

## 净水技术前沿与热点综述

刘飞, 胡潘, 邹勇. 天然高分子絮凝剂在污泥脱水中的研究现状与应用原理[J]. 净水技术, 2025, 44(12): 1-8, 137.

LIU F, HU P, ZOU Y. Application status and principle of natural polymer flocculants in sludge dewatering [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(12): 1-8, 137.

## 天然高分子絮凝剂在污泥脱水中的研究现状与应用原理

刘 飞<sup>1</sup>, 胡 潘<sup>2,3,\*</sup>, 邹 勇<sup>4</sup>

(1. 中交上海航道勘察设计研究院有限公司, 上海 200120; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 秦岭水源地水质陕西省野外科学观测研究站, 陕西西安 710055; 3. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏南京 210023; 4. 河北地质大学宝石与材料学院, 河北省岩石矿物材料绿色开发重点实验室, 河北石家庄 050031)

**摘 要** 【目的】 本文提出污泥含水率高和处理费用昂贵等问题, 概述了混凝/絮凝工艺是改善污泥脱水性能、实现泥水快速分离的有效预处理技术。传统混凝/絮凝剂在使用过程中存在二次污染风险, 而天然高分子絮凝剂绿色环保且高效, 具有重要的研究价值和应用前景。【方法】 本文综述了天然高分子絮凝剂的研究现状、发展动态以及在污泥脱水中的应用现状, 并从其调理污泥前后水形态及分布、主要组分、絮体和泥饼的变化, 详细讨论天然高分子絮凝剂在污泥脱水中的应用原理。从絮凝剂的基本特性与作用机理、技术性能表现、环境与经济性分析、发展现状与未来趋势等方面综合对比天然高分子絮凝剂与传统絮凝剂的应用性, 以及系统梳理天然高分子絮凝剂与其他化学药剂联合调理技术的机理与特点, 为联合调理技术的优化方向与未来趋势提供参考。【结果】 随着环保理念的深入人心, 絮凝剂等水处理药剂正朝着绿色、高效的方向发展。天然高分子絮凝剂的开发操作简单、高效经济、容易再生、不产生二次污染、应用范围广, 有望成为未来水处理领域的主流发展方向。【结论】 天然高分子絮凝剂在调理污泥脱水方面应具有优良的应用性能和广阔的发展空间, 开发新型绿色环保天然高分子絮凝剂用于改善脱水效率、保障用水安全, 这无疑具有重要的科学和现实意义。

**关键词** 污泥脱水 混凝/絮凝 天然高分子絮凝剂 脱水药剂

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)12-0001-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.12.001

## Application Status and Principle of Natural Polymer Flocculants in Sludge Dewatering

LIU Fei<sup>1</sup>, HU Pan<sup>2,3,\*</sup>, ZOU Yong<sup>4</sup>

(1. Shanghai Waterway Engineering Design and Consulting Co., Ltd., Shanghai 200120, China;

2. Shaanxi Provincial Field Scientific Observation and Research Station of Water Quality in Qinling Mountains, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China;

4. Hebei Key Laboratory of Green Development of Rock and Mineral Materials, College of Gemstone and Materials, Hebei University of Geosciences, Shijiazhuang 050031, China)

**Abstract** [Objective] The paper points out problems such as high sludge moisture content and high treatment costs. It outlines that the coagulation/flocculation process is an effective pre-treatment technology for improving sludge dewatering performance and

[收稿日期] 2025-04-05

[基金项目] 国家自然科学基金青年基金(52400169); 中国博士后科学基金第76批面上资助(2024MD764007); 陕西省科学技术厅青年项目(2025JC-YBQN-611, 2024JC-YBQN-0082)

[作者简介] 刘飞(1993—), 男, 研究方向为固体废物处理与处置技术研究, E-mail: 18201787767@163.com。

[通信作者] 胡潘(1990—), 男, 博士研究生, 研究方向为污泥减量、废水处理新技术, E-mail: hupan266397@126.com。

achieving rapid separation of sludge and water. Traditional coagulation/flocculants have the risk of secondary pollution during use, while natural polymer flocculants are environmentally friendly, efficient, and have significant research value and application prospects.

[**Methods**] This review summarizes the current research status, development trends, and application status of natural polymer flocculants in sludge dewatering, and discusses in detail the application principles of natural polymer flocculants in sludge dewatering from aspects such as the water morphology and distribution before and after conditioning the sludge, the main components, and the changes in flocs and sludge cakes. It also comprehensively compares the applicability of natural polymer flocculants with traditional flocculants from aspects such as basic characteristics and action mechanisms, technical performance, environmental and economic analysis, current development status and future trends, and systematically sorts out the mechanism and characteristics of the combined conditioning technology of natural polymer flocculants with other chemical agents. This provides a reference for the optimization direction and future trends of the combined conditioning technology. [**Results**] With the deepening of environmental protection concepts, water treatment agents such as flocculants are developing towards green and efficient directions. Natural polymer flocculants have simple operation, high efficiency, easy regeneration, no secondary pollution, wide application range, and are expected to become the mainstream development direction in the field of water treatment in the future. [**Conclusion**] Natural polymer flocculants should have excellent application performance and broad development space in conditioning sludge dewatering. Developing new, green, and environmentally friendly natural polymer flocculants for improving dewatering efficiency and ensuring water safety is undoubtedly of significant scientific and practical importance.

