

CMCS-g-PDA的制备及性能研究

蒋天冰, 汤霞*, 魏燕, 韩甜, 李育桐

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2026年3月10日; 录用日期: 2026年4月3日; 发布日期: 2026年4月13日

摘要

本研究针对壳聚糖基絮凝剂碱性条件下易失活的问题, 以羧甲基壳聚糖(CMCS)为主链, 通过自由基接枝聚合引入DMC和AA单体, 制备了三维网状絮凝剂CMCS-g-PDA。经优化确定最佳合成条件为: 50°C、3.5 h、m (CMCS:DMC:AA) = 1:2:2。表征证实单体成功接枝, 产物呈海绵状多级孔结构。该絮凝剂在pH 3~11范围内对刚果红、苋菜红与酸性橙G均保持高效去除率(>99%), 碱性性能优于CS-g-PDA, 且在混合染料体系中应用潜力良好, 为开发宽pH适用、稳定高效的天然高分子絮凝剂提供了新思路。

关键词

壳聚糖, 高效絮凝剂, 接枝, 天然高分子

Preparation and Performance Study of CMCS-g-PDA

Tianbing Jiang, Xia Tang*, Yan Wei, Tian Han, Yutong Li

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: March 10, 2026; accepted: April 3, 2026; published: April 13, 2026

Abstract

This study addresses the issue of traditional chitosan-based flocculants being prone to deactivation under alkaline conditions. Using carboxymethyl chitosan (CMCS) as the backbone, a novel flocculant CMCS-g-PDA with a three-dimensional network structure was successfully prepared via free-radical graft polymerization by introducing the cationic monomer methacryloxyethyltrimethyl ammonium chloride (DMC) and acrylic acid (AA). Through single-factor and orthogonal experiments, the optimal synthesis conditions were determined as follows: temperature 50°C, time 3.5 h, and mass ratio CMCS:DMC:AA = 1:2:2. Characterization results confirmed the successful grafting of DMC and AA,

*通讯作者。

and the product exhibited a sponge-like hierarchical porous structure. Flocculation performance tests demonstrated that the flocculant maintains high removal efficiency (>99%) for Congo red, amaranth red, and acid orange G over a wide pH range (3~11), with significantly better performance under alkaline conditions compared to CS-g-PDA. Moreover, it showed promising potential in treating mixed-dye wastewater. This research provides a new approach for developing natural polymer-based flocculants with broad pH applicability, high efficiency, and good stability.

Keywords

Chitosan, High-Efficiency Flocculant, Graft Copolymerization, Natural Polymer

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

当下, 水资源短缺已成为严重制约中国社会经济发展的重要因素[1]。因此, 我们不仅要节约用水, 更要加强对于水资源丰富地区水资源的二次利用[2]。因此, 开发高效、环保的染料废水处理技术对于保护水环境、实现可持续发展具有重要意义。

目前, 染料废水中染料的处理主要有三种不同的处理方法[3], 包括物理处理法(膜分离、吸附和混凝)、化学处理法(絮凝、光催化氧化、化学氧化和电化学)和生物处理法。其中, 絮凝法因操作简便、成本较低、处理效果显著而备受关注[4]。传统的无机絮凝剂(如铝盐、铁盐)和合成有机高分子絮凝剂(如聚丙烯酰胺)虽广泛应用, 但存在残渣量大、易产生二次污染、污泥难处理等问题[5]。近年来, 天然高分子改性絮凝剂因其来源广泛、可再生、环境友好等优点成为研究热点。

壳聚糖作为天然有机高分子改性絮凝剂的热门研究对象, 已经展现出了巨大的优势[6]。壳聚糖作为接枝主链, 其所携带的氨基(-NH₂)在酸性条件下质子化为阳离子(-NH₃⁺), 可通过电荷中和和作用高效吸附带负电的污染物(如染料、胶体), 但其在碱性条件下的易沉淀失活, 限制了其应用范围[7]。

在 CS-g-PDA 的研究中, 以壳聚糖作为接枝主链改性的产物, 已经在酸性条件下表现出优异的性能, 但是在碱性条件下絮凝效果不太理想。羧甲基壳聚糖是壳聚糖通过羧甲基化反应引入的羧酸基团(-COOH) [8], CS 和 CMCS 的结构式如图 1 所示。羧酸基团赋予 CMCS 两性特性, 引入羧酸基团后羧甲基壳聚糖可溶于酸性至中性条件(pH 值 3~8)。但由于羧甲基化会部分中和壳聚糖的氨基, 降低阳离子电荷密度, 需额外接枝阳离子单体补偿[9]。

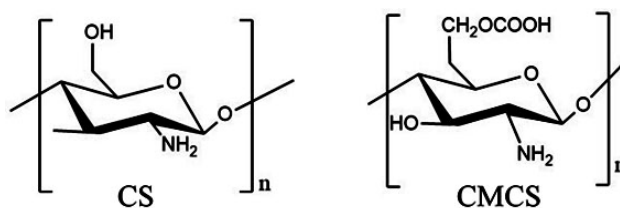


Figure 1. Structures of CS and CMCS

图 1. CS 和 CMCS 的结构式

基于此, 本项工作计划以羧甲基壳聚糖作为主链, DMC 单体提供阳离子基团, AA 单体的加入有利于形成更大的比表面积和吸附能力。合成了在碱性条件下更加稳定的三维立体网状结构絮凝剂 CMCS-g-

PDA, 不仅增加了比表面积, 同时提高了对阴离子染料废水的吸附效果。

2. 实验仪器及试剂

2.1. 实验试剂

本实验使用的主要化学试剂如表 1 所示。

Table 1. Experimental reagents and chemicals

表 1. 实验试剂及药品

药品及试剂	分子式	级别	生产厂家
丙烯酸(AA)	C ₃ H ₄ O ₂	AR	上海广诺化学科技有限公司
甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)	C ₉ H ₁₈ ClNO ₂	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
羧甲基壳聚糖(CMCS)	C ₂₀ H ₃₇ N ₃ O ₁₄	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
过硫酸铵	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	AR	上海麦克林生化科技有限公司
苋菜红	C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃	AR	上海麦克林生化科技有限公司
酸性橙 G	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	AR	上海麦克林生化科技有限公司
刚果红	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	AR	上海麦克林生化科技有限公司
丙酮	CH ₃ COCH ₃	AR	兰州嘉特星工贸有限公司
盐酸	HCl	AR	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	NaOH	AR	国药集团化学试剂有限公司
醋酸	CH ₃ COOH	AR	利安隆博华(天津)医药化学有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	AR	利安隆博华(天津)医药化学有限公司

