



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101863544 B

(45) 授权公告日 2011.09.28

(21) 申请号 201010212562.4

US 3411945 A, 1968.11.19,

(22) 申请日 2010.06.29

WO 2008151990 A1, 2008.12.18,

(73) 专利权人 湖南科技大学

CN 1942452 A, 2007.04.04, 权利要求 1.

地址 411201 湖南省湘潭市雨湖区石码头 2 号

审查员 张佳

(72) 发明人 刘立华 曾荣今 吴俊 令玉林

(74) 专利代理机构 湘潭市汇智专利事务所
43108

代理人 魏娟

(51) Int. Cl.

C07D 251/32 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开 2009-125958 A, 2009.06.11,

WO 2009002100 A2, 2008.12.31,

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

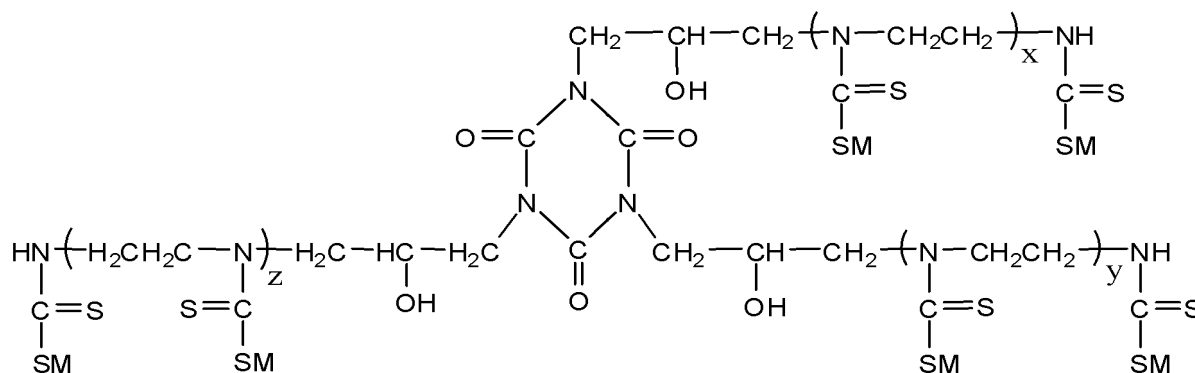
(54) 发明名称

一种氰尿酸基重金属螯合絮凝剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于重金属废水处理技术领域,具体涉及一种氰尿酸基重金属螯合絮凝剂及其制备方法。它采用以氰尿酸为基本骨架,通过环氧氯丙烷将多胺连接到分子上,再与二硫化碳在碱性条件下反应制得分子中含有多支链多二硫代甲酸基功能团的重金属螯合絮凝剂。它克服了现有单功能基螯合剂形成絮体较小,沉降性能差,高分子螯合剂螯合重金属离子时存在空间位阻大,残余重金属离子浓度难以达标等缺陷。本发明制备工艺简单,条件温和,操作、控制容易;收率高、原料利用率高;三废排放少,工艺过程环保,便于普及推广和实现工业化。适于冶炼废水、电镀废水、有色金属加工废水、采矿选矿废水、印刷电路板废水和电池厂等各类重金属废水的处理。

1. 一种氰尿酸基重金属整合絮凝剂,其特征组成:一种结构式为(I)的化合物,其质量百分含量是93.11%~100%;杂质,其质量百分含量小于6.9%;



(I)

式中, x、y 和 z 为 1~4, M 为 Na 或 K。

2. 根据权利要求 1 所述的氰尿酸基重金属整合絮凝剂,其特征组成:所述杂质组成:含硫化合物,其质量百分含量小于 6.4%;碱,其质量百分含量小于 0.5%。

3. 一种制备如权利要求 1 所述氰尿酸基重金属整合絮凝剂的方法,其特征组成包括如下顺序的步骤:

(1) 将氰尿酸用二甲亚砷溶解,配制成质量百分浓度为 2~10%的溶液,加入到带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中,按氰尿酸与环氧氯丙烷的摩尔比为 1:3~3.3 的比例,缓慢滴加环氧氯丙烷,控制温度在 60~90℃的范围内,反应时间为 6~9h;

(2) 按环氧氯丙烷与多胺的摩尔比为 1:1~1.1 的比例,缓慢滴加多胺,温度控制在 50~80℃的范围内,反应时间为 4~6h;

(3) 将步骤(2)所得反应混合物在 1mmHg 下减压蒸馏蒸出溶剂二甲亚砷,得无色或淡黄色胶状物,收集二甲亚砷作下一轮反应的溶剂;

(4) 将步骤(3)所得胶状物用无水乙醇溶解,配成质量百分浓度为 5~10%的溶液,加入到带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中,按加入的多胺中的 N 原子数、碱和二硫化碳摩尔比为 1.0:0.5~1.2:0.5~1.1 的比例,先加入片状或粒状碱,再滴加二硫化碳,在室温下反应 4~6h,升温到 40~50℃,反应 1~2h,分离溶剂,得黄色或棕色胶状物,即得产物氰尿酸基重金属整合絮凝剂;

其中,所述多胺为乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺中的一种或两种以上的混合物。

4. 根据权利要求 3 所述制备氰尿酸基重金属整合絮凝剂的方法,其特征组成:所述的氰尿酸、环氧氯丙烷、多胺、二硫化碳和二甲亚砷为工业级产品,使用时不作进一步纯化处理。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述制备氰尿酸基重金属整合絮凝剂的方法,其特征组成:所述的碱为 NaOH 或 KOH,工业级产品。

