



## 壳聚糖基絮凝剂絮凝高岭土的动力学及絮体结构

肖婷 邹文杰 余可馨 段旭琴 张志军 徐瑞景

### Kinetics of flocculation of kaolinite by chitosan-based flocculants and the floc structure

XIAO Ting, ZOU Wenjie, YU Kexin, DUAN Xuqin, ZHANG Zhijun, XU Ruijing

引用本文:

肖婷, 邹文杰, 余可馨, 段旭琴, 张志军, 徐瑞景. 壳聚糖基絮凝剂絮凝高岭土的动力学及絮体结构[J]. *北科大: 工程科学学报*, 2025, 47(2): 224–233. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.04.29.004

XIAO Ting, ZOU Wenjie, YU Kexin, DUAN Xuqin, ZHANG Zhijun, XU Ruijing. Kinetics of flocculation of kaolinite by chitosan-based flocculants and the floc structure[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(2): 224–233. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.04.29.004

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.04.29.004>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 基于絮团弦长测定的全尾砂絮凝沉降行为

Flocculation and settling behavior of unclassified tailings based on measurement of floc chord length

工程科学学报. 2020, 42(8): 980 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.10.29.004>

#### 深锥固体通量与絮凝剂单耗和料浆浓度的数学关系

Mathematical relationship between the solid flux of deep cone thickener, flocculant unit consumption, and slurry concentration

工程科学学报. 2021, 43(10): 1269 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.01.25.002>

#### 絮凝沉降对浓缩超细尾砂料浆屈服应力的影响

Effect of flocculation sedimentation on the yield stress of thickened ultrafine tailings slurry

工程科学学报. 2021, 43(10): 1276 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.08.01.002>

#### 基于超级絮凝的超细尾砂絮凝行为优化

Optimizing the flocculation behavior of ultrafine tailings by ultra-flocculation

工程科学学报. 2019, 41(8): 981 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.08.003>

#### 盐度对疏水改性聚丙烯酰胺吸附行为的影响

Effect of salinity on the adsorption behavior of hydrophobically modified polyacrylamide

工程科学学报. 2023, 45(4): 533 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.02.19.003>

#### 超细全尾砂深锥动态絮凝浓密试验

Deep cone dynamic flocculation thickening of ultrafine full tailings

工程科学学报. 2022, 44(2): 163 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.05.005>

# 壳聚糖基絮凝剂絮凝高岭土的动力学及絮体结构

肖 婷<sup>1,2)</sup>, 邹文杰<sup>1)✉</sup>, 余可馨<sup>1)</sup>, 段旭琴<sup>1)</sup>, 张志军<sup>3)</sup>, 徐瑞景<sup>4)</sup>

1) 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083 2) 北京低碳清洁能源研究院, 煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室, 北京 102211 3) 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083 4) 苏州中材非金属矿工业设计研究院有限公司, 苏州 215004

✉通信作者, E-mail: [wjzou@ustb.edu.cn](mailto:wjzou@ustb.edu.cn)

**摘要** 开发多活性位点绿色高效絮凝剂对构建低絮凝剂用量的高效固液分离过程、实现选矿废水高效处理与循环回用具有重要意义。本文为考察天然阳离子型线性高分子壳聚糖接枝阳离子型聚丙烯酰胺(Chi-g-CPAM)的絮凝性能, 改变引发剂质量分数将壳聚糖、丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵通过紫外引发水溶液聚合法进行接枝共聚, 合成了分子结构不同的 Chi-g-CPAM, 使用石英晶体微天平(QCM-D)研究了其在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面的吸附行为和后继原位絮凝高岭土的动力学, 分析了絮体结构变化; 并采用动力学方程拟合以揭示絮凝机理; 最后进行了絮凝剂沉降性能试验。结果表明, 长支链可增强絮凝剂对高岭土的架桥网捕作用, 加快沉降; 接枝率越高则有助于降低上清液浊度。引发剂质量分数为 0.10% 所合成的 Chi-g-CPAM 支链相对多而长, 在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面平衡吸附量最大, 为 (-11.68±0.40) Hz, 吸附的第 I、II 阶段 *K* 值分别为 0.1814 和 0.5054, 吸附构象趋于向外伸展, 后继所絮凝高岭土量少且絮体结构疏松, 架桥、网捕和电中和作用协同使其在沉降试验中表现的沉降速率最大(12.18 m·h<sup>-1</sup>), 上清液浊度最低(13 NTU)。支链多而长的 Chi-g-CPAM 絮凝高岭土的过程复杂, 准一级、准二级动力学和 Elovich 方程对其拟合效果均较好。引发剂质量分数为 0.15% 和 0.05% 时, 对应所合成支链多而短、支链少而短的 Chi-g-CPAM 在 SiO<sub>2</sub> 表面呈扁平的“列车式”吸附构象, 架桥和网捕能力低, 絮凝沉降性能差。多活性官能团絮凝剂的分子结构影响其在矿物表面的吸附构象, 是决定其絮凝性能的关键因素之一。本研究对选矿大分子药剂的分子结构设计具有重要意义。

**关键词** 壳聚糖; 絮凝剂; 石英晶体微天平; 吸附构象; 絮凝动力学

**分类号** TD926

## Kinetics of flocculation of kaolinite by chitosan-based flocculants and the floc structure

XIAO Ting<sup>1,2)</sup>, ZOU Wenjie<sup>1)✉</sup>, YU Kexin<sup>1)</sup>, DUAN Xuqin<sup>1)</sup>, ZHANG Zhijun<sup>3)</sup>, XU Ruijing<sup>4)</sup>

1) School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) National Institute of Clean and Low Carbon Energy, State Key Laboratory of Water Resource Protection and Utilization in Coal Mining, Beijing 102211, China

3) School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China

4) Suzhou Sinoma Design and Research Institute of Non-metallic Minerals Industry Co., Ltd, Suzhou 215004, China

✉Corresponding author, E-mail: [wjzou@ustb.edu.cn](mailto:wjzou@ustb.edu.cn)

**ABSTRACT** Solid-liquid separation is a critical component in treating mineral processing wastewater. Its effectiveness primarily hinges on the disruption of colloidal stability in the wastewater. Flocculants play a key role in destabilizing and dehydrating these colloids. Polyacrylamide is widely utilized as a flocculant in mineral processing plants. However, it requires large dosages and contains residual toxic monomers. Developing green, efficient flocculants with multiple active sites is vital for creating an efficient solid-liquid separation process with a low dosage of flocculants, enabling efficient treatment and recycling of mineral processing wastewater. In this

收稿日期: 2024-04-29

基金项目: 煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室开放基金资助项目(GJNY-20-113-12); 国家重点研发计划重点专项资助项目(2020YFC1807804); 国家自然科学基金资助项目(51604019)

