

改性粉煤灰填充聚丙烯酸钠高吸水性树脂合成工艺研究

刘永娟¹, 张治红²

(1. 西安科技大学地质与环境学院; 2 西安科技大学图书馆, 陕西西安 710054)

摘要:改性粉煤灰与丙烯酸通过水溶液聚合法制备出粉煤灰/聚丙烯酸钠高吸水性复合材料。采用单因素法, 分析了中和度、聚合温度、反应时间及静置分层处理对高吸水性复合材料吸水性能和耐盐性能的影响。实验结果表明: 当中和度为 50%、聚合温度为 70 °C、反应时间为 5 h 时且静置分层处理所制备的高吸水性复合材料具有最佳的吸水性能。

关键词:丙烯酸; 粉煤灰; 吸水性能

中图分类号: O63

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2011)04-0029-04

A RESEARCH OF TECHNOLOGICAL CONDITIONS ON MODIFIED FLA ASH FILLED SODIUM POLYACRYLATE SUPERABSORBENT POLYMER

LIU Yong-juan¹, ZHANG Zhi-hong²

(1. College of Geology and Environment;

2. Library, Xi'an University of Science and Technology, Shanxi, Xi'an, 710054)

Abstract: Modified fly ash and acrylic acid were used to synthesize fly ash/sodium polyacrylate superabsorbent polymer through aqueous solution polymerization in the study. On water-absorption and capability of the composite, the influences of neutralization degree, polymerization temperature, reaction time and not-treated by static stratification were mainly analyzed by single-factor method. The research result show that: when neutralization degree is 50%, polymerization temperature is 70 °C, reaction time is 5 h and static stratification, SAC which is prepared has optimal water-absorption performance.

Keywords: acrylic; fly ash; technological conditions

1 前言

粉煤灰是一类层状的含硅铝酸盐, 其表面含有大量的吸水性羟基, 在层间存在大量的可交换性阳离子, 在水溶液中能较好的分散, 从而可利用粉煤灰表面具有羟基、可交换性阳离子、分散性和亲水性等特点, 可与高吸水性树脂与某种形式结合, 制备高吸水性复合材料。粉煤灰的孔隙率为

60%~75%, 比表面积一般在 2 500~5 000 cm²/g, 具有多孔结构, 因此具有较强的吸附能力。2006 年粉煤灰排放量已超过 2 亿 t, 是现今国内最大宗固体废弃物之一^[1]。如何将粉煤灰资源化综合利用, 一直是环境保护领域的重要研究课题。

近年来, 粉煤灰的环保利用价值日益凸显, 利用粉煤灰良好的吸附性能, 作为廉价吸附剂将其资源化利用, 用于吸附去除废水中的污染物质一直是研究的热点。对粉煤灰进行改性处理, 将其制备成为成型吸附剂是粉煤灰工业化利用的有效途

径。

Bradio^[2]进行过粉煤灰对铅和有机物吸附研究;Henry V Mott^[3]等进行过粉煤灰对有机物的吸附研究,证明粉煤灰中的炭是去除低分子有机物的主要成分,吸附能力还与有机物的水溶性和辛醇-水分配系数有关;Satendra Kumar^[4]等研究粉煤灰对酚的吸附时发现,粉煤灰中的主要成分 Al_2O_3 和 SiO_2 , 具有较大的表面积,其中 Si-O 键的极性均使其对酚的吸附作用超过未燃尽炭;Belgin Bayat^[5]研究粉煤灰对 Cr(VI)和 Cd()吸附情况,研究表明:在 20 ± 2 °C 温度下,灰水接触时间、废水的 pH 值、最初溶液的金属离子浓度和粉煤灰的性质(含氧化钙量不同)是影响吸附效果的重要因素。加拿大 Albert Saskatchewan 省建立一个中试厂处理造纸染色废水,三年的运行结果表明,粉煤灰脱色率稳定在 90%,TOC 去除率 56%,BOD₅ 去除率 18%。郑小聪^[6]等在研究粉煤灰去除 As(V)时,证明在低 pH 值, Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的活性成分起主导作用,而在高 pH 值(pH=10)时是粉煤灰中的 CaO 和 MgO 起主导作用。

采用添加廉价填料来改善高吸水性树脂的吸水性能、强度及保水性能以及降低生产成本是近来该领域常采取的研究方法之一。本研究用水溶

液聚合法,采用改性后的粉煤灰合成聚丙烯酸钠高吸水性复合材料,降低了高吸水性树脂的成本,并对得到的样品进行相关的性能测试,旨在改善复合材料的综合性能,降低高吸水树脂的生产成本,减少粉煤灰对生态环境的污染做出研究。

