

丙烯酰胺辐射聚合中间试验

荣庸 沈龙彩 栗文科 高发本 管淑清 孙公奇
姜永禄 张英兰 慕金钗 张加强 郭桂珍

(黑龙江省技术物理研究所)

摘要 本文叙述了丙烯酰胺辐射聚合中间试验。采用中等浓度丙烯酰胺水溶液(30—35%按重量),加入添加剂EDTA二钠。其工艺分为四个单元:

1. 在配料单元进行辐照前准备,把单体水溶液打进配料釜,按预量加入添加剂等。
2. 传动单元将辐照物料送进和产品带出辐照室。
3. 辐射聚合单元,被辐照物完成聚合反应并包括 ^{60}Co γ 射线源装置。
4. 后处理单元,把聚合物处理成干粉状聚丙烯酰胺。 ^{60}Co γ 射线源强度为45000Ci,中试规模为30吨/年。现在产品有三种:非离子型,阴离子型和交联型。产品已在石油、煤炭、冶金等领域应用,取得了较好的效果。

关键词 聚丙烯酰胺;辐射聚合;中间试验;丙烯酰胺。

序 言

聚丙烯酰胺(PAM)是一种高分子材料,作为高效絮凝剂、增稠剂、减阻剂等已应用于石油、煤炭、冶金、造纸、制糖、纺织、制药等领域,并且应用领域正在不断扩大。但是,由于现有产品还存在着一些问题,不能满足某些应用领域的要求,因此研制高分子量,水溶性好的PAM还是很迫切的任务。

国内外采取多种途径对丙烯酰胺(AM)聚合体系进行了研究,已有的乳液聚合法,沉淀聚合法,可以获得干粉状PAM,但需用大量有机溶剂,成本高,生产也不安全。虽然,据报道水溶液聚合体系设备简单,可以获得高分子量产品,但成粉工艺复杂^[1]。而辐射聚合反应速度快,产品纯度高,分子量高^{[2][3]}。以辐射法研制PAM,是PAM的科研和生产领域中的一个具有特色的方面,也是辐射化学中有前途的工业应用项目之一。

根据小试结果^[4],我们中试选用了30%中浓度水溶液的工业单体,以 ^{60}Co γ 为辐射源,辐射聚合工艺通过输送机械实现了连续化。在后处理工艺中,采用盐析除水,既节约了能量,又获得较好的结果。

中试工艺流程已运转考察二年,计生产产品100吨(有非离子型,阴离子型和交联型三类),并在石油、冶金、煤炭等工业领域的试用中得到了较明显的经济效益。

工艺过程与设备^[5]

工艺过程由辐射加工工艺和后处理工艺两大部份组成。可分为配料、传动、聚合、和后

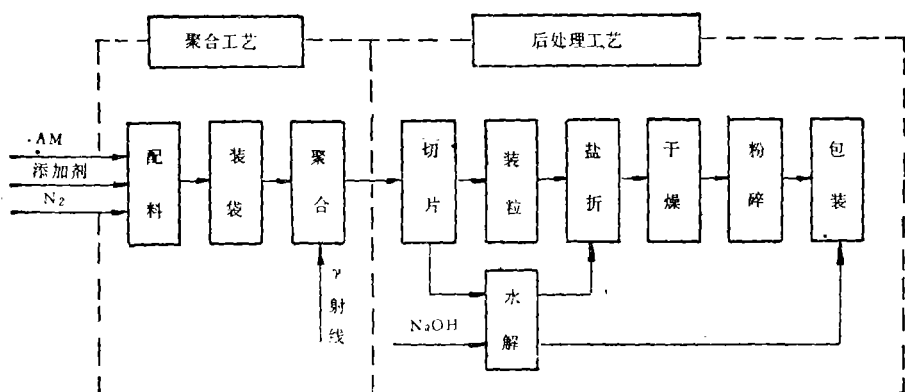


图1 PAM的中试流程示意图

处理四个单元。工艺流程见图1。

(1) 在配料单元进行辐照前的准备 把单体水溶液打进配料釜,按预定量加入添加剂(EDTA二钠, NaAC, NaOH等),充氮排氧,并将已备妥的待辐照溶液装入辐照容器。

(2) 传动单元 以输送机为主体,将辐照容器送入和带出 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照室,辐照时间根据工艺要求加以确定。

