

阳离子型 PAM 絮凝剂的光引发合成表征及絮凝效果

聂容春¹, 贾荣仙¹, 徐初阳², 王 杰²

(1. 安徽理工大学 化学工程系, 安徽 淮南 232001; 2. 安徽理工大学 材料科学与工程系, 安徽 淮南 232001)

摘 要: 采用光引发聚合的方式, 使二甲基二烯丙基氯化铵 (DMAAC) 与丙烯酰胺 (AM) 合成阳离子型聚丙烯酰胺 (CPAM), 研究了 CPAM 光合成的影响因素, 对合成物进行了性能检测和结构表征, 并研究了其对煤泥水的絮凝效果。结果表明: 采用光引发聚合的方式合成 CPAM 是可行的。其最佳工艺条件是: 单体总浓度 20 %, DMAAC 与 AM 的摩尔比为 1.3 ~ 1.4, 光引发剂用量为单体质量的 0.037 % ~ 0.075 %。合成的 CPAM 可达特性黏数为 750 mL/g, 阳离子度为 12 %; 其絮凝性能优于聚丙烯酰胺, 特别是对粒度细、富含高岭土的难沉降煤泥水, CPAM 的絮凝效果尤为有效。

关键词: 阳离子聚丙烯酰胺; 光引发; 合成; 絮凝剂; 煤泥水

中图分类号: TD923.3 **文献标识码:** A

Photo-initiation synthesis and flocculation property of cationic PAM flocculant

NIE Rong-chun¹, JIA Rong-xian¹, XU Chu-yang², WANG Jie²

(1. Department of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. Department of Material Science & Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Acrylamide (AM) and dimethyl diallyl ammonium chloride (DMAAC) were used as monomers to synthesize flocculant of cation-polyacrylamide (CPAM) by photo-initiation method. Effecting factors of CPAM photo-initiation system were studied and property of copolymer was examined and its structure was characterized. Flocculating effect of CPAM on coal slurry was studied. The result shows it is available to synthesize CPAM by photo-initiation method. The optimal craft conditions are that the bulk concentration of monomer is 20 %, mol ratio of DMAAC and AM is 1.3 ~ 1.4, dosage of photo-initiator is 0.037 % ~ 0.075 % of monomer mass. Intrinsic viscosity number of synthesized CPAM is 750 mL/g, and cationization of synthesized CPAM is 12 %. Flocculating effect of CPAM on coal slurry is superior to polyacrylamide, especially for the difficult setting coal slurry which is rich in fine fraction and kaolin.

Key words: cation-polyacrylamide; photoinitiation; synthesis; flocculant; coal slurry

我国的选煤工业, 已基本实现了煤泥水的闭路循环, 在煤泥水的澄清沉降过程中, 普遍使用了高分子絮凝剂。其中阳离子聚丙烯酰胺 (Cation - Polyacrylamide, 简称 CPAM) 是聚丙烯酰胺 (Polyacrylamide, 简称 PAM) 的一种衍生物, 是对污水处理有优良效果的高分子絮凝剂^[1,2]。由于其独特的侧链结构和带高密度电荷, 适合于含细粒悬浮物、有机物和胶体等废水的处理。但 CPAM 合成难度较大^[3,4], 特别是用化

收稿日期: 2006-01-06

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金重点资助项目 (2002kj284ZD); 安徽省淮南市 2005 年科技计划资助项目

作者简介: 聂容春 (1960-), 女, 四川乐山人, 副教授。Tel: 0554-6668485, E-mail: rchnie@aust.edu.cn

学引发的方式,难以获得高阳离子度和高分子量的 CPAM,一般国内多用改性法制备 CPAM,阳离子度低、工艺复杂。笔者采用光引发聚合^[5,6]的方式合成 CPAM,选用了合适的光引发剂,使 AM和二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)阳离子单体在紫外光下合成 CPAM,对合成物进行了性能检测和结构表征,并研究了其对煤泥水的絮凝效果。

1 实 验

(1) 原料 二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC),含量 $\geq 60\%$,杭州某化工厂生产;丙烯酰胺,化学纯;光引发剂:市售光敏剂,经改性和复配后使用;丙酮和三乙醇胺均为化学纯等。

(2) 合成与样品处理 取一透明容器,将定量的 AM和 DMDAAC阳离子单体加入蒸馏水配成所需浓度的水溶液;加入一定量的光引发剂,充入氮气驱氧 1 min并密封保护;置于紫外光下照射,并不定时地观察反应现象;约 30~150 min后体系温度上升,生成无色透明的胶体,即为 CPAM样品;当温度不再上升时,停止紫外光照,将样品老化一段时间后进行检测。样品检测前还要进行丙酮提纯处理。

