

P(AM-DMC-MPMS)/PFS 絮凝剂的复配及其脱色应用

尚宏周^{1,2}, 郑玉斌¹

(1. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012;

2. 河北理工大学化工与生物技术学院, 河北 唐山 063009)

摘要: 利用新型絮凝剂聚(丙烯酰胺-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷)[P(AM-DMC-MPMS)]与聚合硫酸铁(PFS)为原料, 制备出复配絮凝剂, 并利用复配型絮凝剂对染料和印染废水进行了絮凝研究。结果表明复配絮凝剂 P(AM-DMC-MPMS)/PFS 是复合相容体系, 对染料废水的絮凝效果优于 P(AM-DMC)/PFS, 对印染废水的最大脱色率为 82.57% (剂量 55.68 mg/L), 优于 PFS 的脱色效果。

关键词: 复配絮凝剂; 聚合硫酸铁; 脱色; 疏水

中图分类号: X703.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)10-0047-04

Composition of P(AM-DMC-MPMS)/PFS and its application in decolorization

SHANG Hong-zhou^{1,2}, ZHENG Yu-bin¹

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. College of Chemical Engineering and biotechnology, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China)

Abstract: Composite flocculant [P(AM-DMC-MPMS)/PFS] is prepared with a novel flocculant P(AM-DMC-MPMS) and PFS as basic materials, and the decolorization performance of P(AM-DMC-MPMS)/PFS is studied. The results show that P(AM-DMC-MPMS)/PFS is a compatible system and its decolorization properties is better than that of P(AM-DMC)/PFS. As a flocculant to treat printing and dyeing wastewater, the maximum decolorization ratio of P(AM-DMC-MPMS)/PFS can be 82.57% (with a dosage of 55.68 mg/L), which is better than that of PFS.

Key words: composite flocculant; PFS; decolorization; hydrophobe

无机絮凝剂具有价格低廉、最佳投药范围宽的优点, 但存在分子质量和颗粒度不够高、聚集体的吸附架桥能力不强、投药量较多、污泥量大、后处理困难等缺点, 尤其是对胶体物质的吸附架桥能力比有机絮凝剂差很多。有机絮凝剂具有絮凝效果好、使用范围广、产品稳定、投加量小、污泥量少等优点, 但合成工艺较复杂, 最佳投药量范围窄, 水处理成本高^[1]。二者在性能和成本上具有很强的互补性, 因此无机与有机高分子絮凝剂的复配已经成为絮凝剂研究的一个重要方向。疏水型高分子絮凝剂是近年来新发展的一类絮凝剂^[2-7], 对有机废水有较好的处理效果, 目前大多是采用聚合铝盐和有机高分子复配^[8-12], 但对于 PFS 和阳离子复配的报道还不多见。本文主要利用一种新型疏水型絮凝剂 P(AM-DMC-MPMS)与聚合硫酸铁进行复配, 对染料和染色废水进行脱色研究, 以拓展疏水改性高分子絮凝剂的应用。

1 实验部分

1.1 实验原料

硫酸亚铁、浓硫酸(质量分数 98%)、双氧水(质量分数 30%)、钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、二苯胺磺酸钠、重铬酸钾、高锰酸钾、氟化钾、硫酸汞、硫酸银、六水合硫酸亚铁铵, 均为分析纯; P(AM-DMC)(阳离子度 20%), 利用反相乳液聚合法制备; P(AM-DMC-MPMS)(阳离子度 19.8%, MPMS 质量分数 1.0%)和 P(AM-DMC)(阳离子度 20%)的合成方法如文献[13]。

1.2 P(AM-DMC-MPMS)/PFS 絮凝剂的制备

称取 110.0 g 的硫酸亚铁, 加入 250 mL 锥形瓶中, 加水 50 mL、浓硫酸 6.4 mL, 磁力搅拌下匀速地滴加双氧水 27.0 mL (导管伸入到锥形瓶底部)。双氧水滴加完毕后, 趁热过滤除去不溶物, 然后静置、冷却即得到聚合硫酸铁成品溶液。合成的聚合硫酸

