

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2014.04.017

疏水缔合阳离子聚丙烯酰胺污泥脱水剂的合成及其表征

郑怀礼¹,熊祖平¹,孙永军¹,谭铭卓²,陈伟¹,王毅力³,唐晓旻¹

(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400045;

2. 广东慧信环保有限公司,广东 江门 529000;

3. 北京林业大学环境科学与工程学院;水污染源控制与生态修复工程中心,北京 100083)

摘要:选用丙烯酰胺(AM)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)和丙烯酸丁酯(BA)3种单体,在引发剂作用下,紫外光照射聚合得到疏水缔合阳离子聚丙烯酰胺高分子絮凝剂(HACPAM)。研究了单体浓度、AM/DAC单体质量比、BA质量分数、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)质量分数、引发剂浓度、光照时间因素对HACPAM的分子量的影响,得到了最优制备条件,结果表明,在单体浓度30%、AM/DAC单体质量比70:30、BA质量分数2%、CTAB质量分数2%、引发剂浓度3%、光照时间100 min条件下,制得分子量为849万的HACPAM。采用红外光谱、扫描电镜、差热-热重对聚合产物的结构和性能进行表征,证明了单体间发生了聚合反应,合成了HACPAM,且聚合物具有良好的热稳定性。

关键词:紫外光;自由基;胶体;分子量

中图分类号:TQ 316.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2014)04-0104-05

Synthesis and Characterization of Hydrophobic Associating Cationic Polyacrylamide Flocculant for Sludge Dewatering

Zheng Huaili¹, Xiong Zuping¹, Sun Yongjun¹, Tan Mingzhuo², Chen Wei¹, Wang Yili³, Tang Xiaomin¹

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China;

2. Guangdong Wealth Environmental Protection Co., Ltd., Jiangmen 529000, Guangdong, China;

3. College of Environmental Science and Engineering, Research Center for Water Pollution Source Control and Eco-remediation, Beijing Forestry University, Beijing 100083, P. R. China)

Abstract: The P(AM-DAC-BA), one kind of hydrophobically associating cationic polyacrylamide (HACPAM), was synthesized with acrylamide (AM), acryloyloxyethyltrimethyl ammonium chloride (DAC) and butylacrylate (BA) by the micellar free radical copolymerization technique. The reaction was carried out under the irradiation of UV light. The effects of main factors, i. e. monomers concentration, mass ratio of AM and DAC, BA ratio, CTAB ratio, photoinitiator concentration and irradiation time on the molecular weight were investigated. The results showed that HACPAM with the molecular weight of 849×10^4 can be synthesized when the monomer concentration was 30%, the mass ratio of AM and DAC was 70:30, the BA ratio was 2%, the CTAB ratio was 2%, the initiator concentration was 3% and the irradiation time was 100 min. The chemical structure and performance were characterized by FT-IR, SEM,

收稿日期:2014-01-20

基金项目:国家自然科学基金(21177164)

作者简介:郑怀礼(1957-),教授,博士生导师,主要从事水污染防治研究,(E-mail)zhl@cqu.edu.cn; zhl6512@126.com。

DTA-TGA. The results showed that the polymerization reaction between monomer happened, the HACPAM was synthesized. In addition, the polymerizate heat stability was fine.

Key words: ultraviolet; free radical; colloid; molecular weight

在污水处理过程中,活性污泥法被广泛用于污水处理厂,但同时产生了大量的剩余污泥。剩余污泥一般含水率较高,而且具有稳定性差和容易腐化发臭等特点,若不及时处理会对环境造成严重污染。目前有多种处置剩余污泥的处置方式,如堆肥、焚烧和填埋等。但为了减小剩余污泥的体积以便储存和运输,处置污泥之前都必须对污泥进行脱水处理。在污泥处理工艺中,污泥脱水已经成为非常重要的一个环节^[1-2]。絮凝法是重要污泥脱水处理方法之一,在絮凝处理过程中,不同种类、不同性质的絮凝剂对絮凝处理效果有着直接的影响,通过对加药量及混合方法的合理控制,同时采用合适后续处理工艺,可获得良好效果,因此在絮凝处理过程优化过程中,絮凝剂的研究是最重要途径^[3-4]。