(3) 聚合单元 被辐照物完成聚合反应。反应条件:剂量率:2~5rad/s;辐照温度:25~45°C;辐照时间:60~80分。

(4) 后处理单元 完成聚合的产物造粒(直径3~5mm),盐析除水,再烘干除水,粉碎至20~60目。

产品的测定方法^[6]

(1) 分子量测定 将聚合物溶于1N NaNO_3 溶液,用乌氏粘度计测定特性粘度。按下式计算分子量:

$$[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} M^{-0.66}$$

(2) 转化率测定 以溴化法测定残留双键含量,计算转化率。

(3) 水溶性 称取0.3g聚合物,剪成碎块,放入三角杯中,加100ml水,放置24小时,观察溶解情况:

① 清澈透明无片状物:优,1级。② 少许片状物存在:良,2级。③ 较多片状物存在:差,3级。④ 边缘清楚的小块存在:不溶,4级。

(4) 溶胀倍数 $S = \frac{W - W_0}{W_0}$ 式中: W_0 为未膨胀时PAM重量; W 为膨胀后PAM重量。

(5) 辐射聚合物 $G_{(-m)}$ 值

$$\textcircled{1} G_{(-m)} = \frac{W_p \times 6.02 \times 10^{23} \times 100}{W_m \times M_m \times D \times 6.24 \times 10^{-13}}$$

式中: W_p 为聚合产物重量(g); M_m 为单体分子量; W_m 为单体重(g); D 为反应体系

吸收总剂量(rad)。

② $G_{(-m)}$ 值为 $0.6 \times 10^6 \sim 2.1 \times 10^6$

工艺条件及试验结果

1. 非离子型 PAM 的制备

(1) 在碱性条件下的辐射聚合 ① 工艺条件: 单体: 30% AM 水溶液(工业品); 辐照时间: 60~80 分; 辐照温度: 25~45°C; 添加剂: 0.1~0.5% (NaAc, EDTA 二钠等); 聚合反应在碱性条件下进行, NaOH 加量为 0.5%; 充氮时间: 25~30 分。

表 1 碱性条件下辐射聚合所得产品的分子量转化率

产品号	添加剂	分子量($\times 10^6$)	转化率(%)	可溶性
0010	EDTA 二钠 0.1%	7.7	98.0	优
0026	EDTA 二钠 0.1%	7.5	98.5	优
0168	EDTA 二钠 0.1%	7.4	98.5	优
0025	EDTA 二钠 0.1%	8.0	98.4	优
0250	EDTA 二钠 0.1%	10	96.3	优
0005	EDTA 二钠 0.1%	11	98.0	优
0139	EDTA 二钠 0.1%	11	98.0	优
70	NaAc 0.1%	9.0	98.4	优
106	NaAc 0.1%	9.4	99.2	优
431	NaAc 0.1%	9.2	98.4	优
546	NaAc 0.1%	9.2	99.3	优

表 2 中性条件下辐射聚合所得产品的分子量与转化率

批号	pH	添加剂 EDTA 二钠	分子量 ($\times 10^6$)	转化率 (%)	可溶性
0182	7	0.1%	7.1	98	优
0226	7	0.1%	7.0	98	优
5270	6.5	0.1%	7.0	98.9	优
0250	6.5	0.1%	8.2	96	优
0176	6.5	0.1%	9.0	98.1	优
0186	6.5	0.1%	9.0	99.6	优
0148	6.5	0.1%	11.5	95.5	优

2. 交联型(水膨型) PAM 的制备

① 工艺条件 见文献^[8] ② 试验结果 由表 3 可以看到产品在水中膨胀 50 至 600 倍, 并有良好的吸水性和可逆性。

3. 阴离子型 PAM 的制备

阴离子型 PAM 是将非离子型 PAM 经水解反应制成的。这类产品水溶性好, 粘度大, 适宜某些条件下的絮凝应用。

4. 聚合物的后处理

② 试验结果: 由表 1 可见, 产品分子量为 $7.4 \times 10^6 \sim 1.1 \times 10^7$; 转化率在 98% 以上, 水溶性好。该产品可用作石油工业的低残渣压裂液^[7], 故又称低残渣压裂液型。产品还具有良好的絮凝性能。

(2) 中性条件下的辐射聚合 ① 工艺条件 单体: 30% AM 水溶液(工业品)辐照剂量率: 2~3 rad/s; 辐照时间: 40~60 分; 辐照温度: 20~35°C; 添加剂: 0.1~0.3% (EDTA 二钠等); 充氮时间: 25~30 分。

