

研究报告

聚丙烯酰胺絮凝机理的研究

王 琦

蒋展鹏

(吉林大学环境科学系)

(清华大学环境工程系)

摘要 本文以均方根末端距 $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ 做为聚丙烯酰胺 (PAM) 在水溶液中的形态参数, 研究 PAM 达到最佳絮凝状态的形态条件。结果表明: 采用 PAM 做絮凝剂处理水, 可用形态参数均方根末端距 $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ 做为控制条件, $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ 越大, PAM 的絮凝效果越好。对确定的水中离子条件, 可模拟出其 $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$, PAM 投量 0—1 mg/L 时能取得最佳效果, PAM 的最佳水解度是 54%。

聚丙烯酰胺简称 PAM, 是一种优良的絮凝剂。过去人们对其絮凝机理的研究多局限于高浊水系统。本文试图通过研究 PAM 在水溶液中的形态, 寻求其达到最佳絮凝效果的形态参数, 结果表明形态参数均方根末端距可以做为 PAM 最佳絮凝效能的控制条件。

一、PAM 在水溶液中均方根末端距的测定

PAM 是线性高分子, 由几万至几十万的碳-碳键构成, 由于碳-碳键的内旋转, 就有无数可能的高分子构型, 碳-碳键旋转的随机性质决定了高分子构型也具有随机性。Rayleigh 从统计力学的观点出发, 把碳-碳键视为刚性棒而对这种构型进行了描述, 提出了图 1 所示的无规行走模型^[1]。该模型可以理

解为向量 $\mathbf{x}$ 在空间随意改变向量角所得的 n 个向量的加和, 和向量的长度谓之均方根末端距 $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ 。假定每个刚性棒的长度为 l , 则有: $(\bar{R}_0^2)^{1/2} = l\sqrt{n}$

高分子溶液的性质, 无论是热力学平衡性质(沸点、冻点、蒸汽压、渗透压、光散射)还是粘度、沉降、扩散等表现物性都主要决定于高分子的大小、形状、高分子链段间及高分子与溶剂间的相互作用, 而高分子的形态又主要由分子链的结构决定。线性高分子在水溶液中的形状, 是一种柔性结构, 称为无规线团, 因为体系要取得最大熵, 故其均方根末端距也服从无规行走的统计分布^[2]。

1951 年 Flory 和 Fox 提出了一个新理论^[3], 比较成功地解释了溶液粘度和高聚物分子量之间的关系, 并提出了均方根末端距和分子量的计算公式。Flory 认为高分子线团在流场中的行为可用一等效流体力学球体代替, 此球体内溶剂是完全不动的。根据 Einstein 公式可以导出:

$$[\eta] = 2.5 \times \frac{4\pi}{3} \times R_g^3 \times \frac{\bar{N}}{M} \quad (1)$$

式中: $[\eta]$ 为特性粘度, 单位 ml/g ; M 为高聚物分子量; $\bar{N}$ 为阿佛加德罗数; R_g 为

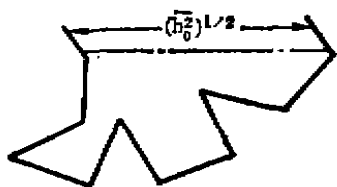


图 1 无规行走统计模型

等效流体力学球体半径。

进一步假定 R_e 与高分子线性长度成比例, 则有

$$[\eta] = \phi (\bar{h}_0^2)^{1/2} / M \quad (2)$$

式中: ϕ 为普适常数, 若 $[\eta]$ 以 ml/g 为单位, 则 $\phi = 2.0 \sim 2.6 \times 10^{21}$

PAM 在水溶液中的实际形态和理论假设有一定的差别, 一般只有在高分子链段间或高分子与溶剂间没有远程力时, 即高分子的溶胀作用和高分子链段之间的吸引作用达到平衡时, 高分子溶液中的实际均方根末端距 $(\bar{h}^2)^{1/2}$ 才与 $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ 相等。Flory 用溶胀因子描述了这种影响:

$$\text{溶胀因子 } X = (\bar{h}^2)^{1/2} / (\bar{h}_0^2)^{1/2} \quad (3)$$

二、PAM 在水溶液中的形态研究

1. 实验条件

研究过程中, 通过粘度法测定出 PAM 水溶液的特性粘度 $[\eta]$, 由 (2)、(4) 两式计算 M 和 $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ 。

$$[\eta] = KM^a \quad (4)$$

粘度实验在恒温 25°C 条件下进行, 此时公式中常数如下: $K = 6.31 \times 10^{-3}$; $a = 0.8$; $\phi = 2.1 \times 10^{21}$ 。

