DOI:10.19789/j.1004-9398.2019.03.007

三聚氰胺-双氰胺-甲醛三元缩聚物的合成及应用*

李 平[1] 鲁俊良[1] 杨鸿燕[1] 张 恒[1,2,3**]

(1. 青岛科技大学海洋科学与生物工程学院,山东 青岛 266042; 2. 江苏省生物质能源与材料重点实验室,江苏 南京 210042; 3. 山东省生物化学工程重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要: 在温度65℃下,反应2 h,合成三聚氰胺-双氰胺-甲醛三元阳离子缩聚物高效絮凝脱色剂,再通过添加甲醇和尿素降低游离甲醛含量,得到物质的量的比为三聚氰胺∶双氰胺∶氯化铵∶甲醛∶甲醇∶尿素=1∶3∶2∶15∶2.5∶0.1的高效低游离甲醛絮凝脱色剂,游离甲醛含量降低到1.51 mg/L. 在处理模拟废水时,最佳脱色剂用量的质量分数为0.28%,NaOH用量的质量分数为0.26%,脱色时间20 min,pH 8,脱色率达到99.91%.

关键词: 絮凝; 脱色剂; 缩聚物; 废水处理

中图分类号: TQ319

0 引 言

随着印染行业的发展,排放到环境中的含染料在内的工业废水用量越来越大[1],不但成分复杂,化学需氧量(chemical oxygen demand,COD)含量高且不易生物降解,是很难处理的工业废水之一,而且在废水的净化处理中色度很难去除. 现代染料的发展和印染加工技术的进步,染料结构和稳定性大为提高,依靠生物处理难以高效快速降解,投加混凝剂使其脱稳去除是一种简易高效的方法.

双氰胺-甲醛(DCD-HCHO)缩聚物属一种水溶性阳离子树脂,是厚稠透明胶体液体,最初作为染色过程中的固色剂,广泛应用在丝绸、毛织物的印染上. 双氰胺-甲醛缩聚物在一定条件下具有脱色作用[2-3],能对水中带负电性质的胶体颗粒产生絮凝作用[4],但由于分子量较小,沉降速度较慢. DCD-HCHO与目前报道中的聚丙烯酰胺改性型、聚丙烯氰-双氰胺(PAN-DCD)系列絮凝剂相比,由于聚丙烯酰胺型价格较高,PAN-DCD系列合成反应温度较高,反应时间较长,故综合比较,DCD-HCHO都是有发展前景和开发价值的絮凝剂. 但双氰胺-甲醛絮凝脱色剂中含有游离甲醛,通过操作接触会对人体造成不同程度的伤害[5]. 因此,在提高脱色性能的同时,也需要降低溶液中游离甲醛含量.

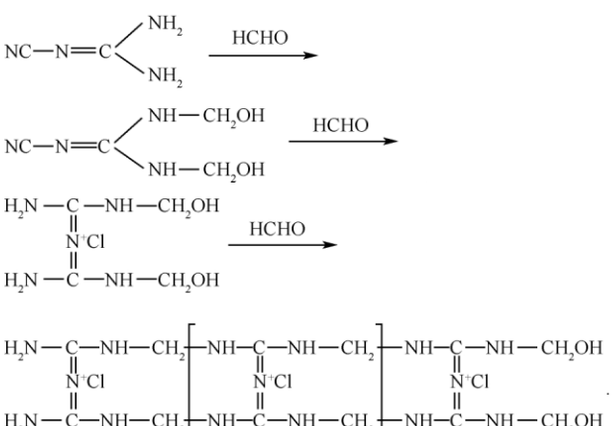
本文先以双氰胺、甲醛为原料合成的阳离子絮凝剂,加入三聚氰胺提高产物分子量,增加键合点,从而可以提高脱色效能,再以甲醇为醚化剂,以尿素为捕捉剂,降低游离甲醛的含量,得到最终醚化改性的三聚氰胺-双氰胺-甲醛树脂,将其作为印染废水的絮凝脱色剂.