work, acrylamide (AM) and dimethyl diallyl ammonium chloride (DMAAC) are grafted onto the chitosan molecular chain through UV-initiated polymerization, obtaining chitosan-grafted-cationic polyacrylamide (Chi-g-CPAM) with varying molecular structures by modifying the mass fraction of initiator. The chemical structure and crystallinity of the grafted copolymer are characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR), and X-ray diffraction. Chi-g-CPAM's flocculation performance on kaolinite suspensions is evaluated through settling tests. The adsorption behavior of Chi-g-CPAM on silica surfaces and the flocculation kinetics of kaolinite are investigated using quartz crystal microbalance with dissipation. The adsorption morphology of Chi-g-CPAM on the  $\text{SiO}_2$  chip surface, floc structure, and flocculation mechanism are analyzed. The analysis reveals that long branched chains enhance Chi-g-CPAM's bridging effect on kaolinite, accelerating settling. The abundant branched chains provide substantial positive sites, reducing supernatant turbidity, while short-branched chains result in a "train-like" adsorption conformation of flocculants on kaolinite surfaces, weakening the bridging effect. The grafting ratio of Chi-g-CPAM reaches 580.0% at an initiator mass fraction of 0.10%, with numerous long-branched chains. QCM-D measurements indicate that Chi-g-CPAM with these chains exhibits the maximum equilibrium adsorption capacity of  $(-11.68 \pm 0.40)$  Hz. Initially, a smaller fitting slope of 0.1814 increases to 0.5054 after 509 s, indicating an outward extending adsorption conformation. The flocculation of kaolinite by Chi-g-CPAM is minimal, forming relatively loose flocs. Under the action of Chi-g-CPAM with numerous and long branched chains, the flocculation process is more complicated, as evidenced by the high degree of fit observed in the pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich equations. The settling test results reveal that kaolinite suspensions treated by the above flocculant achieve a settling rate of  $12.18 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ , the highest among all tested flocculants. Additionally, the turbidity of the supernatant measures just 13 nephelometric turbidity units, indicating excellent flocculation performance. This is attributed to the synergistic interactions of charge neutralization, bridging, and net-trapping. At initiator mass fraction of 0.15% and 0.05%, the synthesized Chi-g-CPAM with short branched chains exhibits a planar "train-like" adsorption conformation on the  $\text{SiO}_2$  surface, which reduces bridging and net-trapping capacity, leading to poor flocculation performance. The molecular structure of multi-active functional flocculants affects their adsorption conformation on mineral surfaces, a critical factor in determining their flocculation performance. The findings of this study offer valuable insights into the molecular structure design of macromolecular agents for mineral processing.

**KEY WORDS** chitosan; flocculant; quartz crystal microbalance with dissipation; adsorption conformation; flocculation kinetics

选矿过程耗水量大且废水中污染物复杂,我国内蒙古、甘肃和新疆等中西部地区和高海拔地区水资源匮乏,常规尾矿库处理蒸发量大,多地环保部门已禁止新建和扩建尾矿库,近年来国内选矿尾矿干排或膏体充填工艺兴起,对固液分离效率及处理后回用废水的絮凝剂残余提出更加严格的要求.絮凝法操作简单、投资成本低,是矿山废水处理中广泛应用的方法之一<sup>[1-2]</sup>,其中絮凝剂是影响处理效果的关键因素<sup>[3]</sup>.天然有机高分子絮凝剂如壳聚糖基絮凝剂、淀粉类絮凝剂等<sup>[4]</sup>,具有环境友好、生物降解性强、絮凝效果佳等优势<sup>[5]</sup>,已成为无机絮凝剂和合成有机絮凝剂的潜在替代品<sup>[6]</sup>.其中,壳聚糖是甲壳素脱除部分乙酰基后的产物,是少有的线性阳离子聚合物,被认为是工业合成高分子絮凝剂最有潜力的天然替代品之一.选矿药剂的应用性能是由其本身的分子结构所决定,絮凝剂的分子链结构是影响絮凝性能的重要内因<sup>[7]</sup>.高分子结构分为近程结构和远程结构<sup>[8]</sup>,近程结构包括构成分子链的原子种类和排列顺序、官能团的种类、单体单元的排布顺序和支链结构等<sup>[9]</sup>,对聚合物物理化学性质、分子间作用力等具

有重要影响<sup>[10]</sup>;远程结构包括分子的大小与形态、链的柔顺性及在各种环境中呈现的分子构象<sup>[11]</sup>.研究表明,采用醚化和接枝技术合成的两种电荷密度相近的淀粉类絮凝剂 St-CTA(直链结构)和 St-g-PAM-co-PDMC(支链结构)的絮凝性能存在较大差异,St-g-PAM-co-PDMC的最佳投加量仅为 St-CTA 的一半,其与污染物作用形成的絮体尺寸更大且更松散,絮体强度更大<sup>[7]</sup>.对比阳离子基团含量、取代度和接枝比不同的淀粉类絮凝剂 St-CTA-DQ 和 St-g-PDMC-DQ,研究表明 St-g-PDMC-DQ 阳离子基团含量较高且主要分布在支链上,St-g-PDMC-DQ 处理后的废水浊度低于经 St-CTA-DQ 处理的废水<sup>[6]</sup>.使用分子量、分子链结构和电荷密度不同的木质素基絮凝剂 AL-g-DMC<sub>1</sub>、AL-g-DMC<sub>2</sub>、AL-GTA<sub>1</sub> 和 AL-GTA<sub>2</sub> 处理造纸厂污泥,高分子量支链共聚物(AL-g-DMC<sub>1</sub>、AL-g-DMC<sub>2</sub>)对染料的去色率更高,并且残留染料浓度更低,分子链结构相同但电荷密度较高的絮凝剂电中和能力更强,与混凝剂 PAC 混合使用去色率最高可达 95.09%<sup>[12]</sup>.可见,分子量、分子链结构等分子结构对高分子絮凝剂性能有显著影响<sup>[13]</sup>.

采用准一级和准二级动力学方程拟合生物聚合硫酸铁去除  $\text{Pb}^{2+}$  的过程, 发现该过程更符合准二级动力学方程, 反应速率主要受化学作用控制<sup>[14]</sup>. 通过对聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDM) 单独投加和它与聚合氯化铝 (PAC) 联合投加对铜绿微囊藻去除效果的系统研究, 发现 PAC 单独投加时形成的絮体结构松散, 而当 PAC 和 PDM 联合投加时, 藻类细胞紧密结合, 絮体结构紧实<sup>[15]</sup>. 利用聚焦光束反射测量仪和粒子视频显微镜对经水动力空化法降解的阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 对高岭土絮凝和过滤特性, 证实 CPAM 与高岭土作用形成的絮体较大且松散, 而经降解的 CPAM 絮凝高岭土所形成的絮体密实, 高岭土悬浊液的过滤时间更短, 滤饼含水率更低<sup>[16]</sup>. 可见, 絮凝动力学可以有效揭示絮凝机理, 絮体结构对絮体沉降和脱水有显著影响. 然而, 目前对最具前景的壳聚糖基多活性位点绿色高效絮凝剂的分子结构对絮凝动力学及絮体结构的影响尚不清晰. 基于此, 本文采用紫外引发-水溶液聚合法对天然阳离子型线性聚合物壳聚糖进行接枝改性, 改变引发剂质量分数合成了分子结构不同的壳聚糖接枝阳离子型聚丙烯酰胺 (Chi-g-CPAM), 使用石英晶体微天平 (QCM-D) 原位解析上述接枝共聚物在  $\text{SiO}_2$  芯片表面的吸附行为, 以及后继絮凝高岭土的原位动力学, 分析高岭土絮体的结构特征; 采用动力学方程进行拟合并揭示絮凝机理, 进行高岭土沉降试验以验证上述絮凝剂的絮凝性能, 以期壳聚糖基高分子絮凝剂的结构设计提供理论研究基础.

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

分析纯丙烯酰胺 (AM) 和脱乙酰度 85% 的壳聚糖 (CTS) 购自中国 MYM 生物科技有限公司, 质量分数为 60% 的二甲基二烯丙基氯化铵 (DMAAC) 购自国药控股化学试剂有限公司. 过硫酸钾 ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、氯化钾 (KCl)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、醋酸、乙醇、丙酮均为分析纯, 购自上海阿拉丁试剂有限公司. 用于沉降试验的水洗高岭土样品 (纯度  $\geq 99\%$ ), 粒径小于  $38 \mu\text{m}$ , 取自山西省大同市浑源县. 用于 QCM-D 试验的水洗高岭土样品 (纯度  $\geq 99\%$ ), 粒径小于  $3.25 \mu\text{m}$ , 购自中国恒源新材料有限公司.