(3) 检测与表征 特性黏数的测定。聚合物溶液的黏度在无限稀释情况下的极限值, mL/g 方法原理:试样以 1 mol/L 的 NaCl为载体,用气承液柱式乌氏黏度计分别测定溶剂和溶液的流经时间,根据测得的值计算特性黏数(η)。 η 与聚合物的分子量有很好的相关性,可用以表征其分子量。测定步骤按 GB12005.1-89规定进行^[7]。阳离子度的测定。在阳离子 PAM聚合物中,阳离子单体占整个聚合产物的摩尔百分数。方法原理:采用沉淀滴定法,在 CPAM试样溶液中加入约 1 mL, 5%的 $K_2Cr_2O_4$ 溶液,用配制好的 $AgNO_3$ (0.01 mol) 标准溶液滴定。本研究采用的阳离子单体为氯化季胺盐,与 AM单体共聚时将引入 Cl^- ,滴定时, $AgNO_3$ 标准溶液首先与 Cl^- 作用生成白色沉淀,当 Cl^- 全部反应完后,再与 $K_2Cr_2O_4$ 反应,生成 $Ag_2Cr_2O_4$ 砖红色沉淀,当溶液首次变红时便为滴定终点,通过 $AgNO_3$ 的用量计算 CPAM的阳离子度。聚合物结构分析。采用涂膜法制样,在傅里叶变换红外光谱仪上对共聚合产物的结构进行分析。以 D_2O 为溶剂,用 BRUKER公司生产的超导核磁共振氢谱仪对共聚合产物进行结构分析。絮凝性能检测。将合成的 CPAM样品与商品絮凝剂进行煤泥水絮凝效果试验,测定煤泥水上清液清晰界面沉降 200 mm时所需时间和澄清后的上层清液的透光率,用以比较絮凝剂的作用效果,沉降时间越短,透光率越大,澄清沉降效果越好。为使问题简化,采用一定时间煤泥水絮凝澄清后的上层清液的透光率作为评价指标。操作步骤:取 500 mL煤泥水试样装入量筒中,加入一定量的药剂,并双向翻转量筒 10个回合后静置一定时间,用光电比色计测上清液的透光率(澄清度,%)。

2 结果与讨论

表 1 单体比对共聚物性能的影响

Table 1 Effect of monomer ratio on performance of copolymer

2.1 聚合物阳离子度及特性黏数的影响因素

合成条件:光引发剂用量为单体质量的 0.037%~0.075%,单体质量总浓度为 20%。改变单体配比,考察单体比对聚合物阳离子度及特性黏数的影响。阳离子单体与丙烯酰胺摩尔比 $n(DMDAAC)/n(AM)$ 由小到大依次为 0.1, 1.19, 1.9, 1.6, 1.4, 1.3, 1.2, 1.1和 1.0。在实验中,除了配比为 $n(DMDAAC)/n(AM) = 1.0$ 时反应不能进行外,其余配比的反应时间均在 1 h左右,且聚合较均匀(表 1)。由表 1可知,特性黏数随着 DMDAAC添加量的增加而下

试验号	$n(DMDAAC)/n(AM)$	固含量/%	特性黏数/ $mL \cdot g^{-1}$	阳离子度/%
1	0.1	22.19	841.3	0
2	1.19	22.00	803.9	3.0
3	1.9	21.36	785.2	5.0
4	1.6	21.43	752.1	8.3
5	1.4	21.62	729.9	10.3
6	1.3	21.29	712.1	12.0
7	1.2	20.86	464.7	16.3
8	1.1	20.20	306.8	19.8
9	1.0			

降,阳离子度呈现上升趋势;当 PAM的添加量为 0时,没有聚合物生成,即 DMDAAC在该试验条件下不会生成均聚物。在兼顾阳离子度和特性黏数的情况下,当单体 DMDAAC和 AM的摩尔比为 1.3时,所得

