



山东省泰和水处理有限公司

http://www.thwater.com

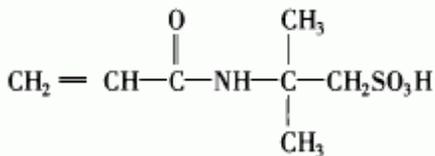
您现在的位置是: 首页 >> 技术专栏 >> 技术文章

AMPS共聚物的合成及用于造纸废水絮凝处理的研究

陈夫山 张红杰 胡惠仁 何秋实

(天津科技大学, 天津, 300222)

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(2 Acrylamido-2-Methyl Propane Sulfonic Acid, 简称为AMPS, 又叫作叔丁基丙烯酰胺磺酸, 是一种丙烯酰胺类阴离子单体。其结构式为:



AMPS在油田化学、废水处理、造纸、纺织、塑料、印染、涂料、皮革、生物医学材料、磁性记录材料等方面具有广泛的应用。水处理是AMPS最重要的应用领域之一。AMPS的均聚物或与丙烯酰胺、丙烯酸等单体的共聚物, 可作为污水净化的淤泥脱水剂; 还可用作加热器、冷却塔、空气净化器和气体净化器的除垢剂、阻垢剂; 在封闭的水循环系统中用作铁、锌、铝、铜极其合金的防腐剂和金属表面处理剂。丙烯酸、马来酸酐与AMPS三元共聚物对磷酸钙有优良的阻垢分散性, 可用作工业循环水的阻垢分散剂。文献表明, 以AMPS共聚物作水处理剂具有用量少, 效果优于现有聚丙烯酰胺类水处理剂的特点。

AMPS是一种具有聚合性、亲水性、稳定性、抗水解和抗盐等优异性能的精细化工产品, 应用领域非常广泛。国外在AMPS聚合物的研究和应用上, 除了在油田化学、合成纤维、工业水处理等传统领域改造旧产品, 继续深入开发新产品; 另一方面在生物医学材料等新兴领域不断地进行探索性工作。我国近几年对AMPS合成工艺和应用研究比较活跃, 特别是1987年美国氰胺公司用AMPS开发的高效三次采油助剂在中国取得发明专利权以后, 更加引起了我国化学工作者的关注。但目前我国生产厂家少, 规模小, 生产能力低, 成本高, 应用研究仅局限在水处理和油田化学品方面, 在其它新型领域的研究和应用几乎还是空白, 因而AMPS在我国开发利用前景将十分广阔。

本文采用AMPS和AM(丙烯酰胺)、MAC(甲基酰氧乙基三甲基氯化铵)合成的共聚物用于造纸废水处理, 实验其絮凝效果及对COD的去除率等。

1 实验部分

1.1 实验原料

AM 工业品 江西南昌产

AMPS 工业品 山东寿光产

MAC

聚合氯化铝(PAC): 淡黄色粉末状颗粒, 水分: 12.61%

AMPS共聚物: 自制

外观: 透明粘状液体

相对分子质量分别为：446万、469万、485万、525万、663万、772万、856万、1035万、

1134万废纸脱墨废水 今晚报造纸厂废纸脱墨废水1. 2 实验仪器设备

冷凝回流装置重庆玻璃仪器厂BOD5测定仪 江苏省姜堰市分析仪器厂色度测定仪 型号：LP2000—

11浊度仪 北京哈纳科仪科技有限公司1. 3 AM-(30-AMPS的合成高分子质量AM-(30-AMPS的合成

成：用去离子水配制AMPS的水溶液，用NaOH调节pH值到6~7，加入一定量的尿素，EDTA；再加入一定量的AM，加去离子水将反应体系稀释到设定的浓度。将上述反应物置于冰水浴中，通氮气

15 min排氧并搅拌；加入引发剂，在冰水浴中反应1 h，然后置于一定温度下反应4 h。

1. 4 聚合物分子质量的测定

按照GB12005. 1—89(一点法)测定，温度(30±0. 05)℃，试样浓度0. 0005~0. 001 g / mL，NaCl水溶液浓度1. 00 mol / L

粘均分子质量的计算方法如下：

$$[\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln\eta_r)} / c$$

$$M = 802[\eta]^{1.25}$$

式中： η_{sp} ——试样溶液的增比粘度， $\eta_{sp} = \eta_r - 1$

η_r ——试样溶液的相对粘度， $\eta_r = t / t_0$

c ——试样浓度，g/mL

2 结果与讨论

2. 1 影响(AM—AMPS)共聚物的合成的因素

水溶液聚合过程遵循一般自由基聚合机理的规律。自由基聚合反应一般由链引发、链增长和链终止3个基元反应组成。此外，伴有不同程度的链转移反应。

聚合物反应主要会因比例失衡而终止。像无机盐、表面活性剂、络合剂及有机溶剂可以增高或减慢聚合速率，从而改变聚合动力学。如在低温和极低引发剂浓度的条件下聚合，就能获得高的分子量。

