



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201909121

中图分类号 X783

文献标识码 A

王玉环, 贺彦涛, 蔺爱国. 阳离子聚丙烯酰胺类絮凝剂 PAD 的合成及优化[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1453-1464.

WANG Yuhuan, HE Yantao, LIN Aiguo. Synthesis and optimization of cationic polyacrylamide flocculant PAD[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1453-1464.

阳离子聚丙烯酰胺类絮凝剂 PAD 的合成及优化

王玉环¹, 贺彦涛¹, 蔺爱国^{1,2,*}

1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 青岛 266580

2. 中国石油大学(华东)东营科学技术研究院, 东营 257061

第一作者: 王玉环(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 环境污染治理与资源化。E-mail: 1838346513@qq.com

*通信作者: 蔺爱国(1964—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 环境污染控制技术。E-mail: lag@upc.edu.cn

摘要 为了提高阳离子絮凝剂的絮凝性能, 选用阳离子疏水表面活性单体 DBC 和亲水单体 AM, 以 EDTA-2Na 为络合剂, 以 AIBN 和 APS-NaHSO₃ 为复合引发剂, 采用水溶液聚合法制得一种新型阳离子聚丙烯酰胺类絮凝剂 P(AM-DBC) (PAD)。此方法具有工艺操作简单、无需添加其他模板和表面活性剂、产物的相对分子质量高和转化率高优势。单因素实验结果表明, 当总单体质量分数为 40%、单体摩尔比 $n(\text{AM}):n(\text{DBC})=7:3$ 、 $\text{pH}=4.0$ 、反应温度为 60 °C、EDTA-2Na 的浓度为 0.5% 时, 产物 PAD 的特性黏数为 1 018.7 mL·g⁻¹, 转化率可达 97.2%。采用响应曲面法的 Box-Behnken 模型对实验参数进行了优化, 根据预测出的实验参数, 修正后进行了平行实验。当总单体质量分数为 42%、EDTA-2Na 的浓度为 0.56%、 $\text{pH}=4$ 、反应温度为 60 °C 时, 合成的 PAD 的特性黏数为 1 027.1 mL·g⁻¹, 预测值与实验值的误差仅为 0.497%, 可以较好地吻合, 从而得到 PAD 的最优制备方法。制备的 PAD 性能优良, 为工业化生产提供了依据, 可以广泛应用于含油废水的处理。

关键词 丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵; 丙烯酰胺; 阳离子聚丙烯酰胺类絮凝剂; 响应曲面法

在处理含油废水时, 现阶段经常用到絮凝法, 通过向废水中添加絮凝剂使废水中的污染物形成絮状物, 经过压缩双电层、吸附电中和、吸咐架桥、沉淀物网捕等机理将细小悬浮物形成大的絮体沉淀来除去污染物^[1-2]。传统的无机絮凝剂虽然价格便宜、产泥量少, 但其分子质量较小, 絮凝效果不稳定。而有机高分子絮凝剂则具有使用量少、形成絮体大和反应稳定等优点^[3-4]。

聚丙烯酰胺是含油废水处理中常用的絮凝剂, 它是由丙烯酰胺单体 (acrylamide, AM) 聚合而成的, 广泛应用于絮凝、阻垢、增稠等领域^[5-8]。由于污水中的污染物通常带有负电荷, 目前, 常用的是阳离子聚丙烯酰胺类絮凝剂^[9-10]。为了提高其性能, 使其更加适应复杂的污水水质, 需要对其进行改性。改性的方法主要有 2 种。一种是对聚丙烯酰胺进行化学改性, 化学改性的方法包括曼尼赫改性和霍夫曼改性方法。曼尼赫改性是将聚丙烯酰胺引入阳离子季铵和季磷等基团, PAM 生成的羟甲基与胺基共热形成 CPAM。此制备方法简单, 易于操作, 但制备出的 CPAM 阳离子度不高、残留原料多并有一定的毒性以及不稳定性, 故限制了该方法的应用。霍夫曼改性是在碱性溶液下, 取代 PAM 中—CONH₂ 的一个 H 生成—CONHCl 或—CONHBr, 经消除、重排、加成、

收稿日期: 2019-09-20; 录用日期: 2019-12-27

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目 (2016M92271)

分解等过程最终转变为胺基。此方法的反应条件温和,生成的副产物少,但反应所需的碱量较大,部分底物的降解率较低。聚丙烯酰胺难溶于水,反应不稳定,使得生产成本较高,难以实现工业化。另一种是将丙烯酰胺单体与一些疏水基团等共聚改性,共聚的方法主要包括紫外光聚合、反相乳液和反向微乳液聚合、分散聚合法和水溶液聚合法^[11]。紫外光及辐射聚合法是在紫外光微波辐射和电子束辐射等条件的引发下,使得单体发生聚合。郑怀礼等^[12]选用AM、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)和丙烯酸丁酯(BA)等3种单体,在引发剂的作用下,用紫外光照射聚合得到疏水缔合阳离子聚丙烯酰胺高分子絮凝剂(HACPAM)。通过实验发现,随着紫外光照射时间的增加,聚合产物的相对分子质量先逐渐增加而后降低。当光照时间为100 min时,制得相对分子质量最高为8 490 kDa的HACPAM。紫外光的照射有利于分子链的断裂和反应活化能的降低,但此方法所需反应能耗高、成本较高、难以大规模工业化生产。反相乳液和反相微乳液聚合法是指在乳化剂的作用下,单体的水溶液充分溶于油相中,形成具有一定稳定性的乳液,经引发剂引发后进行的聚合反应。段文猛等^[13]采用反相乳液聚合法制备出高相对分子质量和高阳离子度的聚丙烯酰胺类絮凝剂P(AM-DAC),考察了不同实验条件对合成效果的影响以及其用于絮凝处理的效果,发现引发剂V-50的分解效果最好,在其摩尔分数为55%的条件下,DAC的摩尔分数、AM和DAC的总质量分数、MOA-3/MOA-9复合乳化剂的HLB值和质量分数分别为55%、40%、8.6和4.8%时,聚合产物P(AM-DAC)的特性黏数最大为1 378.7 mL·g⁻¹。但该工艺复杂、难操作,且成本较高。分散聚合法是以水为反应溶剂,加入与聚合产物成分相同的物质为分散剂,再加入一定量的介质调节剂和引发剂,从而发生沉淀聚合反应。司晓慧等^[14]以二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)和AM为单体,以聚丙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂,以过硫酸钾为引发剂,采用分散聚合法在乙醇-水体系中制备了共聚物P(DMDAAC-AM),并探究了不同的影响因素,且对合成条件进行了优化。但由于分散体系会妨碍单体的聚合程度,因此,很难提高产品的相对分子质量。水溶液聚合法是以水为溶剂,将AM单体、阳离子单体和其他的聚合反应所需的助剂溶解于水中,形成均一溶液,单体之间进行共聚反应。此方法具有设备和工艺简单、成本低、产品转化率高、分子质量高且稳定、产生的危害小的优点,是较为传统也是目前应用最普遍的一种方法。陈庆芬等^[15]采用水溶液聚合法用DMDAAC和AM作原料合成了水分散型聚合物P(DMDAAC-AM),探讨了不同的影响因素对共聚产物的影响,且进行了参数优化,得到的较优的工艺条件为反应时间5~7 h、反应温度50~60 ℃,PDMC、(NH₄)₂SO₄水溶液和引发剂VA-044的较适宜的浓度为1.0%~3.5%、22%~30%和1.6×10⁻⁴~4.2×10⁻⁴。水溶液聚合法具有产品的转化率高、产物的相对分子质量高且产物稳定、设备和工艺较为简单、成本低、产生的危害小等优点。

丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(DBC)是一种可聚合的表面活性单体,其分子中存在疏水的苄基基团和丙烯酰氧乙基,以及可聚合的双键和阳离子季铵基团。DBC与AM可以自组装共聚成为P(AM-DBC)(PAD),使得絮凝剂具有优良的疏水性能和絮凝性能^[16]。采用水溶液自由基聚合法,以AM和表面活性单体DBC作为聚合反应的单体,以乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)为络合剂,以过硫酸铵-亚硫酸氢钠(APS-NaHSO₃)^[17]和偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,聚合合成PAD,此方法工艺操作简单、无需添加其他模板和表面活性剂、产物分子质量高且稳定、转化率高、更加节能。

产物的特性黏数可反映产物的相对分子质量的大小,产品的转化率可体现出产品的利用率和实验的经济性。本研究考察了总单体质量分数、单体摩尔比、反应温度、反应体系中的pH、络合剂EDTA-2Na的浓度等因素对所合成PAD的特性黏数和转化率的影响,并以合成PAD的特性黏数为指标,利用响应曲面法进一步优化了总单体质量分数、反应温度、pH和络合剂EDTA-2Na的浓度,分析各因素的交互影响和显著性水平,得到制备PAD的最佳方法。

1 材料与方法

1.1 实验原料与实验装置

实验试剂: AM(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); DBC(工业品, 液体含量 75%, 昆山嘉隆生物科技有限公司); APS(分析纯, 莱阳市康德化工有限公司); AIBN(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); NaHSO_3 (分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); EDTA-2Na(分析纯, 烟台远东精细化工有限公司); 无水乙醇(分析纯, 莱阳市康德化工有限公司); 氢氧化钠(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 盐酸(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 氯化钠(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司)。

实验仪器: JJ-1 型精密增力电动搅拌器(金坛市城东光芒仪器厂); 85-2 型恒温磁力搅拌器(山东鄄城华鲁电热仪器有限公司); PHSJ-4A 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); K501A 型超级恒温水浴(江苏金坛市亿通电子有限公司); FA2004 型电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司); 2024B-0 型电热恒温干燥箱(龙口市文太电驴制造有限公司); 0.55 mm 非稀释型乌氏粘度计(上海申谊玻璃制品有限公司); 60 mL-G2 型玻璃砂芯漏斗(江阴市西石桥精英玻璃制品厂); 氮气(纯度 >99.9%, 东营市安泰气体有限责任公司); 球形冷凝管(成都典锐实验仪器); 圆底烧瓶、烧杯、量筒、移液管、温度计、塑料瓶等其他仪器。

实验装置为自行组装, 结构如图 1 所示。

1.2 实验方法

将实验设定量的 AM、DBC 和去离子水加入装有温度计、搅拌装置和冷凝装置的 250 mL 四口圆底烧瓶中, 并加入一定量的络合剂 EDTA-2Na, 恒速搅拌一段时间, 直至变为均一溶液。用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液调节 pH 到设定值, 向反应装置通入氮气 30 min, 排出装置内的氧气。加入一定量的 APS- NaHSO_3 复合引发剂和 AIBN 作引发剂, 恒温水浴加热到设定温度, 反应一段时间后, 将得到的透明胶状产物用剪刀剪碎, 然后用无水乙醇浸洗数次后, 于 60°C 干燥箱中干燥 24 h, 粉碎得到产物 PAD, 将 PAD 存于塑料瓶中备用。按上述方法进行 3 次平行实验得到实验结果。PAD 的合成方法如图 2 所示。

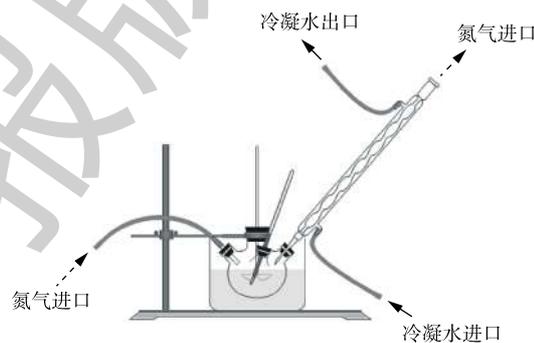


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental device diagram

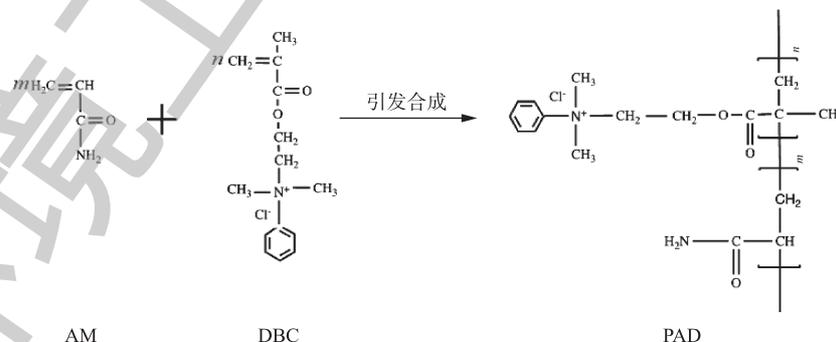


图 2 PAD 的合成方法

Fig. 2 Synthesis method of PAD

1.3 分析方法

1) PAD 的特性黏数测定方法。参照《聚丙烯酰胺特性黏数的测定方法》(GB 12005.1-1989)中

的“一点法”测定 PAD 的特性黏数^[18]。其中，因合成过程中已经对样品进行分离提纯并干燥，因此，固含量取 100%。

2) PAD 转化率的测定方法。转化率是指所投加的原料的量与得到的目标产物的比值。具体的测定方法如下：将 50 mL 烧杯于 100 ℃ 干燥至恒重 m' ，取一定量的透明胶状产物放置于烧杯中，称量其质量 m_1 ；将足量的无水乙醇倒入烧杯中浸洗数次后，于 60 ℃ 干燥箱中干燥 24 h，恒重后记录质量 m_2 。PAD 的转化率可以根据式 (1) 进行计算。

$$c = \frac{m(m_2 - m')}{M(m_1 - m')} \quad (1)$$

式中： c 为转化率； m 为反应得到 PAD 的总质量，g； M 为反应投加的总单体质量，g； m_1 为烧杯和用于提纯的透明胶状产物的质量，g； m_2 为烧杯和提纯干燥后产物质量，g； m' 为恒重后烧杯的质量，g。

