

田秉晖, 葛晓鹏, 栾兆坤, 等. 不同含量硫酸根和硝酸根作为反离子对聚二甲基二烯丙基铵盐絮凝性能的影响 [J]. 环境科学学报, 2005, 25 (10): 1330 - 1336

TIAN Binghui, GE Xiaopeng, LUAN Zhaokun, *et al.* The effect of different content of nitrate or sulfate ion as counterions on flocculation properties of Polydiallyldimethylammonium salts [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25 (10): 1330 - 1336

不同含量硫酸根和硝酸根作为反离子对聚二甲基二烯丙基铵盐絮凝性能的影响

田秉晖, 葛晓鹏, 栾兆坤*, 彭先佳

中国科学院生态环境研究中心 环境水化学国家重点实验室, 北京 100085

收稿日期: 2005-01-25 修回日期: 2005-07-21 录用日期: 2005-08-08

摘要: 在实验室烧杯实验中, 通过利用光散射监控技术, 以及测定絮凝后上清液的残余浊度和 Zeta 电位, 研究了硫酸根和硝酸根聚二甲基二烯丙基铵盐聚电解质 (PDADMAX) 的絮凝性能. 以不同浊度的高岭土悬浊液为目标物, 详细地讨论了反离子中不同含量的 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 对絮凝性能的影响. 为了进一步阐明 PDADMAX 的絮凝机理, 用原子力显微镜 (AFM) 和比浓粘度表征了反离子对 PDADMAX 溶液性质和吸附形貌的影响. 实验结果表明: 反离子明显影响了 PDADMAX 的絮凝性能. 含有 NO_3^- 的 PDADMAX 具有更强的“电中和作用”和更高的絮凝效率, 而含有 SO_4^{2-} 的 PDADMAX 具有更高的“吸附架桥作用”既更宽的最佳絮凝剂投量范围、更大的絮体. 不同的 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 含量的 PDADMAX 絮凝剂的絮凝效率不同, 其中都在含量 20 % 时效果最好. 而且在高浊度条件下, SO_4^{2-} 或 NO_3^- 对 PDADMAX 的絮凝效果有更明显地增强.

关键词: 聚二甲基二烯丙基铵盐; 絮凝; 反离子; 硫酸根; 硝酸根; 原子力显微镜

文章编号: 0253-2468 (2005) 10-1330-07 中图分类号: X703.5 文献标识码: A

The effect of different content of nitrate or sulfate ion as counterions on flocculation properties of Polydiallyldimethylammonium salts

TIAN Binghui, GE Xiaopeng, LUAN Zhaokun, PENG Xianjia

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

Received 25 January 2005; received in revised form 21 July 2005; accepted 8 August 2005

Abstract: The effect of nitrate or sulfate as counterions on flocculation properties of polydiallyldimethylammonium salts (PDADMAX) was investigated by using an optical monitoring technique together with the conventional jar test procedure and zeta potential measurement. Effect of the different content of monovalent nitrate ion and divalent sulfate ion was discussed in detail by measuring turbidity of the stock kaolin suspension solution. Moreover, in order to indicate the flocculation mechanism of PDADMAX, the effect of counterions on the solution property and adsorption morphology was studied by reduced viscosity and atomic force microscopy (AFM). The experiment results showed that counterion had a significantly different effect on PDADMAX flocculation as a result of the most commercially important polymer flocculant, where charge neutralization and bridging action played different parts in the flocculation process. PDADMAX having NO_3^- had stronger flocculation efficiency, whereas having SO_4^{2-} had the wider optimum dosage and larger floc size. The flocculation efficiency of PDADMAX having different content of SO_4^{2-} or NO_3^- was different, the optimum content of SO_4^{2-} or NO_3^- was 20 %. In particular, for high turbidity kaolin suspension solution, the flocculation of PDADMAX having SO_4^{2-} or NO_3^- was obviously increased.

Keywords: polydiallyldimethylammonium salts; counterion; nitrate; sulfate; flocculation; atomic force microscope

1 前言 (Introduction)

聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDADMAC) 是一种阳离子功能聚合物, 其作为最具商业价值的烯丙基

聚合物已被广泛用于多种絮凝处理 (Sotiropoulou *et al.*, 2004; Marcelo *et al.*, 2004; Möller *et al.*, 2002; Wandrey *et al.*, 1999). 近年来对它的合成及絮凝效果与机理研究已成为热点. 其研究结果表明, pH 值

基金项目: 国家“十五”科技攻关专题 (No. 2002BA806B04-01B); 国家“863”科技攻关子课题 (No. 2003AA601010-1, 2003AA601110-2)

