

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.187



开放科学(资源服务)标识码OSID:



## 磁性混凝剂在水处理中的应用研究进展

杨柳葳<sup>1</sup>, 王妍<sup>2</sup>, 赵瑞<sup>1</sup>, 魏小兵<sup>3</sup>, 郑怀礼<sup>1</sup>, 安延严<sup>1</sup>, 刘霜<sup>1</sup>

(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131; 3. 重庆蓝洁广顺净水材料有限公司, 重庆 402465)

**摘要:**磁性混(絮)凝剂因其混凝效果好、磁响应性强、固液分离效率高等优点在水处理领域受到广泛关注。总结近年来磁性混(絮)凝剂在水处理中的应用进展, 详细介绍磁性混(絮)凝剂在处理浊度、重金属废水、染料废水、含藻废水、含油废水和其他类型废水等方面的研究, 发现磁性混(絮)凝剂在各类水处理中均表现出较大的应用潜力。针对磁性混(絮)凝剂应用研究中的瓶颈问题, 从材料选择、性质分析、适应性、絮体分析、安全风险5个方面对磁性混(絮)凝剂未来的研究趋势进行分析与展望。

**关键词:**磁性混凝剂; 混凝; 水处理剂; 絮凝剂; 水处理

**中图分类号:** X703.5      **文献标志码:** A      **文章编号:** 2096-6717(2022)06-0181-12

## Literature review of magnetic coagulants in water treatment

YANG Liuwei<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>2</sup>, ZHAO Rui<sup>1</sup>, WEI Xiaobing<sup>3</sup>, ZHENG Huaili<sup>1</sup>,  
AN Yanyan<sup>1</sup>, LIU Shuang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Cener Tech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, P. R. China; 3. Chongqing Lanjie Guangshun Water Treatment Materials Co., Ltd., Chongqing 402465, P. R. China)

**Abstract:** The magnetic coagulant/flocculant has attracted wide attention in the water treatment field due to its good coagulation effect, strong magnetic responsiveness and high solid-liquid separation efficiency. The purpose of the review is to summarize the application progress of the magnetic coagulant/flocculant in recent years, including the treatment of turbidity, heavy metals wastewater, dye wastewater, algae wastewater, oily wastewater and other types of wastewater. Magnetic coagulant/flocculant has shown great application potential in various water treatment. The analysis and prospect of the future research trend of magnetic coagulants/

**收稿日期:** 2021-08-14

**基金项目:** 国家自然科学基金(21677020); 重庆市技术创新与应用示范专业类重点研发项目(cstc2018jszx-cyzdX0035)

**作者简介:** 杨柳葳(1998-), 男, 主要从事水处理及水处理药剂研究, E-mail: YangLiuwei@cqu.edu.cn。

郑怀礼(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: zhl@cqu.edu.cn。

**Received:** 2021-08-14

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (No. 21677020); Chongqing Technology Innovation and Application Demonstration (Industry) Key Research and Development Projects (No. cstc2018jszx-cyzdX0035)

**Author brief:** YANG Liuwei (1998-), main research interests: water treatment and water treatment material, E-mail: YangLiuwei@cqu.edu.cn.

ZHENG Huaili (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: zhl@cqu.edu.cn.

flocculants has been put forward with regard to the current bottlenecks in the application field, including the material selection, property analysis, adaptability, floc analysis and safety risk of the magnetic coagulant/flocculant.

**Keywords:** magnetic coagulant; coagulation; water treatment agent; flocculant; water treatment

随着现代化进程的不断推进,人民对水环境质量的要求日益提高,对水处理工艺的要求也越来越严格。水处理过程中的主流工艺包括混凝、沉淀、过滤、消毒等,其中,混凝技术是水处理厂和污水处理厂中最常见的工艺之一,被认为是一种简单、经济、可升级的技术<sup>[1-2]</sup>。在混凝工艺中,需要添加的化合物药剂即是混凝剂或絮凝剂<sup>[3]</sup>,所选择混(絮)凝剂的性能往往能直接决定处理效果及工艺费用。混(絮)凝剂一般通过吸附架桥、电中和及网捕卷扫作用使污水中的胶体颗粒物聚集形成大的聚集物,最后,利用沉淀作用将这些聚集物分离出去<sup>[4-5]</sup>。目前常用的混(絮)凝剂实现固液分离的方式大多依赖于重力沉降,往往造成分离的效率低、速度慢、产生的絮体小。

磁混凝通过向传统的混凝过程中引入磁性颗粒(通常为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒),使得无机混凝剂(聚铁<sup>[6]</sup>、聚铝<sup>[7]</sup>等)或有机聚合物絮凝剂(聚丙烯酰胺等)与磁性颗粒形成磁性絮体。在外加磁场作用下,磁性絮体打破对重力沉降的依赖,实现比传统混凝过程更快的聚集沉淀<sup>[7-8]</sup>。常见的引入磁性颗粒的方法是直接向目标水体中添加磁性成分,但两步投加(分别添加磁性颗粒和混凝剂)又比同时投加混凝效果更好<sup>[9]</sup>。

磁性混(絮)凝剂是传统混(絮)凝剂与功能化磁性颗粒材料结合而制备出的复合型材料,是实现磁混凝中引入磁性颗粒的另一新的方式。与之前的引入方式相比,磁性混(絮)凝剂的应用投加更方便、沉降分离效果更优异<sup>[10-11]</sup>。笔者结合最新研究进展,对磁性混(絮)凝剂在水处理中的具体应用研究进行综述,总结磁性混(絮)凝剂在不同应用情境下的研究进展,并对磁性混(絮)凝剂未来的发展趋势进行分析与展望。

## 1 磁性混(絮)凝剂在水处理中的应用研究现状

### 1.1 浊度去除

由于病毒或细菌等污染物会附着在悬浮固体上,水的浊度水平越高,对人类的健康风险越高<sup>[12]</sup>,除浊一直是水处理的一项重要内容。近年来,磁性

混(絮)凝剂在去除浊度方面的应用研究较多,如表1所示。Wang等<sup>[13]</sup>以丙烯酰胺(AM)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为原料制备了出磁性P(AM-co-DAC)-g-gelatin,与PAM、P(AM-co-DAC)-g-gelatin的处理情况进行对比,发现在浊度去除率上:磁性P(AM-co-DAC)-g-gelatin>P(AM-co-DAC)-g-gelatin>PAM,且磁性P(AM-co-DAC)-g-gelatin仅需3 min即可实现浊度的稳定,去除率达到98.89%,而另外两种混凝剂对浊度的去除率仅达到97.71%、87.83%,磁性混凝剂浊度处理优势得到一定体现。Zhou等<sup>[14]</sup>以磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )为核心,油酸为改性剂,丙烯酰胺为单体合成磁性聚丙烯酰胺絮凝剂MPAM并将其用于浊度去除,研究发现,在模拟高岭土悬浊液中,静态沉降5 min,浊度去除率可达到82.8%,除浊性能显著优于传统的聚丙烯酰胺和聚合氯化铝。在这里,油酸充当了一种高效改性剂,因为其亲水基团和亲脂基团分布在分子链的两段,使得油酸分子与磁性颗粒的表面相结合,实现了无机磁性纳米颗粒和天然混凝剂间的相容。对此,Santos等<sup>[15]</sup>进一步检验了油酸的相容性对于磁混凝性能的影响,将具有AO涂层的MOFeAO混凝剂和没有AO涂层的MOFe混凝剂的混凝性能进行对比,结果显示,MOFeAO对浊度的去除率低于MoFe,表明AO脂肪酸的存在增加了有机物的量,将影响磁性纳米粒子磁响应性的发挥,进而削弱了磁性絮凝剂的除浊性能。Ma等<sup>[16]</sup>研究发现,不同pH值环境下,絮凝除浊的主要机理不同,当pH值低于8时,电中和起主要作用;当pH值高于8时,絮凝的主要机理是架桥。李建军等<sup>[17]</sup>利用如图1所示的磁絮凝实验装置进行了磁性混凝剂改善煤泥水的应用研究,在外加磁场下成功地实现了絮团的快速沉降。在实际的磁混凝沉淀池应用中,常常以磁分离设备进行外加磁场,磁分离设备主要分为永磁分离器和电磁分离器两类,电磁分离器又以高梯度磁分离和超导磁分离为主,具体的特点和适用场景如表2所示<sup>[18-20]</sup>。

