

一种带有苯环结构的羟肟酸类赤泥絮凝剂的合成及应用

陈 锋¹, 王连嵩¹, 毕诗文², 谢志辉¹, 贾志军¹

(1. 东北大学 理学院, 沈阳 110004;

2. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 采用微乳液聚合法合成了一种带有苯环结构的新型羟肟酸类赤泥絮凝剂。以丙烯酰胺水溶液为连续相, 苯乙烯为分散相, ST-80 为乳化剂制成微乳液, 在 15~35 ℃ 下合成丙烯酰胺与苯乙烯的共聚物, 采用程序控温方式, 在 60~90 ℃ 下使用硫酸羟胺将共聚物羟肟化得到产物。研究了合成条件对产物结构的影响, 采用红外光谱和紫外光谱对产物结构进行表征, 并考察其在氧化铝生产过程中对赤泥的沉降效果。结果表明, 带有苯环结构的羟肟酸类絮凝剂可以满足工业生产需要, 且效果优于现行使用的国内外产品。

关键词: 丙烯酰胺; 羟肟酸; 苯乙烯; 絮凝剂; 沉降速度

中图分类号: TF 821

文献标识码: A

Synthesis and application of a new high-molecular-mass hydroxamic acid flocculant containing phenyl

CHEN Feng¹, WANG Lian-song¹, BI Shi-wen², XIE Zhi-hui¹, JIA Zhi-jun¹

(1. School of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. School of Materials and Metallurgy,

Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: A new high-molecular-mass hydroxamic acid containing phenyl(HHCP) as high efficiency flocculant was synthesized by microemulsion polymerization. At 15–35 ℃, copolymerization of acrylamide and styrene was carried out in a microemulsion system, in which AM aqueous solution was the continuous phase and St was the dispersed phase using ST-80 as surfactants, respectively. Hydroxamic functions were prepared with hydroxylamine salt at temperatures from 60 ℃ to 90 ℃. The effect of reaction conditions on the structure was studied. The copolymer was characterized by FT-IR and UV, and the effect of copolymer on red mud setting process was tested. The results show that the new high-molecular-mass hydroxamic acid containing phenyl has better characteristic in setting velocity and clarity, and is more efficient than the hydroxamic acid flocculants, which are used widely at present.

Key words: acrylamide; hydroxamic acid; styrene; flocculant; setting velocity

随着世界电解铝工业的迅猛发展, 氧化铝的需求量大幅度增加, 出现供不应求的局面, 特别是在我国, 目前氧化铝的缺口十分严重^[1], 因此, 提高氧化铝产量势在必行。在氧化铝生产过程中, 赤泥沉降是影响氧化铝产量的瓶颈工段, 其沉降效果的好坏不仅直接

影响工业生产的速度, 甚至会干扰后续“结晶助剂”的添加^[2], 降低氧化铝的强度和粒度^[3], 影响产品质量。赤泥沉降过程中起关键作用的是絮凝剂。目前, 在我国以管道化溶出为手段的氧化铝生产工艺中所用的絮凝剂, 多为国外生产的产品, 不仅成本高, 且在生产

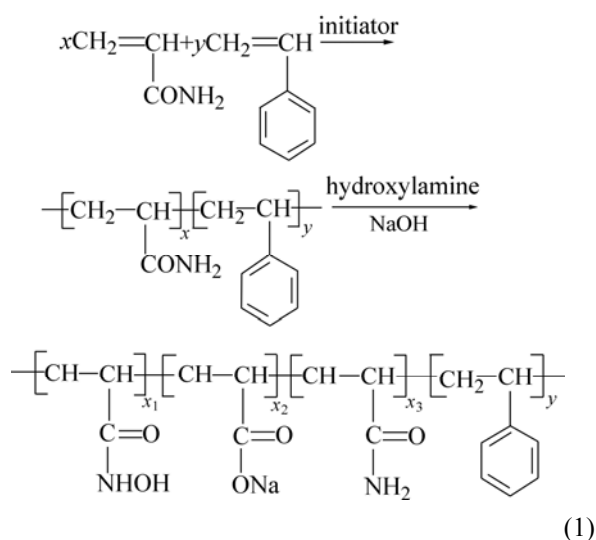
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59974007); 国家“十五”科技攻关资助项目(2001BA6091-18)

