

改性阳离子高分子絮凝剂 CS-g-ADM 的制备及性能研究

何 义, 汤 霞, 魏 燕

(兰州交通大学 化学化工学院, 兰州 730070)

摘要: 高分子絮凝剂去污法是水处理中应用最广泛的方法之一, 但传统的高分子絮凝剂具有絮凝效果差、添加量大、难以循环利用和容易造成二次污染等问题。为了改善上述缺点, 将丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵两种阳离子单体接枝到壳聚糖单体, 制备出了改性壳聚糖高分子絮凝剂 CS-g-ADM。利用单因素实验和正交实验对合成条件进行研究, 并通过扫描电镜、紫外光谱和红外光谱等测试探究了产物的表面形貌和结构。结果表明: 合成的絮凝剂为一种疏松多孔的网状结构, 其絮凝效果优于传统的絮凝剂, 并可在较短时间和较少添加量的条件下使苋菜红、刚果红、酸性橙 G 三种阴离子偶氮染料去除率达到 98% 以上, 达到预期目的; 通过再生实验证明该絮凝剂循环使用 2 次之后对上述阴离子染料仍具有较好的去除效果, 很大程度的改善了传统高分子絮凝剂的缺点, 是一种性能优良、绿色环保的絮凝剂材料。

关键词: 絮凝剂; 壳聚糖; 接枝改性

中图分类号: O636.1

文献标志码: A

Preparation and Properties of Modified Cationic Polymer Flocculant CS-g-ADM

HE Yi, TANG Xia, WEI Yan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Flocculant is one of the most widely used methods in water treatment, but the traditional flocculant has some problems, such as poor flocculation effect, large amount of addition, difficult to be reused and easy to cause secondary pollution. In order to improve the above shortcomings, a new green polymer flocculant CS-g-ADM was prepared by grafting acrylamide and dimethyldiallyl ammonium chloride onto chitosan. The synthesis conditions were studied by single factor experiment and orthogonal experiment. A series of characterization methods including SEM, FTIR and UV-Vis were used to explore the morphology of the surface and component. The results show that the synthesized flocculant is a loose porous network structure, which makes the flocculation effect better than the traditional flocculant. The removal rate of anion azo dyes such as amaranth red, corundum red and acid orange G can reach more than 98% under the condition of short time and less addition amount. Regeneration experiments show that the flocculant still has a good removal effect after two cycles. It greatly improves the shortcomings of traditional polymer flocculants, which is a kind of fine performance and green environmental protection flocculant material.

Key words: flocculant; chitosan; graft modification

收稿日期: 2023-11-06

基金项目: 甘肃省高校教师创新基金(2024B-061)

第一作者: 何 义(1996-), 男, 河北衡水人, 硕士研究生, 主要研究方向为高分子材料。E-mail: 3115806613@qq.com

通讯作者: 汤 霞(1981-), 女, 甘肃武威人, 副教授, 主要研究方向为高分子化学与物理功能材料。E-mail: tangxia@mail.lzjtu.cn

近年来,染料污水问题日益严重,已对人类的生存安全构成重大威胁。大多数染料污染物不易降解,毒性很强,是致突变、致癌和致畸形的化合物,所以染料污水不仅会给大部分水生生物构成威胁,也有可能对人类产生严重的危害,如对肾脏、肝脏和大脑造成损害等^[1-2]。因此,对染料污水进行处理是非常重要的。

目前,染料污水处理方法主要有化学法、物理吸附法、生物降解法和絮凝法等^[3-6]。絮凝法是综合了化学法和物理吸附法的一种污水处理方法,其具有合成工艺简单、对设备要求低、性能优异等优点,在污水处理中有着重要的地位^[7-9]。一般来说,絮凝法有几种类型的絮凝机制,即电荷中和、静电荷修补、聚合物桥接、聚合物吸附和网捕卷扫等。Zheng 等^[10]的研究表明传统的絮凝剂在处理染料污水时絮凝效果单一且去除效果低。Lee 等^[11]发现聚丙烯酰胺等传统的絮凝剂具有结构不稳定、难以二次利用和容易造成二次污染等问题,所以天然产物接枝改性的高分子絮凝剂的研究变得尤为重要。壳聚糖是自然界中唯一含氨基的天然多糖,是一种具有刚性结构的线性亲水性氨基多糖,含有葡糖胺和乙酰葡糖胺单元,每个葡糖胺单元由一个游离氨基(-NH₂)组成,因为具有独特的官能团和绿色可降解等特点成为了有前景的水处理材料^[12-15]。壳聚糖也存在着许多缺点,例如:容易生物降解、分子量低、电荷密度小、水溶性差等,这些缺点很大程度限制了壳聚糖的应用^[16-17]。壳聚糖的结构中存在着大量的伯羟基、仲羟基、氨基等官能团。实际研究中常常利用壳聚糖上的氨基(-NH₂)、羟基(-OH)和 N-乙酰氨基等活性基团进行交联、接枝,在壳聚糖分子链上形成更多的活性基团^[18-19],增强材料电荷中和与吸附架桥能力的同时提高了壳聚糖的选择性和稳定性^[20]。丙烯酰胺是一种具有较强吸附能力和架桥作用的阳离子药剂,是一种优秀的阳离子单体。二甲基二烯丙基氯化铵是一种具有高活性位点,便于形成网状结构而且能增强架桥作用的一种绿色阳离子单体。

