

两性高分子重金属絮凝剂 PEX 等电点与絮凝性能的研究*

王 刚 常 青**

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州, 730070)

摘 要 利用浊度法测定两性高分子重金属絮凝剂 PEX 的等电点, 从其捕集重金属离子和除浊两方面研究了絮凝效果与等电点之间的关系, 结果表明: (1) 在等电点时, 除浊效果较好, 而去除重金属离子的效果较差; (2) 与等电点时相比, 在低于等电点时, 浊度的去除效果下降, 而重金属离子的去除效果升高; (3) 在高于等电点时, 浊度的去除效果较差, 随着 pH 值的增加, 去除率逐渐降低, 而重金属离子的去除效果较好. 此外, 等电点时重金属离子的存在对浊度的去除影响较小, 而浊度的存在对重金属离子的去除影响较大.

关键词 高分子重金属絮凝剂, 聚电解质, 等电点, 浊度.

在水处理方面, 两性聚电解质在等电点处的突变可指导其作为絮凝剂、污泥脱水、吸附剂及金属离子螯合剂等方面的应用. 高分子重金属絮凝剂^[1-4] PEX 是一种新型的两性聚电解质. 作为絮凝剂, 两性聚电解质的絮凝性能与其等电点之间的关系, 在水处理应用中具有重要的指导意义.

本文采用浊度法^[5]测定了 PEX 的等电点, 并结合捕集重金属离子和除浊对其絮凝效果与等电点的关系进行了初步探讨, 这对两性聚电解质作为絮凝剂在水处理应用中有一定的指导作用.

1 实验部分

1.1 PEX 的合成

以聚乙烯亚胺 (PEI) 与 CS_2 为原料经黄原酸酸化反应生成 PEX. 因 CS_2 为憎水的非极性物质, 反应能力低, 故先与 NaOH 作用生成高反应活性的离子化水溶性物质黄原酸钠 ($HO \cdot CS \cdot SNa$), 然后再进行黄原酸酸化反应生成 PEX.

1.2 等电点的测定

用浊度计测定不同 pH 条件下 PEX 溶液的浊度, 浊度极大时的 pH 值为其等电点.

为了保证实验的精确性, 进行重复实验 (5 次), 最后取其平均值.

1.3 絮凝实验

以硫酸镍、高岭土和蒸馏水分别配制含 Ni^{2+} ($10mg \cdot l^{-1}$) 和含浊 (浊度为 100NTU) 水样.

取 400ml 含 Ni^{2+} ($10mg \cdot l^{-1}$) 的水样, 在不同 pH 值下投加 PEX, 快搅 ($120r \cdot min^{-1}$) 2min, 慢搅 ($40r \cdot min^{-1}$) 10min, 静置 10min, 用移液管吸取液面下 2cm 处的上清液, 用丁二酮肟光度法测定 Ni^{2+} 的含量, 并进行重复实验 (3 次), 最后取其平均值, 并保证实验相对误差 $\leq 5\%$.

取 400ml 含浊水样 (浊度为 100NTU), 在不同 pH 值下投加 PEX, 快搅 ($120r \cdot min^{-1}$) 2min, 慢搅 ($40r \cdot min^{-1}$) 10min, 静置 10min, 用移液管吸取液面下 2cm 处的上清液, 用浊度计测定其浊度, 并进行重复实验 (3 次), 最后取其平均值, 并保证实验相对误差 $\leq 5\%$.

2 结果与讨论

2.1 PEX 的等电点

PEX 以负离子态存在于水溶液中 (), 溶液呈碱性, 分子内的静电作用表现为链节间的斥力.

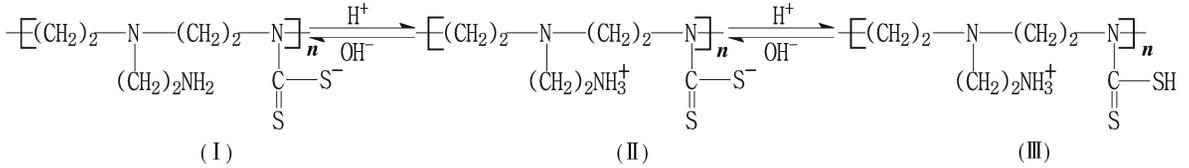
2006 年 3 月 6 日收稿.

* 国家自然科学基金资助项目 (No. 20377020). ** 通讯联系人.

