

# 两性聚丙烯酰胺乳液选矿剂的合成及絮凝作用

彭晓宏\* 蒋永华

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

**摘要** 采用反相乳液聚合法合成了特性粘数最高可达 26.7 dL/g 的两性聚丙烯酰胺乳液。扫描电子显微镜观测聚合后乳胶粒子尺寸为 0.6~8 μm; 红外光谱测定证实了共聚物中 AM、NaAA、DAC 链节的存在。研究了阳、阴离子单体原料配比、聚合物特性粘数及其用量等对铝土矿赤泥絮凝性能的影响。这种速溶的两性聚丙烯酰胺乳液对铝土矿赤泥的絮凝效果显著: 当 APPAME 质量分数为 0.005% 时, 沉降时间仅需 3 min, 沉淀区厚度 < 40%, 上层液透光率可达 65%; 其与泥浆粒子之间可通过电荷中和作用和吸附架桥作用的协同效应, 而提高絮凝效果。

**关键词** 两性聚丙烯酰胺, 乳液选矿剂, 铝土矿赤泥, 絮凝机理

中图分类号: O623.1; TQ314.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)09-0988-04

在 Bayer 法提炼铝矿石中, 常用聚丙烯酰胺类絮凝剂由热苛性钠水溶液中分离不溶性氧化铁(赤泥)<sup>[1,2]</sup>。采用常规的阴离子、阳离子和非离子型聚丙烯酰胺时, 均有用量大、絮团小、泥水分离效果差等问题<sup>[3]</sup>。李时毅<sup>[4]</sup>报道了水溶液聚合法制备的两性聚丙烯酰胺铝土矿赤泥絮凝剂, 具有较高的滤水量、较低的滤饼含水率, 脱出水的清澈度大大提高, 综合性能优于高分子量的阴离子、非离子型和改性阳离子型聚丙烯酰胺。在单体质量分数较高时(20%~45%), 采用水溶液聚合法制备高分子量两性聚丙烯酰胺(一般为绝热聚合)聚合热难以排除, 很难获得超高特性粘数和分子量分布适合需要、且溶解性好的产品<sup>[4,5]</sup>。利用油包水(即反相乳液聚合)方法可以克服丙烯酰胺等水溶性单体聚合反应过程中的放热, 提高其特性粘数从而使产物性能更好<sup>[6,7]</sup>。本文在前文<sup>[4,5]</sup>基础上采用反相浓乳液(固体物质量分数 > 32%)聚合法以及水溶性单体聚合的高效引发剂<sup>[8]</sup>合成了速溶的超高特性粘数两性聚丙烯酰胺乳液(APPAME), 其对铝土矿赤泥的絮凝效果显著提高。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

丙烯酰胺(AM, 工业聚合级), 使用前经丙酮重结晶; 丙烯酸(AA, 工业聚合级), 使用前经活性炭纯化; 丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(DAC, 工业聚合级)(日本); 偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA), 化学纯试剂; 氢氧化钠, 分析纯试剂; 复合乳化剂为 Span80 和 Tween80 (柴油沸程为 180~300 °C)。铝土矿赤泥(密度为 1.35, 郑州铝城化工厂)。LEO 1530VP 型扫描电子显微镜(德国), 将 APPAME 样品用柴油稀释 20 倍左右, 取 1 滴滴在洗净的盖玻片上, 自然晾干后观测粒子的大小及其分布。Nicolet MAGNA-R 760 型 FTIR 红外光谱仪(美国), 将经过量丙酮 2 次沉析的两性聚丙烯酰胺样品在室温下真空干燥 2 d 后, 与 KBr 一起研磨压片; 751G 型分光光度计(上海分析仪器厂)。

聚合后乳液采用丙酮沉析法<sup>[9]</sup>测定 APPAME; 用溴加成法<sup>[10]</sup>测定反应前后乳液中单体双键含量, 计算单体转化率。聚合后的乳液在搅拌下倒入过量的丙酮中沉淀, 样品在 45 °C 干燥至恒重, 用乌氏粘度计采用稀释法测定共聚物的特性粘数<sup>[11]</sup>。使用 1.0 mol/L 的标准 NaCl 溶液将聚合物样品配成质量分数为 0.02% 的溶液, 在 (30 ± 0.1) °C 下测定流出时间, 然后作图求出其特性粘数。