收稿日期: 2006-03-30; 修订日期: 2006-12-10

通讯作者: 陈 锋, 副教授, 博士研究生; 电话: 024-23344692; E-mail: chenfeng1231231@sina.com

过程某些指标仍不能达到生产工艺要求。为此, 研制出一种高效絮凝剂已成当务之急。

目前, 国外用于赤泥沉降过程中的絮凝剂, 以氧肟酸类为主。这类絮凝剂是 20 世纪 80 年代美国 Cyanamid Company^[4-7] 与 Societe National Elfaquitaine^[8] 最先提出的。氧肟酸类絮凝剂具有沉降后上清液澄清度好, 压缩带液固比低等优势, 但其沉降速度相对较慢, 因此, 提高氧肟酸类絮凝剂的沉降速度为目前研究热点。Quadir 等^[9] 提出在高聚物结构中引入水杨酸结构以增大絮凝剂的沉降速度, 但因其聚合单体合成工艺复杂、成本高, 难于工业应用。本文作者在氧肟酸类物质主链上接入了具有疏水性特性的苯环结构, 首次合成了高相对分子质量的带有苯环结构的氧肟酸类高聚物(HHCP), 反应式为



这种结构的高聚物不但容易合成, 而且主链疏水性强, 沉降速度快, 在工业试验中取得了较好的效果。

1 实验

1.1 仪器与试剂

乌氏粘度计(沈阳市卫工玻璃计器厂); 810FT-IR 红外光谱仪(Perkin-Elmer 公司); UV-2401PC 紫外-可见分光光度计(Sahimadzu 公司)。

苯乙烯(天津市泰兴试剂厂, 分析纯)使用前经减压蒸馏纯化; 丙烯酰胺(天津市泰兴试剂厂, 分析纯), 使用前二次重结晶纯化; 硫酸羟胺(丹东化工二厂, 分析纯); 甲醇(沈阳化学试剂厂, 分析纯); ST-80(大连化学试剂厂, 分析纯); 油溶性引发剂: 偶氮二异丁腈(沈阳化学试剂厂, 化学纯); 扩链剂 HN-30(河南大兴化工厂); EDTA(大连化学试剂厂, 分析纯)。

1.2 聚合物的制备

将 20 g 丙烯酰胺溶解于 40 mL 水中, 加入 40 mg 扩链剂 HN-30, 缓慢加入四口烧瓶内, 置于 20 °C 的恒温水浴中。将 1.2 g 乳化剂 ST-80 缓慢加入四口烧瓶内, 再将 5 g 苯乙烯加入到反应体系中, 剧烈搅拌(300 r/min)并通氮气 20 min。然后加入 10 mg 偶氮二异丁腈, 降低搅拌速度(150 r/min)约 4 h 完成聚合反应。

将 8 g 硫酸羟胺溶于水, 用 NaOH 调节 pH 值至 11, 将其倒入上述反应烧瓶中, 继续通氮气, 先于 60 °C 下反应 4 h, 再于 90 °C 下反应 2 h。反应终止后, 加入甲醇沉淀产物并分离, 用水将其溶解, 再用甲醇沉淀, 抽滤。将所得聚合物用甲苯浸泡 30 h, 除去苯乙烯共聚物, 最后取出干燥得产物。

1.3 产物的表征

紫外光谱的测定: 按照文献[10]对聚合物进行结构表征及高分子链上苯环含量测定。红外光谱的测定: 用 KBr 压片法, 对产物进行红外光谱的表征。氧肟酸结构的验证: 利用氧肟酸结构与 Fe^{3+} 的显色反应, 将产物配成 0.1% 的水溶液, 滴入几滴 1.0% 的 FeCl_3 溶液, 观察着色变化。相对分子质量的测定: 用乌氏粘度计测量产物水溶液的相对粘度, 并通过 Mark-Houwink 方程^[11]计算相对分子质量。

