

新型絮凝剂 PADSII 的合成与性能评价

胡承志¹, 杨旭^{1*}, 董雅杰¹, 刘林¹, 闫秀²

(1.西南石油大学化学化工学院, 四川成都 610500;

2.页岩气开采技术服务公司, 湖北武汉 430223)

摘要:在水溶液中以 V_{50} 为引发剂, 以丙烯酰胺、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵为单体, 合成一种分子构型为网状的阳离子高分子絮凝剂。通过考察不同因素对聚合反应的影响得出最佳合成条件: 单体质量分数为 20%, 单体 n (丙烯酰胺): n (甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵) 为 8.5:1.5, 引发剂 V_{50} 质量为单体质量的 1.5%, 水玻璃质量为单体质量的 1.5%。将该阳离子絮凝剂与分子质量和阳离子度相当的普通阳离子絮凝剂进行对比发现, 自制絮凝剂的处理效率更高。将自制的絮凝剂用于油田压裂返排液对比实验, 结果表明, 与市场上分子质量和阳离子度均要高的普通阳离子絮凝剂相比, 自制产品 COD_{Cr} 的能力更强。

关键词:水处理; 阳离子高分子絮凝剂; 条件优化; 性能评价

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)10-0138-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.033

Synthesis and performance evaluation of novel flocculant PADSII

HU Cheng-zhi¹, YANG Xu^{1*}, DONG Ya-jie¹, LIU Lin¹, YAN Xiu²

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2.Shale Gas Exploitation Technology Service Corporation, Wuhan 430223, China)

Abstract: In aqueous solution, a kind of cationic polymer flocculant with reticulate molecular configuration is synthesized by using V_{50} as initiator, sodium silicate as flocculating agent, and acrylamide and methyl acryloyl oxyethyl trimethyl ammonium chloride (DMC) as monomers. By investigating the influences of different factors on the polymerization reaction, the best synthesis conditions are confirmed as follows: the concentration of monomers is 20 wt%, the molar ratio of acrylamide to DMC is 8.5:1.5, the mass ratio of V_{50} to monomers is 1.5 wt% and the mass ratio of sodium silicate to monomers is 1.5 wt%. Comparing this cationic flocculant with common one which has similar molecular weight and cationic degree, it is found that the treatment efficiency of the prepared cationic flocculant is higher. The prepared flocculant has a higher ability in removing COD_{Cr} than the common cationic flocculant which has higher molecular weight and higher cationic degree when they are applied for comparative experiment of fracturing flow-back fluid in oil field.

Key words: water treatment; cationic polymer flocculant; condition optimization; performance evaluation

混凝工艺中技术上的突破、成本费用的降低以及出水水质的好坏很大程度上取决于絮凝剂的性能, 而且高性能材料与绿色高效的水处理药剂是水处理环保产业发展的核心支柱。

根据查阅相关文献表明^[3-5], 我国水处理用絮凝剂主要分 2 大类: 一类是无机絮凝剂与高分子阴离子絮凝剂的复配, 处理效果理想, 但是药剂用量大, 成本比较高; 另一类是阳离子聚合物絮凝剂, 其可以单独使用, 但是由于网捕作用比较差, 通常对阳离子絮凝剂阳离子度要求比较高, 一般大于 30%, 尽管如此, 经阳离子絮凝剂处理后的污水仍然差强人意。针对这一现状, 笔者制备出一种网状阳离子

絮凝剂, 可提高阳离子聚合物絮凝剂处理效率, 同时可降低阳离子絮凝剂的合成成本。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

丙烯酰胺、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、尿素、过硫酸铵亚硫酸氢钠等, AR, 成都市科龙化工试剂厂生产; 2,2-偶氮二异丁基咪二盐酸盐(V-50), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

WQF-520FTIR 红外光谱仪, 北京瑞利分析仪器有限公司生产; GKC 数显智能型恒温水浴锅, 上海波络实验设备有限公司生产; 101-AO 电热恒温鼓风

收稿日期: 2017-04-05

作者简介: 胡承志(1991-), 男, 硕士研究生, 研究方向为绿色油田处理剂, 421167070@qq.com; 杨旭(1963-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为绿色油田处理剂, 通讯联系人, yangbrian@163.com。

