

文章编号: 1005—8893 (2003) 01—0017—03

# 阳离子高分子絮凝剂 F2 合成及表征<sup>\*</sup>

裘兆蓉<sup>1</sup>, 裴峻峰<sup>2</sup>, 花震言<sup>3</sup>, 承民联<sup>2</sup>, 王明江<sup>4</sup>, 马中跃<sup>4</sup>

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2. 江苏工业学院; 4. 胜利油田兴达科工贸有限责任公司, 山东 东营 257068)

摘要: 以淀粉、丙烯酰胺、环氧丙基三甲基氯化铵为原料, 合成了高密度阳离子有机高分子絮凝剂 F2, 并用红外光谱进行了表征。分子量为 66 万, F2 对石油污水的澄清效果比常用的分子量为 800 万的聚丙烯酰胺絮凝剂效果好。投加量 3.3 mg/L 时, 废水色度的去除率在 91% 以上。F2 与 Q6a 或 Q6b 配合絮凝时效果更好。

关键词: 丙烯酰胺; 阳离子; 环氧丙基三甲基氯化铵; 絮凝剂; 淀粉; 合成

中图分类号: TQ 314.253; TQ 326.4

文献标识码: A

聚丙烯酰胺及衍生物在某些领域中应用显得成本过高, 而与淀粉接枝共聚是一条引人注目的降低成本的途径, 并取得了一定的进展<sup>[1-5]</sup>。以淀粉、丙烯酰胺、环氧丙基三甲基氯化铵合成高密度阳离子有机高分子絮凝剂尚未见报道。本文以复合引发剂引发聚合, 由淀粉、丙烯酰胺、环氧丙基三甲基氯化铵合成了高密度阳离子有机高分子絮凝剂 F2。并用于油田废水处理, 对油田废水进行了澄清沉降试验, 并与分子量为 800 万的聚丙烯酰胺用于含油污水的处理效果进行了比较。

## 1 试验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

721 型分光光度计; SC956 六联实验搅拌器; IR-460 日本红外光栅光谱仪; 玉米淀粉, 化学纯丙烯酰胺 (以下简称 AM); 胜利油田产工业级环氧丙基三甲基氯化铵 (以下简称 ETA)。NaOH (AR), 自制絮凝剂 Q6a 及 Q6b, 制备 Q6a 及 Q6b 的方法见文献 [6]。

### 1.2 分析方法

在 800 mL 的 6 只烧杯中加分别加 300 mL 的

油田废水, 再分别加入 1% 的絮凝剂溶液, 用六联搅拌器以 150 r/min 快速搅拌 2 min。再以 50 ~ 60 r/min 慢速搅拌 20 min, 将溶液静止 10 min, 取中层清液, 用 721 型分光光度计在波长 680 nm 下测定透光率, 透光率大则絮凝效果好。产品用甲醇沉淀、洗去未反应的单体。在 35 °C 真空干燥至恒重。采用半微量溴酚蓝二氯乙烷法 (BPB—DCE 法) 测定阳离子度。用 KBr 进行压片制样, 用岛津红外光谱仪测定基团。

### 1.3 合成方法

以淀粉—丙烯酰胺接枝共聚为母体, 加入阳离子化试剂 ETA, 合成阳离子高分子絮凝剂 F2 的全过程可分为以下 3 步:

第 1 步淀粉碱化:

淀粉  $\xrightarrow{\text{乙醇润湿}}$   $\xrightarrow{\text{NaOH 水溶液}}$  碱化淀粉

第 2 步: 丙烯酰胺接枝碱化淀粉

碱化淀粉  $\left\{ \begin{array}{l} \text{引发剂} \\ \text{丙烯酰胺} \end{array} \right\} \rightarrow$  共聚物

第 3 步: 共聚物阳离子化

共聚物  $\left\{ \begin{array}{l} \text{调节 pH} \\ \text{ETA} \end{array} \right\} \rightarrow$  阳离子高分子絮凝剂 F2

\* 收稿日期: 2002—11—06

作者简介: 裘兆蓉 (1945—), 女, 浙江嵊县人, 教授; 3—江苏石油化工学院高分子 2000 级本科生。  
?1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.4 合成试验

根据资料及探索反应结果得知: AM 滴加时间, 温度, ETA 加料量, AM 加入后进行反应时

间, ETA 的滴加时间, 引发剂的加入量, 引发剂的配比等影响较大。选取 7 因素 2 水平做正交试验, 以判断影响该反应的最主要因素及反应条件。7 个因素表头安排见表 1。试验结果见表 2。

