

# P(DMC-NVP-IA) 共聚物的合成 及其絮凝性能

郭睿, 王晓霞\*, 张菲, 祁文杰, 唐宏科

(陕西科技大学轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室, 陕西 西安 10021)

**摘要:**以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、乙烯基吡咯烷酮、衣康酸为原料, 过硫酸铵/亚硫酸氢钠为复合引发剂, 通过反相乳液聚合合法合成了两性共聚物 P(DMC-NVP-IA)。较佳的合成条件为: 反应温度为 50℃, 油水体积比为 1.2:1, 乳化剂质量分数为 8.0%, 单体质量分数为 45%, 此时产率达 70.1%, 特性黏度为 656 mL/g。并通过 FTIR 对产物的分子结构进行了表征。利用该共聚物对陕北地区延长石油的油田废水进行絮凝实验, 当 P(DMC-NVP-IA) 质量浓度为 140 mg/L, 废水 pH 为 7, 絮凝温度为 50℃ 时, 油田废水油的去除率为 78.5%, COD 去除率为 71.6%, 透光率为 80.0%。

**关键词:** 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵; 乙烯基吡咯烷酮; 反相乳液聚合; 絮凝剂; 水处理技术

中图分类号: X741

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0076-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.018

## Synthesis of P(DMC-NVP-IA) and its flocculation performance

GUO Rui, WANG Xiao-xia\*, ZHANG Fei, QI Wen-jie, TANG Hong-ke

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 10021, China)

**Abstract:** An amphoteric copolymer, P(DMC-NVP-IA), is synthesized by inverse emulsion copolymerization with methacryloxyethyltrimethyl ammonium chloride(DMC), *N*-vinyl pyrrolidone(NVP) and itaconic acid(IA) as monomers and ammonium persulfate-sodium bisulfate as initiator. The yield and specific viscosity of P(DMC-NVP-IA) are 70.1% and 656 mL/g, respectively, under the following conditions; 50℃ of reaction temperature, 1.2:1 of organic solvent/water ratio, 8.0% mass fraction of emulsifier and 45% mass fraction of monomer. The chemical structure of P(DMC-NVP-IA) is characterized by FTIR. The flocculation performance of P(DMC-NVP-IA) is also evaluated by treating oil field wastewater of Yanchang Petroleum in northern Shaanxi. The removal rates of oil and COD of the treated wastewater are 78.5% and 71.6% with light transmittance of 80.0%, when the amount of P(DMC-NVP-IA) is 140 mg/L, pH value of wastewater is 7 and the flocculation temperature is 50℃.

**Key words:** methacryloxyethyltrimethyl ammonium chloride(DMC); *N*-vinyl pyrrolidone(NVP); inverse emulsion copolymerization; flocculation agent; wate treatment technology

油田在采油的过程中会产生大量含油废水, 由于二次采油的需要, 这部分水可作为回注水重新利用, 但是必须对其进行处理<sup>[1-3]</sup>。絮凝沉淀法是一种常用的污水处理方法<sup>[4-5]</sup>, 具有技术费用低、操作简便等特点。目前广泛使用的絮凝剂是聚丙烯酰胺类, 但其单体有“致畸、致癌、致突变”的“三致”毒性, 因此开发无毒或低毒的絮凝剂具有重要的意义<sup>[6-7]</sup>。两性高分子絮凝剂的高分子链节上同时含有正负 2 种电荷基团, 具有适用于阴、阳离子共存的污染体系, 由于其 pH 范围宽及抗盐性好等特点而被国内外学者所青睐<sup>[8-9]</sup>。其制备方法中, 反相乳液聚合合法可综合各单体的优点, 具有反应过程放热与散热均匀, 温度要求低, 体系平稳易于控制, 且能够在较高的聚合速率下得到分子质量大, 相对分子质量分

布窄的聚合物产品等特点而成为研究热点<sup>[10]</sup>。

笔者采用反相乳液聚合合法, 以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、乙烯基吡咯烷酮(NVP)和衣康酸(IA) 3 种低毒单体为原料, 合成出一种高效两性共聚物 P(DMC-NVP-IA), 并利用 FTIR 对产物的分子结构进行了表征, 通过单因素实验得到了较佳的合成条件, 并以陕北地区延长石油的油田废水为对象进行了絮凝实验。

## 1 DMC/NVP/IA 共聚物的制备

### 1.1 试剂及仪器

试剂: 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)水溶液(质量分数为 75%), 工业级; 乙烯基吡咯烷酮(NVP)水溶液(质量分数为 99%), 工业级; 衣康

