

壳聚糖接枝三元共聚阳离子絮凝剂对高岭土悬浊液的絮凝特性

胡勇有, 李泗清, 郭艳平, 程建华

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640)

摘要:采用烧杯混凝实验研究了壳聚糖(CTS)、CTS 与丙烯酰胺和丙烯酸乙酯季铵盐三元接枝共聚阳离子絮凝剂(CAS)对高岭土悬浊液的絮凝特性。结果表明, CAS 具有比 CTS 絮凝效果好、用量少、pH 值适用范围广等优点。CAS 絮凝效能受胶体颗粒性质的影响小, 对自来水和蒸馏水配置的高岭土悬浊液均具有较好的絮凝效能。中性条件下, CAS 的最佳投加量仅为 CTS 的 1/10。在 pH 值 2.0 ~ 11.0 范围内, CAS 对浊度的去除率在 95% 左右。CAS 投加量与原水浊度的关系为: 投加量低于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 絮凝效果随原水浊度的升高降低; 投加量大于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 浊度去除率随原水浊度的增大而提高; 投加量超过 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 对浊度(10 ~ 160 NTU)的悬浊液浊度去除率均在 85% 以上。悬浮颗粒聚集状态的变化分析、颗粒 ζ 电位测定、絮体粒径分布测定及其形态结构的观察结果表明, 电性中和、吸附架桥是 CAS 的主要絮凝作用机理, 絮凝过程是多种机制共同起作用的动态变化过程。

关键词:壳聚糖; 三元接枝共聚; 高岭土悬浊液; 絮凝机理

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-0954-06

Flocculation of Kaolin Suspensions by Chitosan Grafted Ternary Polymerization Flocculant

HU Yong-you, LI Si-qing, GUO Yan-ping, CHENG Jian-hua

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Flocculation of kaolin suspensions using ternary polymerization flocculant (CAS) synthesized by chitosan (CTS), acrylamide and ethyl acrylate quaternary ammonium salt was investigated in lab-scale. It was found that CAS had more advantages such as higher flocculation efficiency, lesser dosage and wider pH flocculation range than CTS. CAS was insignificantly exposed to the properties of suspended particles, so preferable flocculation efficiency by it could be obtained both with distilled water and tap water kaolin suspensions. The optimal dosage for CAS was only one-tenth of that of CTS in neutral condition. Good flocculation performance was observed in the pH range of 2.0-11.0 at the dosage of $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CAS, and the turbidity removal rates were about 95%. It was also shown that flocculation efficiency was very sensitive to the raw turbidity of kaolin suspensions. At less than $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of CAS dose, the higher raw turbidity of the suspension contrarily yielded a lower removing rate. However, when the dosage of CAS was more than $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the flocculation efficiency increased with increasing the raw turbidity of kaolin. When the dosage was more than $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, turbidity removal efficiencies exceeding 85% could be achieved in overall experimental turbidities from 10 to 160 NTU. iPDA-100 device was used to follow the particle aggregation process. And also ζ potential values of particles, floc sizes, shape analyses were presented. It is presumed that the flocculation induced by CAS is dominated by charge patch mechanism and bond bridging. The flocculation reactivity of kaolin suspensions exhibits a dynamic changing, which is simultaneously responsible for several kinds of driving forces.

Key words: chitosan; ternary graft copolymerization; kaolin suspension; flocculation mechanism

近年来, 壳聚糖(CTS)及其衍生物絮凝剂已应用于处理如食品厂废水^[1]、含金属离子废水^[2]、印染废水^[3]、造纸废水^[4]、生活污水^[5]、含菌种发酵液^[6]、含矿物质悬浊液^[7]和混浊河水^[8]等。但 CTS 只能溶解于弱酸性溶液, 适用的 pH 范围较窄, 分子量不够大电荷密度也不够高。而 CTS 衍生物絮凝剂, 如 Serita 等^[9]合成的壳聚糖接枝丙烯酰胺和壳聚糖二甲氨基酰氧乙基甲基丙烯酸酯共聚物^[5], 虽然絮凝效果均优于 CTS, 但仍然存在水溶性较差、絮凝效果提高有限等问题。

