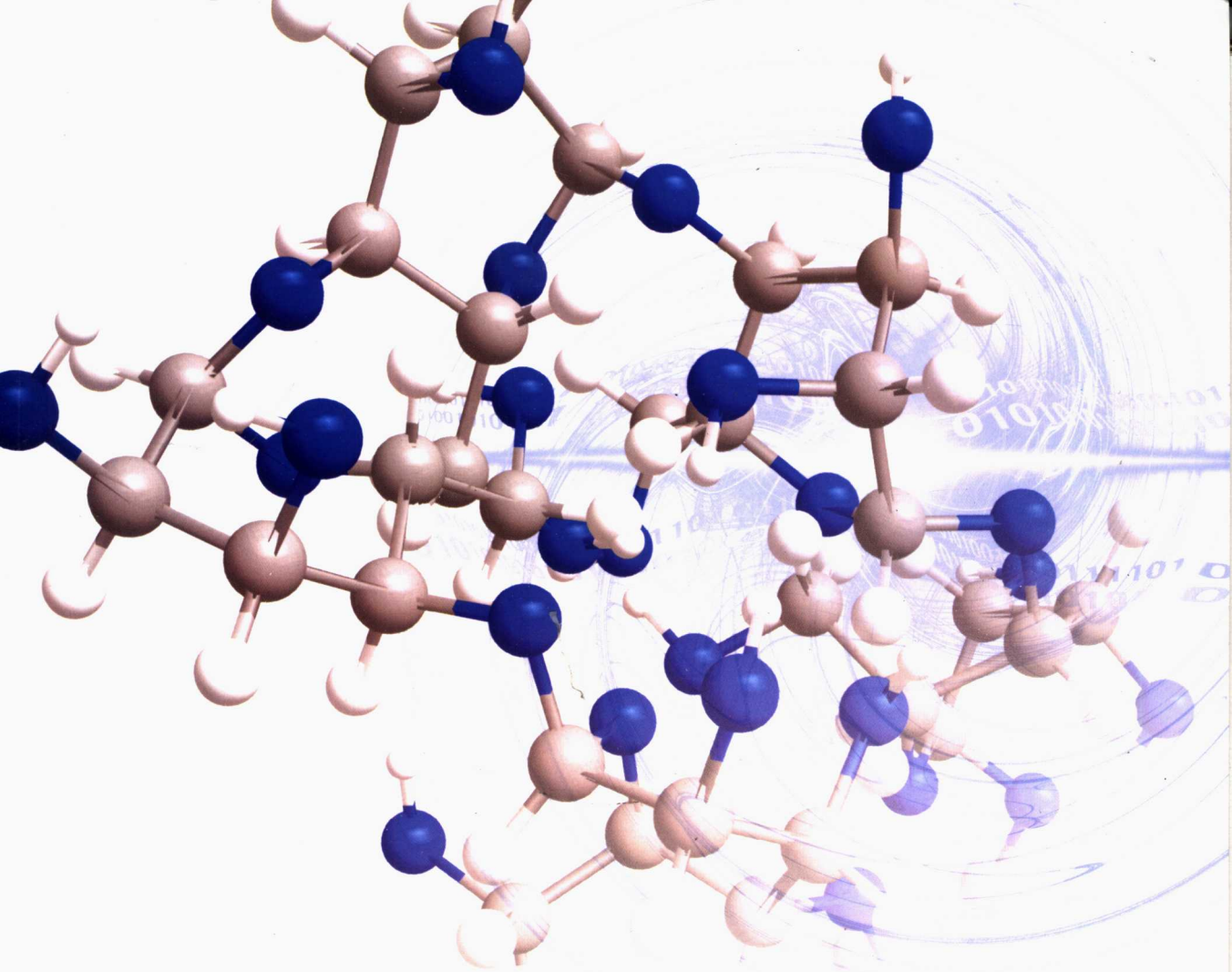




有机高分子絮凝剂的 制备及应用

刘明华 编著



化学工业出版社
环境·能源出版中心

有机高分子絮凝剂的 制备及应用

刘明华 编著



化学工业出版社
环境·能源出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

有机高分子絮凝剂的制备及应用/刘明华编著. —北京:
化学工业出版社, 2006. 2
ISBN 7-5025-8202-9

I. 有… II. 刘… III. ①高分子材料-絮凝剂-制备
②高分子材料-絮凝剂-应用-水处理 IV. TQ047. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 005538 号

有机高分子絮凝剂的制备及应用

刘明华 编著

责任编辑: 刘兴春

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 凌亚男

封面设计: 胡艳玮

*

化学工业出版社 出版发行
环境·能源出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 15 字数 368 千字

2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8202-9

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

随着工业的发展以及人民生活水平的提高,对水的质量需求也越来越高,但是工业废水和城市污水的排放量也越来越多,由于水体接纳污水是有条件的,若污染物过多,超过了水体自净能力时,水体就不能保持原有的形态和功能,将会降低水体的水质等级和可用性,逐渐形成低劣的水环境,污染水源、土壤、作物和水生物,影响工业产品质量,危害生物、人体健康。因此,污水的治理势在必行。

在所有的水处理技术和方法中,絮凝沉降法是目前国内外普遍使用的一种既经济又简单的水处理方法,已被广泛用于上下水、循环用水和工业用水的处理过程,可以用来降低废水的浊度和色度,去除多种高分子有机物、一些重金属离子和放射性物质等。此外,絮凝沉降法还能改善污泥的脱水性能,而决定絮凝沉降效果的因素之一是投加高效能的絮凝剂。

目前我国水处理化学品的用量呈逐年递增的趋势,但是我国当前的水处理剂生产,尤其是有机高分子絮凝剂的生产正面临着挑战,一是来自国外絮凝剂的竞争越来越激烈,二是人们对环境质量的客观要求越来越高,新型絮凝剂的开发已显得越来越重要。

本书主要根据国内外从事有机高分子絮凝剂专家、学者的研究成果以及编著者近年来的一些科研成果和经验汇集而成,书中的内容侧重制备和应用。全书一共九章,第1章是绪论;第2章至第9章主要是有机合成高分子絮凝剂的制备和应用情况介绍;其中,第2章至第5章主要介绍有机合成高分子絮凝剂的制备及应用,并且根据絮凝剂的制备方法分类(如聚合型、缩合型和高分子反应型等);第6章至第9章主要介绍有机天然高分子絮凝剂的制备及应用,主要根据改性天然高分子的原材料不同来归纳和分类,有改性淀粉类、改性纤维素类、改性木质素类、改性壳聚糖类以及黄原胶、瓜尔胶和F691粉等。

