

# 有机阳离子高分子絮凝剂

郑怀礼\* 舒型武

(重庆大学化学化工学院 重庆 400044)

**摘 要** 近年来,有机阳离子高分子絮凝剂得到国内外学者的广泛重视。它的研究、开发、应用都取得了显著进展。本文对此进行评述和介绍,内容涉及阳离子型聚丙烯酰胺接枝共聚物、羟基醚化类、二烷基二烯丙基卤化铵类和环氧氯丙烷与胺反应物,特别是近年来淀粉等天然高分子改性阳离子型絮凝剂和人工合成的无毒有机阳离子高分子絮凝剂。

**关键词** 有机絮凝剂 阳离子型絮凝剂 高分子絮凝剂

## Study and Development on the Organic Cationic Flocculant

Zheng Huaili, Shu Xingwu

(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

**Abstract** At present, the organic cationic polymer flocculants have been received more and more concerns from scientists and technologists extensively, and the remark able progresses has been obtained. The commentary and introduction on researching development and application of the cationic organic flocculants at home and abroad have been introduced in this article, including the graft copolymerization of cationic polyacrylamide, hydroxyl etherification, variety of two alkenes two alkyl halogenated ammonium, the reaction product of epichydrin and amine, etc. Especially, the synthetic nonpoisonous cationic polymer flocculants and the modified cationic polymer flocculants from natural polymer such as starch in recent years are summarized and discussed.

**Key words** Organic flocculant, Cationic flocculant, High polymer flocculants

絮凝技术是目前国内外普遍用来提高水质处理的一种既经济又简便的水质处理方法,其处理效果的好坏很大程度上取决于絮凝剂的性能<sup>[1]</sup>,絮凝剂是絮凝法水处理技术的核心<sup>[2~5]</sup>。由于现代化工业和现代化生活使排水中的有机质含量大大提高,而有机质微粒表面通常带负电荷,因此,有机阳离子高分子絮凝剂作为龙头产品越来越引起科研工作者的广泛关注。有机阳离子高分子絮凝剂的絮凝性能不仅表现在可通过电荷中和而使悬浮胶体粒子絮凝,而且还在于可与带负电荷的溶解物进行反应,生成不溶性的盐<sup>[6]</sup>。它对有机物和无机物都有很好的净化作用,使用的 pH 范围宽,用量少,成本低,毒性小<sup>[7]</sup>。它可以与水中微粒起电荷中和及吸附架桥作用,从而使体系中的微粒脱稳、絮凝而有助于沉降和过滤脱水<sup>[8]</sup>。进入 70 年代以来,有机阳离子絮凝剂的研制开发呈现出明显的增长势头,日本、美国、英国、法国等国家目前在废水处理中都

---

郑怀礼 男, 44 岁, 教授, 博士, 主要从事絮凝剂的制备与应用的研究。  
重庆市应用基础研究基金项目(渝科委计[1999]43 号)  
2001-07-09 收稿, 2001-10-10 修回

大量使用了有机阳离子型絮凝剂。美、日等国有有机阳离子高分子絮凝剂已占合成絮凝剂总量的近 60%，而这几年仍以 10% 以上的速度增长<sup>[9]</sup>。近年来，我国对这类絮凝剂的研究开发也已取得了相当进展。文中拟就近年来国内外有机阳离子絮凝剂的研究、开发和应用，进行简要的介绍。

## 1 阳离子型聚丙烯酰胺类

近年来淀粉——聚丙烯酰胺接枝共聚物的研究日渐引起人们的重视，并取得了一定的进展<sup>[10,11]</sup>。这种接枝型聚丙烯酰胺由淀粉半刚性主链和柔性的聚丙烯酰胺支链以化学键键合，形成体积庞大、刚柔相济的网状分子。由于其结构特点，它与均聚丙烯酰胺相比，具有絮凝能力强、分子链稳定性增加、适应范围广以及阳离子化反应更容易进行等特点，因此，接枝型聚丙烯酰胺是一类有良好应用前景，价格性能比较高的新型絮凝剂。70 年代初期以来，有人把淀粉与聚丙烯酰胺的接枝共聚物阳离子化絮凝剂用于含高岭土的浑浊水、粉煤废水等的处理<sup>[12]</sup>；皂化聚丙烯酸酯的接枝淀粉以及丙烯酰胺、丙烯酸等单体与淀粉的接枝阳离子化共聚物等，也得到了较广泛的研究并用于多种废水、原水的净化<sup>[13,14]</sup>。

