



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102617793 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201210096508. 7

(22) 申请日 2012. 04. 01

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 安会勇 张文德 洪博 李文波
路瑾阁 王丕新

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08F 220/56 (2006. 01)

C08F 220/06 (2006. 01)

C08F 220/34 (2006. 01)

C02F 1/56 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种絮凝剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种絮凝剂的制备方法为将丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵溶于水中,得到混合溶液;所述丙烯酸与甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 1.5;在惰性气体环境中,所述混合溶液在引发剂作用下发生聚合反应,得到絮凝剂。本发明得到的絮凝剂的正、负电荷含量相当,其溶液性质呈反聚电解质效应,溶液性能不会随外界盐浓度增大而发生剧烈变化,絮凝效果优异。同时,得到的絮凝剂带有的疏水基团形成物理交联,因此增强了絮凝剂的抗盐能力,从而提高了其絮凝效果。

1. 一种絮凝剂的制备方法,包括以下步骤:
 - a) 将丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵溶于水,得到混合溶液;
所述丙烯酸与甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 1.5;
 - b) 在惰性气体环境中,所述步骤 a) 中的混合溶液在引发剂作用下发生聚合反应,得到絮凝剂。
2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 中丙烯酸和甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵的总物质的量与丙烯酰胺的物质的量之比为 1 : 4 ~ 20。
3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 b) 中的引发剂为水溶性偶氮类引发剂或水溶性氧化还原系引发剂。
4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 b) 中的引发剂为偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐或过硫酸铵与四甲基二胺的混合物。
5. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,所述引发剂的物质的量与所述步骤 a) 中丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵总物质的量之比为 0.0005 ~ 0.02 : 1。
6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 还包括调节所述混合溶液的 pH 值至 7 ~ 9。
7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 的水为去离子水。
8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 b) 中的聚合时间为 12h ~ 24h。
9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 b) 中的惰性气体为氮气或氩气。
10. 一种由权利要求 1 ~ 9 任意一项所述的制备方法制备的絮凝剂。

一种絮凝剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水处理领域,特别涉及絮凝剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 废水是由水和各种杂质组成的一种成分复杂的混合分散体系。其中,最常见的为含盐废水。在冶金、化工、钢铁、电子刻蚀、印染、食品、制药、纺织、化工、废水浓缩、产品加工等多个行业的生产过程中均排放出大量高浓度含盐废水,有些含盐废水的浓度高达 10%~25%。含盐废水中除含有高浓度的盐以外,还含有大量的有毒、难降解的有机物,其大量排放直接导致江河水质矿化度提高,给土壤、地表水和地下水带来越来越严重的污染。而且随着我国经济的高速发展,含盐废水的排放量呈急剧增长的趋势,给我国的生态环境造成了极大的压力。

[0003] 目前,絮凝剂在废水处理、废水资源化及污泥脱水等方面应用广泛。絮凝剂按照其化学成分可以分为有机絮凝剂和无机絮凝剂,有机絮凝剂又包括有机高分子絮凝剂、天然有机高分子絮凝剂和微生物絮凝剂。近年来,有机高分子絮凝剂以其特性粘数高、吸附架桥能力强、投加量小、絮凝效果好、适用范围广、产生的污泥量少、絮凝速度快等优点,被广泛地应用于工业废水处理。

[0004] 然而,绝大多数有机高分子絮凝剂是阴离子或阳离子型的聚电解质,分子间的静电作用改变聚合物链结构,进而影响絮凝效果。并且,随着小分子电解质的加入,所述带有单一电荷的有机高分子絮凝剂屏蔽了同种电荷间的静电相互作用,从而减小了有机高分子絮凝剂的流体力学体积,导致絮凝能力下降。

发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题在于提供一种絮凝剂,本发明提供的絮凝剂具有良好的抗盐能力和絮凝效果。

[0006] 本发明提供了一种絮凝剂的制备方法,包括以下步骤:

