

用于水和废水处理的混凝剂和絮凝剂的研究进展*

杨东宁 袁东星 李权龙

(厦门大学环境科学研究中心, 厦门 361005)

摘要 分三部分论述了90年代以来国内外混凝剂和絮凝剂研究的主要进展: 1) 混凝、絮凝的微观机理及其行为的研究成果和实验研究手段; 2) 混凝剂和絮凝剂的开发; 3) 混凝和絮凝方法在废水处理中的净化效率的提高、条件优化和在线监控等。

关键词 混凝剂 絮凝剂 研究进展

Progress on development and application of coagulants and flocculent in water and wastewater treatment Yang Dongning, Yuan Dongxing, Li Quanlong, Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005

Abstracts The recent development of coagulants and flocculent was reviewed. Three topics were discussed: (1) Mechanisms of coagulants and flocculent, and the experimental methods of process study; (2) Development of coagulants and flocculent; (3) Researches on improvement of coagulants and flocculent efficiency, process optimization and on-line monitoring and controlling as well.

Keywords Coagulant Flocculent Water treatment

1 关于混凝和絮凝机理的研究进展

目前得到普遍认可的混凝机理有压缩双电层, 电中和, 桥联作用和网捕作用^[1]。常青回顾了混凝机理研究的总体进展并指出长期研究的目标^[2]。最近, 无机高分子絮凝剂 (IPF) 的混凝/絮凝机理和行为成为研究热点^[3,4]。传统混凝剂投加后一般经历水解和吸附过程, 而 IPF 则能更多地形成有效絮凝的形态 Al_3 ^[5,6]。

1.1 混凝/絮凝行为研究进展

传统混凝剂混凝行为的研究仍颇受关注。冯利等^[7]对铝盐水解聚合形态的分布等问题进行分析并推断 $Al_3(OH)_3$ 是铝盐的最佳混凝形态。Arias 等^[8]发现铝盐和铁盐混凝行为的差别在于其氧化物沉淀形态的不同, 且当铁盐或铝盐存在时腐植酸 (HA) 从溶液中被去除的比例将会增加 ($> 91\%$)^[9]。Rahni 等人^[10]讨论了 $Fe(III)$ 混凝沉降水杨酸的机理。铁离子对芳香酸的混凝去除取决于芳环上酸性基团的数目和位置, 只有至少在邻位具有两个羧基或羟基的化合物才能明显地被 $Fe(III)$ 混凝去除。Ma 等^[11]处理高岭土悬浊液时发现未陈化的 $FeCl_3$ 溶液的 Fe^{3+} 在低浓度时起电中和作用, 高浓度时其水解物起桥联剂的作用。Kang 等^[12]研究了温度对铁盐混凝剂混凝动力学过程的影响。Chang 等^[13]试验了明矾在不同的 pH 条件下的脱水效率的规律。

高分子吸附过程动力学研究对混凝/絮凝过程的优化设计甚为关键。Langer 等^[14]证明过长时间的搅拌会导致大絮团的破裂, 或破坏颗粒物絮团的表面, 从而导致过多高分子吸附在颗粒物表面。李大鹏等^[15]建立了 HPAM 分子与碱式铝离子

交联反应的模型。Glasgow 等^[16]采用了独创的沉降实验, 量化评估絮凝剂在高岭土悬浊液中的絮凝动力学行为。

近期研究多集中在无机高分子 (IPF) 的絮凝机理上。IPF 的絮凝形态学, 尤其是 Al_3 的形成及稳定性成为研究热点。汤鸿霄^[5]指出溶液化学和形态分布方面的研究, 如铝盐及铁盐的水解与聚合, 是开发高效絮凝剂必需的理论准备; 并认为 IPF 的絮凝机理介乎传统混凝剂与有机絮凝剂之间。对 IPF 水解聚合过程中形态变化的研究中, 水解度参数比碱基度参数更能反映问题^[5,17]。

模型方法是研究混凝/絮凝及相关过程的重要手段, 目前开展得尚不充分。Sholji 等^[18]建立了描述气动絮凝动力学的数学模型。在溶液化学及形态分布方面, 有研究^[5]认为聚合铝有六边形及三叉形两种主要形态的 FTCS 模型。

