

田秉晖, 栾兆坤, 潘纲. 2007. 阳离子聚电解质聚二甲基二烯丙基氯化铵的絮凝机理初探 [J]. 环境科学学报, 27 (11): 1874 - 1880

Tian B H, Luan Z K, Pan G. 2007. Flocculation mechanism of the cationic polyelectrolyte polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 27 (11): 1874 - 1880

阳离子聚电解质聚二甲基二烯丙基氯化铵的絮凝机理初探

田秉晖*, 栾兆坤, 潘纲

中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

收稿日期: 2006-03-23 修回日期: 2007-04-09 录用日期: 2007-08-10

摘要:以聚二甲基二烯丙基氯化铵 PDADMAC (特性粘度分别为 2.7, 1.4, 0.7) 为絮凝剂, 对比 PAC 和 PFC, 通过残余浊度、Zeta 电位、F 絮凝指数的测定, 研究了 PDADMAC 对高岭土悬液体系 (浊度分别为 6000, 1000, 200 和 10 NTU) 的絮凝特性, 并对其絮凝作用机理进行了探讨. 结果表明, PDADMAC 的吸附构型决定其絮凝机理在较低初始悬浊物浓度下 (200 NTU) 为单个颗粒物表面吸附覆盖及其“吸附电中和”絮凝模型; 在高浊条件下 (>1000 NTU) 为单颗粒表面 (Monomer) 部分吸附覆盖及其“吸附架桥”絮凝模型.

关键词:絮凝; 阳离子聚电解质; 聚二甲基二烯丙基氯化铵

文章编号: 0253-2468 (2007) 11-1874-07

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

Flocculation mechanism of the cationic polyelectrolyte-polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC)

TIAN Binghui*, LUAN Zhaokun, PAN Gang

State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Received 23 March 2006;

received in revised form 9 April 2007;

accepted 10 August 2007

Abstract: The flocculation mechanism of polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) in the kaolin suspension system was studied using optical monitoring, zeta potential measurement and residual turbidity measurement. The results showed that the flocculation mechanism of PDADMAC mainly depends on the adsorption and conformation of PDADMAC. Under low turbidity conditions (200 NTU), the main flocculation mechanism is "adsorption charge neutralization action". Under high turbidity conditions (>1000 NTU), "adsorption bridging action" plays an important part in the mechanism.

Keywords: flocculation; cationic polyelectrolyte; polydiallyldimethylammonium chloride

1 引言 (Introduction)

在水处理技术领域中, 化学絮凝法具有操作简便、净化除浊效果好、投资运行费用低、适用性广等优点而得到广泛应用, 成为众多处理工艺流程中不可缺少的前置单元操作技术. 其中, 阳离子型有机高分子絮凝剂具有: 阳离子度高, 分子量高, 絮凝效能强, 用量少, 适用性广; 可以根据需要引入不同官能基团 (带电基团、亲水基团和疏水基团等),

可以任意设计阳离子度和分子量; 易于和其它无机混凝剂或助凝剂复合, 制备多元高效复合絮凝剂等优点, 已成为国内外高效絮凝剂及其理论研究的热点内容 (Wandrey, 1999; Matsumoto, 2001; Zhao, 2002; Pearse, 2001).

聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDADMAC) 是一种应用较广的阳离子型有机高分子絮凝剂 (Bowman, 1979; Zhao, 2002; Tian, 2005a; 2005b). 但是, 以往研究中, 人们更热衷于对阳离子

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (No. 2002CB412308)

Supported by the National Basic Research Program of China (No. 2002CB412308)

作者简介: 田秉晖 (1970—), 男, 博士, E-mail: tbh_8@163.com; *通讯作者 (责任作者)

Biography: TIAN Binghui (1970—), Ph. D., E-mail: tbh_8@163.com; *Corresponding author

