



Научный обзор

Использование флокулянтов для очистки сточных вод

Е.В. Ульрих* , А.С. Баркова 

Калининградский государственный технический университет, 236022, Россия, г. Калининград, Советский пр-т, д. 1

*elen.ulrich@mail.ru

Поступила в редакцию: 25.05.2022
Доработана: 21.07.2022
Принята к печати: 29.07.2022
Опубликована онлайн: 27.12.2022

DOI: 10.23859/estr-220525
УДК 628.358

Аннотация. Полимерные флокулянты используются для ускорения процессов разделения твердой и жидкой фаз при очистке питьевой воды и сточных вод. В последнее время большое внимание уделяется флокулянтам как на синтетической, так и на биологической основе. Флокулянты обладают рядом преимуществ: биоразлагаемостью, нетоксичностью, способностью подвергаться различным химическим модификациям и широкой доступностью (в том числе флокулянтов, полученных из возобновляемых источников). В статье представлен обзор флокулянтов на синтетической и биологической основах, а также их потенциального применения при очистке воды. Основываясь на сведениях, отраженных в новейшей литературе, описан новационный подход к поиску модифицированных и привитых флокулянтов, механизмов флокуляции, методов испытаний, установлены факторы, влияющие на протекание этого процесса. Особое внимание уделено флокулянтам на основе хитозана и его производных, поскольку они являются дешевыми и экологичными материалами, используемыми в промышленной практике.

Ключевые слова: полимеры, хитозан, флокуляция, мостикообразование, нейтрализация, окружающая среда

Для цитирования. Ульрих, Е.В., Баркова, А.С., 2023. Использование флокулянтов для очистки сточных вод. *Трансформация экосистем* 6 (1), 168–187. <https://doi.org/10.23859/estr-220525>

Review

Use of flocculants for wastewater treatment

Elena V. Ulrich*^{id}, Anna S. Barkova^{id}

Kaliningrad State Technical University, Sovetsky pr. 1, Kaliningrad, 236022 Russia

*elen.ulrich@mail.ru

Received: 25.05.2022

Revised: 21.07.2022

Accepted: 29.07.2022

Published online: 27.12.2022

DOI: 10.23859/estr-220525

UDC 628.358

Translated by D.M. Martynova

Abstract. Polymeric flocculants are used to accelerate the separation of solid and liquid phases in the treatment of drinking water and wastewater. Recently, much attention has been paid to flocculants, both synthetic and biobased, due to their advantages for wastewater treatment processes. Flocculants have many advantages such as biodegradability, non-toxicity, the ability to undergo various chemical modifications, and wide availability from renewable sources. This article provides a review of synthetic and biobased flocculants and lists their potential applications in water treatment. Based on the up-to-date data, a new approach is proposed for searching for modified and grafted flocculants, flocculation mechanisms, test methods, and factors influencing this process. Particular attention is paid to flocculants based on chitosan and its derivatives, since they are cheap and environmentally friendly materials used in industrial practice.

Keywords: polymers, chitosan, flocculation, bridging, neutralization, environment

To cite this article. Ulrich, E.V., Barkova, A.S., 2023. Use of flocculants for wastewater treatment. *Ecosystem Transformation* 6 (1), 1–20. <https://doi.org/10.23859/estr-220525>

Введение

Деятельность человека и глобальная индустриализация все больше воздействуют на природную среду, следствием чего является растущее загрязнение водных источников. Как подземные, так и поверхностные воды могут содержать опасные и вредные взвешенные твердые частицы, коллоидные частицы и растворенные вещества. Сточные воды, сбрасываемые промышленными предприятиями, представляют особую угрозу для окружающей среды, поскольку содержат широкий спектр загрязняющих веществ (песок, глину, ил, шлам, взвешенные твердые частицы, радиоактивные элементы, кислоты и щелочи, нефть и нефтепродукты, соли и фенолы, диоксиды и пестициды, тяжелые металлы, аммонийный и нитритный азот, СПАВы, масла и т.д.). Эти вещества токсичны для гидробионтов и диких животных, а также негативно влияют на здоровье человека. При использовании в закрытых помещениях подобные вещества или

их составляющие приводят к поражению кожи и легких, а также вызывать нарушения зрения, мигрени и тошноту. Кроме того, они могут послужить источником проблем с дыханием и сбоев в работе почек и печени (Qi et al., 2020). Перед повторным использованием сточные воды должны пройти несколько этапов очистки (Shaikh et al., 2018). Первой ступенью данного процесса служит удаление взвешенных и коллоидных загрязняющих частиц.

