

# P(AM-DMDAAC)设计合成及其对微细高岭石颗粒絮凝性能研究

王陆军<sup>1,2</sup>, 闵凡飞<sup>1</sup>, NGUYEN A V<sup>2</sup>, 宋 畅<sup>1</sup>, 孙康康<sup>2</sup>, 胡尚玉<sup>1</sup>

(1. 安徽理工大学 材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001; 2. 昆士兰大学 化学工程学院, 布里斯班 昆士兰 4072)

**摘要:** 为实现煤泥水等尾矿水中微细黏土矿物颗粒的高效絮凝, 以微细高岭石颗粒为研究对象, 通过分子动力学模拟计算了不同阳离子单体絮凝剂在高岭石(001)面吸附性能的差异, 并优选出二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)为最佳阳离子聚合单体, 采用超声辅助自由基共聚法制备聚合物 P(AM-DMDAAC), 简称为 PDA. 采用正交试验优化了合成条件, 借助傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H NMR)、热重分析(TGA)和扫描电镜(SEM)对合成的聚合产物进行了表征, 通过絮凝沉降试验研究了不同盐度条件下 PDA 的絮凝性能. 结果表明: PDA 能够降低高岭石(001)面水分子密度, 并削弱两者之间相互作用, 提升对微细高岭石悬浮液的絮凝效果. 超声时间和引发剂用量对 PDA 的性能有高度显著影响, 且超声时间 > 二者间交互作用 > 引发剂用量. FTIR 和 <sup>1</sup>H NMR 结果表明聚合物 PDA 被成功制备, 最佳合成条件为超声时间 25 min, 引发剂用量 700 μL. TGA 表明 PDA 在室温下稳定不易分解, SEM 观测到 PDA 具有多孔和空间立体网状结构. 在离子浓度低于 0.1 mol/L 范围内, 金属阳离子通过电中和作用促进高岭石颗粒形成微聚体, 缩短絮团的形成时间并增强絮团的密实性, 从而协同增强 PDA 的絮凝性能, 效果顺序为 AlCl<sub>3</sub> > MgCl<sub>2</sub> > NaCl. 研究结果可以丰富絮凝理论和指导新型絮凝剂的设计合成.

**关键词:** 分子动力学模拟; 二甲基二烯丙基氯化铵; 絮凝剂; 正交试验; 超声

**中图分类号:** TD 94; X 752 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1964(2025)02-0458-13

## Study on the design and synthesis of P(AM-DMDAAC) and its flocculation properties on microfine kaolinite particles

WANG Lujun<sup>1,2</sup>, MIN Fanfei<sup>1</sup>, NGUYEN A V<sup>2</sup>, SONG Chang<sup>1</sup>, SUN Kangkang<sup>2</sup>, HU Shangyu<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China; 2. School of Chemical Engineering, The University of Queensland, Brisbane, Queensland 4072, Australia)

**Abstract:** In order to achieve efficient flocculation of fine clay mineral particles in tailings water such as coal slurry water, the differences in adsorption properties of different cationic monomer flocculants on kaolinite (001) surface were calculated by molecular dynamics simulation using microfine kaolinite particles as the object of study. Dimethyldiallyl ammonium chloride was preferred as the optimal cationic polymerization monomer, and the polymer P(AM-DMDAAC)

收稿日期: 2024-08-26 修回日期: 2024-11-18 DOI: 10.13247/j.cnki.jcumat.2024.0412

基金项目: 国家自然科学基金项目(52274251); 国家重点研发计划项目(2023YFC2907700); 中国留学基金委项目(202308340083)

通信作者: 闵凡飞(1969—), 男, 安徽省濉溪县人, 教授, 博士生导师, 工学博士, 从事微细矿物加工、能源转化及加工方面的研究.

E-mail: ffmin@aust.edu.cn Tel: 0554-6631202

引用格式: 王陆军, 闵凡飞, NGUYEN A V, 等. P(AM-DMDAAC)设计合成及其对微细高岭石颗粒絮凝性能研究[J]. 中国矿业大学学报, 2025, 54(2): 458-470.

WANG Lujun, MIN Fanfei, NGUYEN A V, et al. Study on the design and synthesis of P(AM-DMDAAC) and its flocculation properties on microfine kaolinite particles[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(2): 458-470.

was prepared by ultrasound-assisted free radical copolymerization, referred to as PDA. The synthesis conditions were optimized using orthogonal experiments, and the synthesized polymer products were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The flocculation performance of PDA under different salinity conditions was studied through flocculation and sedimentation experiments. The results show that PDA is able to reduce the water molecule density on the kaolinite (001) surface and weaken the interaction between the two to enhance the flocculation effect on the microfine kaolinite suspension. The time of ultrasound and the amount of initiator have a highly significant effect on the performance of PDA, with ultrasound time > interaction > initiator amount. The FTIR and  $^1\text{H}$  NMR results indicate that the polymer PDA has been successfully prepared, and the optimal synthesis conditions are ultrasound time of 25 min and initiator dosage of  $700\ \mu\text{L}$ ; TGA indicates that PDA is stable and not easily decomposed at room temperature; SEM observation shows that PDA has a porous and spatial three-dimensional mesh structure. In the range of ion concentration below  $0.1\ \text{mol/L}$ , the metal cations promoted the formation of microaggregates of kaolinite particles through electrical neutralization. The formation time of flocs was shortened and the compactness of flocs was enhanced, which synergistically enhanced the flocculation performance of PDA in the order of  $\text{AlCl}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$ . The research results can enrich flocculation theory and guide the design and synthesis of new flocculants.

**Key words:** molecular dynamics simulation; dimethyldiallyl ammonium chloride; flocculant; orthogonal experiment; ultrasound

煤泥水处理不仅直接影响水的再利用和煤泥的回收,而且对促进绿色生态和实现碳中和可持续发展具有重要意义<sup>[1-2]</sup>.随着优质煤炭资源的枯竭和大量精细尾矿的产生,煤泥水沉淀和脱水面临着更加严峻的挑战.主要表现在煤泥水中微细颗粒占比大、黏土矿物含量高、颗粒比表面积大以及表面电负性强等方面<sup>[3]</sup>.其中黏土矿物的存在被认为是加剧煤泥水处理难度的关键因素<sup>[4]</sup>.这些黏土矿物颗粒表面荷负电且极易形成水化膜,使得彼此之间存在较强的静电排斥和空间位阻效应,极难沉降.因此,提升煤泥水的处理效率,亟需深入研究黏土矿物与絮凝剂间的作用机制.其中,高岭石是煤泥水中主要的黏土矿物之一<sup>[5-6]</sup>.

在各种尾矿水处理方法中,絮凝凭借其经济性、简单性和有效性成为首选技术<sup>[7-8]</sup>.具有不同结构特征的絮凝剂表现出不同的絮凝和沉降特性,因此选择合适的絮凝剂对于提高絮凝效率至关重要<sup>[9-10]</sup>.阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)是一种水溶性线性聚电解质,具有高分子量和正电荷密度,而且成本低、效率高、操作简单<sup>[11]</sup>.它既可以通过电中和作用破坏煤泥水中带负电的矿物颗粒的稳定性,又可以通过吸附架桥作用加速絮凝沉降过

程.已有研究表明,丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵(AMTAC)<sup>[12]</sup>、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)<sup>[13]</sup>、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)<sup>[14]</sup>等单体可以与丙烯酰胺(AM)聚合,提高CPAM的絮凝性能.在众多单体中,DMDAAC是一种水溶性季铵盐,以其电荷密度高、水溶性好、价格相对低廉脱颖而出,成为研究的热点<sup>[15-16]</sup>.尽管人们对CPAM的合成进行了大量研究,但由于原材料和生产设备的成本相对较高,稳定性不够,以及缺乏系统的工艺优化,使其工业应用仍然有限<sup>[17]</sup>.因此,选择合适的聚合单体和进一步优化合成条件并提高CPAM的性能十分必要.在聚合物合成领域,超声波引发技术可以通过空化效应引发聚合<sup>[18]</sup>.与传统方法相比,超声引发法具有反应条件温和、聚合速度快、操作简单、单体转化率高等优点,这些优点使其成为制备新型CPAM的理想引发方式<sup>[19]</sup>.