本次研究采用水热法以过硫酸铵为引发剂将丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵接枝到壳聚糖单体上,合成了一种改性壳聚糖高分子絮凝剂:壳聚糖-丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵(CS-g-ADM)。本文利用单因素实验和正交实验探究絮凝剂材料的最佳制备条件以及絮凝性能和接枝率之间的关系,同时以偶氮染料苋菜红、酸性橙 G、刚果红为目标探究絮凝剂材料的絮凝性能,拟计划合成接枝效率高、

絮凝剂添加量小、絮凝效果好和比表面积较大的改性壳聚糖高分子絮凝剂。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验试剂:丙烯酰胺(AM,AR),上海广诺化学科技有限公司;氢氧化钠(AR)、盐酸(AR),国药集团化学试剂有限公司;过硫酸铵(AR)、苋菜红(AR)、酸性橙(AR)、刚果红(AR)、壳聚糖(CS,AR)和二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC,AR),上海麦克林生化科技有限公司;乙醇(AR)、冰醋酸(AR),利安隆博华(天津)医药化学有限公司;丙酮(AR),兰州嘉特星工贸有限公司。

实验仪器:分析天平;磁力搅拌器;真空干燥箱;GL-20G-II 高速冷冻离心机;电鼓风干燥箱;恒温加热磁力搅拌器;紫外分光光度计(U-3900);红外光谱仪(VERTEX 70);场发射扫描电子显微镜(ZEISS Gemini SEM 500)。

1.2 CS-g-ADM 的合成

应用水热法合成产物,产物可能的合成机理如图 1 所示,首先将一定量的 CS 溶于 1% 的冰醋酸溶液中,然后将溶液倒入 250 mL 三口瓶,并将三口瓶置于恒温加热磁力搅拌器中(球形冷凝管和温度计安装到三口瓶上),加热到反应温度,通入氮气 15 min 以除去溶液和烧瓶中的氧气。氮气持续保护下,加入适量的引发剂和不同比例的 AM 与 DMDAAC。聚合反应在恒温的条件下进行,反应完成后,待产物冷却至室温,加入乙醇析出粗产品,真空干燥 12 h 后,用索氏提取法精制产品,以 3:2 的乙醇和丙酮抽提 3 次以去除残留的 AM 和 DMDAAC 单体以及二元均聚物,真空干燥 12 h 后得到最终产物 CS-g-ADM。

1.3 絮凝实验

产物的絮凝机理展示在图 1 中,用 50 mL 小烧杯进行絮凝性能测试。首先准备浓度为 25 mg/L 的苋菜红的水溶液作为合成染料废水,然后向小烧杯中加入 40 mL 合成染料废水,再向合成废水中加入定量的 CS-g-ADM。搅拌,静置一段时间后使用离心机离心。取上清液通过紫外-可见分光光度计测量吸光度^[21]。准备浓度为 25 mg/L 的酸性橙 G、刚果红合成染料废水,探究在最佳合成方案下絮凝剂添加量和放置时间对絮凝性能的影响,絮凝性能利用紫外-可见分光光度计测量^[22-24]。

染料去除率根据以下公式计算:

$$A = abc \quad (1)$$

$$R = (C_0 - C_i) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: A 为吸光度, a 为吸光系数, b 为比色皿内壁宽度, c 为染料浓度, R 为染料去除率, C_0 为合成染料的初始浓度, C_i 为絮凝后合成染料浓度。

本文采用称重法计算接枝率^[25], 探究接枝率和絮凝性能之间的关系, 同时探究最佳合成方案。接枝率计算公式如下:

$$G = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\% \quad (3)$$

式中: G 为接枝率, W_1 为壳聚糖的质量, W_2 为接枝壳聚糖的质量。

由于初始原料的具体结构式无法得知以及理论合成产物具体分子量无法计算, 依据合成机理发现

单体接枝到 CS 上是依靠拔去氢元素的自由基反应 (反应过程中产物理论上无质量损失), 最小产率计算公式如下:

$$P = (m_1 / m_0) \times 100\% \quad (4)$$

式中: P 为最小产率, m_1 为 CS-g-ADM 的实际产量, m_0 为 CS-g-ADM 的理论产量。

1.4 CS-g-ADM 的结构性质测试

利用 VERTEX 70 红外光谱仪对合成的絮凝剂材料进行结构分析, 在 500~4 000 cm^{-1} 波数范围之间进行红外光谱测试。通过 ZEISS Gemini SEM500 场发射扫描电子显微镜测定 CS-g-ADM 粉末表面微观结构。