### 1.2 Chi-g-CPAM 的合成与表征

本文采用紫外引发方式进行聚合反应, 保持引发时间 (30 min) 和温度 ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 不变, 固定反应单

体比例为  $m(\text{CTS}):m(\text{AM}):m(\text{DMAAC})=4:24:3$ <sup>[2]</sup>, 改变引发剂质量分数 ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的用量分别为单体总质量的 0.01%、0.05%、0.10%、0.15%) 以制备支链数量和长度不同的 Chi-g-CPAM. 首先将光化学反应器固定于磁力搅拌器上, 配制一定量壳聚糖以及单体溶液 (AM 和 DMAAC), 通入高纯氮气 (纯度  $>99.99\%$ ) 30 min 后, 将过硫酸钾添加至反应器中, 密封反应器, 打开汞灯引发聚合反应并持续通入冷凝水. 达到预定反应时间后关闭汞灯, 继续通 60 min 冷凝水终止反应. 将反应器中的产物倒入丙酮中剪碎至 1~3 mm, 析出的白色絮状物在丙酮中静置 12 h, 之后放入无水乙醇中浸泡一定时长, 产物经提纯过滤后置于  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥. 使用 IRTracer-100 型傅立叶变换红外光谱仪、Ultima-IV X 射线衍射仪和 AVANCE 500 核磁共振谱仪对接枝共聚产物进行表征, 表征结果在先前的研究中已经提及<sup>[2,13]</sup>.

### 1.3 QCM-D 试验

石英晶体微天平 (QCM-D) 可用于研究聚合物在矿物或矿物替代品表面的原位吸附行为<sup>[17]</sup>, 主要由石英晶体传感器、信号收集检测和数据处理等三部分组成<sup>[18]</sup>. 基于石英晶体的压电效应, QCM-D 将石英晶体表面微小的质量变化转化为频率变化. 若晶体表面质量增加, 频率则降低. 石英晶体表面的质量与频率变化关系可由 Sauerbrey 方程计算得出<sup>[19]</sup>.

$$\Delta m = -\frac{\rho_q h_q}{f_0} \frac{\Delta f}{n} = -C \frac{\Delta f}{n} \quad (1)$$

式中:  $\Delta m$  表示晶体表面质量变化, ng;  $\rho_q$  表示石英晶体的密度,  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $h_q$  表示石英振子的厚度, mm;  $f_0$  表示晶体的基频, Hz;  $n$  表示倍频,  $n=1, 3, 5, 7, 9, 11, 13$ ;  $\Delta f$  表示频率变化, Hz;  $C$  为校正常数,  $5 \text{ Hz}$  的石英晶体校正系数是  $17.7 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-1}$ . 该方程仅适用于测试环境为真空或空气, 且吸附层为刚性、均匀的薄膜<sup>[20]</sup>. 若石英晶体表面形成粘弹性薄膜时, 耗散因子 ( $D$ ) 可表示薄膜的粘弹性<sup>[21]</sup>:

$$D = \frac{E_{\text{dissipated}}}{2\pi E_{\text{stored}}} \quad (2)$$

式中:  $E_{\text{dissipated}}$  代表单个震荡周期内能量的耗损值,  $J$ ;  $E_{\text{stored}}$  代表单个震荡周期内能量的存储值,  $J$ . Sauerbrey 方程和 Voigt 方程的适用条件不同, 可根据实际情况选择正确的模型来描述石英晶体表面吸附层的质量或粘弹性. 若  $\Delta D/\Delta f$  小于  $1 \times 10^{-6}$ , 则表明吸附层为刚性, 应使用 Sauerbrey 方程; 反之, 吸附层为粘弹性, 应使用 Voigt 方程<sup>[22]</sup>.

试验采用瑞典 Q-Sense 的 QCM-D E1 系统<sup>[23]</sup>. 首先室温下配制  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  不同分子链结构的 Chi-g-CPAM 溶液, 磁力搅拌器搅拌至絮凝剂充分溶解, 配制  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KCl 背景溶液以及质量分数为 0.05% 的-4000 目水洗高岭土悬浊液. 测试开始时, 先将 KCl 溶液泵入 QCM-D 模块, 待信号曲线稳定后 (约 5 ~ 10 min) 将频率  $f$  和耗散性  $D$  归零, 作为后续测量的基线; 然后泵入预先制备的聚合物溶液, 信号达到稳定状态后 (约 10 ~ 15 min) 通入 KCl 溶液, 冲洗松散结合的聚合物; KCl 溶液冲洗吸附层 5 min 后, 注入质量分数为 0.05% 的-4000 目水洗高岭土溶液, 获得稳定的信号后

(约 16 h) 通入 KCl 溶液 10 min, 去除不稳定附着颗粒. 试验温度为  $(25\pm 0.02) \text{ }^\circ\text{C}$ , 蠕动泵的流速为  $50 \text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . 测试过程中记录各倍频的频率 ( $f$ ) 和耗散 ( $D$ ) 随时间的变化, 取第三倍频下 ( $n=3$ ) 的频率 ( $f_3$ ) 与耗散值 ( $D_3$ ) 进行分析, 利用 QSense Dfind 软件对频率变化 ( $\Delta f$ ) 与耗散变化 ( $\Delta D$ ) 曲线进行分析.

#### 1.4 动力学模型

为了更好地理解絮凝过程中絮凝剂和矿物表面之间相互作用机理, 本文采用准一级、准二级动力学和 Elovich 方程对 Chi-g-CPAM 絮凝高岭土的过程进行拟合, 三个动力学方程及参数如表 1 所示<sup>[13,24-25]</sup>.

表 1 动力学方程及基本参数

Table 1 Kinetic equations and basic parameters

Kinetic model	Equation	Parameters
Pseudo-first-order	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$q_t$ : the amount of flocculation layer at time $t$ $q_e$ : the amount of flocculation layer at equilibrium
Pseudo-second-order	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$k_1$ : the rate constant of the pseudo-first-order model $k_2$ : the equilibrium rate constant of the pseudo-second-order model
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$	$\alpha$ : the initial flocculation rate $\beta$ : related to the extent of surface coverage and activation energy for chemisorption

#### 1.5 沉降试验

每次沉降试验称取一定量的-400 目水洗高岭土, 采用  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  KCl 溶液配制质量分数为 5% 的高岭土悬浊液 400 mL 于规格为 500 mL 量筒中; 配制背景溶液为  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  KCl、 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的絮凝剂浓溶液用于沉降试验. 按絮凝剂用量为  $125 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$  (每吨干矿量) 将一定体积絮凝剂加入高岭土悬浊液后, 上下倒置量筒 5 次使絮凝剂与高岭土充分作用, 待高岭土颗粒开始沉降时记录泥水分界面高度和时间的关系, 重复 3 次试验, 计算沉降速率并求取误差; 静置 30 min 后, 使用 WG-1A 浊度仪测定上清液浊度.

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 引发剂质量分数对接枝共聚产物的接枝率和接枝效率的影响

接枝率和接枝效率可用来表示接枝效果<sup>[26]</sup>. 接枝率 ( $G$ ) 是指已接枝的单体质量占接枝主体 (CTS) 质量的比例, 接枝效率 ( $E$ ) 是已接枝的单体质量与未反应时单体质量总和的比例<sup>[27]</sup>, 具体计算公式如下:

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

$$E = (W_2 - W_1) / W_3 \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $W_1$  为 CTS 质量,  $g$ ;  $W_2$  为接枝共聚物的质量,  $g$ ;  $W_3$  为接枝单体 AM 与 DMDAAC 的质量总和,  $g$ .