近年来,由于分子模拟理论和计算效率的进步,使得分子动力学(MD)模拟方法在科学研究中变得越来越普遍.该方法目前通常用于解释实验现象,以及推动新型功能材料的设计研发.它通过在实验合成之前预测和确定目标物质的特性,不

仅降低了对探索性实验的依赖,还为微观相互作用机制提供了宝贵的见解<sup>[20]</sup>.基于 MD 模拟方法,文献[21]研究了支链长度和分布对壳聚糖接枝聚丙烯酰胺水溶性和吸附机理的影响,结果发现模拟获得的溶解度参数与使用总体贡献法计算的溶解度参数非常接近;文献[22]证明中等碳链长度的羧酸可以增强各组分在整个混合捕收剂系统中的扩散能力,并增强混合捕收剂在低阶煤表面的吸附能力;此外,文献[8,23-24]在该领域也进行了较多的研究,做出了广泛贡献.由此可见,使用 MD 方法对聚合物结构进行优选和设计是可行的,可以避免实验探索的盲目性.

本文首先采用 MD 方法,研究不同单体类型的聚合物分子链与高岭石表面的相互作用行为,从而优选聚合单体.其次以 AM 和 DMDAAC 为原料,采用超声辅助自由基共聚法制备聚合物 P(AM-DMDAAC),简称为 PDA,并通过正交试验研究超声时间和引发剂用量以及两者之间可能存在的交互作用对产物性能的影响.借助傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H NMR)、热重分析(TGA)和扫描电镜(SEM)对聚合产物进行表征.最后,通过絮凝沉降试验研究了不同金属离子环境下 PDA 的絮凝性能.本研究有助于丰富絮凝剂合成理论,同时对选矿厂选择特定絮凝剂提供指导作用.

## 1 材料与方 法

### 1.1 模型构建与计算细节

模型的构建和计算均是在 Material Studio 软件中进行的.为了避免离子度对结果的影响,每条 CPAM 分子链的聚合度均设置为 10,其中阳离子占比 30%,并用 Cl<sup>-</sup> 进行电荷平衡.3 种聚合物链分别记为 P(AM-DMC)、P(AM-AMTAC) 和 PDA,分子构型如图 1 所示.高岭石晶胞来自美国矿物学家晶体结构数据库,计算时将其扩展到 10×6×1 的超晶胞,并切割得到(001)表面用于后续吸附体系的构建<sup>[8]</sup>.将絮凝剂分子模型放置在一个与高岭石底面积一致,高度为 50 Å 的盒子中,利用 Forcite 模块首先进行结构优化,再经退火处理,得到聚合物的最稳定构型;其次在每个盒子底面均放置 3 条优化后的聚合物链,使其在高岭石表面接近单层半充满状态;之后通过 Amorphous Cell 模块向其中填充柔性的 SPC 水分子模型<sup>[25]</sup>,得到水环境中絮凝剂分子的结构模型.将上述模型添加到距离高岭石(001)面 2~3 Å 处.同时为了防止镜像层面间的相互作用对界

面吸附产生干扰影响,在絮凝剂/水层上方增加约 80 Å 的真空层,最终得到一个超晶胞体积大小为 51 Å×53 Å×145 Å 的吸附体系.吸附体系构建过程如图 2 所示.

力场参数选择 PCFF-interface 力场<sup>[26]</sup>,在三维周期性边界条件下运用 NVT 系综.模拟体系的温度控制采用 Nose 方法,分子间的长程静电作用及范德华作用的加和计算分别采用 Ewald 法和 Atombased 方法,截断半径采用 25 Å.聚合物模型退火处理时,温度区间为 300~800 K,共循环 25 个周期.吸附体系的动力学计算时,首先采用共轭梯度法进行几何优化,使模拟体系的能量最小化;其次对体系以 1 fs 的时间步长平衡 500 ps,以确保能量和温度随时间收敛,达到系统平衡状态;最后对平衡后的吸附体系再继续进行 200 ps 的结果输出计算,用于相关性质的分析,时间步长调整为 0.5 fs.

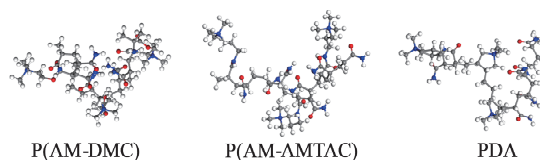


图 1 不同 CPAM 的分子结构模型

Fig. 1 Molecular structure models of different CPAM

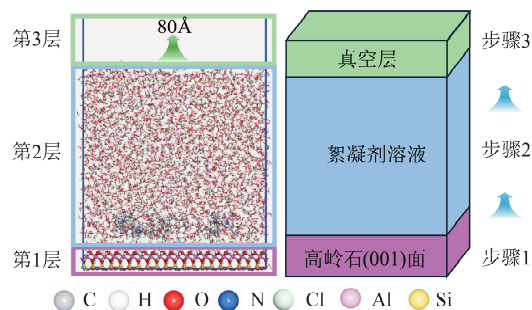


图 2 分子动力学吸附体系的构建过程

Fig. 2 Construction process of molecular dynamics adsorption system

### 1.2 试验材料

制备 PDA 所需药剂包括丙烯酰胺(AM,质量分数为 99.0%)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC,质量分数为 60%的水溶液)、2,2'-氮杂双(2-咪唑啉)二盐酸盐(VA-044)、甲酸钠(质量分数为 99.5%)、尿素(质量分数为 99.0%);絮凝沉降所用卤化物盐包括氯化钠(NaCl,质量分数为 99.0%)、无水氯化镁(MgCl<sub>2</sub>,质量分数为 99.0%)、无水氯化铝(AlCl<sub>3</sub>,质量分数为 99.0%),上述药剂全部购自麦克林试剂有限公司,均为分析纯,直接使用.絮凝沉降试验的微细高岭石颗粒与

文献[16]处理方法一致,均购自淮北金岩有限公司. 试验用水为去离子水.

### 1.3 PDA 的制备

PDA 的合成反应式如图 3 所示. 首先,称取 AM、DMDAAC 及各种助剂于反应瓶中,用去离子水溶解并搅拌使其混合均匀. 在 20 min 时加入一定量引发剂,引发剂与反应物混合均匀后停止搅拌,并立即密封反应容器,此过程持续通入氮气.

