

高凝胶强度吸水树脂的性能及在雨水处理中的应用

赵瑞华^{1,2}, 季民¹, 商平², 孙玉琢²

(1 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072 2 天津科技大学 海洋科学与
工程学院, 天津 300457)

摘要: 利用杭锦土合成了一种凝胶强度较大的吸水树脂, 并将其用来处理雨水, 考察了树脂添加量、处理时间、雨水的 pH 等因素对处理效果的影响; 此外还利用该吸水树脂制成了强度较高的保水砖, 研究了吸水树脂的添加量对保水砖失水的影响。试验结果表明: 杭锦土能成功地接枝吸水树脂; 加入杭锦土的吸水树脂, 其凝胶强度明显提高; 高凝胶强度吸水树脂能较好去除雨水中的主要污染物, 100 mL 雨水在 pH 值为 7~8 树脂投加量为 1 g 左右、吸附时间为 10 min 左右时的处理效果较好; 含 10% 吸水树脂的生态砖, 其保水性能较好, 所制保水砖的其他性能达到 JC 943—2004 标准。

关键词: 杭锦土; 吸水树脂; 凝胶强度; 雨水; 保水砖

中图分类号: TU 991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)05-0120-04

Performance of Water Absorbent Resin with High Gel Strength and Its Application to Rainwater Treatment

ZHAO Ru-hua^{1,2}, JI Min¹, SHANG Ping², SUN Yu-zhuo²

(1 College of Environmental Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072 China; 2 College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract A kind of water absorbent resin with high gel strength was synthesized by Hangjin clay and used to treat rainwater. The influences of resin dosage, treatment time and pH value of rainwater on the removal efficiency were investigated. Water retention bricks with high strength were manufactured by adding this resin, and the effect of resin dosage on the water loss of bricks was studied. The results show that Hangjin clay is grafted successfully to resin. The gel strength of resin with Hangjin clay is significantly improved. The water absorbent resin with high gel strength can effectively remove major pollutants from rainwater. The treatment of 100 mL rainwater is optimized when pH is 7 to 8, resin dosage is around 1 g and adsorption time is 10 min. In addition, the water retention performance of bricks with 10% water absorbent resin exceeds that of other bricks and meets the standard JC 943-2004.

Key words Hangjin clay, water absorbent resin, gel strength, rainwater, water retention brick

雨天道路表面容易积水, 而且雨天车辆行驶容易产生“漂滑”、“飞溅”、“夜间眩光”等现象, 给行

基金项目: 天津市科技支撑计划重点项目 (08ZCKFSH 01600)

人带来不便, 降低了道路的舒适性和安全性; 加之城市排水系统不畅, 当短时间内集中降雨时, 雨水只能通过排水设施排入河流, 大大加重了城市排水设施的负担。尽管目前国内外路面砖可以渗透雨水, 但有一些路面砖强度很低、容易断裂, 而且目前很多砖体没有净化雨水的能力。

吸水树脂是一种以丙烯酸盐、丙烯酰胺为主体, 在引发剂和交联剂的作用下发生自由基共聚而生成分子链、含有强吸水性基团且轻度交联的高聚物。该树脂颗粒吸水可以膨胀, 膨胀后的颗粒具有适当的弹性、强度以及保水性^[1,2], 可用作保水剂^[3]、土壤改良剂等, 但是目前利用吸水树脂处理雨水的研究还很少。

笔者利用杭锦土合成了一种高凝胶强度的吸水树脂, 并用其处理天津经济技术开发区的街道径流雨水, 考察了各因素对处理效果的影响; 同时利用吸水树脂合成了强度较高的保水砖。

1 试验部分

1.1 材料与设备

丙烯酰胺 (AM), 分析纯; 丙烯酸 (AA), 分析纯; 交联剂: N, N'-亚甲基双丙烯酰胺, 分析纯; 引发剂: 过硫酸钾和亚硫酸钠, 分析纯; JSM-6360I A 型扫描电子显微镜; VECTOR-22 傅立叶变换红外光谱仪; 821E 型差示扫描量热仪。

杭锦土是一种天然的非金属矿物材料, 主要由石英、长石、方解石、伊利石、斜绿泥石、坡缕石 (凹凸棒石) 和非晶态的氧化铁 (Fe_2O_3) 组成, 主要分布在内蒙古杭锦旗境内。

试验用水为天津经济技术开发区街道径流雨水, 其水质如下: COD 为 121~211 mg/L, SS 为 178~1358 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 为 2.85~10.73 mg/L, pH 值为 6.3~8.2。

