

文章编号: 1673-9981(2008)02-0098-05

# 阳离子型聚丙烯酰胺絮凝剂的研究概况

闻振乾, 钟宏, 符剑刚, 张文轩

(中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083)

**摘 要:** 主要介绍了阳离子型聚丙烯酰胺絮凝剂的制备方法及其应用, 简述了目前国内外的研究进展, 同时指出了国内阳离子型聚丙烯酰胺絮凝剂的研究方向。

**关键词:** 阳离子; 聚丙烯酰胺; 絮凝剂; 水处理剂

**中图分类号:** TQ311 **文献标识码:** A

随着废水中污染物的多样化, 特别是带负电荷的有机物的含量不断提高, 使用常规水处理剂难以达到满意效果。分子链上带有正电荷活性基团的阳离子型聚丙烯酰胺(CPAM)絮凝剂可与体系微粒通过电性中和、吸附架桥和包络作用来使固体微粒脱稳、絮凝。另外, 它还可与带负电荷的溶解物反应生成不溶物, 使微粒絮凝沉淀, 使水中总含碳量降低。CPAM 具有优良的除浊、脱色性能, 特别适合于污泥脱水、有色废水处理及胶体物质含量高的废水处理。因此, CPAM 絮凝剂成为研究重点。

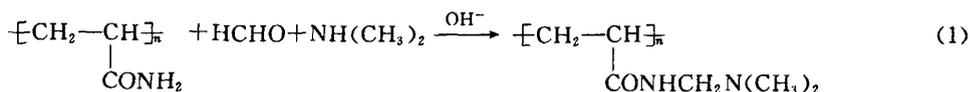
目前, 在美、日、英、法等国 CPAM 已被大量用于废水处理中, 其用量占合成絮凝剂用量的 50% 以上, 并且其用量还在不断增加。我国在这方面起步较

晚, 产品性能及市场应用率与国外相比还有较大差距。

## 1 CPAM 的合成方法

### 1.1 非离子型聚丙烯酰胺的阳离子改性

从结构上看, 酰胺基团的氮原子的未共用电子对与羰基的  $\pi$  电子形成共轭体系, 从而使氮原子的电子云密度降低, 其上连接的氢原子变得活泼, 易与二甲胺和甲醛发生 Mannich 反应, 生成叔胺型 CPAM。因此, 可通过 Mannich 反应在非离子型聚丙烯酰胺中引入胺类分子(常用二甲胺、二乙胺、呱啶等)来制备 CPAM。其反应如下:



吕生华等人<sup>[1]</sup>以 AM 为单体,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ - $\text{NaHSO}_3$  为引发剂, 使其在 40 °C 反应 2 h, 得到分子量为 1140 万的非离子型聚丙烯酰胺。将其与甲醛、二甲胺以摩尔比为 1 : 1 : 1.2 在 35 °C 下反应 3 h, 可得到阳离子度为 45.6% 的 CPAM。该产品用于制革污水处理时效果较好, 达到了国家排放标准。

采用该法制得的聚合产品, 需除去反应后体系

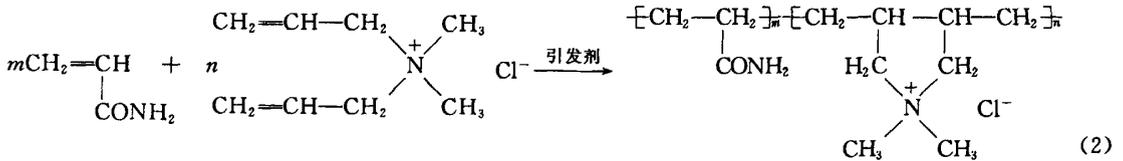
中大量的水, 而除水操作很烦琐, 并且会造成聚合产品的交联, 使产品的溶解性下降。针对这些问题, C. Jack<sup>[2]</sup>提出了一种操作简单的改性法, 即以乙二醇或乙二醇酯为溶剂, 水溶性聚丙烯酰胺(相对分子质量为 100~1000 万)和亚烷基二胺以摩尔比为 1.0 : (0.5~3.0) 在 80~150 °C 下进行转酰胺基反应, 所得产品用于絮凝试验, 效果较好。S. S. Clyde 等