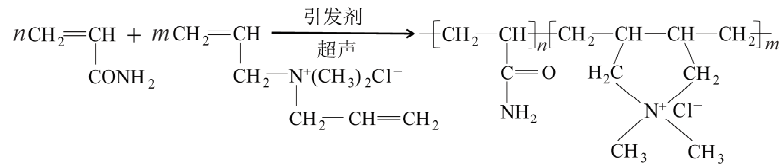


图 3 PDA 的合成反应式

Fig. 3 The synthesis reaction formula of PDA

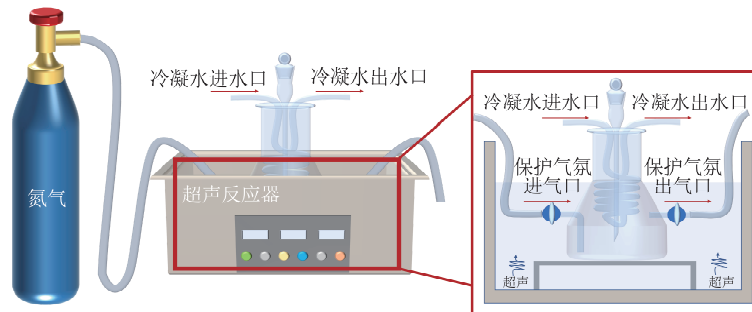


图 4 PDA 的合成反应装置

Fig. 4 The synthesis reaction apparatus of PDA

### 1.4 PDA 的表征

聚合产物的特性黏度 $[\eta]$ 是根据国家标准 GB12005.1—89《聚丙烯酰胺特性粘数测定方法》通过“单点法”测定的. 使用乌氏黏度计(中国上海申谊玻璃仪器有限公司,毛细管直径 0.5~0.6 mm),在 $(30 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 下获取毛细管中 1.00 mol/L NaCl 水溶液流动时间 $t_0$ . 以及其中含有共聚物溶液的流动时间 $t$ . 共聚物的特性黏度的计算公式为

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \eta_r)}}{\rho}, \quad (1)$$

式中: $[\eta]$ 为聚合物的特性黏度, mL/g; $\eta_{sp}$ 为增比黏度, $\eta_{sp} = (t - t_0)/t_0$ ;  $\eta_r$ 为相对黏度, $\eta_r = t/t_0$ ;  $\rho$ 为共聚物的质量浓度, g/mL.

通过特性黏度计算共聚物分子量 $M_w$ 的公式<sup>[7]</sup>如下:

$$M_w = 802 \times [\eta]^{1.25}. \quad (2)$$

在 Thermo Scientific Nicolet iS5(美国赛默飞公司)仪器上通过 KBr 压片法对样品进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)测量,波数范围为 500~

将反应容器置于超声波反应器中,控制超声波反应器中的水浴温度,在 40 kHz 频率下进行超声合成一段时间,完成后停止超声,继续控制温度进行产品熟化. 合成反应装置如图 4 所示. 将制得的聚合产物剪碎,先用丙酮浸泡 24 h,再用无水乙醇浸泡 24 h,以除去均聚物和残留的单体. 将得到的白色固体置于真空干燥箱中于 $60^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h,取出后粉碎,即得 PDA 粉末状样品.

4 000  $\text{cm}^{-1}$ . 样品的 $^1\text{H}$  NMR 波谱由 AVANCE NEO 400M(德国布鲁克仪器公司)以氧化氘( $\text{D}_2\text{O}$ )为溶剂测量. 使用氮气作为保护气体,通过 TGA 500(美国 TA Instruments 公司)对产物进行热重分析. 使用 ZEISS GEMINI 500 扫描电子显微镜(德国蔡司公司)观察和分析样品的形态特征.

### 1.5 絮凝沉降试验

絮凝沉降试验方法是在文献[16]相关研究的基础上,首先采用两步处理法配置高岭石悬浮液:通过磁力搅拌器控制高岭石悬浮液在 750 r/min 转速下混合 5 min,之后加入不同类型盐溶液,并以相同的转速混合 30 min,确保盐溶液与高岭石颗粒混合均匀. 然后将自制的聚合物 PDA 配制适当浓度的水溶液,滴加至上述不同盐溶液环境的高岭石悬浮液中,立即用电动搅拌器以 750 r/min 混合 5 min,而后使其自然沉降 10 min. 此时记录底部压缩体的高度,并抽取上清液进行浊度测试. 同时将上清液注入 Zeta 电位仪的测量池中,对上清液中残存的微细高岭石颗粒进行 Zeta

电位测试。

## 2 计算结果及分析

### 2.1 MD 模拟结果分析

分子模拟的结果既可以用于分析絮凝剂与矿物表面的微观吸附机理,又可以为聚合单体的选择提供依据.本文采用 MD 模拟方法,研究了不同单体类型的 CPAM 在高岭石(001)面吸附的差异性,通过水的密度分布、相互作用能、自扩散系数以及相对浓度分布分析,优选出了用于聚合反应的最佳单体。

#### 2.1.1 水的密度分布

矿物颗粒表面水化膜的存在是导致其难以聚集沉降的重要原因,而絮凝剂分子会与水分子发生竞争吸附,从而影响矿物表面的水层分布.不同单体类型的 CPAM 与高岭石(001)面吸附后表面的水密度变化结果,如图 5 所示。

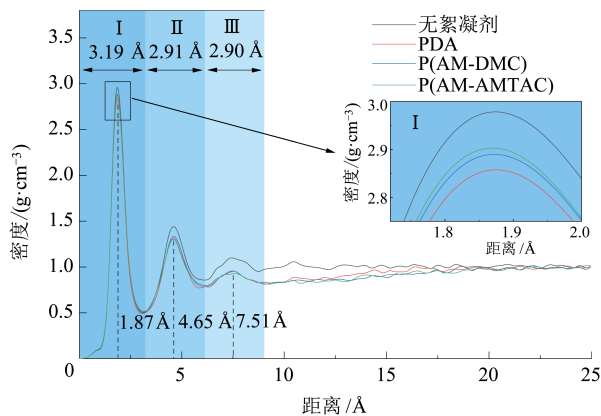


图 5 高岭石(001)面上水的密度分布  
Fig. 5 Density distribution of water on kaolinite (001) surface

水密度分布曲线可以直观地描述吸附在高岭石表面的水分子的空间状态和位置分布.从图 5 可以看出,不同 CPAM 吸附体系下的水分子均会在高岭石表面形成 3 层水化膜.水化膜厚度约为 9 Å,且密度逐级递减,最终达到体积水密度水平.第一层水化膜主要集中在表面以上 3.19 Å 区域内,峰值出现在 1.87 Å 处,其半峰全宽约为 0.84 Å,表明第一吸附层中的水分子密集吸附在高岭石表面的氢原子和氧原子附近,具有更严格的取向;第二和第三水化层的峰值分别出现在表面以上 4.65 Å 和 7.51 Å 附近.此外,图 5 显示不同类型 CPAM 的吸附不会改变高岭石表面水化膜的结构,但是会降低水化膜的密度,通过局部放大图可以看出,不同类型 CPAM 降低表面水化膜密度的能力大小为 PDA > P(AM-DMC) > P(AM-

AMTAC).

#### 2.1.2 相互作用能

为了进一步定量分析不同絮凝剂对水分子吸附的削弱作用,计算了水分子与高岭石表面间的相互作用能.相互作用能的计算公式如式(3)<sup>[22]</sup>所示,计算结果列于表 1 中。

$$E = \frac{1}{2}(E_t - E_{k_w} - E_{f_w} - E_k - E_f + E_w + E_{k_f}), \quad (3)$$

式中: $E$  为相互作用能; $E_t$  为整个吸附体系的总能量; $E_k$ ,  $E_f$  和  $E_w$  和分别为高岭石表面、絮凝剂分子、水分子的能量; $E_{k_w}$ ,  $E_{f_w}$ ,  $E_{k_f}$  分别为高岭石表面/水分子、絮凝剂/水分子以及高岭石表面/絮凝剂体系的能量;上述物理量的单位均为 kcal/mol.

表 1 不同类型 CPAM 吸附后水分子与高岭石(001)表面相互作用能

Table 1 The interaction energy between water molecules and kaolinite (001) surface after different types of CPAM adsorption

CPAM 类型	相互作用能 (kcal · mol <sup>-1</sup> )
PDA	-2 515.31
P(AM-DMC)	-2 554.17
P(AM-AMTAC)	-2 544.61

表 1 结果显示,不同吸附体系中水与高岭石表面间的相互作用能均为负数,说明高岭石与水分子之间存在相互吸引.相互作用能的绝对值越大,表明它们之间的相互作用越强,吸附越容易.由表 1 可知,在 PDA 体系中,水分子与高岭石表面间的相互作用能(-2 515.31 kcal/mol)绝对值最低,说明该体系中水分子与高岭石(001)面相互作用最弱.换言之,絮凝剂 PDA 与 P(AM-DMC)和 P(AM-AMTAC)相比,能够更好地吸附在高岭石表面,从而排开表面的水分子,削弱两者之间的相互作用.这也很好地解释了图 5 中 PDA 作用下的表面水化膜密度最低。

#### 2.1.3 絮凝剂分子的自扩散系数和相对浓度

为了研究絮凝剂分子在高岭石表面的吸附扩散行为,计算了不同单体类型的 CPAM 的均方根位移(MSD)和自扩散系数( $D$ ),结果如图 6 所示.其中  $D$  是 MSD 曲线进行线性拟合后斜率的 1/6.

