

蔡淀江, 李亚斌, 赵霞. 絮凝剂在工业废水处理中的研究进展[J]. 净水技术, 2025, 44(1): 33-44.

CAI D J, LI Y B, ZHAO X. Research Progress of flocculants in industrial wastewater treatment[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(1): 33-44.

絮凝剂在工业废水处理中的研究进展

蔡淀江, 李亚斌, 赵霞*

(兰州理工大学石油化工学院, 甘肃兰州 730050)

摘要 【目的】 文章全面综述了絮凝剂在工业废水处理中的研究与应用进展, 特别着重于解决工业废水中的难降解污染物, 尤其是重金属离子的处理问题。这一研究对于保护水环境、减少环境污染、实现资源的回收再利用具有重要意义, 为工业废水处理提供科学的理论依据和技术支持, 以期达到更高效、环保的处理效果。【方法】 文章综合介绍了无机、有机、微生物及复合絮凝剂的分类、特性, 并深入分析了它们在电镀、冶金、医药等行业废水处理中的应用效果。研究采用了化学改性、絮凝剂组合等方法来提升处理效率, 同时探讨了絮凝剂的作用机理。【结果】 研究发现, 通过化学改性和絮凝剂组合可以显著提高处理效率, 例如聚丙烯酰胺(PAM)在模拟废水中的Cu(II)去除率高达98.7%, 微生物絮凝剂GA1对Pb(NO₃)₂的去除效率达到99.8%。此外, 复合絮凝剂在提高去除效率、降低成本方面展现出潜力。【结论】 未来的研究应关注絮凝剂的环境影响评估、资源回收利用、环保型絮凝剂的开发以及针对特定污染物的高效絮凝剂设计。这些研究方向将有助于实现工业废水的高效处理和资源的可持续利用, 对环境保护和工业可持续发展具有重要意义。综述为工业废水处理领域提供了宝贵的参考信息, 有助于推动环保型絮凝剂的开发和应用, 以实现工业废水处理的绿色化和高效化。

关键词 无机絮凝剂 有机絮凝剂 微生物絮凝剂 复合絮凝剂 工业废水

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0177(2025)01-0033-12

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.01.005

Research Progress of Flocculants in Industrial Wastewater Treatment

CAI Dianjiang, LI Yabin, ZHAO Xia*

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract [Objective] This paper comprehensively reviews the research and application progress of flocculants in industrial wastewater treatment, with a particular focus on solving the problem of difficult to degrade pollutants in industrial wastewater, especially heavy metal ions. This research is of great significance for protecting the water environment, reducing environmental pollution, and achieving resource recycling and reuse. It provides scientific theoretical basis and technical support for industrial wastewater treatment, in order to achieve more efficient and environmentally friendly treatment effects. [Methods] The paper comprehensively introduces the classification and characteristics of inorganic, organic, microbial, and composite flocculants, and deeply analyzes their application effects in wastewater treatment in industries such as electroplating, metallurgy, and pharmaceuticals. The study adopts methods such as chemical modification and flocculant combination to improve treatment efficiency, while exploring the mechanism of flocculant action. [Results] The study finds that the treatment efficiency can be significantly improved through chemical modification and flocculant combination, for example, polyacrylamide(PAM) achieved a Cu(II) removal rate of up to 98.7% in simulated wastewater, and microbial removal rate reached 98.7% in simulated wastewater. The removal efficiency of flocculant GA1 for Pb(NO₃)₂ reach 99.8%. In addition, composite flocculants have shown potential in improving removal efficiency and reducing costs. [Conclusion] Future research should focus on the environmental impact assessment of flocculants, resource recycling, development of environmentally friendly flocculants, and efficient flocculant design for specific pollutants. These research directions will help achieve efficient treatment

[收稿日期] 2024-01-21

[基金项目] 国家自然科学基金项目(22166023); 甘肃省产业支撑项目(2023CYZC-30); 重点研发计划创新方法工作专项(SQ2020IM030400)

[作者简介] 蔡淀江(2000—), 男, 硕士, 研究方向为新兴污染物的去除, E-mail: 1580915020@qq.com。

[通信作者] 赵霞(1977—), 女, 教授, 研究方向为污水资源化, E-mail: zhaoxia@lut.edu.cn。

of industrial wastewater and sustainable utilization of resources, which is of great significance for environmental protection and sustainable industrial development. This review provides valuable reference information for the field of industrial wastewater treatment, which helps to promote the development and application of environmentally friendly flocculants to achieve green and efficient industrial wastewater treatment.

Keywords Inorganic flocculant organic flocculant microbial flocculant composite flocculant industrial wastewater

工业生产规模的不断扩大和飞速发展,在一定时期内成为了我国国民经济的主力。电镀、冶金、医药、农药、染料等工业为人们带来便利的同时,也产生了一些危害。工业生产和制造产生了大量的工业废水,常伴随着许多难降解的污染物,重金属离子以及它的衍生化合物就是其中的很大一类,如铬(Cr)、镉(Cd)、铜(Cu)、汞(Hg)、铅(Pb)、锌(Zn)和镍(Ni)等。含有这些离子的工业废水如果直接被排放到自然中会对接纳环境造成严重的破坏。重金属离子可以通过食物链在人体内富集,由于生物放大的作用,导致人类发生疾病,如8大公害事件中的水俣病和骨痛病。为避免此类事件再次发生,含有重金属离子的废水必须经过处理达到国家排放标准后方可排放。目前常用的处理含重金属废水的方法包括稀释法、化学沉淀法、混凝-絮凝法及吸附法^[1]。

混凝-絮凝具有制备方便、成本低、工艺简单的特点。混凝剂和絮凝剂不同,可水解的金属阳离子是混凝剂,聚合物通常是絮凝剂。絮凝可以作为混凝之后的一个过程或者也可以直接进行絮凝,但是,直接絮凝比混凝之后絮凝的运行成本低^[2]。以“絮凝剂”为关键词,通过 web of science 检索发现,近10年有关絮凝剂的文章数量整体呈现出了稳定的趋势,如图1所示。图2为关键词神经网络图谱,表明絮凝工艺仍然是当前水处理方向的研究热点之一,因此,对絮凝剂的研究进展进行总结是有必要的。

1 絮凝剂种类

絮凝剂的类型繁多,数量可能超过200种。它们可以根据化学组成被归为4大类:无机类、有机类和微生物类,以及将无机和有机结合在一起的复合型絮凝剂^[3]。

1.1 无机絮凝剂

无机絮凝剂由无机物质制成,具有广泛的应用领域。它们能够在较宽的pH值(4~11)发挥作用,对胶体、微小颗粒以及溶解的有机物质具有显著的凝聚效果^[4]。根据金属盐的类型,无机絮凝剂可以