自由基聚合反应分子质量的大小取决于动力学链长，在不考虑链转移反应时，引发剂浓度增加，聚合物分子质量下降。单体浓度增加，分子质量增加；链转移反应往往造成聚合物分子质量下降；反应温度升高也会造成分子质量的降低。因此为了得到高分子质量的聚合物，在聚合反应时应考虑这些因素的影响。为了提高产物的分子质量，应在0~6℃的低温进行聚合反应。

2. 1. 1 引发体系对共聚物分子质量的影响

根据自由基聚合反应的原理，要想得到超高分子质量的聚合物，必须降低反应温度，减少引发剂用量。在合成中，选用了低温分解的氧化还原引发剂与偶氮类引发剂的复合体系。

为了考察引发体系对共聚物分子质量的影响，按实验部分进行2个平行实验，实验1加入偶氮引发剂，实验2则不加。结果表明，加入偶氮引发剂的聚合产物的相对分子质量为1810万；未加入偶氮引发剂的反应产物相对分子质量约为500万。由此可以看出热分解引发剂与氧化还原引发体系协同作用效果佳。这是由于丙烯酰胺的聚合是放热反应，随着反应温度的升高，偶氮类引发剂可以引发聚合反应，提高单体的转化率。图1是引发剂用量与共聚物相对分子质量的关系。

图1 引发剂用量对聚合物分子质量的影响

一般说来,在自由基均聚和共聚中,随着引发剂的用量增加,所得的产物的分子质量会降低。但如果引发剂加入量太小,则引发效率太低且聚合反应不能进行完全。本文研究了氧化还原引发剂用量对共聚物分子质量的影响,从图1中,可以看出引发剂用量为单体的0.03%(质量分数)时共聚物相对分子质量最高。

2. 1. 2 单体比对共聚物分子质量的影响

本文研究了不同单体比对共聚物分子质量的影响。在相同反应条件下进行聚合,共聚物分子质量与AMPS含量的关系见图2。

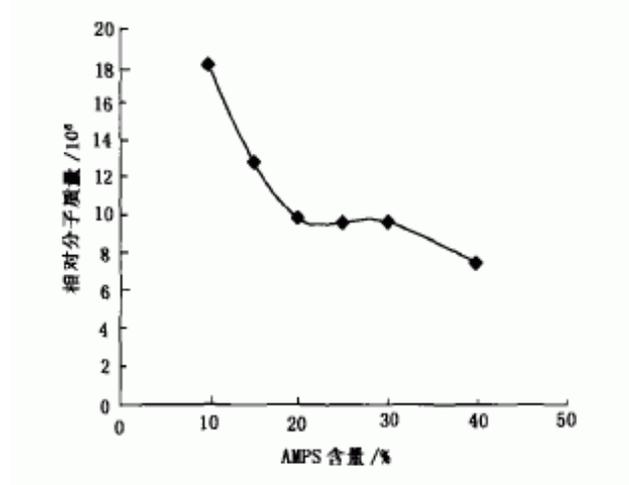


图2 AMPS的用量对聚合物相对分子质量的影响

从图中可以看出,AMPS百分含量为10%时,产物有最高的分子质量;在很大一个范围内(AMPS百分含量在15%-30%)产物的分子质量变化较小;AMPS百分含量再升高时(如在40%时),产物的分子质量反而减小。由于AMPS价格较高,因此可以在满足产品耐热性能、耐盐性能、抗剪切性能以及溶解性等使用性能的前提下,尽量减少AMPs的用量。

2. 1. 3 EDTA用量对共聚物分子质量的影响

本实验研究了EDTA加入量对共聚物分子质量的影响,结果发现EDTA用量对产物分子质量影响较大。

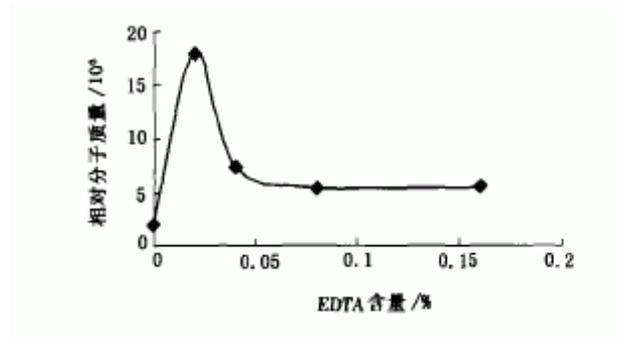


图3 EDTA用量对聚合物相对分子质量的影响

由图3所示,不加EDTA时,共聚物分子质量很低,加入0.03%EDTA时分子质量最高。EDTA的加入主要是为了避免金属离子对聚合反应的影响,金属杂质可以加快引发速率,使得聚合物分子质量降低。EDTA用量过多时,可能会影响到氧化一还原体系中金属铁离子的引发作用,因此当EDTA添加量过多时,也会造成共聚物分子质量下降。

