

Research Development on Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Flocculation

Yan-yan Xu¹, Bin Li², Wei Zheng³, Xiao-xia Liu³, Xiao-li Li¹, Yan-feng Li^{1, 3*}

¹School of Resource and Environment Science, Lanzhou University, Lanzhou, China

²Research Institute of Lanzhou Petrochemical Company, Lanzhou, China

³College of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Biochemical Engineering and Environmental Technology, Lanzhou University, Lanzhou, China
Email: liyf@lzu.edu.cn

Abstract: The research development on the removal of heavy metal ions from aqueous solution by flocculation was reviewed, including the inorganic flocculants, organic macromolecule flocculants, microbiological flocculants and complex flocculants. The category of flocculants, mechanism of flocculation and application in removal of heavy metal ions from aqueous solution were introduced in detail. The flocculants holding high removal efficiency, safety, harmlessness and without secondary pollution, especially, the microbiological flocculants would be promising for the treatment process of micropollution water based on heavy metals.

Keywords: flocculation; heavy metal; water treatment

絮凝技术去除水中重金属离子的研究进展

徐艳艳¹, 李斌², 郑伟³, 刘晓侠³, 李晓丽¹, 李彦锋^{1, 3*}

¹兰州大学资源环境学院, 兰州, 中国, 730000

²兰州石化公司研究院, 兰州, 中国, 730000

³兰州大学化学化工学院, 兰州大学生物化工及环境技术研究所, 兰州, 中国, 730000

Email: liyf@lzu.edu.cn

摘要: 综述了各种絮凝技术对水中重金属离子的去除, 以及无机絮凝剂、有机高分子絮凝剂、微生物絮凝剂和复合絮凝剂的研究进展。详细介绍了絮凝剂的种类、絮凝机理以及絮凝剂去除水中重金属离子的应用, 讨论了有关絮凝剂的高效、安全无害、无二次污染的发展方向, 展望了微生物絮凝技术的发展前景。

关键词: 污水处理; 絮凝; 重金属污染

水体重金属污染对生态环境和人类健康危害极大, 主要包括汞、铅、镉、铬、砷等生物毒性显著的金属, 还包括具有一定毒性的锌、铜、钴、镍、锡、钒等^[1]。水体环境中的重金属物主要来自采矿、冶金、电镀等工业。重金属通过食物链进入人体可严重危害人类健康, 日本曾因镉和汞中毒而出现骨痛病和水俣病。不同种类的重金属在水中存在形态各异、水质也不同, 故处理方法也不同, 常用处理方法包括化学沉淀法、离子交换法、吸附法和生物法^[1]。絮凝技术是给水和工业废水的重要处理技术, 已在各种废水治理

过程中广泛应用^[2]。近年来, 絮凝技术去除水体环境中重金属离子的研究得到重视, 其对重金属微污染的大流量水体净化处理显示出独特的应用优势, 将会在采矿、冶金、电镀等工业废水预处理中得到应用。

絮凝技术可按絮凝剂种类的不同分为无机絮凝、有机高分子絮凝、微生物絮凝和复合絮凝技术, 各类絮凝技术的应用特点及适用废水水体也不相同。

1 无机絮凝技术

1.1 无机絮凝剂的分类

无机絮凝剂的应用有着悠久的历史^[3], 主要分为

资助信息: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07212-001-04)资助。*通讯作者: 李彦锋

铁盐和铝盐絮凝剂, 研究方向由一般的铁盐和铝盐向高分子聚合铁盐和聚合铝盐发展。一般来说, 聚合铁盐和聚合铝盐絮凝剂的效果好于一般的铁盐和铝盐^[4-5]。

对无机絮凝剂可进行改性, 引入羟基, 磷酸根等增强配位能力, 引入硅原子增强架桥作用。硅原子模型是四面体, 以硅酸盐改性聚合物, 聚合物可向各个方向聚合, 形成带支链的、环状的或网状的立体结构, 从而加强絮凝剂的吸附架桥作用, 增强絮凝效果。Dongsheng Wang等^[6]用硅酸盐改性聚铁絮凝剂, 增强了絮凝剂的絮凝效果。