干燥箱,上海浦东荣丰科学仪器有限公司生产;721可见分光光度计,天津普瑞斯仪器有限公司生产;DF-101集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司生产;数显浊度仪,上海悦丰仪器仪表有限公司生产;环境扫描电子显微镜,美国FEI公司生产;核磁共振波谱仪,瑞士布鲁克公司生产。

1.2 水溶液聚合合成阳离子絮凝剂 PADSII

按照一定比例称取定量的丙烯酰胺(AM)和阳离子单体甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)溶于一定体积的去离子水中;然后称取一定量的水玻璃溶于另一部分去离子水中,用硫酸将该体系的pH调至6左右。将两者混合置于三颈瓶摇匀并放入恒温水浴锅中,加入引发剂并持续通入氮气至聚合体系起黏,反应得到胶状块物后停止。将得到的产物在柴油中初步粉碎,并在一定温度下烘干,最后粉碎成60目粉末即为絮凝剂PADSII。聚合物基本参数如表1所示。

表1 聚合物基本参数表

| 项目 | 阳离子度/% | 分子量 | 特性黏数/(mL·g ⁻¹) |
|----|--------|------|----------------------------|
| 结果 | 12.7 | 265万 | 1776 |

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂 PADSII 合成条件优化

聚合物合成条件的优选直接影响着絮凝剂的性能。以处理后特性黏数和浊度为评价指标对单体质量分数、引发剂质量分数、反应温度、pH、尿素质量分数和单体摩尔比进行优化,确定最佳合成条件。

2.1.1 聚合反应单体质量分数的影响

在反应温度为40℃,单体摩尔比(阳离子单体与丙烯酰胺摩尔比)为8.5:1.5,水玻璃质量为单体质量的2%,尿素质量分数为1%,引发剂质量占单体质量的2%(摩尔比:亚硫酸钠:V₅₀:过硫酸铵=1:1:2)的条件下,考察单体质量分数对聚合反应的影响,结果如图1所示。

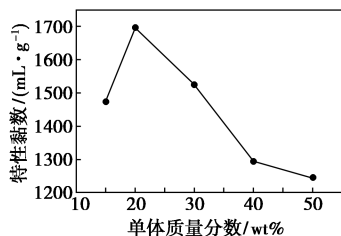


图1 单体质量分数对聚合物特性黏数的影响

由图1可以看出,当单体质量分数升高到20%

时,絮凝剂的特性黏度达到最大,然后随着单体质量分数的升高特性黏度变小。这是因为单体质量分数过低时,单体分子之间碰撞概率很小,聚合物聚合不完全,分子质量偏低;当单体质量分数过高时,单体分子之间碰撞过于频繁和激烈,反应会放出较多的热量,很难快速散出,容易促使聚合物交联甚至发生爆聚,使得聚合物分子质量变小;选取单体质量分数为15%、20%、30%的合成产物做絮凝实验,结果如图2所示。因此,将单体质量分数定为20%。

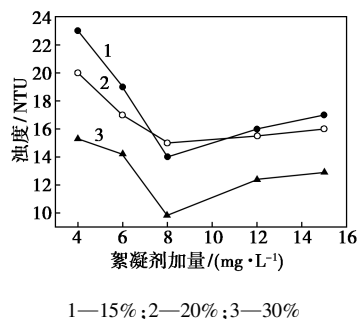
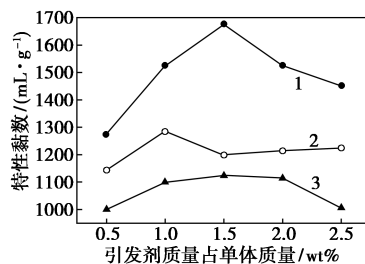


图2 单体质量分数对絮凝效果的影响

2.1.2 引发剂质量分数的影响

在单体摩尔比(阳离子单体与丙烯酰胺摩尔比)为8.5:1.5,单体质量分数为20%,反应温度为40℃,水玻璃质量为单体质量的2%,尿素质量分数为1%的条件下,考察不同引发体系对聚合反应的影响,结果如图3所示。其中复合引发体系 $n(\text{Na}_2\text{SO}_3) : n[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] : n(\text{V}_{50}) = 1 : 2 : 1$,氧化还原体系 $n(\text{Na}_2\text{SO}_3) : n[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1 : 2$ 。



