

CPAM的合成及其在煤泥水沉降中的应用

石开仪*, 钱育林, 李露露

(六盘水师范学院 化学与材料工程学院, 贵州 六盘水 553004; 煤系固体废弃物资源化利用特色重点实验室, 贵州 六盘水 553004)

摘要:为提高煤泥水的沉降效率,以丙烯酰胺(AM)、乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)和二甲基二烯丙基氯化铵(DADMAC)为单体, $K_2S_2O_8$ 和 Na_2SO_3 为引发剂,通过疏水改性,获得疏水改性阳离子型絮凝剂.分别用均匀试验设计法和正交试验设计法对合成条件进行研究.研究发现,当VTMS质量比为0.7%,VTMS:DADMAC质量比为1.2:19.25,升温程序为40℃1h→60℃2h→80℃1h, Tween 80和Span 80为复合乳化剂, $K_2S_2O_8$ 与 Na_2SO_3 浓度为0.1%、混合比例为1:1时,产率最高,为89.6%.通过红外光谱分析发现聚合物中含有 $NH_2(3433\text{ cm}^{-1})$, $C=O(1670\text{ cm}^{-1})$ 和 $Si-O-CH_3(1401\text{ cm}^{-1})$ 等基团,证明发生了三元共聚反应.煤泥水沉降实验发现,最快在4.9 min内可将煤泥水浊度(450 NTU左右)降低90%,证明了合成聚合物具有较好的絮凝效果.

关键词:煤泥水;聚丙烯酰胺;阳离子型;三元共聚

中图分类号:TQ536

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2018)01-0092-05

Synthesis of CPAM and its Application in Slurry Sedimentation

Shi Kaiyi, Qian Yulin, Li Lulu

(College of Chemistry and Material Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553004, China;

Characteristic Key Laboratory of Coal Series Solid Waste Recycling, Liupanshui 553004, China)

Abstract: In order to improve slurry settlement efficiency, amide (AM), vinyl trimethoxy silane (VTMS) and dimethyl diallyl ammonium chloride were taken as monomer, $K_2S_2O_8$ and Na_2SO_3 were used as initiator, hydrophobic cationic polyacrylamide was obtained by hydrophobic modification. Uniform and orthogonal experimental design methods were used to explore synthesis factors. Results show that, when proportion of VTMS is 0.7%, that of VTMS:DADMAC is 1.2:19.25, temperature programming is 40℃1h→60℃2h→80℃1h, Tween 80 and Span 80 are used as complex emulsifier, and ratio of initiator ($K_2S_2O_8/Na_2SO_3$, 0.1%) is 1:1, polymer reaches the maximum productivity, i.e. 89.6%. Synthetic polymer contains chemical groups of $NH_2(3433\text{ cm}^{-1})$, $C=O(1670\text{ cm}^{-1})$ and $Si-O-CH_3(1401\text{ cm}^{-1})$, which indicates ternary copolymerization occurred. In the end, synthetic polymers are used to settle coal slurry, and the one cost only 4.9 min to settle slurry to 10%, which proves the polymers have good flocculation.

Keywords: coal slurry; polyacrylamide; cation; ternary copolymerization

随着采煤机械化程度不断加深、重力分选的粒度下限不断下移,原生煤泥和次生煤泥比例逐渐增加,导致浮选产生的煤泥水粒度越来越细,其中-0.045 mm 粒级煤泥含量比例超过了90%^[1],另外在洗选工艺中加入各种药剂,使得将煤泥水中的固体悬浮物分离开来越来越成为洗煤厂棘手的问题^[2-3].据估算,入

收稿日期:2016-03-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51504134);贵州省重点支持学科项目(黔学位合字 ZDXK[2016]24号);贵州省“125计划”重大科技专项资助项目(黔教合重大专项字[2013]026号);六盘水师范学院创新团队项目(LPSSYKJTD201401);六盘水师范学院高层次人才科研启动基金资助项目(LPSSYKYJF201402)

*通信作者, E-mail:157263069@qq.com

洗1 t原煤需要3~5 m³的水,每小时就会产生上千立方米的煤泥水^[4].这些煤泥水若不能加以有效分离,不仅对水资源和煤泥造成浪费,还对环境造成严重的污染.因此,煤泥水的深度处理是确保清水洗煤和水资源循环利用的核心环节^[5-6].