收稿日期: 2009-05-21

作者简介: 尚宏周(1982-), 男, 博士, 讲师, 主要从事功能高分子材料的研究, zhouzhou198213@163.com; 郑玉斌(1960-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事功能高分子材料的研究, 通讯联系人, 0411-88993832。

铁产品质量指标达到 GB 14591—2006 I 类标准。

将有机高分子絮凝剂配成质量分数为 1% 的溶液, PFS 配成浓度为 0.2 mol/L (以 Fe 计) 的溶液。将聚合硫酸铁缓慢加入到强烈搅拌的有机高分子絮凝剂溶液中, 至达到一定的无机与有机高分子絮凝剂的溶液质量比 $m(F)/m(P)$ 。在常温下磁力搅拌一夜后, 静置熟化 10 d。

将 PFS 和复配絮凝剂烘干得到固体, 在 Nicolet-20XB 型红外光谱仪上用 KBr 压片法测试红外谱图; 复配絮凝剂陈化 10 d 后, 分别取一滴 P(AM-DMC)/PFS 和 P(AM-DMC-MPMS)/PFS 复配型絮凝剂滴在干净的盖玻片上, 在室温下干燥器中干燥, 使用 JSM-5600LV 型扫描电镜观察颗粒形貌。

1.3 絮凝实验

用自来水配制质量浓度为 100 mg/L 的 M-8B 和分散橙染料废水。实际印染废水为大连市某染织厂的印染废水, 废水 $\text{pH} \approx 3.5$, 化学需氧量 (COD) 为 378 mg/L, 最大吸收波长处的吸光度为 1.20070。

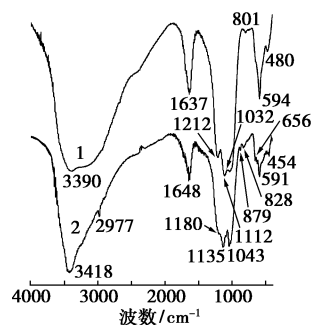
在 100 mL 的烧瓶中加入染料废水, 在机械搅拌下加入絮凝剂溶液, 先 250 r/min 快速搅拌 3 min, 然后 60 r/min 低速搅拌 12 min, 然后倒入 100 mL 烧杯中, 静置 40 min, 取上层清液, 用 HP8453 型分光光度计在废水最大吸收波长处测定吸光度。脱色效果用脱色率表征。化学需氧量按照 GB 11914—89 标准测定。

2 结果与讨论

2.1 红外谱图

红外谱图如图 1。谱线 1 中 3 390 cm^{-1} 处是

—OH 和吸附水的伸缩振动, 1 637 cm^{-1} 处的吸收峰是水分子在区域内有角度的变形频率引起的, 1 212 ~ 1 032 cm^{-1} 处是 SO_4^- 的 S=O 伸缩振动, 801 cm^{-1} 的吸收峰为 Fe—OH—Fe 弯曲振动; 592、480 cm^{-1} 处的吸收峰应归属于 Fe—O 不对称和对称伸缩振动峰。



1—PFS; 2—P(AM-DMC-MPMS)/PFS

图 1 PFS 和 P(AM-DMC-MPMS)/PFS 的红外谱图

复配絮凝剂 (谱线 2) 与 PFS 的谱线相比, 在 3 418 cm^{-1} 的一OH 和吸附水的伸缩振动峰变窄, 与 1 648 cm^{-1} 处的水分子变形频率的吸收强度降低一致, 说明了复配絮凝剂中的吸附水量降低; 2 977 cm^{-1} 处的吸收峰是 P(AM-DMC-MPMS) 中在 2 972 cm^{-1} 处的甲基蓝移引起的。P(AM-DMC-MPMS) 1 134 cm^{-1} 和 1 049 cm^{-1} 处酯基的对称和不对称伸缩振动峰位移也发生不同程度的改变, 和 SO_4^- 的 S=O 的伸缩振动叠加而变强。而 PFS 在 801 cm^{-1} 处的 Fe—OH—Fe 的伸缩振动峰也蓝移到了 828 cm^{-1} 和 879 cm^{-1} , Fe—O 的对称和不对称伸缩振动峰

