

高分子聚胺 PED 的合成及废水硫酸根的吸附性能

张理源, 柴立元, 王海鹰, 刘晴, 谭鑫波

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要:以环氧氯丙烷和二乙烯三胺反应合成 1 种高分子聚胺(以下简称 PED), 采用 FTIR, DSC-TG, EDX 和 SEM 等方法对产物进行结构表征, 并考察合成的高分子聚胺 PED 水溶液中硫酸根离子的脱除能力。研究结果表明: 聚合产物 PED 热稳定性随产物氨基含量增加而增大, 热分解温度可达 285 ; 产物 PED 对硫酸根有很强的脱除能力, 其中, 产物投加量的增加和酸性条件均有利于硫酸根脱除率的提高; 在中性和酸性溶液中(硫酸根离子质量浓度为 2.0 g/L), 产物脱除硫酸根达到平衡的时间分别为 30 min 和 10 min; 当反应时间为 30 min 时, 在中性和酸性水溶液中硫酸根脱除率分别可达 90.2%和 99.6%, 产物吸附量分别为 175 mg/g 和 191 mg/g; 处理后水溶液中硫酸根离子质量浓度降为 196 mg/L 和 8 mg/L, 均远低于国家生活饮用水卫生标准的 250 mg/L (GB 3838—2002) 要求。

关键词: 环氧氯丙烷; 二乙烯三胺; 硫酸根; 吸附性能

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2010)02-0422-06

Synthesis of polyamine macromolecule PED and its adsorption in sulfate wastewater

ZHANG Li-yuan, CHAI Li-yuan, WANG Hai-ying, LIU Qing, TAN Xin-bo

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Polyamine macromolecule PED was synthesized by condensation polymerization of epichlorohydrin and diethylenetriamine. As-prepared granule of PED was characterized by FTIR, DSC-TG, EDX, SEM and the sulfate removal performance of PED in aqueous solutions was studied. The results show that thermo-stability of the products increases with the increase of amine content, and the decomposition temperature can reach 285 . The sulfate removal capability of PED is strong. The process equilibrium time is 30 min and 10 min respectively in neutral and acidic aqueous solutions containing 2.0 g/L sulfate ions. When the reaction is kept for 30 min, the removal ratio of sulfate ions can reach 90.2% and 99.6% in neutral and acidic solutions with the absorption capacity 175 mg/g and 191 mg/g, respectively, while the sulfate concentrations of the filtrate are 196 mg/L and 8 mg/L, respectively, which are both lower than the demand of 250 mg/L of GB 3838—2002.

Key words: epichlorohydrin; diethylenetriamine; sulfate ions; adsorption performance

环氧氯丙烷与胺的缩聚产物作为胺基环氧树脂, 具有优异的机械、耐热和阻燃等性能, 得到广泛应用^[1]。近几年, 胺基环氧树脂在水处理领域得到重

视, 成为研究热点之一^[2], 如 Ghimici 等^[3]研究了环氧氯丙烷与二甲胺、N, N-二甲基丙二胺等的共聚合产物的絮凝净化浊水性能; Yue 等^[4-7]研究了以环氧氯丙烷

收稿日期: 2009-04-09; 修回日期: 2009-08-29

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50830301); 教育部科技重大项目(308019); 国家科技支撑计划项目(2007BAC25B01); 湖南省科技计划项目(2008SK4031); 湖南省科技计划重点项目(2007SK2006)

通信作者: 王海鹰(1975-), 男, 湖南洪江人, 博士, 从事水处理、高分子合成研究; 电话: 0731-88830875; E-mail: haiyw25@163.com

和二胺及胺类改性剂为原料合成高分子絮凝剂对染料废水进行脱色处理,其中,当投加量为 100 mg/L 时,100 mg/L 的染料废水脱色率接近 100%。含硫酸根离子废水处理是冶金、氯碱等生产领域急需解决的工业问题^[8-9]。目前,含硫酸根离子废水处理主要有氯化钡法^[10]、离子交换法^[11]、生物法^[12]等,但存在毒性大、易造成二次污染或处理量小、成本高等问题,工业化应用存在困难^[13-15]。本文作者以环氧氯丙烷和二乙烯三胺为原料,通过控制溶剂含量(以避免反应剧烈)等条件,由多官能团体型缩聚反应,合成得到一类不溶于水、高度交联的高分子聚胺环氧产物 PED,然后,分别采用 FTIR, DSC-TG, EDX 和 SEM 等手段对产物 PED 进行结构表征,并考察其在水溶液中硫酸根脱除性能。

