

聚丙烯酰胺絮凝效果的母液浓度依赖性及其影响^{*}

金磊 王可 叶一兰 上官勇刚^{**} 安全福 江志平 郑强^{**}

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 考察了相同剂量下不同浓度阴离子型聚丙烯酰胺絮凝剂(PAM)母液对三氧化二铁悬浮液的絮凝效果. 通过电导率和流变行为测试, 阐明了随母液浓度增大絮凝效果先变好后变差的原因. 研究结果表明, 母液浓度为0.3 g/L时PAM絮凝效果最佳. 根据聚电解质标度理论及流变测试结果, 认为此最佳母液浓度(c_{op})接近临界缠结浓度. 母液电导率及加入絮凝剂后的搅拌过程中水体电导率变化表明, 絮凝剂浓度高于最佳母液浓度时出现的电荷屏蔽现象使得有效电荷减少, 导致高母液浓度下絮凝效果变差. 向低浓度母液中添加适量 β -环糊精后, 环糊精分子通过氢键作用搭桥使PAM分子间距变小, 发生协同絮凝形成足够大的絮体, 从而使絮凝效果得到改善. 这一结果表明, 低于最佳母液浓度时由于PAM分子相对孤立形成的絮体不足以沉降, 是导致絮凝效果较差的原因.

关键词 聚丙烯酰胺, 絮凝效果, 母液浓度, 有效电荷

聚电解质是一类能在水溶液中电离为大分子聚离子(polyion)和带相反电荷的小分子反离子(counterion)的高分子化合物^[1]. 由于兼有高分子长链和小分子电解质电离的双重结构特性, 聚电解质拥有普通中性高分子不具备的特性, 如静电作用、离子的导电功能和电场响应效应以及亲水作用等, 常被用作絮凝剂、驱油剂、生物医用材料及其他功能材料^[2-5]. 由于具有用量少、效果好、环境污染小等优点, 聚电解质絮凝剂被广泛应用于矿物回收、污泥脱水和污水处理等领域. 其中, 以丙烯酰胺及其衍生物的均聚物与共聚物为代表的聚丙烯酰胺(PAM)^[6]使用最为广泛, 其用量占据聚电解质絮凝剂总量的80%以上^[7].

在含有带电微粒的污水中加入聚电解质絮凝剂, 其产生絮凝的主要驱动力是相反电荷间的静电吸引^[8]. 目前广泛接受的絮凝机理主要有^[9]: (1)架桥机理, 即1个絮凝剂分子同时吸附在2个以上胶体或微粒表面, 借助其长链特性把胶体或微粒连接在一起; (2)电中和机理, 即聚电解质絮凝剂与带异号电荷粒子发生强烈吸附, 通过中和粒子表面电荷, 减小粒子间原有的排斥作用, 使其发生沉降. 通常认为高分子量的絮凝剂倾向于架桥机理, 低分子量的絮凝剂倾向于电中和机

理^[8]. 然而, 实际的絮凝过程中这两种作用通常同时存在. 此外, 影响聚电解质絮凝剂絮凝效果的因素众多, 如絮凝剂分子量、絮凝剂加入量、pH值、温度以及外加无机盐^[10]等. Qian等^[11]研究了PAM母液浓度对高岭土Kaolin絮凝效果的影响, 发现不同母液浓度的PAM具有一个相同的最佳絮凝剂剂量, 且在此剂量下存在一最佳母液浓度 c_{op} , 这可能缘于不同母液浓度下聚电解质分子的形态存在差异, 影响了吸附架桥或者电中和过程. Ghimici^[12-14]等先后研究了阳离子型多糖絮凝剂、离子型葡聚糖衍生物、改性淀粉对黏土污水的絮凝, 同样发现存在 c_{op} , 并指出不同母液浓度刚性分子链的舒展状态差异影响了其吸附带电微粒. 通常采用的絮凝工艺^[15]是先将絮凝剂颗粒配成一定浓度母液, 然后按最佳量将絮凝剂溶液加入污水中进行. 因此, 掌握最佳母液浓度存在的原因, 对于确定最佳母液浓度、高效利用聚电解质絮凝剂具有重要意义. 由于PAM分子量较大, 其絮凝主要遵循吸附架桥机理, 这已被许多研究工作所证实^[8]. 尽管不同牌号的PAM絮凝剂在分子量、链结构、电荷密度等方面存在差异, 但PAM母液在浓度较高时均会发生缠结而使分子链上的有效电荷量减少, 其对絮凝效果的影响基