Очистка сточных вод от крупных частиц может происходить в ходе коагуляции или флокуляции под действием силы тяжести, которая не зависит от поверхностного заряда. Наиболее трудной является очистка воды, загрязненной мелкодисперсными частицами или ионами тяжелых металлов; к таким загрязнителям сточных вод относятся небiorазлагаемые пестициды или природные органические и минеральные соединения (Blockx et al., 2019). Для преодоления этих проблем применяются различные методы: от классических и

простых, таких как осаждение и фильтрация, до более сложных, включающих ультрафильтрацию, озонирование и обратный осмос. Вторая группа методов позволяет удалять из воды невидимые невооруженным глазом коллоидные частицы, которые не подвержены гравитации и не могут быть эффективно отфильтрованы; однако указанные подходы являются весьма затратными. Таким образом, перед исследователями стоит задача поиска экономичных и эффективных способов очистки воды (Ghimici and Constantin, 2020).

Из-за очень малого размера коллоидных частиц (диаметр колеблется от 1 нм до 1 мкм) и большого отношения поверхности к массе в коллоидных растворах наиболее важны поверхностные свойства и электрокинетические эффекты. Ионизация функциональных групп, адсорбция ионов на поверхности частиц и поверхностный заряд обычно зависят от состава раствора и pH (Mohammadi et al., 2019).

Для очистки сточных вод промышленных и сельскохозяйственных предприятий используются следующие способы: адсорбция, биоразложение, коагуляция и флокуляция, электрохимическая адсорбция, электрокоагуляция, мембранная фильтрация и окисление Фентона (Wilts et al., 2018). В частности, флокулянты – вещества, ускоряющие агломерацию коллоидных частиц и выпадение хлопьевидных отложений в водной системе (Fujisaki, 2018), а также повышающие эффективность удаления загрязнений, широко применяются в процессах очистки вод, в том числе сточных (Cruz et al., 2020).

Качественный флокулирующий агент характеризуется эффективным удалением примесей при минимально возможной его концентрации и в кратчайшие сроки. Если ранее для очистки воды и сточных вод использовались в основном неорганические коагулянты (сульфат алюминия, хлорид

железа) из-за их широкой доступности на рынке и низкой цены (Qi et al., 2020), то в настоящее время все большую популярность приобретают полимерные флокулянты (как синтетические, так и природные). В зависимости от степени ионизации различают неионные, анионные, катионные и амфотерные флокулянты (Табл. 1).

Все известные синтетические флокулянты в больших количествах способны пагубно влиять на окружающую среду. По этой причине содержание флокулянтов в гидросфере, особенно в водоемах рыбохозяйственного значения, строго контролируется (Табл. 2).

В современных технологиях очистки воды часто используются полимерные флокулянты. Эти вещества вызывают образование крупных связанных агрегатов (так называемых хлопьев), которые оседают в растворе. Синтетические полимеры при низких дозировках являются высокоэффективными флокулянтами, однако проявляют слабую устойчивость к предельному динамическому напряжению сдвига (реологической характеристике, позволяющей аналитически прогнозировать режимы течения суспензий, обеспечивающих сохранение флокуляционной структуры). В случае водорастворимых полимеров их флокулирующий эффект зависит от размера случайных клубков (т.е. от радиуса вращения), которые имеют наиболее выгодную для макромолекул конформацию в растворе. Другими существенными недостатками флокулянтов на основе синтетических полимеров являются отсутствие биоразлагаемости и, следовательно, нагрузка на окружающую среду, а также сложность переработки шлама после сгущения. В Табл. 3 представлен перечень технологических недостатков различных видов синтетических флокулянтов.

Для очистки сточных вод в основном применяются флокулянты на основе водорастворимого полиакриламида (ПАА) – Зетар (Zetag®) и Магнафлок

Табл. 1. Классификация синтетических и природных флокулянтов по заряду функциональных групп с примерами.