1 实验

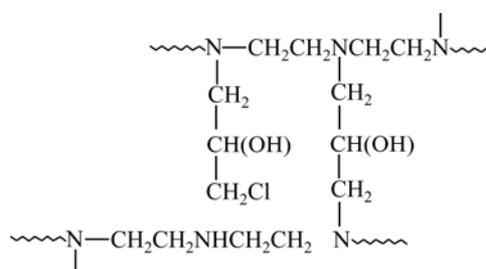
1.1 实验仪器和试剂

实验仪器为: Vis-7220 Spectrophotometer(北京瑞利分析仪器公司制造);电子恒速搅拌机(杭州仪表电机有限公司制造);PHS-3C 精密酸度计(上海虹益仪器仪表有限公司制造)。

实验试剂为 环氧氯丙烷(分析纯)、二乙烯三胺(分析纯)和硫酸钠(分析纯)。根据某冶金企业废水的硫酸根浓度分析结果,采用去离子水预配制 3.17 g/L 硫酸钠水溶液作为样液备用(其中,硫酸根质量浓度为 2.0 g/L)。

1.2 高分子聚胺 PED 的合成

在 25 ℃ 恒温水浴中,向盛有 10 mL 二乙烯三胺的四口烧瓶加入一定量去离子水并充分搅拌 5 min,搅拌、滴加环氧氯丙烷(分别控制 $n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{二乙烯三胺})=1:1, 2:1, 3:1, 4:1$, n 为物质的量)。滴加完毕后,停止搅拌,保温反应 4 h;然后,升温至 70 ℃,继续保温反应 2 h,出料,得到浅黄色固体高分子聚胺。将产物用去离子水冲洗数遍,用丙酮浸泡 24 h,以除去未反应的单体,烘干,碾磨成颗粒状,备用。产物结构式为:



由于环氧氯丙烷与胺的反应比较剧烈,放热明显,易于爆聚。因此,在反应中需要控制一定量溶剂水,以降低反应速度。其中, $n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{二乙烯三胺})=1:1$ 时的产物易溶于水,所以,本文对其不进行研究。

1.3 高分子聚胺 PED 硫酸根脱除性能实验

称取一定量的高分子聚胺 PED ($n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{二乙烯三胺})=3:1$)于锥形瓶中,然后,加入 50 mL 质量浓度为 2.0 g/L 的硫酸根离子溶液(分别调节 pH=1.5 或 7.0)。在 25 ℃ 搅拌反应。然后,用可见分光光度计测定稀释 25 倍的滤液在波长为 420 nm 处的吸光度。根据已测定的硫酸根离子吸光度标准曲线,得出相应的滤液硫酸根离子质量浓度,并按下式计算水溶液中硫酸根离子脱除率。

$$y = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \quad (1)$$

式中: y 为脱除率; ρ_0 为溶液硫酸根离子原始质量浓度, g/L; ρ_1 为滤液中硫酸根离子质量浓度, g/L。

同时,根据所测滤液硫酸根离子质量浓度,按下式计算高分子聚胺 PED 的硫酸根离子吸附量:

$$M = \frac{50(\rho_0 - \rho_1)}{m} \quad (2)$$

式中: M 为高分子聚胺 PED 的硫酸根离子吸附量, mg/g; m 为高分子聚胺 PED 的投加量, g。

1.4 高分子聚胺 PED 表征分析

1.4.1 红外光谱的测定

采用 Nicolet Nexus670 傅里叶红外光谱仪(美国热电公司)进行测定。将 PED 提纯烘干后取样与 KBr 压片。

1.4.2 DSC-TG 热谱图的测定

采用 SDT-Q600 综合同步热分析仪(美国 TA 仪器公司)进行测定。升温范围为 20~500 ℃,升温速率为 10 K/min,氮气流速为 100 mL/min。