1.4 沉降效果的测试

在 45 °C 下, 用 5% 的 NaOH 溶液将制得的聚合物配制成 0.05% 溶液。

取若干只沉降管, 装入 250 mm 高的稀释矿浆, 分别填加各种絮凝剂 2 mL, 搅拌 10 次, 并记录在 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 和 5.0 min 时的压缩带高度(mm)。

沉降后取少量上清液, 以去离子水为参比, 在 560 nm 波长条件下用分光光度计测量吸光度, 以此来表征上清液澄清度。

2 结果与分析

2.1 合成产物结构的表征

合成产物(苯环含量 10%)的紫外谱图如图 1 所示。在图 1 中, 曲线 1 与 2 所示分别氧肟酸类聚合物及带有苯环结构的氧肟酸类聚合物的紫外吸收曲线。与条曲线 1 相比, 曲线 2 在 256 nm 左右有一精细吸收带, 该吸收带为苯环的特征吸收带, 是由 $\pi-\pi^*$ 跃迁与苯环振动的重叠引起的。由紫外谱图可以说明化合物结构中有苯环基团。

合成产物(苯环含量 10%)的红外谱图如图 2 所示。

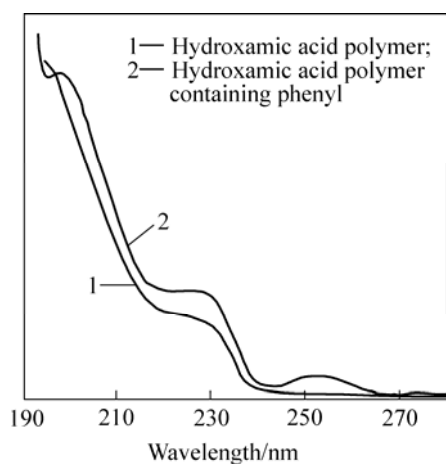


图 1 共聚物紫外光谱图

Fig.1 UV spectra of copolymer

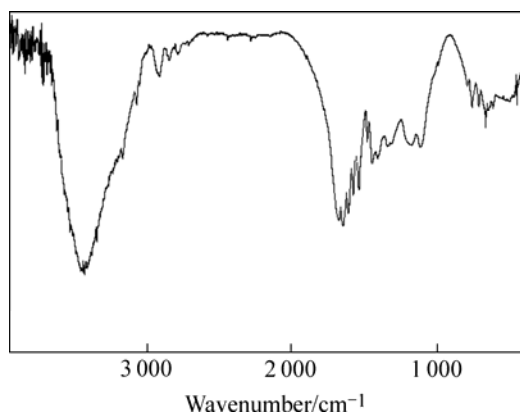


图 2 共聚物的红外光谱图

Fig.2 IR spectrum of copolymer

由图 2 可见, $3\ 080\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 583\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 501\text{ cm}^{-1}$ 是苯环的特征吸收峰, 762 cm^{-1} 和 703 cm^{-1} 为苯环的单取代特征吸收; $1\ 683\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 653\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 613\text{ cm}^{-1}$ 分别为羧基、酰胺基和氧肟酸中羰基的伸缩振动峰; $1\ 551\text{ cm}^{-1}$ 为氧肟酸中 N—H 的伸缩振动峰; $3\ 500\sim 2\ 900\text{ cm}^{-1}$ 为羧基中的 O—H、酰胺中的 N—H 和氧肟酸中 O—H 的伸缩振动峰的叠加峰, 由此可确定产物中有苯环、羧基、酰胺基和氧肟酸基团。

