

改性淀粉絮凝剂 DTCS-AM 的制备及絮凝性能

石茂健, 王慧云, 全先高, 刘 景, 徐志强

(济宁医学院药学院, 山东日照 276826)

摘要:以淀粉为原料,通过交联、醚化等反应得到二硫代氨基甲酸盐改性淀粉(DTCS),然后以 DTCS 为骨架与丙烯酰胺在引发剂作用下进行接枝共聚反应,合成 DTCS-AM 改性淀粉絮凝剂。考察单体用量、引发剂浓度、反应温度和反应时间对接枝共聚反应的影响,通过红外光谱、扫描电镜对产物进行表征,并考察 DTCS-AM 改性淀粉絮凝剂对胜利油田钻井废水的絮凝能力。结果表明,DTCS-AM 改性淀粉絮凝剂的最佳合成条件为:反应温度 40 ℃,时间 3 h,引发剂用量 4 mmol/L,淀粉与单体质量比 1 : 2.2;DTCS-AM 具有较好的絮凝结构,对胜利油田钻井废水具有较强的絮凝能力,絮凝剂用量为 80 mg/L 时,其 COD 去除率大于 95%。

关键词:二硫代氨基甲酸盐; 改性淀粉; 絮凝剂; 接枝共聚

中图分类号:TE 992.2

文献标志码:A

Preparation and flocculation performance of modified starch flocculant DTCS-AM

SHI Mao-jian, WANG Hui-yun, QUAN Xian-gao, LIU Jing, XU Zhi-qiang

(Pharmaceutical College in Jining Medical University, Rizhao 276826, China)

Abstract: The dithiocarbamate modified starch (DTCS) was obtained by the cross linking reaction and etherification reaction with the starch as raw material. Then the modified flocculant DTCS-AM was prepared using the DTCS as backbone through the graft copolymerization reaction with acrylamide. The influences of some parameters on the graft copolymerization reaction, such as amount of monomer, reaction temperature, time, as well as the concentration of the initiator, were investigated. Afterward the product was characterized by using infrared spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The DTCS-AM's flocculation ability of treating Shengli Oilfield drilling wastewater was evaluated. The results indicate that the optimal synthetic conditions are obtained as follows: $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=3\text{ h}$, initiator concentration 4 mmol/L, mass ratio of starch to acrylamide monomer 1 : 2.2. The images of the SEM show that there exists a good flocculation structure of the DTCS-AM. Under 80 mg/L of the flocculant dosage, the COD removal rate of Shengli Oilfield drilling wastewater can be more than 95% when the DTCS-AM is used to treat the wastewater.

Key words: dithiocarbamate; modified starch; flocculant; graft co-polymerization

淀粉为现代有机化工以及高分子化工的主要原料之一^[1-2],其应用研究引起人们极大的关注^[3-5]。淀粉分子中含有大量的羟基,可与多种试剂发生酯化、醚化、交联和接枝共聚等化学反应,在淀粉分子中引入取代基,可得到具有新功能的淀粉衍生物^[6-10]。淀粉与丙烯酰胺接枝共聚物已被广泛应用于化工、材料、环保等诸多领域^[11-13]。在高矿化度油田废水^[14]、造纸废水^[15]以及城市污水^[16]等污水

处理方面显示出其独特的优越性。目前,合成接枝共聚物多数以淀粉为骨架与丙烯酰胺(AM)等单体接枝共聚反应得到^[17-18],笔者以二硫代氨基甲酸盐改性淀粉(DTCS)为骨架与丙烯酰胺进行接枝共聚反应,制备一种改性淀粉絮凝剂 DTCS-AM,通过红外光谱和扫描电镜对该絮凝剂进行表征并将其用于胜利油田钻井废水处理。

收稿日期:2013-10-20

基金项目:国家“十一五”科技支撑项目(2008BAC43B02)

作者简介:石茂健(1978-),男,讲师,硕士,研究方向为胶体界面化学。E-mail: 13468329028@163.com。

1 实验仪器与材料

实验仪器:电热真空干燥箱(北京化玻联医疗器械有限公司),DF-1集热式磁力恒温搅拌器,水浴锅(北京长风仪器有限公司),电热鼓风干燥箱(龙口市先科仪器公司),IRPrestige-21型红外光谱仪(日本岛津仪作所),KYKY1000B扫描电镜(美国),TU-1901双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),5B-3C型COD测试仪(兰州连华)。