收稿日期: 2007-11-05

作者简介: 闻振乾(1980-), 男, 山东郑城人, 硕士。

人<sup>[3]</sup>以乙二醇(或水)为溶剂,使水溶性的聚丙烯酰胺与水溶性的二烷基胺在 80~170 ℃ 下进行反应,可制得阳离子型聚合物,将该产物季铵化便得到性能优良的 CPAM. 李美卓<sup>[4]</sup>用二氰二胺对聚丙烯酰胺进行阳离子改性,所得产品对印染废水中的活性艳红 X-3B 具有较好的脱色絮凝作用,用其处理的印染废水,其透光率高达 99%.

目前,用 Mannich 改性法制备 CPAM 絮凝剂已实现工业化生产,但该方法生产的 CPAM 絮凝剂因残留毒性,使其应用受到一定限制.



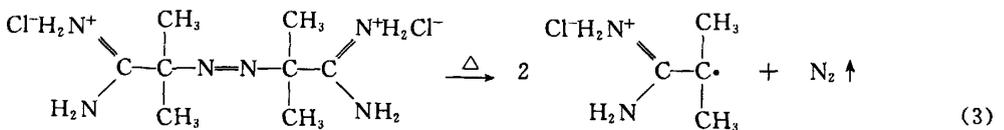
## 2 聚合反应方法

### 2.1 水溶液聚合

目前,国内絮凝剂生产厂家多数采用水溶液聚合法生产.水溶液聚合法具有工艺简单、操作简便、成本低、无有机溶剂残留及丙烯酰胺类单体水溶性好等优点.该法的不足之处是:聚合溶液质量分数低、产品分子量不高、产品固含量较低;在干燥及粉碎过程中,高分子链容易降解和交联,使粉剂产品的溶解性、絮凝性等性能变差.针对这些问题,常通过选择合适的引发体系、改进聚合工艺及优化反应条件等来解决.常用的氧化还原引发体系有:过硫酸盐氧化还原体系、有机过氧化物体系、非过氧化物体系和多电子转移的氧化还原体系.所对应的典型代表

分别是:过硫酸铵—亚硫酸氢钠体系、过氧化氢特丁基—硫酸亚铁—亚硫酸钠体系、硝酸铈铵—硫脲体系和氯酸钠—亚硫酸钠体系.

目前,研究较多的是水溶性偶氮类引发剂.该引发剂具有聚合条件温和、不发生诱导分解、对产物不发生链转移和发生支化作用等优点.最常用的引发剂是偶氮二(2-脞基丙烷)盐酸盐(AAP·2HCl),它与过硫酸钾在水中引发数种乙烯基单体时,不会发生诱导分解.它在酸性或中性介质中比较稳定,在温和的聚合条件下可达到较高的单体转化率,聚合过程中体系的 pH 值不变,残留的引发剂不会影响聚合物的稳定性,在水为介质的偶氮类引发剂中其引发速率是最快的.聚合时发生的反应可表示为:



目前,工业上要求制备的 CPAM 具有“转化率高、分子量高、溶解性好”三大性能.为此,用水溶液聚合法制备 CPAM 需研究某些工艺条件和引发体系对产品性能的影响.

#### 2.1.1 引发剂用量

根据自由基反应机理,产物的分子量与引发剂浓度的平方根成反比.因此,要获得分子量高的产品,应适当降低引发剂的用量.

#### 2.1.2 单体浓度

根据自由基聚合规律,在一定范围内单体浓度

高时,聚合速率较大,单体转化率较高,产物分子量也较高。但浓度太高会使聚合速率过大,产生过多的反应热,导致副反应增加,严重时会产生爆聚。另外,反应热导致体系的温度升高,反应加快,生成更多的引发剂自由基,使产物分子量下降。如果单体浓度过低,会使聚合困难及产物分子量较小。

### 2.1.3 反应温度

温度与反应速率常数的关系式为:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (4)$$

从式(4)可知:随着温度升高,反应速率常数增大,反应时间缩短。但温度过高,会使引发剂自由基生成太快,导致链转移增大,使产品相对分子量下降。降低温度有利于提高产品的粘度,但会出现聚合不完全等问题。因此,为获得粘度较高的产物,可在较低温度下使反应进行较长时间。