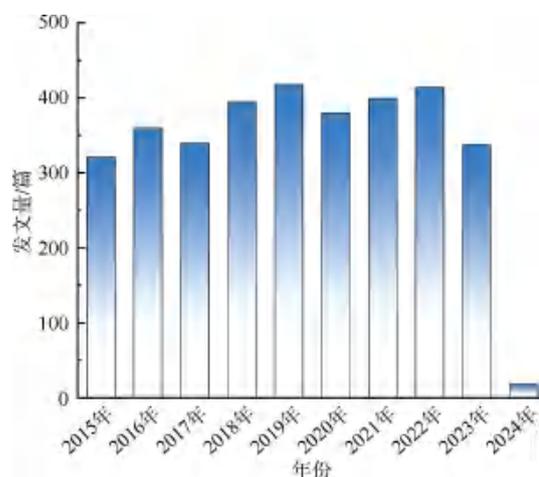


图1 各年发文数量

Fig. 1 Numbers of Publications Per Year

分为铝盐系列和铁盐系列;依据阴离子的种类,它们可以分为氯化物系列和硫酸盐系列;而根据相对分子质量的大小,又可以区分为低分子量絮凝剂和高分子量絮凝剂。

1.1.1 无机低分子絮凝剂

金属盐在水处理中的应用非常广泛,它们作为絮凝剂,能够有效去除水中的悬浮颗粒、有机物、微生物以及某些重金属离子。这些金属盐通过与水中的杂质形成絮凝体,进而将其从水中分离出来。铁盐,尤其是三氯化铁(FeCl_3)和硫酸铁 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$,在水处理中具有很高的效率。铝盐,如氯化铝(AlCl_3)和硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$,也是常用的水处理絮凝剂^[5]。除了铁盐和铝盐,其他金属盐如钙盐和锌盐也在特定的水处理场景中发挥作用。例如,钙盐可以用于软化硬水,而锌盐则用于抑制某些微生物的生长。

在实际应用中,金属盐的选择和使用需要考虑到水的化学特性、处理目标以及成本等因素。不同的金属盐可能需要不同的剂量和处理条件,以达到最佳的净化效果。此外,金属盐的使用也需要注意其对环境的潜在影响,因为过量的金属离子可能会对水生生态系统造成负面影响。因此,在使用金属

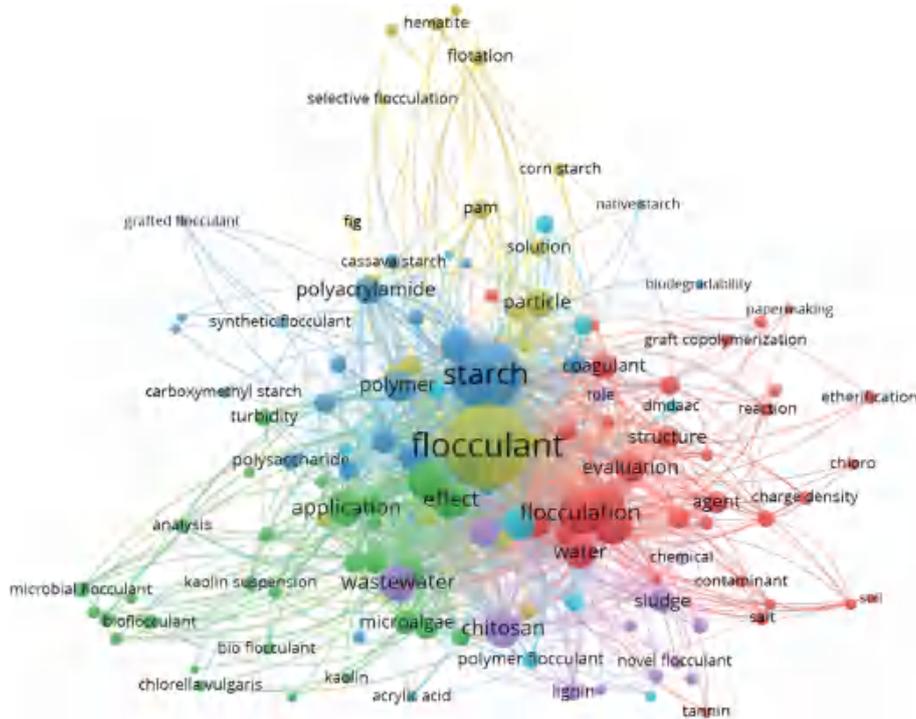


图 2 关键词神经网络图谱

Fig. 2 Neural Network Graph of Keywords

盐进行水处理时,需要进行严格的监控和管理。

1.1.2 无机高分子絮凝剂

无机高分子絮凝剂因其快速沉降、低用量、高效能和广泛适用性,以及相对于有机高分子絮凝剂的低成本,已在供水处理、工业废水处理和城市污水处理等领域得到广泛应用,并逐渐成为主流的絮凝材料。如聚合氯化铝(PAC)和聚合硫酸铁(PFS),是将单一金属盐通过聚合反应得到的复合型絮凝剂^[6]。这些复合盐通常具有更好的絮凝效果和更广泛的pH适用范围,因此在水处理中也越来越受到青睐。絮凝剂的电荷性质对其在水处理中的表现有着重要影响。阳离子型絮凝剂,因其正电荷特性能够有效与水中的负电荷颗粒结合,形成较大的絮凝体,从而促进悬浮物的沉降,处理含有大量有机物或胶体颗粒的工业废水更为适用。PAC和PFS是阳离子型絮凝剂中的常见类型,它们通过水解反应生成大量的正电荷胶体颗粒,这些颗粒能够吸附并中和水中的负电荷颗粒,形成絮凝体。阴离子型絮凝剂,如聚合硅酸(PSA),则在处理含有正电荷颗粒的废水时更为有效^[7]。处理含有大量阳离子的表面活性剂废水时,更为适用。

无机高分子絮凝剂在水解反应中存在稳定性较

差的问题,会影响其在不同水质条件下的絮凝效果。为了克服这些局限性,无机高分子絮凝剂需要与有机高分子絮凝剂配合使用。有机高分子絮凝剂具有较大的相对分子质量和良好的架桥能力,能够有效地捕集和固定小颗粒形成稳定的絮凝体。这种组合使用可以提高絮凝效果,减少絮凝剂使用量,同时提高处理效率和水质。

1.2 有机絮凝剂

在20世纪60年代,人们开始探索有机絮凝剂。与无机絮凝剂相比,有机絮凝剂展现出了更快的絮凝速度、对酸碱度和温度的敏感性较低、产生的剩余污泥量较少、投加量也相对较少的优点。目前,合成有机高分子絮凝剂的应用广泛,但这类絮凝剂也面临着挑战,例如溶解过程耗时且费力,所需的设备规模较大^[8]。有机絮凝剂可以根据其来源分为2大类别:一类是天然来源的有机高分子絮凝剂;另一类是通过化学合成方法制备的有机高分子絮凝剂。

1.2.1 天然有机高分子絮凝剂

天然有机高分子絮凝剂是由自然界中丰富的物质如淀粉、纤维素、壳聚糖和木质素等构成。它们具有资源丰富、成本低廉、生物降解容易,以及生物相容性良好、毒性无、污染无等优点,能够在自然界中

形成可持续循环利用^[3]。然而,这些絮凝剂在经过生物降解后会失去其絮凝能力,这限制了它们的应用范围,因此相较于人工合成的有机高分子絮凝剂,天然有机高分子絮凝剂使用相对较少。为了克服这些限制,通过化学改性,如醚化、脂化和氧化等方法来改善天然有机高分子絮凝剂性能。这些改性过程的试验步骤较为复杂,难以实现规模化生产,但是随着科技的进步,使天然高分子絮凝剂改性变得可行,展现出了较为广阔的应用前景。

