

有机高分子絮凝剂的制备及性能

余响林,张碧玉,吴杰辉,胡甜甜,秦 天

武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074

摘 要:为解决常用絮凝剂存在低效高耗、二次污染等问题,提出使用有机高分子絮凝剂处理含油废水.通过有机单体丙烯酰胺、丙烯酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的水溶液聚合和反相乳液聚合,经红外光谱的结构验证和对含油废水的实际处理,确定了用反相乳液聚合法合成的絮凝剂具有较好的絮凝效果.考察了 pH 值、絮凝剂的投加量、水温等因素对絮凝效果的影响.结果表明,在常温下絮凝剂投加量为 230 mg/L, pH 值为 6 时可以取得最佳的絮凝效果,其对废水中油类的去除率可达 90.1%.

关键词:有机絮凝剂;含油废水;水溶液聚合;反相乳液聚合

中图分类号:O 631.5

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.06.002

0 引 言

由于开采低渗透油田,难以有效改善回注水质,向环境中排放的污染物液逐渐增多,絮凝剂^[1-2]作为一种重要的水处理药剂,研究开发高效低耗、安全无害的有机絮凝剂已成为国内外絮凝剂研究领域的热点.用于油田中处理含油废水的絮凝剂有:无机絮凝剂、有机絮凝剂和复合絮凝剂这三种类型.其中无机絮凝剂和复合絮凝剂被证实存在用量大,对微细颗粒絮凝效果差等缺点.有机絮凝剂一般分子量较大,大分子链上又分布有阳离子、阴离子或非离子基团分布在大分子链上,它们可通过电中和、吸附架桥作用,提高其絮凝效果,使絮凝剂在油田水处理中具有用量低、沉降快、絮凝效果好的特点^[3-4].

为了得到高性能的有机高分子絮凝剂,本实验采用了水溶液聚合和反相聚合两种聚合方法^[5-7],并比较了这两种聚合方法合成的高分子絮凝剂的絮凝性能,此外还探讨了在反相聚合的方法下,以丙烯酰胺、丙烯酸为单体和以丙烯酰胺、丙烯酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为单体合成的不同絮凝剂的性能,并对其应用条件做了一些研究,包括确定絮凝效果较好的高分子絮凝剂的合成方法及合成条件;对其絮凝机理进行分析,探究不同因素对絮凝效果的影响;对合成得

到的絮凝剂进行相应的表征^[8],测试其在油田中对含油废水的实际处理效果,从而为在实际处理油田水絮凝剂的应用中提供了理论指导.

1 实验部分

1.1 实验药品

丙烯酸(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),丙烯酰胺(分析纯,国药集团),2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(分析纯,上海晶纯试剂),2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS,分析纯,国药集团),过硫酸钾(分析纯,国药集团),沸石分子筛(分析纯,上海沸石分子筛),对苯二酚(分析纯,天津市凯通化学试剂),氯化钠(分析纯,天津博迪化工),氢氧化钠(分析纯,天津博迪化工),无水乙醇(分析纯,天津博迪化工),Span80(分析纯,天津市广成化工有限公司).

1.2 实验方法

1.2.1 水溶液聚合 用 9 mol/L NaOH 中和后的丙烯酸溶液置于反应装置内,加入一定量的丙烯酰胺单体和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),待其在 30 °C 下完全溶解后,分别加入一定量的交联剂,引发剂,分散剂,然后加热到 70 °C 反应 4 h,整个过程 N₂ 保护,完成后降至室温,用丙酮洗涤产品数次,50 °C 下真空干燥 24 h.

1.2.2 反相乳液聚合 a. 反相乳液聚合合成 P(AA-AM) 在冰水浴下,将称量好的丙烯酸用

收稿日期:2014-04-16

基金项目:国家自然科学基金(51203127);湖北省教育厅优秀中青年项目(20121509);武汉市科技局青年科技晨光计划项目(201050231049);绿色化工过程省部共建教育部重点实验室开放基金项目(GCP201003);武汉工程大学科学研究基金(10092012)

作者简介:余响林(1980-),女,湖北武汉人,副教授,博士.研究方向:功能高分子材料.

