

疏水缔合阳离子型絮凝剂的合成及其除油性能研究

郭敏, 荆国林*, 孙征楠, 刘洋
(东北石油大学化学与化工学院, 黑龙江 大庆 163318)

摘要:以丙烯酰胺(AM)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)和丙烯酸十八酯(OA)为原料,以 $K_2S_2O_8-Na_2SO_3$ 组成的氧化还原体系为引发剂,通过水溶液聚合法合成一种疏水缔合阳离子型絮凝剂(PADO),并利用红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(1H NMR)和热重(TGA)对其结构进行表征。将PADO用于处理含油废水,考察了单体 $n(AM):n(DMDAAC)$ 、疏水单体OA质量分数、反应温度、反应时间、PADO投加质量浓度对除油效果的影响。结果表明,在反应温度为 $70^\circ C$ 、反应时间为6 h、 $n(AM):n(DMDAAC)=2:1$ 、疏水单体OA质量分数为2%、PADO投加质量浓度为 40 mg/L 的条件下,除油率和浊度的去除率分别可达98.06%和98.53%,破乳絮凝效果良好。含油废水处理后的油质量浓度降至 4.36 mg/L ,小于国家排放和行业回注标准中的 5 mg/L 。

关键词:阳离子聚丙烯酰胺;疏水缔合;絮凝剂;含油废水

中图分类号:O657.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)06-0166-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.030

Synthesis of hydrophobically associating cationic flocculant and its oil removal performance

GUO Min, JING Guo-lin*, SUN Zheng-nan, LIU Yang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

Abstract: A hydrophobically associated cationic flocculant (PADO) is synthesized through aqueous polymerization method using acrylamide (AM), dimethyldiallylammonium chloride (DMDAAC) and octadecyl acrylate (OA) as raw materials, and the redox system consisting of $K_2S_2O_8-Na_2SO_3$ as initiator. The structure of PADO is characterized by means of infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy (1H NMR) and thermogravimetry (TGA). PADO flocculant is applied for the treatment of oily wastewater, and the effects of $n(AM):n(DMDAAC)$, mass fraction of OA, reaction temperature, reaction time, and mass concentration of PADO injection on the oil removal effect are investigated. The results show that the removal rates of oil and turbidity reach 98.06% and 98.53%, respectively when reaction temperature is $70^\circ C$, reaction time is 6 h, $n(AM):n(DMDAAC)=2:1$, mass fraction of OA is 2%, and mass concentration of PADO injection is $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Both demulsification and flocculation effects are excellent, the oil content in treated oily wastewater is reduced to $4.36\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lower than $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which is China's discharge and reinjection standard.

Key words: cationic polyacrylamide; hydrophobically associating; flocculant; oily wastewater

随着三次采油技术的大规模应用,原油含水率逐渐提高。油田污水中含有杂质、聚合物和表面活性剂,而且在收集和运输过程中油水两相搅拌会形成稳定的乳液,增加了油田污水处理难度^[1]。目前,油田污水处理的方法主要有吸附^[2]、膜过滤^[3]、浮选法^[4]、生物技术^[5]、化学破乳^[6]和絮凝法^[7],其中絮凝法的絮凝效果良好、操作简便、相对成本低,是处理油田污水常用的方法之一。有机高分子聚合物阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)絮凝剂因其相对分子质量高且正电荷密度大的特点,能够通过吸附架桥

与电荷中和作用有效捕获带有负电荷油滴和胶体悬浮物^[8],常用于处理油田污水。但是,当传统的CPAM单独用于聚驱油田时,仍存在很多不足,如油水分离困难、产生的油泥沾壁会堵塞管道、出水含油率高等。通过在CPAM分子主链上引入疏水性基团可以有效地增强絮凝剂与油滴、悬浮物胶体之间的相互作用,从而获得更好的絮凝性能^[9]。此外,疏水基团之间的分子缔合作用可增加聚合物溶液的流变特性^[10]。将阳离子单体和疏水基团结合起来,以更强的电荷中和、吸附架桥和疏水缔合效应去实

收稿日期:2022-07-18;修回日期:2023-04-01

基金项目:国家自然科学基金项目(52076036);东北石油大学青年科学基金项目(15071120528)