作者简介: 田秉晖 (1970 →), 男, 博士研究生, E-mail: tbh.8@163.com; * 通讯作者 (责任作者)

Foundation item: The National 10th Five-year Science and Technology Project of China (No. 2002BA806B04-01B); The National High-Tech R&P Program (863) of China (2003AA601010-1, 2003AA601110-2)

Biography: TIAN Binghui (1970 →), male, Ph. D. candidate, E-mail: tbh.8@163.com; * Corresponding author

和离子强度对 PDADMAC 的溶液性质、吸附结构和形貌以及絮凝效率有显著的影响 (Zhang *et al.*, 2002; Zhu *et al.*, 2001). 在低硫酸根浓度下, PDADMAC 的电动性和稀溶液的粘度在低 pH 值下明显增高. 这种 pH 值变化而引起结构变化的原因是由于硫酸根离子的作用. 在高硫酸根浓度下, 硫酸根的作用是高分子内的占优势. 而在低硫酸根浓度下, 硫酸根的作用是高分子间的占优势 (Bowman *et al.*, 1979). 然而反离子对 PDADMAC 的构型和溶液性能影响的研究比较少, 主要原因在于不能直接聚合得到高分子量的聚二甲基二烯丙基硫酸铵 (PDADMASO₄) 和聚二甲基二烯丙基硝酸铵 (PDADMANO₃), 而且缺乏对聚电解质的吸附和絮凝行为有效的直观表征的方法 (Hinderberger *et al.*, 2002; Matsumoto, 2001). 据我们所知, 对具有不同反离子的吸附性能和絮凝效率 PDADMAX 的研究还未见报道.

PDADMAC 的吸附在其絮凝机理研究中有着重要的价值. PDADMAC 的吸附主要取决于固-液界面上的相互静电作用和高分子吸附动力学等, 应用原子力显微镜的立体图像技术是表征聚电解质吸附结构和形貌直观和有效的方法 (Harris *et al.*, 2000).

本文分别应用比浓粘度和原子力显微镜 (AFM) 表征了不同反离子 PDADMAX 的溶液性质及其吸附形貌. 在实验室烧杯实验中, 采用光散射监控技术和测定絮凝后上清液的残余浊度和 Zeta 电位, 研究了硫酸根和硝酸根作为反离子对聚二甲基二烯丙基铵盐聚电解质 (PDADMAX) 絮凝性能的影响.

2 实验材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料

实验所用 PDADMAC 是 40 % 的水溶液 (Florage, SNF, France), 经超滤提纯后冻干, 超滤截留分子量是 10⁵. 在 (25.0 ± 0.1) °C, 1.0 mol L⁻¹ NaCl 溶液条件下, PDADMAC 的相对分子量是 0.48 × 10⁵.

硝酸银和硫酸银为分析纯 (北京化学试剂公司). 实验用水来自于纯化净水装置 (a Seralpur Pro 90C apparatus combined with an ultrafiltration USF Elga laboratory unit) 处理的纯水.

2.2 含有 SO₄²⁻ 或 NO₃⁻ 反离子 PDADMAX 聚合物的制备

10 mL PDADMAC 水溶液 (0.3 mol L⁻¹, 以单体单元表示) 和不同计算化学当量比的硝酸银和硫酸

银水溶液相混合. 在搅拌条件下, 充分反应 0.5 h 后, 将所得悬浊液离心分离, 将上清液冻干, 得到不同 SO₄²⁻ 或 NO₃⁻ 含量的 PDADMAX 聚合物. 所得产品中的 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的含量通过离子色谱确定 (Ion Chromatography 4500i, Dionex CO., USA). NO₃⁻ 占反离子含量分别为 19.5 %, 39.1 %, 59.6 %, 79.3 %, 99.5 %. SO₄²⁻ 占反离子含量分别为: 19.1 %, 39.6 %, 59.4 %, 79.7 %, 99.7 %.

2.3 含有 SO₄²⁻ 或 NO₃⁻ 反离子的 PDADMAX 聚合物的表征

2.3.1 含有 SO₄²⁻ 或 NO₃⁻ 反离子的 PDADMAX 聚合物比浓粘度 (η_{sp}/c) 的测定

聚合物溶液比浓粘度采用乌式粘度计 (4 mL, 0.6 mm) 测得. 所有的聚合物溶液用纯水制得, 沙滤后放置一夜. 测量前测定溶液放入恒温槽 15 min 至恒温. 聚电解质浓度为 1.65 × 10⁻² mol L⁻¹, 测定温度 (25.0 ± 0.1) °C.