9 mol/L NaOH 中和, 配成部分中和丙烯酸溶液, 冷却至室温. 将少量 span80 充分溶解在 100 g 环己烷溶液中, 加入丙烯酰胺, 待其完全溶解, 加入 250 mL 的三口烧瓶里, 开动搅拌, 升温至 30 °C, 持续通氮半小时. 向中和后的丙烯酸溶液中加入一定量的交联剂和引发剂, 充分搅拌使其溶解, 然后以 2 滴/秒的速度将配好的丙烯酸溶液滴加入三口烧瓶里. 升温至 70 °C, 反应 3~4 h, 待观察不到有明显的升温现象后, 停止反应.

b. 反相乳液聚合合成 P(AA-AM-AMPS) 在冰水浴下, 将称量好的丙烯酸用 9 mol/L NaOH 中和, 配成部分中和丙烯酸溶液, 冷却至室温. 将少量 span80 充分溶解在 100 g 环己烷溶液中, 加入丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS), 待其完全溶解, 加入 250 mL 的三口烧瓶里, 开动搅拌, 升温至 45 °C, 持续通氮半小时. 向中和后的丙烯酸溶液中加入一定量的交联剂和引发剂, 充分搅拌使其溶解, 然后以 2 滴/秒的速度将配好的丙烯酸溶液滴加入三口烧瓶里. 升温至 70 °C, 反应 3~4 h, 待观察不到温度计有明显的升温现象后, 停止反应.

1.2.3 模拟油的配置 将 1 g 原油、1 000 mL 的水以及少量膨润土和乳化剂加入到高速搅拌器中, 高速搅拌 15 min, 静置 24 h 除去上层浮油和沉淀在下层的固体颗粒, 得含量油为 350 mg/L, 且无明显分层现象的含油废水.

2 结果与讨论

2.1 有机高分子絮凝剂的絮凝机理

以丙烯酰胺为主的非离子有机高分子絮凝剂, 其作用原理是通过分子链中所含的活性部位与悬浮物颗粒产生化学吸附架桥作用, 形成胶粒-絮凝剂-胶粒结构的絮状物, 从而增大絮体的尺寸, 利于污染物快速沉降而除去.

2.2 含油废水中油的去除率的测定

废水水样中油的质量浓度的计算公式如下:

$$C = m \times 1\,000 / V$$

上式中, m 为从标准曲线中查出相应油的量, 单位为 mg; V 为水样体积, 单位为 mL; C 为废水水样中油的质量浓度, 单位为 mg/L. 此测试方法只针对低浓度含油废水, 高浓度含油废水需按倍数稀释到低浓度含油废水进行测量.

去除率的计算公式如下:

$$\text{去除率} = (1 - C/C_0) \times 100\%$$

上式中, C_0 和 C 分别为处理前、后废水水样

的质量浓度, 单位为 mg/L.

2.3 絮凝剂粒径分析

把所合成的絮凝剂进行干燥、研磨后, 得白色粉末, 置于 BX-41 光学显微镜下, 测定合成产物的大致粒径.