[0007] a) 将丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵溶于水,得到混合溶液;

[0008] 所述丙烯酸与甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 1.5 ;

[0009] b) 在惰性气体环境中,所述步骤 a) 中的混合溶液在引发剂作用下发生聚合反应,得到絮凝剂。

[0010] 优选的,所述步骤 a) 中丙烯酸和甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵的总物质的量与丙烯酰胺的物质的量之比为 1 : 4 ~ 20。

[0011] 优选的,所述步骤 b) 中的引发剂为水溶性偶氮类引发剂或水溶性氧化还原系引发剂。

[0012] 优选的,所述步骤 b) 中的引发剂为偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐或过硫酸铵与四甲基二胺的混合物。

[0013] 优选的,所述引发剂的物质的量与所述步骤 a) 中丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵总物质的量之比为 0.0005 ~ 0.02 : 1。

[0014] 优选的,所述步骤 a) 还包括调节所述混合溶液的 pH 值至 7 ~ 9。

[0015] 优选的,所述步骤 a) 的水为去离子水。

[0016] 优选的,所述步骤 b) 中的聚合时间为 12h ~ 24h。

[0017] 优选的,所述步骤 b) 中的惰性气体为氮气或氩气。

[0018] 本发明还提供了一种由上述技术方案所述方法制备的絮凝剂。

[0019] 与现有技术相比,本发明利用丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵发生聚合反应,得到絮凝剂。甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵具有阳离子基团,丙烯酸具有阴离子基团,本发明将甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵与丙烯酸以相当的物质的量参与聚合,因此得到的絮凝剂的正、负电荷含量相当,其溶液性质呈反聚电解质效应,溶液性能不会随外界盐浓度增大而发生剧烈变化,絮凝效果优异。同时,甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵还具有疏水基团,与丙烯酸和丙烯酰胺聚合时疏水基团作用形成物理交联,增大了流体力学体积,疏水作用随溶液极性增强而增强,因此增强了絮凝剂的抗盐能力,从而提高了其絮凝效果。实验结果表明,在质量分数 1% 的蒙脱土中添加 NaCl,当 NaCl 浓度为 0.1mol/L 时,添加 40ppm ~ 100ppm 的絮凝剂即可使浊度降到 10 以下;在质量分数 1% 的蒙脱土中添加 NaCl,当 NaCl 浓度为 1mol/L 时,添加 15ppm ~ 60ppm 的絮凝剂即可使浊度降到 10 以下。

具体实施方式

[0020] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0021] 本发明实施例公开了一种絮凝剂的制备方法,包括以下步骤:

[0022] a) 将丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵溶于水中,得到混合溶液;

[0023] 所述丙烯酸与甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 1.5;

[0024] b) 在惰性气体环境中,所述步骤 a) 中的混合溶液在引发剂作用下发生聚合反应,得到絮凝剂。

[0025] 本发明以丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵为原料,步骤 a) 中将丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵溶于水中,得到混合溶液;所述丙烯酸与甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 1.5,优选为 1 : 1。所述丙烯酸和甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵的总物质的量与丙烯酰胺的物质的量之比优选为 1 : 4 ~ 20,更优选为 1 : 8 ~ 15。所述水优选为去离子水。

[0026] 得到混合溶液后,优选的,还包括调节所述混合溶液的 pH 值至 7 ~ 9。本发明对调节所述混合溶液的 pH 值的方法没有特殊限制,可以按照本领域技术人员熟知的方式进行。