1 实验机理

1.1 产品合成机理

改性三聚氰胺-双氰胺-甲醛三元缩聚物反应机理如下:

$$4NH_4Cl+6CH_2O \rightleftharpoons (CH_2)_6N_4\cdot HCl+3HCl+6H_2O.$$



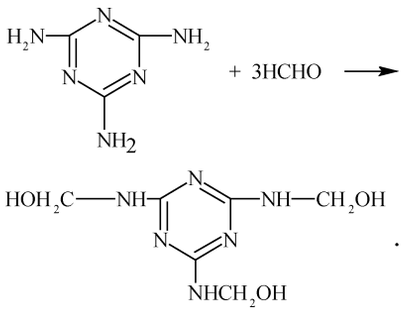
三聚氰胺与甲醛反应机理:第一步是三聚氰胺与甲醛羟甲基化加成反应,生成三羟甲基三聚氰胺等缩聚物:

收稿日期:2018-07-02

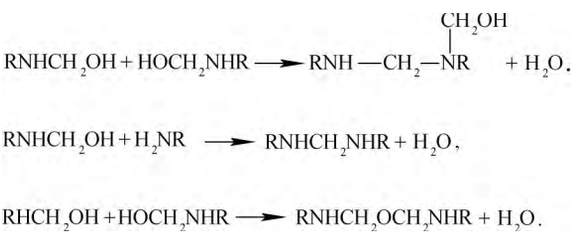
* 山东省自然科学基金(ZR2017MC032);江苏省生物质能源与材料重点实验室开放基金(JSBEM201808);青岛科技大学2016年大学生创新创业训练计划(201601008)

** 通信作者:hgzhang@sina.com

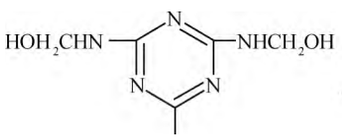
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



第二步是加成后的缩聚物发生进一步的缩聚反应如下:



上式中的 R 大分子结构式为:



1.2 去游离甲醛机理

游离甲醛产生的原因:一是反应体系中存在过量的原料甲醛,二是双氰胺与甲醛反应生成羟甲基的反应为可逆反应,N-羟甲基键断裂释放游离甲醛. 因此,可通过降低双氰胺与甲醛的投料比,加入甲醛捕捉剂尿素[6],加入甲醇进行醚化封端来降低甲醛含量.

2 实验部分

2.1 实验药品及仪器

双氰胺、甲醛(37%)、氯化铵、三聚氰胺、品红、亚硫酸钠、盐酸、活性艳红、氢氧化钠,以上均为分析纯. STU-1810 型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司.

2.2 产品的制备及脱色率的测定

(1) 在装有回流冷凝管、温度计和搅拌器的烧瓶中,加入一定物质的量比的材料,水浴升温至65℃时开始反应,反应时间为 2 h.

(2) 取 200 ml 模拟废水于 500 ml 烧杯中. 然后用 STU-1810 型紫外可见分光光度计于波长为 532 nm 处测量未加絮凝剂产品的模拟废水的吸光度值(A_0),然后加入 2 ml 絮凝剂产品,再加 2 ml 一定浓度的氢氧化钠溶液,用 pH 试纸粗测 pH 值,搅拌 1 min,静置 10 min,后再取上层液体测定其吸光度(A_1),注意不要吸取到下层沉淀,则脱色率(w)公式为:

$$w = (A_0 - A_1)/A_0 \times 100\%.$$

2.3 在最优条件下对降低甲醛含量的研究

2.3.1 合成最优产品

在温度为 65℃下,将物质的量比为三聚氰胺:双氰胺:氯化铵:甲醛 = 1:4:2:15 的物料加入烧瓶中,反应 2 h 合成最优产品.

2.3.2 产品中甲醛含量的测定

游离甲醛含量的测定采用 AHMT 分光光度法,将产品分别取 1 mL 稀释 100 倍于 100 mL 容量瓶中,取 5 mL 稀释至 25 mL,加入 1 mL 稀盐酸,混匀品红亚硫酸钠溶液 1 mL,放置 15 min,于 580 nm 处测吸光度[7-8].

