

水不可溶性粒狀膠凝劑之合成及其膠凝作用
(Synthesis of A Water-insoluble Granual
Coagulant and its flocculation)

詹武忠¹、蔣震彥²

本研究是以玉米粒經交連後，接枝(丙烯醯胺與丙烯磺酸鈉)共聚物製成水不可溶性粒狀膠凝劑，且以可溶性玉米粉接枝同樣的共聚物製成可溶性膠凝劑，並比較粒狀膠凝劑、可溶性膠凝劑及共聚物在高嶺土懸浮液之膠凝效果。合成的粒狀膠凝劑和可溶性膠凝劑所接枝共聚物之丙烯醯胺(AM)、丙烯磺酸鈉(SAS)和澱粉(St)莫耳比，分別為0.439:0.014:0.547和0.718:0.022:0.260。由膠凝試驗結果知，可溶性膠凝劑在高嶺土濃度為100mg/L懸浮液，以pH=2、膠凝劑濃度為80mg/L時，相對吸收度的起始下降速率與最終相對吸收度分別為最大和最低。當pH=2且高嶺土和膠凝劑濃度分別為100和80mg/L時，添加Na₂SO₄或NaCl至Na⁺濃度為1000mg/L，則膠凝劑之膠凝效率會提高。在高嶺土濃度為100mg/L且pH=2之懸浮液，比較在同量磺酸鹽基下，可溶性膠凝劑與粒狀膠凝劑的膠凝效果，發現粒狀膠凝劑的相對吸收度起始下降速率和最終相對吸收度較可溶性膠凝劑的分別提高1.6倍和降低0.4倍。

¹ 中華工學院土木系所教授

² 中華工學院土木所碩士

一、緒 論

近年來，高分子聚合物廣泛地被使用為水處理之凝集劑或助凝劑，可降低污泥產生量和操作時間，進而節省處理成本。然而，所產生之膠羽(Floc)污泥不易過濾且經過過濾污泥之含水率高達70%以上。如欲降低污泥的含水率，則需使用高壓式或真空式等昂貴過濾設備。已知懸浮固体在水中之沉降時間與固体粒徑成反比，例如粒徑大於0.1mm之降時間小於38秒⁽¹⁾。因此如能以粒徑約0.1mm之固体沉做為載體且在載體上接枝離子聚合物，形成一種具有凝集作用之水不溶性粒狀高分子凝集劑。相信此種凝集劑所形成膠羽之沉降時間必較一般常用凝集劑的短，進而提高廢水處理能力。

澱粉是一種價格低廉的天然聚合物，結構上有-OH基可與各種單體形成接枝聚合物，而最常用之高分子凝集劑為聚丙烯醯胺離子物(polyacrylamide ionomer)。因此，如在經交連不溶於水之澱粉顆粒接枝聚丙烯醯胺離子物或其衍生物而成為水不溶性粒狀高分子凝集劑，相信所形成膠羽之沉降時間必較水溶性澱粉接枝聚丙烯醯胺離子物的短。

McCormick等人⁽²⁻⁴⁾曾以ceric ammonium nitrate為起始劑，將sodium-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate和acryamide接枝至糊精(dextran)鏈上，形成水溶性接枝共聚合物。Yao K. J.和Tang Y. B.⁽⁵⁾曾利用相同的起始劑，合成水溶性玉米澱粉接枝(丙烯醯胺/丙烯