1.2 混凝/絮凝过程研究的实验方法研究

Ferron 逐时络合分光光度法 (FTCS) 是研究聚合物水解形态的有效手段^[5]。Bertram 等^[19]认为 Ferron 法简易经济, 可确定和量化研究铝阳离子以及核磁共振光谱 (NMR) 无法分析的低浓度溶液中铝的形态, 并通过该方法发现阳离子、特别是聚铝的不同形态对碱式氯化铝絮凝效率具有重要作用。汤鸿霄等^[6]通过电位法、²⁷Al NMR、FTCS、流式检测计、zeta 电位法、絮凝检测计和烧杯沉降等实验方法检验了 IPF 优于传统铝盐混凝剂的絮凝行为。栾兆坤等^[20,21]采用改进的 Al-Ferron 快速测定法和流动电流技术研究了铝与聚铝水解形态的转化规律、稳定性及荷电状况。另外, 光学显微镜 (LM)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 和原子显微镜 (AFM) 等^[22,23]以及光子相关光谱 (PCS)^[24]被用于表征混凝剂形态和含水絮团, 大

第一作者: 杨东宁, 男, 1973年生, 厦门大学环境科学研究中心 97级博士生

* 厦门市科委夕阳红基金会资助项目

型视频记录仪等也被用于连续记录絮团粒径和产生光电输出图^[16]。

2 混凝剂和絮凝剂的开发

2.1 无机高分子絮凝剂

无机高分子絮凝剂 (IPF) 研究进展较大, 复合型絮凝剂成为近来的研究热点。汤鸿霄^[5]将 IPF 归纳为阳离子型、阴离子型、无机复合型和无机-有机复合型四种。

高宝玉等^[25]以硅酸钠、硫酸和硫酸铁为原料制备了聚硅酸硫酸铁 (PFSS), 当其 Fe/SiO_2 比在 1.5 以上时对高岭土悬浊液浊度去除效果最佳。王东升等^[26]用水玻璃、氯化铁和无机酸制备聚硅铁 (FPS), 当其 Fe/Si 比为 1 活化时间为 1 h 时絮凝效果最佳。硅的形态分布研究对复合型硅絮凝剂的研制具有指导意义^[27]。袁相理等^[28]制备出更稳定的聚硅酸硫酸铝 (PASS), 适应于室温或更低温度。Kwak^[29]研制硅化的聚硫酸铝 (Si-PAS, $OH^-/Al^{3+} = 0.75$) 对浊度去除效果良好, 但其对水温 and pH 相当敏感。

Li 等^[30]采用氮氧化物催化氧化硫酸亚铁的方法制备了聚合硫酸铁 (PFS)。Koether 等^[31]利用铝和石灰石粉合成聚合碱式硫酸铝 (PAHS)。电化学方法^[32, 33]也被用以制备多功能高效无机絮凝剂。Beecroft 等^[34]制备的部分中和硫酸铝 (PNAS) 溶液在某些水处理中性能优异。Dia. 等^[35]发现预水解的聚铝或聚铁对浊度去除效果最佳时的碱基度范围在 0.5~1 之间。

2.2 有机高分子絮凝剂

阳离子高分子絮凝剂的优良絮凝能力使其成为水处理首选絮凝剂, 从而得到广泛的研制和应用^[36-39]。其中带有一定电荷密度的效果更佳。另外, 经疏水性处理后其对油脂的去除颇有效果^[40]。

季胺盐类阳离子絮凝剂不仅有很好的缓蚀、分散阻垢作用, 而且还有强杀菌作用^[41]。朱红等^[42]通过多种药剂与聚多胺复配得到有机复合阳离子絮凝剂 PN-5。Kim 等^[43]合成了丙胺和氯甲代氧丙环的聚缩物 (PPE), 对膨润土悬浊液和压缩污泥有絮凝和过滤增效作用。Gan. 等^[44]比较了合成絮凝剂 HE PEI 和 PAM 与天然高分子壳聚糖以及铝混凝剂对造纸黑液中木质素 (色度和 TOC) 的去除效果, 结果表明, 壳聚糖对色度和 TOC 的去除效果最好, 分别为 90% 和 70%。