(上接第 46 页)

RCAS 整理前后织物柔软性有了明显改变, 虽然织物的柔软性仍不及 ASO-1 所整理的织物, 但是织物的吸湿性明显提高且有效抑制了氨基硅整理织物时引起的热泛黄性。

参考文献

- [1] An Qiufeng, Li Linsheng, Huang Liangxian, et al. Film morphology and characterization of functional polysiloxane softeners [J]. AATCC Review, 2006, 6(2): 39-43.
- [2] Kang T J, Kim M S. Effects of silicone treatment on the dimensional properties of wool fabric [J]. Textile Res J, 2001, 71(4): 295-300.
- [3] Sabia A J. Modification of the tactile and physical properties of microfiber fabric blends with silicone polymers [J]. Text Chem Color, 1995, 27(9): 79-81.
- [4] Czech A M, Sabia A J. Reducing yellowing properties in amino modified silicone fabric softeners [J]. Am Dyest Rep, 1993, 82(9): 58-61.
- [5] Burrell M C, Butts M D, Derr D, et al. Angle-dependent XPS study of functional group orientation for aminosilicone polymers adsorbed onto cellulose surface [J]. Appl Surf Sci, 2004, 227(1): 1-6.
- [6] An Qiufeng, Li Linsheng, Li Mingtao, et al. Film morphology and orientation of N-β-aminoethyl-γ-propyl polysiloxane on cellulose model substrates [J]. AATCC Review, 2007, 7(5): 36-41.
- [7] Li Mingtao, An Qiufeng, Huang Liangxian. Film morphology and orientation of N-cyclohexyl-gamma-aminopropyl polydimethylsiloxane [J]. Surf Interface Anal, 2008, 40(5): 914-918.
- [8] 陈荣圻. 低黄变和亲水性氨基聚硅氧烷的开发 [J]. 有机硅材料, 2006, 20(3): 138-143.
- [9] An Qiufeng, Cheng Guangwen, Li Linsheng. Synthesis, characterization, and film morphology of dodecylpolysiloxane [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101: 480-486.
- [10] 安秋风, 李临生, 黄良仙, 等. 官能团转化法制备羧基硅油及其柔软性能研究 [J]. 功能高分子学报, 2001, 14(2): 163-168. ■

也分别发生红移到 454 cm^{-1} 和 591 cm^{-1} 。以上说明 P(AM-DMC-MPMS) 在 PFS 中化学环境发生了改变, 已不是简单的机械混合。

2.2 复配絮凝剂的形貌

图 2 为复配絮凝剂溶液滴在盖玻片上凉干后的电镜照片。PFS 和 P(AM-DMC) 的相互作用并没有形成相互穿插的网络结构, 絮凝剂分子围绕着某一支点相互吸附, 最后形成了如同图 2(a) 所示的圆环结构。P(AM-DMC) 与 PFS 之间的相互作用还不如 P(AM-DMC) 絮凝剂分子之间的相互作用强烈, 因此严格意义上说不能算复配, 可看成简单的机械混合。而 P(AM-DMC-MPMS)/PFS 的电镜照片却显示了 PFS 和 P(AM-DMC-MPMS) 相互穿插, 形成了网络结构, 这种三维网络结构不仅能使染料分子牢牢吸附, 而且网捕作用也更有效, 这是因为 P(AM-DMC-MPMS) 中含有的 Si-OH 能和 PFS 中的一 OH 形成较为稳定的分子间氢键。只有 2 种絮凝剂分子之间有良好的相容性, 在絮凝过程中才能起到良好的复配效果。

