

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2019.016



复合混凝剂 PTA-CPAM 的形貌结构与净水性能

张鹏, 王雨露, 廖为雄, 朱国成

(湖南科技大学 土木工程学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要:以聚合氯化铝(PAC)、四氯化钛($TiCl_4$)、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)为原料成功制备无机-有机复合混凝剂聚钛氯化铝-阳离子聚丙烯酰胺(PTA-CPAM),采用红外光谱(IR)、扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)与差热热重(TG-DTA)对产物的结构、组成及热稳定性进行分析。此外,对 PTA-CPAM 的混凝性能进行研究。结果表明:当 $m(\text{CPAM})/m(\text{PTA}) = 0.4$ 、PTA-CPAM 投加量为 9.0 mg/L、pH 为 9.0 的条件下,混凝剂的净水效果最优,且 PTA-CPAM 对不同初始浊度的水样都有较优的除浊能力;协同增效作用使 PTA-CPAM 具备更强的吸附电中和与吸附架桥网捕能力,表现出优异的除浊性能。

关键词:聚合氯化铝;四氯化钛;阳离子聚丙烯酰胺;复合混凝剂;浊度

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2019)01-0129-07

Morphology and structural characteristics of composite flocculant PTA-CPAM and its performance for water purification

Zhang Peng, Wang Yulu, Liao Weixiong, Zhu Guocheng

(School of Civil Engineering, Hunan University of Science & Technology, Xiangtan 411201, Hunan, P. P. China)

Abstract: A novel inorganic-organic modified composite coagulant polyaluminum chloride-titanium cationic polyacrylamide(PTA-CPAM) was prepared by chemical reaction with aluminum chloride(PAC), titanium tetrachloride($TiCl_4$) and cationic polyacrylamide(CPAM). The infrared spectroscopy, scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometer(SEM-EDS) and differential thermal analysis(TG-DTA) were applied to analysis the structural characteristics, composition and thermal stability of the polymer. The coagulation properties of PTA-CPAM was investigated, and the results showed that the better water purification effect of coagulant could be obtained when the mass ratio of CPAM and Al was 2 : 5, the optimum dosage was 9 mg/L and the pH value was 9.0. Moreover, PTA-CPAM had better turbidity removal ability for water samples with different initial turbidity, and the PTA-CPAM had stronger adsorptive neutralization and adsorption bridging ability due to the synergistic effect, which led to excellent turbidity removal performance.

收稿日期:2018-04-01

基金项目:国家自然科学基金(41502331);湖南省自然科学基金(2018JJ3174)

作者简介:张鹏(1982-),男,副教授,主要从事混凝科学与技术研究,E-mail:zhangpeng388@126.com。

Received:2018-04-01

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(No. 41502331); Natural Science Foundation of Hunan Province (No. 2018JJ3174)

Author brief: Zhang Peng(1982-), associate professor, main research interests: coagulation science and technology, E-mail:zhangpeng388@126.com.

Keywords: polymeric aluminum chloride; titanium tetrachloride; cationic polyacrylamide; composite coagulant; turbidity

聚合氯化铝作为一种新型无机高分子混凝剂,其混凝效果优于传统无机混凝剂,如硫酸铝、硫酸亚铁、三氯化铁等^[1],在混凝过程中具有反应速度快、生成的絮体粒径较大、易于沉降、应用范围较广等优点。随着对 PAC 性能的深入研究,其混凝作用机理也被进一步明确,近年来部分学者将其他金属元素引入常规无机高分子混凝剂当中,形成无机复合混凝剂^[2],实现优势互补,提高对水的混凝处理效果。研究表明,将钛盐引入到铝系高分子混凝剂中,钛离子可以取代部分的铝离子,并且钛离子具有水解聚合为多核高分子聚合产物的优势,能够和铝离子一起产生良好的吸附电中和作用,改善了单独铝系混凝剂的不足,提高了混凝剂的混凝能力^[3]。据报道钛基混凝剂处理后水中钛的残留量极低,且无生物毒性,具有环境友好的优点^[4]。但单一的无机复合混凝剂对胶体颗粒物质的吸附架桥能力又明显弱于有机高分子混凝剂。有机高分子混凝剂具有产品稳定、混凝效果好等优点^[5],其中代表性的阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂(CPAM)不仅具有正电荷密度高,而且具有优良吸附架桥能力,能有效与废水中带负电荷的胶体颗粒结合^[6-7]。因此,在一定条件下,将 PAC、TiCl₄、CPAM 进行复合,据协同增效的原理,应具备更强的吸附电中和与吸附架桥网捕能力,则可得到混凝性能更为优良的复合混凝剂聚钛氯化铝-阳离子聚丙烯酰胺(PTA-CPAM)。