1.2.2 合成有机高分子絮凝剂

合成有机高分子絮凝剂因其用量小、产生的剩余污泥量少、絮凝能力强和沉降速度快等优点,在水处理领域展现出巨大的潜力。这些絮凝剂根据其官能团解离后所带的电荷性质,可以分为阳离子型、阴离子型、非离子型和两性离子型4种^[9]。阳离子型絮凝剂,如聚丙烯酰胺(PAM)及其衍生物,是目前发展的主要趋势,尤其适用于处理带负电荷的胶体颗粒。然而,由于其聚合单体丙烯酰胺具有神经毒性,如何减少聚合过程中的残留物是一个亟待解决的问题。阴离子型絮凝剂主要用于促进带正电荷的重金属氢氧化物粒子的沉降。非离子型絮凝剂通过质子化作用产生短暂电荷,形成的絮体小且不稳定,主要用于加速无机悬浮液的沉降,但其絮凝效果相对较弱。两性离子型絮凝剂结合了阳离子和阴离子型的特性,适用于正负电荷都存在的废水,由于制备条件受限,不能被广泛的应用^[10]。

1.3 微生物絮凝剂

微生物絮凝剂是利用微生物技术,经过发酵、提取、精制而得到的一种可生物降解且高安全、高效率、低成本、无毒的新型处理方法^[11]。

自 Butterfield 从活性污泥中筛选出可生产絮凝剂的菌株以来,国内外已有不少研究者^[12]筛选出了可用于絮凝反应的微生物。能够产生絮凝作用分泌物的微生物遍布在土壤和水域,种类丰富,涵盖了细菌、真菌、放线菌、酵母菌以及藻类等^[13]。这些微生物产生的絮凝剂成分复杂,通常包含多糖、蛋白质、脱氧核糖核酸(DNA)纤维素、糖类和多氨基酸等。由于这些絮凝剂主要由生物活性物质构成,它们具有可生物降解的特性,不会导致二次污染,有效解决了安全和环境问题。同时,这些絮凝剂还展现出了优异的絮凝性能,因此成为了近期研究的焦点,并预示着其在未来发展中的潜力。

1.4 复合絮凝剂

复合絮凝剂是通过化学手段将不同种类单一絮凝剂结合,形成具有更大相对分子质量的复合体。这种结合不仅弥补了单一絮凝剂的缺陷,而且通过不同絮凝剂之间的协同效应,实现了性能的显著提升。在实际应用中,复合絮凝剂展现出比单一絮凝剂更出色的絮凝效果。

从化学结构的角度来看,复合絮凝剂可以进一步细分为无机-无机复合絮凝剂、无机-有机复合絮凝剂以及有机-有机复合絮凝剂。简单来说就是复合絮凝剂通过整合不同絮凝剂的优势,以期达到更高效和更广泛的应用效果。

1.4.1 无机-无机复合絮凝剂

无机复合絮凝剂是由常见的不同种类的无机絮凝剂经过混合,在不同的化学反应条件下,形成的絮凝能力优于单一絮凝剂的复合物。

这些复合型絮凝剂在原本无机絮凝剂条件下,加入了不同的阴阳离子,使原本的无机絮凝剂拥有了其他功能。加入了不同阴阳离子的絮凝剂能够产生大量可以去除污染物胶粒或微粒的羟基络合离子,在黏附和架桥的作用下加速了胶体有利凝聚。复合絮凝剂还能通过物理化学变化使得原本相互排斥的胶体离子转变为相互吸引,促使胶体微粒相互碰撞并形成絮状沉淀,从而展现出良好的絮凝效果^[14]。在研究中,常见的类型就是最基础的铝盐、铁盐、聚硅酸金属盐类复合型絮凝剂。

1.4.2 无机-有机复合絮凝剂

无机-有机复合絮凝剂与无机-无机复合絮凝剂不同的方面是添加了其他的有机物,在直接混合或不同的化学反应下形成的增强混凝效果的复合絮凝剂。在这种复合絮凝剂中含有亲电子基团,如羧基(—COO—)、氨基(—NH—)、磺酸酯基(—SO₃—)和羟基(—OH),这些基团可以形成环状或链状结构,有助于污染物进入絮体。这种絮凝剂具有用量少、絮凝效率高、产生的剩余污泥量少且不易受酸碱度和盐类等环境因素影响的优点^[15]。复合絮凝剂中的无机部分能够促使悬浮颗粒聚集成较大的颗粒,有机部分则发挥桥联作用,捕集大颗粒然后沉降。无机-有机复合絮凝剂同时具有无机絮凝剂和有机絮凝剂的优点,复合之后有了新有利作用出现,显著提高了絮凝效果。这类絮凝剂在多个学科领域和工业应用中已经得到了广泛的研究和应用^[16]。

1.4.3 有机-有机复合絮凝剂

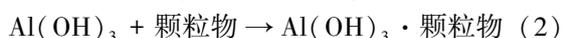
有机絮凝剂因其在水处理过程中的高效性能而受到青睐,它们能够在较低用量下实现良好的絮凝效果,从而降低了整体处理成本。这些絮凝剂的应用范围广泛,能够适应多种水质条件,是工业废水处理和环境净化的重要工具。然而,许多人工合成的有机高分子絮凝剂,尽管性能优异,却含有对环境和人体健康有害的化学物质,这使得它们在处理饮用水等直接关系到人类健康的水源时受到限制。

相比之下,天然有机絮凝剂如淀粉、壳聚糖、纤维素和植物胶等,因其来源于自然,被认为是绿色、环保的选择。这些絮凝剂无毒、价格低廉,且在自然环境中易于降解,不会对生态系统造成长期污染。然而,天然有机絮凝剂也存在一些局限性,如它们的絮凝活性可能不够稳定,容易在生物降解过程中丧失活性,这限制了它们在某些复杂水质处理场景中的应用。

为了克服这些局限性,开发了有机-有机复合絮凝剂,这是一种将天然有机高分子与人工合成有机高分子相结合的新型絮凝材料。这种复合絮凝剂的设计旨在结合天然絮凝剂的环保优势和人工絮凝剂的高效性能,通过复合策略,可以实现不同类型有机絮凝剂之间的优势互补,从而为水处理领域提供了一种更加可持续和高效的解决方案^[17]。

2 絮凝剂对污染物的去除机理

无机絮凝剂絮凝机理:无机低分子絮凝剂在溶于水后解离出阴阳离子,压缩胶体的双电子层,导致胶体颗粒扩散层减小,Zeta 电位降低,最终在范德华力的作用下胶体颗粒沉降。而无机高分子絮凝剂溶于水存在—OH 络合离子,在黏附架桥作用下,促使胶体凝聚,中和胶体以及悬浮物表面电荷,降低 Zeta 电位,使胶体粒子互相吸引,破坏稳定性,促使胶体形成沉淀^[18]。以铝盐为例,其絮凝过程可简述如下式(1)和式(2),铝离子(Al^{3+})与水分子(H_2O)反应,生成氢氧化铝 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 和氢离子(H^+), $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与水中的颗粒物结合形成絮凝体的过程。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 具有较高的吸附能力,可以吸附水中的悬浮颗粒物聚集成较大的絮凝体。这些絮凝体由于重力作用而沉降,从而实现水的净化。



有机絮凝剂絮凝机理:有机高分子物质可以吸附在颗粒的表面,通过高分子物质可以同时吸附多个颗粒,形成大的絮体进而促进絮凝过程。但是这一过程中颗粒不能全部被有机高分子物质覆盖,如果溶液中的高分子物质浓度过高,颗粒表面被完全吸附,颗粒间的架桥作用会受阻,高分子物质浓度反而可能促进颗粒稳定,阻止絮凝。因此,为了实现有效的絮凝,所需的高分子物质质量浓度通常较低,通常低于 1 mg/L ^[19]。当高分子带有与颗粒相反的电荷时,它们能够通过电中和作用强烈吸附到颗粒上。在实际应用中,絮凝可能是由架桥和电中和 2 种机制共同作用的结果,其中同电荷的颗粒主要通过架桥作用,而带异电的颗粒则主要通过电中和作用实现絮凝^[19]。