2.3 废弃物回收制备的混凝剂和絮凝剂

以废治废是污染控制的一个重要途径^[45], Caceres 等^[46]报道, 将含有铁、硫酸根、氯、镁、钠和铜等离子的废水经过处理后可得到用于城市污水处理的混凝剂。Allal 等^[47]指出钢铁工业副产品硫酸亚铁可与硝酸或硝酸硫酸混合酸反应, 产生具有混凝作用的硫酸铁和硝酸盐。吴敦虎等^[48]介绍了采用硼泥复合混凝剂处理印染废水的效果, 当剂量为 0.3~0.6 g/L, pH 值为 4.0~11.5 时增强除色率至 92% 以上, 优于 PAC。Sengil 等^[49]发现明矾石在 700℃ 煅烧后可溶于水, 有助混凝的效果。

2.4 天然混凝剂和絮凝剂

由于高残留铝浓度对人体健康的危害, 引发了世界范围的对新型无毒、无害混凝剂和絮凝剂的研究。Gan. 等^[50]认为壳

聚糖同合成絮凝剂如聚丙烯酰胺 (PAM) 聚乙烯等相比是一种高效絮凝剂。将 0.4 U/mL 过氧化物酶、2 mg/L 壳聚糖和 8×10^{-4} mol/L 过氧化氢混合使用可使水中氯酚去除率达 93% 以上。Huang 等^[51]发现 pH 条件对壳聚糖絮凝效果影响不大, 电中和并非壳聚糖絮凝的主要机理。热带植物 *Moringa oleifera* 种子中含有一种可食用油和具有优异絮凝性能的水溶性物质。Ndabigengesere 等^[52]指出其中的絮凝活性物质是分子量为 13 kDa 等电点为 10~11 的二聚体阳离子蛋白质。这种天然絮凝剂的优点是无毒、可生物降解, 且不影响出水 pH 值和电导率, 其污泥产生量亦只有铝盐絮凝剂的 1/4 到 1/5。Alsamawi^[53]研究了秋葵种子、汁液、茎和根的提取物的絮凝效果。雷中方等^[54]发现木质素的网状结构具有强的吸附和网捕能力, 对 pH 值小于 4 的高岭土悬浮液有良好的絮凝效果, 且不受电荷状态的影响。

2.5 生物混凝剂和生物絮凝剂

某些生物絮凝剂性能优异, 而且不对环境造成二次污染。张木兰^[55]、辛宝平等^[56]从培养条件、结构及分子生物学研究等方面对生物絮凝剂的研制和应用进展进行了综述。

Suh 等^[57]从土壤样中分离并鉴定了能产生优良絮凝物质的杆状菌株。Uma 等^[58]利用富集培养法从受污土壤中得到格兰氏阳性的杆状菌株。Yokoi 等^[59]从杆状菌株培养中获得的谷氨酸 (γ -PGA) 是一种无毒高效的絮凝剂; 另外还指出 *sp. By-29* 菌株^[60]和属于杆状菌株的 *PY-90* 菌株^[61]所产生的絮凝物质的絮凝能力可被 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 等无机离子加强。孟琴等^[62]利用废弃微生物制备了呈正的表面 ζ 电势的生物材料, 并研究了其絮凝动力学和再生情况。Wang 等^[63]筛选出的 27 种菌株能产生对高岭土有絮凝作用的物质, 其中分子量高于 10⁵ Da 的有高效除浊和除色功能, 并能被 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 等增效。Kurane 等^[64]利用超离心、萃取及硅胶色谱技术分离提纯了一种脂类生物絮凝剂, 该絮凝剂可用乙醇等直接从红平红球菌 (*Rhodococcus erythropolis* S-1) 细胞中萃取得到^[65]。Lee 等^[66]利用多步沉淀的方法从 *Archuadendron sp. TS-49* 培养基中得到的絮凝物质在 pH 3.0 时絮凝效果最佳, 且能被 $FeCl_3$ 或 $FeSO_4$ 等无机盐增效。Kwon 等^[67]从腐叶中分离出可产生絮凝的物质 *Pestana*, 在剂量为 1 mg/L 时效果最佳, 并可被 $CaCl_2$ 或 $FeCl_3$ 等无机盐增效。

3 混凝剂/絮凝剂的应用

3.1 混凝/絮凝效果的改善

混凝/絮凝效果改善方面的研究对水处理的实际工作有重要的意义。例如, 将不同的混凝剂及絮凝剂配合使用有助于改善混凝/絮凝效果^[68]。

Gregor 等^[69]提出了在保证受 pH 值影响的混凝或助凝材料 (如酸、明矾和石灰等) 充分发挥作用的同时, 控制 pH 值以达到去除 NOM (天然有机物) 的最佳效果的方法; 并指出, 在投加混凝剂前调 pH 值至 4~5 有助于形成互相牵连的 NOM-Al 络合物, 从而形成不溶性的桥联复合物以最终发展为絮团。

