

文章编号:1674-2869(2013)04-0039-04

聚丙烯酸-丙烯酰胺高吸水树脂对硬水的软化性能

陈 曙¹,余响林²

(1. 湖北中医药大学药理学系,湖北 武汉 430065;2. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:针对水中含有过多二价阳离子如钙离子等而使水质硬度较高的问题,使用丙烯酸、丙烯酰胺单体为主要原料,采用水溶液聚合法合成了具有三维网络结构和较高吸附能力的丙烯酸-丙烯酰胺高吸水树脂,然后用其做为硬水软化剂,对人工配置的浓度为 3 mmol/L 的人工硬水进行吸附处理,研究了丙烯酸-丙烯酰胺高吸水树脂对人工硬水中所含钙离子的吸附能力. 实验结果表明:所合成的丙烯酸-丙烯酰胺高吸水树脂对钙离子的最大吸附量为 108 mg/g,随着树脂用量的逐渐增加,树脂对钙离子的吸附率不断增大,最大吸附率可达 76.2%以上. 该方法原料来源广泛,生产过程中不产生污染,可给硬水软化提供一个新的技术参考思路.

关键词:水溶液聚合;钙离子;离子吸附

中图分类号:R123.6

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.04.009

0 引 言

根据我国对生活饮用水现行的硬度标准规定^[1],工业生产饮用水硬度一般不得超过 100 mg/L CaCO_3 ,否则,必须对其进行脱盐处理,即硬水的软化.对硬水软化的方法^[2-4]很多,主要有离子交换法、膜分离方法、石灰法、加药法和吸附法,前面四种方法均存在操作复杂,成本较高等缺点,吸附法因其价格便宜,适用范围广,再生能力强和投资低等优点而获得广泛应用.常用的吸附剂有很多,包括无机吸附剂,高分子吸附剂等.高吸水性树脂,由于其分子内部具有独特的三维网络结构,且组成其网络结构的分子链上带有大量的功能性基团,能吸附或者螯合大量的金属离子,因此具有独特的硬水软化能力^[5-11].

本实验以人工硬水为对象,用水溶液聚合法合成丙烯酸系高吸水树脂作为硬水软化剂,研究了不同树脂用量下树脂对于人工硬水的软化能力.该方法的优点是原料来源较广,工艺简单,生产过程不产生污染,吸附剂可再生,易于实现绿色化生产,可给硬水软化提供一个较新的技术参考方式.

1 实验部分

1.1 实验试剂

本研究所用的试剂主要有丙烯酸(AA),分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产,使用前进行减压

蒸馏纯化;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、丙烯酰胺(AM),分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心生产;对苯二酚,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;氢氧化钠、过硫酸钾(KPS)、氯化钠、无水氯化钙、六水合氯化镁、盐酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产.

1.2 主要仪器装置

Elmer FTIR-1710 红外光谱仪,美国 PERKIN 公司生产;FW80 型高速万能粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司生产;Vario EL 元素分析仪,德国 Elementar 公司生产;标准检验筛,筛孔孔径 0.180 mm,上虞市华丰五金仪器有限公司生产.

1.3 高吸水树脂的合成

将一定量的丙烯酸、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和去离子水加入三口烧瓶中,匀速搅拌,并通入氮气 15 min.然后在冰水浴中将事先配置好的 NaOH 溶液逐滴加入到三口烧瓶中,滴毕后再加入过硫酸钾和交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,将水浴温度提高到一定的温度,反应数小时.得到透明弹性水凝胶.切块后在 90 °C 下真空干燥 24 h,然后块体粉碎后得高吸水树脂粉末,并于 90 °C 下真空干燥 24 h 备用.

1.4 结构与性能测试

1.4.1 红外光谱分析 用德国 Brucker 公司生产的 Vector 33 FTIR 红外光谱仪对样品进行红外

收稿日期:2013-01-21

作者简介:陈 曙(1962-),女,湖北武汉人,讲师.研究方向:水处理药剂的研究.

光谱分析,用溴化钾压片测试,扫描范围为 $500 \sim 4\,000\text{cm}^{-1}$.

1.4.2 树脂软化硬水性能的测试 a. 3 mmol/L 人工硬水的配制.称取 0.441 g 二水氯化钙 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,溶于少量蒸馏水,移入 $1\,000\text{ mL}$ 容量瓶,并用蒸馏水稀释至刻度,摇匀备用,配好的溶液放置时间不超过 48 h .

b. 树脂软化硬水测试.称取一定量的树脂于烧杯中,加入 200 mL 3 mmol/L 的含钙离子的盐溶液,搅拌均匀,静置一定时间,使其吸附达到饱和后过滤,称取凝胶质量,测量滤液体积和滤液中钙镁离子浓度.按下面的公式(1)和(2)分别计算树脂对钙离子的吸附量和吸附率:

$$q = \frac{C_0 V_0 - C_t V_t}{m} \times M \times 1\,000 \quad (1)$$

$$A = \frac{C_0 V_0 - C_t V_t}{C_0 V_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: q —树脂对钙离子的吸附量, mg/g ;

C_0 —吸附前溶液中钙离子浓度, mol/L ;

C_t —吸附后溶液中钙离子浓度, mol/L ;

V_0 —吸附前钙离子溶液的体积, L ;

V_t —吸附后钙离子溶液的体积, L ;

M —钙离子摩尔质量, g/mol ;

m —树脂的质量, g ;

A —吸附率.