^{*} 2011-06-07 收稿, 2011-08-01 修稿; 国家自然科学基金重点项目(基金号 50633030)和浙江省重点科技创新团队项目(项目号 2009R50004)资助; ^{**} 通讯联系人, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn; shangguan@zju.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11184

本相似. 因此,有理由认为只要絮凝机理类似,即涉及到絮凝剂分子与悬浮颗粒发生静电作用的絮凝过程,将会产生类似的结果. 由于氧化铁是废水中的主要成分之一,一定程度上它也可以反映类似的其它金属氧化物在水处理中的情况,基于以上考虑,本文拟以较常用的阴离子型 PAM(牌号 AN923)为絮凝剂,通过对不同母液浓度下溶液性质、絮凝效果、絮体尺寸等方面的研究,探索其存在 c_{op} 的主要原因.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

阴离子型 PAM,工业级,牌号 AN923 ($M_w \approx 1.9 \times 10^7$),法国爱森公司产品; Fe_2O_3 ,分析纯, μm 级,上海山海工学团实验二厂产品; β -环糊精,分析纯, $M_w \approx 1000$,阿拉丁试剂(上海)有限公司产品;去离子水.

旋转流变仪 ARG2,美国 TA 公司产品;DDS-11A 电导率仪,上海雷磁新泾仪器有限公司产品;WGZ-3 型浊度计,上海昕瑞仪器仪表有限公司产品;数码相机,日本宾得公司产品.

1.2 溶液配制

将 PAM 溶于去离子水,配成浓度为 $0.005 \sim 4 g/L$ 的一系列絮凝剂母液,静置 24 h 以上使其充分分散后备用. 将一定量 Fe_2O_3 粉末加入自来水中,充分搅拌制得浓度为 $1.5 g/L$ 的污水样本. 将 β -环糊精溶解,制成浓度 $0.25 mol/L$ 后备用.

1.3 溶液测试

用 ARG2 表征不同浓度的絮凝剂母液的流变行为. 选用锥板夹具(锥角 2° ,直径 $40 mm$)在 $25^\circ C$ 下进行稳态扫描测试. 用电导率仪测量 $25^\circ C$ 不同浓度的絮凝剂母液电导率以及絮凝搅拌过程中的水体电导率变化.

1.4 絮凝实验

在污水样中加入不同剂量的给定浓度的 PAM 母液,启动磁力搅拌 5 min 后停止并静置 30 min $\sim$ 1 h,取上清液进行浊度测试,以确定各浓度母液的最佳投入量;取不同浓度母液以最佳投入量加入污水样中,按上述方法进行絮凝,观测絮凝效果和絮体尺寸以确定最佳母液浓度 c_{op} ;取浓度低于 c_{op} 的母液,与一定量环糊精共混复配后投入污水样,按上述方法絮凝以进行比较.

2 结果与讨论

2.1 最佳絮凝剂量与最佳絮凝浓度

通过在 100 mL 氧化铁污水样中分别加入不同剂量(此处用投料质量与污水质量比 mg/kg 为单位)的 PAM 母液,考察不同浓度 PAM 母液的絮凝效果,可以得到各母液浓度所对应的最佳絮凝剂用量. 图 1 为絮凝后上清液浊度随 PAM 剂量的变化,可见不同浓度的 PAM 母液投入量均为 $1 mg/kg$ 时,絮凝试验后所得上清液的浊度最低,表明在此剂量下絮凝效果最佳. 这也表明不同浓度的 PAM 母液的最佳剂量基本相同,这与文献报道的结果一致^[11],故在以下研究中均选用此最佳剂量进行实验. 图 2 给出了在最佳絮凝剂用量下的不同浓度 PAM 母液的絮凝效果. 由图中上清液浊度可知,最佳母液浓度 c_{op} 约为 $0.3 g/L$. 存在 c_{op} 的现象被归因于母液浓度增大至一定程度后絮凝剂分子发生交叠造成分子蜷缩^[11],一方面使絮凝剂分子架桥能力下降,另一方面可能使絮凝剂的电荷被屏蔽. 然而,以上推论缺少实验证据,同时也未解释低母液浓度时絮凝效果不佳的原因. 换言之,要探索最佳絮凝剂用量下存在最佳母液浓度的原因,必须解释(1)过高浓度母液絮凝效果变差的原因;(2)低浓度母液絮凝效果不佳的原因.