2 结果与讨论

2.1 总单体质量分数对 PAD 合成的影响

水溶液聚合实际上是自由基在水溶液中发生的一系列反应。在反应进行的早期，自由基的数目主要由单体的浓度决定，即单体的浓度影响自由基的生成速度，进而影响反应进行的时间和速度。为了研究总单体质量分数对 PAD 的特性黏数和转化率的影响，除总单体质量分数不同，其余均在相同的实验条件下进行。在 pH=5、反应温度为 60 ℃、引发剂 APS-NaHSO₃ 的质量分数为 0.025%、引发剂 AIBN 的质量分数为 0.020%、单体摩尔比 $n(\text{AM}):n(\text{DBC})=7:3$ 、络合剂 EDTA-2Na 的质量分数为 0.5% 的条件下，探究不同的总单体质量分数对 PAD 的特性黏数和转化率的影响，结果如图 3 所示。由图 3 可见，当总单体质量分数由 10% 增加到 40% 时，合成 PAD 的转化率不断增大；当总单体质量分数大于 40% 后，转化率缓慢减小。随着总单体质量分数不断增大，合成 PAD 的特性黏数先增大后减小。当总单体质量分数较小时，溶液中反应单体键断裂产生的自由基数目很少。此时自由基受溶液的“笼子效应”的阻力，扩散速度十分缓慢，部分自由基难以突破“笼子效应”不得不再次结合形成分子，从而不利于发生反应，使得产物的特性黏数和转化率有所降低^[19]。随着总单体质量分数的提高，溶液中自由基越来越多，增加了单体 AM 和 DBC 接触碰撞的概率，从而发生共聚合使得反应链不断增长，合成 PAD 的特性黏数和转化率不断增大。当总单体质量分数过大时，链反应聚合过程中产生大量的热难以扩散，导致聚合反应体系温度升高，温度过高使得反应过于剧烈，不利于提高产物 PAD 的聚合度，甚至会导致反应链的转移或反应的终止，还会导致反应发生凝胶交联效应^[20]，使得产物 PAD 特性黏数减小。在本研究中，当总单体质量分数为 40% 时，合成 PAD 的特性黏数达到最大值，约为 921.9 mL·g⁻¹，合成 PAD 的转化率可达 97.9%。因此，在总单体质量分数为 40% 时，合成效果最好。

2.2 单体摩尔比对合成 PAD 的影响

与 AM 相比，DBC 活性较低，反应速率也不同。因此，探究实验中 DBC 与 AM 的配比比较重要。在 pH=5、反应温度为 60 ℃、引发剂 APS-NaHSO₃ 的质量分数为 0.025%、引发剂 AIBN 的质

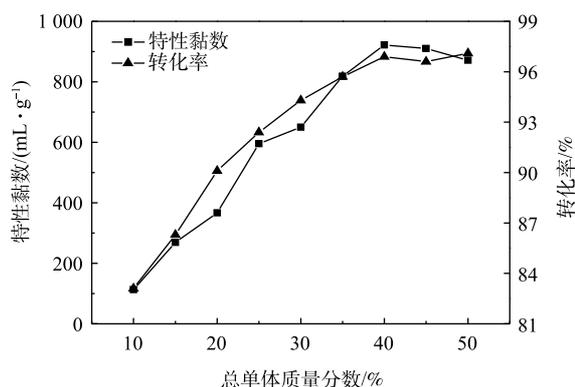


图 3 总单体质量分数对 PAD 的特性黏数和转化率的影响

Fig. 3 Effect of total monomer mass fraction on the intrinsic viscosity and the conversion rate of PAD

量分数为 0.020%、总单体质量分数 40%、络合剂 EDTA-2Na 的质量分数为 0.5% 的条件下, 探究不同的单体摩尔比对 PAD 的特性黏数和转化率的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 随单体摩尔比值 $n(\text{AM}):n(\text{DBC})$ 不断增加, 产物 PAD 的特性黏数和转化率均相应的逐渐升高。这可能是由于阳离子单体 DBC 带有正电荷, 减少了 DBC 的比例, 导致 DBC 单体键的静电斥力作用变弱, 空间位阻变小, 与链自由基的接触碰撞机会增加, 从而有利于链增长反应。同时, 因为 DBC 中的疏水苄基基团会加强分子内的缔合作用, 故 DBC 的减小会使得合成的 PAD 的流体力学体积增大, 导致 PAD 特性黏数有所提高^[21]。虽然 DBC 所占的比例与合成 PAD 的特性黏数和转化率大体呈负相关, 但是为保证制备 PAD 的阳离子链节的比例, 并考虑其他可能的影响因素的影响, 最适宜的单体摩尔比应为 $n(\text{AM}):n(\text{DBC})=7:3$ 。

2.3 pH 对合成 PAD 的影响

pH 会影响聚合反应单体的存在形式、竞聚率以及自由基的电荷分布方式^[22], 从而影响聚合反应的速率, 进而影响产物 PAD 的性能。在单体摩尔比 $n(\text{AM}):n(\text{DBC})=7:3$ 、反应温度为 60 °C、引发剂 APS-NaHSO₃ 的质量分数为 0.025%、引发剂 AIBN 的质量分数为 0.020%、总单体质量分数 40%、络合剂 EDTA-2Na 的质量分数为 0.5% 的条件下, 通过添加 0.01 mol·L⁻¹ 的盐酸溶液和 0.01 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠溶液来调节 pH, 探究 pH 对 PAD 的特性黏数和转化率的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 在 pH 较低时, 反应体系内单体发生酰亚胺化反应很容易^[23], 从而形成交联聚合物, 并产生支链。随着 pH 的升高, 酰亚胺化作用逐渐减弱, 产物 PAD 的特性黏数逐渐升高, 溶解性降低^[24]。当 pH 过大时, 反应体系的 AM 单体水解生成 NH₃, NH₃ 再与 AM 发生反应生成氮川三丙烯酰胺 (NTP), 而 NTP 可以促进链转移, 且随着 pH 的升高, NTP 的促进作用越来越强, 同时因 NTP 还具有还原作用, 从而大大加快了反应速率, 使得产物 PAD 的特性黏数减小, 溶解性提高^[25]。综上所述, 适宜的 pH 值为 4。