本书所介绍的有机高分子絮凝剂不但用于净化水质,还可用作绝缘材料的阻燃剂、混凝土外加剂、耐火材料的黏结剂、纺织工业的媒染剂、脂肪油类的澄清剂、石油钻井助剂、催化剂以及用于制造香料、试剂、农药、医药、油漆、皮革、化妆品等许多方面,可供以上这些专业的科技人员和生产人员参考使用。

本书理论联系实际,并列举大量实例,既可作为科技人员的参考书,又可作为应用和开发新产品、新技术的工具书,大量的实例介绍了具体操作方法,具有较强的参考和借鉴价值。另外,在本书中,编著者的部分研究内容获得国家自然科学基金资助(50203003)。

限于编著者水平,不当之处在所难免,敬请各位专家、学者及广大读者提出批评和修改建议。

编著者

2006年1月

内 容 提 要

本书主要根据国内外从事有机高分子絮凝剂专家学者的研究成果以及编著者近年来的经验汇集而成。主要介绍了有机高分子絮凝剂的制备及其在水处理中的应用,其中包括絮凝剂的类别(非离子型、阴离子型、阳离子型和两性型)、合成方法、性能以及在水处理中的应用情况等内容。另外,书后附有有机高分子絮凝剂部分专业词汇的英汉对照。

书中的内容侧重制备和应用,实用性较强。本书可供从事水处理药剂科研、生产、技术服务单位的科研人员、管理和销售人员以及从事水处理工作的科研设计人员和技术人员使用,也供高等院校相关专业师生参阅。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 絮凝剂研究开发的背景和意义	1
1.2 絮凝剂的分类	4
1.3 有机高分子絮凝剂的研究概况	5
参考文献	8
第 2 章 非离子型合成有机高分子絮凝剂	9
2.1 概述	9
2.2 分类	9
2.3 聚合型絮凝剂的制备	9
2.4 缩合型絮凝剂的制备	18
2.5 非离子型合成有机高分子絮凝剂的应用	20
参考文献	24
第 3 章 阴离子型合成有机高分子絮凝剂	25
3.1 概述	25
3.2 分类	25
3.3 聚合型絮凝剂的制备	25
3.4 高分子反应型絮凝剂的制备	34
3.5 阴离子型合成有机高分子絮凝剂的应用	37
参考文献	41
第 4 章 阳离子型合成有机高分子絮凝剂	43
4.1 概述	43
4.2 分类	43
4.3 聚合型絮凝剂的制备	43
4.4 高分子反应型絮凝剂的制备	55
4.5 缩合型絮凝剂的制备	59
4.6 阳离子型合成有机高分子絮凝剂的应用	65
参考文献	75
第 5 章 两性型合成有机高分子絮凝剂	79
5.1 概述	79
5.2 分类	79
5.3 聚合型絮凝剂的制备	80
5.4 高分子反应型絮凝剂的制备	89
5.5 缩合型絮凝剂的制备	92
5.6 两性型合成有机高分子絮凝剂的应用	93
参考文献	97
第 6 章 非离子型天然有机高分子改性絮凝剂	99

6.1 概述	99
6.2 分类	99
6.3 淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物的制备	99
6.4 β -环糊精改性产品的制备	107
6.5 改性瓜尔胶产品的制备	108
6.6 F691-丙烯酰胺接枝共聚物的制备	110
6.7 非离子型天然有机高分子改性絮凝剂的应用	110
参考文献	114
第7章 阴离子型天然有机高分子改性絮凝剂	117
7.1 概述	117
7.2 分类	117
7.3 改性淀粉类絮凝剂的制备	117
7.4 黄原胶及其改性产品的制备	127
7.5 改性纤维素类絮凝剂的制备	128
7.6 海藻酸钠的制备	132
7.7 改性木质素类絮凝剂的制备	132
7.8 植物单宁及其接枝共聚物的制备	135
7.9 F691 改性产品的制备	136
7.10 阴离子型天然有机高分子改性絮凝剂的应用	136
参考文献	142
第8章 阳离子型天然有机高分子改性絮凝剂	145
8.1 概述	145
8.2 分类	145
8.3 改性淀粉类絮凝剂的制备	145
8.4 改性木质素类絮凝剂	158
8.5 改性纤维素类絮凝剂的制备	162
8.6 壳聚糖及其季铵化产品	165
8.7 F691 改性产品	167
8.8 阳离子型天然有机高分子改性絮凝剂的应用	170
参考文献	190
第9章 两性型天然有机高分子改性絮凝剂	195
9.1 概述	195
9.2 分类	195
9.3 改性淀粉类絮凝剂的制备	195
9.4 改性木质素类絮凝剂的制备	206
9.5 改性壳聚糖类絮凝剂的制备	208
9.6 改性纤维素类絮凝剂的制备	209
9.7 F691 改性絮凝剂的制备	215
9.8 两性型天然有机高分子改性絮凝剂的应用	216
参考文献	222
附录 部分专业术语中英文对照	224

第 1 章 绪 论

1.1 絮凝剂研究开发的背景和意义

1.1.1 水污染状况

随着工业的发展以及人民生活水平的提高,人们对水的质量要求也越来越高,但是工业废水和城市污水的排放量也越来越多,根据我国环境统计资料可得,以城市工业废水与生活污水总量占工业废水比例的 70% 计算,可知城市工业废水量 1990 年为 232 亿吨;1995 年为 256 亿吨;2000 年为 281 亿吨。据城市工业废水和城市生活污水量估算,可知城市污水总量 1990 年、1995 年和 2000 年分别为 348 亿吨、392 亿吨和 439 亿吨。由于水体接纳污水是有条件的,若污染物过多,超过了水体自净能力时,水体就不能保持原有的形态和功能,将会降低水体的水质等级和可用性,逐渐形成低劣的水环境,污染水源、土壤、作物和水生物,影响工业产品质量,危害生物、人体健康。因此,人类当今面临的最严峻挑战之一,是保护和恢复已经严重退化而且还在日益退化的环境。环境退化的一个标志是普遍的空气污染、水污染和土壤污染。人为造成的大规模灾害不断发生,有的已发展成危及人类生存与发展的全球性问题,例如臭氧层破坏和温室效应。本书着重阐述一下工业废水对生态环境的影响。

在高度集中的现代化工业情况下,工业生产排出的废水对周围环境的污染日益严重。根据废水对环境所造成危害的不同,可把污染物划分为固体污染物、有机污染物、油类污染物、有毒污染物、生物污染物、酸碱污染物、营养物质污染物及感官污染物等。