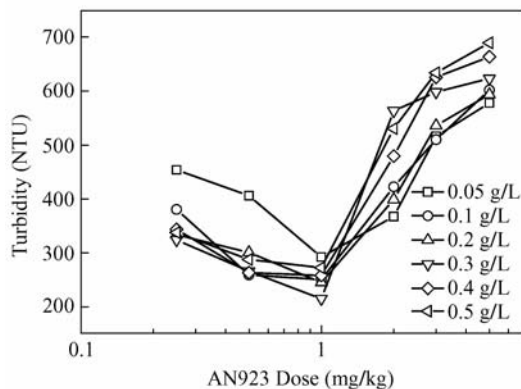


Fig. 1 Dependence of flocculation performance on PAM dose

图 3 给出了用不同浓度 PAM 母液进行絮凝实验后的絮体尺寸. 可知 PAM 浓度为 $0.05 g/L$ 时,所得絮体尺寸很小,对应的絮凝效果较差;浓度为 $0.3 g/L$ 时,絮体尺寸明显增大,且较为均匀,对应的絮凝效果最佳;当 PAM 浓度进一步增大至 $0.5 g/L$ 和 $1.0 g/L$ 时,絮体尺寸进一步增大

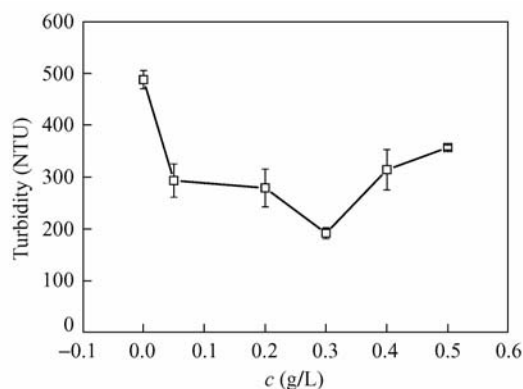


Fig. 2 Dependence of PAM flocculation performance on parent solution concentration

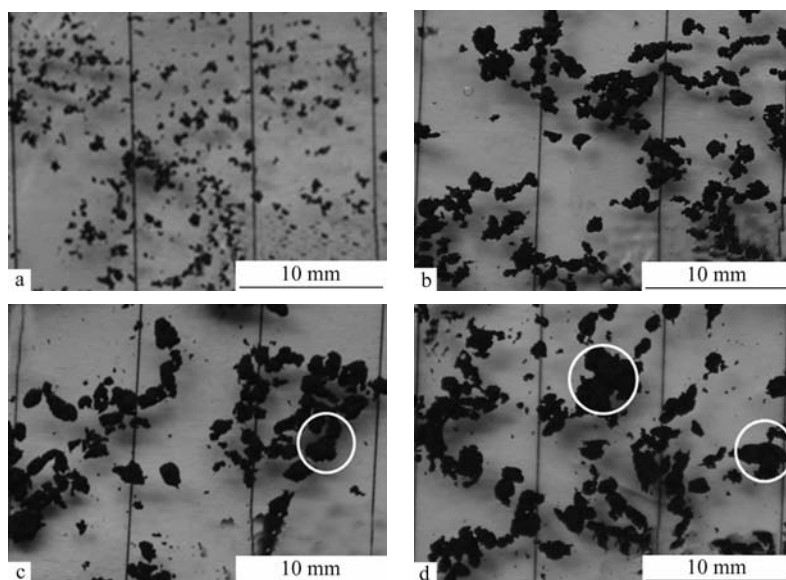


Fig. 3 Floc sizes in ferric oxide suspension flocculated by PAM with different parent solution concentrations: (a) 0.05 g/L (b) 0.3 g/L (c) 0.5 g/L and (d) 1.0 g/L

2.2 PAM 溶液性质

图 4(a) 给出了 PAM 母液电导率随浓度的变化关系. 可见, 其电导率随母液浓度增大呈现出两阶段的线性关系, 在 0.3 g/L 附近出现转折点, 斜率明显下降, 表明絮凝剂分子间出现了电荷屏蔽现象^[17]. 图 4(b) 给出了 PAM 母液增比黏度与浓度的关系, 其中零切黏度可由流变仪稳态剪切扫描数据经 Carreau 公式^[18]拟合求得:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{(1 + (\tau \cdot \dot{\gamma})^2)^{n/2}} \quad (1)$$

式中, η_0 为零切黏度, η_{∞} 为无限剪切黏度, τ 为特征时间, n 为速率因子, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率.

