



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114213582 A

(43) 申请公布日 2022.03.22

(21) 申请号 202210154318.X

(22) 申请日 2022.02.21

(71) 申请人 河南博源新材料有限公司

地址 453700 河南省新乡市新乡县大召营
镇政府南1千米

(72) 发明人 肖博文 王引成 肖银宝 牛爱连
毛彦科

(74) 专利代理机构 新乡市挺立众创知识产权代
理事务所(普通合伙) 41192

代理人 赵振

(51) Int. Cl.

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 222/14 (2006.01)

C02F 1/56 (2006.01)

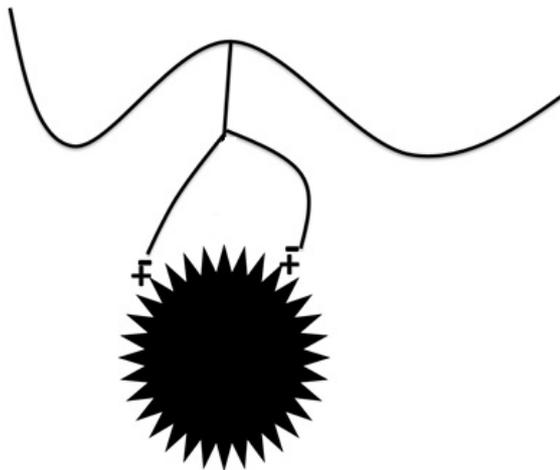
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺及其用途

(57) 摘要

本发明提供了一种多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺,按重量份计,其共聚单体包括30~40份丙烯酸胺、15~20份阴离子单体以及2~5份羧酸型多位点共聚单体,所述羧酸型多位点共聚单体选自烯丙基丙二酸、乙烯基对苯二甲酸、乙烯基间苯二甲酸中的一种或多种。本发明还提供了所述多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺的用途。本发明提供的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺在阴离子型聚丙烯酰胺的线性链上引入了一种特殊的、类似爪型的多位点支化阴离子侧基,可以有效强化絮凝过程中聚丙烯酰胺与带有正电荷的悬浮粒子之间的相互作用,形成高密度的结合点,进而强化其絮凝效果,提高絮凝效率,特别适宜作为废水处理剂用于工业废水处理领域。



1. 一种多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺,其特征在于,按重量份计,形成所述多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺的共聚单体包括30~40份丙烯酰胺、15~20份阴离子单体以及2~5份羧酸型多位点共聚单体,其中,所述羧酸型多位点共聚单体选自烯丙基丙二酸、乙烯基对苯二甲酸、乙烯基间苯二甲酸中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺,其特征在于,所述多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺的粘均分子量为1000~2000万。

3. 根据权利要求1所述的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺,其特征在于,所述阴离子单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、对乙烯基苯磺酸、马来酸、烯丙基苯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸及它们各自的碱金属盐和铵盐中的一种或多种。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺,其特征在于,所述多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺的制备过程包括以下步骤:

S1:将所述丙烯酰胺、阴离子单体以及羧酸型多位点共聚单体加入至水中配制成聚合液,并调节pH值为7~9之间;

S2:在惰性气体保护下,按重量份计,将0.00003~0.00005份氧化剂以及0.00003~0.00005份还原剂加入至所述聚合液中进行聚合反应;以及

S3:所述聚合反应结束后,取出所得胶体,造粒并烘干粉碎。

5. 根据权利要求4所述的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺,其特征在于,按重量份计,所述步骤S1制成的聚合液中还包括0.001~0.003份二乙烯三胺五乙酸五钠。

6. 根据权利要求4所述的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺,其特征在于,所述氧化剂选自过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠中的一种或多种。

7. 根据权利要求4所述的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺,其特征在于,所述还原剂选自亚硫酸氢钠、氯化亚铁、甲醛合次硫酸氢钠中的一种或多种。

8. 权利要求1-7任一项所述的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺作为工业废水处理剂的用途。

9. 根据权利要求8所述的用途,其特征在于,所述工业废水为洗煤废水。

一种多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理剂领域,具体涉及一种多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺及其用途。