作者简介:郭敏(1997-),女,硕士研究生,研究方向为多功能水处理药剂,2929279973@qq.com;荆国林(1969-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为水污染控制工程,通讯联系人,jglxueshu@yeah.net。

现更高的絮凝效率。

因此,笔者采用水溶液聚合法,选择阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)、长碳链烷基丙烯酸酯类疏水单体丙烯酸十八酯(OA)及丙烯酰胺(AM)为原料,合成了一种疏水缔合型阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂(PADO)。同时考察了PADO絮凝剂的絮凝性能及对含油废水的除油效果。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

试剂:丙烯酰胺(AM)、盐酸、氢氧化钠,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC,质量分数为60%)水溶液、过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;丙烯酸十八酯(OA),石油醚、聚丙烯酰胺(PAM)、无水亚硫酸钠(Na_2SO_3),分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;丙酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;无水乙醇,分析纯,辽宁泉瑞试剂有限公司生产;高纯氮气,大庆乙烯雪龙气体厂生产;实验室自制蒸馏水;脱水原油取自大庆油田。

仪器:DF-1型集热式磁力加热搅拌器,上海司乐仪器有限公司生产;V-5000型可见分光光度计,上海元析仪器有限公司生产;WZT-3型光电浊度计,上海劲佳科学仪器有限公司生产;ESCALAB250Xi型傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞公司生产;AVANCE400型核磁共振氢谱 1H NMR仪,德国Bruker公司生产;Pyris1TGA热失重分析仪,北京恒久实验设备有限公司生产。

1.2 聚合物PADO的合成

将一定量的DMDAAC、OA、1/2量的AM和蒸馏水加入装有滴料漏斗、导气管、温度计和搅拌子的三颈烧瓶中搅拌并使之溶解;用0.1 mol/L的盐酸和氢氧化钠调节pH至设定值,再通入氮气除氧30 min后加入氧化还原引发剂 $K_2S_2O_8$ 和 Na_2SO_3 (氧化剂与还原剂摩尔比为8:3)引发聚合;剩余1/2量的AM水溶液在30 min内匀速滴补到烧瓶中后于70℃下反应6 h,出料得到乳白色聚合产物,其聚合反应机理如图1所示。然后将得到的聚合产物冷却之后用无水乙醇和丙酮浸洗过滤数次除去反应中残留的单体和均聚物,最后放在60℃干燥箱中干燥24 h之后粉碎得到产物PADO,其在使用时需配成水溶液。按上述方法在不加OA的情况下合成CPAM。将PADO的合成进行3次平行实验,测得

单体转化率为90.6%。

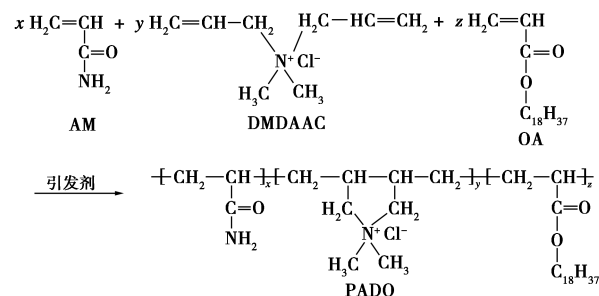


图1 PADO聚合反应机理

1.3 PADO除油性能评价

1.3.1 模拟含油废水的配制

在2 L自来水中加入0.5 g脱水原油和0.75 g SDBS,在温度为70℃、转速为5 000 r/min下均质分散搅拌4 h,得到暗黄色的悬浊水包油型(O/W)乳液,分别用0.1 mol/L和0.1 mol/L盐酸和氢氧化钠溶液调节pH至预定值,得到模拟含油废水水样。所用配制的含油废水的水质参数如下:pH=(7.03±0.2)、含油质量浓度为220~240 mg/L、浊度为554 NTU。

1.3.2 含油量的测定方法

将盛有适量上述配制的模拟含油废水和搅拌子的烧杯置于磁力搅拌器上,然后向其中加入一定量的絮凝剂溶液,在温度为30℃的条件下,快速搅拌5 min,速度为300 r/min;缓慢搅拌15 min,速度为50 r/min。最后将其静置沉降15 min后取上层清液,按中国天然气行业标准《油田污水中含油量测定方法分光光度法》(SY/T 0530—2011)对含油量进行测定,并计算除油量。

