

文章编号: 1005—8893 (2001) 04—0007—04

阳离子型改性絮凝剂的制备及在废水处理中的应用^{*}

严文瑶¹, 钱 岑²

(1. 江苏石油化工学院 设计研究所, 江苏 常州 213016)

摘要: 采用硝酸铈铵为引发剂, 淀粉接枝丙烯酰胺单体, 并使其阳离子化, 制得阳离子型改性絮凝剂 CSGM。考察了各种因素对接枝百分率和阳离子絮凝剂 CSGM 絮凝性能的影响, 确定了最佳工艺条件。探讨了 CSGM 对工业废水的处理效果。结果表明, CSGM 用于工业废水处理, 具有较好的絮凝性能。

关键词: 淀粉接枝; 阳离子絮凝剂; 废水处理

中图分类号: TQ 316.343; X

文献标识码: A

絮凝技术是目前国内外普遍用来提高水质处理效率的一种既经济又简便的水质处理方法。许多学者认为^[1], 无机絮凝剂所形成的絮体, 因其含有大量金属氢氧化物而导致污泥机械脱水的困难, 因此在水净化过程中更多地采用高分子絮凝剂。

聚丙烯酰胺是高分子絮凝剂中最有代表性的品种, 它以优异的性能在石油化工、水处理、造纸工业等有广泛的应用, 但大量使用时价格偏高, 并且它的使用性能易受各种条件的影响^[2]。近年来, 淀粉因价廉、丰富、且分子上存在可反应基因、能制得多种变性产品而得到广泛关注。国内外许多科研人员用淀粉接枝共聚的办法对聚丙烯酰胺进行接枝改性, 并证实了它的絮凝作用^[3]。我们采用硝酸铈铵为引发剂, 淀粉接枝丙烯酰胺单体, 并使其阳离子化, 制得阳离子型改性絮凝剂 CSGM。考察了影响接枝百分率和阳离子化的因素, 并探讨了阳离子絮凝剂 CSGM 对实际工业废水的处理效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

玉米淀粉, 工业品; 丙烯酰胺, 工业品; 甲

醛, 化学纯; 二乙烯三胺, 工业品; 硝酸铈铵, 分析纯。

1.2 实验方法

将淀粉和去离子水加入四口烧瓶中, 在 85℃ 下通氮搅拌使淀粉糊化, 然后冷却至聚合反应温度, 加入引发剂硝酸铈铵和单体丙烯酰胺, 反应达到规定时间后, 得淀粉—丙烯酰胺接枝共聚物。在接枝物中加入计算量的甲醛和二乙烯三胺, 控制反应温度和时间, 制得阳离子絮凝剂 CSGM。

1.3 分析方法

1.3.1 接枝百分率

接枝百分率指接枝在淀粉链上的丙烯酰胺占丙烯酰胺投入量的百分比。

测定步骤: 将接枝共聚物用乙醇洗至中性、干燥得粗产品, 然后用乙二醇—冰醋酸混合溶剂提取, 以除去聚丙烯酰胺均聚物, 将产品干燥得精制产品。采用凯尔台尔法^[4], 测定经精制的共聚物中的含氮量, 从而计算接枝百分率。

1.3.2 CSGM 絮凝性能的测定

500 mg/L 的高岭土悬浊液, 加入一定量的 CSGM, 搅拌一定时间后, 静置 10 分钟, 测上层

^{*} 收稿日期: 2001—07—05

作者简介: 严文瑶 (1965—), 女, 江苏张家港人, 硕士, 主要从事环保研究工作; 2—本院高分子专业 2001 年毕业生。

清液透光度。

1.3.3 重铬酸钾法测定 COD (化学需氧量)

根据对反应物系初步考察和有关文献 [5, 6] 分析, 实验固定淀粉用量 (5 g), 蒸馏水用量为 100 mL, 将硝酸铈铵 ($\text{Ce}^{4+}/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 投加量、反应温度 ($t/^{\circ}\text{C}$)、丙烯酰胺 ($\text{AM}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 投加量和反应时间 (时间/h) 确定为影响接枝百分率的因素, 按 $\text{L}_9(3^4)$ 正交实验的表头设计, 安排见表 1。