有研究发现, CTS 对去离子水配制的高岭土悬浊液的去浊效果并不明显, 其絮凝特性不受 pH 值的影响^[10, 11]。与此相反, Divakaran 等^[12]用 CTS 来絮凝自来水配制的高岭土悬浊液时, 达到很高的去浊率, 且处理效果受原水浊度、pH 值的影响均较大。此外, 通过向高岭土悬浊液中加入微量粘土提取

收稿日期: 2007-04-17; 修订日期: 2007-05-14

作者简介: 胡勇有(1964~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水污染控制与给水净化, E-mail: ppyyhu@scut.edu.cn

液,粗糙的胶体表面结构和呈两性活性的腐殖质膜的形成更有利于壳聚糖活性基团对胶体颗粒物吸附絮凝作用的发挥^[13].可见,CTS絮凝特性受悬浊液的影响不容忽视.同理,在探讨壳聚糖衍生物絮凝特性时亦应充分考虑悬浊液的影响.

本课题组采用 CTS、丙烯酰胺和丙烯酸乙酯季铵盐三元接枝共聚制得阳离子高分子絮凝剂(chitosan acrylamide ethyl acrylate quaternary ammonium salt, CAS)^[14,15],在适当提高絮凝剂分子电荷密度的同时尽可能地增大分子量,改善了其碱性条件下的水溶性.对染料废水、造纸废水、垃圾渗滤液等实际废水的处理均获得了很好的絮凝效果.在此基础上,本研究通过 CAS 对人工配制的高岭土悬浊液烧杯混凝实验,并与 CTS 相比较,探明了 CAS 对高岭土悬浊液的絮凝特性.根据 iPDA 粒度仪显示的絮凝过程颗粒聚集状态的变化、 ζ 电位测定及絮体粒径分布测定结果、絮体形态观察结果,解释了 CAS 的絮凝作用机理,以期 CAS 的应用研究奠定基础.

1 材料与方法

1.1 高岭土悬浊液

试剂级高岭土,平均粒径 2.1 μm ,粒径超过 300 目的颗粒质量百分比 $<0.04\%$,比表面积 $15.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.分别在蒸馏水和自来水中定量加入高岭土混合搅拌后静沉 30 min,取上层液体,稀释法配制不同浊度悬浊液.用 Hach2000 浊度仪测定浊度, pHS-2C 精密酸度计测定 pH 值.每组高岭土悬浊液均在实验前配制.

1.2 CAS 制备

按照文献^[15]的方法制备 CAS. CAS 电荷密度为 $2.1\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,相对分子质量约为 $100\times10^4\sim200\times10^4$.

1.3 烧杯实验

烧杯实验在六联搅拌机上进行,每个水样为 500 mL,絮凝剂在搅拌开始后的前 3 s 同时自动加入.絮凝程序为:快速搅拌 320 r/min, 1.5 min;中速 160 r/min, 4 min;慢速 80 r/min, 4 min.待搅拌完毕静置 5 min 后,用移液管于液面下 3 cm 处取样测定剩余浊度及 pH 值,计算浊度去除率.

1.4 絮凝过程高岭土悬浮颗粒聚集状态分析

在 iPDA-100 光电脉动检测仪上分析絮凝过程中高岭土胶体悬浊颗粒的聚集状态变化.联机实时检测过程中悬浮颗粒的聚集波动由输出端 Ratio 值

反映,其值越大,则颗粒聚集度越高,即所形成的絮体尺寸越大. iPDA 仪的采样频率设为 1 次/s,总采样时间 600 s,进样橡胶软管直径 3 mm.为确保采样数据的可代表性,采样口设在烧杯沿杯壁有效液位 1/2 深处.