水中固体污染物质主要是指固体悬浮物。大量悬浮物排入水体,会造成外观恶化、浑浊度升高,并改变水的颜色。悬浮物沉于河底淤积河道,危害水体底栖生物的繁殖,影响渔业生产;沉积于灌溉的农田,则阻塞土壤孔隙,影响通风,不利于作物生长。有机污染物是指以碳水化合物、蛋白质、氨基酸以及脂肪等形式存在的天然有机物质和某些可生物降解的人工合成有机物质。若排入水体中的有机污染物过多,超过了水体的自净能力,水体将因缺氧而影响到水中动植物的生存,严重时会导致水中动植物大量死亡。油类污染物主要来自含油废水。水体含油达 0.01mg/L 即可使鱼肉带有特殊气味而不能食用。含油稍多时,在水面上形成油膜,使大气与水面隔绝,破坏正常的充氧条件,导致水体缺氧;油膜还能附在鱼鳃上,使鱼类呼吸困难,甚至窒息死亡;在鱼类产卵期,在含油废水的水域中孵化的鱼苗,多数产生畸形,生命力低弱,易于死亡。此外,含油污染物对植物也有影响,妨碍通气和光合作用,使水稻、蔬菜减产,甚至绝收。废水中的有毒污染物主要有无机化学毒物、有机化学毒物和放射性物质。无机化学毒物包括金属和非金属两类。金属毒物主要为汞、铬、镉、铅、锌、镍铜、钴、锰、钛、钒、钼、铋和稀土元素等,特别是前几种危害更大。这些金属元素不易或完全不能生物降解,大多数金属离子及其化合物易于被水中悬浮颗粒所吸附而沉淀于水底的沉积层中,长期污染水体。某些金属及其化合物能在鱼类及其他水生生物体内以及农作物组织内累积、富集而造成危害。人通过饮水及食物链的作用,可使金属毒物在体内累积富集而中毒,甚至导致死亡。重要的非金属毒物有砷、硒、氰、氟、硫、亚硝酸根等。如亚硝酸盐在人体内能与仲胺生成亚硝胺,具有强烈的致癌作用。有机化学毒物,主要是指

酚、苯、有机农药、多氯联苯、多环芳烃等。这些物质具有较强的毒性。如多氯联苯具有亲脂性，易溶于脂肪与油中，可能致癌，多环芳烃是致癌物质。放射性物质是指原子核衰变而释放射线的物质。这类物质通过自身的衰变可放射出 α 、 β 、 γ 等射线。放射性物质进入人体后会继续放出射线，危害机体，使人患贫血、恶性肿瘤等疾病。生物污染物是指废水中含有的致病性微生物。废水及生活污水中含有许多微生物，大部分是无害的，但其中也可能含有对人体与牲畜有害的病原菌，如制革厂废水中常含有的炭疽杆菌等。酸碱污染物是指废水中含有的酸性污染物和碱性污染物。酸碱物质具有较强的腐蚀性，可以腐蚀管道和构筑物。酸碱污染物排入水体会改变水体的pH值，破坏自然缓冲作用，抑制微生物生长，妨碍水体自净，使水质恶化、土壤酸化或盐碱化。废水中所含的N和P是植物和微生物的主要营养物质。当废水排入受纳水体，使水中N和P的浓度分别超过0.2mg/L和0.02mg/L时，就会引起受纳水体的富营养化，促进各种水生生物（主要是藻类）的活性，刺激它们的异常增殖，从而造成一系列的危害，如鱼类及其他生物因缺氧而大量死亡等。感官污染物是指废水中能引起人们感官上不愉快的污染物质，这类物质能使水质产生浑浊、恶臭、异味、颜色、泡沫等。废水温度过高而引起的危害，叫做热污染。有些废水温度较高，当排入水体后，会造成水体的热污染，使水中溶解氧降低，危害水生生物生长甚至导致其死亡。

由于工业废水污染不仅破坏了生态环境，甚至危害人体健康，而且水并非是取之不尽、用之不竭的天然资源，它是有限资源，对于缺水地区而言，水就更加宝贵了。因此，防治工业废水污染、保护生态环境已成为人们普遍关注的问题。

1.1.2 水处理方法简介

按处理原理不同，可将处理方法分为物理法、化学法、物理化学法和生物化学法四类。其中物理法包括重力分离法、磁力分离法和筛滤截留法等；化学法包括絮凝/混凝沉降法、中和法和氧化还原法等；物理化学法包括吸附法、离子交换法、膜分离法、浮选法、萃取法、蒸发法、结晶法、吹脱法和汽提法等；生物化学法则包括活性污泥法、生物膜法、厌氧生物处理法和生物塘等。本书主要介绍物理化学法中三种常用的处理方法——吸附法、离子交换法和膜分离法以及化学法中常用的絮凝沉降法。

离子交换法是利用离子交换剂上的交换基团和水中的离子进行交换反应而除去水中有害离子的方法。离子交换法的优点为：离子的去除率高，可浓缩回收有利物质，设备较简单，操作控制容易等。这种方法的缺点是：应用范围还受到离子交换剂品种、产量和成本的限制，对废水的预处理要求较高，而且离子交换剂的再生及再生液的处理有时也是一个难以解决的问题。

膜分离法是利用特殊的薄膜对液体中的某些成分进行选择透过的一大类方法的统称。膜分离法包括反渗透法、电渗析法、扩散渗析法、液膜法和超滤法等。反渗透法是在反渗透装置中利用半渗透膜通过压力差将水和污染物分离，从而达到去除污染物的目的。该方法具有设备简单、操作方便、能同时脱除多种污染物、脱除效率高等优点。但目前采用的反渗透膜的强度和寿命有待提高，而且膜易被废水中的污染物质和有机质堵塞等问题也有待解决。电渗析是在直流电场的作用下，利用阴、阳离子交换膜对溶液中阴、阳离子的选择透过性（即阳膜只允许阳离子通过，阴膜只允许阴离子通过），而使溶液中的溶质与水分离的一种物理化学过程。由于电渗析法运行费用较高，因此我国一般将这种方法用于处理水量较小、有回收利用价值的工业废水。超滤与反渗透一样也依靠压力推动力和半透膜实现分离。二者的区别在于超滤受渗透压的影响较小，能在低压下操作（一般为 $1.0 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^5$ Pa），而

反渗透的操作压力为 $2.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^7$ Pa。扩散渗析法是依靠浓度差为推动力,通过溶质扩散的传递机理来分离相对分子质量大于 1000 的大分子和胶体。液膜分离法是一种新型的、类似溶剂萃取的膜分离技术。这种方法具有分离效率高、速度快等优点,但由于药剂损耗量较大,操作水平较高,处理的水量小,因此尚未能推广应用。