利用聚丙烯酰胺(PAM)作为絮凝剂于煤泥水沉降是大多数洗煤厂常用的方法,主要利用PAM的酰胺基(-CONH₂)与固体小颗粒形成氢键而吸附在高分子的PAM中间形成桥联,生成絮团,加速粒子的沉降^[7].然而常用的非离子型和阴离子型聚丙烯酰胺在煤泥水处理中要达到较好的效果,需要较高的分子量,但这又导致聚丙烯酰胺的溶解性和发散性受到影响.相比之下,阳离子型聚丙烯酰胺(CPAM)的分子量通常比阴离子型或非离子型的要低,通过电荷中和的作用可将带负电荷的胶体沉降下来^[8].煤泥水中含有亲水性很强的微细颗粒如高岭土和蒙脱石等,且带有负电荷,很难和水分离开来.若利用阳离子型絮凝剂,则有沉降速度快、絮凝剂用量少等优点.20世纪70年代国外就开始对CPAM有研究,国内这方面起步较晚,还处在实验室研究阶段,品种少、产量小等^[9].本文采用三元共聚法合成阳离子型聚丙烯酰胺,并应用于汪家寨煤泥水沉降研究中.

1 实验材料与方 法

1.1 实验试剂与仪器

丙烯酰胺(AM)、二甲基二烯丙基氯化铵/65%(DADMAC),Tween 60/80,Span 60/80,国药集团化学试剂有限公司;Tween 85,天津市光复精细化工研究所;乙烯基三甲基硅烷/95%(VTMS),南京道宁化工有限公司;过硫酸钾、亚硫酸钠,天津市瑞金特化学品有限公司.

主要仪器有:FTIR 红外光谱仪(VEREX70,Bruke公司),浊度计(WGZ-1A,武汉格莱莫检测设备有限公司)等.

1.2 阳离子型聚丙烯酰胺的合成

在三口烧瓶中加入一定量的丙烯酰胺、二烯丙基二甲基氯化铵溶液单体和一定量的去离子水,溶解后,在高速搅拌下加入煤油、4%复合乳化剂(如Tween 60,Span 80)和乙烯基三甲基硅烷溶液单体,通氮气30 min,加入0.1%,0.3%的引发剂,继续通氮气10 min,在不同温度下反应不同时间.反应后的乳液倒入乙醇和丙酮溶液中,并用磁力搅拌器快速搅拌.得到白色粉末状固体,抽滤,并用丙酮多次洗涤,后用60℃的真空干燥箱中干燥,可得到阳离子型聚丙烯酰胺产物.合成单体结构如图1所示.

阳离子型聚丙烯酰胺的产率按照式(1)计算.

$$\eta = \frac{m_L}{\sum m_i} \times 100\%. \quad (1)$$

式中: m_L 为聚合物干燥后的质量; $\sum m_i$ 为反应前各单体的质量之和.

1.3 聚合物的红外光谱分析

采用KBr压片法进行制样,然后再用FTIR红外光谱仪进行检测.分辨率为4.0 cm⁻¹,扫描16次,波数为400~4 000 cm⁻¹.

1.4 煤泥水沉降试验

为测定合成的阳离子型聚丙烯酰胺的性能,应用于煤泥水沉降的研究中.实验用煤泥水取自六盘水汪家寨洗煤厂.取煤泥水200 mL倒入装有800 mL水的量筒中,加入4 mL的0.9 g/L改性聚丙烯酰胺溶液.用手按住量筒上口,上下翻转5次,翻转结束,立即开始计时.采用浊度计测定上清液各时刻的浊度,绘制沉降曲线.