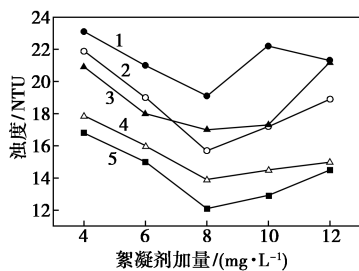
1—单独 V₅₀;2—复合引发体系;3—氧化还原体系

图3 引发剂体系对聚合反应的影响

由图3可以看出,当引发体系为单独的 V₅₀时,合成出来的聚合物特性黏度比氧化-还原体系和复合引发体系合成出来的聚合物特性黏度都要大,这是因为水溶性偶氮类引发剂是引发效率很高的引发剂,反而比复合引发体系效果更好,故选定引发体系为 V₅₀。

确定引发体系后,继续考察引发剂 V₅₀ 的质量分数对聚合反应的影响。固定其他反应条件不变,

只改变引发剂质量分数合成出系列絮凝剂,然后对絮凝剂做絮凝性能评价实验,结果如图 4 所示。



1—0.5%; 2—1%; 3—2.5%; 4—2%; 5—1.5%

图 4 引发剂质量分数对絮凝效果的影响

由图 3 和图 4 可以看出,随着引发剂质量分数的增加,聚合物的特性黏度越来越大,其絮凝效果也逐渐变好,当引发剂质量为单体质量的 1.5% 时,合成出的絮凝剂特性黏度最大,这是因为当引发剂质量分数过低时,链引发产生的引发自由基少,不易进行链引发反应,导致所需的聚合时间变长,同时聚合完成后会残余较多未反应完全的单体,使得聚合产物转化率不高,絮凝效率会差;当引发剂质量分数过大时,产生的引发自由基又过多,聚合过程中会放出大量的热量,易发生爆聚而影响聚合物的聚合度^[7],絮凝效果也会差。故确定引发剂质量为单体质量的 1.5%。

2.1.3 单体摩尔比的影响

在单体质量分数为 20%,反应温度为 45℃,尿素质量分数为 1%,引发剂质量占单体质量 1.5%,水玻璃质量为单体质量的 1.5%,pH=6,尿素质量分数为 1.5% 的条件下,考察单体摩尔比对聚合反应的影响,结果如表 2 所示。

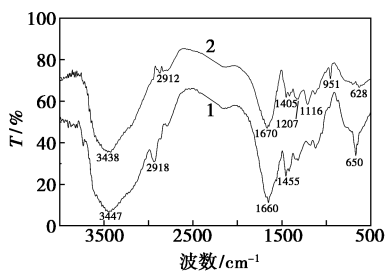
表 2 单体摩尔比对聚合反应的影响

| $n(\text{AM}) : n(\text{DMC})$ | 9:1 | 8.5:1.5 | 8:2 | 7:3 |
|--|------|---------|------|------|
| 特性黏度/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$) | 1668 | 1683 | 1628 | 1524 |

由表 2 可以看出,单体摩尔比对聚合物特性黏度影响不是特别大,但其特性黏度还是呈逐渐变小趋势,因为当阳离子单体用量加大时,其空间位阻较大,导致絮凝剂聚合度降低。因此,最佳单体摩尔比 [$n(\text{AM}) : n(\text{DMC})$] 为 8.5:1.5。

2.2 PADSII 结构及微观表征

PADSII 红外光谱表征:用 WQF-520FTIR 红外光谱仪对浮选剂 PADSII 进行结构表征,结果如图 5 所示。PADSII 絮凝剂的红外谱图解析表如表 3 所示。



1—PAM-DMC; 2—PAM-DMC(含硅)

图 5 PADSII 的红外光谱图

表 3 PADSII 絮凝剂的红外谱图解析表

| 峰值/ cm^{-1} | 特征峰 |
|----------------------|--|
| 3438 | 酰胺基团反对称伸缩振动峰 |
| 2912 | $-\text{CH}_2$ 伸缩吸收峰 |
| 1670 | 丙烯酰胺中羰基伸缩振动吸收峰 |
| 1404 | $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 亚甲基的弯曲振动峰 |
| 1207 | DMC 结构中的 C-N 伸缩振动吸收峰 |
| 1116 | Si-O-Si 伸缩振动吸收峰 |
| 951 | 硅氮键 ^[9] 吸收峰 |

