

· 试验研究 ·

疏水改性缔合聚合物对含油废水的处理研究与絮凝作用机理

陈琼¹, 任海静², 张珊珊¹, 李延涛³, 徐东耀¹, 栾兆坤²

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 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; 3. 中国重型机械研究院, 陕西 西安 710032)

摘要: 通过絮凝实验考察了自制疏水改性缔合聚合物 (Hydrophobically Modified Polymer, 简称 HPAM) 的除油效果, 对其絮凝机理进行了探讨, 测试了 pH 值及 NaCl 浓度对其絮凝效果的影响, 由此确定了最佳絮凝条件。研究结果表明, HPAM 对于模拟含油废水在 pH 值为 9 时, 加药量为 0.2 mg/L 的条件下絮凝效果最佳; HPAM 随着盐浓度的升高, 黏度增大且絮凝效果提高, 表明 HPAM 以疏水缔合作用为主, 具有较好的抗盐性。

关键词: 疏水改性缔合聚合物; 含油废水; 絮凝; 除油

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001 - 196X(2007)05 - 0018 - 04

Treatment of oil - in - water wastewater by hydrophobically modified polymers and the flocculation mechanism

CHEN Qiong¹, REN Hai-jing², ZHANG Shan-shan¹,
LI Yan-tao³, XU Dong-yao¹, LUAN Zhao-kun²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco - Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. China Heavy Machinery Research Institute, Xi'an 710032, China)

Abstract: Effect of oil removal of hydrophobically modified polymer (HPAM) under the conditions of different NaCl concentration and pH has been investigated, then, got the optimum condition in the experiment. And the mechanism of flocculation was discussed. For simulated oil - in - water wastewater, it was found that the optimal effect was obtained under the condition (pH: 9, dosage: 0.2 mg/L); Effect of flocculation was improved with raising concentration of NaCl. Flocculation occurred mainly through the effect of hydrophobic association.

Key words: hydrophobically modified polymer; oil - in - water wastewater; flocculation; oil removal

在机械加工的过程中, 会产生各种含油废液, 如轨钢处理水等废水中含有大量的油污; 轧机和各种机床加工工件过程中润滑油等跑漏导致的含油废液; 生产车间的地面油等等。随着机械

加工业的发展, 随废水排入水体中的油量不断上升, 目前全世界每年至少有 500 ~ 1000 万吨油类通过各种途径进入水体、海洋, 危害水产资源和人类健康^[1]。根据研究表明, 油在水面易形成薄膜, 隔绝空气与水体间的气体交换, 造成水中的溶解氧减少, 引起大面积水体的缺氧现象, 极大影响了水中生物的生存和繁殖^[2]。并且油块能粘住大量鱼卵和幼鱼, 使其窒息死亡, 油块的

收稿日期: 2007 - 09 - 01; 修订日期: 2007 - 09 - 06

作者简介: 陈琼 (1983 -), 女, 中国矿业大学 (北京) 化学与环境工程学院硕士研究生。



基本成分之一——多环芳香烃碳氢化合物能够在生物的组织器官中富积,使之致畸致癌,食用被污染的水产品同样也会对人类的健康造成威胁^[3]。因此,对含油废水的有效处理具有非常重要的意义^[4]。

目前,含油废水处理的难点在于乳化油和溶解油的处理。乳化油油珠粒径小于 $10\ \mu\text{m}$,一般为 $0.1\sim 2\ \mu\text{m}$,往往因水中含有的表面活性剂使油乳化,体系稳定;溶解油是一种以化学方式溶于水的油微粒,油珠粒径小于乳化油,有的可小到几 nm 。这两种油都难以通过机械方法或物理方法去除。另外,含乳化油废水中常常含有无机盐等其它杂质,增加了含油废水的处理难度。目前,絮凝是废水处理中应用较多的方法,絮凝剂多采用聚合氯化铝等无机絮凝剂,但这类药剂针对含油废水的处理效果并不高,主要是由于仅靠电中和作用难以捕集水中乳化的微小油滴,处理效果低。随着高分子有机絮凝剂逐渐发展,通过改进高分子结构,可以进一步提高对废水的絮凝效果。目前针对含油废水的处理,国内外有很多相关的高分子改性聚合物用于絮凝剂,如 Svetlana Bratskaya 和 Valentin Avramenko 等人合成的疏水改性壳聚糖衍生物^[5],范洪波研制的改性淀粉^[6],都取得了较好的处理效果。

