

阳离子聚酰胺多胺絮凝剂的制备及絮凝性能研究

郭睿, 王超*, 甄建斌, 李晓芳, 李欢乐

(陕西科技大学教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:以聚酰胺多胺(PPC)和2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(ETA)为原料,硝酸铈铵为引发剂,通过亲核加成反应合成了一种新型阳离子聚酰胺多胺絮凝剂,通过红外光谱仪、核磁共振氢谱仪对产物的结构进行了表征。考察了PPC与ETA质量比、反应温度、反应时间、引发剂质量对产物特性黏数的影响,确定了最佳工艺条件为: $m(\text{PPC}):m(\text{ETA})=1:1$,引发剂质量为0.06 g,反应温度为80℃,反应时间为6 h,产物特性黏数达到4.31 dL/g。探究了不同阳离子度、絮凝剂质量浓度对造纸废水体系絮凝性能的影响,得到最佳阳离子度为28%~32%,质量浓度为1.8 mg/L,在此条件下 COD_{Cr} 的去除率可达90%以上,透光率达97%以上,与其他同类絮凝剂相比性能优异。

关键词:聚酰胺多胺;2,3-环氧丙基三甲基氯化铵;阳离子絮凝剂;特性黏数;絮凝性能

中图分类号:TQ703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0058-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.09.014

Preparation and flocculation performance of cationic polyaminamide

GUO Rui, WANG Chao*, ZHENG Jian-bing, LI Xiao-fang, LI Huan-le

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry in Light Industry & Ministry of Education Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The cationic polyaminamide flocculants are prepared by the nucleophilic addition reaction with polyamide (PPC) and glycidyltrimethyl ammonium chloride (ETA) as raw materials, ceric ammonium nitrate as initiator. The chemical structure of product is characterized by infrared spectrum and nuclear magnetic resonance spectrum. The effects of experimental factors such as the mass ratio of PPC and ETA, reaction temperature, reaction time and dosage of initiator on the inherent viscosity of polymer are studied. The obtained optimum reaction conditions are as follows: 1:1 mass ratio of PPC and ETA, 0.06 g of initiator dosage, 80℃ of reaction temperature and 6 hours of the time. Under the optimal conditions, inherent viscosity of polymer is 4.31 dL/g. The effects of cationic degree and the dosage of flocculant on flocculation performance and mechanism are investigated. When cationic degree is in the range of 28% - 32% and the amount of flocculant is 1.8 mg/L, the COD_{Cr} removal efficiency reaches 90% and the transmittance is nearly 97%. The obtained flocculation effect is superior to many other cationic flocculants.

Key words: polyaminamide; glycidyltrimethyl ammonium chloride; cationic flocculant; inherent viscosity; flocculation properties

阳离子高分子絮凝剂是一种水溶性高分子聚电解质,分子链上带有正电荷活性基团,可与水中负电荷微粒起电中和及吸附架桥作用,从而使体系微粒脱稳、絮凝,从而有助于沉降和过滤脱水^[1-6]。阳离子絮凝剂由于具有正电荷密度高,水溶性好,相对分子质量易控制,高效无毒,造价低廉等优点,在美国等发达国家已占合成絮凝剂的80%,这几年仍以大于10%速度增加^[7]。我国目前虽然絮凝剂工艺应用已十分普遍,但优良、经济、普适的絮凝剂种类尚少。因此开发新的阳离子絮凝剂前景十分广阔。

通过己二酸与二乙烯三胺反应制得聚酰胺多胺,再经亲核加成反应,在聚酰胺多胺长链中引入阳离子化试剂(2,3-环氧丙基三甲基氯化铵)制得

性能优异的阳离子聚酰胺多胺絮凝剂。该絮凝剂与市售同类絮凝剂相比,水溶性好,电荷密度大,含有叔胺和季胺基团,絮凝效果优异。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(AR),成都艾科达化学试剂有限公司生产;硝酸铈铵(AR),上海山浦化工有限公司生产;聚乙烯硫酸钾(PVSK),日本进口标准溶液;甲苯胺蓝溶液,上海生化试剂有限公司生产;聚酰胺多胺,实验室自制^[13],原料为己二酸与二乙烯三胺,特性黏数为2.62 dL/g。