1.5 ζ 电位测定、絮体粒径及其形态特征分析

絮凝搅拌结束后,立即用移液管在液面下 3 cm 处吸取 10 mL 样,用 ζ 电位分析仪(Brookhaven Instruments Corporation)测定颗粒 ζ 电位.吸取 50 mL 样于烧杯中,用 Mastersize 粒径分布仪(遮光度 2.97%、分散剂折色率 1.330、颗粒折色率 1.590、粒径范围 0.02~2 000 μm)测定絮体粒径分布.同时用滴管取样于载玻片上,用 Nikon YS2-H 显微镜观察絮体形态结构并照相.

1.6 实验再现性

浊度、 ζ 电位及絮体粒径的测定需做平行实验.每个样本测量 3~4 个数据求得平均值,平均标准偏差不超过 5%.全部烧杯实验数据测量次数至少重复 2 次.

2 结果与分析

2.1 高岭土分散介质的确定

分别对蒸馏水和自来水配制的高岭土悬浊液,投加 CTS、CAS 进行烧杯实验,观察絮凝过程,结果见表 1.大量重复实验发现, CAS 絮凝效能受分散介质的影响较 CTS 小.向蒸馏水制高岭土悬浊液中投加 CTS,难以观察到絮凝现象.当用自来水作分散介质, CTS 对悬浊液有一定的去浊效果;而 CAS 对 2 种高岭土悬浊液均显示出较好的絮凝效能,且以自来水作分散介质时絮凝效果更好.据此确定后续实验均以自来水制高岭土悬浊液为实验水样.

表 1 分散介质对絮凝效果的影响

Table 1 Effect of dispersion medium on flocculation performance			
絮凝体系 ¹⁾	上清液浑浊程度	絮体大小	絮体沉降速度
CTS/高岭土/蒸馏水	浑浊	无絮体出现	—
CTS/高岭土/自来水	半清澈	细小	慢
CAS/高岭土/蒸馏水	较清澈	较大	比较快
CAS/高岭土/自来水	清澈	粗大	快

1) 絮凝体系中 CTS、CAS 投加量: 0.5、1.0、2.0、3.0、3.5、4.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 悬浊液初始浊度: 60、80、100、120、140、156 NTU; pH: 6.5~7.5

2.2 药剂投加量、pH 值、初始浊度对絮凝效果的影响

在 pH 值 7.1 下对初始浊度 156 NTU 的高岭土悬浊液,在不同投药量下进行烧杯实验,结果如图

1 所示. CTS 投加量需达到 $5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时, 才能出现明显的絮凝效果, 且投加量增加到 $9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 浊度去除率出现明显下降. 而 CAS 只需 CTS 最佳投加量的 1/10, 浊度去除率便达到 95% 以上. CAS 的絮凝投药量范围宽, 在 $0.5\sim12.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的投加范围内, 去浊率均保持在 95% 左右. 中性条件下, CAS、CTS 的最佳投加量分别为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

图 2 为在 CAS、CTS 最佳投加量下浊度去除率随 pH 值的变化曲线. 可见, 对于 CTS, pH 值在 $4.0\sim7.0$ 范围内浊度去除率大于 92%. pH 值大于 7.0 后, 浊度去除率急剧下降. CAS 在 pH 值 $2.0\sim11.0$ 范围内对高岭土悬浊液的浊度去除率均在 95% 左右, 表明 CAS 对高岭土悬浊液的絮凝性能几乎不受 pH 值的影响.

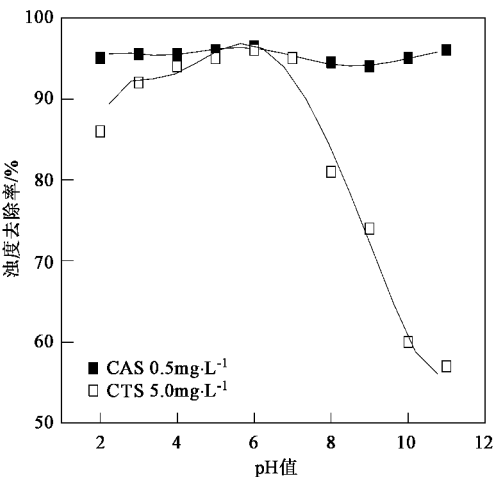


图 2 CAS/CTS 最佳投加量下 pH 值对浊度去除率的影响
Fig.2 Effect of pH value on the turbidity removal rate with optimal dosage of CAS/CTS