### 1.2 APPAME 的合成

将 AA 用 NaOH 溶液中和到 pH = 7.5 制得丙酸钠(NaAA)溶液, 加入 AM 和 DAC 配成水相; 然后

2005-09-15 收稿, 2006-03-13 修回

广东省重点科技计划(B40502)资助

通讯联系人: 彭晓宏, 男, 1963 年生, 博士, 副研究员; E-mail: pxhp@scut.edu.cn 研究方向: 功能高分子合成及应用

将水相加入到复合乳化剂 Span80/Tween80的柴油油相中,在高速搅拌机上乳化 20 min 升温至 40 °C,通 N<sub>2</sub> 气除氧 15 min 后加入 0.1 ~ 1.0 mmol/L AIBA 引发剂水溶液,慢搅拌保温聚合 8 h 后,冷却出料,即得室温下速溶的 APPAME。

### 1.3 铝土矿赤泥絮凝试验

在 (95 ± 1) °C 的恒温玻璃缸中进行,用增浓试验方法<sup>[11]</sup>测定 APPAME 溶液加入赤泥浆 3 min 后沉淀区厚度(沉淀区厚度所占百分比越小,出水量越大),并倾出上层液测定透光率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 APPAME 的合成与产物分析

表 1 为两性聚丙烯酰胺反相乳液聚合的结果。表中可见,在其它条件不变情况下,随原料中阳 阴离子单体配比  $n(\text{DAC})/n(\text{NaAA})$  的增大,单体转化率和聚合物特性粘数均有所降低。这是因为阳离子单体 DAC 的侧基较长、空间位阻较大,单体的活性相对较低所致。选择原料配比  $n(\text{DAC})/n(\text{NaAA}) : n(\text{AM}) = 8/70/22$  时,随 AIBA 引发剂浓度的增加,聚合物特性粘数逐渐降低,符合链式自由基聚合的反应规律。

表 1 DAC/NaAA/AM 三元共聚物系列的反应参数

Table 1 Reaction parameters for DAC/NaAA/AM terpolymers

$n(\text{DAC})/n(\text{NaAA})/n(\text{AM})$	$10^4 c(\text{AIBA})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Monomer conversion / %	Intrinsic viscosity / (dL · g <sup>-1</sup> )
0/70/30	1.82	95.4	25.8
2/70/28	1.82	95.2	25.5
4/70/26	1.82	94.9	26.7
8/70/22	1.82	93.6	24.2
8/70/22	3.64	93.9	22.1
8/70/22	5.46	95.0	18.4
8/70/22	7.28	96.1	15.6
8/70/22	9.10	97.3	10.3
16/70/14	1.82	92.8	23.4
25/70/5	1.82	90.5	21.9

当  $c(\text{AIBA}) = 3.64 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时,样品的扫描电子显微镜照片如图 1 所示。图中可见,聚合后乳液的粒子呈球状,粒径在 0.6 ~ 8 μm 之间。图中粒子相互聚集,原因是本浓乳液聚合体系,分散相体积约占 70%,胶粒液胞仅被体积较小的表面活性剂连续相液膜所隔离。尽管乳液用较大量柴油稀释,但仍难以使胶粒充分分散。