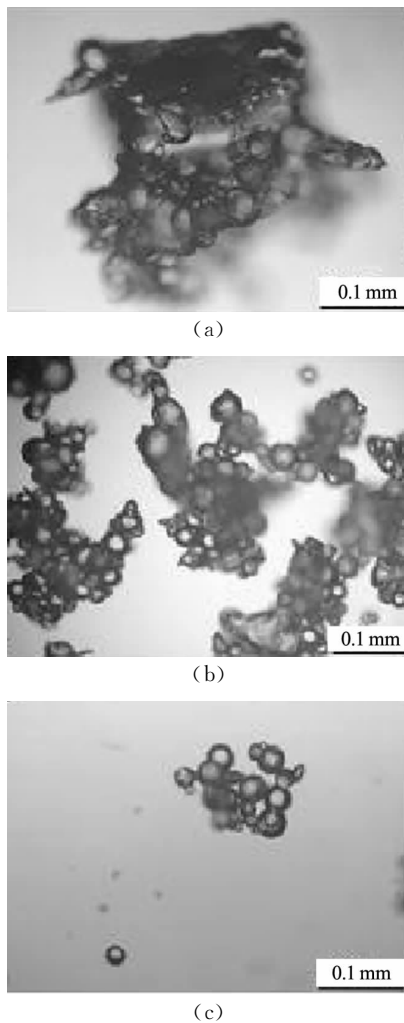


图 1 三种合成产物的光学显微镜照片

Fig. 1 Optical microscope of three synthetic products

其中, 图 1(a) 为水溶液聚合合成的絮凝剂产物, 其平均粒径估测值为 0.069 mm, 图 1(b) 为反相乳液聚合法合成的 P(AA-AM-AMPS) 絮凝剂, 其平均粒径估测值为 0.048 mm, 图 1(c) 为反相乳液聚合法合成的 P(AA-AM) 絮凝剂, 其平均粒径估测值为 0.056 mm. 经分析可知, 当采用水溶液聚合法时, 尽管添加了分散剂, 但合成产物仍有比较严重的成团现象; 采用反相乳液法合成时, 产物的粒径分布比较均匀, 加入了 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 后, 反应产物的平均球径有增大的现象.

2.4 红外光谱分析

把所合成的絮凝剂进行干燥、研磨后, 得白色粉末, 对其进行傅里叶红外光谱 (IR) 测试, 表征其结构.

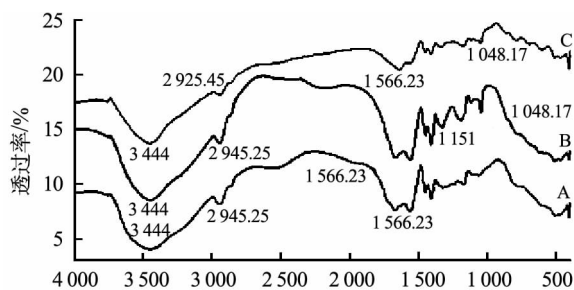


图2 三种絮凝剂的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of three kinds of flocculants

注:A-反相乳液聚合法合成的P(AA-AM-AMPS)絮凝剂;B-反相乳液聚合法合成的P(AA-AM)絮凝剂;C-水溶液聚合法合成的P(AA-AM-AMPS)絮凝剂

图2中,3444 cm^{-1} 左右为丙烯酰胺(AM)链节中酰胺基的氢键以及NH—伸缩振动吸收峰;2945.25 cm^{-1} 左右为CH₃的伸缩振动吸收峰;1566.23 cm^{-1} 左右为—CONH₂中C=O键的伸缩振动;1151 cm^{-1} 左右为—COO—的伸缩振动吸收峰;相对AM/AA(B)曲线,AA/AM/AMPS(A、C)曲线清晰可见曲线在1048.17 cm^{-1} 左右为—HSO₃—中S=O的伸缩振动吸收峰;说明A、C曲线所代表的絮凝剂由丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)共聚聚合而成,B曲线所代表的絮凝剂由丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)共聚聚合而成。

2.5 合成方法对絮凝效果的影响

由图3可知,反相乳液聚合法合成的絮凝剂性能优于采用水溶液聚合法所合成的絮凝剂,在同样反相乳液聚合的条件下,以丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)为单体的絮凝剂性能优于以丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)为单体的絮凝剂^[9-10]。

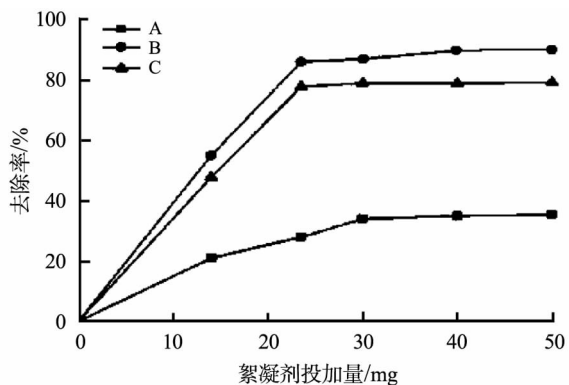


图3 不同结构絮凝剂除油效果

Fig. 3 Removal rate of oil for different structure flocculants

注:A-以AA、AM、AMPS为单体采用水溶液聚合法合成的絮凝剂除油效果曲线;B-以AA、AM、AMPS为单体采用反相乳液聚合法合成絮凝剂除油效果曲线;C-以AA、AM为单体采用反相乳液聚合法合成絮凝剂除油效果曲线