磺酸鈉鹽)共聚物, 探討此水溶性聚合物對於Kaolin懸浮液的膠凝效用(floccation)。實驗結果顯示, 加入此水溶性聚合物與懸浮固體所形成膠羽的沉降速率及懸浮液之澄清度均較部份水解聚丙烯醯胺有更佳的膠凝效用, 即使在懸浮液中含有NaCl鹽類時亦可得到同樣膠凝的效果。李鋒等人⁽⁶⁾曾探討以水溶性玉米澱粉接枝磺甲基化聚丙烯醯胺共聚物, 對於含汞廢水之膠凝沉降處理效果。實驗結果顯示, 在汞濃度為2~3mg/L, 溶液pH大於10, 添加10mL之聚合物, 沉降時間為1.5小時等條件下, 可使溶液含汞濃度降至0.03 mg/L以下。吾人⁽⁷⁻⁹⁾曾利用粒徑為30-65mesh之玉米粒經化學處理成帶有陽電性胺基和陰電性磷酸鹽或磺酸鹽基之水不溶性兩性離子聚合物, 以此兩性離子聚合物做吸附金屬離子的吸附劑。實驗結果顯示, 此吸附劑對於Cu⁺², Pb⁺², Zn⁺², Ga⁺³和In⁺³離子有極佳的吸附性。因此, 以交連化之玉米粒接枝丙烯醯胺與其鹽類衍生物的共聚物, 必具有膠凝效用的膠凝劑且所形成膠羽的沉降時間必較水溶性澱粉接枝共聚物的快。然而, 國內以水不溶性玉米粒接枝離子聚合物為膠凝劑之研究不多。

本研究採用玉米粒經epichlorohydrin交連後, 再以ceric ammonium nitrate為起始劑, 與丙烯醯胺(AM)、丙烯磺酸鈉鹽(SAS)接枝成水不溶性玉米粒接枝AM/SAS共聚物。並探討此接枝共聚物在懸浮液各種pH值、膠凝劑濃度與NaCl和Na₂SO₄等鹽類濃度條件下之膠凝效率, 且與水溶性澱粉接枝共聚物膠凝劑、純(丙烯醯胺/丙烯磺酸鈉鹽)共聚物的膠凝效用相比較。

二、實 驗 部 份

2-1 藥品

可溶性玉米澱粉 (Merck公司試藥)和玉米粒(工業級)經乾燥後使用。氯甲基一氧三環 (epichlorohydrin), 丙烯磺酸鈉 (sodium allylsulfonate), 丙烯醯胺 (acrylamide) 和硝酸鈾銨 (ceric ammonium nitrate) 均為 Merck 試藥, 直接使用。

2-2 膠凝劑的合成

在一裝有冷凝管、攪拌器且通氮氣之1升反應器中, 添加可溶性玉米澱粉 32.5g 至 300mL 水中, 加熱至溫度為 85 ~ 90°C, 待玉米澱粉完全溶解且溶液呈澄清時。維持此溫度 30分鐘後, 降溫至 30°C。添加含有 1.1g 硝酸鈾銨起始劑之 $1.25 \times 10^{-2} \text{M}$ 硝酸溶液 100 mL, 攪拌 15分鐘後, 添加 54.6g 丙烯醯胺 (AM), 4.62g 丙烯磺酸鈉 (SAS) 和 150 mL 水之水溶液。維持溫度為 30°C, 反應 4hr。此時之溶液即是水溶性玉米澱粉接枝 (丙烯醯胺 / 丙烯磺酸鈉) 共聚物水溶液 (sol-St-AM/SAS)。

取已知重量之共聚物溶液, 倒入丙酮溶液中沉澱析出共聚物, 經丙酮洗滌析出共聚物後, 置於 40°C 之真空烘箱, 除去溶劑, 以測定溶液的固含量 (solid content) 和總單體轉化率。

$$\text{溶液的固含量, } X_1 = (W_0 - W_1) / W_0 \quad (1)$$

$$\text{總單體轉化率, } X_2 = (W_0 X_1 - W_2) / W_3 \quad (2)$$

W_0 表示所取共聚物溶液之重量, W_1 表示經除去水份之共聚物的重量, W_2 表示經除去丙酮之析出共聚物的重量, W_3 表示所添加總單体的重量. 實驗結果知, 单体轉化率為85%.

