

# 新型絮凝剂聚环氧氯丙烷胺的制备及应用

于晓爱<sup>1</sup>, 王洪国<sup>1\*</sup>, 许唯丽<sup>1</sup>, 吴庆莉<sup>2</sup>, 马梦瑶<sup>1</sup>, 高婧<sup>1</sup>, 廖克俭<sup>1</sup>

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 辽河油田茨榆坨采油厂, 辽宁 辽阳 111000)

**摘要:**以环氧氯丙烷和二甲胺为原料制得一系列有机阳离子型聚合物,考察交联剂(不同胺类)的添加量、种类和反应温度对产物黏度和阳离子度的影响,对聚合物产品结构进行 FT-IR 表征,并进行含油废水净化实验。结果表明,交联剂为质量分数 3% 的乙二胺,聚合温度 65℃ 时,聚合物黏度为 1 102 mPa·s,阳离子度为 5.9 mmol/g,但其絮凝效果不理想;交联剂为质量分数 2.5% 三乙烯四胺,聚合温度 65℃ 时,聚合物黏度为 6 020 mPa·s,阳离子度为 3.6 mmol/g,其絮凝效果最好。不同胺类比较可知,净水效果受聚合物黏度影响较大。选用三乙烯四胺为交联剂的聚环氧氯丙烷胺与 PAC 复配对炼油厂含油废水的去油率达 85.8%。

**关键词:**聚合物;黏度;阳离子度;交联剂;含油废水

中图分类号:TQ314

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)07-0093-04

## Synthesis and application of polyamine flocculants for dye wastewater treatment

YU Xiao-ai<sup>1</sup>, WANG Hong-guo<sup>1\*</sup>, XU Wei-li, WU Qing-li, MA Meng-yao, GAO Jing, LIAO Ke-jian

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Cikantuo Oil Production Plant of Liaohe Oilfield Company, Liaoyang 111000, China)

**Abstract:** Polyamine flocculants are synthesized by polycondensation of dimethylamine and epichlorohydrin with amine as modifying agent. The influences of the amount of the amine, amine structures and the reaction temperature on the viscosity and cationic degree of polyamine flocculants are investigated. Infrared spectroscopy is used to character the structure of polyamine flocculants. The results show that the flocculation effect for oil bearing wastewater is greatly affected by the viscosity of the polymers. When the condensation temperature is 65℃ and 3% of 1,2-diaminoethane is used as crosslinking agent, the viscosity and cationic degree of the obtained polyamine are 1 102 mPa·s and 5.9 mmol/g, respectively, which results in unideal flocculation effect. By contrast, using 2.5% of 3,4-diaminoethane as crosslinking agent, the obtained polyamine has improved viscosity (6 020 mPa·s) and its cationic degree is 3.6 mmol·g<sup>-1</sup>. The best flocculation effect can be achieved. The oil removal rate of this polyamine can reach 85.8% by combining with PAC.

**Key words:** polymer; viscosity; cationic degree; modifying agent; oil-bearing wastewater

在炼油厂对原油预处理过程中会产生大量的含油废水,直接外排对环境造成严重污染,目前,国内外对油田废水的处理方法主要有生物法、电化学法、膜分离法及混凝沉淀法<sup>[1]</sup>。其中,絮凝剂是混合沉淀法处理技术的核心,絮凝剂大致可分为有机絮凝剂、无机絮凝剂 2 大类。聚合氯化铝(PAC)是继明矾、硫酸铝之后混凝性能较好,使用范围较广的一种高分子絮凝剂,我国大部分炼厂使用 PAC 作为含油废水絮凝处理剂<sup>[2]</sup>。但他的缺点是使用量大,沉降速度慢,净化效果不够理想,给环境带来二次污染。环氧氯丙烷和二甲胺聚合物在结构上是一种季铵盐<sup>[3-4]</sup>,广泛应用于石油化工污水处理中,但其费用较高,电荷密度不足,导致絮凝效果不稳定。

笔者合成了一系列不同分子质量的聚环氧氯丙烷胺化合物,对其工艺条件进行探究,制备出稳定高效的絮凝剂,并对其结构进行红外光谱表征。再与 PAC 进行复配,产生协同效应,达到投入量少、絮凝

