

有机-无机杂化高分子絮凝剂 PAC-PDMDAAC 的合成与表征^{*}

蒋绍阶^{**} 李晓恩 冯欣蕊

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室 重庆 400045)

摘 要 以过硫酸铵为引发剂,以乙二胺四乙酸四钠(Na_4EDTA)为助剂合成了新型有机-无机杂化高分子絮凝剂聚合氯化铝-聚二甲基二烯丙基氯化铵(PAC-PDMDAAC)。实验考查了PDMDAAC单体质量分数、引发剂用量、反应温度以及反应时间对杂化絮凝剂合成的影响。结果表明杂化高分子絮凝剂的最佳合成条件为单体质量分数30%,引发剂质量分数0.7%,反应温度60℃,反应时间5 h。傅里叶红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)以及扫描电镜(SEM)测试结果表明,杂化聚合物PDMDAAC链端有 $-\text{SO}_4^{2-}$ 离子存在,其与带正电荷的羟基铝粒子以离子键形式键合。扫描电镜结果显示杂化絮凝剂具有更大的比表面积,易于发挥吸附架桥作用。采用Al-Ferron逐时络合比色法研究絮凝剂中Al形态,结果表明杂化絮凝剂中Al_c部分,即不与Ferron发生络合反应的高聚物明显增多。由PAC、复配型PAC-PDMDAAC和杂化型PAC-PDMDAAC絮凝剂分别处理腐植酸-高岭土模拟水样和长江水,结果表明杂化型絮凝剂在浊度和UV₂₅₄的去除率上优于其它二者。

关键词 有机-无机杂化, 聚合氯化铝, 二甲基二烯丙基氯化铵, 絮凝剂

絮凝技术是目前国内外普遍用来提高水质处理效率的一种经济、简便的水质处理方法,絮凝过程也是整个水处理的关键环节之一。因而高效、安全的絮凝剂在整个水处理过程中有着不可替代的作用^[1]。传统的无机混凝剂以铝盐和铁盐及其水解聚合物为主,其处理水形成的污泥量多,出水带色,对设备也有一定腐蚀性,同时分子量与絮凝架桥能力比有机絮凝剂也差很多。而常用的有机高分子絮凝剂投量少,沉降快,但其单独使用时适用的范围、效果有限。近年来,综合二者优势的有机-无机复配絮凝剂正蓬勃发展^[2,3]。同时有机-无机杂化材料的研究日益增多,成为国内外学者的研究热点^[4~7],但杂化材料更多的用于结构,光学,电学以及生物学方面^[8~11],而用于净水处理的杂化絮凝剂却鲜有报道。有机-无机杂化材料无机粒子分散均一,无机物力学性能优异,耐热性能高,有机物又有柔韧性好,强度高特点,这使得材料的整体结构均匀,而且在适当条件下两者能以化学键形式键合,保持材料各性能的稳定^[12,13]。聚

合氯化铝(PAC)是最为常见的高效水处理絮凝剂,其应用广泛,价格便宜,水处理效果良好,对水处理设备的腐蚀作用较小,聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)安全无毒,易溶于水,水稳定性好,正电荷密度高,吸附架桥能力强从而受到国内学者的密切关注^[14]。PAC属于无机混凝剂,其形成的处理水样形成的矾花较小,沉淀较慢,水解反应不稳定,吸附架桥能力相对有机絮凝剂也不足;同时PDMDAAC处理水样也存在价格高,最佳投药范围窄的缺点。因而针对PAC与PDMDAAC各自的优缺点,有必要将二者联合使用,以弥补二者单独使用时的不足。目前国内外学者的研究的重点是将PAC与PDMDAAC做复配使用,而对于二者的杂化成键,形成杂化高分子絮凝剂,目前尚无报道。

本文利用PDMDAAC聚合原理,在其聚合过程中加入了PAC,合成了一种新型PAC-PDMDAAC有机-无机杂化高分子絮凝剂,并考察了有机无机组分之间的键合方式。

^{*} 2013-08-27 收稿,2013-10-15 修稿;农村领域国家科技计划(项目号 2012BAJ25B06)和国家水体污染控制与治理科技重大专项(项目号 2009ZX07424-004)资助。

^{**} 通讯联系人,E-mail:szhjzx@126.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13294

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚合氯化铝(PAC),工业级;二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC),60%水溶液;聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC),40%水溶液;过硫酸铵,分析纯;乙二胺四乙酸四钠,分析纯;高纯氮,99.999%;碳酸氢钠,分析纯;试铁灵,分析纯;邻菲罗啉,分析纯;醋酸钠,分析纯;盐酸,分析纯;腐植酸,化学纯;高岭土,化学纯.