当 CPAM 与高岭石表面存在较强的相互作用,其高岭石表面的动态行为会受到限制.从图 6 可以看出, PDA, P(AM-DMC), P(AM-AMTAC)这 3 种不同单体类型的 CPAM 的自扩

散系数分别为  $0.77 \times 10^{-9}$ ,  $1.06 \times 10^{-9}$ ,  $1.19 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . 其中 PDA 的自扩散系数最小, 说明其在高岭石表面的吸附最稳定. 吸附是絮凝的基础, 扩散是絮凝的强化, 因此我们进一步分析了高岭石(001)表面沿法线方向上絮凝剂的相对浓度分布, 结果如图 7 所示.

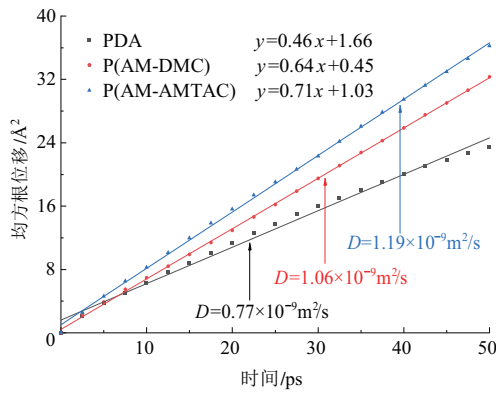


图 6 不同类型 CPAM 在高岭石(001)面吸附后的均方根位移

Fig. 6 MSD of different types of CPAM after adsorption on kaolinite (001) surface

从图 7 可以看出, PDA 形成的浓度峰更高且更靠近高岭石表面, 进一步说明其与高岭石表面的吸附更加稳定. 当 CPAM 的聚合物链吸附在高岭石(001)面时, 未被吸附的聚合物链片段会在溶液中拉伸以吸附在另一个具有反应位点的表面上. 图 7 显示 PDA 的扩散范围为  $0.39 \sim 26.96 \text{ \AA}$ , P(AM-DMC) 的扩散范围为  $0.39 \sim 24.45 \text{ \AA}$ , P(AM-AMTAC) 则是  $2.39 \sim 24.45 \text{ \AA}$ . 由此可见, 3 种 CPAM 絮凝剂中, PDA 的扩散范围更广. 所以 PDA 聚合物链会暴露出更多的活性位点, 用于与

其他高岭石表面的吸附和桥接过程.

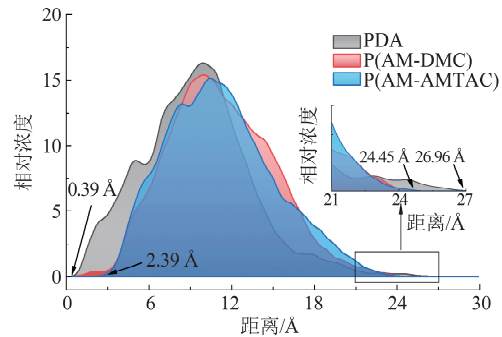


图 7 不同类型 CPAM 在高岭石(001)面吸附后的相对浓度

Fig. 7 Relative concentration of different types of CPAM after adsorption on kaolinite (001) surface

上述 MD 模拟结果分析表明, PDA 絮凝剂能更稳定地吸附在高岭石表面, 削弱水分子与矿物表面间的作用. 此外, 文献[27]通过密度泛函理论计算了不同阳离子结构单元与高岭石表面间吸附性能的差异, 结果发现 DMDAAC 与高岭石表面间电荷转移量最大. 基于此, 本研究后续选择 DM-DAAC 为阳离子单体, 采用超声辅助自由基共聚法制备 PDA, 并通过试验探究其絮凝特性.

### 2.2 正交试验结果分析

选择正交表  $L_9(3^4)$  进行 PDA 合成的正交试验, 综合考虑超声时间、引发剂用量以及两者之间可能存在的交互作用对 PDA 性能的影响. 使用时将引发剂 VA-044 配置成质量浓度为  $0.1 \text{ g/mL}$  的水溶液. 按照正交试验表列出 9 组不同试验方案, 严格操作执行试验, 测出每组试验产物的特性黏度. 正交试验结果如表 2 所示.

表 2 正交试验结果

Table 2 The results of orthogonal experiments

序号	引发剂用量/ $\mu\text{L}(A)$	超声时间/ $\text{min}(B)$	交互作用 ( $A \times B$ )	交互作用 ( $A \times B$ )	试验指标(特性黏度)/( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )		
					$x_{ij} (i=1, 2, 3, \dots, 9; j=1, 2, 3)$		
1	1(500)	1(15)	1	1	819.94	814.37	829.11
2	1	2(20)	2	2	716.37	718.71	718.09
3	1	3(25)	3	3	705.67	697.45	695.15
4	2(600)	1	2	3	920.32	910.01	906.46
5	2	2	3	1	675.13	661.65	664.23
6	2	3	1	2	792.34	793.00	796.62
7	3(700)	1	3	2	773.53	757.30	766.25
8	3	2	1	3	640.69	654.22	641.83
9	3	3	2	1	1 027.15	1 033.14	1 001.67

对表 2 的正交试验结果进行方差分析, 结果如表 3 所示. 由表 3 可知, 引发剂用量(A)和超声时

间(B)对试验指标具有高度显著影响, 引发剂用量和超声时间之间的交互作用( $A \times B$ )对试验指标

也是高度显著影响. 对比三者数值大小可以看出, 各因素影响的主次地位为: 超声时间( $B$ ) $>$ 二者间交互作用( $A \times B$ ) $>$ 引发剂用量( $A$ ). 季铵盐型

聚丙烯酰胺 PDA 的最佳合成条件为超声时间 25 min, 引发剂用量 700  $\mu\text{L}$ , 此时 PDA 的分子量约为  $5.0 \times 10^6$  Da.

表 3 方差分析表

Table 3 Analysis of variance table

方差来源	偏差平方和 $S$	自由度 $f$	平均偏差平方和 $V$	$F$ 值	临界值	显著性
A	19 718.13	2	9 859.07	148.51		***
B	151 335.50	2	75 667.75	1 139.81	$F_{0.01}(2,18)=6.01$	***
$A \times B$	184 887.65	4	46 221.91	696.26	$F_{0.01}(4,18)=4.58$	***
误差 $e$	1 194.96	18	66.39			
总和 $T$	357 136.23	26				$B > A \times B > A$

注: \*\*\* 表示高度显著.

超声波在聚合物合成领域的具体作用包括自由基的产生、自由基引发剂的活化、非均相系统的均质化、聚合物降解以产生大自由基和单体分散以形成非均相颗粒<sup>[28-29]</sup>. 当声波通过反应混合物时, 溶液中的挥发性分子扩散成空化气泡. 如图 8a 所示, 在达到临界尺寸时, 空化气泡内爆, 导致能量耗散, 促进产生相应的自由基, 这些高反应性自由基的形成有助于启动聚合反应. 在反应初期阶段, 玻璃容器中的混合物是透明的, 超声波可以很容易地穿透它们分解引发剂并产生自由基. 因此随着超声时间的延长, 会产生更多的自由基, 使聚合反应更完全, 导致更高的特性黏度, 聚合过程如

图 8b 所示. 然而随着反应的进行, 引发剂被完全分解, 导致溶液中的自由基数量无法进一步提高. 其次, 透明溶液逐渐聚合变成凝胶, 阻碍了超声波的空化效应. 此时, 聚合和链转移几乎全部停止, 特性黏度保持在一定水平, 继续延长时间则会引起聚合物的交联. 文献[30]研究表明, 当超声波时间达到极限时, 超声波同时作用于非晶区和结晶区, 导致材料的结晶度下降, 这验证了本文的研究结果. 此外, 文献[31]研究发现当超声波存在, 而过硫酸盐(引发剂)不存在的情况下聚合反应不会发生, 由此可见超声与引发剂之间存在着交互作用.