实验材料:淀粉(曲阜市天利药用辅料有限公司),环氧氯丙烷(ECH,天津开发区乐泰化工科技有限公司科,AR),乙二胺(天津开发区乐泰化工科技有限公司,AR),二硫化碳(成都市科龙化工试剂厂,AR),70%高氯酸溶液(天津市鑫源化工厂),丙烯酰胺(AM,工业级,天津市科密欧化学试剂有限公司),过硫酸铵(天津市广成化学试剂有限公司),丙酮、乙二醇、冰乙酸、氯化钠、硫酸(均为分析纯),钻井污水取自胜利油田孤东采油厂,黑色液体,pH=10.0, $\rho(\text{COD})=35.4229\text{ g/L}$ 。

2 实验方法

2.1 DTCS的合成

以玉米淀粉为原料,用环氧氯丙烷(ECH)作为交联剂,得到高交联淀粉(CS)。在交联淀粉中加入 HClO_4 作为引发剂,加入ECH作为醚化剂,在80~85℃下合成中间产物醚化淀粉(CHCS),然后再在碱性条件下醚化淀粉与乙二胺以一定比例进行反应,可得氨基淀粉(CAS),再以氨基淀粉(CAS)为主要原料,通过二硫代氨基甲酸盐(DTC)改性合成二硫代氨基甲酸盐改性淀粉。

2.2 DTCS-AM的合成

将一定量的DTCS加入干燥的250 mL三口烧瓶中,加入适量蒸馏水,在80℃恒温水浴中通 N_2 搅拌糊化1 h。降温至反应温度,加入定量的单体丙烯酰胺搅拌一段时间,再加入过硫酸铵后缓慢滴加亚硫酸氢钠溶液,恒温反应3 h,制得改性St-AM接枝物。冷却至室温,用乙醇沉淀,将沉淀物过滤、洗涤、分离,在50℃真空干燥24 h,即得粗产品。用滤纸包裹置于盛有乙二醇-冰醋酸(体积比6:4)的混合溶剂中进行抽提,以除去均聚物和未反应的改性淀粉。然后用无水乙醇洗涤至中性,50℃真空干燥24 h,得到精制产品。

2.3 接枝率和接枝效率的计算

按Varma^[19]法,称一定量的粗产物用滤纸包裹,置于乙二醇与冰醋酸体积比为6:4的混合溶液中进行索式提取24 h,除去均聚物,然后用乙醇洗涤,真空干燥至恒重。用下式计算单体转化率 C 、接枝率 G 和接枝效率 E_G :

$$C = (w_1 - w_0) / w_n, \quad G = (w_2 - w_0) / w_0, \quad E_G = (w_2 - w_0) / (w_1 - w_0).$$

式中, w_0 为淀粉质量,g; w_n 为加入的单体质量,g; w_1 为接枝共聚粗产物质量,g; w_2 为纯接枝共聚物质量,g。

2.4 DTCS-AM的表征

2.4.1 红外光谱分析

分别将淀粉、DTCS、接枝共聚物纯品经真空干燥研磨过筛(120目)后,与KBr以1:9(体积比)均匀混合,研磨、压片,测定其红外吸收光谱。

2.4.2 扫描电镜分析

将淀粉、DTCS、接枝共聚物产品置于105℃烘箱中干燥4~5 h,在红外灯下将样品固定在样品台上,然后喷金并将处理后的样品保存于干燥器中。测试时将样品置于扫描电子显微镜(SEM)中并观察、拍摄其形貌。

2.4.3 相对分子质量的测试

用酸解法去除接枝支链上的淀粉,根据黏度法测量高聚物相对分子质量的方法,用乌氏黏度计测量其特性黏度,再由Mark-Houwink公式: $[\eta] = K M^\alpha$,计算出接枝支链聚丙烯酰胺的相对分子质量^[20]。其中, $K = 4.75 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.80$ 。