2.2. 实验仪器

本实验使用的主要实验设备如表 2 所示。

Table 2. Instruments and equipment

表 2. 实验仪器

实验仪器名称	型号	生产厂家
恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	郑州贝楷
磁力搅拌器	78-1	常州苏瑞仪器
电子天平	YP10002	上海佑科
电热恒温干燥箱	DHG-9036A	上海精宏
真空干燥箱	DZF-6020	上海精宏
分析天平	GL2004B	上海佑科
离心机	TG16G	湖南凯达
紫外-可见分光光度计	UV-2600	日本岛津
红外光谱仪	VERTEX70	瑞士布鲁克
X-射线衍射仪	BRUKER D8ADVANCE	德国布鲁克
纳米粒度及 Zeta 电位分析仪	Malvern Zetasizer Nano ZS90	英国马尔文
扫描电子显微镜	ZEISS Gemini SEM 500	德国卡尔蔡司
氮气吸附脱附仪	19003570	美国麦克

2.3. CMCS-g-PDA 的制备

将 1.00 g 羧甲基壳聚糖(CMCS)溶于 200 mL 去离子水中, 置于装有机机械搅拌和氮气保护的 250 mL 三颈烧瓶内。完全溶解后, 通氮气 15 min 除氧, 加入 1.00 g 过硫酸铵(APS), 继续通氮 10 min。随后通过恒压滴液漏斗缓慢滴加 AA 与 DMC 单体溶液, 在设定温度下搅拌反应。反应结束后冷却至室温, 用 200 mL 无水乙醇洗涤三次, 减压抽滤得粗产物。粗产物再以乙醇 - 丙酮(3:2, v/v)为溶剂索氏提取 7 h, 去除未反应单体和均聚物。最终产物于 60℃ 真空干燥至恒重, 得到纯化的 CMCS-g-PDA 接枝共聚物。合成机理见图 2。

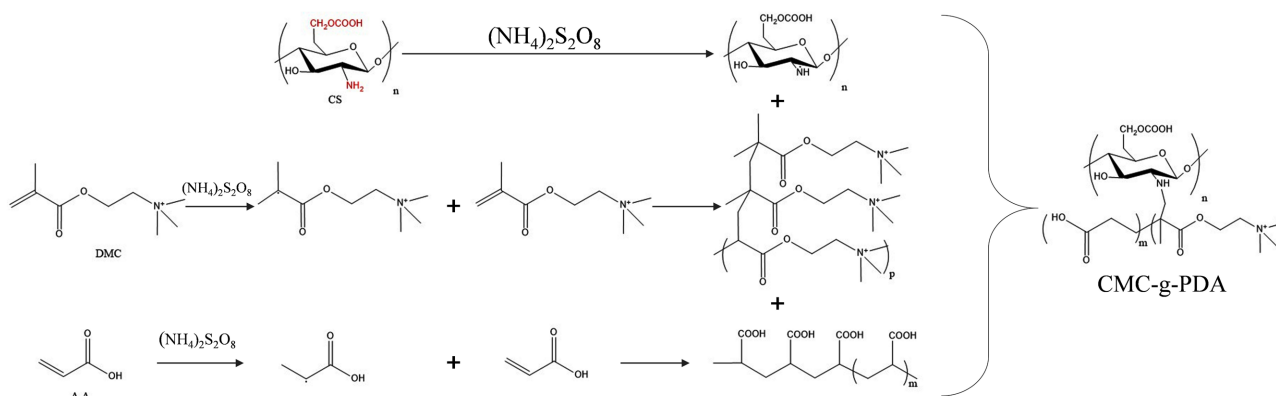


Figure 2. Synthesis mechanism of CMCS-g-PDA

图 2. CMCS-g-PDA 的反应式

2.4. 实验水样和絮凝测试方法

2.4.1. 实验水样

(1) 探究最佳反应条件(温度、时间、单体配比): 称取 25 mg 的苋菜红用 1 L 的去离子水溶解, 制备 25 mg/L 浓度的苋菜红染料。

(2) 探究絮凝剂添加量对染料去除率的影响: 分别取 0.25 g 的刚果红、苋菜红和酸性橙 G 溶于 1 L 的去离子水中, 配置浓度为 0.25 g/L 的溶液备用。之后用配置 1 mol/L HCl 和 1 mol/L NaOH 溶液, 使用配置好的浓溶液调节预制浓度的苋菜红、刚果红和酸性橙 G 溶液 pH 至 7。

(3) 探究絮凝剂的 pH 对染料去除率的影响: 分别取 0.25 g 的刚果红、刚果红和酸性橙 G 溶于 1 L 的去离子水中, 配置浓度为 0.25 g/L 的溶液备用。取 50 ml 配置好的 0.25 g/L 的三种溶液 9 份, 分别将 pH 值调至 3、4、5、6、7、8、9、10、11。

(4) 探究染料初始浓度对絮凝剂去除率的影响: 分别称取 0.2 g、0.33 g、0.5 g、1.25 g、1.5 g、2 g 的刚果红, 苋菜红和酸性橙 G 分别溶于 1 L 的去离子水中, 制备 0.2 g/L、0.33 g/L、0.5 g/L、1.25 g/L、1.5 g/L、2 g/L 的三种染料溶液, 使用配置好的浓溶液调节预制浓度的刚果红、苋菜红和酸性橙 G 溶液 pH 至 6。

(5) 探究混合溶液中的絮凝性能: 分别配置 0.5 g/L 的刚果红、苋菜红和酸性橙 G 溶液按照 1:1:1 的体积比混合, 调节 pH 至 6。

2.4.2. 实验方法

(1) 以 25 mg/L 苋菜红染料溶液(50 mL)为处理对象, 评价不同合成条件(反应时间、温度、单体配比)下所得絮凝剂的性能。取 0.05 g 絮凝剂加入染料溶液中, 搅拌 15 min 后静置 72 h, 离心取上清液, 采用

紫外-可见分光光度法测定吸光度，并依据朗伯-比尔定律计算染料去除率，以此确定最佳合成条件。

染料去除率根据以下公式计算：

$$A = abc \quad (1)$$

$$R = (C - C_i) / C_0 * 100\% \quad (2)$$

式中： A 为吸光度， a 为吸光系数， b 为比色皿内壁宽度， c 为染料浓度， R 为染料去除率， C_0 为合成染料的初始浓度， C_i 为絮凝后合成染料浓度。

(2) 正交验证：以 50 mL、25 mg/L 苋菜红溶液为处理对象，投加 0.05 g 各正交条件(1~16)下制备的絮凝剂，搅拌 15 min 后静置 72 h，离心取上清液，经 UV-Vis 测定吸光度后按公式(1)、(2)计算去除率，以验证最佳条件。

(3) pH 影响：取不同 pH 的三种染料溶液，分别投加 0.0125 g、0.05 g 和 0.075 g 絮凝剂(最佳条件制备)，静置 72 h 后离心，测定上清液吸光度并按公式(1)、(2)计算各 pH 下的去除率。

(4) 初始浓度影响：取不同浓度的三种染料溶液，分别投加 0.0125 g、0.05 g 和 0.075 g 絮凝剂(最佳条件制备)，静置 72 h 后离心，测定吸光度并按公式(1)、(2)计算各浓度下的去除率。