1.4.3 能谱的测定

采用 GENESIS-60S 型能谱仪(美国 EDAX 公司)进行测定。激发电压为 20 kV。

1.4.4 SEM 观察

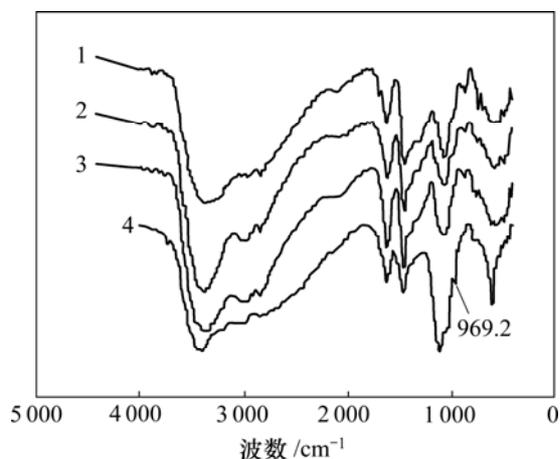
采用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(日本电子公司)进行测定。PED 放大倍数为 1 000 倍。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 表征

图 1 所示为环氧氯丙烷与二乙烯三胺的物质的量

比分别为 2:1, 3:1, 4:1 条件下的产物及已吸附硫酸根的聚合产物 PED 的 FTIR 谱。



$n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{二乙烯三胺})$: 1—4:1; 2—3:1; 3—2:1;
4—吸附产物 PED

图 1 高分子聚胺 PED 红外谱图

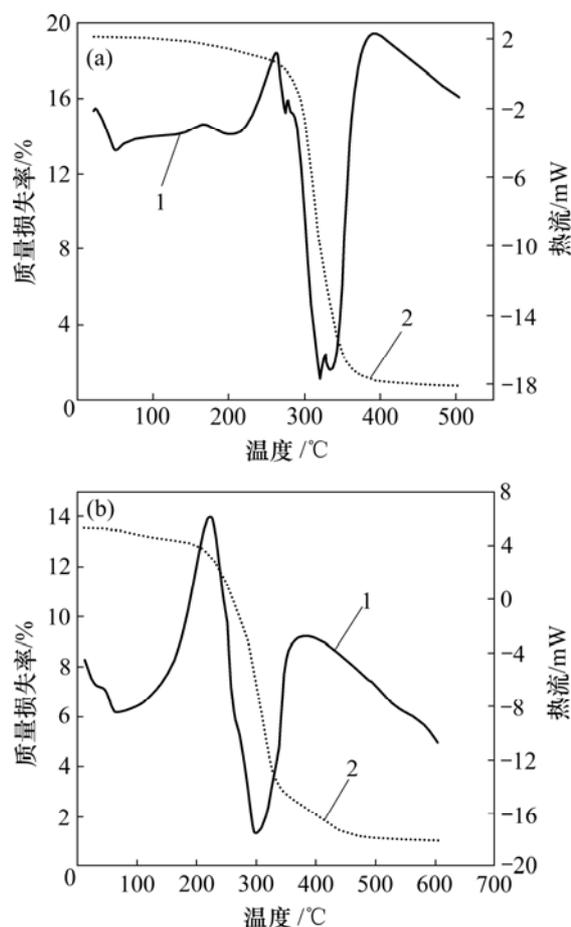
Fig.1 FT-IR spectra of PED

由图 1 可见:不同物质的量比的产物吸收峰基本相似,仅在 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰随物质的量比增加而略有减小,这是氨基含量减少所致。以物质的量比为 2:1 时的聚合产物为例,在 $3\ 150\sim 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 间,宽吸收峰为 N—H 及 O—H 的基团峰;在 $2\ 800\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 间,吸收峰属于亚甲基— CH_2 —伸缩振动; $1\ 466\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是亚甲基— CH_2 —弯曲振动峰^[16]; $1\ 639\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰很可能是产物残余的吸附水产生的吸收峰; $1\ 101\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是 CH—OH 产生的伸缩振动峰。可见,红外分析结果与 PED 结构式一致。