**Keywords** sludge dewatering coagulation/flocculation natural polymer flocculant dewatering chemical

污泥处置是水处理系统中的重要组成部分,因其处理费用昂贵而成为了环境领域面临的巨大挑战。从 1984 年首次提出污泥农用的安全指导,到 2015 年的“水十条”提出 2020 年实现城市污泥无害化处置率大于 90%<sup>[1]</sup>,再到 2021 年的《“十四五”城镇污水处理及资源化利用发展规划》中提出到 2035 年全面实现污泥无害化处理<sup>[2]</sup>,这一系列政策的发布充分体现出国家对于污泥处理行业的高度重视。出于面向城市污泥高效处理和污水再生利用的需求,污泥的脱水和干化成为水处理研究的热点。

为解决污泥脱水问题,常用的技术有机械脱水和污泥干化,以机械脱水为主。但是单一机械脱水工艺往往达不到理想脱水效果,泥饼含水率依旧较高,因此,在机械脱水前,需要采用预处理技术来调理污泥,提高其脱水效率。混凝/絮凝是改善污泥脱水性能、实现泥水快速分离的有效预处理技术。传统混凝/絮凝剂包括铝、铁盐和聚丙烯酰胺(PAM)类,在其使用过程中,不可避免地存在金属离子、高毒性有机单体的残留造成二次污染风险等问题<sup>[3-4]</sup>,普遍认为水厂应慎重使用铝盐和 PAM 来净化水体,而源于天然基材的天然高分子絮凝剂安全、高效、无环境毒害,被誉为“21 世纪的绿色絮凝剂”<sup>[5]</sup>,具有重要的研究价值和应用前景。天然高分子絮凝剂具有强的电荷特性,可以有效地中和污

泥表面负电荷,使其脱稳而聚集沉降;絮凝剂具有刚性链结构特征,在用作污泥调理剂时,还可作为骨料改善泥饼的可压缩性<sup>[6]</sup>,以及其分子链上的糖环结构与胞外聚合物(EPS)中碳水化合物具有较多相似性,有利于其与 EPS 紧密结合并有效破坏溶剂化层释放结合水,进而提高最终污泥脱水性能<sup>[7]</sup>。因此,天然高分子絮凝剂在污泥脱水等领域有着广阔的发展空间和应用前景。

基于此,本文从天然高分子絮凝剂的研究现状、发展动态以及在污泥脱水中的应用现状出发,并深入分析天然高分子絮凝剂对于污泥体系中水分形态及分布、固体组分、絮体和泥饼的影响,揭示絮凝剂在污泥脱水过程中的作用机制,为污泥固液分离领域的研究提供了深刻的理论洞见与实践指导。

## 1 天然高分子絮凝剂的研究现状及发展动态分析

天然高分子材料中淀粉、木质素、壳聚糖和纤维素等基材,易于通过化学改性制得种类繁多、效果优良天然高分子絮凝剂而受到广泛关注<sup>[5]</sup>。从材质上讲,天然高分子由于分子链上分布着大量的游离羟基、胺基等活性基团,具有良好的絮凝吸附作用。天然高分子材料中糖环结构使得其分子链具有较强的刚性,在溶液中有较大的流体力学尺寸,与超高分子量 PAM 相比,在中等分子量条件下,就具有良好的黏结架桥絮凝作用。但是目前天然高分子

絮凝剂多数停留于实验室阶段,还未被推广使用。为了推动天然高分子絮凝剂真正走向市场,亟需寻求价廉的改性剂和高效简便的物理化学改性技术,更为重要的是需要根据污染物的结构特性,优化絮凝剂分子结构,提高其实际应用性能,这对于污水处理厂高速运行和“绿色低碳发展”具有非常重要的现实意义。

材料的结构决定了材料的性能,材料的性能反映了材料的结构。材料的微观构型与其功能性之间存在本质关联,特定应用性能的实现取决于分子体系中功能基元的定向组合。以天然高分子基污泥调理剂为例,其构效关系可通过多维度分子设计进行优化:首先,通过提升分子链的离子化水平,能够显著增强其在水相中的溶解特性;其次,借助接枝聚合或适度交联策略,可构建三维网络拓扑结构,在增大分子空间位阻的同时强化聚合物链的吸附架桥能力。更为重要的是,在分子主链中引入高密度阳离子单元可赋予材料多重功能优势,既通过电荷中和效应压缩污泥胶体双电层,又通过多级配位作用破解 EPS 对结合水的束缚。此外,研究<sup>[8]</sup>显示,适度引入疏水性功能单元能够调控絮体表面润湿性,在泥饼内部形成微米级疏水通道,从而提升水分迁移效率。因此,基于污泥体系固液分离障碍机制解析,开展天然高分子材料的靶向结构修饰(如官能团定向组装、分子量分级调控),是开发绿色高效调理剂的关键技术路径。

迄今为止,天然高分子絮凝剂的研究仍处于初级阶段,与合成高分子絮凝剂相比还很不充分。天然高分子絮凝剂复杂的多层次结构特征,包括近程结构(链结构单元的化学组成)和远程结构(高分子链整体形态与尺寸),决定其絮凝性能和脱水效果。此前,国外研究者<sup>[9]</sup>就絮凝剂结构对应用性能的研究主要集中于近程结构,关于开发天然高分子絮凝剂的研究课题大多数集中在改性单体、官能团类型和化学成分的设计和选择上。絮凝剂的远程结构,包括分子链的结构形态和构造(线性、支化及星型等)<sup>[10]</sup>。在水处理过程中絮凝剂均以溶液形式存在,链在溶液中的结构形态复杂多变,直接影响其应用性能。另外,分子链的构造不同,也会产生不同的絮凝性能和脱水效果,即使相似的聚合物具有相同官能团,但是分布在聚合物的主链或支链的不同位置,有时其应用性能会存在显著差异。基于此,关于

絮凝剂多层次结构特征,尤其是远程结构在水处理领域的研究还很不足<sup>[10]</sup>。在研究中需要借助现代高分子溶液表征技术,如流变、电导、光散射等,结合 Manning 凝聚理论、Fouss 理论及团簇理论等聚电解质溶液理论<sup>[11]</sup>,正确认识絮凝剂分子链结构形态的变化规律以及链结构因素对材料性能和功能的影响。