有机絮凝剂 HACPAM 是聚丙烯酰胺(PAM)的一种衍生物,PAM 是丙烯酰胺及其衍生的共聚物和均聚物的统称,PAM 结构单元中含有酰胺基,较易形成氢键,因而 PAM 具有很高的化学活性和良好的水溶性,且 PAM 也可通过交联、接枝得到多种衍生物^[5]。PAM 主要分为阴离子型、阳离子型和非离子型 3 种,其中丙烯酰胺与带有季铵基团阳离子单体聚合成的阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)能产生较好的吸附架桥和电中和作用,絮凝净化效果明显,在污水处理、污泥脱水、造纸等领域有良好的应用^[6-7]。HACPAM 是在 CPAM 的基础上把少量疏水基团引入其亲水性大分子链上,使得其分子链上同时含有阳离子基团和疏水基团,因而 HACPAM 具有较强的吸附架桥和电中和性能,对疏水性有机物含量较高的污水将有较好的处理效果,满足了污泥脱水的需要^[8-9]。采用紫外光聚合成法,可以大大缩短反应时间,同时具有可在较低温度下进行,设备简单,使用方便,效率高等优点^[10-11],在阳离子聚丙烯酰胺聚合反应中应用前景广泛^[12]。AM、DAC 以及 BA 三元紫外光聚合鲜有报导。

研究是在紫外光的照射下以丙烯酰胺、丙烯酰胺氧乙基三甲基氯化铵和丙烯酸丁酯为单体,采用胶束聚合法制备出 HACPAM,通过单因素优化得出了最优的制备条件,并采用红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)和差热-热重分析(DTA-TGA)对聚合物结构进行表征。

1 实验部分

1.1 实验材料和实验仪器

丙烯酰胺(AM:工业级);丙烯酸丁酯(BA:化学纯);丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC:质量分数 80%,工业级);有机引发剂(分析纯);十六烷基三甲基溴化铵(CTAB:化学纯);氮气(纯度 99.9%)。

DZF-6021 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);550Series II 型红外光谱仪(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司);VEGA II LMU 扫描电子显微镜(北捷克 TES-CAN 公司);DTG-60H 差热/热重分析仪(日本岛津公司);自制紫外灯反应装置,高压汞灯主波长为 365 nm,功率为 500 W。

1.2 HACPAM 的合成方法

称量一定量的 AM、DAC、BA 于玻璃广口瓶中,加入一定量的蒸馏水,使单体总质量分数为 30%,然后用玻璃棒搅拌至溶解完全后,通入氮气驱氧 20 min 后加入引发剂,再继续通入氮气一定时间后密封,并置于紫外光下照射,连续光照 100 min 后获得白色胶体聚合物 HACPAM。将胶体剪碎后进行提纯干燥,再碾磨制成粉状聚合物 HACPAM。

1.3 HACPAM 分子量的测定

按照 GB/T 12005.1-89 测定方法,在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液的条件下,采用乌氏粘度计于 $(30 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 恒温水浴中测定其特性粘度,再按 GB/T 12005.10-92 计算其分子量。

1.4 聚合物结构表征

采用 KBr 压片法,用光谱仪对聚合物结构进行红外光谱分析(FTIR)。将制备好的聚合物粉末进行喷金预处理,然后采用扫描电镜(SEM)观察其表面形态结构,对 HACPAM 进行表面形态分析。用差热/热重分析仪在氩气气氛下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 35°C 升至 600°C ,进行差热/热重分析。

2 实验结果与讨论

2.1 HACPAM 制备条件的优化

2.1.1 单体浓度对 HACPAM 分子量的影响 固定其他因素,考察单体浓度对聚合物分子量的影响,结果见图 1。从图 1 可知,当单体浓度在 10% 到 30% 之间时,聚合物分子量随着单体浓度的不断增加而增大,当增加到 30% 时达到峰值,然后逐渐减

