



接枝型阳离子淀粉絮凝剂对石材废水的絮凝降油性能与机理研究

王禹洋^{1,2}, 陈继锡², 杨娇娇², 王永峰², 胡大波², 刘波^{1,2}, 龙超^{1,2}, 杨琥^{1,2*}

1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023

2. 泉州南京大学环保产业技术研究院, 泉州 362000

*通讯作者, E-mail: yanghu@nju.edu.cn

收稿日期: 2023-01-09; 接受日期: 2023-02-16; 网络版发表日期: 2023-04-26

泉州市科技计划(编号: 2021CT001)资助项目

摘要 混凝/絮凝工艺是去除废水中悬浮胶体颗粒、降低浊度的有效手段。本研究以一种常见的天然高分子材料——淀粉为原材, 以丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵为共聚单体, 采用接枝共聚技术, 开发了一系列接枝链分布相同、但电荷密度及平均接枝链链长不同的接枝型阳离子淀粉改性絮凝剂: 淀粉接枝共聚丙烯酰胺-聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(St-G)。并以一种具有高浊度特征的行业废水——石材废水为研究对象, 详细讨论了St-G的结构因素(电荷密度与平均接枝链链长)及环境因素(絮凝剂投加量和pH等)对其絮凝性能的影响, 结合絮凝后上清液Zeta电位、絮体结构的动态监测结果以及扩展DLVO (Derjugin-Landau-Verwey-Overbeek)胶体稳定理论等, 详细探究了其絮凝机理。研究结果表明, St-G对石材废水的絮凝性能明显优于传统无机混凝剂聚合氯化铝, St-G对石材废水的除油作用主要是电荷碎片机制为主导, 且与黏结架桥作用协同作用的结果。随着St-G电荷密度的增加, 其浊度去除率增加而对应最佳絮凝剂用量减少, 且絮体破碎后恢复因子增加; 而絮体尺寸、絮体生长速度及其破碎因子均与St-G平均接枝链链长呈正相关。扩展DLVO理论结果也表明, St-G与石材废水胶体颗粒间总相互作用能为负值, 且与电荷密度呈负相关, 其中电荷密度最大的St-G1总相互作用能最低, 最易发生电中和混凝作用, 具有最佳的降油效果。综上可知, St-G的制法安全简便、降油效果显著、绿色环保且价格低廉, 在石材加工等行业废水处理中有着良好的应用前景。

关键词 石材废水, 阳离子接枝改性淀粉絮凝剂, 结构因素, 絮凝性能, 絮体性质, 扩展DLVO理论, 絮凝机制

1 引言

石材行业是目前产值最大的非金属矿产业^[1]。随着石材产业市场的蓬勃扩展, 石材行业已成为国内很多地区(如福建省泉州市、山东省烟台市、广东省云浮市等)的重要支柱产业^[2,3]。然而石材加工过程中需

要用到大量清水冲洗加工时产生的石材粉末和碎屑, 因此产生大量高浊度的废水。如果这些废水不经处理直接排放进入环境, 无疑会对自然水体造成严重污染^[4]。混凝/絮凝工艺是去除废水中悬浮胶体颗粒、降低浊度的有效手段, 其具有成本低、效果佳等优点^[5~7]。因此混凝/絮凝工艺是处理具有高浊度特征石

引用格式: Wang Y, Chen J, Yang J, Wang Y, Hu D, Liu B, Long C, Yang H. Flocculation performance and mechanisms of a graft cationic starch-based flocculant in turbidity removal for a stone wastewater. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 883–894, doi: 10.1360/SSC-2023-0008

材废水的最佳工艺之一^[8-10]。混凝/絮凝工艺的关键是混凝剂/絮凝剂的选择, 目前石材废水处理工艺中主要采用传统无机混凝剂——聚合氯化铝(PAC), 其具有价格低廉、处理效果显著等优点, 应用较为广泛^[11]。但是, 其在使用过程中存在投加大及金属离子残留, 会对环境存在二次污染等问题^[12-14]。

天然高分子絮凝剂被誉为“21世纪的绿色絮凝剂”^[15], 开发天然高分子絮凝剂一直以来是新型絮凝剂研发中的热点课题之一。在水处理过程中, 其具有成本低、效果好、绿色环保等重要优势; 此外, 开发和应用天然高分子改性材料符合水处理行业的发展趋势, 对于国家实现“双碳”目标起着推动作用^[16-19]。然而, 尽管有关天然高分子改性絮凝剂开发的研究报道目前已有不少, 但是基于其长链结构特征的分子构效关系研究还不够深入, 这大大制约了新型高效天然高分子絮凝剂的研发^[20-23]。这是由于高分子结构具有特殊的多重性特征, 可分为近程结构、远程结构及聚集态结构^[24,25], 此前人们对高分子絮凝剂的开发, 主要注重于改性功能基团的选择, 其属于高分子近程结构; 而就其远程结构, 如高分子链构造(线性、支化及星型等)以及高分子在水溶液中单链构象等, 对高分子材料应用性能如絮凝性能等影响研究还很不足^[26,27]。此外, 有文献报道^[24,28], 在电荷密度相近时, 接枝型高分子絮凝剂普遍具有优于线性高分子絮凝剂的絮凝性能, 人们大多认为这是接枝型高分子絮凝剂具有丰富的接枝链, 从而有着更为优越的黏结架桥絮凝作用造成的。然而, 对于接枝型高分子絮凝剂其接枝链分布及接枝链链长等更为精细的结构特征对其絮凝性能影响研究甚少^[28,29], 特别是针对如石材等行业废水的实际处理效果影响, 就少之又少。为了进一步提高天然高分子絮凝剂絮凝性能并建立合理的分子构效关系, 应深入研究高分子絮凝剂多层次结构特征对其絮凝性能的影响, 以实现絮凝剂分子结构的精确调控。

本研究以一种价格低廉、来源广泛的天然高分子材料——淀粉为原材, 过硫酸铵(APS)为引发剂, 丙烯酰胺(AM)和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)为接枝共聚单体, 开发了一系列接枝链分布相同、但电荷密度及平均接枝链链长不同的接枝型阳离子淀粉改性絮凝剂: 淀粉接枝共聚丙烯酰胺-聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(St-G)。并以福建省泉州市某石材加工厂的石材废水为研究对象, 系统研究了St-G的结构

因素(电荷密度与平均接枝链链长)及环境因素(絮凝剂投加量和pH等)对其絮凝性能的影响; 同时考察了絮凝后上清液的Zeta电位, 以及絮体生长、破碎及再生过程中絮体结构的动态变化情况; 并引入扩展DLVO (Derjugin-Landau-Verwey-Overbeek)胶体稳定理论^[30-32], 探究了絮凝过程中微观尺度下分子间作用对其絮凝过程的影响; 此外, 结合上述研究结果对其絮凝机理进行了深入探究。

2 实验部分

2.1 实验试剂

淀粉(重均分子量约为 1.5×10^5 g/mol, 滨州金汇玉米开发有限公司, 中国); 丙烯酰胺(A.R., 国药集团化学试剂有限公司, 中国); 过硫酸铵(上海凌峰化学试剂有限公司, 中国); 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(C.P., 75 wt%水溶液, 阿拉丁公司, 美国); 丙酮(C.P., 上海凌峰化学试剂有限公司, 中国); 聚合氯化铝($[Al_2(OH)_n-Cl_{6-n}]_m$, $n=3.6\sim5.0$, $m<10$, Al_2O_3 含量 $\geq 28\%$); 聚乙烯硫酸钾盐(PVSK, A.R., 阿拉丁公司, 美国)。盐酸(36%~38%)、氢氧化钠、氯化十六烷基吡啶(HPC)、甲基胺蓝(TBO)及其他化学试剂均为A.R.级试剂, 且均购自国药集团化学试剂有限公司(中国)。