(1) 主要实验设备: 乌式粘度计、二号熔结玻璃漏斗、恒温水槽、触点温度计、继电器、加热器、搅拌器、停表、锥形瓶、烧杯若干。

(2) 实验步骤

待测溶剂经熔结玻璃漏斗中过滤后, 注入粘度计并置于已恒温 25°C 的水槽中, 测定溶剂在粘度计中的流经时间 t_0 ; 所测溶液重复以上步骤得相应各次的流经时间 t_i 。由式 (5)、(6) 计算相对粘度 η_{ri} 和增比粘度 η_{spi} 。

$$\eta_{ri} = t_i / t_0 \quad (5)$$

$$\eta_{spi} = \eta_{ri} - 1 \quad (6)$$

绘制 $\eta_{sp}/c \sim c$ 和 $\ln(\eta_r/c) \sim c$ 曲线, 当 $c \rightarrow 0$ 时 η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 具有相同的极限, 故求得上述两条曲线在 $c = 0$ 处的交点即得特性粘度 $[\eta]$ 。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c \quad (7)$$

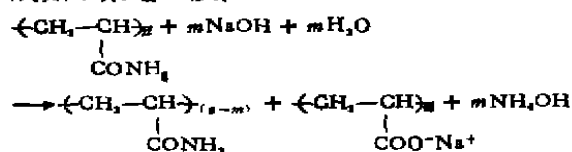
(3) 溶液制备

根据 PAM 的水解特性, 本实验的 PAM 水解体采用以下方法制备, 先将 PAM 配成含商品 PAM 30% 的水溶液 (商品 PAM 指含纯 PAM 8% 的水溶液), 然后令其在 40°C 恒温下水解 48 小时, 水解后将其稀释成含商品 PAM 1% 的水溶液, 最后按要求加入稀释水或电解质配成不同 PAM 浓度、不同离子构成的溶液。

2. 实验结果

(1) PAM 不同水解度下的形态研究

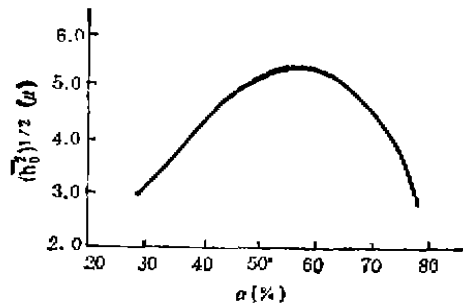
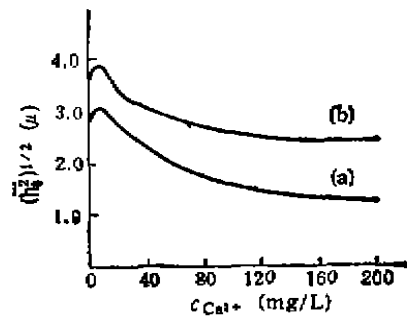
PAM 的溶解是溶胀溶解, 一方面是 PAM 在水溶剂中的扩散, 另一方面是水分子渗透到 PAM 的溶质相中。在水溶液中, PAM 是非离子型的高聚物, 在碱性条件下, 水解成如下聚电解质:



PAM 的水解影响因素有温度、加碱比、浓度, 提高温度、降低浓度, 提高加碱比都有助于加大水解度。但 PAM 水解后产生的 ---COO^- 之间会产生排斥力, 这种排斥导致了高分子链的伸展。因 PAM 在水溶液中呈无规线团, 这种伸展提高了 PAM 的表面活性位, 也就有利于絮凝。同时, 基团 ---COO^- 的增多, 将导致高分子链和水中带负电的粘土颗粒的排斥力增大, 阻碍絮凝过程。两种静电排斥的综合效应, 决定了 PAM 做为絮凝剂存在一最佳水解度。

图 2 是水解度 α 与均方根末端距 $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ 的变化关系曲线, 从中可以得出 PAM 的最佳水解度 $\alpha = 54\%$, 实验中采用的 PAM 溶液均是用最佳水解度下的 PAM 溶液配制。