酸(IA),分析纯;液体石蜡,分析纯;Span 60,分析纯;Tween 80,分析纯;过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ ,分析纯;亚硫酸氢钠( $\text{NaHSO}_3$ ),分析纯;乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na),分析纯;无水乙醇,分析纯;丙酮,分析纯。

仪器:VECTOR-22型傅里叶红外光谱仪(KBr压片);乌氏黏度计(内径为0.5~0.6 mm);UV-2802PC/PCS型分光光度计。

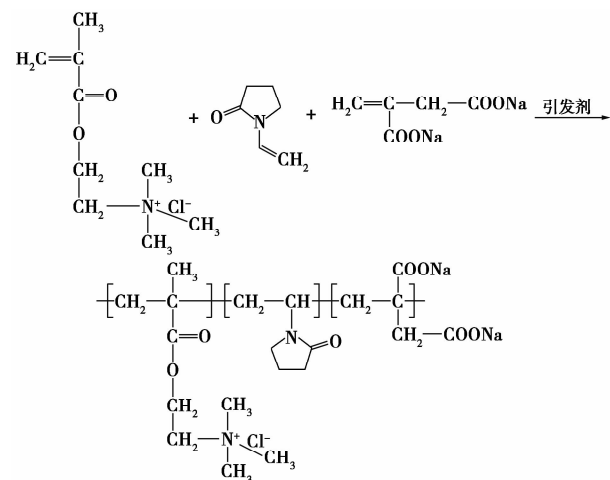
## 1.2 合成步骤

**油相配制:**量取一定体积的液体石蜡,加入到带有搅拌装置、冷凝管、通氮管、滴液漏斗的四口烧瓶中,再称取适量的乳化剂 Span60 加入到四口烧瓶中,在常温低速搅拌下使液体石蜡和 Span60 混合均匀。

**水相配制:**先称取适量的 IA 加入烧杯中,并用一定量的去离子水溶解,调节其 pH 为中性,再称取适量的 DMC、NVP、EDTA-2Na 和乳化剂 Tween 80 加入到烧杯中使其充分溶解。

**乳化聚合:**调节转速为 1 500 r/min 左右,将水相缓慢滴加到油相中,高速搅拌乳化 0.5 h;然后将转速减小到 200 r/min,继续通氮 0.5 h,水浴温度升至 45℃,将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$ 的水溶液缓慢滴加到四口瓶中,恒温反应 6 h,实验结束,得一白色乳液。冷却至室温,将白色乳液缓慢倒入盛有乙醇/丙酮(体积比为 2:1)的烧杯中,反复洗涤,直到洗出液

澄清为止,将得到的黏稠状产物于 40℃ 真空干燥至恒重,即为所需产物。反应方程式如下:



## 2 结果与讨论

采用特性黏度和产率为衡量指标考察各因素对聚合反应的影响。特性黏度的测定采用外推法<sup>[11]</sup>,产率为产物提纯烘干至恒重后的质量与反应前原料的总质量之比。

### 2.1 反应温度对聚合反应的影响

在  $V(\text{油}):V(\text{水})=1:1$ , 单体质量分数为 40% (相对于水相质量), 乳化剂质量分数为 7% (相对于油相质量), 转速 200 r/min, pH = 7 的条件下, 考察反应温度对聚合反应的影响, 结果如图 1 所示。

(上接第 75 页)

- [4] 宋一兵,余林,孙长勇,等. 稀土 Ce 对制合成气用 Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂活性和稳定性的影响[J]. 催化学报, 2002, 23(3): 267-270.
- [5] Zhang H, Dong Y, Fang W, *et al.* Effects of composite oxide supports on catalytic performance of Ni-based catalysts for CO methanation[J]. Chin J Catal, 2013, 34(2): 330-335.
- [6] Hu D, Gao J, Ping Y, *et al.* Enhanced investigation of CO methanation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for synthetic natural gas production[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(13): 4875-4886.
- [7] 刘文燕,赵安民,张海涛,等. 制备条件对 Ni/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 催化剂煤气甲烷化的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(1): 86-92.
- [8] 孟凡会,常慧蓉,李忠. Ni-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在浆态床中 CO 甲烷化催化性能[J]. 化工学报, 2014, 65(8): 2997-3003.
- [9] 罗来涛,王敏伟,李凤仪. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Ni-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 CO 和 CO<sub>2</sub> 甲烷化的影响[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(2): 120-123.
- [10] Liu H, Zou X, Wang X, *et al.* Effect of CeO<sub>2</sub> addition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen[J]. J Nat Gas Chem, 2012, 21(6): 703-707.
- [11] 朱全力,赵旭涛,赵振兴,等. 加氢脱硫催化剂与反应机理的研究进展[J]. 分子催化, 2006, (4): 372-38.