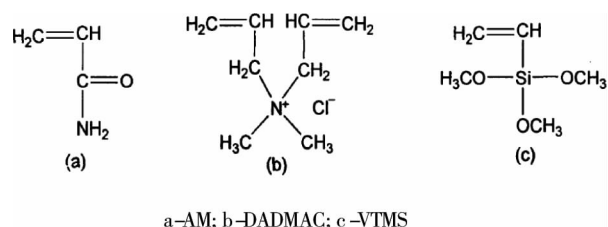


图1 聚合物单体的分子结构

2 实验结果与讨论

2.1 阳离子型聚丙烯酰胺合成条件初探

采用 $U_6(6^4)$ 均匀表对 VTMS 质量比、AM/DADMAC 质量比、乳化剂种类和引发剂 $K_2S_2O_8/Na_2SO_3$ 含量 4 个因素对聚合物合成的影响,每个因素考虑 6 个水平,实验结果如表 1 所示.

表 1 均匀试验设计分析

NO	VTMS 质量比	AM/DADMAC 质量比	乳化剂种类	引发剂/%	产率/%
1	0.7	79.25/19.75	T80,S80	0.1	79
2	0.8	79.75/19.25	T60,S60	0.2	67
3	0.9	80.25/19.00	T85,S80	0.3	52
4	1.0	79.00/20.00	T60,S80	0.4	64
5	1.1	79.50/19.50	T80,S60	0.5	66
6	1.2	80.00/19.00	T85,S60	0.6	49

注:表中 T 代表吐温 Tween,S 代表司盘 Span

实验中选用 2 种乳化剂构成复合型的乳化剂,使得性质不相同的乳化剂从亲油性到亲水性之间逐渐去过渡,会大大增进乳化的效果.由表 1 可以发现,当吐温类乳化剂(水包油型)选用 Tween 80,司盘类乳化剂(油包水型)选用 Span 80 时,丙烯酰胺与 DADMAC 的质量比为 79.25 : 19.75,VTMS 质量占反应体系的 0.7%,且引发剂占反应物总质量的 0.1%时,聚合物的产率最高,为 79%.

2.2 阳离子型聚丙烯酰胺合成条件优化

采用正交实验设计方法进一步考察影响阳离子型聚丙烯酰胺合成的影响条件,此时固定 AM 质量为 79.25 g,引发剂比例为 0.1%,乳化剂用 Tween 80,Span 80,考察 VTMS/DADMAC 质量比、升温程序和引发剂($K_2S_2O_8, Na_2SO_3$)质量比对合成物的影响.实验条件如表 2 所示,可采用 $L_9(3^4)$ 正交表.

表 2 考察的因素与水平

因素	水平 1	水平 2	水平 3
温度程序	40 °C 2 h, 60 °C 2 h	40 °C 2 h, 60 °C 1 h, 80 °C 1 h	40 °C 1 h, 60 °C 2 h, 80 °C 1 h
引发剂比	1 : 1	2 : 1	1 : 2
VTMS/DADMAC 质量比	0.7 : 19.75	1.2 : 19.25	0.2 : 20.25

实验结果分析见表 3,方差分析见表 4.由表 3 可以看出,VTMS 与 DADMAC 的质量比对产率的影响最大,升温程序次之,引发剂的比例影响最小.当 VTMS 与 DADMAC 的质量比为 1.2 : 19.25,升温程序为 40 °C 1 h→60 °C 2 h→80 °C 1 h,引发剂的 $K_2S_2O_8$ 与 Na_2SO_3 比例为 1 : 1 时,产率最高.进行实验验证得到产率为 89.6%.由方差分析表(表 4)可知,VTMS 和 DADMAC 的质量比对产率的影响非常显著,升温程序显著,引发剂比例影响不显著.