首先将 TiCl₄ 引入 PAC 中,制备出无机复合混凝剂 PTA,再将其与 CPAM 进行复合,制备出高效复合混凝剂 PTA-CPAM,并通过扫描电镜能谱、傅里叶红外光谱和差热重分析对 PTA-CPAM 混凝剂的微观形貌及结构进行了分析,最后对混凝剂 PTA 与 PTA-CPAM 的混凝效果进行研究。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

仪器:电子分析天平, PB-10 型酸度计, ZR4-6 型六联搅拌器,集热式恒温磁力搅拌器, 2100Q 浊度仪(哈希公司), Nicolet6700 傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo Fisher 电子公司), JSM-6380LV 扫描电子显微镜(日本电子株式会社),耐驰 449F3 PC 热分析仪(德国耐驰公司)。

试剂:氢氧化钠(AR,天津市北方医化学试剂

厂),浓盐酸(AR,株洲石英化玻有限公司),聚合氯化铝(天津市凯通化学试剂有限公司),四氯化钛(AR,天津市大茂化学试剂厂),阳离子型聚丙烯酰胺(北京康普汇维科技有限公司),高龄土(AR,天津市大茂化学试剂厂)。

1.2 聚钛氯化铝(PTA)的制备

室温下,按照 Ti/Al 摩尔比为(0.05~0.5):1,将 TiCl₄ 溶液滴加到 PAC 溶液中,充分搅拌;再按照 OH/Al 摩尔比为(0.05~0.4):1,加入 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液,调节碱化度(B 值),搅拌均匀;将其置于 30~80 ℃ 的恒温水浴条件下,持续磁力搅拌反应 2 h,然后静置熟化 24 h,即制备出 PTA。

1.3 聚钛氯化铝-阳离子聚丙烯酰胺(PTA-CPAM)的制备

配制 1.0 g/L 的 CPAM 溶液按 $m(\text{CPAM})/m(\text{Al})$ 为(0~0.6):1 添加到 PTA 中,室温下磁力搅拌 2 h,室温熟化 24 h,即得到 PTA-CPAM 复合混凝剂。

1.4 混凝剂的性能评价

实验水样取自湖南科技大学月湖,水质特性:pH 值为 7.5~8.0、UV₂₅₄ 为 0.065 左右、COD 为 22 左右,浊度变化在 7.00~11.00 (NTU)。在 1L 月湖水样中分别加入一定投加量的混凝剂 PTA 与 PTA-CPAM(以 Al 的 mg/L 计),先 210 r/min 快速搅拌 2 min,再 50 r/min 慢速搅拌 10 min,最后静置沉降 30 min,取距液面 2 cm 处清液,测其剩余浊度。在探讨初始浊度对混凝效果影响时,所用模拟水样使用高岭土配置。

2 结果与讨论

2.1 混凝剂的表征

2.1.1 傅里叶变换红外光谱分析 图 1 为 PTA 和 PTA-CPAM 的傅里叶红外光谱曲线。由图 1 可知,波数在 3 200~3 500 cm⁻¹ 范围内,比较宽的吸收峰是由 -OH 基团伸缩振动引起^[8],波数在 1 632.16 cm⁻¹(PTA)、1 630.98 cm⁻¹(PTA-CPAM) 处的强烈吸收峰是混凝剂中水分子 H-O-H 基团所引起的弯曲振动。PTA 中不存在 -COOCH₂- 基团中 C=O 的伸缩振动吸收峰,而 PTA-CPAM 在波数为 1 733.23 cm⁻¹ 处出现为 -COOCH₂- 中 C=O 的伸缩振动吸收峰。此外,PTA-CPAM 在波数 1 457.81 cm⁻¹ 处出现了一 CH₂-N⁺(CH₃)₃ 的弯