表 1 正交实验表

水平	$\text{Ce}^{4+}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$t/^{\circ}\text{C}$	$\text{AM}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	时间/h
1	6.5	60	1.8	3
2	5.5	50	1.4	2
3	4.5	40	1.0	1

在取得的优化条件下进行重现性实验检查, 制得接枝共聚物。

2 结果与讨论

2.1 结果

各次实验结果见表 2。

表 2 正交实验结果

实验编号	A	B	C	D	接枝百分率, %
1	1	1	1	1	82.9
2	1	2	2	2	84.8
3	1	3	3	3	68.0
4	2	1	2	3	82.1
5	2	2	3	1	78.6
6	2	3	1	2	86.2
7	3	1	3	2	65.5
8	3	2	1	3	75.2
9	3	3	2	1	67.8
K_1	235.7	230.5	244.3	229.3	$\Sigma 691.1$
K_2	246.9	238.6	234.7	236.5	
K_3	208.5	222.0	212.1	225.3	
k_1	78.6	76.8	81.4	76.4	
k_2	82.3	89.5	78.2	78.8	
k_3	69.5	74.0	70.7	75.1	
R	12.8	5.5	10.7	3.7	

2.2 淀粉与丙烯酰胺接枝共聚

从正交实验结果计算可得 4 个影响因子与接枝百分率的关系, 见图 1。

2.2.1 引发剂浓度对接枝百分率的影响

提高引发剂的浓度通常产生较多的大分子自由基, 产生较多的接枝链, 因此接枝百分率增加。但引发剂浓度增加到一定程度, 由于产生更多的大分子自由基, 会引起过早的偶合终止和自由基的转

移, 使接枝百分率下降。图 1 表明, 引发剂浓度在 5.5 mmol/L 时, 接枝百分率最高。

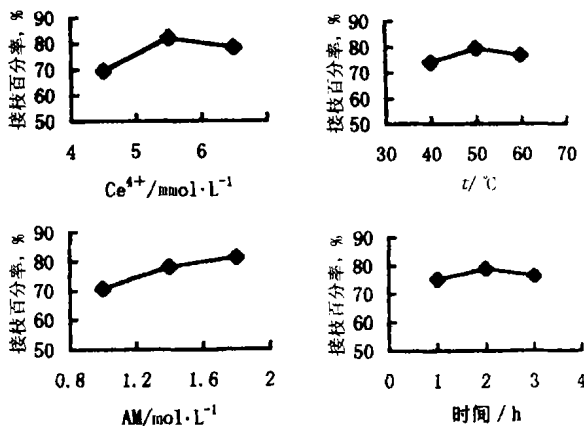


图 1 影响因子与接枝百分率的关系图

2.2.2 丙烯酰胺浓度对接枝百分率的影响

接枝百分率随丙烯酰胺浓度的提高而提高, 单体浓度增加, 使淀粉自由基与单体结合的机率增加, 每个接枝链上平均单体数也增加。在本试验范围内, 丙烯酰胺浓度为 1.8 mol/L 时接枝百分率最高。

2.2.3 反应温度对接枝百分率的影响

在温度较低时, 升高温度, 引发剂的分解速率增大, 链引发和链增长反应加快, 有利于接枝反应的进行。当温度大于 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 进一步升高温度, 虽然链增长反应加快, 但链终止反应增加得更快, 使得接枝百分率下降。最佳反应温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.4 反应时间对接枝百分率的影响

随反应时间的延长, 自由基所消耗的单体数增多, 接枝百分率提高, 进一步延长反应时间, 可能会产生链降解反应, 使接枝百分率下降。图 1 表明, 最佳反应时间为 2 小时。

