

# 水处理絮凝剂研究与应用进展\*

刘 睿<sup>1,3</sup> 周启星<sup>2\* \*</sup> 张兰英<sup>1</sup> 王 兵<sup>4</sup> 孙丕武<sup>5</sup>

(<sup>1</sup> 吉林大学环境与资源学院 水资源与水环境问题重点实验室, 长春 130026; <sup>2</sup> 中国科学院沈阳应用生态研究所 陆地生态过程重点实验室, 沈阳 110016; <sup>3</sup> 辽宁省分析测试研究中心, 沈阳 110015; <sup>4</sup> 沈阳市北部污水处理厂, 沈阳 110035; <sup>5</sup> 沈阳市苏家屯区环境保护局, 沈阳 110101)

**【摘要】** 水处理絮凝剂的发展经历了从最初的传统絮凝剂, 到无机高分子絮凝剂, 再到有机高分子絮凝剂; 从简单的天然有机高分子絮凝剂, 到合成的有机高分子絮凝剂, 再到基于生态安全性的天然改性有机高分子絮凝剂; 从单纯的无机或有机高分子絮凝剂, 到有机-无机复合絮凝剂; 从化学絮凝剂, 再到具有生态安全性能的生物絮凝剂. 为了促进水处理絮凝剂的迅速发展和实际应用, 本文综述了水处理絮凝剂在国内外的研究进展与应用现状, 重点对化学和微生物两大类絮凝剂分别阐述了其特点以及在水处理中的应用情况, 并对其发展方向进行了分析和评价; 尤其是针对目前我国絮凝剂研究与开发应用中的不足, 对今后的研究工作提出了一些建议和设想.

**关键词** 絮凝剂 污水处理 生态安全 研究进展 展望  
**文章编号** 1001- 9332(2005) 08- 1558- 05 **中图分类号** X13162 **文献标识码** A

**Advances in research and application of water treatment flocculants.** LIU Rui<sup>1,3</sup>, ZHOU Qixing<sup>2</sup>, ZHANG Lanying<sup>1</sup>, WANG Bing<sup>4</sup>, SUN Piwu<sup>5</sup> (<sup>1</sup>Key Laboratory of Water Resource and Environment Problem, College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China; <sup>2</sup>Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; <sup>3</sup>Liaoning Province Centre of Analysis and Testing Research, Shenyang 110015, China; <sup>4</sup>Shenyang Northern Sewage Treatment Plant, Shenyang 110035, China; <sup>5</sup>Environment Protection Bureau of Sujiatun District, Shenyang 110101, China). - Chin. J. Appl. Ecol., 2005, 16(8): 1558~ 1562.

Water treatment flocculants are being developed from traditional to inorganic, from inorganic to organic, from natural organic to synthetic organic, from synthetic organic to modified natural organic, from inorganic or organic to inorganic organic, and from chemical to biological with ecological safety. In order to promote the rapid development and practical application of water treatment flocculants, the research progress and application situation of flocculants for water treatment at home and abroad were reviewed. In particular, the characteristics of two important flocculant types, chemical and microbiological flocculants, as well as their application processes in water treatment were summarized, their development orientations were analyzed and evaluated, and the future research directions aimed to overcome the current shortages in developing and applying flocculants in China were put forward.

**Key words** Flocculant, Wastewater treatment, Ecological safety, Researching advancement, Prospect.

## 1 引言

从世界范围来看, 水资源与水环境中出现的矛盾越来越突出<sup>[44, 46]</sup>. 中国人口基数大, 水资源缺乏, 人均占有水量只有 2 630 m<sup>3</sup>, 为世界人均水量的 1/4<sup>[37, 44]</sup>. 近年来, 我国经济高速发展, 需水量迅猛增加. 为保证水资源的可持续利用, 解决水环境污染问题, 国内外在水处理方面做了大量工作, 开发多种水处理工艺, 如絮凝沉淀法、生化法、离子交换法、吸附法、化学氧化法、电渗析法和污水生态处理技术等<sup>[44, 45]</sup>. 目前, 絮凝沉淀法应用广泛, 在废水一级处理中占有重要地位<sup>[3, 42]</sup>. 本文对近年来国内外絮凝剂的研究进展及应用进行综述, 并对今后的研究工作提出建议, 为今后该领域的研究及产品开发与应用积累较为系统的基础资料.

## 2 化学絮凝剂及其在水处理中的应用

### 2.1 无机高分子絮凝剂

早在 1960 年, 无机高分子絮凝剂就发展成为一种新型

絮凝剂. 近年来, 它的生产和应用在全世界发展迅速都取得<sup>[20]</sup>. 由于这类化合物与传统无机絮凝剂(如硫酸铝、氯化铁等)相比具有多方面的特色, 被称为第二代无机絮凝剂. 目前, 无机高分子絮凝剂由一般的无机铝盐和铁盐向高分子聚合铝和聚合铁盐方向发展, 聚合铝(铁)的主要形态向高电荷多核络合物方向发展, 聚合铝(铁)的共存阴离子从低价向高价方向发展. 复合型无机高分子絮凝剂的发展势头更是看好. 由于无机高分子絮凝剂絮凝效能优异, 现已成功应用在给水、工业废水以及城市污水的各种处理流程(包括前处理、中间处理和深度处理)中, 逐步成为主流絮凝剂.