由图 5 和表 3 可以得出,合成的絮凝剂含有所需官能团,证明得到了目标产物。

2.3 PADSII 絮凝效果评价

2.3.1 阳离子度对絮凝效果的影响

阳离子度是絮凝剂的重要参数之一,自制的不同阳离子度的絮凝剂的具体参数如表 4 所示。

表 4 自制絮凝剂的参数表

| 自制絮凝剂 | A | B | C | D | E |
|--|------|------|------|------|------|
| CD/% | 6.7 | 12.7 | 15.3 | 20 | 31.8 |
| 特性黏度/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$) | 1826 | 1776 | 1643 | 1628 | 1480 |

在 30℃ 下,上述 5 种絮凝剂对粘土污水的处理效果如图 6(从左到右所加絮凝剂依次为 A、B、C、D、E)所示。

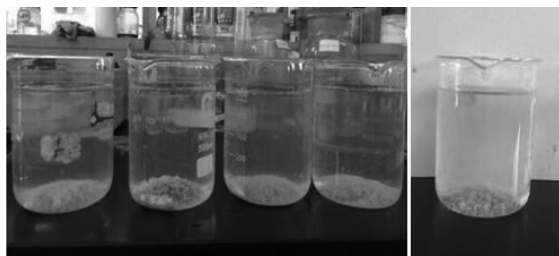


图 6 不同阳离子度絮凝剂处理效果图

分别测定经絮凝处理后的上清液透光率和絮凝过程中的絮团沉降速率,结果如表 5(原水透光率为

23.8%)所示。

表5 不同阳离子度絮凝剂对絮凝效果的影响

| 絮凝剂 | 透光率 T/% | 肉眼 透明度 | 絮体 情况 | 沉降速率/ ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) |
|-----|------------|-----------|----------|--|
| A | 92.6 | ++ | 松散 | 0.24 |
| B | 95.9 | +++ | 紧密 | 0.40 |
| C | 92.0 | ++ | 松散 | 0.36 |
| D | 91.7 | +++ | 松散 | 0.34 |
| E | 90.4 | + | 稍紧密 | 0.35 |

由图6和表5可以看出,自制絮凝剂B的各方面性能优于其他4种絮凝剂,这是因为从A到E,絮凝剂的阳离子度逐渐增大,而相对分子质量在变小,但絮凝效果的好坏取决于这2个变量。当絮凝剂阳离子度较小时,絮凝剂不足以破坏胶体颗粒的聚结稳定性,多靠絮凝剂氢键作用等吸附使颗粒沉降,作用不完全导致许多微粒残留在上清液中;当分子质量较小时,絮凝范围又小。综合这2点的结果表明,自制絮凝剂B的絮凝效果最好,故在后续实验中以自制絮凝剂B为研究对象,其参数为:阳离子度为12.7%,特性黏度为1776 mL/g。

2.3.2 与其他絮凝剂的比较

将网状阳离子絮凝剂与实验室相同反应条件下合成的线状絮凝剂进行对比,可以直观研究分子结构对絮凝效果的影响。实验所选的各絮凝剂参数如表6所示。

表6 各絮凝剂参数

| 编号 | 名称 | 分子 质量 | 阳离子 度/% | 厂家 |
|----|-------------|----------|------------|--------------|
| 1 | PAM-DMC | 265万 | 12.4 | 自制 |
| 2 | PAM-DMC(含硅) | 275万 | 12.7 | 自制 |
| 3 | PAM-DMC | 500万 | 27.5 | 成都顺达利聚合物有限公司 |
| 4 | PAM-DMDAAC | 500万 | 24.6 | 成都顺达利聚合物有限公司 |
| 5 | PAM-DMDAAC | 600万 | 16.7 | 成都顺达利聚合物有限公司 |