2.3.2 原子力显微镜 (AFM) 表征聚合物的吸附形态和吸附的层结构

原子力显微镜表征了 3 种 PDADMAX 聚合物吸附的分子结构和吸附层间结构. 所用原子力显微镜型号是 NanoScope IIIa Multimode Scanning Probe Microscopy Instrument (Digital Instruments, Santa Barbara, CA), 配有 E-scanner 装置. 观察和表征在室温和 50 %~60 % 湿度下进行. 应用 Tapping 模式, 图象为 256 × 256 点阵 (pixel resolution), 采用回扫信号得到. 硅悬臂是 125 μm 长和 300 kHz (Nanoprobe, Model RTESP14). 扫描速率和成环因子在成像过程中不同. 行扫描速率对于 Tapping 一般设为 1.0 Hz.

2.3.3 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 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是 200 mg L⁻¹ 和 1 000 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) 测得. 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 Brithers Ltd.)测定絮凝指数(FI).

3 结果(Results)

3.1 原子力显微镜(AFM)表征3种不同的反离子

Cl^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对 PDADMAX 聚合物吸附结构和形貌的影响

由图 1 可知,在聚电解质浓度为 5 mmol L^{-1} 时,一种高度为 $2.0\sim 4.5\text{ nm}$ 的海绵状薄膜结构被得到,而且具有 3 种不同的反离子(Cl^- , NO_3^- 和