2.2 淀粉改性絮凝剂的制备与表征

2.2.1 St-G的制备

以淀粉为原料, 通过接枝共聚反应制得St-G。其中AM和DMC为接枝共聚单体, APS为引发剂, 在 N_2 环境下进行反应。反应完成后, 使用无水丙酮对产物进行脱水纯化, 干燥、粉碎后得到粉末状产物St-G^[33,34]。

在合成过程中, 控制淀粉和引发剂APS用量不变(质量比为1:0.1), 通过改变中性单体AM和带正电荷的季铵单体DMC的质量比(但两种单体总质量不变), 制得一系列接枝链数量相同, 但接枝链长度和电荷密度不同的阳离子淀粉改性絮凝剂。根据DMC用量由多至少, 依次命名絮凝剂为St-G1~St-G4。制备所得白色粉末状絮凝剂置于干燥器中, 在室温条件下储存备用。

2.2.2 St-G的表征

对絮凝剂的结构进行表征。采用Bruker IFS 66/S傅里叶红外光谱仪(德国)测定其红外光谱(FTIR), 波数扫

描范围为500~4000 cm^{-1} . 利用Bruker DRX-500核磁共振仪(德国)测定其核磁氢谱(^1H NMR), 以 D_2O 为溶剂, 频率为500 MHz. 另外, 还测定了St-G水溶液在不同pH条件下(3.0~11.0)的Zeta电位值(Malvern Nano-ZS90, 英国). 采用胶体滴定法测定絮凝剂的电荷密度^[34,35]. 具体采用已知精确浓度HPC标定过的PVSK进行滴定, TBO为滴定指示剂, 到达滴定终点时, 溶液由蓝色突变为粉红色, 并可以观察到有沉淀物出现.

由于受实际表征技术所限, St-G接枝链分布(N : 一根淀粉链上每一个糖环单元上接枝链数量的平均值)以及平均接枝链链长(L : 每一条接枝链上单体的平均分子数)均采用理论估算获得^[29]. 引发剂APS分解形成两个自由基, 假设均能有效引发聚合作用, 因此 N 与APS分子数量的两倍成正比; APS在该反应温度条件下分解半衰期约为60 h^[34], 实际反应时间为3 h, 因此APS分解的分子数占总分子数比例 η 为3.4%. 据上, 接枝链数量 N 可以通过式(1)进行计算.

$$N = \frac{2\eta m_{\text{APS}} \cdot M_{\text{St}}}{M_{\text{APS}} \cdot m_{\text{St}}} \quad (1)$$

式中, m_{APS} 和 m_{St} 分别表示APS和淀粉的质量, M_{APS} 和 M_{St} 分别表示APS和淀粉分子中单个糖环单元的分子量.

此外, 在实际反应过程中, 产物产率均在90%以上, 可进一步假设AM和DMC两种单体全部参与了反应, 且不考虑竞聚反应, AM和DMC单体是以随机的方式接枝到淀粉上. 基于以上假定, L 可通过式(2)计算得到.

$$L = \frac{m_{\text{AM}}/M_{\text{AM}} + m_{\text{DMC}}/M_{\text{DMC}}}{m_{\text{St}}/M_{\text{St}} \times N} \quad (2)$$

式中, m_{AM} 和 m_{DMC} 分别为AM和DMC单体的质量, M_{AM} 和 M_{DMC} 分别为AM和DMC的分子质量.

考虑到不同St-G产物制备时的反应时间及反应温度等条件均是相同的, 且仅改变了AM和DMC两种单体的质量比, 所以通过上述公式得到的不同絮凝剂 N 和 L 具有相似的系统误差, 彼此间结果应具有可比性^[29].

2.3 石材废水絮凝实验

2.3.1 石材废水

石材废水来自福建省泉州市某石材加工处理厂, 废水在4℃下存储. 石材废水整体呈乳白色, 无异味, 底部有较多的颗粒物, 具体水质理化性质参数列于表1中.

2.3.2 絮凝剂絮凝实验

在六联TA6-1程控实验搅拌仪上采用250-mL烧杯开展絮凝杯罐实验, 将新鲜配制的絮凝剂溶液(0.2 g/L)根据实验设定量加入石材废水中, 先在300 r/min条件下快速搅拌3 min, 随后50 r/min下慢搅12 min, 最后静置20 min. 待絮凝反应完成后, 在液面下2 cm处取上清液, 采用上海昕瑞仪器仪表有限公司WGZ-4000浊度计测定浊度, 浊度去除率应用式(3)计算. 同时分别选取4种St-G最佳投加量条件下絮凝后的上清液, 使用Malvern Nano-ZS90测定上清液Zeta电位值.

$$\text{Removal rate (\%)} = \frac{T_0 - T_t}{T_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, T_0 及 T_t 分别为石材废水絮凝前及絮凝平衡后的浊度.

2.3.3 pH对絮凝效果的影响

选取St-G系列样品中絮凝性能最佳的St-G1进一步研究pH对絮凝效果的影响; 同时考虑石材废水pH本身近中性(表1), 强酸强碱条件下石材废水性质会发生较大变化, 且在实际工程中应用意义不大, 故本工作仅考察并比较了弱酸至弱碱(pH 5.0、7.0、9.0)条件下石材废水的絮凝性能.

2.3.4 絮体结构测定

为了动态监测絮体的生长过程, 并考察絮体的强度及破碎后的再生能力, 利用Mastersizer 3000激光衍射仪动态测定絮体生长过程. 由于与激光衍射仪连接的搅拌桨尺寸与前述絮凝杯罐实验不同, 且石材废水用量也不一致, 根据预实验结果, 其动态絮凝过程条件调整如下: 快速搅拌(300 r/min) 0.5 min, 慢搅(80 r/min) 20 min, 随后再快速搅拌(300 r/min) 4 min进行絮体破碎, 最后慢搅(80 r/min) 20 min絮体再生. 每隔10 s测定一次絮体大小, 絮体大小(d)采用中值粒径(d_{50})表示. 絮体的三维分形维数 D_F 、絮体生长速度 ΔG 、破碎因子 S_F 和恢复因子 R_F , 分别根据式(4)~(8)计算得到^[36].

$$I \propto Q^{-D_F} \quad (4)$$

$$Q = \frac{4\pi n \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (5)$$

表 1 石材废水的基本理化性质

Table 1 Characteristic parameters of the stone wastewater

理化参数 ^{a)}	数值	理化参数 ^{a)}	数值
浊度(NTU)	>1000	COD (mg/L)	56.73
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.966	电导率(μs/cm)	2145
pH	7.30~7.43	Zeta电位(mV)	-24.5
悬浮物浓度(mg/L)	2000~2500	NH ₄ ⁺ (mg/L)	1.1
Al (mg/L)	0.047	Ni (mg/L)	<0.01
B (mg/L)	0.081	Sr (mg/L)	0.23
Ba (mg/L)	0.035	V (mg/L)	<0.01
Ca (mg/L)	35.5	Zn (mg/L)	0.02
Cd (mg/L)	<0.01	P (mg/L)	<0.1
Co (mg/L)	<0.01	Si (mg/L)	11.5
Cr (mg/L)	<0.01	Ti (mg/L)	<0.01
Cu (mg/L)	<0.01	Cl ⁻ (mg/L)	105.7
Fe (mg/L)	0.01	ClO ⁻ (mg/L)	88.1
K (mg/L)	21.6	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	0.2
Li (mg/L)	0.064	F ⁻ (mg/L)	0.9
Mg (mg/L)	11.9	Br ⁻ (mg/L)	0.2
Mn (mg/L)	<0.01	NO ₃ ⁻ (mg/L)	15.2
Na (mg/L)	36.8	NO ₂ ⁻ (mg/L)	0.2
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	9.7		