## 2 天然高分子絮凝剂调理污泥脱水技术

目前常用的无机混凝剂和有机高分子絮凝剂都有较好的污泥调理效果,但它们在处理过程中不可避免地会有金属离子或有毒有害单体的残留而对水体造成二次污染。因此,兼具环境友好、可降解、无毒等特点的天然高分子絮凝剂在污泥脱水研究中得到广泛关注<sup>[7-8]</sup>。值得注意的是在实际应用中天然有机材料的分子量低、电荷密度低以及溶解性差等不足,需要通过多种方法如醚化、酯化、氧化和接枝对材料进行化学改性制得种类繁多的天然高分子絮凝剂。Wei 等<sup>[5]</sup>通过醚化改性制得阳离子淀粉基絮凝剂,在污泥脱水方面展现出优异的絮凝性能,絮体大小从最初的 31.6  $\mu\text{m}$  增加到 76.9  $\mu\text{m}$ ,泥饼含水率在 0.05 MPa 抽滤压力下从最初的 98.5% 降低到 82.9%。Liu 等<sup>[8]</sup>通过接枝共聚制得具有双亲结构的壳聚糖基絮凝剂,试验结果表明:疏水改性絮凝剂发挥着疏水缔合作用,为水在泥饼中的迁移提供了排水通道,表现出优于亲水改性絮凝剂的脱水效果,泥饼含水率和毛细吸水时间从最初 98.8% 和 95.1 s 分别降低至 77.98% 和 4.9 s。

天然高分子絮凝剂在调理污泥脱水方面应具有广阔的发展空间和重要的应用价值。从絮凝剂分子结构组成来说,其主链是由单糖分子聚合形成的刚性直链,分子链中含有大量游离的氨基、羟基等活性官能团,在溶液中呈现出较大的流体力学尺寸,应具有良好的黏结架桥和吸附结合能力<sup>[9]</sup>。絮凝剂的刚性链还可以作为骨料改善泥饼的渗透性和压缩性,从而改善污泥脱水性能<sup>[12]</sup>。天然高分子絮凝剂与 EPS 的结构组成有着相似之处,能产生较强的亲和作用,进而促使 EPS 致密化并有效地破坏溶剂化层释放内部结合水。这些独特的结构优势使天然高分子材料充分展现出替代传统合成絮凝剂的潜力。

天然高分子絮凝剂主要通过物理化学作用调理



污泥,进而改变污泥的理化性质,如污泥颗粒大小分布、电荷特性等,但是其缺乏对 EPS 结构和污泥力学特性的改进,导致难以实质性大幅降低污泥脱水性能。为了进一步提高污泥的调理和脱水效果,科研人员将天然高分子絮凝剂与化学药剂联用,例如,氧化-絮凝、生物酶-絮凝、骨料-絮凝、絮凝-絮凝联合调理技术。表 1 展示了絮凝与其他调理技术联用的污泥脱水机理与优缺点。

(1)氧化-絮凝调理技术<sup>[13]</sup>。氧化剂[如芬顿(Fenton)试剂、过氧化钙]通过产生活性自由基(如羟基自由基),破坏污泥中高度亲水的 EPS 结构,尤其是分解蛋白质、多糖等亲水性物质,释放结合水,降低污泥黏度。氧化后污泥胶体稳定性被破坏,通过投加絮凝剂,实现电荷中和、吸附架桥作用,形成致密且强度较高的絮体,改善过滤性能。氧化阶段分解大分子有机物和胶体,减少后续絮凝剂用量;絮凝阶段通过重构絮体网络,进一步截留游离水分,提升脱水速率。

(2)生物酶-絮凝调理技术<sup>[14]</sup>。生物酶(如蛋白酶、淀粉酶)通过水解 EPS 中的蛋白质和多糖等大分子有机物,破坏污泥的胶体稳定结构,释放结合水并降低污泥黏度,为后续絮凝创造有利条件。絮

凝剂通过电荷中和吸附架桥作用,将酶解后的分散颗粒重新聚集成致密絮体,提升脱水效率。生物酶预处理可减少絮凝剂用量,同时絮凝剂通过强化絮体网络截留游离水分,实现深度脱水。

(3)骨料-絮凝调理技术<sup>[15]</sup>。骨料(如粉煤灰、生物炭、黏土颗粒等)通过多孔结构和大比表面积吸附污泥中的游离水分和微小颗粒,同时作为“骨架”支撑絮体结构,形成多孔通道促进水分释放,絮凝剂中和污泥颗粒表面电荷,并通过分子链吸附架桥,形成大而密实的絮体,提升脱水速率。骨料与絮凝剂联用可减少絮凝剂用量,并通过骨料的多孔吸附加速絮体内部水分迁移,改善泥饼孔隙率。

(4)絮凝-絮凝调理技术<sup>[16]</sup>。无机絮凝剂通过高价阳离子中和污泥颗粒表面负电荷,压缩双电层,降低 Zeta 电位,破坏胶体稳定性,使颗粒初步聚集。有机高分子絮凝剂通过分子链吸附多个已脱稳颗粒,形成“颗粒-高分子-颗粒”的桥联结构,增大絮体粒径,加速沉降和过滤分离。无机和有机絮凝剂联用分阶段作用:无机絮凝剂先中和电荷并形成小絮体,有机絮凝剂再通过架桥作用增强絮体密实度,减少滤液浑浊度并降低药剂总投加量。

表 1 各种联合调理技术的机理与特点  
Tab. 1 Mechanism and Characteristics of Various Combined Conditioning Technologies

