

一种基于聚丙烯酰胺 阳离子复合絮凝剂的制备研究

林福华^{1,2}, 刘功飞³

(1. 山西省化工研究所有限公司, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院 可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 太原科技大学 化学与生物工程学院, 山西 太原 030021)

摘要: 采用二甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC) 对由丙烯酰胺 (AM)、微晶纤维素 (MCC) 和凹凸棒土组成的复合絮凝剂在引发剂偶氮二异丁基咪二盐酸盐作用下进行原位改性, 制备出一种新型絮凝剂 PDAC。考察了不同反应条件得到的样品对高岭土模拟浊度水的浊度去除率的影响, 结果表明, 以 AM 的质量为基准, 当体系初始固含量为 20%, DMDAAC 用量为 40%, 引发剂用量为 0.3%, 酸活化凹凸棒土用量为 60%, MCC 用量为 80%, 反应温度为 60 °C, 反应时间为 7 h 时, PDAC 的絮凝性能更佳, 对高岭土模拟浊度水的浊度去除率为 96.37%, 该数据明显优于不添加 DMDAAC 的样品。对样品稳定性的测试表明, 加入 DMDAAC 后, PDAC 的储存稳定性有了一定程度的提高。

关键词: 絮凝剂; 聚丙烯酰胺; 二甲基二烯丙基氯化铵; 制备

中图分类号: TQ314.253 文献标识码: A 文章编号: 1001-1803(2017)05-0267-05

DOI: 10.13218/j.cnki.csdc.2017.05.006

Preparation of a composited cationic flocculant based on polyacrylamide

LIN Fu-hua^{1,2}, LIU Gong-fei³

(1. Shanxi Provincial Institute of Chemical Industry (Co., Ltd.), Taiyuan Shanxi 030001, China;

2. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

3. School of Chemical and Biological Technology, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan Shanxi 030021, China)

Abstract: A new type composite flocculant PDAC was prepared by in-situ modification of blend composed of acrylamide (AM), microcrystalline cellulose (MCC) and attapulgite by dimethyldiallylammonium chloride (DMDAAC) with 2,2'-azo bis[2-methylpropionamide] dihydrochloride as initiator. Effects of different reaction conditions on turbidity removal result were examined with artificial prepared kaolin-water suspension as the simulated turbid water for testing. Results show that with the mass of AM as the standard basis, when the initial solid dosage is 20%, the DMDAAC dosage is 40%, the dosage of initiator is 0.3%, acid the activated attapulgite dosage is 60%, MCC is 80%, the reaction temperature is 60 °C, and the reaction time is 7 h, the flocculation performance of PDAC is better and the turbidity removal rate achieves 96.37%, which is better than that of sample without use of DMDAAC. Further, stability test result shows that the storage stability of PDAC is improved to some extent after the addition of DMDAAC.

Key words: flocculant; polyacrylamide; dimethyldiallylammonium chloride; preparation

随着工业化程度的推进, 农业科技含量的增加, 由此产生的污染问题也越来越严重。这些污染问题主要包括水污染、大气污染和土壤污染等等。其中, 水污染

是与人类生命健康息息相关的重要方面^[1]。目前, 污水处理的方法主要有物理法、生化法、离子交换法、吸附法、化学氧化法、电渗析法和絮凝沉降法等^[2,3]。絮

收稿日期: 2017-04-04; 修回日期: 2017-05-03

基金项目: 中国科学院可再生能源重点实验室开放课题 (Y707k91001); 太原科技大学博士启动课题 (20162013)

作者简介: 林福华 (1986-), 女, 福建人, 助理研究员, 硕士, 电话: (0351) 6090877, E-mail: kelin0514@163.com。

凝沉降法是通过絮凝剂来破坏胶体的稳定性,使微小颗粒形成大的凝聚体,从而使杂质被吸附凝聚,然后通过沉降或者过滤将其去除,其絮凝机理主要有压缩双电层、电中和和吸附架桥等^[4,5]。絮凝沉降法沉降速度快、吸附效果好、操作简便,是污水处理中最有效、最经济的方法。絮凝剂按其性质,可分为无机及无机高分子絮凝剂和有机及有机高分子絮凝剂^[6-8]。