2.6 pH值对絮凝效果的影响

胶体表面 ξ 电位,絮凝剂的性质及用途都会受pH值的影响.在油田废水中,油珠和絮体表面均带负电荷,当pH值发生变化后, H^+ 会被吸附在油珠与絮体表面,中和部分负电荷,使 ξ 电位降低,将油珠和絮体聚集并变大,从而使油珠被絮体包裹下降,将油水进行分离,增强其除油能力.在不同的pH值下进行絮凝反应,探究不同的pH值的絮凝效果.由上述已得实验结果,选用絮凝性能最优的反相乳液聚合法合成三元絮凝剂。

从图4知,pH值对絮凝作用的影响非常大,并有一最佳絮凝的pH值范围,即pH为4~8,pH为6左右时,除油效果最好,而当pH<4或pH>8时,絮凝作用大大减弱,除油效果明显下降.从图4中可知,该絮凝剂在微酸性废水条件下的除油效果较好。

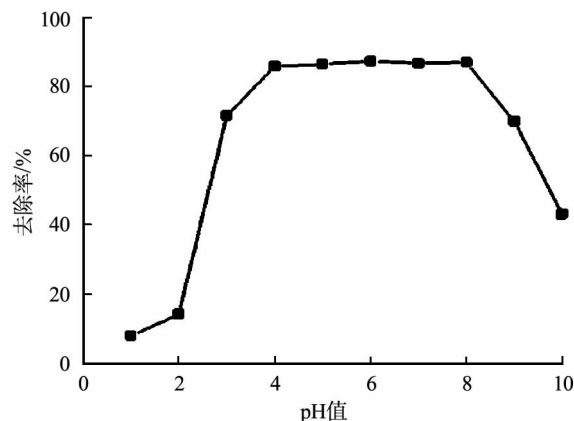


图4 废水pH值对絮凝剂絮凝效果的影响

Fig. 4 Effect of different pH of oily wastewater on the flocculation

2.7 絮凝剂的投加剂量对絮凝效果的影响

取一系列配置好的含油废水100 mL(含油量350 mg/L),在常温下,调节含油废水的pH值至7,分别加入不同剂量的絮凝剂,考察絮凝剂不同投加剂量下的絮凝效果。

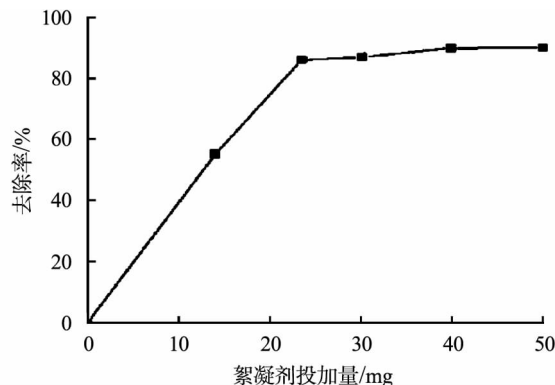


图5 絮凝剂投加量对絮凝效果的影响

Fig. 5 Effect of different dosage of flocculant on flocculation

由图 5 可知,随着絮凝剂投加的不断增加,含油废水中的油含量不断降低,即去除率不断升高.当絮凝剂的投加量小于 230 mg/L 时,随絮凝剂的投加量的增加,废水中所含油的去除率显著上升,当絮凝剂的投加量大于 230 mg/L 时,随絮凝剂投加量继续增加,废水中含油量继续下降,但变化不大.当絮凝剂用量达到 500 mg/L 时,废水中所含油的去除率高达 90.1%.