潘松汉等用木薯淀粉为原料，采用两步法合成了有机阳离子淀粉絮凝剂<sup>[15]</sup>。实验结果表明，这种接枝型淀粉聚丙烯酰胺对洗煤废水的絮凝沉降速度和上层清液的透光率都比均聚丙烯酰胺好。通过接枝共聚物中酰胺基团阳离子化可制得有机阳离子改性絮凝剂。赵彦生等用硝酸铈铵为引发剂，使玉米淀粉与丙烯酰胺接枝共聚，再加入甲酸和二甲胺进行阳离子化，制得 CSGM 阳离子絮凝剂。从不同絮凝剂种类对印染废水絮凝效果的比较实验中看出，使用 CSGM 处理印染废水比用非离子型聚丙烯酰胺具有更好的絮凝效果<sup>[16]</sup>。郭玲香等首先将二乙胺与环氧氯丙烷在一定条件下进行线性聚合，得到水溶性线形结构的季铵盐聚合物，然后与丙烯酰胺进行接枝共聚反应，得到新型高效的有机阳离子高分子絮凝剂 PQAAM，结果发现其对细粒煤泥既具有电性中和作用，又具有桥联作用，能明显改善煤泥水的絮凝效果，对选煤厂提高经济效益和环境效益具有重要的意义<sup>[17]</sup>。

尹华等以淀粉为基本原料，加入丙烯酰胺、三乙胺、甲醛和适量的盐酸进行接枝共聚反应，合成出一种有机阳离子高分子絮凝剂 FNQE，具有独特的分子结构和较高的分子量分布，对高岭土悬浊液有良好的絮凝除浊效果。对城市污水，在投药量为 10mg/L 时即能达到理想的净化效果，浊度、色度的去除率均在 90% 以上<sup>[18]</sup>。

## 2 羟基醚化类

多糖和纤维素类物质中羟基与胺类化合物起醚化等反应，也可制得有机阳离子高分子絮凝剂。目前，天然高分子改性絮凝剂产量约占高分子絮凝剂产量的 20%<sup>[19]</sup>。单宁是存在于植物中资源丰富，价廉易得的天然高分子化合物，它含有酚羟基、羟基等，表现出活泼的化学性质。国外 70 年代就开始研究应用它作为絮凝剂、脱色剂、吸附剂等<sup>[20,21]</sup>。Rachor 和 Dilling 分别于 70 年代中、后期以木质素为原料合成了季铵型阳离子表面活性剂。他们用碱处理木质素以增加其酚基，然后胺烷化增加链长，用双酯试剂进行交联反应，最后制得有机阳离子表面活性剂，用其处理染料废水获得了良好的絮凝效果<sup>[22]</sup>。80 年代中期，美国有人提出用单宁类化合物的阳离子化絮凝剂<sup>[23,24]</sup>。近年来，有人对甲壳素、壳聚糖进行改性，制备了许多用途不同的弱阳离子型壳聚糖衍生物，它们对水体中重金属或贵金属离子有很好的吸附性能，而且选择性有不同程

度的提高<sup>[25-27]</sup>。李琳等从栎树果实的壳中提取橡碗单宁,在中性或微碱性条件下对重金属去除率达到 80%~90%<sup>[28]</sup>。赵立志等用含单宁 45%的落叶松考胶与甲醛、二甲胺在弱酸性条件下进行曼尼希反应,使单宁胺甲基化,制成的阳离子絮凝剂与无机、聚丙烯酰胺配合使用,可提高处理效果,并大幅度减少无机混凝剂用量<sup>[29]</sup>。