2 实验部分

2.1 实验主要原料和仪器

粉煤灰(渭南电厂,经预处理),丙烯酸(分析纯,成都市科龙化工试剂厂),氢氧化钠(分析纯,天津市化学试剂三厂),过硫酸钾(分析纯,西安化学试剂厂),N,N-亚甲基双丙烯酰胺(分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心),乙二醇(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),氯化钠(分析纯)。

KQ-50B 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),标准检验筛(浙江上虞市金鼎标准筛具厂),DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏试验设备有限公司),激光粒度分析仪(OMEC LS-POP())。

2.2 高吸水性复合材料的制备及工艺流程

高吸水性复合材料的制备及工艺流程如图 1 所示:

2.3 样品性能测试

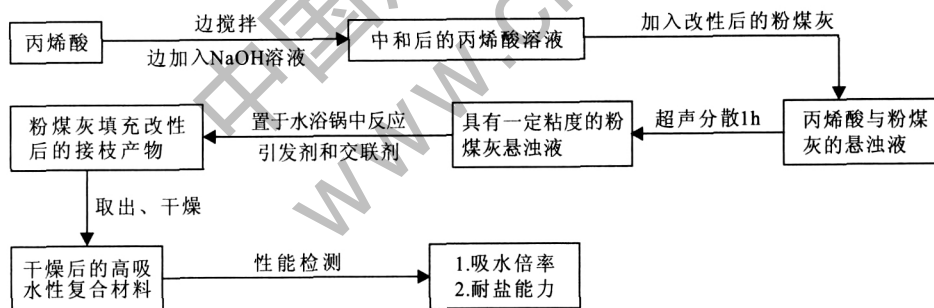


图 1 高吸水性复合材料的制备工艺流程图

(1) 样品吸水倍率测试

本实验采用布袋法测试样品的吸水倍率,称量 1.0 g 干燥的复合材料放入烧杯中,加入 500 mL 自来水,在室温下静置吸水,达饱和后过滤除去未吸收的自来水,并称其质量,按下式计算高吸水性复合材料的吸水倍率^[7]:

吸自来水倍率=(样品吸自来水后的质量-干样品质量)/干样品质量(单位 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

(2) 样品耐盐能力测试

配制质量分数为 0.9%NaCl 水溶液,将吸收该溶液的倍率作为所测定复合材料的耐盐能力,测

试方法同吸水倍率的测定。按下式计算高吸水性复合材料的耐盐能力^[8]:

吸盐水倍率=(样品吸盐水后的质量-干样品质量)/干样品质量(单位 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

(3) 静置分层测试

将反应产物倒入一自制容器中,在室温下静置分层 2 h,然后将分层后的反应产物上层倒入另一自制容器中,下层则留在原自制容器中,然后再将两个自制容器都置于干燥箱中烘干,干燥后即得高吸水性复合材料,再分别对其进行吸水及吸盐性能测试。