聚合物的阳离子度为 12.0 %、特性黏数为 712.1 mL/g, 将单体 DMDAAC 和 AM 的摩尔比定为 1 3 ~ 1 4 比较合适。

2.2 红外光谱分析

聚合物采用涂膜法制样, 在傅里叶变换红外光谱仪上对非离子聚丙烯酰胺 PAM 和共聚产物 P (DMDAAC - AM) 的结构进行分析 (图 1)。图 1(a) 中 $3\,350\text{ cm}^{-1}$ 为胺基 - NH_2 的伸缩振动吸收峰, $2\,943\text{ cm}^{-1}$ 附近为亚甲基 - CH_2 - 的伸缩振动吸收峰, $1\,662\text{ cm}^{-1}$ 为酰胺基团中羰基的伸缩振动吸收峰。图 1 (b) 中 $3\,349\text{ cm}^{-1}$ 为胺基 - NH_2 的伸缩振动吸收峰, $2\,935\text{ cm}^{-1}$ 附近为亚甲基 - CH_2 - 的伸缩振动吸收峰, $1\,661\text{ cm}^{-1}$ 为酰胺基团中羰基的伸缩振动吸收峰。 $1\,510 \sim 1\,160\text{ cm}^{-1}$ 为 DMDAAC 结构单元中与 N^+ 键接的双甲基和亚甲基的 δ 振动, 但在两图中并无明显区别, 为了进一步说明问题, 可以从定量方面考虑。 $1\,510 \sim 1\,160\text{ cm}^{-1}$ 为 DMDAAC 结构单元中与 N^+ 键接的双甲基和亚甲基的 δ 振动, $2\,955 \sim 2\,825\text{ cm}^{-1}$ 为 AM 中亚甲基 - CH_2 - 的伸缩振动吸收峰, 分别对这两个波数区进行面积积分, 并计算两者之比, 结果见表 2。

由表 2 可知, 图 1 (b) 中所得比值比图 1 (a) 中比值小, 可见后一聚合物中 AM 中的亚甲基减少了, 也就是 DMDAAC 结构单元进入了聚合单元, 这也说明两者发生了共聚。

2.3 核磁共振氢谱

以 D_2O 为溶剂, 用 BRUKER 公司生产的超导核磁共振氢谱仪对非离子聚丙烯酰胺 PAM 和共聚产物 P (DMDAAC - AM) 进行分析, 其核磁共振氢谱如图 2 所示。图 2 (a) 中, 化学位移 δ 在 1.62×10^{-6} 附近是 - CH_2 - CH - CO - NH_2 中亚甲基的共振吸收峰, 次甲基的化学位移为 2.16×10^{-6} , 在 3.31×10^{-6} 附近是 D_2O 的化学位移, 它旁边的两根对称的细长峰为旋转边带。图 2 (b) 中, - CH_2 - CH - CO - NH_2 中亚甲基的化学位移为 1.61×10^{-6} , 次甲基的化学位移为 2.15×10^{-6} , 在 3.30×10^{-6} 附近 D_2O 的化学位移, DMDAAC 结构单元中与 N^+ 键接的甲基化学位移为 3.08×10^{-6} , DMDAAC 结构单元中与 N^+ 键接的亚甲基化学位移 3.85×10^{-6} 。对比图 2 (a), (b) 可知, DMDAAC 已经和 AM 发生了共聚合反应。

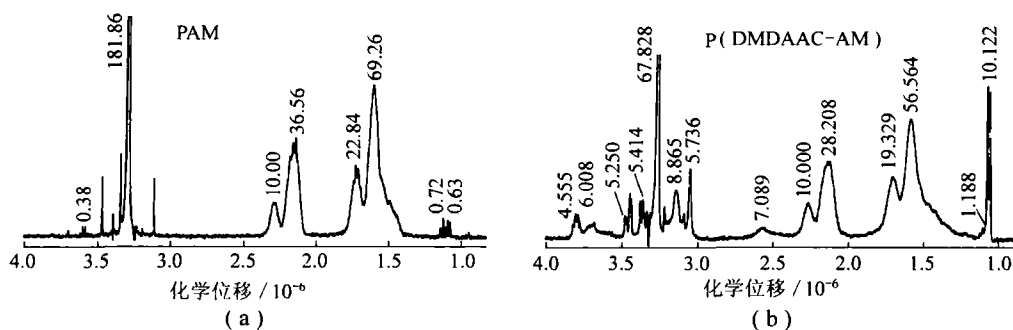


图 2 PAM 和 P (DMDAAC - AM) 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectrogram of PAM and P (DMDAAC - AM)

3 絮凝效果讨论

为比较合成物的絮凝效果,选取了与之分子量相近的非离子和阴离子 PAM 絮凝剂进行絮凝效果对比试验(表 3)。煤泥水采用望峰岗选煤厂和百善选煤厂原生煤泥,其中望峰岗选煤厂煤泥水粒度适中,易于沉降,百善选煤厂原生煤泥水粒度细,富含高岭土,是典型的难沉降煤泥^[8]。