在显色反应中, 合成产物呈血红色。由于氧肟酸结构可以与 Fe^{3+} 发生配合反应显红色^[12], 由此可以证明结构中氧肟酸结构的存在。

上述结构检测可证明, 所合成化合物为目标产物。

2.2 聚合温度对产物相对分子质量的影响

不同聚合温度对聚合物相对分子质量的影响如图 3 所示。

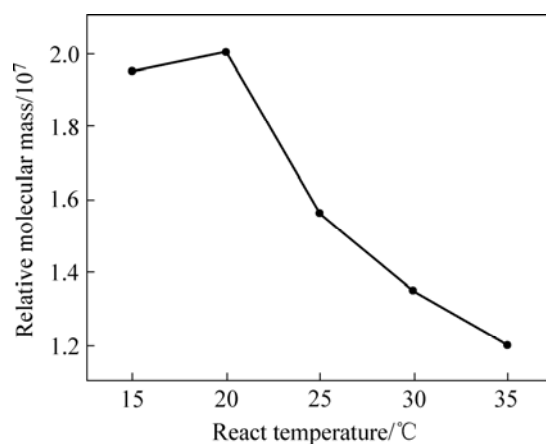


图 3 反应温度对产物相对分子质量的影响

Fig.3 Effect of react temperature on relative molecular mass

由图 3 可见, 在第一步聚合反应中, 在 $15\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下, 产物相对分子质量差别不大, 但随着温度升高, 产物相对分子质量逐渐降低。

丙烯酰胺与苯乙烯的聚合为自由基反应历程, 分为链引发、链增长及链终止 3 个阶段^[13]。在链引发阶段, 温度过高能促进自由基的分解, 形成更多的初级自由基, 使体系中的分子链数目增多, 从而引起分子聚合度降低; 在链终止阶段, 由于歧化终止所需要的能量比偶合终止所需要的能量多, 因此, 升高温度更有利于活性链的歧化终止, 这也使产物的相对分子质量降低。另外, 高温还有利于链转移的发生, 这也是温度过高, 产物相对分子质量较低的原因之一。因此, 在第一步聚合反应中, 温度控制在 $15\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为好。

2.3 温度控制方式对产物相对分子质量的影响

赤泥沉降过程的复杂性决定了合成的絮凝剂必须要以足够大的相对分子质量为基础。本研究在第一步聚合反应所生成的苯乙烯与丙烯酰胺的共聚物相对分子质量很高, 足以达到要求。但是在第二步羟肟化阶段却很容易造成产物相对分子质量的大幅度降低。因此, 本研究对羟肟化阶段的温度控制方式进行了研究。

不同羟肟化温度控制方式对聚合物相对分子质量的影响如表 1 所列。由表 1 可以看出, 羟肟化温度越高, 产物的相对分子质量损失的越多。这是由于在羟肟化过程中, 反应体系温度越高, 羟胺越容易分解, 高分子链也越容易断裂。但是在较低的温度下($60\text{ }^{\circ}\text{C}$)反应, 羟肟化速度很慢, 造成羟肟化效率低甚至几乎不反应。因此, 为了平衡这个矛盾, 本研究采用程序化控温的方式, 先在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 4 h, 然后升温到 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h, 这样, 既避免了相对分子质量的大幅

表 1 羟肟化温度控制方式对聚合物相对分子质量的影响

Table 1 Effect of different temperature control methods on relative molecular mass

Reaction condition	Relative molecular mass before reaction/ 10^7	Relative molecular mass after reaction/ 10^7	Rate of mass loss/%
6 h at 60 °C	1.9	1.8	5
6 h at 70 °C	1.9	1.4	26
6 h at 80 °C	1.9	1.3	32
6 h at 90 °C	1.9	1.1	42
4 h at 60 °C+ 2 h at 90 °C	1.9	1.7	11

降低, 又保证了较好的羟肟化程度。

2.4 相对分子质量对沉降速度的影响

控制不同反应温度及扩链剂用量, 合成出相对分子质量约为 1.0×10^7 、 1.4×10^7 、 1.8×10^7 、 2.2×10^7 和 2.6×10^7 的一系列聚合物, 进行沉降实验, 沉降时不同时刻的压缩带高度如图 4 所示。

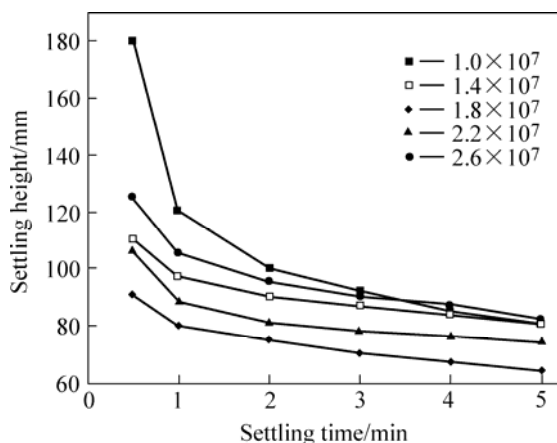


图 4 相对分子质量对沉降速度的影响

Fig.4 Effect of relative copolymer molecular mass on setting rate

由图 4 可见, 聚合物的相对分子质量在 $1.0 \times 10^7 \sim 1.8 \times 10^7$ 范围内, 随着相对分子质量的增加, 沉降效果越来越好; 当相对分子质量超过 1.8×10^7 后, 随着分子的增加, 沉降效果有所降低。