可以看出, 在 0.3 g/L 附近, η_{sp} - c 双对数曲线的斜率变化更加明显, 从 0.55 变为 1.31. 根据聚

(图中圆圈所示), 且明显变得不均匀, 对应的絮凝效果逐渐变差. 考虑到溶液中聚电解质分子链会随着浓度增加出现缠结, 以上结果可以从如下角度理解: 母液浓度较低时, 分子未发生缠结, 分子间作用较小, 絮凝过程以单个分子链的孤立絮凝为主, 形成的絮体尺寸不足以发生沉降, 絮凝不充分; 母液浓度增高到 0.3 g/L 时, PAM 分子链发生缠结, PAM 分子链间出现协同絮凝, 形成的絮体尺寸大到足以发生沉降, 絮凝较充分; 当母液浓度继续增高, 分子缠结程度过大, 导致明显电荷屏蔽, 使絮凝剂分子上有效电荷减少^[16], 絮凝不充分. 为了证明以上解释的合理性, 有必要研究 PAM 溶液的溶液性质.

电解质标度理论^[19, 20], 可认为 0.3 g/L 接近该 PAM 母液的临界缠结浓度 c_c , 即在此浓度前后分子链缠结开始发生, 溶液由亚浓非缠结溶液转为亚浓缠结溶液.

考虑到所用 PAM 的最佳絮凝浓度以及 PAM 溶液电导率和增比黏度的 2 个转变均处于 0.3 g/L 附近, 可认为上述结果意味着 PAM 母液达到此浓度后分子链的确发生了缠结. 此外, 由于被广泛接受的絮凝机理主要为吸附架桥机理与电中和机理, 而无论按何种机理絮凝, 聚电解质溶液的有效电荷对絮凝效果的影响均是其关键所在^[21]. 故当浓度高于 0.3 g/L 时, 由于分子链缠结后絮凝剂分子上的部分有效电荷被屏蔽, 使得加入等剂量絮凝剂时, 更高的母液浓度下能产生絮凝效果

的有效电荷数反而变少,致使其絮凝效果变差.图 5 给出了电荷屏蔽导致有效电荷减少的机理.大量分子发生缠结后,原本暴露在悬浮液中的电荷(有效电荷)被 PAM 分子链包覆于分子链内

部,无法与悬浮颗粒上的相反电荷产生吸附作用,使得平均每个 PAM 分子链可吸附的悬浮颗粒明显减少.

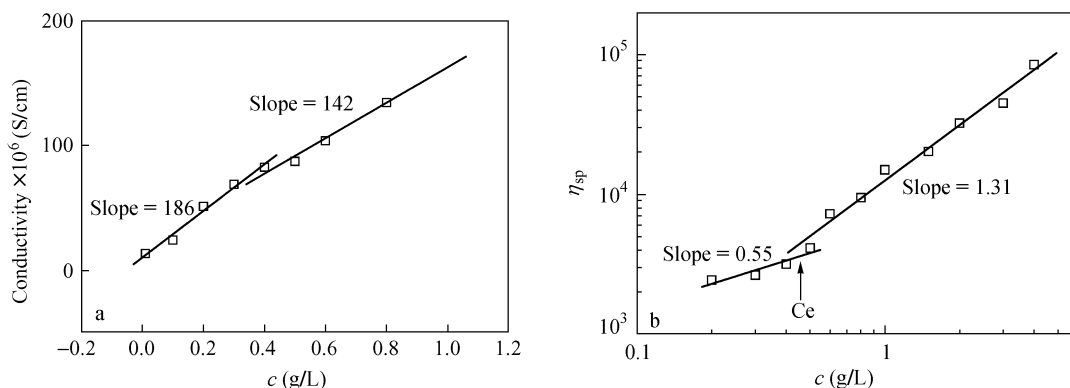


Fig. 4 Dependences of (a) conductivity and (b) specific viscosity on PAM parent solution concentration