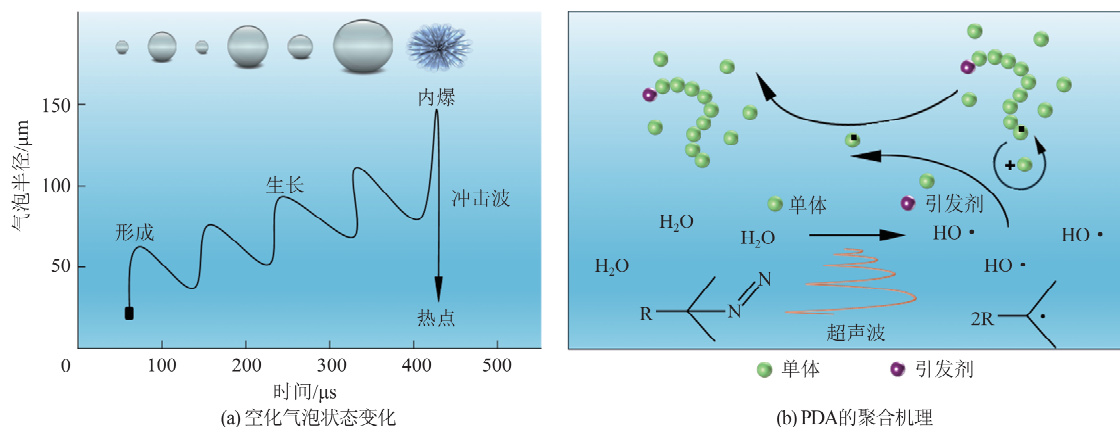


图 8 超声波引发的空化效应与聚合过程

Fig. 8 Cavitation effect and polymerization process induced by ultrasound

## 2.3 PDA 的表征测试结果

### 2.3.1 特征官能团分析

为了验证目标产物 PDA 的成功制备, 对聚合产物进行了傅里叶变换红外光谱分析, 结果如图 9 所示. 图 9 显示了聚合单体 AM 和 DMDAAC 以及聚合产物 PDA 的 FTIR 光谱. AM 光谱中, 在  $3\,354\text{ cm}^{-1}$  处出现氨基  $-\text{NH}_2$  的伸缩振动吸收峰, 在  $1\,672\text{ cm}^{-1}$  处为酰胺基团中羰基  $\text{C}=\text{O}$  的

特征吸收峰, 这两处是 AM 单体的典型特征峰<sup>[7,14]</sup>. 在 DMDAAC 光谱中,  $2\,983\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,482\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰归因于  $\text{C}-\text{H}$  在甲基上的伸缩振动和  $-\text{CH}_2$  的对称以及  $-\text{CH}_3$  的不对称弯曲振动, 在  $1\,430\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-\text{N}^+$  对称弯曲吸收峰<sup>[14]</sup>. 从 PDA 光谱可以看出, AM 和 DMDAAC 的特征吸收峰均出现在了 PDA 光谱中, 只是伴随着微小的位移, 这证明 PDA 已由 AM 和 DM-

DAAC 成功聚合. DMDAAC 光谱中  $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$  处为  $\text{C}=\text{C}$  的振动吸收峰<sup>[32]</sup>, 其在聚合产物 PDA 光谱中消失, 进一步证实了 AM 与 DMDAAC 之间存在聚合反应.

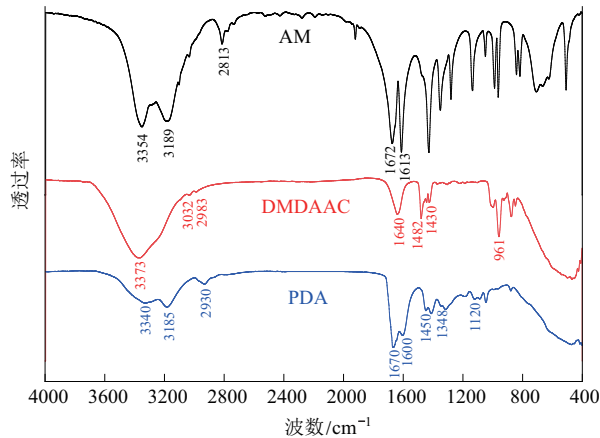


图 9 傅里叶变换红外光谱分析  
Fig. 9 Analysis of Fourier transform infrared spectroscopy

### 2.3.2 核磁共振波谱分析

仅通过特征官能团的分析证明目标产物的成功制备是不够全面的, 因此对聚合产物中的氢元素进行了核磁共振测试, 它是鉴定物质结构的另一有效手段. 使用 MestReNova 软件进行数据分析, 结果如图 10 所示. 图 10 可知, 化学位移 ( $\delta$ ) =  $4.67 \times 10^{-6}$  处的强吸收峰归因于溶剂  $\text{D}_2\text{O}$  中的质子<sup>[14]</sup>,  $\delta = 1.34 \times 10^{-6} \sim 1.70 \times 10^{-6}$  和  $\delta = 1.98 \times 10^{-6} \sim 2.25 \times 10^{-6}$  处的吸收峰分别来源于主链上的  $-\text{CH}_2-$  (a, c) 和  $-\text{CH}-$  (b) 中的质子<sup>[33]</sup>. 而  $\delta = 2.87 \times 10^{-6}$  和  $\delta = 3.75 \times 10^{-6}$  处的峰值则分别对应于 PDA 聚合后形成的五元环中的  $-\text{CH}-$  (d) 和  $-\text{CH}_2-$  (e) 中的质子<sup>[17]</sup>.  $\delta = 3.45 \times 10^{-6} \sim 3.56 \times 10^{-6}$  处的吸收峰值归因于 DMDAAC 中的  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$  (f) 中的质子<sup>[34]</sup>.  $^1\text{H}$  NMR 波谱的分析结果为 AM 和 DMDAAC 的共聚进一步提供了结构证明. 此外, 图 10 中显示所有峰的信号强度之间的差异微小, 表明通过超声辅助自由基共聚法制备的 PDA 具有均匀分布的分子链.

### 2.3.3 稳定性分析

通过热重分析对聚合产物 PDA 的稳定性进行分析表征, 结果如图 11 所示. 从图 11 可知, 当温度升高至  $60\ ^\circ\text{C}$  时, 聚合物出现第一次明显失重, 这主要是因为粉状的聚合物吸收了空气中的水分, 而这部分水分又在受热后挥发<sup>[35]</sup>, 试样失重  $13.54\%$ ; 继续升高温度, 聚合物 PDA 第二次明显

失重出现在温度为  $278\ ^\circ\text{C}$  时, 这是由于在高温条件下 PDA 开始发生化学分解反应, 主要为酰胺基的亚胺反应以及季铵基的脱甲基反应<sup>[36]</sup>, 同时脱去氯化氢所产生的失重结果, 试样失重  $22.41\%$ ; 当温度继续升高至  $405\ ^\circ\text{C}$  时, 聚合物出现第三次明显失重, 失重结果表明此时聚合物 PDA 主链发生断裂开始分解, 以及有机物的碳化<sup>[37]</sup>, 试样迅速失重  $44.84\%$ ; 当温度达  $500\ ^\circ\text{C}$  后, PDA 重量基本保持稳定, 说明有机物分解基本完成. 由分析结果可以看出, 所制得的聚合物 PDA 在常温下是稳定的, 不易发生分解.

