



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103483550 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 01

(21) 申请号 201310352871. 5

(22) 申请日 2013. 08. 14

(71) 申请人 山东建筑大学

地址 250101 山东省济南市临港开发区凤鸣路 1000 号

(72) 发明人 孙翠珍 孙玉林 张志斌 张彦浩  
武道吉 董芳 张晓蕊 邹彦江

(74) 专利代理机构 济南日新专利代理事务所  
37224

代理人 王书刚

(51) Int. Cl.

C08G 59/10 (2006. 01)

C02F 1/56 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种聚环氧氯丙烷-乙二胺脱色剂的制备方法

(57) 摘要

一种聚环氧氯丙烷-乙二胺脱色剂的制备方法,包括以下步骤:(1)取液体石蜡置于带有搅拌、温度计及回流冷凝器的四口圆底中,并使温度控制在0~8℃;(2)向液体石蜡中通入氮气,将乙二胺加入容器中,边搅拌边升温,温度控制在20-25℃,缓慢滴加环氧氯丙烷进行加成反应;(3)环氧氯丙烷滴加完毕后继续搅拌保温反应,然后使温度降到15℃;(4)取33%的三甲胺作为交联剂加入溶液,在85~90℃反应5小时,(5)将固体产物用甲苯清洗,再用乙醇和水清洗,然后在60℃真空干燥,研磨得到聚环氧氯丙烷-乙二胺。本发明以环氧氯丙烷和乙二胺为原料,采用引入少量三甲胺交联剂制备得到聚环氧氯丙烷-乙二胺,具有分子量高、稳定性好、脱色效果好等优点。

1. 一种聚环氧氯丙烷-乙二胺脱色剂的制备方法,其特征是,包括以下步骤:

(1) 取液体石蜡置于带有搅拌器、温度计及回流冷凝器的四口烧瓶中,将烧瓶放在冰水浴锅中,使温度控制在 $0\sim 8^{\circ}\text{C}$ ;

(2) 向液体石蜡中通入流量为 $0.5\text{m}^3/\text{小时}$ 的氮气 $15\sim 20$ 分钟,然后将乙二胺加入冰水浴锅的四口烧瓶中,乙二胺与液体石蜡质量比为 $1:3$ ,打开回流冷凝器的冷却水,在搅拌 $G$ 值为 $150\sim 250\text{ S}^{-1}$ 下边搅拌边升温,使水浴锅内的温度控制在 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ ,按环氧氯丙烷与乙二胺的摩尔比为 $2:1-1:2$ 的比例,缓慢滴加环氧氯丙烷进行加成反应,滴加时间为 $2\sim 3$ 小时;

(3) 环氧氯丙烷滴加完毕后继续搅拌保温反应 $60$ 分钟 $\sim 90$ 分钟,然后使温度降到 $15^{\circ}\text{C}$ ;

(4) 按三甲胺和环氧氯丙烷摩尔比为 $1:1.5$ 的比例取质量百分浓度为 $33\%$ 的三甲胺水溶液,作为交联剂加入上述混合溶液,恒温控制在 $85\sim 90^{\circ}\text{C}$ ,反应 $5$ 小时,自然冷却至室温;

(5) 将得到的产品过滤,得到固体产物,用甲苯清洗 $2-3$ 遍去除石蜡,再用乙醇和水清洗 $2-3$ 遍去除多余的环氧氯丙烷、乙二胺和三甲胺;

(6) 然后在 $60^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 $12\sim 24$ 小时,研磨得到聚环氧氯丙烷-乙二胺脱色剂。

## 一种聚环氧氯丙烷-乙二胺脱色剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机高分子絮凝剂聚环氧氯丙烷-乙二胺的制备方法,属于絮凝剂制备领域。

### 背景技术

[0002] 我国每年排放大量的工业废水和生活污水,其中染料废水和印染废水占有相当大的比例,由此造成的生态环境破坏及经济损失是不可估量的。因此,对印染废水的净化治理已成为制约当前印染行业生存和可持续发展的关键问题。

[0003] 染料废水和印染废水的特点是成分复杂、高浓度、高色度、难降解物质多、且含有具有生物毒性或致癌、致畸、致突变的水溶性有机物。目前,对这类废水的处理方法中,化学絮凝法以其适应性强,操作管理简单,基建投资低等优点而被广泛应用。而脱色效果的关键因素在于絮凝剂的性能。针对染料废水和印染废水的处理,目前广泛使用的无机絮凝剂(如聚合氯化铝、聚合硫酸铁等)以及有机絮凝剂(如聚丙烯酰胺等)在使用过程中存在性能不稳定、絮凝后分离困难等不足,且在处理印染污水时,COD 最多只能降低 50-60%。随着国家和社会对可持续发展和对环境保护的要求,传统絮凝剂已经越来越难以满足生产和环保要求。