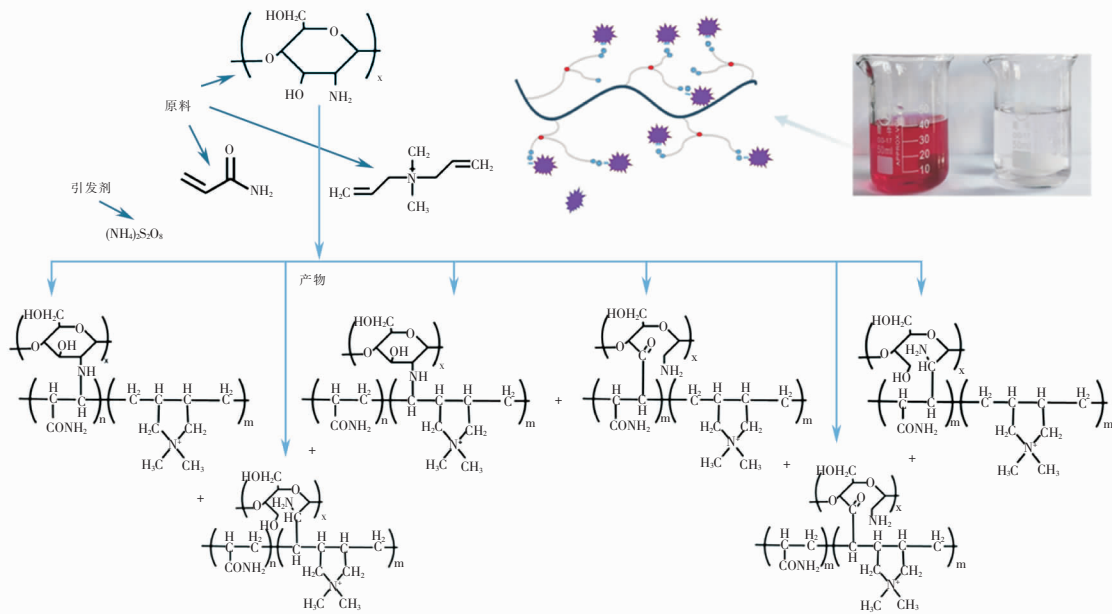


图 1 CS-g-ADM 接枝聚合机理以及絮凝机理

Fig. 1 CS-g-ADM Grafting polymerization mechanism and flocculation mechanism

2 结果与讨论

2.1 CS-g-ADM 的红外光谱分析

应用溴化钾压片法, 对 CS-g-ADM 絮凝剂进行吸光度测定, 取 1~2 mg 的精制壳聚糖高分子絮凝剂备用, 称取 100~200 mg 的溴化钾粉末, 溴化钾干燥 3 min 后与上述絮凝剂混合研磨, 压制成片, 使用瑞士布鲁克 VERTEX70 型红外光谱仪在波数频率 500~4 000 cm^{-1} 范围内进行红外扫描, 产品的红外光谱图如图 2 所示。

通过 CS 的红外图谱可以看出, 2 924 cm^{-1} 和 2 898 cm^{-1} 处为亚甲基 ($-\text{CH}_2$) 的对称和反对称伸缩振动峰, 1 645 cm^{-1} 处为 N-H 伸缩振动峰, 1 602 cm^{-1} 的吸收峰是由 C-O 伸缩振动产生,

1 404 cm^{-1} 处吸收峰是由亚甲基 ($-\text{CH}_2$) 弯曲振动引起, 1 326 cm^{-1} 处吸收峰是由 C-N 伸缩振动引起, 1 157 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 C-O-C 的伸缩振动, 1 085 cm^{-1} 处为伯醇羟基的 C-O 伸缩振动吸收峰^[26], 896 cm^{-1} 处为壳聚糖六元环伸缩振动吸收峰。

对比 CS 图谱, 产物 CS-g-ADM 红外谱图的一些吸收峰在波数和强度上出现了轻微程度的偏移, 在 1 666 cm^{-1} 处新增了 C=O 键的伸缩振动吸收峰^[27], 1 404 cm^{-1} 处新增了酰胺基团的 C-N 吸收峰, 1 352 cm^{-1} 处新增了 N-CH₃ 的吸收峰, 1 092 cm^{-1} 处伯醇羟基的 C-O 伸缩振动吸收峰明显增强, 这些变化说明了 AM 和 DMDAAC 两种单体成功的接枝到了 CS 上, 成功的制备了 CS-g-ADM 产物。

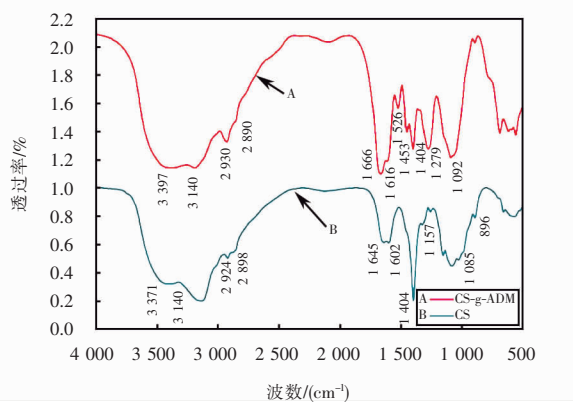


图2 CS-g-ADM和CS的红外图谱

Fig. 2 FTIR spectrum of CS-g-ADM and CS

2.2 CS-g-ADM的场发射扫描电镜分析

将制备好的精制CS-g-ADM絮凝剂粘在贴有导电胶的样品台上,吹去浮尘后表面喷金6 min,用ZEISS GeminiSEM 500扫描电子显微镜观测聚合物材料的表面微观形貌,图3为CS和CS-g-ADM的场发射扫描电镜图,图3(a)、3(b)、3(c)分别为CS材料在10 μm、2 μm、1 μm的扫描电镜图像,图3(d)、3(e)、3(f)为CS-g-ADM材料的10 μm、2 μm、1 μm的扫描电镜图像。从图3可以看出CS的表面呈现出了比较光滑、有部分凸起但是无孔的结构。CS-g-ADM表面则可以观测到大量的孔道,同时展现出了一个相对粗糙、疏松的三维立体的网状形貌。CS-g-ADM的立体多孔结构,增加了材料和污染物的接触面积,能更好的与污染物形成架桥结构,增加了与污染物之间的反应活性位点,增强了去污能力。此现象进一步表明了AM和DMDAAC成功接枝到CS上。