2.3 淀粉—丙烯酰胺接枝共聚物的阳离子化

将上述最佳反应条件下制得的接枝产物进行阳离子化, 得到 CAGM 阳离子絮凝剂。

2.3.1 甲醛用量对 CSGM 絮凝性能的影响

在丙烯酰胺与二乙烯三胺比为 1:1 (物质的量比), 温度为 50 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 2 小时的条件下, 改变甲醛用量, 研究其对 CSGM 絮凝性能的影响 (图 2)。当甲醛与丙烯酰胺的物质的量比小于 1 时, CSGM 的絮凝性能随甲醛用量的增多显著提高; 当甲醛与丙烯酰胺的物质的量比大于 1 时, CSGM 的絮凝性能随甲醛用量的增加而变化较小。

说明此时反应已达平衡，再增加甲醛用量对产物性能的提高影响不大。

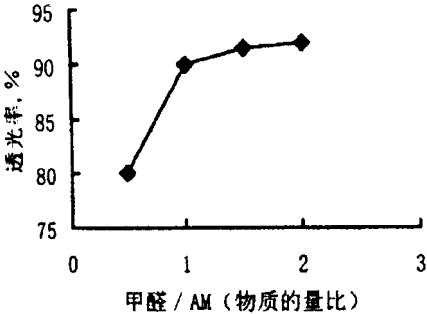


图2 甲醛用量对 CSGM 絮凝性能的影响

2.3.2 二乙烯三胺用量对 CSGM 絮凝性能的影响

在保持甲醛：丙烯酰胺为 1：1，反应温度为 50℃，反应时间 2 h 的条件下，改变二乙烯三胺用量，结果（图 3）表明，CSGM 的絮凝性能随二乙烯三胺的增加而提高，但当二乙烯三胺与丙烯酰胺的比大于 1 时，絮凝性能提高甚微。

2.3.3 阳离子化温度对 CSGM 絮凝性能的影响

在其它条件不变的情况下，改变反应温度得到透光度随反应温度的变化曲线（图 4）。在反应温度低于 50℃时，随着反应温度的升高，各反应基团活性增加，反应速率加快。当反应温度高于 50℃时，提高反应温度对 CSGM 的性能影响不大，相反，温度过高，由于体系中游离甲醛的存在会导致产物交联而影响产物的性能。

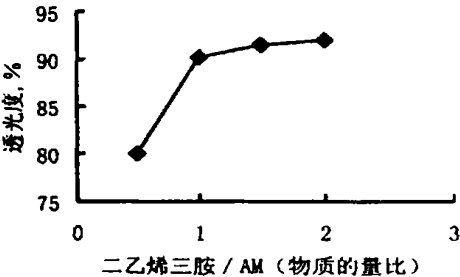


图3 二乙烯三胺用量对 CSGM 絮凝性能的影响

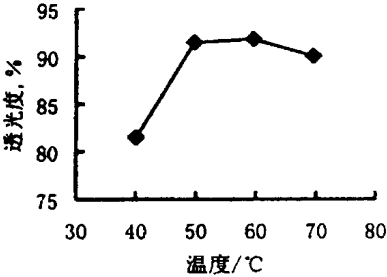


图4 反应温度对 CSGM 性能的影响

2.3.4 反应时间对 CSGM 絮凝性能的影响

在保持其它条件不变时，反应时间对产物性能

的影响（图 5）可见，在反应时间小于 2 小时时，由于此时反应物浓度大，可供反应基团数目较多，随着时间的延长，反应速率快。反应时间大于 2 小时时，反应已达平衡，延长反应时间对提高产物的性能影响甚微。