1.2 PAC-PDMAAC 杂化絮凝剂的合成

将一定浓度的 PAC 与 DMDAAC 混合溶液置于四口烧瓶中,其中加入质量分数为 0.004% 的 $\text{Na}_4\text{EDTA}^{[15]}$ 溶液,充氮气 30 min,在氮气保护下缓慢滴加过硫酸铵溶液,一定温度下反应一定时间.反应结束后,产物于 70 °C 恒温干燥箱内烘至恒重.

1.3 絮凝实验

取嘉陵江水为实验原水,测定浊度为 103 NTU,混凝实验于 ZR4-6 六联搅拌机中进行.加入一定量的 PAC-PDMAAC 杂化絮凝剂,以 200 r/min 快搅 3 min,50 r/min 慢搅 13 min,静置沉淀 40 min 后于液面下 2 cm 取样测试浊度.

1.4 腐植酸-高岭土模拟水样絮凝实验

用高岭土配制质量分数为 0.01% 的悬浮液,加入腐植酸,使得模拟水样的腐植酸浓度为 10 mg/L,同时用碳酸氢钠调节水样 pH 至中性,搅拌均匀,于 ZR4-6 六联搅拌机中进行实验.注入絮凝剂溶液,以 200 r/min 快搅 3 min,50 r/min 慢搅 13 min,静置沉淀 40 min 后于液面下 2 cm 取样测试浊度以及 UV_{254} .

1.5 实际长江水絮凝实验

取长江水为絮凝原水,测定浊度为 178 NTU,絮凝实验于 ZR4-6 六联搅拌机中进行.加入一定量的 PAC-PDMAAC 杂化絮凝剂,以 200 r/min 快搅 3 min,50 r/min 慢搅 13 min,静置沉淀 40 min 后于液面下 2 cm 取样测试浊度以及 UV_{254} .

1.6 表征与测试

傅里叶红外光谱(FTIR)采用美国 Nicolet 公司 AVATAR370 型傅里叶变换红外光谱仪测定, KBr 压片,扫描范围 4000 ~ 400 cm^{-1} .

热重测试(TGA)采用日本岛津制作所 DTG-60H 型热重分析仪分析,氮气保护,测试温度 25 ~ 800 °C.

扫描电子显微镜(SEM)测试采用日本 Hitachi 公司 S-3400N 型扫描电镜测定,样品表面经喷金处理.

用 Al-Ferron 逐时络合比色法对絮凝剂中 Al 的形态进行分析.

特性黏数 $[\eta]$ 采用中国上海申谊玻璃制品有限公司 0.5 ~ 0.6 mm 乌氏黏度计测定,称取一定量的样品溶于蒸馏水,配置试样,并于 (30 ± 0.5) °C 温度下,采用一点法^[16]测得样品的流出时间,并根据相应公式计算出样品特性黏数.

浊度采用美国哈希 2100P 浊度仪测定.

UV_{254} 采用美国哈希 DR5000 台式紫外可见分光光度计测定.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 和图 2 分别是复配型 PAC-PDMAAC (PAC 与 PDMAAC 的复配质量比为 100:1)和杂化型 PAC-PDMAAC 的红外谱图.经红外分析两图可知,在 1624 cm^{-1} 处是絮凝剂中结晶水—OH 的变角振动,吸收峰强;1465 cm^{-1} 处对应的是 —CH₃ 的不对称变角振动;1105 cm^{-1} 处出现的是 C—N 键的伸缩振动;956 cm^{-1} 处则是一 CH 的伸缩振动.然而在杂化型 PAC-PDMAAC 的红外谱图上,871 cm^{-1} 和 1022 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰.其中在 871 cm^{-1} 处是由合成的 PDMAAC 中的 C—N 键与 ($-\text{SO}_4^{2-}$) 中 O 形成的 N—O 键伸缩的强吸收峰.而 1022 cm^{-1} 处则是由 ($-\text{SO}_4^{2-}$) 反对称伸缩形成的吸收峰.因为在絮凝剂合成过程中,引发剂过硫酸铵受热分解生成了离子自由基,从而引发了单体 DMDAAC 的聚合,同时使得 ($-\text{SO}_4^{2-}$) 与 PDMAAC 的链端相连.这使得带正电荷的 PAC 胶体以离子键与硫酸根键合,进而形成新的离子键.经红外分析表明,杂化絮凝剂 PAC-PDMAAC 中无机与有机组分之间存在离子键作用.