1.2 絮凝机理

聚合铁盐和聚合铝盐絮凝剂溶于水中, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 可发生水解和聚合反应, 形成多核羟基络合物。这些络合物往往具有较高的正电荷和比表面积, 能迅速吸附水体中带负电荷的杂质, 中和胶体电荷, 压缩双电层及降低胶体的电位, 促进胶体和悬浮物等快速脱稳、凝聚和沉淀。

1.3 去除水中重金属离子的应用

采用无机混凝剂处理重金属废水, 一般是在弱碱性条件下, 使金属离子转化为氢氧化物沉淀, 在絮凝剂架桥吸附和电中和的作用下, 形成大的絮体沉降下来。

刘剑彤等^[4]采用三种铁盐絮凝剂, 聚氧·硫酸根合高铁(简称GC)、聚合铁和三氯化铁来处理碱性含砷废水, 其中聚合铁的效果最好, 二次混凝后废水中砷的去除率可达99.92%, 出水砷浓度为0.33 mg/L。张志等^[5]采用氧化-混凝法处理碱性含砷废水, 采用次氯酸钠为氧化剂, 聚合硫酸铁为混凝剂, 砷去除率为85%。曾能周^[7]采用絮凝共沉淀法治理某矿的高浓度含砷废水, pH=10时, 出水水质可达到0.50 mg/L, 但处理效果受pH影响较大。Binbing Han等^[8]用絮凝-微孔过滤法去除饮用水的砷, 其中以氯化铁和硫酸铁为絮凝剂, 结果表明, 微孔过滤之前使用絮凝工艺会显著提高砷的去除。

絮凝剂还具有助凝作用。严刚^[9]采用石灰混凝法处理含铅废水, 沉淀剂 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 Pb^{2+} 的生成物以胶体、微晶体和絮状物存在溶液中, 不能通过生成物自身沉降, 加入混凝剂能够促使胶体迅速沉降, 实验选用 FeSO_4 、 AlCl_3 、 FeCl_3 三种无机混凝剂作对比试验。

其中 FeCl_3 效果最好, 出水中 Pb^{2+} 浓度低于1.0 mg/L, 达到排放标准。

无机絮凝剂的优点是来源广, 价格低; 但投加量大, 沉降慢, 絮凝过程受pH影响较大, 对设备有一定的腐蚀, 并且污泥脱水困难, 因此在处理重金属废水中应用并不广泛, 主要用于处理某种特殊条件下的废水, 如碱性含砷废水。

2 有机高分子絮凝技术

2.1 有机高分子絮凝剂的分类

有机高分子絮凝剂相对于无机絮凝剂, 具有吸附架桥能力强, 形成絮体沉降快、易脱水, 投料量少, 产生的污泥量少, 残余离子少, 絮凝过程受pH影响小等优点, 近年来备受关注^[10-12]。

有机高分子的絮凝剂分为合成和天然两种。

合成有机高分子絮凝剂主要有聚丙烯酰胺, 聚二甲基二烯丙基氯化铵, 聚亚胺类等, 其中聚丙烯酰胺由于可以比较容易地制造出超高分子量的聚合物而应用最为广泛。合成高分子絮凝剂在国内外得到了广泛的研究与应用, 但存在单体有毒、难生物降解、价格昂贵等缺点。

天然有机高分子絮凝剂主要有多糖、甲壳素及其衍生物等, 近年来我国将其作为金属离子螯合剂、水处理絮凝剂的研究很活跃^[13]。其优点是价廉易得, 无毒; 但电荷密度小、分子量低、易于发生生物降解而失去絮凝活性。这类天然高分子化合物含有羟基、酚羟基等活性基团, 通过酯化、醚化、氧化、交联、接枝共聚等化学改性, 可增加其活性基团, 增强絮凝效果。天然高分子的化学改性吸引了众多人的关注^[14], 淀粉由于价廉易得, 对淀粉的改性, 研究非常活跃^[15-16]。

2.2 絮凝机理

絮凝机理主要包括三方面: 吸附架桥作用, 电中和作用和网捕作用。一般来说, 吸附架桥作用和电中和作用对于絮凝效果至关重要^[12], 但由于絮凝剂所含基团不同以及絮凝条件不同, 如pH, 絮凝剂浓度等, 絮凝机理又往往不一样。

将巯基引入到高分子絮凝剂中, 可使絮凝剂具有还原作用^[17-19]。段丽丽等^[17]研究高分子重金属絮凝剂交联淀粉-接枝丙烯酰胺-共聚黄原酸钠(CSAX)的除铜性能, 当CSAX处理含铜废水时, 首先将 Cu^{2+} 还原成