吸附法是利用吸附剂吸附废水中某种或几种污染物,以便回收或去除它们,从而使废水得到净化的方法。吸附剂与吸附质之间的作用力除了分子之间的引力(范德华力)以外,还有化学键力和静电引力。根据固体表面吸附力的不同,吸附可分为物理吸附、化学吸附和离子交换吸附三种类型。而且这三种吸附并不是孤立的,有时会同时存在,难以明确区分。在废水处理中,大部分的吸附是几种吸附综合作用的结果。但由于吸附质、吸附剂及其他因素的影响,通常以某种吸附为主。利用吸附法进行物质分离已有漫长的历史,国内外的科研工作者在这方面做了大量的研究工作,目前吸附法已广泛应用于化工、环境保护、医药卫生和生物工程等领域。在化工和环境保护方面,吸附法主要用于净化废气、回收溶剂(特别适用于腐蚀性的氯化烃类化合物、反应型溶剂和低沸点溶剂)和脱除水中的微量污染物。后者的应用范围包括脱色、除臭味、脱除重金属、除去各种溶解性有机物和放射性元素等。在处理流程中,吸附法可作为离子交换、膜分离等方法的预处理,以去除有机物、胶体及余氯等,也可作为二级处理后的深度处理手段,以便保证回用水质量。利用吸附法进行水处理,具有适应范围广、处理效果好、可回收有用物料以及吸附剂可重复使用等优点,因此随着现有吸附剂性能的不断完善以及新型吸附剂的研制成功,吸附法在水处理中的应用前景将更加广阔。

絮凝沉降法,即混凝沉降法,是目前国内外普遍使用的一种既经济又简单的水处理方法,已被广泛用于上下水、循环用水和工业用水的处理过程,可以用来降低废水的浊度和色度,去除多种高分子有机物、一些重金属离子和放射性物质等。此外,絮凝沉降法还能改善污泥的脱水性能。与废水的其他处理法比较,絮凝沉降法的优点是设备简单,维护操作易于掌握,处理效果好,间歇或连续运行均可以。缺点是由于不断向废水中投药,经常性运行费用相对较高,沉渣量较大。

由于絮凝沉降的效果往往对后续流程的运行工况、处理费用及最终出水质量有较大的影响,因此在过去的几十年中,很多科研工作者对絮凝沉降工艺和机理进行了大量深入的研究和阐述,其工艺使用范围、出水水质及处理效能等方面得到了很大的扩展和提高;对絮凝沉降理论的研究已从定性阐述发展到半定量模型及模式,并建立了各种化学条件下颗粒的脱稳和传输模式的数学方程。近年来,随着水中污染物成分越来越复杂,对絮凝沉降过程提出了更高的要求,因此如何进一步强化絮凝过程,达到扩展处理范围、提高效能、降低药耗、缩短反应时间、降低投资和运行成本一直是水处理领域中研究开发的热点问题。改进传统的絮凝沉降技术,需要从以下三方面着手:①研究开发新型高效的絮凝剂;②研究开发适合高效能絮凝剂反应特性的新型絮凝、过滤反应器;③研制开发在线自控技术系统。

1.1.3 絮凝剂研发的必要性

在水处理过程中,絮凝剂能有效去除水中 80%~90% 的悬浮物和 65%~95% 的胶体物质,并能有效降低水中的 COD_{Cr} ;再者,通过絮凝净化能将水中 90% 以上的微生物和病毒转入污泥中,使水的进一步消毒杀菌变得更为容易;此外,高分子絮凝剂因具有性能好、适应性强以及脱色效果好等优点,已在其他领域,如制浆造纸、石化、食品、轻纺、印染等行业得以广泛应用。目前,在上述行业的水处理中,絮凝剂的使用量约占 55%~75%;在自来水工业中,几乎 100% 使用絮凝剂来净化水质。国外高分子絮凝剂的生产与销售近 5 年来

一直保持 6.5% 左右的年增长速率,我国大体保持在年均 10% 的增长速度。然而高分子絮凝剂,尤其是有机高分子絮凝剂目前以进口为主,因此为了促进我国环保产业的发展,开发具有自主知识产权的高效高分子絮凝剂是大势所趋。

1.2 絮凝剂的分类

凡是用来将水溶液中的溶质、胶体或者悬浮物颗粒产生絮状物沉淀的物质都叫做絮凝剂。根据絮凝剂的组成,可将其分为无机絮凝剂和有机絮凝剂;根据它们相对分子质量高低,可将其分为低分子和高分子两大类;若按其官能团离解后所带电荷的性质,还可将其分为非离子、阴离子、阳离子和两性等类型。

1.2.1 无机絮凝剂

无机絮凝剂的应用历史非常悠久,早在公元前 16 世纪,埃及人、希腊人已知道明矾的絮凝性质。而在欧洲,明矾的使用历史始于 18 世纪中叶。我国使用明矾净水技术已有几千年了。早在我国春秋战国时期(公元前 770~221 年)成书的《山海经》和《计倪子》、《吴氏本草》等古代著作中就有了关于明矾的记载。公元 1637 年,在《天工开物》一书中已有了关于明矾制造和使用的详细记载。第一次利用硫酸铝的试验是在 1827 年进行的,但是自从 1884 年美国海亚特取得了滤池处理水以硫酸铝预处理的专利以来,铝盐在水处理工业中占有重要地位。到 20 世纪 60 年代,聚合氯化铝(PAC)以其优越的净水性能被广泛应用。迄今为止,铝盐在饮用水处理中使用最广泛,产量最大。日本有 8 个生产 PAC 厂家,年产量近 50 万吨。我国自从 20 世纪 60 年代开始研制和生产 PAC 以来,结合自己的条件,也建立起独具特色的工艺路线和生产体系,满足了全国用水和废水处理的需要。目前,我国硫酸铝的生产能力近 100 万吨,PAC 的主要生产厂超过 50 多家。

无机絮凝剂根据相对分子质量的高低,可分为无机低分子絮凝剂和无机高分子絮凝剂。无机低分子絮凝剂主要包括硫酸铝、氯化铝、硫酸铁、氯化铁等。和无机低分子絮凝剂相比,无机高分子絮凝剂(IPF)因具有沉降速度快、用量少、效果好、使用范围广等优点,因此自 20 世纪 60 年代以来,无机高分子絮凝剂得到了迅速发展,而且研制和应用聚合铝、铁、硅及各种复合型絮凝剂也成为热点,目前我国对无机高分子絮凝剂的开发应用较好,除个别品牌的絮凝剂未开发外,絮凝剂的品种已逐步系列化。根据所带电荷的性质,无机高分子絮凝剂可分为阳离子型和阴离子型两大类,其中阳离子型主要包括聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)、聚合氯化铝铁(PAFC)、聚合硅酸铝(PASiC)、聚合硅酸铁(PSiFC)、聚磷氯化铝(PPAC)以及聚磷硫酸铁(PPFS)等;阴离子型主要有聚合硅酸(PSi)等。此外,开发复合型的无机有机高分子絮凝剂亦成为无机高分子絮凝剂发展的一个新亮点。