在固定各絮凝剂质量浓度为8 mg/L条件下,测试表6中所列不同絮凝剂的絮凝性能,絮凝现象如图7和图8所示。

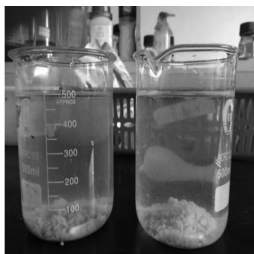


图7 从左至右为1#、2#

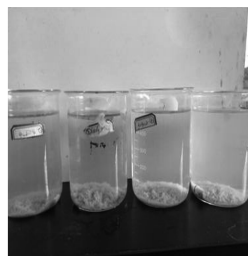


图8 从左至右为4#、2#、5#、3#

分别测得图7中上清液透光率为87.6%、92.1%,由该数据可知,在分子质量和阳离子度相同条件下,经含硅絮凝剂处理后的水更清,且从图7可以看出,2#的絮团更加紧密。各絮凝剂性能对比如图9所示。由图9可以看出,含硅絮凝剂与市场常用絮凝剂相比,虽然在上清液透光率这项指标上没有明显优势,但从图8可以看出,经含硅絮凝剂处理后的絮体要稍微密致,故沉降速率更大一些(见图9,原水透光率为24.9%)。而且含硅絮凝剂与市场常用的3种絮凝剂相比,其阳离子度更低,具有较高的经济优势。以上都是由含硅絮凝剂特殊的分子构型所决定的。

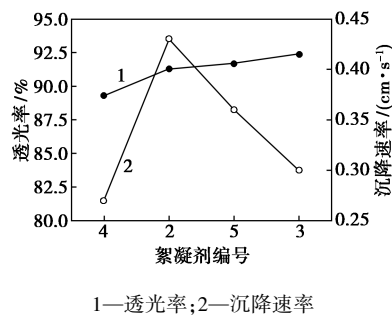


图9 各絮凝剂性能对比

2.3.3 压裂返排液的验证和对比实验

将合成的有机硅复合阳离子絮凝剂应用于华北油田压裂返排液的处理。考察处理前后上清液透光率、 COD_{Cr} 、絮体等指标的变化,通过对比试验验证该网状阳离子絮凝剂的絮凝性能。

由于该压裂返排液黏度很高($60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$),进行混凝工艺处理时,药剂传质困难,处理效率低,故第1步需对其进行降黏处理,选择技术成熟且易得的Fenton氧化,待水样黏度降下来以后再进行混凝处理。

压裂返排液经Fenton氧化后pH为3.0,此时调节pH到7.0,加入表7中所列的各絮凝剂,按照六联搅拌实验步骤进行絮凝处理,实验结果如表8所示。

表 7 各絮凝剂参数表

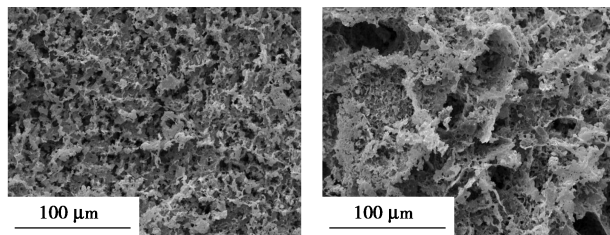
| 名称 | 分子质量 | 阳离子度/% | 厂家 |
|-------------|-------|--------|------------|
| PAM-DMC | 265 万 | 12.4 | 自制 |
| PAM-DMC(含硅) | 275 万 | 12.7 | 自制 |
| PAM-DMDAAC | 500 万 | 24.6 | 成都顺达利聚合物公司 |

表 8 单独絮凝实验结果表

| 絮凝剂 | 加量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 出水 COD_{Cr} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | COD_{Cr} 去除率/% | 絮体情况 |
|----------------|--|--|-----------------------------------|------|
| 1# PAM-DMC | 5 | 4436.12 | 15.3 | 松散 |
| | 10 | 3922.85 | 25.1 | |
| | 15 | 3676.69 | 29.8 | |
| 2# PAM-DMC(含硅) | 5 | 3943.80 | 24.7 | 紧密 |
| | 10 | 3488.14 | 33.4 | |
| | 15 | 3320.54 | 36.6 | |
| 3# PAM-DMDAAC | 5 | 4043.31 | 22.8 | 比较紧密 |
| | 10 | 3430.53 | 34.5 | |
| | 15 | 3283.88 | 37.3 | |