Cu^+ , 然后与 Cu^+ 发生离子交换反应, 形成较为稳定的螯合物。王进喜等^[18]将阳离子絮凝剂聚乙烯亚胺(PEI)和重金属络合剂巯基乙酸(TGA)进行复配, 研究了去除铜的机理, 首先 TGA 中的巯基将 Cu(II) 还原成 Cu(I) , 然后 Cu(I) 再与剩余的 TGA 络合形成不溶性胶体, 最后利用 PEI 的吸附架桥和电中和作用絮凝沉降。

絮凝剂中引入黄原酸根阴离子官能团^[20], 二硫代氨基甲酸^[21], 可具有重金属捕集功能, 当废水中存在 EDTA 等强络合物时, 也可取到良好的效果。

2.3 去除水中重金属离子的应用

有机高分子用于水处理已有超过 40 年的历史^[22], 并且当废水中含有致浊物质时, 絮凝效果往往有所提高^[2,20]。

合成有机高分子絮凝剂的使用量远大于天然有机高分子的使用量^[11]。Nicholas P. Hankins 等^[23]采用阳离子絮凝剂聚二甲基二烯丙基氯化铵去除水中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} , 首先将金属离子与腐殖酸结合, 然后再加入絮凝剂, Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 去除率分别可达 99% 和 70% 以上。Samuel Perret 等^[24]以聚丙烯酸(平均分子量 3×10^6)为絮凝剂考查其与水中低浓度的 Cd(II) 和 Pb(II) 的粘合性, 并与在相同条件下聚丙烯酸与铜(II)和镍(II)的配合能力^[25]比较, 结果表明, 配合能力由小到大依次为 $\text{Ni(II)} < \text{Cd(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Pb(II)}$, 其中 $\text{pH}=6$ 时铅的配合容量为 6.3 mmol $\text{Pb(II)}/\text{g PAA}$ 。

天然有机高分子絮凝剂用于水中重金属离子的去除研究也很活跃。壳聚糖分子中含有大量的氨基和羟基, 这些氨基和羟基含有孤对电子, 可投入到金属离子的空 D 轨道中, 形成稳定的螯合物($-\text{N}-\text{M}-\text{O}-$)^[26], 因此壳聚糖可用于去除多种重金属离子, 如 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等^[27]。陈天等^[28]以壳聚糖为絮凝剂回收模拟工业废水中的 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} , 处理后溶液中 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 的浓度低于 0.1 mg/L, Pb^{2+} 浓度低于 1 mg/L。Rosângela Bergamasco 等^[29]通过壳聚糖絮凝-微孔过滤方法来处理天然水, 当过滤速度分别为 45 和 90 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, 铁离子的去除率都可达 100%。J. Beltrán Heredia 等^[30]研究了单宁酸类絮凝剂对地表水中的 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} 的去除效果, 三种金属的去除率分别可达 90%, 75%, 70%。

天然有机高分子的改性研究非常活跃, 改性后的絮凝剂增加了活性基团, 改善了降解性能, 提高了絮凝效果。B. S. Kim 等^[31]以玉米淀粉、三氯氧磷、氯乙

酸钠为原料合成交联羧甲基淀粉, 其对废水中 Cu 去除率大于 80%, Pb、Cd、Hg 去除率大于 99%。Dinesh Kumar Mishra 等^[32]合成了 K-卡拉胶和 N,N-二甲基丙烯酰胺的接枝共聚物, 测试表明该絮凝剂对金属离子显示了良好的去除效果。Jiacai Duan 等^[2]以交联的魔芋葡甘露聚糖, 丙烯酰胺, 黄原酸钠为原料合成一种新型功能高分子絮凝剂, 对于 50 mg/L 的铜溶液, 去除率可达 95% 以上。

絮凝剂的发展方向是高效, 安全无害, 无二次污染; 而有机高分子絮凝剂虽然效果好, 但价格昂贵, 难于生物降解, 因此其研究方向是加强絮凝机理的研究, 合成出更高效的絮凝剂, 如超高分子量絮凝剂, 交联絮凝剂等; 加强工业化生产, 降低价格; 提高絮凝剂的生物降解性。