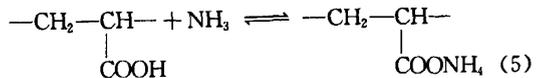
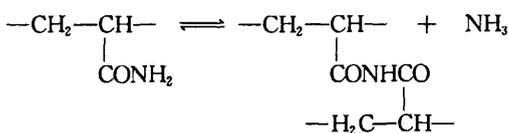
### 2.1.4 单体配比

根据共聚反应机理<sup>[6]</sup>,反应产物高分子链上各单体基团的组成取决于反应物中的单体配比及竞聚率。因此,单体配比对产物性能的影响很大。

用  $K_2S_2O_8/Na_2SO_3$  引发 AM-DMC 共聚时,AM 的竞聚率  $r_1 = 6.72$ , DMC 的竞聚率  $r_2 = 0.26$ <sup>[6]</sup>; AM-DMDAAC 在 30 °C 水溶液共聚时,  $r_1 = 7.14$ ,  $r_2 = 0.22$ <sup>[7]</sup>。这说明 AM 的活性比阳离子单体的活性高很多。因此,反应物中 AM 含量越高,体系的活性就越高,所得产物的分子量和收率也就越高,但阳离子度较低;随阳离子单体含量增加,产物中阳离子度增大,但产物分子量下降。

### 2.1.5 pH 值

在体系碱性较强时聚合,反应后期单体残余较少,引发剂自由基攻击聚合物叔碳上的 C—H 键产生叔碳自由基,叔碳自由基的复合会发生聚合物之间的碳碳交联,从而使溶解性能下降。另外, pH 值较高时,丙烯酰胺会发生水解产生氨,氨与丙烯酰胺反应生成链转移剂氮三丙酰胺,从而导致产物分子量降低。当体系 pH 值过低时,丙烯酰胺单体会发生分子内的交联,生成酰亚胺基团,导致产品的溶解性下降。其反应式如下:



### 2.1.6 EDTA-2Na 用量

工业生产的丙烯酰胺和阳离子单体中一般含有少量的  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  等金属离子,这些金属离子有较大的阻聚作用,需加入一定量的 EDTA-2Na 与其发生螯合作用而将其消除。

高华星等人<sup>[8]</sup>在研究 DMDAAC 均聚时发现,当 EDTA-2Na 含量(相对于总体系)低于  $0.52 \times 10^{-3}$  mol/kg 时,聚合转化率和产物分子量随着 EDTA-2Na 含量的增加而迅速上升,并达到最大值,而其含量高于该值时,二者均呈下降趋势。当使用含有 APP·2HCl 的复合引发体系时,偏碱性的 EDTA-2Na 用量过大,会使 APP·2HCl 的部分盐酸盐被中和的趋势变大,从而使 APP·2HCl 的溶解性下降,导致聚合效率降低。

### 2.2 反相乳液聚合

1962 年, Vanderhoff 首次报道了油包水型乳液聚合。采用该法时,反应热易散去,聚合速率大、产物的相对分子量分布较窄、固含量高、产品容易干燥及易实现自动化生产。目前,为提高 CPAM 的稳定性及相对分子量,对聚合工艺进行了研究并取得新进展,如:丙烯酰胺与活性较差的阳离子单体共聚时,用分批加料取代一次性加料,可使产品的电荷分布更加均匀。吴全才<sup>[9]</sup>采用反相乳液法,以二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)为阳离子单体,以过硫酸铵/亚硫酸钠/偶氮二异丁腈为复合引发剂,制备了阳离子度为 20%、特性粘数为 8.54 dL/g(1 mol/L NaCl 水溶液, 25 °C)的 PDA。它对化工、纺织和造纸废水的处理效果均优于同类型的水溶液聚合法制得的 CPAM。Lawrence 等人<sup>[10]</sup>研究了以过硫酸钠/偶氮二脒基二盐酸盐为引发体系,通过反相乳液聚合制得特性粘数为 20 dL/g( $w(\text{NaCl}) = 4\%$  水溶液, 25 °C)的 PDA。