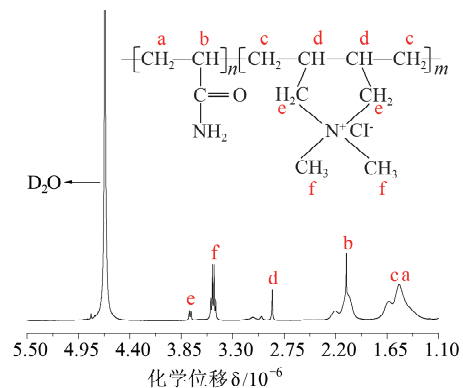


图 10 PDA 的核磁共振氢谱分析  
Fig. 10  $^1\text{H}$  NMR analysis of PDA

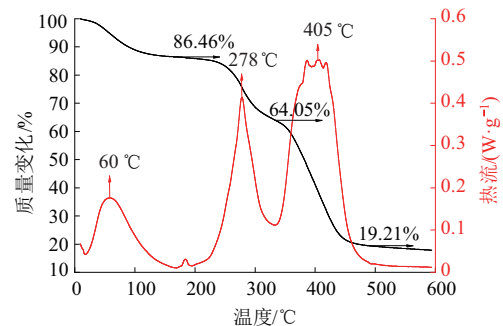


图 11 PDA 的 TG/DSC 分析  
Fig. 11 TG/DSC analysis of PDA

### 2.3.4 微观形貌分析

通过表面微观结构形态, 可以进一步了解聚合物 PDA 的絮凝机理, 为絮凝沉降研究提供更多理论支持. PDA 的扫描电镜表征结果如图 12 所示. 图 12 为一系列不同放大倍数下 PDA 的表面形态. 图 12a 显示 PDA 具有丰富的多孔结构, 这是因为超声波能够提供用于引发的高效辐射能量, 会出现大量以引发自由基为中心的反应区域, 提高聚合反应速率并形成多孔结构<sup>[38]</sup>. 这种多孔结构可以改善聚合物的表面积, 有利于聚合物和污泥颗粒之间的吸附和桥接行为. 此外水分子更容易渗透到聚合物孔隙中, 提高 PDA 的溶解度. 图

12b 和 12c 可以观察到丰富的树状凸起和分布均匀的网状结构,这进一步明显增大了聚合物 PDA 的比表面积.这种独特的多孔紧密空间立体网状

结构,使其具有更优质的吸附架桥和网捕作用能力,从而强化絮凝沉降作用性能.

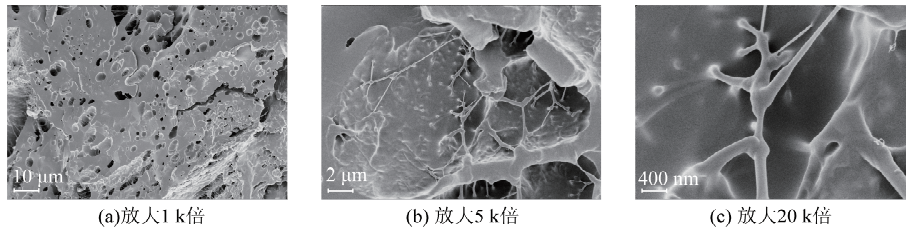


图 12 PDA 的 SEM 图像  
Fig. 12 SEM image of PDA

## 2.4 絮凝沉降试验结果

### 2.4.1 用量对 PDA 絮凝性能的影响

以黏土矿物高岭石为试验对象,固定矿浆质量浓度为 20 g/L,研究了不同用量的 PDA 对高岭石颗粒的絮凝效果,结果如图 13 所示.絮凝沉降试验综合考虑上清液浊度、压缩体高度和沉降产率.从图 13 可以看出,当 PDA 用量低于 100 g/t 时,浊度和压缩体高度均在不断降低,沉降产率快速提升,说明絮凝剂用量的增加能够有效促进高岭石颗粒的沉降效果.继续增加药剂用量,浊度和

沉降产率基本保持不变,而压缩体高度逐渐升高,说明此时絮凝体开始变得松散.这是因为絮凝剂用量过大,导致颗粒表面吸附的聚合物过度饱和,产生空间位阻效应,增加了颗粒间碰撞聚集的难度和距离.此外,絮凝剂用量过大会导致溶液黏度升高、形成的絮凝结构较大而难以沉降.这些大而松散的絮凝体孔隙变大,导致内部滞留不必要的水量,从而影响絮凝效果.因此,PDA 絮凝微细高岭石颗粒的最佳用量约为 100 g/t.

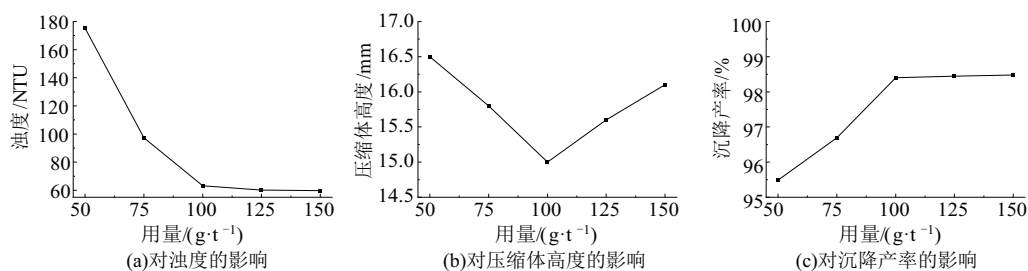


图 13 PDA 用量对絮凝沉降结果的影响

Fig. 13 The influence of PDA dosage on flocculation and sedimentation results

### 2.4.2 金属离子对 PDA 絮凝性能的影响

随着选矿厂的水不断回收利用,使得水系统中循环和积累了各种各样的离子<sup>[39]</sup>.为了表征所合成的絮凝剂 PDA 对煤泥水等尾矿废水溶液环境的适应性,研究了不同类型和不同浓度的金属离子对 PDA 絮凝性能的影响.PDA 的用量固定为低于最佳用量的 75 g/t,结果如图 14 所示.

从图 14 可以看出,金属离子的加入促进了 PDA 絮凝剂的处理效率.具体而言,图 14a 显示,随着离子浓度的增加,上清液浊度呈现出先减小后增大的趋势,而整个过程均低于单一使用 PDA 絮凝剂最佳用量 100 g/t 的值(如图 13a 所示).在离子浓度低于 0.1 mol/L 范围内,促进 PDA 降低上清液浊度的能力顺序为  $\text{AlCl}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$ .研究表明无机混凝剂(离子)往往会产生小而坚硬

的絮凝体<sup>[40]</sup>,所以观察图 14b 可以发现压缩体高度随着离子浓度的增加不断降低,离子浓度增加到 0.5 mol/L 时,压缩体高度有所升高,但仍低于仅使用絮凝剂的结果.图 14c 中,金属离子的加入显著提升了沉降产率,并且随着离子浓度的增加,沉降产率先增大后减小,当  $\text{Al}^{3+}$  浓度为 0.05 mol/L 时,沉降产率高达 99.04%.从图 14d 可以看出,金属离子的加入可以调节高岭石颗粒的表面电荷.在低于 0.1 mol/L 离子环境中,阳离子可以中和矿物表面的负电荷,以减少颗粒间的静电斥力,增强 PDA 的絮凝性能.超过此浓度不仅会逆转表面电荷,而且会使 PDA 絮凝剂发生卷曲等空间效应,从而恶化絮凝效果.这些复杂的影响都反映在观察到的上清液浊度、压缩体高度和沉降产率的变化趋势中.此外,金属离子的水合能不同

