

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102584056 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210004516. 4

(22) 申请日 2012. 01. 09

(71) 申请人 沈阳化工大学

地址 110142 辽宁省沈阳市经济技术开发区
11 号

(72) 发明人 刘学贵 刘长风 邵红

(74) 专利代理机构 沈阳技联专利代理有限公司
21205

代理人 张志刚

(51) Int. Cl.

C04B 14/10 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种膨润土类防渗材料的制备方法

(57) 摘要

一种膨润土类防渗材料的制备方法, 涉及一种防渗材料的制备方法, 包括以下制备过程: 首先, 称取计量的过硫酸铵, 溶解于蒸馏水中, 配成 10% 的过硫酸铵溶液, 备用; 按照比例, 称取改性聚丙烯酰胺和交联剂 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺, 置于 250mL 烧杯中, 再加入四甲基乙二胺, 搅拌上述混合物均匀; 称取天然钠基膨润土, 边搅拌边缓慢加入烧杯中, 使其与上述混合物混合均匀; 再将配好的 10% 过硫酸铵溶液, 加入烧杯中, 搅拌 3 ~ 5min, 静置后按所需形状, 立即定型和干燥, 制得膨润土类防渗材料产品。该产品的制备工艺简单, 原料廉价易得, 加工方便, 具有较好的抗渗和吸附去除污染物的性能。

1. 一种膨润土类防渗材料的制备方法,其特征在于,该方法选用 $n(\text{PAM}):n(\text{F}):n(\text{AM})=1:(0.5\sim 0.7):(0.5\sim 0.7)$ 的改性聚丙烯酰胺作为改性剂;包括以下制备过程:首先,称取计量的过硫酸铵,溶解于蒸馏水中,配成 10 % 的过硫酸铵溶液,备用;按照比例,称取改性聚丙烯酰胺和交联剂 N, N' —亚甲基双丙烯酰胺,置于 250 mL 烧杯中,再加入四甲基乙二胺,搅拌上述混合物均匀;称取天然钠基膨润土,边搅拌边缓慢加入烧杯中,使其与上述混合物混合均匀;再将配好的 10 % 过硫酸铵溶液,加入烧杯中,搅拌 3 ~ 5 min,静置后按所需形状,立即定型和干燥,制得膨润土类防渗材料产品。

2. 根据权利要求 1 所述的一种膨润土类防渗材料的制备方法,其特征在于,改性聚丙烯酰胺中 $n(\text{PAM}):n(\text{F}):n(\text{AM})$ 和改性聚丙烯酰胺、膨润土原料配比, $n(\text{PAM}):n(\text{F}):n(\text{AM})=1:(0.5\sim 0.7):(0.5\sim 0.7)$,其交联度在 55 % ~ 70 %。

3. 根据权利要求 1 所述的一种膨润土类防渗材料的制备方法,其特征在于,膨润土的加入量不能超过固体质量百分数的 80 %。

一种膨润土类防渗材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种防渗材料的制备方法,特别是涉及一种膨润土类防渗材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着城市化进程加快、人口数量快速增加及人民生活水平普遍提高,城市生活垃圾管理已成为世界各国,特别是发展中国家城市面临的主要挑战。据统计,2004年,我国超越美国成为世界第一大废弃物制造国。预计2030年我国城市垃圾产量将从2004年的1.9亿t/a增加到4.8亿t/a。目前,国内外对城市垃圾的处置方式主要有固体填埋、堆肥、焚烧3种;我国以固体填埋为主。而垃圾填埋场出现于二十世纪30年代后期,60年代许多欧美国国家制定了有关填埋场的设计、施工和运行管理标准后现代的城市垃圾卫生填埋场才得以成型。由于经济、技术等诸多优势,在过去数十年中垃圾卫生填埋一直作为大多数发达国家城市垃圾的主要处理方式。我国从上世纪80年代开始采用垃圾卫生填埋技术。1991年,建设部和国家科委才正式将卫生填埋处理技术确定为我国近期推广的垃圾处理的首选技术,并先后在北京、天津、杭州及沈阳等地开展垃圾卫生填埋试点工作。垃圾卫生填埋法在我国的推广,为我国的垃圾治理开辟了新的思路。固体填埋方法最关键的技术是场地防渗材料的铺设,开发研制一种技术可行、应用可靠、经济合理并易于制作、运输和施工的新型防渗层材料显得十分迫切和重要。