(2) 离子种类和强度对 PAM 形态的影响研究

图2 水解度 α 与均方根末端距 $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ 的关系曲线图3 不同 Ca^{2+} 离子浓度对 $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ 的影响曲线

(a) $c_{\text{PAM}} = 1.6 \text{ mg/L}$ 水溶液
(b) $c_{\text{PAM}} = 8.0 \text{ mg/L}$ 水溶液

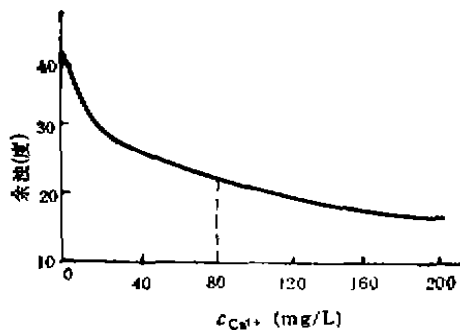
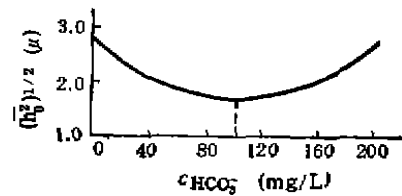
图4 粘土浓度 10 g/L 、PAM 投量 5 mg/L 系统 Ca^{2+} 离子浓度对余油的影响曲线

图3所示两种不同 PAM 投量的结果表明, Ca^{2+} 离子浓度增大导致 $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ 降低, 絮凝效果如图4, Ca^{2+} 离子浓度大于 80 mg/L 后, 余油就几乎不变。这主要是由于 Ca^{2+} 做为高分子链的抗衡离子, 部分掩蔽了高分子表面的有效电荷 COO^- , 从而抑制了高分子链的伸展。

模拟黄河水水质 ($c_{\text{Ca}^{2+}} = 20 \text{ mg/L}$;

$c_{\text{Mg}^{2+}} = 2.57 \text{ mg/L}$; $c_{\text{HCO}_3^-} = 74.07 \text{ mg/L}$),

研究了 HCO_3^- 离子浓度对 $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ 的影响, 结果见图5。图中最低点的产生是由于最初

图5 HCO_3^- 离子浓度对 $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ 的影响曲线

HCO_3^- 的增加产生的水合离子压缩了 PAM 的伸展空间, 造成高分子链卷曲, $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ 降低。随 HCO_3^- 的增加, pH 值亦升高, PAM 水解加速, 从而产生更多的基团 R-COO^- , 导致 $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ 增大。此最低点即系统的最大熵点, 也是 HCO_3^- 对 R-COO^- 的抑制和 PAM 水解的平衡点。

表1 离子强度 $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ 的影响

参数	η (ml/g)	M	$(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ (μ)
离子强度			
1 mol	100	0.18×10^6	0.20
1 m mol	3700	16.2×10^6	3.05

表1列出不同离子强度条件下 PAM 的 $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$, 从中可以看出, 高离子强度条件下, PAM 的分子链伸展受到极大的限制。

水溶液的离子种类和强度如此强烈地影响着 PAM 的形态, 因此创造良好的 PAM 水环境对提高絮凝效果是非常有益的。

三、高岭土悬浮体系的絮凝试验研究

1. 试验条件

(1) 主要设备: DBJ-621 型定时定速搅拌机; T21 型分光光度计。

(2) 药剂: 粉末状聚丙烯酰胺; 高岭土 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 石英砂。

烧杯搅拌试验的快搅转速

$$n_1 = 120 \text{ r/min},$$

时间 2 min, 慢搅转速 $n_2 = 40r/min$, 时间 20 min. 余浊测定取静置 20 min 后水样^[4].

2. 试验结果

图 6、图 7 分别是不同 $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ 的 PAM 对 50 mg/L, 500 mg/L 的高岭土悬浮体系的絮凝试验结果. 从中可以明显看出, $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ 越高, 絮凝效果越好. 且对 50 mg/L 高岭土体系, PAM 投量约 1 mg/L 处取得最优. 对 500 mg/L 体系, PAM 投量约 0.5 mg/L 处取得最优.