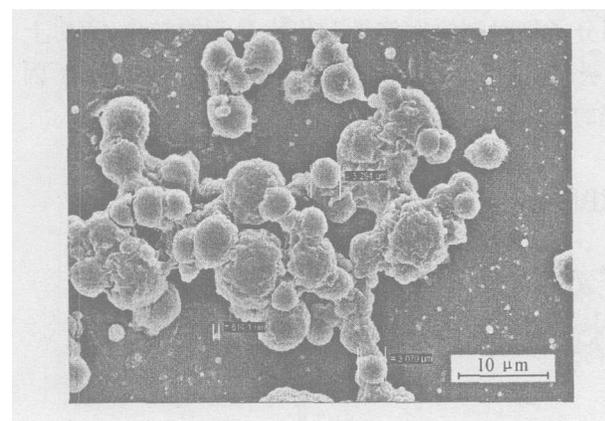


图 1 APPAME 样品的扫描电子显微镜照片

Fig 1 SEM photograph of sample APPAME

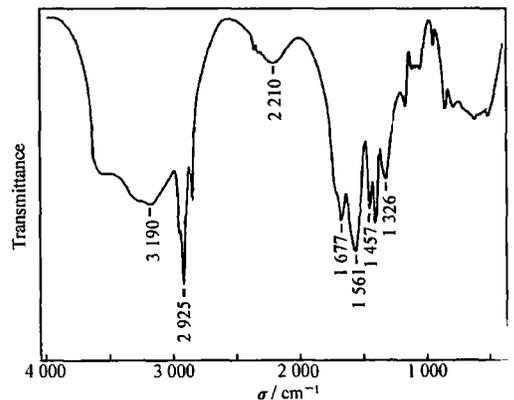


图 2 APPAME 样品的 FTIR 谱图

Fig 2 FTIR spectrum of sample APPAME

图 2 为该样品的 FTIR 谱图。根据标准谱图及文献<sup>[12-13]</sup>报道,图中 3190 cm<sup>-1</sup> 的宽峰和 1677 cm<sup>-1</sup> 的尖峰为一 CONH<sub>2</sub> 的特征吸收峰; 1326 和 1561 cm<sup>-1</sup> 的尖峰为一 CO<sub>2</sub>Na 特征吸收峰; 1457 cm<sup>-1</sup> 的尖峰为一 N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 结构中 -CH<sub>3</sub> 的不对称弯曲振动峰。结果表明,该 APPAME 样品中含有 AM、NaAA、DAC

等链节单元。

### 2.2 $n(\text{DAC})/h(\text{NaAA})$ 对铝土矿浆絮凝效果的影响

图 3 为 DAC 与 NaAA 不同摩尔比对铝土矿赤泥絮凝效果的影响。图中可见, 当 APPAME 质量分数为矿浆总量 0.005% 和 0.01% 时, 沉淀区厚度分别小于 40% 和 38%, 而上层液透光率分别可达 65% 和 76%。随 DAC 与 NaAA 摩尔比增大, 沉淀区厚度均先较快降低, 然后趋于平缓, 而上层液透光率变化趋势则相反, 且 APPAME 质量分数越大变化越明显。这一变化的转折点在  $n(\text{DAC})/h(\text{NaAA}) = 8.70$  附近, 归因于铝土矿浆不溶物主要为带正电荷的氧化铁泥浆粒, 同时, 矿浆中还含少量带负电荷的细小有机胶体颗粒。根据电荷中和作用原理, 采用含少量阳离子基团的高阴离子度聚丙烯酰胺两性聚合物絮凝剂和适宜的絮凝剂用量, 更利于矿浆体系悬浮物的沉降(主要为两性聚丙烯酰胺阴离子基团的作用)和上层液的澄清(为两性聚丙烯酰胺阴、阳离子基团的协同作用, 其中阴离子基团的作用占主导地位)。

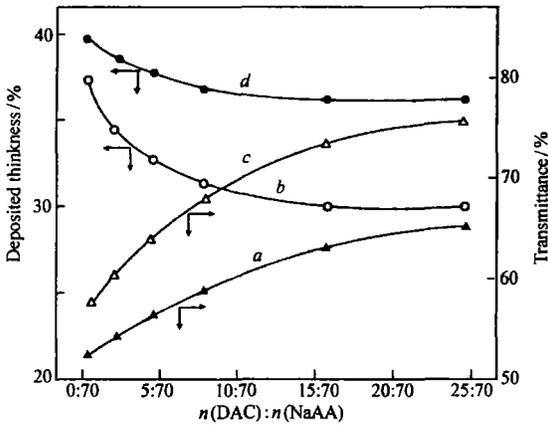


图 3  $n(\text{DAC})/h(\text{NaAA})$ 与铝土矿赤泥絮凝性能的关系

Fig 3 Effect of  $n(\text{DAC})/h(\text{NaAA})$  on the flocculation of bauxite red mud