VECTOR-22型傅里叶红外光谱仪、ADVANCE

收稿日期:2016-02-27

基金项目:陕西省科技统筹创新工程计划项目(2014KTCL01-11);陕西省科学技术研究发展项目(2013K11-19)

作者简介:郭睿(1959-),男,硕士,教授,从事水处理剂研发,gr304@163.com;王超(1988-),男,硕士研究生,主要从事水处理剂研究,通讯联系人,1556161075@qq.com。

应温度对产物特性黏数的影响,结果如图3所示。

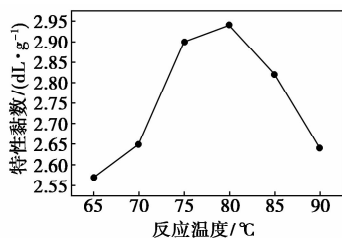


图3 反应温度对阳离子聚酰胺多胺特性黏数的影响

由图3可知,随着反应温度的增加,产物的特性黏数先增大后减小,反应温度为80℃时特性黏数最大。这是由于随着反应温度的不断升高,产生自由基的数量逐渐增多,接枝的阳离子单体增多,特性黏数增大;但当反应温度超过80℃时,仲胺活性中心不稳定^[5,9],且引发剂的活性随温度的升高而下降,单体接枝数量减少,分子质量分布不均衡,特性黏数降低。

2.3 反应时间对产物特性黏数的影响

在温度为80℃,引发剂质量为0.06 g, $m(\text{PPC}):m(\text{ETA})=1:1$ 的条件下,考察反应时间对产物特性黏数的影响,结果如图4所示。

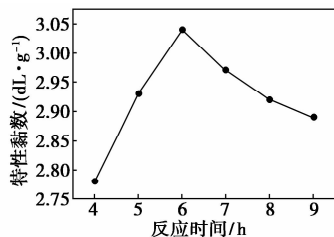


图4 反应时间对阳离子聚酰胺多胺特性黏数的影响

由图4可知,随着反应时间的增加,产物的特性黏数先增大后减小。反应6 h时特性黏数最大。随着反应时间的不断增加,聚酰胺长链中接枝阳离子单体的数量逐渐增多,聚合度不断增大;但当反应时间过长时,阳离子单体互相缠绕,导致接枝率减小,分子质量分布不均衡,特性黏数降低。

2.4 反应物料质量比对产物特性黏数的影响

在温度为80℃,引发剂质量为0.06 g,反应时间为6 h的条件下,考察反应物料质量比对产物特性黏数的影响,结果如图5所示。

由图5可知,随着聚酰胺质量的增加,产物的特性黏数先增大后减小,聚酰胺与阳离子单体质量比为1:1时特性黏数最大。随聚酰胺质量的增加,反应的活性基团数增多,产生自由基的数量逐渐增多,接枝的阳离子单体增多,特性黏数增大;但当质量比

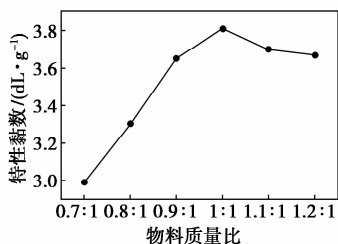


图5 物料质量比对阳离子聚酰胺多胺特性黏数的影响

高于1:1时,接枝共聚机率减小^[15-16],单体接枝数量减少,聚合度减小。分子质量分布不均衡,特性黏数降低。

2.5 引发剂用量对产物特性黏数的影响

在反应温度为80℃,反应时间为6 h, $m(\text{PPC}):m(\text{ETA})=1:1$ 的条件下,考察引发剂质量对产物特性黏数的影响,结果如图6所示。