- [12] 曹平,杨先贵,唐聪明,等. MoO<sub>3</sub> 催化碳酸二甲酯与乙酸苯酯合成碳酸二苯酯[J]. 催化学报, 2009, 30(9): 853-855.
- [13] 边丽,王胜平,潘发勇,等. 负载型 MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂催化酯交换合成草酸二苯酯的反应性能[J]. 石油学报(石油加工), 2007, (2): 88-92.
- [14] 葛欣,张惠良,范军. 钵钼氧化物对甲苯气相选择氧化制苯甲醛的催化性能[J]. 催化学报, 1998, 19(1): 42-46.
- [15] 张立岩,戴伟. 丙烯氧化合成丙烯酸工艺及催化剂的研究进展[J]. 石油化工, 2010, (7): 818-822.
- [16] Wang B, Ding G, Shang Y, *et al.* Effects of MoO<sub>3</sub> loading and calcination temperature on the activity of the sulphur-resistant methanation catalyst MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Appl Catal A, 2012, 431: 144-150.
- [17] Bhashar T, Reddy K, Kumar C, *et al.* Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia[J]. Appl Catal A, 2001, 211: 189-201.
- [18] Boudjahem A, Monteverdi S, Mercy M, *et al.* Study of nickel catalysts supported on silica of low surface area and prepared by reduction of nickel acetate in aqueous hydrazine[J]. J Catal, 2004, 221: 325-334.
- [19] 杨霞,郑文涛,汪国高,等. MgO 对 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 CO 甲烷化性能的影响[J]. 现代化工, 2014, 34(1): 90-94. ■

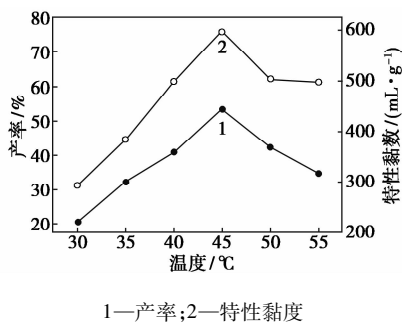


图1 反应温度对聚合反应的影响

由图1可以看出,当温度较低时,引发剂的分解速度较慢,自由基的数量少、活性低,导致共聚物产率低,特性黏度较小。随着聚合温度的升高,引发剂的分解速度加快,使自由基的数量和活性均增加,但随着温度升高,乳液的稳定性下降,当温度达到50℃时,油相和水相趋于分离,使引发剂和反应物的接触面积减小,致使聚合物的产率和特性黏度均减小,因此,最佳反应温度为45℃。

## 2.2 油水体积比对聚合反应的影响

在反应温度为45℃,单体质量分数40%(相对于水相质量),乳化剂质量分数7%(相对于油相质量),转速200 r/min, pH=7的条件下,考察油水体积比对聚合反应的影响,结果如图2所示。

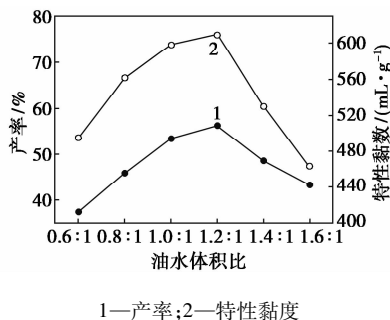


图2 油水体积比对聚合反应的影响

由图2可以看出,随着油水体积比的增大,产率和特性黏度均先增大后减小,这是因为当油相比例较低时,容易形成较大的水相液滴,反应热不容易散出,体系温度较高,使分子质量降低,特性黏度减小;当油水比例较高时,乳液中小液滴的粒径减小,每个液滴内的单体质量分数减小,当引发聚合时链增长速率减慢,反应速率下降,使共聚物分子质量和产率降低,而且当油相比例较大时不利于固体产物的提纯,也不经济。综合考虑选择油水体积比为1.2:1。