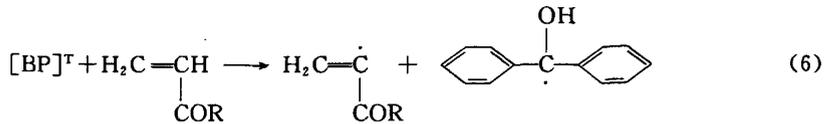
### 2.3 光引发聚合

用化学引发剂引发聚合的工艺比较成熟,但产品质量不稳定,生产成本较高。光引发聚合具有操作简便、易控制、产品纯度高、投资少及环保节能等优点,并且反应所需活化能较低,在室温下就能快速引发聚合。该法常用高压汞灯发出 300~450 nm 的紫外光引发聚合。所使用的光引发剂按其溶解特性可分为水溶性和油溶性两大类;按引发机理可分为裂

解反应机理、氢消除反应机理、能量转移反应机理和离子反应机理;按化学结构可分为芳酮类、稠环芳烃类、聚硅烷类、酰基膦酸盐类、偶氮类和金属有机配合物类.其中用得最多的光引发剂是芳酮类,它可进一步分为硫杂蒽酮衍生物、二苯甲酮衍生物、苯偶酰

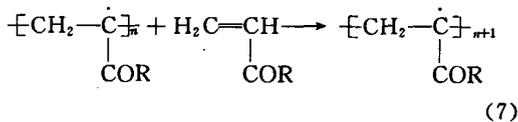
衍生物和烷基芳酮衍生物.

以二苯甲酮(BP)为例,其引发机理可表示为:  
 $BP \xrightarrow{h\nu} [BP]^S \rightarrow [BP]^T$ ,其中S表示单线态,T表示三线态.夺氢引发为:



式(6)中:R代表-OH, -ONa, -NH<sub>2</sub>, -OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>等.

链增长反应如式(7):



用苯甲酰异丙醚与偶氮脒基类作复合引发体系,用紫外光引发可制得特性粘数高达16.3 dL/g的CPAM<sup>[11]</sup>.

## 2.4 其它方法

用反相微乳液聚合法可制备粒径约0.1 μm的CPAM.该法除具有反相乳液聚合法的优点外,还具有高分子微粒不沉降以及可实现反相乳液法难以做到的特殊改性等优点.文献[12-13]报道采用常用的引发剂和光引发剂作复合引发剂,用日光灯或白炽灯或γ射线引发可合成CPAM.

## 3 应用

### 3.1 在工业废水处理中的应用

CPAM能有效处理印染、纺织、造纸、化工和冶炼等行业所排放的废水.如常用PDA除去印染废水中的各种色素,降低水的COD值,并可使各种悬浮颗粒快速沉降及脱水;用PDA还可除去造纸废水中的油墨及将电镀、冶炼、化工废水中的重金属离子沉淀除去,使水质达到排放标准.张跃军等人<sup>[14]</sup>研究了用PDA处理废纸再生造纸废水,处理后的废水透光率达99.3%,COD去除率达77.8%,并且PDA用量少,适用pH值较宽,是一种经济实用的阳离子絮凝剂.

CPAM不仅可用于工业废水处理,而且还具有

其他方面的用途,如在纺织工业可用作防静电剂等.

### 3.2 在石油行业中的应用

将CPAM用于注水、注酸、压裂和钻井液,可抑制粘土水化膨胀、分散和转移,防止井壁坍塌及注入流体对油气层的破坏,它适用于各种pH值,并且长期稳定.另外,还可用于油田污水的絮凝和脱油,处理后的污水可作为油田回注水而得以循环利用.

### 3.3 在造纸行业中的应用

在造纸工业中,按CPAM相对分子质量可分为三大用途:相对分子质量低的可作为纸张增强剂;相对分子质量中等的可作为助留助滤剂;相对分子质量高的可作为絮凝剂.

作为增强剂时,CPAM的酰胺基团与纤维表面的羟基有较强的分子间作用,并通过氢键结合.同时,CPAM的正电荷与纸纤维的负电荷通过静电吸引得以结合,两种作用使纤维间的作用力加强,从而提高了纸张的强度.

