

新型聚丙烯酰胺-聚硅酸硫酸铝复合絮凝剂的制备及絮凝效果研究

李哲,常鼎伟,周颖,武文洁*

(天津科技大学化工与材料学院,天津300457)

摘要:以聚硅酸(PSA)、硫酸铝(AS)、氢氧化铝(AH)、丙烯酰胺(AM)为原料制备了无机-有机复合絮凝剂聚丙烯酰胺-聚硅酸铝(PAM-PASS)。讨论丙烯酰胺加入量、铝硅摩尔比、硅酸活化pH对复合絮凝剂絮凝效果的影响,得到制备复合絮凝剂最佳工艺条件:二氧化硅质量分数为7%,硅酸活化1h(pH=3.0),铝硅摩尔比为3:1,PASS熟化1h,聚丙烯酰胺质量占总物料质量为20.7%,氢氧化铝质量占总物料质量为7.5%,以过硫酸铵和亚硫酸氢钠为引发剂,反应温度为40℃,PAM-PASS合成3h。利用因子设计和响应面法研究了絮凝试验中废水酸度和投入量对絮凝效果的影响。结果表明,PAM-PASS复合絮凝剂的最佳操作条件为pH=6.5~7.5和投入量为15~20mg/L。根据实验结果得到最优化效果为:废水pH为7.20,投药量为17.00mg/L,除浊率为97.87,试验验证结果与实际效果相吻合。

关键词:絮凝;聚丙烯酰胺;聚硅酸铝;响应面

中图分类号:TQ319

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0118-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.07.029

A novel hybrid flocculant of poly(aluminum silicate sulfate)-polyacrylamide and its flocculation effect

LI Zhe, CHANG Ding-wei, ZHOU Ying, WU Wen-jie*

(College of Chemical Engineering and Material, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: A novel hybrid flocculant based on polyacrylamide-polyaluminum silicate sulfate (PAM-PASS) has been synthesized using a redox initiation system ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$) at 40°C in aqueous medium. The influence of the concentration of acrylamide, the molar ratio of aluminum to silicon and pH value on the activation of silicate is investigated. The results show that the optimal process conditions for preparing PAM-PASS are: 7% mass fraction of silicon dioxide, 1 hour for activation of metasilicate pentahydrate (pH = 3.0), PASS aged for 1 hour, 3:1 ratio of aluminum and silicon, 20.7% mass fraction of acrylamide (with respect to the total material), 7.5% of aluminum hydroxide (with respect to the total material) and 3 hours polymerization time. Viscometry, IR, SEM, conductivity and TGA are used to characterize the PAM-PASS. The flocculation efficiency of PAM-PASS is much better than that of commercial polyacrylamide (PAM) and PASS. The optimal flocculation effect can be achieved when pH and the content of PAM-PASS are 7.2 and 17.00 mg/L, respectively. The rate of deturbidity is more than 90% after placing in air for 170 days, suggesting good stability.

Key words: flocculants; organic-inorganic hybrid; PAM-PASS; stability

絮凝剂包括无机絮凝剂和有机絮凝剂。无机絮凝剂具有价格低廉,安全低毒,来源广,价格低等优点;有机絮凝剂吸附架桥能力强,用量小,絮体紧密。鉴于两类絮凝剂各自的优势以及性能和成本上的互补性,对无机-有机复合絮凝剂的研究逐渐成为热点。无机-有机复合絮凝剂通过两者的协同作用,起到优于单一絮凝剂的絮凝效果。

聚硅酸盐絮凝剂是20世纪90年代在聚硅酸(PS)和金属盐的基础上发展起来的一种无机絮凝剂。带有金属离子的聚硅酸不仅可以提高电荷的中和能力,还结合了吸附和捕获的作用,近年得到广泛的研究和应用。

聚硅酸铝作为聚硅酸盐复合絮凝剂中具有代表性的产品,存在放置稳定性差,絮凝得到的絮体小,絮体不够紧密,容易破碎等缺点。因此,笔者通过原位分散聚合法得到聚丙烯酰胺-硅酸铝复合絮凝剂