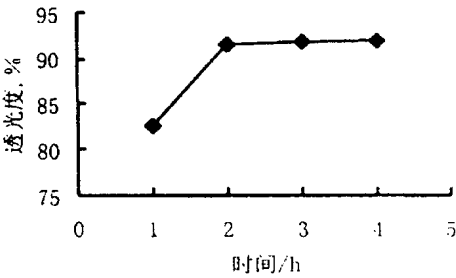


图5 反应时间对 CSGM 絮凝性能的影响

2.4 CSGM 在实际工业废水处理中的应用

在上述接枝反应和阳离子化最佳条件下，制得 CSGM 阳离子絮凝剂，考察在实际工业污水处理中的应用。

工业废水由宜兴利达化学有限公司提供。主要成份为蒽醌碘酸盐类、苯碘酸盐类及少量的恩醌。水质情况见表 3。

表 3 原水水质情况		
COD/ (mg/L)	pH	透光度, %
9 706	9.98	5

2.4.1 投加量对絮凝效果的影响

投加量是决定絮凝效果的重要因素之一。表 4 为 pH=5 左右时，不同投加量对工业废水透光度和 COD 去除率的影响。

表 4 投加量对废水透光度和 COD 去除率的影响

投加量/ (mg/L)	3	6	9	12	15
透光度, %	67.3	93.4	94.6	95.7	85.8
COD 去除率 %	30.6	32.0	33.7	34.8	32.6

由表 4 可知，当絮凝剂投加量大于 6 mg/L 时，透光度明显提高，当投加量约 12 mg/L 时，COD 去除率最高。当投加量大于 12 mg/L 时，因架桥作用所必须的离子表面吸附活性点被絮凝剂所包裹，使得架桥变得困难，处理效率降低。

2.4.2 污水 pH 对絮凝效果的影响

实验研究了 pH 值对絮凝效果的影响，实验结果见表 5。结果表明，阳离子絮凝剂 CSGM 处理工业废水时受 pH 值影响较大。在 pH 小于 5 左右时，处理效果较好。

表 5 pH 值对废水透光度和 COD 去除率的影响

pH 值	1.78	2.80	4.70	8.05	9.98
透光度, %	93.2	94.4	95.6	42.7	5.8
COD 去除率, %	36.3	36.2	36.0	32.9	31.8

3 结 论

(1) 以淀粉为原料接枝丙烯酰胺, 通过化学改性研制出阳离子絮凝剂 CSGM。实验确定的最佳工艺条件为: 淀粉 5 g, 蒸馏水 100 mL, 硝酸 2 mL, AM 投加量 1.8 mol/L, 反应时间 2 h, 反应温度 50 ℃, 引发剂浓度 5.5 mmol/L, 二乙烯三胺、甲醛用量与 AM 等物质的量比, 阳离子化温度 50 ℃, 阳离子化时间 2 h。

(2) 阳离子絮凝剂 CSGM 用于处理工业废水, 在 pH 小于 6、投药量 12 mg/L 左右时, 絮体大而

结实, 深降性能好。处理后的水透光度高, COD 去除率高, 水质得到大大改善, 具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] 陈振兴, 王笠, 译. 高分子水处理剂 [M] . 北京: 化学工业出版社, 1985.

[2] 潘松汉, 黎国康. 接枝型聚丙烯酰胺高分子絮凝剂结构和性能的研究 [J] . 精细化工, 1991, 8 (3): 12—15.

[3] 赵彦生, 李万捷, 沈敬之, 等. 淀粉—丙烯酰胺接枝共聚物的合成及其性能 [J] . 水处理技术, 1994, 20 (6): 370—373.

[4] 陈本明, 张德和, 译. 合成聚合物与塑料分析手册 [M] . 北京: 化学工业出版社, 1982.

[5] 朱瑞宜, 赵德仁. 淀粉—丙烯酰胺接枝共聚物的研究 [J] . 化学世界, 1989, 11: 495—498.

[6] 刘晓洪, 向新柱. 淀粉接枝型高分子絮凝剂的合成 [J] . 辽宁化工, 1999, 28 (4): 201—203.

Synthesis of A Modified Cationic Flocculant and its Application
in Treatment of the Industrial Wastewater

YAN Wen—yao¹, QIAN Cen²

(1. Design & Research Institute, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: A modified cationic flocculant (CSGM) was prepared by putting cationic additives into the starch—acrylamide graft copolymer via Ce^{4+} as initiator. Various factors affecting the graft percentage and the flocculating character of CSGM were investigated. The optimum conditions were determined. Experimental results showed that the flocculant character of CSGM on the industrial wastewater was obvious.

Key words: starch graft copolymer; cationic flocculant; treatment of wastewater