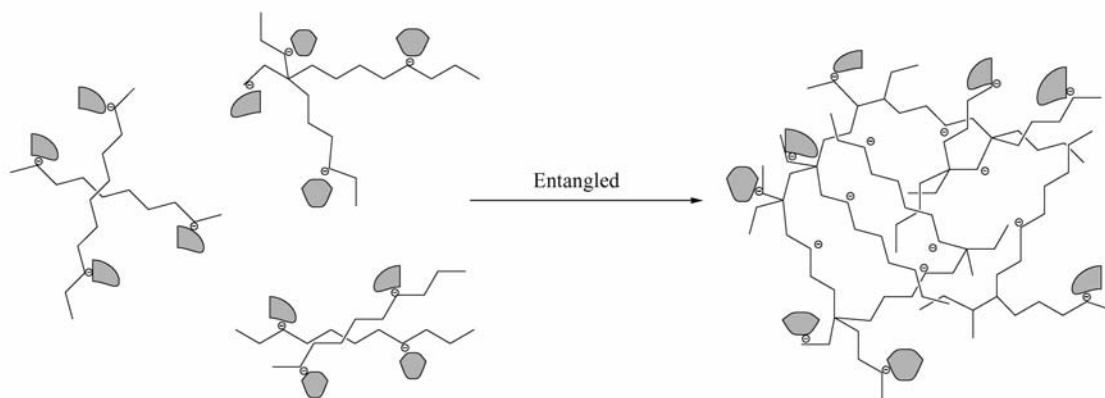


Fig. 5 Scheme of flocculation for PAM after entanglement

⊖: negative charge; Gray pieces: ferric oxide

2.3 PAM 分子链形态的稳定性

显然,上述解释成立的前提是絮凝剂母液加入到污水样后其分子链形态在絮凝发生前均保持稳定,即絮凝发生时缠结的分子链不会完全分散并导致电荷屏蔽消失.为此,我们设计了如下实验:在 100 mL 去离子水中加入等剂量絮凝剂母液,模拟絮凝步骤搅拌 5 min,同时记录水样的实时电导率.将此电导率减去去离子水电导率后的电导率增量对搅拌时间作图.

图 6(a) 给出了水样的电导率增量变化曲线.可见,投入不同浓度的母液后,其电导率均随搅拌时间延长逐渐增大,但增幅存在明显不同.当母液浓度较低,如 0.05、0.1 g/L 时,在 30 s 内的样本电导率增量分别达到 $0.25 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $0.17 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上;母液浓度达 0.3 g/L 时,电导率增

量开始明显下降;达到 0.5 g/L 时,电导率增量出现锐减.即使经过充分搅拌,5 min 内各水体电导率增量的明显差别始终存在,表明在絮凝过程中 PAM 分子链至少未发生完全解缠结,在母液浓度较高时甚至未出现明显的解缠结,仍然存在明显的电荷屏蔽.这证明分子链的形态存在一定的稳定性.

图 6(b) 给出了絮凝初期第 30、60、90 s 3 个时刻不同母液-水样的电导率增量对比.可以看出,在 0.1 ~ 0.5 g/L 出现一明显的转变,这之前电导率、黏度等结果类似,更与絮凝效果一致.

2.4 低母液浓度下的 PAM 絮凝效果

上述结果证明,在较高浓度 PAM 母液时, PAM 分子链过度缠结导致有效电荷减少、絮凝效果变差. 2.1 节中对低浓度母液絮凝效果不佳原

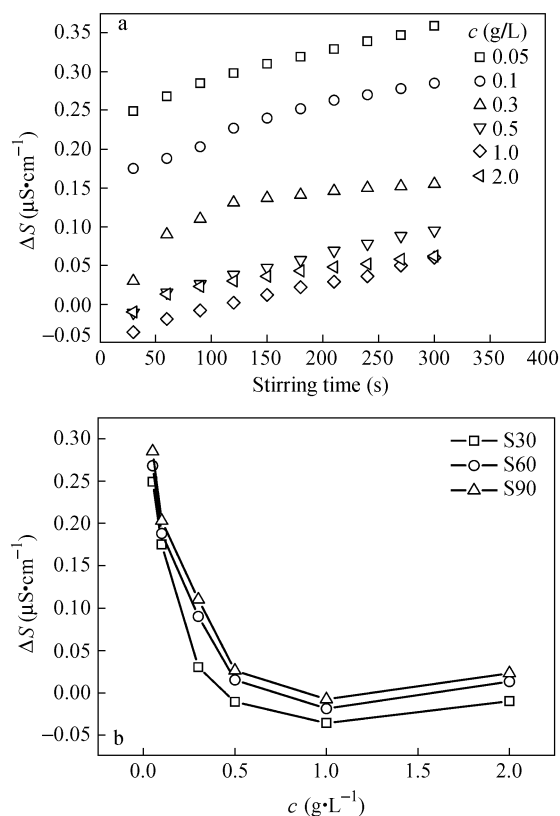


Fig. 6 Dependences of conductivity increment on (a) stirring time and (b) added PAM parent solution concentration in deionized water