(PAM-PASS),有效地提高了聚硅酸铝絮凝剂的稳定性及絮凝效果。

1 材料与方法

1.1 实验药品

丙烯酰胺,AR,天津博迪化工股份有限公司生产;硫酸铝,AR,国药集团化学试剂有限公司生产;过硫酸铵,AR,天津市百世化工有限公司生产;亚硫酸氢钠,AR,天津市塘沽新华化工厂生产;水玻璃,3.3模,山东潍坊海化有限公司生产;高岭土,AR,国药集团化学试剂有限公司生产;硫酸,AR,天津市化学试剂一厂生产;净水用阳离子聚丙烯酰胺,分子质量为 1.0×10^7 ,河南富邦环保有限公司生产。

1.2 实验药品及仪器

浊度仪,HI93703-11型,意大利HANNA公司生产;pH计,PHS-3C型,上海光谱仪器公司生产。

收稿日期:2015-12-08

作者简介:李哲(1989-),硕士,研究方向为天然产物提取,15620625951@163.com;武文洁(1963-),硕士,教授,研究方向为天然产物提取,通讯联系人,wwjie@tust.edu.cn。

1.3 聚丙烯酰胺-聚硅酸铝(PAM-PASS)的制备

主物料包括:丙烯酰胺、水玻璃、硫酸铝和氢氧化铝。

硅酸活化:取质量分数为7%的水玻璃,用稀硫酸调节水玻璃的pH为3.0,在200 r/min下搅拌、活化得到活化硅酸。

聚硅酸铝(PASS):将硫酸铝和活化硅酸溶液按比例混合,在200 r/min下搅拌熟化一段时间,得到PASS。

氢氧化铝:将碳酸铵溶液和硫酸铝溶液按一定比例混合,得到质量分数约为5%的氢氧化铝胶体。

聚丙烯酰胺-聚硅酸铝(PAM-PASS):根据一定的丙烯酰胺、铝、硅摩尔比,将聚硅酸铝、氢氧化铝胶体、丙烯酰胺单体在氮气保护下反应,40℃水浴,缓慢滴加过硫酸铵溶液和亚硫酸氢钠溶液作为引发剂。反应3 h后停止反应。

1.4 分析方法

1.4.1 浊度测定及除浊率计算

用初浊度为91~95 NTU的高岭土模拟废水进行絮凝试验。以40~60 r/min的转速搅拌10 min,停止搅拌静置10 min,用HI93703-11浊度仪分别测出废水处理前后的浊度,计算除浊率:

$$\text{除浊率}(\%) = [(NTU_0 - NTU) / NTU_0] \times 100 \quad (1)$$

式中, NTU_0 为加入PAM-PASS前水样浊度; NTU 为加入PAM-PASS后水样浊度。

1.4.2 特性黏度测定及黏均分子量计算

按照GB 12005.1289聚丙烯酰胺特性黏度的测定方法,采用一点法,用乌氏黏度计测定样品溶液流出时间,精确至0.1 s,计算特性黏度,按Mark-Houwink方程计算黏均分子量:

$$\eta = 3.73 \times 10^{-4} M_v^{0.66} \quad (2)$$

式中, η 为特性黏度; M_v 为黏均分子量。

1.5 数据处理方法

试验数据均为3次重复试验得到的平均结果,所得试验数据用平均值表示,高岭土模拟废水初始浊度为91~95 NTU,絮凝实验为当天进行,采用Origin作图。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验确定PAM-PASS最佳工艺条件

采用原位分散聚合及氧化还原引发体系进行链式反应,在丙烯酰胺聚合阶段与聚硅酸铝进行复合,合成聚丙烯酰胺-聚硅酸铝(PAM-PASS)絮凝剂,通过将聚丙烯酰胺与聚硅酸铝复合提高聚硅酸铝的稳定性和絮凝性能。

丙烯酰胺质量分数对絮凝效果的影响如图1所示。由图1可以看出,在丙烯酰胺质量占总物料质量低于20%的范围内,PAM-PASS的絮凝效果随着丙烯酰胺的质量分数的增加而增大,在20%~45%的范围内有较好的除浊效果,然而,进一步增大丙烯酰胺质量分数,絮凝效果有所下降。并且,丙烯酰胺的质量分数与PAM-PASS分子质量成正比。