將30-65mesh之玉米粒, 依吾人(7)曾述之交連步驟, 合成水不溶性玉米粒. 取此水不溶性玉米粒, 依上述合成步驟合成玉米粒接枝(丙烯醯胺/丙烯磺酸鈉)共聚物溶液後、靜置, 待固体沉澱後, 吸取上層液, 上層液為純共聚物水溶液, 而沉澱固体即為玉米粒接枝(丙烯醯胺/丙烯磺酸鈉)共聚物(insol-St-AM/SAS).

2-3 膠凝試驗

本試驗是採用杯瓶試驗(Jar test). 懸浮固体溶液是濃度100mg/L的高嶺土(Kaolin clay)懸浮溶液500mL, 而懸浮液起始pH值以0.1MNaOH和0.1MHCl水溶液調整. 懸浮液起始pH值為2~8範圍. 懸浮液中NaCl和 Na_2SO_4 濃度為0~10000ppm. 膠凝劑的添加量為50~100ppm.

膠凝效率測定是在所設定濃度和pH值的500mL高嶺土懸浮水溶液中, 添加所設定的膠凝劑後, 在轉速為100rpm, 攪拌2分鐘及轉速為25rpm, 攪拌40分鐘後. 溶液倒入500mL量筒中靜置, 每隔5分鐘, 吸取液面下1/2處之溶液, 測定溶液的光吸收度, 並與最初的溶液光吸收度比較, 可得相對吸收度(A_r). 由相對吸收度與靜置時間關係, 可知膠羽的沉降效率.

三、結果與討論

3-1 元素分析

以元素分析測定已接枝共聚物之C、H、N和S四元素的含量,其結果列於表一.由N和S的含量及下列關係式計算接枝共聚物的組成:

$$\%N = \frac{14F_{am}}{162F_{st}+71F_{am}+144F_{sas}} \quad (3)$$

$$\%S = \frac{32F_{sas}}{162F_{st}+71F_{am}+144F_{sas}} \quad (4)$$

$$F_{am}+F_{sas}+F_{st} = 1.0 \quad (5)$$

$$W_g = \frac{71F_{am}+144F_{sas}}{162F_{st}+71F_{am}+144F_{sas}} \quad (6)$$

式中 F_{am} 表接枝共聚物中丙烯醯胺所佔的莫耳分率, F_{st} 表接枝共聚物中玉米澱粉所佔的莫耳分率, F_{sas} 表接枝共聚物中丙烯磺酸鈉所佔的莫耳分率, W_g 表接枝共聚物中接枝物所佔的莫耳分率.由(3)~(6)式計算得到玉米粒接枝共聚物和可溶性玉米粉接枝共聚物的 F_{am} 、 F_{sas} 、 F_{st} 和

W_g 值分別為0.439, 0.014, 0.547和0.273與0.718, 0.022, 0.260和0.653。(表一)

3-2 可溶性膠凝劑之膠凝試驗

現把可溶性玉米粉接枝共聚物、玉米粒接枝共聚物和純共聚物視為可溶性膠凝劑、粒狀膠凝劑和共聚物膠凝劑，探討此三類膠凝劑在高嶺土(Kaloin)懸浮液之膠凝作用。首先以可溶性膠凝劑，探討懸浮液pH值，膠凝劑濃度和鹽類濃度對於濃度為100 mg/L的高嶺土懸浮液的膠凝作用的影響。

3-2-1 溶液pH值的影響

在pH=2~8、膠凝劑濃度為80mg/L之100 mg/L高嶺土懸浮液中，各種pH值的懸浮液相對吸收度與靜置時間的變化，如圖1所示。由圖1知，在起始的10分鐘，相對吸收度迅速下降，爾後則隨著靜置時間的增長，相對吸收度趨近於一定值；懸浮液相對吸收度的起始下降速率和最終的相對吸收度均隨懸浮液的pH值之降低而增加和降低。這表示懸浮液在pH=2之膠凝效果最佳。因此，選pH=2懸浮液做為爾後各試驗的標準條件。