2.2 DSC-TG 分析

图 2 所示为环氧氯丙烷与二乙烯三胺的物质的量比为 2:1 和 4:1 的聚合产物 PED 的 DSC-TG 曲线。由热重曲线可见:随着温度的升高,当 $n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{二乙烯三胺})$ 为 2:1、温度为 $285\ ^\circ\text{C}$ 以下时, PED 质量损失率略有增加,此阶段主要是产物吸附水的蒸发所致;当温度继续上升时,热重曲线迅速下降,表明此时 PED 开始分解,最后,在 $400\ ^\circ\text{C}$ 左右,热重曲线变为平稳;当 $n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{二乙烯三胺})$ 为 4:1 时, PED 在 $262\ ^\circ\text{C}$ 开始分解,在 $486\ ^\circ\text{C}$ 处热重曲线才变为平稳,这表明 PED 氨基含量下降不利于聚合产物热稳定性的提高。

由 DSC 曲线可以看出:在 $262.12\ ^\circ\text{C}$ 和 $278.26\ ^\circ\text{C}$ 处分别出现 1 个再结晶导致的放热峰,在 $285\ ^\circ\text{C}$ 以后,分别在 $321.23\ ^\circ\text{C}$ 和 $338.56\ ^\circ\text{C}$ 处出现明显的分解吸热



1—质量损失率(DSC 曲线); 2—热流(TG 曲线)
 $n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{二乙烯三胺})$: (a) 2:1; (b) 4:1

图 2 高分子聚胺 PED 的 DSC-TG 图

Fig.2 DSC-TG curves of PED

峰。与图 2(a)对比可见:图 2(b)中 DSC 曲线发生明显变化,仅有 1 个结晶放热峰和 1 个分解放热峰,分别在 $222.69\ ^\circ\text{C}$ 和 $300.24\ ^\circ\text{C}$ 处,均小于 $n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{二乙烯三胺})$ 为 2:1 时的 PED 结晶放热温度和分解温度。这是因为当 $n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{二乙烯三胺})$ 为 2:1 时, PED 氨基含量较高,从而使其内部的空间立体结构交联程度较 $n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{二乙烯三胺})$ 为 4:1 时的 PED 高。可以判断,差热分析结果与热重分析结果相吻合。

热分析结果表明:聚合产物 PED 具有良好的热稳定性,并随氨基含量增加而有所增强。

2.3 高分子聚胺 PED 硫酸根离子脱除性能

图 3 所示为在酸性($\text{pH}=1.5$)和中性($\text{pH}=7.0$)条件下反应时间对高分子聚胺 PED 硫酸根脱除率的影响,此时,硫酸根质量浓度为 $2.0\ \text{g/L}$, $n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{二乙烯三胺})=3:1$, PED 投加量为 $0.372\ \text{g}$ 。从图 3 可以看出: PED 的硫酸根处理效率很高,当 $\text{pH}=7$ 时, $30\ \text{min}$

脱除已达到平衡; 而 pH=1.5 时, 5 min 脱除接近平衡, 在 10 min 后达到平衡。这说明酸性条件有利于 PED 硫酸根脱除效率的提高。为保证反应平衡, 以下实验反应时间均采用 30 min。

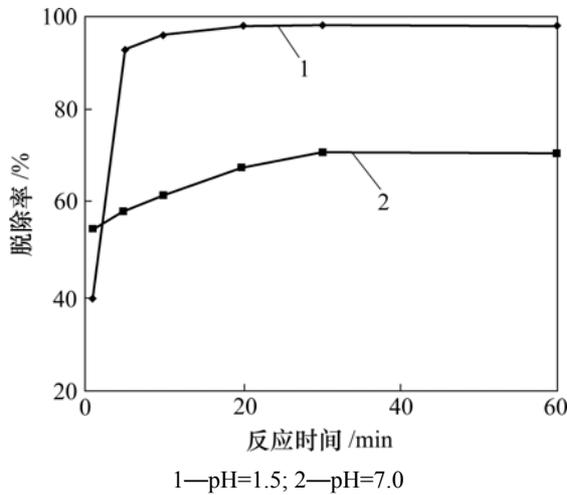


图 3 反应时间对硫酸根脱除率的影响

Fig.3 Effect of reaction time on sulfate removal ratio

图 4 所示为在酸性(pH=1.5)和中性(pH=7.0)条件下, 高分子聚胺 PED 硫酸根脱除率随 PED 投加量的变化曲线。硫酸根质量浓度为 2.0 g/L, n(环氧氯丙烷):n(二乙烯三胺)=3:1。由图 4 可以看出: 在中性条件下(pH=7), 随着 PED 投加量的增加, 脱除率逐渐提高, 当投加量为 0.521 g 时, 脱除率达到 90.2%, 产物吸附量达到 175 mg/g, 滤液中硫酸根离子质量浓度为 196 mg/L; 再增加投加量, 脱除率增速减慢并逐渐趋于平缓。