3 微生物絮凝技术

3.1 微生物絮凝剂

微生物絮凝剂指微生物菌体以及菌体产生的具有絮凝剂活性的代谢产物, 主要有多聚糖, 蛋白质, 纤维素和 DNA 等。能产生絮凝剂的微生物种类很多, 如细菌^[33]、放线菌^[34]、真菌^[35-36]、藻类^[37]等, 这些微生物大量存在于土壤、活性污泥和沉积物中^[38]。

微生物絮凝剂经济高效, 易生物降解, 无毒, 无二次污染, 并且能产生絮凝剂的微生物种类多, 生长快, 易实现工业化, 但絮凝过程缺乏稳定性, 对不同水质需要不同的处理条件, 当废水中含有大量对微生物生长有毒的物质时, 絮凝效果差。

3.2 絮凝机理和影响因素

从化学本质上讲, 微生物絮凝剂主要是微生物代谢所产生的多聚糖^[33]和蛋白质^[36-37], 有些还包括金属离子, 如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等^[38]。不同絮凝剂在絮凝过程中发生作用的基团是不一样的, 因此絮凝机理也不一样。一般以为, 絮凝剂的主要作用是桥梁作用和电中和作用。其它的絮凝作用机理如网捕作用, 只可解释部分絮凝现象。

影响微生物絮凝的主要因素有温度, pH, 无机金属离子和絮凝剂的分子量等。温度对絮凝效果影响较大, 因为絮凝剂的蛋白质成分在高温变性会丧失部分絮凝能力, 由多聚糖构成的絮凝剂受温度影响较小。pH 变化会影响絮凝剂的带电状态和电中和能力, 从而

影响絮凝活性。适当浓度的金属离子可提高微生物絮凝剂的絮凝活性^[36], 如 Ca^{2+} 的存在可加强化学架桥作用, 显著提高絮凝剂的活性。微生物絮凝剂的分子量大小对絮凝活性影响很大, 分子量大, 吸附位点多, 携带的电荷量大, 中和能力强, 分子量大也会促进架桥作用和卷扫作用。

3.3 去除水中重金属离子的应用

自 70 年代以来, 美国、日本等国家对微生物絮凝剂及其应用进行了大量的研究, 但我国在此方面的研究尚处于实验室阶段^[38]。当所处理的重金属废水浓度为 1-100 mg/L 时, 生物絮凝剂在操作费用和原材料成本上拥有独特优势, 效果显著。

胶质芽孢杆菌 (*Bacillus mucilaginosus*) 所产生的微生物絮凝剂处理废水中低浓度 (小于 100mg/L) Cr^{6+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ti^{4+} 等具有很好的絮凝效果^[39-40], 而对于高浓度的重金属废水, 处理效果则不理想^[41]。该絮凝剂的絮凝机理主要是吸附架桥作用^[42]。赵海霞等^[40]利用硅酸盐细菌 GY03 菌株所产生的絮凝物质处理煤矿废水, 对总铁、 Zn^{2+} 和 Ti^{4+} 的最大去除率分别为 91.94%, 90.93% 和 90%。马军等^[43]以硫酸盐还原菌为生物絮凝剂探讨了处理含铬工业废水的效果, 各因素在最佳工况范围内铬的处理效率高达 99%。王国惠^[44]从活性污泥中提取的 WJ2100 絮凝剂菌株, 当 pH=6.5 时对 Fe^{3+} 、 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 等有很好的絮凝作用, 其中 Ca^{2+} 絮凝效果最好。

微生物絮凝剂由于具有高效性, 无二次污染, 符合絮凝剂的发展方向, 因此具有广阔的发展前景。但由于废水中要去除的重金属离子大多是有毒有害的, 若浓度较高会抑制生物的活性, 甚至使其中毒死亡, 因此比较适合处理低浓度的重金属废水。微生物絮凝剂的发展方向是优化高效絮凝剂产生菌选育和培养的条件; 加强微生物絮凝剂的作用机理研究, 研制出具有针对性的高效微生物絮凝剂; 通过遗传工程驯化或构造出具有特殊功能的菌株; 扩大微生物絮凝剂的工业化生产。

4 复合絮凝技术

由于单一絮凝剂的局限性, 国内外开展了多元复合型絮凝剂的研究^[45], 复合絮凝剂具有环境友好, 经济效益高等优点^[46], 主要包括三类: 无机-无机高分子复合絮凝剂, 无机-有机高分子复配絮凝剂, 有机-有