1.3.3 浊度的测定方法

浊度也是衡量含油废水除油效果的一项指标,取絮凝过后的含油废水上层清液,用WZT-3型光电浊度计测定剩余浊度,重复3次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 产物的表征分析

2.1.1 红外光谱分析

PADO的FT-IR光谱如图2所示。从图2中可以看出,PADO在 1660 cm^{-1} 是OA和AM中共同存在的羰基上的C=O键的伸缩振动吸收峰^[11], 3107 cm^{-1} 是AM单体的酰胺基中N—H键的不对称伸缩振动峰, 1407 cm^{-1} 是DMDAAC单体中与 N^+ 连接的双甲基振动吸收峰, 1139 cm^{-1} 是OA和DMDAAC中酯基上C—O键的伸缩振动吸收峰。

通过对比 CPAM 和 PADO 的图谱可以看出, PADO 中 879 cm^{-1} 处 CH_2 基团的弯曲振动吸收峰和 CH 基团在 919 cm^{-1} 的弯曲振动特征峰都比 CPAM 中相对应的峰强度明显减弱, 说明聚合物产物中 $\text{C}=\text{C}$ 双键很少^[11], DMDAAC、AM 和 OA 单体已发生聚合, 聚合物 PADO 已合成。

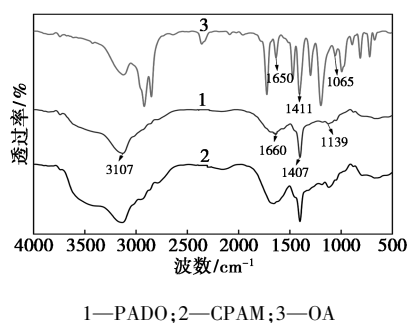


图 2 PADO、CPAM、OA 的红外光谱图

2.1.2 核磁共振氢谱分析

聚合物 PADO 的核磁共振氢谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 在化学位移 4.76 ppm 处的强信号峰测试中使用的溶剂是重水 (D_2O)。 3.16 、 3.07 、 2.96 ppm 处是 DMDAAC 中与 N^+ 相连的甲基质子峰; 而 3.77 、 3.61 、 3.58 ppm 处是 DMDAAC 中与 N^+ 相连的亚甲基质子峰; 2.29 ppm 处是 AM 中与酰胺基相连的次甲基的质子峰^[12]; 在 2.60 ppm 处是 OA 单体中与酯基相连的次甲基的质子峰, 1.43 ppm 处是 OA 单体侧链上亚甲基基团上的质子峰^[13-14]。 1.13 、 1.12 、 1.10 ppm 处是 OA 中终端甲基的质子峰^[15]。 ^1H NMR 的表征结果与 FT-IR 表征结果一致, 证实了聚合物 PADO 是由 AM、DMDAAC 和 OA 单体共聚而成。

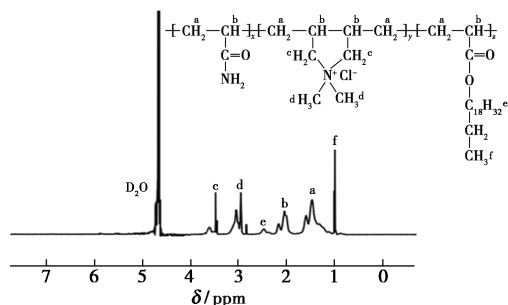


图 3 PADO 絮凝剂核磁共振氢谱

2.1.3 热重分析

PADO 絮凝剂的热重曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 聚合物 PADO 在整个受热分解过程中主要表现为 3 个失重阶段: 第 1 失重阶段在 $20\sim 180^\circ\text{C}$ 温度范围之内, 在此区间内样品自身失重为