通过加入过量混凝剂并调低 pH值的方法提高去除天然有机物的效率的方法称作“增效混凝”。在此条件下,预聚合的混凝剂能以相对较低的剂量取得更好的除色效果,并降低污泥产量和处理成本^[70]。Heinz^[71]对暴雨污水进行增效处理时发现 PAC效果显著,最佳絮凝条件为 0.06 mmol/L Al³⁺、pH值不高于 6

尽管在絮凝工艺方面已有广泛研究,但目前尚无准确的评估方法可用于辅助设计不同型号搅拌叶片的搅拌条件,以促进混凝/絮凝效果。Ndabigengesere等^[72]发现 *Moringa oleifera* 种子萃取物的絮凝效果受 pH变化、阴阳离子浓度和快速搅拌的影响不明显,而受温度和慢搅拌的影响较显著。Griffiths^[73]认为搅拌系统的“速率梯度”和剪切分布对混凝/絮凝甚为关键。Muyibi等^[74]用 *Moringa* 萃取物处理高岭土悬浊液时发现初始浊度和混凝剂剂量是影响除浊效率的主要因素。另外,初始浊度同快、慢速混合间的关系,以及混凝剂剂量同快、慢速混合和慢速混合时间的关系,亦对除浊效果有所影响。

3.2 混凝/絮凝法处理废水实例

经过生物或物化方法处理的垃圾填埋场渗沥水一般仍有较高的 COD和盐度值,Amokrane等^[75]采用混凝/絮凝法在优化的 pH条件下对其浊度的去除率达到 97%。墨西哥城的两大污水流具有高碱度、多细菌及理化性质多变的特征,Nacheva等^[76]采用 FeCl₃与阳离子丙烯酸酰胺共聚物结合的方法取得了最佳处理效果。

Amirsardari等^[77]发现经预先充臭氧(最佳剂量为 1.5 mg/L)并调节被处理污水为酸性的条件,铝盐混凝剂的除浊效率提高 30%,在达到浊度去除要求的情况下可减少 64%的混凝剂用量。Tatsumi等^[78]采用从山葵提取的过氧化酶与阳离子絮凝剂结合的方法有效去除了酚类污染物。Wada等^[79]发现酪氨酸酶与含氨基的阳离子絮凝剂配合可顺利去除有色的致癌性酚和芳胺。

Lin等^[80]用芬顿(Fenton)试剂处理印染废水,COD去除率达 80%。经济评估结果认为芬顿连续处理法对纺织工业废水处理颇具潜力。洗涤剂废水具有高 COD(2 400~ 26 400 mg/L)、低 BOD/COD比值的特征,其中有机物很难通过生化处理的途径去除。Papadopoulos等^[81]用石灰(pH= 9~ 10)和明矾结合的方法使废水中的 COD减少 41%。另外,Garrote等^[82]利用 Ca(OH)₂沉淀结合碱式 FeCl₃混凝的方法处理皮革废水,两轮处理后 COD的去除率达 87%,而继续重复处理并未取得明显去除效果,其中第一轮处理的污泥有物料回收的潜力。

Nasser等^[83]利用 30 mg/L的明矾处理甲肝病毒(HAV),最大去除率达 88.4%,而同 1 mg/L的阳离子聚电解质配合使用时 HAV去除率达 98.3%。Yahi等^[84]发现调整 pH值至 11.8~ 12间(不用加入镁盐)可使微藻大量絮凝。明矾在混凝处理污水的同时,能通过其化学毒性除去水中的贻贝寄生幼虫^[85]。

有研究发现^[86]含硅 PAC絮凝剂在处理低温水时效果显著,仅需 2.5~ 5 min。Kouras等^[87]研究发现加入 10~ 100 mg/L的 FeCl₃可将 PAC对多果定(dodine)的去除率提高至 98%以上,同时可使 PAC剂量减少到一半。