2.5 絮凝能力

2.5.1 DTCS与聚丙烯酰胺机械混合物

取2只10 mL刻度试管分别加入1 mL胜利油田钻井污水,用水稀释至10 mL。然后加入适量盐酸,分别调节其pH值为3,然后将所制备的DTCS(0.0008 g)与聚丙烯酰胺(0.0015 g)机械混合物分别加入上述体系中,上下倒置、震荡20次,静置0.5 h,观察絮凝效果。

2.5.2 淀粉接枝共聚物与改性淀粉接枝共聚物

取2只10 mL刻度试管分别加入1 mL胜利油田钻井污水,用水稀释至10 mL。然后加入适量盐酸,分别调节其pH值为3,然后将所制备的淀粉接枝共聚物和改性淀粉接枝共聚物各取0.0008 g分别加入上述体系中,上下倒置、震荡20次,静置0.5 h,观察絮凝效果。

2.5.3 絮凝剂用量对絮凝能力的影响

取 6 只 10 mL 刻度试管分别加入 1 mL 胜利油田钻井污水,用水稀释至 10 mL。然后加入适量盐酸,调节其 pH 值分别为 3,摇匀,然后将 1% 的改性淀粉絮凝剂 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 和 1.2 mL 依次加入上述 6 只试管中,上下倒置、震荡 20 次,静置 0.5 h,取上清液液面下 2 cm 处液体,用紫外可见分光光度计在 460 nm 处测定上清液的透光率;用 COD 测试仪测定上清液的化学需氧量。

COD 测定。采用 5B-3C 型 COD 测试仪,方法如下:①实验前,将反应试管、比色皿、取量的玻璃用具进行清洗(对结果要求比较严格的在 1:10 HNO₃ 溶液中浸泡 1 h 后清洗烘干备用),保证各用具在实验过程中不会影数值。②配制试剂,将随机配带的固体试剂,配置成液体试剂分别装入 5 和 1 mL 随机配带的定量瓶中待用。③配制标样,消解样品,样品比色,得样品 COD 值。

2.5.4 与其他絮凝剂的性能对比

将 DTCS-AM、St-PAM、PAC(聚合氯化铝)和 PAS(聚合硫酸铝)等常用的有机无机絮凝剂分别加入相同量的污水体系中,用上述相同方法测定上清液的化学需氧量。

3 结果分析

3.1 反应条件对接枝共聚反应的影响

3.1.1 单体配比

在反应时间为 3 h,反应温度为 40 ℃,引发剂用量为 4 mmol/L 的条件下,研究丙烯酰胺单体用量对接枝率和接枝效率的影响,结果见图 1。

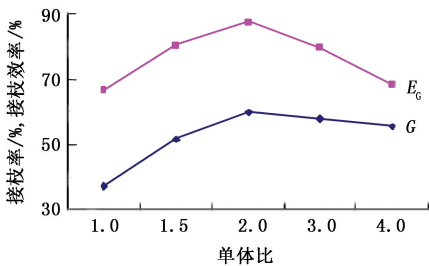


图 1 接枝率和接枝效率随单体与淀粉的质量比变化曲线图

Fig.1 Curves for G and E_g with variation of mass ratio of corn starch to monomer

由图 1 可见,随着单体用量的增加,接枝率和接枝效率均增加,在单体与淀粉的质量比为 2.2 时,接枝率(60.04%)和接枝效率(87.96%)达到最大值;当单体用量继续增加时,接枝率和接枝效率均减小。

这是由于反应开始时加入单体的量比较少,淀粉自由基的浓度大,体系中主要是单体与淀粉自由基发生聚合反应,且随着单体用量的增加,反应的程度逐渐增大,此时反应的接枝率和接枝效率均增加;当单体用量增大到一定值后,丙烯酰胺发生均聚反应的几率增大,超过其与淀粉接枝共聚合的几率,使得接枝反应的接枝率和接枝效率均减小。