2.2 热重分析

图 3 为复配型絮凝剂 PAC-PDMAAC 和杂化型絮凝剂 PAC-PDMAAC 的 TGA 曲线.从曲线上可以得知失重主要分为两个主要的阶段.对于复配型 PAC-PDMAAC 从 25 ~ 145 °C,质量减少 9.8%,而杂化型 PAC-PDMAAC 从 25 ~ 152 °C,质量减少了 10%.这一个阶段无论对于复配型还是杂化型的 PAC-PDMAAC,其失去的主要是吸

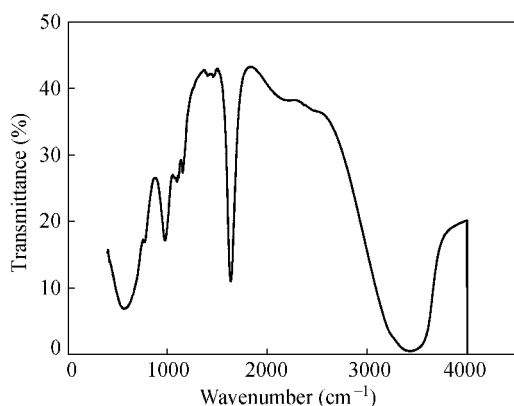


Fig. 1 FTIR spectrum of composite PAC-PDMAAC

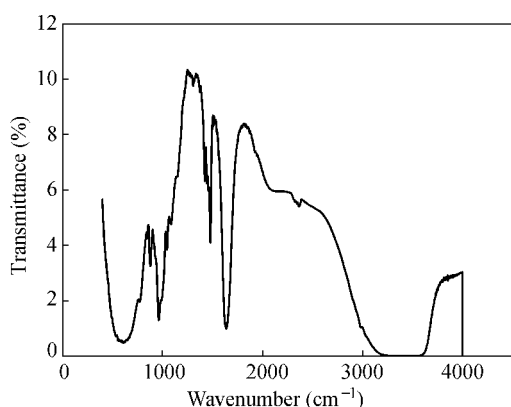


Fig. 2 FTIR spectrum of hybrid PAC-PDMAAC

附水和配位水,从红外光谱的分析也可知絮凝剂中存在一定的结晶水.而第二阶段,二者均是从约 150 ℃ 开始失重,这一阶段失去的是羟基中的结合水,是对分子结构的破坏.从图 3 中可以看出,复配型 PAC-PDMAAC 热分解半衰期的温度为 521 ℃,而杂化型 PAC-PDMAAC 热分解的半衰期温度则达到了 618 ℃.这可能是由于杂化 PDMAAC 的大分子链端被羟基铝粒子所固定,从而减弱了大分子链的热运动,使其耐热性提高.另一方面,对于杂化型 PAC-PDMAAC,随着温度升高,样品中的羟基脱水挥发,要破坏与 PDMAAC 形成的离子键,所需要的键能与温度要求更高.从这两个方面表明,杂化型 PAC-PDMAAC 中确实形成了离子键.

2.3 扫描电镜分析

图 4 和图 5 分别是复配型 PAC-PDMAAC 和杂化型 PAC-PDMAAC 的扫描电镜照片.从图 4 和图 5 中可以看出,在相同的放大倍数下,复配型 PAC-PDMAAC 表面平滑,孔隙度较小,整体呈块状,而杂化型 PAC-PDMAAC 表面的不规则凸起

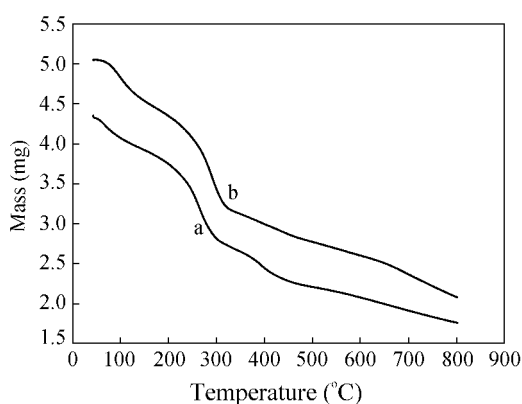


Fig. 3 TGA curves of composite PAC-PDMAAC (a) and hybrid PAC-PDMAAC (b)

使其具有较大的比表面积,从而具有更强的吸附能力.同时杂化过程中形成离子键高分子,使其特性黏数增大,即分子量的增大,则其吸附架桥的性能也不断增强.由此表明杂化型 PAC-PDMAAC 具有更强的吸附能力以及更加优异的架桥能力.