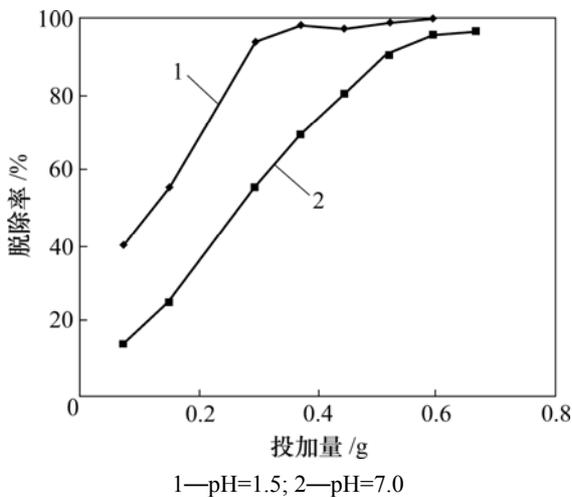


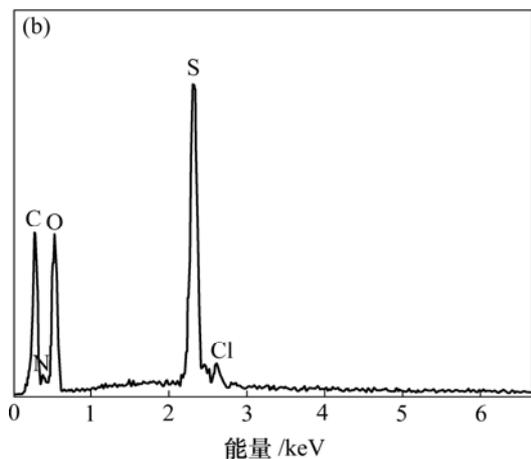
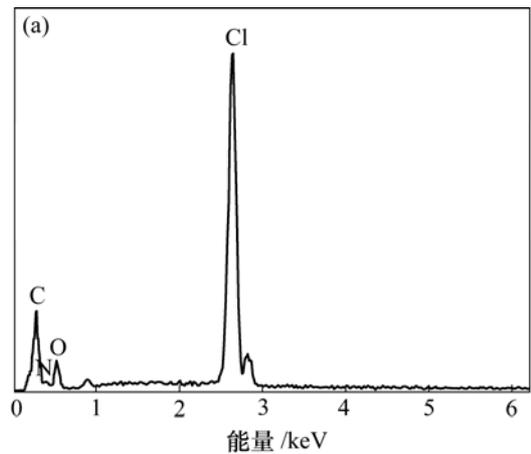
图 4 投加量与硫酸根脱除率的关系

Fig.4 Relationship between input of polyamine macromolecule and sulfate removal ratio

在酸性条件下(pH=1.5), PED 的硫酸根脱除率明显提升。当投加量增加时, 硫酸根脱除率迅速提高, 与中性条件时相比, 当投加量为 0.521 g 时, 硫酸根脱除率达到 99.6%, 基本稳定, 处理后水溶液中硫酸根残余质量浓度仅为 8 mg/L, 远远低于国家生活饮用水卫生标准 250 mg/L 的要求, 此时, 产物吸附量达到 191 mg/g。显然, 酸性条件有利于高分子聚胺 PED 对硫酸根的脱除。但在中性条件下, PED 的硫酸根脱除率仍然可达到 90%以上, 表明 PED 在中性溶液中有良好的硫酸根脱除性能。

总的来说, 酸性条件有利于 PED 硫酸根脱除率及脱除效率的提高。这是因为高分子聚胺 PED 在硫酸根溶液中通过含有孤对电子的氨基氮与氢离子结合使高分子带正电后以氢离子为桥介与硫酸根结合达到脱除的目的^[17]。

高分子聚胺 PED 的 EDX 能谱分析如图 5 所示。可见: 吸附前, PED 颗粒表面含有大量的 N 和 O 元素, 其分别来自 PED 分子中的胺基和羟基; 而吸附后,