一种氰尿酸基重金属螯合絮凝剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于重金属废水处理技术领域,具体涉及一种多支链多螯合功能基的重金属离子处理剂,尤其是一种氰尿酸基重金属螯合絮凝剂及其制备方法。

背景技术

[0002] Hg、Cd、Pb、Cr、As、Cu 和 Ni 等重金属离子,由于微量即可产生显著毒性效应,不能被微生物降解,且被生物体摄取后能在较高级的生物体内成千百倍地富集起来,并与生物高分子(如蛋白质、酶等)发生强烈相互作用而使它们失去活性,也可积累在某些器官中造成累积性中毒,因此,重金属废水是对环境污染最严重、对人类危害最大的工业废水之一。据不完全统计,我国重金属废水的年排放量达 40 亿吨左右,江河湖库底质的污染率高达 80.1%,水体重金属污染问题十分突出,直接威胁着人们生命安全,造成了严重的经济损失。重金属污染已成为制约我国经济、社会发展和民生改善的重大问题。

[0003] 现有的重金属废水处理方法主要还是传统的处理方法,如化学沉淀法(氢氧化物、硫化物等)、氧化还原法、铁氧体法、离子交换法、电化学方法、吸附法、蒸发浓缩法和电渗析法等,还有螯合沉淀法以及胶束强化超滤和聚合物络合强化超滤等方法。其中传统处理方法存在技术或处理费用等方面的问题,难以在实际应用中推广,特别是对含配合剂的重金属废水,传统方法无法满足日益严格的环保要求。胶束强化超滤和聚合物络合强化超滤两种方法对废水的处理效率较低,还存在对超滤浓缩液的处理、聚合物或表面活性剂的回收与循环使用,以及膜组件价格偏高、膜污染、有机膜对温度和 pH 值很敏感、抗溶剂和抗氧化能力差等问题,离工业化应用尚有很大距离。与上述方法比较,螯合沉淀法工艺简单、高效而又经济,适于大规模废水的处理,是推进重金属废水治理的有效途径。

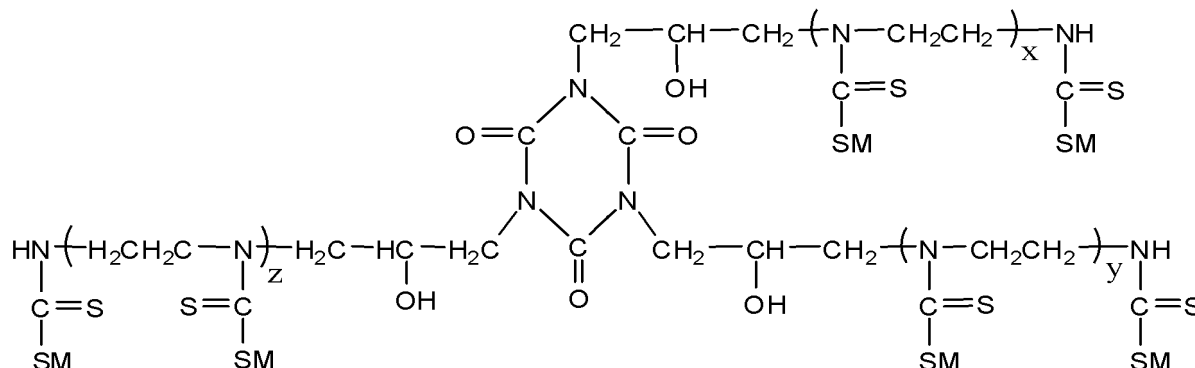
[0004] 目前使用的螯合剂主要是对多种重金属离子均有较强螯合功能的氨基二硫代甲酸盐,包括单功能基和多功能基的小分子,如铜试剂二乙基二硫代氨基甲酸钠、三乙烯四胺双(二硫代甲酸钠)、多胺二硫代甲酸盐、N, N' - 二二硫代哌嗪甲酸钠和 1,3,5- 六氢三嗪二硫代甲酸钠等,也有含多个二硫代甲酰基的高分子,如聚乙烯亚胺基黄原酸(PEX)、淀粉黄原酸脂、多胺-环氧氯丙烷共聚物黄原酸盐、聚丙烯酰胺黄原酸盐等。单氨基二硫代甲酰基小分子螯合剂虽螯合能力较强,但形成的絮体小,沉降性能差,且需维持适当过量才能达到较好的效果;而高分子螯合剂虽然具有较好的絮凝性能,但存在的空间位阻较大,使残余重金属离子浓度难以达标排放;含多功能基的小分子可通过同一重金属离子与来自不同螯合剂分子的螯合基结合生成大分子螯合物,从而形成大絮团,提高絮凝沉降效果。因此,重金属离子处理剂分子提供的螯合基团越多,螯合重金属离子形成的超分子配位体越大,则絮凝沉降效果越好。

发明内容

[0005] 本发明的第一个目的是提供一种具有多支链多螯合功能基的小分子重金属离子处理剂,即一种氰尿酸基重金属螯合絮凝剂。

[0006] 该氰尿酸基重金属整合絮凝剂,组成为:一种结构式为(I)的化合物,其质量百分含量是93.11%~100%;杂质,其质量百分含量小于6.9%;

[0007]



[0008] 式中, x、y 和 z 为 1~4, M 为 Na 或 K。

[0009] 更具体地说,所述杂质组成为:含硫化合物,其质量百分含量小于6.4%;碱,其质量百分含量小于0.5%。

[0010] 本发明的第二个目的是提供一种制备该氰尿酸基重金属整合絮凝剂的方法。

[0011] 制备该氰尿酸基重金属整合絮凝剂的方法包括如下顺序的步骤:

[0012] (1) 将氰尿酸用二甲亚砷溶解,配制成质量百分浓度为2~10%的溶液,加入到带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中,按氰尿酸与环氧氯丙烷的摩尔比为1:3~3.3的比例,缓慢滴加环氧氯丙烷,控制温度在60~90℃的范围内,反应时间为6~9h;

[0013] (2) 按环氧氯丙烷与多胺的摩尔比为1:1~1.1的比例,缓慢滴加多胺,温度控制在50~80℃的范围内,反应时间为4~6h;

[0014] (3) 将步骤(2)所得反应混合物在1mmHg下减压蒸馏蒸出溶剂二甲亚砷,得无色和淡黄色胶状物,收集二甲亚砷作下一轮反应的溶剂;

[0015] (4) 将步骤(3)所得胶状物用无水乙醇溶解,配成质量百分浓度为5~10%的溶液,加入到带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中,按加入的多胺中的N原子数、碱和二硫化碳摩尔比为1.0:0.5~1.2:0.5~1.1的比例,先加入片状或粒状碱,再滴加二硫化碳,在室温下反应4~6h,升温到40~50℃,反应1~2h,分离溶剂,得黄色或棕色胶状物,即产物氰尿酸基重金属整合絮凝剂。

[0016] 所述的氰尿酸、环氧氯丙烷、多胺、二硫化碳和二甲亚砷为工业级产品,使用时不作进一步纯化处理。

[0017] 所述的多胺为乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺中的一种或两种以上的混合物。

[0018] 所述的碱为NaOH或KOH,工业级产品。

[0019] 本发明的氰尿酸基重金属整合絮凝剂,是以氰尿酸为基本骨架,通过环氧氯丙烷将多胺连接到分子上,再与二硫化碳在碱性条件下反应制得分子中含有多支链多二硫代甲酸基的重金属处理剂。因此,它克服了高分子整合剂位阻较大,使残余的重金属离子浓度难以达标的缺陷,又能通过同一重金属离子与来自不同整合剂分子的整合基结合生成大分子

螯合物,从而形成大絮团,提高沉降效果,克服了单功能基小分子螯合剂形成的絮体松散,沉降效果差的缺陷。

[0020] 本发明的制备氰尿酸基重金属螯合絮凝剂的方法,原料易得,制备工艺简单,收率高,易于控制和操作,制造成本较低,三废排放很少,且投资省,且易于推广、普及和实现工业化。

[0021] 现将本发明相比于现有技术所具有的有益效果总结如下:

[0022] (1) 现有技术中的单氨基二硫代甲酸基小分子螯合剂形成的絮体小,沉降性能差,且需维持适当过量才能达到较好的效果;而高分子螯合剂存在的空间位阻较大,残余重金属离子浓度难以达标排放等缺陷,而本发明的氰尿酸基重金属螯合絮凝剂含有多个二硫代甲酸基的小分子螯合剂,既有较强的螯合重金属离子的能力,又能通过同一重金属离子与来自不同分子的螯合基团螯合而形成大絮团,从而提高絮凝沉降性能。

[0023] (2) 本发明产物分子体积较大,其中多个二硫代甲酸基分布在分子的三条支链上,往三个方向伸展,利于微絮体向空间发展和在不同絮体间架桥。因此,使用本发明产物,残余重金属离子浓度很低,都能达到国家污水综合排放一级标准,絮凝沉降性能又能达到高分子螯合剂的水平,是兼具优良螯合能力和絮凝沉降性能的重金属螯合絮凝剂,在一般情况下不需另加助(絮)凝剂。

[0024] (3) 本发明的氰尿酸基重金属螯合絮凝剂的制备方法,工艺简单,条件温和,操作、控制容易;溶剂二甲亚砷经减压蒸馏回收后循环使用,节约了原料,大大降低了成本;收率高、原料利用率高;三废排放少,工艺过程环保,便于普及推广和实现工业化。

[0025] (4) 本发明产物安全无毒,适应范围广,能在常温下与废水中的各种重金属离子(Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 等)迅速反应,生成不溶于水且具有良好化学稳定性的螯合物。不仅适应游离态的重金属离子,还适应络合状态的重金属离子。

[0026] (5) 处理废水的工艺简单,只需在重金属废水中加入一定量的本发明产品,充分搅拌就能迅速产生不溶性的絮体,经沉降分离和过滤即可,不需要复杂的设备和工序。适于冶炼废水、电镀废水、有色金属加工废水、采矿选矿废水、印刷电路板废水和电池厂等各类重金属废水的处理。

附图说明

[0027] 图1为本发明的制备工艺流程图。

[0028] 图2为本发明产物的FT-IR图谱。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步详细的描述。

[0030] 参见图1,是本发明的制备工艺流程图,其具体实施例如下:

[0031] 实施例1:

[0032] (1) 将50g 氰尿酸溶于2.2L 二甲亚砷中配成质量百分浓度为2.0%的溶液,加入到5L 带有机机械搅拌和回流冷凝管的反应器中,按氰尿酸与环氧氯丙烷的摩尔比为1:3.0的比例,缓慢滴加环氧氯丙烷91mL,控制温度80℃,反应8h。

[0033] (2) 按环氧氯丙烷与三乙烯四胺的摩尔比为1:1.0的比例,缓慢滴加三乙烯四胺

171.3mL,在60℃下反应5h。

[0034] (3) 将上述反应混合物在1mmHg下减压蒸馏,蒸出溶剂二甲亚砷,得无色胶状物,收集二甲亚砷作下一轮反应的溶剂;