3.1.2 引发剂浓度

保持反应中丙烯酰胺和淀粉的质量不变,反应时间控制在 3 h,反应温度控制在 40 ℃,改变引发剂用量,考察引发剂用量对接枝率和接枝效率的影响,结果见图 2。

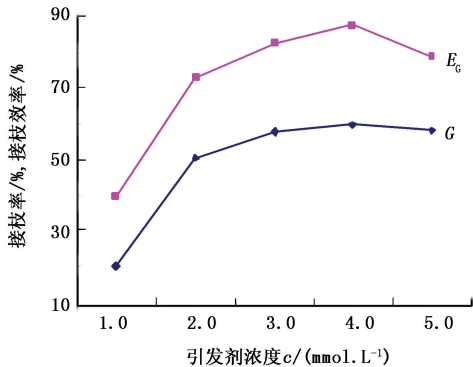


图 2 引发剂用量对接枝共聚反应的影响

Fig.2 Effect of initiator concentration on graft copolymerization

由图 2 可见,随着引发剂用量的增加,接枝共聚反应的接枝率和接枝效率逐渐增大;但当引发剂浓度为 4 mmol/L 时,接枝共聚反应的接枝率和接枝效率达到最大值;引发剂浓度继续增大,接枝共聚反应的接枝率和接枝效率反而下降。这是由于反应开始时随着引发剂用量的增加,引发剂引发的淀粉自由基逐渐增多,因此接枝效率和接枝率都增大;到引发剂浓度为 4 mmol/L 时,接枝反应的速率达到一个最大值;此后,当继续提高引发剂用量时,淀粉自由基增多,碰撞几率增加导致自由基失活,发生链终止反应,而且丙烯酰胺发生均聚的几率也越高,这些因素都使得接枝共聚反应的接枝效率和接枝率降低。

3.1.3 反应温度

保持反应中丙烯酰胺和淀粉的质量不变,反应时间控制在 3 h,引发剂浓度为 4 mmol/L 时,研究反应温度对接枝率和接枝效率的影响,结果见图 3。

由图 3 可见,随着反应温度的提高,接枝共聚反应的接枝率和接枝效率逐渐增大;但当反应温度为

40 ℃时,接枝共聚反应的接枝率和接枝效率达到最大值;反应温度继续增大,接枝共聚反应的接枝率和接枝效率反而下降。这是由于反应开始时随着反应温度的提高,接枝反应的反应速率逐渐增大,引发剂引发的淀粉自由基逐渐增多,所以接枝效率和接枝率都增大;到一定温度时,淀粉自由基的浓度会达到一个最大值;此后,当继续提高反应温度时,淀粉自由基运动速率加大,碰撞几率增加导致自由基失活,发生链终止反应,而且温度越高丙烯酰胺发生均聚的几率也越高,这些因素都使得接枝效率和接枝率降低。

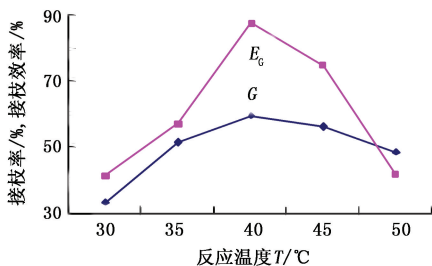


图3 反应温度对接枝共聚反应的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on graft copolymerization

3.1.4 反应时间

保持反应中丙烯酰胺和淀粉的质量不变,反应温度控制在40 ℃,引发剂浓度为4 mmol/L时,研究反应时间对接枝率和接枝效率的影响,结果见图4。

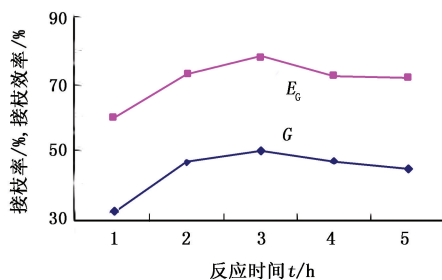


图4 反应时间对接枝共聚反应的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on graft copolymerization

由图4可见,随着反应时间的增加,接枝共聚反应的接枝率和接枝效率逐渐增大;但当反应时间为3 h时,接枝共聚反应的接枝率和接枝效率达到最大值;反应时间继续增大,接枝共聚反应的接枝率和接枝效率反而下降。这是由于反应开始时随着反应时间的增加,反应初期引发剂引发的淀粉自由基会逐渐增多,所以,接枝效率和接枝率都随反应时间的增加而增大;到一定时间时,淀粉自