无机及无机高分子絮凝剂主要有铝和铁的硫酸盐、黏土、聚铝和聚铁及其复合聚合体等^[9,10]。此类絮凝剂虽然具有普遍适用性较强、可有效去除悬浮颗粒、价格低廉等优势,但是由于其生成的絮体较小,使用量大,故单独应用较少^[11]。有机及有机高分子絮凝剂可分为:天然高分子改性絮凝剂^[12](淀粉、纤维素、含胶物质、多糖素和蛋白质等的衍生物)、合成高分子絮凝剂^[13](聚丙烯酰胺及其衍生物、磺化聚苯乙烯和聚氧乙烯醚等)和微生物絮凝剂^[14,15]等。有机高分子絮凝剂具有絮凝速度快、用量小、生成污泥量小、受环境影响小等优点^[16]。目前,业内经常使用无机和有机絮凝剂的混合物来达到优势互补、增强絮凝效果的目的^[17]。上述絮凝剂中,最具代表性的有凹凸棒土、聚丙烯酰胺(PAM)和微晶纤维素(MCC)3种。

本研究采用二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)对丙烯酰胺(AM)、微晶纤维素(MCC)和凹凸棒土组成的复合絮凝剂在引发剂偶氮二异丁基咪二盐酸盐的作用下对传统的PAM进行原位改性,制备一种新型絮凝剂PDAC。通过其对高岭土模拟浊度水浊度去除率的测试,对其合成条件进行优化,并对其稳定性进行评价。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

DMDAAC、AM、MCC、偶氮二异丁基咪二盐酸盐,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;凹凸棒土,江苏盱眙中材凹凸棒石粘土有限公司。Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;SGZ-400A 浊度计,上海悦丰有限公司;JB-3 恒温定时磁力搅拌器,上海雷磁新泾仪器有限公司;JJ-1 增力电动搅拌器,金坛市宏华仪器厂;TY-300A 智能温度控制器,常州澳华仪器有限公司;AL104 电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 凹凸棒土的预处理

将 0.5 mol/L 的硫酸溶液和凹凸棒土按质量比为

5:1 加入四口烧瓶中,在 80 °C 下搅拌 2 h,产物用去离子水洗至中性,烘干,研磨,过 200 目筛,得到酸活化凹凸棒土,备用。

1.2.2 PDAC 的制备

将一定量的酸活化凹凸棒土、DMDAAC 和去离子水加入四口烧瓶中,在 80 °C 水浴下搅拌 1 h。随后加入一定量的 AM、MCC 和去离子水,向体系中通入氮气以除去体系中的氧气。用恒流泵向体系中滴加配制好的引发剂偶氮二异丁基咪二盐酸盐溶液。反应一段时间后得到无色胶状产物,将所得产物用乙醇提纯并反复洗涤,置于 60 °C 烘箱中真空干燥至恒重,研磨成粉末后即得产物 PDAC。另外,在 PDAC 絮凝性能较佳的条件下制备不添加 DMDAAC 的样品 PDAC-0。

1.2.3 产物结构表征

产物的结构表征采用傅里叶变换红外光谱仪。取 2 mg 样品,研磨,加入 200 mg KBr,再次研磨并压片,在 400~4 000 cm⁻¹ 的条件下扫描 32 次,得到产物的红外光谱图。

1.2.4 产物絮凝效果和稳定性测试

将 0.1 g 样品溶解于 100 g 去离子水中制备成絮凝剂溶液。称取 0.3 g 样品溶液,加入 100 mL 质量分数为 0.25% 的高岭土模拟浊度水中,磁力搅拌 90 s 后置于 100 mL 具塞量筒中静置 5 min,取距离最高液面 2 cm 处的液体,稀释 20 倍后用浊度计检测其浊度。