型有机高分子絮凝剂的开发及应用,而对其应用基础研究重视不够(Yoon, 2004; Besra, 2003; Pascal, 2005; Chen, 2005).对阳离子型有机高分子絮凝剂的反应特性和独特的絮凝性能等,在一定程度上仍沿袭传统无机盐和PAM的絮凝反应及其凝聚机理,缺乏独立的深入研究,致使阳离子型有机高分子絮凝剂及其复合型絮凝剂在其结构设计、合成方法、物理化学改性以及复合应用过程中缺乏严谨的理论支持,导致研制开发随意性大,直接影响了高效产品制备及其絮凝效能.近年来,针对阳离子型有机高分子絮凝剂高效性的絮凝机理研究已经引起了国际上广泛的关注(Besra, 2004; Zhu, 2001; Harris, 2000; Nishida, 2002).现有研究表明,吸附和吸附构型是影响阳离子型有机高分子絮凝剂絮凝机理的主要因素.但是,相对于传统无机盐和PAM的絮凝反应,其基础应用理论仍有待于全面而系统地研究(Besra, 2004; Zhu, 2001; Harris, 2000; Nishida, 2002).

本研究中,以PDADMAC(特性粘度分别为2.7, 1.4, 0.7)为絮凝剂,对比PAC和PFC,通过残余浊度, Zeta电位, FI絮凝指数的测定,探讨了PDADMAC对高岭土悬浊体系(浊度分别为6000, 1000, 200和10 NTU)的絮凝特性,并对PDADMAC的絮凝作用机理进行了初探.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料

实验所用特性粘度0.7的PDADMAC是40%的水溶液(Florage, SNF, France),特性粘度2.7和1.4的PDADMAC是实验室合成.实验在(25 ±

0.1) °C, 1.0 mol·L⁻¹ NaCl溶液条件下进行.实验用水是由纯化净水装置(a Seraipur Pro 90C apparatus combined with an ultrafiltration USF Elga laboratory unit)制得的纯水.

2.2 絮凝实验

源高岭土悬浊液由高岭土(分析纯,北京化学试剂公司)和去离子水制得,浓度为100 g·L⁻¹.源高岭土悬浊液的粒度分布用激光粒度仪(Mastersizer 2000, Malvern CO., UK)表征,颗粒物粒径小于2 μm,平均粒径0.92 μm.试验用人工配水由源高岭土悬浊液稀释得到,其中NaNO₃和NaHCO₃的浓度都是5 × 10⁻⁴ mol·L⁻¹.

在烧杯絮凝试验中,人工配水的高岭土浓度分别为10、200、1000、6000 mg·L⁻¹.絮凝试验采用转速300 r·min⁻¹快搅1 min,转速40 r·min⁻¹慢搅10 min,絮体沉降30 min.残余浊度(RT)和Zeta电位分别用浊度计(HACH 2100N Turbidimeter, HACH, Loveland, Co)和Zeta电位仪(Zetasizer 2000, Malvern CO., UK)测定.在搅拌和絮凝的过程中,通过蠕动泵在线连续取样,采用光散射分析仪(PDA 2000, Rank Brothers Ltd)测定絮凝指数(FI).

3 结果 (Results)

3.1 10 NTU的悬浊液絮凝试验

烧杯絮凝试验结果如图1所示.图1表明,PDADMAC絮凝剂对低浊水(10 NTU)的絮凝效果较差,远不如无机高分子絮凝剂PAC和PFS的絮凝除浊效果,而且分子量对其絮凝效能几乎没有明显影响.

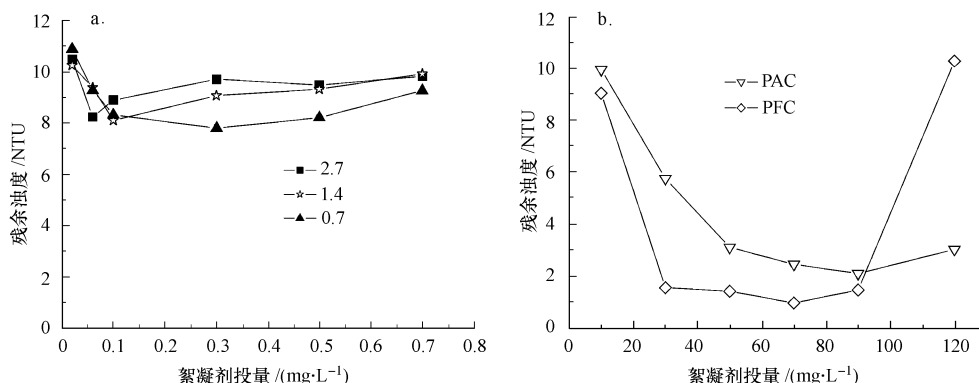


图1 PDADMAC的分子量对10 NTU悬浊液絮凝效能的影响 (a) 残余浊度 (PDADMAC); (b) 残余浊度 (PAC, PFC)

