



山东省泰和水处理有限公司

http://www.thwater.com

您现在的位置是: 首页 >> 技术专栏 >> 技术文章

部分水解聚丙烯酰胺降解研究进展

詹亚力,郭绍辉,闫光绪(石油大学(北京)化工学院,北京 102249)聚丙烯酰胺(PAM)是一类重要的水溶性高分子聚合物,在石油开采、水处理、纺织、造纸、选矿、医药、农业等领域具有广泛的应用,有“百业助剂”之称。实践表明,PAM的应用效果与其分子量保持和分子量分布密切相关,例如,在三次采油过程中,PAM的分子量降低将会明显降低注水的粘度,从而降低驱油效率。此外,PAM在大多数应用领域的最终归属为进入地表水或地下水,而含有PAM的污水不仅会改变水的理化性质,而且PAM本身对化学需氧量(COD)也有贡献,且可能会因为解聚而释放丙烯酰胺。众所周知,聚丙烯酰胺无毒无害;但其降解后的单体丙烯酰胺(AAM)却会伤害人和动物的周围神经系统。因此,对PAM降解性能的关注是PAM使用者和环境保护者一直在研究的课题。近年来,人们对PAM降解的研究主要可以分为以下几个方面:化学降解、生物降解、热降解、机械降解。

1 化学降解无论是PAM的用户还是含PAM污水的治理者都投入了很大的努力研究PAM的化学降解特性。根据降解机理的不同,化学降解可分为以下几种方式:氧化降解,光催化降解和光降解。

1.1 氧化降解朱麟勇等[1~4]的研究表明,PAM的氧化降解主要为自由基传递反应,其机理如下:第一步,引发自由基反应。自由基引发的方式通常有以下三类:(1)当体系中只有氧气,没有过氧化物时, $O_2 \cdot P-H + O_2 \rightarrow P \cdot + HOO \cdot$ (2)当体系中有过氧化物时, $S_2O_8^{2-} + P-H \rightarrow SO_4^{\cdot-} + P \cdot + H^+$ (3)当体系中有过氧化物/还原剂体系时, $S_2O_8^{2-} + F e^{2+} \rightarrow SO_4^{\cdot-} + S O_4^{2-} + F e^{3+} + H^+$ 第二步,自由基传递反应。 $P \cdot + O_2 \rightarrow P O O \cdot$ $P O O \cdot + R H \rightarrow P O O H + R \cdot$ $P O O \cdot + O H P H + \cdot O H \rightarrow P \cdot + H_2 O$ 从降解后溶液的二氯甲烷萃取液的色质分析结果可以证实 $P O \cdot$ 和 $P \cdot$ 等进一步可转化成醛、酮、环氧等化合物[1]。第三步,链终止反应。 $P \cdot + P \cdot \rightarrow P-P$ $P O O \cdot + P O O \cdot \rightarrow$ 不活泼产物在以上反应历程中,诱导产生自由基的过程是链断裂的基础。大多数研究中,均为在反应体系加入过氧化物或过氧化物/还原剂体系,引入自由基。高建平[5]的研究表明,加入 $K_2S_2O_8/F e S O_4$ 相比于只加入 $K_2S_2O_8$ 可以明显加快反应的进程,这主要是由于前者产生自由基的活化能大大低于后者[2]。值得注意的是,加入过氧化物/还原剂体系作为引发剂时,只有在合适的配比条件下,才会使PAM降解程度最大,因为其中过量的过氧化物会使还原剂被氧化,而不利于自由基的形成[5],进而不利于降解。而如果溶液中只有过氧化物,此时在溶液中引入微量的还原型物质,形成氧化还原对,均会明显促进降解的进行[6,7]。对于PAM的商业产品来说,由于其中可能残留过氧化物,因此反应过程中不存在诱导期,商品中的过氧链直接断裂,生成自由基;进一步通过自由基传递反应,PAM发生降解[1]。溶液中氧气的存在是PAM氧化降解的重要因素,当溶液中缺氧时,容易发生分子链间的偶合,生成交联结构,链终止。当溶液中有足够的氧时,则容易发生氧化降解反应。因此,为了抑制PAM降解,在配制溶液时应将水中的氧尽可能除尽,然后加入抗自由基类氧化剂,如对苯二酚、三甲基对苯二酚等;或者加入还原型抗氧剂,如硫脲类、硫酸氢钠、 $N a_2S_2O_4$ 等[4]。而给溶液