1.2 试验方法

1.2.1 吸水树脂的合成

在 250 mL 的三口烧瓶中, 用水浸泡杭锦土 (单体总量的 65%), 将丙烯酰胺加入到该水溶液中, 用搅拌器充分搅拌, 然后再加入一定量的 NaOH、丙烯酸、引发剂、N, N'-亚甲基双丙烯酰胺, 充分搅拌 15 min 后置于 60 °C 烘箱中聚合, 干燥, 粉碎造粒得到固体颗粒成品。

1.2.2 吸水树脂凝胶强度分析

在相同压强下, 测试相同质量的吸水树脂样品

没有通过相同目数筛子的质量百分数, 该值越大则表示树脂的凝胶强度越高, 试验装置如图 1 所示。

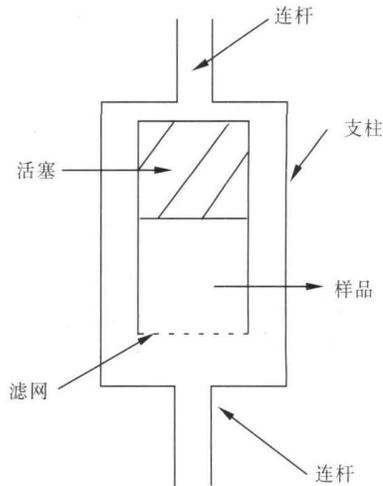


图 1 凝胶强度测试器结构

Fig 1 Structure of gel strength tester

1.2.3 雨水处理试验

取 100 mL 径流雨水放入锥形瓶中, 加入一定量吸水树脂后在恒温水浴振荡器内振荡、吸附一定时间, 静置, 过滤, 测滤液中 SS、氨氮和 COD 的浓度。

1.2.4 砖体合成及失水试验

将合成的高凝胶强度吸水树脂按不同比例与水泥、石灰等混合, 配以适量的基料与酚醛树脂以增加砖体透水性, 将混合料由传送带传到模具里, 再由振动块压力成型, 制成空心砖铺设在道路中。在砖体中浇入雨水, 过一段时间后测其失水情况。

支撑试件的尺寸为 200 mm × 100 mm × 60 mm, 用于抗压强度、抗折强度试验测定, 均按照《混凝土路面砖》(JC 446—2000) 中规定的方法执行; 将砖体放入养护室标准条件下养护一定龄期, 标养条件: 温度为 (20 ± 3) °C, 相对湿度 > 90%。

2 结果与讨论

2.1 吸水树脂的性能分析

2.1.1 红外分析

在杭锦土的红外光谱中, 3428、1636 cm^{-1} 为羟基特征峰, 1029 cm^{-1} 为 Si-O 特征峰, 472~873 cm^{-1} 为杭锦土其他特征峰; 3430 cm^{-1} 为层间水分子 H-O-H 键的伸缩振动峰; 杭锦土在 2900 cm^{-1} 处有 C-H 特征峰, 所以和引发剂、交联剂有一定相容性。在合成吸水树脂的红外光谱中, 3444 cm^{-1} 为羟基特征峰, 2926 cm^{-1} 为杭锦土与 AA、AM 反应后增加的亚甲基伸缩振动峰 (-CH 反对称振动

峰); $1\ 673\ 1\ 568\ \text{cm}^{-1}$ 为酰胺基、羟基特征峰的叠加, 其中强度较大的 $1\ 673\ \text{cm}^{-1}$ 主要由 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动产生, $1\ 568\ \text{cm}^{-1}$ 则是 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动和 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动组合吸收峰; $1\ 455\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$ 特征峰。这表明 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺、丙烯酸和丙烯酰胺的聚合物已经在杭锦土上接枝。

2. 1. 2 吸水树脂的凝胶强度分析

① SEM 分析吸水树脂的凝胶强度

由杭锦土和吸水树脂的 SEM 可知, 杭锦土属于层状结构; 不加杭锦土材料的高分子复合物的表面基本平滑; 杭锦土的加入在吸水凝胶体系中引入了大量的孔洞结构, 杭锦土颗粒被均匀地包覆在树脂内部, 分散性好, 杭锦土粒子全部接枝聚合在交联高分子的网格上, 使网格刚性增强, 大大提高了吸水树脂的凝胶强度。经测定可知, 合成吸水树脂的最大凝胶强度达到 77.35% , 比原始吸水树脂的提高了 40% 左右。