表 3 接枝产率直观分析

序号	温度程序	引发剂比例	VTMS/DADMAC 质量比	产率/%
1	1	1	1	79.3
2	1	2	2	82.4
3	1	3	3	73.1
4	2	1	3	77.5
5	2	2	1	80.2
6	2	3	2	84.5
7	3	1	2	85.9
8	3	2	3	78.9
9	3	3	1	83.1
k_1	78.267	80.900	80.867	
k_2	80.733	80.500	84.267	
k_3	82.633	80.233	76.500	
R	4.366	0.667	7.767	

表 4 接枝产率方差分析

因素	SS	df	$S_{均}$	F	显著性
温度程序	28.753	2	14.377	9.662	显著
引发剂比例	0.676	2	0.338	0.227	一般
VTMS/DADMAC 质量比	90.957	2	45.478	30.564	非常显著
误差	2.976	2	1.488		

2.3 聚合物的红外光谱分析

聚合物的红外光谱如图 2 所示.由图可知, 3 433 cm^{-1} 附近有较强的峰,是由胺基的伸缩振动造成的;在 2 921 cm^{-1} , 2 848 cm^{-1} 附近是 CH_2 的非对称和对称伸缩振动;1 670 cm^{-1} 附近出现羰基的特征吸收峰^[10];而 1 401 cm^{-1} 附近则是 Si-O-CH_3 的特征吸收峰.

P(AM-DADMAC-VTMS)聚合物的单体结构如图 1 所示.聚合物中检测到的 NH_2 和 C=O 羰基来自丙烯酰胺单体(AM), Si-O-CH_3 源于 VTMS, 而 CH_2 主要源自 DADMAC,由此可以推测 AM, DADMAC, VTMS 已经发生了三元聚合接枝反应.

2.4 P(AM-DADMAC-VTMS)对煤泥水的沉降

将正交试验获得的 9 个聚合物配成浓度为 0.9 g/L 絮凝剂,应用于同一种浓度的汪家寨洗煤厂煤泥水沉降研究中,以时间为横坐标,上清液为纵坐标,可绘制的煤泥水的沉降曲线,结果如图 3 所示.在各条沉降曲线中找到浊度降为初始浊度的 10% 的点,向下作垂线,找到各产品作为絮凝剂所需要的时间,进行正交分析,如表 5 所列.结果发现,2 号产品所需时间最短,为 4.9 min;1 号产品所需时间最长,为 62.2 min.可见不同合成条件下,产品的聚合度和接枝等不同,从而影响沉降效果.

