



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104910321 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201510331839. 8

(22) 申请日 2015. 06. 16

(71) 申请人 河南弘康环保科技有限公司

地址 463000 河南省驻马店市中华大道东段

(72) 发明人 汤广斌 李丰登 孙长城 桑书梅

李伟萍 韩娟

(74) 专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙) 41104

代理人 时立新

(51) Int. Cl.

C08F 220/56(2006. 01)

C08F 220/60(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

一种三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺

(57) 摘要

本发明属于环境工程中污水处理技术的絮凝剂技术领域,具体涉及一种三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺。该产品的制备包括阳离子单体E-AM的制备,单体水溶液的制备,AM、E-AM、DAC 三元共聚等步骤。本发明所提供三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺,较好的体现了E-AM单体的高聚合活性、良好絮凝效果及DAC易于制备高分子量共聚物的特点,相较于现有常见絮凝剂产品,本发明具有高阳离子度,高分子量的特性,同时表现出优良的絮凝性能,实际检测结果表明,其同时具备高溶解度特点,因而适合作为污水处理工程中的絮凝剂使用。

1. 一种三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺, 其特征在于, 该产品采用如下步骤制备而成:

(1) 制备阳离子单体 E-AM, 具体为: 按质量百分比计, 称取 ETA 10 ~ 60%、AM 10 ~ 60%, 加入蒸馏水 25 ~ 80%, 搅拌充分溶解后置于 50 ~ 80℃ 水浴中反应 2 ~ 3h, 自然冷却降温, 即可得到阳离子单体 E-AM;

(2) 制备单体水溶液, 具体为, 按质量百分比计, 称取 AM 8 ~ 25%、步骤(1)中所制备阳离子单体 E-AM 2 ~ 10%、DAC 2 ~ 10%, 加入 55 ~ 75% 的蒸馏水, 搅拌均匀至完全溶解, 即可配制出总单体的质量浓度为 25 ~ 45% 的单体水溶液;

(3) 三元共聚, 向步骤(2)所制备单体水溶液中加入单体水溶液质量 0.05~0.15% 的抗坏血酸、0.5~2% 的尿素、0.01 ~ 0.1% 的络合剂乙二胺四乙酸, 调节 pH 值 3 ~ 6, 通入非反应气体 10 ~ 30min;

然后加入单体水溶液质量 0.02 ~ 0.08% 的偶氮引发剂 V-50 和 0.002 ~ 0.008% 的过硫酸铵, 继续通入非反应气体 5 ~ 10min 后密封;

自然升温聚合反应 2 ~ 4h, 最终得到透明胶状聚合物, 即三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺。

2. 如权利要求 1 所述三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺, 其特征在于,

步骤(1)中, 按质量百分比计, 称取 ETA 35%、AM 25%, 加入蒸馏水 40%, 搅拌充分溶解后置于 75℃ 水浴中反应 2.5h, 自然冷却降温, 即可得到阳离子单体 E-AM;

步骤(2)中, 按质量百分比计, 称取 AM 20%、步骤(1)中所制备阳离子单体 E-AM 5%、DAC 5%, 加入 70% 的蒸馏水, 配制总单体的质量浓度为 30% 的单体水溶液;

步骤(3)中, 向步骤(2)所制备单体水溶液中加入单体水溶液质量 0.06% 的抗坏血酸、1.0% 的尿素、0.1% 的络合剂乙二胺四乙酸, 调节 pH 值 3, 通入非反应气体 25min; 然后加入单体水溶液质量 0.06% 的偶氮引发剂 V-50 和 0.005% 的过硫酸铵, 继续通入非反应气体 5min 后密封; 自然升温聚合反应 2h, 最终得到透明胶状聚合物, 即三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺。

3. 如权利要求 1 所述三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺, 其特征在于, 步骤(3)中所述非反应气体为氮气或惰性气体。

4. 如权利要求 1 所述三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺, 其特征在于, 将步骤(3)所得三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺造粒、烘干、粉碎后制得三元共聚阳离子聚丙烯酰胺白色固体粉末。

5. 权利要求 1 所述三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺在污水处理工程中应用, 其特征在于, 作为絮凝剂应用。