表 1 7 因素 2 水平正交试验表头设计  $L_8(2^7)$

| 水平 | AM 滴加时间/min | 温度/℃ | ETA 加料量/g | AM 加入后反应时间/min | ETA 滴加时间/min | 引发剂 X 加入量/mL | 引发剂配比 X/Y |
|----|-------------|------|-----------|----------------|--------------|--------------|-----------|
| 1  | 10          | 55   | 80        | 20             | 0            | 4            | 0.7/1     |
| 2  | 30          | 45   | 40        | 40             | 30           | 2            | 0.8/1     |

表 2 7 因素 2 水平正交试验表  $L_8(2^7)$

| 实验号                                | AM 滴加时间/min | 温度/℃ | ETA 加料量/g | 反应时间/min | ETA 滴加时间/min | 引发剂 X 加入量/mL | 引发剂配比 X/Y | 透光率, %  |
|------------------------------------|-------------|------|-----------|----------|--------------|--------------|-----------|---------|
| 1                                  | 1           | 1    | 1         | 1        | 1            | 1            | 1         | 89      |
| 2                                  | 1           | 1    | 1         | 2        | 2            | 2            | 2         | 89      |
| 3                                  | 1           | 2    | 2         | 1        | 1            | 2            | 2         | 93      |
| 4                                  | 1           | 2    | 2         | 2        | 2            | 1            | 1         | 87      |
| 5                                  | 2           | 1    | 2         | 1        | 2            | 1            | 2         | 86      |
| 6                                  | 2           | 1    | 2         | 2        | 1            | 2            | 1         | 89      |
| 7                                  | 2           | 2    | 1         | 1        | 2            | 2            | 1         | 94      |
| 8                                  | 2           | 2    | 1         | 2        | 1            | 1            | 2         | 93      |
| $I_j$                              | 358         | 353  | 365       | 362      | 364          | 355          | 359       | 平均值 90% |
| $II_j$                             | 362         | 367  | 355       | 358      | 356          | 365          | 361       |         |
| $\overline{I_j}$                   | 89          | 88   | 91        | 90       | 91           | 88           | 89        |         |
| $\overline{II_j}$                  | 90          | 91   | 88        | 89       | 89           | 91           | 90        |         |
| $ \overline{I_j}-\overline{II_j} $ | 1           | 3    | 3         | 1        | 2            | 3            | 1         |         |

1.5  $L_8(2^7)$  结论

从正交表中可以看到影响该反应的最主要因素是温度, ETA 加料量, 引发剂 X 的加入量。从正交表中可以看出反应的温度控制在 45℃为好, 温度过高产品的絮凝效果反而下降。从正交表中可以看出 ETA 加入量多对产品的絮凝有利, 而引发剂 A 的加量必须严格加以控制。AM 应缓慢的滴入, 若加入 AM 溶液过快也会使反应物产生暴聚现象。

1.6  $L_3(2^3)$  试验

为找到该反应的最佳反应条件, 又进行了 2 水平 4 因素的正交实验。见表 3、表 4。

表 3 3 因素 2 水平正交试验表头设计  $L_4(2^3)$

| 水平 | 温度/℃ | ETA 加料量/g | 引发剂 X 加入量/mL |
|----|------|-----------|--------------|
| 1  | 40   | 80        | 3            |
| 2  | 50   | 70        | 1            |

由表 4 可知 ETA 的加料量影响不大, 加入的引发剂 X 不宜过多, 温度应控制在 40℃为好。

2 测定结论

应用于油田废水处理, 投加量 3.3 mg/L 时, F2 对油田废水色度的去除后透光率均在 91% 以上。Q6a 或 Q6b 与 F2 配合絮凝时效果更好<sup>[9]</sup>。详

细过程请见文献 [6]。

表 4 3 因素 2 水平正交试验表  $L_4(2)$

| 实验号                                | 温度/℃ | ETA 加料量/g | 引发剂 X 加入量/mL | 透光率, %  |
|------------------------------------|------|-----------|--------------|---------|
| 1                                  | 1    | 1         | 1            | 94      |
| 2                                  | 1    | 2         | 2            | 93      |
| 3                                  | 2    | 1         | 2            | 91      |
| 4                                  | 2    | 2         | 1            | 94      |
| $I_j$                              | 187  | 185       | 188          | 平均值 93% |
| $II_j$                             | 185  | 187       | 194          |         |
| $\overline{I_j}$                   | 93.5 | 92.5      | 94           |         |
| $\overline{II_j}$                  | 91.5 | 93.5      | 97           |         |
| $ \overline{I_j}-\overline{II_j} $ | 2    | 1         | 3            |         |

淀粉、丙烯酰胺、ETA, 阳离子高分子絮凝剂 F2 用 KBr 进行压片制样, 用岛津红外光谱仪测定。见图 1。

对比阳离子高分子絮凝剂 F2 与 3 种原料 (1. 淀粉、2. ETA、4. AM) 与共聚物絮凝剂 F2 的红外光谱图 (图 1) 可看出: 3 400~3 200  $\text{cm}^{-1}$  之间的峰得到了加强, 说明多聚羟基的量变多了, 在 3 440  $\text{cm}^{-1}$  和 1 530  $\text{cm}^{-1}$  有峰, 证明有仲胺基, 即 ETA 开环后对聚丙烯酰胺的胺基进行了 1 次和 2 次的氮烷基化反应生成了高分子阳离子化合物 F2。