2.3.3 游离甲醛的去除

实验测得未改性的絮凝脱色剂的甲醛含量为 65 mg/L,通过添加甲醇和尿素来降低甲醛含量,即甲醛的醚化封端和捕捉[9-10],根据文献[8,11]对甲醇和尿素的比例进行研究.

(1) 只加甲醇时,三聚氰胺:双氰胺:氯化铵:甲醛 = 1:4:2:15(物质的量的比). 不同甲醇比例下产品的脱色率和甲醛含量如图 1 所示. 产品最佳物质的量比为三聚氰胺:双氰胺:氯化铵:甲醛:甲醇 = 1:4:2:15:2.5,此时脱色率为 98.85%.

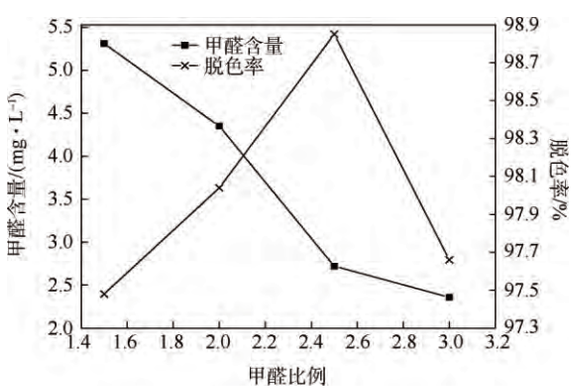


图 1 不同甲醇比例下产品的脱色率和甲醛含量

(2) 只加尿素时,三聚氰胺:双氰胺:氯化铵:甲醛 = 1:4:2:15(物质的量的比). 不同尿素比例下脱色率和甲醛含量如图 2 所示. 产品最佳物质的量比为三聚氰胺:双氰胺:氯化铵:甲醛:尿素 = 1:4:2:15:0.1,此时脱色率为 98.90%.

(3) 甲醇和尿素同时存在,甲醇作醚化剂,尿素作捕捉剂,两者均可降低游离甲醛含量,所以分别在上述最佳甲醇和尿素比例的范围研究两者同时加入的情况(表 1).

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

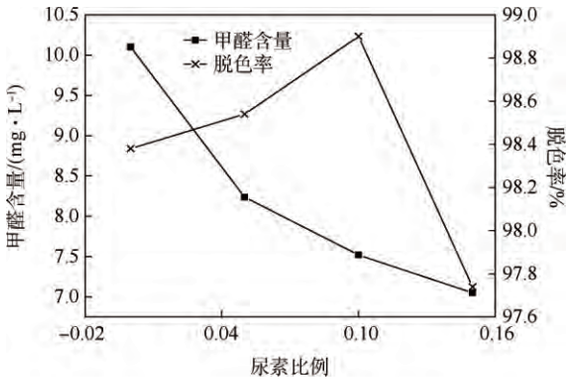


图 2　不同尿素比例下脱色率和甲醛含量

三聚氰胺∶双氰胺∶氯化铵∶甲醛 = 1∶4∶2∶15(物质的量的比).

由甲醇和尿素比例结果得出,物质的量比为三聚氰胺∶双氰胺∶氯化铵∶甲醛∶甲醇∶尿素 = 1∶4∶2∶15∶2.5∶0.1 合成的产品脱色率最高.

表 1　甲醇和尿素比例的研究

$n_{(甲醇)}∶n_{(尿素)}$	甲醛含量/mg·L^{-1}	脱色率/%
2.50∶0.05	1.46	98.53
2.50∶0.10	1.27	98.74
2.50∶0.15	1.18	98.62
2.00∶0.10	3.23	98.13
3.00∶0.10	1.08	97.83

(4) 同时添加甲醇、尿素和双氰胺时,由于加入甲醇和尿素不仅仅是降低甲醛含量,还对脱色率有略微影响. 双氰胺-甲醛聚合物对染料废水具有良好的脱色性能[2],其聚合物分子中的胍胺结构与染料分子发生反应,通过静电作用形成分子间氢键和聚集作用而使废水中的有色物质絮凝沉降除去.

三聚氰胺∶氯化铵∶甲醛∶甲醇∶尿素 = 1∶2∶15∶2.5∶0.1(物质的量的比).