背景技术

[0002] 聚丙烯酰胺是水溶性高分子中用量最大的一类,广泛应用于水处理、增稠、采油、造纸、选矿等多个方面,其主要包括三类产品,即阳离子型聚丙烯酰胺、阴离子型聚丙烯酰胺和非离子型聚丙烯酰胺,针对不同的工况分别使用。其中,阴离子型聚丙烯酰胺是用量最大的一类,其超高的分子量、较好的溶解性、强的吸附架桥行为使其在处理含有表面带正电荷的粒子的工业废水中(如钢铁厂废水、电镀厂废水、冶金废水、洗煤废水等)具有优异的表现。

[0003] 目前常见的阴离子型聚丙烯酰胺以丙烯酸与丙烯酰胺共聚以及2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸与丙烯酰胺共聚两类为主,其他可选的共聚单体还包括马来酸等,也见报道,但使用较少。主流的阴离子型聚丙烯酰胺以直链线性为主,在作为废水处理剂沉降含有表面带正电荷的悬浮粒子的废水时,由于聚合物吸附后会形成松散的吸附层,因此抑制了进一步的粒子团聚聚集,造成了处理效率低下。

[0004] 因此,在阴离子型聚丙烯酰胺类产品领域中,急需寻找一种改性方法以有效提高其废水处理效率。

发明内容

[0005] 为了解决普通阴离子型聚丙烯酰胺在废水处理效率方面的不足,本发明的目的是提供一种多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺,通过在阴离子型聚丙烯酰胺的线性链上引入特殊结构的多位点支化阴离子侧基,由此形成了一种絮凝能力更强的、新型的阴离子型聚丙烯酰胺,可用作高效、理想的废水处理剂。

[0006] 本发明提供的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺中,按重量份计,形成所述多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺的共聚单体包括30~40份丙烯酰胺、15~20份阴离子单体以及2~5份羧酸型多位点共聚单体,其中,所述羧酸型多位点共聚单体选自烯丙基丙二酸、乙烯基对苯二甲酸、乙烯基间苯二甲酸中的一种或多种。

[0007] 如图1所示,传统的阴离子型聚丙烯酰胺多为直链线性结构,在作为废水处理剂沉降含有表面带正电荷的悬浮粒子的废水时,悬浮粒子吸附在聚合物链上容易形成松散的吸附层,因此抑制了进一步的粒子团聚聚集,造成处理效率低下。本发明提供的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺克服了传统阴离子型聚丙烯酰胺以线性链为主的结构,通过特殊结构的羧酸型多位点共聚单体的引入,可以在聚丙烯酰胺主链上形成一种类似爪型的多位点阴离子侧基结构,如图2所示,多位点阴离子侧基在遇到带有正电荷的悬浮粒子时,可以与悬浮粒子的粗糙表面高效配合,形成高密度的结合点,进而与聚丙烯酰胺的架桥机理形成协同增效作用,由此能够大幅提升絮凝效率、强化废水处理效果。

[0008] 本发明提供的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺中,所述羧酸型多位点共聚单体的用量可以根据实际所需的废水处理能力进行调整。在一些优选的实施方式中,所述羧酸型多位点共聚单体的用量为所述阴离子型聚丙烯酰胺的共聚单体总量的3~8 wt%,例如可以为3~4 wt%、3~5 wt%、3~6 wt%、3~7 wt%、7~8 wt%等。

[0009] 本发明提供的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺中,所述羧酸型多位点共聚单体可以为市售产品,也可以参照文献制备。

[0010] 本发明提供的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺中,所述多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺的粘均分子量为1000~2000万。在一些优选的实施方式中,所述多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺的粘均分子量为1100~1500万。

[0011] 本发明提供的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺中,所述阴离子单体可以为制备阴离子型聚丙烯酰胺产品时所使用的常见任意种类。在一些优选的实施方式中,所述阴离子单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、对乙烯基苯磺酸、马来酸、烯丙基苯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸及它们各自的碱金属盐和铵盐中的一种或多种。

[0012] 在一些优选的实施方式中,所述多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺的制备过程包括以下步骤:

S1:将所述丙烯酰胺、阴离子单体以及羧酸型多位点共聚单体加入至水中(例如60~80份去离子水,优选60~70份去离子水)配制成聚合液,并调节pH值为7~9之间(例如使用NaOH进行调节);

S2:在惰性气体保护下,按重量份计,将0.00003~0.00005份氧化剂以及0.00003~0.00005份还原剂加入至所述聚合液中进行聚合反应;以及

S3:所述聚合反应结束后,取出所得胶体,造粒并烘干粉碎。

[0013] 在一些优选的实施方式中,按重量份计,所述步骤S1制成的聚合液中还包括0.001~0.003份二乙烯三胺五乙酸五钠。

[0014] 本发明提供的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺中,所述氧化剂、还原剂可以为制备阴离子型聚丙烯酰胺产品时所使用的常见任意种类。

