

聚(丙烯酰胺-甲基丙烯酸聚乙二醇酯) 絮凝剂的合成及应用

罗光彦,魏 炜,孙佳勤,屈洁昊,舒 玲,刘向东

(浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018)

摘 要:通过甲基丙烯酸聚乙二醇酯与丙烯酰胺的共聚制备二元共聚絮凝剂,并对水溶性染料进行絮凝脱色研究。该絮凝剂的絮凝脱色效果随絮凝剂高分子结构、用量、表面活性剂和废水 pH 而有较大变化,对染料的絮凝脱色率可达到 93.3%。通过动态激光光散射测试絮凝沉淀过程中废水中微粒粒径变化,发现水溶性染料分子和表面活性剂相互作用,形成混合胶束,二元共聚絮凝剂在微胶束之间架桥,形成微胶束交联体系,促进水溶性染料的沉降,共聚物絮凝剂对水溶性染料的絮凝脱色达到了较好的效果。

关键词:共聚;水溶性污染物;表面活性;絮凝脱色

中图分类号: X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 04-0509-06 **引用页码:** 070105

0 引 言

水溶性有机污染物在水体中累积,破坏水生态系统,对环境水体产生严重影响^[1-2]。目前废水处理主要有生化法、絮凝法和活性炭吸附法等。其中絮凝法因投资费用低,处理容量大,成为最容易被企业接受的水处理方法^[3-5]。普通絮凝剂对废水中固体悬浮物具有较好的沉降效果^[6-10],但对水溶性有机污染物几乎没有脱除效果^[11-15]。

许多水溶性有机污染物具有亲水亲油两性化学结构,容易与表面活性剂形成混合胶束。有机污染物分子的疏水部分渗入胶束疏水核心,其离子部分参与混合胶束外表水化层的形成^[16-18]。如有特殊絮凝剂能够沉降分离有机污染物分子和表面活性剂形成的混合胶束,就可以实现利用絮凝法对水溶性有机污染物的有效脱除。根据文献检索结果,迄今未见特种絮凝剂通过絮凝法脱除废水中水溶性有机污染物的报道。本文描述一种新型的高分子絮凝剂,其分子结构中含表面活性成分,可与混合胶束发生

相互作用,能够在各胶束间形成架桥,使混合胶束与高分子絮凝剂一同沉降。

高分子量聚丙烯酰胺是一种被广泛应用的絮凝剂,可通过水溶液自由基聚合获得,目前已有十分成熟的工业化聚合工艺^[19-22]。甲基丙烯酸聚乙二醇酯具有良好表面活性,在自由基聚合条件下,具有与丙烯酰胺类似的反应活性,易与丙烯酰胺进行自由基共聚反应^[23-26]。本文拟利用甲基丙烯酸聚乙二醇酯与丙烯酰胺共聚,将具有表面活性的聚乙二醇(PEG)结构导入聚丙烯酰胺高分子链中,并通过改变共聚反应条件制备一系列含有表面活性支链的共聚高分子絮凝剂,同时以纺织印染业中被广泛使用的活性艳蓝染料作为水溶性有机污染物的模拟化合物,评价该共聚高分子絮凝剂对水溶性有机污染物的脱除效果。

1 试 验

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

活性艳蓝 KN-R(工业级,染料厂),染料分子结构如图 1 所示。丙烯酰胺(AM),甲基丙烯酸聚乙

收稿日期: 2015-12-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51573167);教育部留学回国人员科研启动基金项目(1101603-C)

作者简介: 罗光彦(1990-),男,安徽池州人,硕士研究生,主要从事高分子合成和污水处理方面的研究。

通信作者: 刘向东, E-mail: liuxd@zstu.edu.cn

二醇酯(PEGMA, $M_w=300$), 过硫酸钾($K_2S_2O_8$), 十二烷基磺酸钠(SDS), 硫酸铝钾($KAl(SO_4)_2$), 以上试剂均为分析纯, 购于上海晶纯有限公司。