一般型无机高分子絮凝剂主要以聚合铝盐、聚合铁盐为

\* 国家杰出青年科学基金项目(20225722)、国家重点基础研究发展规划项目(2004CB418503)和国家“十五”科技攻关计划资助项目(2003BA614A-10-01).

\* \* 通讯联系人. E-mail: Zhouqixing2003@yahoo.com  
2004- 12- 19 收稿, 2005- 03- 15 接受.

主。如聚合氯化铝(PAC),又名多羟基聚合氯化铝、碱式氯化铝,作为一种高分子无机絮凝剂于20世纪60年代在日本首先进入使用阶段,其化学分子式为 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$  ( $m < 10, n = 1 \sim 5$ )。它是盐酸、氢氧化铝为原料,经合成、过滤、浓缩、干燥制取固体产品;或者以铝灰、铝屑为原料,加盐酸反应、聚合、沉降得液体产品,再浓缩成固体产品,是目前使用最广泛的一种无机絮凝剂。由于 $Al^{3+}$ 的水解产物有很好的絮凝作用,对水中杂质有强烈的吸附作用。溶液中被吸附的带正电荷的多核络离子通过压缩扩散层和降低表面电位等使微粒间的排斥力降低,相互接近,当引力达到优势时,各微粒即连接、结合在一起。这时,如果同一多核聚合物为两个以上的杂质微粒所吸附,就会在两微粒间黏结架桥,借范德华力和黏结架桥不断地结合凝聚,逐步扩大形成大絮体。聚合硫酸铁(PAS),是我国上20世纪80年代崛起的一种性能优越的无机高分子絮凝剂,它在硫酸铁分子簇的网络结构中引入羟基,以 $OH^-$ 架桥形成多核络离子。PAS是硫酸铁在水解絮凝过程中的一种中间产物。在制备过程中,控制加酸量,使三价铁盐发生水解、聚合反应。液体PAS中含有大量的聚合阳离子,例如 $[Fe_3(OH)_4]^{5+}$ 、 $[Fe_4O(OH)_4]^{6+}$ 、 $[Fe_6(OH)_{12}]^{6+}$ 等,可迅速发挥电荷中和和絮凝架桥作用。与低分子絮凝剂相比,其絮凝体形成速度快,颗粒密度大,沉降速度快,对于COD和BOD以及色度、微生物等有较好的去除效果,对处理水的温度和pH值适应范围广,原料价格低廉,生产成本较低。近年研究发现,镁离子在处理废水中发挥着一定的絮凝作用,当被处理废水在较高pH值条件下,含有 $Mg^{2+}$ 的聚合物有较好的絮凝性能,用于处理生产石灰废水效果良好<sup>[24]</sup>。此外,还出现了锌盐和钛系絮凝剂<sup>[23]</sup>。

无机高分子絮凝剂虽比传统絮凝剂的性能有所提高,但其形态、聚合度及相应的凝聚絮凝行为仍处于传统絮凝剂与有机高分子絮凝剂之间,其分子量和絮凝架桥能力仍较有机高分子絮凝剂有较大差距。这些弱点使无机高分子絮凝剂的应用受到限制,促进了各种无机复合型高分子絮凝剂的研究和开发。研究表明,复合型絮凝剂含有多种成分,其主要原料也是铝盐和铁盐以及硅酸盐<sup>[12]</sup>。它们预先分别经羟基化聚合后混合,也可以先混合再加以羟基化聚合,形成羟基化的更高聚合度的无机高分子形态。常见的无机复合型高分子絮凝剂有<sup>[12]</sup>: 1) 聚合硅酸硫酸铝(PASS),兼具铝盐的电中和特性及聚硅酸的吸附架桥、网捕作用且残留铝浓度低。例如,加拿大Handy化学品公司在高剪切混合条件下合成了工业品聚硅硫酸铝<sup>[7]</sup>;日本和我国采用向聚硅酸中加入铝盐的方法合成该类絮凝剂<sup>[16]</sup>。高宝山<sup>[6]</sup>以硫酸铝、水玻璃和铝酸钠为原料合成聚硅硫酸铝(PASS)絮凝剂,实验证明,该产品较PAS具有更好的净水效果和较低铝残留;2) 聚合硅酸铝铁(PAFSC),是铝、铁、硅水解、溶胶到沉淀过程的中间产物,即 $Al(III)$ 、 $Fe(III)$ 和 $Si(IV)$ 的羟基和氧基聚合物,它保持了聚合氯化铝的电中和、吸附、架桥与卷扫作用,形成的絮凝体大,有较好的脱色作用且形成的絮凝体密实、沉降速度快,克服了PAC的絮凝体松散易碎、沉降速度较慢和残余铝含量