Gomoiu等^[88]利用 *Byssochlamys nivea* 菌产生的絮凝成分处理造纸白液取得良好效果。

3.3 混凝/絮凝过程的在线监控和优化

在线监测混凝/絮凝状态可用以实现该过程的自动控制。Huang等^[89]采用一种测量透光率波动的光学技术,来监测絮凝过程进行的程度并判断絮凝剂的最佳剂量。Liu等^[90]将一种模糊逻辑控制器(FLC)同流量计联用来实现混凝反映的自动控制。Aguiar等^[91]提出可通过在线检测余铁含量的方法控制混凝过程,或连续检测 TOC并依照 Fe/TOC= 2.1来调节铁盐剂量,使得 TOC去除率最高;同时指出采用铁盐去除有机物(以 TOC值和 254 nm的紫外吸收值计)的最佳 pH值范围是 4~ 5,而 pH值为 5~ 6时余铁含量最低。

参考文献

- George Tchobanoglous, Edward D. Schroeder. Water Quality. Addison-Wesley Pub. Co., Inc., 1985. 577- 582
- 常青. 凝聚科学的发展与目标. 中国给水排水, 1993, 9 (2): 24- 26
- 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究. 环境化学, 1990, 9 (3): 1- 12
- 栾兆坤, 汤鸿霄. 聚合铝的凝聚絮凝特征及作用机理. 环境科学学报, 1992, 12 (3): 129- 137
- 汤鸿霄. 羟基聚合氯化铝的絮凝形态学. 环境科学学报, 1998, 18 (1): 1- 10
- 汤鸿霄, 栾兆坤. 聚合氯化铝与传统混凝剂的凝聚絮凝行为差异. 环境化学, 1997, 16 (6): 497- 505
- 冯利, 汤鸿霄. 铝盐最佳混凝形态及最佳 pH范围研究. 环境化学, 1998, 17 (2): 163- 169
- M Arias, M T Barral, F Diazfierros. Effects of iron and aluminium oxides on the colloidal and surface properties of kaolin. Clays and Clay Minerals, 1995, 43 (4): 406- 416
- M Arias, M T Barral, F Diazfierros. Effects of associations between humic acids and iron or aluminium on the flocculation and aggregation of kaolin and quartz. European Journal of Soil Science, 1996, 47 (3): 335- 343
- M Rahni, B Legube. Mechanism of salicylic acid precipitation by Fe (III) coagulation. Water Research, 1996, 30 (5): 1149- 1160
- K S Ma, A C Pierre. Effect of interaction between clay particles and Fe²⁺ ions on colloidal properties of kaolinite suspensions. Clays and Clay Minerals, 1997, 45 (5): 733- 744
- L S Kang, J L Cleasby. Temperature effects on flocculation kinetics using Fe (III) coagulant. J of Environ. Engineering ASCE, 1995, 121 (12): 893- 901
- I L Chang, C P Chu, et al. Expression dewatering of alum-coagulated clay slurries. Environ. Sci. Technol, 1997, 31 (5): 1313- 1319
- S J Langer, R Klute, H H Hahn. Mechanisms of floc formation in sludge conditioning with polymers. Water Sci. and Tech., 1994, 30 (8): 129- 138
- 李大鹏, 周定, 曲久辉等. 铝盐混凝剂去除水溶液中 HPAM 的机理研究. 环境化学, 1997, 16 (6): 552- 559
- L A Glasgow, S X Liu. Effects of macromolecular conformation upon solid-liquid separation and water treatment plant residuals