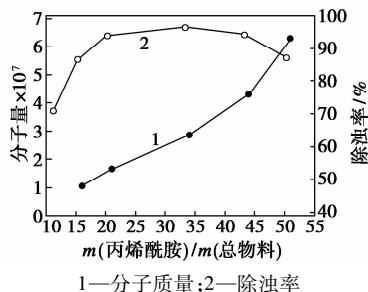


图1 丙烯酰胺质量分数对絮凝效果的影响

硅酸活化pH对絮凝效果的影响如图2所示。从图2可以看出,随着硅酸活化pH的增大,PASS的除浊率呈现先增大后减小的趋势。硅酸活化pH ≤ 2.0时,除浊率较低;当pH > 1.5后,除浊率迅速增加,效果显著增强,并在pH为3.0时除浊率最大,当pH进一步增大,除浊率明显下降。

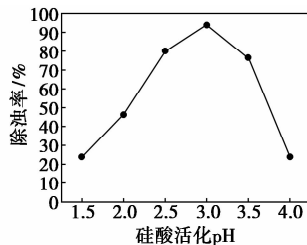


图2 硅酸活化pH对絮凝效果的影响

铝硅摩尔比对絮凝效果的影响如图3所示。由图3可以看出,不同的铝硅摩尔比对反应的影响呈现先增大后降低的趋势,在铝硅摩尔比为3:1时,存在最佳的絮凝效果,除浊率达到87%。

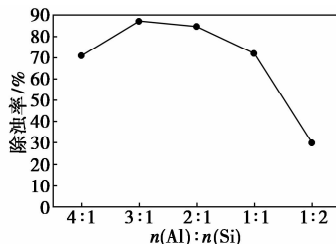


图3 铝硅摩尔比对絮凝效果的影响

综上所述,PAM-PASS最佳工艺条件:二氧化硅质量分数为7%,铝硅摩尔比为3:1,pH为3.0,丙烯酰胺质量占总物料质量的20.7%,氢氧化铝质量占总物料质量的7.5%,以过硫酸铵和亚硫酸氢胺为引发剂,反应温度为40℃,反应时间:硅酸聚合

1 h, PASS 聚合 1 h, PAM-PASS 制备 3 h。

2.2 投药量和水质 pH 对絮凝效果的影响

在 PAM-PASS 对废水的絮凝过程中, 投量和废水酸度对絮凝效果均存在影响, 因此, 笔者利用因子设计法讨论投量与废水酸度两者对絮凝效果的交互关系, 并通过响应面法得到 PAM-PASS 在各酸度废水中的最佳投量。

2.2.1 投药量和废水酸度的交互关系

因子设计法可以在减少大量单独实验又不缺失重要结果的情况下检验多种因素和他们的交互作用。选择 PASS-PAM 的 pH 和投量为操作因素, 除浊率为主要响应。设置投药量范围为 10 ~ 30 mg/L, 废水 pH 范围为 7 ~ 9, 应用 MINITAB 软件进行因子实验设计及结果分析, 实验设计及结果如表 1 所示。

表 1 因子设计及实验结果

运行序	中心点	pH	投药量	除浊率/%
1	1	+1	-1	39.39
2	1	-1	+1	96.08
3	1	+1	+1	90.27
4	1	-1	+1	98.13
5	1	-1	-1	85.87
6	1	+1	+1	92.20
7	1	+1	-1	44.84
8	1	-1	+1	96.14
9	1	+1	-1	39.29
10	1	+1	+1	92.04
11	1	-1	-1	88.27
12	1	-1	-1	88.39

影响因素	-1	+1
A: pH	7	9
B: 投药量	10	30

pH 和 PAM-PASS 投量为实验中筛选的独立因素(因子), 各因素效应为模拟废水除浊率(响应)。因素水平由 - 和 + 标记。低水平表示最少投量和最低 pH, 高水平表示最高投量和最高 pH。

采用 MINITAB 软件进行分析, 结果如图 4 ~ 图 6 所示。

$\alpha = 0.05$ 的标准化效应正态图如图 4 所示, 通过标准化效应正态图可观察到各因子对响应的影响情况。从图 4 中可见, 投药量和废水酸度及其两者的交互作用对除浊率的响应都是显著的, 因此, 投药量和废水酸度及其两者的交互作用对 PAM-PASS 的絮凝过程的影响较大。

$p = 0.05$ 标准化效应 Pareto 图如图 5 所示。通过 Pareto 图可估计各因素效应和他们的交互作用。pH、投量和他们的交互作用值高于 2.31, 效应是显著的。