a) pH采用Delta320型pH计(Mettler-Toledo, 瑞士)检测; COD通过K₂Cr₂O₇滴定法测量; 浊度采用WGZ-4000浊度仪(Shanghai Xinrui Instrument, 中国)测量; 悬浮物浓度通过直接过滤法测量; NH₃-N采用Nessler比色法测定; UV₂₅₄通过UV2600A型紫外分光光度计(Shanghai Unic Instrument Co., Ltd., 中国)测量; 电导率采用DDS-307型电导率仪(Rex, 中国)测定; 各金属阳离子浓度采用optima 5300DV电感耦合等离子体质谱仪(PE, 美国)测定; 阴离子浓度采用ICS 1000离子色谱仪(Dionex, 美国)测定; Zeta电位采用Malvern Nano-ZS90 (英国)进行测定.

$$\Delta G = \frac{\Delta \text{size}}{\Delta \text{time}} \quad (6)$$

$$S_f = \frac{d_2}{d_1} \times 100 \quad (7)$$

$$R_f = \frac{d_3 - d_2}{d_2 - d_1} \times 100 \quad (8)$$

式中, I 为散射光强, Q 为散射矢量, θ 为散射角, n 为水的折射率($n=1.33$); λ 为激发波长($\lambda=633 \text{ nm}$); d_1 、 d_2 及 d_3 分别为破碎前、破碎后、再生长后的絮体尺寸.

上述每项实验均进行平行三次重复实验, 最终的结果为三次测量的平均值(S), 误差棒表示标准偏差(σ), 在95%置信度下置信区间为($\bar{S}-2\sigma$, $\bar{S}+2\sigma$).

2.3.5 扩展DLVO理论

污染物胶体颗粒与絮凝剂间的总相互作用能(U_{total} , 式(9))可包括范德华相互作用能(U_{VDW})、静电相互作用能(U_{EDL})和路易斯酸碱相互作用能(U_{AB})^[30], 其中

U_{AB} 为溶液中由于不同颗粒表面亲/疏水性质差异而产生的相互作用力以及颗粒之间酸碱或氢键的作用^[32]. U_{VDW} 、 U_{EDL} 及 U_{AB} 可分别通过以下公式进行计算:

$$U_{\text{total}} = U_{\text{VDW}} + U_{\text{EDL}} + U_{\text{AB}} \quad (9)$$

$$U_{\text{VDW}} = -\frac{A_{132}a_1a_2}{6h(a_1+a_2)} \quad (10)$$

$$A_{132} = 24\pi h_0^2 \left(\sqrt{r_1^{\text{LW}}} - \sqrt{r_3^{\text{LW}}} \right) \left(\sqrt{r_2^{\text{LW}}} - \sqrt{r_3^{\text{LW}}} \right) \quad (11)$$

$$U_{\text{EDL}} = 4\pi\epsilon\epsilon_0 \frac{a_1a_2}{(a_1+a_2)} \times \left[\zeta_1\zeta_2 \exp(-\kappa h) - \frac{1}{4}(\zeta_1^2 + \zeta_2^2) \exp(-2\kappa h) \right] \quad (12)$$

$$U_{\text{AB}} = \frac{\pi\lambda a_1a_2}{2(a_1+a_2)} \Delta G_{132}^{\text{LW}} \exp\left(\frac{h_0-h}{\lambda}\right) \quad (13)$$

$$\Delta G_{132}^{\text{LW}} = 2 \left[\left(\sqrt{\gamma_1^+} - \sqrt{\gamma_2^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_1^-} - \sqrt{\gamma_2^-} \right) - \left(\sqrt{\gamma_1^+} - \sqrt{\gamma_3^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_1^-} - \sqrt{\gamma_3^-} \right) - \left(\sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-} \right) \right] \quad (14)$$

$$r_i^{\text{L}}(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{r_i^{\text{LW}} r^{\text{LW}}} + 2\sqrt{r_i^+ r^+} + 2\sqrt{r_i^- r^-} \quad (15)$$

式中, A_{132} 和 $\Delta G_{132}^{\text{LW}}$ 分别表示哈梅克常数和极性相互作用能, 聚合过程中形成的絮体表面性质和官能团对 A_{132} 影响很大. 为了使扩展DLVO计算更加准确, 基于文献报道方法(式(11))^[32] 计算了不同絮凝剂和石材颗粒之间的 A_{132} , 其中表面张力参数(γ^{LW} 、 γ^+ 和 γ^-)的下标1、2和3分别代表石材废水中颗粒、絮凝剂和水的相应参数值.

石材颗粒和絮凝剂的表面张力系数通过分别与已知表面张力系数的三种不同溶剂混合线性联立方程(式(15))算得^[37]. 其中下标*i*表示三种不同溶剂, 即水($\gamma^{\text{L}}=72.8 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma^{\text{LW}}=21.8 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma^+=\gamma^-=25.5 \text{ mJ/m}^2$)、甘油($\gamma^{\text{L}}=64.0 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma^{\text{LW}}=34.0 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma^+=3.9 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma^-=57.4 \text{ mJ/m}^2$)及甲酰胺($\gamma^{\text{L}}=58.0 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma^{\text{LW}}=39.0 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma^+=2.3 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma^-=39.6 \text{ mJ/m}^2$). 使用接触角分析仪(DSA100, Kruss, Germany)测量样品与水、甘油和甲酰胺的接触角(θ)^[31,32]. 样品的流体力学直径(*a*)和Zeta电位(ζ)采用Malvern Nano-ZS90进行测定. 根据石材颗粒与絮凝剂的表面张力系数, 即可计算得出其极性相互作用能(式(14)).

扩展DLVO计算中使用到的其他关键参数包括: λ_c , 相互作用的特征波长, 通常取值为100 nm; *h*, 两个相互作用粒子之间的分离距离, 单位为nm; κ , 德拜长度的倒数, 通常取值为 0.11 nm^{-1} ; ϵ_0 , 真空的介电常数($8.854 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$); ϵ , 水的介电常数(78.5); λ , 水中路易斯酸碱相互作用的特征衰变长度, 取值为0.6 nm; h_0 , 由玻恩斥力产生的最小平衡距离, 通常取值为0.156 nm.

3 结果与讨论

3.1 淀粉改性絮凝剂的制备及结构表征

本研究以淀粉为原材, 采用接枝共聚法, 通过控制引发剂APS用量一定, 调节中性AM和阳离子DMC单体投加比例, 制得了四种具有相同接枝链分布、但电

荷密度及平均接枝链链长不同的St-G样品, 其反应式如图1a所示, 相关制备参数列于表2中. 分别采用FTIR及¹H NMR测定St-G絮凝剂的分子结构, 如图1b, c所示. 与淀粉相比, St-G的FTIR谱图在波数为1718、1483及 956 cm^{-1} 处出现新的吸收峰: 1718 cm^{-1} 特征峰为DMC单体上C=O的伸缩振动吸收峰; 1483和 956 cm^{-1} 是DMC单体季铵盐上甲基C-H特征峰^[28,33,38]. 此外, 1670 cm^{-1} 处特征峰为AM单体中-CONH₂上C=O的伸缩振动吸收峰^[39-42]. ¹H NMR图谱(图1c)中, St-G上化学位移为3.20 ppm处的信号峰归属于DMC单体上季铵基团的甲基质子^[28], 化学位移为2.10和1.55 ppm处的信号峰为AM单体上亚甲基和次甲基质子的特征峰^[33,43]. FTIR及¹H NMR表征结果均证明St-G已成功制得.