调理技术	调理机理	优点	缺点
絮凝 <sup>[12]</sup>	破稳作用与电荷中和,吸附架桥作用,网捕卷扫作用	环境友好性,高效脱水能力,减少设备损耗,适用性广	抗干扰能力较弱,生产条件受限,稳定性需优化
氧化-絮凝 <sup>[13]</sup>	氧化破坏 EPS 和细胞结构,释放结合水;利用絮凝重建污泥结构,改善过滤性能	深度脱水效果显著,降低药剂依赖性,适用性广	成本与操作复杂性高,氧化剂存在潜在二次污染风险,反应条件严苛
生物酶-絮凝 <sup>[14]</sup>	生物酶分解 EPS 絮凝剂重建污泥絮体	高效脱水性能,环境友好性,减少药剂用量,适用性广	反应条件敏感,处理时间较长,工业化成本较高,协同参数优化复杂
骨料-絮凝 <sup>[15]</sup>	骨料的吸附与结构支撑作用,絮凝剂的电荷中和与架桥作用	脱水性能显著提升,减少药剂依赖与成本,泥饼结构优化,适用性广泛	骨料残留增加污泥体积,工艺参数调控复杂,潜在二次污染风险,设备磨损加剧
絮凝-絮凝 <sup>[16]</sup>	电荷中和与双电层压缩吸附架桥作用	脱水效率提升,降低药剂成本,适应复杂污泥特性	操作复杂性高,化学污泥增量,设备维护需求

综上所述,天然高分子材料来源广泛、价格低廉,易于改性制得种类繁多的绿色环保絮凝剂,用于污泥脱水等水处理领域,以及絮凝剂与其他药剂联合使用,发挥着多重协同促进机制,显著提升脱水效率、降低药剂成本,但需精细调控反应参数以平衡经济性与环境风险等。

3 天然高分子絮凝剂与传统絮凝剂的综合对比

天然高分子絮凝剂与传统合成絮凝剂在污泥调理中展现出显著的性能差异与互补性。下面将从絮凝剂的基本特性与作用机理、技术性能表现、环境与经济分析、发展现状与未来趋势等方面进行综合对

比分析。

(1) 基本特性与作用机理。天然高分子絮凝剂(如壳聚糖、木质素、淀粉衍生物)与传统絮凝剂[如PAM、聚合氯化铝(PAC)]在化学本质上存在显著差异。天然高分子絮凝剂源于生物质,分子结构中含有丰富的羟基、氨基等活性基团,易于改性引入强阳离子基团,主要通过氢键、架桥作用、电荷作用实现絮凝,其分子量通常较低( $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$  Da),且结构复杂,具有絮凝和混凝双重效果<sup>[17]</sup>。相比之下,传统絮凝剂中,PAM作为合成高分子具有更高的分子量(可达 $1 \times 10^7$  Da)和线性结构<sup>[17]</sup>,主要通过强电中和与网捕卷扫作用发挥效果;无机金属混凝剂则依靠多核羟基络合物的电中和能力。

(2) 技术性能表现。在实际脱水效果方面,两类絮凝剂展现出明显差距。对于典型市政污泥,传统絮凝剂可将泥饼含水率降至65%~75%,污泥比阻改善达2~3个数量级;而天然高分子絮凝剂的最佳含水率为75%~82%,污泥比阻改善仅1~2个数量级<sup>[18-19]</sup>。这种差异在高有机质污泥[挥发性悬浮物(VSS)/总悬浮物(TSS), VSS/TSS>0.6]中更为突出:PAM对EPS的破解率超过50%,而天然高分子絮凝剂通常不足30%。不过,对于高灰分污泥(VSS/TSS<0.3),天然高分子絮凝剂因其骨架结构的骨料效应,反能提高滤饼孔隙率15%左右,表现出独特的适应性<sup>[18-19]</sup>。值得注意的是,天然高分子絮凝剂的最佳投加量(20~50 mg/g)通常是PAM(5~15 mg/g)的2~3倍<sup>[17]</sup>,这是制约其经济性的重要因素。

(3) 环境与经济性分析。从全生命周期评估来看,天然高分子絮凝剂具有无可争议的环保优势。其28 d生物降解率超过90%,且不产生有毒中间产物,其生态毒性[半数效应浓度( $EC_{50}$ )>1 000 mg/L]远低于PAM( $EC_{50}$ 为50~100 mg/L)<sup>[20]</sup>。在碳足迹方面,天然高分子絮凝剂可比传统产品降低60%~80%的环境外部成本。但当前市场价格显示,未改性天然高分子絮凝剂原料成本为0.3万~0.5万元/t,经改性后综合成本达0.8万~1.2万元/t,已高于PAC(0.4万~0.6万元/t),与PAM(1.5万~2.0万元/t)接近<sup>[21]</sup>。这种“环保溢价”使其在价格敏感市场的推广面临挑战。

(4) 发展现状与未来趋势。目前传统絮凝剂仍占据市场主导地位,其技术成熟度(专利数量、工程

案例)远超处于实验室到中试阶段的天然高分子絮凝剂。但后者正以每年25%的专利增长率快速追赶,改性技术如季铵化、磺化等显著提升了性能。研究<sup>[22]</sup>表明,季铵化淀粉等改性产品已可将含水率控制在72%~75%,接近PAM水平。未来,天然高分子絮凝剂有望通过纳米复合(如TiO<sub>2</sub>/壳聚糖)、与高级氧化联用等途径进一步突破性能瓶颈<sup>[23]</sup>,在生态敏感区、污泥资源化等特定场景实现差异化替代,而传统絮凝剂将向更环保的特种功能化方向发展,两者可能形成互补共存的格局。