一种三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺

技术领域

[0001] 本发明属于环境工程中污水处理技术的絮凝剂技术领域,具体涉及一种三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺。

背景技术

[0002] 在生活及工业污水处理、污泥脱水等技术领域,有机高分子絮凝剂起着重要的作用。絮凝过程中,高分子絮凝剂通过吸附架桥、电中和等作用将污水中的小颗粒絮凝成大颗粒,形成沉淀,达到污染物与水分离的目的。在有机高分子絮凝剂中,阳离子聚丙烯酰胺具有 pH 适用范围广、受共存盐影响小等优点,受到人们越来越多的关注。

[0003] 为确保较好的絮凝沉淀效果,目前大部分污水处理用阳离子聚丙烯酰胺对阳离子度及分子量的要求相对较高。但目前多数阳离子聚丙烯酰胺产品实际情况是,分子量高的产品,阳离子度相对较低,而阳离子度高的产品,分子量较低,产品质量本身缺陷严重地影响了絮凝剂的使用效果。另外,阳离子型聚丙烯酰胺固体粉末状产品的水溶性也是实际应用中的一项重要指标,而这点尚未得到足够的重视。

发明内容

[0004] 本发明目的在于提供一种三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺,所提供的三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺具有高阳离子度、高分子量、易溶解等优点。

[0005] 对本发明的技术方案详细介绍如下。

[0006] 一种三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺,采用如下步骤制备而成:

(1) 制备阳离子单体 E-AM,具体为:按质量百分比计,称取 ETA (2,3- 环氧丙基三甲基氯化铵) 10 ~ 60%、AM (单体丙烯酰胺) 10 ~ 60%,加入蒸馏水 25 ~ 80%,搅拌充分溶解后置于 50 ~ 80℃ 水浴中反应 2 ~ 3h,自然冷却降温,即可得到阳离子单体 E-AM;

制备时,各物料具体配比可按如下配比进行,例如,

ETA 10%、AM 60%、蒸馏水 30%;ETA 10%、AM 10%、蒸馏水 80%;ETA 15%、AM 60%、蒸馏水 25%;ETA 15%、AM 15%、蒸馏水 70%;ETA 20%、AM 20%、蒸馏水 60%;ETA 25%、AM 25%、蒸馏水 50%;ETA 30%、AM 30%、蒸馏水 40%;ETA 35%、AM 25%、蒸馏水 40%;ETA 45%、AM 15%、蒸馏水 40%;ETA 50%、AM 10%、蒸馏水 40%;ETA 60%、AM 10%、蒸馏水 30% 等;

(2) 制备单体水溶液,具体为,按质量百分比计,称取 AM (单体丙烯酰胺) 8 ~ 25%、步骤 (1) 中所制备阳离子单体 E-AM 2 ~ 10%、DAC (丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵) 2 ~ 10%,加入 55 ~ 75% 的蒸馏水,搅拌均匀至完全溶解,即可配制出总单体的质量浓度为 25 ~ 45% 的单体水溶液;

具体的,例如制备质量浓度为 25% 的单体水溶液时,AM 8%、E-AM 7%、DAC 10%、蒸馏水 75%;AM 10%、E-AM 7%、DAC 8%、蒸馏水 75%;AM 10%、E-AM 5%、DAC 10%、蒸馏水 75%;AM 10%、E-AM 10%、DAC 5%、蒸馏水 75%;AM 15%、E-AM 2%、DAC 8%、蒸馏水 75%;AM 15%、E-AM 3%、DAC 7%、蒸馏水 75%;AM 15%、E-AM 5%、DAC 5%、蒸馏水 75%;AM 15%、E-AM 8%、DAC 2%、蒸馏

水 75% ;

制备质量浓度为 30% 的单体水溶液时, AM 10%、E-AM 10%、DAC 10%、蒸馏水 70% ;AM 15%、E-AM 5%、DAC 10%、蒸馏水 70% ;AM 15%、E-AM 7%、DAC 8%、蒸馏水 70% ;AM 20%、E-AM 3%、DAC 7%、蒸馏水 70% ;AM 20%、E-AM 5%、DAC 5%、蒸馏水 70% ;AM 25%、E-AM 2%、DAC 3%、蒸馏水 70% ;