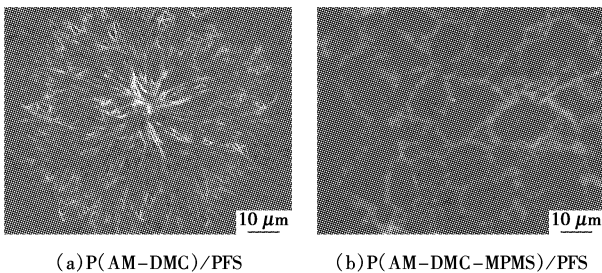


图 2 絮凝剂的电镜照片

2.3 复配絮凝剂对模拟染料废水的脱色

2.3.1 复配絮凝剂组分配比对脱色的影响

对活性艳红和分散橙配成的模拟染料废水不调节 pH 直接使用, 固定复配絮凝剂溶液的投加量为 20 mg/L , 考察复配絮凝剂溶液中聚合硫酸铁溶液 (F) 和有机高分子絮凝剂溶液 (P) 的质量比 $m(F)/m(P)$ 对活性染料和分散染料废水脱色率的影响, 如图 3 所示。对于活性染料和分散染料, 当 $m(F)/m(P)$ 为 4 时脱色率都达到了最大, 而且 P(AM-DMC-MPMS)/PFS 的脱色效果都略优于 P(AM-DMC)/PFS 的脱色效果。复配絮凝剂对活性染料废水的最大脱色率远低于对分散染料废水的脱色率, 这是因为絮凝活性染料时, 需要一部分絮凝剂分子和染料分子相互作用, 生成不溶物, 然后再通过絮凝架桥作用使絮体沉降。

实验发现当 $m(F)/m(P)$ 值较小时絮体较大、沉降

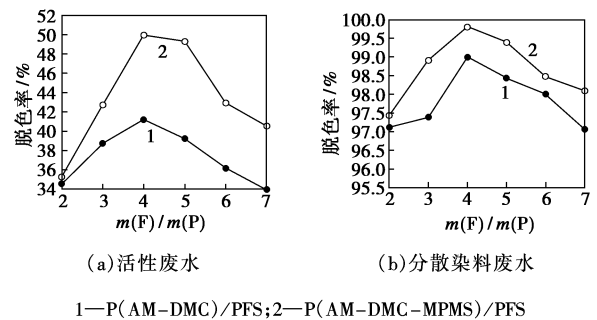


图 3 $m(F)/m(P)$ 对染料废水脱色效果的影响

速度较快, 但溶液上层有明显的颜色; 当 $m(F)/m(P)$ 过大时, 生成絮体较小, 沉降速度很慢, 部分絮体难于聚沉。这主要是因为 $m(F)/m(P)$ 较小时, 有机高分子絮凝剂的含量较高, 复配絮凝剂中架桥、电荷中和以及卷扫等作用较强, 染料分子与无机絮凝剂的电中和作用及有机部分的吸附作用还未达到平衡絮体就开始从水中分离出来, 因此溶液中仍有相当多的染料分子未被絮凝, 使得上层仍有颜色。尤其对于 P(AM-DMC-MPMS)/PFS, 疏水改性后的有机絮凝剂的疏水能力更强, 产生的絮体更易从水中分离。而当 $m(F)/m(P)$ 过大时, 由于有机絮凝剂含量过小, 架桥能力不足, 生成的絮体小而轻, 难以沉降。因此选用 $m(F)/m(P)$ 为 4 的复配溶液。

2.3.2 复配絮凝剂投加剂量对脱色率的影响

改变 2 种絮凝剂的投加量 [以 $\rho(\text{Fe})$ 表示], 考察复配絮凝剂剂量对染料废水脱色率的影响, 如图 4 所示。在脱色率达到最高后再增加复配絮凝剂的投加量, 脱色率基本不变。而剂量增加产生的絮体体积和质量也增加, 为后处理带来很多不便。为了便于比较, 对于活性染料脱色, 后续实验中采取 30.9 mg/L 的投加量, 对分散染料脱色, 采取 15.45 mg/L 的投加量。而 P(AM-DMC-MPMS)/PFS 絮凝效果略好于 P(AM-DMC)/PFS, 特别是在剂量较小时效果更为明显。