因此, 絮凝效率与絮凝剂投量和溶液 pH 有关。

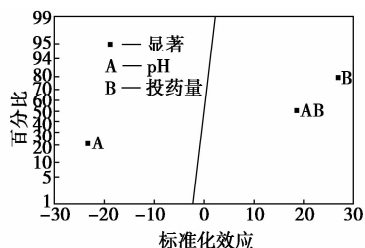


图 4 标准化效应正态图

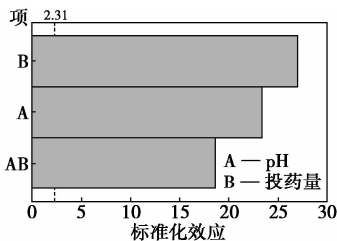


图 5 标准化效应的 Pareto 图

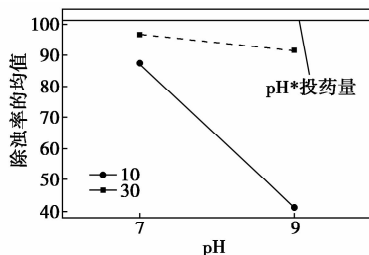


图 6 因子交互作用图

pH 和投量的交互作用图如图 6 所示。交互图是一种图形化的工具, 表示在所有可能的组合中, 2 种不同因素的平均响应。两线平行表明 2 种因素之间没有交互作用。通过实验可以看出, 投药量和水质 pH 对絮凝效果的影响存在协同作用。

上述结果表明, 投量与废水酸度对絮凝效果均为显著响应, 废水酸度对除浊率产生负效应, 投量对除浊率产生正效应, 并且二者存在交互作用, 因此, 采用响应面法讨论最佳投药量和废水酸度。

2.2.2 投药量及废水酸度对絮凝效果的影响

响应面方法是一项统计学的综合试验技术, 用于处理几个变量对 1 个体系的作用问题, 也就是体系的变量值与响应的转换关系问题。根据 2.2.1 中实验结果, 笔者选择投量和废水酸度为变量值, 除浊率为响应, 通过 Design-Expert 软件设计实验, 共 13 组实验, 实验设计及结果如表 2 所示。

根据实验结果得到除浊率与废水酸度和投量的线性回归模型:

$$Y = -930.44 + 267.69 \times A + 0.622 \times B - 0.076 \times A \times B - 17.73 \times A^2 - 0.017 \times B^2 \quad (3)$$

其中, Y 为除浊率; A 、 B 分别代表废水酸度和投药量。

根据实验结果得到最优化效果为: 水质 pH = 7.20, 投药量 = 17.00 mg/L, 除浊率为 97.87, 已通

表2 响应面实验设计及结果

运行序	pH	投药量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	除浊率/%
1	6.59	20.00	73.5
2	8.00	20.00	94.22
3	9.00	10.00	53.14
4	8.00	20.00	94.07
5	8.00	34.14	97.22
6	8.00	5.86	80.82
7	8.00	20.00	94.18
8	9.41	20.00	40.32
9	8.00	20.00	93.80
10	9.00	30.00	65.29
11	8.00	20.00	94.35
12	7.00	10.00	89.16
13	7.00	30.00	98.29

影响因素	水平				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
A: pH	6.58579	7.0	8.0	9.0	9.41421
B: 投药量	5.85786	10	20	30	34.1421
$\alpha=1.41421$					

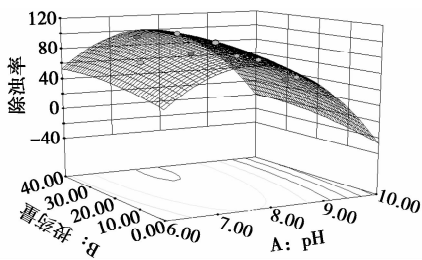
过絮凝实验验证。

由图7可知,实验数据点均匀地散落在图中, $p < 0.0001$ 和预测响应与实验测定值相符。

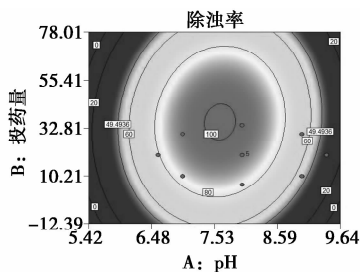
相关系数($R^2 = 97.95\%$)表明,预测值是合理的,废水酸度和投药量的方差分析表明,废水酸度和投药量对除浊率的影响均显著。