② DSC 分析吸水树脂的凝胶强度

由 DSC 分析可以看出, 不论是未加入还是加入杭锦土的树脂, 其第一吸热峰均由吸热及自由基反应过程中产生的水分、AA 等小分子挥发引起; 第二吸收峰则对应树脂固化放热峰温度。与未加入杭锦土的体系 (第一、二吸热峰分别为 $105.82, 221.28\ ^\circ\text{C}$) 相比, 添加杭锦土后第一吸热峰温度 ($112.66\ ^\circ\text{C}$) 提高了约 $7\ ^\circ\text{C}$, 第二吸热峰温度 ($277.45\ ^\circ\text{C}$) 升高了 $56.17\ ^\circ\text{C}$ 。随着第二吸热峰向高处移动, 材料热稳定性提高, 抗温性越好则吸水树脂越不易老化, 其凝胶强度也就得到了提高。

2. 2 吸水树脂在雨水处理中的应用

2. 2. 1 对雨水中污染物的去除

① 吸附时间对去除污染物的影响

分别取 $2\ \text{g}$ 吸水树脂置于 5 个盛有 $100\ \text{mL}$ 雨水的锥形瓶中, 在恒温水浴振荡器内振荡吸附一定时间后测 SS 另取一定量溶液经孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后, 测滤液的氨氮和 COD 浓度, 结果见图 2。可知, 对污染物的去除率随吸附时间的延长而增大, 对于 COD 和 SS 吸附 $10\ \text{min}$ 后接近饱和, 对 SS 的去除率最高可达 46% , 对 COD 的去除率最高可达 51% ; 对于氨氮, 约 $15\ \text{min}$ 后吸附基本接近饱和, 去除率最高可达 55.2% 。这是因为随振荡时间的延长, 树脂内部的空隙逐渐被填充而达到吸附饱和, 即使再延长时间也不会大幅提高去除率。

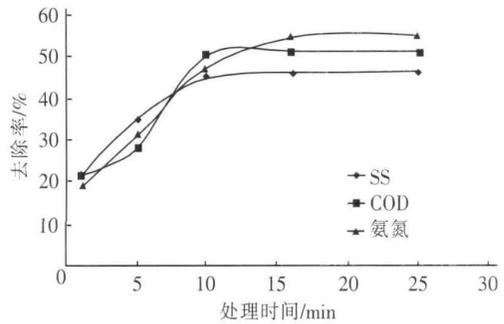


图 2 吸附时间对去除雨水中污染物的影响

Fig 2 Influence of adsorption time on pollutant removal from rainwater

② 树脂投加量对去除污染物的影响

分别取一定量的吸水树脂置于 5 个盛有 $100\ \text{mL}$ 雨水的锥形瓶中, 在恒温水浴振荡器内振荡吸附 $10\ \text{min}$ 后测定 SS 另取一定量溶液经孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后, 测滤液中的氨氮和 COD 浓度。

结果表明, 对氨氮的去除率随树脂投量的增加而提高, 当投加量为 $1\ \text{g}$ 时, 树脂对氨氮、COD、SS 的吸附接近饱和, 去除率分别为 $54\%、47\%、41\%$ 左右; 继续增加树脂投量对去除 COD 和氨氮的影响不大, 但对 SS 的去除率下降。这是因为, 当树脂充分吸水后, 污染物也被吸附到树脂内部, 因此去除率逐渐升高, 但当升高到一定程度后逐渐达到吸附饱和, 故去除率趋于稳定; 由于树脂与杭锦土接枝聚合后, 会有一部分杭锦土残留, 当树脂加入到雨水中时, 杭锦土析出, 导致雨水的 SS 增大, 去除率下降。

③ pH 对去除污染物的影响

分别取一定量的吸水树脂置于 5 个盛有 $100\ \text{mL}$ 雨水的锥形瓶中, 用 $1\ \text{mol/L}$ 的盐酸和 NaOH 调其 pH, 在恒温水浴振荡器内振荡吸附 $10\ \text{min}$ 后测 SS 另取一定量溶液经孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后, 测滤液中的氨氮和 COD 浓度, 结果见图 3。