[0003] 膨润土是当今应用范围较广和经济价值较高的粘土矿物之一,膨润土具有吸水膨胀性和低渗透性,是一种较为适合的天然粘土防渗材料之一。但其表面硅氧结构极强的亲水性,不能有效地吸附疏水性有机污染物,限制了其在环境保护领域的应用,因此,改良膨润土作为固体填埋场防渗截污材料成为近来研究的热点。从上个世纪30年代以来,对膨润土的改性研究、改性膨润土用于废水处理和污染环境的修复已有报道,应用固体填埋场防渗材料方面的研究也有一定的基础。而目前国内制备有机膨润土所用的改性剂主要为季铵盐类,品种不多,价格较高,而且表面活性剂的脱附易造成水体的二次污染。使用更为经济实用的聚合物改性膨润土是一种新的尝试,即开拓了改性剂的利用范围,而且合成的聚合物改性膨润土类防渗材料,可实现了去除不同污染物的目的。

[0004] 有研究显示,聚丙烯酰胺在一定条件下,可被膨润土较好的吸附或与之作用;并且可以有效地提高粘土壤团聚体的稳定性,增强粘土作为防渗基体的应力以及冻融强度等,膨润土、聚丙烯酰胺不论是单独使用,还是协同作用在填埋场实际应用中都可以发挥一定的环境功能材料的作用。近年来,聚丙烯酰胺新型膨润土类防渗材料作为环境净化、环境修复等作用的功能性材料的研究不多,多数为通过阳、阴离子聚丙烯酰胺新型膨润土类防渗材料分别吸附阴、阳离子污染物的实验性研究,而在生活垃圾填埋场工程应用性研究未见报道。本发明主要针对一种新型聚丙烯酰胺改性膨润土类防渗材料的制备方法,并对其作为固体填埋场防渗材料的基本性能做以简要介绍。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种膨润土类防渗材料的制备方法,以天然膨润土为原料,采用水溶液聚合法,在室温条件下,首次通过改性聚丙烯酰胺对膨润土进行直接插层改性,制备了一种新型聚丙烯酰胺改性膨润土防渗材料。该产品的制备工艺简单,原料廉价易得,加工方便,具有较好的抗渗和吸附去除污染物的性能。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

一种膨润土类防渗材料的制备方法,该方法选用 $n(\text{PAM}):n(\text{F}):n(\text{AM}) = 1:(0.5 \sim 0.7):(0.5 \sim 0.7)$ 的改性聚丙烯酰胺作为改性剂;包括以下制备过程:首先,称取计量的过硫酸铵,溶解于蒸馏水中,配成 10 % 的过硫酸铵溶液,备用;按照比例,称取改性聚丙烯酰胺和交联剂 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺,置于 250 mL 烧杯中,再加入四甲基乙二胺,搅拌上述混合物均匀;称取天然钠基膨润土,边搅拌边缓慢加入烧杯中,使其与上述混合物混合均匀;再将配好的 10 % 过硫酸铵溶液,加入烧杯中,搅拌 3 ~ 5 min,静置后按所需形状,立即定型和干燥,制得膨润土类防渗材料产品。

[0007] 所述的一种膨润土类防渗材料的制备方法,其改性聚丙烯酰胺中 $n(\text{PAM}):n(\text{F}):n(\text{AM})$ 和改性聚丙烯酰胺、膨润土原料配比, $n(\text{PAM}):n(\text{F}):n(\text{AM}) = 1:(0.5 \sim 0.7):(0.5 \sim 0.7)$,其交联度在 55 % ~ 70 %。

[0008] 所述的一种膨润土类防渗材料的制备方法,其膨润土的加入量不能超过固体质量百分数的 80 %。

[0009] 本发明的优点与效果是:

1. 本发明以天然钠基膨润土为主要原料,可充分利用膨润土资源及其防渗性能的优点;