效果好的效果。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

环氧氯丙烷:AR 级;二甲胺:CP 级, $w$ (二甲胺)=33%;胺类(乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺):AR 级;聚合 AlCl<sub>3</sub>(PAC):自制,碱化度为 2.0, PAC 浓度为 1.0 mol/L;AgNO<sub>3</sub> 标准溶液(自制):AR 级;5% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 指示剂:自制,GR 级。NDJ-79 旋转式黏度计;恒温水浴锅;BS-2100 型电子分析天平( $d=0.1$  mg);HG202-1 型电热恒温干燥箱;JJ-01 增力电动搅拌仪器。

### 1.2 聚环氧氯丙烷胺的合成

向置于恒温水浴锅中的带有冷凝管的四口瓶中加入二甲胺,温度控制在 20℃ 左右,在搅拌下缓缓滴入环氧氯丙烷,控制滴加速度及比例,打开冷凝管回流,严格控制温度在 10℃ 左右,滴加完后升温到

收稿日期:2015-01-25

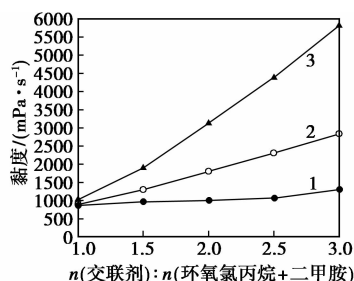
作者简介:于晓爱(1989-),女,硕士生,主要从事石油化学品的研制与开发,15041396695@163.com;王洪国(1971-),男,博士,副教授,主要从事清洁燃料和石油化学品的研制,通讯联系人,024-56860658,whgtom@163.com。



离子度随着乙二胺质量分数的增加呈先增加而后减少趋势,在乙二胺质量分数为3%时,阳离子度达最大。这是因为加入交联剂可以增大聚合产物的相对分子质量,提高聚合反应速率,所以黏度及阳离子度都有所增加,但是过多的交联剂会导致聚合过程凝胶化,过早进入链终止阶段<sup>[9]</sup>,这样就出现黏度增加而阳离子度下降的现象。因此选择3%作为乙二胺的最佳质量分数。

## 2.2 交联剂的种类及用量对聚环氧氯丙烷胺的聚合反应的影响

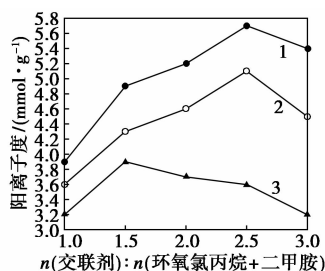
控制  $n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{二甲胺}) = 1.5:1$ , 反应温度为  $70^\circ\text{C}$ , 聚合时间为 5 h, 分别以乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺为交联剂, 考察其用量对聚合产物黏度和阳离子度的影响, 结果如图 2、图 3 所示。



1—乙二胺;2—二乙烯三胺;3—三乙烯四胺

图2 交联剂用量对聚合物黏度的影响

由图 2 可知,随着交联剂用量的增加,聚合物的黏度均有不同程度的增加,乙二胺为交联剂的聚合物黏度上升趋势较平稳,二乙烯三胺次之,以三乙烯四胺为交联剂的聚合物上升趋势最快,即聚合物黏度随交联剂分子结构中氨基的量的增加而增加。这是由于在交联剂分子结构中,氨基在合成过程中可能提供较多的反应点位,使聚合物分子由链状变为支链型<sup>[10]</sup>,因为三乙烯四胺结构中较乙二胺含有更多氨基,也就说明他更易生成带有侧链的高分子聚合物,所以其黏度相对较大。



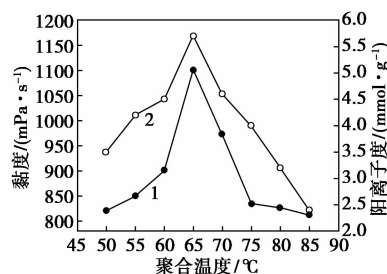
1—乙二胺;2—二乙烯三胺;3—三乙烯四胺

图3 交联剂用量对聚合物阳离子度的影响

由图 3 可知,随着交联剂用量的增加,聚合产物的阳离子度均呈先增加后减少趋势,以乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺为交联剂的产物的阳离子度分别在交联剂用量为 2.5%、2.5%、1.5% 时有最大值。这是因为加入过多的交联剂会导致环状和支链结构的产生,使聚合物空间位阻效应增强,且链段的运动将被交联化学键所冻结,使阳离子的单体很难发生聚合反应,在 3 种交联剂中,三乙烯四胺结构中含有的氨基最多,其空间阻碍也就最大,所以在相同加入量时,聚合物阳离子度相对来说较小。