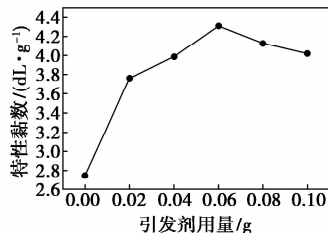


图6 引发剂质量对阳离子聚酰胺多胺特性黏数的影响

由图6可知,随着引发剂质量的增加,产物的特性黏数增大,当引发剂质量达到0.06 g时,特性黏数最大,进一步增加引发剂质量会导致特性黏数降低。由于聚酰胺在接枝聚合中与引发剂硝酸铈铵反应产生聚合活性中心,随着引发剂质量的增大,产生的聚合活性中心也随之增多。但是过量的 Ce^{4+} 与聚酰胺反应会产生大量自由基,加速共聚过程中自由基双基终止反应,因此接枝阳离子单体数减少,聚合度减小,特性黏数降低。

2.6 絮凝剂的性能

2.6.1 阳离子度对絮凝性能的影响

对最佳工艺条件下得到的目标产物进行絮凝实验,考察阳离子度对其透光率的影响,结果如图7所示。

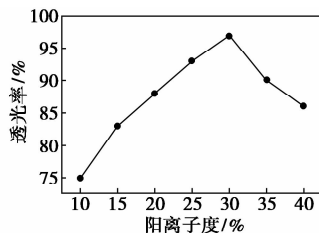


图7 产物阳离子度对絮凝效果的影响

由图7可看出,随着阳离子度的增大,聚合物之间静电排斥作用增强,高分子链变得更加伸展,有利于架桥效应。随着高分子链上阳离子度的增大,增强了与纤维表面负电粒子的中和作用,有利于絮凝沉降^[8,10]。但随着阳离子度不断增大,水与叔胺极化作用增强,分子链上阳离子基团过多会造成共聚物与胶体颗粒的吸附过多,导致能够桥连的结构减少,过剩的正电荷会使颗粒表面电荷性质反转,颗粒间斥力增大,不利于架桥絮凝^[11,14]。所以,阳离子度的最佳范围为28%~32%。

2.6.2 产物投加量对絮凝性能的影响

选用阳离子度为28%~32%阳离子聚酰胺多胺,并依次增加絮凝剂质量浓度,测得废水中 COD_{Cr} 去除率及透光率变化,结果如图8所示。

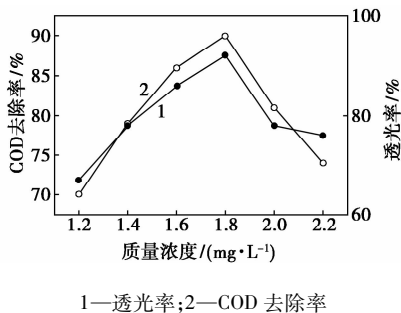


图8 产物用量对絮凝效果的影响

由图8可以看出,絮凝剂质量浓度过小,中和白水中胶体粒子的电荷减弱,粒子间的斥力作用显著,不能形成较大的颗粒;同时分子链太少不能把多个胶体粒子链接,架桥作用减弱。絮凝剂质量浓度增大,电荷作用与架桥效应显著增强,絮凝效果显著。但当阳离子聚酰胺多胺质量浓度过大时,胶体粒子表面吸附有大量高分子,会在胶体粒子表面形成空间保护层,阻碍架桥的形成,絮体会重新分散,絮凝效果减弱^[12]。

2.6.3 zeta 电位测定

在絮凝剂最佳投加量的条件下,测定造纸白水悬浮液在不同阳离子度下 Zeta 电位,结果如图9所示。

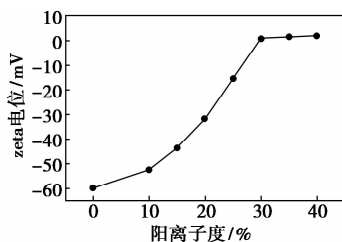


图9 阳离子度对白水悬浮液 ξ 的影响

由图9可以看出,随着阳离子度的增大,白水悬浮液 ξ 电位负值减小,且逐渐达到等电点。随着高分子链上阳离子度的增大,聚合物与纤维表面负电粒子中和作用增强,体系微粒脱稳。在阳离子度接近30%达到等电状态,随着阳离子度不断增大,分子链上阳离子基团过多,过剩的正电荷会使 ξ 电位呈正电性,颗粒间斥力增大,不利于絮体沉降。