## 4 天然高分子絮凝剂的脱水原理

### 4.1 污泥中水分形态及分布

污泥中复杂多样的固体组分导致其水分呈现显著差异,不同赋存状态的水分具有差异化的蒸汽压、焓值、熵变以及流变特性(如黏度、密度)等物理化学性质。深入解析水分形态分布特征及其物理属性是优化污泥脱水工艺的理论基础。根据水分与固相的结合强度,通常可将污泥水分划分为4类<sup>[24]</sup>:自由水、毛细结合水、表面吸附水、内部水(表2)。实际研究中往往将后3种水统称为结合水,并且认为结合水是限制污泥脱水的主要因素<sup>[24-25]</sup>。研究<sup>[26]</sup>表明,天然高分子絮凝剂调理污泥可以去除大部分自由水和小部分的结合水。例如,Wei等<sup>[7]</sup>制备一种醚化改性淀粉基絮凝剂调理污泥可以将泥饼含水率降低至80%左右,污泥中结合水含量从最初3.0 g/(g TSS)降低至1.75 g/(g TSS),进一步验证了絮凝剂对结合水具有的去除效果,结合水的释放可以有效提高污泥过滤效率。因此,混凝/絮凝调理污泥脱水主要通过减少结合水和有机物的结合位点,将结合水转变为更易于去除的自由水。

### 4.2 污泥中主要组分性质

活性污泥中的主要组分包括微生物、EPS、有机碎片和无机胶体颗粒等。为了便于理论研究,Yu等<sup>[27]</sup>提出了污泥絮凝体的假定分层结构,将污泥分为5个部分:上清液、溶解性EPS(S-EPS)、松散结合EPS(LB-EPS)、紧密结合EPS(TB-EPS)以及球状颗粒[图1(a)]。当前学者<sup>[5]</sup>普遍认为EPS是影响污泥脱水性能的主要内在因素,负电性的EPS高度水合,吸附并包裹大量的水分。

天然高分子絮凝剂调理污泥的原理在于其分子结构中活性基团通过静电作用中和EPS表面负电

表 2 污泥中水分类型<sup>[5, 25]</sup>  
Tab. 2 Types of Moisture in Sludge<sup>[5, 25]</sup>

水分类型	定义	质量分数	分离方法
自由水(游离水)	存在于污泥颗粒间隙中的游离水,流动性强,与颗粒结合力弱	70%	可通过重力浓缩、自然干化或机械脱水(如离心机、带式压滤机)去除
毛细结合水(毛细水)	受毛细作用吸附于颗粒间微孔中的水分,需施加外力破坏毛细管作用力才能分离	20%	需借助离心、真空过滤等机械脱水技术或热处理(如干燥)
表面吸附水(吸附水)	通过分子间力(如范德华力)紧密吸附在污泥颗粒表面的水分	5%~10%	需化学调理(如絮凝剂破坏吸附)或高温处理(如焚烧)
内部水(胞内水)	存在于微生物细胞内部或与污泥颗粒化学结合的水分,结合强度最高	5%~10%	需通过生物分解(如厌氧消化)或高温分解(如焚烧、热干化)释放

荷,削弱胶体颗粒间的排斥力,促进 EPS 与污泥颗粒的聚集;同时,其长链分子通过吸附架桥作用连接多个 EPS 胶束,形成更大、更致密的絮体,减少 EPS 松散层(S-EPS 和 LB-EPS)的比例,降低污泥黏度;以及其通过氢键或疏水作用覆盖 EPS 中的亲水基团,降低其水合能力,促进结合水向自由水转化。目前,关于 EPS 对污泥脱水影响的研究仅限于试验现象的推理,其原因在于研究者对污泥复杂组成和泥饼微观结构的构建认识不足,缺乏絮凝剂与 EPS 组成片段和结构单元(多肽、氨基酸和单糖)以及 EPS 聚合物在混凝过程中分子动力学特征和空间分布特性的详细研究。近年来,Peng 等<sup>[28]</sup>采用分子动力学模拟金属盐混凝剂对 EPS 空间分布特性以及蛋白质和多糖结构的影响[图 1(b)和图 1(c)],与无机混凝剂不同,天然高分子絮凝剂与 EPS 中部分组成具有相似的结构特性,可能存在不同的脱水机制。因此,需要在分子水平上进一步探究天然高分子絮凝剂与 EPS 组成和结构单元的结合机制以及 EPS 结构形态的变化等。

4.3 絮体性质

污泥颗粒经过絮凝调理、机械脱水过程由絮体形成泥饼(图 2)。污泥初始状态下呈现粒径微小、分散性强的特性,在脱水过程中,这些细小颗粒通过调理剂的物理或化学作用相互吸附并聚集为多孔网状絮凝体结构。随后,在机械压力驱动下,絮体内部及间隙中约 70%的自由水被挤压排出<sup>[29]</sup>,而残留的浓缩絮体与未被完全脱除的胶体颗粒通过致密堆积作用,最终形成具有较高固含量的层状泥饼。

絮体结构特性是一项评价混凝/絮凝工艺的重要指标,其特性主要包括絮体尺寸大小和密实度。Wei 等<sup>[7]</sup>发现,醚化改性淀粉基絮凝剂可以将尺寸

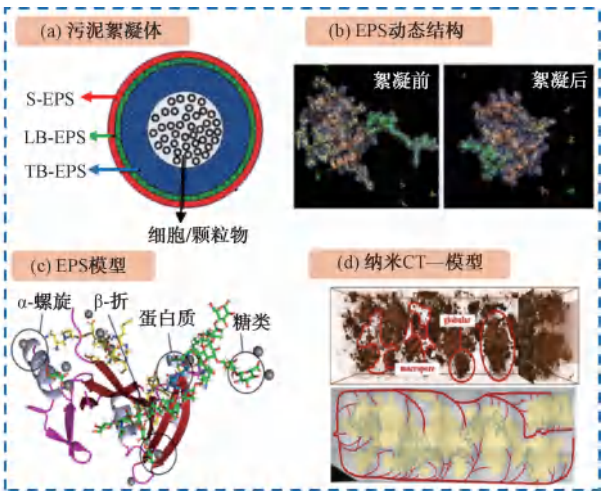


图 1 (a) 污泥絮凝体的假定分层结构<sup>[27]</sup>; (b) EPS 的动态结构特性<sup>[28]</sup>; (c) 混凝剂与 EPS 中官能团相互作用的代表性快照<sup>[28]</sup>; (d) 污泥孔隙结构的纳米计算机断层扫描(CT)和模型图<sup>[6]</sup>