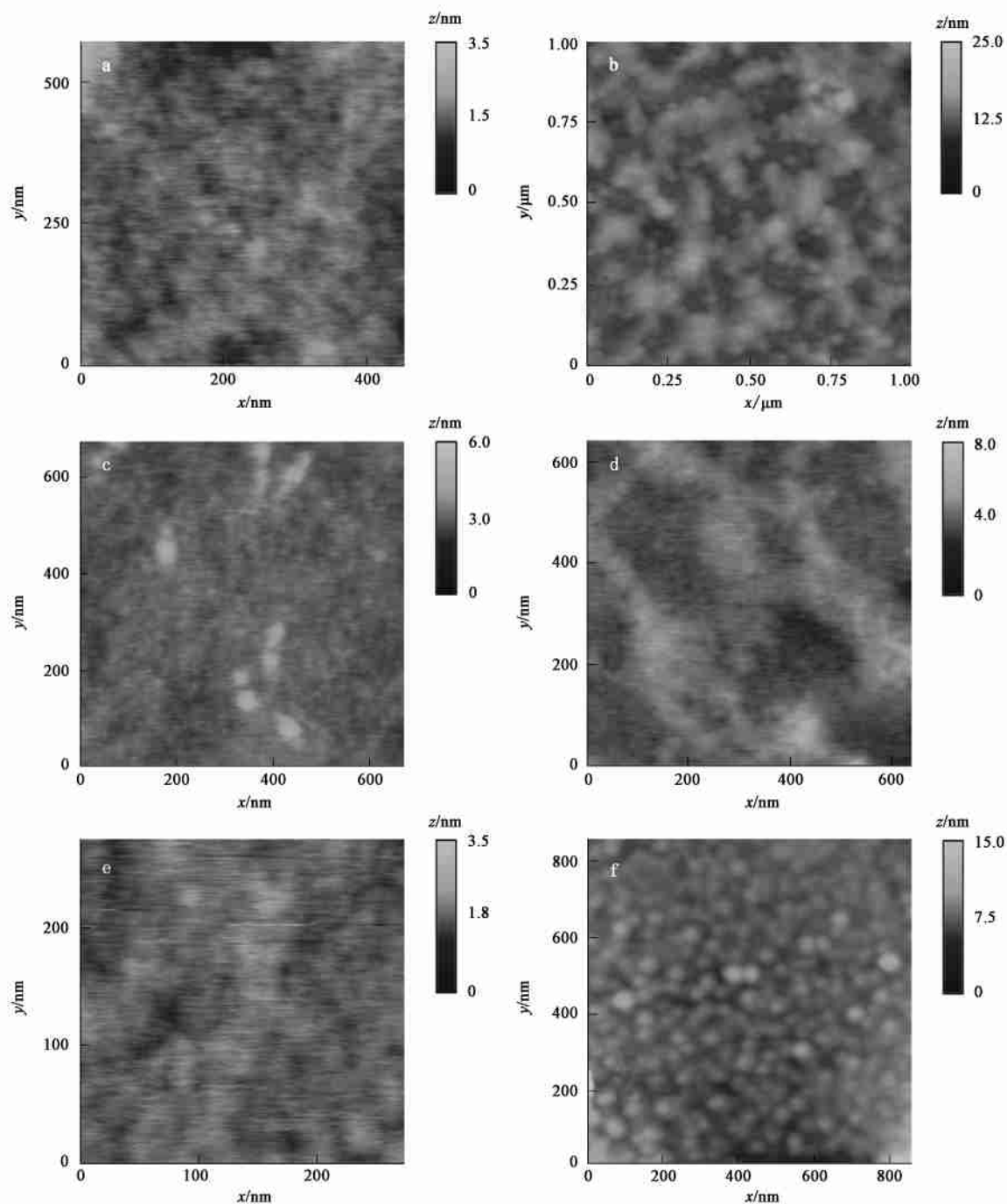


图 1 PDADMAC, PDADMANO₃ 和 PDADMASO₄ 吸附在具有相反电荷云母表面上的原子力显微镜图 ($c_{\text{NaCl}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 溶液浓度分别为 5 mmol L^{-1} (a, c, e) 和 0.05 mmol L^{-1} (b, d, f); (a), (b) 为 PDADMAC; (c), (d) 为 PDADMANO₃; (e), (f) 为 PDADMASO₄)

Fig. 1 AFM images of PDADMAC, PDADMANO₃ and PDADMASO₄ absorbed on the surfaces of oppositely charged mica from aqueous solution ($c_{\text{NaCl}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, two different concentration levels (c_p) of 5 mmol L^{-1} (left: a, c and e) and 0.05 mmol L^{-1} (right: b, d and f), respectively. (a) and (b), PDADMAC; (c) and (d), PDADMANO₃; (e) and (f), PDADMASO₄)

SO_4^{2-}) 的 PDADMAX 聚合物的吸附结构和形貌没有明显不同(图 1 中 a,c,e). 但是当聚电解质浓度降至 0.05 mmol L^{-1} 时,3 种 PDADMAX 聚合物的吸附结构和形貌完全不同(图 1 中 b,d,f). 对于 PDADMAC, 一种由均一半球形结构(粒径 $25\sim 45 \text{ nm}$,高度 $15\sim 20 \text{ nm}$)组成的珍珠项链状图像被得到(图 1b). 而在同样的条件下,对于 PDADMANO₃,得到了一种高度为 $1\sim 5 \text{ nm}$ 的不均匀海绵状薄膜结构(图 1d). 同时,对于 PDADMASO₄,得到了一种由粒径为 $40\sim 55 \text{ nm}$ 和高度为 $8\sim 10 \text{ nm}$ 的均一半球状结构均匀分布的吸附结构(图 1f).

3.2 含有 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 反离子的 PDADMAX 聚合物的比浓粘度

在 SO_4^{2-} 低含量的条件下 ($< 20\%$),PDADMAX 的比浓粘度明显增加,在含量 20% 处出现极值. 此后随 SO_4^{2-} 含量的不断增加,PDADMAX 的比浓粘度快速下降(图 2). 在 NO_3^- 低含量的条件下 ($< 20\%$),PDADMAX 的比浓粘度呈现迅速增加,当超过 20% 后,PDADMAX 的比浓粘度的增速基本恒定.

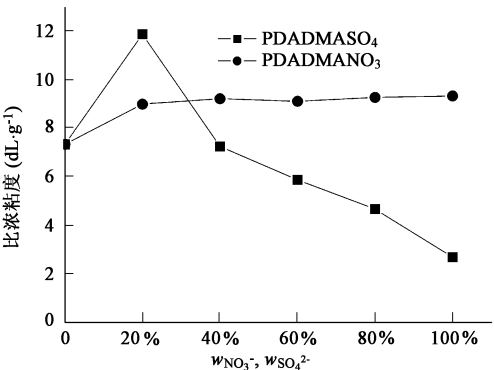


图 2 含有不同 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 含量 PDADMAX 的比浓粘度

Fig.2 The reduced viscosity ($\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$) of PDADMAX having different content of SO_4^{2-} or NO_3^-

3.3 含有 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 反离子的 PDADMAX 聚合物的絮凝性能

3.3.1 对较低浊水(200 mg L^{-1} 高岭土悬浊液)的絮凝性能

在 pH 值等于 7.53 和 200 mg L^{-1} 高岭土悬浊液(浊度 $(200 \pm 2) \text{ NTU}$) 的条件下,在投量为 0.1 mg L^{-1}