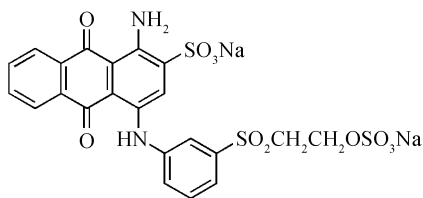


图1 活性艳蓝化学结构式

1.1.2 仪器

Thermo Scientific Sorvall RC 6 Plus 高速离心机(美国 Thermo Fisher 公司); FDU-1100 冷冻干燥机(日本东京理化 EYELA 公司); AVANCE-AV 400 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); AVATAR 370 型傅立叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); Waters 515 型凝胶色谱仪(GPC, 美国 Waters 公司); 722 E 型分光光度计(中国上海光谱仪器有限公司); BI-200SM 广角静态激光光散射仪(DLS, 美国 Brookhaven 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 共聚实验方法

丙烯酰胺(1.79 g), 水(43 mL), 甲基丙烯酸聚乙二醇酯(0.188 g), 室温搅拌溶解, N_2 保护, 加入过硫酸钾水溶液(3 mL, 1 mg/mL), 升温至 90°C , 直至胶体形成。胶体产物重新溶于水(50 mL)后滴加到乙醇(300 mL)中沉析, 析出白色沉淀。经 3 次沉析操作后冷冻干燥, 得到白色絮状固体。溶于纯水中(1 mg/mL), 作为絮凝脱色实验絮凝剂使用, 其他絮凝剂通过改变单体比例合成。

1.2.2 模拟染料废水配制

配制活性艳蓝 KN-R 母液(5 g/L), 将母液稀释 700 倍, 测定 593 nm 处的吸光度, 调整溶液吸光度为 0.06, 加入适量 SDS, 搅拌均匀, 静置过夜, 微调吸光度(593 nm)直至稳定为 0.06, 作为絮凝脱色实验模拟废水使用。

1.2.3 絮凝脱色实验方法

在 50 mL 活性艳蓝 KN-R 模拟染料废水中加入二元共聚絮凝剂使其浓度分别为 10、20、30、40、50 mg/L, 50 r/min 搅拌 10 min, 加入助凝剂 $KAl(SO_4)_2$ (0.04 g), 再次搅拌 5 min (50 r/min), 静置沉降 3 h。取上清液离心 10 min (3000 r/min), 测 593 nm 波长的吸光度 A 。絮凝脱色率按式(1)进行计算:

$$R/\% = (1 - \frac{A}{A_0}) \times 100 \quad (1)$$

式中: R 为絮凝脱色率, A 为处理后的吸光度值, A_0 为处理前的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 聚(丙烯酰胺-甲基丙烯酸聚乙二醇酯)絮凝剂的合成

共聚反应方程式如图 1 所示。实验表明, 固定丙烯酰胺浓度 0.55 mol/L 不变, $pH=3$ 或 $pH=9$ 时未发生聚合, $pH=7$ 时体系发生交联; $M1:M2=20:1$ 时发生交联, $M1:M2=40:1$ 时可获得水溶性聚合物。GPC 测定 4 种共聚物重均、数均分子量和分子量分布数据(表 1), 表明缩小单体摩尔比导致聚合物分子量缩小。

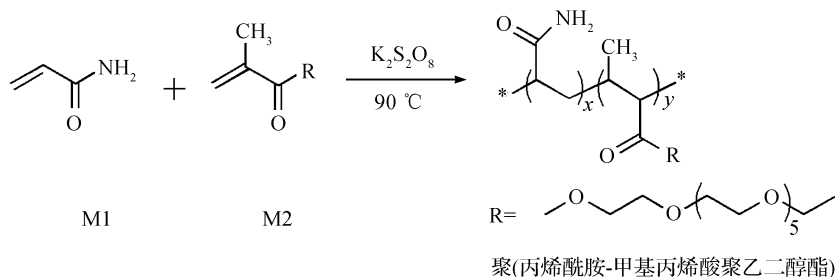


图1 共聚反应化学方程式

表 1 共聚物组成、特性粘度、分子量大小和分子量分布指数

| 共聚物 | PEG 含量 /% | M1/ (mol · L ⁻¹) | M2/ (mol · L ⁻¹) | 特性粘度/ (dL · g ⁻¹) | \overline{M}_w^* ($\times 10^{-6}$) | \overline{M}_n^* ($\times 10^{-5}$) | PDI [*] |
|-----|--------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--|--|------------------|
| F1 | 1.00 | 0.55 | 0.0138 | 0.307 | 1.16 | 7.72 | 1.50 |
| F2 | 1.26 | 0.55 | 0.0157 | 0.229 | 1.05 | 6.61 | 1.59 |
| F3 | 3.25 | 0.55 | 0.0183 | 0.251 | 1.00 | 7.40 | 1.35 |
| F4 | 7.86 | 0.55 | 0.0220 | 0.184 | 0.611 | 3.67 | 1.67 |