Fig. 1 Effect of PDADMAC molecular weight on the flocculation of the 10 NTU suspension system (a) residual turbidity (PDADMAC); (b) residual turbidity (PAC, PFC)

3.2 200 NTU悬浊液的絮凝试验结果

由图 2(a, b)可见,对浊度 200 NTU 的悬浊液, PDADMAC 的絮凝效能已明显提高,并开始好于 PAC 絮凝效果. 而且随 PDADMAC 特性粘度提高,絮凝效能明显增加. 但此时残余浊度仍较高 (在 90 NTU 以上). 而且最佳絮凝范围极小,易反稳. 由图 2 (c) Zeta 电位测定结果可见, PDADMAC 絮凝剂的絮凝 Zeta 电位迅速由负变正, 并且特性粘度越高越明

显. 最佳絮凝点时的 Zeta 电位接近于零. 由图 2 (d) PDADMAC 最佳絮凝点的 FI 曲线可见,絮体逐渐增长,但形成的絮体明显低于 PAC 和 PFS 这些结果表明, PDADMAC 具有极高的电荷密度,最佳投加量低,仅有 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. PDADMAC 絮凝机理趋向于“吸附电中和”作用,“吸附架桥”作用弱,絮凝效能差.

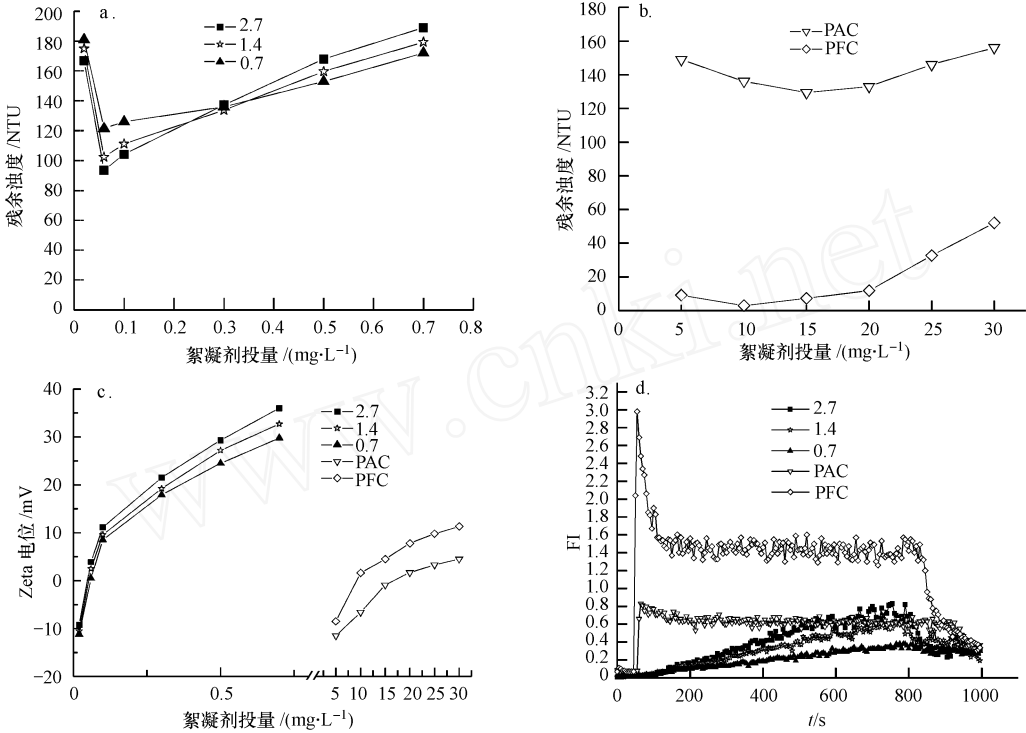


图 2 PDADMAC 的分子量对 200 NTU 悬浊液絮凝效能的影响 (a) 残余浊度 (PDADMAC); (b) 残余浊度 (PAC, PFC) (c) Zeta 电位; (d) 絮凝指数 (FI)