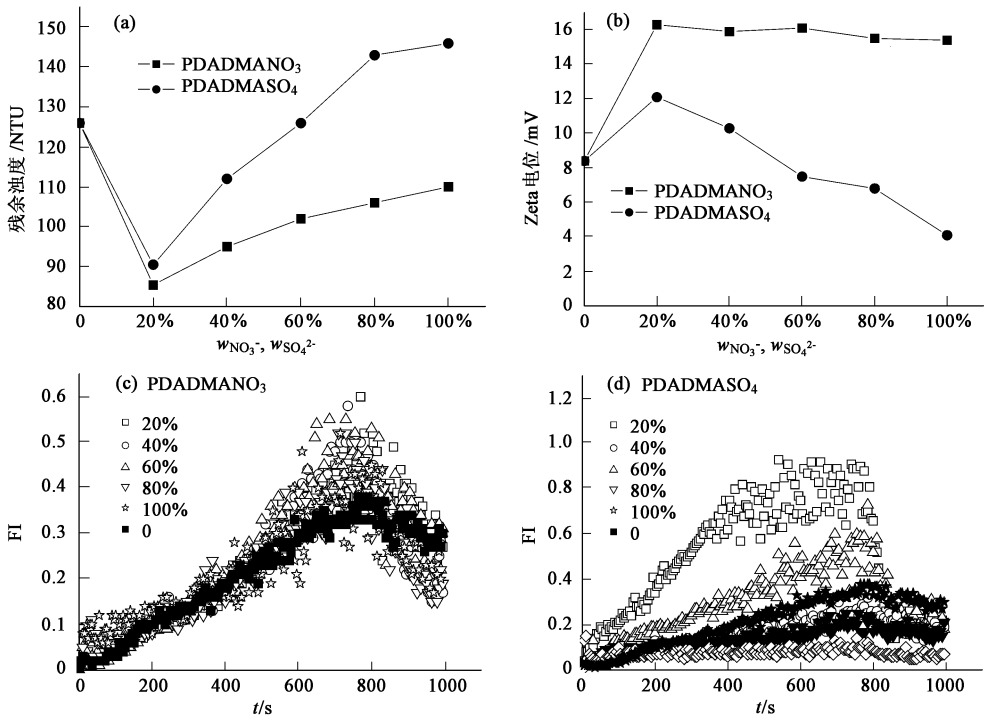


图 3 以不同 PDADMAX 为絮凝剂,不同 SO_4^{2-} , NO_3^- 含量对含有 200 mg L^{-1} 高岭土悬浊液絮凝效果的影响 (pH=7.53)

Fig.3 The effects of different content of NO_3^- or SO_4^{2-} on the flocculation of 200 mg L^{-1} kaolin suspensions at pH = 7.53 by using PDADMAX as flocculants

的最佳絮凝条件下,残余浊度、Zeta 电位和絮凝指数的变化规律见图 3. 由图 3a 可看出,当 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 含量为 20 %,都具有最佳的除浊效果,但絮凝效果都相对较差,含 NO_3^- 的 PDADMAX 的残余浊度 (85.3 NTU) 略好于含 SO_4^{2-} 的残余浓度 (91.2 NTU). 但随 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 含量增加,絮凝效果逐渐恶化,并且 SO_4^{2-} 比 NO_3^- 更差. 从图 3b 相对应的 Zeta 电位和图 3c, d 的絮凝指数 FI 变化可见, SO_4^{2-} 或 NO_3^- 改性处理的 PDADMAX 的 Zeta 电位和絮凝指数也均在含量 20 % 达到最高,随后开始逐渐下降. 但 SO_4^{2-} 比 NO_3^- 改性处理的 PDADMAX 的 Zeta 电位的下降更快,而凝絮颗粒絮凝指数则相反, SO_4^{2-} 改性处理的 PDADMAX 比 NO_3^- 的形成凝絮颗粒体积略大些,但絮凝指数 FI 均小于 1. 而且,从图 3(c, d) 可见,不同 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 含量 PDADMAX 的 FI 曲线为缓慢增加,絮体粒径小.

3.3.2 对高浊水 ($1\,000\text{ mg L}^{-1}$ 高岭土悬浊液) 的絮凝性能

在同样条件下,进行了 $1\,000\text{ mg L}^{-1}$ 高岭土悬浊液 (浊度 $(980 \pm 10)\text{ NTU}$) 的絮凝实验. 在投量为 0.5 mg L^{-1} 的最佳絮凝条件下,残余浊度、Zeta 电位和絮凝指数的变化规律见图 4. 由图 4a 可看出,在高浊度条件下,PDADMAX 对浊度的去除明显提高,残余浊度大大下降,同样在反离子含量为 20 % 时获得最佳絮凝效果. 在最佳投药量条件下,一价反离子 NO_3^- 改性的 PDADMAX 絮凝剂的絮凝残余浊度可达到 21.5 NTU,除浊率高达 98 %,二价反离子 SO_4^{2-} 改性的 PDADMAX 的絮凝残余浊度为 43.2 NTU,除浊率高达 96 %. 由 FI 曲线 (图 4c, 图 4d) 可见,高浊条件下,絮凝指数显著增大,而在含量为 20 % 处最大,含 NO_3^- 的 PDADMAX 的絮凝 FI 值最高可达 3.5~4.0,而含 SO_4^{2-} 的 PDADMAX 的絮凝 FI 值则更大,最高可达 5.0~6.0.