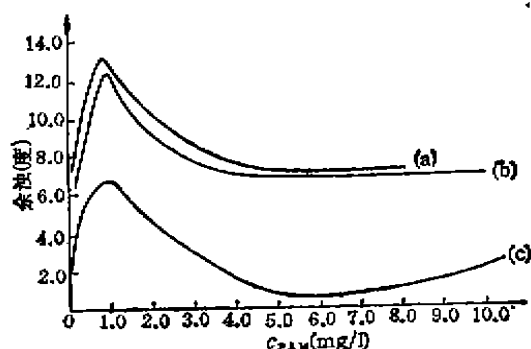


图 6 50 mg/L 高岭土体系, PAM 投量与余浊的关系曲线

(a) $(\bar{h}_0^2)^{1/2} = 0.93\mu$ (b) $(\bar{h}_0^2)^{1/2} = 1.14\mu$
(c) $(\bar{h}_0^2)^{1/2} = 5.45\mu$

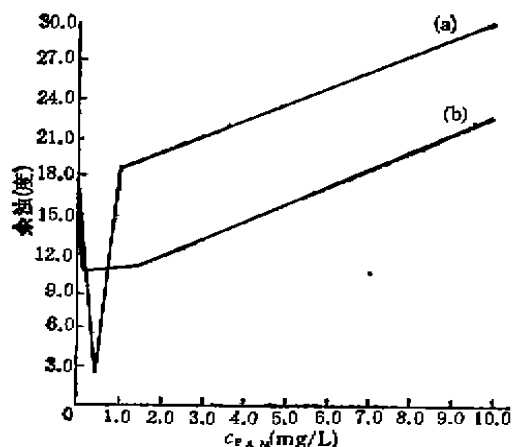


图 7 500 mg/L 高岭土体系, PAM 投量与余浊的关系曲线

(a) $(\bar{h}_0^2)^{1/2} = 1.14\mu$ (b) $(\bar{h}_0^2)^{1/2} = 3.00\mu$

图 8、图 9 是以上两图在 PAM 投量 0—1 mg/L 区间的放大, 虽然该区的浊度变

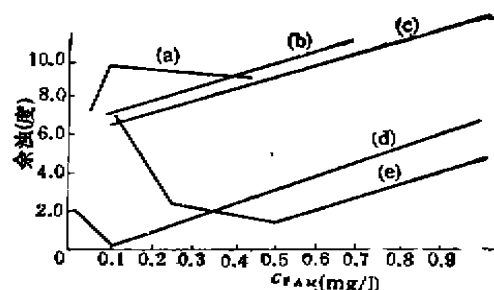


图 8 图 6 在 0—1 mg/L 区间放大图

(a) $(\bar{h}_0^2)^{1/2} = 1.05\mu$ (b) $(\bar{h}_0^2)^{1/2} = 0.93\mu$
(c) $(\bar{h}_0^2)^{1/2} = 0.90\mu$ (d) $(\bar{h}_0^2)^{1/2} = 3.00\mu$
(e) $(\bar{h}_0^2)^{1/2} = 3.10\mu$

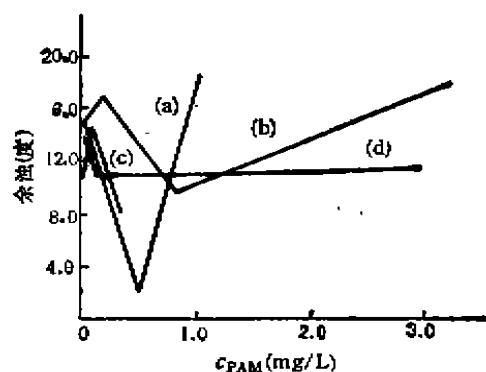


图 9 图 7 在 0—4 mg/L 区间放大图

(a) (b)、(c)、(d) 同图 8

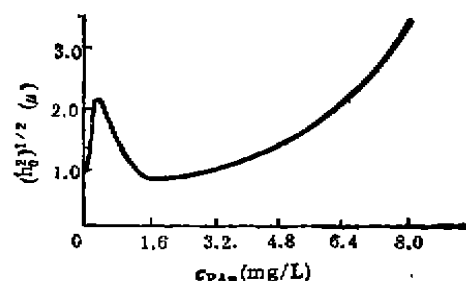


图 10 不同浓度 PAM 水溶液的 $c-(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ 关系曲线

化很不规整, 但不同体系都有一共同点, 即趋于取得一最小浊度值. 采用黄河水做模拟水质, 研究了不同 PAM 投量下的均方根末端距变化 (如图 10), $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ 在 PAM 投量约 0.4 mg/L 处取得最大, 这与上述絮凝试验结果吻合.

