

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2015.0006.011

阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂 P(AM-DAC) 的制备及应用*

蒋贞贞¹, 朱俊任²

(1.重庆工程职业技术学院 建筑工程学院,重庆 402260;2.重庆城市管理职业学院 电子工程学院,重庆 401331)

摘 要: 选用紫外光引发水溶液聚合法,研究了以丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)、丙烯酰胺(AM)为单体,制备阳离子聚丙烯酰胺(P(AM-DAC))的优化光引发聚合条件,最后选取制备出的不同分子量 P(AM-DAC)为考察对象,考察了对市政污泥脱水效率的影响;结果表明:较优工艺条件为光引发剂用量为 0.50%,单体质量分数为 30%,阳离子度为 40%,助剂用量为 0.40%,反应体系 pH 值为 5.0,可获得相对分子质量达 1 020 万的阳离子聚丙烯酰胺胶体;当分子量 1 020 万的 P(AM-DAC)投加 0.5 g·kg⁻¹时,污泥脱水后滤饼含水率、滤液余浊最低分别为 65.9%、4.52NTU。

关键词: 阳离子聚丙烯酰胺;絮凝剂;制备;污泥脱水

中图分类号: TQ316;X703

文献标志码: A

文章编号: 1672-058X(2015)06-0056-05

近年来,随着我国城镇化发展,城镇污水处理量日益增多且呈逐年上升趋势,污水处理后污泥产量也将增多^[1-3]。2010 年我国的污泥产量达到 2 740 万 t,2015 年将达到 3 560 万 t,因此今后将面临巨大的污泥处理处置压力^[4]。污泥处理的主要目的是降低污泥的含水率,一般通过污泥浓缩、消化和脱水实现^[5,6]。

污水处理厂污泥脱水用絮凝剂按成分可分为无机絮凝剂、有机絮凝剂和助凝剂三类^[7]。有机絮凝剂主要使用品种是阳离子聚丙烯酰胺污泥脱水剂,阳离子聚丙烯酰胺是一种水溶性高分子聚合物,具有水溶性好、高效无毒、经济实惠、电荷密度高等优点^[8],将丙烯酰胺(AM)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)聚合成的 P(AM-DAC)较无机絮凝剂有更好的脱水效率^[9]。目前 P(AM-DAC)加热制备过程中传热不均,国产产品质量稳定性一般,制备成本较高^[10],因此 P(AM-DAC)的制备及污泥脱水应用具有较高的研究价值。

紫外光引发聚合 P(AM-DAC)技术在国内外鲜有研究。选用紫外光引发水溶液聚合,研究了以丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)、丙烯酰胺(AM)为单体,制备阳离子聚丙烯酰胺(P(AM-DAC))的优化光引发聚合条件,探讨了光引发剂、单体质量分数、体系 pH 值、助剂、阳离子度对 P(AM-DAC)分子量的影响,最后选取制备出的不同分子量 P(AM-DAC)为考察对象,考察了对市政污泥脱水效率的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

丙烯酰胺(AM,工业级,含量>80%)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC,工业级,含量>80%)、2,2'-偶氮(2-脒基丙烷)盐酸盐(V-50,分析纯),均来自上海广创景进出口有限公司;氯化钠(NaCl),尿素

收稿日期:2014-10-06;修回日期:2014-10-28.

* 基金项目:重庆工程职业技术学院院级课题(KJB201409);重庆城市管理职业学院院级课题(2014kykt001).

作者简介:蒋贞贞(1986-),女,浙江东阳人,讲师,博士,从事水处理技术研究.

($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), 盐酸(HCl), 氢氧化钠(NaOH)、无水乙醇均为分析纯, 水为超纯水; GT-500 紫外高压汞灯, 双层石英冷却套(内径 30 mm, 外径 40 mm, 有效长度 225 mm), 乌氏粘度计; ZR4-6 絮凝试验搅拌机, 深圳; HACH 2100Q 浊度仪, 美国哈希公司; Delta 320 台式 pH 计, 梅特勒-托利多仪器有限公司。

1.2 制备方法

将一定量的 AM、DAC、助剂用水溶解、搅拌均匀后调节 pH 值, 转移到广口瓶中, 通入氮气驱氧 15 min 后, 迅速加入引发剂, 再通入氮气驱氧 15 min 后密闭保存, 送入紫外线合成箱中, 在 500 W 紫外光引发聚合反应 60 min 后, 可获得一种无色透明胶体。最后静置老化 12 h 以上, 制得阳离子聚丙烯酰胺胶体产物。