图1d展示了St-G的水溶液在不同pH条件下的Zeta电位值, 在实验pH范围内, 不同St-G均显示为正电性, 且随着pH值升高, Zeta电位值下降, 这是由于溶液中存在大量OH⁻发生了电荷屏蔽作用. 另外, 相同pH条件下, 随着不同St-G样品中所含阳离子季铵基团单体(DMC)的减少, Zeta电位值逐渐减小, 这与其电荷密度数据一致(表2), St-G1具有最高电荷密度, 其溶液Zeta电位值最大. 表1显示石材废水Zeta电位值为负值, 说明St-G对石材废水应有着良好的电中和作用.

表2中还列举了四种St-G的接枝链分布及平均接枝链链长数据. 由于在制备过程中淀粉和引发剂APS的质量比均为10:1, 其接枝链分布一致. 根据式(1)具体算得*N*为0.005, 即淀粉链上平均每1000个糖环接有5条接枝链^[34]. 由于制备过程中控制两种单体总质量不变, 而改变AM和DMC质量比, 且AM平均分子量小于DMC, 因此St-G1~St-G4的接枝链平均链长依次减小. 不同St-G絮凝剂, 随制备过程中阳离子季铵盐单体DMC用量增大, 电荷密度增大, 但接枝链平均链长减小. 对于接枝型高分子絮凝剂, 其电荷密度和接枝链链长与其在絮凝过程中电中和作用和黏结架桥作用相关^[34].

3.2 淀粉改性絮凝剂的絮凝降浊性能

将St-G应用于处理石材废水, 由于石材废水具有高浊度特征, St-G絮凝性能主要通过其实际絮凝降浊效果进行考察. 图2比较了不同St-G絮凝剂及PAC絮凝降浊性能. 不同St-G及PAC处理后浊度去除率随絮凝

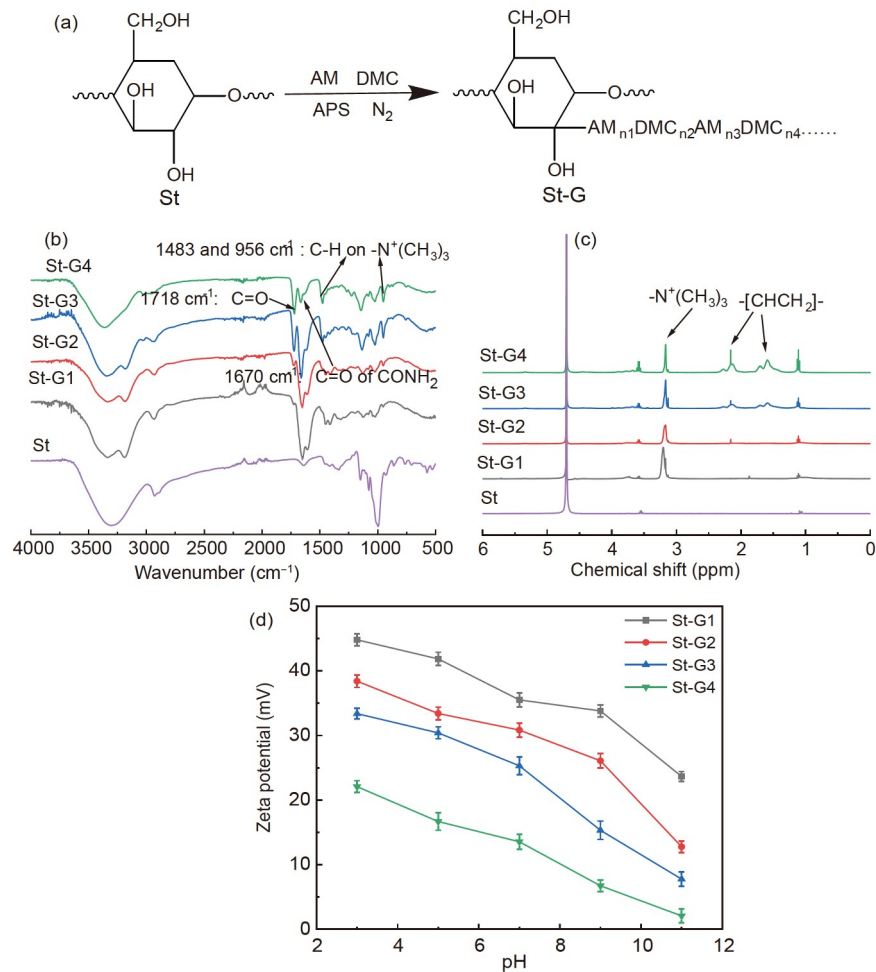


图 1 (a) St-G 的分子结构式和反应方程式; 淀粉(St)和 St-G 的红外光谱(b)、核磁共振图谱(c)和 Zeta 电位-pH 曲线(d) (网络版彩图)

Figure 1 (a) Molecular structure formula and reaction equation of St-G; (b) infrared spectra, (c) NMR spectra, and (d) Zeta potential-pH curves of starch (St) and St-G (color online).

表 2 St-Gs 制备条件与结构性质参数及最佳用量下 St-Gs 与 PAC 的絮凝性能

Table 2 Preparation conditions and the structural parameters of St-Gs and the flocculation performance of St-Gs and PAC at the optimal dosages

絮凝剂	St:AM:DMC 质量比	电荷密度 (mmol/g)	接枝链 数量 N	接枝链 长度 L	最佳剂量 (mg/L)	浊度去除 率 ^{a)} (%)	Zeta 电位 ^{a)} (mV)	d_1 (nm) ^{a)}	D_f ^{a)}
PAC	—	—	—	—	2.6	96.69±0.87	—	—	—
St-G1	1:1:5	2.92	0.005	1232	0.3	96.37±0.87	-7.54±2.12	86.52±2.13	2.03±0.12
St-G2	1:3:3	2.25	0.005	1834	0.3	94.97±0.96	-9.97±1.31	104.2±2.43	2.07±0.09
St-G3	1:4:2	1.40	0.005	2142	0.6	94.41±0.90	-11.99±2.41	127.4±3.25	2.21±0.15
St-G4	1:5:1	0.70	0.005	2436	0.8	91.59±0.14	-10.76±1.99	149.1±2.96	2.12±0.14

a) 最佳絮凝剂剂量条件下的结果。

剂投加量具有相似的变化趋势: 随着絮凝剂投加量的增加, 浊度去除率均呈现先快速上升, 随后逐渐趋于

不变或甚至略有下降的趋势。这是由于阳离子型絮凝剂(图1c)与表面带有负电荷的石材废水胶体颗粒发生

电中和作用,有效压缩石材颗粒表面双电层,促进颗粒失稳团聚沉降,从而呈现出快速高效的浊度去除效果^[44,45].电中和作用可分为完全电中和与电荷碎片机制:完全电中和作用下,絮凝剂与污染物表面电荷发生等计量的完全电中和,污染物表面理论净电荷应为0^[34];而电荷碎片机制作用下,絮凝剂与污染物表面间发生不完全电中和,导致污染物表面电荷分布不均匀(图3),其带有异号电荷的微观区域间会互相吸引,发生连锁效应,从而有效絮凝^[46].表2显示在最佳絮凝剂投加量下,絮凝平衡后上清液Zeta值均小于0,说明该絮凝过程为不完全电中和过程,遵循着电荷碎片机制^[20].但是,不同St-G絮凝剂均表现出优于传统无机混凝剂PAC的降浊效果,St-G絮凝剂在较低的絮凝剂投加量下(0.3~0.8 mg/L)具有与PAC (2.6 mg/L)相似的浊度去除率(>90%,表2).有机高分子絮凝剂由于其特有的长链结构,且经过接枝改性后引入大量接枝链,有利于发挥其黏结架桥作用,从而促进絮体间进一步聚集,在电中和与黏结架桥双重作用下呈现出更为高效的浊度去除效果^[29,44].然而絮凝剂过量后,污染物颗粒表面会带有过量的正电荷,使得絮体间重新产生静电排斥作用,发生再稳现象^[45],不利于絮体的聚集沉降,导致浊度去除率不变甚至有所下降.