曹炳明等将木薯粉与催化剂、烯类单体反应,再加醛类和醇类反应,制得了一种 CS-1 型阳离子絮凝剂。这是一种网状长链的高分子物质,其分子链中所带的官能团多,吸附活性点多,用于污水处理厂二级污水处理,可缩短泥水分分离的絮凝沉降过程;同时,这种絮凝剂对城市污水处理中的污泥脱水具有良好的促进作用,可减轻干化或脱水装置的负荷,为污泥进一步利用创造了有利条件<sup>[30]</sup>。吴冰艳等以从造纸黑液中提取的木质素为原料,使用强碱催化体系,与季胺盐单体进行阳离子化反应,合成了木质素季胺盐絮凝剂,对丁酸染料废水色度去除率达 90%<sup>[31]</sup>。高取代度(D.S.0.2~0.6)的阳离子淀粉是粘土、煤灰、滑石粉、二氧化硅等阴电荷胶体优良的絮凝剂<sup>[32]</sup>。

### 3 二烷基二烯丙基卤化铵类

烷基二烯丙基氯化铵的均聚物和共聚物是具有特殊性能的水溶性高分子材料,它作为一种优良的有机阳离子高分子絮凝剂,在国外早已工业化(商品牌号 CaT-floc)。由于它的大分子链上所带的正电荷密度高、水溶性好、分子量适中、具有絮凝和消毒的双重性能<sup>[33]</sup>,在国外已作为无毒的阳离子絮凝剂在自来水厂得到实际应用<sup>[6,34]</sup>。与无机絮凝剂硫酸铝相比,使用季铵盐有机阳离子高分子絮凝剂,产生的淤泥量少、沉降速度快、水质好、成本低、占地面积小。二甲基二烯丙基氯化铵均聚物还可用于造纸工业和作为纸上导电涂料,它与丙烯酰胺等单体的共聚物是污泥脱水的优良絮凝剂<sup>[35]</sup>、含水矿物的助剂、石油炼制废水的絮凝剂等<sup>[32,37]</sup>。近年来国外有人将烷基二烯丙基卤化铵有机阳离子高分子絮凝剂用于印刷油墨和造纸废水的处理,并得到了较为满意的结果<sup>[38,39]</sup>。

陆兴章等研制出二烯丙基二甲基氯化铵均聚物和一系列不同分子量、不同阳离子度的共聚物,命名为“HC 阳离子高分子絮凝剂”。实验结果表明它对硅藻土或高岭土均有优良的絮凝效果,其最佳用量低于对比的国内外样品,而上清液的透明度则高于它们。该絮凝剂对煤气厂冷循环含酚废水有理想的处理效果,经 Ames 试验和急性毒试验表明,HC 型有机阳离子絮凝剂无毒性<sup>[40]</sup>。高华星等把聚二甲二烯丙基氯化铵系有机阳离子高分子絮凝剂用于印刷油墨废水的处理,证明处理后的废水油污去除率高、沉渣少,废水的回用效果好<sup>[41]</sup>。肖遥等用二烷基二烯丙基卤化铵与丙烯酰胺单体共聚,合成有机阳离子高分子絮凝剂 DX。现场试验表明 DX 对炼油污水、钻井污水表现出良好的絮凝效果<sup>[42]</sup>。

### 4 环氧氯丙烷与胺反应物

这类有机阳离子高分子絮凝剂与其它有机阳离子高分子絮凝剂相比,最大的特点是它们能使用在含氯分散相的水分散体中而不与氯化物起作用,从而在含氯分散相的水分散体中使用不会降低其絮凝效果。而其它有机阳离子絮凝剂却做不到这一点。这类有机阳离子高分子絮凝剂根据所使用胺的性质不同,可以得到不同品种、不同性能的有机阳离子絮凝剂。氨或链端为伯胺基的多胺与环氧氯丙烷的缩合物能与环氧氯丙烷进一步反应而导致支链和交联,产物用作絮凝剂效率不高,也不能用于含氯分散相的水分散体中,这是一种较早出现的有机阳离子絮凝