从等式(3)模型高线图中可知,大于95.0%的最大除浊率在pH为6.5~7.5,投量为15~20 mg/L。

根据线性回归模型,得到了PAM-PASS在处理不同废水酸度时,达到最佳除浊效果时的投量,对PAM-PASS在处理废水过程中使用具备一定的指导意义,见表3。



(a) 3D 效果图



(b) 等高线效果图

图7 响应面拟合图

表3 响应面法拟合不同酸度废水的投量和最佳絮凝效果

废水酸度	3	4	5	6	7	8	9	10
投量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	47.5	38.0	29.0	22.0	17.0	20.5	23.5	30.0
除浊率/%	91	94	95	95	97	95	92	89

3 结论

复合絮凝剂聚丙烯酰胺-硅酸铝(PAM-PASS)制备最佳工艺条件:二氧化硅质量分数为7%,硅酸活化1 h(pH=3.0),铝硅摩尔比为3:1,PASS熟化1 h,丙烯酰胺质量占总物料质量的20.7%,氢氧化铝质量占总物料质量的7.5%,以过硫酸铵和亚硫酸氢钠为引发剂,反应温度为40℃,PAM-PASS合成3 h。利用因子设计和中心组合设计响应面法研究在絮凝试验中因素pH和投入量对絮凝效果的影响。结果显示,PAM-PASS复合絮凝剂的最佳操作条件为pH=6.5~7.5和投入量为15~20 mg/L。根据实验结果得到最优化效果为:废水pH为7.20,投药量为17.00 mg/L,除浊率为97.87,试验验证结果与实际效果相吻合。电导实验和热重检测表明,合成的PAM-PASS存在离子键。

用化学合成的方法将PAM与PASS复合可以有效改善絮凝剂的絮凝效果,有更宽的pH适用范围(pH=5~10的范围内除浊率在80%以上),絮体颗粒粗大、密实,沉降速度快,剩余浊度低。

参考文献

- [1] 王国祥,肖连生.复合引发剂合成氢氧化镁/聚丙烯酰胺[J].当代化工,2008,37(1):52-55.
- [2] 吴挡兰.聚丙烯酰胺/聚硅酸铝铁混凝剂的制备及应用研究[D].福建:福建师范大学,2006.
- [3] Khai Em Lee, Tjoon Tow Teng. Flocculation activity of novel ferric chloride-polyacrylamide (FeCl_3 -PAM) hybrid polymer[J]. Desalination, 2011, 266: 108-113.
- [4] Khai Em Lee, Tjoon Tow Teng. Flocculation of kaolin in water using novel calcium chloride-polyacrylamide (CaCl_2 -PAM) hybrid polymer[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 75: 346-351.
- [5] 周颖,武文洁.稻壳灰制备聚硅酸硫酸铝絮凝剂及其结构性能[J].农业工程学报,2014,30(21):241-247.
- [6] 杨鸾远.氢氧化铝-聚丙烯酰胺杂化材料的制备和稀溶液行为及其絮凝性能研究[D].浙江:浙江大学,2004.
- [7] Reinardt S, Steinert V, Werner K. Investigations on the dissociation behavior of hydrolyzed alternating copolymers of maleic anhydride and propene-1. Potentiometric titrations[J]. Eur Polym J, 1996, 32: 935-938.
- [8] Yang W Y, Qian J W. A novel flocculant of $\text{Al}(\text{OH})_3$ -polyacrylamide ionic hybrid[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 273: 400-405.
- [9] 吴全才.两性聚丙烯酰胺的合成及其溶解性的研究[J].精细石油化工,2003,(3):21-23.
- [10] 邵俊.聚硅酸金属盐的絮凝性、稳定性和絮凝机理的研究[D].武汉:武汉科技大学,2006.
- [11] 何香莲.聚丙烯酰胺分子量测定中测量不确定度分析[J].甘肃科技,2007,(23):108-110.
- [12] 中华人民共和国技术监督局. GBT 12005.1—1989 聚丙烯酰胺特性粘度测定方法[J].北京:中国标准出版社,1990. ■