

丙烯酸酰胺-丙烯酸乳液聚合物 作为土壤防渗剂的研究

邵 斐^{1,2} 温现明¹ 朱朝梁^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 采用乳液聚合法制备了丙烯酸酰胺-丙烯酸聚合物乳状液。通过加入水、表面活性剂及液体石蜡等物质制成乳胶状土壤防渗剂。防渗剂阻止渗漏的机理为吸附和堵塞作用。经初步测试, 防渗剂对清水和卤水有较好的防渗效果, 并且可以在 $\text{pH} = 1 \sim 13$ 环境中使用。

关键词: 丙烯酸酰胺; 丙烯酸; 聚合物; 防渗剂

中图分类号: TQ226.32

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)02-0035-04

天然土壤都有一定的透水性, 而生产中为了节约投资, 很多大规模蓄水设施如盐田、水库、鱼塘、引水渠和工业废水池, 都直接使用粘土作为衬里, 盐水或淡水不可避免的以渗漏的形式损失掉。

盐田的渗漏造成卤水中钾、锂等高价组分大量损失, 增加了盐田投资和生产成本。据资料显示, 1986 年山东一些盐场卤水渗漏损失量高达 60%, 2000 年江苏一些盐场的卤水渗漏损失仍高达 50%^[1-2]。盐场、矿区、垃圾场的渗漏污水, 渗透到土壤深部, 还会造成对周边环境的大量污染和腐蚀; 灌溉渠、引水渠的渗漏则会造成淡水资源的严重浪费。因此, 采用质优价廉的材料作为防渗剂, 不仅能节约投资、降低成本, 而且具有重要的节约资源和保护环境的意义。

采用聚合物做防渗剂早在 20 世纪 50~60 年代就被采用。主要应用的几种聚合物有聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚乙烯醇等^[3-5]。聚合物合成的方法为乳液(反向乳液)聚合法^[6-8], 针对聚合物采用不同的引发体系, 合成具有特殊官能团的链状或枝状聚合物, 与土壤紧密结合达到阻止渗漏的作用。美国科学家 Vartiak^[9] 和

John^[10] 分别在 1981 年和 2006 年合成丙烯酸酰胺类乳胶聚合物用于土壤防渗, 效果较好, 但合成体系较为复杂, 反应难以控制。

我们采用乳液聚合方法, 合成了一种以丙烯酸酰胺-丙烯酸聚合物为核心试剂的乳胶状防渗剂, 并对其防渗性能进行了初步的实验研究。结果表明, 该防渗剂具有优良的阻漏性能, 远低于建造盐田符合要求的粘土渗透性($2.5 \times 10^{-9} \text{ m/s}$)。在盐田、水塘等场合的防渗方面有着广阔的应用前景。

1 丙烯酸酰胺-丙烯酸乳液聚合物 作为土壤防渗剂的防渗机理

1.1 吸附作用

防渗剂与土质接触后, 分布于大孔隙和微裂缝, 分子中含有的胺基或羧基, 在水的冲刷下, 易形成氢氧键, 与孔道表面形成吸附作用^[11]。防渗剂分子结构为链状(图 1)。

进入孔隙后, 受时间和温度影响, 分布于孔隙的防渗剂除了在土壤孔隙发生物理吸附外, 防渗剂中聚合物分子链本身也会相互吸附, 形成网状絮凝体结构, 把土壤微裂缝、孔隙粘结住, 起到固结土壤的作用。

收稿日期: 2012-01-14; 修回日期: 2012-02-29

作者简介: 邵 斐(1986-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为无机化学。E-mail: shaofei001@163.com。

通信作者: 温现明。E-mail: wenxm@isl.ac.cn。

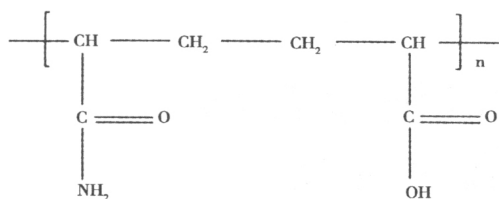


图 1 防渗剂分子结构

Fig. 1 Molecule structure of the soils anti-seepage agent

1.2 堵塞作用

网状絮凝体在大孔道中多呈流线型顺孔道延伸,在注入压力作用下,絮凝体在大孔道中顺水流方向产生拉伸移动,当由大孔道进入小孔喉道时,便产生动力捕集被滞留于孔喉狭窄处,造成物理堵塞。

另外,大孔道注入水遇阻,使注入压力升高,在孔隙喉道处滞留的防渗剂因具粘弹性便产生一定的拉伸应力形变而释放部分阻力,使部分注入水快速通过。待压力降低流速变慢时,又因拉伸应力变小使得被拉长变细的絮凝体在粘弹作用下回复形变,趋于蜷曲球状,使孔喉尺寸随絮凝体蜷曲而变小,因此可以起到改变土壤微观孔隙结构的作用。