$\omega(\text{APPAME})/\%$ : a. 0.005; b. 0.01; c. 0.04; d. 0.005

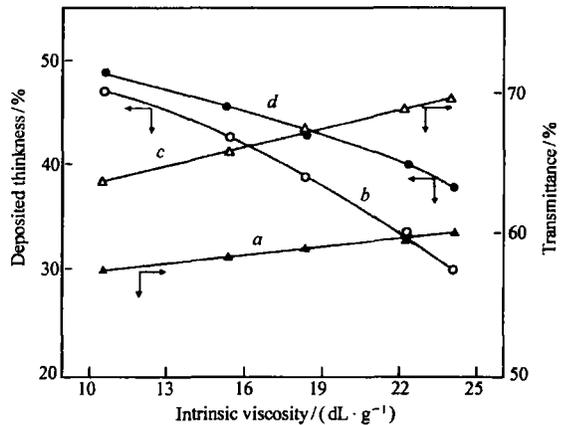


图 4 聚合物特性粘数与铝土矿赤泥絮凝性能的关系

Fig 4 Effect of polymer intrinsic viscosity on the flocculation of bauxite red mud

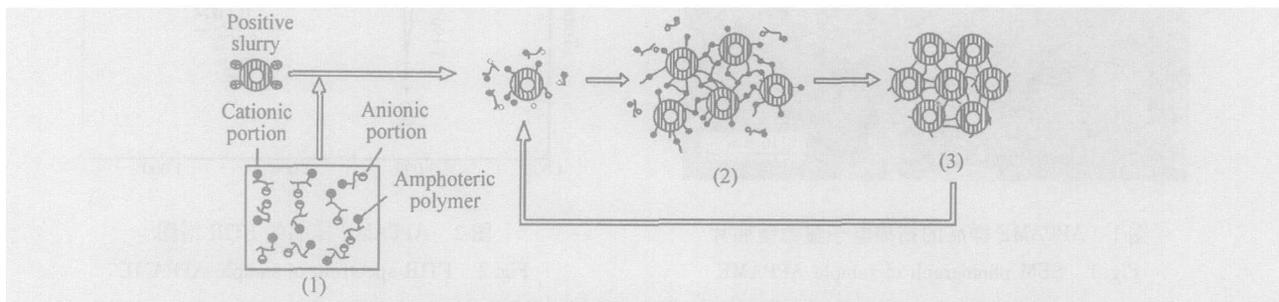
$\omega(\text{APPAME})/\%$ : a. 0.005; b. 0.01; c. 0.04; d. 0.005

### 2.3 APPAME 特性粘数对铝土矿浆絮凝效果的影响

图 4 表示了  $n(\text{DAC})/h(\text{NaAA})/h(\text{AM}) = 8.70/22$  APPAME 系列聚合物对铝土矿赤泥的絮凝效果。图中可见, 当 APPAME 质量分数为矿浆总量的 0.005% 和 0.01% 时, 沉淀区厚度分别小于 49% 和 48%, 而上层液透光率分别可达 60% 和 70%, 沉淀区厚度随聚合物特性粘数的降低而急剧增大, 但上层液透光率变化不大(2% ~ 6%), 说明同类 APPAME 絮凝剂分子量对泥饼密实性和出水量影响较大, 而对上层液的透光率影响较小。由于高分子物质对泥浆粒的吸附架桥作用随聚合物分子量的增大而增强。因此, APPAME 絮凝剂的分子量越大, 促进铝土矿浆赤泥的絮凝沉降越明显。

### 2.4 絮凝作用机理

APPAME 与铝土矿赤泥的絮凝作用机理如下示意图所示:



Scheme of flocculation mechanism of an amphoteric polyacrylamide with bauxite red mud

首先, 铝土矿浆中带正电荷的氧化铁泥浆粒与两性聚丙烯酰胺的阴离子基团, 通过电荷中和作用发生静电相吸。与此同时, 两性聚丙烯酰胺的阳离子基团与带负电荷的细小有机胶粒进行电荷中和。然