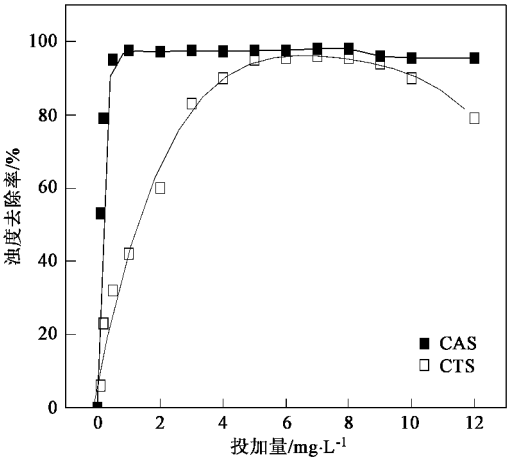


图 1 CTS 和 CAS 投加量对浊度去除率的影响
Fig.1 Relationship between turbidity removal rate and CAS/CTS dose

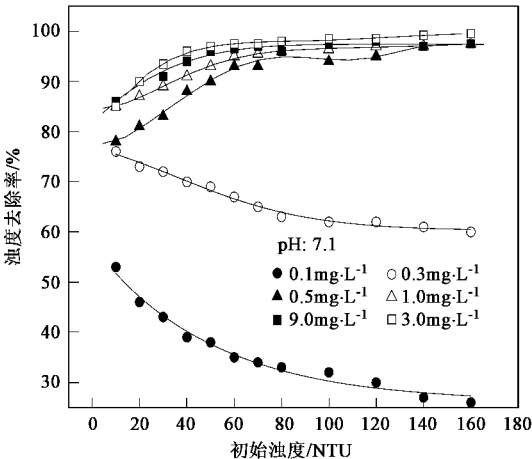


图 3 CAS 投加量与不同初始浊度悬浊液浊度去除率的关系

Fig.3 Relationship between CAS dose and turbidity removal rate with different initial turbidity

图 3 为中性条件下不同初始浊度高岭土悬浊液, CAS 投加量与浊度去除率的关系曲线. 可见, CAS 投加量小于 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随着悬浊液初始浊度的增大, 浊度去除率呈下降趋势. 当投加量大于 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 浊度去除率随悬浊液初始浊度增大而增大. 投加量超过 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 在浊度 $10\sim160\text{ NTU}$ 范围内, CAS 对高岭土悬浊液浊度去除率均在 85% 以上.

2.3 絮凝过程

通过 iPDA 分析仪联机跟踪絮凝反应, 分析检测反应过程悬浮颗粒的聚集状态及其动态变化情况, 得到絮凝过程中悬浮颗粒聚集状态变化曲线, 如图 4 所示. CAS 对高岭土悬浊液的絮凝过程按絮

体变化情况大致可以分为 3 个阶段: 初级凝聚期 ($40\sim85\text{ s}$)、二级絮凝期 ($90\sim320\text{ s}$)、三级絮凝期 ($340\sim550\text{ s}$). 随水力梯度的递减, 颗粒聚集度出现 2 次突跃: 从凝聚到絮凝的突跃和从二级絮凝到三级絮凝的突跃. 快速搅拌阶段, 悬浊胶体颗粒开始凝聚脱稳, 生成微小絮体. 快速搅拌结束前 ($85\sim90\text{ s}$), Ratio 值由 130 急剧上升至 750, 微小絮体迅速长大. 絮体生长在完成初级到第二级的突跃后, Ratio 值大致在 $750\sim900$ 的范围内波动. 而慢速搅拌前段 ($330\sim340\text{ s}$), Ratio 值由 850 上升至 1 000 左右, 颗粒聚集度进一步增大, 反应进入三级絮凝期. 随搅拌时间的延长, 颗粒聚集度在第 3 阶段后