9.98% 。聚合物 PADO 分子链上含有大量强亲水性基团, 当其与空气中的水分接触时, 极易吸水受潮, 因此该区间由于聚合物样品吸潮, 在升温过程中水分挥发, 从而导致明显的失重^[16]; 第 2 失重阶段在 $180\sim 325^\circ\text{C}$ 温度范围之内, 在该温度范围内样品失重约 21.69% , 失重原因是 AM 的酰胺基团在高温条件下发生的亚胺化反应以及疏水单体 OA 侧链的热分解所致^[17]; 第 3 失重阶段为 325°C 以后, 该阶段内聚合物发生剧烈分解, 失重率达到了 41.54% , 最终分解完全的温度约在 460°C 之后失重曲线趋于平缓, 不再发生变化, 残余质量 20% 左右, 这是因为当温度高于 325°C 以后, 聚合物主链的 $\text{C}-\text{C}$ 键开始发生热分解, 聚合物样品迅速失重。聚合物的热重分析结果进一步证实了聚合物 PADO 形成, 其还具有较好的热稳定性。

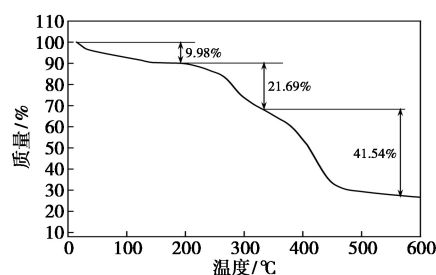


图 4 PADO 絮凝剂的热重曲线

2.2 PADO 对含油废水的除油效果

2.2.1 单体摩尔比对除油效果的影响

在反应温度为 70°C 、反应时间为 6 h 、疏水单体 OA 质量分数为 2% 、PADO 絮凝剂投加质量浓度为 40 mg/L 的条件下, 考察合成不同单体摩尔比 $n(\text{AM}) : n(\text{DMDAAC})$ 的絮凝剂 PADO 对含油废水中油和浊度的去除效果影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 当 $n(\text{AM}) : n(\text{DMDAAC})$ 为 $2 : 1$ 时, 除油率和浊度去除率分别可达 96.84% 和 97.5% 。但随着阳离子单体 DMDAAC 摩尔分数的增大, 除油率在下降。这是因为 AM 和 DMDAAC 在水溶液中的聚合活性差别较大, 且 DMDAAC 在聚合过程中存在较强的链转移, 导致反应产生空间位阻, 所以其摩尔分数增加影响聚合反应进行的不完全, 其特性黏度降低, 相对分子质量减小, 吸附架桥作用减弱, 除油率下降; DMDAAC 摩尔分数过高, 导致反电荷 Cl^- 无法从聚合物分子链上完全离解, 限制了有效正电荷对含油废水中带负电荷的油滴悬浮物颗粒的电荷中和作用。这两方面的双重作用导致絮凝效果下降, 形成的絮体小而松散, 除油率和浊度去除率都降低。

因此,考虑到 PADO 絮凝剂在絮凝除油过程中吸附架桥与电荷中和作用之间的平衡关系,选取 $n(\text{AM}) : n(\text{DMDAAC}) = 2 : 1$ 作为合成 PADO 絮凝剂除油效果最佳单体摩尔比。