2 丙烯酰胺-丙烯酸乳液聚合物土壤防渗剂的制备

2.1 实验试剂

丙烯酰胺(AM),分析纯,上海中泰化学试剂有限公司;丙烯酸(AA),分析纯,天津市光复精细化工研究所;液体石蜡,工业级,天津市富宇精细化工有限公司;司盘 60,化学纯,莱阳市化工实验厂;司盘 80,化学纯,天津市百世化工有限公司化学试剂厂;过硫酸钾,分析纯,北京市化学试剂厂;氢氧化钠(NaOH),分析纯,成都金山化学试剂有限公司天津市大茂化学试剂厂。

2.2 制备方法

将一定比例乳化剂司盘 60 与液体石蜡加

入连接了搅拌装置和通气装置的四口瓶中,反应装置置于恒温水浴中,搅拌、加热到 60 ℃ 左右。待至司盘 60 溶解后,加入提前配制好的丙烯酰胺-丙烯酸混合单体水溶液,此时通氮气驱氧。继续搅拌 20~30 min 后,加入引发剂过硫酸钾。反应约 2 h 后停止通气,加入一定比例的司盘 80、水、液体石蜡搅拌均匀即成一种乳胶状液体。

3 丙烯酰胺-丙烯酸乳液聚合物的 FTIR 表征

采用 FTIR 分析可以对反应前后物料的基团组成变化进行大体的跟踪。取反应 2 h 后停止通气的样品,采用 NEXUS 型傅里叶变换红外光谱仪做分析,结果见图 2。

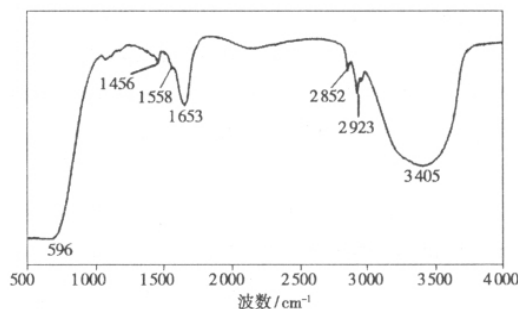


图 2 产物的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of the product

3 405 cm^{-1} 的吸收峰归属于分子中的 O-H 键的伸缩振动,聚合前后丙烯酸上的 O-H 键一直存在;2 923 cm^{-1} 的吸收峰为 C-H 伸缩振动,随长碳链的引入向高波数方向移动;1 653 cm^{-1} 处的吸收峰为分子中 C=O 键的振动;1 558 cm^{-1} 处的吸收峰归属于仲胺中 N-H 的弯曲振动;谱图中没有明显的 C=C 双键吸收峰,说明反应过程中双键打开发生了聚合。因此,产物的 FTIR 谱图中,有 AM 和 AA 的部分特征吸收峰,无 C=C 双键特征吸收峰,说明生成了 AM 和 AA 的聚合物。

4 室内防渗性能测试

实验装置及材料。经去除碎石子及植物根

系等杂质并过 2 mm 筛孔的耕作土壤 5 kg, 填装到直径 25 cm、高度 26 cm 圆柱形塑料桶中, 填装高度均 10 cm, 土壤压实密度为 $1\,019\text{ kg/m}^3$ 。桶底开几个 0.5 cm 小孔供水流出。

实验淡水为自来水, 卤水为青海柴达木盆地某盐湖日晒老卤, 其密度约为 1.35 g/cm^3 。

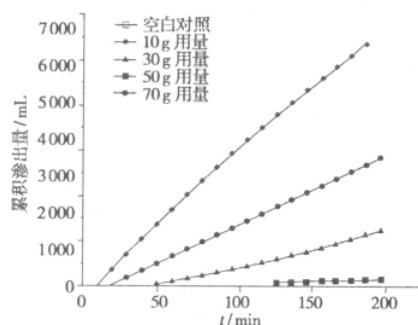


图3 累积清水渗出量随时间变化曲线

Fig.3 The curve of accumulated seepage water with time

实验结果表明, 不使用防渗剂时, 清水和卤水渗漏速率均比较大, 分别约为 $1.2 \times 10^{-5}\text{ m/s}$ 和 $1.4 \times 10^{-6}\text{ m/s}$ 。盐田建设中符合要求的粘土渗透性一般低于 $2.5 \times 10^{-9}\text{ m/s}$, 因此上述渗漏速率远远达不到盐田设计的要求。使用防渗剂使渗出时间延后, 渗漏速率大幅减小。并且随着使用量的加大, 延后时间加大, 渗漏速率减小; 当使用量为 70 g (约 $1\,430\text{ g/m}^2$) 时, 不发生

4.1 使用量对防渗效果的影响

分别取按照前述步骤合成的 0 g、10 g、30 g、50 g、70 g 含固量为 32.7% 的防渗剂用于测试。防渗剂均匀施在土壤表面, 放置使与土壤紧密结合, 加淡水与老卤分别到 14 cm 高度。分别用 500 mL、100 mL 量桶每隔 10 min 记录累计渗出水量, 实验结果见图 3 和图 4。