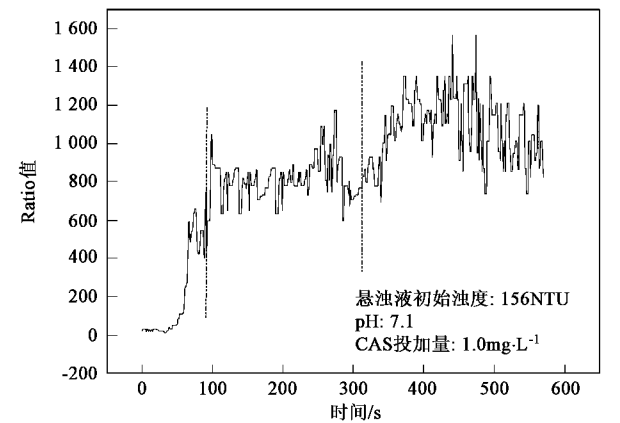


图4 絮凝过程中悬浊颗粒聚集状态(Ratio 值)的变化曲线

Fig.4 Aggregating state of the suspended particles during the flocculation process

期有所下降.

2.4 颗粒 ζ 电位及絮体粒径随 CAS 投加量的变化

图5为颗粒ζ电位及絮体粒径随CAS投加量的变化曲线.显微镜观测絮体形态结构如图6所示.中性条件下,高岭土颗粒的ζ电位值平均为 $-(18\pm0.5)$ mV.在 $0\sim3.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 投药范围内,随CAS投药量增加,颗粒ζ电位负值迅速下降,且渐渐趋近等电点.此时絮体变化情况为:低剂量下,颗粒聚集度较小[图6(a)].剂量增加,絮体逐渐密实[图6(b)].当CAS投加量在 $3.5\sim5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围增加时,絮体粒径由 $400\text{ }\mu\text{m}$ 增长至 $800\text{ }\mu\text{m}$.从图6(c)可以看出此时产生的絮体粗大结实,沉降快.当投加量超过 $7.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,絮体粒径减小[图6(d)].

3 讨论

3.1 胶体颗粒性质对絮凝效果的影响

本实验结果显示了高岭土分散介质对CTS、CAS的絮凝效果均有不同程度的影响.对此现象,Divakaran等^[13]认为当用自来水分散粘土时,自来水中所含有的各种有机、无机物以及痕量腐殖质,使原本光滑的高岭土颗粒表面结构及其表面活性得到改善,从而促进CTS壳聚糖与胶体颗粒之间的絮凝吸附. CAS絮凝性能受分散介质的影响要小于CTS,对此可以从CAS与CTS分子结构的差异来解释. CAS是在CTS的基础上嵌入了活性基团并较大程度增加了分子量^[15],可使其通过多种键合方式(如静电键合、氢键键合、共价键合)吸附到微粒表面,或与异号电荷粒子之间发生电中和吸附,然后通过桥连作用沉析下来.因此,对2种不同分散介质的高岭土

悬浊液, CAS均表现出比CTS更强的絮凝效能.