不同双氰比例下产品的脱色率和甲醛含量如图 3 所示. 在物质的量比为三聚氰胺∶双氰胺∶氯化铵∶甲醛∶甲醇∶尿素 = 1∶3∶2∶15∶2.5∶0.1 的条件下合成产品的脱色率最高,达到 99.91%,且此时甲醛含量降至 1.51 mg/L,相比其它组的产品脱色率的变化更明显,甲醛含量变化不明显,此时的甲醛含量比污水二级排放的标准甲醛含量 2 mg/L 低[12]. 所以,以脱色率的变化为主,选用脱色率最高的原料配比.

2.4　脱色剂应用工艺的研究

用物质的量比为三聚氰胺∶双氰胺∶氯化铵∶甲醛∶甲醇∶尿素 = 1∶3∶2∶15∶2.5∶0.1 合成最优产品,用该产品进行对模拟废水脱色.

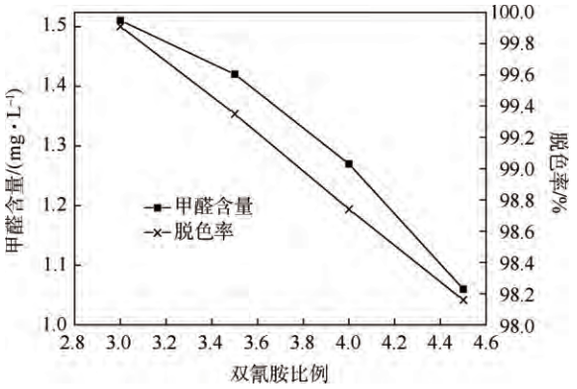


图 3　不同双氰胺比例下产品的脱色率和甲醛含量

脱色剂是带正电性的水溶性聚电解质,其分子链上的正电荷与染料废水中表面带负电性的胶粒产生强烈的吸附作用,中和胶粒表面部分负电荷,降低染料胶粒之间的静电斥力,使染料胶粒吸附而发生团聚,而尿素改性剂的加入有助于线性高分子聚合物的形成,有效地促进了其在溶液中的架桥作用[13].

随着脱色剂和 NaOH 加入量的增加,有色废水逐渐变无色澄清再变浑浊,探究结果如表 2 所示. 当加入脱色剂质量分数为 $w = 0.28\%$,NaOH 质量分数为 $w = 0.26\%$ 时,在外界搅拌下形成大量的絮状物沉淀,絮体不断团聚变大,形成沉降,从而使水样上层澄清. 比之前的双氰胺甲醛缩聚物的脱色率 97.21% 高,比其溶液 pH 10 小[8],最终脱色率达到 99.91%,此时溶液的 pH 8.

表 2　不同 NaOH 和脱色剂用量下的脱色率

NaOH/%	脱色剂/%		
	0.24	0.28	0.32
0.24	—	98.72%	98.21%
0.26	98.56%	99.91%	97.74%
0.28	97.37%	98.62%	96.86%

不同沉降时间下的脱色率如表 3 所示. 絮体的沉降时间会对脱色率有一定的影响,脱色率随沉降时间的延长而增大,20 min 后脱色率趋于平稳,说明阳离子的脱色剂已经和带有阴离子的染料中和完毕,并在重力下沉降完全,脱色率不再改变,该产品的最短沉降时间为 20 min.

表 3　不同沉降时间下的脱色率

沉降时间/min	脱色率/%
5	97.49
10	98.26
15	98.87
20	99.91
25	99.91

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 结 论

本实验加入三聚氰胺与甲醛发生缩聚反应增大了产物的分子量,增加的键合点不仅提高了脱色效能,而且还加快了絮体的沉降时间,该絮凝脱色剂比传统的双氰胺脱色剂含有更多使絮凝剂带正电荷的铵盐基[14],从而可使废水中有色物质的负电荷被中和脱稳,再以甲醇为醚化剂,以尿素为捕捉剂,降低游离甲醛的含量,达到低游离甲醛高效脱色的目的. 最终,在温度 65℃下,反应时间 2 h 条件下,合成物质的量的比为三聚氰胺∶双氰胺∶氯化铵∶甲醛∶甲醇∶尿素 = 1∶3∶2∶15∶2.5∶0.1 的低游离甲醛高效絮凝脱色剂,甲醛含量为 1.51 mg/L. 该条件下制备的脱色剂用量的质量分数为 w = 0.28%,NaOH 用量的质量分数为 w = 0.26%,废水脱色的碱性环境 pH 8,脱色率为 99.91%.