制备质量浓度为 35% 的单体水溶液时, AM 15%、E-AM 10%、DAC 10%、蒸馏水 65% ;AM 18%、E-AM 7%、DAC 10%、蒸馏水 70% ;AM 20%、E-AM 5%、DAC 10%、蒸馏水 70% ;AM 20%、E-AM 7%、DAC 8%、蒸馏水 70% ;AM 20%、E-AM 10%、DAC 5%、蒸馏水 70% ;AM 25%、E-AM 3%、DAC 7%、蒸馏水 70% ;AM 25%、E-AM 5%、DAC 5%、蒸馏水 70% ;

制备质量浓度为 40% 的单体水溶液时, AM 20%、E-AM 10%、DAC 10%、蒸馏水 60% ;

AM 25%、E-AM 10%、DAC 5%、蒸馏水 60% ;AM 25%、E-AM 5%、DAC 10%、蒸馏水 60% ;AM 25%、E-AM 7%、DAC 8%、蒸馏水 60% ;

制备质量浓度为 45% 的单体水溶液时, AM 25%、E-AM 10%、DAC 10%、蒸馏水 55% ;

(3) 三元共聚, 向步骤(2) 所制备单体水溶液中加入单体水溶液质量 0.05~0.15% 的抗坏血酸、0.5~2% 的尿素、0.01 ~ 0.1% 的络合剂乙二胺四乙酸, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值 3 ~ 6, 通入高纯氮气(或惰性气体) 10 ~ 30min ;

然后加入单体水溶液质量 0.02 ~ 0.08% 的偶氮引发剂 V-50 和 0.002 ~ 0.008% 的过硫酸铵, 继续通入高纯氮气(或惰性气体) 5 ~ 10min 后密封 ;

保温瓶中进行自然升温聚合反应, 根据单体浓度不同, 反应时间为 2 ~ 4h, 最终得到透明胶状聚合物, 即三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺 ;

(4) 后续加工, 将步骤(3) 所得三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺造粒、烘干、粉碎后制得阳离子聚丙烯酰胺白色固体粉末, 即可作为絮凝剂使用。

[0007] 所述三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺, 可以作为污水处理工程水质净化过程中的絮凝剂使用。

[0008] 本发明的主要技术优点体现在 :

1、由于 ETA 分子中含有季铵基和环氧基, 在与 AM 合成 E-AM 单体后, 所合成的 E-AM 单体具有较为宽泛的 pH 值使用范围, 表现出聚合活性高, 絮凝效果好的特点, 同时由于以 DAC 作为阳离子共聚单体时比较容易得到高分子量共聚物, 因而以 E-AM 单位和 DAC 共聚时能够较好地发挥其性能上的互补性, 也因此, 本发明在以 AM、E-AM、DAC 为单体进行三元共聚时, 所制备的聚丙烯酰胺能够表现出既具有高的阳离子度, 又具有较高分子量的特性, 同时表现出优良的絮凝性能, 较好的克服了现有的聚丙烯酰胺产品在阳离子度和高分子量间的不兼容存在问题。

[0009] 2、所制备的三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺产品中, 由于加入了一定量的抗坏血酸作为助溶剂, 因而本发明所提供聚酰胺产品具有一定的还原性及链转移能力, 可降低残余氧化剂对最终产物的影响, 同时减少高分子链间交联反应的发生, 有利于提高产物的溶解性能。实际检验结果表明, 本发明所提供的聚丙烯酰胺产品的溶解度较高, 因而较为适合作为絮凝剂使用。

具体实施方式

[0010] 下面结合实施例对本发明做进一步的解释说明。

[0011] 实施例 1

本实施例所提供三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺,采用如下步骤制备而成:

(1) 制备阳离子单体 E-AM, 具体为:按质量百分比计,称取 ETA (2,3- 环氧丙基三甲基氯化铵) 25g (25%)、AM (单体丙烯酰胺) 25g (25%),加入蒸馏水 50mL (50%),搅拌充分溶解后置于 70℃ 水浴中反应 2h,自然冷却降温,即可得到阳离子单体 E-AM;