Mriganka M. Ghosh 等人研究了硅胶

体系因为高分子絮凝投量不同而引起的矾花最大体积算术平均粒径 D_{NV} 的变化^[5],结果发现在 $0 \sim 0.04 \text{ mg/L}$ 投量范围,

$$D_{NV} = 2.0 \sim 2.4 \mu,$$

且在 $c = 0.08 \text{ mg/L}$ 处取得最优。

虽然 Mriganka 等人的研究体系与本实验不同,但对高分子絮凝剂都有这样一个事实,即在低投量下 PAM 絮凝能够取得最优。

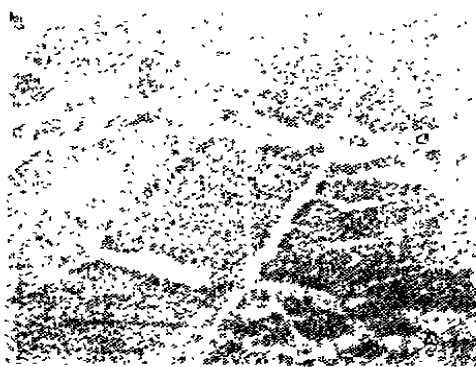


图 11 PAM 在水溶液中的透射照片

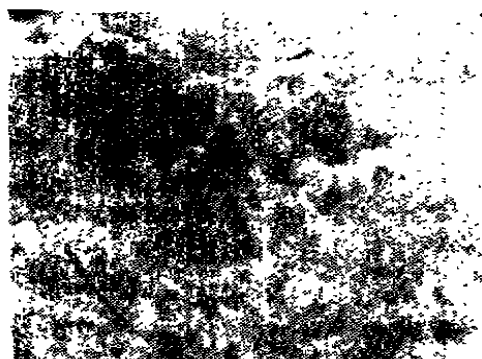


图 12 PAM 在水溶液中的扫描电镜照片

从图 11、12 可以清楚看出 PAM 高分子交联的情况。根据统计热力学理论^[6],高分子链段或单体单元的能量是 KT 数量级,高分子从溶液中被吸附到粒子表面,由于从溶液中分离出来的自由能增加了,所以只有大吸附能才能导致吸附的发生。如果某溶液摩尔分数是 y 的理想溶液,其吸附能为 $KT \ln y$,显然只有 $y > 1/e$ 吸附能才能大于 KT ,所以对吸附能为 KT 的高分子链段,要发生吸附,没有相当高的浓度是不行的。

笔者对 50 mg/L 的高岭土和石英砂体

系进行比较试验,结果如表 2。此结果和维切尔的观察吻合^[7],表明石英砂与 PAM 间的吸附只有在能够产生大于排斥力的引力内出现。

表 2

表 2 高岭土、石英砂体系絮体发生状况表

$(\bar{M}_w)^{1/2} (\mu)$	5.45	1.14	0.93	1.05	0.90
50 mg/L 高岭土	+	+	+	+	-
50 mg/L 石英砂	-	-	-	-	-

“+”表示絮凝过程有明显的球或丝状絮体产生。

“-”表示絮凝过程无明显的球或丝状絮体产生。

四、结论和建议

采用 PAM 做絮凝剂,可以用形态参数均方根末端距做为控制条件,絮凝效果达到最佳即 PAM 的 $(\bar{M}_w)^{1/2}$ 达最大。虽然水中影响 PAM 形态的因素很多,但对要处理的水质,可以通过水中离子条件的确定模拟出均方根末端距最大的 PAM 投量。

絮凝试验结果表明, PAM 投量在 $0-1 \text{ mg/L}$ 范围能够取得最佳絮凝,本实验条件下得到的最佳投量 $c_{PAM} = 0.4 \text{ mg/L}$ 。

本文首次从分子形态角度分析 PAM 的絮凝过程,限于时间和设备,得出的结果是初步的。如能对 PAM 絮体形态进行细致的微观观察,并配以完善的形态参数理论,研究出影响水中 PAM 形态的主要离子和基团,那么采用形态参数均方根末端距做为 PAM 絮凝剂絮凝的控制条件将是非常有效和适用的。