Ding等<sup>[21]</sup>、罗米娜等<sup>[22]</sup>还利用硅酸盐制备出磁性的硅酸盐类絮凝剂进行了沉降回收实验。传统絮凝剂的适宜沉降时间为14 min,而磁性絮凝剂的

表1 磁性混(絮)凝剂在浊度处理中的研究进展

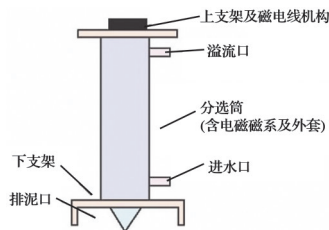
Table 1 Research progress of magnetic coagulants (floculants) in turbidity treatment

磁性混(絮)凝剂	处理效果	参考文献
磁性功能化油茶絮凝剂	30 min内浊度去除率达到90%	[15]
磁性聚丙烯稀酰胺絮凝剂	静态沉降5 min,浊度去除率可达到82.8%	[14]
磁性P(AM-co-DAC)-g-gelatin	在5 min时对原始浊度为4 700 NTU的高岭土悬浮液浊度去除率即可高达98.89%。	[13]
磁性聚合硅酸硫酸铝铁絮凝剂	浊度去除率达到88.38%,经3次回收利用后浊度去除率仍达78%	[22]
PSBFZ-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	投加量为0.3 g/L时,室温下废水浊度去除率达到98.0%	[21]
铁盐和聚丙烯酰胺复合磁性絮凝剂	处理后清液的透光率最佳达到90.3%	[17]
CPAMF	当投加量为0.24 g/L,快速搅拌设为20 min、300 r/min,慢速搅拌设为25 min时,悬浮液透光率最佳能达到92.4%	[16]

表2 磁分离设备的主要形式及特点

Table 2 Main forms and characteristics of magnetic separation equipments

磁分离形式	特点	适用场景
永磁分离器	使用永磁体作为磁分离器的磁源,只需一次投资、不需日常管理费用,不消耗过多能源。但磁感应强度会受到永磁体饱和磁化率的限制,所能达到的磁场强度和梯度一般较低,而且磁场强度不能调变,体积通常较大、会占据较多空间。	常用的永磁分离器有磁盘、磁鼓及磁辊等,一般用于磁场强度要求在50~5 000 Gs、低于1 T的分离场景。多极磁体的磁感应强度能达到2 T以上,在永磁体分离中具有优势。
高梯度磁分离器	以通电螺线管作为磁源,与传统的磁分离器相比,高梯度磁分离器工艺简便、设备紧凑、分离速度快、分离效率更高,但电耗较大、运行费用高。	高频大型通电螺线管可以产生不低于2 T的磁场强度,在水处理、大气除尘等环境保护领域应用广泛。
超导磁分离器	通过超导体获得磁源,可以获得很高的磁场强度和磁力梯度,电磁体不发热,电耗较少,运行费用较低,且使用超导体还能够制成可连续工作的磁分离器。但超导体的应用需要保持低温制冷条件。	超导磁分离器可以产生2~10 T的磁场,适宜于磁场强度要求高、可以连续工作的场景。

图1 磁絮凝实验装置示意<sup>[17]</sup>Fig. 1 Schematic diagram of the magnetic flocculation experimental device<sup>[17]</sup>

适宜沉降时间为4 min,传统絮凝剂的适宜沉降时间是磁性絮凝剂最佳沉降时间的3.5倍,相比传统絮凝剂,磁性絮凝剂在沉降速度上有巨大的提升<sup>[22]</sup>。这表明在除浊过程中磁性混(絮)凝剂除具有稳定的磁性外,还保持了较好的絮凝特性,用磁铁能将絮凝废渣从水中分离出来,实现磁性絮凝剂的回收和再利用<sup>[21]</sup>。

## 1.2 重金属废水的处理

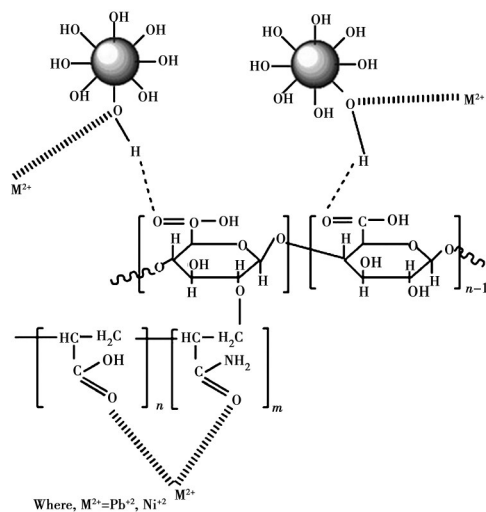
冶金、电镀、电池制造等工业企业快速发展,将大量含重金属离子或重金属化合物的废水排入自然水体,对生态环境造成严重破坏<sup>[23]</sup>。然而,传统的

絮凝剂对重金属废水的处理效率低且对pH值的依赖性很强<sup>[24-26]</sup>,磁性混(絮)凝剂在重金属废水处理中的应用研究取得了一定进展,如表3所示。Yu等<sup>[27]</sup>以羧甲基壳聚糖和磁性Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>为原料合成出磁性絮凝剂MF@AA,研究发现,其在处理含Cu(II)废水中表现出良好的絮凝性能。Sun等<sup>[28]</sup>进一步制备出羧甲基壳聚糖磁性絮凝剂(MC)、羧化壳聚糖-聚丙烯酰胺磁性絮凝剂(MC-g-PAM)和羧化壳聚糖-聚丙烯酰胺-2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸磁性絮凝剂(MC-g-PAA),发现磁性絮凝剂对Cu(II)的絮凝处理效果较好,其中,MC对Cu(II)的去除率高达93.93%,且当pH值>6后,絮凝效果保持稳定。郭振华等<sup>[29]</sup>进一步将微生物絮凝剂MBFX-8加快胶体脱温凝聚的优势与磁性羧甲基壳聚糖的强化架桥作用相结合,制备出新型的MBFX-8/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CMC磁性絮凝剂,对Cu(II)的去除率进一步提高。特别是在利用磁性絮凝剂处理含Cu(II)废水时,其磁混凝效果和对pH值的依赖性均减弱。Liu等<sup>[30]</sup>、Fosso-Kankeu等<sup>[31]</sup>将磁性混凝剂应用到处理含Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cr<sup>6+</sup>的废水中,均取得了较好的磁混凝处理效