2.4 反应温度对合成 PAD 的影响

在单体摩尔比 $n(\text{AM}):n(\text{DBC})=7:3$ 、引发剂 APS-NaHSO₃ 的质量分数为 0.025%、引发剂 AIBN 的质量分数为 0.020%、总单体质量分数为 40%、络合剂 EDTA-2Na 的质量分数为 0.5%、pH=4.0 的条件下, 探究了反应温度的变化对 PAD 的特性黏数和转化率的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可见, 合成 PAD 的特性黏数和转化率伴随温度的升高先不断增加后减小。当反应温度较低时, 随着反应温度逐渐升高, 引发剂分解生成更多的初级自由基, 有利于聚合反应的进行, 使得合成 PAD 的特性黏数不断变大; 但当温度过高时, 引发剂分解反应过快, 甚至会导致“爆聚”、链终止、链转移等不利反应, 从而降低了合成 PAD 的特性黏数。因此, 最适合的反应温度应为 60 °C。

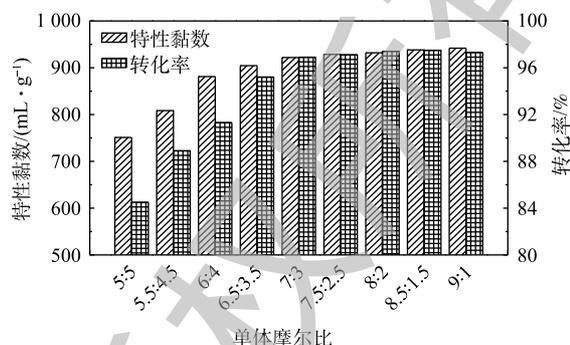


图 4 单体摩尔比对 PAD 的特性黏数和转化率的影响
Fig. 4 Effect of monomer molar ratio on the intrinsic viscosity and the conversion rate of PAD

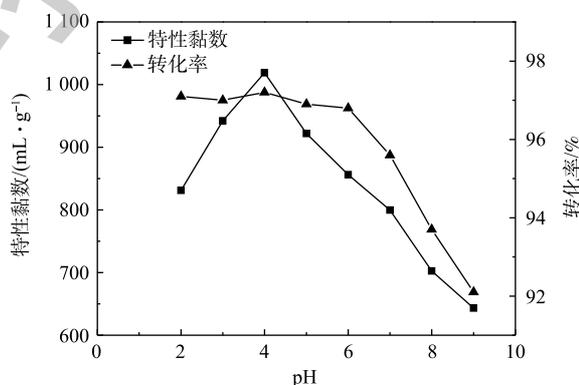


图 5 pH 对 PAD 的特性黏数和转化率的影响
Fig. 5 Effect of pH on the intrinsic viscosity and the conversion rate of PAD

2.5 络合剂 EDTA-2Na 的用量对合成 PAD 的影响

EDTA-2Na 是一种强效、稳定的金属螯合剂, 有利于聚合过程中与金属离子螯合反应生成配合物, 从而避免金属离子对聚合反应的阻碍作用, 同时亦可避免 AM 的均聚反应。在单体摩尔比 $n(\text{AM}):n(\text{DBC})=7:3$ 、反应温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、引发剂 APS- NaHSO_3 的质量分数为 0.025% 、引发剂 AIBN 的质量分数为 0.020% 、总单体质量分数 40% 、 $\text{pH}=4.0$ 的条件下, 探究了络合剂 EDTA-2Na 的用量对 PAD 的特性黏数和转化率的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 随着络合剂 EDTA-2Na 用量的增加, 合成 PAD 的特性黏数和转化率先升高而后降低。当络合剂 EDTA-2Na 的用量由 0.1% 增加到 0.5% 时, 合成 PAD 的特性黏数升高到 97.2% 。这是因为更多的络合剂可以与金属离子反应, 减弱了对合成 PAD 的不利影响。当络合剂 EDTA-2Na 的用量过大时, 过于饱和的络合剂会有剩余, 剩余的络合剂会与溶液中的自由基发生反应, 使得链增长反应难以进行, 发生链转移效应。因此, 络合剂 EDTA-2Na 的最适用量应为 0.5% 。

3 响应曲面法参数优化

3.1 响应曲面的实验设计和方差分析

响应曲面法 (response surface methodology, RSM) 可以拟合出表示多个影响因子与某一指标之间的规律性方程, 筛选出关键性影响因素, 优化得出最佳工艺和配方数量, 使产品取得突破性的改进^[26]。在本研究中, 选取总单体质量分数、EDTA-2Na 的质量分数、 pH 和反应温度等 4 个影响因素, 以合成 PAD 的特性黏数 η 为衡量指标, 利用 Design-Expert 的 Box-Behnken 模型, 进行合成 PAD 的实验设计, 采用 4 因素 3 水平实验, 具体设计方案如表 1 所示。分别进行表 1 所设计的实验, 得出特性黏数 η 的实验结果, 填入并利用 Design-Expert 11.1.0.1 进行处理, 得到拟合的特性黏数与各个实验因素间的四元二次回归方程, 方程计算方法如式 (2) 所示。通过前述方程, 进而得到特性黏数的预测值, 结果见表 2。

$$\eta = 1018.24 + 78.00A + 64.09B - 5.93C + 8.36D + 36.80AB + 0.8250AC - 3.32AD - 6.22BC + 4.65BD - 3.40CD - 181.38A^2 - 239.04B^2 - 107.36C^2 - 131.82D^2 \quad (2)$$

对所拟合的方程进行方差分析, 结果如表 3 所示。总单体质量分数、EDTA-2Na 的质量分数均是显著影响因素, 其 $P < 0.0001$, 所得到的模型显著性较高。4 个影响因素的显著性水平顺序为总单体质量分数 > EDTA-2Na 的质量分数 > 反应温度 > pH 。其中, pH 的影响不显著。所拟合

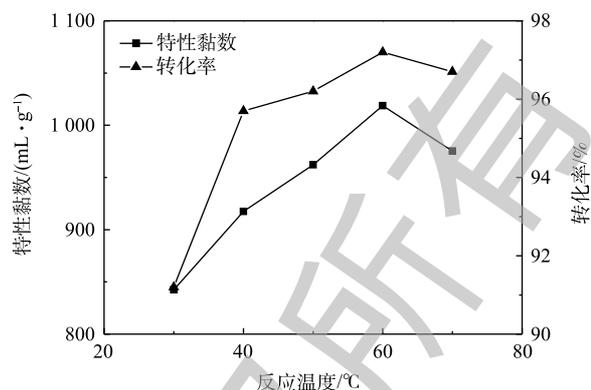


图 6 反应温度对 PAD 的特性黏数和转化率的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on the intrinsic viscosity and the conversion rate of PAD