Fig 2 Effect of PDADMAC molecular weight on flocculation of the 200 NTU suspension system (a) residual turbidity (PDADMAC); (b) residual turbidity (PAC, PFC); (c) zeta potential; (d) flocculation index (FI)

3.3 1000 NTU 悬浊液的絮凝试验

由图 3(a)可见, PDADMAC 的絮凝效能已显著提高, 且明显好于 PAC 和 PFS 效果. 而且随 PDADMAC 的特性粘度提高, 絮凝效能明显增加, 在 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最佳絮凝效果, 残余浊度小于 40 NTU, 最佳絮凝范围加宽. 而 PAC 和 PFS 在 $50\sim60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时才能达到同样絮凝效果. 由图 3(b)可见, Zeta 电位由负变正趋缓, 特性粘度越大越明显, 最佳

絮凝的 Zeta 电位为 -15 mV 左右. 由图 3(c) 的最佳絮凝点的絮凝指数 FI 可见, 絮体快速增长, 絮体粒径大, 而且具有随特性粘度增加迅速增大的特点. Zeta 电位结果表明, 此条件下, PDADMAC 的絮凝机理除了部分的“吸附电中和作用”, 更趋向于“吸附架桥作用”的特征. 而且 FI 曲线也证明, 此条件下, PDADMAC 的絮凝过程为胶体颗粒在絮凝初期快速形成大的絮体.

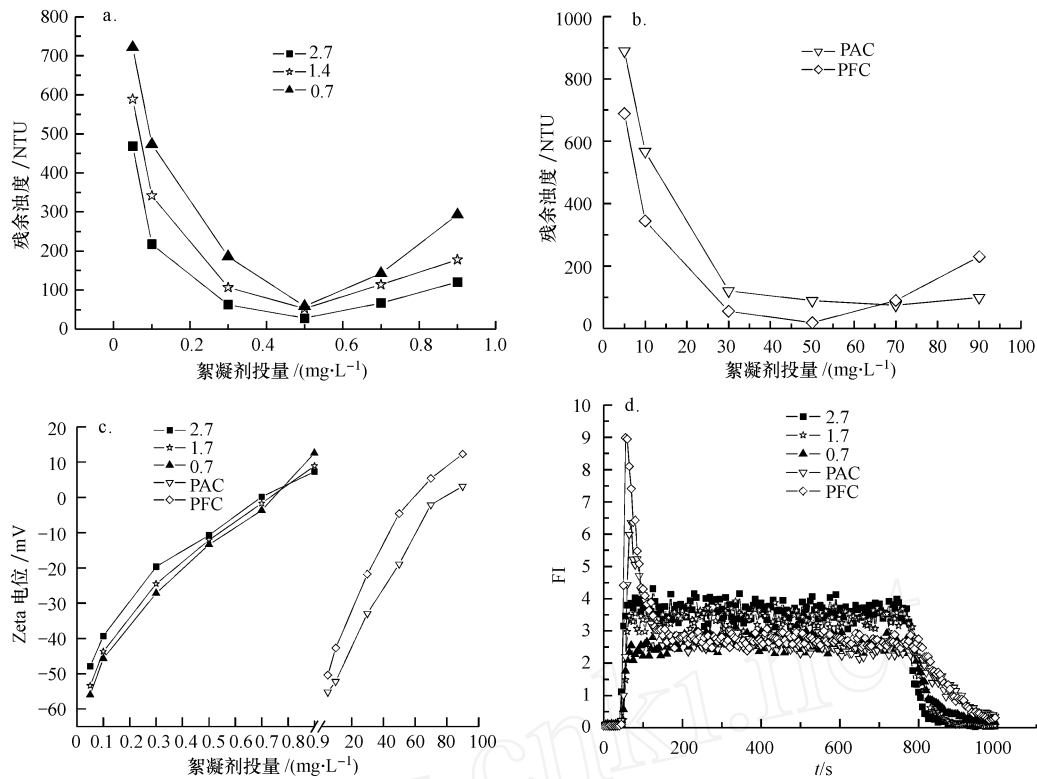


图 3 PDADMAC 的分子量对 1000 NTU 悬浊液絮凝效能的影响 (a) 残余浊度 (PDADMAC); (b) 残余浊度 (PAC, PFC) (c) Zeta 电位; (d) 絮凝指数 (FI)