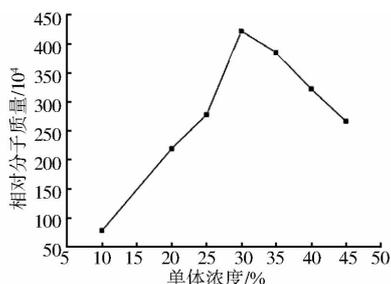


图 1 单体浓度对 HACPAM 分子量的影响

小。这是由于过低的单体浓度减小了单体之间接触和碰撞的几率,使得分子链增长缓慢,聚合不完全,聚合物的分子量较低;随着单体浓度的增加,单体之间相互接触和碰撞的几率变大,分子链的增长迅速,聚合物的分子量增大;当单体浓度过高时,单体之间碰撞的几率剧增,聚合反应产生大量热量且不易散发,导致链转移形成暴聚或者交联,聚合物的分子量急剧下降。综合考虑,最终将实验单体浓度控制在 30% 左右。

2.1.2 单体比对 HACPAM 分子量的影响 AM 与 DAC 单体配比(质量比)对聚合物分子量的影响见表 1。从表 1 可知,聚合物的分子量先增大,当单体配比在 70:30 时达到峰值,然后逐渐减小。这可能是由于当单体配比较高时,活性更高的 AM 的含量相对较高,聚合反应速率增长过快,聚合反应产生的热量没能散出,链终止的速率加快,聚合物的分子量相对较低;当单体配比较低时,由于高含量阳离子单体 DAC 会产生较强的电荷排斥和空间效应作用,因而降低了单体的反应活性和扩散速率,导致单体聚合不完全,聚合物的分子量较低。考虑聚合物分子量和原料成本,最终确定实验单体配比为 70:30。

表 1 AM/DAC(质量比)对 HACPAM 分子量的影响

序号	AM/DAC(质量比)	相对分子质量/10 ⁶
1	100:0	2.77
2	90:10	3.74
3	80:20	4.40
4	70:30	5.34
5	60:40	4.56
6	50:50	3.69
7	40:60	2.72
8	30:70	2.34
9	20:80	2.25
10	10:90	1.86

2.1.3 疏水单体 BA 含量对 HACPAM 分子量的影响 图 2 是疏水单体 BA 含量和聚合物分子量的

关系曲线。实验结果表明,随着疏水单体 BA 含量的增加,聚合物分子量先快速增大,当疏水单体 BA 质量分数在 2% 时达到峰值,然后逐渐变小。这是因为在表面活性剂含量固定的条件下,随着疏水单体含量增加,聚合物大分子链上疏水单元的平均序列长度增加^[13],聚合物的疏水缔合作用增强,分子量增加;但是过高的疏水基团含量容易减弱聚合物的水溶性,导致聚合物分子量降低。因此,最终确定实验疏水单体 BA 质量百分数为 2%。