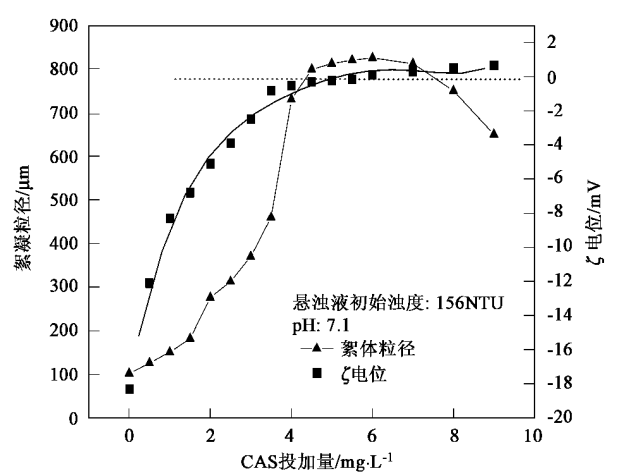
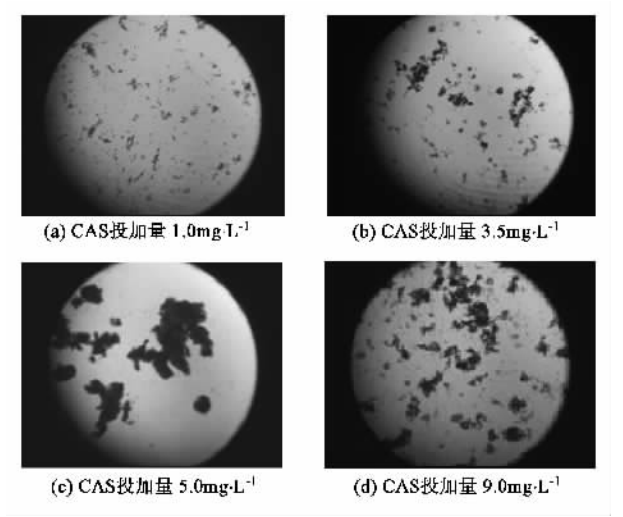


图5 CAS投加量对ζ电位及絮体粒径的影响

Fig.5 Effect of CAS dosage on ζ potential and floc size



悬浊液初始浊度: 156 NTU; pH: 7.1; 放大倍数($\times 4$)

图6 CAS絮凝高岭土悬浊液的絮体形态结构

Fig.6 Floc figuration of kaolin at different dose of CAS

3.2 pH 值对 CAS 絮凝性能的影响

有机高分子的絮凝性能与其分子链的溶剂化状态密切相关,分子结构中官能团特性以及在溶液中的分子形态等对絮凝效果都有很大的影响^[16]. CTS分子链上有大量 —HN_2^+ 的存在,使其在微酸性条件下带上正电荷,电离平衡时解离常数 $\text{p}K_a$ 接近 $6.5^{[17]}$,这与本实验得出CTS絮凝的浊度去除率最大值在pH值 $6.0\sim7.0$ 内相符.碱性条件下,CTS的水溶性变差,导致其絮凝效果明显降低.这样的变化规律与Huang等^[10]和Divakaran等^[12]的研究结果是一致的.

而CAS在酸性或碱性条件下都有良好的水溶

性,大量净正电荷的存在使高分子链刚性较大,在水溶液中呈良好的伸展状态,分子溶剂化程度增强^[15].酸性条件下,CAS上接枝的 $-N^+(\text{CH}_3)_3$ 及质子化 $-HN_2$ 荷正电,此时分子链与胶体颗粒之间的相互作用主要以化学键合为主. $\text{pH} > 7$ 时,分子链上部分正电荷被屏蔽,而大量的 $-NH_2$ 、 $-OH$ 等基团可能与胶体颗粒表面负电性较强的氧原子反应,因失去大部分电子云而形成氢键^[18],此时以活性基团与颗粒间的氢键作用为主.CAS分子结构的特点便决定了其在较宽的 pH 值范围都能表现出良好的絮凝性能.

3.3 高岭土悬浊液初始浊度对CAS絮凝性能的影响

不同初始浊度的高岭土悬浊液随絮凝剂投加量的增加,絮凝剂高分子链与胶体颗粒之间相互作用方式的相应变化,使絮凝体系产生从量变到质变的转化.低剂量时,CAS主要靠荷电基团键合吸附在高岭土胶体颗粒上,压缩双电层,减少表面电荷.此时,CAS的静电吸附作用不足以使悬浮颗粒脱稳,故絮体疏松细小.此时,悬浊液浊度低,CAS对胶体颗粒的静电吸附就较充分,处理效果较好.

投加量超过某一临界值后(本实验为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),CAS投加量达到电荷中和作用所需的剂量.此时,是以电性中和、吸附架桥为主的综合作用方式,使得CAS对不同初始浊度的高岭土悬浊液均表现出良好的絮凝效果.且悬浊液初始浊度大,体系颗粒数目增多,利于CAS作用的脱稳颗粒之间的碰撞架桥^[19],浊度的去除率也相应得到提高.