曲振动吸收峰,在 $1\ 092.02\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了一 COOCH_2 —基团中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动吸收峰,在 $1\ 041.64\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动吸收峰。PTA-CPAM 上 $972.19\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰来自 $\text{Al}-\text{OH}-\text{Al}$ 的面内弯曲振动吸收峰键伸缩振动吸收峰, $859.14\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为钛离子产生水解产生的四价络合物 $[\text{TiO}_4]_n$ 中所含的 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 伸缩振动峰^[9], $551.64\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为 $\text{Al}-\text{OH}$ 的弯曲振动吸收峰。这说明 PAC、 TiCl_4 、CPAM 之间发生了相互作用,引起了 PAC、 TiCl_4 、CPAM 三者发生化学反应,而不是单纯的物理混合。

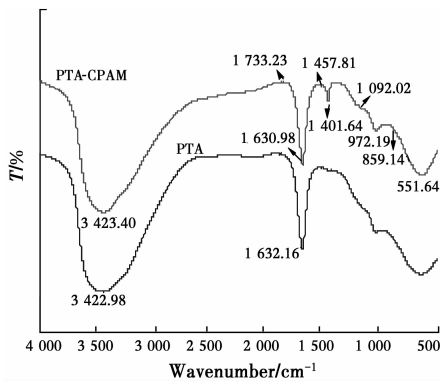


图 1 PTA、PTA-CPAM 的红外图谱
Fig. 1 FTIR of PTA、PTA-CPAM

2.1.2 扫描电镜分析 将 PTA、PTA-CPAM 样品覆于电导胶上,经喷金处理后置于扫描电子显微镜下观察样品的表面形貌,结果如图 2 所示。由图 2 可知,在 $50\ \mu\text{m}$ 的尺寸下,可看出 PTA-CPAM 团聚程度明显大于 PTA,这可能由于 CPAM 的引入,将 PTA 吸附架桥连接起来形成具有一定的网状结构,网状结构对微小颗粒具有优良的架桥吸附絮凝能

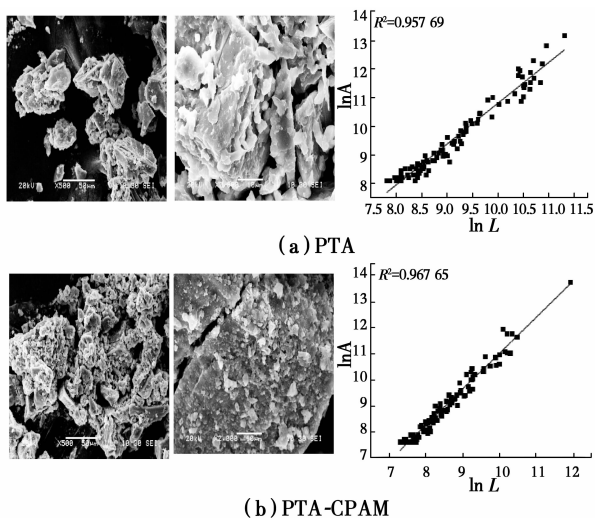


图 2 PTA、PTA-CPAM 的电镜扫描
Fig. 2 SEM picture of PTA and PTA-CPAM

力^[10],能够形成密实的絮体,加快沉降速度。为了更有效分析混凝剂表面结构,根据 image-pro Plus 6.0 软件分析计算颗粒的分形维数,对产物颗粒周长 (L) 和颗粒面积 (A) 取对数,建立产物颗粒周长 (L) 和颗粒面积 (A) 的对数的线性关系程度,可以知道 PTA、PTA-CPAM 的平均分形维数分别为 1.399、1.435,有研究表明,具有较高形貌分形维数的混凝剂在混凝过程中表现出更强的吸附架桥和网捕能力^[11]。