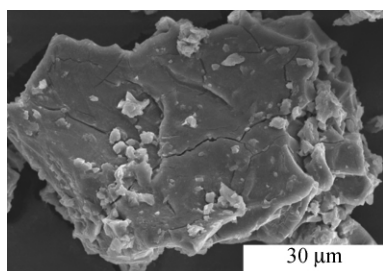


Fig. 4 SEM photograph of composite PAC-PDMAAC

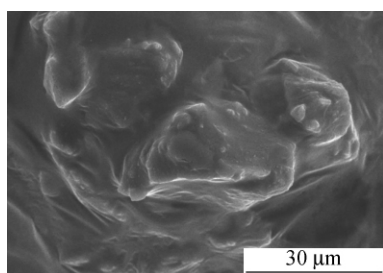


Fig. 5 SEM photograph of hybrid PAC-PDMAAC

2.4 Al-Ferron 逐时络合比色分析

图 6 是 PAC、复配型 PAC-PDMAAC 和杂化型 PAC-PDMAAC 絮凝剂中 Al 的不同形态分布.高宝玉^[17]等实验表明 PDMAAC 的存在对 Al-Ferron 逐时络合比色法的测定不产生影响.从图中分析可以发现通过复配后的絮凝剂与 PAC 相比在 Al_a 部分变化不大,Al_b 部分增大而 Al_c 的含量降低,而杂化絮凝剂 PAC-PDMAAC 中的 Al_a、Al_b 含量与 PAC、复配型 PAC-PDMAAC 相比都有所

降低,但是 Al_c 的含量却有很大的增长. 原因是聚合生成的 PDMAAC 与 PAC 水解生成的低聚物和中聚物以及自由离子相键合,进而形成的大分子物质是不与 Ferron 进行络合反应的. 这说明杂化絮凝剂在分子结构上不同于复配絮凝剂,已发生了变化.

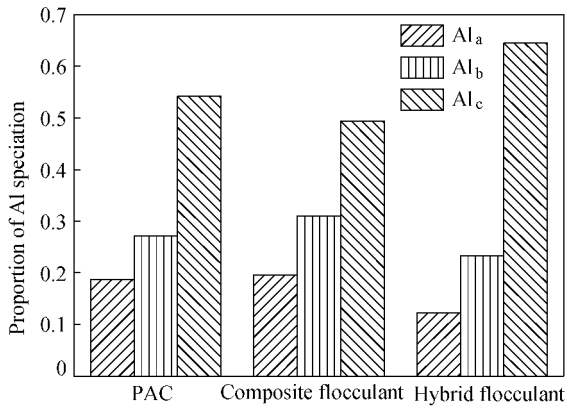


Fig. 6 The effects of different flocculants on Al speciation

2.5 影响杂化絮凝剂合成的因素

通过对杂化絮凝剂的特性黏数以及处理嘉陵江水样余浊的比较,来选取合成制备絮凝剂的最佳条件.

2.5.1 单体质量分数对特性黏数的影响

图 7 为 DMAAC 单体质量分数对杂化絮凝剂特性黏数的影响. 从图中可以看出随着单体质量分数的增加,产物的特性黏数逐渐增加,随后特性黏数略有降低. 在处理嘉陵江水样余浊的变化上可以看出其与特性黏数的变化几乎一致. 显然随着单体质量分数的增加,单体之间相互碰撞聚合的概率增加,因而合成的 PDMAAC 量也逐渐增加,杂化分子量逐渐增大,特性黏数亦增加,水处理的效果也逐渐变好,即余浊较低.