[0035] (4) 将上一步所得胶状物加入3.71L无水乙醇配成质量百分浓度为10%的溶液,加入到10L带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中,再加入95.4g质量百分含量为96.0%的片状或粒状NaOH,然后在室温下滴加二硫化碳141.4mL,反应6h,再升温到40℃,反应2h,倾出溶剂,得黄色胶状物,即氰尿酸基重金属螯合絮凝剂。将产物用无水乙醇洗涤,在40℃下真空干燥至恒重,采用5E-S3100电脑测硫仪(开元仪器)测得其S含量为23.45%。

[0036] 经测定,产物中结构式为(I)的化合物的质量百分含量是99.10%,含硫化合物的质量百分含量是0.85%,碱的质量百分含量是0.05%。收率是87.34%。

[0037] 实施例2:

[0038] (1) 将50g氰尿酸溶于实施例1步骤(3)中回收的二甲亚砷中,配成质量百分浓度为3.5%的溶液,加入到5L带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中,按氰尿酸与环氧氯丙烷的摩尔比为1:3.1的比例,缓慢滴加环氧氯丙烷94.2mL,控制温度90℃,反应6h;

[0039] (2) 按环氧氯丙烷与三乙烯四胺的摩尔比为1:1.05的比例,缓慢滴加三乙烯四胺185.9mL,在70℃下反应5h;

[0040] (3) 将上述反应混合物在1mmHg下减压蒸馏,蒸出溶剂二甲亚砷,得无色胶状物,收集二甲亚砷作下一轮反应的溶剂;

[0041] (4) 将上一步所得胶状物加入实施例1步骤(4)分离的溶剂和洗涤用的乙醇,补加适量无水乙醇配成质量百分浓度为5%的溶液,加入到15L带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中,再加入165.6g质量百分含量为96.0%的片状或粒状NaOH,然后在室温下滴加二硫化碳245.5mL,反应6h,再升温到50℃,反应1.5h,倾出溶剂,得棕色胶状物,即氰尿酸基重金属螯合絮凝剂。按实施例1的方法,测得其S含量为31.97%。

[0042] 经测定,产物中结构式为(I)的化合物的质量百分含量是97.40%,含硫化合物的质量百分含量是2.50%,碱的质量百分含量是0.10%。收率是97.71%。

[0043] 实施例3:

[0044] (1) 将50g氰尿酸溶于实施例2步骤(3)中回收的二甲亚砷中,配成质量百分浓度为5%的溶液,加入到5L带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中,按氰尿酸与环氧氯丙烷的摩尔比为1:3.2的比例,缓慢滴加环氧氯丙烷97.2mL,控制温度70℃,反应8h;

[0045] (2) 按环氧氯丙烷与三乙烯四胺的摩尔比为1:1.1的比例,缓慢滴加三乙烯四胺201.0mL,在80℃下反应4h;

[0046] (3) 将上述反应混合物在1mmHg下减压蒸馏,蒸出溶剂二甲亚砷,得淡黄色胶状物,收集二甲亚砷作下一轮反应的溶剂;

[0047] (4) 将上一步所得胶状物加入实施例2步骤(4)分离的溶剂和洗涤用的乙醇,补加适量无水乙醇配成质量百分浓度为8%的溶液,加入到10L带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中,再加入224g质量百分含量为96.0%的片状或粒状NaOH,然后在室温下滴加二硫化碳298.7mL,反应6h,再升温到50℃,反应1h,倾出溶剂,得棕色胶状物,即氰尿酸基重金属螯合絮凝剂。按实施例1的方法,测得其S含量为33.47%。

[0048] 经测定,产物中结构式为(I)的化合物的质量百分含量是96.90%,含硫化合物的

质量百分含量是 2.80%，碱的质量百分含量是 0.30%。收率是 98.25%。

[0049] 实施例 4：

[0050] (1) 将 50g 氰尿酸溶于实施例 3 步骤 (3) 中回收的二甲亚砷中，补充二甲亚砷配成质量百分浓度为 5% 的溶液，加入到 5L 带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中，按氰尿酸与环氧氯丙烷的摩尔比为 1 : 3.3 的比例，缓慢滴加环氧氯丙烷 100.2mL，控制温度 60℃，反应 9h；

[0051] (2) 按环氧氯丙烷与三乙烯四胺的摩尔比为 1 : 1.05 的比例，缓慢滴加三乙烯四胺 197.9mL，在 80℃ 下反应 4h；

[0052] (3) 将上述反应混合物在 1mmHg 下减压蒸馏，蒸出溶剂二甲亚砷，得淡黄色胶状物，收集二甲亚砷作下一轮反应的溶剂；

[0053] (4) 将上一步所得胶状物加入实施例 3 步骤 (4) 分离的溶剂和洗涤用的乙醇配成质量百分浓度为 10% 的溶液，加入到 10L 带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中，再加入 264g 质量百分含量为 96.0% 的片状或粒状 NaOH，然后在室温下滴加二硫化碳 358.7mL，反应 4h，再升温到 50℃，反应 2h，倾出溶剂，得棕色胶状物，即氰尿酸基重金属螯合絮凝剂。按实施例 1 的方法，测得其 S 含量为 33.68%。

[0054] 经测定，产物中结构式为 (I) 的化合物的质量百分含量是 97.30%，含硫化合物的质量百分含量是 2.21%，碱的质量百分含量是 0.49%。收率是 98.71%。