2.3 反应条件对絮凝性能和接枝率的影响

通过单因素实验,研究CS-g-ADM材料的最佳合成条件,考察了AM:DMDAAC的配比、反应时间、反应温度和引发剂浓度4种因素对模拟染料废水去除率的影响,图4(a)展示了反应时间和絮凝剂絮凝性能的关系,当反应时间达到3 h时污染物去除率达到最佳的98.86%。反应时间较短时,(NH₄)₂S₂O₈进攻AM产生的单体自由基数量较少,这部分活化的丙烯酰胺自由基进行链转移反应,大部分AM单体存留在溶液中未参加反应,与阴离子污染物之间的电荷中和作用和吸附架桥作用较弱,部分污染物颗粒稳定性依然存在,絮凝剂与污染物颗粒之间形成的“絮凝剂分子-污染物颗粒-絮凝剂分子”的架桥作用很弱,生成的絮体有效密度较低,所以絮凝性能较差^[28]。随着反应时间的增加,

单体自由基数量增加,聚合物的分子量增大,与染料污染物之间的反应活性位点增多,打破了污染物自身的稳定性,此时吸引力起到主要作用,使得污染物颗粒聚集,与大分子量的絮凝剂之间形成架桥,从而表现出优越的去除效果。图4(b)显示,当反应温度为40℃时,污染物去除率达到最好。低温时引发剂的引发速率很慢,单体和CS产生的自由基很少,单体和CS之间很难进行聚合反应,随着温度逐渐升高,引发剂引发速率逐渐加快,从而使产物的分子量增加,分子链增长,但是较高的温度不仅会产生大量的自由基,加剧单体之间的均聚反应,导致产物分子量变小而且会破坏产物已经形成的分子链,综合分析反应温度40℃为最佳的反应温度。

图4(c)展示了不同单体配比和絮凝剂絮凝性能的关系,数据显示当AM:DMDAAC配比为2:2时,处理能力最佳。当AM比例较小时由于空间位阻效应较大,CS和单体之间很难形成一个分子量较大的分子链,AM比例较大时比较偏向于形成直链型产物,相对于网状产物来说直链型产物的比表面积较小而且反应活性位点较少、架桥能力和电荷中和作用较弱导致絮凝性能有所下降。综合空间位阻效应、单体的吸附架桥能力,以及絮凝剂对阴离子污染物的电荷作用^[29-30],得出结论:在AM:DMDAAC配比为2:2时絮凝剂达到最佳絮凝效果。图4(d)显示,当引发剂浓度达到0.35 mol/L时,污染物去除率最佳,之后略有下降,但总体趋于稳定。其原因可能是当引发剂浓度较低时,AM和DMDAAC单体自由基生成较少,链式反应速率较低。随着引发剂剂量的增加,反应加快,接枝速率提高,分子量增加导致去污能力增强。引发剂浓度很高时,均聚反应增加,链终止率提高而且反应产生大量的热破坏聚合物的结构导致去污能力降低。

2.4 絮凝剂絮凝性能与接枝率的关系

利用称重法计算出了不同条件下的接枝率和最佳制备条件下CS-g-ADM的产率,同时利用朗伯比尔定律计算染料去除率,然后将接枝率和染料去除率进行对比,絮凝性能和絮凝剂接枝率之间的关系在图5中展示,可以看出絮凝剂絮凝性能随着接枝率的增加呈现一个正向的趋势,可能的原因是随着产物接枝率的增加,更多的AM和DMDAAC接枝到CS上,增加了产物的分子量,形成了较长的分子链和更多的支链使絮凝剂的阳离子电荷增加、分子量增大,染料污染物和絮凝剂之间的反应活性位点增多,同时增强了絮凝剂对染料污染物的电荷中和、吸