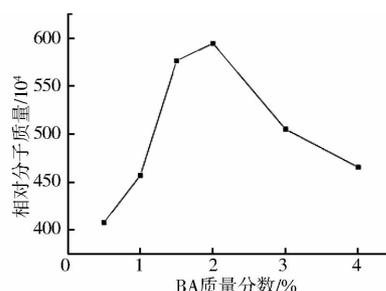


图 2 疏水单体 BA 含量对 HACPAM 分子量的影响

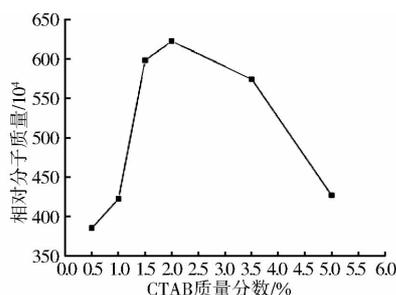


图 3 CTAB 用量对 HACPAM 分子量的影响

2.1.4 表面活性剂 CTAB 用量对 HACPAM 分子量的影响 图 3 是 CTAB 用量和聚合物分子量的关系曲线。从图 3 可知,当 CTAB 用量在 0.5% 到 2% 之间时,聚合物分子量随着 CTAB 用量的不断增加而增大,当增大到 2% 时达到峰值,然后逐渐减小。在胶束聚合中,随着表面活性剂加入使得在反应体系中形成分散的胶束,疏水单体 BA 溶解于胶束,使得 BA 能够分散在反应体系中,更好的参与聚合反应,最终得到越来越多的无规微嵌段聚合物,分子量增加;随着表面活性剂用量的不断加大,在胶束内部会出现数目越来越多增溶的疏水单体,最终的无规则微嵌段聚合物中微嵌段长度增加,因此在溶液中聚合物容易形成以分子内缔合为主的结构形式,导致聚合物线团收缩,从而分子量也随之降低。因此,从聚合物分子量和溶解时间考虑,最终确定实验 CTAB 用量为 2%。

2.1.5 引发剂浓度对 HACPAM 分子量的影响

固定其他因素,考察引发剂浓度对聚合物分子量的影响,结果见图4。从图4可知,当引发剂浓度在1%到3%之间时,聚合物分子量随着引发剂浓度的不断增加而增大,当增大到3%时达到峰值,然后逐渐减小。这是因为当引发剂浓度较低时,引发剂无法分解产生的足量的自由基,活性中心较少,导致聚合物分子量不高;随着引发剂浓度的增加,引发剂分解产生的自由基速率加快,同时链增长加快,聚合物分子量增加;然而当引发剂浓度过高时,引发剂会分解产生过多的自由基,引发速率快速增加,导致升温速率过大,反应热不能及时散开,分子链断裂加快,最终导致聚合物分子量降低^[14]。综合考虑,最终确定实验引发剂的最佳用量为3%。

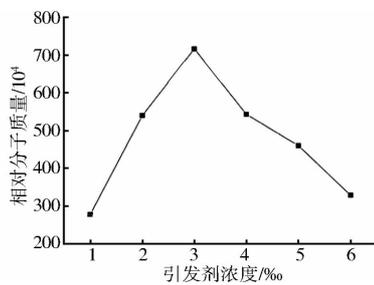


图4 引发剂浓度对HACPAM分子量的影响

2.1.6 光照反应时间对HACPAM分子量的影响

图5是光照反应时间和聚合物分子量的关系曲线。实验结果表明,随着光照时间从40 min增加到100 min,聚合物的分子量快速增加,在此聚合反应中,紫外光的照射使得反应所需的活化能降低,反应物的分子键断裂加快,聚合物的分子量快速升高。在光照时间达到100 min时聚合物的分子量达到最高值后缓慢下降,这是因为紫外光穿透聚合物能力逐渐减小,反应过程中原料的消耗、歧化反应、链转移等因素使得反应后期阶段分子量缓慢降低,且反应时间过长会导致发生交联反应使得产物的溶解时间增加。因此,最终确定实验反应时间为100 min。

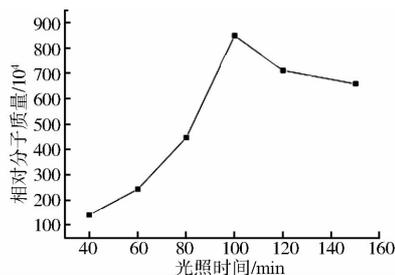


图5 光照时间对HACPAM分子量的影响

2.2 聚合物的红外表征

实验对聚合物进行了红外光谱扫描。从光谱图6

可知,在 $3\,511.12\text{ cm}^{-1}$ 处,出现 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动峰;在 $2\,935.52\text{ cm}^{-1}$ 处,出现 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的伸缩吸收峰;在 $1\,659.23\text{ cm}^{-1}$ 处,出现 $-\text{CONH}_2$ 特征吸收峰和BA与AM中共同含有的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰;在 $1\,394.41\text{ cm}^{-1}$ 处,出现 $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 亚甲基的弯曲振动峰;在 $1\,166.90\text{ cm}^{-1}$ 处,出现酯类中的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰;在 977.76 cm^{-1} 处,出现季铵基的吸收峰。由上述红外光谱的分析表明聚合物确实是AM、DAC和BA的三元共聚物HACPAM。