1.3 絮凝实验

污泥试样: 取自重庆市唐家沱污水处理厂重力浓缩池的剩余活性污泥。污泥呈黑色、颗粒细致、恶臭, 经检测参数: 含水率为 95.5%, 滤液浊度(NTU)为 60.92, pH 为 7, 密度为 $1.02 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

絮凝方法: 用 ZR4-6 絮凝试验搅拌机在 6 个 1 L 烧杯中同时进行试验。将 $0.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的阳离子聚丙烯酰胺水溶液加入 500 mL 污泥中, 在快搅(120 rpm), 持续 30 s; 之后是慢搅(40 rpm), 持续 1 min 的搅拌条件下进行絮凝处理; 搅拌结束后静置 5 min。取上清液在定性滤纸的布氏漏斗真空脱水过滤, 测定滤液的浊度及定性滤纸上滤饼含水率, 实验皆在室温下进行。

1.4 测定方法

阳离子聚丙烯酰胺分子量的测定: 依照 GB/T 12005.10—1992 国家标准方法《聚丙烯酰胺分子量测定粘度法》。滤饼含水率的测定: 将坩埚在 $(105 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱内烘干至恒重, 冷却至室温称取重量为 m_0 , 将抽滤后的待测滤饼放入的坩埚中, 称取重量为 m_1 , 再将装有滤饼的坩埚在 $(105 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重, 冷却至室温称取重量为 m_2 。滤饼含水率按公式计算:

$$\text{含水率} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 光引发剂对 P(AM-DAC) 分子量的影响

固定 AM/DAC 的质量比为 1:1、单体质量分数 30%, 助剂质量分数为 0.30%, pH 值调节为 6.0, 研究光引发剂质量分数对 P(AM-DAC) 分子量的影响, 如图 1 所示。

由图 1 可知, 随着光引发剂质量分数的增加, P(AM-DAC) 分子量先增大后减小, 当光引发剂质量分数为 0.50% 时, P(AM-DAC) 的分子量最大为 800 万。这可能是因为光引发剂浓度较少时, 引发剂分解产生的活性自由基较少, 链增长反应很难发生, 不利于产生分子量大的产物。当光引发剂质量分数高于 0.50% 时, 活性自由基浓度大时容易发生亚胺化交联, 使聚合物中线性分子成分减少, 不利于产生分子量更大的产物^[11]。因此, 较佳的光引发剂用量为 0.50%。

2.2 单体质量分数对 P(AM-DAC) 分子量的影响

固定 AM/DAC 的质量比为 1:1, 助剂质量分数为 0.30%, pH 值调节为 6.0, 光引发剂质量分数为 0.50%, 研究单体质量分数对 P(AM-DAC) 分子量的影响, 如图 2 所示。

由图 2 可知, 随着单体质量分数的增加, P(AM-DAC) 的分子量是先增大后减小, 当单体总质量占溶液总质量的 30% 时, P(AM-DAC) 的分子量最大为 800 万。这可能是因为当单体质量分数较低时, 体系中反应单体浓度太低, 减少了活性自由基与单体之间聚合几率, 不利于产生分子量大的产物; 当单体质量分数高于 30% 时, 体系中反应单体浓度太高, 增加了活性自由基与单体之间聚合几率, 促进了链终止反应的发生。因此, 较佳的单体质量分数为 30%。