附架桥和网捕卷扫作用^[31],使 CS-g-ADM 的去污能力随着接枝率的增加呈现出一个增强的效果。同时,

本文按照 1.3 中的方法计算出 CS-g-ADM 的产率在 43% 以上。

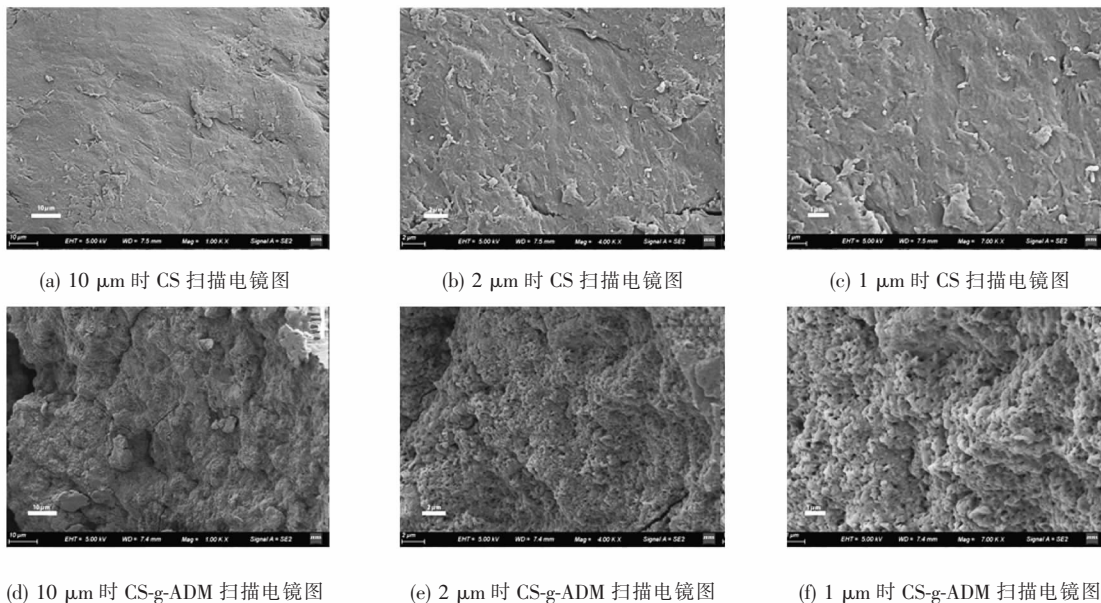


图 3 CS-g-ADM 和 CS 的场发射扫描电镜图谱

Fig. 3 Field emission SEM images of CS and CS-g-ADM

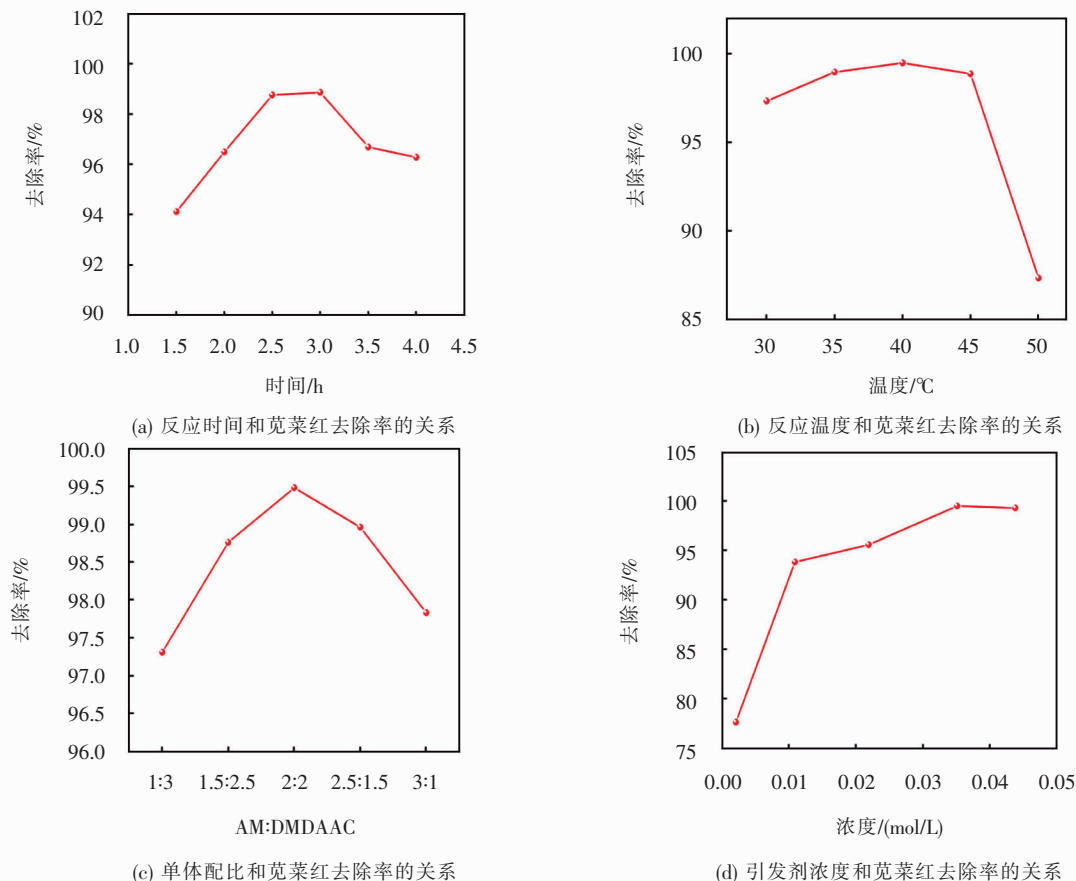


图 4 反应条件和苋菜红染料去除率的关系

Fig. 4 Relationship between reaction conditions and removal rate of amaranth dye

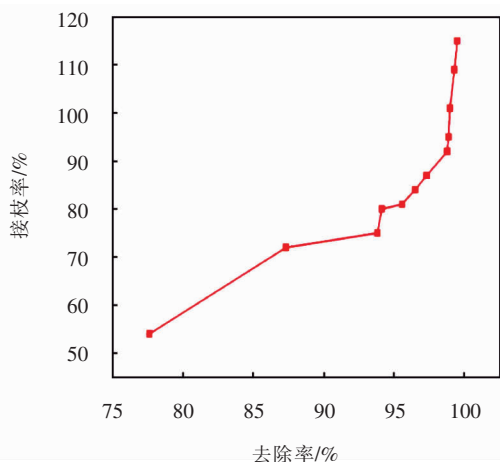


图5 絮凝剂接枝率和絮凝性能的关系

Fig. 5 Relationship between grafting rate of flocculant and flocculation performance

2.5 絮凝剂添加量和放置时间对絮凝性能的影响

以浓度 25 mg/L 的苋菜红、酸性橙 G 和刚果红人工合成染料的去除率为尺度,探究 CS-g-ADM 絮凝剂的添加量和添加后放置时间对絮凝性能的影响,结果如图 6 所示。