- Environmental Technology, 1995, 16 (10): 915- 927
- 17 Tang Hongxiao, Stumm W. Coagulating behaviors of Fe (III) polymeric species, I, II. Water Research, 1987, 21 (1): 115 ~ 121, 123- 128
 - 18 Šolji, N M Kazi. Kinetics of pneumatic flocculation. Water Research, 1997, 31 (12): 2979- 2988
 - 19 R Bertram, W Gessner, et al. Characterization of Al(III) species in basic aluminium chloride flocculants by means of ferron method and Al-27 nuclear magnetic resonance. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 1994, 22 (6): 265- 269
 - 20 栾兆坤, 汤鸿霄, 于忱非. 混凝过程中铝与聚合铝水解形态的动力学转化及其稳定性. 环境科学学报, 1997, 17 (3): 321 ~ 327
 - 21 栾兆坤, 曲久辉, 汤鸿霄. 聚合铝的形态稳定性及其动电特征的研究. 环境化学, 1997, 16 (6): 506- 514
 - 22 高宝玉, 岳钦艳, 宋永会. 铝盐最佳混凝形态及最佳 pH 范围研究. 环境化学, 1998, 17 (2): 170- 173
 - 23 A Cornelissen, M G Burnett, R D McCall, et al. The structure of hydrous flocs prepared by batch and continuous flow water treatment systems and obtained by optical, electron and atomic force microscopy. Water Science and Technology, 1997, 36 (4): 41- 48
 - 24 王东升. 光子相关光谱在无机高分子絮凝剂形态表征中的应用. 环境化学, 1997, 16 (5): 442- 448
 - 25 高宝玉, 宋永会. 聚硅酸硫酸铁混凝剂的性能研究. 环境科学, 1997, 18 (2): 46- 48
 - 26 王东升, 吴奇藩, 韦朝海. 新型无机高分子絮凝剂含铁聚硅酸的研制及其性能. 环境科学, 1997, 18 (3): 17- 19
 - 27 王东升, 汤鸿霄. 三类氧化硅的形态分布及其转化特性. 环境化学, 1997, 16 (6): 515- 521
 - 28 袁相理, 程里, 石瑞英. 新型混凝剂聚硅酸硫酸铝的研究. 城市环境与城市生态, 1997, 10 (3): 1- 3
 - 29 J W Kwak. Influences of Al-based coagulants with different O/H/Al ratios on drinking water treatability. Environmental Technology, 1997, 18 (3): 293- 300
 - 30 F T Li, G D Ji, G Xue. The preparation of inorganic coagulant-poly ferric sulfate. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1997, 68 (2): 219- 221
 - 31 M C Koether, J E Deutschman, G W Vanbon. Low-cost polymeric aluminum coagulant. Journal of Environmental Engineering-ASCE, 1997, 123 (9): 859- 864
 - 32 曲久辉, 路光杰, 汤鸿霄. 电解制备高效聚合铝的溶液化学因素. 环境化学, 1997, 16 (6): 522- 527
 - 33 曲久辉, 雷鹏举. 多功能高铁絮凝剂电化学合成的机理和条件. 环境化学, 1997, 16 (6): 528- 533
 - 34 J R D Beecroft, M C Koether, G W Vanloon. The chemical nature of precipitates formed in solutions of partially neutralized aluminum sulfate. Wat. Res., 1995, 29 (6): 1461- 1464
 - 35 E Diamadopoulos, C Vlachos. Coagulation-filtration of a secondary effluent by means of pre-hydrolyzed coagulants. Water Sci. and Tech., 1996, 33 (10- 11): 193- 201
 - 36 张魁祿. 聚丙烯酰胺的合成和絮凝作用的应用. 辽宁化工, 1996, 1- 10- 11
 - 37 张爱华, 许振举. 二甲基二丙基氯化铵-丙烯酰胺共聚物的合成与应用研究. 齐鲁石油化工, 1996, 1- 43- 45
 - 38 董银卯, 于鲲, 梁瀛洲. 新型阳离子有机絮凝剂的研制. 工业水处理, 1996, 16 (2): 20- 22
 - 39 杨通在, 刘亦农, 杨君. 阳离子型改性高分子絮凝剂对轻工废水的处理. 工业水处理, 1998, 18 (3): 27- 29