一般认为, 高分子絮凝剂沉降作用过程分为以下几个步骤^[14]: 1) 高分子化合物溶于或充分分散在溶液体系中, 高分子链在体系中充分打开; 2) 结构中的极性基团通过物理或化学作用将细微悬浮物吸附在一

起, 并通过“吸附桥连”使悬浮物形成小颗粒; 3) 高分子化合物利用自身链的长度及疏水性将小颗粒团聚成大絮团并沉降下来。

在赤泥沉降过程中, 颗粒的沉降速度可以用 Stocks 公式来描述^[15], 即

$$v = \frac{g(\rho_s - \rho_l)d_p^2}{18\mu} \quad (2)$$

式中 v 为自由沉降速度, m/s; ρ_s 和 ρ_l 分别为赤泥颗粒的固相密度与液相密度, kg/m^3 ; d_p 为赤泥颗粒的当量直径, m; μ 为液相的动力粘度, Pa·s; g 为重力加速度, m/s^2 。

由式(2)可看出, 沉降速度与粒子的当量直径的平方成正比。且只有在絮凝剂相对分子质量较高时才有可能形成更大直径的赤泥絮团, 因此, 足够大的相对分子质量是提高沉降速度的必要条件。

在相对分子质量较低的范围内(小于 1.8×10^7), 高分子链容易在体系中充分打开, 分子链的长度及疏水性的大小起主导作用。高分子链越长, 链上所带的极性基团越多, 形成的絮团越大, 沉降速度越快; 在相对分子质量超过一定量(大于 1.8×10^7)时, 由于高分子结构中极性基团的相互作用, 使高分子链不容易在体系中充分打开, 产生“缠绕”现象, 这时, 极性基团不能充分发挥吸附小颗粒作用, 影响其沉降效果, 因此, 相对分子质量过大时沉降速度反而降低。

2.5 苯环在分子结构中的含量对沉降速度的影响

调整苯乙烯的加入量进行上述合成反应, 制得一系列含不同量苯环结构的聚合物, 沉降过程中不同时刻压缩带高度如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 苯环含量在 0~9% 间, 随着苯环引入量的增大, 沉降效果明显变好; 但当含量高于 9% 后, 沉降效果的改善并不再明显。

在分子结构中引入适量的苯环结构, 可以提高分子链结构的疏水性, 在沉降过程中能显著增大沉降速度。但如果苯环结构引入过多, 则会使聚合物的溶解性降低过多, 不利于高分子的充分分散和溶解, 对沉降不利。