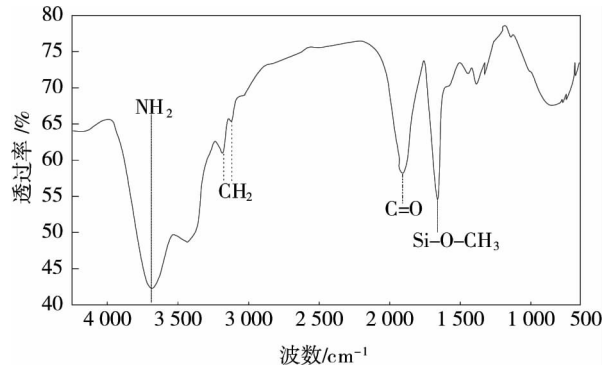


图 2 聚合物的红外光谱

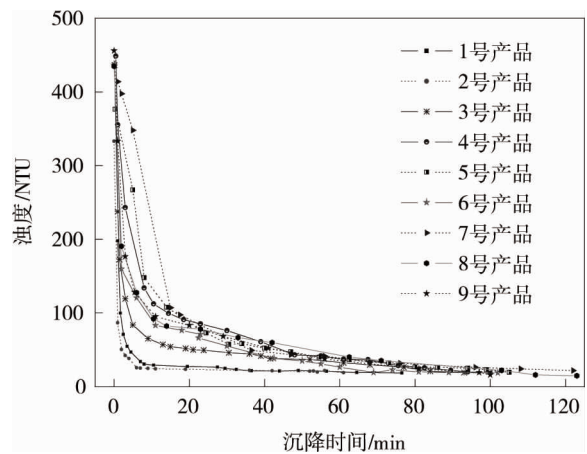


图 3 聚合物对煤泥水的沉降作用

表 5 沉降速度直观分析

序号	温度程序	引发剂比例	VTMS/DADMAC 质量比	浊度降为 10% 耗时/min
1	1.000	1.000	1.000	62.2
2	1.000	2.000	2.000	4.9
3	1.000	3.000	3.000	35.1
4	2.000	1.000	3.000	45.7
5	2.000	2.000	1.000	60.1
6	2.000	3.000	2.000	38.7
7	3.000	1.000	2.000	54.5
8	3.000	2.000	3.000	59.7
9	3.000	3.000	1.000	47.9
k_1	34.067	54.133	56.733	
k_2	48.167	41.567	32.700	
k_3	54.033	40.567	46.833	
R	19.966	13.566	24.033	

3 结论

1) 选用 Tween 80, Span 80, AM : DADMAC 质量比为 79.25 : 19.75, VTMS 质量比为 0.7%, 引发剂质量比 0.1% 时, 聚合物的产率最高, 为 79%.

2) VTMS : DADMAC 对聚合物产率的影响最大, 升温程序次之, 引发剂的比例最小. 当 VTMS : DADMAC 质量比为 1.2 : 19.25, 升温程序为先在 40 °C 保持 1 h, 再在 60 °C 保持 2 h, 最后在 80 °C 保持 1 h, 引发剂 $K_2S_2O_8$ 与 Na_2SO_3 的比例为 1 : 1 时, 产率最高, 为 89.6%.

3) P(AM-DADMAC-VTMS) 聚合物的红外光谱在 3 433, 1 670 和 1 401 cm^{-1} 附近的吸收峰分别为 NH_2 、 $C=O$ 和 $Si-O-CH_3$, 证明发生了三元共聚反应.

4) P(AM-DADMAC-VTMS) 聚合物对煤泥水的沉降效果较好, 最快可在 4.9 min 将煤泥水的浊度降低至 10%.

参考文献:

- [1] 张英杰, 巩冠群, 吴国光. 煤泥水处理方法研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(3): 1-4.
- [2] Zhu G C, Zheng H L, Zhang Z, et al. Characterization and coagulation-flocculation behavior of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS)[J]. Chemical engineering journal, 2011, 178(15): 50-59.
- [3] Krentz D, Lohmann C, Schwarz S, et al. Properties and flocculation efficiency of highly cationized starch derivatives[J]. Starch/Starke, 2006, 58: 161-169.
- [4] 倪恒球. 淮南炼焦煤选煤厂煤泥水处理设备及工艺研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2015.
- [5] 於春慧, 佟大光, 张林, 等. 加强煤泥水治理 促进循环经济发展[J]. 选煤技术, 2007(3): 34-36.
- [6] 张英杰. 煤泥水化学微生物法深度处理的基础研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
- [7] Ariffin A, Shatat Raid S A, Nik Norulaini A R, et al. Synthetic polyelectrolytes of varying charge densities but similar molar mass based on acrylamide and their applications on palm oil mill effluent treatment[J]. Desalination, 2005, 173(3): 201-208.
- [8] 魏倩倩, 童群义. 季铵型阳离子淀粉絮凝剂的制备及其应用[J]. 化工进展, 2008, 27(2): 303-307.
- [9] Lu Y B, Shang Y B, Huang X, et al. Preparation of strong cationic flocculants and their flocculating properties[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2011, 50(12): 7141-7149.
- [10] Shi K Y, Gui X H, Tao X X, et al. Macromolecular structural unit construction of Fushun nitric acid oxidized coal[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(3): 3566-3572.