3-2-2 膠凝劑濃度的影響

在pH=2，膠凝劑濃度為0~100mg/L之100mg/L高嶺土懸浮液中，懸浮液相對吸收度與靜置時間的關係，如圖2所示。由圖2知，相對吸收度的起始下降速率在膠凝劑濃度為0~80mg/L，隨膠凝劑濃度增加而增加，在膠凝劑濃度為80~100mg/L，則隨膠凝劑濃度增加而降低。在膠凝劑濃度為

80mg/L時,最終相對吸收度為最低($A_r=0.29$)。這是因為膠凝劑濃度增加會破壞懸浮粒子的穩定度,促進懸浮粒子的聚集形成較大膠羽,有利於膠羽沉降;但是,如果膠凝劑過量,則反而會造成懸浮粒子的再分散而增加穩定度,不利於膠羽沉降。

3-2-3 鹽類的影響

為瞭解懸浮液含有鹽類時,對於膠凝劑之膠凝效果的影響。在 $pH=2$, Na_2SO_4 或 $NaCl$ 濃度為 $0\sim 10000mg/L$ 、膠凝劑濃度為 $80mg/L$ 之 $100mg/L$ 高嶺土懸浮液中,懸浮液相對吸收度與靜置時間的關係,如圖3和圖4所示。由圖3和4知,於 Na_2SO_4 濃度為 $500mg/L$ 或 $NaCl$ 濃度為 $1000mg/L$ 時,其相對吸收度的起始下降速率為最大且最終的相對吸收度亦最低。已知添加電解質於懸浮液中會壓縮懸浮粒子的電雙層厚度,有利於膠凝效果。又溶液中含有鹽類電解質會抑制膠凝劑之聚合物鏈伸張⁽⁹⁾,減低聚合物鏈與懸浮粒子的電性中和與架橋作用,進而使膠凝效果降低。因此,溶液中含有電解質對於膠凝劑的膠凝效果會出現一最佳濃度。

本膠凝劑之化學結構是屬於磺酸鈉鹽,在水中會解離為磺酸根基和 Na^+ 基。因此,膠凝劑在水中的解離度會受水中添加的 Na_2SO_4 或 $NaCl$ 鹽類解離之 Na^+ 濃度的影響。在最佳膠凝效果時, Na_2SO_4 的濃度為 $500 mg/L$ 而 $NaCl$ 的濃度為 $1000mg/L$ 。此時溶液之 Na^+ 濃度均為 $1000mg/L$ 。此結果顯示

共同離子效應會影響膠凝劑的解離度,進而影響其聚合物鏈的伸張度及與懸浮粒子的電性中和與架橋的膠凝機構。

3-3 可溶性玉米粉膠凝劑、不可溶性玉米粒膠凝劑和純共聚物膠凝劑的膠凝效用比較

在高嶺土濃度為100 mg/L, pH=2之懸浮液中, 添加可溶性膠凝劑、粒狀膠凝劑和純共聚物膠凝劑, 以比較此三種膠凝劑的膠凝效果。添加膠凝劑之濃度, 以可溶性膠凝劑濃度為80mg/L時之磺酸鈉鹽含量為基準。

三種膠凝劑在高嶺土濃度為100mg/L, pH=2懸浮液中, 懸浮液之相對吸收度與靜置時間的關係, 如圖5所示。由圖5知, 相對吸收度的起始下降速率和最終相對吸收度, 以粒狀膠凝劑的為最大和最小, 其次為純共聚物膠凝劑, 再次為可溶性膠凝劑。最終的 A_r 值, 於粒狀膠凝劑時為0.12, 共聚物膠凝劑時為0.25, 可溶性膠凝劑時為0.28。而相對吸收度的起始下降速率, 於粒狀膠凝劑時約為可溶性膠凝劑的1.6倍。此結果顯示, 粒狀膠凝劑確可提高膠凝效率。這是因為粒狀凝劑在本質上已是一個粒狀物, 與懸浮粒子電性中和及架橋所形成之膠羽的粒徑必較可溶性膠凝劑的膠羽大。因此, 其膠羽的沉降速率當然較大且在沉降時會有絆除效應產生, 進而促使粒子被移除。