## 2.3 反应温度对聚环氧氯丙烷胺黏度及阳离子度的影响

控制  $n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{二甲胺}) = 1.5:1$ , 乙二胺质量分数为 3%, 聚合时间为 5 h, 考察聚合温度对聚合产物黏度及阳离子度的影响, 结果如图 4 所示。



1—黏度;2—阳离子度

图4 温度对聚合产物黏度和阳离子度的影响

由图 4 可知,聚合物黏度和阳离子度均随着温度的升高呈先增加后减少的趋势,在  $65^\circ\text{C}$  时,二者达到最大值,分别为  $1120 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 $5.7 \text{ mmol/g}$ 。对于聚合反应来说,聚合温度越高,反应速率越大,熵值逐渐减少,即  $\Delta S < 0$ ,且反应为放热过程, $\Delta H < 0$ 。由吉布斯方程  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  可知,随着  $T$  的升高, $\Delta G$  由负值逐渐接近于零,当  $T$  达到某一值时, $\Delta G = 0$ ,聚合反应终止<sup>[11]</sup>。综上,聚合温度应控制在  $65^\circ\text{C}$  左右。

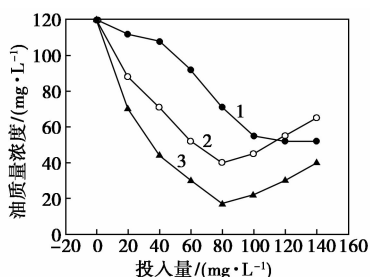
## 2.4 聚环氧氯丙烷胺的谱图分析

由于聚环氧氯丙烷胺有很强的吸水性,所以很难得到绝对无水样品。因此,聚环氧氯丙烷胺的红外谱图中,在  $3367$ 、 $2081 \text{ cm}^{-1}$  和  $1637 \text{ cm}^{-1}$  附近,出现水的 3 个吸收峰。 $1477 \text{ cm}^{-1}$  是  $(\text{CH}_2)_2 \delta$  吸收峰, $1100 \text{ cm}^{-1}$  附近是  $\text{CH}-\text{OH}$  的  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动峰, $981 \text{ cm}^{-1}$  附近是季铵盐的特征吸收峰, $2700 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  一系列锐峰是  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  伸缩振动峰。

因为环氧氯丙烷在  $800 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$  有 C—Cl 红外强吸收峰<sup>[12]</sup>,但在聚环氧氯丙烷胺的红外谱图上没有出现,可见,单体环氧氯丙烷和二甲胺已经反应彻底。聚环氧氯丙烷胺所具备的峰在红外谱图中均有体现。

## 2.5 PAC 与聚环氧氯丙烷胺复配的含油污水絮凝实验

不同交联剂的环氧氯丙烷胺是处理含油废水的关键因素,处理这一类废水时,聚合物的吸附架桥作用远远大于电中和作用,所以应重在提高聚合物的黏度<sup>[13]</sup>。由此选择三乙烯四胺作为絮凝实验的交联剂。PAC 无机絮凝剂、聚环氧氯丙烷胺(简称聚胺)有机絮凝剂、PAC-聚胺复合絮凝剂处理含油废水絮凝效果如图 5 所示。