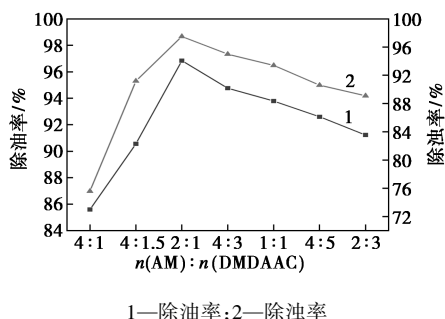


图5 单体摩尔比对除油效果的影响

2.2.2 疏水单体质量分数对除油效果的影响

在单体 $n(\text{AM}) : n(\text{DMDAAC}) = 2 : 1$ 、反应温度为 70°C 、反应时间为 6 h、絮凝剂 PADO 投加质量浓度为 40 mg/L 的条件下,考察合成不同疏水单体 OA 质量分数的 PADO 絮凝剂对含油废水中油的去除效果影响,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,随着疏水单体 OA 质量分数的增加,PADO 絮凝剂对含油废水的除油率和除浊率都是先增加后降低。因为引入疏水基团合成两亲性大分子链,一方面通过竞争乳化作用降低了油水界面膜的强度,大分子之间碰撞引起乳化油的界面膜破裂^[18],从而使微小油滴从油膜中释放出来,促进乳化油滴的破乳聚并;通过疏水缔合作用增强了絮凝剂吸附架桥性能,获得更大絮体体积,提高絮凝效率。但 OA 质量分数太高时,聚合物 PADO 絮凝剂的溶解性会降低,分子间有效作用力减弱,其无法充分地含油废水中的油滴接触,不利于提高除油率和对浊度的去除^[19]。当疏水单体 OA 质量分数为 2% 时,具有较好的絮凝能力,除油率和浊度去除率最高可达 96.9% 和 98%。

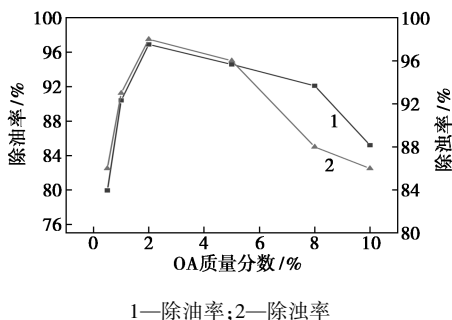


图6 OA 质量分数对除油效果的影响

2.2.3 反应温度对除油效果的影响

在单体 $n(\text{AM}) : n(\text{DMDAAC}) = 2 : 1$ 、疏水单体

OA 质量分数为 2%、反应时间为 6 h、絮凝剂 PADO 投加质量浓度为 40 mg/L 的条件下,反应温度对含油废水的除油和浊度去除效果影响如图 7 所示。由图 7 可知,聚合反应温度太高或太低都会降低絮凝效果,在 70°C 时聚合物 PADO 絮凝剂的除油率最高。当反应温度太低时,单体活性低,产生的自由基少,聚合速率慢,各单体之间聚合反应没有完全进行;随着反应温度的升高,聚合单体活性提高,聚合速率加快,单体能够充分聚合,合成产物效率高,从而除油率增加。但温度高于 70°C 时,自由基生成速率过快,聚合反应不好控制,会引起暴聚、链转移、链终止反应,提前导致聚合产物溶解性降低^[20-21],絮凝效果反而会下降。因此, 70°C 是最佳聚合反应温度。

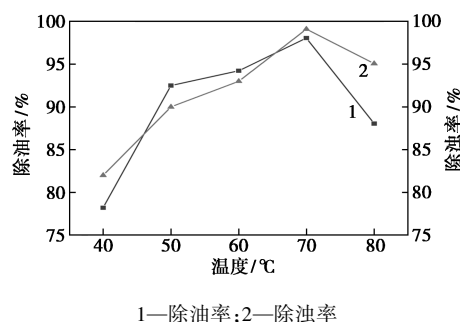


图7 反应温度对除油效果的影响

2.2.4 反应时间对除油效果的影响

在单体 $n(\text{AM}) : n(\text{DMDAAC}) = 2 : 1$ 、疏水单体 OA 质量分数为 2%、反应温度为 70°C 、絮凝剂 PADO 投加质量浓度为 40 mg/L 的条件下,反应时间对含油废水的除油和浊度去除效果影响如图 8 所示。由图 8 可知,随着反应时间的增加,在 6 h 前除油率和除浊率都明显增强,反应时间为 6 h 时,除油率和除浊率最高分别可达 97.9% 和 98.4%,继续延长反应时间除油率和除浊率基本趋于稳定。反应时间太短,聚合不充分,除油效果差;反应时间太长,对除油率无明显的影响。综合考虑,最终确定聚合反应时间为 6 h。

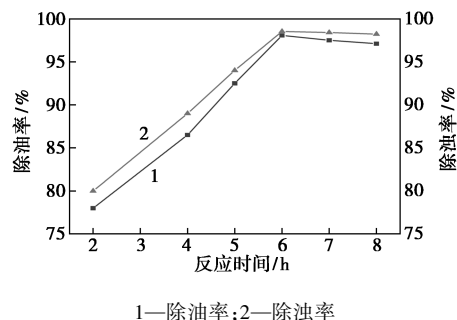
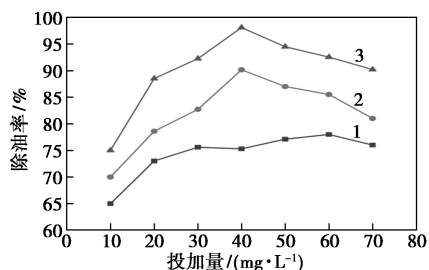