[0055] 实施例 5：

[0056] (1) 将 50g 氰尿酸溶于实施例 4 步骤 (3) 中回收的二甲亚砷中，补充二甲亚砷配成质量百分浓度为 5% 的溶液，加入到 5L 带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中，按氰尿酸与环氧氯丙烷的摩尔比为 1 : 3.1 的比例，缓慢滴加环氧氯丙烷 94.2mL，控制温度 90℃，反应 6h；

[0057] (2) 按环氧氯丙烷与三乙烯四胺的摩尔比为 1 : 1.05 的比例，缓慢滴加三乙烯四胺 186mL，在 60℃ 下反应 5h；

[0058] (3) 将上述反应混合物在 1mmHg 下减压蒸馏，蒸出溶剂二甲亚砷，得淡黄色胶状物，收集二甲亚砷作下一轮反应的溶剂；

[0059] (4) 将上一步所得胶状物加入实施例 4 步骤 (4) 分离的溶剂和洗涤用的乙醇，补充适量无水乙醇配成质量百分浓度为 7.5% 的溶液，加入到 10L 带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中，再加入 186.3g 质量百分含量为 96.0% 的片状或粒状 NaOH，然后在室温下滴加二硫化碳 276.2mL，反应 4h，再升温到 45℃，反应 2h，倾出溶剂乙醇，得棕色胶状物，即氰尿酸基重金属螯合絮凝剂。按实施例 1 的方法，测得其 S 含量为 34.92%。

[0060] 经测定，产物中结构式为 (I) 的化合物的质量百分含量是 96.42%，含硫化合物的质量百分含量是 3.45%，碱的质量百分含量是 0.13%。收率是 98.43%。

[0061] 上述产物的红外光谱在 Spectrum One(B)FTIR 红外光谱仪（美国 PE 公司）上测定，结果见图 2。

[0062] 各峰归属如下：3421.35 cm^{-1} 为样品中羟基中 O-H 伸缩振动峰；3175.76 和 3032.30 cm^{-1} 为分子中不同类型的氨基和亚氨基的 N-H 对称和不对称伸缩振动峰，在 1664.32、1582.56 cm^{-1} 出现这些氨基和亚氨基 N-H 弯曲振动峰，在 880 ~ 680 cm^{-1} 出现的宽而中等强度的峰是 N-H 面外摇摆振动引起的；2831.46 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 的不对称和对称伸缩振

动峰,在 1388.34 和 1350.42 cm^{-1} 出现相应的弯曲振动峰;1738.06、1705.76 cm^{-1} 的强峰为环状酰亚胺的特征吸收峰,与 1645.36 和 1459.97 cm^{-1} 的峰构成了氰尿酸的三嗪环的特征吸收峰;1271.13、1221.21 和 1106.74 cm^{-1} 的弱峰为 C-N 伸缩振动峰;在 1166.43 cm^{-1} 的强峰为 C-O 伸缩振动峰;在 1067.41、992.92 cm^{-1} 处的较强尖峰为 C-S 的伸缩振动峰,低于 C=S 双键的特征吸收(1501 ~ 1200 cm^{-1}),高于 C-S 单键的特征吸收(700 ~ 600 cm^{-1}),表明此峰所代表的 C-S 键也具有部分双键的性质,900.93 cm^{-1} 处的吸收峰为 C-S 键的变形振动峰,表明分子中成功接上了二硫代甲酸基 $-\text{CSS}^-$ 。

[0063] 实施例 6:

[0064] (1) 将 50g 氰尿酸溶于实施例 5 步骤 (3) 中回收的二甲亚砷中,补充二甲亚砷配成质量百分浓度为 8% 的溶液,加入到 5L 带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中,按氰尿酸与环氧氯丙烷的摩尔比为 1 : 3.1 的比例,缓慢滴加环氧氯丙烷 94.2mL,控制温度 90 $^{\circ}\text{C}$,反应 6h;

[0065] (2) 按环氧氯丙烷与三乙烯四胺的摩尔比为 1 : 1.05 的比例,缓慢滴加三乙烯四胺 186mL,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 5h;

[0066] (3) 将上述反应混合物在 1mmHg 下减压蒸馏,蒸出溶剂二甲亚砷,得淡黄色胶状物,收集二甲亚砷作下一轮反应的溶剂;

[0067] (4) 将上一步所得胶状物加入实施例 5 步骤 (4) 分离的溶剂和洗涤用的乙醇,补充适量无水乙醇配成质量百分浓度为 7.5% 的溶液,加入到 10L 带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中,再加入 254.7g 质量百分含量为 98.5% 的片状或粒状 KOH,然后在室温下滴加二硫化碳 276.2mL,反应 4h,再升温到 40 $^{\circ}\text{C}$,反应 2h,倾出溶剂乙醇,得棕色胶状物,即氰尿酸基重金属螯合絮凝剂。按实施例 1 的方法,测得其 S 含量为 31.77%。

[0068] 经测定,产物中结构式为 (I) 的化合物的质量百分含量是 95.63%,含硫化合物的质量百分含量是 4.25%,碱的质量百分含量是 0.12%。收率是 98.2%。

[0069] 实施例 7:

[0070] (1) 将 50g 氰尿酸溶于实施例 6 步骤 (3) 中回收的二甲亚砷中,补充二甲亚砷配成质量百分浓度为 10% 的溶液,加入到 5L 带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中,按氰尿酸与环氧氯丙烷的摩尔比为 1 : 3.1 的比例,缓慢滴加环氧氯丙烷 94.2mL,控制温度 90 $^{\circ}\text{C}$,反应 6h;