自由基聚合反应的微观过程由链引发、链增长、链终止和链转移等基元反应串、并联而成. 在紫外引发使引发剂分解生成初级自由基, 与单体加成形成单体自由基; 单体自由基打开分子中的双键, 进行加成, 形成新自由基, 新自由基继续与单体连锁加成, 形成结构单元更多的链自由基, 链增长反应活化能低、增长极快, 在  $10^{-1} \sim 10 \text{ s}$  内, 就可使聚合度达到  $10^3 \sim 10^4$ , 速率难以控制, 随机终止, 体系由单体和高聚物两部分组成, 不存在聚合度递增的中间物种. 单体、引发剂、溶剂或大分子上夺取一个原子而终止, 将电子转移给失去原子的分子, 继续新链的增长. 引发剂浓度升高, 聚合活性位点增多, 聚合速率加快<sup>[28]</sup>, 支链增多变长; 但当引发剂浓度增加到一定值时, 自由基的碰撞机率加快, 链转移反应加快<sup>[29]</sup>, 支链的链长变短. 引发剂浓度影响接枝共聚产物的接枝率和接枝效率, 实际反应过程中引发剂浓度增大, 接枝率和接枝效率先升高后降低, 同时支链数量增加, 但支链的链长先增加后降低. 由图 1, 当引发剂用量分别

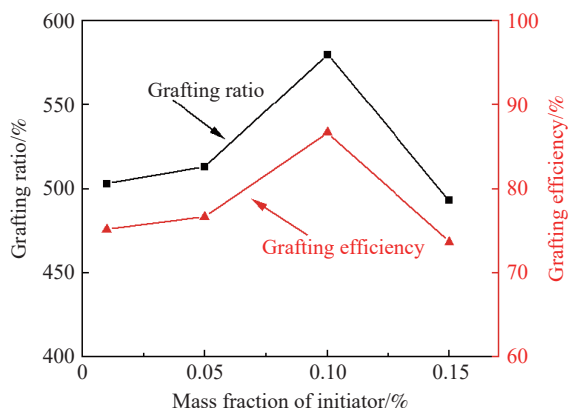


图 1 引发剂质量分数对接枝共聚产物接枝率和接枝效率的影响

Fig.1 Effect of initiator mass fraction on the grafting ratio and grafting efficiency of graft copolymerization products

为单体总质量的 0.01% 和 0.05% 时, 反应体系中引发剂浓度较低, 自由基生成速度慢, 接枝共聚产物的支链少而短<sup>[30]</sup>, 接枝率分别为 503.10%、513.10%, 接枝效率分别为 75.17%、76.67%; 当引发剂的用量为单体总质量的 0.10% 时, 接枝率和接枝效率最高, 分别为 580.00%、86.67%, 接枝共聚产物支链增多变长; 当引发剂的用量增加至单体总质量的 0.15% 时, 引发剂过量, 自由基大量产生, 链转移加剧<sup>[31]</sup>, 接枝率反而下降至 493.10%, 接枝效率下降至 73.68%, 接枝共聚产物支链多而短. 引发剂质量

分数对接枝共聚产物结构的影响示意图见图 2.

## 2.2 Chi-g-CPAM 在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面的吸附行为

选择引发剂质量分数分别为 0.01%、0.10% 和 0.15% 时所合成的支链少而短、支链多而长、支链多而短的 3 种 Chi-g-CPAM 配制背景溶液为 1 mmol·L<sup>-1</sup> KCl 的 50 mg·L<sup>-1</sup> 絮凝剂溶液, 采用 QCM-D 测定上述接枝共聚物在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面的吸附行为, 见图 3. 分别通入上述 3 种絮凝剂溶液达到吸附平衡后,  $\Delta f$  分别降低至  $(-9.50 \pm 0.20)$  Hz、 $(-11.68 \pm 0.40)$  Hz、 $(-6.44 \pm 0.10)$  Hz,  $\Delta D$  分别上升至  $2.55 \times 10^{-6}$ 、 $4.99 \times 10^{-6}$ 、 $2.13 \times 10^{-6}$ , 泵入背景溶液冲洗吸附层后  $\Delta f$  和  $\Delta D$  变化可以忽略, 絮凝剂在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面形成了稳定的吸附层. 相比, 支链多而长 Chi-g-CPAM 的吸附量最大, 支链多而短 Chi-g-CPAM 的吸附量最小.

壳聚糖基接枝共聚物吸附构象和吸附量大小受其支链结构的影响, 定义  $|\Delta D/\Delta f|$  为耗散与频率变化曲线的斜率绝对值为  $K$ ,  $K$  值越大吸附层越松散<sup>[32-33]</sup>.  $K$  值可以反映不同分子链结构 Chi-g-CPAM 在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面所形成吸附层的结构特征. 图 4 为支链少而短、支链多而长、支链多而短 Chi-g-CPAM 在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面吸附耗散与频率的变化图, 曲线斜率的拟合参数和相关系数见表 2. 由图

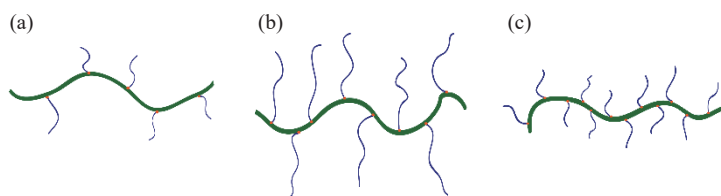


图 2 引发剂质量分数对接枝共聚产物支链数量及长度的影响. (a) 支链少而短的 Chi-g-CPAM; (b) 支链多而长的 Chi-g-CPAM; (c) 支链多而短的 Chi-g-CPAM

Fig.2 Effect of initiator mass fraction on branch chain number and length of the graft copolymerization product: (a) Chi-g-CPAM with few and short branched chains; (b) Chi-g-CPAM with numerous and long branched chains; (c) Chi-g-CPAM with numerous and short branched chains

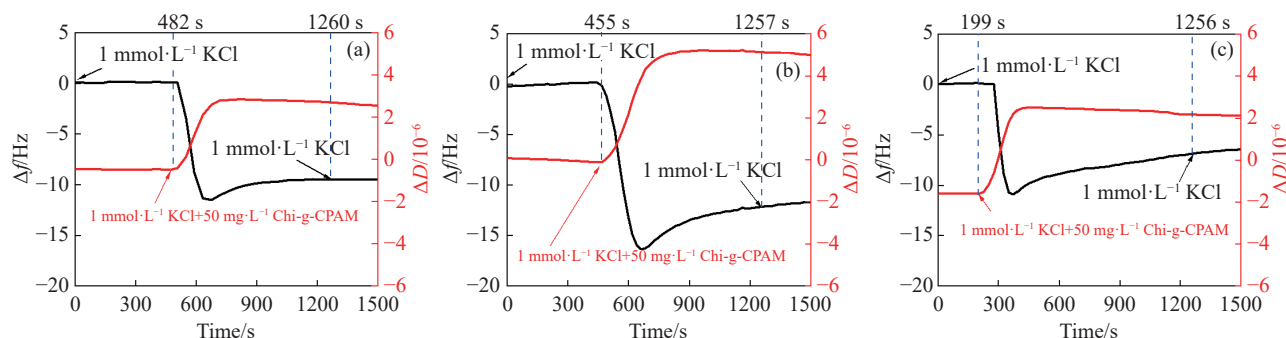


图 3 不同分子链结构 Chi-g-CPAM 在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面的吸附行为. (a) 支链少而短的 Chi-g-CPAM; (b) 支链多而长的 Chi-g-CPAM; (c) 支链多而短的 Chi-g-CPAM