四、結 論

本研究是以玉米粒經交連後，接枝(丙烯醯胺與丙烯磺酸鈉)共聚物製成水不可溶性粒狀膠凝劑，同時亦以可溶性玉米粉接枝同樣的共聚物製成可溶性膠凝劑，藉以比較粒狀膠凝劑、可溶性膠凝劑及共聚物在高嶺土懸浮液之膠凝效果。由膠凝試驗結果，得到下列幾點結論：

(1)粒狀膠凝劑和可溶性膠凝劑所接枝的共聚物之丙烯醯胺(AM)、丙烯磺酸鈉(SAS)和澱粉(St)之莫耳比分別為 $F_{am}:F_{sas}:F_{st}=0.439:0.014:0.547$ 和 $0.718:0.022:0.260$

(2)可溶性膠凝劑在高嶺土濃度為 100mg/L 懸浮液中，以 $\text{pH}=2$ 、膠凝劑濃度為 80mg/L 之懸浮液相對吸收度的起始下降速率和最終相對吸收度為最大和最低。添加 Na_2SO_4 或 NaCl 鹽類至 Na^+ 濃度為 1000mg/L ，會提高膠凝劑之膠凝效率。

(3)在高嶺土濃度為 100mg/L ， $\text{pH}=2$ 之懸浮液中，添加與可溶性膠凝劑濃度為 80mg/L 相同磺酸鹽基之粒狀膠凝劑，可使懸浮液相對吸收度的起始下降速率提高 1.6 倍且最終相對吸收度降低 0.4 倍。

由本研究得知，粒狀膠凝劑較可溶性膠凝劑具有更佳的膠凝效率。

五、參考文獻

1. S. T. Powell, "Water conditioning for industry", McGraw-Hill, New York, 1954.
2. C. L. McCormick and L. S. Park, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 19, 2229, (1981).
3. C. L. McCormick and G. S. Chen, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 20, 817, (1982).
4. C. L. McCormick and L. S. Park, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 22, 49, (1984).
5. K. J. Yao and Y. B. Tang, J. Appl. Polym. Sci., 45, 349, (1992).
6. 李鋒, 郝明家, 鄭順子, 巫拱生和孫艷霞, "環境科學研究", 1(4), (1988).
7. 詹武忠, "以經化學處理之澱粉質材料回收酸性廢液中鎂和鈹離子之研究", 國科會研究報告, (1992).
8. 詹武忠, "以兩相澱粉質材料去除水中 Pb^{+2} , Cu^{+2} 和 Zn^{+2} 重金屬離子之研究", 國科會研究報告, (1992).
9. R. D. Lundberg and R. R. Phillips, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 20, 1143, (1982).

Table I. Characteristic analysis of starch-grafted copolymer

sample	Elemental analysis, wt%							
	-----				F_{Am}	F_{Sas}	F_{St}	W_g
	C	H	N	S				
water-soluble starch-grafted copolymer	39.39	7.01	10.50	0.745	0.718	0.022	0.260	0.563
water-insoluble starch-grafted copolymer	39.97	6.94	5.05	0.370	0.439	0.014	0.547	0.273