表3 磁性混(絮)凝剂处理重金属废水研究进展

磁性混(絮)凝剂	重金属离子	混凝条件设置	去除率	参考文献
MF@AA	Cu(II)	投加量 80 mg/L, pH 值为 5, 反应时间为 2 h, G 值为 $150 \text{ S}^{-1}$ , 磁场强度 60 mT	最佳去除率为 87.65%	[27]
MC	Cu(II)	投加量 80~100 mg/L, pH 值为 6~7, 反应时间 1.5 h, G 值 $200 \text{ S}^{-1}$ , 磁场强度 120 mT	93.93%, 回收 5 次后去除率为 43.68%	[28]
MC-g-PAM	Cu(II)	投加量 80~100 mg/L, pH 值为 6~7, 反应时间 1.5 h, G 值 $200 \text{ S}^{-1}$ , 磁场强度 120 mT	88.64%, 回收 5 次后去除率为 57.91%	[28]
MC-g-PAA	Cu(II)	投加量 80~100 mg/L, pH 值为 6~7, 反应时间 1.5 h, G 值 $200 \text{ S}^{-1}$ , 磁场强度 120 mT	64.41%, 回收 5 次后去除率为 67.53%	[28]
MBFX-8/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @CMC	$\text{Cu}^{2+}$	初始 pH 值为 6.5, 药剂投加量为 5 g/L, 静置反应时间为 3 h	去除率最佳为 98.9%	[29]
Mag@PIA-g-CS	Ni(II)	pH 值为 4.0~7.0, 投加量为 200 mg/L, 处理时间为 60 min	最佳去除率为 98.3%	[30]
GK-cl-P(AAm-co-AA)/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Pb}^{2+}$	投加量为 1 g, 沉淀时间为 15 min	95.8%	[31]

果。Fosso-Kankeu 等<sup>[31]</sup>虽将磁性混凝剂与无机混凝剂协同运用到多种重金属共存废水的处理中,并尝试利用图 2 所示的对重金属离子的处理原理进行解释,但未能阐明单独应用磁性混(絮)凝剂的作用机理及功能磁性颗粒在其中发挥的作用,仍需进一步深入研究。

图2 有机絮凝剂吸附金属离子示意图<sup>[31]</sup>Fig. 2 Schematic diagram of the adsorption of metal ions onto the organic flocculant<sup>[31]</sup>

### 1.3 染料废水的处理

随着工业时代的飞速发展,工业生产需求不断增加,工业染料产量越来越多,随之而来的印染工业废水问题也越来越严重<sup>[32]</sup>。环境中的染料会降低水体透明度,减少光的穿透,从而抑制光合作用,造成水体缺氧,干扰水生生物生长,破坏水体自净功

能,由于芳环和杂环的存在,某些染料自身、前体和降解产物均是致癌物和致突变物<sup>[33]</sup>。染料废水的传统处理方法是混凝沉淀,然而传统的混凝剂具有絮体小、沉淀困难、残留量大、污泥产量高等不足<sup>[34-35]</sup>,许多学者将视角转移到磁性混(絮)凝剂并开展了一系列研究,如表 4 所示。郑怀礼等<sup>[30, 36]</sup>开发出一系列的磁性混(絮)凝剂并将其用于多种含染料废水的处理中,均取得了较好的混凝效果,磁性混凝剂 TAPAM-PDA- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、Mag@PIA-g-CS 对典型阳离子染料亚甲基蓝、阳离子三苯甲烷染料孔雀石绿的去除率高达 97.5% 和 87.4%。此外, Kadam 等<sup>[37]</sup>利用磁性氧化铁与壳聚糖复合,开发出的磁性壳聚糖纳米复合材料 MCNCs 对阴离子染料酸性红的去除率达 91.60%,而单一的磁性材料对氧化铁的去除率仅 16.4%。Reck 等<sup>[38]</sup>将辣木油脂酶蛋白经氧化铁纳米颗粒功能化处理,探究了加磁前后磁性混凝剂混凝性能的变化,发现加磁前后絮凝剂材料对苋菜红染料去除率从 45% 提高到 86%,对日落黄染料去除率从 15% 提高到 69%,对活性黑 5 和亮蓝的去除率也分别达到了 94% 和 52%。磁性混(絮)凝剂在强化染料废水混凝处理效果的同时,更具有易分离、可回收利用的优势。在外加磁场作用下, Mag@PIA-g-CS<sup>[30]</sup>、MCNCs<sup>[37]</sup>、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /辣木油脂酶蛋白<sup>[38]</sup>、PSBFZ- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[21]</sup>、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Mo<sup>[39]</sup>、IONPs<sup>[40]</sup>等磁性混(絮)凝剂在完成对染料废水的混凝处理后均能快速沉降分离,具有很大的回收潜力。Kristianto 等<sup>[40]</sup>在 IONPs 的沉降动力学实验中发现,磁性混凝

剂的沉降时间(30 min)仅为普通混凝剂(60 min)的一半,沉降性能提升明显。在回收再利用方面, Mag@PIA-g-CS 经过连续5次的絮凝/再生循环后,对孔雀石绿的有效去除率仍能保持在72%以上<sup>[30]</sup>。

尽管磁性混(絮)凝剂在染料废水的应用研究中已经显现出去除率高、易分离、可回收、能循环利用等优势,但在具体生产应用和经济性等方面还需进一步论证分析。

表4 磁性混(絮)凝剂处理染料废水研究进展

Table 4 Research progress of magnetic coagulants (flocculants) in the treatment of dye wastewater

磁性混(絮)凝剂	污染物	最佳条件	去除率	参考文献
TAPAM-PDA-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	亚甲基蓝	亚甲基蓝浓度为4.0 mg/L, pH值为5.0~9.0	去除率稳定在90.0%以上,最大达到97.5%	[36]
APAM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	亚甲基蓝	亚甲基蓝浓度为4.0 mg/L, pH值为5.0~9.0	去除率保持在60.0%~80.0%	[36]
PDA	亚甲基蓝	亚甲基蓝浓度为4.0 mg/L, pH值为5.0~9.0	去除率保持在46.0%~60.0%	[36]
MCNCs	酸性红	pH值为3, 初始染料浓度为100 mg/L, 投加量为1 g/L	去除率达到91.60%	[37]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /辣木油脂酶蛋白	苋菜红	pH值为3, 最佳蛋白浓度为150 mg/L, 初始浓度为20 mg/L	86%	[38]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /辣木油脂酶蛋白	日落黄	pH值为5, 最佳蛋白浓度为150 mg/L, 初始浓度为20 mg/L	69%	[38]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /辣木油脂酶蛋白	活性黑5	pH值为6, 最佳蛋白浓度为115 mg/L, 初始浓度为20 mg/L	94%	[38]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /辣木油脂酶蛋白	亮蓝	pH值为5, 最佳蛋白浓度为75 mg/L, 初始浓度为100 mg/L	52%	[38]
PSBFZ-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	油墨	中性或碱性环境, 投加量为0.3 g/L	脱色率98.5%	[21]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Mo	柠檬黄	快转100 r/min 2 min, 混合保持转速30 r/min 30 min, pH值为3, 磁场作用10 min	最佳去除率71.8%	[39]
IONPs	刚果红	pH值为3, 投加量为60 mg/L, 沉降时间为30 min	去除率达到90%	[40]
Mag@PIA-g-CS	孔雀石绿	pH值为5.0~10.0, 投加量为200 mg/L, 处理时间为60 min	最佳去除率达到87.4%	[30]