Fig 3 Effect of PDADMAC molecular weight on flocculation of the 1000 NTU suspension system (a) residual turbidity (PDADMAC); (b) residual turbidity (PAC, PFC); (c) zeta potential; (d) flocculation index (FI)

3.4 6000 NTU 悬浊液的絮凝试验

图 4 为 6000 NTU 的悬浊液的絮凝试验. 由图 4 (a, b) 可见, PDADMAC 对 6000 mg·L⁻¹ 高浊水絮凝效能更加突出, 远好于 PAC 和 PFS 的效果, 而且达到最佳絮凝点的投加剂量仅为 0.5 mg·L⁻¹, 残余浊度小于 20 NTU. 同样, 随 PDADMAC 特性粘度提高, 絮凝效能增加, 最佳絮凝范围继续展宽. 由图 4 (c) 可见, 此条件下, 最佳絮凝点的 Zeta 电位为 -20 ~ -30 mV 之间, 而且 Zeta 电位变化相对渐缓, 但仍随特性粘度增加变化较快. 由图 4 (d) 最佳点处的絮凝指数 FI 可见, 絮体增长更加快速, 絮体形成粒径更大.

4 讨论 (Discussion)

上述研究结果表明, PDADMAC 对不同浓度悬浊液的絮凝效能, 一般随其分子量的增加而增加. 而且初始悬浊液浓度越高, 高分子量 PDADMAC 的絮凝效果越好 (投加量相应降低, 除浊率显著增加). 也就是说, 高分子量 PDADMAC 絮凝剂对高浊

水的絮凝除浊效能显著强于低浊水, 其更适用于高浊水净化处理工程或矿物加工, 以及作为助凝剂或复合絮凝剂使用.

PDADMAC 对不同浓度悬浊液的絮凝 Zeta 电位和絮凝指数 FI 的测定结果表明, PDADMAC 絮凝剂具有“吸附电中和”和强烈的“吸附架桥”作用, 强烈的“吸附架桥”作用是其高效絮凝的主要作用机理. 其强烈的“吸附架桥”作用的最佳絮凝条件并不发生在凝聚电中和的等电点处, 而是发生在絮凝过程中颗粒物的最大碰撞几率处.

对于胶体颗粒物凝聚絮凝作用, 基于颗粒相互作用的 DLVO 理论, 认为胶体颗粒间的相互作用力主要是来自于范德华力和静电斥力, 并通过势能叠加原理可求出在不同间距下的综合势能. 胶体颗粒物在液相中分散和凝聚与其在液相中的综合势能相关, 也与其电动性能关系密切. 颗粒表面的电动电位 (即 Zeta 电位) 绝对值愈大, 粒子间相互斥力愈强, 颗粒物体系就愈稳定; 当 Zeta 电位接近零时, 分散作用减弱, 随即趋向聚集. 一般 Zeta 电位与胶体