2. 1. 4 反应后期的温度对共聚物分子质量的影响

由于偶氮化合物引发反应温度较高,因此研究了反应后期温度对共聚物分子质量的影响,即在冰浴在反应1 h后,将反应体系分别置于温度20℃、30℃、35℃、40℃、45℃的水浴中再反应4 h。结果如表2所示。

表 2 温度对聚合物分子质量的影响

温度/℃	20	30	35	40	45
相对分子质量/10 ⁶	7.43	9.79	10.25	11.91	交联

从表2中可以看出,适当提高反应后期温度对提高分子质量是有利的,但温度过高,共聚物容易发生交联,影响共聚物的溶解性,因此反应后期温度选择在35~40℃为宜。

2. 2 共聚物与无机絮凝剂复配处理废纸脱墨废水

单独使用PAC处理100 mL废纸脱墨废水,当加入量增加到2250 mg / L时,水样上层液体变得透明,外观-较好;单独使用CPAM处理100 mL废纸脱墨废水,当加入量增加到80 mg / L时,水样上层液体变得透明,外观较好。

由以上数据不难发现,单独使用无机或有机絮凝剂处理废纸脱墨废水时,加入量都很大,从经济角度考虑是不合算的。CPAM本身具有很长的分子链,而且带有一定的正电荷,下面对CPAM分子质量大小和阳离子化度对絮凝影响及与无机絮凝剂复配应用等因素加以讨论。

表3列出了阳离子CPAM(AMPS和AM共聚物)和两性AmPAM(AMPS和AM、MAC共聚物)与无机絮凝剂复配处理废纸脱墨废水的比较,2种类型具有不同优势的共聚物处理废纸脱墨废水的效果。

表 3 各种类型的 PAM 对造纸脱墨废水的絮凝效果

PAM 类型	CPAM ₁	CPAM ₂	AmPAM ₁	AmPAM ₂	AmPAM ₃	AmPAM ₄
PAM 相对分子质量/10 ⁶	456	663	772	856	1035	1134
阳离子化度/ 阴离子化度	35	10	5/25	5/25	5/25	5/25
PAC 用量/mg·L ⁻¹	100	100	100	100	100	75
COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	337	327	326	337	338	327
COD _{Cr} 去除率/%	72.0	72.8	72.9	72.0	71.9	72.8
浊度/FTU	8.11	5.97	7.05	4.99	7.39	5.27
BOD ₅ /mg·L ⁻¹	50.8	49	51.4	50.2	48.6	46.8
BOD ₅ 去除率/%	69.5	70.6	69.2	69.9	70.9	72.8

注 废纸脱墨废水原水 COD_{Cr}、BOD₅、浊度分别为 961mg/L、166.8 mg/L、952FTU;各种类型 PAM 用量均为 0.75mg/L

从表3中可以看出,CPAM和AmPAM与PAC复配处理废纸脱墨废水,具有较好的协同作用。当有机絮凝剂的用量为0.75 mg / L、无机絮凝剂的用量为100mg / L(即二者比例为1: 133)时,对脱墨废水的各指标(COD_{Cr}、BOD₅和浊度)的处理效果均较理想,COD_{Cr}的去除率均在70%以上,特别是相对高分子质量的Am—PAM(1134万),用量少、效果佳。

3 结论

3. 1 通过研究引发剂的用量、共聚单体的用量、EDTA用量、反应后期温度等因素对AM和AMPS共聚反应的影响,发现在中性水溶液介质中,在氧化还原引发体系与偶氮类引发剂共同作用下,在5℃的低温下引发聚合反应,当引发剂用量为单体质量0.03%,EDTA用量为0.03%,反应后期温度为40℃时,可获得相对分子质量为1810万的AMPS和AM共聚物,而共聚单体AMPS用量对分子质量影响不大。

3. 2 AMPS和AM共聚物(CPAM)和AMPS和AM、MAC共聚物(AmPAM)与PAC复配处理废纸脱墨废水,具有较好的协同作用。当有机絮凝剂的用量为0.75 mg / L、无机絮凝剂的用量为100 mg / L(即二者比例为1: 133)时,对脱墨废水的各指标(COD_{Cr}、BOD₅和浊度)的处理效果均较理想,COD_{Cr}的去除率均在70%以上,特别是高分子质量的AmPAM(1134万),用量少、效果佳。

参考文献

[1]严瑞霞.水溶性高分子.北京:化学工业出版社,1998

- [2]胡惠仁, 徐立新, 董荣业. 造纸化学品. 北京: 化学工业出版社
2002
- [3]严瑞璋. 水处理剂应用手册. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [4]Stein O, Audun B, Geir S, eta1. US 5149370, 1992
- [5]Eof L S, Loughfidge B W, Ep, 653547, 1995

【关闭窗口】

Copyright (c) 2004 中国水处理化学品网 All rights reserved. E-mail: fsp214@126.com

联系电话: 0371-63920667 传真: 0371-63942657(8001)设计及技术支持: 简双工作室

版权说明: 本站部分文章来自互联网, 如有侵权, 请与信息处联系



豫ICP备05007743号