[0071] (2) 按环氧氯丙烷与乙二胺的摩尔比为 1 : 1.05 的比例,缓慢滴加乙二胺 84.8mL,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 6h;

[0072] (3) 将上述反应混合物在 1mmHg 下减压蒸馏,蒸出溶剂二甲亚砷,得淡黄色胶状物,收集二甲亚砷作下一轮反应的溶剂;

[0073] (4) 将上一步所得胶状物加入实施例 6 步骤 (4) 分离的溶剂和洗涤用的乙醇,补充适量无水乙醇配成质量百分浓度为 7.5% 的溶液,加入到 10L 带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中,再加入 93.2g 质量百分含量为 96.0% 的片状或粒状 NaOH,然后在室温下滴加二硫化碳 138.1mL,反应 4h,再升温到 40 $^{\circ}\text{C}$,反应 2h,倾出溶剂乙醇,得棕色胶状物,即氰尿酸基重金属螯合絮凝剂。按实施例 1 的方法,测得其 S 含量为 28.41%。

[0074] 经测定,产物中结构式为 (I) 的化合物的质量百分含量是 98.32%,含硫化合物的质量百分含量是 1.58%,碱的质量百分含量是 0.10%。收率是 99.2%。

[0075] 实施例 8 :

[0076] (1) 将 50g 氰尿酸溶于实施例 7 步骤 (3) 中回收的二甲亚砷中, 补充二甲亚砷配成质量百分浓度为 6% 的溶液, 加入到 5L 带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中, 按氰尿酸与环氧氯丙烷的摩尔比为 1 : 3.1 的比例, 缓慢滴加环氧氯丙烷 94.2mL, 控制温度 90°C, 反应 6h ;

[0077] (2) 按环氧氯丙烷与二乙烯三胺的摩尔比为 1 : 1.05 的比例, 缓慢滴加二乙烯三胺 149.9mL, 在 60°C 下反应 6h ;

[0078] (3) 将上述反应混合物在 1mmHg 下减压蒸馏, 蒸出溶剂二甲亚砷, 得淡黄色胶状物, 收集二甲亚砷作下一轮反应的溶剂 ;

[0079] (4) 将上一步所得胶状物加入实施例 7 步骤 (4) 分离的溶剂和洗涤用的乙醇, 补充适量无水乙醇配成质量百分浓度为 7.0% 的溶液, 加入到 10L 带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中, 再加入 139.7g 质量百分含量为 96.0% 的片状或粒状 NaOH, 然后在室温下滴加二硫化碳 207.3mL, 反应 4h, 再升温到 50°C, 反应 2h, 倾出溶剂乙醇, 得棕色胶状物, 即氰尿酸基重金属螯合絮凝剂。按实施例 1 的方法, 测得其 S 含量为 31.95%。

[0080] 经测定, 产物中结构式为 (I) 的化合物的质量百分含量是 97.23%, 含硫化合物的质量百分含量是 2.60%, 碱的质量百分含量是 0.17%。收率是 98.12%。

[0081] 实施例 9 :

[0082] (1) 将 50g 氰尿酸溶于实施例 8 步骤 (3) 中回收的二甲亚砷中, 补充二甲亚砷配成质量百分浓度为 5% 的溶液, 加入到 10L 带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中, 按氰尿酸与环氧氯丙烷的摩尔比为 1 : 3.1 的比例, 缓慢滴加环氧氯丙烷 94.2mL, 控制温度 90°C, 反应 6h ;

[0083] (2) 按环氧氯丙烷与四乙烯五胺的摩尔比为 1 : 1.05 的比例, 缓慢滴加四乙烯五胺 248.8mL, 在 70°C 下反应 6h ;

[0084] (3) 将上述反应混合物在 1mmHg 下减压蒸馏, 蒸出溶剂二甲亚砷, 得淡黄色胶状物, 收集二甲亚砷作下一轮反应的溶剂 ;

[0085] (4) 将上一步所得胶状物加入实施例 8 步骤 (4) 分离的溶剂和洗涤用的乙醇, 补充适量无水乙醇配成质量百分浓度为 8.0% 的溶液, 加入到 10L 带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中, 再加入 278.8g 质量百分含量为 98.5% 的片状或粒状 KOH, 然后在室温下滴加二硫化碳 306.8mL, 反应 4h, 再升温到 50°C, 反应 1.5h, 倾出溶剂乙醇, 得棕色胶状物, 即氰尿酸基重金属螯合絮凝剂。按实施例 1 的方法, 测得其 S 含量为 34.27%。

[0086] 经测定, 产物中结构式为 (I) 的化合物的质量百分含量是 94.72%, 含硫化合物的质量百分含量是 5.11%, 碱的质量百分含量是 0.17%。收率是 97.35%。

[0087] 实施例 10 :

[0088] (1) 将 50g 氰尿酸溶于实施例 9 步骤 (3) 中回收的二甲亚砷中, 补充二甲亚砷配成质量百分浓度为 5% 的溶液, 加入到 10L 带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中, 按氰尿酸与环氧氯丙烷的摩尔比为 1 : 3.1 的比例, 缓慢滴加环氧氯丙烷 94.2mL, 控制温度 90°C, 反应 6h ;

[0089] (2) 按环氧氯丙烷与混合胺 (乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺和四乙烯五胺按等摩尔混合而成) 的摩尔比为 1 : 1.05 的比例, 缓慢滴加混合胺 167.3mL, 在 60°C 下反应 6h ;

[0090] (3) 将上述反应混合物在 1mmHg 下减压蒸馏, 蒸出溶剂二甲亚砷, 得淡黄色胶状物, 收集二甲亚砷作下一轮反应的溶剂;