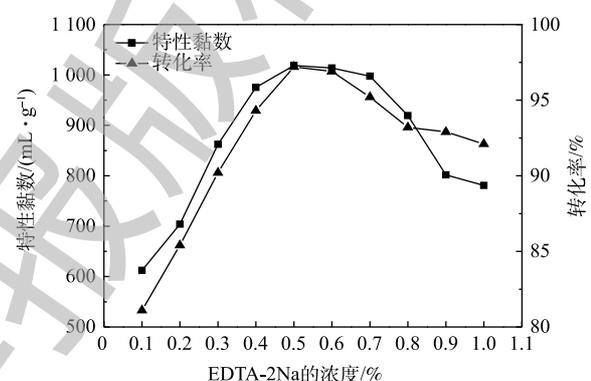


图 7 络合剂 EDTA-2Na 的用量对 PAD 的特性黏数和转化率的影响

Fig. 7 Effect of the amount of complexing agent EDTA-2Na on the intrinsic viscosity and the conversion rate of PAD

表 1 实验因素和实验水平
Table 1 Experimental factors and levels

实验水平	(A) 总单体质量分数/%	(B) EDTA-2Na 质量分数/%	(C) pH	(D) 反应温度/ $^\circ\text{C}$
-1	30	0.1	2	50
0	40	0.5	4	60
1	50	0.9	6	70

的回归方程的失拟项 $P=0.1307$, 影响不显著; $R^2=0.9993$, 表明实际值和预测值之间的差异较小, 方程的拟合性较好, 预测出的 PAD 的特性黏数能够较好地表明实际的数值。因此, 给出的模型对 PAD 的特性黏数的预测性较好。

表2 实验结果实际值与预测值

Table 2 Experimental results actual values and predicted values

编号	总单体质量 分数/%	EDTA-2Na 质量分数/%	pH	反应温 度/℃	特性黏数/(mL·g ⁻¹)	
					实际值	预测值
1	40	0.5	6	70	781.4	776.7
2	40	0.9	4	70	724.30	724.5
3	40	0.1	2	60	602.8	607.5
4	40	0.5	2	70	802.4	802.4
5	40	0.5	2	50	780.4	773.2
6	40	0.5	4	60	1 017.9	1 018.2
7	50	0.5	6	60	802.20	796.8
8	40	0.1	4	70	584.6	587.00
9	50	0.5	2	60	813.3	812.6
10	40	0.5	4	60	1 021.1	1 018.2
11	40	0.5	4	60	1 019.4	1 018.2
12	40	0.5	4	60	1 012.4	1 018.2
13	40	0.9	4	50	698.4	698.5
14	50	0.9	4	60	781.3	778.1
15	40	0.1	4	50	577.3	579.6
16	40	0.1	6	60	606.3	608.0
17	30	0.5	2	60	655.8	658.3
18	30	0.1	4	60	498.2	492.5
19	30	0.5	4	50	611.9	615.4
20	40	0.9	2	60	741.9	748.1
21	30	0.5	4	70	637.1	638.7
22	50	0.1	4	60	580.3	574.9
23	40	0.5	6	50	773.1	768.2
24	40	0.5	4	60	1 020.4	1 018.2
25	30	0.5	6	60	641.6	644.7
26	30	0.9	4	60	552.1	547.1
27	50	0.5	4	50	771.7	778.0
28	50	0.5	4	70	783.6	788.1
29	40	0.9	6	60	720.5	723.8

表3 拟合方程的方差分析

Table 3 Analysis of variance of the fitted equation

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P	显著性
模型	660 800.00	14	47 199.39	1 476.76	<0.000 1	显著
A	73 008.00	1	73 008.00	2 284.24	<0.000 1	显著
B	49 292.90	1	49 292.90	1 542.26	0.002 7	不显著
C	422.45	1	422.45	13.22	0.000 2	不显著
D	838.34	1	838.34	26.23	<0.000 1	显著
AB	5 416.96	1	5 416.96	169.48	<0.000 1	显著
AC	2.72	1	2.72	0.085 2	0.774 7	不显著
AD	44.22	1	44.22	1.38	0.259 1	不显著
BC	155.00	1	155.00	4.85	0.044 9	不显著
BD	86.49	1	86.49	2.71	0.122 2	不显著
CD	46.24	1	46.24	1.45	0.249 0	不显著
A ²	213 400.00	1	213 400.00	6 679.90	<0.000 1	显著
B ²	370 700.00	1	370 700.00	11 596.93	<0.000 1	显著
C ²	74 760.86	1	74 760.86	2 339.10	<0.000 1	显著
D ²	112 700.00	1	112 700.00	3 526.52	<0.000 1	显著
残差	447.46	14	31.96			
失拟项	399.05	10	39.90	3.30	0.130 7	不显著
纯误差	48.41	4	12.10			
合计	661 200.00	28				

注: $R^2=0.9993$ 。

3.2 响应曲面分析

根据实验设计的方案模型和表1、表2中的实验数据, 对4种实验影响因素中的两两影响因素作了响应面图和相应的等高线图, 如图8~图13所示。其中, 总单体质量分数和EDTA-2Na的质量分数2种因素共同对PAD的特性黏数的影响作用显著, 如图8所示, 其响应曲面最为陡峭, 等高线更接近椭圆的形状且分布最为密集; 由图9~图13可知, 响应曲面均较为平坦缓和, 等高线分布更加近乎圆形且线条之间的距离较远, 其中, 总单体质量分数和pH的交互作用最不显著(图9)。上述响应面图和等高线图所反映的信息与表3的数据相吻合, 4种实验因素中两两因素共同对PAD的特性黏数的影响顺序由大到小为AB>BC>BD>CD>AD>AC。

利用 Design-Expert, 优化4个因素, 以使特性黏数最大。根据预测, 当总单体质量分数为42.301%、EDTA-2Na的质量分数为0.561%、pH=3.936、反应温度为60.000℃时, PAD的特性黏数为1 032.2 mL·g⁻¹。根据预测值, 在实际实验中, 取总单体质量分数42%、EDTA-2Na的质量分数为