Природные флокулянты			
Неионные	Анионные	Ионные	Амфотерные
Крахмал, гуаровые смолы	Карбоксиметилцеллюлоза, альгинат натрия	Катионные Хитозан, целлюлоза	Белковые соединения
Синтетические флокулянты			
Неионные	Анионные	Ионные	Амфотерные
Полиэтиленоксид	Акрилаты, метакрилаты	Катионные Полиамины	Полиакриламид

Табл. 2. Предельно допустимое содержание органических флокулянтов в воде рыбохозяйственных водоемов¹.

Марка флокулянта	Химическая основа	ПДК, мг/дм ³
Флокотон 100-40	Сополимер акриламида и N-триметиламмония	0.006
Флокотон 200-40	Сополимер акриламида и 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата	0.003
Флокотон 109	Поли-N-триметиламмонийэтилметакрилата бензолсульфонат	0.006
АК-617	Полиакриламид катионоактивный	0.08
ПАА, ДР 1-4973	Полиакриламид неионогенного типа	0.01
—	Полиэтиленоксид	10.0
ВПК 402	Полидиметилдиаллилалламмоний хлорид	10 ⁻³

(Magnafloc®) (Li et al., 2020). Мономер акриламида можно также использовать для прививки или сшивания полимеров другого типа. К преимуществам данной категории флокулянтов относятся высокая скорость флокуляции, значительная степень осветления суспензий и низкий расход. В то же время они обладают рядом недостатков, например, неэффективностью в воде низкой температуры, относительно высокой стоимостью, образованием больших объемов ила, оказывающего влияние на pH очищаемой воды (Walczak, 2020). Кроме того, большинство синтетических флокулянтов чрезвычайно токсично для человека и животных (в частности, гидробионтов). Например, мономер акриламида, который может загрязнять полимер в следовых количествах, обладает опасным канцерогенным действием. Не исключено, что небольшие количества полимеров после водоподготовки могут попадать в окружающую среду в мелкодисперсном виде или в виде разбавленного раствора, что создает дополнительную проблему (Grenda et al., 2020).

Желательную альтернативу полиакриламидному химическому флокулянту составляют натуральные флокулянты растительного происхождения. Их основными преимуществами являются экологическая безвредность, легкость в получении и применении, полная биоразлагаемость, отсутствие вредных веществ в очищенной воде, а также небольшой объем плотного осадка (Vajihine-

jad et al., 2019). В последнее время биополимеры, в частности полисахариды, привлекают внимание научного сообщества в основном благодаря их доступности, биоразлагаемости и высокой способности адсорбировать загрязняющие вещества из воды (Qi et al., 2020). Так, было показано, что очищенный полисахаридный биофлокулянт обладал термостойкостью (сохранял более 78 % флокулирующей активности после нагревания при 100 °C в течение 25 мин). Очищенный биофлокулянт способен снижать химическую и биологическую потребность в кислороде (ХПК и БПК), взвешенные твердые частицы, нитраты и мутность из сточных вод с эффективностью 65.7%, 63.5%, 55.7%, 71.4% и 81.3% соответственно (Qi et al., 2020). По этой причине использование флокулянтов на биологической основе в настоящее время стало распространенной тенденцией.

Биополимеры отличаются от синтетических полимеров наличием структур более высокого порядка, а иногда и отсутствием идентифицированного повторяющегося звена (как в случае с лигнином); при этом, как правило, они характеризуются меньшей полидисперсностью или даже монодисперсностью. В частности, полисахариды представляют собой макромолекулярные соединения, в которых повторяющимися звеньями служат моносахариды, связанные в цепи в основном 1,4-гликозидными связями. Полисахариды в природе синтезируются в организмах растений (целлюлоза, крахмал, пектин) или животных: например, хитин и хитозан содержатся в панцирях ракообразных, насекомых, в чешуе рыб, в некоторых видах грибов (Wei et al., 2018). Их флокулирующие свойства определяются химической структурой, богатой функциональными фрагментами (в основном гидроксильными, а также аминогруппами).

В ходе анализа литературы была отмечена эффективность природных флокулянтов в очистке

¹ Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13 декабря 2016 года № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (с изменениями на 10 марта 2020 года).

Табл. 3. Технологические недостатки различных видов синтетических флокулянтов.

