

保水剂对硫酸铜溶液吸收性能的研究

戴 欣,王百田

(北京林业大学 水土保持与荒漠化防治教育部重点实验室,北京 100083)

【摘 要】 【目的】探索保水剂对硫酸铜溶液的吸水性能,明确其对铜离子的吸附效果。【方法】采用对比试验法,研究吸水时间为 3 h 时不同保水剂用量(0,2.5,5.0,7.5,10.0 g/kg)对 20 mmol/L CuSO_4 溶液、吸水时间为 3 h 时 5.0 g/kg 保水剂对不同浓度(0,10,15,20,25 mmol/L) CuSO_4 溶液以及不同吸水时间(1,3,6,16,22 h)下 5.0 g/kg 保水剂对 20 mmol/L CuSO_4 溶液的吸水倍率、铜离子去除率和二次吸水倍率 3 个主要指标的影响。【结果】在吸水时间为 3 h、 CuSO_4 溶液浓度为 20 mmol/L 的条件下,保水剂用量的增加使其吸水倍率和二次吸水倍率略有增大,同时铜离子去除率也明显提高。在吸水时间为 3 h、保水剂用量为 5.0 g/kg 时, CuSO_4 溶液浓度的增加可以显著降低保水剂的吸水倍率和铜离子去除率,同时二次吸水倍率也有一定程度降低,但仍有较好的吸水效果。在保水剂用量为 5.0 g/kg、 CuSO_4 溶液浓度为 20 mmol/L 时,吸水时间对保水剂的吸水倍率、铜离子去除率和二次吸水倍率均有明显影响,吸水时间为 3 h 左右时,保水剂吸水倍率基本达到最大,以后随着吸水时间的延长,其吸水倍率反而明显降低;铜离子去除率一直呈增加趋势,而二次吸水倍率却显著减小,至 22 h 前后已基本丧失吸水能力。【结论】保水剂是一种较为理想的去除重金属铜离子的材料,且保水剂用量越大、吸水时间越长,对铜离子的去除效果越好。

【关键词】 保水剂; CuSO_4 溶液;吸水倍率;铜离子去除率

【中图分类号】 X833

【文献标识码】 A

【文章编号】 1671-9387(2011)03-0146-04

Effects of CuSO_4 solution on water absorbent ability of super absorbent polymers

DAI Xin, WANG Bai-tian

(Key Lab of Soil & Water Conservation Desertification Combating Ministry of Education,
Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: 【Objective】 The research was made in order to discover the absorbent effects of super absorbent polymers on the heavy metal ions. 【Method】 The experiment studied the effects of water absorbent rate, copper ion removal and secondary water absorbent rate with different dosages of super absorbent polymers(SAP)(0,2.5,5.0,7.5,10.0 g/kg) for 20 mmol/L CuSO_4 solution during 3 h, different concentrations of CuSO_4 solutions (0,10,15,20,25 mmol/L) for the amount of 5.0 g/kg dosage of SAP during 3 h and different time (1,3,6,16,22 h) for 5.0 g/kg dosage of SAP in 20 mmol/L CuSO_4 solution. 【Result】 The results showed that under the same conditions, with the increase of super absorbent polymers, the water absorbent rate and the secondary water absorbent rate slightly increased. At the same time, the removal rate of copper ions significantly improved. Meanwhile, with the increase of the concentration of CuSO_4 solutions, the water absorbent rate and copper ion removal rate significantly reduced, the secondary water absorbent rate reduced slightly, and the SAP can still hold water. Different time for absorbent affected the water absorbent rate, copper ion removal and secondary water absorbent rate obviously. The water absorb-

* [收稿日期] 2010-08-03

[基金项目] 国家“十一五”科技攻关项目“困难立地工程造林新材料、新产品及应用技术”(2006BAD03A0301)

[作者简介] 戴 欣(1986—),男,河北易县人,在读硕士,主要从事生态环境工程研究。E-mail:myangelling@sina.com

[通信作者] 王百田(1958—),男,陕西富平人,教授,主要从事生态环境工程研究。E-mail:wbaitian@bjfu.edu.cn

ent rate reached the maximum at 3 h,after that,it reduced evidently. However,the copper ion removal rate was always increasing and the secondary water absorbent rate reduced obviously. After 22 h for absorbent,the SAP already lost the ability to hold water.【Conclusion】The super absorbent polymers is an ideal material to remove copper,and the greater amount of super absorbent polymers is used,and the more time for absorbing,the better the removal of copper ions is.