在水溶液中，由于烷基的给电子诱导效应，使伯胺上 N 的电子密度增高，未共用电子对更易接受质子，而仲胺和叔胺上的 N 由于空间位阻效应使其不易接受质子，所以当溶液从碱性过渡到酸性时， $-(CH_2)_2NH_2$ 上的 N 较 $-\overset{\overset{||}{S}}{C}-S^-$ 上的 S^- 更易接受质子。当 pH 值达到一定值时溶液中的正负

电荷数目相等，即达到等电点 ()，此时，净电荷为零，分子内的静电作用表现为链节间的引力。当 $[H^+]$ 继续增加时，由于 $-\overset{\overset{||}{S}}{C}-S^-$ 上的 S^- 接受质子，使得溶液呈正离子态 ()，分子内静电作

用表现为链节间的斥力。



当 $pH < pH_{iep}$ 时，PEX 接受了质子，大分子链主要以正离子形态 () 存在，电荷排斥效应增大，大分子链更易伸展，与极性水分子发生离子化作用增强，溶解度增大，进而其浊度减小；当 $pH > pH_{iep}$ 时，PEX 失去质子，大分子链主要以负离子形态 () 存在，电荷排斥效应增大，离子化作用增强，溶解度增大，随着 pH 值增大浊度随之减小；而当 $pH = pH_{iep}$ 时，PEX 以电中性状态 () 存在，净电荷为零。由于大分子上正负电荷吸引力增加，电荷相互排斥力减小，成盐键 (分子内成盐、分子间成盐) 数目最多，此时大分子链从伸展转为紧缩，它与极性的水分子的作用最小，因此，溶解度最小，沉淀最多，其浊度最大。

图 1 是采用浊度法测得不同浓度下 PEX 溶液的浊度。从图 1 可以看出，不同浓度的 PEX 溶液均在 $pH = 3$ 时浊度最大，即等电点 $pH_{iep} = 3$ 。这说明 PEX 溶液的等电点与其浓度无关。在 $pH = 3$ 时，分子内的正负电荷数目相等。静电引力作用使分子链内的正负离子基团易发生缔合作用，导致分子链收缩，分子构象较为紧密，溶解度下降，使其浊度处于最大。从图 1 还可以看出，在不溶区 ($pH = 2-7$) 内，PEX 溶液的浓度愈大，在同一 pH 值下，浊度愈大，这主要是因为随着溶液浓度的增大，分子间的缔合作用就会增强，将会有大量的交联键产生，使得溶液在不溶区内浊度增大。

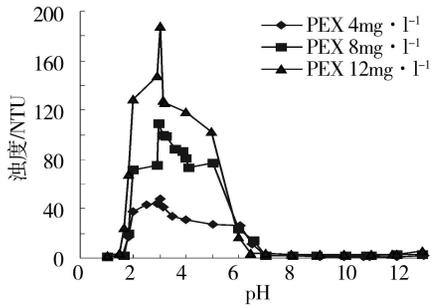


图 1 不同浓度下 PEX 的等电点
 Fig 1 The isoelectric point at different concentrations of PEX

图 1 还表明，在等电点附近，较小的 pH 变化 (0.1 个 pH 单位) 就可引起较大的浊度变化，此现象在 PEX 浓度增大时尤为明显，这说明用浊度法测定 PEX 等电点时灵敏度较高，方法可行。

2.2 PEX 去除重金属离子

图 2 是在不同 pH 值、不同 PEX 投加量下水样中 Ni^{2+} 去除率的实验结果。从图 2 可以看出，在 $pH = 3$ 即等电点时，PEX 对 Ni^{2+} 的去除率最低。PEX 去除 Ni^{2+} 主要是由于 PEX 中的 $-\overset{\overset{||}{S}}{C}-S^-$ 与 Ni^{2+} 形成螯合物。而在等电点时，带正电荷的基团 $-(CH_2)_2NH_3^+$ 由于静电吸引作用可能与之形成内盐键，从而使螯合作用不易发生，因而 Ni^{2+} 去除率降低。在 $pH > 3$ 时，分子中以 $-\overset{\overset{||}{S}}{C}-S^-$ 的负电荷为主，分子链内的静电作用表现为斥力，在溶液中分子呈现伸展构象，易与 Ni^{2+} 发生螯合作用，从而使得 Ni^{2+} 去除率较高。而在 $pH = 2$ 时，虽然分子链内以正电荷为主，静电作用也表现为斥力，但

二巯代氨基甲酸根主要以 $\begin{matrix} \text{—C—SH} \\ || \\ \text{S} \end{matrix}$ 形式存在, 从而不易与 Ni^{2+} 发生螯合作用, 故 Ni^{2+} 去除率较低.