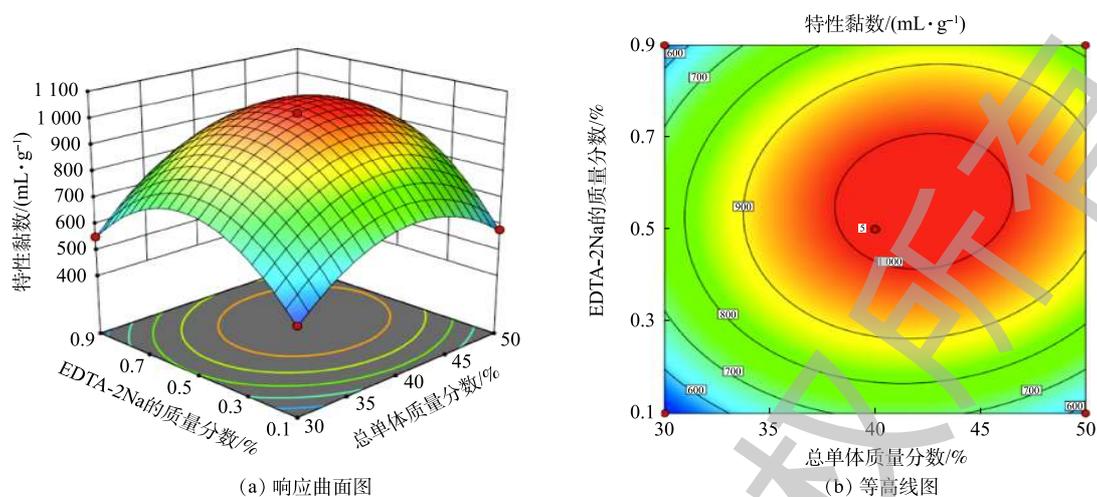


图 8 总单体质量分数和 EDTA-2Na 的质量分数共同对 PAD 的特性黏数影响的响应曲面图和等高线图

Fig. 8 Effect of interaction between the mass fraction of total monomer and the mass fraction of EDTA-2Na on the intrinsic viscosity of PAD

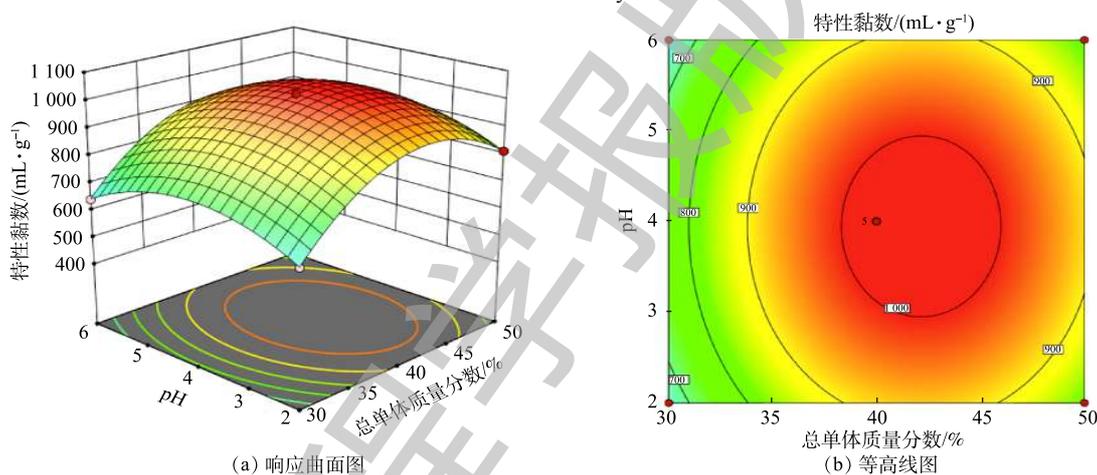


图 9 总单体质量分数和 pH 共同对 PAD 的特性黏数影响的响应曲面图和等高线图

Fig. 9 Effect of interaction between the mass fraction of total monomer and pH on the intrinsic viscosity of PAD

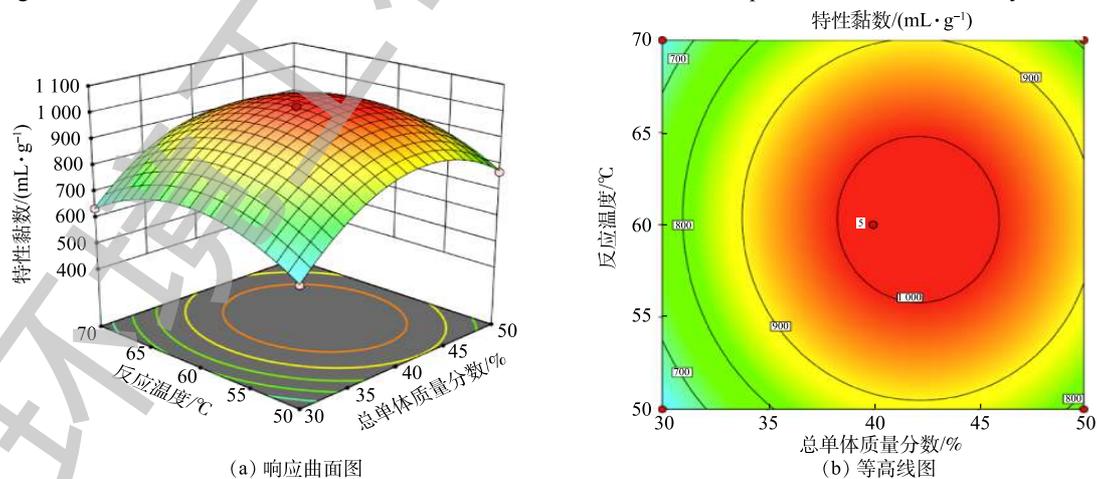


图 10 总单体质量分数和反应温度共同对 PAD 的特性黏数影响的响应曲面图和等高线图

Fig. 10 Effect of interaction between the mass fraction of total monomer and the reaction temperature on the intrinsic viscosity of PAD

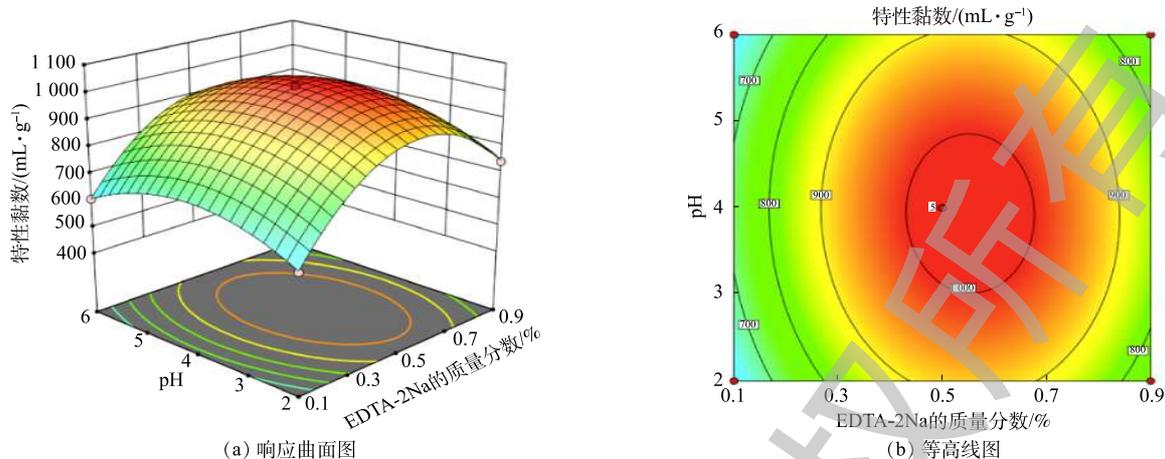


图 11 EDTA-2Na 的质量分数和 pH 共同对 PAD 的特性黏数影响的响应曲面图和等高线图

Fig. 11 Effect of interaction between the mass fraction of EDTA-2Na and pH on the intrinsic viscosity of PAD