注:GPC 测试条件:柱子 Welch Ultimate SEC-300 (7.8 mm \times 300 mm, 5 μ m);流动相 0.2 M 硫酸钠溶液, pH=5.8;进样量 50 μ L;柱温 40 $^{\circ}$ C;标样 MP196300 (Da), 66700 (Da), 21400 (Da), 9890 (Da), 4440 (Da) 的葡聚糖(美国 Sigma 公司)。

图 2 为 4 种共聚物 FTIR 谱图。其中 1108 cm^{-1} 归因于醚键 C—O 伸缩振动,表明所得的聚合物含有相当含量的 PEG 成分。图 3 为 F1、F2、F3、F4 四种共聚物的核磁氢谱,其中 a、b、c、d、e 表示聚合物中不同种类的质子。b 和 c 两峰归属于聚合物主链上氢原子,其积分比约为 2,与预期结构式相符。a 峰可归因于 M2 单体的甲基结构,峰 a 和峰 b 积分比可用于表征聚合物中两种单体结构单元的组成比例(表 1),由此发现随着 M2 单体浓度增加,PEG 侧链含量随之增加。

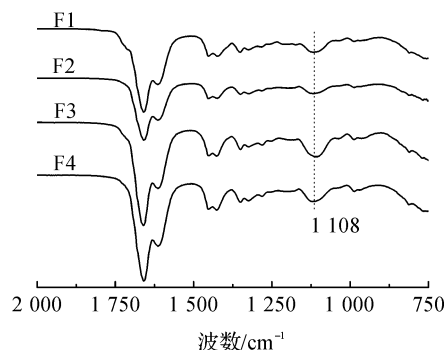
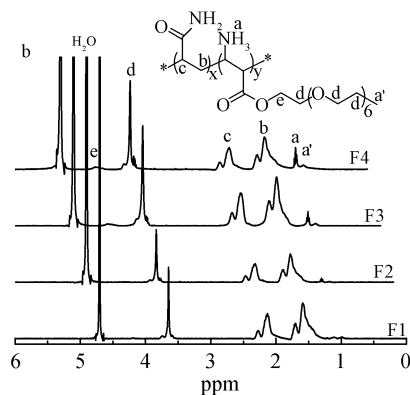


图 2 二元共聚物 F1、F2、F3 和 F4 的 FTIR 谱图

图 3 二元共聚物 F1、F2、F3 和 F4 的 ^1H NMR 谱图

2.2 聚(丙烯酰胺-甲基丙烯酸聚乙二醇酯)絮凝效果

活性艳蓝 KN-R 具有良好的水溶性,是印染工业中的常用染料,本文以活性艳蓝 KN-R 为水溶性

有机污染物模拟研究聚(丙烯酰胺-甲基丙烯酸聚乙二醇酯)对水溶性有机污染物的絮凝作用。SDS 对絮凝效果的影响如图 4 所示。

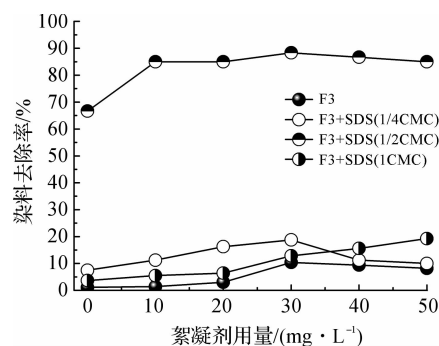


图 4 SDS 浓度对二元共聚物 F3 对活性艳蓝 KN-R 的絮凝效果(废液 pH 为 7)

由图 4 可以看出,SDS 浓度为 1.12 g/L,约为 SDS 的 CMC 的一半^[27]时,共聚物的絮凝效果最好,可达 88.3%,继续增大 SDS 浓度,絮凝效果反而下降。由此可见,SDS 的加入量为 1/2CMC 是最佳效果。因此,以下实验 SDS 的用量都是 1/2CMC。