无机高分子絮凝剂原料易得、制备简便、价格便宜,对含各种复杂成分的水处理适应性强,可有效去除细微悬浮颗粒,但与有机高分子絮凝剂相比,生成的絮体不如有机高分子生成的絮体大且单独使用时药剂投药量大,因此,无机高分子絮凝剂常与有机高分子絮凝剂配合使用,并由过去的高速发展时期转向近年来的缓慢发展阶段。

1.2.2 有机絮凝剂

和无机高分子絮凝剂相比,有机高分子絮凝剂因具有用量小,絮凝能力强,絮凝速度快,效率高,受共存盐类、pH 值及温度影响小,生成污泥量少且易于处理等优点,对节约用水、强化废(污)水处理和回用有重要作用,尤其在提高絮凝体机械强度及其脱水效率,克服水处理“瓶颈效应”方面的作用更为突出。因此,自 1954 年美国首先开发出商品聚丙烯

烯酰胺 (PAM) 絮凝剂以来, 有机高分子絮凝剂的生产和应用一直发展较快, 新产品不断问世, 并正以单一和复配的方式, 形成类型、规格系列化的一个新兴的精细化工领域。根据其性质与来源的不同, 可将有机高分子絮凝剂分为合成和天然两大类。

1.2.2.1 合成有机高分子絮凝剂

合成有机高分子絮凝剂根据分子链上所带电荷的性质, 可将其分为非离子、阴离子、阳离子和两性等类型。非离子型主要包括聚丙烯酰胺、聚氧化乙烯、脲醛缩合物和酚醛缩合物等; 阴离子型主要有聚丙烯酸 (钠)、丙烯酸-马来酸酐共聚物、丙烯酸-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (钠) 共聚物、丙烯酰胺-丙烯酸钠共聚物、丙烯酰胺-乙烯基磺酸钠共聚物、丙烯酰胺-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠共聚物、磺化三聚氰胺-甲醛聚合物、水解聚丙烯酰胺、磺甲基化聚丙烯酰胺、聚苯乙烯磺酸钠和聚 *N*-二膦酰基甲基丙烯酰胺等; 阳离子型主要包括聚二甲基二烯丙基氯化铵、聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵共聚物、丙烯酰胺-甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物、丙烯酰胺-丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵共聚物、丙烯酰胺-丙烯酸乙酯基三甲基铵硫酸甲酯共聚物、丙烯酰胺-乙烯基吡咯烷酮共聚物、聚乙烯基吡啶盐、聚 *N*-二甲氨基甲基丙烯酰胺 (微) 乳液、聚 *N*-二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺、聚乙烯胺、聚乙烯亚胺、聚 *N*-二甲氨基甲基丙烯酰胺溶液、聚苯乙烯基四甲基氯化铵、聚丙烯腈与双氰胺反应物、聚乙烯醇季铵化产物、有机胺-环氧氯丙烷聚合物、双氰胺-环氧氯丙烷聚合物、双氰胺-甲醛聚合物以及改性三聚氰胺-甲醛缩合物等; 两性型主要包括丙烯酰胺-丙烯酸 (钠) -二甲基二烯丙基氯化铵共聚物、丙烯酰胺-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (钠) -二甲基二烯丙基氯化铵共聚物、丙烯酰胺-丙烯酸 (钠) -甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物、丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (钠) -丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵共聚物、丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (钠) -丙烯酸-丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵共聚物、含膦酰基丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵共聚物、含磺酸基丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵共聚物、含膦酸基团的双氰胺-甲醛聚合物和含磺酸基团的双氰胺-甲醛聚合物等。

1.2.2.2 天然高分子改性絮凝剂

天然高分子改性絮凝剂根据原材料的不同, 可分为改性淀粉类絮凝剂、改性瓜尔胶类絮凝剂、黄原胶及其改性产品、羧甲基纤维素 (钠) 及其改性产品、海藻酸钠、改性木质素类絮凝剂、植物单宁及其改性产品以及 F691 粉改性产品等。按其官能团水解后所带电荷的性质, 还可将天然高分子絮凝剂及其改性产品分为非离子型、阴离子型、阳离子型和两性型。

1.3 有机高分子絮凝剂的研究概况

1.3.1 合成有机高分子絮凝剂

合成高分子絮凝剂在废 (污) 水处理中占有重要的位置。近 30 年来, 有机高分子絮凝剂的生产速度增长很快, 平均年增长速度为 12%~15%, 从美国在水和废水处理中使用的水处理化学品的情况看, 合成高分子絮凝剂的消费量增长速度比无机絮凝剂要快得多, 而且很多合成高分子絮凝剂的研制技术已较成熟, 并形成规模生产。我国聚丙烯酰胺 (PAM) 及其衍生物约占合成高分子絮凝剂总量的 85%, 目前我国生产 PAM 的厂家有 40 余家, 总生产能力每年约 8000 吨, 但与发达国家相比, 我国 PAM 及其衍生物在质量上还存在差距。

合成高分子絮凝剂尽管有很多优点, 但仍存在着贮存期短、单体含量偏高或相对分子质量不够理想等问题。因此, 合成高分子絮凝剂的发展趋势如下。

(1) 向超高相对分子质量和低单体含量发展 由于药剂相对分子质量大, 对水中胶体、

悬浮颗粒的吸附“架桥”能力强,故能达到用药量少而絮凝性能好的应用效果。目前我国优质聚丙烯酰胺(PAM)的相对分子质量大于1000万,与国外同类产品(相对分子质量大于1500万)比较,性能差距在缩小。为减少PAM应用过程对人体的毒性,我国对降低PAM单体含量已取得了很大进展,如长春应化所的研究,药剂相对分子质量大于1200万,游离单体含量小于0.05%,产品溶解性能好。