后,吸附在泥浆粒表面的两性聚丙烯酰胺功能基团与另一两性聚丙烯酰胺功能基团键联(主要为离子键作用),聚合物的有效分子量急剧增大,从而使泥浆粒子架桥絮凝。最后,当两性聚丙烯酰胺阴、阳离子基团进一步协同作用时,两性聚合物表观分子量增大,被高分子链缠绕的泥浆粒子通过架桥作用形成较大的絮凝体。在此变化过程中,聚合物的阴离子部分与同一分子内阳离子部分发生电荷中和作用,聚合物的分子尺寸缩小,进而使键联的泥浆粒子密实而沉降。

### 参 考 文 献

- 1 YAN Rui Xuan(严瑞瑄). *Water Soluble Polymer(水溶性高分子)* [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1998: 166-173
- 2 Chin Lester A D. *Light Metals* [J], 1991: 199-200: 155
- 3 Hu X M, Luo Q W, ang C R. *Separation Sci Tech* [J], 1996: 31(13): 1877
- 4 LI Shi Yi(李时毅). *Gansu Metallurgy(甘肃冶金)* [J], 2003: 25(4): 62
- 5 PENG Xiao Hong(彭晓宏), SHEN Jia Rui(沈家瑞). *Petrochem Tech(石油化工)* [J], 1998: 27(4): 267
- 6 ZHOU Qi Feng(周其凤), HU Han Jie(胡汉杰). *Polymer Chemistry(高分子化学)* [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2004: 416
- 7 ZHAO Jin(赵谨). *Industrial Water Treatment(工业水处理)* [J], 2004: 30(3): 10
- 8 ZHANG Wan Zhong(张万忠), QIAO Xue Liang(乔学亮), CHEN Jian Guo(陈建国), et al. *Chin J Appl Chem(应用化学)* [J], 2005: 22(7): 749
- 9 LI Gan Zuo(李干佐), WANG Hua Ping(王华平), SHI Yuan Chang(石元昌), et al. *Chin J Chem Phys(化学物理学报)* [J], 1996: 9(5): 453
- 10 PENG Xiao Hong(彭晓宏), PAN Si Wei(盘思伟), SHEN Jia Rui(沈家瑞). *Petrochem Tech(石油化工)* [J], 1999: 28(8): 543
- 11 HUANG Jia Dong(黄家董). *Industrial Water Treatment(工业水处理)* [J], 1985: 5(1): 134
- 12 Yao K J, Zhou W J. *J Appl Polym Sci* [J], 1994: 53: 1533
- 13 DING Xiao Bin(丁小斌), SUN Zong Hua(孙宗华), WAN Guo Xiang(万国祥), et al. *Acta Polym Sin(高分子学报)* [J], 1999: (6): 674

## Synthesis and Flocculation of Amphoteric Polyacrylamide Emulsion Used as Mineral Dressing Agent

PENG Xiao-Hong\*, JIANG Yong-Hua

(College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

**Abstract** Amphoteric polyacrylamide emulsion which has an intrinsic viscosity up to 26.7 dL/g was synthesized by inverse emulsion copolymerization with latex particle size of 0.6~8 μm based on SEM. By means of FTIR measurement it is demonstrated that the synthesized amphoteric polyacrylamide is composed of chain units of acrylamide (AM), sodium acrylate (NaAA), and acryloyloxyethyl trimethylammonium chloride (DAC). The effects of DAC/NaAA feeding ratio, polymer intrinsic viscosity and dosage on the flocculability of bauxite red mud were studied. The amphoteric polyacrylamide emulsion is quickly dissolved in water and the flocculating efficiency of it to the bauxite red mud is obvious. When the mass percent of the APPAME was 0.005%, the precipitating time was only 3 min with the deposited thickness less than 40%, and the transmittance of filtrate could reach 65%. Synergetic effect of electrostatic interaction and adsorption-bridging action between amphoteric polyacrylamide and slurry particles can further improve flocculating efficiency.

**Keywords** amphoteric polyacrylamide emulsion mineral dressing agent bauxite red mud flocculation mechanism