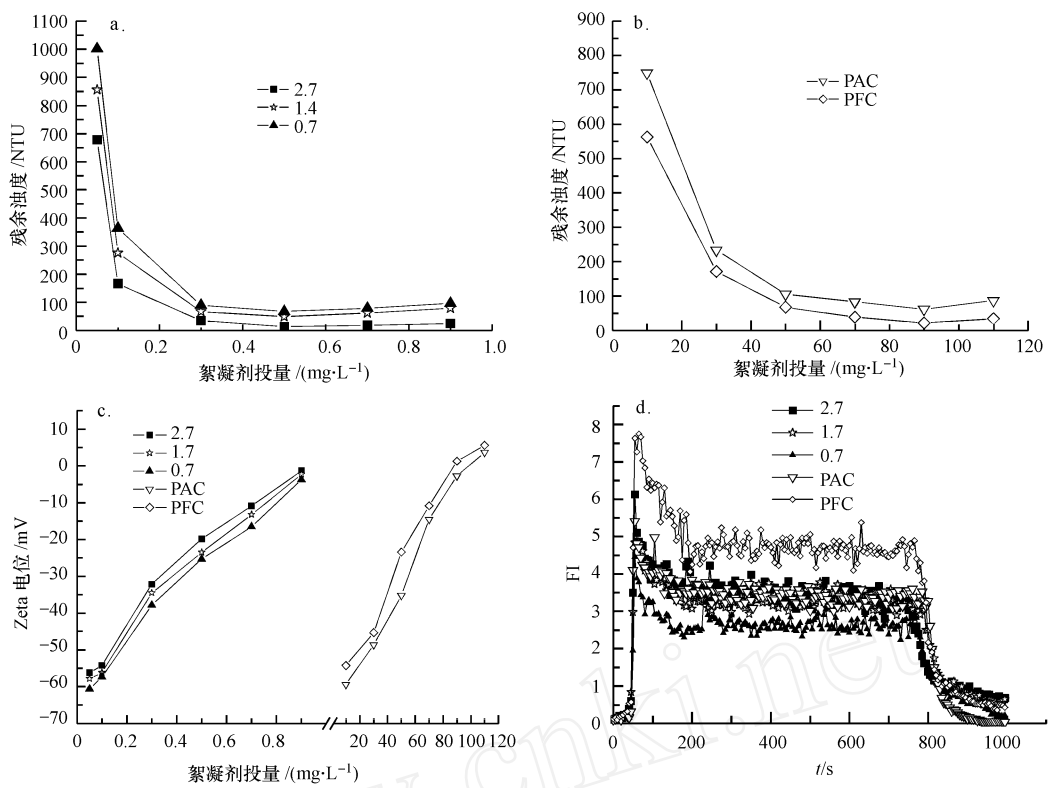


图 4 PDADMAC 的分子量对 6000 NTU 悬浊液絮凝效能的影响 (a) 残余浊度 (PDADMAC); (b) 残余浊度 (PAC, PFC) (c) Zeta 电位; (d) 絮凝指数 (FI)

Fig 4 Effect of PDADMAC molecular weight on flocculation of the 6000 NTU suspension system (a) residual turbidity (PDADMAC); (b) residual turbidity (PAC, PFC); (c) zeta potential; (d) flocculation index (FI)

颗粒物的稳定性之间的关系如表 1 所示 (Hunter 1981).

表 1 Zeta 电位与固体颗粒物体系稳定性的关系

Table 1 The relationship between zeta potential and the stability of the suspension system

Zeta 电位 /mV	分散体系的作用	分散体系的稳定性
- 120 ~ - 60	分散作用	极好
- 60 ~ - 40	分散作用	好
- 40 ~ - 30	分散作用	中等
- 30 ~ - 20	转变	
- 20 ~ - 10	絮凝作用	差
- 10 ~ - 3	絮凝作用	中等
- 3 ~ +3	絮凝作用	极好

无机高分子絮凝剂的絮凝机理研究表明,当絮凝体系的 Zeta 电位趋近于零时,絮凝效果达到最佳 (Stumn, 1962; Letteman, 1990). 但对于有机高分子絮凝剂,特别是阳离子有机高分子絮凝剂,大量研究和文献表明 (Besra, 2004; Zhu, 2001; Harris, 2000; Nishida, 2002),最佳絮凝点的 Zeta 电位往往不在零电点处,这主要是因为无机高分子絮凝剂的

絮凝作用主要取决于水解聚合形态的正电荷产生的“吸附电中和”作用,而水解聚合形态分子量较小,因此“絮凝架桥”作用能力较弱 (Besra, 2004). 而阳离子型有机高分子絮凝剂则不同,其巨大的分子量和柔性线性分子链,使其在絮凝过程中可以充分发挥“絮凝架桥”作用,而“吸附电中和”作用则弱得多,其絮凝作用机理与分子结构和阳离子官能团密度,以及水质条件、胶体颗粒物性质等密切相关 (Besra, 2004; Zhu, 2001; Harris, 2000; Nishida, 2002).