3.4 絮凝过程悬浮颗粒的聚集状态变化

水动力学条件是絮体得以形成和稳定的重要因素,通过合理地控制搅拌速率,可以取得良好的絮凝效果^[20].图4很好地反映出絮体随速度梯度由生成到长大的多级动态变化过程.快速搅拌下,较大的速度梯度使CAS易与悬浮颗粒产生有效的湍流碰撞^[19],得以实现某些碰撞点位的电荷中和,颗粒凝聚脱稳生成微小絮体.在搅拌速度由 320 r/min 降至 160 r/min 的中速搅拌段,悬浊液中颗粒的聚集度迅速增大.此时,水力搅拌作用的适当减小,有利于絮体成长过程中电性中和、吸附桥连共同起作用,并使其在一定的速度梯度下维持动态平衡^[20,21].反应进入慢搅拌阶段,较小的速度梯度有利于颗粒聚集度进一步增大.与二级絮凝期相比,此阶段絮体与絮体、絮体与颗粒之间的进一步吸附架桥,使絮体结构更加密实,沉降性能好.

3.5 絮凝作用机理

絮凝过程的动态变化及颗粒 ζ 电位、絮体粒径分析等结果均表明,CAS具有典型阳离子高分子絮凝剂的絮凝特性,其絮凝作用机理主要表现为电性中和和吸附桥连.Healy等^[22]认为“half surface coverage”的吸附状态是絮凝得以发生的最佳条件.当CAS超过某一投加量(本研究为 $3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)后,电性中和、吸附架桥充分发挥作用,聚集颗粒粒径快速增长.这种现象也可以用“镶嵌式引力”^[23]来解释,CAS大分子链因荷电基团与颗粒表面的部分电荷中和而吸附到颗粒表面,颗粒表面剩余电荷又与裸露的带相反电荷的其它分子基团或颗粒吸附,形成颗粒聚集体.CAS由于“镶嵌式引力”而以多点吸附方式吸附于高岭土颗粒表面,使胶体或微粒表面电位降低,粒间作用距离缩短,从而有利于颗粒聚集体之间进一步通过吸附桥连形成更结实的絮体.本实验也证明,这种“fractal-in-fractal”^[16]的多级聚集方式表现出来的絮凝是最有效的絮凝.

随着投加量的进一步增大,一方面,CAS在胶体颗粒表面产生吸附竞争^[24].因颗粒表面吸附空位的减少,及高分子吸附膜空间位阻效应的增大^[21],抑制架桥作用,絮体粒径减小.但从图1看出,粒径的减小并不降低浊度去除率;另一方面,过量CAS引起的“fractal-in-fractal”多级絮体结构将以“large-scale fragmentation”的絮体分解方式破裂变小,而非“surface erosion”方式再稳^[24],使得CAS在较宽的剂量范围均有较高的浊度去除效能.

总之,CAS的絮凝过程是多种机制同时起作用的动态变化过程.基于CAS特殊的分子结构,其不同条件、不同阶段,表现出对稳定胶体的作用方式也不一样.

4 结论

(1)CAS具有比CTS絮凝效果好、用量少、 pH 值适用范围广等优点.CAS受胶体颗粒性质的影响较CTS小,对自来水和蒸馏水制高岭土悬浊液均具有较好的絮凝效能.中性条件下,CAS的最佳投加量仅为CTS的1/10.在 pH 值 $2.0 \sim 11.0$ 的较广范围内,CAS絮凝的浊度去除率均在95%左右.

(2)投加量低于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,CAS絮凝效果随高岭土悬浊液初始浊度增大而降低.投加量超过 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,CAS絮凝效果随悬浊液初始浊度的增加而提高.当投加量超过 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,在悬浊液 $10 \sim 160 \text{ NTU}$ 浊度范围内,浊度去除率均为85%以上.