本文对聚丙烯酰胺疏水改性,将非离子型聚丙烯酰胺(PAM)部分酰胺基上的H替换为烷基制得合成了具有疏水缔合作用的新型絮凝剂HPAM,疏水基团的引入增加了聚合物对油滴的吸附作用。采用这种疏水缔合作用对含油废水进行处理,取得较高的处理效果。文章同时研究了pH和盐浓度对该类聚合物处理效果的影响,并初步探讨其絮凝机理。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

紫外-可见分光光度计(DR/4000U型,美国HACH公司);pH计(710A型,美国ORION公司);混凝实验搅拌器(JTY-6型,北京岱远测控技术开发中心);Zeta电位测定仪(Zetasizer 2000,英国Malvern公司);高速均质搅拌机(T18 basic ULTRA-TURRAX,德国IKA公司)。

疏水改性聚丙烯酰胺(HPAM):将非离子型

聚丙烯酰胺(PAM)部分酰胺基上的H替换为烷基制得合成了具有疏水缔合作用的新型絮凝剂,由实验室自制。

本实验所用化学试剂硫酸、氢氧化钠、氯化钠、盐酸、石油醚($60\sim 90$)、无水硫酸钠、硝酸钠等均为纯试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 含油废水的配制

称取 $0.2000\ \text{g}$ 20号柴油于 $200\ \text{mL}$ 的烧杯中,加入定量自来水,于高速均质搅拌机以 $10\ 000\ \text{r/min}$ 转速下乳化 $5\ \text{min}$,待乳化结束,稀释至 $4\ 000\ \text{mL}$,以转速 $14\ 000\ \text{r/min}$ 继续乳化 $15\ \text{min}$,静置,调节pH值和盐浓度。此时所配含油废水表层无浮油,均匀乳化。

1.2.2 絮凝性能测试

在6个 $500\ \text{mL}$ 搅拌杯中加入模拟水样于同时进行絮凝实验,以一定递增量依次加入絮凝剂,在加入药剂的同时以 $250\ \text{r/min}$ 快搅 $2\ \text{min}$,使絮凝剂充分分散,随后降低转速在 $50\ \text{r/min}$ 下慢搅 $5\ \text{min}$,搅拌停止后静置沉降 $30\ \text{min}$,于溶液 $250\ \text{mL}$ 处取 $10\ \text{mL}$ 样品以待测定。其中,药剂投加量由具体的实验方案确定。

1.2.3 Zeta电位检测方法

取絮凝实验中快搅结束后的水样 $20\ \text{mL}$,利用Zeta电位仪测定其 ζ -电位。

1.2.4 粘度检测方法

用乌氏粘度计按照GB12005.1-92“聚丙烯酰胺特性粘度测定方法”的条件下测定试样溶液的特性粘度 η_{sp} 和临界缔合浓度CAC,测试温度为 30 ± 0.05 。

2 实验结果与讨论

2.1 pH值影响

将水样分为3批,各批水样的pH分别调至5,7,9。再将HPAM按下列不同质量浓度加入水样。絮凝后,水样(pH=9)在静置后有少量上浮絮体,处理效果明显优于前两批水样。实验结果如图1所示。

图1所示,在实验药剂投加量范围内,当水样pH为9时,除油率最高,均达20%以上,最佳絮凝投药量为 $0.2\ \text{mg/L}$ 左右。

pH值对絮凝效果影响由pH值与临界缔合

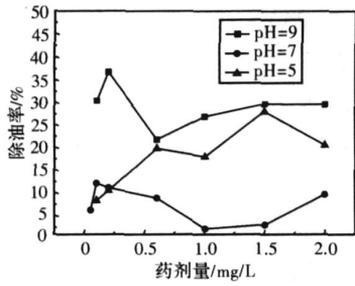


图 1 pH值对疏水改性缔合聚合物絮凝效果的影响

浓度的关系决定。当 HPAM 浓度 (C) 小于临界缔合浓度 (C_{CAC}) 时, 疏水基团以分子内疏水缔合为主, 不利于絮体的形成; 当 $C > C_{CAC}$ 时, HPAM 以分子间缔合为主, 易于桥联作用的发生^[7]。临界缔合浓度越低, 则发生桥联作用所需药剂量越低。Robert 研究发现, 在较高 pH 下, 聚合物在油-水乳液中优先进入到水相, 在聚合物从油滴表面解吸附的过程中, 油滴之间缺少空间位阻作用, 油滴之间发生凝聚^[8]。通过测定 pH 值与聚合物的临界缔合浓度关系 (如图 2) 也可得出相同结果, 随着 pH 值的增大, 聚合物的临界缔合浓度逐渐减小。pH 值越高, 聚合物实现分子间缔合所需要的浓度就越低, 易发生缔合作用, 形成空间网状结构, 从而提高絮凝效果。