[0015] 在一些优选的实施方式中,所述氧化剂选自过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠中的一种或多种。

[0016] 在一些优选的实施方式中,所述还原剂选自亚硫酸氢钠、氯化亚铁、甲醛合次硫酸氢钠中的一种或多种。

[0017] 本发明还提供了上述技术方案任一项所述的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺作为工业废水处理剂的用途。

[0018] 在一些优选的实施方式中,所述用途为作为洗煤废水处理剂的用途。例如,本发明提供的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺处理COD含量为15000 mol/mL的洗煤废水时,可将COD去除率提高到98%以上,5分钟沉降率提高到88%以上。

[0019] 本发明提供的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺在阴离子型聚丙烯酰胺的线性链上引入了一种特殊的类似爪型的多位点支化阴离子侧基,可以有效强化絮凝过程中聚丙烯酰胺与带有正电荷的悬浮粒子之间的相互作用,形成高密度的结合点,进而强化其絮凝效果,提高絮凝效率。相比于常规的阴离子型聚丙烯酰胺,本发明提供的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺在处理工业废水(如洗煤废水)时能够明显提高COD去除率和固形物沉降率。

[0020] 本发明提供的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺絮凝性能优异,特别适宜作为废水处理剂用于工业废水处理领域,而且制备方法简便,无需高昂成本,因而具有广阔的应用前景。

附图说明

[0021] 图1为普通的阴离子型聚丙烯酰胺与带正电荷的悬浮粒子的作用示意图;
图2为本发明的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺与带正电荷的悬浮粒子的作用示意图;
图3为本发明实施例1制得的改性阴离子型聚丙烯酰胺的红外光谱图。

具体实施方式

[0022] 以下结合具体实施例对本发明的技术方案做进一步详细说明。

[0023] 本发明的实施例和对比例中所使用的原料或试剂如无特别说明均为市售产品。

[0024] 如无特别说明,本发明的实施例和对比例中所使用的百分数均为质量百分数。

[0025] 实施例1 改性阴离子型聚丙烯酰胺的制备

按重量份计,将30份丙烯酰胺、20份丙烯酸、0.0025份二乙烯三胺五乙酸五钠、2份烯丙基丙二酸(CAS号:2583-25-7)溶解于60份去离子水中,搅拌均匀得到聚合液,将聚合液加入反应釜中,通过氢氧化钠调节pH值在7-9之间。通氮气除氧1小时。通过水浴控制聚合液温度在2-5℃,将0.000045份过硫酸铵、0.000045份甲醛合次硫酸氢钠分别溶解于0.2份去离子水中,加入反应釜中,持续通入氮气直至反应开始,密闭反应至反应体系开始升温,表示反应结束,然后保温1小时,出料,造粒,85-90℃烘干粉碎备用。

[0026] 实施例1制得的聚丙烯酰胺样品的红外谱图如图3所示。

[0027] 实施例2 改性阴离子型聚丙烯酰胺的制备

按重量份计,将40份丙烯酰胺、20份2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、0.003份二乙烯三胺五乙酸五钠、5份乙烯基对苯二甲酸(CAS号:216431-29-7)溶解于65份去离子水中,搅拌均匀得到聚合液,将聚合液加入反应釜中,通过氢氧化钠调节pH值在7-9之间。通氮气除氧1小时。通过水浴控制聚合液温度在2-5℃,将0.00004份过氧化氢、0.000035份硫代硫酸钠分别溶解于0.15份去离子水中,加入反应釜中,持续通入氮气直至反应开始,密闭反应至反应体系开始升温,表示反应结束,然后保温1小时,出料,造粒,85-90℃烘干粉碎备用。

[0028] 实施例3 改性阴离子型聚丙烯酰胺的制备

按重量份计,将35份丙烯酰胺、15份对乙烯基苯磺酸、0.0015份二乙烯三胺五乙酸五钠、3.5份乙烯基间苯二甲酸(CAS号:1041374-16-6)溶解于70份去离子水中,搅拌均匀得到聚合液,将聚合液加入反应釜中,通过氢氧化钠调节pH值在7-9之间。通氮气除氧1小时。通过水浴控制聚合液温度在2-5℃,将0.00003份过硫酸钠、0.000035份氯化亚铁分别溶解于0.25份去离子水中,加入反应釜中,持续通入氮气直至反应开始,密闭反应至反应体系开始升温,表示反应结束,然后保温1小时,出料,造粒,85-90℃烘干粉碎备用。