(3) CAS 与高岭土悬浊液的絮凝反应过程是絮体由生成到长大的多级聚集过程。CAS 的絮凝作用机理主要表现为电性中和和吸附架桥。其絮凝过程是多种机制同时起作用的动态变化过程。

参考文献:

- [1] Savant V D, Torres J A. Chitosan-based coagulating agents for treatment of cheddar cheese whey [J]. *Biotechnology Progress*, 2000, **16**(6): 1091-1097.
- [2] Guibal E, Ruiz M, Vincent T, *et al.* Platinum and palladium sorption on chitosan derivatives [J]. *Separation Science and Technology*, 2001, **36**(5-6): 1017-1040.
- [3] Juang R S, Tseng R L, Wu F C, *et al.* Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1997, **70**(4): 391-399.
- [4] Li H B, Du Y M, Wu X J, *et al.* Effect of molecular weight and degree of substitution of quaternary chitosan on its adsorption and flocculation properties for potential retention-aids in alkaline papermaking [J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, **242**(1-3): 1-8.
- [5] Izvozhikova V A, Pastukhova N V, Ryabov S A, *et al.* Flocculation power of chitosan and its derivatives in mixtures with anionic flocculants [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, **76**(11): 1784-1786.
- [6] Strand S P, Vårum K M, Østgaard K. Interactions between chitosans and bacterial suspensions: adsorption and flocculation [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2003, **27**(1): 71-81.
- [7] Roussy J, Van Vooren M, Dempsey B A, *et al.* Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions [J]. *Water Research*, 2005, **39**(14): 3247-3258.
- [8] Divakaran R, Pillai V N S. Flocculation of river silt using chitosan [J]. *Water Research*, 2002, **36**(9): 2414-2418.
- [9] Hajime S. Flocculation of kaolin suspension with graft copolymers of chitosan [J]. *Japanese Journal of Polymer Science and Technology*, 1995, **52**(7): 410-414.
- [10] Huang C P, Chen Y. Coagulation of colloidal particles in water by chitosan [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1996, **66**(3): 227-232.
- [11] Pan J R S, Huang C P, Chen S C, *et al.* Evaluation of a modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles [J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, **147**(3): 359-364.
- [12] Divakaran R, Pillai V N S. Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan [J]. *Water Research*, 2001, **35**(16): 3904-3908.
- [13] Divakaran R, Pillai V N S. Mechanism of kaolinite and titanium dioxide flocculation using chitosan-assistance by fulvic acids? [J]. *Water Research*, 2004, **38**(8): 2135-2143.
- [14] 程建华, 胡勇有, 李泗清. 不同脱乙酰度壳聚糖接枝丙烯酸酰胺 DMC 絮凝剂的合成与表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, **21**(6): 266-269.
- [15] 程建华. 壳聚糖接枝三元共聚高分子絮凝剂的合成、表征与应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2005. 26-47.
- [16] Biggs S, Habgood M, Jameson G J, *et al.* Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2000, **80**(1-3): 13-22.
- [17] Sorlier P, Denuziere A, Viton C, *et al.* Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan [J]. *Biomacromolecules*, 2001, **2**(3): 765-772.
- [18] Pefferkorn E. Polyacrylamide at solid/liquid interfaces [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **216**(2): 197-220.
- [19] Hogg R. The role of polymer adsorption kinetics in flocculation [J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, **146**(1-3): 253-263.
- [20] Otsubo Y. Rheology of colloidal suspensions flocculated by reversible bridging [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, **56**(9): 2939-2946.
- [21] 徐晓军. 化学絮凝剂作用原理[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 87, 90, 108.
- [22] Healy T W, La Mer V K. The energetics of flocculation and redispersion by polymers [J]. *Journal of Colloid Science*, 1964, **19**(4): 323-332.
- [23] Mabire F, Audebert R, Quivoron C. Flocculation properties of some water-soluble cationic copolymers toward silica suspensions: a semiquantitative interpretation of the role of molecular weight and cationicity through a "patchwork" model [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1984, **97**(1): 120-136.
- [24] Dobičić B. Coagulation and flocculation: theory and application [M]. New York: M. Dekker, 1993. 355-390.