絮凝剂添加量对絮凝效果的影响如图 5 所示。随着絮凝剂中 PEG 侧数目的增加,脱色率先增后减, F3 絮凝剂的脱色效果最佳。另外,随着共聚物絮凝剂用量的增加,脱色率先增后减。絮凝剂 F1、F2、F3、和 F4 分别在 20~40 mg/L 范围内有最佳的脱色效果,分别为 85.0%、83.3%、88.3%和 81.7%。

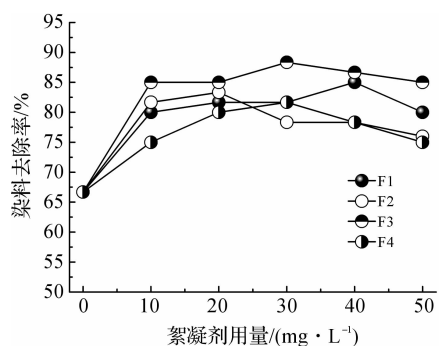


图 5 共聚物絮凝剂种类对活性艳蓝的絮凝效果(废液 pH 为 7)

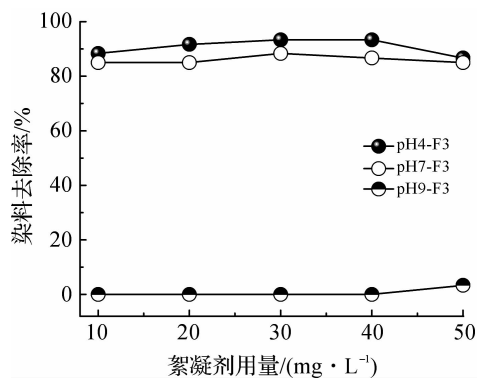


图6 pH条件对共聚物絮凝剂用量对活性艳蓝絮凝效果影响

模拟废液 pH 对絮凝效果的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出, pH=4 时, 共聚物絮凝剂 F3 的絮

凝脱色效果最好, 最高去除率可达 93.3%。因为, 聚丙烯酰胺在酸性条件下的絮凝效果最佳^[20], 在聚丙烯酰胺中共聚少量疏水单体对整体絮凝效果无影响, 因此, 在酸性条件下, 共聚物絮凝剂 F3 的絮凝脱色效果最好。

2.3 聚(丙烯酸酰胺-甲基丙烯酸聚乙二醇酯)絮凝水溶性污染物机理

为探索表面活性剂、有机污染物分子、共聚物絮凝剂分子之间的相互作用机理, 本文采用 DLS 测定絮凝过程有机污染物废液中粒子的粒径变化。选择 F3 作为絮凝剂, 测得不同 pH 条件活性艳蓝 KN-R 废液絮凝过程中粒子粒径分布(图 7), 由粒径分布得出不同条件下粒径平均值(表 2)。