#### 1.4 藻类废水的处理

湖泊与水库的富营养化使得水中的藻类等浮游生物大量生长、过度繁殖,导致水质恶化,而微藻还被视为生物燃料生产的潜在替代原料<sup>[41-43]</sup>。人们尝试将微藻从藻类废水中回收,目前回收方法主要包括混凝、离心、过滤、浮选、沉淀和电泳等<sup>[43-44]</sup>,其中,混凝因其能耗较低、操作简便、经济可行而成为最常用的方法之一<sup>[45]</sup>。在微藻回收处理中,相对于传统混凝剂,磁性混(絮)凝剂具有单次用量少、沉降速度快、可重复利用的优势<sup>[46-47]</sup>。刘诗楠<sup>[48]</sup>采用共沉淀法和溶胶凝胶法制备出PAC复合Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的复合磁性絮凝剂,复合后的纳米Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表面电荷呈正电荷且较高,为45.6 mV,可以通过电性吸引作用与微藻结合,3 min内对微藻的去除率即达到98.56%。Jiang等<sup>[49]</sup>、Hu等<sup>[50]</sup>、Wang等<sup>[51]</sup>、Liu等<sup>[52-53]</sup>、Barekati-Goudarzi等<sup>[45]</sup>先后将聚合氯化铁(PFC)、聚乙烯亚

胺(PEI)、聚酰胺-胺(PAMA)、氧化石墨烯片(GO)、长链聚精氨酸(PA)与Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>进行复合改性,制备出一系列磁性混凝剂,对藻类废水的处理均效果显著(见表5)。Nguyen等<sup>[44]</sup>利用仙人掌衍生物与NH<sub>4</sub>OH修饰超顺磁性钴纳米材料CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>制备出的磁性混凝剂对微藻的去除率也高达99.51%。在回收再生利用方面,氧化石墨烯-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PDDA对微藻的去除率在一次再生后可高达92.5%,即使在4次和5次再生后,仍能达到90.2%和88.7%<sup>[52]</sup>。p-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PA-2在分离10 min时,对微藻的去除率接近100%,即使经过5次回收利用,去除率仍在85%以上<sup>[53]</sup>。此外,赵远<sup>[54]</sup>尝试引入酸碱变化和磁力系数修正DLVO理论,建立了新的模型解释磁混凝过程和磁藻絮体形成的机理。新的模型对后续磁混凝机理的阐释具有很好的参考价值,但模型的普适性尚需不断完善。

表 5 磁性混(絮)凝剂处理含藻废水的研究进展

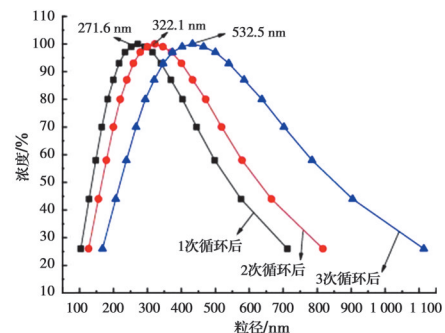
Table 5 Research progress of magnetic coagulants (floculants) in the treatment of algae-containing wastewater

磁性混(絮)凝剂	污染物	去除效果	参考文献
Nopal仙人掌衍生物与NH <sub>4</sub> OH修饰 CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	微藻	投加量为 20 g/L, 200 r/min 快搅 3 min, 50 r/min 慢搅 2 min, 最佳去除率为 99.51%	[44]
磁性壳聚糖	小球藻	投加量为 216 mg/L, pH 值为 7.23 时, 最佳去除率达到 94%	[45]
磁性纳米颗粒和聚合氯化铁复合絮凝剂	铜绿微囊藻	复合絮凝剂的除藻率高于 PFC	[49]
PEI 改性 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 磁性纳米粒子	小球藻	除藻率达到 97%	[50]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAMAM	小球藻	在 pH 值为 8 时, 2 min 内除藻率达到 95% 以上	[51]
以改性的 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 、钡铁氧化物等磁性颗粒作为絮凝剂	微藻	除藻率分别达到 99% 和 85% 以上	[55-56]
PAC 复合 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 的复合磁性絮凝剂	微藻	除藻率达到 98.56%	[48]
氧化石墨烯-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PDAA	含油绿藻	5 min 内除藻率可达到 95.35%	[52]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PACI+PAM	普通小球藻	除藻率达到 99.9%	[54]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /APP	普通小球藻	除藻率达到 77%	[54]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /QPP	普通小球藻	除藻率达到 91%	[54]
p-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PA-2	微藻	在分离 10 min 时, 除藻率接近 100%, 经过 5 次回收利用后, 其除藻率仍高达 85% 以上	[53]

### 1.5 含油废水的处理

由于石油开采和加工、食品工业和机械加工行业的快速发展,含油废水进入到水生态环境系统中,对水体环境和生物造成极大危害<sup>[57]</sup>。常见的含油废水处理方式有浮选、混凝、生物处理、膜分离、水力旋流器、吸附、高级氧化等<sup>[58-59]</sup>。相比之下,混凝工艺成本低、操作简便、效果稳定,更经济且环境友好<sup>[58, 60]</sup>。磁性混凝剂作为一种新型复合药剂,对含油废水的应用研究进展如表 6 所示。Fang 等<sup>[61]</sup>、Duan 等<sup>[62]</sup>、Lv 等<sup>[60, 63]</sup>制备出的磁性混凝剂除油率均达到了 80% 以上。pH 值和温度等环境因素会影响磁性混(絮)凝剂的稳定性,其中温度起主要作用<sup>[61]</sup>。潘莲莲<sup>[64]</sup>进一步将 pH 值与温度敏感性高分子材料 PNIPAAm 和 DMAEMA 应用到磁性絮凝剂中,制备出 pH 值/温度敏感性磁性絮凝剂,其同时具备了 pH 值响应性、温敏特性和磁响应性,应用优势明显。此外,利用壳聚糖类天然高分子材料接枝磁性纳米粒子制备出的磁性絮凝剂都具有较强的酸碱适应性,能够在较宽的 pH 值范围内有效发挥作用<sup>[60, 63]</sup>。磁性混(絮)凝剂对含油废水的处理一方面依赖于功能性官能团的疏水性和电荷吸引作用;另一方面,絮凝过程中游离或分散的磁性粒子还将对油滴产生包覆作用<sup>[60, 62-63]</sup>。外加磁场时,被磁性粒子包覆的油滴将通过磁响应实现沉降分离,除油率进一步降低<sup>[60]</sup>。在回收再利用方面,磁性混凝剂的优势依旧得到体现。循环使用 7 次后,壳聚糖类磁性絮凝剂除油效果仍无明显损失<sup>[60, 63]</sup>。然而,磁性混凝