(2) 加速发展龙头产品——阳离子高分子絮凝剂 目前我国生产的聚丙烯酰胺的阳离子衍生物取代度还不够高,制备过程药剂的相对分子质量降低,与国外阳离子聚丙烯酰胺相对分子质量已达到1000万相比差距还很大。鉴于阳离子聚丙烯酰胺在污泥脱水处理中是不可缺少的药剂,美国、日本等国阳离子型絮凝剂已占合成絮凝剂总量的近60%,而这几年仍然以10%以上的速度增长,但我国目前阳离子型絮凝剂只占6%左右,且大多数是低档产品,这已成为制约我国废(污)水处理,特别是污泥脱水发展的“瓶颈”。我国已加强阳离子聚丙烯酰胺的技术攻关,如浙江化工研究院等单位研制了甲基丙烯酸二甲胺乙酯氯甲烷盐(DMC)类单体与丙烯酰胺的共聚物(DMC-AM)等产品有良好的应用性能。

(3) 开发两性/两亲高分子絮凝剂 两性高分子絮凝剂是指大分子链上同时含有阴、阳离子基团的聚合物,其中阴离子基团为羧酸、磺酸、硫酸,阳离子基团为叔胺、季铵盐。而两亲高分子絮凝剂是指大分子链上同时含有亲水、亲油基团的聚合物。两性高分子絮凝剂的合成一般是利用含有阴、阳离子基团的乙烯类单体通过自由基聚合反应来完成,也可以通过化学改性来达到目的。两亲高分子絮凝剂的制备则比较复杂,一般分为共聚合法(包括非均相共聚、均相共聚、胶束共聚)和大分子反应法等。

目前,絮凝剂的研究正朝脱除水溶性污染物发展。以水溶性染料的脱除为例,染料一般都含有苯环疏水基,在絮凝剂的合成中如引入疏水基团和带电离子基团,则通过螯合作用、静电相互作用、疏水缔合作用,破坏染料亲水基,增强疏水性质,能改变染料的水溶性环境。我国一些研究部门已开发这类水处理剂,并有较好的应用效果。而两性高分子絮凝剂由于兼有阴、阳离子基团的特点,在不同介质条件下,其所带离子类型可能不同,适于处理带不同电荷的污染物,特别对污泥脱水,不仅有电性中和,吸附架桥,而且有分子间的“缠绕”包裹作用,使处理的污泥颗粒粗大、脱水性好。它的另一优点是适用范围广,酸性介质、碱性介质中均可使用。对废水中由阴离子稳定的各种表面活性剂所稳定的悬浮液、乳浊液及各类污泥或由阴离子稳定的各种胶态分散液,均有良好的絮凝及脱水功效。此外在絮凝剂中引入疏水基团,则可以加快絮体的沉降速度,改善絮团搅拌时的机械强度。如果在两性絮凝剂中引入不带电的侧基,不仅自身具有较强的吸附作用,还可以屏蔽分子链上正、负离子的静电吸引,抑制分子线团紧缩,使正、负离子充分发挥其功能。近几年,日本、德国、美国等国对两性絮凝剂重新开展了实用性研究,相继发表了一些专利。我国对这类絮凝剂的研究开发起步较晚。

(4) 开发多功能高分子絮凝剂 工业用水与废水处理过程不仅涉及水质净化,也有设备管道的保养问题,因此净化、缓蚀、阻垢、杀菌等问题都十分重要,传统做法是分别使用多种水处理剂。为了简化流程、减少设备、方便操作、提高功效,一些专家学者逐渐开展了多功能水处理剂的研究。国外已有兼具絮凝、缓蚀、阻垢、杀菌等多种功能的水处理剂。国内对多功能水处理剂的研究始于20世纪80年代中期,主要以天然高分子为原料,通过醚化、接枝等化学改性,在大分子上引入 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^{2-}$ 、 $-\text{PO}_4^{3-}$ 等活性基团,制得兼具絮凝、缓蚀、阻垢等多功能水处理剂,如华南理工大学开发的CG-A系列在油田污水处理中具

有良好的絮凝-缓蚀双重功能。因此,开发多功能有机高分子絮凝剂,使研制出的絮凝剂兼具净化、缓蚀、阻垢、杀菌等多种功能亦是合成有机高分子絮凝剂的一个主要发展趋势。

(5) 向有机-无机复合型絮凝剂方向发展 随着水质越来越复杂,单一絮凝剂已不能满足水处理要求了,复合型絮凝剂的研究应运而生,并且发展很快。复合型絮凝剂不仅兼具二者的优点,而且由于协同效应还增强了絮凝性能。复合型絮凝剂的制备方法有两种:物理混合和化学反应合成。近年来科研工作者在有机-无机复合型絮凝剂的研究、开发和应用取得了一些进展,这些复合型絮凝剂用于处理各种废水均取得了较满意的效果。

(6) 开发选择性絮凝剂 选择性絮凝剂是最新的研究课题。它们可用于复杂的胶体系统,使一部分微粒絮凝沉降,另一部分保持稳定分散。目前常用的产品有水解聚丙烯酰胺(HPAM)和聚醋酸乙烯酯-马来酸酐共聚物,主要应用在油田清水钻井和低固相不分散钻井液方面,同时也广泛应用于水法选矿领域,其技术难点在于絮凝剂选择性吸附的控制上,这也限制了选择性絮凝剂在工业中的推广应用。

1.3.2 天然高分子改性絮凝剂

天然高分子改性絮凝剂主要是利用农产品、农副产品、甲壳类动物的外骨骼等天然有机物进行化学改性而成的,其中包括淀粉、纤维素、半纤维素、木素、植物单宁、甲壳素、瓜尔胶及其衍生物等。天然高分子改性絮凝剂因原料来源广泛,价格低廉,无毒,易于生物降解等特点而显示了良好的应用前景,并引起了广大科研工作者的兴趣。近年来,天然高分子改性絮凝剂的研究已取得很大的进展,有些天然高分子改性絮凝剂,如羧甲基淀粉钠、羧甲基纤维素钠、淀粉-丙烯酸胺接枝共聚物等的研制技术已较成熟,并形成规模生产,目前产量约占高分子絮凝剂总量的20%。由于天然高分子的分子链上活性基团多,结构多样化,因此经化学改性后,其性能优于一般的合成高分子絮凝剂。

从天然高分子改性絮凝剂的发展来看,国外在这方面研究较多,而且正朝着开拓它在水处理领域应用范围的方向发展。近十年来我国在这方面的研究虽然取得了一定的进展,但还不能满足实际需要。随着我国工业的发展,工业用水量将继续增大,废水处理量也相应增加,国家和有关厂矿企业对环保的更多投入使得絮凝剂市场潜力很大,行情看好。因此,根据我国国情,天然高分子改性絮凝剂的研究与开发可从以下几方面着手。

(1) 加速发展阳离子型/两性型天然高分子改性絮凝剂 阳离子型/两性型天然高分子改性絮凝剂在城市污水和工业废水的处理以及污泥脱水方面具有很重要的作用,因此可从絮凝剂的质量、品种和性能三方面着手,进一步拓宽阳离子型/两性型改性絮凝剂的应用范围,以满足复杂水质情况下多种水质要求的需要。