由图 5 还可看出, 在分子链上引入苯环后的氧肟酸类絮凝剂对赤泥的沉降效果要好于常规氧肟酸类絮凝剂。

2.6 相对分子质量及苯环含量对上清液澄清度的影响

调整反应温度及苯乙烯单体加入量, 制备一系列

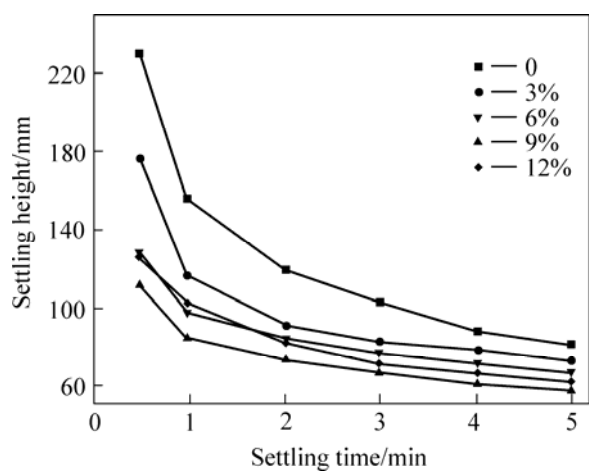


图 5 苯环含量对沉降速度的影响
Fig.5 Effect of phenyl content on setting rate

不同相对分子质量不同苯环含量的聚合物，进行沉降实验，30 min 时测量上清液的吸光度，结果如图 6 所示。

由 6 图可见，对于不同相对分子质量的聚合物，在一定范围内，苯环含量对上清液几乎没有影响，与不引入苯环结构的聚合物水平相当，基本上保持了氧肟酸类絮凝剂上清液澄清度好的特点，可以满足实际应用。

表 2 各种絮凝剂的沉降数据

Table 2 Sedimentation data for different flocculants

Flocculant amount/ mL	Flocculant	Setting height /mm						Mean rate/ (m·h ⁻¹)	Absorbance
		0.5 min	1.0 min	2.0 min	3.0 min	4.0 min	5.0 min		
1	HHCP	136	111	97	89	84	81	2.03	0.26
	Nalco9779	144	121	105	96	89	86	1.97	0.58
	A-1000	157	124	106	98	94	90	1.92	0.33
	Tj-P	208	150	127	119	110	107	1.72	0.41
2	HHCP	120	100	84	77	73	69	2.17	0.25
	Nalco9779	139	116	103	94	90	86	1.97	0.51
	A-1000	141	118	109	102	97	95	1.86	0.30
	Tj-P	190	153	131	120	114	109	1.69	0.39
3	HHCP	112	95	85	80	77	74	2.11	0.23
	Nalco9779	132	102	91	85	82	79	2.05	0.50
	A-1000	135	108	93	87	83	79	2.05	0.30
	Tj-P	167	135	118	110	104	101	1.79	0.38
4	HHCP	88	81	78	74	70	69	2.17	0.21
	Nalco9779	97	91	86	82	77	73	2.12	0.48
	A-1000	107	101	91	88	86	84	1.99	0.29
	Tj-P	111	104	100	97	95	93	1.88	0.36

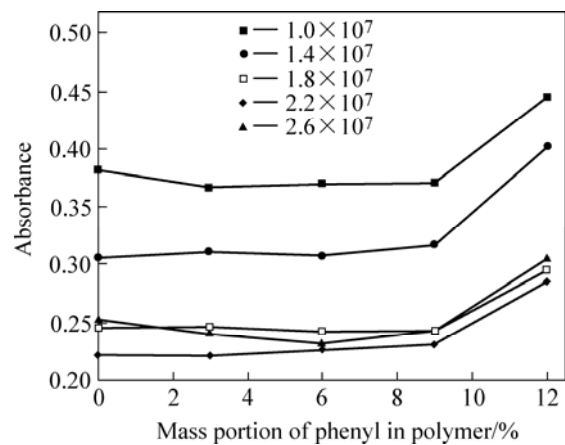


图 6 相对分子质量及苯环含量对上清液澄清度的影响
Fig.6 Effect of relative molecular mass and phenyl content on clarity

2.7 HHCP 与常见国内外絮凝剂沉降效果比较

用上述合成方法合成出带有苯环结构的氧肟酸类聚合物，相对分子质量为 1.8×10^7 ，分子链中苯环含量在 9% 左右，将其与国内外广泛使用的 A-1000(聚丙烯酸钠类)，Nalco 9779, Tj-P(聚丙烯酰胺类)进行沉降对比实验，在不同加入量下，不同时刻的压缩带高度 (mm)、5 min 内平均沉降速度 (m/h)，以及上清液吸光度如表 2 所示。

由表 2 可看出, 本研究合成的絮凝剂(HHCP)在不同加入量下 5 min 内平均沉降速度都为最大, 特别在前 3 min 优势尤为明显。沉降后上清液吸光度要明显小于其他絮凝剂, 这说明上清液澄清度要好于其他絮凝剂。