Key words:super absorbent polymers;CuSO₄ solution;water absorbent rate;removal rate of Cu²⁺

保水剂是一种功能性高分子聚合物,能吸收相当于其自身质量 100~500 倍以上的水分。由于保水剂分子结构交联,分子网络所吸收的水分不会被物理方法挤出,因此保水剂具有较强的保水性能,并可以多次反复释放和吸收水分^[1-2]。作为一类新型功能性材料,保水剂可广泛应用于农、林、水利和沙产业领域,具有抗旱保苗、增产增收、改良土壤,防风固沙、水土保持等多种功能,在国内外已逐渐得到广泛应用^[2-5]。

目前,有关保水剂吸水能力的研究多集中在去离子水、生理盐水、人工尿等方面^[6-10],近年来研究领域逐渐扩展到保水剂与氮磷钾等肥料的交互作用上^[11-15],然而关于重金属离子对保水剂吸水能力影响的研究较少。本研究探讨了保水剂对硫酸铜溶液的吸收作用,以期明确其对铜离子的吸收效果,为将保水剂应用于铜污染土壤的修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

药品:分析纯 CuSO₄·5H₂O,分析纯 NaOH。
保水剂:主要成分为聚丙烯酰胺(65%~66%)+丙烯酸钾(23%~24%)+水(8%~10%)+交联剂(0.5%~1.0%),呈白色颗粒晶体状(法国生产)。该产品在土壤中的吸水倍率保持在 100 倍左右,使用寿命较长,在土壤中的蓄水保墒能力可维持 5 年左右,但其吸水能力会逐年降低。

1.2 测定项目及方法

在预备试验中发现,当硫酸铜溶液浓度超过 25 mmol/L 时,保水剂的相对吸水倍率低于 1%;而当硫酸铜溶液浓度低于 10 mmol/L 时,用氢氧化钠过滤沉淀法所得固体质量太小,误差较大,因此选择硫酸铜溶液浓度时,最大值设置为 25 mmol/L,最小值设置为 10 mmol/L。在本试验中,CuSO₄ 浓度分别设置为 0,10,15,20 和 25 mmol/L;保水剂用量设置为 0,2.5 (0.625 0 g),5.0 (1.250 0 g),7.5 (1.875 0 g) 和 10.0 g/kg (2.500 0 g);由于吸水时间可显著影响保水剂的吸水倍率和二次吸水倍率,3

和 22 h 时的 2 个数值差别明显,因此本试验设置的吸水时间分别为 1,3,6,16 和 22 h。

1.2.1 保水剂吸水倍率 按试验设计称取一定质量的保水剂,于室温下放在 250 mL 设定浓度的硫酸铜溶液中,使其充分吸水后,沥尽水分称质量,并收集滤液,计算吸水倍率。重复 5 次取平均值。

吸水倍率=($m_2 - m_1$)/ m_1 。
式中: m_1 为初始时保水剂的质量; m_2 为充分吸水后保水剂的质量。

利用吸水倍率计算相对吸水倍率,即:
相对吸水倍率=(吸水倍率/保水剂在去离子水中的吸水倍率)×100%。

其中“保水剂在去离子水中的吸水倍率”可通过试验分析计算得到。

1.2.2 铜离子吸收率 按照试验设计称取一定质量的保水剂,于室温下放在 250 mL 设定浓度的硫酸铜溶液中,让保水剂充分吸水后,沥尽水分称质量,并收集滤液,测定滤液中的铜离子含量,用差减法计算保水剂对铜离子的吸持量。滤液中铜离子含量采用氢氧化钠过滤沉淀法测定。重复 5 次取平均值。铜离子去除率的计算公式为:

铜离子去除率=($w_0 - w_1$)/ w_0 ×100%。
式中: w_0 为未添加保水剂条件下沉淀物的质量; w_1 为添加保水剂条件下沉淀物的质量。

每克保水剂对铜离子的去除率=铜离子去除率/保水剂质量。

1.2.3 二次吸水倍率 将上述试验中充分吸水后的保水剂取出,沥尽水分,充分烘干,再将烘干后的保水剂放在足量去离子水中充分吸水,沥尽水分后称质量,计算二次吸水倍率。重复 5 次取平均值。

二次吸水倍率=($M_2 - m_1$)/ m_1 。
式中: m_1 为初始时保水剂的质量; M_2 为二次充分吸水后保水剂的质量。

2 结果与分析

2.1 保水剂用量对 CuSO₄ 溶液吸收的影响

由表 1 可以看出,在吸水时间为 3 h,CuSO₄ 溶

液浓度为 20 mmol/L 时,随着保水剂用量的增加,其吸水倍率略有增大,但增幅不明显(变异系数 $C_V=0.07$);铜离子去除率随着保水剂用量的增加而提高,二者呈显著的线性关系。在保水剂用量为 10.0 g/kg 时,铜离子去除率接近 60%,去除效果明

显;二次吸水倍率也随着保水剂用量的增加而略有提高,同时仍有较好的吸水效果。由表 1 还可以看出,二次吸水倍率均较第一次吸水倍率高,这与一些文献资料的试验结果并不相同^[2-6]。

表 1 吸水 3 h 时不同保水剂用量对 20 mmol/L CuSO₄ 溶液吸收的影响

Table 1 Effect of super absorbent polymers with different dosages on the absorbent ability of 20 mmol/L CuSO₄ solution during 3 h

保水剂用量/ (g · kg ⁻¹) Amount of SAP	吸水倍率/ (g · g ⁻¹) Absorption rate	相对吸水倍率/% Relative absorption rate	铜离子去除率/% Removal rate of copper ions	每克保水剂对 铜离子的去除率/% Removal rate of copper ions per gram of SAP	二次吸水倍率/ (g · g ⁻¹) Absorption rate after secondary absorbing
0	0	0	0	0	0
2.5	12.20	5.89	14.56	23.30	77.27
5.0	12.48	6.03	30.47	24.38	79.19
7.5	12.93	6.24	45.69	24.37	80.43
10.0	13.38	6.46	59.40	23.76	81.27

2.2 保水剂对不同浓度 CuSO₄ 溶液吸收的影响

由表 2 可以看出,在吸水时间为 3 h,保水剂用量为 5.0 g/kg 时,硫酸铜溶液浓度对保水剂的吸水倍率有显著影响,当硫酸铜溶液浓度达到 25 mmol/L 时,保水剂的相对吸水倍率下降到 5% 以下,吸水量十分有限;同时,随着硫酸铜溶液浓度的

增大,铜离子去除率也明显减小,当硫酸铜溶液浓度为 25 mmol/L 时,铜离子去除率只有 14.87%;随着硫酸铜溶液浓度的增大,保水剂的二次吸水倍率也相应降低,但仍有较好的吸水效果。在不同的硫酸铜溶液浓度下,保水剂的二次吸水倍率均高于一次吸水倍率,这与一些文献资料的报道结果不同^[2-6]。

表 2 吸水 3 h 时 5.0 g/kg 保水剂对不同浓度 CuSO₄ 溶液吸收的影响

Table 2 Effect of super absorbent polymers with 5.0 g/kg dosage on the absorbent ability of CuSO₄ solution with different concentrations during 3 h