机高分子复合絮凝剂, 其中有机-有机高分子复合絮凝剂研究较少。具有代表性的无机-无机高分子复合絮凝剂是聚合铝铁。杨惠森等^[47]采用自制的硅钙复合型聚合氯化铝铁 (SCPAFS) 絮凝剂处理制革废水, Cr^{3+} 的去除率为 85% 左右。聚合铝铁兼有铝盐和铁盐絮凝剂的特点, 形成絮体大, 沉降快, 过滤性强, 缺点是残留铝量较大。

无机-有机高分子复合絮凝剂可使水中的铝的含量大大降低^[46]。其中, 无机絮凝剂主要起到电中和作用, 使水中胶体发生凝聚, 然后通过有机絮凝剂的架桥作用和网捕作用, 沉淀下去, 处理效果优于单一絮凝剂^[48]。Defang Zeng 等^[46]以壳聚糖, 聚合氯化铝和硅酸盐为原料合成一种新型复合絮凝剂, 与传统的絮凝剂聚合氯化铝相比, COD、SS、 Al^{3+} 的去除率分别提高了 1.8-23.7%、50%、61.2-85.5%, 费用却降低了 7-34%。邵颖等^[49]的研究表明, 聚合铝与壳聚糖复合能相互促进其絮凝效能, 应用于含 Cu^{2+} 53 mg/L、 Zn^{2+} 56 mg/L 的重金属废水, 去除率可达 97% 以上。

复合絮凝技术还包括化学生物絮凝工艺, 即同时使用化学类絮凝剂和生物类絮凝剂。由于生物絮凝剂受重金属浓度的制约, 并且缺乏稳定性能, 部分投药量大, 与化学絮凝剂同时使用, 可提高效率, 减少污泥产量。已有研究表明化学生物絮凝技术对铬、锰和铜的去除效果优于单一的化学絮凝, 同时可大幅降低出水中铝元素的含量^[4,50-51]。

5 结论及展望

1) 无机絮凝技术由于絮凝剂投加量大, 沉降慢, 絮凝过程受 pH 影响较大, 因此在处理重金属废水中应用并不广泛, 主要用于处理某种特殊条件下的废水。

2) 有机高分子絮凝剂由于絮凝效果好, 目前絮凝剂的研究主要集中在此。

3) 絮凝剂的发展方向是高效, 安全无害, 无二次污染, 因此微生物絮凝剂具有广阔的发展前景。

4) 生物处理法并不适合于所有的条件, 如间歇进水, 废水中含有大量的对微生物生长有毒的物质等, 而化学处理法易于控制, 对毒性物质和温度变化不敏感, 可承受变化较大的负荷和流量, 因此, 生物絮凝与化学絮凝同时应用将成为一种趋势, 具有巨大的发展潜力。

References (参考文献)