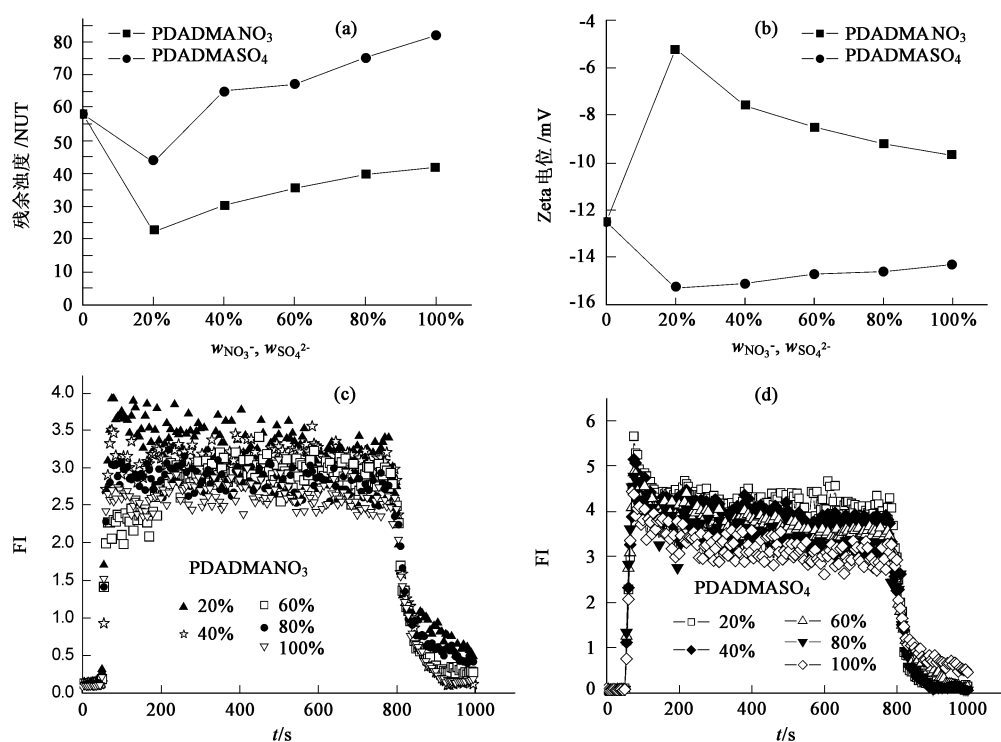


图 4 以不同 PDADMAX 为絮凝剂,不同 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 含量对含有 $1\,000\text{ mg L}^{-1}$ 高岭土的悬浊液的絮凝效果的影响 (pH=7.53)

Fig. 4 The effects of different content of NO_3^- or SO_4^{2-} on the flocculation of $1\,000\text{ mg L}^{-1}$ kaolin suspensions at pH = 7.53 by using PDADMAX as flocculant

4 讨论 (Discussion)

4.1 3 种不同的反离子 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对 PDADMAX 聚合物吸附结构和形貌的影响

由图 1 可知,在聚电解质浓度降至 0.05 mmol L^{-1} 时,AFM 图像 (图 1 (b, d, f)) 中得到的半球状结构粒径均一,其粒径和高度都和文献 (Marcelo et al., 2004; Rivas et al., 2004) 报道的分别由分子动