2.6.4 与其他阳离子絮凝剂的对比

在相同条件下,将自制的絮凝剂与丙烯酸胺类阳离子絮凝剂进行性能比较,结果如表1所示。

表1 不同絮凝剂的 COD_{Cr} 去除率和透光率效果的比较

	CPAM	PDMDAAC	P(DMC-AM)	自制絮凝剂
COD_{Cr} 去除率/%	85	86	85	90
透光率/%	96	90	97	97

由表1可知,在相同条件下,自制絮凝剂与其他絮凝剂相比 COD_{Cr} 去除效果明显,透光率也有一定优势。这是因为阳离子聚酰胺多胺絮凝剂除具有传统絮凝剂吸附架桥的作用外,本身分子结构中含有叔胺与季胺基团,电荷密度增强与纤维表面的负电荷作用增大,所以絮凝性能增强。

3 结论

(1)以聚酰胺多胺(PPC)和2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(ETA)为原料,硝酸铈铵为引发剂,成功合成了阳离子聚酰胺多胺,通过红外光谱和核磁共振氢谱对产物结构进行了验证,同时得到最佳工艺条件为: $m(\text{PPC}):m(\text{ETA})=1:1$,引发剂质量为0.06 g,反应温度为80℃,反应时间为6 h,此时产物特性黏数达到4.31 dL/g。

(2)通过絮凝性能实验得出最佳阳离子度范围为28%~32%,质量浓度为1.8 mg/L,在此条件下 COD_{Cr} 的去除率可达90%,透光率为97%。与同类阳离子絮凝剂相比具有优异的性能。与此同时,对于影响脱水率的因素和高效絮凝性能需要进一步探究。

参考文献

- [1] 沈一丁,张宇.P(DMC-AM)高分子絮凝剂的制备及絮凝性能[J].精细化工,2005,22(8):607-610.
- [2] 岳钦艳,李春晓,高宝玉,等.疏水缔合阳离子型聚丙烯酰胺絮凝剂的制备及其对含油废水的除油效果[J].石油化工,2009,38(2):169-173.

克提仪器有限公司生产)测得。吸光度值由 V-550 型紫外可见分光光度计(日本 Jasco 公司生产)测得。

1.2 氢氧化镍的制备

向烧杯中加入一定浓度的六水合氯化镍、无水乙醇和尿素,形成淡绿色透明溶液。在强烈搅拌下将不同浓度的氨水逐滴滴入上述溶液,形成蓝色溶液。将形成的溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,将高压反应釜密封并放置在恒温箱一定温度下反应 12 h,自然冷却到室温。将得到的淡绿色浆液移入 50 mL 离心管中,用去离子水清洗、离心 3 遍,去除可溶性杂质。将清洗、离心后的产物在 60℃ 烘箱中干燥 6 h,得到所需氢氧化镍样品。

1.3 吸附实验

根据不同变量对样品合成的影响合成了 4 种样品。样品的吸附性能通过降解刚果红来评价。按实验条件,在 250 mL 烧杯中加入 200 mL 质量浓度为 50 mg/L 的刚果红溶液和 0.05 g 不同的样品粉末进行电磁搅拌和避光反应,每隔 10 min 取出少量的混合液离心分离,取其上层清液用分光光度计测其在 498 nm 波长(最大吸收波长)的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 各因素对合成氢氧化镍花状结构的影响