(2) 两亲型天然高分子改性絮凝剂的研究与开发 两亲型天然高分子改性絮凝剂是指天然有机物分子链上同时含有亲水、亲油基团的絮凝剂。目前,絮凝剂的研究开发正朝着脱除水溶性污染物的方向发展。以水溶性染料的脱除为例,染料一般都含有苯环疏水基,若在改性絮凝剂的研制过程中引入疏水基团和带电离子基团,则可通过螯合作用、静电吸引作用、疏水缔合作用,破坏染料分子的亲水基,增强疏水性质,改变染料分子的水溶性环境,从而达到脱除目的。此外,若在天然高分子改性絮凝剂中引入疏水基团,则可以加快絮体的沉降速度,改善搅拌时的机械强度。

(3) 新型高效多功能天然高分子改性絮凝剂的研究与开发 工业用水与废水处理过程不仅涉及水质净化,也有设备管道问题,因此净化、缓蚀、阻垢、杀菌等问题都十分重要,传统做法是分别使用多种水处理剂。为了简化流程、减少设备、方便操作、提高功效,开发新

型高效多功能天然高分子改性絮凝剂成为国内外学者共同关心的课题。

(4) 复合絮凝剂的研制与开发 随着水质的复杂化,单一絮凝剂难于满足水处理的要求,因此复合絮凝剂应运而生。复合絮凝剂不仅保留了原有的优点,而且由于协同效应还增强了絮凝性能,因此开发新型复合型天然高分子改性絮凝剂是天然高分子改性絮凝剂的发展方向之一。新型复合型天然高分子改性絮凝剂的制备方法有物理混合和化学反应两种。

(5) 选择性絮凝剂的研究与开发 选择性絮凝剂是最新的研究课题。它们用于复杂的胶体系统,使一部分微粒絮凝沉降,另一部分保持稳定分散。选择性天然高分子改性絮凝剂的技术难点在于絮凝剂选择性吸附的控制上,因此为了要促进选择性絮凝剂的发展,首先要解决这方面的问题。

参 考 文 献

- 1 刘明华. 两性型高效阳离子淀粉脱色絮凝剂 CSDF 的研制及其絮凝性能和应用研究: [博士后研究报告]. 广州: 华南理工大学轻工技术与工程博士后流动站, 2002
- 2 Hewitt C N, Sturges W T. Global atmospheric chemical change. England: Elsevier Science Publishers, 1993
- 3 Sangodoyin A Y, Agbowhe O M. Environment study on surface and groundwater pollutants from abattoir effluents. *Bioresour Technol*, 1992, 41 (3): 193~200
- 4 Campanella L. Problems of speciation of elements in natural water; the case of chromium and selenium. *Chem Anal*, a) (N. Y.), 1996, 135 (Element Speciation in Bioinorganic Chemistry): 419~443
- 5 刘明华, 张俊妹, 邓贻等. 浅析硫与铬对生态环境的影响. *西南民族学院学报*, 1998, 24 (3): 283~187
- 6 刘明华, 邓贻. 稀土对生态环境的影响. *环境与健康杂志*, 1999, 16 (5): 316~318
- 7 刘明华, 张新申. 硫化物处理方法简介. *皮革科学与工程*, 1998, 8 (2): 30~33
- 8 刘明华, 张新申. 制革污水中硫化物处理文献综述. *中国皮革*, 1998, 27 (7): 12~14
- 9 Grasso D, Waltrs R, Ellis G, et al. Physicochemical treatment processes. *Res J Water Pollut Control Fed*, 1990, 62 (4): 387~398
- 10 Walters R W, Tarleton Amy L, Grasso D, et al. Wastewater treatment-physical and chemical methods. *J Water Pollut Control Fed*, 1989, 61: 481~490
- 11 Liu Minghua, Zhang Xinshen, Deng Yun, Liu Weiguo. Removal and recovery of Chromium (III) from Aqueous Solutions by Spheroidal Cellulose Adsorbent. *Water Environment Research*, 2001, 73 (3): 322~328
- 12 Liu Minghua, Deng Yun, Zhan Huaiyu, Zhang Xinshen. Adsorption and Desorption of Copper (II) from Solutions on A New Spherical Cellulose Adsorbent. *J Appl Polym Sci*, 2002, 84: 478~485
- 13 Liu Minghua, Zhang Xinshen. Automatic On-line Determination of Trace Chromium (VI) Ion in Chromium (III)-bearing Samples by Reverse Adsorption Process. *JSLTC*, 2002, 86: 1~5
- 14 唐受印, 汪大翠等编. 废水处理工程. 北京: 化学工业出版社, 1998
- 15 马青山等. 絮凝化学和絮凝剂. 北京: 中国环境科学出版社, 1988
- 16 严瑞瑾. 水处理剂应用手册. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 17 何铁林. 水处理化学品手册. 北京: 化学工业出版社, 2000
- 18 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的几点新认识. *工业水处理*, 1997, 17 (4): 1~5
- 19 肖锦, 杞永亮. 我国絮凝剂发展的现状与对策. *现代化工*, 1997, (12): 6~9
- 20 冉千平. 两性高分子絮凝剂的合成及絮凝性能与机理研究: [学位论文]. 成都: 四川大学, 2000

第2章 非离子型合成有机高分子絮凝剂

2.1 概述

非离子型合成有机高分子絮凝剂有聚丙烯酰胺 (PAM)、聚氧化乙烯 (PEO)、聚乙烯醇 (PVA) 以及聚丙烯酰胺和聚氧化乙烯接枝共聚物等。此外, 还有脲醛缩合物、酚醛缩合物以及苯胺-甲醛缩合物等。非离子型合成有机高分子絮凝剂与离子型合成有机高分子絮凝剂, 尤其是与阴离子型合成有机高分子絮凝剂相比, 具有以下 3 个特点: ①絮凝性能受废水 pH 值和共存盐类波动的影响较小; ②废水在中性和碱性条件下的絮凝效果比阴离子型合成有机高分子絮凝剂差, 但在酸性条件下却比阴离子型合成有机高分子絮凝剂好; ③絮体强度比阴离子型合成有机高分子絮凝剂高。

不过在非离子型合成有机高分子絮凝剂当中, 就实用性而言, 聚丙烯酰胺最实用; 聚氧化乙烯的絮凝性能与相对分子质量紧密相关, 只有相对分子质量较高的 PEO 才具备良好的絮凝性能, 但是 PEO 价格太高, 使得废水处理成本提高, 进而无法在废水处理中推广应用; 聚乙烯醇需要进一步的化学改性才能显示出更优良的絮凝性能; 而脲醛缩合物、酚醛缩合物以及苯胺-甲醛缩合物等絮凝剂仅适用于特殊的场合。