2. 本发明在室温条件下,首次以改性聚丙烯酰胺为改性剂,制备了一种新型聚丙烯酰胺改性膨润土防渗材料。材料制备工艺和操作简便,所用原料资源充足,价格低廉。

[0010] 3. 采用新型聚丙烯酰胺改性膨润土作为防渗材料,选用沈阳大辛填埋场的垃圾渗透液为处理对象,利用静态和动态实验对新型聚丙烯酰胺改性膨润土防渗材料的吸附及抗渗性能进行了测试,新型膨润土类防渗材料防渗性能较好,渗透系数可以达到 0.98×10^{-8} cm/s 满足固体废物填埋场的防渗材料国家标准 1.0×10^{-7} cm/s 的使用要求;新型膨润土类防渗材料对有机污染物的吸附效果明显好于膨润土原土,其对 COD 的吸附去除作用以物理吸附为主。表明新型聚丙烯酰胺改性膨润土防渗材料具有优良的抗渗、截污性能。

附图说明

[0011] 图 1 膨润土材料的扫描电镜图;

图 2 为膨润土类防渗材料的扫描电镜图;

图 3 为膨润土及新型膨润土类防渗材料的红外谱图。

[0012] 注:本发明的图 1—图 3 为产物状态的分析示意图或照片,图中文字或影像不清晰并不影响对本发明技术方案的理解。

具体实施方式

[0013] 改性聚丙烯酰胺中 $n(\text{PAM}):n(\text{F}):n(\text{AM})$ 和改性聚丙烯酰胺、膨润土原料配比。

[0014] 1) 摩尔比的影响: 改性聚丙烯酰胺室温交联物的交联度随其摩尔比 ($n(\text{PAM}):n(\text{F}):n(\text{AM})$) 的变化情况是: 当摩尔比增大时, 则室温交联物的交联度减小, 这是因为交联反应是发生在室温交联聚丙烯酰胺侧链的活性基团之间, 交联度的变化与侧链上活性基团的多少有关; 由此可以推断出改性聚丙烯酰胺侧链活性基团的数量, 将直接影响其孔隙的变化和防渗材料的性能, 在实际应用时可根据实际要求随时调节交联度, 易于控制新型膨润土类防渗材料的整体稳定性能, 一般交联度大于 50 %, 故本发明 $n(\text{PAM}):n(\text{F}):n(\text{AM}) = 1:(0.5 \sim 0.7):(0.5 \sim 0.7)$, 其交联度在 55 % ~ 70 %。

[0015] 2) 原料配比的影响:

(1) 由于膨润土作为主要原料, 进行操作时, 必须保证膨润土悬浊液搅拌均匀。因此, 膨润土的加入量不能超过 80 % (固体质量百分数)。

[0016] (2) 在实际操作中, 引发剂——促进剂的量决定聚合速度, 量越大, 聚合速度越快。因此, 其最佳用量应使在实际生产中在完成物料充分均匀混合之前不应发生聚合。而量又不能太少, 否则长时间不发生聚合反应, 其固体质量百分数为 2 % ~ 4 %。关键是首先将除促进剂以外的其他物料先混合均匀, 然后再加入促进剂, 立刻快速混合均匀。其结构表征结果显示: 比表面积结果如表 1 所示, 说明新型膨润土类防渗材料比表面积较原土增大; SEM 表征如图 1 所示, 显示新型膨润土类防渗材料表面的不平整程度增加; IR 结果如图 2 所示, 说明膨润土层间存在聚丙烯酰胺。上述结构表征结果说明, 新型膨润土类防渗材料的层间距、颗粒间隙适度扩大, 比表面积增加, 表面粗糙度增大, 使膨润土层间结构、表面特性有利于新型膨润土类防渗材料对污染物的吸附; 同时, 层间距、膨润土颗粒间隙适度扩大, 又可保持膨润土原有的抗渗性能, 保证这种新型膨润土类防渗材料作为防渗材料的实际使用效能。

[0017] 表 1 膨润土及新型膨润土类防渗材料的比表面积

样品	改性聚丙烯酰胺含量 / % (固体质量百分数)	比表面积 / (m^2/g)
天然钠基膨润土	0	6.231
新型膨润土类防渗材料	20 ~ 30	11.127