(5) 混合溶液性能：取 50 mL 混合染料溶液，投加适量絮凝剂(最佳条件制备)，静置 72 h 后离心，测定上清液吸光度并按公式(1)、(2)计算混合染料去除率。

3. 实验结果与讨论

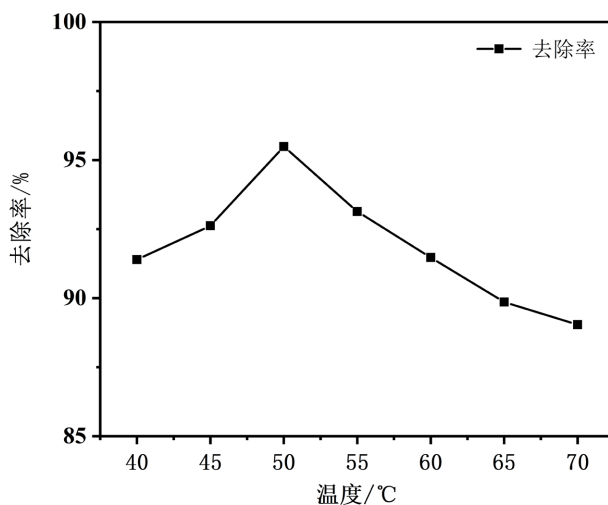
3.1. 最佳合成条件的探究

设置固定的反应温度、反应时间和单体配比。使用控制变量法，分别调整单一因素，来确定各反应条件的最佳温度。

反应温度(图 3(a))：40℃~50℃ 范围内，脱色率随温度升高而增加，50℃ 时达峰值 95.49%；温度超过 50℃ 后，因主链不稳定及支链减少，脱色率下降。

反应时间(图 3(b))：在 50℃ 下，反应 3.5 h 时去除率最高(98.48%)；时间过短则自由基不足，过长则过度聚合导致体系黏度增大，效率降低。

单体配比(图 3(c))：在 50℃、3.5 h 条件下， $m(\text{CMCS}):m(\text{AA}):m(\text{DMC}) = 1:2:2$ 时去除率最高(98.84%)；单体过少则活性位点利用不足，过多则阻碍自由基扩散。综上，最佳条件为 50℃、3.5 h、单体质量比 1:2:2。



(a)

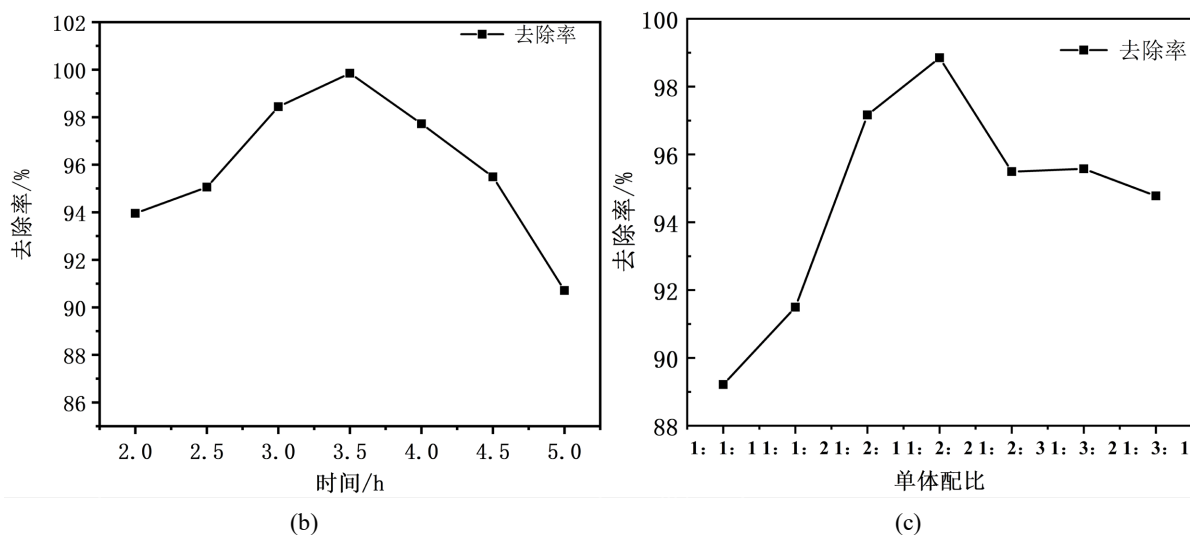


Figure 3. Optimization of the synthesis conditions
图 3. 最佳合成条件的探究

3.2. 正交实验

采用 L16 (4^3) 正交实验设计, 以反应时间、温度及单体质量比为变量, 苋菜红(25 mg/L)脱色率为评价指标, 优化 CMCS-g-PDA 的合成条件。各因素水平设置如表 3 所示。

Table 3. Orthogonal design matrix (factors and levels) for CMCS-g-PDA synthesis
表 3. CMCS-g-PDA 絮凝剂合成正交因素水平表

序号	反应时间(h)	反应温度($^{\circ}$ C)	单体配比
1	2.5	50	1:2:1
2	3.0	55	1:2:2
3	3.5	60	1:2:3
4	4.0	65	1:3:2

依照表 3 设计的絮凝剂合成因子水平表, 将其设计为正交实验表, 实验结果如表 4 所示。

Table 4. Orthogonal experimental design matrix
表 4. 正交实验表

序号	反应时间(h)	反应温度($^{\circ}$ C)	单体配比(CMCS:DMC:AA)	染料去除率(%)
实验 1	2.5	50	1:2:1	92.23
实验 2	2.5	55	1:2:2	96.75
实验 3	2.5	60	1:2:3	92.57
实验 4	2.5	65	1:3:2	93.58
实验 5	3	50	1:2:2	98.745
实验 6	3	55	1:2:1	93.67
实验 7	3	60	1:3:2	91.47
实验 8	3	65	1:2:3	90.75

续表

实验 9	3.5	50	1:2:3	97.75
实验 10	3.5	55	1:3:2	95.65
实验 11	3.5	60	1:2:1	97.34
实验 12	3.5	65	1:2:2	96.34
实验 13	4	50	1:3:2	96.73
实验 14	4	55	1:2:3	95.32
实验 15	4	60	1:2:2	97.23
实验 16	4	65	1:2:1	92.68
均值 1	93.79	96.37	93.99	
均值 2	93.66	95.35	97.27	
均值 3	96.78	94.66	94.10	
均值 4	95.50	93.34	94.36	
极差	3.11	3.03	3.29	

正交实验结果如表 4 表明,影响染料去除率的因素主次顺序为:单体配比 > 反应时间 > 反应温度。最优合成条件为:反应时间 3.5 h、温度 50℃、单体质量比(CMCS:DMC:AA) 1:2:2。在此条件下制备的三批产物对苋菜红的去除率均高于 98%,与单因素实验结果一致,表明正交实验成功优化了合成条件。