[0029] 对比例1 普通阴离子型聚丙烯酰胺的制备

按重量份计,将30份丙烯酰胺、20份丙烯酸、0.0025份二乙烯三胺五乙酸五钠溶解于60份去离子水中,搅拌均匀得到聚合液,将聚合液加入反应釜中,通过氢氧化钠调节pH值

在7-9之间。通氮气除氧1小时。通过水浴控制聚合液温度在2-5℃，将0.000045份过硫酸铵、0.000045份甲醛合次硫酸氢钠分别溶解于0.2份去离子水中，加入反应釜中，持续通入氮气直至反应开始，密闭反应至反应体系开始升温，表示反应结束，然后保温1小时，出料，造粒，85-90℃烘干粉碎备用。

[0030] 对比例2 普通阴离子型聚丙烯酰胺的制备

按重量份计，将40份丙烯酰胺、20份2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、0.003份二乙烯三胺五乙酸五钠溶解于65份去离子水中，搅拌均匀得到聚合液，将聚合液加入反应釜中，通过氢氧化钠调节pH值在7-9之间。通氮气除氧1小时。通过水浴控制聚合液温度在2-5℃，将0.00004份过氧化氢、0.000035份硫代硫酸钠分别溶解于0.15份去离子水中，加入反应釜中，持续通入氮气直至反应开始，密闭反应至反应体系开始升温，表示反应结束，然后保温1小时，出料，造粒，85-90℃烘干粉碎备用。

[0031] 将上述实施例1-3及对比例1-2所得的聚丙烯酰胺样品在清水中配置成0.5%浓度的聚合物溶液，通过如下方式评价产品性能，评价结果如表1所示。

[0032] 取COD为15000 mol/mL的洗煤废水1 L，搅拌下加入上述聚合物溶液1 g，搅拌5分钟后，静止沉降5分钟。取上清液测试COD并计算COD去除率。倒出上清液离心，干燥离心出的产物，称量得到上清液中的固形物含量，将沉降的固形物干燥称量，计算沉降率。

[0033] 表1 实施例及对比例样品的测试结果

编号	COD去除率%	沉降率%(5min)	粘均分子量(万)	固含量(%)
实施例1	99.2	88.7	1250	88.9
实施例2	99.0	89.2	1190	89.1
实施例3	98.4	91.1	1350	88.7
对比例1	72.6	65.3	1250	88.2
对比例2	71.4	62.1	1300	89.0

通过表1结果可以看出，相较于普通的、未改性的阴离子型聚丙烯酰胺而言(对比例1-2)，在处理洗煤废水时，本发明实施例1-3制备的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺能够明显提高COD去除率(由不足72%提高到98%以上)，还能够明显提高沉降率(5分钟沉降率可提高到88%以上)，由此证实了本发明的技术方案具有先进性。这主要是由于本发明的多位点支化阴离子型聚丙烯酰胺絮凝在与带有正电荷的悬浮粒子相互作用时，有更丰富、更密集的作用位点，类似爪型的强结合增强了其絮凝能力。

[0034] 除非特别限定，本发明所用术语均为本领域技术人员通常理解的含义。

[0035] 本发明所描述的实施方式仅出于示例性目的，并非用以限制本发明的保护范围，本领域技术人员可在本发明的范围内作出各种其他替换、改变和改进，因而，本发明不限于上述实施方式，而仅由权利要求限定。