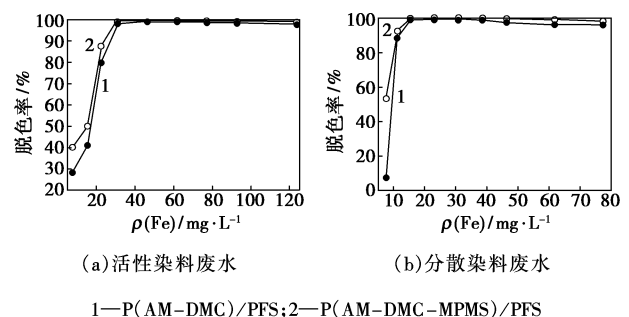


图 4 复配絮凝剂 (以 Fe 计) 投加量对染料废水脱色效果的影响

2.3.3 pH 对脱色率的影响

固定絮凝剂的投加剂量和 $m(F)/m(P)$, 考察染料废水 pH = 2 ~ 7 范围内复配絮凝剂的脱色效果, 如图 5 所示。对于 2 种染料废水, 随着 pH 的增加染料废水的脱色率都是先增大后减小。2 种复配絮凝剂对活性和分散染料废水脱色最佳 pH = 3 ~ 6 时, 2 种染料的脱色率都在 98.2% 以上。当 pH 超过 6 时, 脱色率虽有降低, 但是脱色率依然保持在 94.5% 以上。这说明了此类复配絮凝剂有较宽的 pH 适用性。

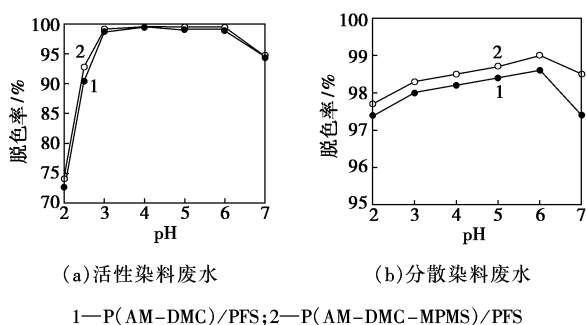


图 5 pH 对染料废水脱色效果的影响

2.4 对实际染织废水的脱色

采用大连某染织厂的印染废水, 调节其 pH 为 6 左右, 考察复配絮凝剂剂量对染织废水的脱色影响。图 6 是剂量对脱色率的影响, 可以看到, 在相同投加剂量下, 复配絮凝剂的脱色效果优于 PFS。单独使用 PFS 时, 产生的絮体颗粒小, 絮体沉降速度慢。P(AM-DMC-MPMS)/PFS 复配絮凝剂可以在较低剂量下达到较好的脱色效果, 从而大大降低投药量, 降低成本。

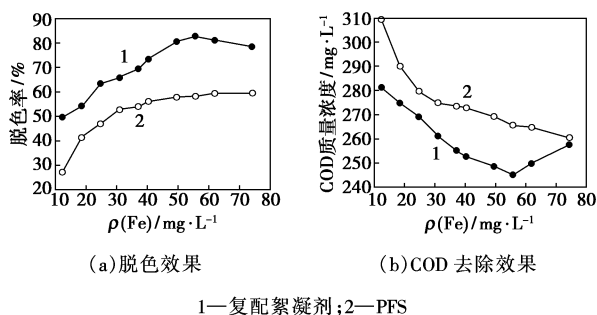


图 6 絮凝剂剂量对处理实际染织废水的影响

对于染织废水 COD, 其降低和脱色率的提高基本成正比变化, 这说明 COD 的降低主要是由于染料分子的脱除引起的。由于染织废水的成分较为复杂, 含有较多的染织助剂、浆料和无机盐类絮凝剂其脱色并不彻底。为进一步提高脱色率和 COD 的去除率, 应结合生化或物理吸附等方法进行进一步的