- [1] Dongliang Lu, Lu Xia. Treatment Method of Heavy Metal Wastewater and its Progress[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2008, 37(12): 32-36 (Ch).
鲁栋梁, 夏璐. 重金属废水处理方法与进展[J]. 化工技术与开发, 2008, 37(12): 32-36.
- [2] Jiakai Duan, Qi Lu, Ruowen Chen, et al. Synthesis of a novel flocculant on the basis of crosslinked Konjac glucomannan-graft-polyacrylamide-co-sodium xanthate and its application in removal of Cu^{2+} ion[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80: 437-442.
- [3] Babinkov. Discussing of Water coagulation[M]. Beijing: China Building Industry Press, 1986.
- [4] Yusong Zhou, Fumin Ren, Zhaoyi Xu, et al. Experimental research on removal of metal elements in wastewater by chemical flocculation and chemical bio-flocculation processes[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2006, 32(4): 44-47 (Ch).
周玉松, 任福民, 许兆义等. 两种絮凝工艺去除污水中金属元素的对比试验[J]. 给水排水, 2006, 32(4): 44-47.
- [5] Zhi Zhang, Zhuangwu Kang. Technical Reform on Using oxidation-Coagulation Process to Treat the Alkaline Arsenic-Containing Wastewater[J]. *Environmental Science and Management*, 2008, 33(6): 98-100 (Ch).
张志, 康壮武. 氧化-混凝工艺处理碱性含砷废水的技术改造[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(6): 98-100.
- [6] Dongsheng Wang, Hongxiao Tang. Modified inorganic polymer flocculant-PFSi: its preparation, characterization and coagulation behavior[J]. *Water Research*, 2001, 35(14): 3418-3428.
- [7] Nengzhou Zeng. An Experiment and Research for the Technology to Treat the High Concentration Arsenic in Wastewater[J]. *Guangzhou Chemical industry*, 2009, 37(1): 125-126 (Ch).
曾能周. 采选矿废水中高浓度砷治理工艺的试验研究[J]. 广州化工, 2009, 37(1): 125-126.
- [8] Binbing Han, T. Runnells, J. Zimbron, et al. Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration[J]. *Desalination*, 2002, 145: 293-298.
- [9] Gang Yan. Study on Treatment of Heavy Metal Ions Wastewater by Lime-flocculation[J]. *Journal of Qinghai University(Nature Science)*, 2006, 24(2): 13-16 (Ch).
严刚. 石灰混凝法处理重金属废水的实验研究[J]. 青海大学学报(自然科学版), 2006, 24(2): 13-16.
- [10] Lijie Miu, Zaiman Liu, Wei Guo, et al. Research Development of Cationic Polymer Flocculants[J]. *Chemical Engineer*, 2009, (1): 35-37 (Ch).
缪利杰, 刘再满, 郭薇等. 阳离子高分子絮凝剂的研究及进展[J]. 化学工程师, 2009, (1): 35-37.
- [11] Xiaxia Jin, Weicai Zhang. The Talk of Flocculation Category[J]. *Journal of Filtration & Separation*, 2009, 9(1): 44-48 (Ch).
靳侠侠, 张伟才. 絮凝剂的种类之浅谈[J]. 过滤与分离, 2009, 9(1): 44-48.
- [12] B. Bolto, J. Gregory. Organic polyelectrolytes in water treatment[J]. *Water Research*, 2007, 41: 2301-2324.
- [13] Yuting Wang, Yuhong Liu, Shuqin Zhang. Advances in Chemical Modification and Application of Chitin, Chitosan and their Derivatives[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2002, 15(1): 13-14 (Ch).
汪玉庭, 刘玉红, 张淑琴. 甲壳素、壳聚糖的化学改性及其衍生物应用研究进展[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(1): 13-14.
- [14] D. K. Mishra, J. Tripathy, K. Behari. Synthesis of graft copolymer (k-carrageenan-g-N, N-dimethylacrylamide) and studies of metal ion uptake, swelling capacity and flocculation properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 71: 524-534.
- [15] Xiaoxiong Wang, Yuan Zhang, Guangli Liu, et al. Survey of the research on the modified starch flocculants[J]. *Industrial Water Treatment*, 2009, 29(1): 6-9 (Ch).