2 结果与讨论

2.1 树脂的表征

图 1 为不同样品的红外谱图, $3\,079\text{ cm}^{-1}$ 分别对应于丙烯酸的烯基上 C—H 键的面内弯曲振动, $1\,611\text{ cm}^{-1}$ 对应于烯基的伸缩振动, $1\,670\text{ cm}^{-1}$ 对应于伯酰胺基上羰基的伸缩振动, $2\,943\text{ cm}^{-1}$ 对应于饱和 C—H 的伸缩振动, $3\,448\text{ cm}^{-1}$ 对应于羟基的伸缩振动, $1\,432\text{ cm}^{-1}$ 对应于 C—H 的弯曲振动, $1\,550\text{ cm}^{-1}$ 对应于仲酰胺基 N—H 的弯曲振动.与曲线 1,2,3 对比,曲线 4 上 $3\,079\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,611\text{ cm}^{-1}$ 峰的消失确证了 AA、AM、AMPS 上的烯基都参与到共聚反应中来, $2\,943\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,432\text{ cm}^{-1}$ 峰的增加表明烯基上的氢都转变成了饱和氢,进一步确证了共聚反应的成功进行. $1\,670\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,550\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,448\text{ cm}^{-1}$ 峰的保存说明了共聚反应进行良好,反应物都参与到共聚反应中形成共聚物.综上所述,聚合反应

进行成功,所形成的共聚物为 PAA-AM-AMPS 共聚物.

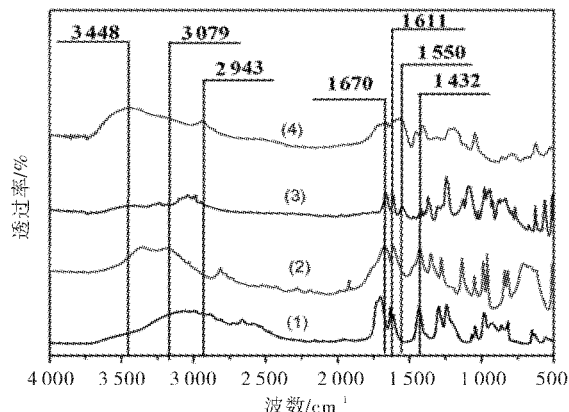


图 1 不同样品的红外谱图

Fig. 1 IR spectra of the different samples

注: (1)AA;(2)AM;(3)AMPS;(4)PAA-AM-AMPS.

2.2 高吸水树脂软化处理硬水

由于硬水中主要含的是钙离子,钙离子浓度远超其他离子浓度,因此选取钙离子为研究对象.选用一种树脂,该树脂的合成条件为:AA 用量 17.3 mL 、AM 用量 5.98 g 、AMPS 用量 8.69 g 、引发剂 KPS 用量 0.118 g 、交联剂 MBA 用量 0.012 g 、中和度为 70% ,在程序升温下 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h , $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h .该树脂吸水倍率为 $1\,054.2\text{ g/g}$,吸盐倍率为 104.24 g/g ,吸液性能很好.测定其对于初始浓度固定为 3 mmol/L 的体积为 200 mL 氯化钙溶液中钙离子的吸附性能.测定了在不同树脂用量下对于钙离子吸附性能的比较,结果见表 1 和图 2、图 3.吸附量和吸附率计算公式见公式 1 和公式 2.

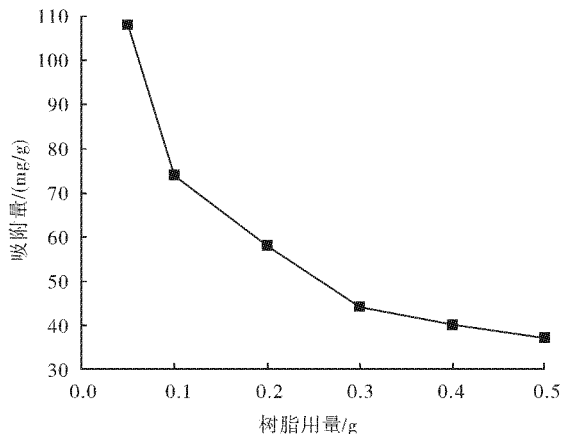


图 2 树脂用量对钙离子吸附量的影响

Fig. 2 The effect of resin amount on adsorption amount of calcium ion

表1 不同用量树脂对钙离子溶液的吸附性能比较

Table 1 The adsorption properties comparison of different amounts of resin on calcium solution

树脂用量/g	凝胶质量/g	滤液体积/mL	滤液浓度/(mmol/L)	吸液倍率/(g/g)	吸附量/(mg/g)	吸附率/%
0.05	7.50	186	2.50	150.0	108	22.5
0.1	14.89	176	2.35	148.9	74	31.0
0.2	39.36	155	1.99	196.8	58	48.7
0.3	53.79	140	1.94	179.3	44	54.7
0.4	83.68	108	1.86	209.2	40	66.5
0.5	94.29	101	1.42	188.6	37	76.2