Fig. 1 (a) Assumed Stratified Structure of Sludge Floc<sup>[27]</sup>; (b) Dynamic Structural Properties of EPS Polymer<sup>[28]</sup>; (c) Representative Snapshot of the Interaction between Coagulants and Functional Groups in EPS<sup>[28]</sup>; (d) Model of Nano-Computed Tomography (CT) and Sludge Pore Structure<sup>[6]</sup>

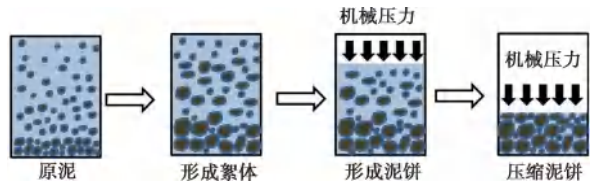


图 2 污泥脱水过程及泥饼形成原理  
Fig. 2 Process of Sludge Dewatering and Principle of Sludge Cake Formation

为 31.6  $\mu\text{m}$  和密实度为 1.82(二维分型维数)的原泥,调理成尺寸为 76.9  $\mu\text{m}$  和密实度为 1.92 的絮凝



体。与商用的阳离子 PAM 相比,淀粉基絮凝剂得到的絮体相对小且密实可以作为骨料,有利于改善排水通道,提高了水的过滤效率,而阳离子 PAM 具有大的分子量得到的絮体大且较为松散,易于沉降,但絮体中包裹了大量水分。淀粉基絮凝剂具有较好的脱水效果,原因在于其分子链上的活性基团通过强的静电作用中和污泥颗粒表面电荷,以及其长链结构在污泥颗粒间形成吸附架桥作用,促进微小松弛颗粒聚集成大而密实的絮凝体。

#### 4.4 泥饼性质

泥饼是由絮体在机械压力下非定向堆积而成,絮体特性影响污泥脱水效率,而泥饼特性直接决定了最终污泥脱水效果。天然高分子絮凝剂主要通过影响污泥水形态和分布、絮体特性进而影响污泥内部各种孔隙和通道,在机械力场驱动下,泥饼内部自由水以及少量结合水会随着排水通道流出。

泥饼的可压缩性被认为是影响污泥脱水的重要因素,可压缩性高的泥饼受到外界压力作用后易于造成污泥内部结构塌陷,排水通道堵塞,水的透过性降低。Wei 等<sup>[7]</sup>比较  $\text{FeCl}_3$ 、PAM、淀粉基絮凝剂这 3 种药剂单独调理污泥时对泥饼可压缩性的影响,可压缩系数的排序为  $\text{PAM} > \text{淀粉基絮凝剂} > \text{FeCl}_3$ 。PAM 调理形成的泥饼松散、表面沟壑较少,容易被压缩造成泥饼孔隙结构坍塌(即可压缩系数大);淀粉基絮凝剂含有六元糖环的刚性结构,可以充当骨料,有助于降低污泥的可压缩性,促使泥饼排水通道保持畅通;无机混凝剂在泥饼中可以充当骨料,形成的泥饼结实,可压缩性较低,但泥饼中排水通道较少<sup>[7]</sup>。

污泥内部各种孔隙和通道提供了水的储存空间和流动途径,这是决定最终污泥脱水程度的关键。目前,获得泥饼孔隙结构特性最常用的方法有污泥表面结构的扫描电镜试验、渗透性的压缩性试验、压汞法和污泥孔隙尺寸分布的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法等<sup>[5]</sup>。但这些过程可能破坏污泥的内部孔隙结构,难以识别实际的孔隙特征,而纳米 CT 是一种无损的、灵活的 3D 成像技术,可以在不破坏污泥样本的情况下清楚了解污泥内部显微结构。Wang 等<sup>[6]</sup>首次基于纳米 CT 构建污泥孔隙尺度模型[图 1 (d)],研究污泥实际脱水性能与三维孔隙结构的关系,结果表明:无效连通孔,虽然是连通孔,但对水流没有贡献,甚至由于死角孔内循环涡的能量耗散而使污泥脱水性能恶化。因此,天然高分子絮凝剂在

脱水过程中对水迁移行为的影响,可以借助纳米计算机断层扫描技术获得污泥真实孔隙结构,进而原位构建可视化污泥孔隙尺度模型,这为揭示水流路径和脱水机理提供了有利证据。

## 5 结论与展望

本文论述了天然高分子絮凝剂的研究现状、发展动态及其在污泥脱水中的应用现状,结合絮凝剂对污泥体系中水分形态及分布、主要组分、絮体和泥饼的影响,阐明絮凝剂的污泥调理机制,并对于今后天然高分子絮凝剂的开发及其在污泥脱水中的应用提出了建议和绿色策略。为了推动天然高分子絮凝剂走向市场,需要从以下几方面研究。

(1) 开发新型天然高分子絮凝剂。首先,需要寻求价廉的改性剂和高效简便的物理化学改性技术。例如,通过新型“点击化学”的方法进行小单元的拼接,快速可靠地完成形形色色絮凝剂聚合物的合成,攻克了聚合物结构不可控的难题。其次,亟需结合现代表征技术和聚电解质溶液理论,深化絮凝剂远程结构调控与多维度分子设计,并基于唯象理论,建立絮凝剂结构特性与性能的定性至定量关系。然后,需要根据污染物的结构特性,优化絮凝剂分子结构,提高其实际应用性能,力争实现絮凝剂的绿色化、高效化、多功能化及材料结构与性能的可控化。最后,为了进一步提高污泥的调理和脱水效果,还需将天然高分子絮凝剂与其他化学药剂/工艺联用优化脱水效能,推动绿色水处理技术发展。