[0027] 在本发明的步骤 b) 中在惰性气体环境中,所述混合溶液在引发剂作用下发生聚合反应,得到絮凝剂。

[0028] 所述引发剂优选为水溶性偶氮类引发剂或水溶性氧化还原系引发剂,所述水溶性

偶氮类引发剂包括但不限于偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐、偶氮二异丁基脒盐酸盐、偶氮二氰基戊酸或偶氮二异丙基咪唑啉,优选为偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐;选用水溶性偶氮类引发剂时,所述聚合反应的温度优选为 30℃~50℃。所述水溶性氧化还原系引发剂包括但不限于过硫酸铵与四甲基二胺的混合物,所述过硫酸铵与四甲基二胺的混合物中,过硫酸铵与四甲基二胺的摩尔比优选为 1~3:1;选用水溶性氧化还原系引发剂时,所述聚合反应的温度优选为 5℃~20℃。所述引发剂的物质的量与所述步骤 a) 中丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵总物质的量之比优选为 0.0005~0.02:1,更优选为 0.001~0.1:1。所述惰性气体优选为氮气或氩气。所述聚合时间优选为 12h~24h,更优选为 15h~20h。

[0029] 所述混合溶液在引发剂作用下发生聚合反应后,得到粗产物,所述粗产物优选经过透析和丙酮沉淀,得到絮凝剂。

[0030] 本发明还提供了一种由上述技术方案所述方法制备的絮凝剂。

[0031] 对本发明制备的絮凝剂进行絮凝性能的测试,结果表明,在含盐溶液中,絮凝剂的絮凝效果优异;并且随盐浓度的增加絮凝性能增强。

[0032] 本发明利用丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵发生聚合反应,得到絮凝剂。甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵具有阳离子基团,丙烯酸具有阴离子基团,本发明将甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵与丙烯酸以相当的物质的量参与聚合,因此得到的絮凝剂的正、负电荷含量相近,其溶液性质呈反聚电解质效应,溶液性能不会随外界盐浓度增大而发生剧烈变化,絮凝效果优异。同时,甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵还具有疏水基团,与丙烯酸和丙烯酰胺聚合时疏水基团作用形成物理交联,增大了流体力学体积,疏水作用随溶液极性增强而增强,因此增强了絮凝剂的抗盐能力,从而提高了其絮凝效果。

[0033] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的絮凝剂及其制备方法进行说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0034] 实施例 1

[0035] 在向具有冷凝水、机械搅拌器、氮气入口以及滴液漏斗的四口反应瓶中,将 0.18mol 丙烯酰胺、0.01mol 丙烯酸和 0.01mol 甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵溶解于 303.62mL 去离子水中,得到混合溶液。向混合溶液中滴加质量浓度为 20wt% 的 NaOH 溶液,调整混合溶液 pH 值至 8.0。

[0036] 向混合溶液中通入氮气 30min,升温至 30℃,加入 0.0002mol 偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐,聚合反应 24h,得到产物。所述产物经透析、丙酮沉淀,得到絮凝剂。

[0037] 对得到的絮凝剂进行絮凝性能测试,结果表明:

[0038] 质量分数 1% 的蒙脱土悬浮液,浊度为 2000,添加 150ppm 絮凝剂可使悬浮液浊度降至 10 左右;

[0039] 在质量分数 1% 的蒙脱土中添加 NaCl,当 NaCl 浓度为 0.1mol/L 时,添加 50ppm 的絮凝剂即可使浊度降到 10 以下;

[0040] 在质量分数 1% 的蒙脱土中添加 NaCl,当 NaCl 浓度为 1mol/L 时,添加 20ppm 的絮凝剂即可使浊度降到 7。

[0041] 由此可见,得到的絮凝剂在盐溶液中具有优异的絮凝效果。

[0042] 实施例 2

[0043] 在向具有冷凝水、机械搅拌器、氮气入口以及滴液漏斗的四口反应瓶中,将 0.038mol 丙烯酰胺、0.001mol 丙烯酸和 0.001mol 甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵溶解于 97.58mL 去离子水中,得到混合溶液。向混合溶液中滴加质量浓度为 20wt% 的 NaOH 溶液,调整混合溶液 pH 值至 7.0。