Fig.3 Effect of Chi-g-CPAM with different molecular chain structures on the adsorption behavior of SiO<sub>2</sub>: (a) Chi-g-CPAM with few and short branched chains; (b) Chi-g-CPAM with numerous and long branched chains; (c) Chi-g-CPAM with numerous and short branched chains

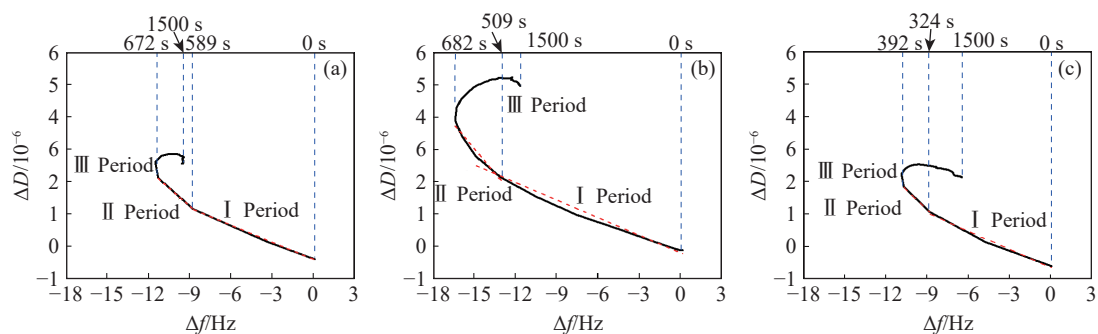


图4 不同分子链结构 Chi-g-CPAM 在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面吸附过程中  $\Delta D$  与  $\Delta f$  之间的关系。(a) 支链少而短的 Chi-g-CPAM; (b) 支链多而长的 Chi-g-CPAM; (c) 支链多而短的 Chi-g-CPAM

**Fig.4** Relationship between dissipation shift and frequency shift induced by the adsorption of Chi-g-CPAM with different molecular chains onto the SiO<sub>2</sub> surface: (a) Chi-g-CPAM with few and short branched chains; (b) Chi-g-CPAM with numerous and long branched chains; (c) Chi-g-CPAM with numerous and short branched chains

表2  $\Delta D$ - $\Delta f$  图的  $K$  值拟合参数和相关系数  $R^2$

**Table 2** Fitting slopes ( $K_1$  and  $K_2$ ) and correlation coefficients ( $R^2$ ) of the  $\Delta D$ - $\Delta f$  plots

Structural characteristics	$K_1$	$R^2$	$K_2$	$R^2$
Few and short	0.1763	0.9952	0.3733	1.0000
Numerous and long	0.1814	0.9771	0.5054	0.9355
Numerous and short	0.1864	0.9748	0.4050	1.0000

可见, 3 种絮凝剂在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面的吸附包括快速吸附、吸附调整和吸附平衡三个阶段。第一阶段中絮凝剂快速吸附在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面,  $K_1$  值均较小且大致相等, 说明絮凝剂在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面形成了较为刚性的吸附层。第二阶段中  $K_2$  明显大于  $K_1$ , 表明吸附层构象发生变化, 耗散性增加。支链少而短 Chi-g-CPAM 和支链多而短 Chi-g-CPAM 的  $K_2$  值相近, 吸附层耗散性较差。推测是短支链 Chi-g-CPAM 与 SiO<sub>2</sub> 芯片表面较强的相互作用(静电吸引、氢键等)使絮凝剂分子呈较扁平的“列车式”吸附构象。在相同面积 SiO<sub>2</sub> 表面, 单个絮凝剂分子吸附所占据的面积大, 因而吸附量较小。相比, 支链多而长 Chi-g-CPAM 的  $K_2$  值最大且耗散性最强。多且长的支链结构使得空间位阻增大, 其吸附构

象趋于向外伸展。单个絮凝剂分子吸附占据面积小, 因此吸附量较大。趋于伸展吸附构象的絮凝剂架桥能力较强, 絮凝沉降过程中表现出的网捕卷扫能力就越强, 可有效增大絮体表现粒径, 促进沉降。第三阶段为在背景溶液冲洗下吸附层中松散结合的絮凝剂分子发生脱附并趋于平衡的过程。不同分子链结构 Chi-g-CPAM 在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面吸附形态示意图见图 5。

### 2.3 不同分子链结构 Chi-g-CPAM 对高岭土的絮凝动力学

分子链结构不同的 3 种絮凝剂在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面表现出了不同的吸附行为, 进一步考察其对选矿废水中固体悬浮物絮凝性能的差异, 继续往 QCM-D 模块中通入以高岭土为代表的固体悬浊液, 吸附在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面的絮凝剂进而絮凝悬浊液中的高岭土颗粒。支链少而短、支链多而长、支链多而短 Chi-g-CPAM 对高岭土的絮凝行为见图 6。分子链结构不同的 Chi-g-CPAM 在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面形成稳定吸附层之后, 继续通入 1 mmol·L<sup>-1</sup> KCl 为背景溶液、质量分数为 0.05% 的高岭土悬浊液, 18 h 后  $\Delta f$  继续分别降低至 (-694.82±0.40) Hz、(-576.57±0.30) Hz、(-791.34±0.60) Hz,  $\Delta D$  继续分别增加至

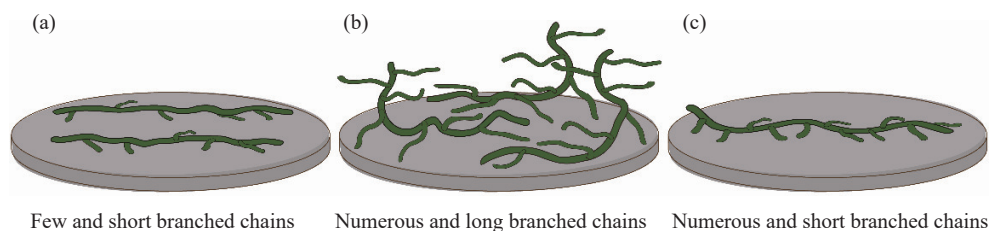


图5 不同分子链结构 Chi-g-CPAM 在 SiO<sub>2</sub> 芯片表面的吸附形态图。(a) 支链少而短的 Chi-g-CPAM; (b) 支链多而长的 Chi-g-CPAM; (c) 支链多而短的 Chi-g-CPAM

**Fig.5** Adsorption morphology of Chi-g-CPAM with different molecular chain structures on the SiO<sub>2</sub> chip surface: (a) Chi-g-CPAM with few and short branched chains; (b) Chi-g-CPAM with numerous and long branched chains; (c) Chi-g-CPAM with numerous and short branched chains

$396.77 \times 10^{-6}$ 、 $363.16 \times 10^{-6}$ 、 $402.02 \times 10^{-6}$ 。相比可见, 支链多而短 Chi-g-CPAM 絮凝高岭土的量最大, 支链多而长 Chi-g-CPAM 絮凝高岭土的量最小。

支链少而短、支链多而长、支链多而短 Chi-g-CPAM 絮凝高岭土过程中耗散与频率变化之间的关系见图 7,  $\Delta D-\Delta f$  图的拟合参数和相关系数  $R^2$  见表 3。可见, 支链少而短和支链多而短的 Chi-g-CPAM 絮凝高岭土过程中絮体未发生明显的结构变化, 两者的斜率  $K$  值较小且大致相等, 说明絮体层相对致密牢固, 有利于选矿废水中沉降过程及后续过滤过程絮体的脱水。这种絮体结构的形成可归因于短支链的 Chi-g-CPAM 在  $\text{SiO}_2$  芯片表面形成的较扁平吸附构象。支链多而长 Chi-g-CPAM 对高岭土的絮凝过程可分为两个阶段,  $K_2$  大于  $K_1$ , 表明絮凝过程中絮体结构发生了变化, 絮体由松散向密实转变。松散的絮体结构是由长支链的 Chi-g-CPAM 在  $\text{SiO}_2$  芯片表面趋于伸展的吸附构象所致; 随着絮凝时间延长, 分子链强度不足导致絮体坍塌, 絮体结构变得较为密实。