1—PAC;2—聚胺;3—PAC-聚胺

图 5 PAC、聚胺、PAC-聚胺处理含油废水絮凝效果

由图 5 可知,PAC 与聚环氧氯丙烷胺复配后,污水含油量比两者单独使用时有了明显的改善,当油的质量浓度为  $65 \text{ mg/L}$  时,PAC-聚胺的投入量比二者单独使用时减少了 50% 左右。在实验范围内,以 PAC 为絮凝剂处理后的污水油的质量浓度呈下降趋势,投入量为  $100 \text{ mg/L}$  时,逐渐趋于平稳;而聚胺和 PAC-聚胺在投入量为  $80 \text{ mg/L}$  时,油的质量浓度降到最小,去油率达 85.8%,之后有所增加,这是因为聚环氧氯丙烷胺不仅使复配后的絮凝剂有了更强的电中和能力,而且这种大分子聚合物还起到架桥作用。同时他也是有机絮凝剂,投量过多也会造成 COD 去除率的下降,所以油质量浓度有所增加。所以选择  $80 \text{ mg/L}$  PAC-聚胺为最佳投入量。

## 3 结论

(1)合成聚环氧氯丙烷胺聚合物的最佳工艺条件为: $n(\text{乙二胺}):n(\text{环氧氯丙烷} + \text{二甲胺}) = 3\%$ ,聚合温度为  $70^\circ\text{C}$ ,得到聚合产物黏度为  $1\ 102 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,

阳离子度为  $5.9 \text{ mmol/g}$ ; $n(\text{二乙烯三胺}):n(\text{环氧氯丙烷} + \text{二甲胺}) = 2.5\%$ ,聚合温度为  $65^\circ\text{C}$ ,得到聚合物黏度为  $2030 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,阳离子度为  $5.1 \text{ mmol/g}$ ; $n(\text{三乙烯四胺}):n(\text{环氧氯丙烷} + \text{二甲胺}) = 2.5\%$ ,聚合温度为  $65^\circ\text{C}$ ,得到聚合物黏度为  $4\ 581 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,阳离子度为  $3.2 \text{ mmol/g}$ 。

(2)加入交联剂可使聚合物黏度和阳离子度有所增加,在加入量相同的条件下,交联剂分子中含有氨基越多其黏度越大,而阳离子度越小。

(3)由聚合物红外光谱分析可知,环氧氯丙烷和二甲胺反应生成物所应具备的峰在图中均有显示,而且没有出现明显的杂质吸收峰,可见该合成方法可行。

(4)将 PAC 与聚环氧氯丙烷胺复配处理炼油厂废水,投入量为  $80 \text{ mg/L}$  的复合絮凝剂去油效果最佳,去油率高达 85.8%,而且处理成本更低。

## 参考文献

- [1] 邹启贤,陆正禹. 油田废水处理综述[J]. 工业水处理,2001,21(8):1-3.
- [2] 姜恒,宫红. 含油废水絮凝处理药剂的应用和研究进展[J]. 工业水处理,2001,21(5):5-8.
- [3] 马喜平,胡星琪. 环氧氯丙烷-二甲胺阳离子聚合物的合成[J]. 高分子材料科学与工程,1996,12(4):50-54.
- [4] 胡旭光,陈茂涛,权艳梅,等. 有机阳离子共聚物作为粘土稳定剂的研究[J]. 西安石油学院学报,1993,8(1):55-60.
- [5] 高宝玉,张华,邹新华,等. 聚环氧氯丙烷胺的制备及其脱色性能[J]. 精细化工,2005,22(8):611-615.
- [6] 张景亚,张浩勤,刘金盾,等. 聚环氧氯丙烷胺的合成及其在荷电镀膜中的应用[J]. 工业水处理,2009,21(29):26-29.
- [7] 高业萍. 丙烯酸改性聚醚破剂的合成及其性能研究[J]. 科技信息,2009,21:41-42.
- [8] 张林生. 染料废水的脱色方法[J]. 化工环保,2000,20(1):14-18.
- [9] 高宝玉,张华,等. 新型絮凝剂聚环氧氯丙烷胺的合成研究[J]. 环境化学,2005,7(24):446-449.
- [10] Jeong-Hak Choi, Won Sik Shin, Seok-Hun Lee, et al. Application of synthetic Polyamine flocculants for dye wastewater treatment[J]. Separation Science and Technology,2001,36(13):2945-2968.
- [11] 石国乐,张凤英. 给水排水物理化学(第一版)[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1989:35-37.
- [12] 张叔良,易大年,吴天明. 红外光谱分析与新技术[M]. 北京:中国医药科技出版社,1993:149-150.
- [13] 张华. 聚环氧氯丙烷-二甲胺的合成及其性能研究[D]. 山东:山东大学,2005. ■