(2) 天然高分子絮凝剂与其他化学药剂/工艺联合调理技术。从现阶段的规模化应用来说,骨料-絮凝技术因其低改造成本和易推广,其工业化潜力最大。未来随着氧化剂成本下降(如电活化过硫酸盐技术),氧化-絮凝技术将逐步成为主流。生物酶-絮凝技术虽然具有绿色低碳、无化学残留等优点,但是酶制剂成本高昂和反应条件苛刻导致其应用一直受限。未来将实现跨学科技术融合,如电场-絮凝、超声波-絮凝、光催化-絮凝技术等,通过电场驱动 EPS 解聚、空化效应破解细胞壁、催化剂降解 EPS 以及结合絮凝剂桥联作用,实现污泥高效脱水。另外,还可以通过机器学习优化联合技术参数,实现智能化调控污泥脱水过程。

(3) 揭示污泥脱水机理。需结合先进表征技术,挖掘污泥固液分离与泥饼形成的微观过程等,如

采用分子动力学模拟,在分子水平上探究絮凝剂与 EPS 组成和结构单元的结合机制以及 EPS 结构形态的变化;借助纳米 CT 技术获得污泥真实孔隙结构,揭示水的储存空间和流动途径等。准确理解污泥脱水机理对开发新型绿色环保天然高分子絮凝剂,用于改善脱水效率、保障用水安全,无疑具有重要的科学和现实意义。

### 参考文献

- [ 1 ] 中华人民共和国国务院. 水污染防治行动计划[ R ]. 北京: 中华人民共和国国务院, 2015.  
State Council of the People's Republic of China. Water pollution control action plan[ R ]. Beijing: State Council of the People's Republic of China, 2015.
- [ 2 ] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. “十四五”城镇污水处理及资源化利用发展规划[ R ]. 北京: 中华人民共和国国家发展和改革委员会, 2021.  
National Development and Reform Commission of the People's Republic of China. 14th Five-Year Plan for urban sewage treatment and resource utilization [ R ]. Beijing: National Development and Reform Commission of the People's Republic of China, 2021.
- [ 3 ] LIU Z B, HENG S L, DAI Q C, et al. Simultaneous removal of antibiotic resistance genes and improved dewatering ability of waste activated sludge by  $\text{Fe}(\text{II})$ -activated persulfate oxidation [ J ]. *Water Research*, 2024, 253: 121265. DOI: 10.1016/j.watres.2024.121265.
- [ 4 ] LIU B B, GAO Y, YUE Q Y, et al. The suitability and mechanism of polyaluminum-titanium chloride composite coagulant ( PATC ) for polystyrene microplastic removal: Structural characterization and theoretical calculation [ J ]. *Water Research*, 2023, 232, 119690. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119690.
- [ 5 ] WEI H, GAO B Q, REN J, et al. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review [ J ]. *Water Research*, 2018, 143: 608–631. DOI: 10.1016/j.watres.2018.07.029.
- [ 6 ] WANG Y, LI J W, FENG F, et al. Unveiling the role of pore characteristics in sludge dewatering: Visualization by nano-CT and micromodel study [ J ]. *Water Research*, 2024, 252: 121191. DOI: 10.1016/j.watres.2024.121191.
- [ 7 ] WEI H, REN J, LI A M, et al. Sludge dewaterability of a starch-based flocculant and its combined usage with ferric chloride [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 737–747. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.151.
- [ 8 ] LIU Y Z, ZHENG H L, SUN Y J, et al. Synthesis of novel chitosan-based flocculants with amphiphilic structure and its application in sludge dewatering: Role of hydrophobic groups [ J ]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 249: 119350. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119350.
- [ 9 ] PEYDAYESH M, SUTA T, USUELLI M, et al. Sustainable removal of microplastics and natural organic matter from water by coagulation-flocculation with protein amyloid fibrils [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 2021, 55(13): 8848–8858. DOI:10.1021/acs.est.1c01918.
- [ 10 ] LUO Y Q, CAI J H, HUANG Y N, et al. Synthesis of xylan-click-quaternized chitosan via click chemistry and its application in the preparation of nanometal materials [ J ]. *Molecules*, 2022, 27(11): 3455. DOI:10.3390/molecules27113455.
- [ 11 ] MANNING G S. Limiting law for the conductance of the rod model of a salt-free polyelectrolyte solution [ J ]. *Journal of Physical Chemistry C*, 1975, 79: 262–265. DOI: 10.1021/j100570a013.
- [ 12 ] HU P, ZHUANG S H, SHEN S H, et al. Dewaterability of sewage sludge conditioned with a graft cationic starch-based flocculant: Role of structural characteristics of flocculant [ J ]. *Water Research*, 2021, 189: 116578. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116578.
- [ 13 ] WEI H, HU P, LI A M, et al. Evaluation of acidification and oxidation of sludge to improve the effect of a starch-based flocculant on the dewaterability of sewage sludge [ J ]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231: 405–412. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.10.058.
- [ 14 ] LE H, BASTIAN D, LENGES C, et al. Application of designed enzymatic polysaccharide derivatives as a conditioning agent in wastewater sludge dewatering [ J ]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, 71: 107344. DOI: 10.1016/j.jwpe.2025.107344.
- [ 15 ] LIU Z, LUO F, HE L, et al. Physical conditioning methods for sludge deep dewatering: A critical review [ J ]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 360: 121207. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.121207.
- [ 16 ] YUAN S, ZHANG S X, TANG X M. Research progress on flocculation-based technology for the enhancement of sludge dewatering: A review [ J ]. *Separation Science and Technology*, 2024, 59(10/11/12/13/14): 1183–1201. DOI: 10.1080/01496395.2024.2366891.
- [ 17 ] BOLTO B, GREGORY J. Organic polyelectrolytes in water treatment [ J ]. *Water Research*, 2007, 41(11): 2301–2324. DOI:10.1016/j.watres.2007.03.012.
- [ 18 ] ZHEN G, LU X, LI Y, et al. Novel insights into enhanced dewaterability of waste activated sludge by  $\text{Fe}(\text{II})$ -activated persulfate oxidation [ J ]. *Bioresource Technology*, 2012, 119: 7–14. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.05.115.
- [ 19 ] LIPPENS C, VRIEZE J. Exploiting the unwanted: Sulphate reduction enables phosphate recovery from energy-rich sludge during anaerobic digestion [ J ]. *Water Research*, 2019, 163: 114859. DOI: 10.1016/j.watres.2019.114859.