№	Название реагента	Технологические недостатки
1	Сополимеры полиакриламида, частично гидролизованный полиакриламид	<ul style="list-style-type: none"> • высокая токсичность (3 группа опасности); • энергоемкое приготовление рабочих растворов; • непригодность для очистки питьевых вод; • высокая цена – 5–7 у.е./кг
2	Низкомолекулярные катионные полиакриловые продукты	<ul style="list-style-type: none"> • высокая токсичность (3 группа опасности); • применение требует наличия высокоскоростных центрифуг на очистных сооружениях; • энергоемкое приготовление рабочих растворов; • непригодность для очистки питьевых вод; • высокая цена – 5–6 у.е./кг
3	Низкомолекулярный жидкий коагулянт на основе оксихлорида алюминия с содержанием основного вещества 17%	<ul style="list-style-type: none"> • высокая токсичность (3 группа опасности); • работа в узком диапазоне рН (от 7 до 8.5); • необходимость ввода дополнительных реагентов (щелочи или кислоты) для изменения рН воды
4	Анионоактивные коагулянты	<ul style="list-style-type: none"> • требуются специальные условия хранения; • работа в узком диапазоне рН (от 7 до 8.5); • необходимость ввода дополнительных реагентов (щелочи или кислоты) для изменения рН воды; • короткий срок годности (6 мес)
5	Алюминий гидроксид хлорид Коагулянт порошкообразный	<ul style="list-style-type: none"> • высокая токсичность (3 группа опасности); • требуются специальные условия хранения; • необходимость дополнительного оборудования для приготовления рабочих растворов
6	Технический полиакриламид с сульфатом алюминия	<ul style="list-style-type: none"> • высокая токсичность (3 группа опасности); • требуются специальные условия хранения; • работа в узком диапазоне рН (от 7 до 8.5); • необходимость ввода дополнительных реагентов (щелочи или кислоты) для изменения рН воды

промышленных сточных вод. Так, известно применение в этом качестве метаболитов, биологически и химически активных веществ, продуцируемых в процессе жизнедеятельности *Strychnos potatorum*, *Cactus opuntia*, *Moringa oleifera*, *Cassia fistula* и *Portunus sanguinolentus* (Diab et al., 2020). Такими веществами могут быть пептидные, липид-пигментные комплексы, полисахаридные полимеры и их производные. Их отличают разнообразие, высокая молекулярная масса, простота обработки и способность удалять загрязняющие вещества. Использование биополимеров, входящих в состав или продуцируемых *Strychnos potatorum*, в качестве флокулянтов началось еще несколько тысяч лет назад, о чем есть сведения в санскритских писаниях (Grenda et al., 2020). В последние годы он применяется для удаления фтора из питьевой воды (Xu et al., 2018), очистки сточных вод молочной промышленности и обесцвечивания текстильных стоков. Слизь *Cactus opuntia* также может использоваться в качестве флокулянта, чему способствует присутствие в

ней целлюлозы. Исследователи-экологи применяли это растение для предварительной обработки воды, подвергшейся воздействию нефтеносных песков, для удаления тяжелых металлов и хрома из стоков кожевенного завода (Sun et al., 2019). Кроме того, установлена эффективность *Strychnos potatorum*, *Cactus opuntia*, *Moringa oleifera*, *Cassia fistula* и *Portunus sanguinolentus* при очистке питьевой воды (Sun et al., 2019).

Флокулянты на основе природных полимеров чаще всего эффективны в высоких дозах и устойчивы к активному перемешиванию. Более того, их можно легко модифицировать с целью повышения эффективности флокуляции. Согласно литературным данным, сочетание свойств природных и водорастворимых синтетических полимеров позволяет создавать новые высокоэффективные флокулянты. В этой связи следует отметить работы по использованию крахмала, хитозана или целлюлозы и их сополимеров с акриламидом при очистке воды и сточных вод (Mohammadi et al., 2020).

Основная цель данной статьи – представить наиболее актуальные сведения о применении природных биофлокулянтов, полученных, как правило, на основе полисахаридов и их производных или сополимеров, в частности хитозана, для очистки воды. Кроме того, в работе кратко изложены механизмы процессов флокуляции, методы оценки эффективности новых средств указанного типа и факторы, влияющие на ход очистки. Особое внимание уделено новым синтетическим флокулянтам и биофлокулянтам, а также перспективам развития данной области.