[0091] (4) 将上一步所得胶状物加入实施例 8 步骤 (4) 分离的溶剂和洗涤用的乙醇, 补充适量无水乙醇配成质量百分浓度为 8.0% 的溶液, 加入到 10L 带有机械搅拌和回流冷凝管的反应器中, 再加入 144.9g 质量百分含量为 96.0% 的片状或粒状 NaOH, 然后在室温下滴加二硫化碳 214.8mL, 反应 6h, 再升温到 40°C, 反应 2h, 倾出溶剂乙醇, 得棕色胶状物, 即氰尿酸基重金属螯合絮凝剂。按实施例 1 的方法, 测得其 S 含量为 30.87%。

[0092] 经测定, 产物中结构式为 (I) 的化合物的质量百分含量是 93.55%, 含硫化合物的质量百分含量是 6.35%, 碱的质量百分含量是 0.10%。收率是 94.52%。

[0093] 实施例 11:

[0094] 以实施例 5 所得产物为药剂, 分别配制含 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 的模拟重金属水样。絮凝试验条件: 分别取 500mL 模拟重金属水样, 加入药剂, 在 JJ-4 六联搅拌器上, 在 220 ~ 280r/min 下快搅 5min, 在 100 ~ 120r/min 下搅拌 10min, 再在 50 ~ 60r/min 下慢搅 10min, 静置 35min, 取液面下 2cm 处的清液在 AA100 型原子吸收光谱仪 (美国 PE 公司) 上测定, 处理效果见表 1。可见, 本发明产物对游离 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 等离子均有较好去除效果, 残余离子浓度均低于国家污水综合排放一级标准。

[0095] 表 1 本发明产物对游离重金属离子的去除效果

[0096]

离子种类	处理前浓度/(mg/L)	-CSS ⁻ 与离子的摩尔比	处理后浓度 / (mg/L)	去除率/%
Cu^{2+}	100	1.93 : 1	0.37	99.63
Ni^{2+}	100	1.99 : 1	0.43	99.57
Pb^{2+}	100	1.83 : 1	0.071	99.93
Cd^{2+}	100	1.79 : 1	0.023	99.98
Hg^{2+}	50	1.87 : 1	0.021	99.96

[0097] 实施例 12:

[0098] 以硫酸铜、硫酸镍为原料, 用去离子水分别配制摩尔比为 1 : 1、浓度为 50mg/L 的 EDTA- Cu^{2+} 、硫脲- Cu^{2+} 、柠檬酸- Cu^{2+} 、EDTA- Ni^{2+} 、硫脲- Ni^{2+} 和柠檬酸- Ni^{2+} 模拟络合重金属废水样, 以实施例 5 所得样品、市售 DTCR 和二乙基二硫代甲酸钠 (DTC) 为药剂, 在 JJ-4 六联搅拌器上, 于 200 ~ 220r/min 快搅 2min 和 100r/min 搅拌 10min 后, 加入助凝剂 PAM 的量为 10mg/L, 再在 100r/min 下搅拌 5min, 然后在 50 ~ 60r/min 慢搅 8min, 静置 15min, 取液面下 2cm 处的清液在 AA100 型原子吸收光谱仪 (美国 PE 公司) 上测定残余重金属离子浓度, 浊度在 WZS-185 型高浊度仪 (上海精密科学仪器有限公司) 上测定, 结果见表 2。可见, 本发明产物对络合 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的去除效果明显优于比市售的 DTCR 和 DTC。

[0099] 表 2 本发明产物对络合重金属离子的去除效果

[0100]

	本发明产物			DTCR			DTC		
	用量	离子浓度	浊度	用量	离子浓度	浊度	用量	离子浓度	浊度
EDTA-Cu	2.40 : 1	0.44	8	2.55 : 1	0.78	11	2.51 : 1	1.23	14
柠檬酸-Cu	2.23 : 1	0.35	5	2.30 : 1	0.68	9	2.31 : 1	0.74	11
硫脲-Cu	2.10 : 1	0.13	4	2.19 : 1	0.49	6	2.24 : 1	0.54	8
EDTA-Ni	2.60 : 1	37.49	17	2.65 : 1	41.49	21	2.66 : 1	40.88	25
柠檬酸 Ni	2.30 : 1	0.95	9	2.38 : 1	0.83	12	2.34 : 1	1.37	9
硫脲-Ni	2.15 : 1	0.48	5	2.21 : 1	0.75	9	2.24 : 1	0.84	7

[0101] 注:用量为药剂中 -CSS- 与离子的摩尔比,浓度单位为 mg/L,浊度单位为 NTU。

[0102] 实施例 13:

[0103] 以某专业电镀厂综合废水为处理对象,该综合废水的污染物指标为:Cu²⁺ 浓度为 137.41mg/L, Ni²⁺ 浓度为 19.22mg/L, Zn²⁺ 浓度为 31.45mg/L, pH 值为 3.9,浊度为 73NTU,含有 EDTA 等配合剂,棕黄色液体。

[0104] 以实施例 5 所得产物、市售 DTCR 和 TMT-18 为药剂,絮凝条件除静置时间为 2h 外,其余均与实施例 12 相同,综合废水的 pH 值先用石灰乳调至 8 ~ 9,按化学计量比的 1.4 倍加入药剂(本发明产物和 DTCR 的化学计量比为其中 -CSS 与离子的摩尔比 2 : 1, TMT-18 的化学计量比为 TMT-18 与离子的摩尔比 2 : 3),其中以 DTCR 为药剂的需加入 FeCl₃,用量为 150mg/L;以 TMT-18 为药剂的需加入 PAM,用量为 75mg/L,结果见表 3。