提供足够的氧则是促进 P A M 降解的必要条件。溶液中发生氧化降解的直接结果是溶液粘度下降[3]。因此,在实际工作中经常以粘度作为判断 P A M 降解程度的指标。

1.2 光催化降解由于光催化反应可以在常温、常压下进行,且能彻底破坏有机物,不产生二次污染,因此开发光催化技术处理各类污染物的报道不少[8,9],但针对聚丙烯酰胺的研究不多。陈颖等[10,11]曾对多种光催化剂降解 P A M 的性能进行了评价,并以 T i O₂作为光催化剂对 P A M 的降解工艺进行了探索。结果表明,光源的能量分布及光强大小对反应速度及污水的降解效果有显著影响,以中压汞灯为光源时,处理300m g / L 的 P A M 可使其残存率达10%以下。与光催化降解 P A M 相关的是,陆道惠等[12]曾用 T i O₂和用银修饰过的 T i O₂作为光催化剂对各种类型的单酰胺化合物进行了氧化降解研究,发现 T i O₂被银修饰可以明显改善催化效率。

1.3 光降解已有的研究表明,自然光和紫外线照射可以直接使 P A M 降解。C a u l f i e l d 等[13]用不同的引发方式合成了四种线性 P A M,并经水洗、甲醇沉淀和溴水氧化三步脱除 P A M 中的 A A M 单体至高效液相色谱(H P L C)未能检测出,然后将提纯后的 P A M 水溶液经15 d 的紫外线照射。监测结果表明,溶液中有 A A M 生成,且 A A M 的量与 P A M 的合成条件有关。而 S m i t h 等[14]用不同的天然水源配制 P A M 溶液,置于用塑料膜封口的玻璃瓶中,日光经过瓶口照射溶液,观察6周时间内溶液中 A A M、N H₄⁺和 p H 的变化。结果发现,一段时间后溶液中单体 A A M 显著增长,N H₄⁺下降,微生物浓度未见明显改变。这说明 P A M 链在环境条件下发生了分裂,但单体不会明显变化,且降解的主要原因是光致裂解,而非生物降解。P A M 的光致降解可以用键能的大小来解释: P A M 中 C—C, C—H, C—N 键的键能分别为340,420和414 k J / m o l,因此相应地要断裂这些键所对应的波长分别为325,250和288 n m。但由于臭氧层的存在,吸收了286~300 n m 的全部辐射,因此太阳辐射只能使 C—C 键断裂,而对 C—H 和 C—N 键影响很小。此外, S m i t h 等[15]还发现如果在 P A M 溶液中加入少量草甘膦,能够促进 P A M 链的分解,但不利于 A A M 的降解。这可能是由于:(1)草甘膦作为生色团吸收光辐射,然后转移能量至 P A M,使 P A M 内的 C—C 键断裂,释放出 A A M;(2)草甘膦加入后 p H 降低可能引起 P A M 构象的改变,使之内部有部分曾经被保护的 C—C 键接受到光辐射而断裂;此外,草甘膦能够与 N H₄⁺、质子化的 A A M 和 P A M 之间形成离子键,而这种离子键作用以及草甘膦与溶液中的酰胺基之间存在的大量氢键有效地保护了酰胺基团,使之难于降解。S m i t h 的结果为开发新的 P A M 降解方式提供了有益的启示。

2 生物降解有文献报道[16],国外研究者发现 P A M 的降解产物可作为细菌生命活动的营养物质,反过来营养物质又会促进 P A M 的降解。黄峰等[16]从原油田取样的污水中培养出的硫酸盐还原菌,可在聚合物驱油中生长繁殖并使 P A M 发生降解;当接种的菌量为36000个,温度为30℃时恒温7 d,1000 m g / L 的 H P A M 溶液的粘度损失达19.6%。研究表明,菌体接种量的大小、溶液的 p H 值及菌种在 P A M 溶液中的活化次数对 P A M 的降解均有影响。