溶液pH能改变絮凝剂及水中胶体颗粒表面的电荷分布及水解作用,从而影响絮凝剂的实际絮凝效

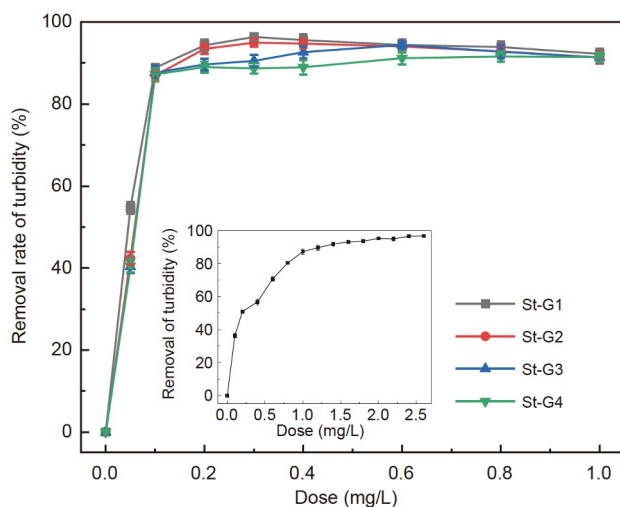


图2 St-Gs和PAC (插图)处理石材废水的去除率-投加量曲线 (pH 7.32; $T=25^{\circ}\text{C}$) (网络版彩图)

Figure 2 Removal rate-dosage curves of stone wastewater flocculated by St-Gs and PAC (inset) (pH 7.32; $T=25^{\circ}\text{C}$) (color online).

果^[46].图4以St-G系列样品中絮凝性能最佳的St-G1为代表,进一步考察了溶液pH对其絮凝效果的影响.考虑到石材废水pH本身近中性(表1),强酸强碱条件下石材废水性质会发生较大变化,且在实际工程中应用意义不大,故图4仅考察并比较了弱酸至弱碱(5.0、7.0及9.0)条件下St-G1的絮凝性能.图4显示溶液pH为5.0时最佳的投加量仅为0.1 mg/L,明显低于pH7.0和9.0时的0.3 mg/L,且浊度去除率也较高(>95%).这说明在酸性条件下,淀粉改性絮凝剂的絮凝除浊效果更佳.根据图1d可知, pH越小,阳离子絮凝剂的Zeta电位值越高,其表面净电荷也越大,因此酸性条件下St-G与石材颗粒间的电中和作用也会更加显著.另外,酸性条件下,表面净电荷的增加导致高分子絮凝剂分子链内静电斥力增强,单链大分子结构更加舒展,具有较高的流体力学尺寸,从而增强其黏结架桥作用^[47-49].而在碱性条件下,St-G絮凝效果与中性条件下相似,虽然碱性条件

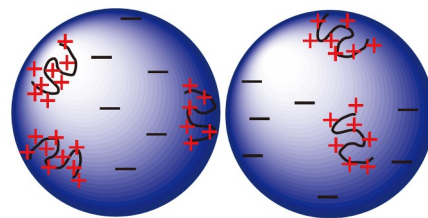


图3 电荷碎片机制示意图(网络版彩图)

Figure 3 Schematic diagram of charge patching mechanism (color online).

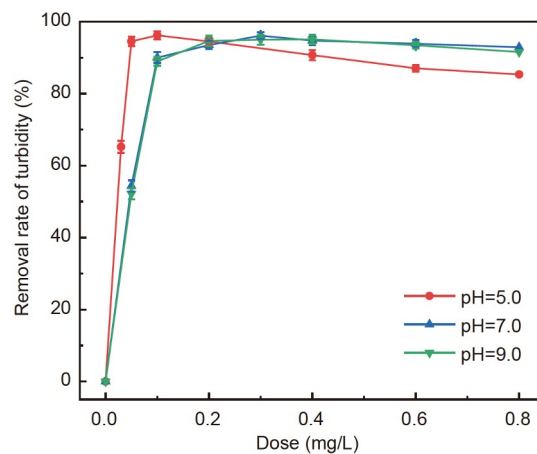


图4 pH对St-G1絮凝石材废水效果的影响($T=25^{\circ}\text{C}$) (网络版彩图)

Figure 4 Effect of pH on the flocculation of stone wastewater by St-G1 ($T=25^{\circ}\text{C}$) (color online).

下阳离子絮凝剂表面净电荷减少, 但石材废水中部分阳离子易形成金属氢氧化物难溶物, 具有一定的网捕卷扫作用, 从而有利于去除水中残留污染物^[12]。

3.3 淀粉改性絮凝剂结构因素对絮凝性能的影响

3.3.1 除浊性能

除了上述絮凝剂投加量、pH等环境因素外, 材料结构决定了其性能, 因此St-G的内在结构因素对St-G絮凝性能影响更为重要。根据图2及表2中絮凝剂最佳投加量和对应浊度去除率结果, 本工作进一步比较并考察了St-G电荷密度和平均接枝链链长对其絮凝降浊性能的影响。图2显示, 不同St-G浊度去除率随絮凝剂投加量有着完全相似的变化趋势, 说明不同St-G对该石材废水具有相同的絮凝除浊机制^[46]。此外, 随着St-G电荷密度的增加, 其浊度去除率升高而对应的最佳絮凝剂用量减少。电荷密度最大的St-G1尽管具有最短的平均接枝链链长, 但其絮凝降浊效果最佳。这说明

与电荷密度相关的电中和作用在处理石材废水中起主导作用, St-G电荷密度对其絮凝降浊性能的影响高于平均接枝链链长。此外, St-G2的电荷密度虽低于St-G1, 但其平均接枝链链长较长, 其最优投加量与St-G1相同, 均为0.3 mg/L, 且对应最大浊度去除率相近, 这侧面佐证了接枝链链长对于絮凝效果也有一定的协同作用。

我们采用扩展DLVO理论^[30-32], 进一步计算了石材胶体颗粒与四种St-G絮凝剂的相互作用能随距离的变化情况, 如图5所示。絮凝剂与石材废水中颗粒间 U_{AB} 为正值, 说明其在絮凝过程中起排斥作用, 对絮凝过程是抑制的, 原因可能是淀粉基有机高分子絮凝剂具有碳链疏水结构, 而石材颗粒的主要成分是硅、钙、镁等无机盐类, 表面具有亲水性, 故两者局部间可能产生一定的斥力作用^[32]。此外, U_{EDL} 和 U_{VDW} 均为负值, 说明这两种相互作用为吸引作用, 促进St-G对石材废水的絮凝过程。近程相互作用(即范德华力和静电