力学计算和光散射测得的单个 PDADMAC 高分子的粒径完全一致,所以可以推断 AFM 图像(图 1 (b, d, f))反映的是单个高分子的吸附结构与形貌。

在高浓度下,离子强度的屏蔽作用减小了反离子的影响。当浓度降低,离子强度的屏蔽作用减小,反离子的影响充分体现。聚电解质溶液的物理化学性质在很大程度上受聚离子的代电基团和反离子之间的 coulombic 作用强度的影响^[1]。在稀溶液和低离子强度下,由于聚电解质分子链上的同电基团间的强烈的排斥作用,聚电解质链充分伸展,其在颗粒物表面的吸附在很大程度上决定于静电力的相互作用。反离子不同,由于聚电解质的带电性不同,所以在带相反电荷的颗粒物表面的吸附结构与形貌也不同。图 2 结果表明,在低浓度下,和 PDADMANO₃ 相比,PDADMAC 聚离子和反离子 Cl⁻ 间的静电引力增加,导致聚离子更低的正电性和更低的分子内斥力,结果 PDADMAC 的分子链更卷曲且在带负电荷的云母片上的吸附呈现“环和尾”的形态。而且 PDADMAC 分子间斥力又不足够大,不能完全阻止吸附时单个 PDADMAC 分子的聚集,所以,得到了一种由吸附形态为“环和尾”单个 PDADMAC 分子部分聚集呈珍珠项链状的吸附结构的 AFM 图像(图 1b)。但是和 PDADMAC 相比,对于 PDADMANO₃,一价的反离子 NO₃⁻ 离子半径大于 Cl⁻,导致更小的聚离子和反离子间更小的作用力,结果聚离子具有更高的电荷密度、更强的分子内斥力和更伸展的分子链,最终导致单个分子 PDADMANO₃ 以一种形态为平的、没有环和尾的“卧”式吸附,其 AFM 图像(图 1d)结构为海绵状。和一价反离子不同,二价的硫酸根不仅有和聚离子强烈的分子内引力,使聚离子更蜷曲和聚离子尺寸更小,而且卷曲的聚离子之间具有更强的分子间斥力,并足以阻止聚离子在吸附时聚集,所以,得到了一种由吸附形态为“环和尾”的单个 PDADMASO₄ 分子(粒径和高度都小于 PDADMAC 的)均匀分散吸附的结构(图 1f)。

4.2 SO₄²⁻ 或 NO₃⁻ 反离子对 PDADMAX 聚合物比浓粘度的影响

图 2 的结果表明,由于 SO₄²⁻ 是二价离子,有更强的电性和明显的连接作用。在低 SO₄²⁻ 含量下,SO₄²⁻ 的高分子间作用相对更明显,起分子间架桥作用,结果使 PDADMAX 的比浓粘度明显增加。当 SO₄²⁻ 含量增加时,SO₄²⁻ 的连接作用更趋向于分子内作用,使分子链更加卷曲,结果 PDADMAX 的比浓

粘度在 20 % 出现极值,随后快速下降。NO₃⁻ 是一价离子,无明显的连接作用,而 NO₃⁻ 离子半径略大于 Cl⁻,和带正电的聚离子作用更小,使聚离子的正电性更强,分子链更伸展,结果表现为比浓粘度增加。但当 NO₃⁻ 含量增加时,这种作用被屏蔽了,结果在 NO₃⁻ 含量增加到 20 % 后,比浓粘度增加不明显。

4.3 SO₄²⁻ 或 NO₃⁻ 反离子含量对 PDADMAX 聚合物絮凝性能的影响

絮凝试验结果表明,适当的反离子改性 PDADMAX 聚合物可提高其絮凝效果,反离子含量在 20 % 左右得到最佳絮凝效果,低于或高于此最佳含量絮凝效果降低。采用一价反离子 NO₃⁻ 改性得到的 PDADMAX 具有更高的电荷密度和更好的分子链延展性,而采用二价反离子 SO₄²⁻ 改性得到的 PDADMAX 导致其电荷密度降低和分子链趋于团聚弯曲(见图 2),导致絮凝效果不如 NO₃⁻ 改性。这从图 3b 和图 4b 的絮凝 Zeta 电位值变化均可得到证实。

图 3 和图 4 的絮凝结果还表明,在 200 mg L⁻¹ 时,PDADMAX 絮凝除浊似乎表现以“吸附电中和”作用为主,即阳离子聚电解质可强烈地吸附在颗粒表面以致发生超量吸附,使颗粒电荷反号。当电位绝对值变得相当大时,此时凝聚的胶体颗粒会发生再稳定作用(Möller *et al.*, 2002)。而且,从图 3 的残余浊度和絮凝指数曲线变化可见,在 200 mg L⁻¹ 高岭土悬浊液时残余浊度高(80~90 NTU),絮凝指数 FI 小(小于 1)。