剂 M-DMEA 的除油率却随着循环次数的增加而降低,4 次循环再利用后,除油率从原始的 92.3% 降至 71.2%<sup>[62]</sup>。Duan 等<sup>[62]</sup>研究发现,循环过程中磁性混凝剂会以单次循环 5% 的质量损失率逐渐逸失,由于磁性较弱,小粒径的混凝剂逸失的可能性最大,再加上残留接枝聚合物的架桥作用,回收的 M-DMEA 粒径不断增加(如图 3 所示)。粒径的增加使得絮凝颗粒比表面积减小,投加量一定时,与污染物的有效碰撞概率降低,表面活性降低,会对混凝效果产生负影响<sup>[18, 62, 65]</sup>。这表明絮凝颗粒粒径的大小是磁性混凝剂性能优化的一大重要因素。

图 3 回收的 M-DMEA 的粒径<sup>[62]</sup>Fig. 3 Particle size of the recycled M-DMEA<sup>[62]</sup>

### 1.6 其他类型废水的处理

除上述常见的磁性混(絮)凝剂的应用领域外,近年来,磁性混(絮)凝剂还被应用于其他类型污染物的去除中,包括抗生素、残留药物、微塑料等(见表 7),具体包括:1) 抗生素类废水处理。磁性微生

表6 磁性混(絮)凝剂处理含油废水的研究进展

Table 6 Research progress of magnetic coagulants (flocculants) in the treatment of oily wastewater

磁性混(絮)凝剂	污染物	去除率	参考文献
M-PNIPAAm	乳化含油废水	投加量为120 mg/L时,处理后的透光率为92.4%	[64]
M-P(NIPAAm-Co-DMAEMA)	乳化含油废水	投加量为150 mg/L时,处理后透光率为80.7%	[64]
磁性絮凝剂M-DMEA	实际含油污水	投加量为2.5 g/L时,65℃时除油率可达到92.3%	[62]
M-DMEA1			[61]
M-PEI231			[61]
M-PEI241	合成含油废水	超声时间6 min,投加量为2.0 g/L,65℃时,除油率均达到85%以上	[61]
M-PEI251			[61]
M-PEI261			[61]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @APFS	0.2%的柴油水乳液	透光率达到80%以上	[63]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @APFS-G-CS	0.2%的柴油水乳液	透光率达到90%以上	[63]

物絮凝剂能够用于对磺胺类抗生素(SMX)废水的处理,絮凝剂对SMX的去除率最佳可达89.14%<sup>[66]</sup>。2)含残留药物废水处理。Sun等<sup>[67]</sup>制备出磁性絮凝剂TAPAM-PDA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,该絮凝剂能够快速富集双氯芬酸钠(DCFS),对DCFS的去除率最大可达98.1%。3)含微塑料废水处理。汤爱琪<sup>[68]</sup>利用微生物絮凝剂与磁性Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>颗粒进行交联,制备出两种磁性絮凝剂 *Klebsiella* sp. J1(CGMCC No. 6243)和 *A. tumefaciens* F2(CGMCC No. 10131),前者对微塑料的去除率达到90%,后者更是达到100%。4)含溶解性有机物废水的处理。He等<sup>[69]</sup>将按照Fe/Si为

1:5的比值制备出的含有Si-O-Fe的新型磁性混凝剂MHC应用于处理二级生物处理出水,发现磁性混凝剂除沉淀性能和常规混凝指标较好外,对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N等溶解性污染物也表现出较高的去除效率,这是带正电的季铵盐基团的静电效应、Si-O-Fe的吸附性与磁性成分的磁性对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>协同作用的结果。磁性混(絮)凝剂为抗生素、残留药物、微塑料和溶解性有机物等污染物在水体中的去除提供了新的处理方式,然而,目前由于表征手段的限制,关于磁性混凝剂在部分污染物去除过程中的具体作用机理和涉及的复杂反应尚不完全清晰,有待进一步研究。

表7 磁性混(絮)凝剂处理其他类型废水的研究进展

Table 7 Research progress of magnetic coagulants (flocculants) in the treatment of other types of wastewater

磁性混(絮)凝剂	废水种类	去除效果	参考文献
磁性微生物絮凝剂	含抗生素废水	对SMX的去除率高达89.14%	[66]
TAPAM-PDA-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	双氯芬酸钠	降解效率最大可达98.1%	[67]
<i>Klebsiella</i> sp. J1(CGMCC No. 6243)	微塑料	去除率最佳达到90%	[68]
<i>A. tumefaciens</i> F2(CGMCC No. 10131)	微塑料	去除效果最佳可达100%	[68]
MHC	二级生物处理出水	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N去除率达到71.3%	[69]

## 2 分析与展望

磁性混(絮)凝剂在浊度、重金属、染料等污染物处理的应用研究中表现出了去除率高、沉降速度快、易回收、可重复利用等优势,具有良好的发展前景。

### 2.1 磁性混(絮)凝剂的材料选择

目前,磁性混(絮)凝剂的制备一般是在传统混(絮)凝剂的基础上复合磁性颗粒材料进行的。为保证高的絮凝效率,磁混凝中的磁核粒径一般不应大于10 μm,制备磁性混凝剂选取的磁核主要采用纳米Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,还可以使用钡铁氧化物等其他磁性颗

粒<sup>[18, 55-56]</sup>。基质材料选择种类广泛,包括丙烯酸胺类<sup>[13-14, 16-17, 28, 31, 36, 67]</sup>、无机盐类<sup>[21-22, 49, 54]</sup>、微生物类<sup>[29, 66, 68]</sup>、壳聚糖类<sup>[28-29, 37, 60, 63]</sup>、植物成分类<sup>[15, 55]</sup>等。目前的研究显示,金属基类混凝剂在使用中存在剂量高、对系统的酸碱度敏感、残留金属离子等缺点,甚至可能导致生物毒性<sup>[70-71]</sup>。而PAM及其衍生物的使用更有可能由于单体残留导致二次污染和健康风险,生物类絮凝剂则需要较长的保留时间。然而,基于多糖的天然高分子聚合物具有环境友好、应用广泛、可生物降解、结构特征突出等优势,可以更多地应用到磁性混凝剂的开发制备中。此外,以

目标污染物为导向,有针对性地直接将季铵基、巯基、磺酸基等特殊官能团引入到磁性颗粒上,制备出的新型磁性混(絮)凝剂将同时具有静电引力、吸附作用和磁相互作用,在去除传统混凝剂难以去除的溶解性污染物方面具有很大潜力。

## 2.2 磁性混(絮)凝剂的性质分析

目前,关于磁性混(絮)凝剂的研究中,大多都是定性分析,而非定量分析。磁性混(絮)凝剂研究的一大问题就是磁性混(絮)凝剂自身的结构特征分析困难。混(絮)凝剂的短程和长程结构都会影响混(絮)凝剂与目标污染物的相互作用。不同类型的传统絮(混)凝剂与磁性颗粒的复合过程中均存在各种相互作用,包括共价键、静电相互作用、范德华力、电磁力和这些相互作用中涉及的高特异性力等,这些相互作用可能通过不同的机制途径复合<sup>[72]</sup>。特别地,使用接枝、交联、热诱导和浸渍等不同的合成方法,也将会影响产物的结构及絮凝性能。因此,更精确的表征有赖于先进技术和更复杂的分析仪器的的发展。此外,可以尝试借鉴其他类型混(絮)凝剂的研究方式<sup>[73]</sup>,在制备方式、结构特征和混凝效果的基础上建立磁性混(絮)凝剂的分子结构与应用效果之间的关系,还可以加入磁分离表现,进而有针对性地对磁性混(絮)凝剂进行精确的分子控制,实现磁混凝和分离过程的最优化。