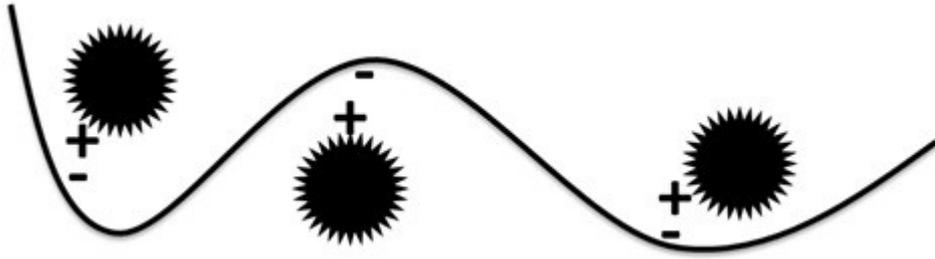


图 1

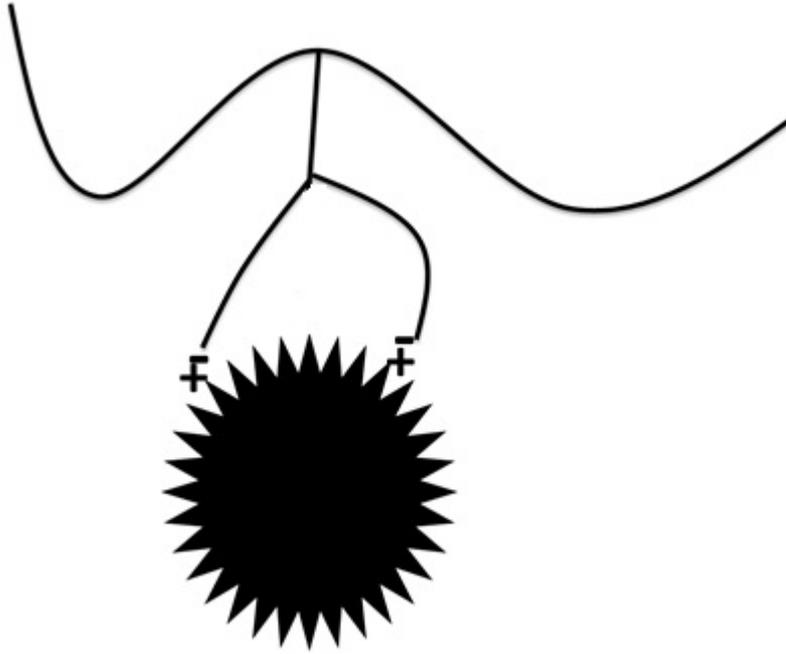


图 2

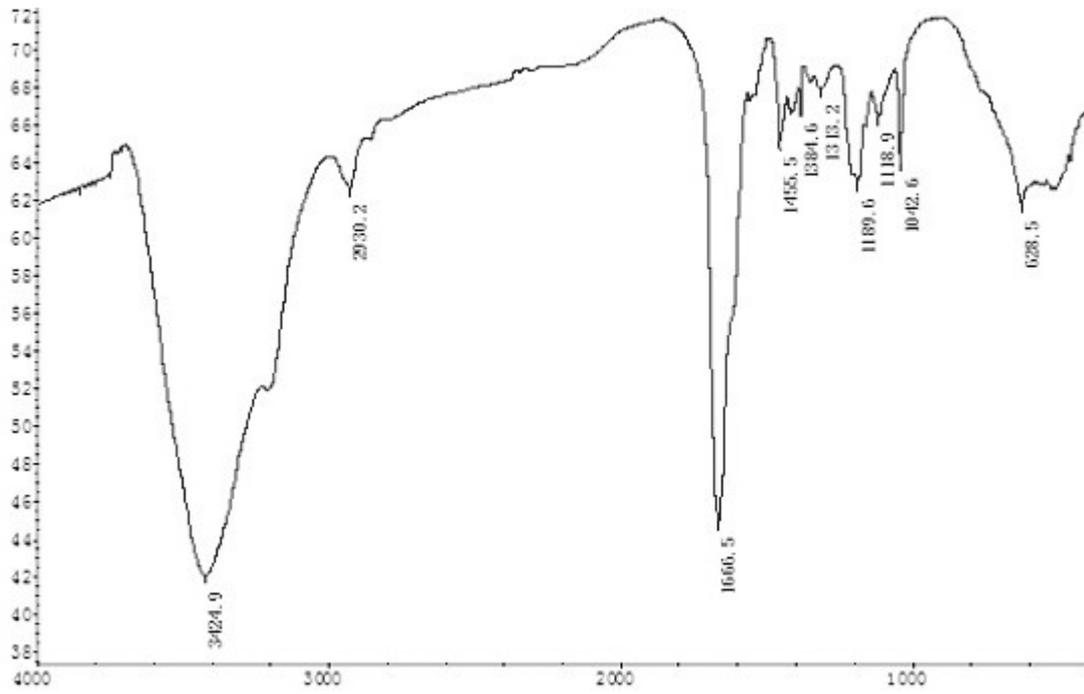


图 3