2.1.3 差热热重分析 图 3 是 PTA-CPAM 的 TG-DSC 曲线。由图 3 可知,TG 曲线显示含有 3 个热失重阶段。第 1 阶段为 $26\sim 150\ ^\circ\text{C}$ 范围内,其失重主要为失去吸附水。第 2 阶段为 $200\sim 700\ ^\circ\text{C}$ 范围内,首先失去羟基中的结合水^[12],随着温度的升高,PTA-CPAM 开始发生分解反应,酰胺基上的亚胺反应及季铵盐的甲基脱离,分子结构遭到破坏,当加热到 $700\ ^\circ\text{C}$ 时,样品中的有机物成分基本氧化分解。第 3 阶段为 $700\sim 900\ ^\circ\text{C}$ 范围内,主要失去结构水,最后样品的质量趋于恒定。DSC 曲线出现两个吸热峰,起始分解温度为 $26\ ^\circ\text{C}$,第 1 个吸热峰峰值出现在 $391.3\ ^\circ\text{C}$ 附近,此时 PTA-CPAM 逐渐放热熔断;继续升高温度,第 2 个微弱的吸热峰出现在 $931.3\ ^\circ\text{C}$ 附近,此时 PTA-CPAM 基本只有无机成分。

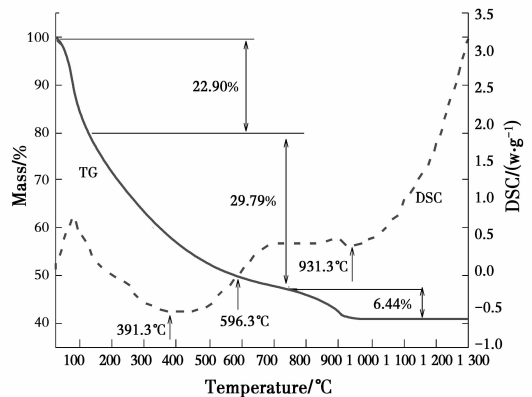


图 3 PTA-CPAM 的热重曲线

Fig. 3 Thermogravimetric analyses picture of PTA-CPAM

2.1.4 能谱分析 表 1 为 PTA 与 PTA-CPAM 表面局部面扫描分析时的元素百分含量数据,图 4 为 PTA 与 PTA-CPAM 表面局部面扫描的分析结果。通过分析发现,混凝剂 PTA 以 O、Cl 和 Al 元素为主,且 Al 元素的重量百分比为 13.44%,此外,还存在 Ca、Ti、Si 这 3 种元素,其中 Ti 的重量百分比为 2.19%。可见 TiCl_4 成功引入到 PAC 中,与 PAC 形成了无机复合混凝剂 PTA。PTA-CPAM 是在

PTA 的基础上引入 CPAM,通过扫描分析元素发现,其同 PTA 相比,出现了 C 元素,且 C 元素的重量百分比为 27.68%,这是因为,CPAM 是以碳链为骨架的线型高分子聚合物,C 元素在其组成元素中占有较高的重量百分比,可见 CPAM 成功与 PTA 复合,形成了无机-有机复合混凝剂 PTA-CPAM。

表 1 PTA、PTA-CPAM 扫描分析的元素百分含量
Table 1 The percentage of elements in PTA and PTA-CPAM scanning analysis

元素	元素浓度	强度校正	重量百分比/%	重量百分比 Sigma/%	原子百分比/%	
PTA	O	1.78	0.4997	42.81	1.89	61.26
	Al	0.99	0.8827	13.44	0.65	11.40
	Si	0.06	0.8152	0.92	0.25	0.75
	Cl	2.17	0.8355	31.08	1.19	20.07
	Ca	0.74	0.9236	9.57	0.58	5.47
	Ti	0.14	0.7809	2.19	0.38	1.05
	总量			100.00		
PTA-CPAM	C	1.10	0.2428	27.68	2.55	40.93
	O	2.78	0.4706	35.98	1.95	39.95
	Al	1.43	0.8808	9.85	0.51	6.49
	Si	0.04	0.8397	0.32	0.15	0.20
	Cl	2.51	0.8287	18.45	0.86	9.25
	Ca	0.84	0.9424	5.41	0.34	2.40
	Ti	0.13	0.7886	1.02	0.20	0.38
	Fe	0.17	0.8100	1.29	0.28	0.41
总量			100.00			