## 2.3 对复杂水质体系的适应性

水的不同特性将影响磁性混(絮)凝剂的工作条件,从而影响其性能及磁混凝过程的效率<sup>[74]</sup>。对于常见的已经建立的金属基混凝剂,也常常需要保持或改变一些工作条件,以实现污染物的最佳去除。尽管在很多类型的水样中磁性混(絮)凝剂的应用已被证明有效,但原水和废水中的初始pH值、总有机含量、静电条件及不同成分间的相互关系仍可能会对磁性混(絮)凝剂的混凝和絮凝过程产生影响<sup>[74-75]</sup>。因此,深入开展多重复杂水质条件下的磁性混(絮)凝剂应用研究十分有必要。

## 2.4 磁混凝产生的絮体特性

混凝机理的分析研究必须考虑混凝过程中形成的絮体的特性,包括絮凝物的大小、分形结构、再生能力和沉降速率等,而这些性质可以通过图像分析或光散射技术结合分形理论进行研究<sup>[76]</sup>。在磁混凝过程中,分形维数是磁絮体分形概念中最关键的参数。分形维数的数值与絮体的紧密程度成正比,分形维数越大,絮体越紧密。分形维数通常有两种,即二维( $D_2$ )和三维(即质量分形维数, $D_F$ )。 $D_2$

表示絮体结构的投影面积  $A$  和特征长度  $l$  之间的幂律关系,见式(1),通常通过图像分析来测量;而  $D_F$  描述了絮体的质量  $m$  与光强  $I$  之间的幂律关系,见式(2),可以通过光散射获得,因为光强  $I$  与质量  $m$  成正比,散射矢量  $Q$  与光强  $I$  成反比<sup>[73]</sup>。

$$A \propto l^{D_2} \quad (1)$$

$$I \propto Q^{-D_F} \quad (2)$$

式中: $A$ 为絮体结构的投影面积; $l$ 为特征长度; $D_2$ 为二维分形维数; $I$ 为光强; $Q$ 为絮体的散射矢量; $D_F$ 为三维分形维数,即质量分形维数。

目前分形维数在传统混(絮)凝剂的特性分析中应用较多,但在磁性混(絮)凝剂的特性分析中还不多见。

## 2.5 磁性混(絮)凝剂应用的安全风险

除了磁性混(絮)凝剂基质材料的金属离子残留、单体残留等会导致生物毒性存在安全风险外,磁性混(絮)凝剂在絮凝过程中还可能残留磁性颗粒、磁性混(絮)凝剂本身及磁混凝产生的絮体,而污水处理系统的微生物并不是彼此孤立的个体<sup>[77]</sup>,这些残留物是否会影响到污水处理系统中微生物的正常生长,是否会对人体存在潜在健康风险尚需探究。污泥作为磁性混凝过程最终的产品,不当处理和处置会造成二次污染,尤其是垃圾填埋污染<sup>[78]</sup>。因此,需要对磁性混(絮)凝剂应用工艺进行生态毒理调查,并与传统的混(絮)凝剂进行比较,以便为实际推广应用提供参考。

## 3 结论

对近年来磁性混(絮)凝剂在水处理领域的应用研究进行了综述,包括浊度、重金属、染料、微藻、油质、其他类型等方面。不同专题显示磁性混(絮)凝剂的不同应用。根据磁性混(絮)凝剂在水处理中的应用研究状况对研究中存在的问题进行梳理和分析,从磁性混(絮)凝剂的材料选择、性质分析、适应性、絮体特性、安全风险等方面对磁性混(絮)凝剂的的未来研究趋势进行展望,以期对磁性混凝剂的研发和应用提供一定理论依据。

## 参考文献

- [1] BRATBY J. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment [M]. Transactions of the International Astronomical Union, 2015.
- [2] WANG J P, YUAN S J, WANG Y, et al. Synthesis, characterization and application of a novel starch-based



- floculant with high flocculation and dewatering properties [J]. *Water Research*, 2013, 47(8): 2643-2648.
- [3] KOOHESTANIAN A, HOSSEINI M, ABBASIAN Z. The separation method for removing of colloidal particles from raw water [J]. *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*, 2008, 4(2): 266-273.
- [4] STUMM W, MORGAN J J. Chemical aspects of coagulation [J]. *Journal-American Water Works Association*, 1962, 54(8): 971-994.
- [5] STUMM W, O'MELIA C R. Stoichiometry of coagulation [J]. *Journal-American Water Works Association*, 1968, 60(5): 514-539.
- [6] LI Y R, WANG J, ZHAO Y, et al. Research on magnetic seeding flocculation for arsenic removal by superconducting magnetic separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 73(2): 264-270.
- [7] LV M, LI D Y, ZHANG Z H, et al. Magnetic seeding coagulation: Effect of Al species and magnetic particles on coagulation efficiency, residual Al, and floc properties [J]. *Chemosphere*, 2021, 268: 129363.
- [8] RITIGALA T, DEMISSIE H, CHEN Y L, et al. Optimized pre-treatment of high strength food waste digestate by high content aluminum-nanocluster based magnetic coagulation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 104: 430-443.
- [9] WAN T J, SHEN S M, SIAO S H, et al. Using magnetic seeds to improve the aggregation and precipitation of nanoparticles from backside grinding wastewater [J]. *Water Research*, 2011, 45(19): 6301-6307.
- [10] 李嘉琳, 王照福, 赵博, 等. 复合磁性絮凝剂在水处理中的研究现状及发展方向[J]. *化学研究与应用*, 2017, 29(9): 1274-1281.
- LI J L, WANG Z F, ZHAO B, et al. Research status and development direction of composite magnetic flocculant in water treatment [J]. *Chemical Research and Application*, 2017, 29(9): 1274-1281. (in Chinese)
- [11] ZHANG M, XIAO F, WANG D S, et al. Comparison of novel magnetic polyaluminum chlorides involved coagulation with traditional magnetic seeding coagulation: Coagulant characteristics, treating effects, magnetic sedimentation efficiency and floc properties [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 182: 118-127.
- [12] MANN A G, TAM C C, HIGGINS C D, et al. The association between drinking water turbidity and gastrointestinal illness: A systematic review [J]. *BMC Public Health*, 2007, 7: 256.
- [13] WANG C, WANG Y J, OUYANG Z Z, et al. Preparation and characterization of polymer-coated  $Fe_3O_4$  magnetic flocculant [J]. *Separation Science and Technology*, 2018, 53(5): 814-822.
- [14] ZHOU Z, SHAN A Q, ZHAO Y X. Synthesis of a novel magnetic polyacrylamide coagulant and its application in wastewater purification [J]. *Water Science and Technology*, 2017, 75(3/4): 581-586.
- [15] SANTOS T R T, SILVA M F, NISHI L, et al. Development of a magnetic coagulant based on *Moringa oleifera* seed extract for water treatment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(8): 7692-7700.
- [16] MA J Y, FU X, JIANG L Y, et al. Magnetic flocculants synthesized by  $Fe_3O_4$  coated with cationic polyacrylamide for high turbid water flocculation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(26): 25955-25966.
- [17] 李建军, 朱金波, 李蒙蒙, 等. 磁性絮凝剂的原位共沉淀合成及其在煤泥水处理中的应用[J]. *北京工业大学学报*, 2014, 40(11): 1712-1716.
- LI J J, ZHU J B, LI M M, et al. In-situ co-precipitation synthesis and application for slimewater treatment of magnetic flocculent [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2014, 40(11): 1712-1716. (in Chinese)
- [18] 王东升, 张明, 肖峰. 磁混凝在水与废水处理领域的应用[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(3): 705-713.
- WANG D S, ZHANG M, XIAO F. Application of magnetic coagulation in water and wastewater treatment [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(3): 705-713. (in Chinese)
- [19] 赵明慧, 周集体, 邵冬海. 磁化学技术在水处理中的应用[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003(4): 79-84.
- ZHAO M H, ZHOU J T, SHAO D H. Applications of magnetic separation in wastewater treatment [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003(4): 79-84. (in Chinese)
- [20] 郑利兵, 佟娟, 魏源送, 等. 磁分离技术在水处理中的研究与应用进展[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(9): 3103-3117.
- ZHENG L B, TONG J, WEI Y S, et al. The progress of magnetic separation technology in water treatment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(9): 3103-3117. (in Chinese)
- [21] DING C J, XIE A J, YAN Z, et al. Treatment of water-based ink wastewater by a novel magnetic flocculant of boron-containing polysilicic acid ferric and zinc sulfate [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40: 101899.