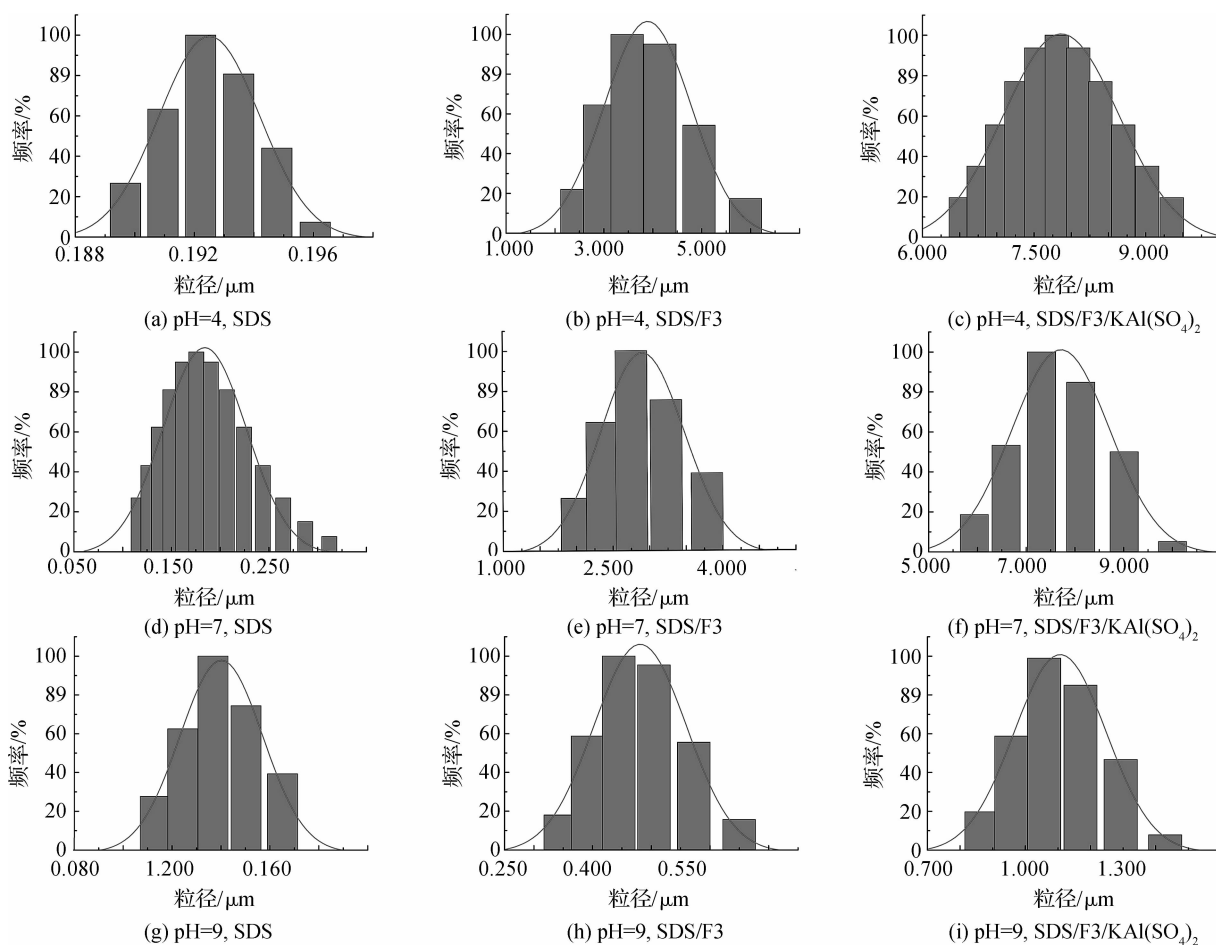


图7 絮凝过程活性艳蓝废液中粒子粒径分布

注: 上中下排分别表示 pH=4、pH=7、pH=9; 左中右列分别表示添加 SDS、添加 SDS/F3、添加 SDS/F3/KAl(SO₄)₂。

由图 7 的粒径分布, 得出平均粒径值如表 2 所示。由表 2 可知, SDS 透明溶液和活性艳蓝透明水溶液混合后, 体系中出现粒径 140~200 nm 大小的微粒子, 说明活性艳蓝的 -NH₂ 部分离子化为季胺

离子, 与 SDS 磺酸根阴离子结合形成复合体成为疏水胶核种子, SDS 在胶核周围进一步聚集, 形成径大于 SDS 理论胶束(0.130 μm^[28])的混合胶束(图 8)。pH 变化时, 季胺离子浓度变化, 混合胶束粒径

变大或变小。酸性条件下,SDS与活性艳蓝复合体数目增多,混合胶束粒径增大。

表2 模拟废液在不同pH条件下絮凝过程的粒径

| 絮凝过程 | pH=4 | pH=7 | pH=9 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| 投加 SDS 后粒子 | | | |
| 粒径/ μm | 0.193 | 0.184 | 0.140 |
| 投加 F3 后粒子 | | | |
| 粒径/ μm | 3.895 | 2.911 | 0.481 |
| 投加 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ | | | |
| 后粒子粒径/ μm | 7.865 | 7.711 | 1.107 |

注:DLS测试;25℃,折光系数=1.3,测试时间2 min,散射角90°。F3和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 浓度分别为30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和800 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