王小雄, 张媛, 刘光利等. 淀粉絮凝剂的研究概况[J]. 工业水处理, 2009, 29(1): 6-9.
- [16] Hui Song, Di Wu, Ruiquan Zhang, et al. Synthesis and application of amphoteric starch graft polymer[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78: 253-257.
- [17] Lili Duan, Qing Chang, Xuekui Hao, et al. Study on Removing Copper and Turbidity Behavior of Macromol Ecule Heavy Metal Flocculant CSAX[J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(1): 60-63 (Ch).
段丽丽, 常青, 郝学奎等. 高分子重金属絮凝剂CSAX除铜、除浊性能研究[J]. 环境化学, 2008, 27(1): 60-63.
- [18] Jinxi Wang, Qing Chang, Min Zhang. Study on Removing Cu(II) and turbidity by PEI-TGA Combined Flocculation[J]. *Environmental Science and Management*, 2006, 31(6): 51-53 (Ch).
王进喜, 常青, 张敏. PEI-TGA复配絮凝除浊、去铜的研究[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(6): 51-53.
- [19] Jinjin Chen, Qing Chang, Min Xu. Treatment of Mercury Wastewater with the Macromolecular Heavy Metal Flocculant MAPEI[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(7): 1442-1445 (Ch).
陈瑾瑾, 常青, 徐敏. 高分子重金属絮凝剂MAPEI处理含汞废水[J]. 环境科学学报, 2009, 29(7): 1442-1445.
- [20] Huaili Zheng, Chaoyong Gao, Chun Yang, et al. Study on Removal of Cu(II) and Pb(II) in Wastewater with Organic Macromolecule Heavy Metal Trapping Flocculant CU#J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, 2(3): 304-308 (Ch).
郑怀礼, 高朝勇, 阳春等. 有机高分子重金属捕集絮凝剂CU#对Cu(II)和Pb(II)的去除研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(3): 304-308.
- [21] Yosiyuki Tanaka, Yanzheng Yan. The treatment of Heavy mental wastewater by Macromolecule Heavy Metal Trapping Flocculant[J]. *Environmental Science and Management*, 1988, (3): 46-50 (Ch).
田中良幸, 严言正. 高分子重金属捕集剂处理重金属废水[J]. 环境科学与管理, 1988, (3): 46-50.
- [22] S. Kawamura. Considerations on improving flocculation[J]. *Journal American Water Works Association*, 1976, 68 (6): 328-336.
- [23] N. P. Hankins, Na Lu, N. Hilal. Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 51: 48-56.
- [24] S. Perret, C. Morlay, M. Cromer, et al. Polarographic study of the removal of cadmium(II) and lead(II) from dilute aqueous solution by a synthetic flocculant comparison with copper(II) and nickel(II)[J]. *Water Research*, 2000, 34(14): 3614-3620.
- [25] C. Morlay, M. Cromer, O. Vittori. The removal of copper(II) and nickel(II) from dilute aqueous solution by a synthetic flocculant: a polarographic study of the complexation with a high molecular weight poly(acrylic acid) for different pH values[J]. *Water. Research*, 2000, 34: 455-462.
- [26] Xianglin Zhang. Complex Compound Chemistry [M]. Beijing: Chinese Chemical Industry Publishers, 1979.
- [27] R. Bassi, S. O. Prasher, B. K. Simpson. Removal of selected metal ions from aqueous solutions using chitosan flakes[J]. *Separation Science and Technology*, 2000, 35(4): 547-560.
- [28] Tian Chen, Shixin Wang. Recover Protein, Dyes and Heavy Metal Ions from Industry Wastewater By chitosan as flocculants[J]. *Jiangsu Environmental Technology*, 1996, (1): 45-46 (Ch).
陈天, 汪士新. 利用壳聚糖为絮凝剂回收工业废水中蛋白质、染料以及重金属离子[J]. 江苏环境科学, 1996, (1): 45-46.
- [29] R. Bergamasco, C. Bouchard, F. V. da Silva, et al. An application of chitosan as a coagulant/flocculant in a microfiltration process of natural water[J]. *Desalination*, 2009, 245: 205-213.
- [30] J. B. Heredia, J. S. Martín. Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent[J]. *Journal of*