导致调节能力有所差异<sup>[41]</sup>，由于  $Al^{3+}$  水合能更高，所以会更好地吸附在高岭石颗粒表面，调节表面电荷，促进絮凝效果。

传统观点认为，基于电荷筛选效应，无机盐的引入会减弱阳离子絮凝剂的絮凝性能。然而，本研究中制备的 PDA 絮凝剂似乎与无机盐表现出协同相互作用。这种相互作用的潜在机制可以描述如下：首先，金属离子带有正电荷，能够中和矿物表面的负电荷，促进双电层的压缩；其次，PDA 絮

凝剂的加入能够排开表面水分子，与矿物表面发生稳定吸附，进一步桥接和修补已经初步形成的聚集体；随着大量絮凝体的生成，絮凝剂的网捕卷扫作用开始占据主导地位，最终使高岭石颗粒有效絮凝沉降。在单一的 PDA 絮凝体系中，由于没有发生初始电中和，所以修补和桥接的效率会受到负面影响。文献[42-43]证实了这一观点。金属离子促进 PDA 絮凝高岭石颗粒的过程如图 15 所示。

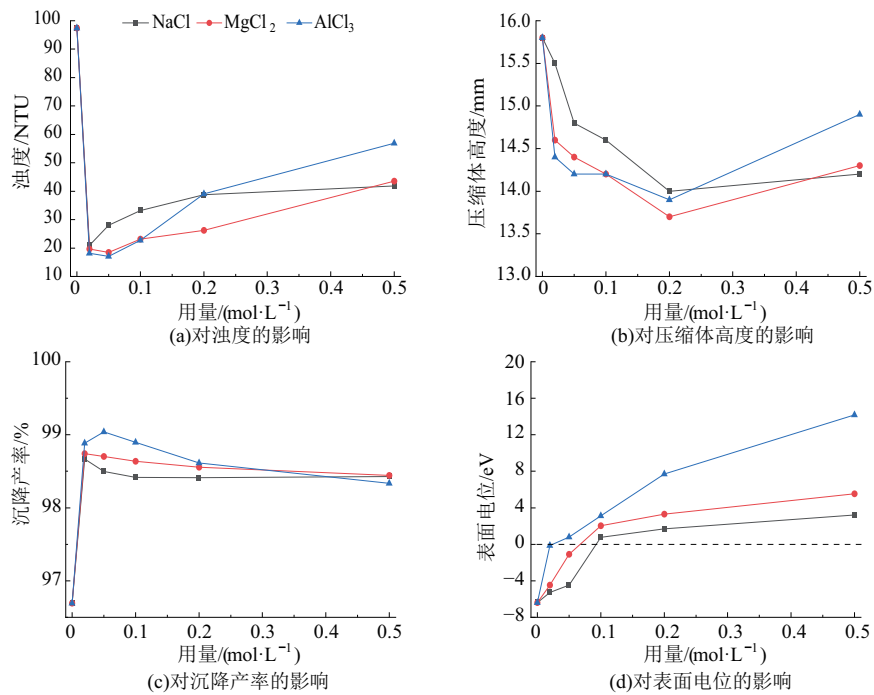


图 14 金属离子对 PDA 絮凝沉降结果的影响

Fig. 14 The influence of metal ions on the flocculation and sedimentation results of PDA

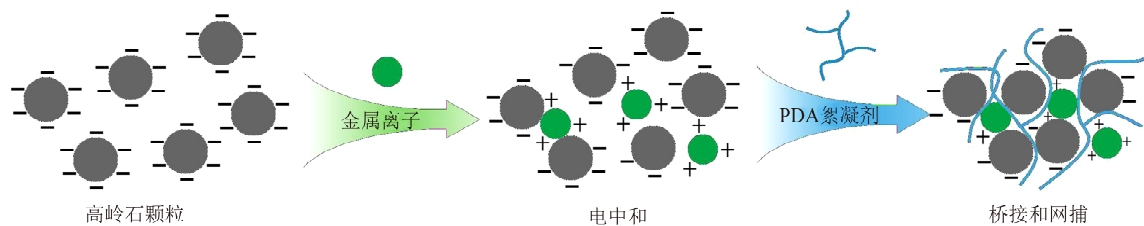


图 15 金属离子促进 PDA 絮凝高岭石颗粒过程

Fig. 15 The process of metal ions promoting PDA flocculation of kaolinite particles

### 3 结论

1) PDA、P(AM-DMC)、P(AM-AMTAC) 这 3 种不同单体类型的 CPAM 与高岭石(001)面相互作用后会弱化水分子与高岭石(001)面的相互作用，其中 PDA 与高岭石(001)面的作用能力最强，且具有较强的扩散能力，增加与其他颗粒的吸附碰撞机会，从而强化絮凝。

2) 超声辅助自由基共聚法能够成功制备

PDA，最佳合成条件是超声时间 25 min，引发剂用量 700  $\mu$ L，各因素影响的主次地位为超声时间 > 二者间交互作用 > 引发剂用量，且均为高度显著影响；PDA 在室温下稳定不易分解，其独特的多孔和空间立体网状结构，有利于增强絮凝和溶解性能。

3) 金属离子的加入，能够中和高岭石颗粒表面的负电荷，促进高岭石颗粒形成微聚体，缩短絮团的形成时间并增强絮团的密实性，从而协同增

强 PDA 的絮凝性能. 在金属离子浓度低于 0.1 mol/L 范围内, 离子电荷密度越高, 其电中和作用越明显, 增强 PDA 絮凝能力的顺序为  $\text{AlCl}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$ ; 较高的离子浓度会逆转颗粒的表面电荷, 从而恶化絮凝效果.

#### 参考文献:

- [1] ZHU Z L, ZHAO B H, TIAN C C, et al. Plasma pre-treatment to enhance the sedimentation of ultrafine kaolinite particles: Experiments and mechanisms[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 59:105012.
- [2] 裴伟伟, 马晓敏, 樊玉萍, 等. 基于 BPMA 预测的特低灰煤浮选制备效果[J]. *中国矿业大学学报*, 2023, 52(2):389-396.  
PEI Weiwei, MA Xiaomin, FAN Yuping, et al. Effect of flotation preparation of ultra-low ash coal based on BPMA prediction[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2023, 52(2):389-396.
- [3] ZHAO Y, MENG L, SHEN X N. Study on ultrasonic-electrochemical treatment for difficult-to-settle slime water [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 64:104978.
- [4] 张明青, 刘 颀, 宋灿灿. 从黏土行为视角认识煤泥水沉降性能[J]. *选煤技术*, 2021, 6(1):44-49.  
ZHANG Mingqing, LIU Qi, SONG Cancan. Exploration of coal slurry sedimentation characteristics from the perspective of clay behavior[J]. *Coal Preparation Technology*, 2021, 6(1):44-49.
- [5] LIU L Y, KONG C L, ZHAO H Y, et al. Elucidating the enhancement of kaolinite flotation by iron content through density functional theory: A study on sodium oleate adsorption efficiency[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2024, 34:855-866.
- [6] 凌云嘉, 陈 军, 孙 宇, 等. 十二胺在  $\text{Fe}^{2+}$  掺杂高岭石层面吸附的密度泛函研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2023, 52(3):596-606.  
LING Yunjia, CHEN Jun, SUN Yu, et al. DFT calculations on the adsorption of dodecylamine on surface of  $\text{Fe}^{2+}$ -doped kaolinite[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2023, 52(3):596-606.
- [7] ZHOU Y H, ZHENG H L, WANG Y L, et al. Enhanced municipal sludge dewaterability using an amphiphilic microblocked cationic polyacrylamide synthesized through ultrasonic initiation: Copolymerization and flocculation mechanisms[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 594:124645.
- [8] 闵凡飞, 汪 婷, 任 豹, 等. APAM 在水/高岭石界面吸附行为的试验和分子模拟研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2022, 51(3):572-580.  
MIN Fanfei, WANG Ting, REN Bao, et al. Experimental and molecular simulation study of the adsorption behavior of APAM at water/kaolinite interface [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2022, 51(3):572-580.
- [9] HU P, ZHUANG S H, SHEN S H, et al. Dewaterability of sewage sludge conditioned with a graft cationic starch-based flocculant: Role of structural characteristics of flocculant [J]. *Water Research*, 2021, 189(3):116578.
- [10] 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(15):59-89.
- [11] HOU J C, HONG C, LING W, et al. Research progress in improving sludge dewaterability: Sludge characteristics, chemical conditioning and influencing factors[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 351:119863.
- [12] KUMAR K, ADHIKARY P, KARMAKAR N C, et al. Synthesis, characterization and application of novel cationic and amphoteric flocculants based on amylopectin[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 127:275-281.
- [13] CHI N P, LIU J J, LEI M H, et al. Preparation of amphiphilic cationic polyacrylamide (CPAM) with cationic microblock structure to enhance printing and dyeing sludge dewatering and condition performance[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30:13079-13093.
- [14] MA J Y, SHI J, DING H C, et al. Synthesis of cationic polyacrylamide by low-pressure UV initiation for turbidity water flocculation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 312:20-29.
- [15] 丁淑芳, 潘凤娇, 赵玉洁, 等. 阳离子型淀粉接枝改性絮凝剂的合成及性能研究[J]. *中国煤炭*, 2023, 49(9):104-110.  
DING Shufang, PAN Fengjiao, ZHAO Yujie, et al. Research on the synthesis and performance of cationic starch graft-modified flocculant [J]. *China Coal*, 2023, 49(9):104-110.
- [16] WANG L J, MIN F F, CHEN J, et al. Flocculation performance and mechanism of P (DMDAAC-AM) on clay mineral layer: Insights from DFT calculation and experiment[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 607:155089.