为揭示絮凝剂对选矿废水中固体悬浮物高岭土的作用机理, 采用准一级、准二级和 Elovich 方程来拟合 Chi-g-CPAM 对高岭土的絮凝过程。支链少而短、支链多而长和支链多而短 Chi-g-CPAM 絮凝高岭土的动力学方程拟合结果见图 8, 相关拟合参数见表 4。准一级动力学方程对支链少而短和支链多而短 Chi-g-CPAM 絮凝高岭土的过程拟合效果最好。准一级方程适合主要受扩散步骤控制的反应过程<sup>[34]</sup>, 随着絮凝过程的进行, Chi-g-CPAM 分子链上的活性位点逐渐减少。准一级、准二级动力学和 Elovich 方程对支链多而长 Chi-g-CPAM 絮凝高岭土的过程拟合效果均较好,  $R^2$  都大于 0.99。准二级动力学方程是基于假设吸附速率受化学吸附机理的控制, 涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移<sup>[35]</sup>; Elovich 方程常用来考察吸附剂非均相表面化学吸附过程的存在性<sup>[36-37]</sup>, 这说明支链多而长 Chi-g-CPAM 所附着的  $\text{SiO}_2$  芯片表面是不均匀的, 且絮凝剂对高岭土的絮凝是一个活化能变化较大的物理和化学共同作用过程,

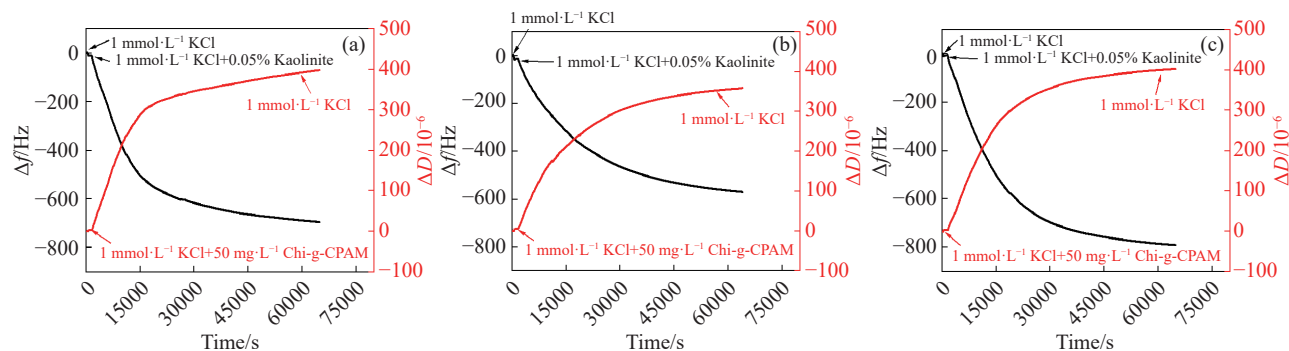


图 6 不同分子链结构 Chi-g-CPAM 对高岭土的絮凝行为。(a) 支链少而短的 Chi-g-CPAM; (b) 支链多而长的 Chi-g-CPAM; (c) 支链多而短的 Chi-g-CPAM

Fig.6 Flocculation behavior of kaolin of Chi-g-CPAM with different molecular chain structures: (a) Chi-g-CPAM with few and short branched chains; (b) Chi-g-CPAM with numerous and long branched chains; (c) Chi-g-CPAM with numerous and short branched chains

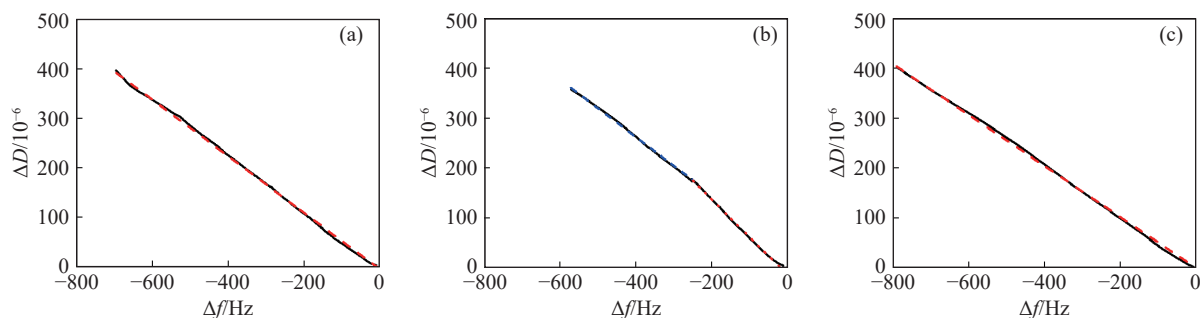


图 7 不同分子链结构 Chi-g-CPAM 絮凝高岭土过程中耗散与频率变化之间的关系。(a) 支链少而短的 Chi-g-CPAM; (b) 支链多而长的 Chi-g-CPAM; (c) 支链多而短的 Chi-g-CPAM

Fig.7 Relationship between dissipation shift and frequency shift induced by flocculation of kaolin of Chi-g-CPAM with different molecular chain structures: (a) Chi-g-CPAM with few and short branched chains; (b) Chi-g-CPAM with numerous and long branched chains; (c) Chi-g-CPAM with numerous and short branched chains

表3  $\Delta D-\Delta f$ 图的  $K$  值拟合参数和相关系数  $R^2$ Table 3 Fitting slopes ( $K_1$  and  $K_2$ ) and correlation coefficients ( $R^2$ ) of the  $\Delta D-\Delta f$  plots

Structural characteristics	$K_1$	$R^2$	$K_2$	$R^2$
Few and short	0.5718	0.9986		
Numerous and long	0.7557	0.9984	0.5744	0.9984
Numerous and short	0.5095	0.9993		

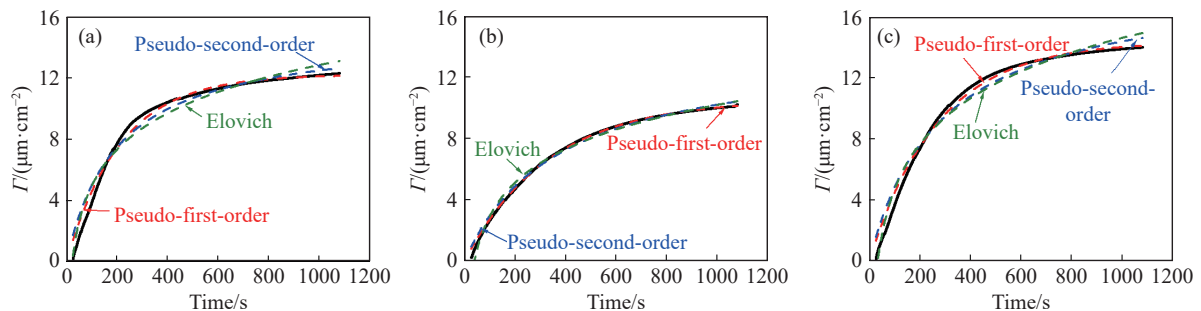


图8 不同分子链结构 Chi-g-CPAM 絮凝高岭土的动力学模型拟合. (a) 支链少而短的 Chi-g-CPAM; (b) 支链多而长的 Chi-g-CPAM; (c) 支链多而短的 Chi-g-CPAM