微生物絮凝剂絮凝机理:微生物絮凝剂是由微生物或其代谢产物制成的一种特殊絮凝剂,其分子结构中包含多种活性基团。这些基团通过离子键、氢键和范德华力等相互作用力,能够有效地吸附并结合到其他胶体颗粒上^[20]。当絮凝剂分子的长度足够长,以至于超过了溶液中胶体颗粒间由于电荷排斥而保持分散状态的有效作用范围时,就会发生架桥现象。这种架桥作用使得原本分散的胶体颗粒相互连接,形成一种三维网状结构的絮凝体。在这个过程中,微生物絮凝剂迅速地捕捉和卷扫水中的胶体颗粒,促使它们聚集成较大的絮体,这些絮体由于重力作用而沉降,从而实现水体的净化和颗粒的分离。这种絮凝机制不仅提高了水处理的效率,而且由于微生物絮凝剂的生物降解性,减少了对环境的二次污染,使其成为一种具有广泛应用前景的绿色絮凝技术。

复合絮凝剂絮凝机理:无机-无机复合絮凝剂的特点是能够提供大量的多—OH 络合离子,这些离子具有很强的吸附能力,能够有效地捕捉废水中的阴离子胶体微粒。通过电中和作用,这些絮凝剂能够中和胶体微粒表面的负电荷,减少其相互间的排斥力,从而促进絮凝沉降。这种絮凝剂通过卷扫作用,迅速地将水体中的带负电胶体污染物凝聚成较大的絮体,便于后续的沉降和分离处理^[21]。无机-有机高分子复合絮凝剂通常由高分子质量的线性聚合物组成,具有丰富的官能团和强大的吸附能力。它们的絮凝作用主要依赖于高分子的桥联作用,即长链分子在吸附到颗粒表面后,通过物理和化

学键的结合将颗粒连接起来,形成稳定的絮体。这种复合絮凝剂结合了无机絮凝剂的电中和能力和有机絮凝剂的吸附架桥作用,发挥了长链大分子的拖拉和网捕作用,有效克服了单一絮凝剂的局限性,从而实现了更优的絮凝处理效果^[22]。

有机-有机高分子复合絮凝剂的作用机理则更为复杂,除了单一高分子的桥联吸附作用外,还涉及到2种或多种有机高分子聚合物的协同作用。这种复合絮凝剂通过不同高分子之间的相互作用,增强了絮凝效果,提高了絮体的稳定性和沉降速度。这种协同作用使得复合絮凝剂在处理复杂水体时表现出更好的适应性和处理效率。

不同絮凝剂涉及到的机理如图3所示。

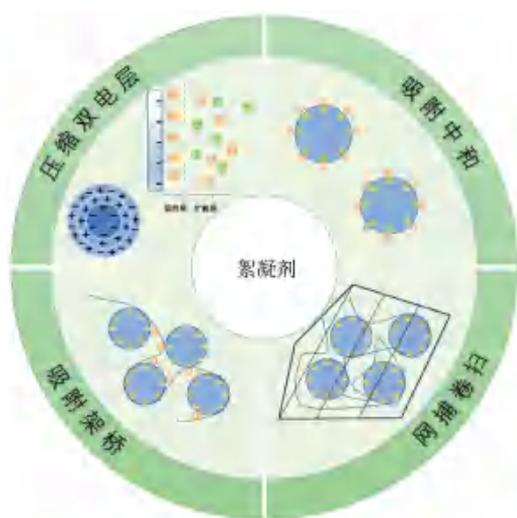


图3 絮凝机理

Fig. 3 Mechanism of Flocculation

3 絮凝剂在工业领域的应用

3.1 絮凝剂在含重金属废水中的应用

针对重金属离子废水难以生物降解的问题,可使用絮凝剂处理。一般是在碱性条件下生成金属沉淀物将其去除。章龚鸿等^[23]用PAC、PFS、PAM 3种絮凝剂分别在2种金属离子(Cu-Zn废水、Cu-Cd废水、Zn-Cd废水)和3种金属离子(Cu-Zn-Cd废水)的模拟废水中测试了不同絮凝剂的去除效果。结果表明,无论是几种金属离子的模拟废水,PAM的效果都比PAC、PFS要好,并且都是在碱性条件下的去除效果要比酸性条件下好。

对于上述的絮凝剂,李嘉等^[24]利用其中的PAM为原料,与甲醛、巯基乙酸等化学药品制备出了巯基乙酰化磺甲基聚丙烯酰胺(MASPAM)絮凝

剂。试验结果表明,在同时含有Cu(II)和浊度的混合体系中的去除效果明显优于单一的Cu(II)体系,对于Cu(II)初始质量浓度为25 mg/L、浊度为230 NTU的体系中,去除效率分别可以达到98.7%、99.8%,混合体系的去除效率高于单一的体系给出的原因是存在着显著的协同效应,促进了2种物质的去除。

Sun等^[25]研究了将阳离子单体和羧甲基壳聚糖(CMCTS)通过接枝共聚的方法制备了2种多功能的纳米壳聚糖絮凝剂(CPAM-NCS1和CPAM-NCS2),后续又对絮凝剂进行了一系列的试验,结果表明,CPAM-NCS1和CPAM-NCS2投加质量浓度为60 mg/L和pH值为7的废水中对Cu(II)的最佳去除率分别为80.3%和75.2%。此外,CPAM-NCS1投加质量浓度为80 mg/L时,在染料废水中的化学需氧量(COD_{Cr})和色度去除率分别为79.9%和83.9%。Sun等^[26]同样以壳聚糖为原料,在紫外引发的条件下制备了具有螯合和絮凝能力的双功能壳聚糖基絮凝剂、羧化壳聚糖接枝聚丙烯酰胺(PCA)、羧基化壳聚糖接枝聚丙烯酰胺-共黄原酸钠(PCAXC)和羧基壳聚糖接枝聚丙烯酰胺-2-丙烯酸胺基-2-甲基丙烷磺酸(PCAAF),研究了3种絮凝剂在水中螯合和絮凝Cu、Cr和Ni的效果。结果表明,3种絮凝剂中PCAXC更适合去除Cu和Cr,在投加质量浓度为2.0 mg/L、反应时间为2.0 h、搅拌速率为350 r/min、pH值分别为6.0和5.0的条件下,PCAXC在Cu和Cr的质量浓度都为20 mg/L的废水的去除率可达到85.1%和76.1%,而PCAAF更适合去除Ni,在投加质量浓度为2.0 mg/L、pH值为10.0、反应时间为2 h、搅拌速率为350 r/min的条件下,20 mg/L的含Ni废水可达到75.7%的去除效率。

Sun等^[27]通过与环氧氯丙烷的开环反应成功制备了超支化多功能木质素接枝阳离子淀粉絮凝剂(CS-L),试验结果表明,当CS-L质量浓度在4.0~7.5 mg/L时,500 mg/L高岭土悬浮液的浊度去除率达到97%以上。当CS-L质量浓度为24 mg/L时,50 mg/L的Cu去除率达到85.7%。在含高岭土颗粒和Cu的混合溶液体系中,在CS-L质量浓度在8.0~12.0 mg/L时,高岭土和Cu的同步去除率分别达到90%和72%。