剂。后来,在仲胺与环氧氯丙烷的聚合物中加入第三组分双氰胺,使聚合物的性能得到改进,且可使用较少量的聚合物而处理废水效果较好<sup>[43]</sup>。早在 70 年代,日本有人用环氧氯丙烷与胺反应合成阳离子有机絮凝剂,可以絮凝和回收矿山工业废水中的有用矿物;絮凝和回收纸浆废水中的细小纤维,同时使废水脱色和净化,还可以用来处理印染废水和江河水中的悬浮物等<sup>[44]</sup>。

茹国军用工业盐酸、三甲胺、环氧氯丙烷等合成 R 型阳离子,以  $\text{CN}^-$  作复合催化剂,氯化铵作保护剂与玉米淀粉反应制得 CRS 高级阳离子淀粉。这种产品成本低,絮凝性能好,可用于污水处理<sup>[45]</sup>。黎钢等用三甲胺、环氧氯丙烷等为原料制得高密度电荷阳离子絮凝剂,该絮凝剂对油污泥粘土颗粒表面负电荷具有很好的中和作用,可使表面 zeta 电位中和到 0mV,油污泥经过这种高密度电荷有机阳离子絮凝剂混凝处理后,可以达到油、水和泥渣三相分层,油品回收率为 82%<sup>[46]</sup>。

## 5 其它

杨通等在接枝共聚物中,加入定量的甲醛和二甲胺,控制一定的反应温度和反应时间,得到阳离子化絮凝剂。将这种有机阳离子絮凝剂用于处理轻工废水,在投药量为  $20 \times 10^{-6} \text{mol/L}$  时,处理效果较好,投药量少,产污泥量少,处理效率高,处理后轻工废水水质得到大大改善<sup>[47]</sup>。朱红等根据絮凝与凝聚作用强化原理,使用不同药剂、添加剂及不同配比,与自己合成的聚多胺进行聚合,制得有机物复合阳离子絮凝剂 PN-5。该药剂对处理煤泥水的工业性试验获得了很好的效果,促进了煤泥厂内废水回收<sup>[48]</sup>。董银卯等用甲醛、浓硫酸和双氰胺等添加剂为原料,合成了一种新型有机阳离子高分子絮凝剂,实验表明该有机阳离子高分子絮凝剂对染织废水、染料废水、屠宰废水均具有优良的脱色絮凝性能<sup>[49]</sup>。

## 6 展望

当前我国水处理剂的生产正面临着挑战,一是来自国外絮凝剂的竞争越来越激烈,二是人们对环境质量的客观要求越来越高,新型絮凝剂的开发已显得越来越重要。大多数废水的胶体带负电性,对这类废水的胶体悬浮物采用有机阳离子絮凝剂一般能直接起到固液分离的效果,国外有机阳离子絮凝剂研究在近年来发展很快,且正朝着开拓它在水处理领域应用范围的方向发展。我国在此方面的研究虽然近年来也取得了一定的进展。但还远远不能满足实际需要,除了聚丙烯酰胺的曼尼希反应产生的有机阳离子絮凝剂外,能真正工业化并具有工业潜力的水溶性有机阳离子高分子絮凝剂几乎没有。而曼尼希反应所产生的有机阳离子絮凝剂由于单体的毒性问题,不能用于上水的处理,它的发展受到限制。烷基二烯丙基卤化铵类由于高效无毒、正电荷密度高、造价低廉,正呈现出广阔的应用前景。今后应优化烷基二烯丙基卤化铵类的合成工艺,寻找产品的最佳适用条件以及与其它化学药剂配伍方面的研究,从而使开发的新产品效果更好,成本更低,应用面更广。

天然高分子改性阳离子型絮凝剂,实验证明其不仅有絮凝功能,而且还具有其它水质处理性能,能满足复杂水质情况下多种水质要求的需要。天然高分子资源在我国极为丰富。今后,我们应充分利用这些天然高分子资源,从开发天然改性阳离子絮凝剂方面找到一条创新的道路,开发出更多高效、无毒、价廉的天然高分子改性阳离子絮凝剂,并加强阳离子高分子的结构与应用性能关系的研究,如阳离子度、分子量等对应用性能的影响规律,稳定产品质量,促进产品的工业化。