由基的浓度会达到一个最大值;此后,当继续增加反应时间时,淀粉自由基浓度变小,丙烯酰胺间碰撞的几率增加,发生均聚反应的几率也就增加,使得接枝共聚反应就会受到一定程度的限制,降低了接枝效率和接枝率。

3.2 接枝共聚物的表征

3.2.1 红外光谱分析

淀粉、DTCS、接枝共聚物产品红外光谱图见图5。

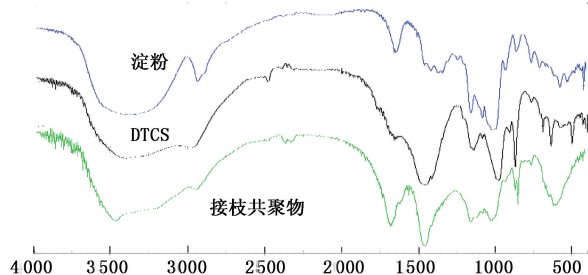


图5 淀粉、DTCS和接枝共聚物红外谱图

Fig. 5 IR spectra of starch, DTCS and DTCS-AM

由图5看出,淀粉在 3400 cm^{-1} 处有—OH伸缩振动宽强吸收峰;在 2910 cm^{-1} 附近有明显的饱和C—H伸缩振动吸收峰等淀粉特征峰;DTCS曲线中除了保留淀粉特征峰外,由图可观察到在 1468 cm^{-1} 处明显出现—C=S的特征峰,证明经 CS_2 亲核加成反应后,在氨基淀粉中引入了—C=S基团,达到实验目的。由淀粉接枝丙烯酰胺共聚物DTCS-AM的红外光谱图,可以看出,除了在 3460 cm^{-1} 、 2920 cm^{-1} 处淀粉特征峰外,还在 1680 cm^{-1} 处出现极强的—C=O伸缩振动吸收峰,在 1610 cm^{-1} 附近出现—NH₂弯曲振动肩峰特征,以上结果说明丙烯酰胺与DTCS改性淀粉发生了接枝共聚反应。

3.2.2 扫描电镜分析

将淀粉、DTCS、接枝共聚物纯品扫描电镜照片,结果见图6。

由图6看出,原淀粉颗粒表面光滑、结构紧密,DTCS的颗粒表面开始变的粗糙,而接枝共聚物颗粒表面更加粗糙,颗粒变形,淀粉表面发生的微观结构变化说明改性淀粉与丙烯酰胺单体间发生了接枝共聚反应。接枝共聚物的表面粗糙,结构紧密,由于二硫代氨基甲酸基和人工高分子链的引入,使得接枝共聚物表面凹凸不平,有大量孔穴结构,这种立体网状的长链结构,吸附活性点多,更有利于絮凝过程中的吸附架桥作用。