Объекты и методы исследований

В качестве объекта исследования послужили научные публикации и патенты российских и зарубежных авторов, касающиеся процессов биофлокуляции. В системе PubMed был проведен поиск научных трудов, опубликованных в период 1999–2022 гг., с использованием следующих комбинаций ключевых слов: биофлокулянт, сточные воды, очистка, биополимеры, флокуляция, мостикообразование, нейтрализация, окружающая среда, полимеры, биофлокуляция, флокулы, осаждение сшивающий агент, хитин, хитозан. В ходе работы были исключены статьи, доступные только в виде рефератов, а также библиографии, редакционные материалы и статьи, опубликованные не на английском и русском языках. Основным методом служило обобщение (Moher, 2009). Были проанализированы статистические и научные данные, относящиеся к исследованию существующих методов флокуляции и биофлокуляции, изучению свойств биофлокулянтов и условий флокуляции.

Пригодность биофлокулянтов для очистки сточных вод

Природный водоем представляет собой сбалансированную экосистему, настроенную на самоочищение и самовосстановление. Естественный биологический баланс может быть нарушен в результате воздействия ряда факторов:

– естественного старения водоема и накопления в нем естественной органики (листьев, ветвей, экскрементов рыб и водоплавающих птиц, отмерших водных растений);

– интенсивного загрязнения водного объекта техногенными органическими веществами и питательными (биогенными) элементами (мусором, ливневыми, канализационными сточными водами, наносами с полей и дорог, удобрениями) (Al-Manhel et al., 2018).

Попав в водоем, органические вещества частично растворяются в воде, частично опускаются на дно, где из них формируется органическая биомасса донных осадков, подвергающаяся непрерывному разложению гнилостными бактериями и грибами. При этом в воде происходит резкое

уменьшение растворенного кислорода и увеличение содержания азота и фосфора. Их избыток первоначально приводит к нарушению биологического равновесия и подавлению самоочищения водоема, к смене типа экосистемы пруда или озера на эвтрофный, а затем – к заболачиванию (Al-Manhel et al., 2018).

С целью снижения негативной нагрузки на акватории на сегодняшний день в России необходимо внедрение передовых технологий и применение глубокого изъятия биогенных элементов из сточных вод. По этой причине особую актуальность для предотвращения антропогенного загрязнения водоемов приобретают вопросы удаления растворенных органических веществ, в том числе содержащих азотные и фосфорные группы (например, белковых соединений, нуклеиновых кислот, нуклеопротеидов и т.п.).

Несомненным преимуществом применения биофлокулянтов для этой цели является простота их модификации путем введения специфических функциональных групп, способных эффективно связывать примесные молекулы. Например, в дополнение к существующим гидроксильным группам в целлюлозе и крахмале в структуру макромолекул могут быть легко вставлены реакционноспособные карбоксильные или альдегидные группы.

Механизмы флокуляции

Флокуляция и коагуляция служат наиболее экономичными методами удаления твердых частиц из воды. Данные процессы часто путают, однако это два разных явления, которые могут происходить независимо друг от друга (Grenda et al., 2020).

При коагуляции частицы агрегируют и начинают образовывать хлопья, которые можно отделить от воды. Данный механизм может быть связан исключительно с броуновским движением (перикинетическая агрегация) или же с движением жидкости, приводящим к объединению мицелл в более крупные агрегаты (ортокинетическая агрегация) (Feng et al., 2020). На первом этапе коагуляции происходит дестабилизация коллоидных частиц под воздействием электролитов (чаще всего солей алюминия или железа). Гидролиз этих соединений приводит к образованию коллоидных гидроксидов, которые адсорбируются на поверхности частиц загрязнения, находящихся в воде. Согласно теории ДЛФО, добавление электролита уменьшает двойной электрический слой до тех пор, пока не возникает доминирующее влияние притяжения сил Ван-дер-Ваальса. Это и является причиной образования хлопьев. При столкновениях и агрегации частиц формируются все более крупные агломераты, которые под действием силы тяжести оседают из взвеси. Осаждение происходит после превышения критической концентрации коагуляции, которая зависит от условий

эксперимента (перемешивания, времени измерения и т.д.). В результате получается чистая вода без коллоидов (Tonhato et al., 2019).

На кинетику флокуляции влияют несколько факторов: время и скорость перемешивания, поверхностный заряд флокулянта, начальный рН раствора, температура, доза флокулянта, начальная концентрация раствора и т.д. (Cui et al., 2020). Однако математические модели, связывающие скорость флокуляции со степенью осветления сточных вод и уплотнением осадков, были разработаны в основном для неорганических флокулянтов, имеющих относительно высокую плотность поверхностного заряда.