4. CMCS-g-PDA 的表征

4.1. CMCS-g-PDA 的红外光谱图

红外光谱分析(图 4): CMCS 在 3400 cm^{-1} (O-H/N-H 伸缩振动及氢键)、 1663 cm^{-1} (羧酸基团)、 1621 cm^{-1} (C-O)、 $1598/1321\text{ cm}^{-1}$ (N-H/C-N)、 1523 cm^{-1} (伯胺 N-H 振动)及 897 cm^{-1} (六元环伸缩振动)处显示特征峰[10]。CMCS-g-PDA 谱图中 1523 cm^{-1} 处伯胺 N-H 振动峰显著减弱,表明接枝发生在-NH₂ 基团;同时新出现 1730 cm^{-1} (DMC 季铵盐)与 1485 cm^{-1} (AA 羰基)吸收峰,证明 DMC 和 AA 已成功接枝到 CMCS 主链。

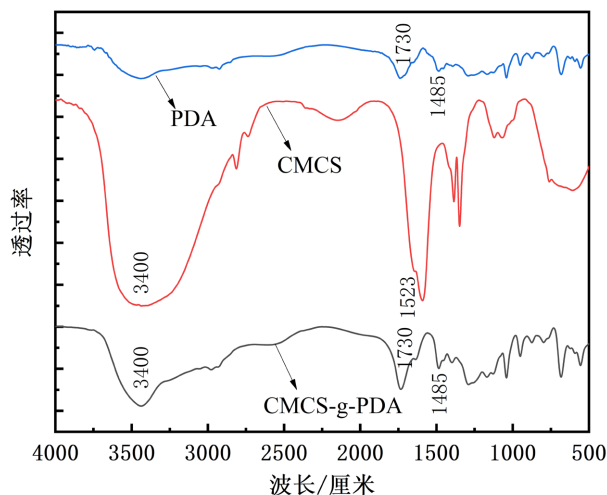


Figure 4. FT-IR spectra of CMCS-g-PDA

图 4. CMCS-g-PDA 的红外光谱图

4.2. CMCS-g-PDA 的 XRD 分析

如图 5 所示 CMCS 在 2θ 为 20° 和 20.75° 处出现了两个非常尖锐的衍射峰，在 2θ 为 27° 处出现了一个中等强度的衍射峰[11]，这是羧甲基壳聚糖的特征峰[12]，CMCS-g-PDA 在 20° 附近的特征峰基本消失，在 $10^\circ\sim 60^\circ$ 范围内无明显衍射峰，表明其结晶度显著降低，呈无定形态。该结构变化证明单体成功接枝到 CMCS 主链上，破坏了原有晶体结构，与红外光谱结果共同证实了 DMC 与 AA 的接枝反应。

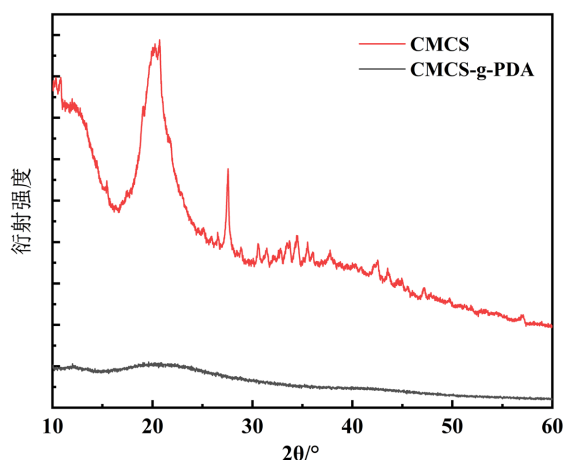


Figure 5. XRD pattern of CMCS-g-PDA
图 5. CMCS-g-PDA 的 XRD 图像

4.3. CMCS-g-PDA 的扫描电镜分析

SEM 形貌分析(图 6)显示：CMCS 表面紧密、孔隙稀少；PDA 呈现一定孔隙但结构仍较平面；CMCS-g-PDA 则形成明显的三维蜂窝状网状结构，具有更高的孔隙率与比表面积。该结构提供了更多活性位点，有利于染料的吸附与捕获，从而提升去除效率，同时在偏碱性环境中也表现出更好的稳定性。

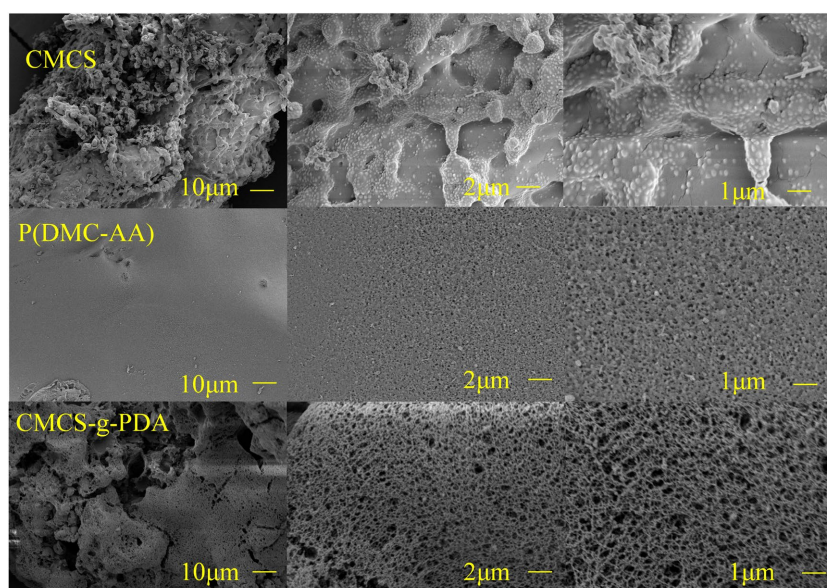


Figure 6. SEM images of CMCS-g-PDA
图 6. CMCS-g-PDA 的扫描电镜图像

4.4. CMCS-g-PDA 的 BET 分析

图 7 的 N_2 吸附-脱附等温线显示, CMCS 与 CMCS-g-PDA 均为 IV 型等温线, 属于典型的介孔材料。BET 分析表明, 接枝后产物的比表面积由 $0.5257 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加至 $1.2074 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容积由 $0.002604 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增至 $0.003965 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。BJH 方法计算(表 5)的平均孔径从约 10.095 nm 增大至 13.135 nm 。AA 与 DMC 的接枝增大了材料的表面积、孔容积和介孔率, 提供了更多染料吸附位点, 从而增强了去污能力[13]。该结果与 SEM 观察到的三维多孔结构一致, 证实了改性后表面结构的优化有利于染料吸附。