聚合物附着在颗粒物表面有“环 (loops)”、“尾 (tails)”和“链 (trains)”等 3 种状态. 一般,当有机高分子絮凝剂的吸附趋于“链”式吸附状态时,吸附机理趋于“吸附电中和”作用. 而有机高分子絮凝剂的吸附趋于“环和尾”吸附状态时,其吸附机理趋于“吸附架桥”作用. 结合本文 Zeta 电位和絮凝指数 FI 的结果,可以认为,PDADMAC 的絮凝机理由其吸附构型决定. 在较低初始悬浊物浓度下 (200 NTU), PDADMAC 在单颗粒表面的吸附符合“链”吸附构型

及其电中和絮凝模型(如图5所示)。此条件下,由于颗粒物数量较少,碰撞几率低,投加PDADMAC后,其分子链上的阳离子基团不能瞬间及时捕集到更多颗粒,结果在单个颗粒物表面大量吸附覆盖,使其吸附构型接近于“链”吸附状态。当PDADMAC投量增加,易于在单个颗粒物表面发生超量吸附,结果导致颗粒物表面的超电荷现象发生,Zeta电位迅速变正。这种“链”吸附构型在颗粒物表面无法充分伸展,不能充分发挥“絮凝架桥”作用,甚至在单个颗粒物表面产生多层“吸附电中和”的全覆盖效应,无法起到絮凝作用。吸附架桥理论指出(Wandrey, 1999; Matsumoto, 2001),只有在絮凝剂投加适量时,即胶体颗粒只有表面部分覆盖时,才能在胶粒间产生有效的吸附架桥作用并获得最佳絮凝效果,因此,在较低初始悬浊物浓度下(200 NTU),PDADMAC无法发挥其高效“吸附絮凝架桥”作用,以“吸附电中和”作用为主。具体表现为试验结果Zeta电位变号达到最大值,但絮凝过程缓慢而形成的凝絮颗粒小,絮凝效果差。

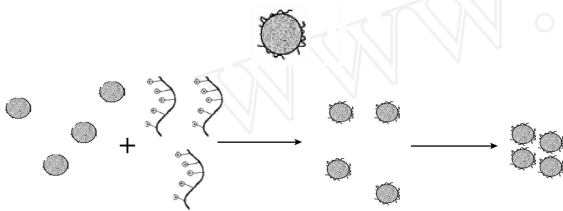


图5 单颗粒表面的“链”吸附构型及其吸附电中和絮凝模型

Fig 5 The “trains” adsorption conformation on the surface of monomer particles and “adsorption charge neutralization action”

在高浊条件下(>1000 NTU),PDADMAC在单颗粒表面的吸附符合“环和尾”吸附构型及其“吸附架桥”絮凝模型(如图6所示)。此条件下,由于颗粒物数量增加,碰撞几率迅速增加,PDADMAC分子链上的阳离子基团瞬间及时地扑集到更多颗粒,结果在单个颗粒物表面呈“环和尾”吸附状态,单个颗粒物被部分包裹或覆盖,部分分子链吸附在单个颗粒物表面,部分伸展到水中继续吸附扑集其它颗粒物。此条件下,PDADMAC强烈的“吸附絮凝架桥”作用为主要絮凝机理,产生“簇团(Cluster)絮凝”,大大提高了絮凝效率,充分发挥了PDADMAC的高效絮凝作用。

综上所述,PDADMAC阳离子型絮凝剂对负电颗粒物的絮凝过程可以被看作是“吸附电中和”与

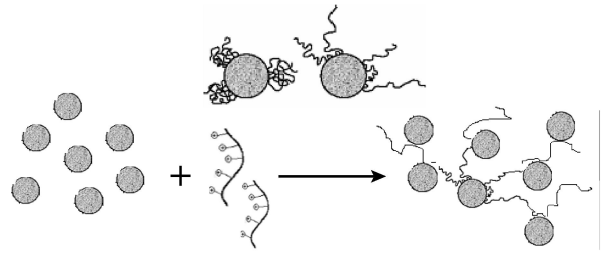


图6 单颗粒表面的“环和尾”吸附构型及其“吸附架桥”絮凝模型

Fig 6 The “loops and tails” adsorption conformation on the surface of monomer particles and “adsorption bridging action”

“吸附架桥”絮凝的综合作用结果。两者间作用的强弱不仅取决于聚电解质的电荷密度、分子量以及离子官能团带电性、疏密程度等,而且还取决于负电颗粒物的性质和悬浊液的初始浓度,其原因在于PDADMAC阳离子型絮凝剂的絮凝机理是由其吸附构型决定的。