高浊水絮凝结果(图 4)表明,PDADMAX 絮凝剂展现了显著絮凝效能,并且不同反离子具有明显差别。这是因为浊度增加,提高了絮凝碰撞几率,突出了其“吸附架桥作用”性能。更重要的是,NO₃⁻ 改性的 PDADMAX,不仅明显增强了 PDADMAC 的“吸附电中和”作用,而且也增强了 PDADMAC 的“吸附絮凝架桥”作用,使絮凝除浊效果显著提高。而 SO₄²⁻ 改性的 PDADMAX,虽然减弱了其“吸附电中和”作用,但也增强了其“吸附絮凝架桥”作用,结果导致絮体粒径和沉降速度明显好于 NO₃⁻ 改性,但残余浊度相对较差。

上述结果进一步表明,“吸附絮凝架桥”作用是 PDADMAX 重要的絮凝机理,但适当的“吸附电中和”作用是必要,这与无机高分子絮凝剂聚合铝的絮凝作用机理基本一致。只有在两者的协同作用下,才能充分发挥其高效絮凝效能。另外,上述结果也表

明,单使用 PDADMAX 絮凝剂,更适合于絮凝净化高浊水而不适合处理低浊水.

5 结论(Conclusions)

1) 3 种絮凝剂在云母表面吸附的 AFM 图像表明,相对于 PDADMAC 的由均一的半球结构单个分子聚集成珍珠项链结构,PDADMANO₃ 呈现为由充分伸展的单个分子层层聚集的海绵状薄层结构,而 PDADMASO₄ 呈现为由更小的均一的半球结构单个分子聚集成均匀分布结构.

2) 不同 SO₄²⁻ 或 NO₃⁻ 含量 PDADMAX 比浓粘度测定结果表明,SO₄²⁻ 含量 20 % 的 PDADMAX 比浓粘度最高,此后随 SO₄²⁻ 含量的增加,PDADMAX 的比浓粘度快速下降;NO₃⁻ 在低含量的条件下 (< 20 %),PDADMAX 的比浓粘度呈现快速增加,当超过 20 % 后,PDADMAX 的比浓粘度的增速基本恒定.

3) 絮凝实验结果表明,在较低浊度条件下,PDADMAX 的絮凝机理更趋向于“电中和作用”,絮凝效果差.而在较高浊度条件下,高分子絮凝剂 PDADMAX 的优点能充分发挥,絮凝效果好.而且更重要的是,NO₃⁻ 改性的 PDADMAC 明显增强了 PDADMAC 的“电中和作用”,而使 PDADMAC 的絮凝效率大大提高,且以含量为 20 % 时为最好.而 SO₄²⁻ 改性的 PDADMAC,其“吸附架桥作用”被明显增加,结果使絮体粒径增大,同样也以含量为 20 % 时为最好.

参考文献(References):

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

Harris J J, Bruening M L. 2000. Electrochemical and in Situ Ellipsometric Investigation of the Permeability and Stability of Layered Polyelectrolyte Films[J]. Langmuir, 16:2006

Hinderberger D, Jeschke G, Spiess H W. 2002. Counterion Condensation and conformational transitions of polyelectrolytes characterized by EPR spectroscopy[J]. Macromolecules, 35:9698

Marcelo G, Tarazona M P, Saiz E. 2004. Conformational properties of poly (diallyldimethyl ammonium chloride) (PDDA) determined by combination of molecular dynamics, rotational isomeric states and Monte Carlo procedures[J]. Polymer, 45:1321

Matsumoto A. 2001. Polymerization of multiallyl monomers[J]. Prog Polym Sci, 26:189

Müller M, Nordmeier E. 2002. Polyelectrolyte complexes formed by poly (diallyldimethylammoniumchloride) and oligo (dextranulphate) [J]. European Polymer Journal, 38:445

Rivas B L, Pereira E D, Horta A. 2004. Macromolecular size of polyelectrolytes containing ammonium and sulfonic acid groups, as determined by light scattering[J]. European Polymer Journal, 40:203

Sotiropoulou M, Cincu C, Bokias G. 2004. Water-soluble polyelectrolyte complexes formed by poly(diallyldimethylammonium chloride) and poly (sodium acrylate-co-sodium 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulphonate)-graft-poly (N, N'-dimethylacrylamide) copolymers [J]. Polymer, 45:1563

Wandrey C, Hernández-barajas J, Hunkeler D. 1999. Diallyldimethylammonium chloride and its polymer[J]. Polym Sci, 145:125

Zhang S Z, Gong K C, Lu J W. 2002. Novel modification method for inorganic geopolymer by using water soluble organic polymers [J]. Materials Letters, 58:1292

Zhu M, Schnelder M. 2001. Papastavrou G, Controlling the adsorption of single poly(styrenesulfonate) sodium on NH₃⁺-modified gold surfaces on a molecular scale[J]. Langmuir, 17:6471