参 考 文 献

[1] 董倩倩,刘振法,王纪代,等. 复合絮凝剂与活性砂滤池协同深度处理印染废水研究及应用[J]. 河北工业科技,2014,31(2):129 – 132.

[2] JOO D J,SHI W S,CHOI J H,et al. Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer[J]. Dyes and Pigments,2007,73(1):59 – 64.

[3] 汤继军,高枫. 双氰胺 – 甲醛缩聚物脱色剂的研究及应用[J]. 工业水处理,2002,22(4):27 – 28.

[4] 张跃军,邢云杰,刘瑛,等. 阳离子絮凝剂 PDA 用于印染废水处理的研究[J]. 工业水处理,2003,23(3):23 – 25.

[5] 孙希孟. 双氰胺-甲醛系列高分子脱色絮凝剂的合成、表征及性能研究[D]. 开封:河南大学,2003.

[6] 田习菲. 醚化改性双氰胺-甲醛脱色絮凝剂的合成及应用[D]. 苏州:苏州大学,2014.

[7] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.10 – 2006 生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标[S]. 北京:中国标准出版社出版,2006.

[8] 张恒,许磊,李鹏飞,等. 低游离甲醛双氰胺甲醛缩聚物絮凝脱色剂的制备[J]. 河北工业科技,2016,33(5):423 – 427.

[9] 李陶琦,刘建利,姚逸伦,等. 低游离甲醛三聚氰胺甲醛树脂的合成[J]. 应用化工,2009,38(10):1537 – 1539.

[10] 郑丽. 甲醛祛除剂:201210395688.9[P]. 2003-03-27.

[11] 张恒,李鹏飞,许磊,等. 双氰胺甲醛缩聚物絮凝剂的制备[J]. 当代化工,2016,45(7):1323 – 1325.

[12] 国家环境保护总局. GB8978—1996 污水综合排放标准[S]. 北京:中国标准出版社,1996.

[13] 钱玲,吕功煊. 不同方法改性的双氰胺-甲醛絮凝剂脱色性能研究[J]. 工业水处理,2008,28(7):64 – 66.

[14] 涂盛辉,龚美青,万金保. 一种新型复合絮凝剂的合成及其应用[J]. 工业水处理,2013,33(11):49 – 52.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Synthesis and Application of Melamine-Dicyandiamide-Formaldehyde Ternary Polycondensate

LI Ping[1]　LU Junliang[1]　YANG Hongyan[1]　ZHANG Heng[1,2,3]

(1. College of Marine Science and Biological Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao Shandong　266042;
2. Jiangsu Key Laboratory for Biomass Energy and Material, Nanjing Jiangsu　210042;
3. Shandong Provincial Key Laboratory of Biochemical Engineering, Qingdao Shandong　266042)

Abstract: Melamine-dicyandiamide-formaldehyde ternary cationic terploycondensate was synthesized at the temperature of 65℃ for 2 h, which was an effective flocculating decoloring agent. It was shown that reducing the content of free formaldehyde by adding methanol and urea to obtain the high-efficiency low free formaldehyde flocculation decolorizer, which in the ratio of the mass of each substance melamine∶dicyandiamide∶ammonium chloride∶formaldehyde∶methanol∶urea = 1∶3∶2∶15∶2.5∶0.1. The free formaldehyde content of flocculation decolorizer was reduced to 1.51 mg/L. When processing simulated wastewater, the mass fraction of the optimum decolorizer dosage and the NaOH dosage were 0.28% and 0.26% respectively. The decolorizing time was 20 min, pH 8 and the decolorization rate was 99.91%.

Keywords: flocculation; decolorizer; polycondensate; wastewater treatment

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net