2.5.2 引发剂质量分数对特性黏数的影响

图 8 为引发剂过硫酸铵对产物特性黏数影响. 由图可以看出,随着引发剂用量的增加,产物特性黏数先增加后降低. 在引发剂浓度低的时候,由于笼闭效应,使得聚合反应速率慢且反应不完全,体系中残余的单体较多;当引发剂量过多时,聚合活性中心过多,反应速率过快,产物平均聚合度则减小,亦可能引起爆聚^[15]. 从图中可以看出在过硫酸铵质量分数为 0.7% 时,产物特性黏数较高,水处理的余浊也较低.

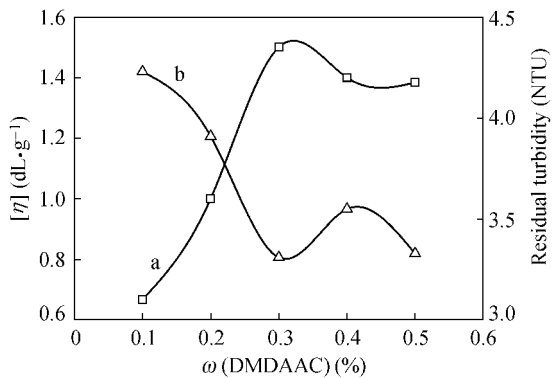


Fig. 7 Effect of mass fraction of DMAAC on intrinsic viscosity (a) and residual turbidity (b) of hybrid PAC-PDMAAC

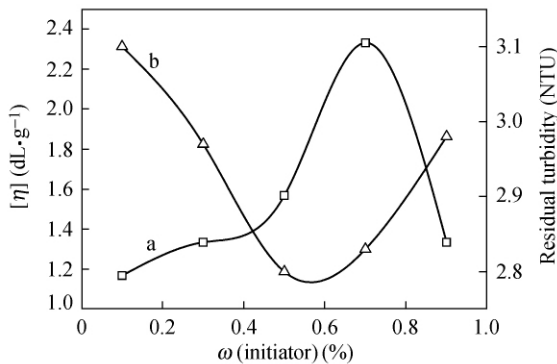


Fig. 8 Effect of initiator mass fraction on intrinsic viscosity (a) and residual turbidity (b) of hybrid PAC-PDMAAC

2.5.3 反应温度对特性黏数的影响

图 9 为反应温度对产物特性黏数的影响. 如图可知,当反应温度在 60 ℃ 时,聚合物的特性黏数最大,处理嘉陵江水样的余浊也较低. 如果体系反应温度过低,会导致引发剂过硫酸铵分解过慢,没有完全分解完,使得大量单体没有得到引发. 但是如果温度一旦过高,引发剂会快速的分解,生成

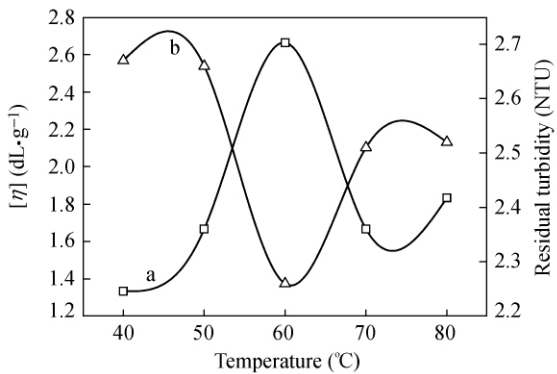


Fig. 9 Effect of temperature on intrinsic viscosity (a) and residual turbidity (b) of hybrid PAC-PDMAAC

过多的自由基数,导致单体分子反应过快,致使前后反应的速率不一致,影响聚合反应的发生.

2.5.4 反应时间对特性黏数的影响

图 10 为反应时间对产物特性黏数的影响. 由图可以看出,产物的特性黏数随反应时间的增加而逐渐增大,当反应进行 5 h 后逐渐变稳. 因为反应刚进行时,产生的自由基引发单体进行聚合,使得聚合物分子量不断增大,若再延长反应时间,聚合达到一定程度,产物的分子量亦趋于稳定.