较高的缺点以及PFC的絮凝体较小、处理后水的色度较深和稳定性较差的缺点;3) 无机复合型高分子絮凝剂还包括聚合氯化铝铁(PAFC)、聚硅酸硫酸铁(PFSS)、聚合硅酸氯化铁(PFSC)、聚合硅酸铝(PAST)、聚合硅酸铁(PFSI)、聚硅氯化铝(PASIC)和铝铁硅共聚物(PAFSC)等<sup>[12]</sup>。王炳建等<sup>[31]</sup>利用 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $Na_2SiO_3$ 和盐酸为原料,采用NaOH作为碱化聚合剂,制备出PAFSC。实验证明,与现有其他无机絮凝剂相比,在投加量相同的情况下,PAFSC处理的水具有更低剩余浊度和色度。

## 2.2 有机高分子絮凝剂

有机高分子絮凝剂大体可分为人工合成类有机高分子絮凝剂和天然改性类有机高分子絮凝剂两大类<sup>[12]</sup>。前者是利用高分子有机物分子量大、分子链官能团多的结构特点经化学合成的一类有机絮凝剂,具有产品性能稳定、容易根据需要控制合成产物分子量等特点。根据有机絮凝剂所带基团能否离解及离解后所带离子的电性,可将其分为: 1) 阴离子型人工合成类有机高分子絮凝剂,目前广泛应用的有聚丙烯酰胺(PAM)和聚丙烯酸钠(PAA),其中阴离子型PAM的阴离子基团是通过酰胺基水解制得,或通过酰胺基的反应接枝聚合上去的。PAM最早在1893年由Moureu用丙烯酰氯与氨在低温下反应制得的,1954年首先在美国实现商业化生产。它是一种线型水溶性有机高分子化合物,其聚合度高达20 000~90 000,相应的分子量高达50~1700万,聚丙烯酰胺易溶于冷水,而在有机溶剂中溶解度有限,分子链长,具有优良的絮凝性能。聚丙烯酸钠也是一种高效的阴离子型有机高分子絮凝剂,它是以丙烯酸钠为原料,在水溶液中以过氧化物为引发剂,经聚合、浓缩而得。由于具有相对高的分子量,使其在水溶液中有很好的溶解度,呈真溶液;它本身带电荷,可促使带有不同表面电荷的悬浮粒子凝聚;它还具有活性吸附机能,能将悬浮粒子吸附在其表面,使悬浮粒子互相凝聚,形成大块絮凝团。因此,具有净化、促进沉降和有利过滤等作用。在工业给水、废水处理,特别是在氯碱工业的盐水处理上,代替苛性碱皮或聚丙烯酰胺,可显著提高碱的质量。日本Kansai大学利用油酸钠作为絮凝剂处理水中的微细铁离子,研究表明,增加油酸钠的浓度不仅使絮凝物质更稳定而且能增加其使用的pH值范围<sup>[25]</sup>。2) 阳离子型人工合成类有机高分子絮凝剂。一般通过阳离子基团与有机物接枝获得<sup>[33]</sup>。常用的阳离子基团有季铵盐基、吡啶啉离子基或喹啉啉离子基。产品有聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDMDAAC)、环氧氯丙烷与胺的反应产物、胺改性聚醚和聚乙烯吡啶等<sup>[12]</sup>。其中,聚二烯丙基二甲基氯化铵是一种高效阳离子型高分子絮凝剂,它在油田污水、含油污水和除浊处理中都有很好的性能,在油田污水处理中它可以克服国内常采用的碱式氯化铝或聚丙烯酰胺絮凝的弊端,如絮凝速度慢、净化效果差、加重杀菌工序负担等,因其自身的优点(去油力强,絮凝速度快),现广泛运用于油田污水处理;它对含色污水处理也有很好效果,同时也能降低COD值。与其他阳离子絮凝剂相比,环氧氯丙烷与胺的反应产物在含氯分散相的分散体中