图 6(a)、6(b)、6(c)中的数据展示了絮凝剂的絮凝性能和絮凝剂添加量之间的关系,可以看出随着絮凝剂添加量的增加絮凝剂对 3 种偶氮染料的去除率均展现出了一个增加的趋势。其中刚果红在絮凝剂添加量为 40 mg/L 的时候去除率就已经达到了 81.53%,在添加量为 60 mg/L 时达到了 89.81%,然后在添加量为 80 mg/L 时趋于稳定达到了 98.1%;酸性橙 G 在较低的絮凝剂添加量时表现出了较低的一个去除率,在絮凝剂添加量为 250 mg/L 时去除率只有 28.82%,添加量增加到 350 mg/L 时去除率相应地增加到了 48.07%,在絮凝剂添加量增加到 450 mg/L 时去除率达到 86.47%,随后添加量在 500 mg/L 时去除率达到 99.06%;苋菜红在絮凝剂添加量为 40 mg/L 时去除率达到了 49.02%,在絮凝剂添加量为 60 mg/L 时染料去除率达到 85.35%,随着絮凝剂添加量达到 100 mg/L 时染料去除率为 99.27%,随后在添加量为 120 mg/L 时去除率达到了 99.59%。当絮凝剂添加量较低时,絮凝剂分子很难与染料污染物分子碰撞,随着 CS-g-ADM 剂量的增加,絮凝剂材料可以与染料分子相互作用的活性官能团的密度和数量增加,带正电的絮凝剂粒子与带负电的污染物发生反应从而压缩双电层,增强絮凝性能,同时,絮凝剂可以通过有效碰撞与染料分子相互作用以形成架

桥。

图 6(d)、6(e)、6(f)展示了絮凝剂的絮凝性能和放置时间之间的关系,图中可以看出絮凝性能随着絮凝时间的增加呈现出增加的趋势,其中刚果红在 6 h 时去除率达到了 87.90%,之后在 12 h 时达到最高值 98.10%之后趋于平稳;苋菜红在 24 h 时去除率达到了 98.86%,在 12 h 时染料去除率达到了 91.64%,18 h 后染料的去除率达到 98.86%,在 24 h 时趋于稳定达到 99.38%,然后在 30 h 达到最高 99.59%;酸性橙 G 在 24 h 时的去除率达到 80.65%,36 h 未表现出一个大的提升,去除率为 81.37%,在 48 h 时去除率趋于稳定达到了 98.23%,在 60 h 时达到 98.85%,在 72 h 时达到最高值 99.06%。向模拟废水中加入絮凝剂后且在放置时间较短的情况下,絮凝剂与染料分子之间不能充分反应,当时间延长絮凝剂的反应活性基团与染料分子进一步反应,在电荷中和作用下与染料污染物形成架桥,最终形成大的絮体沉降达到染料污染物的去除效果。

絮凝剂对刚果红、苋菜红、酸性橙 G 3 种染料的去除效果与絮凝剂添加量和絮凝剂添加后的放置时间呈现出正比关系,这可能和 3 种染料与絮凝剂作用的活性位点以及空间位阻有关。

2.6 CS-g-ADM 材料的循环使用稳定性

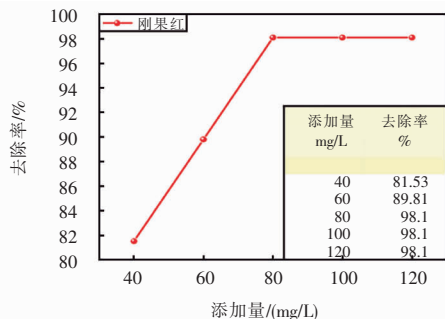
絮凝剂的循环利用是评价絮凝性能的重要指标,将絮凝污染物的絮凝剂于 1 mol/L 的 NaOH 溶液中超声 1.5 h,离心过滤以备重复使用,循环实验重复 3 次,图 7 为 CS-g-ADM 材料经过 3 次循环使用之后絮凝剂对污染物去除率的影响。由图 7 可以看出絮凝剂材料循环使用一次时对苋菜红的去除率可以达到 75%以上,刚果红的去除率在 90%以上。循环实验 2 次之后对刚果红和苋菜红两种染料的去除率仍可达到 55%以上,3 次循环使用时对刚果红的去除率在 45%以上,对苋菜红的去除率表现出了一个较差的效果在 10%左右。但是絮凝剂循环 1 次后对酸性橙 G 的去除率仅达到了 40%多,2 次循环回收的絮凝剂对酸性橙 G 的去除率在 30%以下,3 次循环使用后对酸性橙 G 的去除率已经不足 10%。

2.7 CS-g-ADM 材料与现有絮凝剂的性能对比

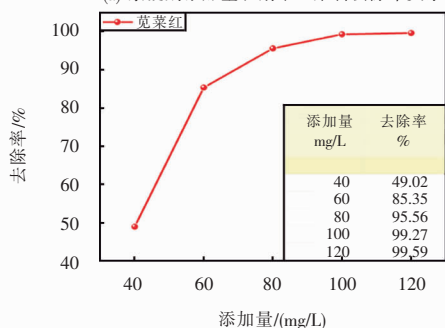
表 1 对比了 CS-g-ADM 材料和目前已经报道的氮掺杂二氧化钛接枝壳聚糖(N-TiO₂/CS)材料^[32];壳聚糖接枝丙烯酰胺和木质素(CAML)材料;壳聚糖接枝二甲基二烯丙基氯化铵和木质素(CDL)材料^[20],可