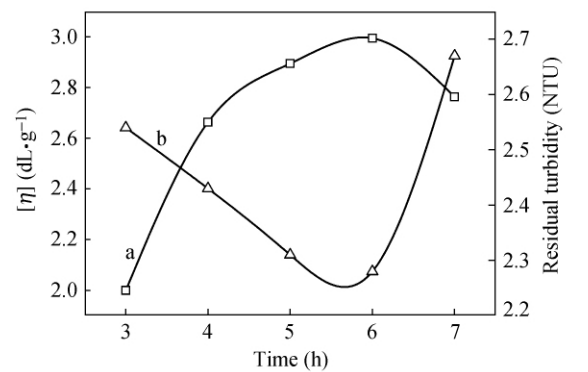


Fig. 10 Effect of time on intrinsic viscosity (a) and residual turbidity (b) of hybrid PAC-PDMDAAC

2.6 不同絮凝剂对模拟水样的絮凝效果

图 11 和图 12 分别为 3 种絮凝剂对腐植酸-高岭土模拟水样絮凝效果影响. 从图中可以看出,杂化絮凝剂对模拟水样浊度和 UV₂₅₄ 的去除效果要优于 PAC 和复配型 PAC-PDMDAAC (PAC 与 PDMDAAC 的复配质量比为 100:1). 在水样 pH 为中性时,腐植酸亲水能力强,所带的酸性基团易失去质子,而使电负性减弱,增加了其在水中的稳定性,使得水处理的难度也加大. 另一方面,由于碳酸氢钠的加入,可能使杂化絮凝剂受盐效应影响,电离减弱,因而当杂化絮凝剂投药量低于

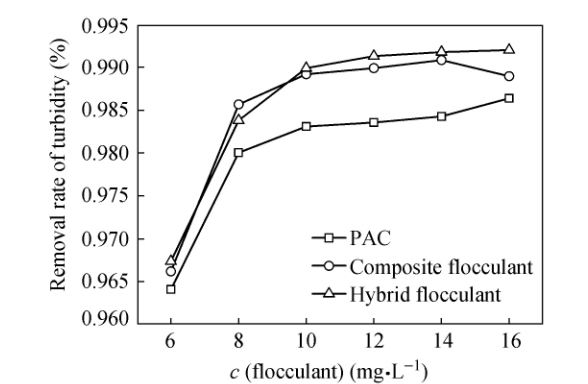


Fig. 11 Effect of different flocculants and dosages on turbidity removal of simulate suspension

10 mg/L 时,处理效果并不明显. 而当杂化絮凝剂投药量达到 16 mg/L 时,浊度和 UV₂₅₄ 的去除分别可以达到 99.2% 和 52%. 这是由于杂化絮凝剂的离子键合能力形成的大分子链,使其对絮凝颗粒有更强的吸附架桥能力.

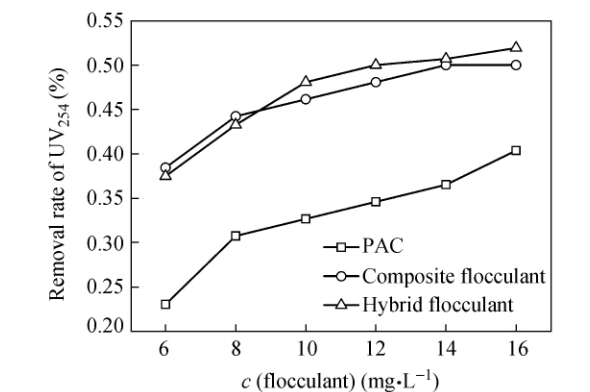


Fig. 12 Effect of different flocculants and dosages on UV₂₅₄ removal of simulate suspension

2.7 不同絮凝剂对长江水的絮凝效果

图 13 和图 14 分别为 3 种絮凝剂对长江水絮凝效果影响. 从图中可以看出,杂化絮凝剂对长江水浊度和 UV₂₅₄ 的去除效果要优于 PAC 和复配型 PAC-PDMDAAC (PAC 与 PDMDAAC 的复配质量比为 100:1). 当杂化絮凝剂投药量达到 16 mg/L 时,浊度和 UV₂₅₄ 的去除分别可以达到 99.6% 和 51%. 这是由于杂化絮凝剂在溶液中的电离和键合作用使杂化物分子链尺寸增加,进而对絮凝颗粒造成更强的架桥作用.