Fig.8 Fitting of kinetic models for kaolin adsorption on the flocculant surface: (a) Chi-g-CPAM with few and short branched chains; (b) Chi-g-CPAM with numerous and long branched chains; (c) Chi-g-CPAM with numerous and short branched chains

表4 动力学方程拟合参数

Table 4 Fitting parameters of kinetic equations

Structural characteristics	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Elovich		
	$q_e$	$k_1$	$R^2$	$q_e$	$k_2$	$R^2$	$\alpha$	$1/\beta$	$R^2$
Few and short	12.2232	0.0047	0.9870	15.0135	0.0003	0.9692	81.5149	3.4365	0.9554
Numerous and long	10.5287	0.0030	0.9989	14.0065	0.0002	0.9941	123.9294	3.1487	0.9906
Numerous and short	14.3769	0.0037	0.9906	18.4699	0.0002	0.9749	146.9020	4.3267	0.9730

主要受该絮凝剂的架桥、电中和、氢键、网捕卷扫等作用影响。

## 2.4 不同分子链结构 Chi-g-CPAM 对高岭土的絮凝性能差异

为了验证不同分子链结构 Chi-g-CPAM 的絮凝性能差异,配制质量分数 5% 的高岭土悬浊液进行絮凝沉降试验,试验结果见图 9。可见,使用支链短而少的絮凝剂时,沉降速率为  $7.45 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ ,上清液浊度为 78 NTU,架桥作用和电中和能力均较弱;当引发剂用量增加至单体总质量的 0.1% 时,沉降速率升高至  $12.18 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ ,上清液浊度降低为 13 NTU,聚合物支链增多变长,架桥作用和网捕作用使絮体迅速增大,因此沉降速率最大;继续增加引发剂用量至单体总质量的 0.15% 时,沉降速率下降为  $5.68 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ ,上清液浊度增加为 56 NTU,此时的絮凝剂支链多而短,支链多可以提供大量的正电性吸附位点,故浊度比支链短而少的产物低,但是支链过多使絮凝剂分子呈“列车式”吸附构象,不利

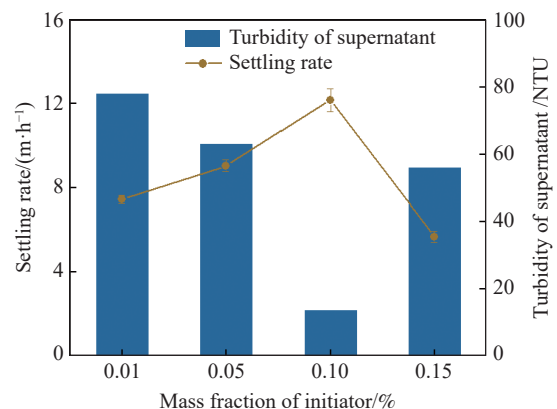


图9 不同分子链结构 Chi-g-CPAM 对高岭土的絮凝效果

Fig.9 Results of flocculation and settling of kaolin of Chi-g-CPAM with different molecular chain structures

于絮凝剂分子与颗粒间的架桥作用,故沉降速率最慢。絮凝效果及机理示意图见图 10。不同分子链结构的絮凝剂因其在颗粒表面的吸附构象不同,导致其呈现不同的絮凝沉降性能。支链多而长 Chi-g-CPAM 较支链短而少和短而多的 Chi-g-CPAM 的

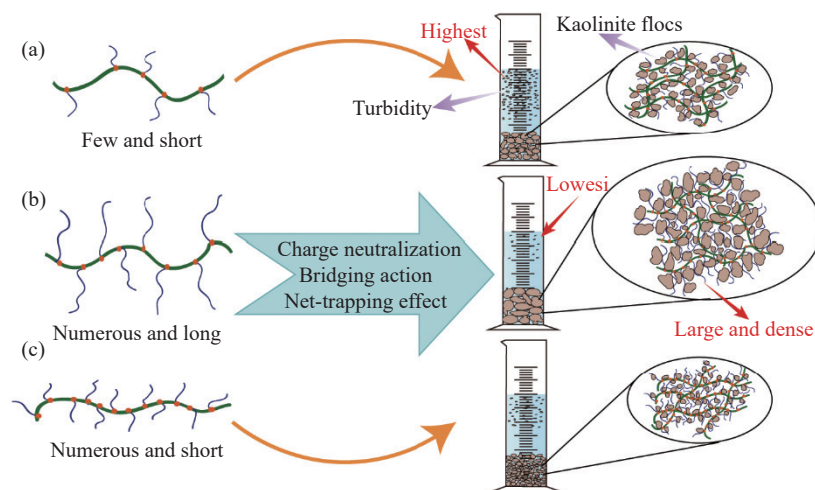


图 10 不同分子链结构 Chi-g-CPAM 对高岭土的絮凝效果及絮凝机理

Fig.10 Flocculation performance and mechanism of Chi-g-CPAM with different molecular chain structures on kaolinite

絮凝性能好。絮凝剂的支链数量和长度影响其在矿物表面的吸附构象,是决定其絮凝性能和固液分离效果的关键因素。

### 3 结论

本文考察了分子结构不同的 Chi-g-CPAM 对选矿废水中典型固体悬浮物高岭土的絮凝性能,研究了其在  $\text{SiO}_2$  芯片表面的吸附行为和后继原位絮凝高岭土的动力学,分析了絮体结构变化,并进行了絮凝剂沉降性能验证试验。研究表明,长支链可以增强絮凝剂对高岭土的架桥网捕作用,加快沉降;接枝率越高越有利于降低上清液浊度,但支链较短会使絮凝剂分子在颗粒表面呈“列车式”吸附构象,减弱其架桥作用,不利于絮凝沉降。支链多而长 Chi-g-CPAM 在  $\text{SiO}_2$  芯片表面的吸附量最大,吸附构象趋于向外伸展,絮凝高岭土的量最小且絮体结构松散,该絮凝剂架桥能力强,初期絮凝高岭土形成较松散絮体,后期絮体发生坍塌变得较为密实,其处理高岭土悬浊液的沉降速率最大;支链多而短 Chi-g-CPAM 在  $\text{SiO}_2$  芯片表面的吸附量最小,吸附构象较为扁平,絮凝高岭土的量最大且絮体结构密实,但该絮凝剂架桥能力弱,沉降速率较小。准一级动力学方程可以较好地拟合短支链 Chi-g-CPAM 絮凝高岭土的过程,该过程主要受扩散步骤控制;而支链多而长 Chi-g-CPAM 对高岭土的絮凝是一个活化能变化较大的物理和化学共同作用过程,准一级、准二级动力学和 Elovich 方程对其拟合效果均较好。

### 参 考 文 献

[1] Liu Z S, Wang J H, Li G, et al. Study on flocculation

characteristics of potato starch wastewater. *Coatings*, 2023, 13(10): 1762

[2] Xu R J, Zou W J, Wang T, et al. Adsorption and interaction mechanisms of Chi-g-P(AM-DMDAAC) assisted settling of kaolinite in a two-step flocculation process. *Sci Total Environ*, 2022, 816: 151576

[3] Wang K X, Liu H F, Wang Y T, et al. Study on the flocculation performance of a cationic starch-based flocculant on humic substances in textile dyeing wastewater. *Starch-starke*, 2022, 74(5-6): 2100232

[4] Wang L, Zhang X Y, Zhang X, et al. Mechanism analysis of a novel natural cationic modified dextran flocculant and its application in the treatment of blue algal blooms. *Int J Biol Macromol*, 2024, 254: 128002

[5] Han Z Q, Huo J B, Zhang X B, et al. Characterization and flocculation performance of a newly green flocculant derived from natural bagasse cellulose. *Chemosphere*, 2022, 301: 134615