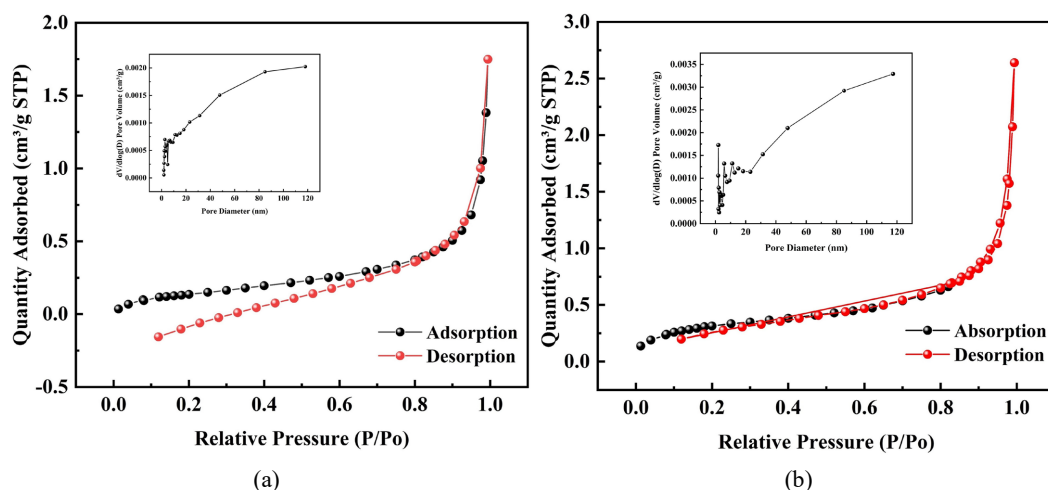


Figure 7. N_2 adsorption-desorption isotherms of CMCS and CMCS-g-PDA

图 7. CMCS 和 CMCS-g-PDA 的 N_2 吸附-脱附等温线

Table 5. Specific surface area calculated by the BET method

表 5. 使用 BET 方程计算结果

样品	S_{BET} (m^2/g) ^a	Pore volume (cm^3/g) ^b	Average pore size (nm) ^c
CMCS	0.5257	0.002604	11.8124
CMCS-g-PDA	1.2074	0.003965	13.1350

4.5. CMCS-g-PDA 的 EDS 能谱分析

CMCS-g-PDA 的 EDS 能谱如图 8 所示。CMCS-g-PDA 的元素分析结果如表 6 所示, 采用 EDS 能谱对 CMCS-g-PDA 接枝共聚物进行元素组成分析。实测元素含量与产物呈现良好一致性, 这从元素化学计量关系角度证实 AA 与 DMC 单体已通过自由基接枝共聚反应成功键合至羧甲基壳聚糖主链。

Table 6. EDS elemental analysis results of CMCS-g-PDA

表 6. CMCS-g-PDA 的元素分析结果

元素	Wt%	Wt%
C	40.91	0.81
N	5.85	1.25
O	36.64	0.67
Na	12.64	0.24
Cl	3.50	0.11
总量:	100.00	

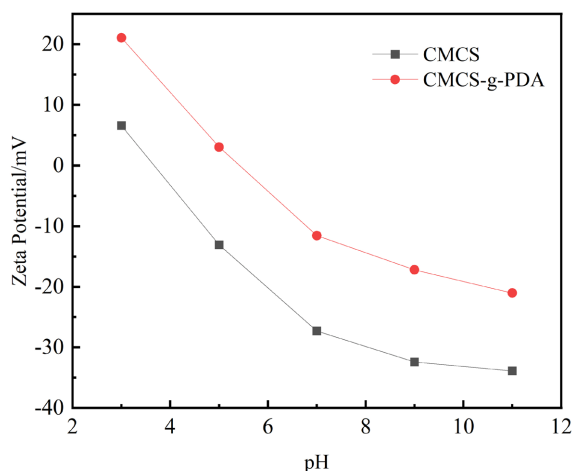


Figure 8. Zeta potential as a function of pH
图 8. 不同 pH 下 CMCS 和 CMCS-g-PDA 的 Zeta 电位

4.6. CMCS-g-PDA 的 Zeta 电位分析

将样品研磨至 5 μm ，称取 0.05 g 待测样品置入 100 mL 烧杯中，并加入 1 mM 的 NaCl 溶液，用质量浓度为 1% 的 HCl 溶液和 NaOH 溶液调节溶液 pH，置于磁力搅拌器上搅拌 15 min，静置 10 min 后进行电位测量，测量三次取平均值作为最终的测量值。CMCS-g-PDA 的 Zeta 电位如图 9 所示，Zeta 电位测定显示，与 CMCS 相比，CMCS-g-PDA 的等电点明显右移，正电性显著增强。该变化源于 DMC 提供的永久正电荷季铵基团与 pH 敏感型氨基/羧基的共同作用。DMC 的引入显著增强了材料的正电性并降低了对 pH 的敏感性。

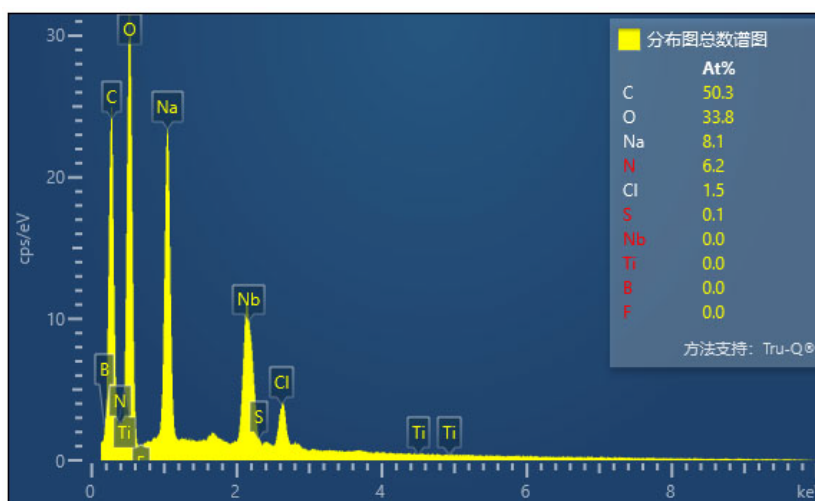


Figure 9. Elemental mapping images of CMCS-g-PDA
图 9. CMCS-g-PDA 的 EDS 能谱分析

5. 絮凝条件对于染料性能的影响

5.1. 添加量对于染料性能的影响

设置初始浓度为 0.25 g/L，pH = 7，使用刚果红、苋菜红和酸性橙 G 探究絮凝剂的添加量对染料去除

率的影响。由图 10(a)中所示: 对于刚果红, 投加量 0.25 g/L 时去除率达 98.42%, 继续增加至 ≥ 1.25 g/L 后去除率均 $>99\%$, 综合考虑确定其最小有效投加量为 0.25 g/L。对于苋菜红, 去除率随投加量(0.025~1 g/L)从 85.39%升至 99.61%, 后续增加不再显著, 最佳投加量为 1 g/L。对于酸性橙 G, 去除率在 0.025 g/L 时为 70.66%, 提高至 1.5 g/L 时达 93.33%, 继续增加投加量去除率趋于稳定。