CuSO ₄ 溶液浓度/ (mmol · L ⁻¹) Concentration of CuSO ₄	吸水倍率/(g · g ⁻¹) Absorption rate	相对吸水倍率/% Relative absorption rate	铜离子去除率/% Removal rate of copper ions	每克保水剂对 铜离子的去除率/% Removal rate of copper ions per gram of SAP	二次吸水倍率/ (g · g ⁻¹) Absorption rate after secondary absorbing
0	207.10	100.00	0	0	197.77
10	23.54	11.37	47.92	38.34	99.33
15	16.18	7.81	35.45	28.36	92.80
20	12.62	6.09	27.24	21.79	84.58
25	9.81	4.74	14.87	11.90	70.03

2.3 吸水时间对保水剂吸收 CuSO₄ 溶液的影响

在保水剂用量为 5.0 g/kg,CuSO₄ 溶液浓度为

20 mmol/L 条件下,吸水时间对保水剂吸收效果的影响见表 3。

表 3 不同吸水时间下 5.0 g/kg 保水剂对 20 mmol/L CuSO₄ 溶液吸收的影响

Table 3 Effect of super absorbent polymers with 5.0 g/kg dosage on the absorbent ability of CuSO₄ solution with different concentrations during different time

吸水时间/h The time for absorbing	吸水倍率/(g · g ⁻¹) Absorption rate	相对吸水倍率/% Relative absorption rate	铜离子去除率/% Removal rate of copper ions	每克保水剂对 铜离子的去除率/% Removal rate of copper ions per gram of SAP	二次吸水倍率/ (g · g ⁻¹) Absorption rate after secondary absorbing
1	7.53	3.64	6.68	5.34	144.63
3	10.84	5.23	26.39	21.11	87.19
6	9.26	4.47	41.22	32.98	14.12
16	4.70	2.27	57.80	46.24	1.94
22	3.42	1.65	63.89	51.11	1.43

由表 3 可以看出,当吸水时间少于 3 h 时,吸水倍率随着吸水时间的增加而增大,并于 3 h 前后基

本达到最大值;以后随着吸水时间的增加,保水剂的吸水倍率反而明显降低;同时,随着吸水时间的增

加,铜离子去除率持续增大,在 22 h 前后达到 60% 以上,效果十分明显;随着吸水时间的增加,二次吸水倍率显著降低,在 22 h 前后已基本丧失吸水能力。

3 讨 论

根据保水剂的吸水机理可知,离子型保水剂与水接触后,离子型亲水基团的电离使树脂结构内外产生渗透压,该渗透压即是保水剂吸水的动力之一。当水溶液中有电解质盐类存在时,就会使水向树脂内部渗透的压力降低,从而导致保水剂的吸水能力下降。

本试验结果表明,保水剂用量的增加使其吸水倍率和二次吸水倍率均相应增大,这与在纯水条件下保水剂吸水倍率与其用量无关的研究结果并不相同^[6],这可能是因为保水剂用量增加时可以更多地吸收溶液中的铜离子,从而降低铜离子对保水剂吸水效率的影响,最终导致吸水倍率的增加。另外,铜离子的存在显著影响着保水剂的吸水倍率,而且随着铜离子浓度的增加吸水倍率明显减小;随着保水剂用量的增加,铜离子去除率明显增大,在保水剂用量为 10.0 g/kg 时,其对 20 mmol/L 硫酸铜溶液中铜离子的去除率已经接近 60%,而二次吸水倍率略有增加,说明保水剂仍然有较好的保水效果。同时,本研究中吸水时间对保水剂的吸水倍率和二次吸水倍率的影响结果也与以往的研究不同,这可能是由于溶液中存在大量的水分子,因此保水剂在吸附铜离子的同时会大量吸收水分,但由于铜离子与保水剂交联网状结构的结合能力更强,随着吸收时间的延长,铜离子逐渐挤占了水分子的位置,导致其吸水倍率降低;并且铜离子会堵塞保水剂的空隙,使其失去再次吸水的能力。