(2) 制备单体水溶液,具体为,按质量百分比计,称取 AM (单体丙烯酰胺) 15g (15%)、步骤(1)中所制备阳离子单体 E-AM 5g (5%)、DAC (丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵) 5g (5%),加入 75mL (75%) 蒸馏水,搅拌均匀至完全溶解,即可配制出总单体的质量浓度为 25% 的单体水溶液;

(3) 三元共聚,向步骤(2)所制备单体水溶液中加入 0.05g (单体水溶液质量 0.05%) 的抗坏血酸、0.5g 的尿素(单体水溶液质量 0.5%)、0.04g 的络合剂乙二胺四乙酸(单体水溶液质量 0.04%),用质量分数为 0.5% 的 HCl 溶液调节 pH 值至 3,通入高纯氮气 15min;

然后加入 0.03g (单体水溶液质量的 0.03%) 偶氮引发剂 V-50 和 0.003g 过硫酸铵(单体水溶液质量的 0.003%),继续通入高纯氮气 5min 后密封;

保温瓶中进行自然升温聚合反应,反应时间为 2h,最终得到透明胶状聚合物,即三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺;

(4) 后续加工,将步骤(3)所得三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺造粒、烘干、粉碎后制得阳离子聚丙烯酰胺白色固体粉末,即可作为絮凝剂使用。

[0012] 实施例 2

本实施例所提供三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺,采用如下步骤制备而成:

(1) 制备阳离子单体 E-AM, 具体为:按质量百分比计,称取 ETA (2,3- 环氧丙基三甲基氯化铵) 30g (30%)、AM (单体丙烯酰胺) 10g (10%),加入蒸馏水 60mL (60%),搅拌充分溶解后置于 60℃ 水浴中反应 3h,自然冷却降温,即可得到阳离子单体 E-AM;

(2) 制备单体水溶液,具体为,按质量百分比计,称取 AM (单体丙烯酰胺) 22g (22%)、步骤(1)中所制备阳离子单体 E-AM 8g (8%)、DAC (丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵) 8g (8%),加入 62mL (62%) 蒸馏水,搅拌均匀至完全溶解,即可配制出总单体的质量浓度为 38% 的单体水溶液;

(3) 三元共聚,向步骤(2)所制备单体水溶液中加入 0.09g (单体水溶液质量 0.09%) 的抗坏血酸、1.2g 的尿素(单体水溶液质量 1.2%)、0.08g 的络合剂乙二胺四乙酸(单体水溶液质量 0.08%),用质量分数为 2% 的 HCl 溶液调节 pH 值至 5,通入高纯氮气 20min;

然后加入 0.05g (单体水溶液质量的 0.05%) 偶氮引发剂 V-50 和 0.004g 过硫酸铵(单体水溶液质量的 0.004%),继续通入高纯氮气 5min 后密封;

保温瓶中进行自然升温聚合反应,反应时间为 4h,最终得到透明胶状聚合物,即三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺;

(4) 后续加工,将步骤(3)所得三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺造粒、烘干、粉碎后制得阳离子聚丙烯酰胺白色固体粉末,即可作为絮凝剂使用。

[0013] 实施例 3

本实施例所提供三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺,采用如下步骤制备而成:

(1) 制备阳离子单体 E-AM, 具体为: 按质量百分比计, 称取 ETA (2,3- 环氧丙基三甲基氯化铵) 20g (20%)、AM (单体丙烯酰胺) 50g (50%), 加入蒸馏水 30mL (30%), 搅拌充分溶解后置于 70℃ 水浴中反应 3h, 自然冷却降温, 即可得到阳离子单体 E-AM;

(2) 制备单体水溶液, 具体为, 按质量百分比计, 称取 AM (单体丙烯酰胺) 25g (25%)、步骤(1)中所制备阳离子单体 E-AM 6g (6%)、DAC (丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵) 6g (6%), 加入 63mL (63%) 蒸馏水, 搅拌均匀至完全溶解, 即可配制出总单体的质量浓度为 37% 的单体水溶液;