从图 10(b)中能更直观的看出 CMCS-g-PDA 对于三种染料去除都是随着添加量的增大, 去除率逐渐增大, 在达到最大值时, 随着添加量的增大去除率也不会增大。造成这种结果的原因是, 在絮凝剂的投加量不足时, 污染物的去除就很难达到好的效果, 达不到相应的排放标准, 还是会产生污染。但当阳离子絮凝剂添加量过多时, 阴离子污染物颗粒随着电荷中和作用的进行会完全被阳离子絮凝剂分子包裹, 造成过饱和状态[14]。这种状态的表面带有和阳离子絮凝剂相同的电荷, 阻止阳离子絮凝剂和阴离子污染物继续反应。

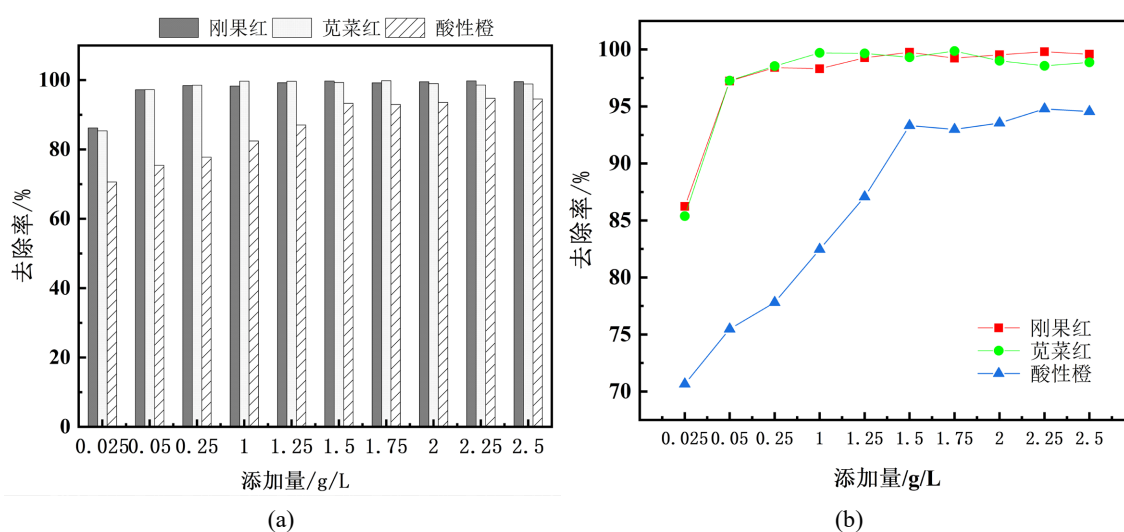


Figure 10. Effect of dosage on the flocculation performance of CMCS-g-PDA
图 10. 添加量对于 CMCS-g-PDA 絮凝性能的影响

5.2. pH 对染料去除率的影响

三种染料初始浓度均为 0.25 g/L, 絮凝剂添加量分别为刚果红 0.25 g/L, 苋菜红 1 g/L, 酸性橙 G 1.5 g/L, 在 pH 值为 3~11 的条件下分别探究了 CMCS-g-PDA 对于三种染料的去除率。由图 11(a)可知刚果红、苋菜红、酸性橙 G 三种染料均在 pH 值为 3~7 (酸性和中性)条件下表现出较高的去除率, 刚果红去除率达到 98%以上, 苋菜红去除率达到 97.63%以上, 酸性橙 G 去除率达到 91.11%以上。在 pH 值为 8~11 的范围内 CMCS-g-PDA 对三种染料的去除率相比于 CS-g-PDA 有了明显提高。刚果红在 pH 值小于 11 时去除率还能保持在 80%以上; 苋菜红在 pH 值为 8 去除率为 84.72%, 在 pH 9~11 时去除率保持在 70%以上; 酸性橙 G 在 pH 值小于 11 时也能保持在 64%以上。

图 11(b)显示, CMCS 在酸性条件下虽不能产生游离氢离子, 但其季胺基团仍可与阴离子染料发生电荷中和; 在碱性条件下, 羧基团解离增强阴电性, 同时保留阳离子位点, 且高溶解度使分子分散更充分, 从而提升絮凝效率。图 11(c)以酸性橙 G 为例, 在 pH 5~11 范围内, CMCS-g-PDA 的絮凝效果优于 CS-g-PDA。这是因为 CMCS 在 pH 5~8 时部分羧基解离为 $-\text{COO}^-$, 使主链同时带有正负电荷, 静电排斥促使分子链伸展, 形成更开放、稳定的三维网状结构, 增强了网捕与架桥作用, 从而在碱性条件下显著提高絮凝活性。