[0105] 可见,本发明产物对这种电镀废水的处理效果比 DTCR 和 TMT-18 好,用量低。

[0106] 表 3 本发明产物对电镀废水的去除效果

[0107]

项目	初值	本发明产物		DTCR+ FeCl ₃		TMT-18+PAM	
		终值	去除率/%	终值	去除率/%	终值	去除率/%
Cu ²⁺ /(mg/L)	137.41	0.32	99.77	0.73	99.47	0.67	99.51

[0108]

Ni ²⁺ /(mg/L)	19.22	0.41	97.87	0.59	96.82	0.45	97.66
Zn ²⁺ /(mg/L)	31.45	0.32	98.98	0.43	98.63	0.41	98.70
浊度 /NTU	73	4	94.52	7	90.41	10	86.30

[0109] 以上仅仅是本发明的较佳实施例,根据本发明的上述构思,本领域的熟练人员还可以对此作出各种修改和变换,例如,在本发明给出的配比和工艺条件范围内,对配比和工艺条件进行组合、变换,类似的这些变换和修改均属于本发明的实质。

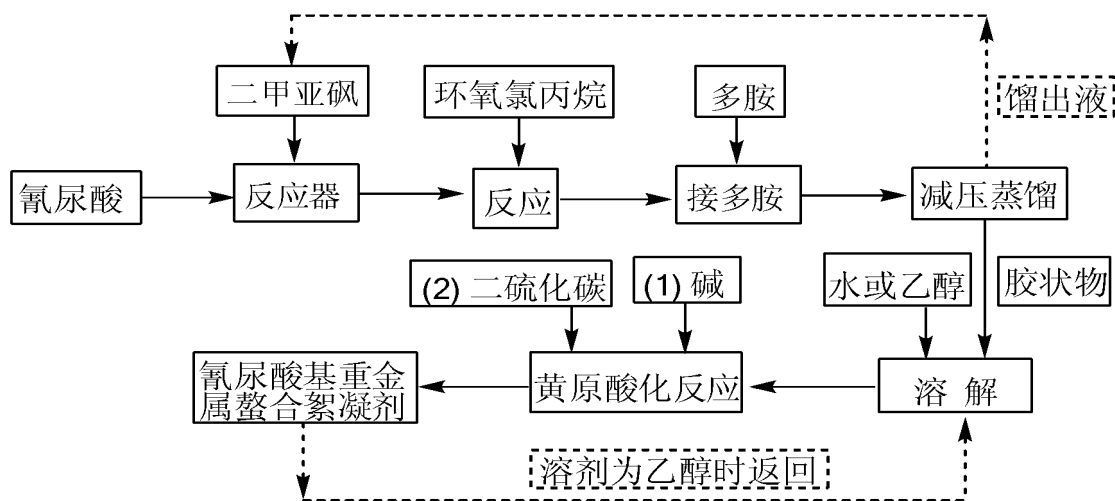


图 1

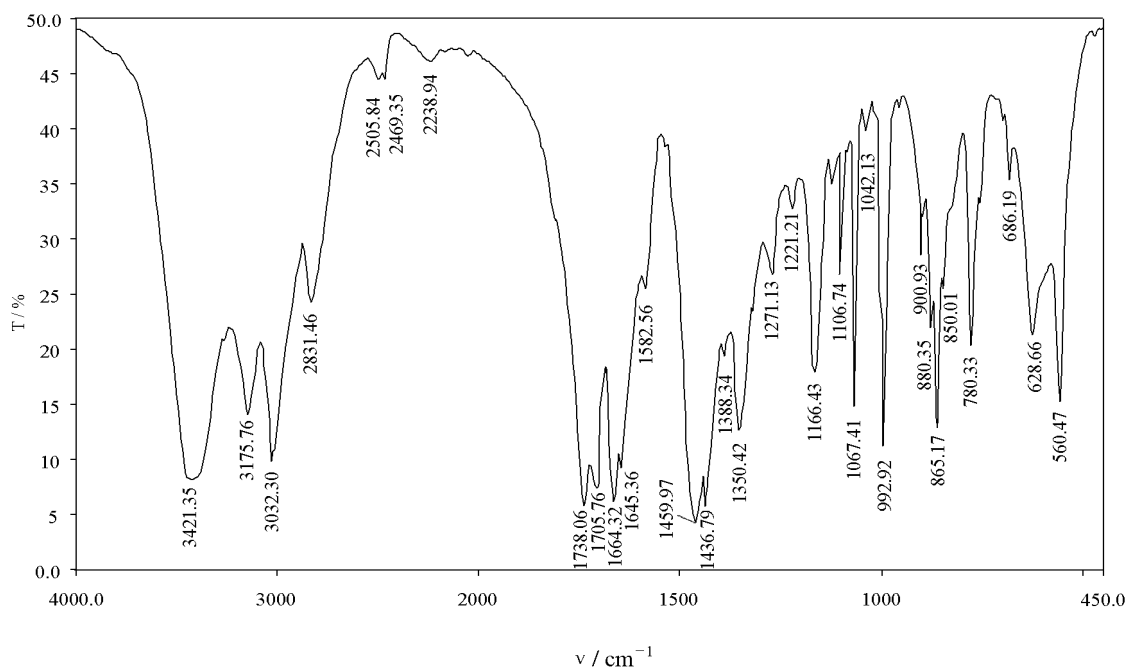


图 2