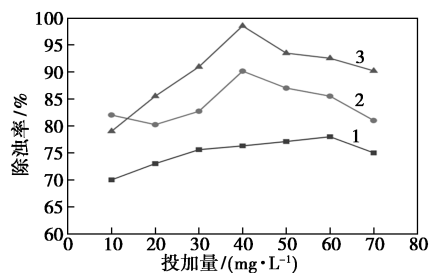
图8 反应时间对除油效果的影响

2.2.5 质量浓度对除油效果的影响

在反应温度为 70℃、反应时间为 6 h、疏水单体 OA 质量分数为 2% 和单体 $n(\text{AM}) : n(\text{DMDAAC}) = 2:1$ 的条件下,考察 PADO 絮凝剂质量浓度对含油废水的除油和浊度去除效果影响,并与实验室自制的单一亲水性二元共聚物 CPAM 和商品级 PAM 比较,结果如图 9 所示。



(a) 对除油率的影响



(b) 对除浊率的影响

1—PAM; 2—CPAM; 3—PADO

图 9 PADO 絮凝剂质量浓度对除油率和除浊率的影响

由图 9 中可以看出,在不同投加质量浓度的条件下,PADO 对含油废水中油的去除率和浊度的去除率明显高于单一亲水性二元共聚物 CPAM 和商品级 PAM,当 PADO 质量浓度为 40 mg/L 时,除油率和浊度去除率分别可达 98.06% 和 98.53%。当 PADO 絮凝剂质量浓度过低时,其无法与油滴悬浮物胶体颗粒充分吸附接触,所以不能有效地发挥絮凝过程中吸附架桥和电荷中和作用而起到很好的除油除浊效果;随着质量浓度的增加,增强了 PADO 絮凝剂和油滴及悬浮物胶体颗粒之间的充分接触,有效发挥吸附架桥、疏水缔合与电性中和作用^[22],絮凝剂 PADO 引入疏水单体 OA,可以提高聚合物破乳除油能力,增大了对油滴及悬浮颗粒的吸附能力,从而提高絮凝效果。但质量浓度过高时,聚合物溶解性会下降和阳离子增加使悬浮物胶体颗粒表面带有正电荷,导致悬浮物胶体颗粒的重新稳定^[23],絮凝效果降低。参照《污水综合排放标准》GB 8978—1996 含油质量浓度应小于 10 mg/L 和《中华

人民共和国石油天然气行业标准》SY/T 5329—2012 控制含油质量浓度小于 5 mg/L,相比于未处理前含油质量浓度 225 mg/L,处理后含油质量浓度降至 4.36 mg/L,表明疏水缔合阳离子型絮凝剂 PADO 处理含油废水的效果已达到国家排放和行业回注的标准要求。

3 结论

(1) 以阳离子单体 DMDAAC、疏水单体 OA 和 AM 为原料,采用水溶液聚合法制备一种兼具絮凝—除油的双效疏水缔合阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂 (PADO)。通过 FT-IR 和 ¹HNMR 表征分析确定了 PADO 的官能团,证明 PADO 的成功合成,TGA 表明其具有良好的热稳定性。

(2) 通过在阳离子聚丙烯酰胺聚合物中引入疏水基团能提高其对水中油类物质的亲和性,在絮凝过程中有效发挥疏水缔合、吸附架桥与电性中和作用,比单一亲水性二元共聚物 CPAM 和商品级 PAM 絮凝剂除油和除浊效果更佳。

(3) 在单体 $n(\text{AM}) : n(\text{DMDAAC})$ 为 2:1、疏水单体质量分数为 2%、反应温度为 70℃、反应时间为 6 h、絮凝剂 PADO 质量浓度为 40 mg/L 的条件下,对含油废水的除油率和除浊率分别可达 98.06% 和 98.53%,处理后的油质量浓度降至 4.36 mg/L,小于国家排放和行业回注标准中的 5 mg/L,疏水缔合阳离子型絮凝剂 PADO 处理含油废水的效果已达到国家排放和行业回注的标准。