## 2.3 乳化剂质量分数对聚合反应的影响

在反应温度为45℃,(油):V(水)=1.2:1,单体质量分数为40%(相对于水相质量),转速200 r/min,

pH=7的条件下,考察乳化剂质量分数(相对于油相质量)对聚合反应的影响,结果如图3所示。

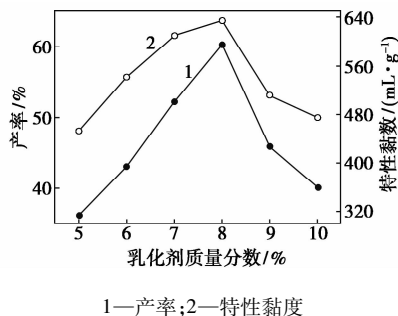


图3 乳化剂质量分数对聚合反应的影响

由图3可知,当乳化剂质量分数为8%时,聚合物的产率和特性黏度均达到最大。原因是当乳化剂质量分数较低时,乳液不稳定,而乳液的稳定性是聚合反应进行的前提,所以,此时产率和特性黏度均较低。随着乳化剂质量分数的增大,乳液稳定性增加,反应速率增大。但当乳化剂质量分数过大时,乳液液滴体积减小,比表面积增大,使乳液滴内的自由基与包在外面的乳化剂分子接触几率增大,导致链转移几率增大,对链增长起到阻碍作用,导致聚合物的特性黏度和产率逐渐下降,因此,选择乳化剂质量分数为8%。

## 2.4 单体质量分数对聚合反应的影响

在反应温度为45℃, V(油):V(水)=1.2:1,乳化剂质量分数为8%(相对于油相质量),转速为200 r/min, pH=7的条件下,考察单体质量分数(相对于水相质量)对聚合反应的影响,结果如图4所示。

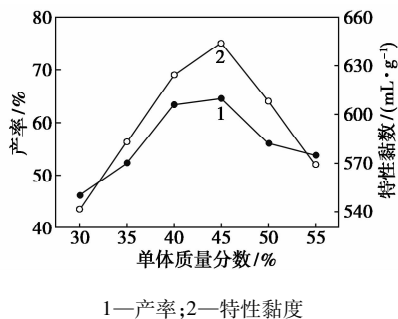


图4 单体质量分数对聚合反应的影响

由图4可以看出,随着单体质量分数的增加,特性黏度及产率均呈先升高后下降的趋势,在质量分数为45%时达到最大。这是因为当单体质量分数过低时,不能够使单体液滴充分接触发生碰撞,不利于分子链的增长,反应速率也较慢。随着单体质量分数的增大,高分子自由基与单体碰撞的几率增大,链增长速率增加,但当单体质量分数过高时,聚合放

出的热量不能及时移走,聚合体系内温度升高,反应过于剧烈,使分子质量降低,特性黏度减小,因此,选择单体质量分数45%为宜。

## 2.5 DMC/NVP/IA 的 FT-IR 表征

采用溴化钾压片法,利用傅里叶红外光谱仪对提纯后产物 P(DMC-NVP-IA) 进行红外光谱分析,结果如图5所示。

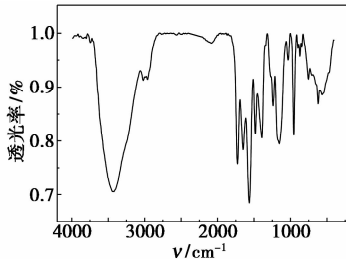


图5 P(DMC-NVP-IA)的红外光谱图

从图5中可以看出, $\delta$ 为 $3424\text{ cm}^{-1}$ 处是—OH的振动吸收峰,是由样品易吸水产生的; $1727\text{ cm}^{-1}$ 处为DMC中存在的酰氧基的伸缩振动吸收峰; $1649\text{ cm}^{-1}$ 处为NVP中存在的叔酰胺的伸缩振动吸收峰; $1565\text{ cm}^{-1}$ 处为DMC中与N原子相连的—CH<sub>3</sub>的伸缩振动吸收峰; $1482\text{ cm}^{-1}$ 处为共聚物侧链上—CH<sub>2</sub>的变形振动吸收峰; $1250\sim 1020\text{ cm}^{-1}$ 为NVP中C—N的伸缩振动吸收峰,因烷基取代的情况不同,吸收峰的位置不同; $953\text{ cm}^{-1}$ 处为DMC中季铵盐的特征吸收峰; $810\sim 720\text{ cm}^{-1}$ 为共聚物主链上—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—的面内摇摆振动吸收峰,因n的数值不同吸收峰的位置不同。综上所述,P(DMC-NVP-IA)主要基团的特征吸收峰在图5中均有体现,证明3种单体均参与了共聚反应。