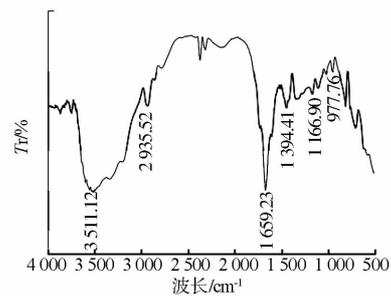


图6 聚合物的红外光谱图

2.3 扫描电镜分析(SEM)

图7为聚合物分别放大500X、1 000X和5 000X后电镜下扫描的图片。从图中可以看到,在放大500X时,聚合物的表面分布着大量凸起结构,且表面不平整;在放大1 000X时,可以看出聚合物表层分布大量片层结构;在放大5 000X时,可以看出聚合物含有大量凹凸不平结构,比表面积较大,这种结构使得聚丙烯酰胺的吸附、架桥能力增强。所以,聚合物能够有效去除污水中的胶体颗粒、有机污染物等,有着较好的絮凝效果。

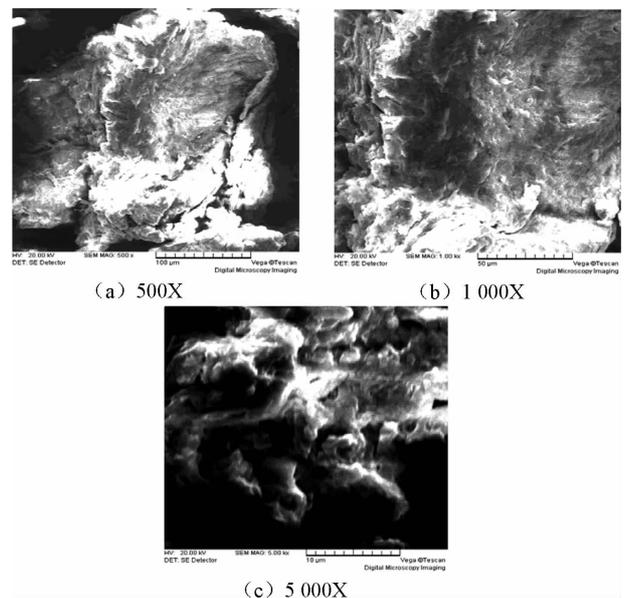


图7 聚合物的电镜扫描图

2.4 差热-热重分析(DTA-TGA)

对 HACPAM 进行差热-热重分析, 分别得到 TGA-DSC 曲线, 分析结果如图 8。由图 8 可知, 在 TGA 曲线中, 随着温度的升高, 聚合物出现 3 次比较明显的失重。在 30~190 °C 间, 聚合物出现第 1 次失重率相对较低的失重, 失重率为 9.61%, 这是因为实验之前磨成粉末的聚合物吸收了空气中的水分, 温度升高时, 吸收的水分挥发, 从而产生了失重。在 260~320 °C 间, 聚合物出现了第 2 次失重率较高的失重, 失重率约为 28.84%, 这可能是因为酰亚胺反应以及甲基从季铵基上的脱去, 同时脱去氯化氢^[15]; 在 350~450 °C 时, 聚合物出现第 3 次失重率较明显失重, 失重率达到 45.28%, 这是因为主链开始发生断裂和分解。由此可以看出, 自制的疏水缔合阳离子聚丙烯酰胺在常温下具有良好的稳定性。