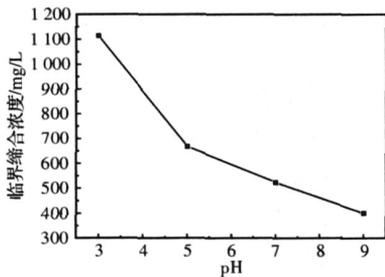


图 2 pH值与聚合物的临界缔合浓度关系图

2.2 离子强度的影响

实际含油废水往往存在一定程度的矿化度, 本实验在模拟废水中加入不同量的 NaCl, 并在处理效果最好的 pH 值下 (pH = 9) 测试不同离子强度对 HPAM 絮凝作用的影响。

实验结果如图 3 所示, 在盐浓度为 0.2 g/L 时, HPAM 的处理效果较低, 最高除油率仅为 6.3%。随着盐浓度逐渐增大, HPAM 的絮凝效果逐渐增强, 当 NaCl 浓度 > 1.2 g/L 时, 除油率均达 20% 以上。盐浓度对絮凝效果的影响可能

主要由于 HPAM 的黏度受溶液中离子强度的影响, 其影响规律的分析如图 4 所示。当 NaCl 浓度 < 1.5 g/L 时, HPAM 的增比黏度随盐浓度的升高而降低, 原因在于分子水化层被压缩, 分子链之间的排斥力减小, 分子发生卷缩, 从而聚合物的增比粘度降低, 不利于油滴与 HPAM 疏水端吸附及分子间桥联作用, 导致 HPAM 在一定浓度范围内絮凝效果下降。但随 NaCl 浓度进一步增加, HPAM 的黏度骤升, 这是因为盐降低了溶剂的质量, 可用于溶解聚合物的水分子减少, 这种因素有利于高分子之间相互作用, 也就是说, 此时溶液极性增强, 分子间缔合作用增强, 同时分子内缔合微区破坏后释放出的疏水基团形成新的分子间缔合微区数增多, 物理交联点增多, 易形成分子间动态的三维网络结构^[9], 促使溶液黏度升高, HPAM 处理效率也随之升高, 表现出良好的耐盐性能。