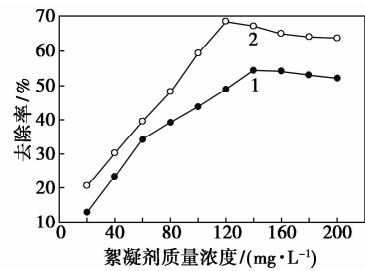
## 3 絮凝实验

将制得的共聚物 P(DMC-NVP-IA) 溶于水制成溶液,采用烧杯实验法对陕北地区延长石油的油田废水进行絮凝实验<sup>[12]</sup>。取适量的废水样于烧杯中,用移液管移取预定量的共聚物水溶液,匀速搅拌20 min,静置30 min后,用移液管在液面下2 cm处取清液进行分析测试。

COD值按照GB 11914—1989(重铬酸钾法)进行测定<sup>[13]</sup>,水相含油量按照SY/T 5329—2012(分光光度法)进行的测定<sup>[14]</sup>,透光率利用分光光度计进行测定,波长为336 nm,以蒸馏水做空白对照。

### 3.1 P(DMC-NVP-IA) 质量浓度对絮凝效果的影响

在 $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{pH}=7$ 的条件下,考察絮凝剂质量浓度对絮凝效果的影响,结果如图6、图7所示。



1—COD去除率;2—油的去除率

图6 共聚物质量浓度对COD值及水相含油量的影响

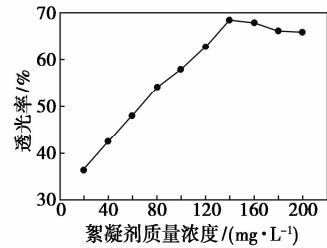


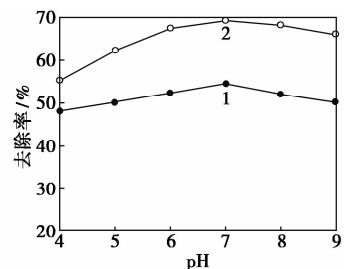
图7 共聚物质量浓度对透光率的影响

由图6、图7可以看出,随着P(DMC-NVP-IA)质量浓度的增加,废水的COD去除率、油的去除率及透光率均呈先增大后减小的趋势,P(DMC-NVP-IA)质量浓度为 $140\text{ mg/L}$ 时,絮凝效果最好。这是因为当P(DMC-NVP-IA)质量浓度过低时,起不到电荷中和和吸附架桥的作用,随着共聚物质量浓度的增大,絮凝效果逐渐增加,但当质量浓度过大时,会使胶体表面饱和,电位值开始上升,斥力增加,使已经形成的絮体又重新处于分散状态,从而减弱了絮凝效果。

### 3.2 废水的pH对絮凝效果的影响

在P(DMC-NVP-IA)质量浓度为 $140\text{ mg/L}$ , $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,考察废水的pH对絮凝效果的影响,结果如图8、图9所示。

由图8、图9中可以看出,废水的pH对P(DMC-NVP-IA)的处理效果影响较小,pH在4~9范围内都有较好的处理效果。COD去除率在49%以上,



1—COD去除率;2—油的去除率

图8 废水的pH对COD值及水相含油量的影响

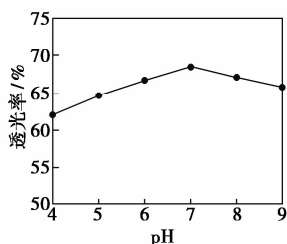
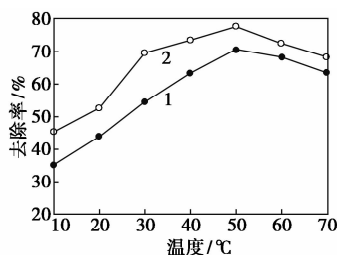


图9 废水的 pH 对透光率的影响

最高可达 55.1%，油的去除率在 55% 以上，最高可达 69.3%，透光率在 62% 以上，最高可达 68.5%。但更适合在中性或弱碱性条件下使用，这是由于 NVP 在酸性条件下易水解，会使絮凝效果降低。