因的推断, 仍有待实验结果加以验证. Banerjee 等^[22]认为, 在 PAM 溶液中加入 β -环糊精, 可改变 PAM 分子形态, 环糊精与 PAM 之间会通过氢键发生相互作用. 基于以上考虑, 通过在 PAM 中加入第二组分—— β -环糊精, 有可能在各孤立的 PAM 分子链间建立某种“桥联”, 以达到协同絮凝的效果.

图 7 给出了加入不同量 β -环糊精后的 PAM 絮凝剂的絮凝效果. 可以看出, 加入环糊精后, 絮凝效果呈现出先变好后变差的趋势. 在 β -环糊精浓度为 0.001 mol/L 时复合溶液的絮凝效果最

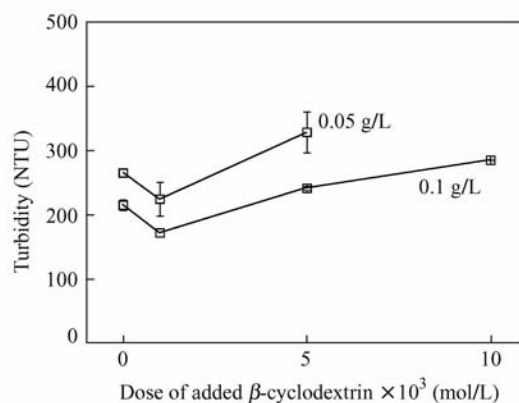


Fig. 7 Flocculation performance of PAM with different β -cyclodextrin doses

佳, 且加入量增大后逐渐变差. 与之对应, 加入 0.001 mol/L β -环糊精后, 母液黏度明显增大. 图 8 给出了加入 β -环糊精后絮体的尺寸变化. 可见, β -环糊精加入量为 0.001 mol/L 时, 形成的絮凝体尺寸非常均匀, 絮体较未加环糊精明显变大, 其对应的絮凝效果较好; 当加入量为 0.005 mol/L 时, 絮体呈现不均匀分布, 出现了许多大尺寸絮体, 其对应的絮凝效果变差. 由此可以认为, 复合絮凝剂絮凝效果变好, 是因为环糊精分子通过氢键作用的“搭桥”使 PAM 分子间距变小, 发生协同絮凝, 形成足够大的絮体沉降; 而另一方面, 加入过量 β -环糊精时, 分子链出现过度缠结导致有效电荷减少, 其絮凝效果变差, 这可从其絮体尺寸变化中得到间接证明, 与高浓度母液絮凝效果变差的原因类似. 图 9 给出了加入不同量 β -环糊精后絮凝效果的变化.

3 结论

阴离子 PAM 絮凝剂存在一对应最佳絮凝效果的母液浓度, 其最佳母液浓度处于亚浓非缠结溶液区与亚浓缠结溶液区的临界浓度 c_c 附近. 基

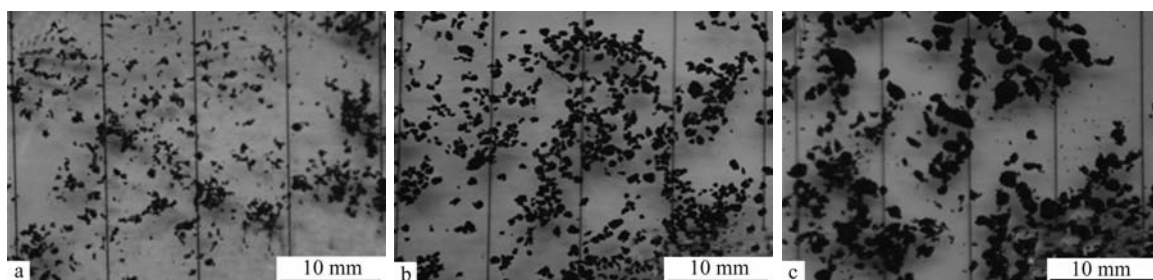


Fig. 8 Floc sizes of 0.05 g/L PAM with different β -cyclodextrin doses: (a) 0 mol/L, (b) 0.001 mol/L and (c) 0.005 mol/L