将所得产物在室温下分别放置 0,15,30 和 60 d 后,采用上述方法测定产物的絮凝效果,从而得出产物稳定性的结果。

2 结果与讨论

2.1 产物的红外光谱

图 1 为 PDAC 和 PDAC-0 的红外光谱图。由图 1 可以看出,3 406 cm⁻¹ 处的峰是 -NH₂ 的振动峰,3 184 cm⁻¹ 处的峰是 MCC 中 -OH 的伸缩振动峰,2 935 cm⁻¹ 处的峰是季铵盐中与 N⁺ 相连 -CH₃ 和 -CH₂- 的振动峰,1 660 cm⁻¹ 处的峰是酰胺基中 -C=O 的吸收峰,1 411 和 1 319 cm⁻¹ 处存在纤维素的 -CH₂- 振动峰,1 448 cm⁻¹ 处的峰是 -CH₃ 的弯曲振动峰,1 117 和 625 cm⁻¹ 处的峰分别是杂环上 N-C 的伸缩振动和弯曲振动峰,985 cm⁻¹ 处的峰为酸活化凹凸棒土中 -OH 弯曲振动的特征吸收峰,1 057 cm⁻¹ 处出现的吸收峰是 Si-O-Si 的伸缩振动峰^[18-20]。综上所述,体系中的 DMDAAC 与 AM 成功进行了接枝聚合反应,但是 MCC 和酸活化凹凸棒土可能未参与反应,与 DMDAAC 和 AM 的接枝聚合物属于共混体系。

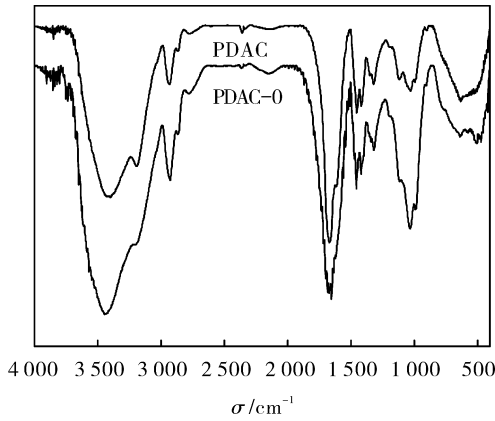


图 1 PDAC 和 PDAC-0 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of PDAC and PDAC-0

2.2 反应条件对产物絮凝效果的影响

2.2.1 DMDAAC 用量

以 AM 的质量为基准,保持体系初始固含量(体系中 DMDAAC 和 AM 的总质量与加入去离子水之后的总质量之比)为 20%,MCC 用量为 80%,酸活化凹凸棒土用量为 60%,引发剂用量为 0.2%,反应温度为 60℃,反应时间为 7 h,改变 DMDAAC 用量进行实验并考察产物对高岭土模拟浊度水的浊度去除率,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,随 DMDAAC 用量的增加,浊度去除率呈现先上升后下降的趋势,当 DMDAAC 用量为 AM 质量的 40% 时,PDAC 的絮凝性能较佳,对高岭土模拟浊度水的浊度去除率为 95.12%。这证明 DMDAAC 对 AM、MCC 和凹凸棒土复合絮凝剂的絮凝效果产生了积极的作用。但是由于该聚合产物中 AM 是形成长链骨架的主要单体,随着体系中 DMDAAC 的含量提高,AM 的含量相对降低,这不利于得到分子量大的产物,因而不利于絮凝过程的架桥作用,从而导致浊度去除率最终下降。

表 1 DMDAAC 用量对浊度去除率的影响

Tab. 1 Effect of dosage of DMDAAC on the turbidity removal

浊度去除率/%	DMDAAC 用量/%					
	0	20	30	40	50	60
	91.24	93.13	94.03	95.12	93.78	87.64

2.2.2 初始固含量

以 AM 的质量为基准,保持 DMDAAC 用量为 40%,MCC 用量为 80%,酸活化凹凸棒土用量为 60%,引发剂用量为 0.2%,反应温度为 60℃,反应时间为 7 h,改变初始固含量进行实验并对产物的絮凝效果进行检测,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,当初始固含量增加时,产物的浊度去除率先升高随后有所下降。这是由于反应初始时,随着固含量的增加,单体浓度升高,单体之间碰撞的概率增大,因此反应速率

提高;而当固含量过大时,一开始反应速度很快放出大量的热,体系内温度的升高阻止了链增长的发生,不利于获得较高分子量的产物,因此浊度去除率降低。由表 2 还可知,PDAC 的较佳初始固含量为 20%。