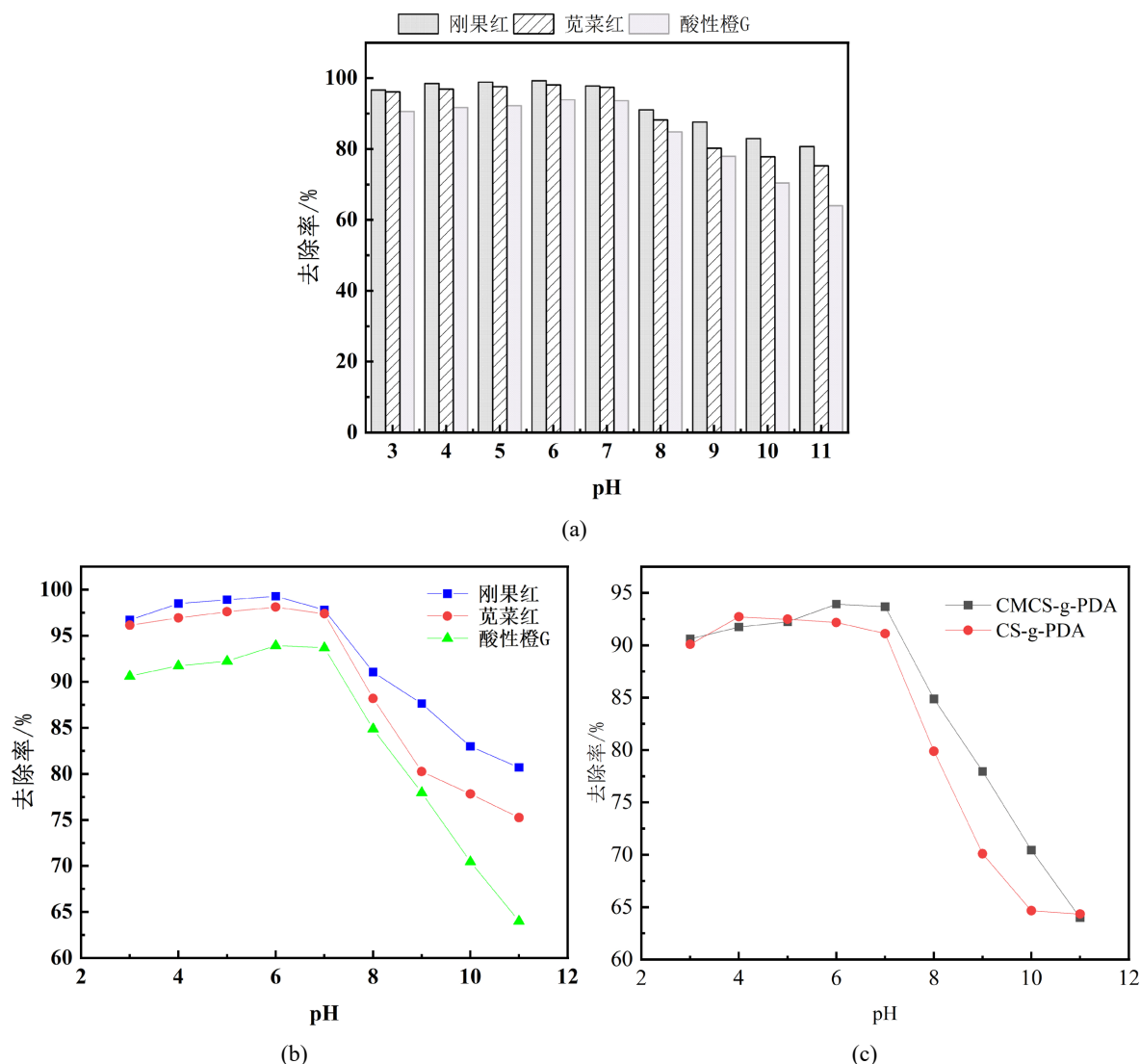


Figure 11. Effect of pH on the flocculation performance of CMCS-g-PDA

图 11. pH 对 CMCS-g-PDA 絮凝性能的影响

5.3. 初始染料浓度对于染料性能的影响

絮凝剂添加量分别为刚果红 0.25 g/L, 苋菜红 1 g/L, 酸性橙 G 1.5 g/L, pH=6, 使用刚果红、苋菜红和酸性橙 G 探究初始染料浓度对絮凝剂去除率的影响。结果由图 12 所示。如图 12(a)为 CMCS-g-PDA 对三种染料溶液去除效率的对比图, CMCS-g-PDA 对于浓度范围 0.2~2 g/L 的刚果红溶液, 都有一个较高的去除率, 在 98.7%以上; 对于浓度范围为 0.2~2 g/L 的苋菜红溶液, 去除率都在 98.1%以上。对于酸性橙 G 溶液, 浓度范围 0.2~1 g/L 时去除率呈微微上升趋势, 且保持在 90%以上; 在 1~2 g/L 开始有所下降, 但也保持在 85%以上。图 12(b)为 CMCS-g-PDA 对三种染料溶液去除效果的折线图, 可以更直观的看到随着初始浓度的增大, 去除率都呈逐渐下降趋势。

这是因为, 在污染颗粒较少时, 絮凝剂有充分的反应位点和染料分子进行电荷中和作用。CMCS-g-PDA 的表面未完全被染料分子覆盖, 更容易发挥其架桥作用和网捕作用。随着污水浓度的增加, 絮凝剂可能无法充分覆盖和吸附所有的污染物颗粒, 导致絮凝效果下降。

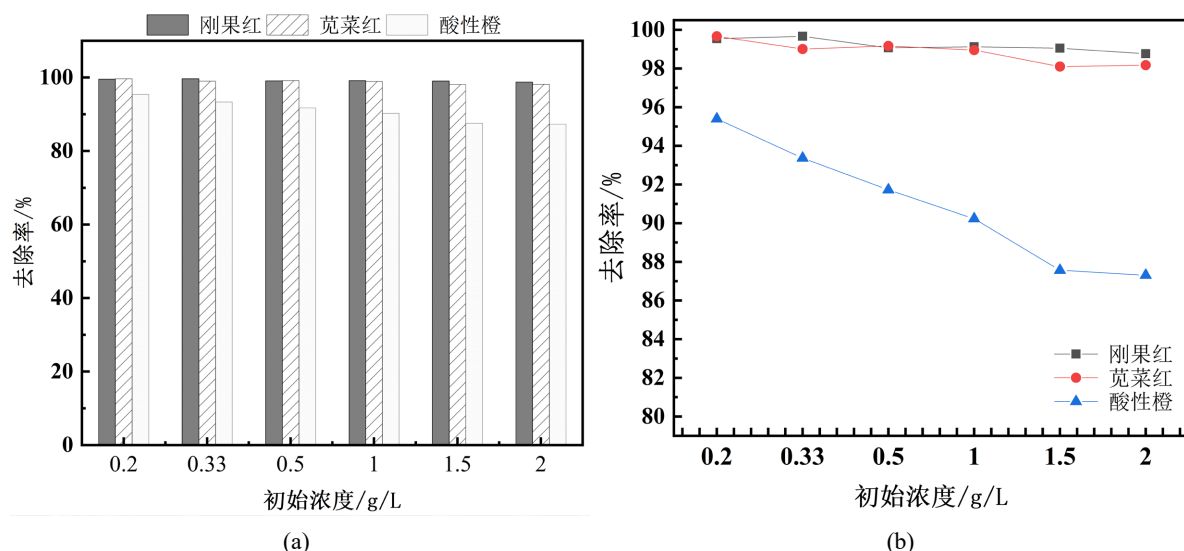


Figure 12. Flocculation performance of CMCS-g-PDA as a function of initial dye concentration

图 12. 初始染料浓度对于 CMCS-g-PDA 絮凝性能的影响

6. CMCS-g-PDA 在混合染料废水中的应用

在混合染料废水(苋菜红/刚果红/酸性橙 G 等体积混合)中, 如图 13(a) CMCS-g-PDA 对刚果红与苋菜红的去除效果显著优于酸性橙 G。在 pH 3~8、投加量 1 g/L 条件下, 前两者去除率均>97%; pH 8~11 时仍保持在 80%以上。对酸性橙 G 的去除率随投加量提高而增加, 在 0.75~1.5 g/L 范围内可达 74%~81%。酸性橙 G 因分子空间位阻较大, 不利于与活性位点接触, 导致其去除率较低。此外, 羧基的引入显著增强了絮凝剂在碱性条件下的竞争吸附能力, 使其性能优于 CS-g-PDA。