[0044] 向混合溶液中通入氮气 30min,升温至 50℃,加入 0.00002mol 偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐,聚合反应 12h,得到产物。所述产物经透析、丙酮沉淀,得到絮凝剂。

[0045] 对得到的絮凝剂进行絮凝性能测试,结果表明:

[0046] 质量分数 1% 的蒙脱土悬浮液,浊度为 2000,添加 150ppm 絮凝剂可使悬浮液浊度降至 11 左右;

[0047] 在质量分数 1% 的蒙脱土中添加 NaCl,当 NaCl 浓度为 0.1mol/L 时,添加 100ppm 的絮凝剂即可使浊度降到 10 以下;

[0048] 在质量分数 1% 的蒙脱土中添加 NaCl,当 NaCl 浓度为 1mol/L 时,添加 60ppm 的絮凝剂即可使浊度降到 10 以下。

[0049] 由此可见,得到的絮凝剂在盐溶液中具有优异的絮凝效果。

[0050] 实施例 3

[0051] 在向具有冷凝水、机械搅拌器、氮气入口以及滴液漏斗的四口反应瓶中,将 0.08mol 丙烯酰胺、0.01mol 丙烯酸和 0.01mol 甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵溶解于 102.12mL 去离子水中,得到混合溶液。向混合溶液中滴加质量浓度为 20wt% 的 NaOH 溶液,调整混合溶液 pH 值至 9.0。

[0052] 向混合溶液中通入氮气 30min,升温至 15℃,加入 0.0001mol 过硫酸铵和 0.00005mol 四甲基乙二胺,聚合反应 24h,得到产物。所述产物经透析、丙酮沉淀,得到絮凝剂。

[0053] 对得到的絮凝剂进行絮凝性能测试,结果表明:

[0054] 质量分数 1% 的蒙脱土悬浮液,浊度为 2000,添加 150ppm 絮凝剂可使悬浮液浊度降至 10 左右;

[0055] 在质量分数 1% 的蒙脱土中添加 NaCl,当 NaCl 浓度为 0.1mol/L 时,添加 90ppm 的絮凝剂即可使浊度降到 10 以下;

[0056] 在质量分数 1% 的蒙脱土中添加 NaCl,当 NaCl 浓度为 1mol/L 时,添加 50ppm 的絮凝剂即可使浊度降到 7。

[0057] 由此可见,得到的絮凝剂在盐溶液中具有优异的絮凝效果。

[0058] 实施例 4

[0059] 在向具有冷凝水、机械搅拌器、氮气入口以及滴液漏斗的四口反应瓶中,将 0.18mol 丙烯酰胺、0.01mol 丙烯酸和 0.01mol 甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵溶解于 303.62mL 去离子水中,得到混合溶液。向混合溶液中滴加质量浓度为 20wt% 的 NaOH 溶液,调整混合溶液 pH 值至 8.0。

[0060] 向混合溶液中通入氮气 30min,放入 5℃ 的冰水浴中,加入 0.0004mol 过硫酸铵和 0.0002mol 四甲基乙二胺,聚合反应 24h,得到产物。所述产物经透析、丙酮沉淀,得到絮凝剂。

[0061] 对得到的絮凝剂进行絮凝性能测试,结果表明:

[0062] 质量分数 1% 的蒙脱土悬浮液,浊度为 2000,添加 150ppm 絮凝剂可使悬浮液浊度降至 10 左右;

[0063] 在质量分数 1% 的蒙脱土中添加 NaCl,当 NaCl 浓度为 0.1mol/L 时,添加 40ppm 的絮凝剂即可使浊度降到 10 以下;

[0064] 在质量分数 1% 的蒙脱土中添加 NaCl,当 NaCl 浓度为 1mol/L 时,添加 15ppm 的絮凝剂即可使浊度降到 7。

[0065] 由此可见,得到的絮凝剂在盐溶液中具有优异的絮凝效果。

[0066] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0067] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。