不与氯化物起作用,从而不会降低其絮凝效果.阳离子型有机絮凝剂近年来已成为国内外的研究热点,国内由于阳离子单体生产有限,对其发展产生一定阻碍.3)非离子型人工合成类有机高分子絮凝剂.这类絮凝剂不具电荷,在水溶液中借质子化作用产生暂时性电荷,其凝集作用是以弱氢键结合,形成的絮体小且易遭受破坏.产品有非离子型聚丙烯酰胺和聚氧化乙烯(PEO)等.其中,PEO是由环氧乙烷在催化剂存在下经开环聚合而成,高聚合度的PEO对水中悬浮的细小粒子具有絮凝作用,其相对分子质量越高絮凝效果越好.该化合物在用量大时表现出分散性,只有用量小时才表现出絮凝性.PEO可用于凝聚许多类型的煤的悬浮体.低至 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的用量就能明显加快洗煤水的沉降速度,处理后的泥浆比较紧密,易去垢,尤其对氧化煤悬浮液絮凝更有效,不需调pH值,在该方面它比PAM的絮凝能力强.PEO对黏土(如高岭土、蒙脱土、利伊石、活性白土)的絮凝沉降特别有效,用量为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 至黏土量的0.2%不等.4)两性型人工合成类有机高分子絮凝剂.两性型有机絮凝剂兼有阴、阳离子基团的特点,在不同介质条件下,其离子类型可能不同,适于处理带不同电荷的污染物,特别是对于污泥脱水,它不仅具有电性中和、吸附架桥,而且有分子间的“缠绕”包裹作用,使处理的污泥颗粒粗大,脱水性好.同时,其适应范围广,酸性、碱性介质中均可使用,抗盐性也较好.Corpart等<sup>[4]</sup>采用苯乙烯丙烯酰胺共聚物,在不同条件下分别进行Hofmann反应和酰胺基的水解反应,制得相同颗粒大小、不同电荷密度、不同等电点的含羧基和胺基的乳胶共聚物.丙烯腈或腈纶废丝(PAN)-双腈双胺(DCD)类两性有机絮凝剂在国外发展迅速,其基本制备工艺是将PAN与DCD在N,N-二甲基甲酰胺溶液中,于碱性条件下反应,然后在酸性条件下水解制得<sup>[10]</sup>.PAN-DCD类有机絮凝剂对染料废水有较好的脱色和去除COD的效果<sup>[3]</sup>.

天然改性类高分子有机絮凝剂是一类生态安全型絮凝剂,目前研究较多的是美国、德国、法国和日本.我国的研究起步较晚,商品化速度较慢,现仍处于研究开发阶段.天然改性类高分子有机絮凝剂具有基本无毒,易生化降解,不造成二次污染的特点,且分子结构多样,分子内活性基团多,可选择性大,易于根据需要采用不同的制备方法进行改性.目前,天然改性类高分子有机絮凝剂包括淀粉衍生物、天然胶衍生物、木质素衍生物和甲壳素衍生物等化学天然改性类高分子絮凝剂.1)淀粉及其衍生物.由于淀粉是含有多羟基类的天然高分子化合物,其化学性质活泼,通过羟基的醚化、交联、接枝共聚等化学改性,其活性基团大大增加,聚合物呈枝化结构,分散了絮凝基团,对悬浮体系中颗粒物有更强的捕捉与促沉作用.由于废水处理中大部分微细颗粒和胶体都带有负电荷,对淀粉进行阳离子改性是一个重要的研究方向.阳离子淀粉主要有叔胺型、交联、季胺型等.近年来,淀粉(纤维素)-聚丙烯酰胺接枝共聚物研究取得了一定进展,其半刚性主链(淀粉、纤维素)和柔性主链上的聚丙烯酰胺支链以化学键紧密结合形成体积庞大的网状分子,絮凝能力强,为淀粉