Feng 等^[28]从多黏类芽孢杆菌 (*Paenibacillus polymyxa*) 发酵液中收获微生物絮凝剂 GA1 (MBFGA1)用于试验研究。结果表明在 1 000 mL 质量浓度为 50 mg/L 的硝酸铅 [Pb(NO₃)₂] 溶液中, pH 值为 8.0~9.0, 将 MBFGA1 两阶段投加后, 第一阶段以 150 r/min 快速混合 1 min 发生絮凝, 第二阶段以 40 r/min 缓慢混合 2 min, 得到了 99.8% 的 Pb 去除效率, 展示出优异的效果。同样地, Huang 等^[29]也利用 *Paenibacillus polymyxa* 的发酵液提取出了 MBFGA1, 在不同条件下进行了重金属离子的去除试验。结果表明, 对质量浓度为 100 mg/L 的 Cu、Zn、Pb 和 Cd 重金属离子溶液 MBFGA1 有着优异的去除能力, 可分别达到 250、96.7、551.1 mg/g 和 233.3 mg/g。在 pH 值为 6.2 的弱酸性溶液中, Pb 的去除率可达到 98%。

还有一种方法也可以有效地去除重金属离子, 那就是 2 种絮凝剂联用, 运用得当可以实现 1+1>2

的效果。Sun 等^[30]利用 AlCl₃、羧甲基壳聚糖和丙烯酰胺 (AM) 成功共聚出了杂化絮凝剂 PCA-CA, 并在不同条件下测试了去除 Ti 的效率。试验结果表明, 投加质量浓度为 30 mg/L、pH 值为 8、搅拌时长为 200 s、沉降时间为 30 min 时, 二氧化钛纳米颗粒 (TiO₂-NPs) 浑浊度的最佳去除率分别为 87.30% 和 91.72%, 其中一部分原因是高岭土的加入, 促进了絮凝体的形成, 并且腐植酸有助于抑制松散和较小的絮凝体的凝固。无机絮凝剂和有机絮凝剂的联用也可以有不错的效果。施周等^[31]将羟基氧化铁 (FeOOH) 在共聚过程中接入到 AM 上, 制成了一种新型的复合絮凝剂 (FeOOH@PAM), 在不同的条件下进行了去除率的测试。结果表明, 在 Sb(V) 质量浓度为 20 μg/L 的水源水中, 最佳条件以及投加量下, 在 23 min 就可达到 98.03% 的去除效率, 但去除效率会被水体中的一些离子影响。表 1 是上述文献中絮凝剂来源以及去除效率的汇总。

表 1 重金属去除率汇总

Tab. 1 Summary of Removal Rates of Heavy Metals

文献	使用材料	合成方法	去除效率
[24]	PAM、甲醛、巯基乙酸	酰胺化反应	98.7% (Cu)
[25]	CMCTS	接枝共聚法	80.3% (Cu)
[26]	壳聚糖	紫外引发接枝法	85.1% (Cu)、76.1% (Cr)、75.7% (Ni)
[27]	环氧氯丙烷	开环反应	72% (Cu)
[28]	<i>Paenibacillus polymyxa</i> CCTCC M206017	-	99.8% (Pb)
[29]	<i>Paenibacillus polymyxa</i> CCTCC M206017	-	98% (Pb)
[30]	羧甲基壳聚糖、AM、AlCl ₃	共聚反应	87.30% (Ti)
[31]	FeOOH、AM	接枝共聚法	98.03% (Sb)

3.2 絮凝剂在印染废水中的应用

印染废水存在有毒、致癌、降解难、色彩鲜艳、排放量大的问题。染料去除有吸附、膜处理技术、絮凝、生物方法等。其中, 絮凝因操作简单、成本低、效率高而得到广泛应用。在具体的处理过程中, 不同的染料具有不同的性质, 絮凝剂的性能直接影响印染废水的处理效果。

Wang 等^[32]利用再生木质素 (RL), 通过接枝聚合阳离子单体 (DMC) 合成阳离子再生木质素基聚合物 (CRLM), 当 DMC/RL 的摩尔比为 3:1 时, 所制备的 CRLM 的阳离子性高达 11.32%, 具有稳定的脱色性能。在后续试验中也表明, 直接黑 168 (DB168) 投加质量浓度为 80 mg/L、pH 值为 3.5 时

脱色率为 94.9%; 酸性红 18 (AR18) 在质量浓度为 70 mg/L 和 pH 值为 4.0 时的脱色效率超过 89%; 反应红 195 (RR195) 在投加质量浓度为 40 mg/L、pH 值为 3.5 时脱色效率约为 94%, 表现出良好的去除效率。木质素不只有一种改性方法, Wu 等^[33]以牛皮纸木质素、AM 和 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为原料, 用一锅法制备了木质素基絮凝剂 (CPKL), 在最佳条件下, CPKL 对刚果红 (CR) 脱色率为 97.63%。此外, 它在较宽的絮凝质量浓度值 (60~300 mg/L) 和 pH 值 (4~9) 保持了超过 90% 的脱色率。在制备条件 pH 值为 4 下得到的硫酸盐法木质素分馏产物 (APKL-4) 具有更强的亲水性和反应性。同样 pH 下对 APKL-4 进行分级沉淀得到的基于木

质素的絮凝剂(CPKL-4)具有较高的电荷密度和较强的絮凝亲和力。CPKL-4即使在低剂量[CR质量浓度为100 mg/L,直接蓝(BC)质量浓度为120 mg/L]下也能保持优异的脱色率(CR为99.54%,BC为98.96%)。

Lou等^[34]就利用了这2种天然聚合物联合AM通过微波辅助法制备出了一种三元的共聚物絮凝剂(CAML)。通过不断地试验确定了3种物质的最佳配比 $m(\text{壳聚糖}) : m(\text{AM}) : m(\text{木质素}) = 2 \text{ g} : 2 \text{ g} : 2 \text{ g}$,然后在质量浓度为100 mg/L的活性橙(RO)和甲基橙(MO)的水溶液合成染料进行试验,RO和MO的脱色效率达到了99.3%和67%。并且CAML还可以在较宽的浓度范围和pH范围内取得较好的脱色效率。

Yue等^[35]还利用有机物二甲胺和环氧氯丙烷,在有机胺(1,2-二氨基乙烷)为改性剂的基础上,通过缩聚合成反应制成了多胺絮凝剂。在环氧氯丙烷与二甲胺摩尔比为1.5、反应温度为70℃、有机胺质量分数为3%、反应时间为7h的条件下,可制备出黏度和阳离子性最高的多胺絮凝剂。在后续的试

验中,处理模拟和实际染料废水可以有效地去除颜色和 COD_{Cr} 。活性红液、活性蓝液和还原性黄液的脱色率分别高达96%、97%和96%。多胺絮凝剂处理染料废水脱色和除 COD_{Cr} 效率最高,分别为90%和89%。Zhao等^[36]在海藻酸钠/二甲基二烯丙基氯化铵摩尔比为1:1时,采用微波辅助自由基共聚技术制备出了二元絮凝剂海藻酸钠-二甲基二丙烯基氯化铵(SAD)。后续脱色试验中,在质量浓度为100 mg/L阳离子嫩黄7GL模拟废水在SAD投加质量浓度为425 mg/L时,脱色率为73.5%,SAD在较宽的絮凝剂用量和环境pH下仍能保持优异的脱色率。