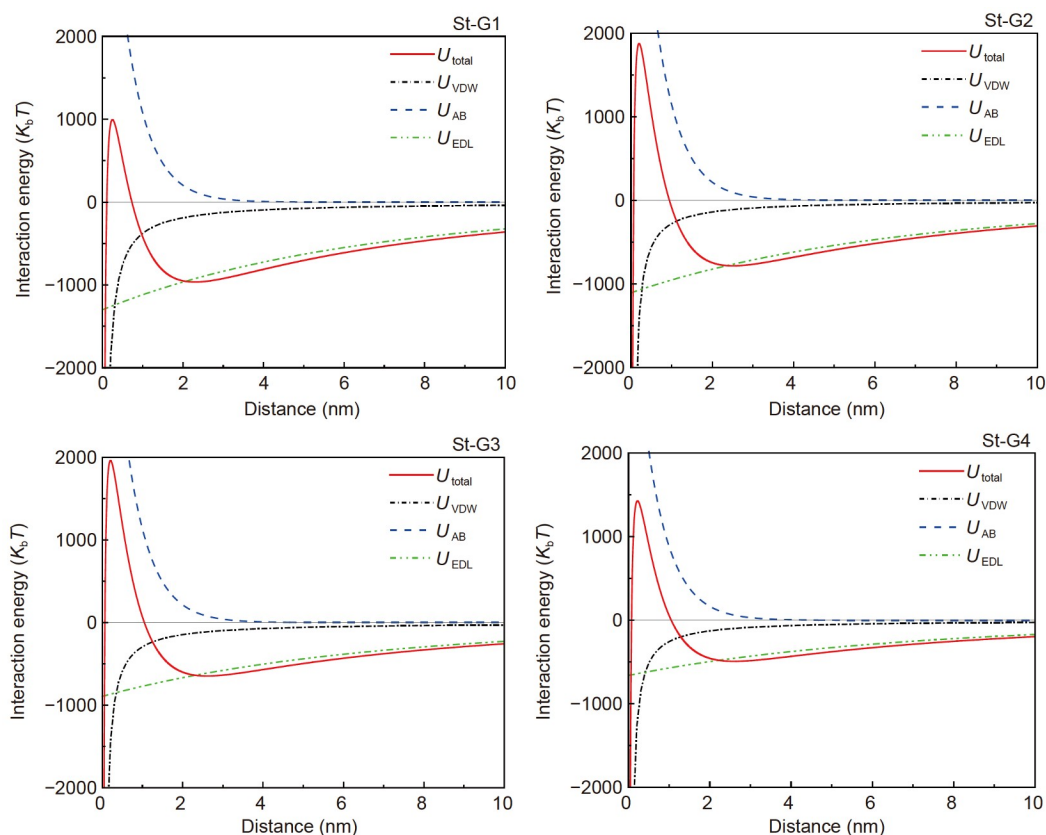


图5 各种相互作用能与石材颗粒和St-Gs间距之间的函数关系曲线(网络版彩图)

Figure 5 Different interaction energies as a function of the separation distance between stone particle and St-Gs (color online).

力, U_{VDW} 和 U_{EDL})一般被认为是影响污染物与絮凝剂作用的主要因素^[50]. 根据图6所示, 进一步比较石材胶体颗粒与四种St-G絮凝剂间总相互作用能 U_{total} . 四种St-G絮凝剂在与石材颗粒间距离为2 nm附近出现极小值, 均为负值, 且均远小于零, 说明絮凝剂和石材废水作用可发生有效絮凝作用, 形成的絮体易于沉降去除^[32,51]. 此外, 四种絮凝剂总相互作用能与其电荷密度呈负相关, St-G电荷密度越大, 总相互作用能越负, 说明两者间引力越强, 絮凝沉降效应更为显著^[37], 这与图2中St-G实际絮凝降浊效果一致, 电荷密度最大的St-G1对石材废水具有最佳的絮凝降浊效果. 此外, 图5中静电相互作用能 U_{EDL} 在间距 >2.0 nm时, 与 U_{total} 曲线最为贴近, 且随着St-G电荷密度的增加, 其 U_{EDL} 越低, 这进一步说明电荷作用在絮凝过程中起主导作用^[12,52].

3.3.2 絮体性质

除了上述表观絮凝降浊效果(图2), 絮体性质也能有效反映絮凝剂的实际絮凝性能与其内在的作用机制. 图7显示了四种St-G絮凝剂絮凝净化石材废水时絮体生长、破碎和恢复过程中絮体尺寸的动态变化情况. 四种St-G絮凝剂絮凝过程中絮体尺寸具有相似的变化趋势. 根据图7可知, 在连续0.5 min快搅和20 min慢搅常规絮凝处理后, 絮体尺寸迅速增加至最大值并达到平衡(d_1); 突然快速搅拌4 min, 高速剪切破碎原絮体, 絮体尺寸迅速减小; 再经过20 min慢搅, 絮体再次聚集生长至平衡(d_3). 无论是破碎前还是破碎再生长平衡后的絮体尺寸(d_1 和 d_3), 均与St-G平均接枝链链长呈正相关, 平均接枝链链长越长, 絮体尺寸越大, 说明与接枝链链长相关的黏结架桥作用对絮体尺寸具有重要作用. 根据式(2)和(3), 对 $\lg Q$ 和 $\lg I$ 进行线性拟合, 得到的斜率为絮体的分形维数 D_f (图7), 其反映了絮体内部的密实程度, D_f 越大, 所得絮体越紧密. 图7显示, 四种St-G絮凝剂絮凝石材废水所得絮体的分形维数在2.03~2.21之间, 大体相近, 说明其絮体具有相似的密实程度, 与St-G电荷密度及接枝链链长无直接相关性, 这可能是由于电荷作用使St-G接枝链呈刚性, 不同接枝链链长下具有相似的空间位阻作用, 因此通过黏结架桥作用所得絮体具有相似的密实程度及相近的 D_f ^[33].

进一步根据式(4)~(6)可计算出絮体的生长速度 ΔG 、破碎因子 S_f 及恢复因子 R_f (图7). 根据图7可知,

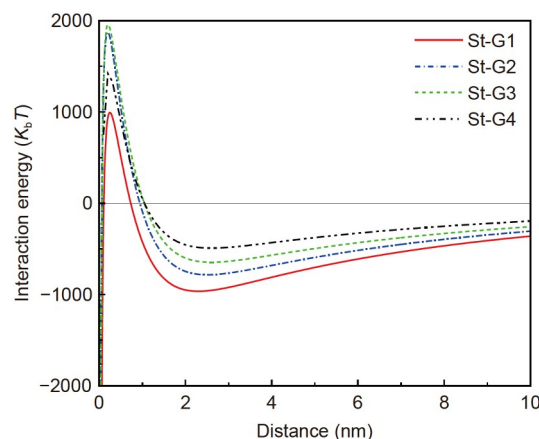


图6 总相互作用能与石材颗粒和St-Gs间距之间的函数关系曲线(网络版彩图)

Figure 6 Total interaction energies as a function of the separation distance between stone particle and St-Gs (color online).

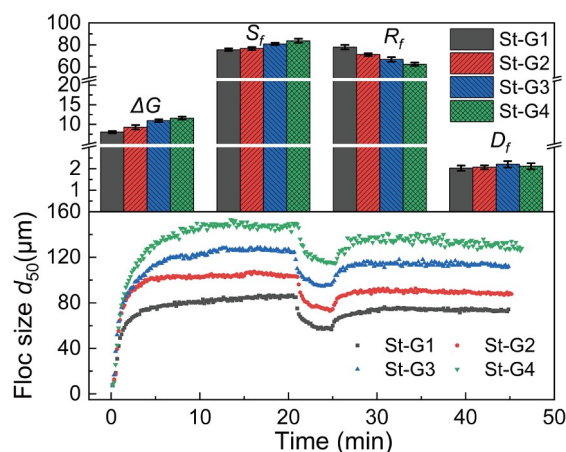


图7 絮体生长、破碎和再生长过程中尺寸随时间变化的曲线图(网络版彩图)

Figure 7 Curves of floc size change over time during the growth, breakage, and re-growth process (color online).