参考文献

- [1] Ma Jiangya, Fu Xue, Xia Wei, *et al.* Removal of emulsified oil from water by using recyclable chitosan based covalently bonded composite magnetic flocculant: Performance and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126529.
- [2] 杜国勇, 杨月, 王永红. 含油废水吸附处理技术研究综述 [J]. *应用化工*, 2021, 50(9): 2490–2495.
- [3] Zhu Xiaobo, Dudchenko Alexander, Gu Xiaotian, *et al.* Surfactant-stabilized oil separation from water using ultrafiltration and nanofiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 529: 159–169.
- [4] Gusehnikova Olga, Barrad Alexandre, Addad Ahmed, *et al.* Magnetic polyurethane sponge for efficient oil adsorption and separation of oil from oil-in-water emulsions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 240: 116627.
- [5] Huang Xiangfeng, Xiong Yongjiao, Yin Wan, *et al.* Demulsification of a new magnetically responsive bacterial demulsifier for water-in-oil emulsions [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(6): 5190–5197.
- [6] Faisal Wamda, Almomani Fares. A critical review of the development and demulsification processes applied for oil recovery

- from oil in water emulsions[J].Chemosphere,2021,291:133099.
- [7] Nadella Mahith, Sharma Ramesh, Chellam Shankaraman. Fit-for-purpose treatment of produced water with iron and polymeric coagulant for reuse in hydraulic fracturing: Temperature effects on aggregation and high-rate sedimentation [J]. Water Research, 2020, 170: 115330.
- [8] Tang Qian, Chen Wei, Dai Xinning, *et al.* Exploring the perspective of nano-TiO₂ in hydrophobic modified cationic flocculant preparation: Reaction kinetics and emulsified oil removal performance[J]. Chemosphere, 2021, 263: 128066.
- [9] 王永军, 吕学良, 郭海军. 疏水改性阳离子高分子絮凝剂的合成及其絮凝性能[J]. 工业水处理, 2017, 37(3): 85-88.
- [10] 郭睿, 王映月, 土瑞香, 等. 氟碳改性阳离子聚丙烯酰胺的合成及絮凝机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(4): 21-31.
- [11] 张华, 沈一丁, 杨凯, 段望望. 自交联阳离子丙烯酸酰胺共聚物合成及应用[J]. 化工进展, 2020, 39(11): 4581-4588.
- [12] Zhao Chuanliang, Zheng Huaili, Gao Baoyu, *et al.* Ultrasound-initiated synthesis of cationic polyacrylamide for oily wastewater treatment: Enhanced interaction between the flocculant and contaminants[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 42: 31-41.
- [13] 丁丽芹, 冯豪, 郭萧, 等. 甲基丙烯酸十二酯-甲基丙烯酸十八酯共聚物的可控合成及其降凝性能[J]. 石油学报(石油加工), 2021, 37(3): 593-600.
- [14] 乔宇, 郭睿, 郑淑华, 等. 疏水缔合阳离子型高分子絮凝剂合成与表征[J]. 精细石油化工, 2013, 30(3): 51-54.
- [15] 丁丽芹, 李孟阁, 念利利, 等. 聚甲基丙烯酸十八酯的合成及其降凝性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2020, 34(4): 990-995.
- [16] Jia Minli, Cuan Shanhu, Jian Mingshao, *et al.* Fabricating ternary hydrogels of P(AM-co-DMAEMA)/PVA/ β -CD based on multiple physical crosslinkage[J]. Polymer, 2017, 119: 152-159.
- [17] Wang Haiwang, Zhang Yukai, Ma Yun, *et al.* A Molecular-based design of RGO/TiO₂-PAM composite flocculant with photocatalytic self-degrading characteristics and the application of the oil sand tailings flocculant[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(7): 6758-6768.
- [18] Suh Seokjin, Choi Kyeong-Ok, Yang Seung-Chul, *et al.* Adsorption mechanism of alkyl polyglucoside (APG) on calcite nanoparticles in aqueous medium at varying pH[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2017, 251: 122-130.
- [19] Zhang Huili, Yu Hailin, Sun Chunlong, *et al.* Evaluation of new hydrophobic association inorganic composite material as coagulant for oilfield wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 119126.