改性产物提供了广阔的应用领域<sup>[34]</sup>.淀粉可引入羧基基团用于重金属污水处理,还可以采用乙酰化交联、酯化交联或醚化交联,再进行黄原酸化,制得淀粉黄原酸酯,用于处理金属废水.尹华等<sup>[38]</sup>制备了一种淀粉改性阳离子絮凝剂,在一定条件下对城市污水及饮食业污水进行处理,污水COD去除率达80%以上,取得良好效果.尼日利亚Benin大学利用天然改性后的苛性树薯根淀粉作为有机絮凝剂,用于含铁系矿物质和硅酸盐类的废水处理,表现出良好的絮凝效果<sup>[19]</sup>.2)天然胶衍生物.肖锦等<sup>[33]</sup>在开发一种天然含胶植物粉F<sub>691</sub>的基础上,通过一系列改性,接入 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{PO}_3^{2-}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 等活性基团,通过不同活性基团及不同分子量组分实现高效絮凝功能,研制了改性复合药剂CGA,在油田污水净化过程中不仅是优良的絮凝剂,还对抑制设备点蚀有良好效果.之后又开发出CGA<sub>3</sub>、CMT-A、CMG-A<sub>2</sub>、CGA-SP和CGP-A等,均为在CGA作化学改性基础上制得的阴离子型产物<sup>[8]</sup>.近两年,又在F<sub>691</sub>上接枝有机磷酸基和羧基,研制季胺盐阳离子水处理剂和两性高分子改性水处理剂,主要有GMT-A、CP-A、FIQ-C、FSM-C和CGAAC等,实验证明,它们均具有高效的絮凝性能<sup>[32]</sup>.3)木质素衍生物.木质素是一种高分子芳香族聚合物,大量存在于植物木质化组织细胞壁中.全球陆生植物每年可合成 $5\times 10^{10}\text{ t}$ 木质素,是一种重要的可再生资源.木质素分子结构复杂,含有醚键、双键、苯甲醇的羟基、酚羟基、羰基和苯环等,可通过烷基化、羟甲基化、酯化、酰化等反应进行改性.将木质素黄酸盐与相对分子质量120~1000的聚乙二醇在碱性条件下加热回流进行交联反应得到的黏稠高聚物对水中悬浮固体有很好的絮凝效果.木质素黄酸盐还可与二甲胺和甲醛作用,作为硫酸盐纸浆厂漂白废水絮凝剂,脱色效果显著,可脱去70%的废水颜色.吴冰艳等<sup>[35]</sup>以从造纸黑液中提取的木质素为原料,使用强碱催化体系与季胺盐单体进行了接枝共聚反应,合成了木素季胺盐絮凝剂,对丁酸染料废水色度去除率达90%.4)甲壳素及其衍生物.甲壳素的天然储量十分丰富,可经脱乙酰化制得壳聚糖.壳聚糖是迄今为止发现的唯一天然碱性多糖,是仅次于纤维素的第二大天然高分子.这类物质分子中含有酰胺基及氨基、羟基,具有絮凝吸附等功能.作为线性聚胺,壳聚糖在酸性介质中溶解后,随着氨基的质子化表现出阳离子聚电解质的性质,不仅对重金属具有螯合的吸附作用<sup>[9,15]</sup>,还可有效吸附水中带负电荷微细颗粒,已用于HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、多氯联苯(PCB)、染料等生产废水的处理及废水中某些农药的吸附<sup>[3,11]</sup>.更重要的是,壳聚糖可降解性好,使用过程中不会造成二次污染<sup>[36]</sup>,因此被广泛用于食品加工水的处理,可使各种食品加工废水固形物减少70%~98%<sup>[8]</sup>.曾德芳等<sup>[40]</sup>成功地获得了一套适合我国国情的用壳聚糖工业化生产絮凝剂的最佳工艺路线,为壳聚糖絮凝剂在我国的工业化、商品化奠定了良好的基础.与无机絮凝剂相比,有机高分子絮凝剂具有用量少,pH适用范围广,受盐类及环境条件影响小,污泥量少,处理效果好等优良性能,越来越受到人们的关注<sup>[15]</sup>.

### 2.3 无机-有机复合絮凝剂

由于无机、有机絮凝剂各有优点, 同时也都存在不尽人意之处, 所以无机/有机复合絮凝剂作为污水处理中的较新手段日益受到重视<sup>[27, 28]</sup>。

汤心虎等<sup>[30]</sup>制备了 AF-I(2)/PAM 复合絮凝剂, 对模拟废水的处理结果表明, 不仅脱色率高, 且絮体颗粒密实, 沉淀污泥量少。对广州某印染厂的污水处理表明, 投加量  $430 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时脱色率达到 92% 以上, 沉清后污水基本无色。张凯松等<sup>[41]</sup>以无机铝盐和天然高分子玉米淀粉为原料, 合成一种生态安全型复合高效絮凝剂 HECES, 对生活污水、市政污水的处理效果都高于 PAC, 且投加量少, 铝离子残留量低。新加坡南洋技术大学利用  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、PDDMAC 制备了一种新型复合絮凝剂, 在废水的预处理中对腐殖类物质有良好的去除和絮凝效果<sup>[39]</sup>。

### 3 微生物絮凝剂及其应用

微生物絮凝剂是由微生物产生的具有絮凝能力的大分子物质, 是一种新型的生物絮凝剂, 主要成分为糖蛋白、多糖、蛋白质和 DNA 等<sup>[12, 22]</sup>, 是利用生物技术通过微生物的发酵、抽提和精制而得到的。

#### 3.1 微生物细胞壁提取物絮凝剂

微生物细胞壁是天然有机高分子絮凝剂的重要来源。目前利用藻类和霉菌的细胞壁提取物较多, 利用细菌细胞壁的还较少。藻类如褐藻酸细胞壁是目前广泛应用的絮凝剂; 酵母菌细胞壁的葡聚糖、甘露聚糖、蛋白质及 N-乙酰葡萄糖胺等成分也可作絮凝剂。丝状真菌的细胞壁多糖除了纤维素、甘露聚糖和葡聚糖外, 还有一种极其重要的多糖——几丁质, 它是一种高效天然有机高分子絮凝剂, 经脱乙酰基处理后可制得脱乙酰, 与海藻酸钠配合使用可用于酒类除油<sup>[43]</sup>。

#### 3.2 微生物细胞代谢产物絮凝剂

微生物细胞分泌到细胞外的代谢产物主要是细菌的荚膜和粘液质, 除水分外, 其主要成分为多糖及少量的多肽、蛋白质、脂类及其复合物<sup>[12, 22]</sup>。这些物质在某种程度上都可用作絮凝剂, 但贡献最大的还是多糖类。如唾液链球菌以蔗糖为碳源积累的果聚糖就可用作絮凝剂。Takagi 等<sup>[29]</sup>用拟青霉生产微生物絮凝剂精制后得到 PF 101 絮凝剂, 其主要成分为半乳糖胺, 对枯草杆菌、大肠杆菌和啤酒酵母等均有良好的絮凝效果。