絮体生长速度 ΔG 及破碎因子 S_f 均与絮凝剂平均接枝链链长呈正相关, 进一步说明具有较长接枝链链长的St-G不仅能获得大尺寸絮体, 同时生长速度快且絮体强度也大, 絮体难以被破坏, 这是由于具有较长接枝链链长的高分子絮凝剂在溶液中具有较大的流体力学尺寸及较强的黏结架桥作用, 有利于絮体生长及稳定并能有效提高絮体尺寸^[53~55]. Li等^[56]发现不同絮凝剂作用下, 黏结架桥作用对絮体强度贡献大于电中和作用. 根据上述实验事实说明, 絮凝过程中, 在絮凝剂电荷密度主导的电中和作用后, 絮体生长主要是由与

接枝链链长相关的黏结架桥作用决定。不同St-G絮凝剂中, 平均接枝链链长最大的St-G4具有最大的絮体尺寸、最快的絮体生长速度以及最高的絮体强度。此外, 有趣的是, 絮体恢复因子 R_f 与St-G电荷密度呈正相关, 说明絮凝剂电荷密度对其影响大于接枝链链长, 这可能与电中和机理有关。根据前文所述, St-G絮凝剂石材废水电中和作用具体主要遵循着电荷碎片机制^[46], 电荷碎片机制有助于实现絮体的恢复和再生长^[57]。因此电荷密度最大的St-G1具有最大絮体恢复因子。

4 结论

本文以淀粉为原材, 通过控制引发剂APS用量不变, 调节中性AM和阳离子DMC单体投加比例, 制得了四种具有相同接枝链分布, 但电荷密度及平均接枝链链长不同的St-G样品, 并应用于处理石材加工行业废水, 研究发现:

(1) 相比于传统的无机混凝剂PAC, 淀粉改性絮凝剂St-G在絮凝除浊方面具有显著的优势, 能够很大程度上减少絮凝剂投加量(0.3~0.8 mg/L), 并达到优良的浊度去除效果(浊度去除率>90%)。St-G对于石材废水的絮凝除浊作用是电荷碎片机制为主导, 且与黏结架桥作用协同作用的结果。在酸性条件下, 絮凝剂的絮凝性能优于中性和碱性。这是由于低溶液pH时, 阳离子絮凝剂所带净电荷增加, 不仅电中和作用增强, 高分子絮凝剂大分子链内排斥力也增大, 高分子链在水中结构更为舒展, 从而也增强了其黏结架桥作用。

(2) St-G絮凝剂石材废水的实际絮凝降浊效果与其电荷密度相关, 电荷密度增大, 絮凝剂的浊度去除率增加且对应的药剂用量减少, 说明电中和作用在除浊效果中起着主导作用。扩展DLVO理论计算结果发现, St-G与石材废水胶体颗粒间的总相互作用能均为负值, 且其电荷密度越大, 总相互作用能越负, 对应絮凝降浊性能越佳, 与实验结果一致。此外, St-G絮凝剂石材废水电中和作用主要遵循着电荷碎片机制, 电荷碎片机制有助于实现絮体的恢复和再生长, 因此电荷密度最大的St-G1具有最大的絮体恢复因子。

(3) 絮体尺寸、絮体生长速度及破碎因子均与絮凝剂平均接枝链链长呈正相关, 说明具有较长接枝链链长的St-G不仅能获得大尺寸絮体, 同时生长速度快且絮体强度也大, 这是由于具有较长接枝链链长的高分子絮凝剂在溶液中具有较大的流体力学尺寸及较强的黏结架桥作用, 有利于絮体生长及稳定并能有效提高絮体尺寸。因此絮凝过程中, 在絮凝剂电荷密度主导的电中和作用后, 絮体生长主要是由与接枝链链长相关的黏结架桥作用决定。

综上所述, 具有较高电荷密度及较长接枝链链长St-G絮凝剂, 针对石材废水处理, 可获得较高的浊度去除率及较好的絮体性质, 实现更为高效的絮凝净化效果。本工作不仅为新型接枝天然高分子絮凝剂的设计与开发提供了理论指导, 同时所制得的天然高分子絮凝剂具有制法安全简便、降浊效果显著、绿色环保且价格低廉等重要特征, 在石材加工等行业废水处理中有着良好的应用前景。

参考文献

- 1 Chang FC, Lee MY, Lo SL, Lin JD. *J Environ Manage*, 2010, 91: 2289–2294
- 2 Bai S, Hua Q, Cheng LJ, Wang QY, Elwert T. *J Clean Prod*, 2019, 207: 929–950
- 3 Bai S, Zhang J, Wang Z. *J Clean Prod*, 2015, 102: 461–476
- 4 Hong L, Zhang L, Liu M, Wang S, He L, Yang W, Li J, Yu Q, Li QQ, Zhou K. *Int J Phytoremediat*, 2019, 21: 479–486
- 5 Jiang JQ. *Curr Opin Chem Eng*, 2015, 8: 36–44
- 6 Abbasi Moud A. *J Water Process Eng*, 2022, 48: 102938
- 7 Iwuozor KO. *Adv J Chem A*, 2019, 2: 105–127
- 8 Ehteshami M, Maghsoodi S, Yaghoobnia E. *Desalin Water Treat*, 2015, 57: 1–9
- 9 Onen V, Beyazyuz P, Yel E. *Mine Water Environ*, 2018, 37: 482–492
- 10 Ersoy B, Tosun I, Günay A, Dikmen S. *Clean Soil Air Water*, 2009, 37: 225–232
- 11 Zouboulis AI, Tzoupanos ND. *J Hazard Mater*, 2009, 162: 1379–1389
- 12 Bratby J. *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. London: IWA Publishing, 2016