2.2 PTA-CPAM 净水性能研究

2.2.1 $m(\text{CPAM})/m(\text{Al})$ 对净水性能的影响 固定其它条件,研究 $m(\text{CPAM})/m(\text{Al})$ 比值对浊度去除效果的影响,研究结果见图 5。由图 5 可知,随着 $m(\text{CPAM})/m(\text{Al})$ 比值增大,浊度的去除率呈现先增大后减少的趋势,CPAM 的引入大幅提高了混凝性能,当 $m(\text{CPAM})/m(\text{Al})$ 比值由 0 变为 0.4 时,余浊由 0.73 NTU 逐渐降低至 0.31 NTU,达到最低值。这是由于 CPAM 作为一种人工合成有机高分子絮凝剂,其分子链上带有氨基,能够形成阳离子链节,与水样中带负电荷的胶体颗粒进行电荷中和作用,降低 ζ 电位,压缩扩散层。且 CPAM 的长链产生吸附架桥作用,胶体颗粒被吸附、卷扫和网捕相互集结形成大的絮体。当 $m(\text{CPAM})/m(\text{Al}) = 0.4$ 时,CPAM 与 PTA 的复合达到最优,除浊效果最好。继续增大 $m(\text{CPAM})/m(\text{Al})$ 的比值,会使水样中 CPAM 浓度过高,导致胶体表面已完全被所吸附的高分子物质所覆盖,胶体不再通过架桥而絮凝;与此同时,溶液中的正电荷密度过高,容易使胶体粒子带正电荷产生排斥,从而除浊效果也随之下降。因此,选取 $m(\text{CPAM})/m(\text{Al}) = 0.4$ 为优化制备条件。

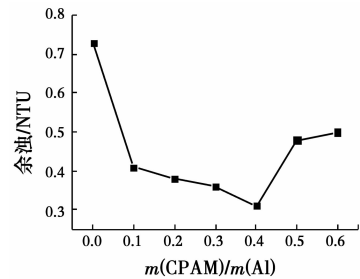


图 5 $m(\text{CPAM})/m(\text{Al})$ 对除浊性能的影响
Fig. 5 Effect of $m(\text{CPAM})/m(\text{Al})$ on the performance of turbidity removal

2.2.2 初始 pH 对净水性能的影响 固定其他反应条件,研究初始 pH 值对浊度去除效果的影响,研究结果见图 6。由图 6 可知,在同一 pH 值条件下,PTA-CPAM 均比 PTA 混凝除浊效果好。当水样初始 pH = 5~6 时,PTA 混凝后的剩余浊度为 1.10~0.75 NTU,而 PTA-CPAM 混凝后的剩余浊度为 0.51~0.47 NTU。这是由于 PTA 水解产物主要是 Al^{3+} 的多核聚合阳离子能够电中和胶体颗粒所携带的负电荷,导致颗粒物脱稳形成絮体^[13],而 PTA-CPAM 混凝作用中既有 Al^{3+} 的多核聚合阳离子能够电中和胶体颗粒所携带的负电荷,又有阳离子聚丙烯酰胺链上带有氨基,能够形成阳离子链节,与水样中带负电荷的胶体颗粒进行电荷中和作用^[14],导致颗粒物脱稳形成絮体。在 $6 < \text{pH} < 7$ 时,