- [20] Ma Jiangya, Fu Kun, Fu Xue, *et al.* Flocculation properties and kinetic investigation of polyacrylamide with different cationic monomer content for high turbid water purification[J]. Separation & Purification Technology, 2017, 182: 134-143.
- [21] 杨伟, 刘芳, 樊丰涛, 等. 循环水排污水中杀菌剂、缓蚀阻垢剂对混凝效果的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2015, 31(5): 1211-1217.
- [22] Zhou Yuhao, Zheng Huaili, Huang Yaoyao, *et al.* Hydrophobic modification of cationic microblocked polyacrylamide and its enhanced flocculation performance for oily wastewater treatment[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(13): 10024-10040.
- [23] Ma Jiangya, Xia Wei, Zhang Rui, *et al.* Flocculation of emulsified oily wastewater by using functional grafting modified chitosan: The effect of cationic and hydrophobic structure [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123690. ■
- (上接第 165 页)
- [10] Lu Y K, Yue C L, Liu B X, *et al.* The encapsulation of POM clusters into MIL-101(Cr) at molecular level: LaW₁₀O₃₆@MIL-101(Cr), an efficient catalyst for oxidative desulfurization [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 311: 110694.
- [11] He M, Li Y X, Zhang J, *et al.* Desulfurization of gasoline by condensation of thiophenes with formaldehyde in a biphasic system using aqueous phase of acids[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, 25(2): 166-170.
- [12] Yu G, Wu X, Wei L, *et al.* Desulfurization of diesel fuel by one-pot method with morpholinium-based Brnsted acidic ionic liquid [J]. Fuel, 2021, 296(7): 120551.
- [13] Teo H, Chakraborty A, Kayal S. Evaluation of CH₄ and CO₂ adsorption on HKUST-1 and MIL-101(Cr) MOFs employing Monte Carlo simulation and comparison with experimental data [J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 110: 891-900.
- [14] Kong T F, Guo Q G, Pan J G, *et al.* Polystyrene sulfonate threaded in MIL-101Cr(III) as stable and efficient acid catalysts[J]. Dalton Transactions, 2016, 45(45): 18084-18088.
- [15] 王紫璇, 姜媛媛, 周茹茹, 等. 双功能 Pd/ZrHP 催化剂的制备及其在苯酚选择性加氢反应中的应用[J]. 无机化学学报, 2022, 38(5): 812-820.
- [16] Li Z, Li J, Zheng Z, *et al.* Roles of hydroxyl and oxygen vacancy of CeO₂·xH₂O in Pd-catalyzed ethanol electro-oxidation[J]. Science China(Chemistry), 2022, 65(5): 877-884.
- [17] Qiu L, Cheng Y, Yang C P, *et al.* Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a catalyst of molybdenum supported on modified medicinal stone [J]. RSC Advances, 2016, 6(21): 17036-17045.
- [18] Wang Q, Wang S, Yu H. Oxidative desulphurization of model fuel by in situ produced hydrogen peroxide on palladium/active carbon [J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2016, 95(1): 136-141.
- [19] 张晓彤, 徐静, 宋丽娟, 等. 烯烃对 CeY 分子筛脱硫效果影响的红外光谱研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(1): 91-95.
- [20] Gil B, Mierzyńska K, Szczerbińska M, *et al.* In situ IR and catalytic studies of the effect of coke on acid properties of steamed zeolite Y [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2007, 99(3): 328-333.
- [21] 续晶星. 烷基化降低煤沥青中毒性多环芳烃含量的探索[D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- [22] Han X, Li H, Huang H, *et al.* effect of olefin and aromatic on thiophene adsorption desulfurization over modified niy zeolites by metal pd rsc advances accepted manuscript rsc advances accepted manuscript[J]. RSC Advances, 2016, 6(78): 75006-75013.
- [23] 陈瑞敏. SnO₂ 光催化降解苯系物的性能及开环机理研究[D]. 重庆: 重庆工商大学, 2021. ■