Флокуляция улучшает условия процесса очистки за счет объединения дестабилизированных частиц и увеличения их массы, что позволяет удалить их фильтрованием (Cruz et al., 2020). В промышленной практике используется сочетание коагуляции и флокуляции с применением неорганических коагулянтов (электролитов) и флокулянтов (ионогенных и неионогенных полимеров). Такой подход способствует формированию крупных и плотных флокулов, а значит, быстрой и эффективной очистке воды от неорганических и органических примесей. В более экономичном варианте применяется некоагуляционный процесс очистки, т.е. прямая флокуляция, в ходе которой катионные или анионные полимеры играют двойную роль: нейтрализуют заряд частиц и объединяют их за счет образования мостиков. Данный способ эффективен в широком диапазоне рН (в отличие от коагуляции) и в основном используется для удаления относительно высоких уровней органических загрязнений.

Схема коагуляции и флокуляции представлена на Рис. 1. Как правило, коагуляция протекает очень быстро (< 10 с), в то время как флокуляция занимает намного больше времени (20–45 мин) (Romero et al., 2018). При коагуляции в присутствии соли размеры агрегатов сравнительно невелики; в этом случае после кратковременного увеличения их размеров быстро достигается плато. Флокуляция с высокомолекулярными соединениями обычно приводит к образованию более крупных агрегатов; после достижения ими максимального размера наблюдается некоторое уменьшение, связанное с изменением конфигурации активных групп или необратимым разрушением образующихся агрегатов (хлопьев).

Согласно исследованиям последних лет, процесс флокуляции в присутствии полисахаридных флокулянтов обусловлен двумя основными механизмами: нейтрализацией заряда и формированием полимерных мостиков (Van der Lee, 2020). Эти два пути зависят от адсорбции полимера на поверхности частиц в результате электростатических взаимодействий, водородных связей, гидрофобных взаимодействий, комплексообразования или связывания ионов макромолекулами (Van der Lee, 2020). Подробное объяснение указанных механизмов должно иметь в основе детальные исследования, проводимые на молекулярном уровне, поскольку флокуляция представляет собой довольно сложный многостадийный процесс, включающий несколько конкурирующих физических явлений и химических реакций. Понимание этих процессов позволяет найти взаимосвязь между свойствами используемых флокулянтов и эффективностью флокуляции, что важно с практической точки зрения.

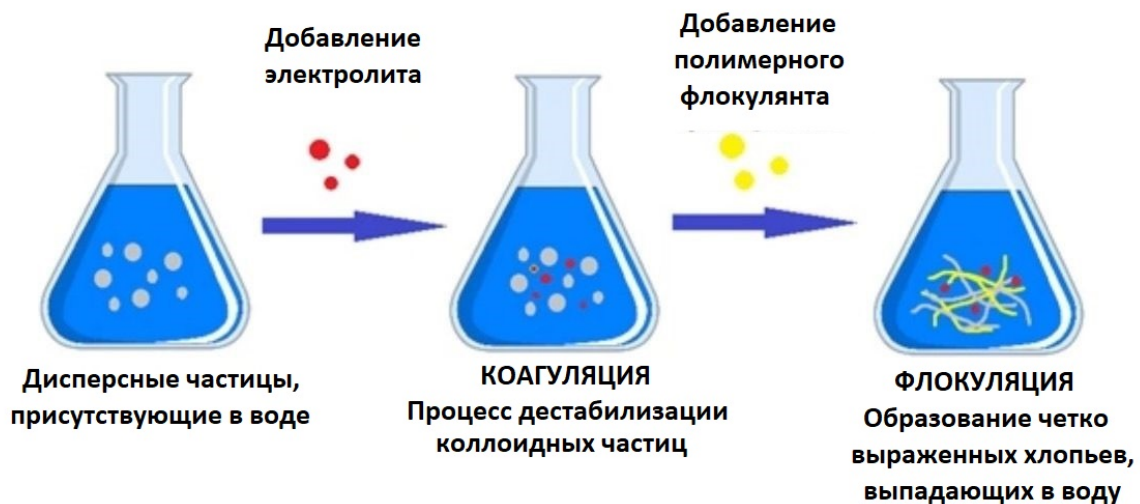


Рис. 1. Процессы коагуляции и флокуляции.