② 试验结果 由表 2 可见, 产品分子量为 $7.0 \times 10^6 \sim 1.15 \times 10^6$, 转化率在 98% 左右, 水溶性好。该产品具有良好的絮凝性能, 基本无水解度, 可用此产品改性制备阴离子型 PAM。

表3 交联型 PAM 在水中的膨胀倍数

批号	取样重(g)	膨胀倍数	备注
SP803-12	1	117.3	蒸馏水
SP81-115	1	225	蒸馏水
SP81-117	1	235	蒸馏水
SP81-116	1	359	蒸馏水
SP81-114	1	451	蒸馏水
SP802-2	1	628	蒸馏水

后处理工艺由造粒, 盐析除水, 烘干除水, 粉碎等过程组成。

表4 PAM 水解前后的分子量变化

批号	水解前分子量($\times 10^6$)	水解后分子量($\times 10^6$)
444	12.5	14
445	8.8	13
442	10.5	11
443	9.2	10

产品的性能与应用

1. 力学与热稳定性试验^[9]

① 聚合物 HR-1 (我们的产品) 溶液的剪切形变行为与 OWP-15 (日本产品) 相似, 其剪切降能值高于 OWP-11 (日本产品) 如图 2 所示。

② 在剪切速率为 249 s^{-1} , 温度在 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 以下, 聚合物 HR-1 溶液的粘流活化能 Ea 值与 OWP-11, OWP-15, OWP-20 (日本产品) 相似。

③ 聚合物 HR-1 的热降能值比 OWP-11, OWP-20 高, 但比 OWP-15 低, 而经 110°C 加热 6 小时后, 其溶液粘度较同类 OWP-产品都高 (图 3)。

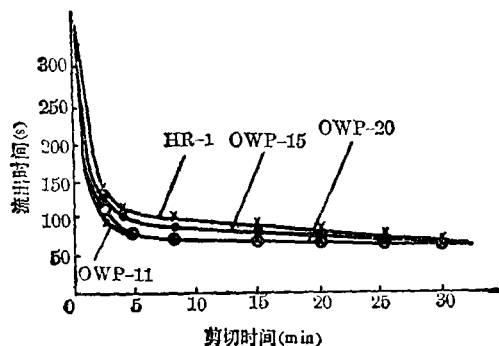
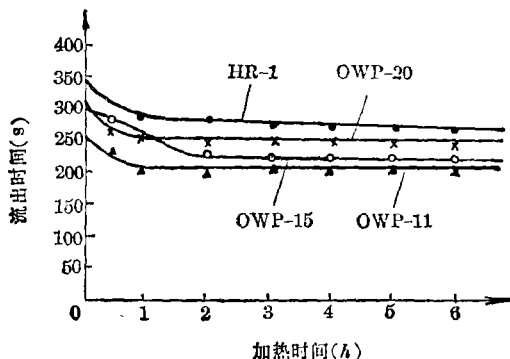


图2 PAM 溶液随剪切时间的降解变化

图3 PAM 溶液的粘度与在 110°C 下加热时间的关系

2. 絮凝性能试验^[10]

此试验是在与化学法生产的 PAM 对比的情况下进行的, 试验结果如图 4 所示。

3. 工业应用试验

① 作为选择性絮凝剂用于石油钻井^[11], 对泥浆性能影响小, 悬浮重晶石的能力强, 能絮凝钻屑和抑制钻屑的水化分散, 用于重泥浆可达到低粘土相不分散的要求; 低粘土相不分散泥浆可提高钻速 $25 \sim 35\%$, 可节约重晶石 $1/4 \sim 1/3$, 大幅度降低成本。低粘土相不分散重泥浆配合某些化学药剂卡钻系数小, 可防止卡钻事故。

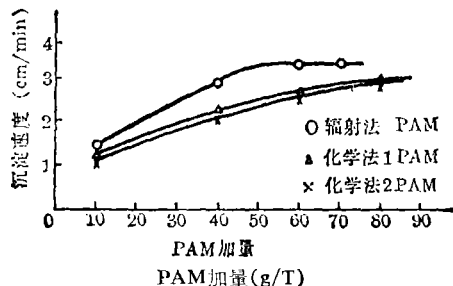


图4 PAM 加量与沉淀速度的关系

- ② 所得 PAM 用于洗煤工业尾矿水处理,可使其中悬浮物固含量小于 0.5 克/升^{[12] [13]}。
- ③ 在铀和黄金生产的固液分离中均取得了好的结果^[14]。