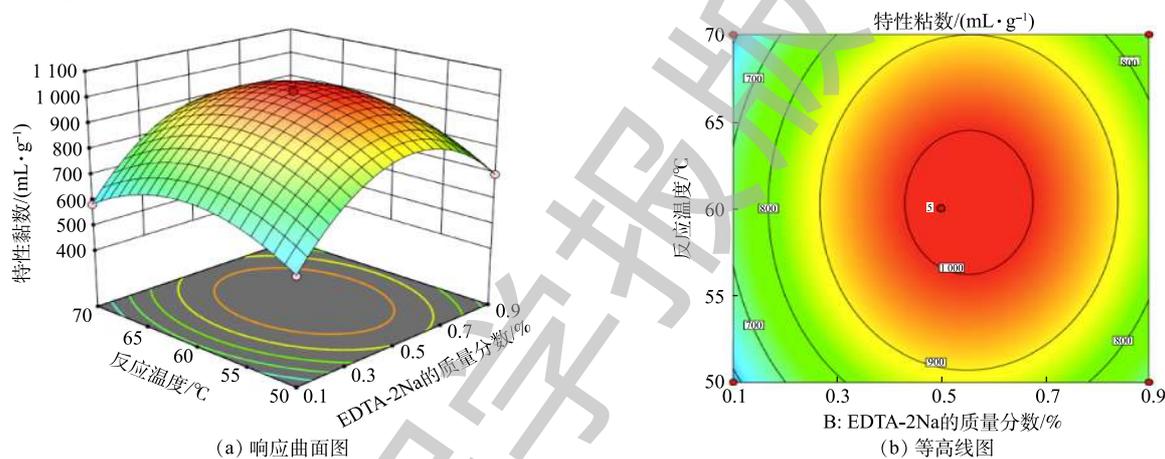


图 12 EDTA-2Na 的质量分数和反应温度共同对 PAD 特性黏数影响的响应曲面图和等高线图

Fig. 12 Effect of interaction between the mass fraction of EDTA-2Na and reaction temperature on the intrinsic viscosity of PAD

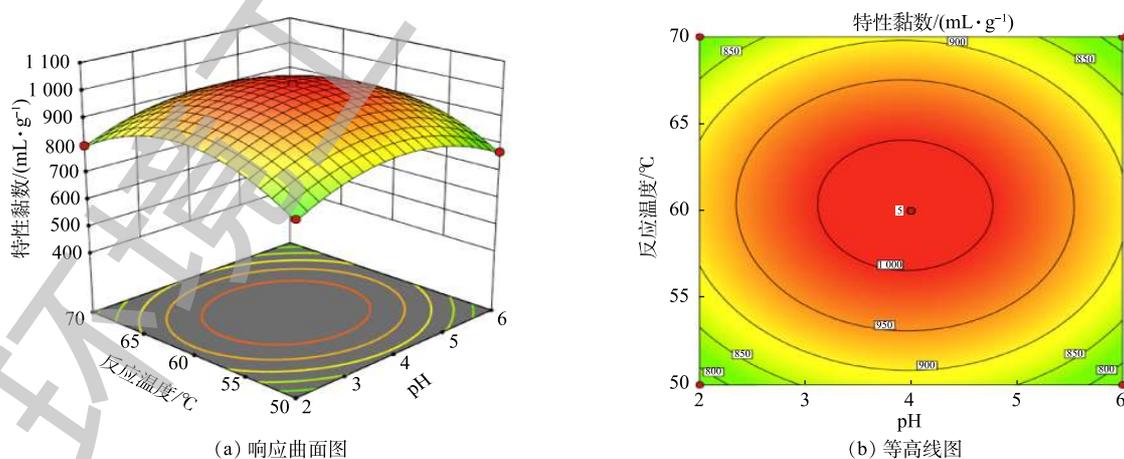


图 13 pH 和反应温度共同对 PAD 的特性黏数影响的响应曲面图和等高线图

Fig. 13 Effect of interaction between pH and the reaction temperature on the intrinsic viscosity of PAD

0.56%、pH=4、反应温度为 60 ℃，取 3 组平行实验的平均值，得到的 PAD 特性黏数为 1 027.1 mL·g⁻¹，预测的数值与实际实验值的误差仅为 0.497%，说明二者吻合度较高^[27-28]。

4 结论

1) 采用水溶液自由基聚合的方法，以 AM 为聚合反应单体，DBC 为阳离子表面活性单体，EDTA-2Na 为络合剂，采用 AIBN 和 APS-NaHSO₃ 复合引发剂引发聚合反应，合成得到了阳离子聚丙烯酰胺类絮凝剂 PAD。该方法工艺操作简单，无需添加其他模板和表面活性剂，无需光照和超声波等条件，更加节能。

2) 通过单因素实验研究了不同影响因素对产物 PAD 的特性黏数和转化率的影响。采用质量分数为 0.020% 的 AIBN 和 0.025% 的 APS-NaHSO₃ 作为复合引发剂，当总单体质量分数为 40%、反应单体摩尔比 $n(\text{AM}):n(\text{DBC})=7:3$ 、pH=4.0、反应温度为 60 ℃、EDTA-2Na 的质量分数为 0.5% 时，产物 PAD 的特性黏数为 1 018.7 mL·g⁻¹，转化率可达 97.2%。

3) 在单因素实验的基础上，利用 Design-Expert 设计了总单体质量分数、EDTA-2Na 的质量分数、pH 和反应温度的 4 因素 3 水平实验，探究了 4 种因素对产物 PAD 的特性黏数的两两交互作用。结果表明，总单体质量分数和 EDTA-2Na 的质量分数的交互作用最为显著。根据预测出的实验参数修正后进行实验，当总单体质量分数为 42%、EDTA-2Na 的质量分数为 0.56%、pH=4、反应温度为 60 ℃ 时，通过 3 组平行实验取平均值，得到 PAD 的特性黏数数值为 1 027.1 mL·g⁻¹，预测的数值与实际实验值的误差仅为 0.497%，二者吻合度较高。