2.2 分类

非离子型合成有机高分子絮凝剂从其自身的制备方法分类, 可分为聚合型和缩合型两大类, 其中聚合型的有聚丙烯酰胺 (PAM)、聚氧化乙烯 (PEO)、聚乙烯醇 (PVA) 以及聚丙烯酰胺和聚氧化乙烯接枝共聚物等; 缩合型的有脲醛缩合物、酚醛缩合物以及苯胺-甲醛缩合物等。

2.3 聚合型絮凝剂的制备

利用絮凝沉降法处理废水过程中, 聚合型絮凝剂, 尤其是聚丙烯酰胺絮凝剂用量最大, 可单独使用, 也可以与其他无机絮凝剂复配使用。

2.3.1 聚丙烯酰胺

PAM 工业是 20 世纪 50 年代开始发展的。1952 年美国氰氨公司首先进行了 PAM 工业生产的开发研究, 两年后即正式投入大规模工业生产。我国聚丙烯酰胺产品的开发始于 20 世纪 50 年代末期。1962 年上海天原化工厂建成我国第一套聚丙烯酰胺生产装置, 生产水溶胶产品。随后, 吉化公司研究院、中国科学院广州化学所也研制成功聚丙烯酰胺并投入生产。目前我国每年生产能力为 1 万吨, 其中水溶液占 60%, 干粉占 38%, 乳剂不足 2%。PAM 的制备方法概括起来有 6 类: ①水溶液聚合; ②乳液聚合, 其中包括反相乳液聚合和反相微乳液聚合; ③悬浮聚合; ④沉淀聚合; ⑤固态聚合; ⑥分散聚合。其中, 水溶液聚合是 PAM 生产历史最久的方法, 由于操作简单、容易, 聚合物产率高以及对环境污染少等优点, 在 PAM 制备中应用最多。反相乳液聚合是聚丙烯酰胺乳液合成的一种比较重要的方法, 是将单体的水溶液借助油包水型 (W/O) 乳化剂分散在油的连续介质中的聚合反应。

其常规操作是将丙烯酰胺水溶液分散在分散相中,剧烈搅拌,使溶液形成分散均匀的乳液体系,而后加入引发剂引发丙烯酰胺反应得到聚丙烯酰胺。这种方法的特点是在高聚合速率、高转化率条件下可得到相对分子质量高的产品。反相微乳液聚合是近年来在反相乳液聚合理论与技术的基础上发展起来的。所谓微乳液通常是指一种各向同性、清亮透明(或者半透明)、粒径在8~80nm之间的热力学稳定的胶体分散系。通过这种方法制造的水溶性PAM微乳,具有粒子均一、稳定好等特点。悬浮聚合是指丙烯酰胺(AM)水溶液在分散稳定剂存在的情况下,可分散在惰性有机介质中进行悬浮聚合,产品粒径一般在1.0~500nm范围内。而产品粒径在0.1~1.0nm之间时,则被称为珠状聚合。工业上可用悬浮聚合生产粉状产品。沉淀聚合是在有机溶剂或水和有机混合溶液中进行,这些介质对单体是溶剂,对聚合物PAM是非溶剂,因此聚合开始时反应混合物是均相的,而在聚合反应过程中,PAM一旦生成就沉淀析出,使反应体系出现两相,使得聚合是在非均相体系中进行。这种方法所得产物的相对分子质量低于水溶液聚合,但相对分子质量分布较窄,且聚合体系黏度小,聚合热易散发,聚合物分离和干燥都比较容易。固态聚合是指将AM用辐射法引发进行固态聚合反应的方法,但此法至今未工业化。分散聚合是通过提供一种含有水溶性或水可溶胀的聚合物A和聚合的、水溶性的分散剂B的水包水型聚合物分散体的制备方法来实现。

总之,无论用上述哪种方法制备PAM絮凝剂,都是通过自由基聚合反应进行的,因此当今PAM絮凝剂的研发和生产发展方向是使研制或生产出的产品满足“三高”(即高相对分子质量、高稳定性、高水溶性)和“一低”(即低单体含量)的要求,并尽可能降低生产成本。

2.3.1.1 水溶液聚合

丙烯酰胺的水溶液聚合方法是往单体丙烯酰胺水溶液中加入引发剂,在适宜的温度下进行自由基聚合反应。根据对产品性能和剂型的要求,可分为低浓度(单体在水中的含量为8%~12%)、中浓度(20%~30%)和高浓度(>40%)聚合三种方法。低浓度聚合用于生产水溶液,而中浓度和高浓度聚合则用于生产粉状产品。在丙烯酰胺的水溶液聚合过程中,单体、引发剂、链转移剂和电解质的浓度以及温度等均影响PAM的相对分子质量。另外,微量的金属离子如 Fe^{3+} 、 Mn^{7+} 等能促进聚合反应的进行,而 Cu^{2+} 则起到阻聚作用,进而难以制备出高相对分子质量的产品,为此,应注意聚合反应釜材质的选择,最好选用搪瓷、搪玻璃或不锈钢材质。

丙烯酰胺的水溶液聚合的制备工艺为:在聚合反应釜中加入规定量离子交换精制的丙烯酰胺单体水溶液以及计算量的螯合剂和链转移剂等,调节体系温度20~50℃,通氮气20~30min以驱除反应体系中的氧气,然后加入引发剂溶液,引发聚合3.0~8.0h后,加入终止剂,即可得到PAM水溶液胶体产品。此外,为减少单体的残余量,通常加入少量的亚硫酸氢钠溶液,以使聚合反应完全。为制得干粉固体产品,加入甲醇或丙酮使聚合物沉淀析出。

在上述工艺中,要注意以下几个问题:①丙烯酰胺单体质量浓度。为了产生大量的聚合热,单体质量浓度不宜过大,以免产生交联,影响最终产品的水溶性,因此单体含量(质量分数)以20%~50%为宜。②引发剂种类和用量。在PAM制备过程中,常用的化学引发剂有过氧化物、过硫酸盐、过硫酸盐/亚硫酸盐、过硫酸盐/脲、溴酸盐/亚硫酸盐和水溶性偶氮化合物等。此外,还可采用更为节能的物理引发体系,如等离子体引发、UV光引发、辐射引发聚合等。引发剂的用量直接影响到聚丙烯酰胺相对分子质量的大小,引发剂用量过大,PAM相对分子质量偏小;引发剂用量太少,则不利于聚合反应的进行。因此,以丙烯