- [22] 罗米娜, 李环, 陈馥, 等. 1种新型磁性絮凝剂的制备及性能评价[J]. 水处理技术, 2019, 45(12): 53-56.  
LUO M N, LI H, CHEN F, et al. Preparation and performance evaluation of a new type magnetic flocculant [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(12): 53-56. (in Chinese)
- [23] 朱四琛, 孙永军, 孙文全, 等. 絮凝法在重金属废水处理中的研究进展与应用[J]. 净水技术, 2018, 37(11): 40-50.  
ZHU S C, SUN Y J, SUN W Q, et al. Research progress and application of flocculation process in heavy metal wastewater treatment [J]. *Water Purification Technology*, 2018, 37(11): 40-50. (in Chinese)
- [24] ZHANG C L, ZHANG M Y, CHANG Q. Preparation of mercaptoacetyl chitosan and its removal performance of copper ion and turbidity [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 53(7): 1909-1916.
- [25] YOU L J, SONG L D, LU F F, et al. Fabrication of a copolymer flocculant and application for Cr(VI) removal [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2016, 56(11): 1213-1220.
- [26] WANG G, CHANG Q, HAN X T, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by flocculant with the capacity of reduction and chelation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 248/249: 115-121.
- [27] YU Y Y, SUN Y J, ZHOU J, et al. Preparation and characterization of high-efficiency magnetic heavy metal capture flocculants [J]. *Water*, 2021, 13(13): 1732.
- [28] SUN Y J, YU Y Y, ZHENG X, et al. Magnetic flocculation of Cu(II) wastewater by chitosan-based magnetic composite flocculants with recyclable properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 261: 117891.
- [29] 郭振华, 刘中桃, 沈伯雄, 等. MBFX-8/磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @CMC 复合絮凝剂的制备及对  $\text{Cu}^{2+}$  的去除[J]. 环境工程学报, 2018, 12(2): 421-426.  
GUO Z H, LIU Z T, SHEN B X, et al. Fabrication of MBFX-8/magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @CMC composite flocculant and its removal towards  $\text{Cu}^{2+}$  [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(2): 421-426. (in Chinese)
- [30] LIU B Z, CHEN X, ZHENG H L, et al. Rapid and efficient removal of heavy metal and cationic dye by carboxylate-rich magnetic chitosan flocculants: Role of ionic groups [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 327-336.
- [31] FOSSO-KANKEU E, MITTAL H, WAANDERS F, et al. Preparation and characterization of gum karaya hydrogel nanocomposite flocculant for metal ions removal from mine effluents [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, 13(2): 711-724.
- [32] 刘俊逸, 黄青, 李杰, 等. 印染工业废水处理技术的研究进展[J]. 水处理技术, 2021, 47(3): 1-6.  
LIU J Y, HUANG Q, LI J, et al. Research progress on the treatment technologies of industrial printing and dyeing wastewater [J]. *Technology of Water Treatment*, 2021, 47(3): 1-6. (in Chinese)
- [33] LIU X H, YANG Y L, SHI X X, et al. Fast photocatalytic degradation of methylene blue dye using a low-power diode laser [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283: 267-275.
- [34] GUO K Y, GAO B Y, YUE Q Y, et al. Characterization and performance of a novel lignin-based flocculant for the treatment of dye wastewater [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 133: 99-107.
- [35] RENAULT F, SANCEY B, BADOT P M, et al. Chitosan for coagulation/flocculation processes - An eco-friendly approach [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(5): 1337-1348.
- [36] 郑怀礼, 余祉双, 赵瑞, 等. 阴离子嵌段磁性混凝剂去除低浓度亚甲基蓝[J]. 中国环境科学, 2021, 41(8): 3567-3575.  
ZHENG H L, YU Z S, ZHAO R, et al. Removal of low concentration methylene blue by anionic block magnetic coagulant [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(8): 3567-3575. (in Chinese)
- [37] KADAM A A, LEE D S. Glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanocomposites: Reduction precipitation synthesis, characterization, and application for removal of hazardous textile dyes [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 193: 563-567.
- [38] RECK I M, BAPTISTA A T A, PAIXÃO R M, et al. Application of magnetic coagulant based on fractionated protein of *Moringa oleifera* Lam. seeds for aqueous solutions treatment containing synthetic dyes [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(11): 12192-12201.
- [39] MATEUS G A P, SANTOS T R TDOS, SANCHES I S, et al. Evaluation of a magnetic coagulant based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and *Moringa oleifera* extract on tartrazine removal: Coagulation-adsorption and kinetics studies [J]. *Environmental Technology*, 2020, 41(13): 1648-1663.
- [40] KRISTIANO H, TANUARTO M Y, PRASETYO S, et al. Magnetically assisted coagulation using iron oxide nanoparticles-*Leucaena leucocephala* seeds' extract to treat synthetic Congo red wastewater [J]. *International Journal of Environmental Science and*