## 参考文献

- [1] 马晓欧 等. 现代化工, 2000,20(11):42~44.
- [2] 袁宗宣, 郑怀礼 等. 重庆大学学报, 2001,24(2):143~147.
- [3] 郑怀礼 等. 环境污染治理技术与设备环境, 2001,1(5):21~28.
- [4] 郑怀礼 等. 重庆环境科学, 2000,22(5):51~54.
- [5] 郑怀礼 等. 光谱学与光谱分析, 2000,120(4):581~584.
- [6] 陈振兴 译. 高分子水处理剂. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [7] 日本特许公报, 昭 51—18914.
- [8] USP:6,013,708,2000.
- [9] 肖锦 等. 现代化工, 1997, 17(2):52~55.
- [10] 王艳菊 等. 现代化工, 2001,21(1):62~64.
- [11] USP:5,990,216,1999.
- [12] USP:3,561,9331971; USP:3,377,302(1968).
- [13] G F Fant et al., J Appl Polym Sci, Vol. 14,2601~09(1970).
- [14] G F Fant et al., J Appl Polym Sci, Vol. 15,2651~09(1971).
- [15] 潘松汉 等. 精细化工, 1991,8(3):12~15.
- [16] 赵彦生 等. 水处理技术, 1994,20(6):370~374.
- [17] 郭玲香 等. 上海环境科学, 1999,18(3):127~132.
- [18] 尹华 等. 环境科学与技术, 2000,(1):13~15.
- [19] 严瑞瑄 等. 现代化工, 1999,19(2):3~7.
- [20] Tomita S, 用水と废水, 1986,28(10):1024.
- [21] Randall J M et al. J. Appl. Polym. Sci., 1978,22(2):3797.
- [22] USP:3912706.
- [23] USP:4558080, 1985.
- [24] USP:4734216, 1988.
- [25] 扬安乐 等. 现代化工, 1999,19(4):50~52.
- [26] Qu R J, Liu Q G. Environmenal Chemistry, 1996,15(1):41.
- [27] Chai P H, Zhang W Q, Jin X R. Chemistry, 1999,(7):8.
- [28] 李琳. 环境工程, 1997,15(5):14.
- [29] 赵立志. 重庆环境科学, 1993,15(6):33.
- [30] 曹炳明. 工业水处理, 1987,7(6):27~29.
- [31] 吴冰艳. 化工环保, 1997,17(5):268.
- [32] 刘晓辉. 辽宁化工, 1989,(5):3~8.
- [33] Rapnaet M. otten brlre et al. Ind. Eng. Chem. Prod. Res., 1990,19:531.
- [34] Jams C R et al. Journal AWWA, 1982,74 Morch.148.
- [35] Schller, A. m, USP:3514398,1970; USP:3171305,1965.
- [36] Luthy R G et al. Environ Sci, 1971,11:1211.
- [37] Sylvester N D et al. Ind. Eng. Chemprod. Res. Dev., 1979,18:57.
- [38] EP:172,684,1986.
- [39] USP:019,904,2000-02-01.
- [40] 陆兴章 等. 环境污染与防治, 1994,16(6):610.
- [41] 高华星 等. 环境污染与防治, 1995,17(3):9~12.
- [42] 肖遥 等. 工业水处理, 1994,14(3):17~19.
- [43] 严瑞瑄 等. 北京:化学工业出版社,2000.
- [44] 日本特许公报, 昭 46—55642.
- [45] CN:1043135A.
- [46] 黎钢 等. 中国环境科学, 1999,9(2):145~148.
- [47] 杨通在 等. 工业水处理, 1998,18(3):27~29.
- [48] 朱红 等. 工业水处理, 1996,16(1):24~27.
- [49] 董银卯 等. 工业水处理, 1996,16(2):20~22.