

阳离子 PAM 的合成及絮凝性能研究

王 薇 屈撑国 王新强 张宁生

(西安石油大学)

摘 要 文章叙述了通过利用曼尼兹反应条件的控制,对聚丙烯酰胺进行了阳离子改性,合成胺甲基聚丙烯酰胺。探讨了原料配比、甲醛用量、反应时间、反应温度和二甲胺滴加时间等对胺化率的影响,并对其絮凝性能进行了考察。

关键词 胺甲基聚丙烯酰胺 合成 絮凝

0 引 言

聚丙烯酰胺(PAM)及其衍生物是一类新型的高分子产品,广泛应用于石油、化工、水处理等工业领域^[1]。由于污水中的胶体粒子多带负电荷^[2],因此,阳离子型聚丙烯酰胺在污水处理中的应用越来越受到关注。本文利用曼尼兹反应并通过反应条件的控制,合成胺甲基聚丙烯酰胺,并对其絮凝性能进行了考察。

1 实 验

1.1 实验仪器和试剂

主要仪器有:98-1-C 数字控温电热套 WGZ-200 浊度仪,RS-232 精密电子天平,79-1 磁力搅拌器。

二甲胺、甲醛、盐酸、碳酸钠试剂为分析纯;聚丙烯酰胺(水解度 25%)、蒙脱土为工业品。

1.2 实验部分

1.2.1 胺甲基聚丙烯酰胺的合成

在装有温度计、电动搅拌器和回流冷凝器的四口烧瓶中加入 3% 聚丙烯酰胺溶液,在一定温度下加入一定量的甲醛溶液,进行曼尼兹反应 1h 后加入 33% 的二甲胺溶液,搅拌下反应 2~3h 即得胺甲基聚丙烯酰胺。

1.2.2 胺化率的测定

用酸碱滴定法测其胺化率。反应中二甲胺的反应程度用胺化率(ν)表示^[3],依下式进行计算:

$$\nu = \frac{n_1 - n_2}{n} \times 100\%$$

其中, n_1 一加入二甲胺溶液的物质的量(mol)

n_2 一未反应的二甲胺溶液的物质的量(mol)

n 一加入的聚丙烯酰胺的物质的量(mol)

1.2.3 浊度去除率的测定

絮凝效果依《絮凝剂评定方法》(SY/T5796—1993)进行。取加入胺甲基聚丙烯酰胺后的上清液,用浊度仪测定其浊度,按下式计算浊度去除率:

$$\text{去浊率}(\%) = (\text{浊度}_{\text{原污水}} - \text{浊度}_{\text{絮凝后}}) / \text{浊度}_{\text{原污水}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 胺甲基化反应

2.1.1 二甲胺用量对胺化率的影响

在 PAM:HCHO=1:1.10,反应温度为 55℃,反应时间 2.5 h、二甲胺滴加时间 40 min 时,改变二甲胺

表 1 胺化率与二甲胺用量的关系

序号	原料配比 (PAM:HCHO:HN(CH ₃) ₂) (mol)	胺化率(%)
1	1.0:1.1:1.5	58.19
2	1.0:1.1:2.0	62.28
3	1.0:1.1:2.5	79.40
4	1.0:1.1:3.0	79.62

的用量,胺化率与二甲胺用量的关系如表 1 所示。

由表 1 可知:随着二甲胺用量增大,胺化率增大。当二甲胺用量增大到 2.5 mol 以上时,胺化率增加幅度减缓。因此,本实验 PAM:HN(CH₃)₂ 定为 1.0:2.5^[4]。

2.1.2 甲醛用量对胺化率的影响

在 PAM:HN(CH₃)₂=1:2.5,反应温度为 55℃,反应时间为 2.5 h、二甲胺滴加时间为 40 min 时,甲醛的用量与胺化率的关系如表 2 所示。由表 2 可以看出:

随甲醛用量的增加，胺化率增高。但当甲醛用量增大

表 2 胺化率与甲醛用量的关系

序 号	原料配比 (PAM:HCHO:HN(CH ₃) ₂) (mol)	反应温度 (℃)	反应时间 (h)	滴加时间 (min)	胺化率 (%)
1	1:1.06:2.5	55	2.5	40	62.09
2	1:1.08:2.5	55	2.5	40	69.86
3	1:1.10:2.5	55	2.5	40	79.40
4	1:1.20:2.5	55	2.5	40	80.03
5	1:1.40:2.5	55	2.5	40	82.61

表 3 胺化率与反应时间的关系

序 号	原料配比 (PAM:HCHO:HN(CH ₃) ₂) (mol)	反应温度 (℃)	反应时间 (h)	滴加时间 (min)	胺化率 (%)
1	1:1.10:2.5	55	1.5	40	62.50
2	1:1.10:2.5	55	2.0	40	68.74
3	1:1.10:2.5	55	2.5	40	79.30
4	1:1.10:2.5	55	3.0	40	72.67
5	1:1.10:2.5	55	3.5	40	65.25

表 4 胺化率与反应温度的关系

序号	原料配比 (PAM:HCHO:HN(CH ₃) ₂) (mol)	反应温度 (℃)	反应时间 (h)	滴加时间 (min)	胺化率 (%)
1	1:1.10:2.5	40	2.5	40	68.44
2	1:1.10:2.5	50	2.5	40	76.35
3	1:1.10:2.5	60	2.5	40	81.22
4	1:1.10:2.5	70	2.5	40	78.53
5	1:1.10:2.5	80	2.5	40	73.44

表 5 胺化率与二甲胺滴加时间的关系

序号	原料配比 (PAM:HCHO:HN(CH ₃) ₂) (mol)	反应温度 (℃)	反应时间 (h)	滴加时间 (min)	胺化率 (%)
1	1:1.10:2.5	60	2.5	20	63.73
2	1:1.10:2.5	60	2.5	30	65.32
3	1:1.10:2.5	60	2.5	40	70.56
4	1:1.10:2.5	60	2.5	50	78.84
5	1:1.10:2.5	60	2.5	60	75.38

表 6 胺化率与去浊率的关系

序 号	1	2	3	4	5	6
胺化率 (%)	61.16	68.83	76.49	78.26	79.40	83.20
原水浊度 (NTU)	102	102	102	102	102	102
处理后水浊度 (NTU)	50.4	48.6	38.3	32.8	40.4	42.1
去浊率 (%)	50.58	52.35	62.45	67.84	60.39	59.90

表 7 絮凝剂加量与去浊率的关系

序 号	1	2	3	4	5	6
絮凝剂用量 (mg/L)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
原水浊度 (NTU)	102	102	102	102	102	102
处理后水浊度 (NTU)	46.6	36.7	30.2	28.6	34.3	36.9
去浊率 (%)	54.31	65.05	73.31	76.45	74.70	73.10

到 1.10 mol 以上时,胺化率增加幅度减缓,这是因为甲醛用量增加会增加交联反应^[5],而且甲醛过量也会使产物中游离甲醛量增加,对使用后的水质造成污染。所以PAM:HCHO摩尔比为 1:1.10 时为最佳。

2.1.3 反应时间对胺化率的影响

在PAM:HCHO:HN(CH₃)₂=1:1.10:2.5,反应温度为 55℃,二甲胺滴加时间为 40 min 时,反应时间对胺化率影响的实验结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出:当反应至 2.5 h,胺化率已达 79.30%,超过 2.5 h 时,胺化率下降。这是因为长时间在较高温度下反应,加速了羟甲基团间交联反应和产品水解所致^[5]。因此反应的最佳时间为 2.5 h。

2.1.4 反应温度对胺化率的影响

在PAM:HCHO:HN(CH₃)₂=1:1.10:2.5,反应时间为 2.5 h,二甲胺滴加时间为 40 min 时,胺化率与反应温度的关系如表 4 所示。由表 4 可以看出:当反应温度为 40℃~60℃时,随着温度的升高,产物胺化率由 68.44%提高到 81.22%。温度超过 60℃时,胺化率降低。温度升高,反应速度加快,但温度过高交联等副反应将增多^[5],胺化率降低,因而温度控制在 60℃左右最适宜。