处理。

3 结语

制备了复合絮凝剂 P(AM-DMC-MPMS)/PFS, 测试表明其有机高分子和 PFS 不是简单的机械混合, 而是互相融合的复合体系。P(AM-DMC)/PFS 体系中, 有机高分子之间的相互作用比 P(AM-DMC)和 PFS 之间的相互作用更强, 因此 P(AM-DMC)/PFS 体系更倾向于机械混合。在 pH = 3 ~ 6 时复配絮凝剂对活性艳红 M-8B 和分散橙 30 模拟废水的脱色率都在 98% 以上。在对实际染织废水脱色时, P(AM-DMC-MPMS)/PFS 的脱色效果优于 PFS, 最大脱色率为 82.57%, COD 的变化和脱色率基本一致。

参考文献

- [1] 刘立华. 新型聚季铵盐与聚合硫酸铁复配絮凝剂合成及其基础理论与应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
- [2] 赵勇, 何炳林, 哈润华. 反相微乳液中疏水缔合型聚丙烯酰胺的合成及其性能研究[J]. 高分子学报, 2000(5): 550 - 553.
- [3] Shaikh S, Ali S A, Hamad E Z, *et al.* Synthesis and solution properties of poly (acrylamide-styrene) block copolymers with high hydrophobic content[J]. Polym Eng Sci, 1999, 39(10): 1962 - 1968.
- [4] Xue W, Hamley I W, Castelletto V, *et al.* Synthesis and characterization of hydrophobically modified polyacrylamides and some observations on rheological properties[J]. Eur Polym J, 2004(40): 47 - 56.
- [5] Yahaya G O, Ahdab A A, Ali S A, *et al.* Solution behavior of hydrophobically associating water-soluble block copolymers of acrylamide and *N*-benzylacrylamide[J]. Polymer, 2001, 42: 3363 - 3372.
- [6] Ren H J, Chen W N, Zheng Y F, *et al.* Effect of hydrophobic group on flocculation properties and dewatering efficiency of cationic acrylamide copolymers[J]. React Funct Polym, 2007, 67: 601 - 608.
- [7] 沈一丁, 李刚辉, 李培枝. 疏水缔合型阳离子聚丙烯酰胺的溶液性能与应用研究[J]. 现代化工, 2007, 27(4): 38 - 41.
- [8] 汤争争, 赵林, 鲁逸人, 等. 新型复配絮凝剂处理三次采油废水的实验研究[J]. 工业水处理, 2006, 26(11): 50 - 52.
- [9] 陈夫山, 胡惠仁, 张红杰, 等. 改性 PAM/PAC 在造纸脱墨废水处理中的应用[J]. 中国造纸, 2003, 22(10): 25 - 27.
- [10] 邵颖, 叶玉汉. 聚合铝-壳聚糖复合絮凝剂的絮凝性能及其在重金属废水中的应用[J]. 宁波大学学报: 理工版, 2002, 15(1): 83 - 85.
- [11] Gao B Y, Wang Y, Yue Q Y, *et al.* The size and coagulation behavior of a novel composite inorganic-organic coagulant[J]. Sep Purif Technol, 2008, 62: 544 - 550.
- [12] 高宝玉, 王燕, 岳钦艳, 等. PAC 与 PDMDAAC 复合絮凝剂中铝的形态分布[J]. 中国环境科学, 2002, 22(5): 472 - 476.
- [13] Shang H Z, Liu J P, Zheng Y N, *et al.* Synthesis, characterization and flocculation properties of poly (acrylamide-methacryloxyethyltrimethyl ammonium chloride-methacryloxypropyltrimethoxy silane) [J]. J Appl Polym Sci, 2009, 111(3): 1594 - 1599. ■