参考文献

- [1] 宋力. 絮凝剂在水处理中的应用与展望[J]. 工业水处理, 2010, 30(6): 4-7.
- [2] 郑怀礼, 郑晓楷, 冯力, 等. 紫外光引发模板聚合阳离子聚丙烯酰胺及其表征[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1184-1190.
- [3] 曲久辉, 贺泓, 刘会娟. 典型环境微界面及其对污染物环境行为的影响[J]. 环境科学学报, 2009, 29(1): 2-10.
- [4] 郑怀礼, 刘克万. 无机高分子复合絮凝剂的研究进展及发展趋势[J]. 水处理技术, 2004, 30(6): 315-319.
- [5] 麦永发, 朱宏, 林建云, 等. 阳离子聚丙烯酰胺的重要研究技术进展[J]. 高分子通报, 2012(8): 105-110.
- [6] LEE C S, ROBINSON J, CHONG M F. A review on application of flocculants in wastewater treatment[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2014, 92(6): 489-508.
- [7] 刘建平, 王雪芳, 杨小敏. 高分子量聚丙烯酰胺的合成与应用进展[J]. 化学工程师, 2010, 24(8): 26-28.
- [8] GUAN Q, ZHENG H, ZHAI J, et al. Effect of template on structure and properties of cationic polyacrylamide: Characterization and mechanism[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(14): 5624-5635.
- [9] 王成. 阳离子聚丙烯酰胺共聚法研究进展[J]. 内蒙古石油化工, 2018, 44(4): 19-21.
- [10] 裴晋, 于晓华, 姚宏, 等. PAM对制药污泥脱水性能改善及毒性削减[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9): 3939-3945.
- [11] 赵传靛. 超声波引发合成阳离子疏水微嵌段絮凝剂及其絮凝性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- [12] 郑怀礼, 熊祖平, 孙永军, 等. 疏水缔合阳离子聚丙烯酰胺污泥脱水剂的合成及其表征[J]. 土木建筑与环境工程, 2014,

- 34(4): 104-108.
- [13] 段文猛, 邓清月, 李爽, 等. 反相乳液聚合制备高相对分子质量和高阳离子度的聚丙烯酰胺[J]. 石油化工, 2011, 40(9): 968-973.
- [14] 司晓慧, 岳钦艳, 高宝玉, 等. 阳离子型高分子絮凝剂P(DMDAAC-AM)的分散聚合制备初探[J]. 山东大学学报(理学版), 2008, 43(1): 28-32.
- [15] 陈庆芬, 许军, 王传兴, 等. 水分散聚合法制备DMDAAC/AM共聚物[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(4): 705-709.
- [16] 鹿桂乾, 张利萍, 符若文. 新型季铵盐的杀菌活性研究[J]. 日用化学工业, 2009, 39(1): 25-28.
- [17] 蒋绍阶, 王昕蕾. 有机-无机杂化絮凝剂PAM-PAFC的合成与表征[J]. 环境工程学报, 2017, 11(12): 6301-6308.
- [18] 许志楠. 模板聚合阳离子聚丙烯酰胺PDA的合成及其污泥脱水性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [19] 汪威, 赵艳, 刘莲英, 等. 聚丙烯酸接枝聚氧乙烯共聚物的合成、表征及分散性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 1(3): 89-92.
- [20] WU Y, ZHANG N. Aqueous photo-polymerization of cationic polyacrylamide with hybrid photo-initiators[J]. *Journal of Polymer Research*, 2009, 16(6): 647-653.
- [21] FENG Y, BILLON L, GRASSL B, et al. Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine[J]. *Polymer*, 2005, 46(22): 9283-9295.
- [22] 戴力. 一种兼有离子结构和疏水缔合结构的CPAM的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [23] 靳晓霞, 孙继, 王会. 低相对分子质量阳离子聚丙烯酰胺的合成研究[J]. 工业水处理, 2009, 29(5): 30-32.
- [24] 周华, 胡瑞, 陈存华, 等. 阴离子聚丙烯酰胺絮凝剂的制备及应用[J]. 精细石油化工, 2006, 23(2): 4-7.
- [25] 季鸿渐, 孙占维, 张万喜, 等. 丙烯酰胺水溶液聚合-添加 Na_2CO_3 制取高分子量阴离子型速溶聚丙烯酰胺的研究[J]. 高分子学报, 1994, 25(5): 559-564.
- [26] ALMEIDA B M, ERTHAL S R, PADUA O E, et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry[J]. *Talanta*, 2008, 76(5): 965-977.
- [27] 侯韦竹, 丁晶, 赵庆良, 等. 响应面法优化电氧化-絮凝耦合工艺深度处理垃圾渗滤液[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 948-955.
- [28] 常清一, 成小英. 生物膜-磁分离集成装置处理污染河水工艺参数优化[J]. 环境工程学报, 2019, 13(9): 2152-2163.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Synthesis and optimization of cationic polyacrylamide flocculant PAD

WANG Yuhuan¹, HE Yantao¹, LIN Aiguo^{1,2,*}

1. School of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China

2. Dongying Institute of Science and Technology, China University of Petroleum (East China), Dongying 257061, China

*Corresponding author, E-mail: lag@upc.edu.cn

Abstract In order to improve the flocculation performance of cationic flocculant, DBC and AM were selected as cationic hydrophobic surface active monomer and hydrophilic monomer, respectively, a new type of cationic polyacrylamide flocculation P(AM-DBC) (PAD) was prepared by aqueous solution polymerization with the complexing agent of EDTA-2Na and the composite initiator of AIBN and APS-NaHSO₃. The process had advantages in simple operation, no other templates and surfactants addition, high relative molecular weight and conversion rate. The single factor experiment results showed that the intrinsic viscosity of the product PAD was 1 018.7 mL·g⁻¹ with the conversion rate of 97.2% when the total monomer mass fraction was 40%, the monomer molar ratio $n(\text{AM}):n(\text{DBC})$ was 7:3, the pH of the reaction system was 4.0, and the reaction temperature was 60 °C, and the concentration of EDTA-2Na is 0.5%. The Box-Behnken model of the response surface method was used to optimize the experimental parameters. Then the parallel experiments were carried out according to the predicted experimental parameters. The intrinsic viscosity of prepared PAD was 1 027.1 mL·g⁻¹ with the error of 0.497% between the predicted and experimental values when the total monomer mass fraction was 42%, the concentration of EDTA-2Na was 0.56%, the pH of the reaction system was 4, and the temperature was 60 °C, which indicated a good match and the obtained optimal preparation method of PAD. The prepared PAD has excellent performance and provides a basis for industrialized production, which can be widely used in the oily wastewater treatment.

Keywords acryloxyethyl dimethyl benzyl ammonium chloride; acrylamide; cationic polyacrylamide flocculant; response surface methodology