- 13 Bolto B, Gregory J. *Water Res*, 2007, 41: 2301–2324
- 14 Ippolito JA, Barbarick KA, Elliott HA. *J Environ Qual*, 2011, 40: 1–12
- 15 Yu W, Huang M, Li AM, Yang H. *Environ Chem*, 2018, 37: 1293–1310 (in Chinese) [余伟, 黄牧, 李爱民, 杨琥. 环境化学, 2018, 37: 1293–1310]
- 16 Guibal E, Van Vooren M, Dempsey BA, Roussy J. *Sep Sci Technol*, 2006, 41: 2487–2514
- 17 Lee CS, Robinson J, Chong MF. *Process Saf Environ Protection*, 2014, 92: 489–508
- 18 Peng H, Zhong S, Xiang J, Lin Q, Yao C, Dong J, Yin G, Yao K, Zeng S, Zhong J. *Chem Eng Sci*, 2017, 173: 335–345
- 19 Hu P, Xi Z, Li Y, Li A, Yang H. *Chemosphere*, 2020, 240: 124866
- 20 Yang R, Li H, Huang M, Yang H, Li A. *Water Res*, 2016, 95: 59–89
- 21 Xiao J, Zhou Q. *Natural Polymer Flocculant* (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2005 [肖锦, 周勤. 天然高分子絮凝剂. 北京: 化学工业出版社, 2005]
- 22 Ryno LM, Reese C, Tolan MK, O'Brien J, Short G, Sorriano G, Nettleton J, Fulton K, Iovine PM. *Biomacromolecules*, 2014, 15: 2944–2951
- 23 Zheng J, Tang X, Zhang S, Huang T, Zheng H, Sun B. *Chemosphere*, 2020, 247: 125920
- 24 Flory PJ. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell University Press, 1953
- 25 Elias HG. *Macromolecules Volume 1: Structure and Properties*. New York: Plenum Press, 1984
- 26 Yang Z, Li H, Yan H, Wu H, Yang H, Wu Q, Li H, Li A, Cheng R. *J Hazard Mater*, 2014, 276: 480–488
- 27 Wu H, Yang R, Li R, Long C, Yang H, Li A. *Environ Sci Pollut Res*, 2015, 22: 13038–13048
- 28 Wu H, Liu Z, Yang H, Li A. *Water Res*, 2016, 96: 126–135
- 29 Hu P, Zhuang S, Shen S, Yang Y, Yang H. *Water Res*, 2021, 189: 116578
- 30 Wang X, Li Y, Zhao J, Xia X, Shi X, Duan J, Zhang W. *Environ Sci-Nano*, 2020, 7: 3914–3926
- 31 Wang X, Liu C, Qin L, Liang W. *Fuel*, 2022, 321: 124038
- 32 Zhang Y, Wang X, Li Y, Wang H, Shi Y, Li Y, Zhang Y. *J Hazard Mater*, 2022, 425: 127962
- 33 Huang M, Liu Z, Li A, Yang H. *J Environ Manage*, 2017, 196: 63–71
- 34 Liu Z, Wei H, Li A, Yang H. *Water Res*, 2017, 118: 160–166
- 35 Zhang W, Yang H, Dong L, Yan H, Li H, Jiang Z, Kan X, Li A, Cheng R. *Carbohydr Polym*, 2012, 90: 887–893
- 36 Gan Y, Hang Z, Wu B, Li H, Zhang W, Sun Y, Li R, Zhang S. *Sep Purif Technol*, 2022, 281: 119989
- 37 Liu J, Zhang T, Tian L, Liu X, Qi Z, Ma Y, Ji R, Chen W. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 5805–5815
- 38 Wang JP, Yuan SJ, Wang Y, Yu HQ. *Water Res*, 2013, 47: 2643–2648
- 39 Liu H, Yang X, Zhang Y, Zhu H, Yao J. *Water Res*, 2014, 59: 165–171
- 40 Lu Y, Shang Y, Huang X, Chen A, Yang Z, Jiang Y, Cai J, Gu W, Qian X, Yang H, Cheng R. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 7141–7149
- 41 Rani GU, Mishra S, Sen G, Jha U. *Carbohydr Polym*, 2012, 90: 784–791
- 42 Sen G, Kumar R, Ghosh S, Pal S. *Carbohydr Polym*, 2009, 77: 822–831
- 43 Yuan B, Shang Y, Lu YB, Qin Z, Jiang Y, Chen A, Qian X, Wang G, Yang H, Cheng R. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117: 1876–1882
- 44 Verrelli DI, Dixon DR, Scales PJ. *Colloids Surfs A*, 2009, 348: 14–23
- 45 Teh CY, Budiman PM, Shak KPY, Wu TY. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 4363–4389
- 46 Du Q, Wei H, Li A, Yang H. *Sci Total Environ*, 2017, 601–602: 1628–1637
- 47 Du Q, Song D, Tang YN, Wei H, Li AM, Yang H. *Environ Chem*, 2019, 38: 2081–2092 (in Chinese) [杜晴, 宋荻, 唐宇农, 魏华, 李爱民, 杨琥. 环境化学, 2019, 38: 2081–2092]
- 48 Mietta F, Chassagne C, Manning AJ, Winterwerp JC. *Ocean Dyn*, 2009, 59: 751–763
- 49 Wu Z, Zhu Y, Huang W, Zhang C, Li T, Zhang Y, Li A. *Bioresource Technol*, 2012, 110: 496–502
- 50 Guo Y, Kong F, Fatehi P. *ACS Omega*, 2020, 5: 21032–21041
- 51 Zhang W, Crittenden J, Li K, Chen Y. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 7054–7062
- 52 Zhao C, Zhou J, Yan Y, Yang L, Xing G, Li H, Wu P, Wang M, Zheng H. *Sci Total Environ*, 2021, 765: 142795
- 53 Zhang H, Yang L, Zang X, Cheng S, Zhang X. *Sci Total Environ*, 2019, 688: 811–817
- 54 Nadra Z, Sang Y, Englezos P. *Colloids Surfs A*, 2021, 628: 127357
- 55 Zhao B, Wang D, Li T, Chow CWK, Huang C. *Sep Purif Technol*, 2010, 72: 22–27

56 Li T, Zhu Z, Wang D, Yao C, Tang H. *Powder Tech*, 2006, 168: 104–110

57 Yoon SY, Deng Y. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 278: 139–145

Flocculation performance and mechanisms of a graft cationic starch-based flocculant in turbidity removal for a stone wastewater

Yuyang Wang^{1,2}, Jixi Chen², Jiaojiao Yang², Yongfeng Wang², Dabo Hu², Bo Liu^{1,2}, Chao Long^{1,2}, Hu Yang^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China

² Quanzhou Institute for Environmental Protection Industry, Nanjing University, Quanzhou 362000, China

*Corresponding author (email: yanghu@nju.edu.cn)

Abstract: Coagulation/flocculation is an effective technique to remove suspended colloidal particles and reduce turbidity in various wastewater samples. In this study, a series of graft cationic starch-based flocculants, St-g-poly (acrylamide-co-methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride) (St-G), were designed and fabricated using starch as a raw material and acrylamide and (2-methacryloyloxy-ethyl) trimethyl ammonium chloride as graft co-monomers. The flocculants have the same graft chain distribution but the different charge densities and average grafting chain lengths. Stone wastewater, with the characteristics of high turbidity, was taken as the target pollutant, and the effects of structural factors (the length of grafted chains and charge density) and environmental factors (flocculant's dosage and pH, etc.) on the flocculation performance of St-Gs were discussed in detail. The flocculation mechanisms were explored and discussed on the basis of the changes in the zeta potentials of supernatant after flocculation, the dynamic results of the flocs properties and the theoretic analysis from the extended DLVO theory. The experimental findings show that St-Gs have better flocculation performance than a traditional inorganic coagulant, polyaluminum chloride. The efficient turbidity removal by St-Gs in stone wastewater is mainly ascribed to the charge patching mechanism and also to the synergistically bridging effect. With the increase of charge density in St-Gs, the turbidity removal rate increases while the optimal flocculant dosage decreases, and also the recovery coefficient after flocs breakage increases. Nevertheless, the size, growth rate, and strength coefficient of flocs are positively correlated with the average length of graft chain in St-Gs. The results of the extended DLVO theory illuminate that the total interaction energy between St-Gs and colloidal particles in stone wastewater is negative, and also negatively correlated with the charge density of St-Gs. St-G1 with the highest charge density in all the St-G samples has the lowest total interaction energy, the strongest charge neutralization effect, and thus the best turbidity removal performance. In short, St-G, due to the distinct features of safe and simple preparation, environmental-friendliness, low cost, and efficient turbidity removal effect, has a good application potential in the treatment of wastewater such as stone wastewater samples.

Keywords: stone wastewater, cationic graft modified starch flocculant, structural factor, flocculation performance, floc properties, extended DLVO theory, flocculation mechanism

doi: [10.1360/SSC-2023-0008](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0008)