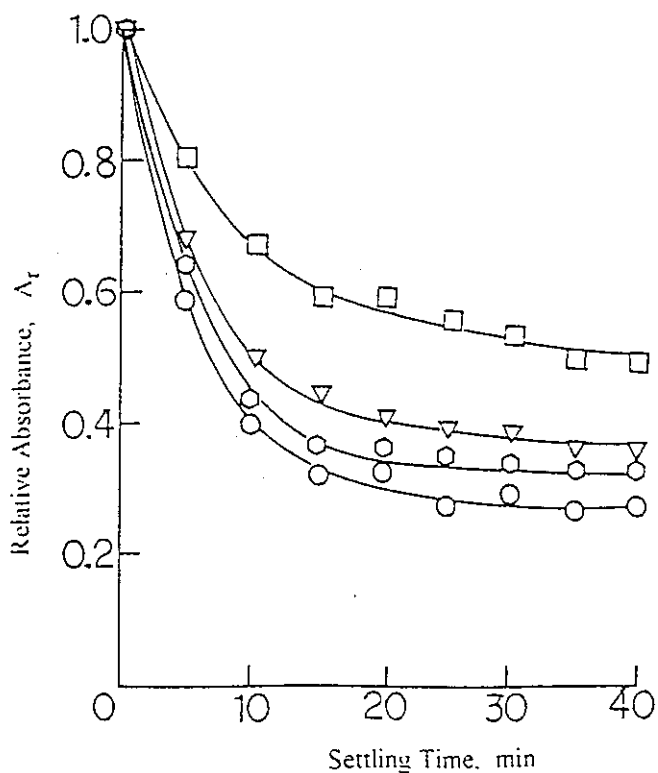


Fig. 1. The relationship of A_r with time at various initial pH of suspension in 80 mg/L water-soluble starch-grafted copolymer and 100mg/L Kaolin suspension: (○) pH=2, (○) pH=4, (▽) pH=6 and (□) pH=8.

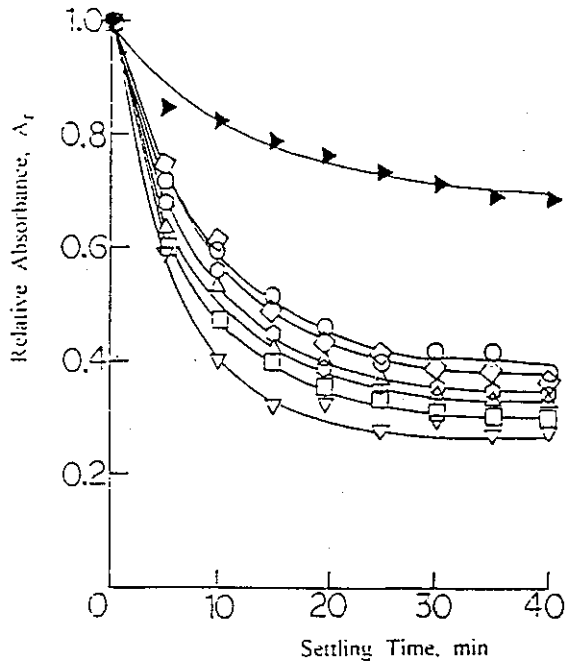


Fig. 2. The relationship of A_r with time at various concentration of water-soluble starch-grafted copolymer in pH=2 and 100 mg/L Kaolin suspension:
 (▶) 0mg/L, (○) 50mg/L, (△) 60mg/L, (□) 70mg/L,
 (▽) 80mg/L, (◊) 90mg/L, (◇) 100mg/L