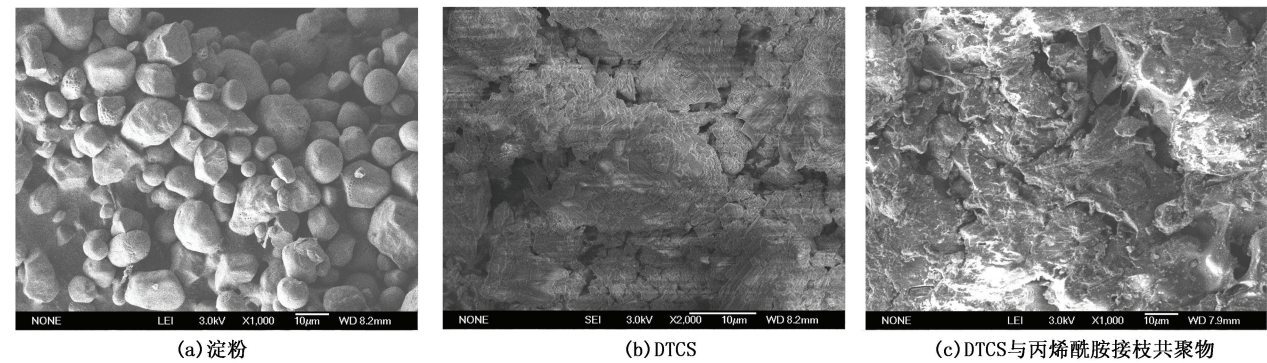


图 6 淀粉、DTCS 和 DTCS 与丙烯酰胺接枝共聚物的扫描电镜照片

Fig. 6 Scanning electron micrographs of starch, DTCS and DTCS-AM

3.3 DTCS-AM 对胜利油田钻井废水絮凝能力影响

3.3.1 DTCS 与聚丙烯酰胺机械混合物

DTCS 与聚丙烯酰胺机械混合物的絮凝效果对比见图 7。



图 7 DTCS 与聚丙烯酰胺机械混合物的絮凝效果图

Fig. 7 Flocculation effect of mechanical mixture of DTCS and AM

由图 7 可以看出,DTCS 与聚丙烯酰胺机械混合物加入含油污水体系后,没有观察到明显的絮凝效果。

3.3.2 淀粉接枝共聚物与改性淀粉接枝共聚物

淀粉接枝共聚物与改性淀粉接枝共聚物的絮凝效果对比见图 8。

由图 8 看出,改性淀粉接枝共聚物絮凝剂相对于淀粉接枝共聚物的絮凝效果更加明显。加入改性淀粉接枝共聚物絮凝剂后,污水沉降快速,分层非常明显,絮体聚集速度快,絮体较大,处理后的废水上

清液更加澄清。说明接枝聚合反应后的接枝共聚物由于结构的变化,引入了长链的人工分子,并增加了链上的吸附活性中心,使得在含油污水絮凝过程中的吸附架桥作用增加,改善了其絮凝效果。

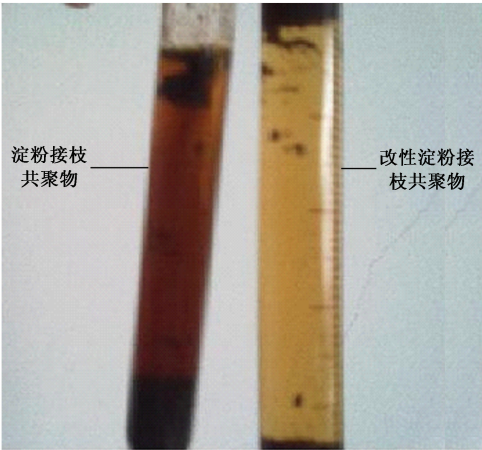


图 8 淀粉接枝共聚物与改性淀粉接枝共聚物絮凝效果

Fig. 8 Flocculation effect of St-AM and DTCS-AM

3.3.3 絮凝剂用量

以加入絮凝剂后污水体系中上清液的透光率和 COD 为考察指标,不同絮凝剂用量对絮凝能力影响见表 1。

表 1 不同絮凝剂用量处理废水后上清液的透光率和 COD 去除率

Table 1 Supernatant transmittance and removal rate of COD of drilling waste water with different dosage flocculant		
絮凝剂用量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	上清液透光率 (460 nm)/%	COD 去除 率/%
20	44.8	43.2
40	70.2	93.8
60	71.5	94.6
80	72.0	95.2
100	69.2	92.4
120	51.6	86.8

由表 1 可见,絮凝剂用量对上清液的透光率和 COD 的去除有较大影响。当絮凝剂用量较小时,随着絮凝剂用量的增加,上清液透光率和 COD 去除率均增加,但当用量超过一定值时,随絮凝剂用量的增加,透光率和 COD 去除率均下降。究其原因,含油污水是一种成分复杂的胶体体系,高分子物质在胶体溶液中会发生两种效果,即敏化和保护作用。DTCS-AM 为天然的有机高分子改性絮凝剂,分子链长且聚合度高,随着絮凝剂用量的增加,高分子物质的敏化作用逐渐增强,其对含油污水的吸附架桥作用越明显,对污水的处理效果越好。所以,随着絮凝剂用量的增加,上清液透光率和 COD 去除率均增加。但当絮凝剂用量增加到一定值时,体系中的高分子絮凝剂过量后,絮凝剂的长链会将胶体颗粒包裹,使得胶粒表面能够吸附的活性中心减少,架桥变得困难,而且,这种包裹作用反而使得胶体的稳定性增加,对含油污水的处理效果下降;因此,上清液的透光率和 COD 去除率就会降低。DTCS-AM 絮凝剂用于胜利油田钻井废水处理时,絮凝剂用量为 80 mg/L 时,COD 去除率大于 95%。