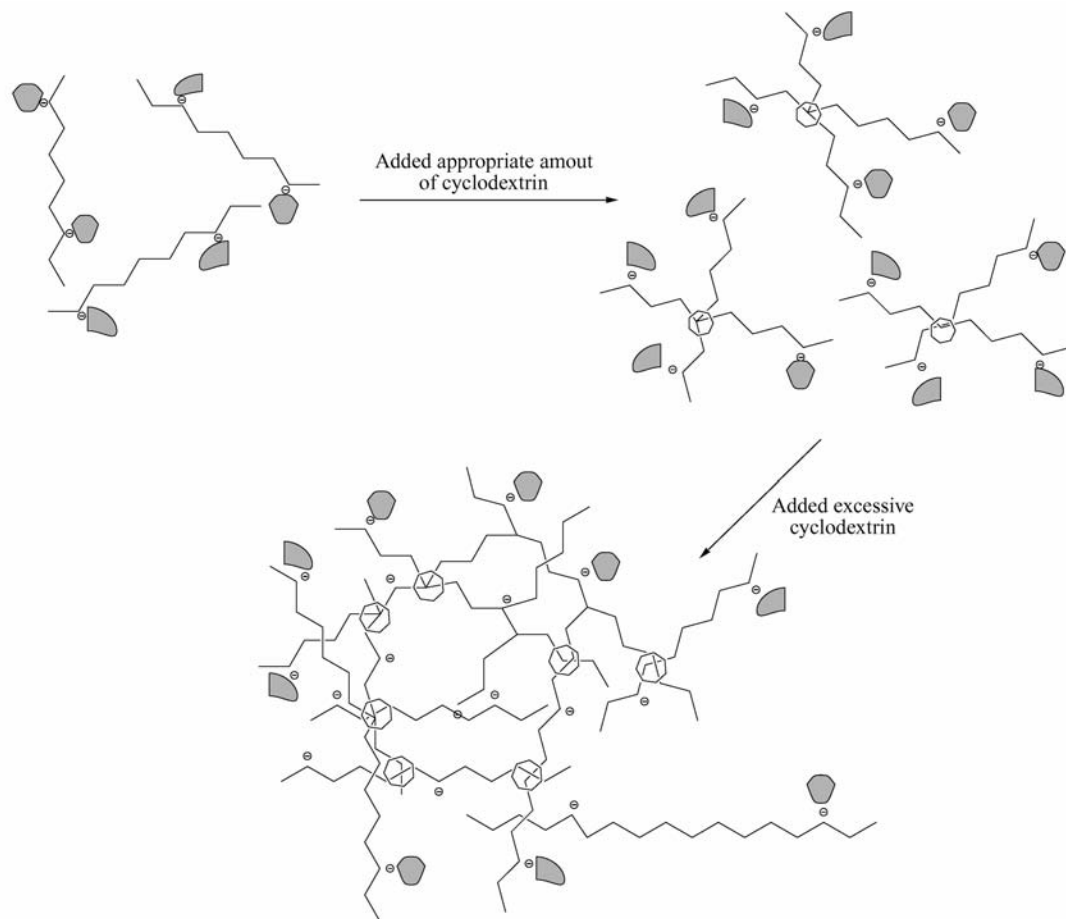


Fig. 9 Scheme of flocculation for PAM added β -cyclodextrin with different doses

⊖: Negative charge; Gray pieces: ferric oxide; Polygon: β -cyclodextrin

于以上结果并通过对水体电导率增量及絮体尺寸的观测,可推知高母液浓度时部分絮凝剂分子链发生过度缠结,使得在总电荷量一定时有效电荷减少,导致絮凝效果变差。在低浓度 PAM 母液中加入适量 β -环糊精复配后进行絮凝,絮凝效果有

所提升,絮体尺寸变大且均一。此现象表明,低母液浓度絮凝剂絮凝效果不佳的主要原因是絮凝剂分子间距过大,无法进行协同絮凝,致使形成的絮体过小而未沉降。以上两种因素使得聚电解质絮凝剂在絮凝过程中存在最佳母液浓度。