图 2 还表明, $\text{pH} \geq 5$ 时, 随着 pH 值的增大, Ni^{2+} 去除率在相同投药量下反而略有降低, 这主要是因为随着溶液 pH 值的增大, 溶液中的羟基离子也逐渐增多, 与 Ni^{2+} 形成配合离子, 阻碍了 PEX 与 Ni^{2+} 的螯合, 从而使其去除率降低. $\text{pH} \geq 5$ 时, 随着投药量的增大, Ni^{2+} 去除率逐渐增大, 但当 PEX 的投加量过多时, 其去除率反而大幅度下降, 这主要是因为向含 Ni^{2+} 水样中投加过量的 PEX 后, Ni^{2+} 首先和一部分 PEX 发生螯合作用形成细小微粒, 而过量的负电性絮凝剂大分子 PEX 在吸附作用下, 把憎液的悬浮粒子包围起来, 由于电荷排斥作用从而起到了“保护作用”, 增加了悬浮胶粒的稳定性, 结果就减少了吸附架桥的可能性, 从而使絮凝效果变差, 去除率降低.

2.3 PEX 去除浊度

图 3 是在不同 pH 值、不同 PEX 投加量下水样中浊度去除率的实验结果. 从图 3 可以看出, 在等电点 (即 $\text{pH} = 3$) 时, PEX 除浊效果最好, 达到 98%, 这主要是因为, 在等电点时, PEX 由于分子链趋向于收缩成球状构象, 较为紧密, 由于短程作用, 其吸附势能较强, 故当带正电荷部分吸附于悬浮颗粒表面时, 带负电荷部分并未受到排斥作用, 颗粒表面电荷重新分配, 且仍带负电荷, 可继续吸附 PEX, 这样颗粒逐渐变大, 产生絮体, 依靠絮体的网捕卷扫作用使浊度得到很好的去除. 而在等电点两侧吸附效率降低, 是因为 PEX 带正电荷部分吸附于悬浮颗粒表面, 其悬挂着的带正电或负电的线圈的伸展构象阻止了絮凝物的形成.

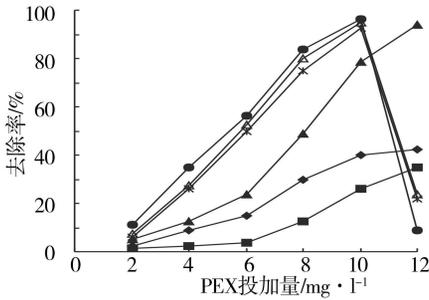


图2 pH值对PEX去除Ni²⁺的影响

● pH=2 ■ pH=3 ▲ pH=4 ● pH=5 ▲ pH=6 * pH=7
Fig. 2 Effect of pH on the removal of Ni²⁺ by PEX

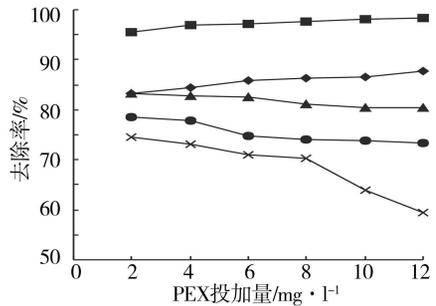


图3 pH值对PEX去除浊度的影响

● pH=2 ■ pH=3 ▲ pH=4 ● pH=5 * pH=6
Fig. 3 Effect of pH on the removal of turbidity by PEX

$\text{pH} = 2$ 的去除率大于 $\text{pH} \geq 4$ 的去除率主要是因为悬浮颗粒带负电荷, $\text{pH} = 2$ 时分子内的净电荷为正, 对负电胶体的电中和作用较强, 因而去除率较高. 在 $\text{pH} \geq 4$ 随着 pH 值的增大, 去除率逐渐降低, 这主要是因为, 在 $\text{pH} \geq 4$ 时, 随着 pH 的增大, PEX 分子链内负电荷逐渐增多, 正电荷逐渐减少, 使得其对负电胶体的电中和作用逐渐变弱, 所以去除率逐渐降低.

2.4 等电点时 PEX 对重金属离子和浊度共存体系的絮凝效果

图 4 是在 $\text{pH} = 3$ 水样同时含有浊度 (100NTU) 和 Ni^{2+} ($25\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的情况下, PEX 对 Ni^{2+} 及浊度的去除结果.