### 3.3 絮凝温度对絮凝效果的影响

在 P(DMC-NVP-IA) 质量浓度为 140 mg/L, pH=7 的条件下, 考察絮凝温度对絮凝效果的影响, 结果如图 10、图 11 所示。



1—COD 去除率;2—油的去除率

图 10 絮凝温度对 COD 值及水相含油量的影响

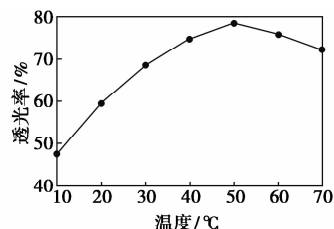


图 11 絮凝温度对透光率的影响

由图 10、图 11 可以看出, 在温度为 50°C 时, P(DMC-NVP-IA) 对油田废水的处理效果最好, 当温度较低时, 聚合物的活性较低且溶液黏度较大, 引起胶粒间的碰撞次数下降, 同时低温水的电导率降低, 胶粒表面双电层加厚, 胶粒间的排斥力增大, 使得絮凝效果下降。随着温度的升高, 聚合物的活性升高, 同时溶液黏度降低, 胶粒间碰撞几率增大, 絮凝效果变好。但当温度过高时, 聚合物分子链因高温水解而部分断裂, 从而使絮凝效果降低。

## 4 结论

(1) 以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、乙烯

基吡咯烷酮、衣康酸为原料, 过硫酸铵/亚硫酸氢钠为复合引发剂, 液体石蜡为油相, 通过反相乳液聚合合成了三元共聚物 P(DMC-NVP-IA)。其最佳反应条件是: 反应温度为 50°C, 油水体积比为 1.2:1, 乳化剂质量分数为 8%, 单体质量分数为 45%, 引发剂质量分数为 1.0%。

(2) 在最佳条件下合成的三元共聚物 P(DMC-NVP-IA) 对陕北地区延长石油的油田废水有较好的絮凝效果。当 P(DMC-NVP-IA) 质量浓度为 140 mg/L, 废水 pH=7, 絮凝温度为 50°C 时, 油田废水的油的去除率为 78.5%, COD 去除率为 71.6%, 透光率可达 80.0%。

## 参考文献

- [1] 唐琼, 张新申, 等. 油田含油废水处理絮凝剂的研究与应用[J]. 化学研究与应用, 2002, 14(6): 641-644.
- [2] 姜恒, 宫红, 等. 含油废水气浮处理药剂的应用与研究进展[J]. 工业水处理, 2001, 21(5): 5-8.
- [3] 张擎翰, 蒋文举, 等. 钻井废水处理技术研究进展[J]. 四川化工, 2011, 14(1): 45-48.
- [4] 李威, 周启星, 华涛, 等. 常用化学絮凝剂的环境效应与生态毒性研究进展[J]. 生态学杂志, 2007, 26(6): 943-947.
- [5] Elisabete Antunes, Fernando A P. Preparation of a new inorganic-organic composite flocculant used in solid-liquid separation for waste drilling fluid[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47(23): 9370-9375.
- [6] 叶丽君, 张静, 贾丹, 等. 两性高分子絮凝剂 P(DMC-NVP-FA) 的制备、表征及应用[J]. 化工新型材料, 2013, 4(6): 107-109.
- [7] 何丽臻, 丁瑶, 罗宇思, 等. 两性高分子絮凝剂 P(FA-NVP-DMC) 处理钻井废水的研究[J]. 化工研究与应用, 2013, 25(6): 902-906.
- [8] 张玉平, 叶彦春, 郭燕文, 等. P(AM-DAAM-NVP) 三元共聚物的耐温抗盐性能研究[J]. 精细化工, 2006, 23(5): 494-496.
- [9] Gui Z L, Qian J W. Synthesis, characterization and flocculation performance of zwitterionic copolymer of acrylamide and 4-vinylpyridine propylsulfobetaine[J]. Eur Polym J, 2009, 45(5): 1403-1411.
- [10] 刘明华. 有机高分子絮凝剂的制备及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 4-8.
- [11] 陈惠钊. 粘度测量[M]. 北京: 中国计量出版社, 2003: 20-25.
- [12] 金承平, 陈集, 等. 壳聚糖-聚丙烯酰胺对钻井废水的絮凝脱色作用研究[J]. 精细石油化工进展, 2005, 6(10): 15-18.
- [13] 方月梅, 汪瀚, 钟松, 等. 含硅多核无机高分子絮凝剂的红外光谱研究[J]. 化学与生物工程, 2007, 24(7): 73-75.
- [14] 乔宇, 郭睿, 李彩花, 等. 氟碳改性聚丙烯酰胺的合成及其絮凝性能的评价[J]. 石油学报(石油加工), 2014, 30(3): 555-560. ■