由图 5,经分析可知,当絮凝剂用量过小,由于难以形成足够絮体量,会使其网捕卷扫能力降低,从而导致絮凝效果不好,当絮凝剂的用量超过了 230 mg/L 时絮凝剂的去除效率不再显著增加,可能是因为胶体的表面电位饱和,而部分的发生再稳的现象.

2.8 水温对絮凝效果的影响

絮凝剂在对废水进行处理时,在适宜的温度范围内,絮凝剂的效果比较明显,否则其絮凝效果会有不同程度的减弱^[11-12].

为了探讨废水温度对所合成絮凝剂絮凝作用的影响,取系列废水 100 mL(含油量 350.0 mg/L),调节 pH 为 6 左右,分别加入絮凝剂 30 mg,使絮凝反应在不同的温度下进行,考察温度对絮凝效果的影响.

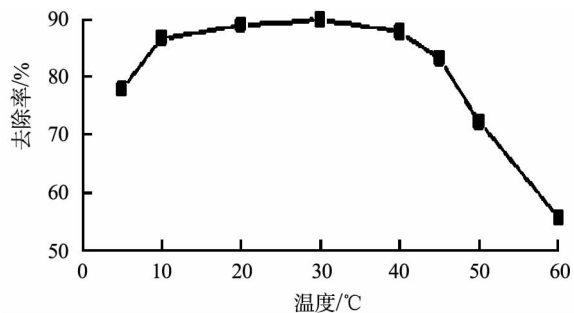


图 6 水温对絮凝效果的影响

Fig. 6 Effect of the water temperature on flocculation

从图 6 知,废水水温对絮凝剂絮凝效果有较大的影响.当废水水温介于 10~40 °C 之间时,絮凝剂的絮凝效果较好.当水温低于 5 °C 时,相较之下,油类的去除率显著降低,是因为在温度较低时,胶粒的布朗运动的剧烈程度较低,从而降低了絮凝剂分子的吸附架桥作用.当温度超过 45 °C 时,絮凝剂对水中油类的去除率降低尤为显著,根据絮凝剂絮凝的动力学分析可知,当温度较高时,胶粒可能从已经吸附架桥的聚合物表面脱开,重新回复稳定状态,导致絮凝剂的絮凝效果降低.

3 结 语

本课题通过对含油废水的实际处理实验,确

定了反相乳液聚合的方法为最佳的絮凝剂合成方法.对合成单体 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS)对絮凝剂絮凝效果的影响,及含油废水最佳絮凝条件进行了研究,得到以下结论:

a. 单体 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 加入后合成的絮凝剂絮凝性能优于仅以丙烯酸 (AA)、丙烯酰胺 (AM) 为单体的絮凝剂.

b. 当絮凝剂的投加量为 230 mg/L,废水 pH 值为 6 左右,废水水温为 30 °C 时,可以取得最佳的絮凝效果,油的去除率高达 90.1%.

致 谢

感谢国家自然科学基金委员会,湖北省教育厅,武汉市科技局,绿色化工过程教育部重点实验室的资助.

参考文献:

- [1] 张亚文,胡东升,彭炳乾. 水处理絮凝剂研究进展[J]. 石化技术与应用,2009,27(5):470-477.
ZHANG Y W, HU D S, PENG B Q. Progress in research of flocculantes for wastewater treatment[J]. Petrochemical Technology & Application, 2009, 27(5):470-477. (in Chinese)
- [2] 壮亚峰,曹桂萍,张潇潇. 氢氧化镁-壳聚糖复合絮凝剂对印染废水的脱色研究[J]. 环境科学与管理, 2008,33(1):70-73.
ZHUANG Y F, CAO G P, ZHANG X X. Study on the decolorization of dyeing wastewater using magnesium hydroxide-chitosan complex flocculant[J]. Environmental Science and Management, 2008,33(1):70-73. (in Chinese)
- [3] 黎载波,王国庆,邹龙生. 有机高分子絮凝剂在印染废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2003, 23(4): 14-17.
LI Z B, WANG G Q, ZOU L S. Progress of organic polymer flocculant applied to dyeing waste water treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2003, 23(4):14-17. (in Chinses)
- [4] 周东美,郝秀珍,薛艳,等. 污染土壤的修复技术研究进展[J]. 生态环境, 2004,13(2):234-242.
ZHOU D M, HAO X Z, XUE Y, et al. Advances in remediation technologies of contaminated soils[J]. Ecology and Environment, 2004, 13(2): 234-242. (in Chinses)
- [5] 马红霞,李耀仓,肖铮. 环保型复合絮凝剂的制备与应用[J]. 安徽农业科学, 2012,40(24):12151-12153.
MA H X, LI Y C, XIAO Z. The preparation and ap-