 - 40 B A Bolto, D R Dixon, et al. Water Science and Technology, 1996, 34 (9): 117- 124
 - 41 汪祖模. 水质稳定剂. 上海: 华东化工学院出版社, 1991. 221
 - 42 朱红, 施秀屏, 欧泽深. 新型有机复合阳离子絮凝剂的研究. 工业水处理, 1996, 16 (1): 24- 27
 - 43 H S Kim, D J Joo, Y D Joung. The use of soluble organic polymers in waste treatment. Environmental Technology, 1995, 16 (5): 489- 494
 - 44 H Ganjidoust, et al. Effect of synthetic and natural coagulant on lignin removal from pulp and paper wastewater. Water Science and Technology, 1997, 35 (2- 3): 291- 296
 - 45 于衍真, 李国忠. 粉煤灰混凝剂性能的研究. 环境科学学报, 1998, 18 (4): 431- 434
 - 46 L Caceres, R Contreras. Municipal wastewater treatment by lime/ferrous sulfate and dissolved air flotation (DAF). Water Science and Technology, 1995, 31 (3- 4): 285- 294
 - 47 K M Allal, M Ouchefoun, M Boumahrez. Oxidation of iron (II) sulphate to iron(III) sulphate and use in water treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1996, 66 (4): 398- 404
 - 48 吴敦虎, 王毅力, 郑有君. 硼泥复合混凝剂处理印染废水的研究. 环境污染与控制, 1997, 19 (5): 11- 13
 - 49 A Sengil. The utilization of alunite ore as a coagulant aid. Water Research, 1995, 29 (8): 1988- 1992
 - 50 H Ganjidoust, K Tatsumi, S Wada, et al. Role of peroxidase and chitosan in removing chlorophenols from aqueous solution. Water Science and Technology, 1996, 34 (10): 151- 159
 - 51 C P Huang, Y Chen. Coagulation of colloidal particles in water by chitosan. Journal of Chem. Tech. and Biotech., 1996, 66 (3): 227- 232
 - 52 A Ndaligengesere, K S Narsiah, B G Talbot. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using Moringa oleifera. Wat. Res., 1995, 29 (2): 703- 710
 - 53 A A Alsamawi. Environmental science and engineering & toxic and hazardous substance control. Journal of Environmental Science and Health Part A, 1996, 31 (8): 1881- 1897
 - 54 雷中方, 陆雍森. 木质素絮凝作用分析. 中国环境科学, 1997, 17 (6): 535- 539
 - 55 张木兰. 新型高效、无毒水处理剂——微生物絮凝剂的开发与应用. 工业水处理, 1996, 16 (1): 7- 8
 - 56 辛宝平, 庄源益, 李彤等. 生物絮凝剂的研究和应用. 环境科学进展, 1998, 6 (5): 57- 62
 - 57 H H Suh, et al. Characterization of bioflocculant produced by Bacillus sp. DP-152. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1997, 84 (2): 108- 112
 - 58 B Uma, S Sandhya. Pyridine degradation and heterocyclic nitrification by Bacillus coagulans. Canadian Journal of Microbiology, 1997, 43 (6): 595- 598
 - 59 H Yokoi, et al. Flocculation properties of poly (gamma-glutamic acid) produced by Bacillus subtilis. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1996, 82 (1): 84- 87
 - 60 H Yokoi, et al. Biopolymer flocculant produced by an Enterobacter sp.. Biotechnology Letters, 1997, 19 (6): 569