- [17] CASTILLO C, FAWELL P, COSTINE A. Optimising the activity of acrylamide-based polymer solutions used to flocculate mineral processing tailings suspensions: A review[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, 199: 214-237.
- [18] LIAO Y, ZHENG X Y, ZHANG Z Q, et al. Ultrasound-assisted polymerization of P (AM-DMDAAC): Synthesis, characterization and sludge dewatering performance[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5: 5439-5447.
- [19] PADMAKUMAR A K, JAFARI V F, SINGHA N K, et al. Synthesis of star polymers using ultrasound-induced RAFT polymerization[J]. *Journal of Polymer Science*, 2023, 61(13): 1372-1381.
- [20] QUEZADA G R, JELDRES M, TORO N, et al. Understanding the flocculation mechanism of quartz and kaolinite with polyacrylamide in seawater: A molecular dynamics approach[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 608: 125576.
- [21] ZHAO W, ZOU W J, LIU F Y, et al. Molecular dynamics simulations of the solubility of chitosan grafted polyacrylamide and its adsorption mechanism with kaolinite: Impact of length and distribution of branched - chain[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141: 55547.
- [22] LIU Z C, DONG X S, LIAO Y F, et al. New insights into the adsorption and assembly of mixed collectors with different carbon chain lengths on the low-rank coal flotation by sum-frequency vibration spectroscopy and molecular dynamics simulation[J]. *Powder Technology*, 2024, 434: 119294.
- [23] CHENG Y L, CHEN J, MIN F F, et al. Research on the flotation efficiency of alcohol/ether alcohol frothers for common collectors: Insight of molecular dynamics simulations[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 614: 156233.
- [24] ZHANG L F, MIN F F, CHEN J, et al. Study on flocculation performance and mechanism of cationic polyacrylamide on montmorillonite: Insights from experiments and molecular simulations[J]. *Chemical Physics*, 2024, 579: 112190.
- [25] MAHONEY M W, JORGENSEN W L. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(20): 8910-8922.
- [26] HEINZ H, LIN T, MISHRA R K, et al. Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures: The interface force field[J]. *Langmuir*, 2013, 29(6): 1754-1765.
- [27] REN B, MIN F F, CHEN J, et al. Adsorption mechanism insights into CPAM structural units on kaolinite surfaces: A DFT simulation[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 197: 105719.
- [28] SANAEISHOAR H, SABBAGHAN M, ARGYROPOULOS D S. Ultrasound assisted polyacrylamide grafting on nano-fibrillated cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 1071-1077.
- [29] CHU H J, WEI H L, ZHU J. Ultrasound enhanced radical graft polymerization of starch and butyl acrylate [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2015, 90: 1-5.
- [30] ISHAK N, KHALIL I, ABDULLAH F, et al. A correlation on ultrasonication with nanocrystalline cellulose characteristics [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 246: 116553.
- [31] VIVEKANANDAM T S, GOPALAN A, VASUDEVAN T, et al. Sonochemical cyclopolymerization of diallylamine in the presence of peroxomonosulfate [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 98(4): 1548-1553.
- [32] WANG D F, ZHAO T Q, YAN L Q, et al. Synthesis, characterization and evaluation of dewatering properties of chitosan-grafting DMDAAC flocculants[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 92: 761-768.
- [33] 张正安, 郑怀礼, 黄飞, 等. 紫外光引发模板聚合阳离子聚丙烯酰胺及其污泥脱水应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(8): 2480-2485.  
ZHANG Zheng'an, ZHENG Huaili, HUANG Fei, et al. Ultraviolet-initiated template polymerization of cationic polyacrylamide and its sludge dewatering performance[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(8): 2480-2485.
- [34] WU Y M, ZHANG N N. Aqueous photo-polymerization of cationic polyacrylamide with hybrid photo-initiators[J]. *Journal of Polymer Research*, 2009, 16(6): 647-653.
- [35] LIN Q T, PENG H L, ZHONG S X, et al. Synthesis, characterization, and secondary sludge dewatering performance of a novel combined silicon - aluminum - iron - starch flocculant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 199-206.
- [36] FENG L, LIU S, ZHENG H L, et al. Using ultrasonic (US)-initiated template copolymerization for preparation of an enhanced cationic polyacrylamide

- (CPAM) and its application in sludge dewatering [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 44: 53-63.
- [37] FENG L, ZHONG K Y, ZHOU W, et al. Synthesis of a chitosan-based flocculant CS-g-P(AM-IA-AAT-PAC) and evaluation of its performance on  $\text{Ni}^{2+}$  removal: Role of chelating-coordination and flocculation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11: 109138.
- [38] MCKENZIE T G, KARIMI F, ASHOKKUMAR M, et al. Ultrasound and sonochemistry for radical polymerization: Sound synthesis [J]. *Chemistry*, 2019, 25: 5372-5388.
- [39] 张志军, 孟 齐, 刘炯天. 选煤水化学: 循环煤泥水系统的水化学性质[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(2): 614-623.
- ZHANG Zhijun, MENG Qi, LIU Jiongtian. Water chemistry in coal preparation: Water chemistry properties of circulating coal slime water system [J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(2): 614-623.
- [40] WEI H, REN J, LI A, et al. Sludge dewaterability of a starch-based flocculant and its combined usage with ferric chloride[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 737-747.
- [41] NGUYEN C, NGUYEN A, DOI A, et al. Advanced solid-liquid separation for dewatering fine coal tailings by combining chemical reagents and solid bowl centrifugation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118172.
- [42] ZHANG C F, WANG X S, WANG Y, et al. Synergistic effect and mechanisms of compound bioflocculant and  $\text{AlCl}_3$  salts on enhancing *Chlorella regularis* harvesting[J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2016, 100(12): 5653-5660.
- [43] QIN J L, LOU T, WANG X J. Cationic etherified starch-acrylamide-DMDAAC graft flocculant: Synthesis, flocculation performance, metal ion synergistic effect and cost-effectiveness[J]. *Industrial Crops & Products*, 2024, 213: 118470.

(责任编辑 沈 菊)