3.3.4 与其他絮凝剂性能对比

将 DTCS-AM、St-AM、PAC (聚合氯化铝) 和 PAS (聚合硫酸铝) 等常用的有机无机絮凝剂分别加入含油污水中,考察各絮凝剂处理相同量污水所需最佳用量。结果见表 2。

表 2 不同絮凝剂对钻井废水中上清液 COD 去除率的影响

Table 2 Removal rate of COD of drilling waste water with different flocculant

絮凝剂	絮凝剂用量/(g · L ⁻¹)	COD 去除率/%
DTCS-AM	0.080	95.2
St-AM	0.100	92.4
PAC	1.500	93.6
PAS	2.400	94.0

由表 2 看出,在各絮凝剂的最佳投加量下,DTCS-AM 无论从用量还是对含油废水处理效果方面都明显优于其他有机无机絮凝剂,在对含油废水的处理中具有效果好、用量低的特点,是一种高效经济的改性淀粉絮凝剂。

4 结 论

(1)改性淀粉絮凝剂(DTCS-AM)的最佳制备工艺条件为:温度 40 ℃,时间 3 h,引发剂用量 4 mmol/L,淀粉与单体质量比 1 : 2.2。在此条件下,接枝率和接枝效率分别达到 60.04% 和 87.96%。

(2)DTCS-AM 与同类淀粉絮凝剂相比,对胜利油田钻井废水具有更好的絮凝作用,可显著提高钻井废水的处理效率,将其用于胜利油田钻井废水处理,絮凝剂用量为 80 mg/L 时,COD 去除率大于 95%。

参考文献:

[1] 汪秀丽,张玉荣,王玉忠. 淀粉基高分子材料的研究进展[J]. 高分子学报,2011(1):24-37.
WANG Xiu-li, ZHANG Yu-rong, WANG Yu-zhong. Recent progress in starch-based polymeric materials [J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(1):24-37.

[2] 詹亚力,郭绍辉,吕荣湖. 绿色试剂:淀粉改性水处理剂的研究与应用[J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(5):14-18.
ZHAN Ya-li, GUO Shao-hui, LU Rong-hu. Study and application of green water treatment reagents from modified starch[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003,19(5):14-18.

[3] 包劲松,徐律平,包志毅,等. 淀粉特性与工业应用研究进展[J]. 浙江大学学报:农业与生命科学版,2002,28(6):694-702.
BAO Jin-song, XU Lü-ping, BAO Zhi-yi, et al. Starch properties and their industrial applications[J]. Journal of Zhejiang University (Agric & Life Sci), 2002,28(6):694-702.

[4] 叶易春,但卫华,曾睿. 淀粉基可生物降解纤维的研究进展[J]. 材料导报,2006,20(1):81-83.
YE Yi-chun, DAN Wei-hua, ZENG Rui. Development of biodegradable starch-based fibre[J]. Materials Review, 2006,20(1):81-83.

[5] 尚小琴,罗楠,梁敏华,等. DTC 改性木薯淀粉重金属螯合剂的合成与表征[J]. 化工进展,2010,29(7):1330-1333.
SHANG Xiao-qin, LUO Nan, LIANG Min-hua, et al. Synthesis and characterization of heavy metal chelate of DTC-modified cassava starch[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010,29(7):1330-1333.

[6] 具本植,尹荃,张淑芬,等. 疏水化淀粉衍生物研究进展[J]. 化学通报,2007,10:727-733.
JU Ben-zhi, YIN Quan, ZHANG Shu-fen, et al. Advances in research of hydrophobic starch derivatives[J]. Chemistry,2007,10:727-733.

[7] 赵学智,邵自强,王文俊. 淀粉衍生物的研究及应用[J]. 广州化学,2007,32(1):56-61.
ZHAO Xue-zhi, SHAO Zi-qiang, WANG Wen-jun. Research and application of starch derivatives [J]. Guangzhou Chemistry, 2007,32(1):56-61.