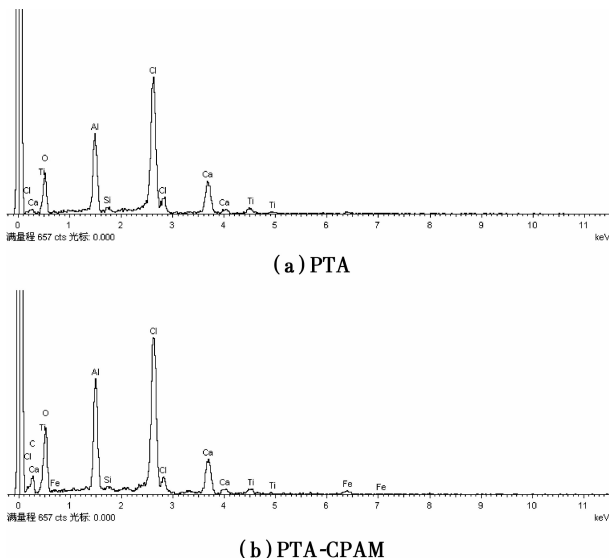


图 4 PTA、PTA-CPAM 能谱谱图
Fig. 4 Energy spectrum of PTA and PTA-CPAM

两种混凝剂中的 Al^{3+} 部分水解生成 $Al(OH)_3$, 导致水解产物 Al^{3+} 多核聚合阳离子的减少, 电中和作用减弱, 部分携带负电荷的胶体颗粒依靠吸附在 $Al(OH)_3$ 表面共沉去除, 因而余浊有所升高。当 $7 < pH < 9$ 时, 混凝剂部分水解生成 $Al(OH)_4^-$, 同性电荷的排斥作用导致颗粒物容易脱稳, 且在碱性环境下, 混凝剂水解产物主要是 Ti^{4+} 多核高聚合度的钛配合物^[15], Ti^{4+} 水解需要更多的 OH^- , 水样的 pH 升高有利于 Ti^{4+} 的水解, 这些高聚合度的钛配合物能够吸附卷扫网捕以及电中和胶体颗粒^[16-18], PTA-CPAM 在阳离子聚丙烯酰胺的协同作用下, 强化了对颗粒物去除, 除浊效果较 PTA 更好。

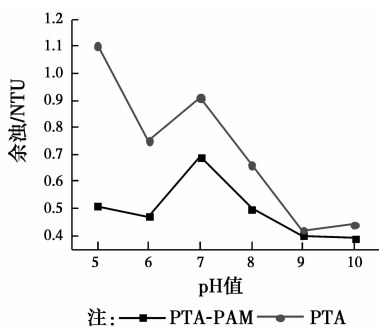


图 6 PTA、PTA-CPAM 不同 pH 值下的除浊性能
Fig. 6 Turbidity removal performance of PTA and PTA-CPAM under different pH values

2.2.3 初始浊度对净水性能的影响 固定其它反应条件, 研究初始浊度对浊度去除效果的影响, 研究结果见图 7。由图 7 可知, 随着水样初始浊度的升高, 在初始浊度大于 30 NTU 时, PTA 混凝后出水剩余浊度大于 1.0 NTU, 但 PTA-CPAM 混凝作用下的剩余浊度变化很小, 即 PTA-CPAM 在低浊和高浊水样中都有较好的除浊效果(剩余浊度在 0.9 NTU 以下)。这主要是因为阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 作为一种有机高分子物质, 与 PTA 复合

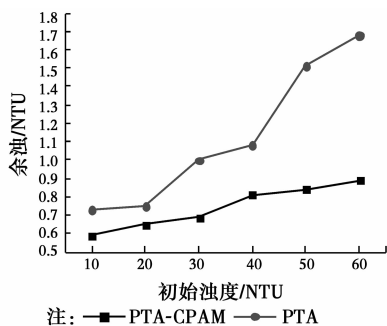


图 7 PTA、PTA-CPAM 不同浊度下的除浊性能
Fig. 7 Turbidity removal performance of PTA and PTA-CPAM under different turbidity

后, 既加强了其吸附电中和能力; 而且高分子又有助

于改变其表面结构, 使表面形状不规则, 凸起褶皱较多, 分子颗粒的比表面积增大, 使得 PTA-CPAM 具有更强的吸附能力, 在混凝过程中对胶体颗粒发挥优越的架桥作用, 即便在高浊度下, 也有着优良的除浊效果。