4 结 论

从去除重金属铜离子的角度看,保水剂是一种较为理想的材料,而且保水剂用量越大、吸水时间越长,对铜离子的去除效果越好。但值得注意的是,铜离子与保水剂的结合能力更强,它会挤占保水剂已经吸收的水分子的位置,并堵塞保水剂的空隙,使其失去再次吸水能力。

[参考文献]

[1] 田大昕,王联芝,段正超,等. 丙烯酸类高性能吸水材料的研究进展[J]. 湖北民族学院学报,2000,18(2):18-20.

- Tian D X, Wang L Z, Duan Z C, et al. Recent progress on super absorbents of acrylic acid [J]. Journal of Hubei Institute for Nationalities, 2000, 18(2): 18-20. (in Chinese)
- [2] 李青丰,徐 军,董天明. 对吸水保水剂抗旱作用机理一些问题的探讨 [J]. 干旱区资源与环境, 2001, 15(2): 85-88.
- Li Q F, Xu J, Dong T M. A probe into the drought prevention mechanism of water absorbing materials [J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2001, 15(2): 85-88. (in Chinese)
- [3] 黄占斌,辛小桂,宁荣昌,等. 保水剂在农业生产中的应用与发展趋势 [J]. 干旱地区农业研究, 2003, 21(3): 11-14.
- Huang Z B, Xin X G, Ning R C, et al. The application and development trend of aquasorb in agricultural production [J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2003, 21(3): 11-14. (in Chinese)
- [4] 李云开,杨培岭,刘洪禄. 保水剂在农业上的应用技术与效应 [J]. 节水灌溉, 2002, 2(2): 12-16.
- Li Y K, Yang P L, Liu H L. Applied technology of super absorbent polymers in agriculture and its effects [J]. Journal of Water Saving Irrigation, 2002, 2(2): 12-16. (in Chinese)
- [5] Silberbush M, Adar E, De Malach Y. Use of an hydrophilic polymer to improve water storage and availability to crops grown in sand dunes. I: Corn irrigated by trickling [J]. Agricultural Water Management, 1993, 23: 303-313.
- [6] 王百田,马丰斌,张府娥,等. 凝胶状保水剂使用效果研究 [J]. 水土保持学报, 2005, 19(2): 65-68.
- Wang B T, Ma F B, Zhang F E, et al. Study on application effect of gelatin of super absorbent polymers [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2005, 19(2): 65-68. (in Chinese)
- [7] 杨连利,李仲谨,邓娟利. 保水剂的研究进展及发展新动向 [J]. 材料导报, 2005, 19(6): 42-44.
- Yang L L, Li Z J, Deng J L. Development status and trend of super absorbent polymers [J]. Materials Review, 2005, 19(6): 42-44. (in Chinese)
- [8] Alasdair Barcroft. Super absorbents in prove plant survival [J]. World Crops, 1984(1/2): 7-10.
- [9] Woodhouse J, Johnson M S. Effect of super absorbent polymers on survival and growth of crop seedling [J]. Agricultural Water Management, 1991, 20: 63-70.
- [10] Mortvedt J J, Mikkelsen R L, Kelsoe J J. Crop response to ferrous sulfate in banded gels of hydrophilic polymers [J]. Soil Sci Soc Amer J, 1992, 56: 1319-1324.
- [11] 苟春林,杜建军,曲 东,等. 不同磷、钾肥对保水剂吸水、保肥性能的影响 [J]. 中国土壤与肥料, 2008, 18(3): 52-56.
- Gou C L, Du J J, Qu D, et al. Effects of phosphate and potassium fertilizers on water absorbent and nutrients holding ability of water retaining agent [J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2008, 18(3): 52-56. (in Chinese)
- [12] Guo M, Liu M, Liang R, et al. Granular urea-formaldehyde slow-release fertilizer with superabsorbent and moisture preservation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99: 3230-3235.