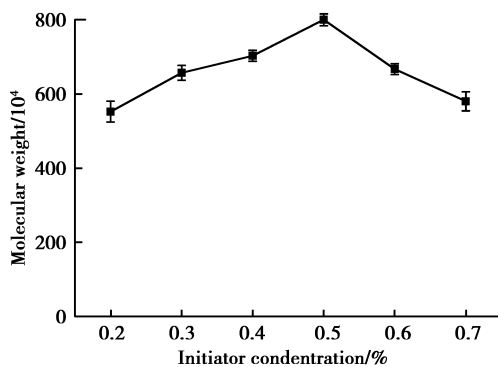


图 1 光引发剂对相对分子量的影响

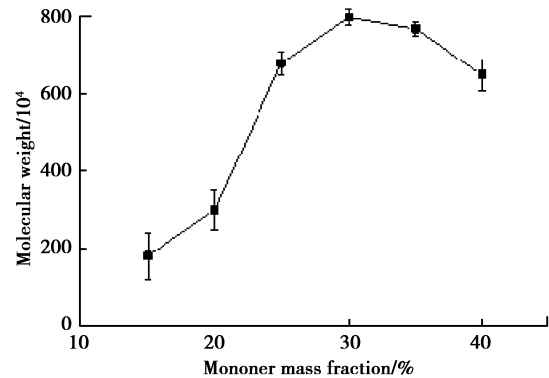


图 2 单体质量分数对相对分子量的影响

2.3 体系 pH 值对 P(AM-DAC) 分子量的影响

固定 AM/DAC 的质量比为 1:1, 单体质量分数 30%, 助剂质量分数为 0.30%, 光引发剂质量分数为 0.50%, 研究水溶液的不同 pH 值对 P(AM-DAC) 分子量的影响, 如图 3 所示。

由图 3 可知, 随着体系 pH 值的增加, P(AM-DAC) 的分子量先增加后减小, 当反应体系 pH 值调节到 5.0 时, P(AM-DAC) 的分子量最大为 880 万。这可能是因为在体系 pH 值较低时, 光引发剂受到正离子的影响, 活性自由基不易生成, 并且分子内和分子间可能发生酰亚胺反应, 引起交联, 不利于产生分子量大的产物; 当 pH 值高于 5.0 时, 链终止和链转移速率过大, 难以形成长链分子, 从而降低了高聚物的分子量。因此, 较佳的 pH 值为 5.0。

2.4 助剂对 P(AM-DAC) 分子量的影响

固定 AM/DAC 的质量比为 1:1, 单体质量分数 30%, pH 值调节为 5.0, 光引发剂质量分数为 0.50%, 选择尿素为助剂, 研究助剂用量对 P(AM-DAC) 分子量的影响, 如图 4 所示。

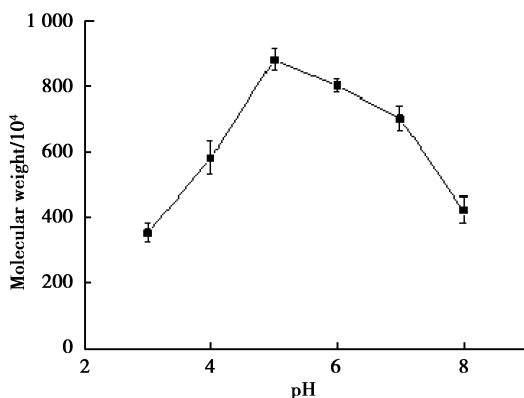


图 3 反应体系 pH 值对相对分子量的影响

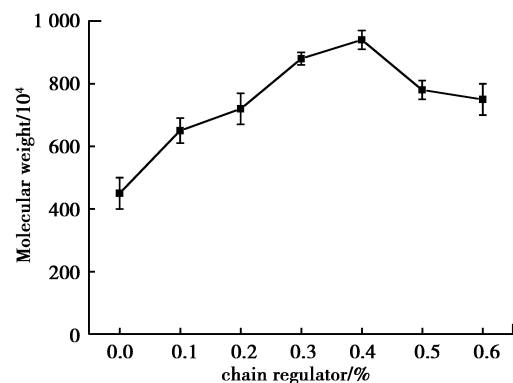


图 4 助剂对相对分子量的影响

由图 4 可知, 随着助剂用量的增加, P(AM-DAC) 分子量先增大后减小, 当助剂用量为 0.40% 时, P(AM-DAC) 的分子量最大为 940 万。这是可能因为助剂可作为辅助还原剂, 有利于动力学链增长, 当助剂用量较少时, 不利于产生分子量大的产物; 当助剂用量高于 0.4% 时, 助剂增加了链转移的几率, 使活性自由基终止, 聚合度减小。因此, 较佳助剂用量为 0.40%。

2.5 阳离子度对 P(AM-DAC) 分子量的影响

固定单体质量分数 30%, 助剂质量分数为 0.40%, pH 值调节为 5.0, 光引发剂质量分数为 0.50%, 研究阳离子单体占总单体的摩尔百分比对 P(AM-DAC) 分子量的影响, 如图 5 所示。