#### 3.3 直接利用微生物细胞的絮凝剂

1976 年, Nakamura 等<sup>[12]</sup>从霉菌、细菌、放线菌、酵母菌等菌种中筛选出 19 种具有絮凝能力的微生物。其中直接利用微生物细胞为絮凝剂的是以酱油曲霉 AJ7002 产生的絮凝剂。1986 年, Kurane<sup>[14]</sup>利用红平红球菌制成微生物絮凝剂 Noc 1, 对大肠杆菌、酵母、泥浆水、河水、粉煤灰水、活性碳粉水、膨胀污泥和纸浆废水等均有极好的絮凝和脱色效果。此后, 比较有代表性的是 1997 年 Suh 等<sup>[17]</sup>发现的 DP 152 絮凝剂, 这是首次发现杆状细菌也能产生絮凝剂。

#### 3.4 微生物絮凝剂的应用

由于微生物絮凝剂絮凝范围广、絮凝活性高<sup>[17]</sup>, 且作用条件粗放<sup>[13]</sup>, 大多不受离子强度、pH 值及温度的影响<sup>[26]</sup>, 因此可以广泛应用于畜产废水、粪尿废水、膨胀污泥处理、砖厂生产废水和纸浆废水、染料废水等的处理中。其高效、安全、不污染环境等优点, 使其在医药、食品加工、生物产品分离等领域也有巨大的潜在应用价值<sup>[18]</sup>。

近年来, 微生物絮凝剂无论在絮凝机理还是在应用上都得以长足发展。阿根廷某研究机构从 Argentinian 酒中提取柠檬克勒克酵母 (*Kloeckera apiculata*) 菌株, 研究发现其絮凝作用是通过蛋白质与碳水化合物之间的内部键作用而产生。其絮凝剂性能因培养基中含蛋白胨和麦芽提取物而加强, 在其中加入  $\text{Ca}^{2+}$  能起到稳定作用。是一种能用于酒类发酵液的既经济又有效的絮凝剂<sup>[5]</sup>。英国圣乔治医药院校从一种学名为辣木 (*Moringa oleifera*) 的热带树中提取有絮凝能力的蛋白, 后经克隆这种蛋白絮凝基因, 培养、纯化、表达得到 MO2.1 微生物絮凝剂, 对蒙脱石黏土颗粒有很好的絮凝作用<sup>[2]</sup>。由于微生物絮凝剂可以克服无机高分子和合成有机高分子絮凝剂的固有缺陷, 可最终实现无污染排放, 其研究与开发已成为水处理剂研究领域的重要课题和发展方向。

### 4 展 望

近年来, 化学絮凝剂和微生物絮凝剂发展迅速, 但它们各有优缺点<sup>[1, 2, 12, 20, 21, 22, 42]</sup>: 1) 化学絮凝剂应用广泛, 如造纸、石油、化学、冶金、金属、选矿、食品、染色等工业废水的处理。但其自身组分使处理后水体含微量有毒物质, 如  $\text{Al}^{3+}$ 、丙烯酰胺单体等, 长期使用可能引起水体的二次污染。2) 化学絮凝剂多为阳离子有机絮凝剂、两性高分子有机絮凝剂。我国由于缺乏阳离子单体的生产, 使阳离子和两性高分子有机絮凝剂的发展受到阻碍。3) 一般认为, 化学絮凝剂通过压缩双电层、吸附电中和、吸附架桥和网捕等作用达到净化水质的目的, 但它们并不能解释所有絮凝现象, 一些机理的研究仍处于推断中。4) 微生物絮凝剂具有自身可降解、无毒、高效等优良特性, 但多处于菌种筛选阶段, 有较大的盲目性, 其开发数量、品种都较少, 且处于实验研究阶段, 尚未实现大规模的工业应用。5) 受培养基成本的影响, 微生物絮凝剂的成本较高, 这使其大量应用及工业化生产受到限制。6) 关于微生物絮凝剂的絮凝机理较为普遍接受的是“架桥作用”, 但其广谱活性已证明吸附机理并不是唯一的。为了更好地解释机理, 需要对特定絮凝剂和胶体颗粒的组成、结构、电荷、构像及各种反应条件对絮凝作用的影响进行更深入地探讨。

今后, 以下方面亟需加强: 1) 吸取发达国家先进的絮凝剂生产技术, 开发适合我国国情的高效、节能的新型絮凝剂。2) 积极推进绿色化学技术, 开发和推广应用对环境影响小、安全性高的新型絮凝剂。3) 加强水环境管理部门在用水、治水、整水三方面的分工与合作, 使絮凝剂在水处理中发挥更大功效。4) 加强对絮凝剂作用机理和应用性能研究, 为产品应用提供更多的理论指导。5) 大力开发和应用综合水处理技术, 结合使用化学絮凝剂和生物絮凝剂, 提高絮凝剂的絮凝

效率. 6) 提高絮凝剂使用过程的智能化. 利用计算机及数学模型, 对水处理过程中絮凝剂的投加、工艺控制进行智能化管理, 提高絮凝剂的使用效率.