- plication of environment-friendly compound flocculant[J]. Journal of Anhui Agri Sci, 2012, 40(24): 12151-12153. (in Chinese)
- [6] 杨晓霞,华涛,周启星,等. 水处理复合絮凝剂的研究及应用进展[J]. 水处理技术, 2007, 33(12): 11-18.
YANG X X, HUA T, ZHOU Q X, et al. Progress in researches and application in synthetical flocculants for waste water treatment[J]. Technology of Water Treatment, 2007, 33(12): 11-18. (in Chinese)
- [7] 关晓辉,刘海宁,马致义,等. 新型高效絮凝剂生物聚合硫酸铁的制备及性能研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 5(1): 69-71.
GUAN X H, LIU H N, MA Z Y, et al. Preparation of biological polyferric sulfate as a new high efficiency flocculant and its properties[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2005, 5(1): 69-71. (in Chinese)
- [8] 夏德强,王萍,付君善,等. 新型环保絮凝剂 APAC 的制备及性能表征[J]. 中国给水排水, 2008, 24(15): 82-85.
XIA D Q, WANG P, FU J S, et al. Preparation and characterization of a novel environment-friendly flocculant APAC[J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(15): 82-85. (in Chinese)
- [9] 杨爱丽,蒋文举. 淀粉接枝丙烯酸酰胺共聚物与聚氯化铝复合絮凝剂的合成[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(7): 52-55.
YANG A L, JIANG W J. Synthesis of the composite flocculant of starch-graft-acrylamide with polyaluminum chloride[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(7): 52-55. (in Chinese)
- [10] 夏德强,王萍,付君善,等. 凹凸棒-聚氯化铝复合絮凝剂的制备及应用[J]. 石化技术与应用, 2009, 27(1): 20-23.
XIA D Q, WANG P, FU J S, et al. Preparation and application of composite flocculent of attapulgite-poly(aluminum chloride)[J]. Petrochemical Technology & Application, 2009, 27(1): 20-23. (in Chinese)
- [11] CHEN J P, ZHANG L Y, WANG W H, et al. Screening of flocculant-producing microorganisms and flocculating activity[J]. Journal of Environmental Sciences, 2004, 16(6): 894-897.
- [12] RANI P, SEN G, MISHRA S, et al. Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted gum ghatti and its application as flocculant[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(1): 275-281.

Preparation and properties of organic polymer flocculant

YU Xiang-lin, ZHANG Bi-yu, WU Jie-hui, HU Tian-tian, QIN Tian

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To solve the problems existed in the common flocculant during oily wastewater treatment, such as low efficient, high cost and secondary pollution, a kind of organic polymer flocculant was adopted to deal with the oily wastewater. The flocculant were prepared by acrylamide, acrylic acid, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid through aqueous solution polymerization and inverse emulsion polymerization. The flocculant prepared by inverse emulsion polymerization has better flocculation effect according to the structure verification by infrared spectra and the actual treatment effect analysis of oily wastewater. The effects of pH, the amount of flocculant and the temperature of water on the flocculants efficiency were investigated. The results show that the best flocculating rate reaches to 90.1% under room temperature when the flocculant dosage is 230 mg/L and pH value is 6.

Key words: organic flocculant; oily wastewater; aqueous solution polymerization; inverse emulsion polymerization

本文编辑:张 瑞