当絮凝剂加入到废液中时,絮凝剂PEG侧链进入混合胶束,在混合胶束之间架桥,形成胶束交联体系(图8)。分子量100万的絮凝剂F3链段上约有80个PEG侧链,酸性条件下,25%左右的PEG侧链参与混合胶束,颗粒粒径增大20倍左右;中性条件和碱性条件下混合胶束数目减少,颗粒粒径分别增大15倍和2倍。 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 可以使二元共聚物参与形成的胶束交联体系进一步凝聚,使粒径变得更大,从而沉淀下来,达到脱色的效果。

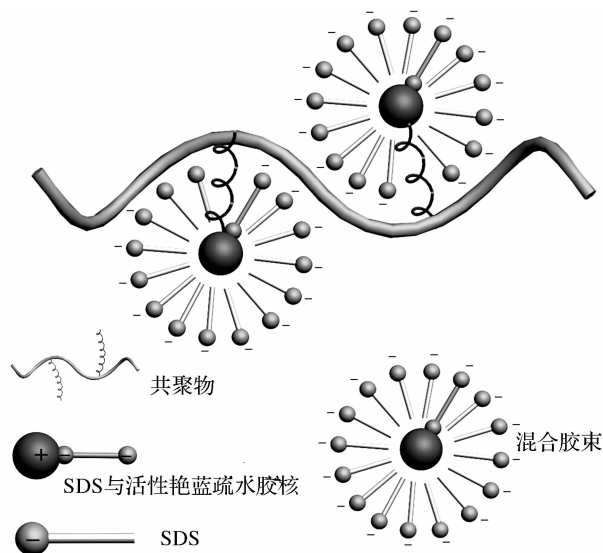


图8 表面活性剂、水溶性染料、共聚物絮凝剂相互作用模型

3 结论

丙烯酰胺与甲基丙烯酸聚乙二醇酯共聚获得具有PEG侧链的二元共聚物絮凝剂,聚(丙烯酰胺-甲基丙烯酸聚乙二醇酯),对水溶性有机污染物有很好的絮凝沉降效果,以活性艳蓝染料废液为模拟废液时,絮凝脱色率可达到93.3%,表明可有效去除

水溶性有机污染物。

采用动态激光散射仪监测絮凝过程体系中微粒粒径变化,发现水溶性染料分子和表面活性剂相互作用,形成混合胶束,二元共聚絮凝剂参与混合胶束,桥连混合胶束形成胶束交联体系,最后在助凝剂辅助下实现水溶性有机污染物的沉降,共聚物絮凝剂对水溶性染料有很好的絮凝脱色效果。本文提出的絮凝沉降混合胶束的新概念为水溶性有机污染物的脱除提供了新思路,对工业废水及饮用水处理具有重要意义。

参考文献:

- [1] 黄玮,阮宏华,徐自坤. 淡水生态系统水溶性有机碳对全球变化的响应研究进展[J]. 生态学杂志,2014,33(2): 518-524.
- [2] 李宝惠. 淘汰持久性有机污染物(POPs)最新进展[J]. 山东环境,2001,7(1):40-41.
- [3] 陈碧,王雪燕. 印染废水絮凝脱色研究新进展[J]. 陕西纺织,2006,4(72):60-62.
- [4] 霍宇凝,王静华,袁虹,等. 阳离子型PANUPAC复合絮凝剂对活性染料废水的脱色作用[J]. 精细化工,2005,22(7):540-542.
- [5] 李晶晶,徐宝财. 高分子表面活性剂在废水处理中的应用[J]. 精细化工,2002,19(S1):109-112.
- [6] 孙波. 水处理剂的绿色化及其在印染废水中的应用研究[J]. 环境科学与管理,2014,39(11):65-67.
- [7] 程国斌,郝成君,马伟. 卤水用于印染废水脱色处理的研究[J]. 工业给排水,2006,32(4):48-50.
- [8] 刘桂萍,王明杰,刘长风,等. 壳聚糖/铝矾土复合絮凝剂处理染色废水的研究[J]. 纺织学报,2010,31(9):79-83.
- [9] 潘碌亭,肖锦. 高分子絮凝剂在印染废水处理中的应用进展[J]. 工业用水与废水,2000,31(5):1-6.
- [10] 谢复青. 改性钢渣处理亚甲基蓝染料废水研究[J]. 针织工业,2006,1(1):68-70.
- [11] 张文艺,刘明元,罗鑫,等. 双氰胺-甲醛聚合物阳离子印染废水脱色剂的合成及其应用[J]. 过程工程学报,2010,10(6):1217-1221.
- [12] 余跃,冯辉,杨文忠. 双氰胺甲醛絮凝剂处理印染废水的研究[J]. 江苏化工,2004,32(2):40-42.
- [13] 张勇,万金泉. 工业废水污染控制方法的新进展[J]. 工业水处理,2005,21(1):9-12.
- [14] 王大全. 我国精细化工的现状和发展趋势[J]. 科技导报,2004,22(410):41-46.
- [15] 丁忠浩. 有机废水处理技术及应用[M]. 北京:化