[0004] 聚环氧氯丙烷-乙二胺是一种阳离子型高分子絮凝剂,关于聚环氧氯丙烷-乙二胺的研究报道,参见 Niyazi Bipk , Bahire Filiz Senkal. Removal of nitrite ions from aqueous solutions by cross-linked polymer of ethylenediamine with epichlorohydrin. *Reactive & Functional Polymers*, 1998, 36: 71-77 (Niyazi Bipk , Bahire Filiz Senkal. 聚环氧氯丙烷-乙二胺对亚硝酸盐氮的去除研究. *Reactive & Functional Polymers*, 1998, 36: 71-77)。现有聚环氧氯丙烷-乙二胺合成方法是控制反应温度和反应剂量使乙二胺和环氧氯丙烷在没有任何交联剂的条件下进行加成反应,该法制备的聚环氧氯丙烷-乙二胺的分子量较低,有待提高。

### 发明内容

[0005] 针对传统絮凝剂存在的与助凝剂的联合使用、处理成本高等不足,本发明提供一种聚环氧氯丙烷-乙二胺脱色剂的制备方法,制备的聚环氧氯丙烷-乙二胺絮凝剂分子量大、脱色效果好、性能稳定。

[0006] 本发明的聚环氧氯丙烷-乙二胺脱色剂的制备方法,包括以下步骤:

(1) 取液体石蜡置于带有搅拌器、温度计及回流冷凝器的四口烧瓶中,将烧瓶放在冰水浴锅中,使温度控制在  $0\sim 8^{\circ}\text{C}$  ;

(2) 向液体石蜡中通入流量为  $0.5\text{m}^3/\text{小时}$  的氮气  $15\sim 20$  分钟,然后将乙二胺加入冰水浴锅的四口烧瓶中,乙二胺与液体石蜡质量比为  $1:3$ ,打开回流冷凝器的冷却水,在搅拌  $G$  值为  $150\sim 250\text{ S}^{-1}$  下边搅拌边升温,使水浴锅内的温度控制在  $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ ,按环氧氯丙烷与乙二胺的摩尔比为  $2:1-1:2$  的比例,缓慢滴加环氧氯丙烷进行加成反应,滴加时间为  $2\sim 3$  小

时；

(3)环氧氯丙烷滴加完毕后继续搅拌保温反应 60 分钟~90 分钟,然后使温度降到 15℃;

(4)按三甲胺和环氧氯丙烷摩尔比为 1:1.5 的比例取质量百分浓度为 33% 的三甲胺水溶液,作为交联剂加入上述混合溶液,恒温控制在 85~90℃,反应 5 小时,自然冷却至室温;

(5)将得到的产品过滤,得到固体产物,用甲苯清洗 2-3 遍去除石蜡,再用乙醇和水清洗 2-3 遍去除多余的环氧氯丙烷、乙二胺和三甲胺;

(6)然后在 60℃真空干燥 12~24 小时,研磨得到聚环氧氯丙烷-乙二胺脱色剂。

[0007] 本发明以环氧氯丙烷和乙二胺为原料,引入少量三甲胺交联剂制备得到聚环氧氯丙烷-乙二胺有机高分子絮凝剂,作为一种高效的水处理药剂,可广泛应用于富营养化废水和染料废水的治理。本发明制备的聚环氧氯丙烷-乙二胺絮凝剂与现有技术相比具有以下特点:

(1)在制备过程中,通入氮气,可减少空气中的氧气对制备过程的影响,提高了单体物质的转化率;

(2)由于是采用引入少量三甲胺交联剂的方法制备而成,其分子量提高,在水中的吸附架桥能力增强,具有稳定性好、脱色效果好、适用范围广等优点。

## 具体实施方式

### [0008] 实施例 1

取 24mL 液体石蜡于 250mL 的带有搅拌器、温度计及回流冷凝器的四口圆底烧瓶中,将烧瓶放在冰水浴锅中,温度控制在 8℃,并向烧瓶中通入流量为 0.5m<sup>3</sup>/小时的氮气 15 分钟,然后称取 6.02 g 乙二胺加入圆底烧瓶中(乙二胺与液体石蜡质量比为 1:3),打开回流冷凝器的冷却水,在搅拌 G 值为 150 S<sup>-1</sup> 下边搅拌边升温至 25 °C,用分液漏斗缓慢滴加 18.56 g 环氧氯丙烷(环氧氯丙烷与乙二胺的摩尔比是 2:1)进行加成反应,滴加时间为 2.5 小时,滴加完毕继续搅拌 60 分钟;然后使温度降到 15℃以下,按照三甲胺和环氧氯丙烷的摩尔比为 1:1.5 的比例加入质量百分浓度 33% 的三甲胺交联剂;使温度再次升高至 85℃,恒温反应 5 小时。将得到的产品过滤,得到固体产物,用甲苯清洗 2-3 遍去除石蜡,再用乙醇和水清洗 2-3 遍,去除多余的环氧氯丙烷、乙二胺和三甲胺。然后在 60 °C 真空干燥 18 小时,研磨得到聚环氧氯丙烷-乙二胺脱色剂,以 No. 1 表示。