- ~ 573
- 61 H Yokoi, et al. Characteristics of a biopolymer flocculant produced by *Bacillus* sp PY-90. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1995, 79 (4): 378~ 380
- 62 孟 琴, 吕德伟, 张国量. 新型的生物絮凝剂——生物材料的絮凝效果评价. *环境化学*, 1998, 17 (4): 355~ 359
- 63 Z Wang, K X Wang, Y M Xie. Screening of flocculant-producing microorganisms and some characteristics of flocculants. *Biotechnology Techniques*, 1994, 8 (11): 831~ 836
- 64 R Kurane, et al. Purification and characterization of lipid bioflocculant produced by *Rhodococcus erythropolis*. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 1994, 58 (11): 1977~ 1982
- 65 R Kurane, et al. Chemical structure of lipid bioflocculant produced by *Rhodococcus erythropolis*. *Biotechnology and Biochemistry*, 1995, 59 (9): 1652~ 1656
- 66 S H Lee, S O Lee, K L Jang, et al. Microbial flocculant from *Arcuadendron* sp TS-49. *Biotechnology Letters*, 1995, 17 (1): 95~ 100
- 67 G S Kwon, et al. A novel flocculant biopolymer produced by *Pestalotiopsis* sp KCTC 8637P. *Biotechnology Letters*, 1996, 18 (12): 1459~ 1464
- 68 邹志毅, 庄剑鸣, 钟 宏. 化学助滤剂混用的研究进展及发展趋势. *化工进展*, 1996, 2 13~ 18
- 69 J E Gregor, C J Nokes, E Fenton. Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. *Water Research*, 1997, 31 (12): 2949~ 2958
- 70 J Q Jiang, et al. Enhanced coagulation using Al/Fe(III) coagulants. Effect of coagulant chemistry on the removal of colour-causing nom. *Environmental Technology*, 1996, 17 (9): 937~ 950
- 71 B Heinzmann. Coagulation and flocculation of stormwater from a separate sewer system—— A new possibility for enhanced treatment. *Water Science and Technology*, 1994, 29 (12): 267 ~ 278
- 72 A Ndabigengesere, KS Narasiah. Influence of operating parameters on turbidity removal by coagulation with *Moringa oleifera* seeds. *Environ. Tech.*, 1996, 17 (10): 1103~ 1112
- 73 S Griffiths. The effect of agitator impeller design on maximum shear stress, and the resulting impact on the flocculation process. *Journal of the Chartered Institution of Water and Environ. Management*, 1996, 10 (5): 324~ 331
- 74 S A Muyibi, L M Evison. Optimizing physical parameters affecting coagulation of turbid water with *moringa oleifera* seeds. *Wat. Res.*, 1995, 29 (12): 2689~ 2695
- 75 A Amokrane, C Comel, J Veron. Landfill leachates pretreatment by coagulation flocculation. *Water Research*, 1997, 31 (11): 2775 ~ 2782
- 76 P M Nacheva, et al. Characterization and coagulation-flocculation treatability of Mexico city wastewater applying ferric chloride and polymers. *Water Science and Technology*, 1996, 34 (3-4): 235~ 247
- 77 Y Amirardani, Q Yu, P Williams. Effects of ozonation and coagulation on turbidity and TOC removal by simulated direct filtration for potable water treatment. *Environ. Technology*, 1997, 18 (11): 1143~ 1150
- 78 K Tatsumi, H Ichikawa, S Wada. Dephenolization from aqueous solution by treatment with peroxidase and a coagulant. *Water Science and Tech.*, 1994, 30 (9): 79~ 86
- 79 S Wada, H Ichikawa, K Tatsumi. Removal of phenols and aromatic amines from wastewater by a combination treatment with tyrosinase and a coagulant. *Biotech. and Bioengin.*, 1995, 45 (4): 304~ 309
- 80 S H Lin, C F Peng. Treatment of textile wastewater by Fenton's Reagent. *Journal of Environ. Sci. and Health Part A-Environ. Sci. and Eng.*, 1995, 30 (1): 89~ 98
- 81 A Papadopoulos, C Savvides, M Loizidis, et al. An assessment of the quality and treatment of detergent wastewater. *Water Science and Technology*, 1997, 36 (2~ 3): 377~ 381
- 82 J I Garrote, et al. Treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process. *Wat. Res.*, 1995, 29 (11): 2605~ 2608
- 83 A Nasser, D Weinberg, N D noor, et al. Removal of hepatitis A virus (HAV), poliovirus and MS2 coliphage by coagulation and high rate filtration. *Water Science and Technology*, 1995, 31 (5~ 6): 63~ 68
- 84 H Yahi, S Elmaleh. Algal flocculation-sedimentation by pH increase in a continuous reactor. *J. Coma. Water Science and Technology*, 1994, 30 (8): 259~ 267
- 85 G L Mackie, BW Kilgour. Efficacy and role of alum in removal of zebra mussel veliger larvae from raw water supplies. *Water Research*, 1995, 29 (2): 731~ 744
- 86 D Q Bunker, J K Edzwald, J Dahlquist, et al. Pretreatment considerations for dissolved air flotation. Water type, coagulants and flocculation. *Water Science and Technology*, 1995, 31 (3 ~ 4): 63~ 71
- 87 A Kouras, A Zouboulis, C Samara, et al. Removal of pesticides from surface waters by combined physicochemical processes. I. Dodine. *Chemosphere*, 1995, 30 (12): 2307~ 2315
- 88 I Gomoiu, B J Catley. Properties of a kaolin-flocculating polymer elaborated by *Byssochlamys nivea*. *Enzyme and Microbial Technology*, 1996, 19 (1): 45~ 49
- 89 C P Huang, G S Chen. Use of the fiber-optical monitor in evaluating the state of flocculation. *Water Research*, 1996, 30 (11): 2723~ 2727
- 90 J C Liu, M D Wu. Fuzzy control of coagulation reaction through streaming current monitoring. *Water Science and Technology*, 1997, 36 (4): 127~ 134
- 91 A Aguiar, et al. Relationship between raw water TOC and the optimum coagulant dose (iron III chloride). *Environ. Tech.*, 1996, 17 (4): 381~ 389

(收到修改稿日期: 1999-06-30)