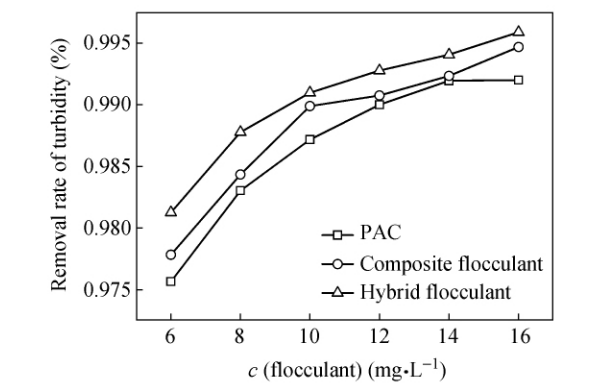


Fig. 13 Effect of different flocculants and dosages on turbidity removal of Yangtze river water

3 结论

(1) 杂化高分子絮凝剂 PAC-PDMDAAC 的制备条件: 单体二甲基二烯丙基氯化铵质量分数

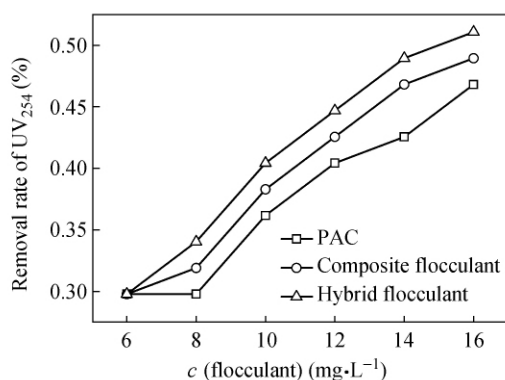


Fig. 14 Effect of different flocculants and dosages on UV₂₅₄ removal of Yangtze river water

为 30%, 引发剂过硫酸铵质量分数 0.7%, 反应温度 60 ℃, 反应时间为 5 h.

(2) 杂化型 PAC-PDMAAC 有机-无机组分间是由 PDMAAC 链端 ($-\text{SO}_4^{2-}$) 与带正电荷的羟基铝粒子以离子键性质键合.

(3) 扫描电镜结果显示, 杂化絮凝剂 PAC-PDMAAC 比表面积比复配型 PAC-PDMAAC 更大. 这表明杂化型 PAC-PDMAAC 具有更强的吸附能力和更优异的架桥能力.

(4) 采用 Al-Ferron 逐时络合比色法研究絮凝剂中 Al 形态分布, 结果表明杂化絮凝剂中 Al_a 和 Al_b 含量相比 PAC 和复配絮凝剂都有所降低, 而 Al_c 含量则有明显提高. 这表明杂化絮凝剂中不与 Ferron 反应的高聚物部分含量明显提高, 说明杂化絮凝剂在分子结构上不同于复配絮凝剂, 已发生了变化.

(5) PAC、复配型絮凝剂和杂化型絮凝剂对腐植酸-高岭土模拟水样的絮凝效果显示, 当絮凝剂的投药量达到 10 mg/L 及以上时, 杂化絮凝剂对浊度和 UV₂₅₄ 的处理效果要优于其它二者; 在对实际长江水的絮凝效果显示, 杂化絮凝剂对浊度和 UV₂₅₄ 的处理效果亦优于其它二者.