以看出,CS-g-ADM 材料对于阴离子偶氮类染料展现

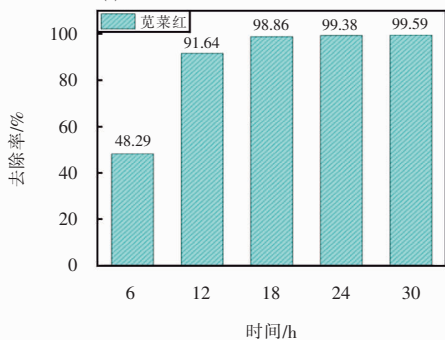
出了更广泛且优异的絮凝性能。



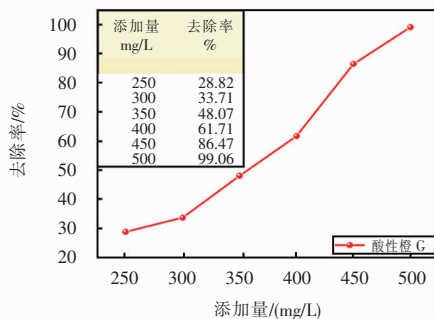
(a) 絮凝剂添加量和刚果红染料去除率关系



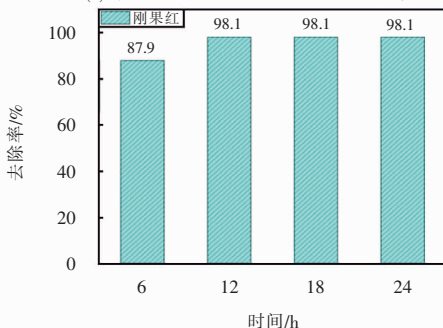
(c) 絮凝剂添加量和苋菜红染料去除率关系



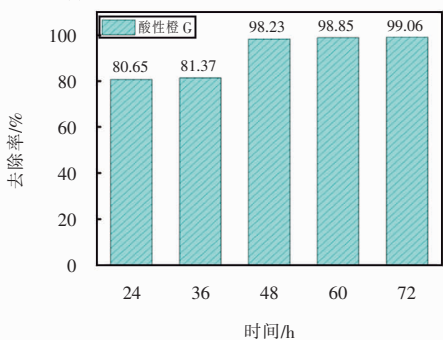
(e) 絮凝剂添加后静置时间和苋菜红染料去除率关系



(b) 絮凝剂添加量和酸性橙 G 染料去除率关系



(d) 絮凝剂添加后静置时间和刚果红染料去除率关系



(f) 絮凝剂添加后静置时间和酸性橙 G 染料去除率关系

图 6 絮凝剂絮凝性能和添加量与絮凝时间的关系

Fig. 6 Relationship between the flocculants flocculation performance, addition amount and flocculation time

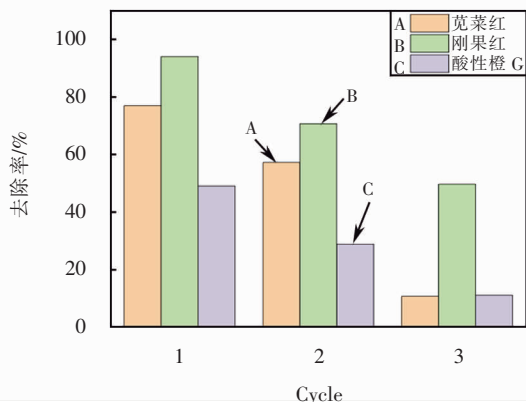


图 7 絮凝剂絮凝性能和循环次数的关系

Fig. 7 Relationship between flocculant flocculation performance and the number of cycles

表 1 CS-g-ADM 与国内外同类材料的絮凝性能对比
Tab. 1 Comparison of flocculation properties of CS-g-ADM with similar materials at home and abroad

絮凝剂	污染物	去除率(%)
CS-g-ADM	酸性橙 G	99.06
CS-g-ADM	苋菜红	99.59
CS-g-ADM	刚果红	98.1
N-TiO ₂ /CS	酸性橙	96
N-TiO ₂ /CS	活性大红	28.6
CDL	酸性橙	97
CDL	酸性黑 172	99.8

3 结论

本研究成功制备了一种疏松多孔的网状 CS-g-ADM 絮凝剂, 研究表明, CS-g-ADM 絮凝剂的最佳合成条件为: 引发剂浓度 0.035 mol/L、反应温度 40 ℃、反应时间 3 h、单体配比(CS : AM : DM-DAAC)为 1 : 2 : 2; CS-g-ADM 材料的絮凝性能和接枝率成正比关系; CS-g-ADM 材料对刚果红、苋菜红、酸性橙 G 染料去除率分别达到了 98.10%、99.59% 和 99.06%。这说明 AM 和 DMDAAC 接枝到 CS 上增大了分子量的同时增加了阳离子电荷, 因此使絮凝剂和污染物之间作用的活性位点增加, 加强了电荷中和与吸附架桥作用, 提高了絮凝剂的絮凝性能。最后考察了材料的再生循环使用性能, 证明了制备的 CS-g-ADM 高分子絮凝剂具有循环利用性能, 可以应用于染料吸附领域。

参考文献:

[1] YAGUB M T, SEN T K, AFROZE S, et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 209:172-184.

[2] LIU R P, TIAN C, HUU C Z, et al. Effects of Bromide on the formation and transformation of disinfection by-products during chlorination and chloramination [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 625:252-261.