- Technology, 2020, 17(7): 3561-3570.
- [41] 孙永军, 任梦娇, 徐炎华, 等. 光聚合壳聚糖基絮凝剂及其絮凝性能[J]. 土木建筑与环境工程, 2016, 38(3): 58-64.  
SUN Y J, REN M J, XU Y H, et al. UV induced synthesis of chitosan flocculants and its flocculation performance [J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2016, 38(3): 58-64. (in Chinese)
- [42] BRAR A, KUMAR M, SONI T, et al. Insights into the genetic and metabolic engineering approaches to enhance the competence of microalgae as biofuel resource: A review [J]. Bioresource Technology, 2021, 339: 125597.
- [43] LI S X, HU T Y, XU Y Z, et al. A review on flocculation as an efficient method to harvest energy microalgae: Mechanisms, performances, influencing factors and perspectives [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 131: 110005.
- [44] NGUYEN L H, VAN H T, QUAN D H, et al. Magnetic nanocomposite derived from Nopal cactus biopolymer and magnetic nanoparticles used for the microalgae flocculation of aqueous solution [J]. BioResources, 2021, 16(2): 3469-3493.
- [45] BAREKATI-GOUDARZI M, REZA MEHRNIA M, POURASGHARIAN ROUDSARI F, et al. Rapid separation of microalga *Chlorella vulgaris* using magnetic chitosan: Process optimization using response surface methodology [J]. Particulate Science and Technology, 2016, 34(2): 165-172.
- [46] LI X J, LIU B, LAO Y M, et al. Efficient magnetic harvesting of microalgae enabled by surface-initiated formation of iron nanoparticles [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408: 127252.
- [47] 张羽涵, 万俊力, 邓芸, 等. 磁核颗粒自生成的磁絮凝除藻特性[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(10): 95-100.  
ZHANG Y H, WAN J L, DENG Y, et al. Characteristics of algae removal by magnetic flocculation of self-generated magnetic particles [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(10): 95-100. (in Chinese)
- [48] 刘诗楠.  $Fe_3O_4/PAC$  磁絮凝剂制备及产油微藻分离效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.  
LIU S N. Preparation of  $Fe_3O_4/PAC$  magnetic flocculant and study on separation efficiency of oil-producing microalgae [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019. (in Chinese)
- [49] JIANG C, WANG R, MA W. The effect of magnetic nanoparticles on *Microcystis aeruginosa* removal by a composite coagulant [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 369(1/2/3): 260-267.
- [50] HU Y R, GUO C, WANG F, et al. Improvement of microalgae harvesting by magnetic nanocomposites coated with polyethylenimine [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242: 341-347.
- [51] WANG T, YANG W L, HONG Y, et al. Magnetic nanoparticles grafted with amino-riched dendrimer as magnetic flocculant for efficient harvesting of oleaginous microalgae [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 297: 304-314.
- [52] LIU P R, ZHANG H L, WANG T, et al. Functional graphene-based magnetic nanocomposites as magnetic flocculant for efficient harvesting of oleaginous microalgae [J]. Algal Research, 2016, 19: 86-95.
- [53] LIU P R, WANG T, YANG Z Y, et al. Long-chain poly-arginine functionalized porous  $Fe_3O_4$  microspheres as magnetic flocculant for efficient harvesting of oleaginous microalgae [J]. Algal Research, 2017, 27: 99-108.
- [54] 赵远. 阳离子聚合物包覆  $Fe_3O_4$  收集普通小球藻的性能与机制研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2019.  
ZHAO Y. The study of the harvesting efficiency and mechanism of *Chlorella vulgaris* using  $Fe_3O_4$  coated with cationic polymers [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2019. (in Chinese)
- [55] LEE K, LEE S Y, PRAVEENKUMAR R, et al. Repeated use of stable magnetic flocculant for efficient harvest of oleaginous *Chlorella* sp. [J]. Bioresource Technology, 2014, 167: 284-290.
- [56] SEO J Y, LEE K, LEE S Y, et al. Effect of Barium ferrite particle size on detachment efficiency in magnetophoretic harvesting of oleaginous *Chlorella* sp [J]. Bioresource Technology, 2014, 152: 562-566.
- [57] ZHOU Y H, ZHENG H L, HUANG Y Y, et al. Hydrophobic modification of cationic microblocked polyacrylamide and its enhanced flocculation performance for oily wastewater treatment [J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(13): 10024-10040.
- [58] ZHAO C L, ZHOU J Y, YAN Y, et al. Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review [J]. Science of the Total Environment, 2021, 765: 142795.
- [59] HU J X, ZHAN Y Q, ZHANG G Y, et al. Durable and super-hydrophilic/underwater super-oleophobic two-dimensional MXene composite lamellar membrane with photocatalytic self-cleaning property for efficient oil/water separation in harsh environments [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 637: 119627.
- [60] LV T, ZHANG S, QI D M, et al. Enhanced

- demulsification from aqueous media by using magnetic chitosan-based flocculant [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 518: 76-83.
- [61] FANG S W, CHEN B, ZHANG H, et al. The effects of ultrasonic time, temperature, size and polyether type on performances of magnetic flocculants for oily wastewater produced from polymer flooding treatment [J]. *Separation Science and Technology*, 2016, 51(18): 2991-2999.
- [62] DUAN M, XU Z P, ZHANG Y L, et al. Core-shell composite nanoparticles with magnetic and temperature dual stimuli-responsive properties for removing emulsified oil [J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28(5): 1291-1297.
- [63] LÜ T, CHEN Y, QI D M, et al. Treatment of emulsified oil wastewaters by using chitosan grafted magnetic nanoparticles [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 696: 1205-1212.
- [64] 潘莲莲. 磁性破乳——絮凝剂的制备及在细乳化石油废水中的应用[D]. 浙江舟山: 浙江海洋大学, 2017.  
PAN L L. Preparation of magnetic demulsification-flocculant and its application in tight emulsified oily wastewater [D]. Zhoushan, Zhejiang: Zhejiang Ocean University, 2017. (in Chinese)
- [65] 贺聪慧, 王祺, 梁瑞松, 等. 磁强化处理技术在城市污水处理中的应用研究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(1): 54-69.  
HE C H, WANG Q, LIANG R S, et al. Analyse of magnetically enhanced treatment in municipal sewage system [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(1): 54-69. (in Chinese)
- [66] 苏舟. 微生物絮凝剂吸附水中磺胺类抗生素的效能及机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.  
SU Z. The efficacy and mechanism of bioflocculant in adsorbing sulfonamides in wastewater [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018. (in Chinese)
- [67] SUN Q, ZHENG H L, HU X B, et al. Magnetic template anion polyacrylamide-polydopamine-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> combined with ultraviolet/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the rapid enrichment and degradation of diclofenac sodium from aqueous environment [J]. *Polymers*, 2020, 12(1): 72.
- [68] 汤爱琪. 磁性微生物絮凝剂的制备及其对微塑料的吸附效能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.  
TANG A Q. Preparation of magnetic bioflocculants and its adsorption efficiency for microplastics [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020. (in Chinese)
- [69] HE Y, LIU J W, SONG P B, et al. Magnetic hybrid coagulant for rapid and efficient removal of nitrogen compounds from municipal wastewater and its mechanistic investigation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 127990.
- [70] 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.
- [71] WALTON J R. Aluminum involvement in the progression of Alzheimer's disease [J]. *Journal of Alzheimer's Disease*, 2013, 35(1): 7-43.
- [72] GREGORY J, O'MELIA C R. Fundamentals of flocculation [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1989, 19(3): 185-230.
- [73] YANG R, LI H J, HUANG M, et al. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment [J]. *Water Research*, 2016, 95: 59-89.
- [74] DUAN J M, GREGORY J. Coagulation by hydrolysing metal salts [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100/101/102: 475-502.
- [75] EDZWALD J K. Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants [J]. *Water Science and Technology*, 1993, 27(11): 21-35.
- [76] GLASGOW L A, KIM Y H. A review of the role of the physicochemical environment in the production of certain floc properties [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1989, 47(1/2): 153-174.
- [77] 殷峻, 林莹, 李娜, 等. 纳米颗粒对功能型微生物的毒性效应研究进展[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(18): 23-28.  
YIN J, LIN Y, LI N, et al. Research progress on toxicity of nanoparticles to functional microorganisms [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(18): 23-28. (in Chinese)
- [78] BABATUNDE A O, ZHAO Y Q. Constructive approaches toward water treatment works sludge management: an international review of beneficial reuses [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2007, 37(2): 129-164.

(编辑 王秀玲)