以天然钠基膨润土为原料, 首次选用改性聚丙烯酰胺作为改性剂, 通过水溶液聚合法, 改性聚丙烯酰胺直接插层改性膨润土, 制备了一种新型膨润土类防渗材料。

[0018] 1) 重点是合成一种改性聚丙烯酰胺, 分两步实现, 即首先以丙烯酰胺为单体, 过硫酸铵为引发剂, 甲酸钠为链转移剂合成 (相对) 低分子量的聚丙烯酰胺; 然后用甲醛在碱性条件下对低分子量的聚丙烯酰胺羟甲基化, 使羟甲基化聚丙烯酰胺和丙烯酰胺在碱性条件下进行缩合反应得到改性聚丙烯酰胺。合成低分子量聚丙烯酰胺的适宜条件为: 引发剂浓度为 $(2.0 \times 10^{-2} - 3.2 \times 10^{-2}) \text{ mol/L}$, 转移剂浓度为 $(7.0 \times 10^{-2} - 8.0 \times 10^{-2}) \text{ mol/L}$, 反应时间 2 ~ 4 h, 所合成低分子量聚丙烯酰胺溶液粘度适中, 有利于后续低分子量聚丙烯酰胺的改性操作。羟甲基化聚丙烯酰胺与单体丙烯酰胺的脱水缩合反应的适宜条件是: 反应温度为 45 ~ 60 °C, $n(\text{AM}):n(\text{F}) = 1:1$, 反应时间为 2 ~ 4 h, $\text{pH} = 10 \sim 11$ 。当 $n(\text{PAM}):n(\text{F}):n(\text{AM}) = 1:(0.5 \sim 0.7):(0.5 \sim 0.7)$ 时, 羟甲基化率约为 99 %。丙烯酰胺的转化率约为 95 %。

[0019] 2) 在室温条件下, 采用水溶液聚合法, 改性聚丙烯酰胺侧链双键与交联剂发生交联反应, 直接插层改性膨润土合成一种新型膨润土类防渗材料; 其中, 改性聚丙烯酰胺加入