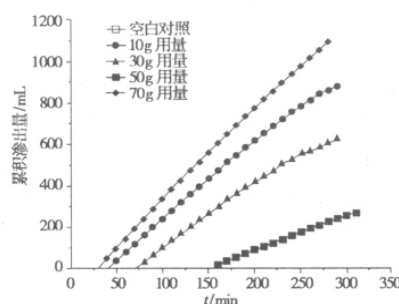


图4 累积卤水渗出量随时间变化曲线

Fig.4 The curve of accumulated seepage brine with time

渗漏。

4.2 pH 对防渗剂使用效果影响

取按照前述步骤合成的防渗剂 70 g 施在土壤表面, 用硫酸和氢氧化钠分别调节清水和老卤 pH 为 1、3、5、7、9、11、13, 考查 pH 对防渗剂使用效果的影响。

实验观察 25 d, 结果见表 1。

表1 pH 对防渗剂使用效果影响

Table 1 The effect of pH on the performance of anti-seepage agents

pH	现象	解释	防渗效果
pH < 7	酸度较高时土壤表面出现少量絮凝物	酸与土壤中某种物质反应	试验期内,
pH > 7	碱度较高时较大时水变浑浊	高碱度下 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等沉淀生成	均未发生渗漏

实验结果表明在较宽的 pH 范围内使用, 防渗剂性能不会发生显著的降低。

5 应用前景

丙烯酰胺-丙烯酸聚合物作为土壤防渗剂

具有合成工艺简单、生产成本低、施工简单、防渗效果明显, 有望在众多领域获推广应用。

盐田渗漏是制盐业生产中一个重大难题, 特别是蒸发末段高卤区盐分浓度大, 渗漏造成的问题极为严重。防渗剂对淡水和饱和浓卤水皆有良好的防渗能力, 可望在盐场不同浓度卤

水区发挥防渗作用。如卤水提锂过程中,对日晒盐田采用丙烯酰胺-丙烯酸聚合物防渗剂进行防漏处理,老卤中锂的收率可望提高 20% ~ 40%,将大大节约盐田投资和运行成本。

若将防渗剂施在污水所要经过的河床上,可形成一层难透水的保护层,防止污水对河床底泥和地下水的污染,保护河道及地下水资源。

水库、鱼池、引水渠以及灌溉用蓄水塘坝等场合的防渗处理,可减少淡水资源的浪费。

一些冶金行业的矿区渗漏水有时 pH 高达 1,垃圾场、工业废水池的渗漏水具有强腐蚀性,一般的化学防渗材料很难满足特殊区域的渗漏治理;这些区域渗透水渗漏到土壤深部,会对周边环境造成大量污染和腐蚀。该防渗剂可以在 pH = 1 ~ 13 的环境中使用,可用于这些区域的防渗处理。

参考文献:

- [1] 李玉玺. 关于盐田渗漏情况调查报告[J]. 盐湖盐与化工, 1993, 3(22): 18-23.
- [2] 蒋海斌, 张文广, 陆君伟. 江苏盐田渗漏量普查浅析[J]. 苏盐科技, 2009(3): 1-22.
- [3] Scott P. Composition for plugging highly permeable formations [P]. US2873250A, 1959-2-10.
- [4] 张洪利, 郭艳, 王志龙. 国内钻井堵漏材料现状[J]. 特种油气藏, 2004, 4(11): 1-10.
- [5] 倪怀英, 王正东, 熊泽华. 化学堵漏剂[J]. 石油与天然气化工, 1984, 3(13): 20-27.
- [6] 王正辉, 王红娟. 乳液聚合新进展[J]. 胶体与聚合物, 2001, 19(1): 36-40.
- [7] 马贵平, 陈荣发, 陈永惠, 等. AA/AMAMPS 共聚物降滤失水剂的超浓反相乳液聚合及性能研究[J]. 精细石油化工进展, 2006, 7(9): 1-3, 19.
- [8] 韩玉贵, 王秋霞, 谭业邦. 反相乳液聚合法制备一种新型两性共聚物[J]. 石油化工, 2006, 35(3): 268-271.
- [9] Vartiak J F *et al*. Method of using admixture of water-soluble polymers in latex form and gypsum as seepage control agents [P]. US 04300861A, 1981-11-17.
- [10] John M *et al*. Method of using anionic copolymer formulations for seepage control [P]. US 7306 406 B2, 2007-12-11.
- [11] 孙卫, 杨生柱. 聚丙烯酰胺类堵剂的堵水机理实验[J]. 石油与天然气地质, 2002, 23(4): 332-335.

The Polymer Emulsion of Acrylamide and Acrylic Acid as Soils Anti-Seepage Agent

SHAO Fei^{1, 2}, WEN Xian-ming¹, ZHU Chao-liang

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Latex of acrylamide and acrylic acid was synthesized by emulsion polymerization. It was used as the core component of an anti-seepage agent, which is prepared by admixing the polymer with water, surfactant and liquid paraffin. The agent works through the mechanism of adsorption and blocking in soil. The prepared anti-seepage agent at various concentrations and durations were tested with fresh water and brine respectively. In laboratory a simulation was set up. The synthetic anti-seepage agent shows excellent impermeous performance. It was also demonstrated that it can be used in media with a broad pH range of 1 to 13.

Key words: Acrylamide; Acrylic; Polymers; Chemical anti-seepage agents