表 2 初始固含量对浊度去除率的影响

Tab. 2 Effect of initial solid content on the turbidity removal

浊度去除率/%	初始固含量/%				
	10	20	30	40	50
	91.49	95.12	95.07	94.12	92.01

2.2.3 引发剂用量

以 AM 的质量为基准,保持初始固含量为 20%,DMDAAC 用量为 40%,MCC 用量为 80%,酸活化凹凸棒土用量为 60%,反应温度为 60℃,反应时间为 7 h,改变引发剂用量进行实验并对产物的絮凝效果进行检测,结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,随引发剂用量的增加,PDAC 对高岭土模拟浊度水的浊度去除率先升高后降低,浊度去除率最大值出现在引发剂用量为 0.3% 时,为 96.37%。这是因为随着引发剂用量的增加,一开始为反应提供了足够的自由基聚合引发位点,有利于反应的进行;但是达到一定值后,当自由基位点过多时则会导致反应初期速率过大,放出大量的热,不利于链增长的进行,从而导致聚合物分子量增大困难,不利于絮凝作用。

表 3 引发剂用量对浊度去除率的影响

Tab. 3 Effect of dosage of initiator on the turbidity removal

浊度去除率/%	引发剂用量/%				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
	94.13	95.12	96.37	95.34	93.13

2.2.4 酸活化凹凸棒土用量

以 AM 的质量为基准,保持初始固含量为 20%,DMDAAC 用量为 40%,MCC 用量为 80%,引发剂用量为 0.3%,反应温度为 60℃,反应时间为 7 h,改变酸活化凹凸棒土用量进行实验并对产物的絮凝效果进行检测,结果如表 4 所示。由表 4 可以看出,当酸活化凹凸棒土用量为 60% 时,PDAC 对高岭土模拟浊度水的浊度去除率最大,为 96.37%;此后随着酸活化凹凸棒土用量的提高,产物的浊度去除率降低。这可能是由于酸活化凹凸棒土用量过大,导致其在高分子絮凝剂 PAM 中分散性不好,从而导致絮凝效果下降。

表 4 酸活化凹凸棒土用量对浊度去除率的影响

Tab. 4 Effect of dosage of Pal on the turbidity removal

浊度去除率/%	酸活化凹凸棒土用量/%				
	20	40	60	80	100
	93.57	96.23	96.37	92.91	90.83

2.2.5 MCC 用量

以 AM 的质量为基准,保持初始固含量为 20%, DMDAAC 用量为 40% 酸活化凹凸棒土用量为 60%, 引发剂用量为 0.3%, 反应温度为 60 °C, 反应时间为 7 h, 改变 MCC 用量进行实验并对产物的絮凝效果进行检测, 结果如表 5 所示。从表 5 中可以看出, 样品 PDAC 在 MCC 用量为 80% 时, 浊度去除率达最大值。出现这种现象的原因与酸活化凹凸棒土用量对浊度去除率影响的原因类似: 由于 MCC 含量过大, 导致亲水的 MCC 在亲油的 PAM 中团聚现象加剧, 影响絮凝效果^[21]。

表 5 MCC 用量对浊度去除率的影响

Tab. 5 Effect of dosage of MCC on the turbidity removal

	MCC 用量 / %				
	20	40	60	80	100
浊度去除率 / %	92.43	92.51	92.57	96.37	94.07

2.2.6 反应温度

以 AM 的质量为基准,保持初始固含量为 20%, DMDAAC 用量为 40% 酸活化凹凸棒土用量为 60%, MCC 用量为 80%, 引发剂用量为 0.3%, 反应时间为 7 h, 改变反应温度进行实验并对产物的絮凝效果进行检测, 结果如表 6 所示。由表 6 可以看出, 随温度的升高, 浊度去除率呈现先上升后下降的趋势, 当反应温度为 60 °C 时, PDAC 的絮凝效果较好。这可能是因为: 当温度较低时, 自由基引发不能突破反应的能垒; 随着温度的升高, 体系提供了较多的能量因此反应速率有了较大的提升; 此后温度过高, 链增长的逆反应速率超过正反应速率, 不利于反应进行。

表 6 反应温度对浊度去除率的影响

Tab. 6 Effect of reaction temperature on the turbidity removal

	$\theta / ^\circ\text{C}$				
	40	50	60	70	80
浊度去除率 / %	88.51	93.12	96.37	92.67	91.47