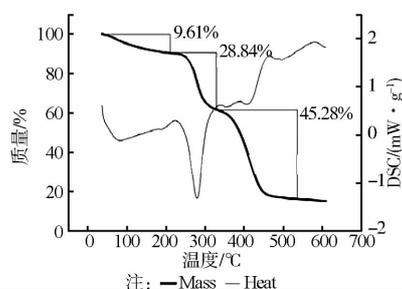


图 8 聚合物的差热/热重分析图

3 结 论

HACPAM 的分子量受单体浓度、AM/DAC 单体质量比、疏水单体 BA 含量、CTAB 含量、引发剂浓度、紫外光照时间等因素的影响较大, 通过实验优化条件得到 HACPAM 最佳制备条件为: 单体浓度 30%、AM/DAC 单体质量比为 70:30、BA 质量分数为 2%、CTAB 质量分数为 2%、引发剂浓度为 3%、光照时间为 100 min。在此条件下能够制得分子量为 849 万的 HACPAM。采用红外光谱(FTIR)扫描聚合物证明合成了聚合物 HACPAM, 采用扫描电镜(SEM)扫描显示了聚合物表面具有大量的凹凸结构, 可以加强聚丙烯酰胺的吸附、架桥能力, 采用差热/热重(DSC-TGA)对聚合物性能进行了分析, 证实聚合物热稳定性良好。

参考文献:

- [1] 郑立庆, 崔红帅, 黄瑞娟, 等. 新型改性聚丙烯酰胺的合成及对污泥调理效果的研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(5): 1166-1170.
Zheng L Q, Cui H S, Huang R J, et al. Synthesis of novel

modified polyacrylamide and its effect on dewatering performance of sludge [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(5): 1166-1170.

- [2] 唐鸣放, 王白雪, 郑怀礼. 城市污泥处理与绿化利用[J]. 土木工程与环境工程, 2009, 31(4): 103-106.
Tang M F, Wang B X, Zheng H L. Sludge treatment and application in greening [J]. Journal of Civil, Architecturd & Environmental Engineering, 2009, 31(4): 103-106.
- [3] 郑怀礼, 李凌春, 蔚阳, 等. 阳离子聚丙烯酰胺污泥脱水絮凝剂的制备[J]. 化工进展, 2008, 27(4): 564-568.
Zheng H L, Li L C, Yu Y, et al. Synthesis of cationic polyacrylamide flocculant for sludge dewatering [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(4): 564-568.
- [4] 周翠红, 常俊英, 陈家庆, 等. 微波对污水污泥脱水特性及形态影响[J]. 土木工程与环境工程, 2013, 35(1): 135-139.
Zhou C H, Chang J Y, Chen J Q, et al. Impacts of microwave on dewater ability and morphological feature of sewage sludge [J]. Journal of Civil, Architecturd & Environmental Engineering, 2013, 35(1): 135-139.
- [5] 周侃, 姜宏伟. 水溶性星型聚丙烯酰胺的合成和表征[J]. 化工学报, 2006, 64(4): 353-356.
Zhou K, Jiang H W. Synthesis and characterization of water soluble star polyacrylamide [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 64(4): 353-356.
- [6] 石敏, 孙春宝, 李明颖, 等. 高浊度钼矿浮选废水的混凝沉淀[J]. 环境工程学报, 2013, 7(1): 247-252.
Shi M, Sun C B, Li M Y, et al. Coagulation of high turbidity flotation wastewater of molybdenum ore [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(1): 247-252.
- [7] 郑怀礼, 尤艳飞, 邓晓莉, 等. 高分子量高纯度阳离子聚丙烯酰胺的合成[J]. 环境工程学报, 2012, 6(4): 1075-1080.
Zheng H L, You Y F, Deng X L, et al. Synthesis of a cationic polyacrylamide with high molecular weight and high purity [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(4): 1075-1080.
- [8] Shang H Z, Liu J P, Zheng Y B, et al. Synthesis, characterization, and flocculation properties of poly(acrylamide-methacry loxyethyl trimethoxy silane) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(3): 1594-1599.

(下转 114 页)