2.2.4 不同混凝剂的净水性能 固定其他反应条件, 研究 PTA-CPAM、PAC、聚合硫酸铝 (PAS)、聚合硫酸铝铁 (PFAS) 对浊度去除效果, 研究结果见图 8。由图 8 可知, 一方面, PTA-CPAM 投加量在 1.5~18 mg/L 范围内, 余浊随投加量的增加, 呈现先减小后增大的趋势, 在投加量为 9 mg/L 时, 除浊效果达到最佳, 剩余浊度低至 0.37 NTU。这是由于在该投加量条件下, 此时水溶液中的 PTA-CPAM 水解产生的多核羟基配合物的吸附电中和、架桥网捕作用强, 使水样中的胶体颗粒形成的絮团脱稳现象明显。当继续增大投加量, 混凝效果反而下降, 因为投加过多混凝剂导致胶体颗粒表面由原来的负电性变成正电性, 胶体颗粒电性发生反转。电性反转的胶体颗粒逐渐产生同种电荷排斥作用, 造成了胶粒的重新稳定; 当高分子物质投加量过多时, 胶体颗粒表面被高分子所覆盖, 两个胶体颗粒接近时, 受到胶粒与胶粒之间因高分子压缩变形产生的反弹力和带电高分子之间的静电排斥力, 使胶体颗粒不能有效凝集^[19-21]。另一方面, PTA-CPAM 与 PAC、PAS、PFAS 相比, 除浊性能明显优于其他混凝剂。当 PTA-CPAM 与 PAC、PAS、PFAS 的投加量分别为 9、10.5、12、13.5 mg/L 时, 剩余浊度分别降至最低的 0.37、0.48、0.98、1.78 NTU, 可见, PTA-CPAM 具有更强的吸附电中和与吸附架桥网捕能力, 协同增效作用成功在 PTA-CPAM 上得到了体现。

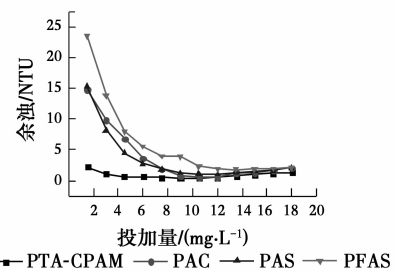


图 8 不同混凝剂的除浊性能
Fig. 8 Turbidity removal performance of different coagulants

3 结论

1) 以聚合氯化铝、四氯化钛、阳离子聚丙烯酰胺为原料成功制得聚钛氯化铝-阳离子聚丙烯酰胺混凝剂。红外光谱分析表明, PAC、 $TiCl_4$ 、CPAM 三者

成功聚合,钛离子水解形成多核高聚合度的钛配合物同 CPAM 分子链上带有正电荷活性基团,使 PTA-CPAM 较 PTA 具有更强的吸附电中和能力;扫描电镜表明,CPAM 的引入改变了聚钛氯化铝的微观形貌和结构,形貌分型维数由 PTA 的 1.399 升高到 PTA-CPAM 的 1.435,表明 PTA-CPAM 较 PTA 具有更强的吸附架桥与网捕能力;差热重分析表明,PTA-CPAM 聚合产物具有良好的热稳定性。

2) 将混凝剂 PTA-CPAM 与现有的混凝剂 PAC、PAS、PFAS 进行净水除浊性能对比,PTA-CPAM 表现出明显优于其他混凝剂的混凝除浊性能,这表明协同增效作用成功使 PTA-CPAM 具有比常规混凝剂更优异的吸附电中和与吸附架桥网捕能力。

参考文献:

- [1] 蒋绍阶,冯欣蕊,李晓恩,等. PAC-PDMDAAC 有机-无机杂化絮凝剂的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(3): 1-5.
JIANG S J, FENG X R, LI X E, et al. Synthesis and characterization of PAC-PDMDAAC organic-inorganic hybrid polymer flocculants [J]. Acta Polymerica Sinica, 2014, 30(3): 1-5. (in Chinese)
- [2] ZOU J, ZHU H, WANG F, et al. Preparation of a new inorganic-organic composite flocculant used in solid-liquid separation for waste drilling fluid [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171 (1): 350-356.
- [3] WU Y F, LIU W, GAO N Y, et al. A study of titanium sulfate flocculation for water treatment [J]. Water Research, 2011, 45(12): 3704-3711.
- [4] ZHAO Y X, GAO B Y, ZHANG G Z, et al. Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts [J]. Separation & Purification Technology, 2014, 130 (23): 19-27.
- [5] SUN 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.
- [6] 麦永发,朱宏,林建云,等. 阳离子聚丙烯酰胺的重要研究技术进展[J]. 高分子通报, 2012(8): 105-110.
MAI Y F, ZHU H, LIN J Y, et al. Important technical progresses of cationic polyacrylamide [J]. Polymer Bulletin, 2012(8): 105-110. (in Chinese)
- [7] 徐保明,张旺喜,柴周东,等. 阳离子絮凝剂 P(AM-DAC)的合成、表征及应用[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(8): 154-157.
XU B M, ZHANG W X, CHAI Z D, et al. Synthesis, characterization and application of cationic polyacrylamide P (AM-DAC) [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35 (8): 154-157. (in Chinese)
- [8] WANG B, ZHANG Y, MIAO C. Preparation of cationic chitosan-polyacrylamide flocculant and its properties in wastewater treatment [J]. Journal of Ocean University of China, 2011, 10(1): 42-46.
- [9] 陈伟,郑怀礼,翟俊,等. 聚合硫酸铁钛混凝剂的制备及红外、紫外-可见光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(4): 1038-1043.
CHEN W, ZHENG H L, ZHAI J, et al. Study on the preparation of a new composite coagulant: poly-ferric-titanium-sulfate and analysis of FTIR spectrum and UV-Vis spectrum [J]. Spectroscopy & Spectral Analysis, 2016, 36(4): 1038-1043. (in Chinese)
- [10] GAO M, YANG Y L, XU Z Q. Preparation of cationic polyacrylamide flocculant and its application in the treatment of coal slurry wastewater [J]. Advanced Materials Research, 2012, 560-561(24): 591-594.
- [11] 陈伟. 铁钛混凝剂的制备及在除藻和控制藻源膜污染中的应用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
CHEN W. The preparation of Fe-Ti based coagulant and its application in algae removal and membrane fouling controlling [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016. (in Chinese)
- [12] 韩雪,娄大伟,连丽丽,等. PSAZ-CTS 的制备及对松花江水的絮凝效果[J]. 精细化工, 2015, 32(9): 1027-1031.
HAN X, LOU D W, LIAN L L, et al. Study on the preparation of a new kind of PSAZ-CTS and its flocculation capability for Songhua River Water [J]. Fine Chemicals, 2015, 32(9): 1027-1031. (in Chinese)
- [13] ZHU G C, ZHENG H L, ZHANG Z, et al. Characterization and coagulation-flocculation behavior of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 178(1): 50-59.
- [14] 郑怀礼,张鹏,邓晓丽,等. CPAM 的制备及其对环境激素 DMP 的去除[J]. 化工学报, 2012, 63 (1): 279-285.
ZHENG H L, ZHANG P, Deng X L, et al. Synthesis of CPAM and its usage for DMP removal [J]. CIESE Journal, 2012, 63(1): 279-285. (in Chinese)
- [15] CHEKLI L, ERIPRET C, Park S H, et al. Coagulation performance and floc characteristics of

- polytitanium tetrachloride (PTC) compared with titanium tetrachloride (TiCl_4) and ferric chloride (FeCl_3) in algal turbid water [J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 175: 99-106.
- [16] ZHAO Y X, PHUNTSO S, GAO B Y, et al. Comparison of a novel polytitanium chloride coagulant with polyaluminium chloride: coagulation performance and floc characteristics [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 147: 194-202.
- [17] ZHAO Y X, PHUNTSOS, GAO B Y, et al. Preparation and characterization of novel polytitanium tetrachloride coagulant for water purification [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(22): 12966-12975.
- [18] CHEKLI L, GALLOUX J, ZHAO Y X, et al. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride and titanium tetrachloride compared with ferric chloride for coal mining wastewater treatment [J]. *Separation & Purification Technology*, 2015, 152: 94-100.
- [19] ZHAO Y X, GAO B Y, SHON H K, et al. Characterization of coagulation behavior of titanium tetrachloride coagulant for high and low molecule weight natural organic matter removal: The effect of second dosing [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228(28): 516-525.
- [20] HUANG X, GAO B, WANG Y, et al. Coagulation performance and flocs properties of a new composite coagulant: Polytitanium-silicate-sulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 245(6): 173-179.
- [21] CHEN W, ZHENG H L, GUO J S, et al. Preparation and characterization of a composite coagulant: Polyferric titanium sulfate [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2016, 227(3): 79-96.

(编辑 胡玲)