## 参考文献

- Besra L, Sengupta DK, Roy SK, et al. 2003. Influence of surfactants on flocculation and dewatering of kaolin suspensions by cationic polyacrylamide (PAM-C) flocculant. *Separ Pur Technol*, **30**(3): 251~264
- Broin M, Santaella C. 2002. Flocculent activity of a recombinant protein from *Moringa oleifera* Lam. seeds. *Appl Microbiol Biotechnol*, **60**(1-2): 114~119
- Cheng Y (程云), Zhou Q-X (周启星), et al. 2003. Progress in treating methods of wastewater containing dyes. *Technol Equip Environ Poll Cont* (环境污染治理技术与设备), **4**(6): 56~60 (in Chinese)
- Corpart JM, Candau F. 1993. Formulation and polymerization of microemulsion containing mixture of cationic and anionic monomers. *Colloid Polym Sci*, **271**(11): 1055
- Farias ME. 2003. Flocculation and cell surface characterization of *Kloeckera apiculata* from wine. *J Appl Microbiol*, **95**(3): 457~462
- Gao B-S (高宝山). 2001. Study on the properties of polyaluminum sulfate silicate coagulant. *Acta Sci Circum* (环境科学学报), **21**(supp.): 30~36 (in Chinese)
- Haase D, Spiratos N. 1989. Method for producing aqueous solutions of basic polyaluminum sulphate. US Patent, 4: 877
- Hou H-M (侯惠民). 1988. Chitosan—A novel material with wide applications. *Med Ind* (医用工业), **19**(7): 328 (in Chinese)
- Huang J-M (黄金明). 1991. Study of removal heavy metal ions by chitosan adsorption. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), **13**(4): 34 (in Chinese)
- Jeager W. 1989. Study of the structure and property of flocculant PAN DCD. *Acta Polymer*, 40: 161
- Kemp MV. 1995. Chitosan adsorption for selective removal of a contaminant from a fermentation recycle stream. *Virg J Sci*, **32**(2): 34
- Kim YH. 1995. Coagulants and Flocculant: Theory & Practice. New York: Tall Oaks Publishing Inc.
- Kurane R. 1991. Microbial flocculation of waste liquids and oil emulsion by a bioflocculant from *alcaligenes latus*. *Agric Biol Chem*, **55**(4): 1127~1129
- Kurane R. 1986. Reduction of ferric chelate caused by various wood rot fungi. *Agric Biol Chem*, **50**(9): 2301~2307
- Lee SH, Shin WS, Shin MC, et al. 2001. Improvement of water treatment performance by using polyamine flocculants. *Environ Technol*, **22**(6): 653~659
- Luan Z-K (栾兆坤), Song Y-H (宋永会). 1997. Preparation for the properties of poly metal salt silicate coagulant. *Environ Chem* (环境化学), **16**(6): 534~539 (in Chinese)
- Meng Q (孟琴), Lu D-W (吕德伟), Zhang G-L (张国亮), et al. 1998. A new microbial flocculant—Evaluation on flocculation effect with microbial material. *Environ Chem* (环境化学), **17**(4): 355~359 (in Chinese)
- Nam JS. 1996. Isolation of microorganisms growing on phthalate esters and degradation of phthalate esters by *Pseudomonas acidovorans* 256-1. *Biosci Biotech Biochem*, **60**(2): 325~327
- Orumwense FFO, Nwachukwu JC. 2000. Flocculation studies on hematite-silica system using polymeric flocculants. *Ind J Chem Technol*, **7**(1): 23~29
- Ovenden C, Xiao H. 2002. Flocculation behaviour and mechanisms of cationic inorganic microparticle/polymer systems. *Coll Surf A: Physicochem Eng Aspects*, **197**(2-3): 225~234
- Ozkan A. 2003. Coagulation and flocculation characteristics of talc by different flocculants in the presence of cations. *Min Eng*, **16**(1): 59~61
- Salehizadeh H, Shojaosadati SA. 2001. Extracellular biopolymeric flocculants—Recent trends and biotechnological importance. *Biotechnol Adv*, **19**(5): 371~385
- Seki H, Suzuki A, Shinguh M, et al. 2004. Flocculation of diatomite by methylated milk casein in seawater. *J Coll Interf Sci*, **270**(2): 359~363
- Semerjian L, Ayoub GM. 2003. High magnesium coagulation flocculation in wastewater treatment. *Adv Environ Res*, **7**(2): 389~403
- Shihata H, Fuerstenau DW. 2003. Flocculation and flotation characteristics of fine hematite with sodium oleate. *Internat J Min Proc*, **72**(1~4): 25~32
- Shimizui N. 1995. Flocculation of bacteria isolated from activated sludge in high BOD loading treatment. *J Ferment Technol*, **63**(1): 67~71