5 结论(Conclusions)

1) 阳离子型有机高分子絮凝剂具有较大的分子量和柔性线性分子链,这使其絮凝过程主要以“絮凝架桥”作用为主,同时存在一定的“吸附电中和”作用。

2) 阳离子型有机高分子絮凝剂的絮凝机理与其分子结构和阳离子官能团密度,以及水质条件、胶体颗粒物性质等有密切关系。

3) 阳离子型有机高分子絮凝剂的吸附构型决定其絮凝机理。絮凝机理为:在较低初始悬浊物浓度下(200 NTU)为单个颗粒物表面吸附覆盖及其“吸附电中和”絮凝模型;在高浊条件下(>1000 NTU)为单颗粒表面部分吸附覆盖及其“吸附架桥”絮凝模型。

责任作者简介:田秉晖(1970—),男,博士,主要从事环境水化学及水处理技术研究。E-mail: tbh_8@163.com

References:

- Besra L, Sengupta D K, Roy S K 2003 Influence of surfactants on flocculation and dewatering of kaolin suspensions by cationic polyacrylamide (PAM-C) flocculant[J]. Separation and Purification Technology, 30: 251—264
- Besra L, Sengupta D K, Roy S K 2004 Influence of polymer adsorption and conformation on flocculation and dewatering of kaolin suspension [J]. Separation and Purification Technology, 37: 231—246

- Bowman L M, Cha C Y. 1979. Solution properties of poly (N, N-diallyldimethylammonium chloride) [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 17: 167—176
- Chen B H, Lee S J, Lee D J. 2005. Rheological characteristics of the cationic polyelectrolyte flocculated wastewater sludge [J]. Water Research, 39: 4429—4435
- Harris J J, Bruening M L. 1981. Electrochemical and in situ Ellipsometric Investigation of the permeability and stability of layered polyelectrolyte films[J]. Langmuir, 16: 2006—2014
- Hunter R J. 1981. Zeta Potential in Colloid Science [M]. London: Academic Press, 203—204
- Letteman R D, Asolekar S R. 1990. Surface ionization of polynuclear species in Al(III) hydrolysis-I. Titration results[J]. Wat Res, 24: 931—939
- Matsumoto A. 2001. Polymerization of multiallyl monomers[J]. Prog Polym Sci, 26: 189—257
- Nishida K J, Kaji K, Kanaya T. 2002. Determination of intrinsic viscosity of polyelectrolyte solutions[J]. Polymer, 43: 1295—1300
- Pascal B, Françoise L, Cécile B G. 2005. Interactions of hairy latex particles with cationic copolymers [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 284: 560—570
- Pearse M J, Weir S, Adkins S J. 2001. Advances in mineral flocculation [J]. Minerals Engineering, 14: 1505—1511
- Sumn W, Morgan J J. 1962. Chemical aspects of coagulation [J]. AWWA, 54: 971—992
- Tian B H, Fan B, Peng X J. 2005a. A Cleaner Two-Step Synthesis of High Purity Diallyldimethylammonium Chloride Monomers for Flocculant Preparation [J]. Journal of Environmental Science, 17 (5): 798—802
- Tian B H, Luan Z K, Li M M. 2005b. Low Temperature Synthesis of Allyl Dimethylamine by Selective Heating under Microwave Irradiation Used for Water Treatment [J]. Radiation Physical and Chemistry, 73: 328—333
- Wandrey C, Hernández-barajas J, Hunkeler D. 1999. Diallyldimethylammonium chloride and its polymer[J]. Advs Polym Sci, 145: 125—182
- Yoon S Y, Deng Y L. 2004. Flocculation and reflocculation of clay suspension by different polymer systems under turbulent conditions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 278: 139—145
- Zhao H Z, Luan Z K, Gao B Y. 2002. Synthesis and flocculation Properties of Poly (diallyldimethyl ammonium chloride-vinyl trimethoxysilane) [J]. J App Polym Sci, 84: 335—342
- Zhu M, Schnelder M, Papastavrou G. 2001. Controlling the adsorption of single poly (styrenesulfonate) sodium on NH_3^+ -modified gold surfaces on a molecular scale[J]. Langmuir, 17: 6471—6476