量为 20 % ~ 30 % (固体质量百分数), 膨润土占 70 % ~ 80 % (固体质量百分数)。

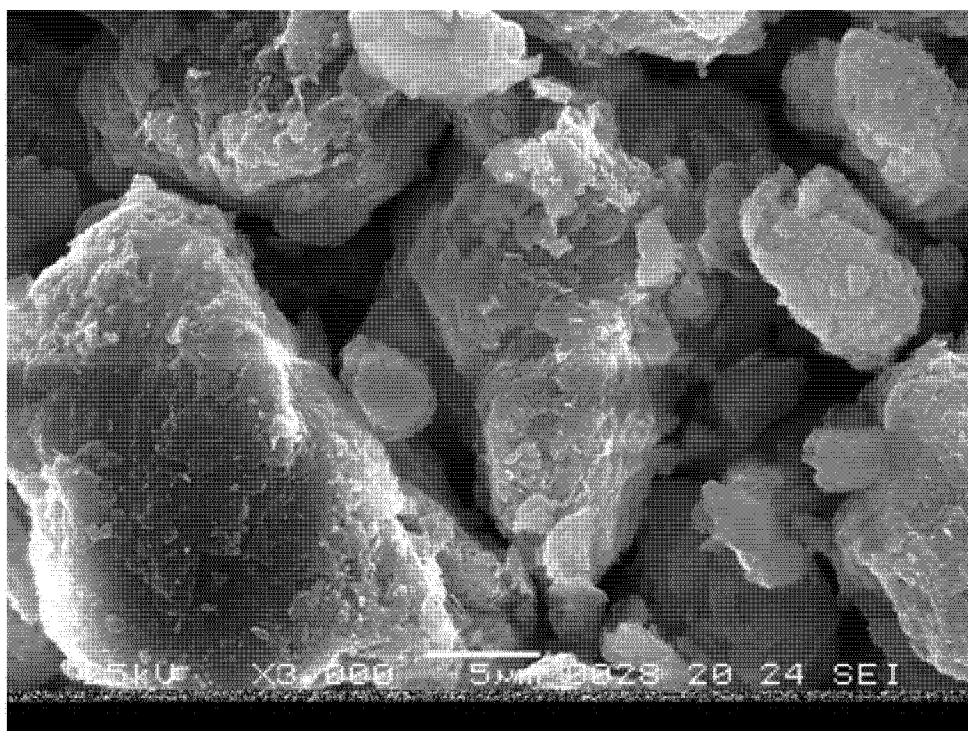


图 1

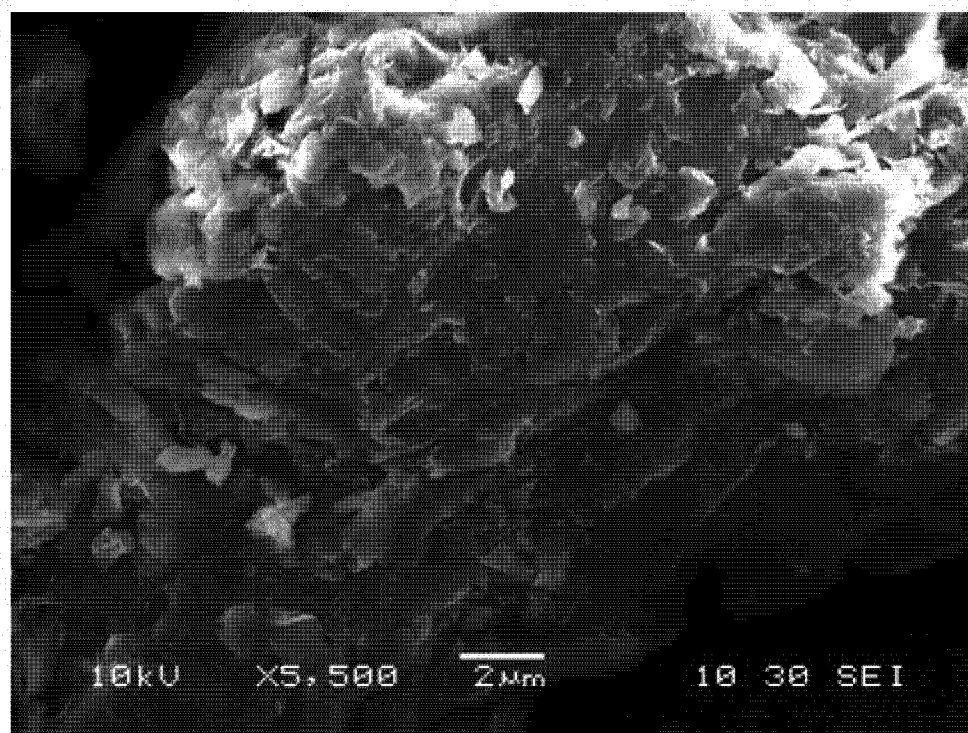


图 2

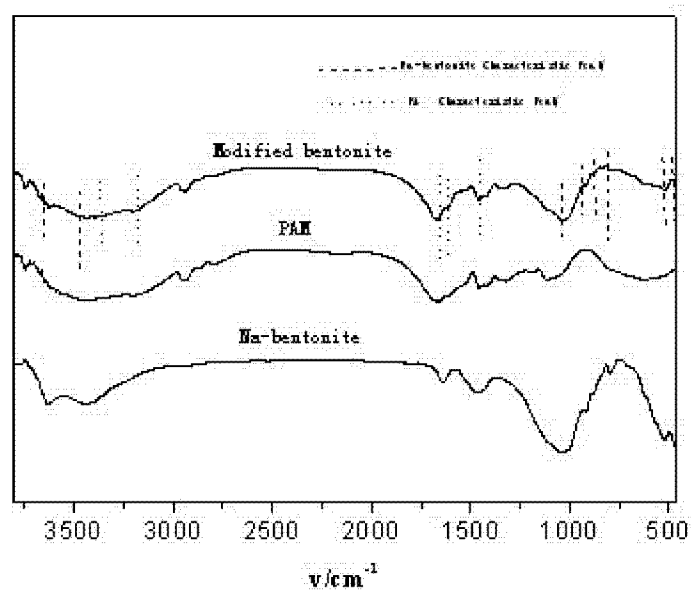


图 3