可见随着树脂用量的加大,对钙离子的吸附率不断增大,但是单位质量树脂的吸附量会不断减小.达吸附平衡时,树脂对钙离子的吸附量由 $108 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附率由 22.5% 增至 76.2%.这是因为高的树脂用量会增加对钙离子的吸附,从而提高吸附率.但是单位用量树脂对钙离子的吸附能力是有限的,到一定程度后会达到饱和,再增加树脂用量,只会使公式(1)中的分母增大,使吸附量整体降低.因此对于硬水的软化,要看情况而定树脂的用量,在达到硬水软化标准所需的钙离子吸附率下,应尽可能使树脂用量小,保持高的吸附量,这样可以减少树脂的浪费.

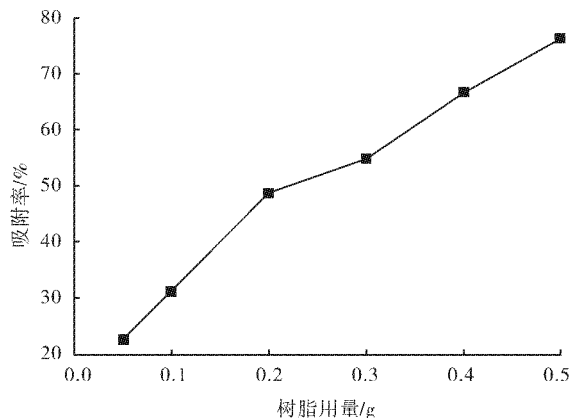


图3 树脂用量对钙离子吸附率的影响

Fig. 3 The effect resin amount on adsorption amount of calciumion

3 结 语

本实验初步研究了不同树脂用量下树脂对硬水的软化能力,结果表明随着树脂用量由 0.05 g 增加到 0.5 g,达吸附平衡时,树脂对钙离子的吸附量由 108 mg/g 降至 37 mg/g ,吸附率由 22.5% 增至 76.2%,此结果为硬水的软化提供了一种参考方法.

致谢

感谢武汉工程大学化工与制药学院为本实验提供的平台.

参考文献:

- [1] 叶盛权,吴晖,赖富饶,等.壳聚糖软化硬水的研究[J].食品工业科技,2009,7(7):74-80.
- [2] Takayuki O, Tsuruki T, Masayu K S. Influence of pulsed electric field on various enzyme activities [J]. Journal of Electrostatics, 2007, 65:156-161.
- [3] Oscar E P, Ana M R P. Pulsed electric fields effects on the molecular structure and gelation of β -lactoglobulin concentrate and egg white [J]. Food Research International, 2004, 37: 102-110.
- [4] Li Y Q, Chen Z X, Mo H Z. Effects of pulsed electric fields on physicochemical properties of soybean protein isolates [J]. LWT-Food Science and Technology, 2007, 40:1167-1175.
- [5] 刘新容. 丙烯酸-丙烯酰胺高吸水树脂溶液共聚合与吸液吸附性能研究[D]. 湘潭:湘潭大学化学学院, 2006.
- [6] 邢传波. 丙烯酸型高吸水性树脂的制备及改性研究[D]. 济南:山东大学材料科学与工程学院, 2008.
- [7] 邢凯华. 丙烯酸系高吸水性树脂合成及改性的研究[D]. 武汉:武汉理工大学材料科学与工程学院, 2009.
- [8] 谢建军,梁吉福,何新建,等. 丙烯酸系高吸水树脂反相悬浮聚合法制备及其吸附性[J]. 功能高分子学报, 2008, 21(4):448-451.
- [9] 谢建军,刘新容,梁吉福. 吸水树脂吸附分离研究进展[J]. 高分子通报, 2007, 9(9):52-58.
- [10] 程冬炳,余响林,余训民. 高吸水树脂在环境治理中的应用[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(9): 20-25.
- [11] 刘新容,梁吉福. PAAAM 高吸水树脂在盐液中吸水及吸附性能研究[J]. 化工学报, 2010, 4(24): 68-72.

Softening property of poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent resin to hard water

CHEN Shu¹, YU Xiang-lin²

(1. Faculty of Pharmacy, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China;

2. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Divalent cations such as calcium ions in water can cause a certain hardness. A novel superabsorbent polymer with three-dimensional network and strong adsorption capacity was prepared by water solution copolymerization of acrylic acid (AA) and acrylic amide (AM). The resin was chosen as the adsorbent to remove hardness from hard water samples as 3 mmol/L as calcium ion. The removal property was assessed by investigating treatment of hard water with different amount of poly(acrylic acid) resin. The results show that the maximum adsorption amount of the resin is 108 mg/g, the adsorption rate of the resin increases with the increase of the amount of resin. The resin generally removes more than 76.2% of the calcium ion from the tested water samples. This method provides water softening with a new technology reference due to its widely resource and environment-friendly property.

Key words: water solution copolymerization; calcium ions; ion absorption

本文编辑:张 瑞