2.1.1 氨水的影响

控制六水合氯化镍溶液的浓度为 0.2 mol/L,尿

素溶液的浓度为 2 mol/L,反应温度为 120℃ 的条件不变,分别制备出含不同质量分数氨水的 4 种样品。其扫描电镜图如图 1 所示。

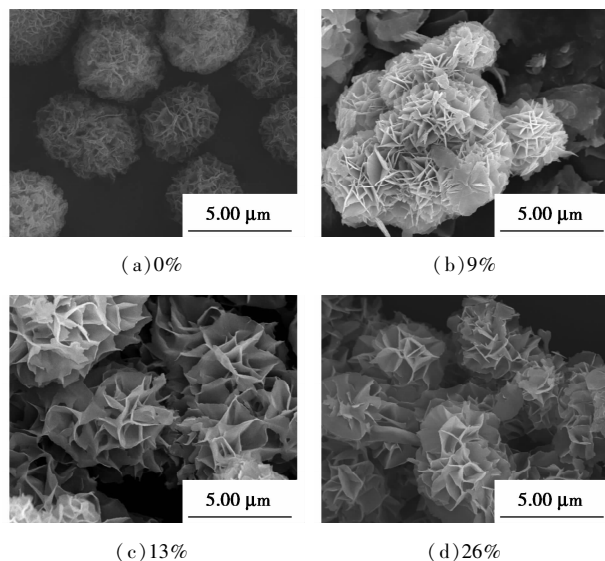


图 1 不同质量分数的氨水合成的样品的 SEM 图谱

从图 1 可知,不同质量分数氨水制备的样品均基本能够形成花状结构。随着氨水质量分数的增加,氢氧化镍微球出现一定的团聚现象。氨水质量分数较低时,微球呈现蜂窝状结构的微体系;随氨水质量分数的增加,花状结构逐渐清晰,花片逐渐松散、变薄,微球之间开始合并,花状结构呈溶解状。当氨水质量分数达到 26% 时,微球结构基本融合在

(上接第 61 页)

[3] 吕荣湖,张红岩,于建宁. 阳离子型改性淀粉絮凝剂的制备及絮凝性能研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2006,30(4):118-122.

[4] Sagar Pal, Ghorai S, Dash M K, *et al.* Flocculation properties of polyacrylamide grafted carboxymethyl guar gum (CMG-g-PAM) synthesised by conventional and microwave assisted method[J]. J Hazard Mater,2011,(192):1580-1588.

[5] Yang Zhen, Yuan Bo, Li Haijiang, *et al.* Amphoteric starch-based flocculants can flocculate different contaminants with even opposite surface charges from water through molecular structure control[J]. Colloids Surf A,2014,455:28-35.

[6] 张昌军,张波,艾仕云,等. 季胺化功能高分子絮凝剂的制备及其性能研究[J]. 山东大学学报(理学版),2006,41(5):134-137.

[7] 曹建苹,张胜,韩宝丽. 阳离子型聚丙烯酰胺絮凝剂的合成及表征[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2011,38(4):52-57.

[8] Fu Yuncong, Peng Liang, Zeng Qingru, *et al.* High efficient removal of tetracycline from solution by degradation and flocculation with nanoscale zerovalent iron[J]. Chem Eng J,2015,270:631-640.

[9] 李风云,龙柱,张荣. 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵壳聚糖接枝共聚物的制备研究[J]. 嘉兴学院学报(自然科学版),2007,19(3):51-54.

[10] Hideaki Tokuyama, Junichi Hisaeda, Susumu Nii, *et al.* Removal of heavy metal ions and humic acid from aqueous solutions by co-adsorption onto thermosensitive polymers[J]. Sep Purif Technol, 2010,71:83-88.

[11] 郑怀礼,苗树祥,朱俊任,等. 阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-DAC) 阳离子度的测定[J]. 重庆大学学报,2014,37(1):110-115.

[12] 胡慧仁,徐立新,董荣业. 造纸化学品[M]. 北京:化学工业出版社,2008:259-264.

[13] 涂世俭,胡明,何培新. 聚酰胺多胺环氧氯丙烷的合成[J]. 胶体与聚合物,2004,2(2):23-25.

[14] 王孟,申迎华,李万捷. 阳离子聚丙烯酰胺表征及其阳离子度测定方法[J]. 太原理工大学学报,2004,35(4):495-497.

[15] Liang Can-zeng, Sun Shi-peng, Li Fu-yun, *et al.* Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration[J]. J Membr Sci,2014,469:306-315.

[16] 杨会娟,张海荣,郭海军,等. 羧甲基纤维素基阳离子絮凝剂的合成及其性能研究[J]. 新能源进展,2015,3(2):93-97. ■