[0009] 本实施例得到的聚环氧氯丙烷-乙二胺脱色剂,外观为浅黄色固体粉末,质量为 27.12g,转化率为 82.06%。

### [0010] 实施例 2

取 48mL 液体石蜡于 250 mL 的四口圆底烧瓶中,将烧瓶放在冰水浴锅中,温度控制在 5℃,并向烧瓶中通入流量为 0.5m<sup>3</sup>/小时的氮气 20 分钟,然后称取 12.05 g 乙二胺加入圆底瓶中,打开回流冷凝器的冷却水,在搅拌 G 值为 200 S<sup>-1</sup> 下边搅拌边升温至 20 °C,用分液漏斗缓慢滴加 18.57 g 环氧氯丙烷(环氧氯丙烷与乙二胺的摩尔比是 1:1)进行加成反应,滴加时间为 2 小时,滴加完毕继续搅拌 70 分钟;然后使温度降到 15 °C,按照三甲胺和环氧氯丙烷的摩尔比 1:1.5 加入 33% 的三甲胺交联剂;使温度再次升高至 90℃,恒温反应 5 小时,将得到的产品过滤,得到固体产物,用甲苯清洗 2-3 遍去除石蜡,再用乙醇和水清洗 2-3 遍,然后在 60 °C 真空干燥 24 小时,研磨得到聚环氧氯丙烷-乙二胺脱色剂,以 No. 2 表示。

[0011] 本实施例得到的聚环氧氯丙烷-乙二胺脱色剂,外观为浅黄色固体粉末,质量 32.52g,转化率为 83.19%。

[0012] 实施例 3

取 96mL 液体石蜡于 250 mL 的四口圆底烧瓶中,将烧瓶放在冰水浴锅中,温度控制在 0℃,并向烧瓶中通入流量为 0.5m<sup>3</sup>/小时的氮气 18 分钟,然后称取 24.1 g 乙二胺加入圆底瓶中,打开回流冷凝器的冷却水,在搅拌 G 值为 250 S<sup>-1</sup> 下边搅拌边升温至 23 ℃,用分液漏斗缓慢滴加 18.57 g 环氧氯丙烷(环氧氯丙烷与乙二胺的摩尔比是 1:2)进行加成反应,滴加时间为 3 小时,滴加完毕继续搅拌 90 分钟;然后使温度降到 15 ℃,按照三甲胺和环氧氯丙烷的摩尔比 1:1.5 加入 33% 的三甲胺交联剂;使温度再次升高至 87℃,恒温反应 5 小时,将得到的产品过滤,得到固体产物,用甲苯清洗 2-3 遍去除石蜡,再用乙醇和水清洗 2-3 遍,然后在 60 ℃ 真空干燥 12 小时,研磨得到聚环氧氯丙烷-乙二胺脱色剂,以 No. 3 表示。

[0013] 本实施例得到的聚环氧氯丙烷-乙二胺脱色剂,外观为浅黄色固体粉末,质量 40.71g,转化率为 79.68%。

[0014] 本发明制备的聚环氧氯丙烷-乙二胺有机高分子絮凝剂适用于各种废水处理领域,以下为具体应用实例:

将各实施例制备的聚环氧氯丙烷-乙二胺产品用于含分散深蓝染料废水的混凝处理,同时与聚合氯化铝(PAC)和聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)作对比。原水 pH 值 6.58,分散深蓝染料含量为 100 mg/L, pH 值 6.56,吸光度为 2.021±0.003,脱色率为处理后水样吸光度减少值与处理前水样吸光度之比,处理结果列于下表。

[0015] 聚环氧氯丙烷-乙二胺对分散深蓝染料废水的脱色效果

产品编号 No.	不投加量下,对染料废水的脱色率(%)				
	10 mg/L	20 mg/L	30 mg/L	40 mg/L	50 mg/L
1	16.54	80.03	83.54	74.85	53.05
2	13.48	76.03	81.47	68.21	42.79
3	11.65	72.42	79.31	62.85	35.60
PAC	1.2	32.6	40.9	55.7	69.2
PDMDAAC	34.3	70.5	76.2	72.3	45.4

从以上处理结果可见,在相同投加量条件下,聚环氧氯丙烷-乙二胺对含有分散深蓝废水的脱色率明显高于 PAC 及 PDMDAAC,在投加量为 20 mg/L 时的脱色率达到最佳。