讨 论

1. 辐射聚合体系浓度的选择

由于辐射聚合不受单体浓度限制,我们开始选用 AM70% 浓水溶液体系聚合,从小试到扩试,都取得了较好的结果,但发现用结晶单体配成 AM70% 水溶液,单体来源困难,成本也太高,不利于工业化生产。如果直接采用一步催化水合法生产的 AM10% 稀水溶液进行辐射聚合,制备的聚合物质量差,而且在包装、运输、贮藏、使用等方面存在的问题不能解决。根据这些原因,并考虑到辐射聚合的特点和国内现行一步法生产的 AM 单体实际情况,我们最终选择了 AM30% 中浓度水溶液作为辐射聚合体系。

2. 辐射加工工业化问题

AM 辐射聚合 G 值较高,剂率仅在 2.5rad/s 左右就可实现聚合,一个 44000 居里的 ⁶⁰Co 源,在辐照装置没有充分利用的条件下,生产能力可达 450 吨/年,如果充分利用,至少可提高一倍,若钴源为生产专用装置,利用效率还可以大幅度提高。几年来的实践证明,用辐射加工法生产的 PAM,流程简单,工艺稳定,安全可靠,产品质量好,易于实现工业化生产。

结 论

- ① 进行 AM 的辐射聚合可采用国内催化水合法生产的工业单体。
- ② 中试技术路线可行,并初步实现了连续化辐照。
- ③ 辐照工艺条件稳定,产品分子量可达 1000 万以上。
- ④ 成粉工艺中的盐析浸渍过程、除水率在 40~45%,相对提高了 PAM 在凝胶中的固含量,缩短了干燥时间,节省了能源,降低了干燥过程成本,并可保持产品性能,降低了游离单体含量。
- ⑤ 辐射加工工艺设备简单,操作方便,安全可靠,不产生废物。

参 考 文 献

- [1] 特开昭, 49—5222。
- [2] Brit, 1, 139, 917。
- [3] В. Ф. Громов и Др. Высокомолекулярные соединения Том 16 2 365 (1974)。
- [4] 栗文科等, 新技术应用, *2, 28(1981)。
- [5] 沈龙彩等, 新技术应用, 2, 35(1981)。
- [6] 管淑清等, 新技术应用, 2, 44(1981)。
- [7] 高发本等, 新技术应用, 2, 28(1981)。
- [8] 姜永禄等, 新技术应用, 3, 20(1982)。
- [9] 成都科技大学高分子研究所, 新技术应用, 2, 104(1981)。
- [10] 某工厂化验室新技术应用, 2, 83(1981)。

* 新技术应用是黑龙江省技术物理所所刊。

- [11] 王允良等, 新技术应用, 2, 64(1981)。
[12] 何卓华等, 新技术应用, 2, 64(1981)。
[13] 马明等, 新技术应用, 2, 76(1981)。
[14] 付展能等, 新技术应用, 2, 85(1981)。

(1982年12月22日收到)

Pilot Process of Radiation Polymerization of Acrylamide

Rong Yong Shen Longcai Li Wenke Gao Faben
Guan Shuqing Sun Gongqi Jiang Yonglu Zhang
Yinglan Mu Jinchai Zhang Jiaqiang Guo Guizhen
(Heilongjiang Technical Physics Institute, Harbin China)

ABSTRACT

This paper described a pilot process of polymerization of acrylamide in middle concentration (30~35% by weight) aqueous solution with the additive disodium EDTA. The whole process is divided into four parts:

1. The preparation system (including preparation of monomer, additive and other things before irradiation).
2. The transportation system (for carrying monomer and product).
3. The radiation polymerization system (including γ -rays irradiation facilities).
4. The product treatment system.

The intensity of ^{60}Co source used was 45000Ci and the polymerization capacity of this set is about 30 ton/year now. There are three kinds of products: non-ionic, ionic and crosslinking. They have successfully been used in petroleum, metallurgy, coal, and other fields, Good results were obtained.

KEYWORDS

Polyacrylamide; Radiation Polymerization; Pilot process; Acrylamide.