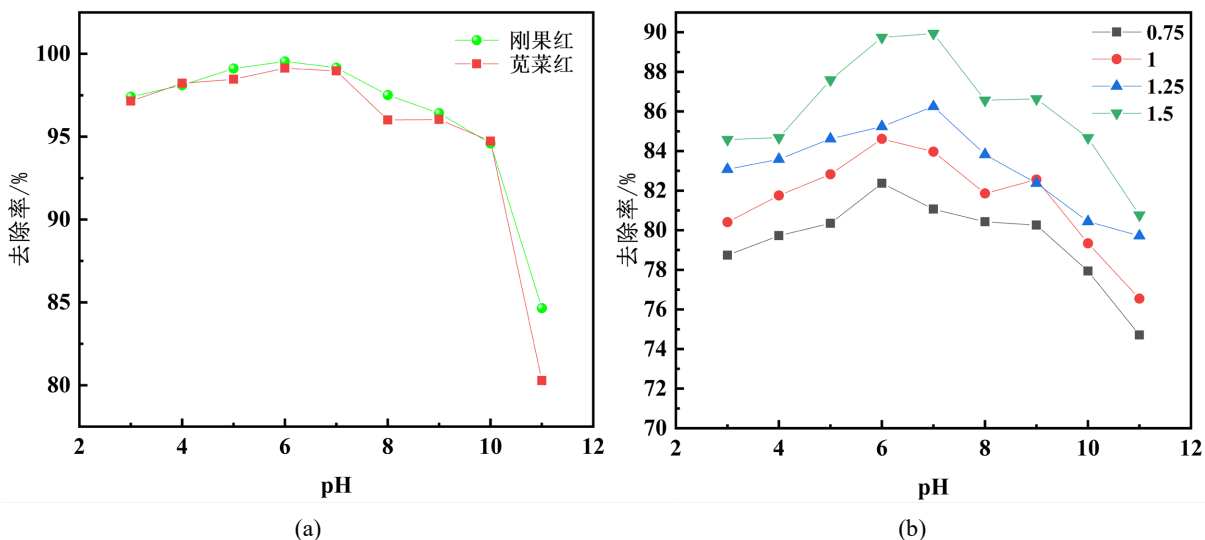


Figure 13. CMCS-g-PDA for the treatment of mixed dye wastewater

图 13. CMCS-g-PDA 在混合染料废水中的应用

7. 小结

本文以 CMCS、AA 和 DMC 为原料, 通过自由基聚合制备了一种新型三元共聚物 CMCS-g-PDA。采

用单因素实验法对影响染料去除率的温度、反应时间、单体配比进行了优化。结果表明在 50℃、3.5 h、CMCS:AA:DMC 质量比为 1:2:2 时的絮凝效果最佳;利用正交实验验证确定三种条件对 CMCS-g-PDA 絮凝性能影响的顺序为单体配比(CMCS:DMC:AA) > 反应时间(h) > 反应温度(℃)。在最佳反应条件下对苋菜红、刚果红、酸性橙 G 的最佳去除率可达 99.66%、99.16%和 90.23%。在三种 pH 3~8 的染料混合溶液中去除率达到了 80.43%以上,在 pH 8~11 达到了 75%以上。采用 FT-IR、XRD 等手段对聚合物的化学结构、结晶形态进行表征,证明了 CMCS-g-PDA 的成功合成。通过 SEM 观察到 CMCS-g-PDA 表面出现大量立体的网状空洞结构;N₂ 物理分析结果验证了改性后 CS 的比表面积、孔体积和平均孔径均有增加,为该种聚合物的絮凝过程提供侧面辅助支持。CMCS-g-PDA 在碱性条件下对单一三种阴离子染料和三种染料混合溶液的去除率较 CS-g-PDA 有了明显提升。综上所述,CMCS-g-PDA 絮凝剂在碱性条件下絮凝性能明显提高。

参考文献

- [1] 胡庆芳,张根瑞,方琼,等. 联合国世界水发展报告述评[J]. 水利水运工程学报, 2025(3): 1-13.
- [2] Boretti, A. and Rosa, L. (2019) Reassessing the Projections of the World Water Development Report. *npj Clean Water*, 2, 1-6. <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0039-9>
- [3] 苗长瑞,李可妮,黄文俊. 染料废水处理技术[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(3): 13.
- [4] 何敏,郁静蕾,周婧,等. 天然有机高分子絮凝剂的改性及其在水处理中的应用[J]. 化工技术与开发, 2023, 52(9): 45-49+77.
- [5] 王文丽,李良. 染料废水处理方法研究综述[J]. 安徽化工, 2024, 50(6): 24-28.
- [6] 肖婷,邹文杰,余可馨,等. 壳聚糖基絮凝剂絮凝高岭土的动力学及絮体结构[J]. 工程科学学报, 2025, 47(2): 224-233.
- [7] 汤霞,董静,赵金荣,等. 壳聚糖改性及改性壳聚糖应用研究进展[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2023, 37(1): 84-93.
- [8] Cai, Z.S., Yang, C.S. and Zhu, X.M. (2010) Preparation of Quaternized Carboxymethyl Chitosan and Its Capacity to Flocculate COD from Printing Wastewater. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 299-305. <https://doi.org/10.1002/app.32323>
- [9] 刘旺清. 磁性羧甲基壳聚糖基絮凝剂的制备,表征及絮凝性能研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2023.
- [10] Sun, Y., Zhu, C., Sun, W., Xu, Y., Xiao, X., Zheng, H., et al. (2017) Plasma-Initiated Polymerization of Chitosan-Based Cs-G-P(AM-DMDAAC) Flocculant for the Enhanced Flocculation of Low-Algal-Turbidity Water. *Carbohydrate Polymers*, 164, 222-232. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.010>
- [11] Sun, W., Zhu, H., Sun, Y., Tang, M. and Zheng, H. (2020) Characterization and Sludge Dewaterability Evaluation of a Chitosan-Based Flocculant CMCTS-g-CPAM. *Water and Environment Journal*, 34, 390-400. <https://doi.org/10.1111/wej.12536>
- [12] Li, S.Q., Zhou, P.J., Yao, P.J., et al. (2010) Preparation of O-Carboxymethyl-n-Trimethyl Chitosan Chloride and Flocculation of the Wastewater in Sugar Refinery. *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 2742-2748. <https://doi.org/10.1002/app.31899>
- [13] Nguyen, N.T., Nguyen, N.T. and Nguyen, V.A. (2020) *In Situ* Synthesis and Characterization of ZnO/Chitosan Nanocomposite as an Adsorbent for Removal of Congo Red from Aqueous Solution. *Advances in Polymer Technology*, 2020, 1-8. <https://doi.org/10.1155/2020/3892694>
- [14] Ma, J., Xia, W., Zhang, R., Ding, L., Kong, Y., Zhang, H., et al. (2021) Flocculation of Emulsified Oily Wastewater by Using Functional Grafting Modified Chitosan: The Effect of Cationic and Hydrophobic Structure. *Journal of Hazardous Materials*, 403, Article 123690. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123690>