- Sun T-H (孙铁珩), Zhou Q-X (周启星). 2002. Harmless and resourceful wastewater technology and its industrialization. Proceeding of the 6<sup>th</sup> Convention of Department of Agriculture, Light and Textile Industry, and Environmental Engineering, Chinese Academy of Engineering. Beijing: Department of Agriculture, Light and Textile Industry, and Environmental Engineering, Chinese Academy of Engineering, 16~24 (in Chinese)
- Tatsi AA, Zouboulis AI, Matis KA, et al. 2003. Coagulation flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere*, **53**(7): 737~744
- Thakagi H, Kadowaki K. 1985. Flocculant production by *Peccilomyces* sp. Taxonomic studies and culture conditions for production. *Agric Biol Chem*, **49**(11): 3151~3157
- Tang X-H (汤心虎). 2003. Discolouring research on the properties of inorganic/organic macromolecular combined flocculation. *Environ Sci Technol* (环境科学与技术), **26**(3): 41~43 (in Chinese)
- Wang B-J (王炳建). 2002. Application study of the coagulant polyaluminum ferric silicate chloride (PAFSC) in water. *Environ Chem* (环境化学), **21**(6): 533~538 (in Chinese)
- Wang J (王杰). 2000. Study of the application of amphoteric polymeric flocculation in sludge dewatering. *Ind Water Treat* (工业水处理), **20**(8): 28~30 (in Chinese)
- Wang J (王杰), Xiao J (肖锦). 2000. Researching progress on amphoteric polymeric water agents. *Techn Equip Environ Poll Cont* (环境污染治理技术与设备), **1**(3): 14~18 (in Chinese)
- Wang W (王伟). 1998. Research progress on macromolecular flocculant and improving properties in the magnetization. *Technol Water Treat* (水处理技术), **24**(3): 171~174 (in Chinese)
- Wu B-Y (吴冰艳). 1997. Study on the properties and the preparation for a new decolored flocculation lignin quaternary ammonium salt. *Chem Environ Prot* (化工环保), **17**(5): 268 (in Chinese)
- Wu FC, Teng RL, Juang R. 2000. Comparative adsorption of metal and dye on flake and bead types of chitosan prepared from fishery wastes. *Harz Mat*, **B73**: 63~75
- Yan R-X (严瑞瑄). 1999. The present situation and the development of water treatment agent intermedia. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), **18**(6): 11~22 (in Chinese)
- Yin H (尹华). 2000. Study of the application property of starch modified cationic flocculant. *Environ Sci Technol* (环境科学与技术), **88**(1): 13~15 (in Chinese)
- Yu J. 2003. Characteristics of coagulation flocculation of humic acid with effective performance of polymeric flocculant and inorganic coagulant. *Water Sci Technol*, **47**(1): 89~95
- Zeng D-F (曾德芳). 2002. Production of chitosan used for flocculant in medium scale. *Environ Sci* (环境科学), **23**(1): 62~65 (in Chinese)
- Zhang K-S (张凯松), Zhou Q-X (周启星). 2003. Performance of a novel combined flocculant HECES. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), **14**(5): 789~793 (in Chinese)
- Zhang K-S (张凯松), Zhou Q-X (周启星), Sun T-H (孙铁珩). 2003. Advances and applications of treatment technology for sewage harmless and resourcefulness in small cities and towns. *Chin Eng Sci* (中国工程科学), **5**(2): 88~92 (in Chinese)
- Zhang P-F (张佩芳), Ni Z-M (倪哲明). 1990. Study on the properties of chitosan in food industry. *Environ Poll Prev* (环境污染与防治), **12**(3): 23 (in Chinese)
- Zhou Q-X (周启星). 2002. New cognition and solution of water resource crisis in Liaoning Province based on the 2<sup>nd</sup> World Water Forum. *Chin J Ecol* (生态学杂志), **21**(2): 36~39 (in Chinese)
- Zhou Q-X (周启星), Shi J-H (史建华). 1997. Effects of small town construction on the utilization and cycles of water resources and relevant ecological countermeasures. In: Yan L-J (严立蛟), eds. Research on and Probe into Ecology. Beijing: China Environmental Science Press. 295~299 (in Chinese)
- Zhou Q-X (周启星), Wang R-S (王如松). 1997. Ecological risk and background warning values of water pollution from rural urbanization. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), **8**(3): 309~313 (in Chinese)

作者简介 刘睿, 女, 1974年生, 博士研究生, 助理研究员. 主要从事污染控制化学与环境分析化学研究, 发表论文10余篇. E-mail: starliurui@126.com