2.2.7 反应时间

以 AM 的质量为基准,保持初始固含量为 20%, DMDAAC 用量为 40% 酸活化凹凸棒土用量为 60%, MCC 用量为 80%, 引发剂用量为 0.3%, 反应温度为 60 °C, 改变反应时间进行实验并对产物的絮凝效果进行检测, 结果如表 7 所示。从表 7 中可以看出, 延长反应时间对产物的絮凝效果有积极作用, 反应时间为 7 h 时, PDAC 的絮凝性能较佳, 浊度去除率最大, 为 96.37%; 当反应时间超过 7 h 之后, 絮凝效果开始下降。这可能是因为合成的絮凝剂本身分子量较大, 随着反应时间持续增长, 絮凝剂可能产生部分交联作用, 导致其絮凝性能下降^[22]。

表 7 反应时间对浊度去除率的影响

Tab. 7 Effect of reaction time on the turbidity removal

	t / h				
	1	3	5	7	9
浊度去除率 / %	86.23	93.23	95.27	96.37	92.51

综上所述, 当体系初始固含量为 20%, DMDAAC 用量为 40%, 引发剂用量为 0.3%, 酸活化凹凸棒土用量为 60%, MCC 用量为 80%, 反应温度为 60 °C, 反应时间为 7 h 时, PDAC 的絮凝性能较佳, 对高岭土模拟浊度水的浊度去除率为 96.37%; 在 PDAC 絮凝性能较佳的条件下, PDAC-0 对高岭土模拟浊度水的浊度去除率为 94.76%。由此可知, PDAC 由于 DMDAAC 的存在可能改善了酸活化凹凸棒土、MCC 与 PAM 的界面相容性, 从而获得更优异的絮凝性能。

2.3 产物的稳定性

在 PAM 类絮凝剂的使用过程中, 由于受到热、氧气的作用, 其水溶液极易发生降解, 储存稳定性变差, 降解后的 PAM 的絮凝效果大大降低^[23]。此外, PAM 的降解产物不仅会提高水体的 COD, 而且会产生对人和动物的神经系统有害的 AM。因此, PAM 的稳定性一直受到广泛关注。

以 2.2 中絮凝效果较优的 PDAC 和 PDAC-0 为测试样品, 将样品储存在室温环境下, 分别间隔 0, 15, 30 和 60 d 取样并进行絮凝性能测试, 结果如表 8 所示。

表 8 PDAC 和 PDAC-0 的稳定性对比

Tab. 8 Stability comparison of PDAC and PDAC-0

取样时间 / d	浊度去除率 / %	
	PDAC	PDAC-0
0	96.37	94.76
15	96.25	91.43
30	95.94	87.25
60	95.13	84.56

由表 8 可以看出, 随着储存时间的延长, PDAC 对高岭土模拟浊度水的浊度去除率降低不大, 说明其储存稳定性较高; 与之相反, PDAC-0 对高岭土模拟浊度水的浊度去除率随时间的增加变化较大。说明加入 DMDAAC 后, 能够提高 PDAC 的储存稳定性。

3 结论

1) 以酸活化凹凸棒土、AM、DMDAAC 和 MCC 为原料, 偶氮二异丁基咪二盐酸盐为引发剂, 采用水溶液聚合法制备得到了一种新型絮凝剂 PDAC。

2) 考察了不同反应条件得到的样品对高岭土模

拟浊度水浊度去除率的影响。结果表明,以 AM 的质量为基准,当体系初始固含量为 20%,DMDAAC 用量为 40%,引发剂用量为 0.3%,酸活化凹凸棒土用量为 60%,MCC 用量为 80%,反应温度为 60℃,反应时间为 7 h 时,PDAC 的絮凝性能较佳,对高岭土模拟浊度水的浊度去除率为 96.37%;在 PDAC 絮凝性能较佳的条件下,PDAC-0 对高岭土模拟浊度水的浊度去除率为 94.76%。

3) DMDAAC 的引入可以改善 PDAC 中酸活化凹凸棒土、MCC 与 PAM 组成的复合絮凝剂的相容性,从而增强絮凝效果。

4) 加入 DMDAAC 后,PDAC 的储存稳定性有了一定程度的提高。

参考文献:

- [1] Pitakpoolsil W, Hunsom M. Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: parameter optimization and process kinetics [J]. Journal of Environmental Management, 2014, 133: 284-292.
- [2] 刘睿,周启星,张兰英,等. 水处理絮凝剂研究与应用进展[J]. 应用生态学报, 2005, 16(8): 1558-1562.
- [3] Song Y, Gan W, Li Q, et al. Alkaline hydrolysis and flocculation properties of acrylamide-modified cellulose polyelectrolytes [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(1): 171-176.
- [4] 徐晓军. 化学絮凝剂作用原理[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [5] Jiang J Q, Lloyd B. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment [J]. Water Research, 2002, 36(6): 1397-1408.
- [6] Joo D J, Shin 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.
- [7] Lee S H, Shin W S, Shin M C, et al. Improvement of water treatment performance by using polyamine flocculants [J]. Environmental Technology, 2001, 22(6): 653-659.
- [8] Runkana V, Somasundaran P, Kapur P C. A population balance model for flocculation of colloidal suspensions by polymer bridging [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(1): 182-191.
- [9] 田玲,王九思,李玉金. 水处理絮凝剂的絮凝原理及其研究进展[J]. 兰州文理学院学报(自然科学版), 2004, 18(1): 54-57.
- [10] 万鹰昕,程鸿德. 无机高分子絮凝剂絮凝机制的研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(1): 62-65.
- [11] 汤鸿霄. 无机高分子复合絮凝剂的研制趋向[J]. 中国给水排水, 1999, 15(2): 1-4.
- [12] 秦丽娟,陈夫山. 有机高分子絮凝剂的研究进展及发展趋势[J]. 华东纸业, 2004, 35(1): 41-43.
- [13] 申娟娟,刘根起,宋金月,等. 有机高分子絮凝剂的研究现状[J]. 材料开发与应用, 2011, 26(2): 96-99.
- [14] 韩晶,张小燕,余中. 我国水处理剂的研究与应用现状展望[J]. 精细石油化工, 2001(3): 38-42.
- [15] 张育新,康勇. 絮凝剂的研究现状及发展趋势[J]. 化工进展, 2002, 21(11): 799-804.
- [16] 钟惠萍,陈文纳,何小玉. 无机高分子混凝剂的研制进展[J]. 化工技术与开发, 2000(1): 12-15.
- [17] 张莉,李本高. 水处理絮凝剂的研究进展[J]. 工业用水与废水, 2001, 32(3): 5-7.
- [18] Huang J, Liu Y, Jin Q, et al. Adsorption studies of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified attapulgite clay [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1/2): 541-548.
- [19] Wang X, Yue Q, Gao B, et al. Dispersion copolymerization of acrylamide and dimethyl diallyl ammonium chloride in ethanol-water solution [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(3): 1496-1502.
- [20] Haleem N, Arshad M, Shahid M, et al. Synthesis of carboxymethyl cellulose from waste of cotton ginning industry [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 113: 249-255.
- [21] Wang B, Yang D, Zhang H R, et al. Preparation of esterified bacterial cellulose for improved mechanical properties and the microstructure of isotactic polypropylene/bacterial cellulose composites [J]. Polymers, 2016, 8(4): 129.
- [22] 苏智青,姜祖明,黄光速,等. 部分交联聚丙烯酰胺的合成机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(5): 53-56.
- [23] 李谦,李东辉,张自成,等. 聚丙烯酰胺在水溶液中的热氧降解[J]. 油田化学, 1984(1): 89-93.

(编辑: 李保林)

声 明

《日用化学工业》编辑部对外联络方式如下:

网址: www.ryhxgy.cn; www.cicdci.net.cn

电话: (0351) 4062697

邮箱: gybjb@163.com; ryhxgy@163.com

QQ: 1821773275

凡不是通过以上方式进行业务联络的任何事项均与本编辑部无关。

本编辑部邮政信函和电子邮件收取以及款项收取均为对公业务,收件人和收款人分别为“《日用化学工业》编辑部”和“中国日用化学工业研究院”,凡收件人和收款人为个人姓名的均涉嫌诈骗。

特此声明

《日用化学工业》编辑部