在絮凝剂脱色试验中,Wang等^[37]就在微生物絮凝剂脱色试验方面有一定的研究,将—NH—、胺基和酰氧基官能团接枝到微生物絮凝剂MBF上,制备出了功能性的微生物絮凝剂MBF-g-P(AM-DC)。试验结果表明,在初始质量浓度为40 mg/L的模拟CR废水中,先用PSA进行搅拌,再加入MBF-g-P(AM-DC),300 r/min快速搅拌2 min和40 r/min搅拌10 min,CR的去除率可以达到95%。为了更直观地看到处理效果,表2是印染废水处理效果的汇总。

表2 脱色率汇总

Tab. 2 Summary of Decolorization Rates

文献	使用材料	合成方法	去除效率
[32]	RL	接枝共聚法	89%(AR18)、94.9%(DB168)、94%(RR195)
[33]	牛皮纸木质素、AM和3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵	一锅法	99.54%(CR)、98.96%(BC)
[34]	壳聚糖、木质素、AM	微波辅助法	99.3%(RO)、67%(MO)
[35]	二甲胺、环氧氯丙烷	缩聚合成反应	96%(活性红液)、97%(活性蓝液)、96%(还原性黄液)
[36]	海藻酸钠、二甲基二烯丙基氯化铵	微波辅助自由基共聚技术	73.5%(阴离子嫩黄7GL)
[37]	氨基、MBF	接枝反应	95%(CR)

3.3 絮凝剂在制药废水中的应用

制药行业飞速发展,药品种类不断增加,产量不断扩大,废水的排放也相应增加。制药废水的特点是成分复杂、水质波动大、可生化性差、处理难度大。絮凝法是一种可以降低浑浊度、消除颜色和去除病原体的有效方法,可以有效地解决制药废水存在的一些问题。

Tahraoui等^[38]就利用硫酸铜(CuSO_4)、 FeCl_3 和2种盐的混合物以1:1的比例混合,通过絮凝对来自抗生素-赛达尔制药厂的废水进行预处理。结果表明,在pH值为5、投加质量浓度为600 mg/L时,混合絮凝剂($\text{CuSO}_4 + \text{FeCl}_3$)的处理效率均优于单独

使用 CuSO_4 或 FeCl_3 ,处理效率为92.68%,溶解性有机碳(DOC)、紫外吸收指数(UV_{254})和浑浊度分别降低97.32%、82.90%和96.47%。

抗生素也是医药废水中的主要成分之一,并且近年来新型污染物中就提到了抗生素的问题。絮凝剂也可以有效地去除水中的抗生素。Tang等^[39]就利用热敏单体N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和阳离子单体丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC),在紫外条件下,用2,2-偶氮[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐(VA-044)为引发剂制成了热敏絮凝剂P(DAC-NIAPM),P(DAC-NIAPM)有丰富的酰胺基、季胺和异丙基官能团,P(DAC-NIAPM)在处理含有

抗生素、胶体颗粒和天然有机物的模拟水时具有比市售 PAM 更高的絮凝性能。在模拟废水中左氧氟沙星和四环素的去除率分别为 68.71% 和 66.83%，当水温提高时四环素在模拟废水中的去除率可以提高到 86.26%。

3.4 絮凝剂在化工废水中的应用

化工废水是一种难以生物降解的典型工业废水。含有焦油、苯酚、氨氮、多环芳烃和其他有机污染物，成分复杂、毒性大。预处理阶段作为煤化工废水处理的第一阶段，影响后续处理以及出水水质。预处理方法的选择和处理效果很重要，目前的絮凝法因其对浑浊度的较高去除效率而广泛应用于煤化工废水处理领域，也是化工废水预处理阶段的主流工艺。

Sun 等^[40]利用 AM、DAC、甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵 (MAPTAC) 溶解在去离子水中，加入光引发剂 V50，在紫外光诱导下成功制备了高效阳离子絮凝剂 P (DAC-MAPTAC-AM)，优化最佳配置条件为 AM : DAC : MATAAC 比值为 7 : 1.5 : 1.5，单体质量分数为 20%，光引发剂质量分数为 6%，尿素质量分数为 4%，DAC : MAPTAC 比值为 2.5 : 0.5，光照时间为 60~120 min，在投加质量浓度为 8~12 mg/L，pH 值为 4~8 时，浊度、COD_{Cr}、氨氮和总酚的最佳去除效率分别为 81.0%、35.0%、75.0% 和 80.3%，解决了现有絮凝剂除酚不足的问题。

皮革废水也是众多工业废水之一，具有生物降解性差、生物毒性强、重金属和蛋白质含量高等特点。选择合适的去除技术是解决问题的关键。Yu 等^[41]利用蛭石和硫酸为改性剂制备生态友好型蛭石絮凝剂，结合化学强化一级处理 (CEPT) 与序列间歇式反应器 (SBR)，试验结果表明，在 CEPT 阶段，仅添加蛭石絮凝剂时，浊度、COD_{Cr}、悬浮物和总磷 (TP) 的去除率分别达到 97.9%、62.1%、94.5% 和 88.6%。同时添加蛭石絮凝剂和助凝剂后，去除率分别提高到 98.9%、75.1%、97.6% 和 88.6%。SBR 生化处理后，浊度、COD_{Cr}、悬浮物和 TP 的去除率分别提高到 99.9%、96.7%、99.9% 和 95.5%。为复杂废水的治理作出了重大的贡献。

3.5 絮凝剂在含磷废水中的应用

水体富营养化会严重破坏生态系统的配置和功能。磷便是水体富营养化的主要诱因之一，现有技术化学沉淀、生物处理和吸附在内的各种技术已被

用于有效地去除水中的磷。与其他技术相比，絮凝法具有去除效率高、操作简单、成本低等优点，在除磷方面应用广泛。三价铁盐是典型的无机絮凝剂，常用于除磷。

Ren 等^[42]使用 FeCl₃ 作为化学沉降工艺的絮凝剂，然后加入淀粉基絮凝剂 (St-CTA) 测试了去除模拟废水中的有机磷 (1-羟基乙烷-1,1-二磷酸, HEDP) 和无机磷 (磷酸二氢钾, KH₂PO₄)，还测试了在实际废水中的应用。通过不断的测试，确定了 St-CTA 的最佳投加量。在 pH 值为 9~11、St-CTA 的投加质量浓度为 0.8~1.0 mg/L 时，模拟废水中的 HEDP 和 KH₂PO₄ 去除率都达到了 95%，并且浊度也有着很好的去除效率，分别达到了 98% 和 97%。而在实际废水中，St-CTA 的投加质量浓度为 0.4 mg/L 时，TP 的去除率达到了 97%，相应的浊度去除率也高达 95%。此外，FeCl₃ 的成本，St-CTA 以及它们在处理实际废水中的组合用量，在最佳剂量下进行了粗略估计和比较，成本节省了约 1/3。

于洪森等^[43]针对用海产品加工中的高浓度含磷废水进行了絮凝去除试验。进行了 7 种不同絮凝剂的除磷效果。试验结果表明，对于单一的絮凝药剂来说，PAC 是除磷效率最好的，投加质量浓度为 20 g/L 的条件下，对于质量浓度为 1 000 mg/L 的高浓度含磷废水，出水磷的质量浓度为 7.29 mg/L，去除效率为 99.27%。在混合絮凝药剂中，在 20 g/L PAC 和 6 g/L 海泡石的条件下，磷的出水质量浓度为 3.21 mg/L，去除率达到了 99.68%。海泡石中的 CaO 和 SiO₂ 的加入，促进了磷的去除。