经粘度法测定分子量为 66 万。

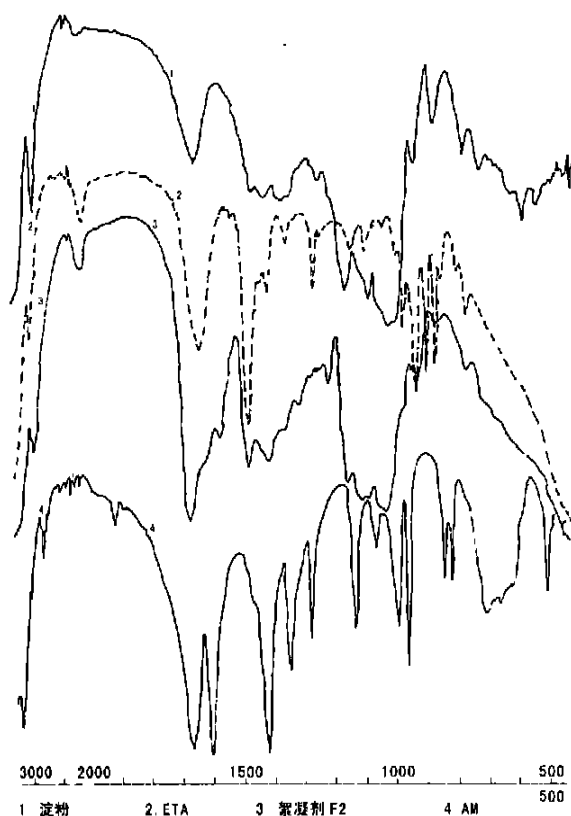


图 1 淀粉、丙烯酰胺、ETA 的红外光谱图

### 3 结 论

以淀粉、丙烯酰胺、环氧丙基三甲基氯化铵为

原料, 合成了高密度阳离子有机高分子絮凝剂 F2, 并用红外光谱进行了表征, 证明有仲胺基, 即 ETA 开环后对聚丙烯酰胺的胺基进行了 1 次和 2 次的氮烷基化反应, 生成了分子量为 66 万的高分子阳离子聚合物 F2。F2 对石油污水的澄清效果比常用的分子量为 800 万的聚丙烯酰胺絮凝剂效果好。投加量 3.3 mg/L 时, 废水色度的去除率在 91% 以上。Q6a 或 Q6b 与 F2 配合絮凝时效果更好<sup>[6]</sup>。

### 参考文献:

- [1] 甘光奉, 甘莉. 高分子絮凝剂研究的进展 [J]. 工业水处理, 1999, 19 (2): 6-7.
- [2] Malln R D. Cationic Water-Soluble Polymers Precipitation in Salt Solution [J]. US: 6013708, 2000-01-11.
- [3] 孙载坚, 周普, 刘启澄, 等. 接枝共聚物 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1992. 255.
- [4] Khalil M I, Fang S. Preparation of Some Cationic Starches Using the Dry Process [J]. Starch, 1998, 50 (6): 267-271.
- [5] Fischer W, Brossmer C, Bischoff D, et al. Natural Substituted Powdered Polymers. A Process for Production and Their Applications [J]. EP: 874000A2, 1998-10-28.
- [6] 袁兆蓉, 裴峻峰, 郑晓林, 等. 聚硅酸铝铁 Q6a 及有机絮凝剂 F2 处理印染废水 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2001, 13 (4): 14-16.

## Synthesis and Characteristics of Cation Polymeric Flocculant F2

QIU Zhao-rong<sup>1</sup>, PEI Jun-feng<sup>2</sup>, HUA Zhen-yan<sup>3</sup>, CHENG Min-lian<sup>2</sup>, WANG Min-jiang<sup>4</sup>, MA Zhong-yue<sup>4</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** Cation polymeric flocculant F2 was obtained by reaction of starch with acrylamide and 2, 3-epoxypropyltrimethyl ammonium chloride. F2 was 660 000 mol. wt.. Its structure was characterized by infrared spectra. The tests showed that the flocculation effect of F2 on wastewater were better than Polyacrylamide of 8 000 000 mol. wt.. The test also showed that the effect was good. Transparency of wastewater treated by F2 was up to 91%. The flocculation effect of F2 mixture with Q6a or Q6b was even better than the above using them respectively.

**Key words:** acrylamide; cation; 2, 3-epoxypropyltrimethyl ammonium chloride; flocculant; starch; synthesis