[6] Du Q, Wei H, Li A M, et al. Evaluation of the starch-based flocculants on flocculation of hairwork wastewater. *Sci Total Environ*, 2017, 601: 1628

[7] Wang Y Y, Luo Z, Cheng Z H, et al. The effect of the chain architecture on the performance of the starch-based flocculants in flocculation of a stone wastewater. *Environ Chem*, 2024, 43(8): 2811

(王禹洋, 罗章, 程智涵, 等. 改性淀粉絮凝剂链结构形态对石材废水絮凝性能的影响. *环境化学*, 2024, 43(8): 2811)

[8] Zhu J, Chen H, Lu K, et al. Recent progress on starch-based biodegradable materials. *Acta Polym Sin*, 2020, 51(9): 983  
(朱建, 陈慧, 卢凯, 等. 淀粉基生物可降解材料的研究新进展. *高分子学报*, 2020, 51(9): 983)

[9] Wang H. Solid foundation, clarify the sequence, enrich the content, explain the structure of polymer clearly. *Polym Bull*, 2014(9): 114  
(汪浩. 夯实基础、理清脉络、充实内容, 讲透高分子结构. *高分子通报*, 2014(9): 114)

- [10] Zhang C N, Xue W, Li T, et al. Understanding the relationship between the molecular structure and physicochemical properties of soft rice starch. *Foods*, 2023, 12(19): 3611
- [11] Yang R, Li H J, Huang M, et al. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water Res*, 2016, 95: 59
- [12] Guo K Y, Gao B Y, Wang W Y, et al. Evaluation of molecular weight, chain architectures and charge densities of various lignin-based flocculants for dye wastewater treatment. *Chemosphere*, 2019, 215: 214
- [13] Xu R J, Zou W J, Rao B, et al. *In situ* kinetics and flocs conformation studies of kaolinite flocculated by Chi-g-CPAM. *Int J Miner Metall Mater*, 2023, 30(5): 813
- [14] Guo Y D, Gong Z H, Li L, et al. Flocculation mechanism of  $Pb^{2+}$  by bio-polymeric ferric sulfate. *J East China Univ Technol (Nat Sci)*, 2019, 42(3): 279  
(郭亚丹, 宫志恒, 李玲, 等. 生物聚合硫酸铁去除铅离子的絮凝机理研究. 东华理工大学学报(自然科学版), 2019, 42(3): 279)
- [15] Tang T, Shang J C, Zheng H, et al. Test of performance and mechanism of different flocculants for microcystis aeruginosa removal. *Water Purif Technol*, 2023, 42(7): 66  
(汤婷, 尚俊材, 郑恒, 等. 不同絮凝剂对铜绿微囊藻去除性能及机理试验. 净水技术, 2023, 42(7): 66)
- [16] Zhou S Q, Bu X N, Alheshibri M, et al. Flocculation structure and dewatering performance of Kaolin treated with cationic polyacrylamide degraded by hydrodynamic cavitation. *Chem Eng Commun*, 2022, 209(6): 798
- [17] Ma X M, Sun X S, Chang M, et al. Adsorption of different ionic types of polyacrylamide on montmorillonite surface: Insight from QCM-D and molecular dynamic simulation. *Molecules*, 2023, 28(11): 4417
- [18] Richter R, Mukhopadhyay A, Brisson A. Pathways of lipid vesicle deposition on solid surfaces: A combined QCM-D and AFM study. *Biophys J*, 2003, 85(5): 3035
- [19] Yuan H Y, Ma C F, Liu G M, et al. Applications of quartz crystal microbalance in polymer studies. *Acta Polym Sin*, 2021, 52(7): 806  
(袁海洋, 马春风, 刘光明, 等. 石英晶体微天平在聚合物研究中的应用. 高分子学报, 2021, 52(7): 806)
- [20] Liu G M, Zhang G Z. *QCM-D Studies on Polymer Behavior at Interfaces*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013
- [21] Du X B, Fang J J, Zhu D M. Modified Sauerbrey equation: A facile method to quantitatively probe the conformation of isolated molecules at solid-liquid interfaces. *Analyst*, 2018, 143(13): 3209
- [22] Chen T, Yang H, Gao H W, et al. Adsorption and orientation of 3, 4-dihydroxy-L-phenylalanine onto tunable monolayer films. *J Phys Chem C*, 2017, 121(21): 11544
- [23] Zou W J, Rao B, Zhao W, et al. Effect of salinity on the adsorption behavior of hydrophobically modified polyacrylamide. *Chin J Eng*, 2023, 45(4): 533  
(邹文杰, 饶博, 赵伟, 等. 盐度对疏水改性聚丙烯酰胺吸附行为的影响. 工程科学学报, 2023, 45(4): 533)
- [24] Sun Q Y, Yin W Z, Cao S H, et al. Adsorption kinetics and thermodynamics of sodium butyl xanthate onto bornite in flotation. *J Cent South Univ*, 2019, 26(11): 2998
- [25] Jannah Sulaiman N, Mansor A F, Rahman R A, et al. Adsorption kinetics of cellulase and xylanase immobilized on magnetic mesoporous silica. *Chem Eng & Technol*, 2019, 42(9): 1825
- [26] Zhao W, Zou W J, Liu F Y, et al. Molecular dynamics simulations of the solubility and conformation change of chitosan grafted polyacrylamide: Impact of grafting rate. *J Mol Graph Model*, 2024, 126: 108660
- [27] Abdelwahab N A, Ammar N S, Ibrahim H S. Graft copolymerization of cellulose acetate for removal and recovery of lead ions from wastewater. *Int J Biol Macromol*, 2015, 79: 913
- [28] Przesławski G, Szcześniak K, Gajewski P, et al. Influence of initiator concentration on the polymerization course of methacrylate bone cement. *Polymers*, 2022, 14(22): 5005
- [29] Jin Z Y, Shan G R, Pan P J. Preparation and heat and salt resistance of AM/AMPS/SSS terpolymer. *CIESC J*, 2023, 74(2): 916  
(靳志远, 单国荣, 潘鹏举. AM/AMPS/SSS 三元共聚物的制备及耐温耐盐性能. 化工学报, 2023, 74(2): 916)
- [30] Feng L, Zhong K Y, Zhou W, et al. Synthesis of a chitosan-based flocculant CS-g-P(AM-IA-AATPAC) and evaluation of its performance on  $Ni^{2+}$  removal: Role of chelating-coordination and flocculation. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(1): 109138
- [31] Tang X M, Huang T, Zhang S X, et al. Synthesis of an amphoteric chitosan-based flocculant and its flocculation performance in the treatment of dissolved organic matter from drinking water. *Desalin Water Treat*, 2020, 174: 171
- [32] Chang X J, Bouchard D C. Multiwalled carbon nanotube deposition on model environmental surfaces. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(18): 10372
- [33] Rudolph-Schöpping G, Schagerlöf H, Jönsson A S, et al. Comparison of membrane fouling during ultrafiltration with adsorption studied by quartz crystal microbalance with dissipation monitoring (QCM-D). *J Membr Sci*, 2023, 672: 121313
- [34] Wang Y, Wang C R, Huang X Y, et al. Guideline for modeling solid-liquid adsorption: Kinetics, isotherm, fixed bed, and thermodynamics. *Chemosphere*, 2024, 349: 140736
- [35] Ho Y S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Res*, 2006, 40(1): 119
- [36] Yang W L, Lu C Y, Liang B, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution and adsorption kinetics of corn stalk biochar. *Separations*, 2023, 10(8): 438
- [37] Wang J L, Guo X. Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2023, 53(21): 1837