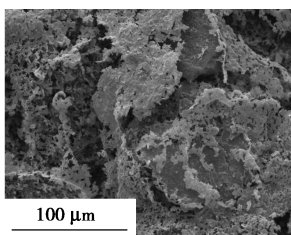
从表 8 中可以看出,随着絮凝剂质量浓度的增大, COD_{Cr} 的去除率逐渐变大,PAM-DMC(含硅)絮凝剂与 PAM-DMC 絮凝剂相比,在 COD_{Cr} 去除能力和絮体情况上都有明显优势;PAM-DMC(含硅)絮凝剂与 PAM-DMDAAC 絮凝剂相比,两者去除 COD_{Cr} 的能力相当,从絮体情况来看,经 PAM-DMC(含硅)处理后的絮体要紧密些,这是因为虽然 PAM-DMC(含硅)絮凝剂的阳离子度低,但是靠多点吸附能去除较多 COD_{Cr} ,但形成的絮体更加紧密。

絮体的电镜图如图 10 所示。



(a) 1#絮体

(b) 2#絮体



(c) 3#絮体

图 10 絮体电镜图

与图 10(a)和图 10(c)相比,图 10(b)中的絮体被吸附包络的更紧密,这也再次表明含硅絮凝剂

多点吸附能力较强,在两者协同作用下,使含硅絮凝剂去除 COD_{Cr} 的能力变强。

3 结论

以 DMC 为阳离子单体,单体质量分数为 20%,引发剂 V_{50} 质量为单体质量的 1.5%,水玻璃质量为单体质量的 1.5%。合成一种阳离子型高分子絮凝剂。试验发现,与分子质量和阳离子度均相同的普通阳离子型絮凝剂试验对比发现,经网状阳离子絮凝剂处理后的原水上清液透光率更高,絮体沉降速率更大,与分子质量和阳离子度均较高的普通阳离子絮凝剂相比,经自制絮凝剂处理后的絮体矾花变得紧密,且去除 COD_{Cr} 的能力更强。因此,该絮凝剂具有广阔的市场前景和经济价值。

参考文献

- [1] Wickramasinghe S R, Leong Y K, Mondal S, *et al.* Influence of cationic flocculant properties on the flocculation of yeast suspensions [J]. *Advanced Powder Technology*, 2010, 21(4): 374-379.
- [2] Hu R, Zhou H, Li T, *et al.* Development and application of cationic organic flocculant [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2006, 25(6): 600-604.
- [3] Fang R, Cheng X, Xu X. Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(19): 7323-7329.
- [4] Zhao Y X, Gao B Y, Qi Q B, *et al.* Cationic polyacrylamide as coagulant aid with titanium tetrachloride for low molecule organic matter removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 258: 84-92.
- [5] Huai Y Q Z. Application of flocculant decolorization in the purification of xylooligosaccharide [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2002, 2: 013-1.
- [6] 国家技术监督局. GB/T 12005.1—1989 聚丙烯酰胺的特性粘度的测定方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1990: 1-6.
- [7] 刘洋. 污水处理阳离子絮凝剂研制及评价 [D]. 成都: 西南石油大学, 2014.
- [8] 周华, 胡瑞. 阴离子聚丙烯酰胺絮凝剂的制备及应用 [J]. *精细化工*, 2006, 23(2): 4-7.
- [9] 陈洁, 宋启泽. 有机波谱分析 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2008.
- [10] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 北京: 化学工业出版社教材出版中心, 2003.
- [11] 何勤功. 油田开发用高分子材料 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1990.
- [12] 贾之慎. 无机及分析化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [13] 王兵杨旭. E 油气田环境污染控制工程 [M]. 成都: 西南石油大学出版社, 2011.
- [14] Lyklema J. Adsorption of polyelectrolytes and their effect on the interaction of colloid particles [M]. *Modern Trends of Colloid Science in Chemistry and Biology*. Birkhäuser Basel, 1985: 55-73.
- [15] Pruet G. Continuous flow cylinder for maintaining drilling fluid circulation while connecting drill string joints: US, 6119772 [P]. 2000-09-19. ■