[3] 张栋强, 陈彦安, 张晶晶, 等. 纳滤-反渗透技术用于高盐废水中 NaCl 的回收 [J]. *兰州理工大学学报*, 2021, 47(3):64-69.

[4] AMARAL M C S, MAGALHAES N C, MORAVIA W G, et al. Ammonia recovery from landfill leachate using hydrophobic membrane contactors [J]. *Water Science and Technology*, 2016, 86:97-102.

[5] EL-NAAS M H, AL-ZUHAIR S, ALHAIJA M A. Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1-3):750-757.

[6] 郑瑶, 苏可心, 薛田田, 等. Mg-HAP-HA 复合吸附剂对亚甲基蓝的吸附性能研究 [J]. *兰州交通大学学报*, 2022, 41(5):104-114.

[7] CRINI G, LICHTFOUSE E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17:145-155.

[8] YANG R, LI H J, HUANG M, et al. A review on Chitosan-based flocculants and their applications in water treatment [J]. *Water Research*, 2016, 95:59-89.

[9] JUMADI J, KAMARI A, HARGREAVES J S J, et al. A review of nano-based materials used as flocculants for water treatment [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2020, 17:3571-3594.

[10] ZHENG H L, SUN Y J, ZHU C J, et al. UV-initiated polymerization of hydrophobically associating cationic flocculants: synthesis, characterization, and dewatering properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234:318-326.

[11] LEE C S, ROBINSON J, CHONG M F. A review on application of flocculants in wastewater treatment [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2014, 92(6):489-508.

[12] CHEN X D, WANG D F, WANG S, et al. Synthesis and dewatering properties of cellulose derivative-grafting DMC amphoteric biodegradable flocculants [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29:2951-2961.

[13] SUUN Y J, ZHU C Y, Sun W Q, et al. Plasma-initiated polymerization of chitosan-based CS-g-P(AM-DMDAAC) flocculant for the enhanced flocculation of low-algal-turbidity water [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 164:222-232.

[14] OLADOGA N A. Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2015, 6:174-192.

[15] ANITHA A, SOWMYA S, KUMAR S P T, et al. Chitin and chitosan in selected biomedical applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39:1644-1667.

[16] AHMED M J, HAMEED B H, HUMMEDI E H. Review on recent progress in chitosan/chitin-carbonaceous material composites for the adsorption of water pollutants [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 247:116690.

[17] KANGAMA A, ZHENG D F, TIAN X, et al. Application of chitosan composite flocculant in tap water treatment [J]. *Journal of Chemistry*, 2018, 2018:1-9.

[18] JIANG X C, LI Y S, TANG X H, et al. Biopolymer-based flocculants: a review of recent technologies [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28:46934-46963.

[19] LU Y B, SHANG Y B, HUANG X, et al. Preparation of strong cationic chitosan-graft-polyacrylamide flocculants and their flocculating properties [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50:7141-7149.

[20] XUN J J, LOU T, XING J S, et al. Synthesis of a

- starch-acrylic acid-chitosan copolymer as flocculant for dye removal[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(20):47437.
- [21] KOCHHAR V K, KOCHHAR S, MOHR H. An analysis of the action of light on betalain synthesis in theseedling of *Amaranthus caudatus*, var. *viridis*[J]. *Planta*, 1981, 151(1):81-87.
- [22] LU T, LUO C L, QI D M, et al. Efficient treatment of emulsified oily wastewater by using amphipathic chitosan-based flocculant[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 139:133-141.
- [23] CHANG M, RAWAT A S, KHANUJA M, et al. Dye degradation study of Malachite green and Congo red by using $ZnIn_2S_4$ [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2022, 1221:012058.
- [24] HANG G P, WO R S Z. Effective magnetic MOFs adsorbent for the removal of bisphenol A, tetracycline, Congo red and methylene blue pollutions [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(8):1917.
- [25] COORTES L M C, OBREGON S, HERNANDEZ-URESTI D B, et al. Photocatalytic performance of CaBiV-MoO₈ catalysts for orange G and rhodamine B degradation[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2017, 43(10):5727-5739.
- [26] MA J Y, FU K, SHI J, et al. Ultraviolet-assisted synthesis of polyacrylamide-grafted chitosan nanoparticles and flocculation performance [J]. *Carbohydrat Polymers*, 2016, 151:565-575.
- [27] YANG Z, YANG H, JIANG Z W, et al. Flocculation of both anionic and Cationic dyes in aqueous solutions by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 254-255(15):36-45.
- [28] NASSER M S. Characterization of floc size and effective floc density of industrial papermaking suspensions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 122:495-505.
- [29] ZHANG P, ZHAO D Q. Characterization and dimethyl phthalate flocculation performance of the cationic polyacrylamide flocculant P(AM-DMDAAC) produced by microwave-assisted synthesis [J]. *Molecules*, 2020, 25(3):624.
- [30] 任二辉,肖红艳,郭荣辉,等. 阳离子度对疏水化阳离子型絮凝剂脱色性能的影响[J]. *染整技术*, 2019, 41(10):21-25.
- [31] 闵芮,马凯,任豪,等. 混凝-氯/紫外高级氧化与双膜工艺联用处理微污染窖水[J]. *兰州交通大学学报*, 2022, 41(4):89-95.
- [32] 李珂,刘梦磊,何政伟,等. N-TiO₂/壳聚糖复合水凝胶的制备及对染料废水的脱色研究[J]. *印染助剂*, 2019, 36(10):15-19.

(责任编辑:赵冬艳)