- [8] 陈彦道,刘绍英,王公应. 淀粉衍生物絮凝剂的研究进展[J]. 工业水处理,2007,27(1):1-4.
CHEN Yan-xiao, LIU Shao-ying, WANG Gong-ying. Research progress in starch derivative flocculant[J]. Industrial Water Treatment, 2007,27(1):1-4.
- [9] 相波,李倩倩,李义久,等. 二硫代氨基甲酸基改性淀粉对重金属吸附选择性的研究[J]. 水处理技术,2006,32(8):38-41.
XIANG Bo, LI Qian-qian, LI Yi-jiu, et al. Selective and competitive removal of heavy metal ions utilizing a dithiocarbamate modified starch [J]. Technology of Water Treatment,2006,32(8):38-41.
- [10] 郭玲,金志浩. 淀粉改性絮凝剂的合成与应用[J]. 化学工程师,2003,98(5):3-5.
GUO Ling, JIN Zhi-hao. Synthesis of starch modified flocculant and its application[J]. Chemical Engineer, 2003,98(5):3-5.
- [11] 林华,符新. 淀粉接枝共聚反应的研究进展[J]. 化学世界,2007(5):314-320.
LIN Hua, FU Xin. Advance in graft copolymerization of starch[J]. Chemical World, 2007(5):314-320.
- [12] 巫拱生,孙艳霞,李清,等. 丙烯酰胺接枝玉米淀粉絮凝剂的合成与应用[J]. 吉林大学自然科学学报,1988(3):123-124.
WU Gong-sheng, SUN Yan-xia, LI Qing, et al. Synthesis of polyacrylamide-g-corn starch and its application as flocculants[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis, 1988(3):123-124.
- [13] 鲁德忠,巫拱生,胡应模,等. 丙烯酰胺与玉米淀粉接枝共聚物的合成及其对含石油废水的处理[J]. 吉林大学自然科学学报,1989(1):80-85.
LU De-zhong, WU Gong-sheng, HU Ying-mo, et al. Synthesis of grafts of acrylamide and corn starch and pet-roliferous water treatment using the grafts[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis, 1989(1):80-85.
- [14] 李淑红,俞敦义,罗逸,等. 淀粉改性絮凝剂的制备及其在高矿化度油田水处理中的应用[J]. 水处理技术,2002,28(4):220-223.
LI Shu-hong, YU Dun-yi, LUO Yi, et al. Preparation of flocculant with starch modification and application for treating oilfield wastewater of high mineralization [J]. Technology of Water Treatment,2002,28(4):220-223.
- [15] 刘晓艳,刘全校,曹国荣,等. 淀粉接枝聚丙烯酰胺在造纸废水中的应用[J]. 包装工程,2007,28(12):54-56.
LIU Xiao-yan, LIU Quan-xiao, CAO Guo-rong, et al. Application of starch grafted acrylamide in paper-making waste water treatment [J]. Packaging Engineering, 2007,28(12):54-56.
- [16] 常文越,林阳,王英健. 淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物的合成及其污水絮凝实验研究[J]. 环境保护科学,2000,26(3):9-10.
CHANG Wen-yue, LIN Yang, WANG Ying-jian. Study on the synthesis of starch-acrylamide copolymer and flocculation experiment on wastewater treatment [J]. Environmental Protection Science,2000,26(3):9-10.
- [17] MISHRA S, MUKUL A, SEN G, et al. Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted starch (St-g-PAM) and its applicability as flocculant for water treatment[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011,48(1):106-111.
- [18] JYOTHI A N, SREEKUMAR J, MOORTHY S N. Response surface methodology for the optimization and characterization of cassava starch-graft-poly (acrylamide) [J]. Starch, 2010,62(1):18-27.
- [19] VARMA I K, SINGH O P, SANDLE N K. Graft-copolymerization of starch with acrylamide [J]. Die Angew Makromol Chemic, 1983,119:183-192.
- [20] 柴莉娜,张广成,孙伟民,等. 淀粉接枝丙烯酰胺的合成及其絮凝性能的研究[J]. 应用化工,2009,38(9):1313-1316.
CHAI Li-na, ZHANG Guang-cheng, SUN Wei-min, et al. Study on the synthesis of starch-acrylamide copolymer and flocculation experiment on wastewater treatment [J]. Applied Chemical Industry, 2009,38(9):1313-1316.

(编辑 刘为清)