由图 3 可以看出,阳离子型的絮凝剂对百善及望峰岗选煤厂煤泥水的处理都能达到比较好的效果,随着药剂用量的增大,处理效果更加明显。其中在相同药剂用量下,CPAM 对百善煤泥水的处理效果比望峰岗的好。这是因为百善煤中细质高岭土的含量特别高,细质高岭土含量特别高的煤泥水之所以难以澄清,主要是细泥物表面所带电荷往往较高,彼此排斥力较大,影响甚至阻碍了絮凝作用,此时需要加入一定量的电解质,以压缩颗粒表面双电层,这些颗粒才易于絮凝沉降。而阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)同时具有凝聚作用和絮凝作用,所以当使用具有相反电荷的 CPAM 絮凝剂时,煤泥水中的悬浮粒子就会因电荷的中和作用而发生碰撞,使悬浮粒子的直径增大而沉降,达到较好的絮凝沉降效果。

4 结 论

采用光引发聚合的方式合成 CPAM 是可行的,其最佳工艺条件是:单体总浓度 20% (质量比),DM-DAAC 与 AM 的摩尔比 1 3~1 4,光引发剂用量为单体质量的 0.037%~0.075%。合成的阳离子 PAM 特性黏数可达 750 mL/g 左右,阳离子度 12% 左右。经红外光谱和核磁共振氢谱分析表明,聚合物结构特征中阳离子单体 DMDAAC 已和 AM 单体发生了共聚,即合成了阳离子型 PAM。通过对比不同类型的絮凝剂 CPAM, PAM, PHP 对煤泥水的絮凝效果,证明 CPAM 的絮凝性能优于 PAM 和 PHP。特别是对粒度细、富含高岭土的难沉降煤泥水,阳离子型 PAM 的絮凝效果尤为有效。

参考文献:

- [1] 严瑞璋. 水溶性高分子 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998
- [2] 萧 锦, 杞永亮. 我国絮凝剂发展的现状与对策 [J]. 现代化工, 1997, 17 (12): 6~9
- [3] 舒型武. 阳离子型有机絮凝剂研究进展 [J]. 现代化工, 2001, 21 (10): 13~16
- [4] 侯斯健, 哈润华. 二烯丙基二甲基氯化铵-丙烯酰胺反相乳液聚合的动力学特征研究 [J]. 高分子学报, 1995 (3): 349~354
- [5] 徐初阳, 聂容春. 光引发合成聚丙烯酰胺的研究 [J]. 安徽理工大学学报, 2003, 23 (2): 49~52
- [6] 徐初阳, 聂容春, 张明旭, 等. 光引发合成聚丙烯酰胺在选煤厂的应用 [J]. 选煤技术, 2003 (5): 11~13
- [7] GB12005 1~3-89 聚丙烯酰胺特性黏数的测定方法 [S].
- [8] 徐初阳, 郭立颖. 百善煤的结构特征及可浮性研究 [J]. 煤炭工程, 2004 (5): 54~57.

表 3 药剂性能

Table 3 Medcal performance

药剂及符号	特性黏数 /mL · g ⁻¹	性能	来源
阳离子 CPAM	725	11.6 % (阳离子度)	试验室合成
非离子 PAM	750		试验室合成
阴离子 PHP	750	20 % (阴离子度)	商品

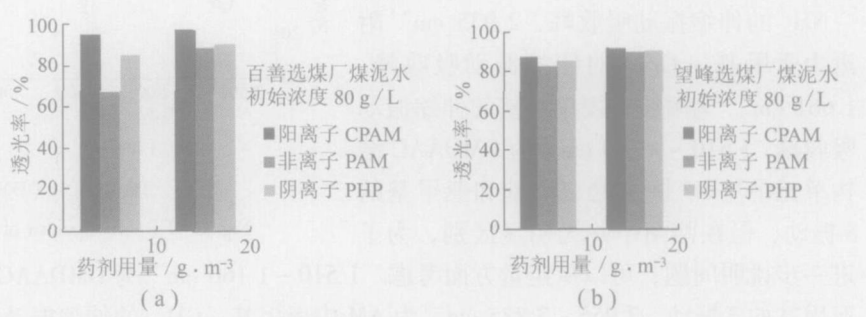


图 3 不同类型絮凝剂对煤泥水絮凝效果的影响

Fig. 3 Influence of different flocculant on coal slurry