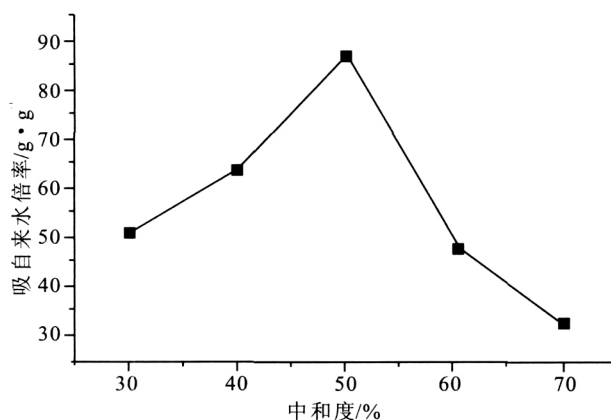


图 2 中和度对复合材料吸自来水倍率的影响

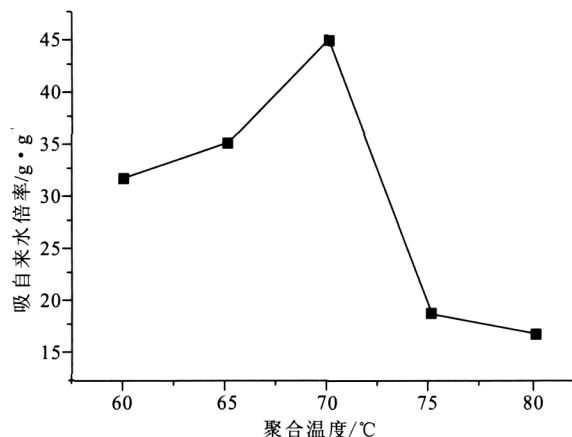


图 4 聚合温度对复合材料吸自来水倍率的影响

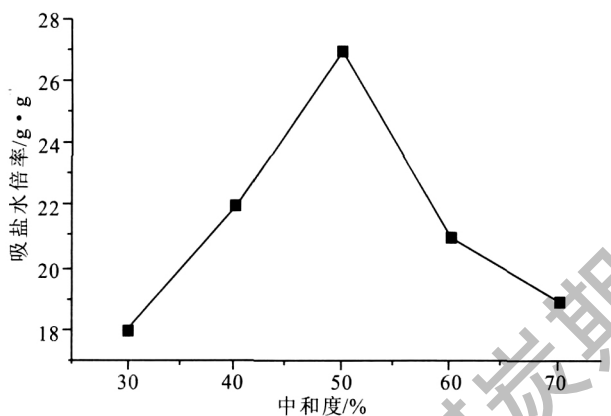


图 3 中和度对复合材料吸盐水倍率的影响

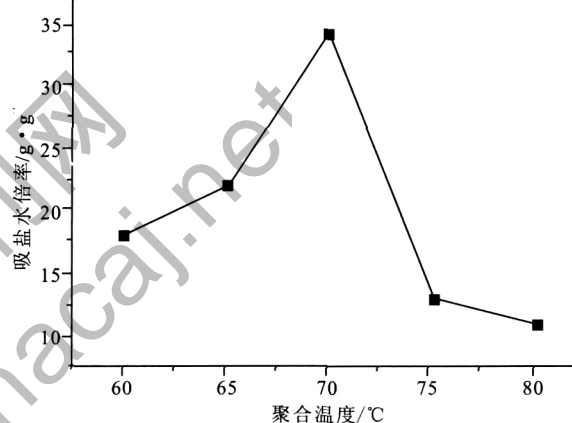


图 5 聚合温度对复合材料吸盐水倍率的影响

由图 6 和图 7 可知,当反应时间为 5 h 时,复合材料的吸自来水倍率和吸盐水倍率均为最大。原因为:反应时间为 2 h 时,粉煤灰填充进高吸水树脂的量很少,此时复合材料的主要成分为聚丙烯酸钠,它是离子型高吸水性树脂,吸自来水倍率较高,但耐盐能力较差。随着反应时间的延长,粉煤灰填充进高吸水树脂的量不断增多,复合材料的交联度不断增大,可溶性部分减少,易形成大分子网络。因而吸自来水倍率和吸盐水倍率也不断提高,到 5 h 时达到最大。随着反应时间的延长,到 6 h 时,复合材料的吸自来水倍率和吸盐水倍率明显下降,因为交联时间过长,交联度过大,复合材料的网络结构的网络点之间的分子量减小,使网络空间变小,吸水时不易扩张,阻碍了粉煤灰和水分子的进入,从而导致其吸水倍率和耐盐能力明显下降。

3.4 产物静置分层与未静置分层对 SAC 吸水性能的影响

静置分层实验测试结果如表 1 所示:

由表 1 可知,静置分层后干燥的上层复合材

料的吸自来水倍率和吸盐水倍率均不及未静置分层的复合材料,且下层仅具有微弱的吸水能力。原因可能为粉煤灰是有多种成分组成的,本身具有一定的吸水能力和抗盐能力。静置分层后的干燥的上清液层为复合材料层,其中仅含有极少量的粉煤灰,使复合材料的主要成分为聚丙烯酸钠,它是离子型高吸水性树脂,具有较强的吸水能力,但耐盐能力极差,而未静置分层的反应产物中复合材料层含粉煤灰较多,一方面提高了复合材料的吸水能力,另一方面则增强了复合材料的耐盐能力。另外,大部分未填充进高吸水性树脂的粉煤灰沉降到下层,该层仅具有粉煤灰的微弱吸水能力。因此静置分层后产物的吸水倍率及抗盐能力均不及未静置分层所得的复合材料样品。