3 结论

1) 红外光谱及紫外光谱测试证明, 以苯乙烯和丙烯酸酐为原料, 用微乳液聚合法, 经羟肟化改性, 合成了高相对分子质量带有苯环结构的氧肟酸类聚合物。

2) 当合成温度为 20 °C, 羟肟化过程中采取程序控温方式(先在 60 °C 下反应 4 h, 然后升温至 90 °C 反应 2 h)时合成产物相对分子质量最高。

3) 所合成带有苯环结构的氧肟酸类聚合物在赤泥沉降过程中优于未带苯环的聚合物, 苯环含量在高分子链上的含量为 9%左右时效果最好, 并优于广泛使用的国内外絮凝剂。

REFERENCES

- [1] 熊 慧. 中国氧化铝供应将长期短缺[J]. 中国金属通报, 2006(1): 17.
XIONG Hui. Lack of alumina supply will last a long period[J]. China Metal Bulletin, 2006(1): 17.
- [2] 陈 锋, 张宝砚, 毕诗文, 杨毅宏, 陈玉国. 添加剂对铝酸钠溶液晶种分解产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(12): 2054–2059.
CHEN Feng, ZHANG Bao-yan, BI Shi-wen, YANG Yi-hong, CHEN Yu-guo. Effect of additive on $\text{Al}(\text{OH})_3$ and Al_2O_3 made by seed precipitation from sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(12): 2054–2059.
- [3] 吴玉胜, 毕诗文, 李文成, 杨志华. 分解过程氢氧化铝产品粒度变化机理及规律[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(12): 2060–2065.
WU Yu-sheng, BI Shi-wen, LI Wen-cheng, YANG Zhi-hua. Mechanism and rule of $\text{Al}(\text{OH})_3$ particles variation in seed precipitation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(12): 2060–2065.
- [4] Ferland P, Malito J T, Phillips E C. Effect of temperature and method of solution preparation on the performance of a typical red mud flocculant[A]. Light Metals[C]. Vancouver, France: TMS, 2003: 35–42.
- [5] Spitzer D P. Process for purifying alumina[P]. US 4717550, 1986.
- [6] Spitzer D P. Polymers containing hydroxamic acid groups for reduction of suspended solids in bayer process streams[P]. US 4767540, 1988.
- [7] Spitzer D P. Preparation of modified acrylamide polymers[P]. US 4902751, 1990.
- [8] Meunier V L. Preparation of polymers of hydroxamic functions[P]. US 4587306, 1983.
- [9] Quadir M, Phillips E C. Preparation of salicylic acid-contg. polymers as flocculants for clarifying bayer process liquors for decreased alumina recycling in process stream[P]. WO 2002060555, 2002.
- [10] 高保娇, 扬去峰. 胶束增溶紫外分光光度法测定水溶性共聚物中苯乙烯的含量[J]. 分析化学研究简报, 2002, 30(1): 69–71.
GAO Bao-jiao, YANG Qu-feng. Determination of styrene in water-soluble copolymer by micell solubilization-ultraviolet spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2002, 30(1): 69–71.
- [11] Chuah H H, Lin V, Soni U. Poly (trimethylene-terephthalate) molecular weight and Mark-Houwink equation[J]. Polymer, 2001, 42: 7137–7139.
- [12] Albreche G A, Crumbiliss A L. In iron transport and storage in microorganism, plants and animals[J]. Metal Ions in Biological Systems, 1998, 35: 239–242.
- [13] Malcolm P S. Polymer Chemistry—An Introduction[M]. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1975.
- [14] 陈 锋. 表面活性剂性质、结构、计算与应用[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2004.
CHEN Feng. Property, Structure, Calculation and Application of Surfactant[M]. Beijing: China Science and Technology Press, 2004.
- [15] 吴琼珍, 杨世杰, 汤世泰, 上官正, 龙远志, 陈谦德. 平果铝土矿拜耳法赤泥沉降分离絮凝剂的研究[J]. 轻金属, 1996(7): 7–14.
WU Qiong-zhen, YANG Shi-jie, Tang Shi-tai, SHANGGUAN Zheng, LONG Yuan-zhi, CHEN Qian-de. Study on flocculant for red mud setting in Bayer process of Pingguo aluminum ore[J]. Light Metals, 1996(7): 7–14.

(编辑 李艳红)