(3) 三元共聚, 向步骤(2)所制备单体水溶液中加入 0.15g (单体水溶液质量 0.15%) 的抗坏血酸、1.8g 的尿素(单体水溶液质量 1.8%)、0.08g 的络合剂乙二胺四乙酸(单体水溶液质量 0.08%), 用质量分数为 3% 的 HCl 溶液调节 pH 值至 4, 通入高纯氮气 30min;

然后加入 0.06g (单体水溶液质量的 0.06%) 偶氮引发剂 V-50 和 0.006g 过硫酸铵(单体水溶液质量的 0.006%), 继续通入高纯氮气 10min 后密封;

保温瓶中进行自然升温聚合反应, 反应时间为 3h, 最终得到透明胶状聚合物, 即三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺;

(4) 后续加工, 将步骤(3)所得三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺造粒、烘干、粉碎后制得阳离子聚丙烯酰胺白色固体粉末, 即可作为絮凝剂使用。

[0014] 实施例 4

本实施例所提供三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺, 采用如下步骤制备而成:

(1) 制备阳离子单体 E-AM, 具体为: 按质量百分比计, 称取 ETA (2,3- 环氧丙基三甲基氯化铵) 35g (35%)、AM (单体丙烯酰胺) 25g (25%), 加入蒸馏水 40mL (40%), 搅拌充分溶解后置于 75℃ 水浴中反应 2.5h, 自然冷却降温, 即可得到阳离子单体 E-AM;

(2) 制备单体水溶液, 具体为, 按质量百分比计, 称取 AM (单体丙烯酰胺) 20g (20%)、步骤(1)中所制备阳离子单体 E-AM 5g (5%)、DAC (丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵) 5g (5%), 加入 70mL (70%) 蒸馏水, 搅拌均匀至完全溶解, 即可配制出总单体的质量浓度为 30% 的单体水溶液;

(3) 三元共聚, 向步骤(2)所制备单体水溶液中加入 0.06g (单体水溶液质量 0.06%) 的抗坏血酸、1.0g 的尿素(单体水溶液质量 1.0%)、0.1g 的络合剂乙二胺四乙酸(单体水溶液质量 0.1%) 用质量分数为 5% 的 HCl 溶液调节 pH 值至 3, 通入高纯氮气 25min;

然后加入 0.06g (单体水溶液质量的 0.06%) 偶氮引发剂 V-50 和 0.005g 过硫酸铵(单体水溶液质量的 0.005%), 继续通入高纯氮气 5min 后密封;

保温瓶中进行自然升温聚合反应, 反应时间为 2h, 最终得到透明胶状聚合物, 即三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺;

(4) 后续加工, 将步骤(3)所得三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺造粒、烘干、粉碎后制得阳离子聚丙烯酰胺白色固体粉末, 即可作为絮凝剂使用。

[0015] 阳离子度检测

进一步地, 发明人对实施例 4 所制备的三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺进行了性能检测, 按照《GB17514-1998》要求, 测定本实施例的三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺特性粘度可达 35 ~ 37dL/g, 用胶体滴定法测得其阳离子度为 30 ~ 40%, 具有较高的阳离子度。

[0016] 溶解度检测

对实施例 4 所制备的三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺粉末,加水制成质量浓度为 0.1% 的溶液,结果显示,三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺粉末溶解时间大约在 10~20min 左右。

[0017] 以市售的阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂 FC206 作为对照,加水制成质量浓度为 0.1% 的溶液,结果显示,溶解时间大约在 2~3h 之间。

[0018] 以上结果表明,本发明所提供三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺的溶解性较好,适合作为絮凝剂沉淀杂质使用。

[0019] 絮凝性能评价

以某污水处理厂废水为例,发明人以实施例 4 所制备的三元共聚阳离子型聚丙烯酰胺分别进行了絮凝沉淀性能评测,结果显示,所形成的絮体大、沉降快,表现出较好的絮凝效果,经处理后污水在分光光度计 500nm 处透光率可达 98% 以上,表现出较好的絮凝沉淀效果。

[0020] 需要强调和说明的是,上述实施例仅是本发明的较佳实施例,其中实施例 4 为最佳实施例,但上述实施例并非本发明全部技术方案的穷举,在上述实施例基础上,对相关物料用量比例进行适当调整即可得到本发明完整技术方案,在此不再重复描述和列举。