4 结论

(1)单因素实验表明:制备粉煤灰/聚丙烯酸钠高吸水性复合材料的较佳工艺条件是中和度为 50%、聚合温度为 70℃、反应时间为 5 h。

(2)静置分层后产物的吸水倍率及抗盐能力

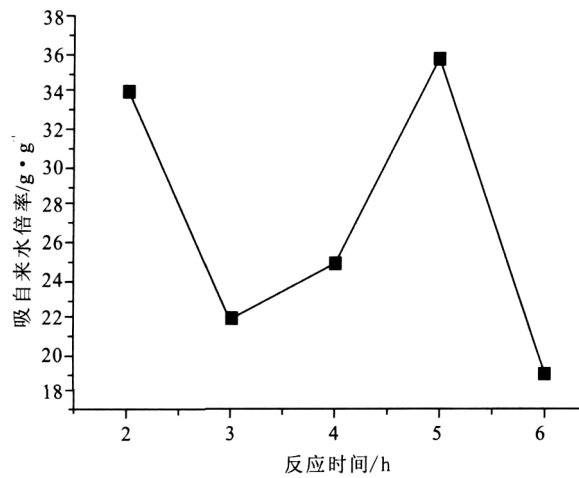


图6 反应时间对复合材料吸自来水倍率的影响

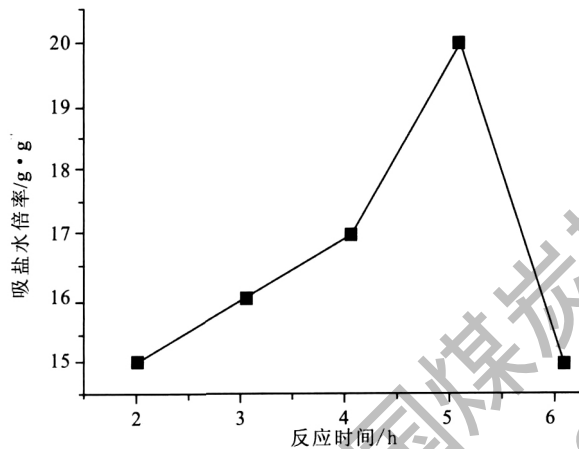


图7 反应时间对复合材料吸盐水倍率的影响

表1 产物静置分层与否对复合材料吸水倍率的影响

吸水倍率/g·g ⁻¹	产物静置分层实验		
	静置分层		未静置分层
	上层	下层	
吸自来水倍率/g·g ⁻¹	240倍	微弱吸水能力	350倍
吸盐水倍率/g·g ⁻¹	7倍	微弱吸水能力	25倍

均不及未静置分层所得的复合材料样品。

参考文献

[1] 付桂珍,龚文琪,陈治.蒙脱石/粉煤灰复合材料吸附含锌废水的研究[J].武汉理工大学学报,2010,32(4): 173~176.

[2] 郭常颖,杨爽,赵鹏程.粉煤灰-SBR 和 SBR 处理染料废水对比研究[J].环境科学与管理,2010,35(1):106~109.

[3] 杨茜,李风亭,何艳,等.改性粉煤灰吸附性混凝剂处理太湖藻浆的特性研究[J].2010,42(2):52~54.

[4] 姚淑华,刘丹,石中亮.粉煤灰/水合氧化铁复合吸附剂取出水中磷(V)[J].2010,29(1):151~154.

[5] Belgin Bayat . Comparative study of adsorption properties Turkish fly ashes[J]. Journal of Hazardous Materials,2002 ,B95:275~290.

[6] 郑小聪.磨细矿渣粉及粉煤灰双掺技术在大体积混凝土中的应用[J].公路交通技术,2010,(1):31~34.

[7] 王丹,尚士斌,宋湛谦等.纤维素改性高吸水性树脂性能研究[J].中国林业科学研究院林产化学工业研究所,2004.5.

[8] 张文林,邵拥军,李佐邦等.丙烯酸甲酯-乙酸乙烯酯共聚物高吸水性树脂合成及性能研究[J].化工进展,2003,22(7).

更正说明

能源环境保护杂志 2011 年 6 月出版的第三期《制衣废水处理工程的工艺设计及调试》中,因印刷出片有误,漏掉第 37 页图 1 处理工艺的图内容。

本杂志谨就以上疏漏向读者和相关单位、人士致歉。

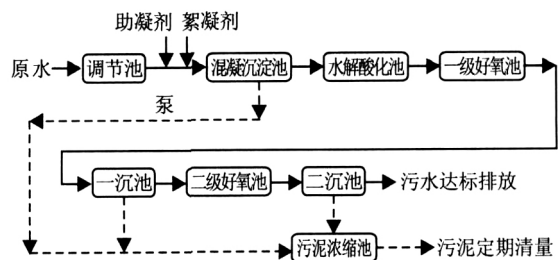


图1 处理工艺