REFERENCES

- Yuan Zongxuan (袁宗宣), Zheng Huaili (郑怀礼), Shu Xingwu (舒型武). Journal of Chongqing University (Natural Science Edition) (重庆大学学报(自然科学版)), 2001, 24(2): 143 ~ 147
- Khai Ern Lee, Norhashimah Morad, Tjoon Tow Teng, Beng Teik Poh. Chemical Engineering Journal, 2012, 203: 370 ~ 386
- Sagar Pal, Gorain M K, Giri A, Bandyopadhyay A. Inter J Biol Macromol, 2011, 49(5): 1152 ~ 1159
- Wei Haotong (魏浩桐), Yang Bai (杨柏). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2011, (9): 939 ~ 949
- Graziola F, Girardi F, Maggio R Di, Callone E, Miorin E, Negri M, Müller K, Gross S. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(3): 479 ~ 490
- Yun Cheol Han, Cheol Jang, Kuk Joo Kim, Kyung Cheol Choi, KyungHo Jung, Byeong-Soo Bae. Organic Electronics, 2011, 12(4): 609 ~ 613
- Yu Qingjie (于庆杰), Ma Xuehu (马学虎), Hao Tingting (郝婷婷), Yuan Dazhong (袁达钟). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (9): 874 ~ 879
- Liu Nianjiang (刘年江), Luo Jing (罗静), Wang Xianhong (王献红), Li Ji (李季), Wang Fosong (王佛松). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (2): 173 ~ 179
- Oubaha M, Copperwhite R, Gorin A, Purlys V, Boothman C, O'Sullivan M, Gadonas R, McDonagh C, MacCraith B D. Applied Surface Science, 2011, 257(7): 2995 ~ 2999
- Wang Yazhuo (王雅卓), Ma Dewang (马德望), Zhao Yingchun (赵迎春), Ming Ming (明明), Wu Jia (吴佳), Ding Jiandong (丁建东). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2012, (7): 698 ~ 710
- Ma Guozhang (马国章), Liu Wei (刘伟), Yan Tao (闫涛), Wei Liqiao (魏丽乔), Xu Bingshe (许并社). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2011, (2): 203 ~ 209
- Yang Wuyuan (杨鸢远), Qian Jinwen (钱锦文), Shen Zhiquan (沈之荃), Zhao Xingjun (赵兴军). Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 2004, 20(1): 68 ~ 71
- Cui Jinyan (崔金燕), Jiang Wenfeng (姜文凤), Wang Huilong (王慧龙). Journal of Functional Polymers (功能高分子学报), 2011, 24(2): 149 ~ 153
- Wang Mengmeng (王萌萌), Gao Baoyu (高宝玉), Cao Baichuan (曹百川), Wang Dong (王栋), Zhang Guizhou (张贵州), Wei Shaoshan (魏绍山), Hu Xinxin (胡欣欣). China Environmental Science (中国环境科学), 2012, 32(2): 242 ~ 248
- Jia Xu (贾旭). Researches on the Preparation, Polymerization Mechanism and Relationships between Structures, Properties and Performances of Poly(dimethyldiallylammonium chloride) (PDMAAC 合成工艺、聚合反应机理及结构与性质的关系). Doctoral Dissertation of Nanjing University of Science & Technology, 2010
- Zheng Huaili (郑怀礼), Wang Wei (王薇), Jiang Shaojie (蒋绍阶), Shen Liexiang (沈烈翔), Liu Lan (刘澜), Zhang Huiqing (张会琴), Fan Wei (范伟). Journal of Chongqing University (重庆大学学报), 2011, 34(7): 96 ~ 101

17 Gao Baoyu(高宝玉), Wang Yan(王燕), Yue Qinyan(岳钦艳), Wang Xian(王献). China Environmental Science(中国环境科学), 2002, 22(5): 472 ~ 476

Synthesis and Characterization of PAC-PDMDAAC Organic-Inorganic Hybrid Polymer Flocculants

Shao-jie Jiang*, Xiao-en Li, Xin-rui Feng

(Key laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-environments, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045)

Abstract A new kind of organic-inorganic poly (aluminum chloride)-poly (dimethyl diallyl ammonium chloride) (PAC-PDMDAAC) hybrid polymer flocculant was synthesized using ammonium persulfate as initiator, tetrasodium EDTA (Na₄EDTA) as the agent and nitrogen as protective agent. The effects of monomer dimethyl diallyl ammonium chloride (DMDAAC) mass fraction, initiator mass fraction, reaction temperature and reaction time on the intrinsic viscosity of hybrid polymers were examined. Results show that the optimum reaction conditions are as follows; the monomer mass fraction 30% , mass fraction of initiator 0.7% , temperature 60 ℃ , reaction time 5 h. The hybrid polymer was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM) methods, and it is implied that the SO₄²⁻ ion existed at the chain end of PDMDAAC. The hydroxyl aluminum particles with positive charge are bonded with PDMDAAC through —SO₄²⁻ ion. That made PAC and PDMDAAC form a new kind of long chain polymer material. SEM results showed that the hybrid flocculant possessed irregular surface shape and large specific surface area, which made it easier to play the roles as a bridge and adsorption. The distribution of aluminum form in flocculants was studied by Al-Ferron complexation timed spectrophotometric method. Results show that Alc part increases significantly in hybrid flocculant. The PAC, composite PAC-PDMDAAC and hybrid PAC-PDMDAAC were used in humic acid kaolin simulated water samples and Yangtze river water respectively. It is manifested that the hybrid flocculant has advantage of turbidity and UV₂₅₄ removal rate over the other two.

Keywords Organic-inorganic hybrid, Poly aluminum chloride, Dimethyl diallyl ammonium chloride, Flocculants

* Corresponding author; Shao-jie Jiang, E-mail: szhjzx@126.com