参 考 文 献

- [1] 何曼君等著,高分子物理,第 18—25 页,复旦大学出版社,1983 年。
- [2] 布劳恩, D. 等(西德),黄葆同等译,聚合物合成及表征技术,第 72—80 页,科学出版社,1981 年。
- [3] 中国科技大学高分子物理教研室编著,高聚物的结构与性能,第 461 页,科学出版社,1983 年。
- [4] 许保玖,给水处理,第 25 页,中国建筑工业出版社,1979 年。
- [5] 沃兹娜娅, H.Φ(苏)著,周开君等译,水化学与微生物学,第 88—91 页,中国建筑工业出版社,1983 年。

- [6] 何曼君等著, 高分子物理, 第 96--98 页, 复旦大学出版社, 1983 年。
 [7] 巴宾科夫, E. U. 著(苏), 郭连起译, 论水的混凝,

第 210 页, 中国建筑工业出版社, 1980 年。

(收稿日期: 1988 年 5 月 31 日)

古交矿区大气污染的模式预测及其与实测值的比较

胡二邦 陈晓秋 陈竹舟 刘克强

(核工业部辐射防护研究所)

摘要 本文采用高斯烟羽模式或变天气条件烟团模式(点源), 结合 ATDL 模式(面源), 预测了古交煤矿区域各关心位置的大气污染物 (SO_2 、尘等) 的年均浓度, 典型日浓度、最大小时浓度, 并利用相关系数 r 、符合指数 d 等统计学指标与实测值作了统计比较。结果表明, 模式基本可行, 但计算日均浓度的体源烟团模式, 其性能明显优于计算年均浓度的高斯烟羽模式。

一、引言

古交矿区位于太原市正西方向, 距太原市中心约 50 km。全区东西宽 50 km, 南北长 53 km。山峦起伏, 沟壑纵横是本区地形的主要特点。1984 年 2 月下旬至 4 月上旬开展了现场大气实验, 实验包括污染气象观测与扩散特性示踪实验两大部分。本文主要介绍如何根据实验测定的参数估算污染物的浓度及其与实测值的比较。

二、计算模式

(一) 源项

现状评价中的点源只考虑古交钢铁厂和古交指挥部两处 40 m 以上的烟囱排放, 其它污染源则按均匀分布的 10 m 高面源处理。

预测评价同时考虑现有污染源和矿区投产后到 2000 年新增加的污染源。新污染源中, 高架点源有焦化厂与各锅炉房的排放, 面源主要来自矸石堆自燃的贡献。同时考虑新增居民的生活燃煤污染。

根据大气污染物的排放量, 扩散计算中只考虑两种主要污染物: SO_2 和尘。

(二) 古交地区年平均浓度计算模式

对于点源, 采用高斯烟羽模式; 对于面源, 先把它分成边长为 1 km 的网格, 然后根据窄烟羽假设采用 ATDL^[1,2] 公式求各网格面源对第 n 个关心点的贡献。

第 n 个关心点的平均浓度 $\bar{c}_{n,n}$ 可由下式给出,

$$\bar{c}_{n,n} = \sum_{p,j,k} f_{i,j,k} (c_{i,j,k}^{p,n} + c_{i,j,k}^{s,n}) \quad (1)$$

式中, $f_{i,j,k}$ 为 i 风向、 j 稳定度、 k 风速级的联合频率; $c_{i,j,k}^{p,n}$ 为第 p 个高架点源在第 n 个关心点的方位平均浓度 (mg/m^3); $c_{i,j,k}^{s,n}$ 为第 n 个关心点上风向第 s 个面源的方位平均浓度。

$c_{i,j,k}^{s,n}$ 可采用下述方法计算, 以第 n 个关心点为坐标原点, 以 i 风向的反方向为 x 轴, x 轴所经过的网格视为上风向面源, 忽略其他网格的贡献, 在此假定下, 上风向第 s 网格面源的贡献 $c_{i,j,k}^{s,n}$ 由下式给出,

$$c_{i,j,k}^{s,n} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{u_k} \int_{x-s}^{x+\frac{\Delta x}{2}} \frac{Q_s}{\sigma_{s,i}} \times \exp\left(-\frac{H_{s,i}^2}{2\sigma_{s,i}^2}\right) dx \quad (2)$$

式中,