3 机械降解三次采油的注水中通过加入高分子量的线形聚丙烯酰胺而增大其粘度,达到防止“指进”现象的出现;而在原油或其它流体输送过程中,在流体中加入少量的线性 P A M,则可以起到减阻的作用。以上两种应用中,均会由于流体流动过程中的剪切作用,使 P A M 发生降解,分子量降低,降低 P A M 的增粘或减阻作用[17]。因此,关于 P A M 穿过多孔介质和在湍流中的剪切降解作用一直是大家关心的课题。溶液在复杂的多孔介质中流动时,拉伸和剪切项的共同作用使 P A M 变形。拉伸项使分子链显著地伸长,导致溶液粘度增加;但是,经过强有力的伸长期后可能会发生断裂,溶液粘度必然降低。朱常发等[18]的译文中通过一个小型沙粒层实验模拟地层 P A M 溶液的流动,考察了流速、聚合物浓度、分子量分布、无机盐等因素对降解的影响。结果表明,在给定流率和聚合物浓度下,存在临界分子量,低于该分

子量,聚合物通过多孔介质不会发生降解现象;低浓度条件下,降解率与浓度无关,而高浓度条件下,降解率随浓度增大而增大;当PAM溶液中存在Ca²⁺离子时,则促进降解。Martin[19]则根据碳酸盐岩心实验的结果指出,PAM的降解程度随岩心渗透率的减小、PAM分子量的增大、盐度和Ca²⁺离子浓度的增大而增大。Mussa等[20]对常温下影响聚合物剪切降解的多种因素进行了系统研究,结果显示,流体形态、聚合物的链结构、溶液浓度、制备方式以及储存方式等对降解情况均有影响,随聚合物分子量和溶液浓度增大,降解速率增大。因此,鉴于线性PAM的易断链性,Deshmukh等[21]用瓜耳胶作为母体,合成了接枝PAM的瓜耳胶,抗剪切能力得到了很好的改善。近年来,人们已经认识到在有剪切流的情况下PAM会同时发生机械降解和化学降解,因此在研究过程中应该综合考虑两种因素。TaeHoro等[17]设计了一种特定的测定剪切降解的循环流动实验对以上认识进行了认证。实验过程中,作者以压缩N₂作为流体流动的驱动力,排除离心泵驱动引起分子降解的可能;并以摩擦系数下降百分比作为判断降解发生的依据。结果表明,在高流速的情况下,PAM由于剪切作用而发生PAM断裂降解,同时断裂产生自由基;然后通过自由基传递反应,降解程度加深。通过在溶液中加入自由基捕获剂可以证实剪切过程中自由基的产生。此外,Yen等[22]曾开展了PAM溶液的超声降解研究,结果发现,随超声辐射的时间增大和体系温度的提高,降解的程度提高,且降解程度与体系温度之间符合Arrhenius定律。

4 PAM的热降解由于PAM主要以水溶液的形式被应用,因此对固态PAM的热降解性的关注较少。目前已有的文献中,对PAM热降解性的研究主要是利用热重分析和微分扫描量热的方法,根据不同升温速率下PAM的失重曲线判断PAM的降解机理。Silva等[23]通过对比PAM和PAM的N取代烷基衍生物的失重曲线认为,PAM在升温过程中发生了两次降解,反应温度分别为326和410℃,其中第一次降解过程主要为相邻酰胺基之间相互缩合,脱氨并形成酰亚胺的过程;第二次降解主要是脱氢、形成二氧化碳的过程。作者利用色谱仪分析降解后的气相组成证明了氨气的产生;而N取代烷基的存在会增大相邻酰胺基之间的空间位阻,使第一步脱氨过程的温度提高,甚至消失,直接进入第二步降解过程。Yang[24,25]则进一步根据不同温度下的热重曲线计算出了两次降解过程的活化能分别为137.1kJ/mol和190.6kJ/mol;当PAM中加入过渡金属离子后,由于金属离子与PAM之间存在较强的静电作用使酰胺基被保护,而且离子半径越小作用力越强,因此PAM越稳定。从以上综述可见,近年来,人们对于PAM的降解行为的认识已逐步深入,但是在有效控制PAM的降解方面,特别是在对PAM的彻底无机化,防止PAM环境累积方面,还有许多工作要做。

【关闭窗口】

Copyright (c) 2004 中国水处理化学品网 All rights reserved. E-mail: fsp214@126.com

联系电话: 0371-63920667 传真: 0371-63942657(8001)设计和技术支持: 简双工作室

版权说明: 本站部分文章来自互联网, 如有侵权, 请与信息处联系



豫ICP备05007743号