REFERENCES

- 1 Dobrynin A V, Rubinstein M. Prog Polym Sci, 2005, 30: 1049 ~ 1118
- 2 Holm C, Joanny J F. Advance in Polymer Science. Berlin: Springer-Verlag Berlin, 2004. 67 ~ 111
- 3 Forster S, Schmidt M. Phys Prot Polym, 1995, 120: 51 ~ 133
- 4 Zhang Qing(张清), Guan Yijun(管义钧), Cao Guorong(曹国荣), Yang Dongya(杨冬亚), Qiu Fengxian(邱凤仙). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (2): 205 ~ 210
- 5 Li Ye(李晔), Han Weiwei(韩伟伟), Liao Mingxia(廖明霞), Wang Jin(王瑾), Zhao Xiaodong(赵晓东). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (4): 456 ~ 461
- 6 Yan Ruixuan(严瑞萱). Fine and Specialty Chemicals(精细与专用化学品), 2009, (6): 30 ~ 31
- 7 Tong Ruili(佟瑞利), Zhao Nana(赵娜娜), Liu Chengxi(刘成蹊). Hebei Chemical Engineering(河北化工), 2007, 30(3): 3 ~ 6
- 8 Zhou Y, Franks G V. Langmuir, 2006, 22(16): 6775 ~ 6786
- 9 Xu Xiaojun(徐晓军). The Principle Of Chemical flocculation(化学絮凝剂作用原理). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2004. 72 ~ 96
- 10 Li H H, O'Shea J P, Franks G V. Aiche J, 2009, 55(8): 2070 ~ 2080

- 11 Zheng B Q, Qian J W, Li X K, Zhu Z H. J Appl Polym Sci, 2007, 103(3): 1585 ~ 1592
- 12 Ghimici L, Nichifor M. J Macromol Sci, 2009, 48(1): 106 ~ 113
- 13 Ghimici L, Morariu S, Nichifor M. Sep Purif Technol, 2009, 68(2): 165 ~ 171
- 14 Ghimici L, Constantin M, Fundueanu G. J Hazard Mater, 2010, 181(1-3): 351 ~ 358
- 15 Ren H J, Chen W, Zheng Y F, Luan Z K. React Funct Polym, 2007, 67(7): 601 ~ 608
- 16 Manning G S, Ray J. Langmuir, 1994, 10(3): 962 ~ 966
- 17 Bordi F C, Cametti C, Motta A, Paradossi G. J Phys Chem B, 1999, 103(24): 5092 ~ 5099
- 18 Don S C, Colby R H. Macromolecules, 2008, 41(17): 6505 ~ 6510
- 19 Wyatt N B, Liberatore M W. J Appl Polym Sci, 2009, 114(6): 4076 ~ 4084
- 20 Dobrynin A V, Colby R H, Rubinstein M. Macromolecules, 1995, 28(6): 1859 ~ 1871
- 21 Podgornik R, Licer M. Curr Opin Colloid In, 2006, 11(5): 273 ~ 279
- 22 Wang Y, Banerjee S. J Colloid Interf Sci, 2009, 339(2): 325 ~ 329

DEPENDENCE OF FLOCCULATION PERFORMANCE OF POLYACRYLAMIDE FLOCCULANT ON PARENT SOLUTION CONCENTRATIONS

Lei Jin, Ke Wang, Yi-lan Ye, Yong-gang Shangguan, Quan-fu An, Zhi-ping Jiang, Qiang Zheng

*(Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education;
Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)*

Abstract The flocculation performance of isodose anionic polyacrylamide (PAM) with different parent solution concentrations (c_p) for ferric oxide suspension was investigated. It is found that the flocculation performance of PAM could be improved and impaired with the increase of c_p . Moreover, the concentration of 0.3 g/L is the optimal parent solution concentration (c_{op}) of PAM. Through scaling theory analysis and rheological measurements, c_{op} is proved to approach the critical entanglement concentration (c_e). Conductivity test results of PAM parent solution and the conductivity varieties of stirring water added PAM reveal that there exists a charge shielding phenomenon when c_p is above c_{op} . The number of PAM effective charges decreases due to the charge shielding, which deteriorates PAM flocculation performance. On the other hand, the flocculation performance of dilute PAM solutions can be enhanced in case of mixing dilute PAM solutions with appropriate amount of β -cyclodextrin (CD). There exists intermolecular hydrogen bond between PAM and β -CD, which makes several PAM molecules bridged by one β -CD molecule. The observed variations of flock sizes and flocculation performance after PAM being bridged can explain the reason of the poor performance for dilute parent solutions, that is, PAM could hardly form flock with ample size and sedimentate sufficiently because the molecules are relatively isolated when the parent solution concentration is below c_{op} .

Keywords Polyacrylamide, Flocculation performance, Parent solution concentration, Effective charge