(下转第 137 页)



- LI R J. A project example of coal chemical industry high salinity wastewater treatment[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2022, 53(4): 65–68.
- [ 4 ] 穆文华. 某印染工业园区废水处理工程实例[J]. *工业用水与废水*, 2022, 53(5): 71–74.
- MU W H. An example of wastewater treatment project in a printing and dyeing industrial park [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2022, 53(5): 71–74.
- [ 5 ] 江奇志. 染料废水处理工程设计[J]. *工业用水与废水*, 2019, 50(2): 68–72.
- JIANG Q Z. Project design of dyestuff wastewater treatment[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2019, 50(2): 68–72.
- [ 6 ] 刘源, 张娜, 刘群, 等. 阳离子染料废水处理技术研究进展[J]. *净水技术*, 2023, 42(4): 39–51.
- LIU Y, ZHANG N, LIU Q, et al. Review on treatment technology for cationic dyes wastewater [J] *Water Purification Technology*, 2023, 42(4): 39–51.
- [ 7 ] 陈建武, 张淑芬, 陈陵霞. A+A<sup>2</sup>O 工艺改为厌氧+两级 AO 工艺的总结[J]. *水科学与工程*, 2021(2): 10–13.
- CHEN J W, ZHANG S F, CHEN L X. Summary of A+A<sup>2</sup>O process changed to anaerobic+two-stage AO process [J]. *Water Science and Engineering Technology*, 2021(2): 10–13.
- [ 8 ] 向心怡. 非溶解性氧化还原介体催化厌氧生物还原偶氮染料废水处理研究进展[J]. *净水技术*, 2020, 39(5): 100–108.
- XIANG X Y. Research advances of anaerobic bioreduction catalyzed by insoluble redox mediator for azo dyes wastewater treatment [J]. *Water Purification Technology*, 2020, 39(5): 100–108.
- [ 9 ] 陈连欣, 余帆. 染料废水处理技术研究及应用进展[J]. *能源与环境*, 2024, 35(4): 84–96.
- CHEN L X, YU F. Research and application progress of dye wastewater treatment technology [J]. *Energy and Environment*, 2024, 35(4): 84–96.

(上接第 8 页)

- [ 20 ] BRATSKAYA S, SCHWARZ S, CHERVONETSKY D. Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate [J]. *Water Research*, 2004, 38(12): 2955–2961.
- [ 21 ] PIAO W, KIM Y J, KIM H, et al. Life cycle assessment and economic efficiency analysis of integrated management of wastewater treatment plants [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 113: 325–337. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.11.012.
- [ 22 ] STERGIOU Y, ECKERT K, SCHWARZENBERGER K. Entrance effects in a radial Hele-Shaw cell: Numerical and experimental study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131146. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131146.
- [ 23 ] HEYDARI O S, RASTEGARZZADEH S, ZARGAR B. Experimental and modeling analyses of COD removal from industrial wastewater using the TiO<sub>2</sub>–chitosan nanocomposites [J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 11088. DOI: 10.1038/s41598-022-15387-0.
- [ 24 ] 陈璐, 高晶晶, 章萍萍, 等. 污泥厌氧/好氧消化过程对泥中水形态分布及其脱水性能的影响研究[J]. *环境科学学报*, 2023, 43(5): 281–292.
- CHEN L, GAO J J, ZHANG P P, et al. Influence of anaerobic/aerobic digestion process on moisture distribution and dewatering performance in sludge [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(5): 281–292.
- [ 25 ] 戴晓虎. 污泥处理处置与资源化[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2022.
- DAI X H. Sludge treatment and recycling [M]. Beijing: China Building and Construction Press, 2022.
- [ 26 ] 李杰, 戴子俊, 张晴波, 等. 基于絮凝调理技术强化污泥脱水性能的研究进展[J]. *工业水处理*, 2024, 44(5): 52–63.
- LI J, DAI Z J, ZHANG Q B, et al. Research progress on flocculation-based conditioning technology for sludge dewaterability enhancement [J]. *Industrial Water Treatment*, 2024, 44(5): 52–63.
- [ 27 ] YU G H, HE P J, SHAO L M, et al. Stratification structure of sludge flocs with implications to dewaterability [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21): 7944–7949.
- [ 28 ] PENG S N, WANG Z Y, YU P F, et al. Aggregation and construction mechanisms of microbial extracellular polymeric substances with the presence of different multivalent cations: Molecular dynamic simulation and experimental verification [J]. *Water Research*, 2023, 232: 119675. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119675.
- [ 29 ] 金儒霖, 王宗平, 任拥政, 等. 污泥处置[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2017.
- JIN R L, WANG Z P, REN Y Z, et al. Sludge treatment [M]. Beijing: China Building and Construction Press, 2017.