- 学工业出版社, 2002.
- [16] 刘绍, 王建, 刘忠芳. 阳离子表面活性剂与曙红 Y 的荧光反应及其分析应用[J]. 化学学报, 1995, 53(1): 473-479.
- [17] 何瑜, 邱凌峰, 李玉林. 脱色剂在印染废水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2007, 32(7): 8-11.
- [18] 宋心远. 表面活性剂与染料的相互作用及受控染色: 三[J]. 印染, 2004, 10(1): 39-42.
- [19] 孙铭勤, 张贵才, 葛际江等. 聚丙烯酰胺凝胶用缓交联剂的制备方法: 1560119[P]. 2005-01-05.
- [20] 刘娟, 武耀锋, 张晓慷. 水分散型阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂的絮凝性能及其机理[J]. 环境工程学报, 2015, 9(1): 119-124.
- [21] 田明. 聚丙烯酰胺概述[J]. 轻工设计, 2011, 11(4): 32-32.
- [22] 刘海滨. 聚丙烯酰胺的性质及应用[J]. 国外油田工程, 2001, 17(9): 53-54.
- [23] 杨超, 王云普, 刘汉功, 等. 甲基丙烯酸聚乙二醇单酯的合成与表征[J]. 化工中间体, 2008, 1(1): 1-4.
- [24] 罗森, 冯婷婷, 蔡孟铤, 等. 两亲性聚己内酯-b-聚乙二醇-b-聚甲基丙烯酸(2-羟乙酯)三嵌段共聚物的合成及成胶束化研究[J]. 功能材料, 2014, 45(5): 5027-5036.
- [25] 王万卷, 李婷, 祝方明. 聚乙烯-b-聚甲基丙烯酸低聚乙二醇酯合成与表征[C]//全国高分子学术论文报告会. 天津, 2009.
- [26] 孔祥明, 胡斌, 曹恩祥, 等. 聚(丙烯酸-co-甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯)梳状高分子的侧链结晶行为[J]. 高分子学报, 2010, 9(2): 160-166.
- [27] 董姝丽, 徐桂英. 激光光散射和电子自旋共振技术研究十二烷基硫酸钠与聚乙烯吡咯烷酮的相互作用[J]. 化学学报, 2004, 62(7): 674-680.
- [28] 郭祥群, 李芳, 许金钩. 番红花红 T 与表面活性剂的作用及其在标记 DNA 中的应用[J]. 高等学校化学学报, 1996, 9(4): 1361-1366.

Synthesis and Application of Poly (Acrylamide and Polyethylene Glycol Methacrylate) Flocculant

LUO Guangyan, WEI Wei, SUN Jiaqin, QU Jiehao, SHU Ling, LIU Xiangdong

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: A binary copolymerized flocculant was polymerized by using polyethylene glycol methacrylate and acrylamide. The decolorizing effect of water-soluble dye by the flocculant was investigated. Flocculation and decolorizing effects of this decolorizing effect change with macromolecular structure of flocculant, dosage, surfactant and pH of waste water, and flocculation and decolorizing rate of dyes is as high as 93.3%. Through testing the changes in grain diameter of particles in the waste water with dynamic laser light scattering in flocculant precipitation process, it is found that water-soluble dye molecules and the surfactant interact to form mixed micelle. Binary copolymerized flocculant is bridged among micro-micelle to form micro-micelle crosslinking system and promote sedimentation of water-soluble dye. The copolymerized flocculant reaches good effects on flocculation and decoloration of water-soluble dye.

Key words: copolymerization; water-soluble pollutant; surfactant; flocculation decolorizing

(责任编辑: 唐志荣)