3.6 絮凝剂在高浊度废水中的应用

高浊度废水普遍存在于采矿、冶炼及建筑施工行业，并且有可能伴随着大量的乳化油，乳化油还会和悬浮物结合形成稳定的体系，使其更难去除，直接排放又会造成极大的危害。絮凝沉淀技术因其高效、经济、操作简便等优势，在高浊度废水处理中得到了广泛应用。通过合理设计和优化操作条件，絮凝沉淀技术可以有效提高高浊度废水的处理效果，实现水质的净化和资源化利用。

Lin 等^[44]采用氧化-水热法制备了最佳 PFS，后采用溶液共聚法制备了聚合-丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵-甲基丙烯酸十八烷基酯 (P-AM-DMDAAC-ODMA, PADO) 和铁基杂化絮凝剂 (PFADO)。试验结果表明，在处理模拟废水和实际

废水时,PFADO对浊度的去除率为98.94%~99.10%,对乳化油的去除率为75.93%~78.49%。浊度降低到了11.8 NTU,乳化油质量浓度降低到5.25 mg/L,低于我国《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的规定限值。

刘蕊等^[45]通过曼尼希(Mannich)反应在PAM上接枝二乙胺,合成叔胺型有机高分子阳离子絮凝剂(D-PAM),在不断的试验下确定了制备絮凝剂的最佳投料比,在PAM:甲醛:二乙胺摩尔比为1:0.7:0.85、pH值为9~11、反应温度为45~50℃、甲醛反应时间为1 h,二乙胺反应时间为2 h时接枝效果最好。试验结果表明,在强酸或强碱条件下使用0.7 mL 1% D-PAM溶液、在300 r/min下快速搅拌4 min、然后180 r/min搅拌7 min,静置沉降20 min,最高浊度去除率为99.81%。D-PAM对含油废水也有一定的效果。

4 总结与展望

本文综述了絮凝剂的种类以及在不同工业废水领域的最新研究进展,发现制备絮凝剂的材料方法都与关键词神经网络图谱相吻合。现在用于工业领域的絮凝剂主要是依赖新型絮凝剂的开发,为了提高絮凝剂的选择性和稳定性,通过接枝、交联等方法,研发出适用于工业废水处理要求的絮凝剂。

针对众多的工业废水处理问题,要尽量做到减少二次污染的问题,以及将废水中的有利资源进行回收,实现工业废水的零排放。为了达到更好的处理效果,在以后的研究中,应当主要集中在以下几方面:(1)研究絮凝剂及其残余物对环境的影响,包括在水体中的迁移、转化以及对生态系统的潜在影响;(2)考虑到资源的可持续利用,对于絮凝剂的回收和再利用方法,减少资源浪费和环境污染;(3)开发环保型絮凝剂,减少环境的负面影响;(4)制备具有特定结构和功能的絮凝剂,以实现对其特定物质的去除,提纯后加以回用。

参考文献

[1] 樊小磊,詹作泰,高柏,等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(4): 112-127.
FAN X L, ZHAN Z T, GAO B, et al. Treatment technology and principle of heavy metal wastewater [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(4): 112-127.

[2] SHARMA S K, SANGHI R. Advances in water treatment and pollution prevention[M]. Berlin: Springer, 2012.

[3] 李海霞,田玥,解静静,等. 污水处理中常用絮凝剂综述[J]. 化工设计通讯, 2023, 49(9): 38-40.
LI H X, TIAN Y, XIE J J, et al. Overview of commonly used flocculants in sewage treatment [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2023, 49(9): 38-40.

[4] 张宝成. 新型生物絮凝剂在水处理中的应用研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2022.
ZHANG B C. Research on the application of new bioflocculants in water treatment [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2022.

[5] ZHANG Z, ZHENG H, SUN Y, et al. A combined process of chemical precipitation and flocculation for treating phosphatizing wastewater [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(53): 25520-25531.

[6] WANG H Q, MAO T G, XI B D, et al. $KMnO_4$ pre-oxidation for microcystis aeruginosa removal by a low dosage of flocculant [J]. Ecological Engineering, 2015, 81: 298-300. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2015.04.015.

[7] 于丽明. 絮凝剂在污水处理行业的应用[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(8): 212-212, 214.
YU L M. Application of flocculants in wastewater treatment industry [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2020, 46(8): 212-212, 214.

[8] 张进武. 水处理絮凝剂研究现状与前景[J]. 山西化工, 2022, 42(6): 28-29, 41.
ZHANG J W. Research status and prospect of flocculant in water treatment [J]. Shanxi Chemical Industry, 2022, 42(6): 28-29, 41.

[9] 杜凤龄,徐敏,王刚,等. 絮凝剂处理重金属废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2014, 34(12): 12-16.
DU F L, XU M, WANG G, et al. Research progress in flocculants applied to the treatment of wastewater containing heavy metals [J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(12): 12-16.

[10] 王瑞,许婷婷,张逸飞. 絮凝剂在水处理中的应用与研究进展[J]. 节能与环保, 2020(4): 91-92.
WANG R, XU T T, ZHANG Y F. Application and research progress of flocculants in water treatment [J]. Energy Conservation & Environmental Protection, 2020(4): 91-92.

[11] 郑怀礼,李凌春,蔚阳,等. 阳离子聚丙烯酰胺污泥脱水絮凝剂的制备[J]. 化工进展, 2008(4): 564-568.
ZHENG H L, LI L C, WEI Y, et al. Synthesis of cationic polyacrylamide flocculant for sludge dewatering [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008(4): 564-568.

[12] SALEHIZADEH H. Extracellular biopolymeric flocculants: Recent trends and biotechnological importance [J]. Biotechnology Advances, 2001, 19(5): 381-385.

[13] BAO J J, JIANG M Y. The research status and development trend of microbial flocculant [J]. Physics Procedia, 2012, 24:

- 425-428. DOI: 10.1016/j.phpro.2012.02.062.
- [14] 田文瑞, 李琛. 复合絮凝剂制备研究进展[J]. 化工技术与开发, 2012, 4(41): 27-31.
TIAN W R, LI C. Research progress in preparation of composite flocculants [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2012, 4(41): 27-31.
- [15] 冯欣蕊. PAC-PDMAAC 杂化絮凝剂的制备、表征及絮凝性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
FENG X R. Preparation, characterization, and flocculation performance of PAC-PDMAAC hybrid flocculant [D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.
- [16] 姚彬, 张文存, 张玉荣, 等. 无机-有机高分子复合絮凝剂的研究进展[J]. 石化技术与应用, 2018, 36(5): 347-352.
YAO B, ZHANG W C, ZHANG Y R, et al. Research progress in inorganic-organic polymer composite flocculants [J]. Petrochemical Technology & Application, 2018, 36(5): 347-352.
- [17] 王瑞, 张逸飞, 曲广森, 等. 复合絮凝剂在水处理中的应用与研究进展[J]. 广州化工, 2021, 49(1): 10-11.
WANG R, ZHANG Y F, QU G M, et al. Application and research progress of composite flocculants in water treatment[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(1): 10-11.
- [18] 陈宗琪, 王光信, 徐桂英. 胶体与界面化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
CHEN Z Q, WANG G X, XU G Y. Colloid and interface chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.
- [19] 常青. 水处理絮凝学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
CHANG Q. Flocculation of water treatment [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [20] 魏伟, 马振林, 陈令薇. 微生物絮凝剂产生菌的筛选及其絮凝性能优化研究[C]. 天津: 中国环境科学学会 2021 年科学技术年会-环境工程技术创新与应用分会场论文集(四), 2021.
WEI W, MA Z L, CHEN L W. The screening of microbial flocculant producing bacteria is extremely flocculating performance optimization research[C]. Tianjing: The 2021 Science and Technology Annual Meeting of the Chinese Society of Environmental Sciences-Field Theory Collection of the Innovation and Application Branch of Environmental Engineering Technology (Part 4), 2021.
- [21] 劳德平, 丁书强, 倪文, 等. 含铝铁硅固废制备 PSFA 混凝剂 RSM 优化与结构表征[J]. 中国环境科学, 2018, 38(10): 3720-3728.
LAO D P, DING S Q, NI W, et al. Preparation polysilicate aluminum ferric coagulant from solid waste which containing aluminum, iron and silicon: Response surface method optimization and microstructure characterization [J]. China Environmental Science, 2018, 38(10): 3720-3728.
- [22] 杨开吉, 姚春丽. 高分子复合絮凝剂作用机理及在废水处理中应用的研究进展[J]. 中国造纸, 2019, 38(12): 65-71.
YANG K J, YAO C L. Research progress on the mechanism of composite polymer flocculants and its application in wastewater treatment[J]. China Pulp & Paper, 2019, 38(12): 65-71.
- [23] 章龚鸿, 殷若愚. 采用无机絮凝剂处理含镉、铜、锌重金属选矿废水试验研究[J]. 山东化工, 2020(14): 245-247.
ZHANG G H, YIN R Y. Study on the treatment of beneficiation wastewater containing Cd, Cu and Zn heavy metals by inorganic flocculant[J]. Shandong Chemical Industry, 2020(14): 245-247.
- [24] 李嘉, 王刚, 徐敏, 等. 新型重金属絮凝剂巯基乙酰化磺甲基聚丙烯酰胺除铜除浊性能研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(10): 3990-3996.
LI J, WANG G, XU M, et al. Removal performance for copper and turbidity with novel heavy metal flocculant mercaptoacetyl sulfomethyl-polacrylamide [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(10): 3990-3996.
- [25] SUN Y J, LI D, LU X, et al. Flocculation of combined contaminants of dye and heavy metal by nano-chitosan flocculants [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 299: 113589. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113589.
- [26] SUN Y J, SHAH K J, SUN W Q, et al. Performance evaluation of chitosan-based flocculants with good pH resistance and high heavy metals removal capacity [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 215: 208-216. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.01.017.
- [27] SUN D T, ZENG J, YANG D J, et al. Full biomass-based multifunctional flocculant from lignin and cationic starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253: 127287. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127287.
- [28] FENG J, YANG Z H, ZENG G M, et al. The adsorption behavior and mechanism investigation of Pb(II) removal by flocculation using microbial flocculant GA1 [J]. Bioresource Technology, 2013, 148: 414-421. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.09.011.
- [29] HUANG J, HUANG, Z L, ZHOU J X, et al. Enhancement of heavy metals removal by microbial flocculant produced by Paenibacillus polymyxa combined with an insufficient hydroxide precipitation [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 880-894. DOI: 10.1016/j.cej.2019.06.009.
- [30] SUN Y J, YU Y Y, LI D, et al. Enhanced coagulation for TiO₂-NPs removal by using a hybrid flocculant [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 277: 119480. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119480.
- [31] 施周, 刘彤, 常嘉琪, 等. 羟基氧化铁负载聚丙烯酰胺复合絮凝剂的制备及除镉性能研究[J]. 安全与环境学报, 2024, 24(2): 685-694.
SHI Z, LIU T, CHANG J Q, et al. Preparation and antimony removal performance of hydroxyferroic oxide supported

- polyacrylamide composite flocculant [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2024, 24(2): 685–694.
- [32] WANG H, SONG J L, YAN M Y, et al. Waste lignin-based cationic flocculants treating dyeing wastewater: Fabrication, performance, and mechanism [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 874: 162383. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.162383.
- [33] WU W, QI J J, FANG J, et al. One-pot preparation of lignin-based cationic flocculant and its application in dye wastewater [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 654: 130082. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.130082.
- [34] LOU T, CUI G P, XUN J J, et al. Synthesis of a terpolymer based on chitosan and lignin as an effective flocculant for dye removal [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 537: 149–154. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.10.012.
- [35] YUE Q Y, GAO B Y, WANG Y, et al. Synthesis of polyamine flocculants and their potential use in treating dye wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 152: 221–227. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.089.
- [36] ZHAO X L, WANG X J, SONG G J, et al. Microwave assisted copolymerization of sodium alginate and dimethyl diallyl ammonium chloride as flocculant for dye removal [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 156: 585–590. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.054.
- [37] WANG T, TANG X M, ZHANG S X, et al. Roles of functional microbial flocculant in dyeing wastewater treatment: Bridging and adsorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 384: 121506. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121506.
- [38] TAHRAOUI H, BELHADJ A E, TRIKI Z, et al. Mixed coagulant-flocculant optimization for pharmaceutical effluent pretreatment using response surface methodology and Gaussian process regression [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 169: 909–927. DOI: 10.1016/j.psep.2022.11.045.
- [39] TANG X M, FAN W, ZHANG S X, et al. The improvement of levofloxacin and tetracycline removal from simulated water by thermosensitive flocculant: Mechanisms and simulation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 309: 123027. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.123027.
- [40] SUN W Q, ZHOU S B, SUN Y J, et al. Synthesis and evaluation of cationic flocculant P (DAC-PAPTAC-AM) for flocculation of coal chemical wastewater [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 99: 239–248. DOI: 10.1016/j.jes.2020.07.001.
- [41] YU Z Y, JIANG Z C, XU X X, et al. Efficient treatment of leather wastewater using a combination of CEPT and SBR with a novel flocculant [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 57: 104575. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.104575.
- [42] REN J, LI N, WEI H, et al. Efficient removal of phosphorus from turbid water using chemical sedimentation by FeCl_3 in conjunction with a starch-based flocculant [J]. *Water Research*, 2020, 170: 115361. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115361.
- [43] 于洪森, 王超, 凌威, 等. 化学絮凝法处理海产品加工中高浓度含磷废水 [J]. *水资源与水工程学报*, 2019, 30(1): 21–26.
- YU H M, WANG C, LING W, et al. Treatment of high concentration phosphorus wastewater in seafood processing using chemical flocculation [J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2019, 30(1): 21–26.
- [44] LIN Z W, ZHANG C H, SUN C, et al. Treatment of high turbidity mine drainage with iron-based hybrid flocculants: Synthesis process and mechanism, and its interfacial flocculation mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 327: 124870. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124870.
- [45] 刘蕊, 吴佳瑶. 改良絮凝剂在高浊度及含油废水处理中的应用 [J]. *应用化工*, 2023, 52(9): 2566–2570.
- LIU R, WU J Y. Modified flocculants for high turbidity and oily wastewater treatment [J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(9): 2566–2570.

(上接第 32 页)

- [8] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 城镇污水处理厂运营质量评价标准: CJJ/T 228—2014[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2014.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for operation and maintenance quality assessment of municipal wastewater treatment plant: CJJ/T 228—2014 [S]. Beijing: China Construction Industry Press, 2014.
- [9] 中华人民共和国环境部, 国家质量监督检验检疫总局. 城镇污水处理厂污染物排放标准: GB 18918—2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- Chinese Academy of Environmental Sciences, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China. Discharge standard of pollutants for municipal wastewater treatment plant: GB 18918—2002 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.