2.1.5 二甲胺滴加时间对胺化率的影响

在PAM:HCHO:HN(CH₃)₂=1:1.10:2.5,反应温度为 60℃,反应时间为 2.5 h 时,胺化率与二甲胺的滴加时间的关系如表 5 所示。由表 5 可以看出:胺化率由 20 min 时的 63.73%增加到 50 min 时的 78.84%。研究表明^[6],通常反应初期反应物的浓度高,反应速度快,随着反应进行,反应物浓度下降,若滴定加入,原料反应物浓度波动小,其胺化反应速度也有所提高,50 min 后胺化率趋于平缓,因此,该实验的最佳滴加时间取 50 min。

由胺化产物的红外光谱可知,3354.9⁻¹cm 为—NH₂的特征吸收峰,2950⁻¹cm 为—CH₂—的特征吸收峰,1664⁻¹cm 为—C=O 的特征吸收峰,1031.2⁻¹cm 为—(CH₂)N(CH₃)₂的特征吸收峰^[7]。这说明聚丙烯酰胺已进行了胺甲基改性。

2.2 胺化产物对絮凝效果的影响

当废水浊度为 102 NTU、改性聚合物加量为 0.5 mg/L 时,胺化率与去浊率的关系如表 6 所示。由表 6 可以看出:当胺化率由 61.16%增加到 78.26%时,随胺化率的增加,去浊率上升。这是因为胺化率较高的絮凝剂分子带电多,中和胶体表面电荷的能力强,絮凝效果好^[8],因此选用胺化率为 78.26%的胺甲基聚丙烯酰胺去浊率最高。

当胺化率为 78.84%时,改性聚合物加量与去浊率的关系见表 7 所示。由表 7 可以看出:随加量的增加,去浊率上升,由加量为 1.0 mg/L 时的 54.31%提高到 2.5 mg/L 时的 76.45%。这说明体系中若絮凝剂含量适当,悬浮粘土颗粒之间就会产生吸附架桥作用,形成絮体而沉降^[8]。

3 结 论

- ◆ 合成胺甲基聚丙烯酰胺的最优工艺参数为: PAM:HCHO:HN(CH₃)₂=1:1.10:2.5,反应时间为 2.5 h,反应温度为 60℃,二甲胺滴加时间为 50 min。
- ◆ 胺化率由 61.16%提高到 78.26%时,去浊率 50.58%增加到 67.84%;胺化率为 78.84%、絮凝剂加量为 2.5 mg/L 时,去浊率达 76.45%。

参 考 文 献

- [1] 任雪梅.聚丙烯酰胺的生产与应用现状[J].湿法冶金,2005,(3):128~131
- [2] 刘翠云,冯伟.阳离子及两性聚丙烯酰胺类絮凝剂的研究进展[J].石油化工腐蚀与防护,2002,(2):45~47
- [3] 徐天有,姚方,徐云峰.阳离子聚丙烯酰胺电解质[J].天津化工,2001,(7):7~9
- [4] 夏畅斌.新型阳离子絮凝剂的合成及应用[M].水处理技术,2000,26(6):343~345
- [5] 赵立志,范晓宇.聚丙烯酰胺改性絮凝剂的制备及其应用研究[J].石油与天然气化工,2004,33(2):137~141
- [6] 刘翠云,冯伟.阳离子及两性聚丙烯酰胺类絮凝剂的研究进展[J].石油化工腐蚀与防护,2002,(2):45~47
- [7] 王香梅,曹霞.阳离子型聚丙烯酰胺絮凝剂的开发与应用[J].精细石油化工进展,2002,(1):9~15
- [8] 张元成,刘树强,高宝玉.污水处理用阳离子 PAM 的开发现状和前景.工业水处理,2002,22(7):15~17

(收稿日期 2008-04-15)

(编辑 宋淑云)