作为助留剂时,CPAM通过电荷吸引和架桥作用使细小的纤维或粒子形成较大絮团,从而使填料、纸纤维等的留着率大幅度提高.作为助滤剂时,CPAM的正电荷中和作用使纸纤维或填料表面的电荷降低,即极性降低,进而使水分子在填料和纸纤维等表面的润湿、定向排列性能降低,而填料和纸纤维等颗粒一定程度的凝聚使其比表面降低,从而改善了其脱水性.若将CPAM与硫酸铝联用,则助留助滤效果可进一步提高.

作为絮凝剂时,要求CPAM具有较高的相对分子质量,阳离子度要达到一定程度.CPAM通过吸附架桥和电性中和的作用使排放水中流失的纸纤维和填料等絮凝沉淀得以回收利用.

## 4 结 语

目前,国内对 CPAM 的研究仍处于起步阶段,很多问题有待解决,如对阳离子单体的研究多局限于 DMC 和 DMDAAC 两种,需开发出更多的单体,以生产出高效、无毒、价廉的天然高分子改性 CPAM;水溶液聚合法还有不足之处,需进一步研究出其它聚合方法;除 Mannich 法外,其它方法多处于实验室研究阶段,需进一步研究其工业化生产的工艺条件;进一步研究产物结构与性能和应用之间的关系,通过对高分子链中基团改性或与其它化学剂配伍来获得性能不同、应用范围广和成本更低的产品,促进产品系列化。

### 参考文献:

- [1] 吕生华,俞从正,章川波,等. 阳离子高分子絮凝剂的制备与应用[J]. 西北轻工业学院学报,2000,18(4):18-22.
- [2] JACK C, MCCLELLAN L J. Cationic polyacrylamide terpolymers: US,3478003[P], 1969-11-11.
- [3] CLYDE S S, HANS P P. Process for the manufacture of cationic polyacrylamide:US,3503946[P], 1970-05-31.
- [4] 李美卓. 一种新型阳离子聚丙烯酰胺[J]. 广州化工, 1995,23(4):60-63.
- [5] TANAKA H, POLYM J. Copolymerization of cationic monomers with acrylamide in an aqueous solution[J]. Sci Polym Chen Ed, 1986, 24(1):30-36.
- [6] 周智敏. AM-DMC 共聚及其竞聚率的测定[J]. 荆州师范学院学报:自然科学版,2003,26(2):84-86.
- [7] 徐雄立. AM-DMDAAC 共聚物的合成[J]. 合成化学, 2003,11(6):509-512.
- [8] 高华星,骆维刚. 用新型水溶性偶氮引发剂引发二甲基二烯丙基氯化铵的聚合反应[J]. 功能高分子学报, 1995,8(3):249-258.
- [9] 吴全才. 反相乳液聚合合成阳离子型絮凝剂及应用[J]. 石油化工高等学校学报,1997,10(3):27-29.
- [10] LAWRENCE L K, ROGER Y L. Water-soluble cationic copolymers and their use as flocculents: US, 5529699 [P], 1995-04-18.
- [11] 矢田明,松本修策,河盛吉宏,等. 高分子量丙烯酸类聚合物的制备方法: CN,87102540A[P], 1987-11-04.
- [12] Hunter W E, Graun G P. Process for the manufacture of high solid, free-flowing, granular poly (dimethyldiallyl ammonium chloride) : US,46542378[P], 1987-03-31.
- [13] SUBRAMANIAN R, ZHU S, PELTON R H. Synthesis and flocculation performance of graft and random copolymer microgels of acrylamide and diallyldimethylammonium chloride[J]. Colloid Polym Sci, 1999, 277 (10):939-946.
- [14] 张跃军,顾学芳,陈伟忠. 阳离子絮凝剂 PDA 的合成与应用研究——对废纸再生造纸废水的处理研究(II) [J]. 工业水处理,2001,21(2):12-15.

## Research survey on cationic polyacrylamide flocculant

WEN Zhen-qian, ZHONG Hong, FU Jian-gang, ZHANG Wen-xuan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The techniques of synthesis, applications and the research progress of cationic polyacrylamide flocculant are briefly reviewed in this paper. Meanwhile, the research direction in cationic polyacrylamide flocculant is indicated.

**Key words:** cation; polyacrylamide; flocculant; water treatment chemicals