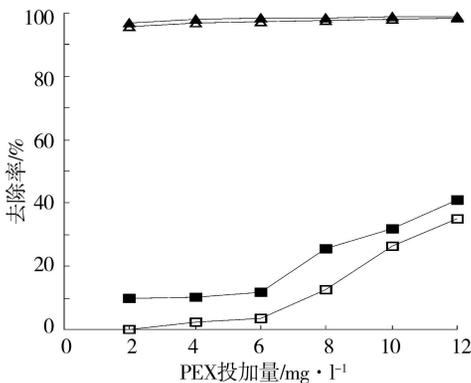


图 4 pH 值对 PEX 去除浊度的影响

□ $\text{Ni}^{2+}25\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 浊度 0NTU, Ni^{2+} 去除率
■ $\text{Ni}^{2+}25\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 浊度 100NTU, Ni^{2+} 去除率
▲ 浊度 100NTU, $\text{Ni}^{2+}0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 浊度去除率
▲ 浊度 100NTU, $\text{Ni}^{2+}25\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 浊度去除率
Fig. 4 Effect on the flocculation efficiency of Ni^{2+} and turbidity of each other by PEX

从图 4 可以看出,与浊度单独存在相比, Ni^{2+} 的存在对浊度的去除影响甚微,其去除率略有增大或几乎相等,这可能是因为无 Ni^{2+} 存在及等电点下 PEX 对浊度的去除率已经达到很高的缘故.而浊度的存在对 Ni^{2+} 的去除影响相对较大,其去除率在相同投药量下均增大.这主要是因为,在 $\text{pH} = 3$ 时,由于致浊物质的负电荷悬浮颗粒中和了 PEX 分子中的部分正电荷,从而破坏了其正负离子基团间的静电引力,分子构像变得舒展,进而使得螯合作用较易发生,在相同的投药量下 Ni^{2+} 的去除率增大;另外,由于 PEX 与致浊物质在等电点时能形成大量絮体,其比表面积较大,一部分溶解性的 Ni^{2+} 会被吸附在絮体的表面,随着絮体的沉淀而除去,同时絮体的卷扫、网捕等作用也会使 Ni^{2+} 的去除率得到一定程度的提高.

3 结论

(1) 在等电点时, PEX 对水样中 Ni^{2+} 的去除效果较差,而在高于等电点的 pH 值下去除效果较好;在等电点时, PEX 对水样中浊度的去除效果较好,而在等电点两侧的 pH 值下去除效果下降.

(2) 通过 PEX 在等电点时对重金属离子与浊度共存体系的絮凝实验可知,浊度对重金属离子的去除有促进作用.

参 考 文 献

- [1] 常青,安瑜,于明泉,高分子重金属絮凝剂的制备及含铜废水处理 [J]. 环境化学, 2006 25 (2): 176—179
- [2] 于明泉,常青,安瑜,高分子重金属絮凝剂对 Hg^{2+} 的捕集及性能 [J]. 环境化学, 2004 23 (6): 664—667
- [3] 于明泉,常青,高分子重金属絮凝剂的性能及作用机理研究 [J]. 环境科学学报, 2005 25 (2): 180—185
- [4] 于明泉,常青,高分子重金属絮凝剂在水处理中应用的研究 [J]. 净水技术, 2004 23 (2): 1—3
- [5] 蒋珍菊,王周玉,冯冬,水溶性 N-2(羧基苯甲酰基)化壳聚糖等电点的测定 [J]. 应用化工, 2005 34 (4): 245—247

STUDY ON ISOELECTRIC POINT AND FLOCCULATION PERFORMANCE OF AMPHOTERIC MACROMOLECULE HEAVY METAL FLOCCULANT PEX

WANG Gang CHANG Qing

(School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, 730070, China)

ABSTRACT

The isoelectric point of an photeric macromolecule heavy metal flocculant PEX was measured by nephelometry, and the relationship between flocculation performance and isoelectric point was investigated. The experimental results showed that (1) at the isoelectric point, the flocculation efficiency was higher for turbidity removal but lower for heavy metal ions removal; (2) at the pH lower than the isoelectric point, the flocculation efficiency for turbidity removal was lower and the flocculation efficiency for heavy metal ions removal was higher than that at the isoelectric point; (3) at the pH higher than the isoelectric point, the flocculation efficiency for turbidity removal was lower, and decreased with the increasing of pH values. But the flocculation efficiency for heavy metal ions removal was higher. The flocculation efficiency was also studied in the co-existing system for heavy metal ions and turbidity. The results showed that the existence of heavy metal ions had a little effect on the removal rates of turbidity, and the effect on the removal rates of heavy metal ions were greater when turbidity existed.

Keywords macromolecule heavy metal flocculant polyelectrolyte isoelectric point turbidity.