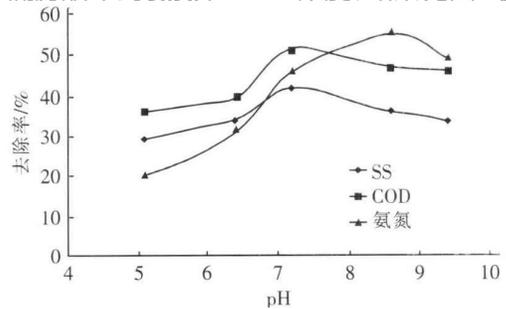


图 3 pH 对去除污染物的影响

Fig 3 Influence of pH on pollutant removal

由图 3 可知, 溶液的 pH 较小时对去除氨氮不利, 随着 pH 的增大, 对污染物的去除率逐渐增大, 当溶液的 pH 值在 8.5 左右时, 对氨氮的去除率达到最大; 当溶液的 pH 值在 7 左右时, 对 COD 和 SS 的去除率达到最大; 但是当 pH 继续增大时, 对污染物的去除率又有所下降。这主要是因为 NH_4^+ 在水中存在解离平衡 ($\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$), 当 H^+ 浓度增大即 pH 降低时, 平衡向左移动, NH_4^+ 浓度升高, 有利于吸附 NH_4^+ , 但此时浓度过高的 H^+ 会与 NH_4^+ 发生竞争吸附; 在碱性条件下, pH 太高, NH_4^+ 浓度减小, 吸附动力减小, 对氨氮的去除能力降低。

2.2.2 在道路砖体中的应用

将吸水树脂按 0%、10%、13% (质量分数) 分别压入砖体中而制成保水砖, 在此砖体中浇入一定量雨水, 在相同湿度和温度下, 每天测其失水量, 结果如图 4 所示。

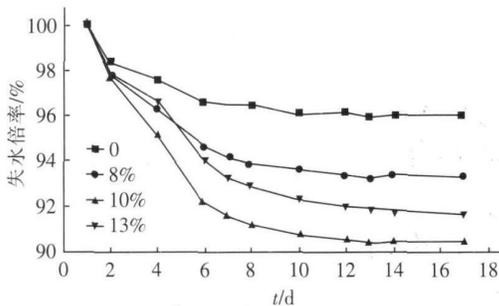


图 4 保水砖失水情况

Fig 4 Water loss from water retention bricks

由图 4 可以看出, 加入吸水树脂的保水砖的保水效果明显好于未加吸水树脂的, 但并不是吸水树脂的加入量越多越好, 当吸水树脂的含量为 10% 时, 保水砖的保水效果最好。这主要是由于加入吸水树脂后, 吸水树脂的吸水能力使保水砖的失水速度减缓, 而树脂吸水后其刚性网格结构束缚了水分的蒸发, 失水变慢; 但当吸水树脂加入量过高时, 砖体中其他成分就会进入树脂内部, 水分进入树脂的比例相对减少, 因此吸水树脂加入量过多也不利于砖体保水。

根据以上分析, 试验合成了 6 块吸水树脂含量为 10% 的保水砖, 并经河北省沧州市产品质量监督检验所按 JC 943—2004 标准检验, 结果见表 1。

表 1 保水砖检验结果

Tab 1 Test result of water retention bricks

检验项目	技术要求	检验结果
外观质量	弯曲 ≤ 2 mm	2 mm
	缺棱掉角 ≤ 2 个, 三个方向投影尺寸 ≤ 20 mm	无
	裂纹延伸投影尺寸累积 ≤ 20 mm	无
尺寸允许偏差 /mm	长度: ± 2	- 2
	宽度: ± 2	- 1
	高度: ± 2.5	- 1.8
抗压强度 /MPa	平均值 ≥ 15.0	17.7
孔洞率 /%	≥ 30	33

由表 1 可知, 该保水砖的平均抗压强度为 17.7 MPa 超出标准 (≥ 15.0 MPa) 2.7 MPa 说明加入高凝胶强度的吸水树脂后, 不但使砖体具有保水作用, 能够很好地用于城市道路中蓄积雨水, 而且提高了砖体的抗压强度, 减少了发生破裂的几率。

3 结论

① 杭锦土能成功接枝吸水树脂, 并提高树脂的凝胶强度, 凝胶强度最高达到 77.35%, 较未添加杭锦土的树脂提高了 40%。

② 高凝胶强度吸水树脂能较好去除雨水中的主要污染物 (SS、COD、氨氮), 100 mL 雨水在 pH 值为 7~8 树脂投加量为 1 g 左右, 吸附时间为 10 min 左右时的去除效果较好。

③ 含 10% 吸水树脂的生态砖, 其保水效果较好, 其他性能也达到 JC 943—2004 标准的要求 (抗压强度超出标准 2.7 MPa), 适合作道路的砖体。

参考文献:

- [1] Mizumata T, Tomita A, Kitaoka A, et al. Water-absorption rate equation of rice for brewing sake [J]. J Biosci Bioeng 2007, 103 (11): 60-65.
- [2] 朱勇. 高吸水树脂与玉米生长发育的关系 [J]. 干旱地区农业研究, 2000, 18(2): 25-31.
- [3] 唐广, 李慧. 农作物节水抗旱对比试验研究 [J]. 北京农业科学, 2000, 18(4): 25-29.

电话: (022) 60601463 13802095179

E-mail zhchen@tust.edu.cn

收稿日期: 2009-09-10