由图 5 可知, 随着阳离子度增加, P(AM-DAC) 的分子量呈先上升后降低, 当阳离子度为 40% 时, P(AM-DAC) 的分子量最大为 1 020 万。这是可能因为阳离子度较低时, AM 活性单体可以加快歧化反应, 减少链增长反应的几率, 不利于产生分子量大的产物; 当阳离子度高于 40% 时, 活性较低的阳离子单体 DAC 含量较高, 难以有效形成 AM 分子链骨架, 因而产物的分子量下降。因此, 最佳的阳离子度为 40%。

2.6 P(AM-DAC) 分子量对污泥脱水的影响

选取分子量为 370、430、520、700、850、990、1 020 万的 P(AM-DAC) 的产物, 按照 1.3 节的方法进行絮凝试验, 研究 P(AM-DAC) 分子量对污泥脱水的影响, 如图 6 所示。

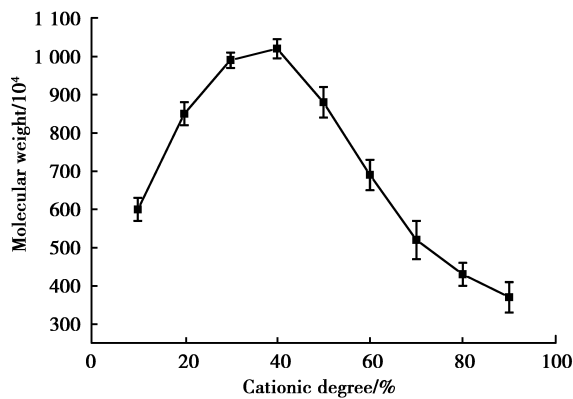


图 5 阳离子度对相对分子量的影响

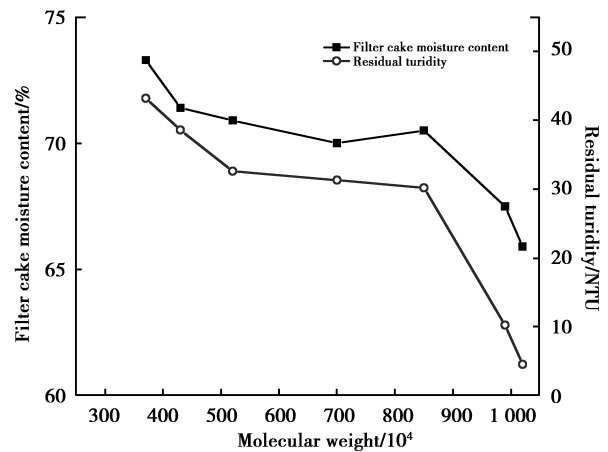


图 6 P(AM-DAC) 分子量对污泥脱水的影响

由图 6 可知, 随着 P(AM-DAC) 分子量的增加, 滤饼含水率、滤液余浊呈降低的趋势。当分子量为 1 020 万时, 滤饼含水率、滤液余浊最低分别为: 65.9%、4.52 NTU。这可能是由于当分子量越大, 有利于絮凝剂与颗粒物吸附架桥的能力提高, 从而使污泥表面毛细水分离。同时分子量越大, P(AM-DAC) 分子链越长, 分子链上的阳离子单体与负电荷的污泥发生电荷中和反应, 污泥与絮凝剂更为紧密的结合, 进一步压缩污泥上的附着水, 从而达到较好的污泥脱水效果。可见进一步提高聚合产物的分子量对于污泥脱水效率有积极的作用。因此, 分子量为 1 020 万的产品有较好的处理效果, 可用于实际污泥处理工艺。

3 结 论

(1) 以丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)阳离子单体与丙烯酰胺(AM)单体为原料, 采用紫外光引发水溶液聚合法制备 P(AM-DAC), 较优工艺条件: 光引发剂用量为 0.5%, 单体质量分数为 30%, 阳离子度为 40%, 助剂用量为 0.40%, 反应体系 pH 值为 5.0, 可获得相对分子质量达 1 020 万的阳离子聚丙烯酰胺胶体。

(2) 分子量为 1 020 万的 P(AM-DAC) 市政污泥脱水效果较好, 滤饼含水率、滤液余浊最低分别为 65.9%、4.52 NTU, 可用于实际污泥处理工艺。