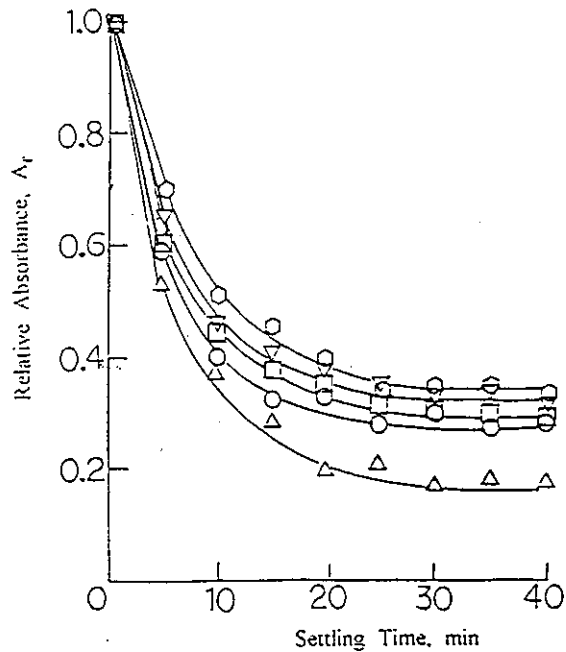


Fig. 3. The relationship of A_r with time at various concentration of Na_2SO_4 in pH=2, 80 mg/L water-soluble starch-grafted copolymer and 100 mg/L Kaolin suspension:
 (○) 0mg/L, (△) 500mg/L, (□) 1000mg/L, (▽) 3000mg/L, (◊) 6000mg/L.

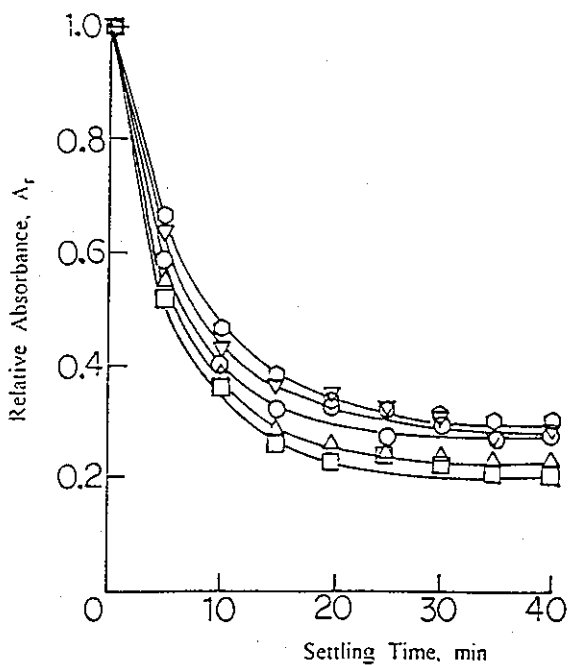


Fig. 4. The relationship of A_r with time at various concentration of NaCl in pH=2. 80 mg/L water-soluble starch-grafted copolymer and 100 mg/L Kaolin suspension: (○) 0mg/L, (△) 500mg/L, (□) 1000mg/L, (▽) 3000mg/L, (◇) 6000mg/L.

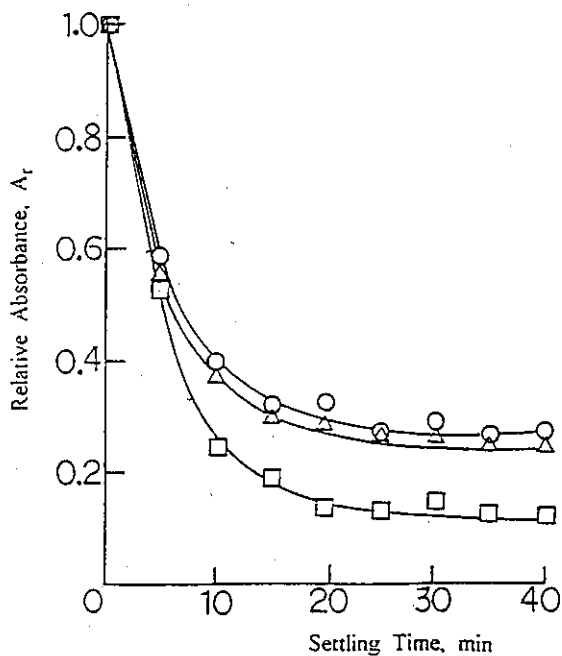


Fig.5. The relationship of A_r with time for three types flocculant in pH=2, 80 mg/L flocculant and 100 mg/L Kaolin suspension: (○) water-soluble starch-grafted copolymer, (□) water-insoluble starch-grafted copolymer, (△) pure copolymer.