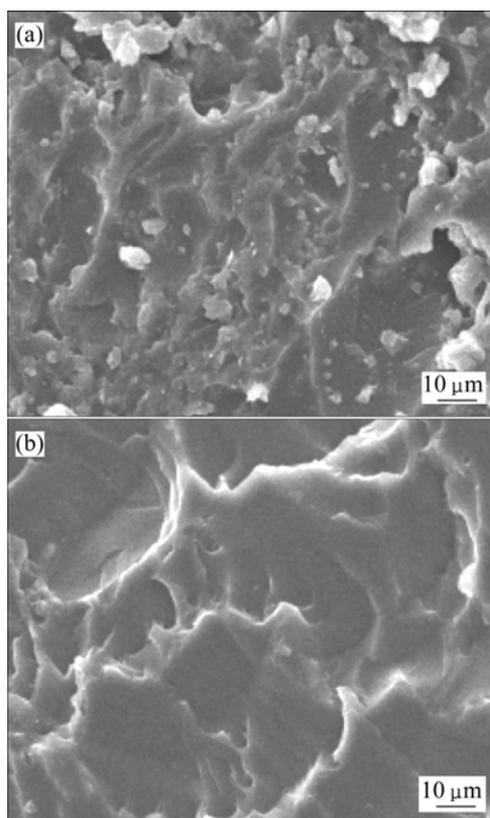
(a) 吸附前; (b) 吸附后

图 5 高分子聚胺 PED 的能谱图

Fig.5 EDX spectra of PED

PED 颗粒表面 S 和 O 元素含量均迅速增加 表明 PED 通过氢离子桥介吸附大量硫酸根离子。同时,对比图 1 中吸附硫酸根前后的 PED 红外谱图可以看出:处理硫酸根后的 PED 在 969.2 cm^{-1} 处出现硫酸根离子的特征吸收峰。

图 6 所示为吸附硫酸根前后高分子聚胺 PED 放大 1 000 倍的 SEM 照片。



(a) 吸附前; (b) 吸附后

图 6 高分子聚胺 PED 的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of PED

从图 6(a)可以看出:合成产物 PED 表面黏附有细小颗粒且凹凸不平,正是由于这种表面的不平整性,有利于提高其硫酸根吸附性。由吸附硫酸根后 PED 的 SEM 照片(图 6(b))可见:PED 表面没有细小颗粒,变得光滑,但仍然凹凸不平。这主要是 PED 在搅拌条件下吸附硫酸根溶液时,表面细小颗粒被冲刷干净所致。但总的来说,吸附硫酸根前后聚胺 PED 表面形貌无明显区别。

3 结论

(1) 通过体型缩聚反应,合成得到 1 种交联度高、

热稳定性好的高分子聚胺 PED,其中:环氧氯丙烷与二乙烯三胺的物质的量比为 2:1 的 PED 热分解温度为 $285\text{ }^{\circ}\text{C}$,且 PED 热稳定性随氨基含量增加而有所增强。

(2) 在 50 mL 初始质量浓度为 2.0 g/L 的硫酸根离子溶液中(pH=1.5),吸附时间为 30 min,合成产物 PED 硫酸根离子脱除率最高可达 99.6%,残余溶液硫酸根离子质量浓度可至 8 mg/L 左右;pH=7 时,硫酸根离子脱除率也可达到 90.2%,说明 PED 对水溶液中硫酸根离子有很好的脱除性能。

参考文献:

- [1] 谢海安, 陈汉全, 王伟. 环氧树脂改性研究进展[J]. 塑料科技, 2007, 35(1): 82-85.
XIE Hai-an, CHEN Han-quan, WANG Wei. Research status of modification of epoxy resin[J]. *Plastics Science and Technology*, 2007, 35(1): 82-85.
- [2] Farinato R S, Calbick J, Sorci G A, et al. Online monitoring of the final, divergent growth phase in the step-growth polymerization of Polyamines[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(4): 1148-1158.
- [3] Ghimici L, Dranca I, Dragan S, et al. Hydrophobically modified cationic polyelectrolytes[J]. *European Polymer Journal*, 2001, 37(2): 227-231.
- [4] Yue Q Y, Gao B Y, Wang Y, et al. Synthesis of polyamine flocculants and their potential use in treating dye wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(1): 221-227.
- [5] 高宝玉, 孙逊, 岳钦艳, 等. 不同交联剂制备的环氧氯丙烷—二甲胺聚合物的结构及脱色性能[J]. 环境科学学报, 2006, 26(12): 1977-1982.
GAO Bao-yu, SUN Xun, YUE Qin-yan, et al. The structure of epichlorohydrin—dimethylamine polymer flocculants with different modifying agents and their properties for decoloration of wastewater[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(12): 1977-1982.
- [6] 高宝玉, 张华, 岳钦艳, 等. 有机絮凝剂聚环氧氯丙烷—二甲胺的结构及絮凝性能研究[J]. 工业水处理, 2006, 26(1): 21-23.
GAO Bao-yu, ZHANG Hua, YUE Qin-yan, et al. Structure and properties of flocculant polyamine for wastewater treatment[J]. *Industrial Water Treatment*, 2006, 26(1): 21-23.
- [7] 高宝玉, 张华, 岳钦艳, 等. 新型絮凝剂聚环氧氯丙烷胺的合成研究[J]. 环境化学, 2005, 24(4): 446-449.
GAO Bao-yu, ZHANG Hua, YUE Qin-yan, et al. Synthesis of polyamine flocculant[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(4): 446-449.
- [8] 曹天颢, 郭伟, 马红钦, 等. 盐卤中硫酸根脱除技术[J]. 中国

- 井矿盐, 2006, 37(4): 19-22.
- CAO Tian-biao, GUO Wei, MA Hong-qin. Technology of Sulfate Removal from Brine[J]. China Well and Rock Salt, 2006, 37(4): 19-22.
- [9] 孙培梅, 谢武明, 霍广生, 等. Na_2WO_4 溶液离子交换中阴离子的存在对钨交换容量的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2001(2): 1-3.
- SUN Pei-mei, XIE Wu-ming, HUO Guang-sheng, et al. Influence of anion existence on W exchange capacity in Na_2WO_4 solution[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2001(2): 1-3.
- [10] 韩体明. 关于我厂盐水系统 SO_4^{2-} 问题的讨论和建议[J]. 氯碱工业, 1999(2): 4-6.
- HAN Ti-ming. Discussion and suggestion on SO_4^{2-} content in the brine system of our plant[J]. Chlor-Alkali Industry, 1999(2): 4-6.
- [11] Soldatov V S, Sokolova V I, Medyalc G V, et al. Binary ion exchange equilibria in systems containing NO_3^- , Cl^- and SO_4^{2-} on fibrous anion exchangers with tetraalkylammomium groups[J]. Reactive & Functional Polymers, 2007, 67(12): 1530-1539.
- [12] Lopes S I C, Dreissen C, Capela M I, et al. Comparison of CSTR and UASB reactor configuration for the treatment of sulfate rich wastewaters under acidifying conditions[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2008, 43(7): 471-479.
- [13] Benatti C T, Tavares C R G, Lenzi E. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(1): 504-511.
- [14] 刘红研, 徐学峰, 朱建华. 吸附法脱除卤水中 SO_4^{2-} 的试验研究[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2002, 26(6): 102-105.
- LIU Hong-yan, XU Xue-feng, ZHU Jian-hua. Experimental study on removal SO_4^{2-} from brine using adsorption technique[J]. Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science, 2002, 26(6): 102-105.
- [15] 金哲男, 熊雪松, 李席孟, 等. 吸附法深度除去氯化锂中硫酸根的实验研究[J]. 稀有金属, 2007, 31(3): 404-406.
- JIN Zhe-nan, XIONG Xue-song, LI Xi-meng, et al. Deeply removing sulfate radical from lithium chloride in adsorption method[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(3): 404-406.
- [16] 高宝玉, 张华, 岳钦艳, 等. 聚环氧氯丙烷胺的制备及其脱色性能[J]. 精细化工, 2005, 22(8): 611-615.
- GAO Bao-yu, ZHANG Hua, YUE Qin-yan, et al. Synthesis and application of polyamine flocculants for dye wastewater treatment[J]. Fine Chemicals, 2005, 22(8): 611-615.
- [17] Reynes O, Maillard F, Moutet J C, et al. Complexation and electrochemical sensing of anions by amide-substituted ferrocenyl ligands[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2001, 637/639(3): 356-363.

(编辑 赵俊)