- Hazardous Materials*, 2009, 165: 1215–1218.
- [31] B. S. Kim, S. T. Lim. Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1999, 39: 217–223.
- [32] D. K. Mishra, J. Tripathy, K. Behari. Synthesis of graft copolymer (k-carrageenan-g-N, N-dimethylacrylamide) and studies of metal ion uptake, swelling capacity and flocculation properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 71: 524–534.
- [33] R. Kurane, S. Hatakeyama, H. Tsugeno. Correlation between flocculant production and morphological changes in *Rhodococcus erythropolis* S-1[J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1991, 72(6): 498–500.
- [34] J. Nakamura, S. Migashiro, Y. Hirose. Screening, isolation and some properties of microbial cell flocculants[J]. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1976, 40(2): 377–383.
- [35] H. Takagi, K. Kadowaki. Purification, chemical properties of a flocculant produced by *Paecilomyces*[J]. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1985, 49(11): 3159–3164.
- [36] J. Nakamura, S. Miyashiro, Y. Hirose. Purification and chemical analysis of microbial cell flocculant produced by *Aspergillus sojae* AJ7002[J]. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1976, 40(3): 619–624.
- [37] Y. Bar-Or, M. Shilo. Characterization of macromolecular flocculants produced by *Phormidium* sp. Strain J-1 and by *Anabaenopsis circularis* PCC 6720[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1987, 53(9): 2225–2230.
- [38] Tong Zhang, Huailan Zhu, Zhe Lin. Progresses of Microbial Flocculant Studies and Application[J]. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 1996, 2(1): 95–105 (Ch).
张彤, 朱怀兰, 林哲. 微生物絮凝剂的研究与应用进展[J]. *应用与环境生物学报*, 1996, 2(1): 95–105.
- [39] Bin Lian, Ye Chen, Sheng Yuan, et al. Study on the flocculability of metal ions by *Bacillus mucilaginosus* GY03 strain[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2004, 23(4): 380–386.
- [40] Haixia Zhao, Bin Lian, Zuohuang Xie, et al. Water Quality Analysis and Microbial Treatment to the Colliery Area of Kaili in Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2008, 28(1): 71–76 (Ch).
赵海霞, 连宾, 谢作晃等. 贵州凯里煤矿地区水质分析及微生物处理实验研究[J]. *矿物学报*, 2008, 28(1): 71–76.
- [41] Minjie Yao, Bin Lian. Microbial Flocculability on Wastewater Containing High Concentration Heavy Metal Ions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 32(11): 1–4 (Ch).
姚敏杰, 连宾. 微生物絮凝剂对高浓度重金属离子废水絮凝作用研究[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(11): 1–4.
- [42] Bin Lian, Ye Chen, Jing Zhao, et al. Microbial flocculation by silicate bacterium *Bacillus mucilaginosus*: applications and mechanisms[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(11): 4825–4831.
- [43] Jun Ma, Liping Qiu, Xinghua Hao, et al. Treatment of Chromium Bearing Wastewater by Microbiological Flocculation[J]. *Journal of Harbin University of C. E. & Architecture*, 2001, 34(5): 44–48 (Ch).
马军, 邱立平, 郝醒华等. 微生物絮凝法处理含铬工业废水中试研究[J]. *哈尔滨建筑大学学报*, 2001, 34(5): 44–48.
- [44] Guohui Wang. Screen of a Bio-flocculants- producing Strain and Study on Flocculating Activity[J]. *Microbiology*, 2006, 33(5): 107–111 (Ch).
王国惠. 一株生物絮凝剂产生菌的筛选及絮凝活性研究[J]. *微生物学通报*, 2006, 33(5): 107–111.
- [45] Yonghui Song, Zhaokun Luan. The Studies on Characteristics of Polyaluminum-silicon Complex Flocculants[J]. *Environmental Chemistry*, 1997, 16(6): 541–545 (Ch).
宋永会, 栾兆坤. 新型聚铝硅复合絮凝剂的制备及性能研究[J]. *环境化学*, 1997, 16(6): 541–545.
- [46] Defang Zeng, Juanjuan Wu, John F. Kennedy. Application of a chitosan flocculant to water treatment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 71: 135–139.
- [47] Huisen Yang, Hongguang Jia, Lijun Zhou. Study on Utilization of New Inorganic High Polymers in Waste Water Leather Making[J]. *Journal of Salt Lake Science*, 1994, 2(4): 41–44 (Ch).
杨惠森, 贾红光, 周理君. 新型无机高分子絮凝剂在制革废水中的应用研究[J]. *盐湖研究*, 1994, 2(4): 41–44.
- [48] Xiangai Wang. The Research Status and Prospect of Domestic Polymeric Flocculation[J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2009, 17(3): 57–61 (Ch).
王香爱. 中国高分子絮凝剂的研究现状与展望[J]. *化工科技*, 2009, 17(3): 57–61.
- [49] Ying Shao, Yuhua Ye. The Flocculating Behaviors and Application of Polyaluminum-Chitosan Polymer Composites[J]. *Journal of Ningbo University (NSEE)*, 2002, 15(1): 83–85 (Ch).
邵颖, 叶玉汉. 聚合铝-壳聚糖复合絮凝剂的絮凝性能及其在重金属废水中的应用[J]. *宁波大学学报(理工版)*, 2002, 15(1): 83–85.
- [50] Yusong Zhou, Fumin Ren, Siqing Xia, et al. Research on Chemical-biological Flocculation Process for Removing Heavy Metals in Municipal Wastewater[J]. *China Water & Wastewater*, 2006, 22(5): 10–13 (Ch).
周玉松, 任福民, 夏四清等. 化学生物絮凝工艺去除城市污水中重金属的研究[J]. *中国给水排水*, 2006, 22(5): 10–13.
- [51] Zhongbiao Wu, Weimin Ni, Baohong Guan. Application of chitosan as flocculant for coprecipitation of Mn(II) and suspended solids from dual-alkali FGD regenerating process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 757–76.