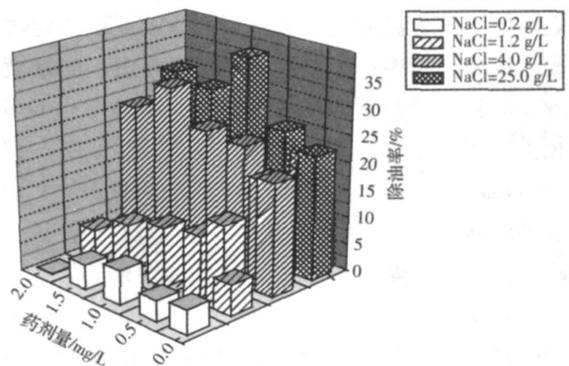


图 3 在碱性条件 (pH = 9) 下不同盐浓度时不同加药量的处理效果关系图

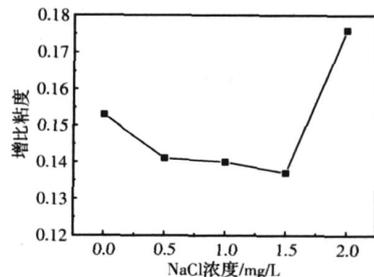


图 4 在 HPAM 质量份数为 1% 时盐浓度与增比黏度关系图

2.3 絮凝机理初探

絮凝理论认为, 向水中投加絮凝剂的一个主要作用在于胶体脱稳, 有机高分子絮凝剂造成脱稳的主要原因有: 静电作用、氢键作用、共价键

作用和疏水缔合作用。 ζ -电位是描述静电作用造成脱稳程度的传统指标。实验通过测定 pH 分别在 5, 7, 9 时 HPAM 投加量对 ζ -电位变化的

影响, 与 HPAM 投加量对除油率的影响对比 (如图 5 所示), 根据两者的差异分析了 HPAM 的絮凝机理。

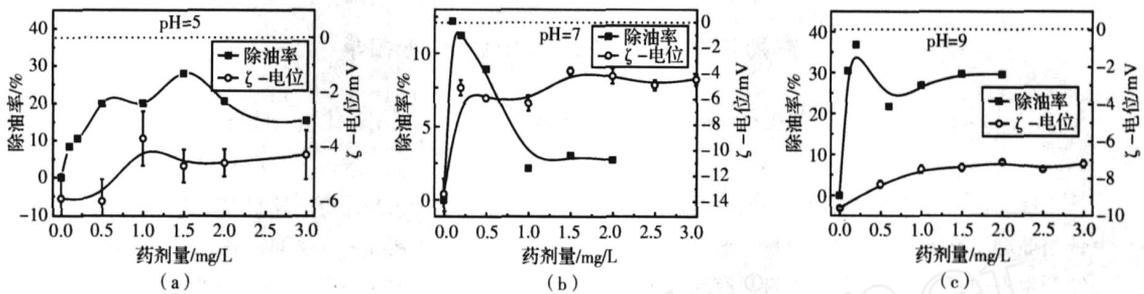


图 5 在不同 pH 值条件下 ζ -电位与加药量的关系

(a) pH=5 (b) pH=7 (c) pH=9

由图 5 可以看出, 在三种 pH 条件下, ζ -电位始终未达到 0 点, 且除油率的变化趋势与 ζ -电位的变化趋势不尽相同。如图 5a 中, 在投药量为 0.5 mg/L 和 1.5 mg/L 时出现两个除油率峰值, 在这两点处 ζ -电位均不在峰值上; 图 5b 中, 在投药量 >0.1 mg/L 时除油率明显下降, ζ -电位则从此处开始呈缓慢升高的趋势; 图 5c 中, 投药量在 0.2 mg/L 处达到峰值, ζ -电位在实验药剂投加量范围内逐步升高并趋于平缓。这说明, 压缩油滴双电层从而使之脱稳、絮凝并非 HPAM 的主要作用, 也就是说, “电中和”机理在 HPAM 絮凝过程中影响较小。另外, 从图 5 中可以看出, 在 pH=9 时获得了最佳絮凝效果, 而 ζ -电位却均低于其他两种情况。假使 HPAM 按传统的高分子聚合物的机理, 依靠其酰胺基的氢键作用与油滴相互作用, 则会因加入的 OH^- 增加了油滴表面负电荷, 加强了油滴间的排斥力, 不利于相互聚集。但实验得出与之相反的结果。故在 HPAM 与油滴之间存在其它的相互作用力, 以增强其网捕作用。由 2.1 和 2.1 分析可知, 这种相互作用力来自于改性后 HPAM 的疏水缔合作用, 图 2 和图 4 的粘度关系图凸显出疏水缔合作用在絮凝过程中的重要地位。

3 结论

(1) 疏水改性缔合聚合物对含油废水的处理中, pH=9 时具有较佳的絮凝效果, 最佳加药量为 0.2 mg/L, 除油率为 36.85%;

(2) HPAM 的粘度随盐浓度增大而升高, 除

油率也随之升高, 表现出良好的耐盐性能;

(3) 疏水改性缔合聚合物有强的疏水缔合作用, 在于它增强了絮凝剂对油滴的网捕架桥作用。

参考文献:

- [1] 孙凤艳. 辽河油田含油废水的处理 [D]. 沈阳: 东北大学, 2003.
- [2] 国家海洋局. 海洋环境保护与监测 [M]. 北京: 海洋出版社, 1998.
- [3] 曲维政, 邓声贵. 灾难性的海洋石油污染 [J]. 自然灾害学报, 2001, 10(1): 69 - 74.
- [4] 侯士兵, 玄雪梅, 贾金平等. 含油废水处理技术的研究与应用现状 [J]. 上海化工, 2003, (9): 11 - 14.
- [5] Svetlana Bratskaya, Valentin Avramenko, et al. Enhanced flocculation of oil-in-water emulsions by hydrophobically modified chitosan derivatives [J]. Colloids and Surfaces A, 275 (2006) 168 - 176.
- [6] 范洪波. 改性淀粉絮凝剂的研制及在含油废水中的应用 [J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15(4): 25 - 27.
- [7] 李林辉. 疏水缔合水溶性聚合物溶液微观结构与宏观流变性及表面活性剂的影响 [D]. 成都: 西南石油学院, 2003.
- [8] Robert Y. Lochhead, Christopher J. Rulison. An investigation of the mechanism by which hydrophobically modified hydrophilic polymers act as primary emulsifiers for oil-in-water emulsions 1. Poly (acrylic acids) and hydroxyethyl celluloses Colloids and Surfaces A, 88, 1994, 27 - 32.
- [9] Volpert E, Selb J, Candau F. Associating behaviour of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide [J]. Polymer, 1998, 39 (5): 1025 - 1033.