Итоги апробации механизма флокуляции были представлены в работе Y. Fan et al. (2020). Существует оптимальная концентрация флокулянта, при которой образуются крупные, способные к осаждению хлопья (т.н. окно флокуляции). Превышение этого предела концентрации приводит к повторной стабилизации взвешенных частиц. Также было изучено влияние температуры, критически важное для термочувствительных полимеров. Подобные вещества не только претерпевают реконформацию под воздействием определенной температуры, но и меняют свою гидрофильную природу на гидрофобную. В результате последующих изменений молекулярных взаимодействий может происходить частично или полностью обратимая агрегация.

Подробное описание механизмов флокуляции, подкрепленное теоретическими соображениями, недавно было опубликовано в нескольких статьях (Al-Manhel et al., 2018; Tran et al., 2020). Моделирование процесса позволило определить время адсорбции и агрегации, которые различаются при броуновской диффузии и флокуляции. Например, в суспензии заряженных частиц кремнезема, флокулированных полиакриламидом, время агрегации составляет 16 и 180 с в процессах сдвига и диффузии соответственно.

Обзорная работа Y. Sun et al. (2019) посвящена как механистическим, так и кинетическим экспериментам. На ее страницах также обсуждаются роль физико-химических процессов в агрегации частиц, устойчивость хлопьев, взаимодействие молекул, механизмы разрушения агрегатов и процессы переноса, включая столкновения частиц при ламинарном и турбулентном движении.

Нейтрализация заряда

Нейтрализация заряда может иметь место в том случае, если заряд полимера противоположен заряду на поверхности коллоидных частиц. В этом случае адсорбция молекул приводит к уменьшению электрокинетического, или дзета-потенциала (ζ), представляющего собой разность потенциалов между диспергированными частицами и средой, в которой они рассеяны. Другими словами, это электрический потенциал на плоскости скольжения (плоскости сдвига), т.е. на границе между адсорбционным и диффузным слоями частиц в коллоидном растворе. Снижение ζ -потенциала способствует созданию ван-дер-ваальсовых сил притяжения, облегчающих агрегацию и седиментацию сформировавшихся флокул (Al-Manhel et al., 2018).

Описанный механизм особенно эффективен для низкомолекулярных полимеров ($< 10^5$ Да). Его разновидностью служит так называемая модель электростатического пластыря. Она предполагает частичную нейтрализацию заряда, происходящую в присутствии полиэлектролита не очень высокой

молекулярной массы. При этом нейтрализация осуществляется не полностью, что приводит к образованию положительно и отрицательно заряженных фрагментов на поверхности одной и той же молекулы. Такие пятна или «островки» с разным зарядом вызывают притяжение и осаждение соседних частиц. Создаваемые таким образом хлопья связываются сильнее, чем в случае обычной нейтрализации заряда.

В литературе описан и другой вид нейтрализации заряда в сочетании с переносом коллоидных частиц в осадок (Lu et al., 2020). Сначала нейтрализуется отрицательный заряд коллоидных частиц, а затем образуются положительно заряженные крупные агрегаты (оседающие флокулы). Взаимное притяжение между агрегатами и оставшимися коллоидными частицами приводит к их слипанию и осаждению. Этот неселективный процесс происходит в основном в присутствии неорганических коагулянтов (соли Al/Fe) и при нейтральном pH; в таком случае флокулы представляют собой агрегаты $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$. Прочие водорастворимые примеси также могут соединяться с хлопьями или захватываться ими. Другими факторами, влияющими на этот процесс, являются наличие в воде различных анионов и концентрация коллоидных частиц (Lu et al., 2020). Данное явление также может происходить в присутствии полимерных флокулянтов на биологической основе.

Образование полимерных мостиков

В случае мостикового механизма часть полимерных сегментов адсорбируется на поверхности коллоидных частиц, в результате чего в растворе образуются петли и хвосты, которые могут присоединяться к соседним частицам, образуя более крупные агрегаты – флокулы. Полимер может адсорбироваться за счет сил Ван-дер-Ваальса, образования водородных связей или химической реакции между функциональными группами макромолекул и коллоидными частицами. Данный механизм особенно эффективен для высокомолекулярных полимеров ($> 10^6$ Да), имеющих такой же заряд, как и у коллоидных частиц. Этот метод применим и к дисперсным незаряженным частицам, даже если они находятся относительно далеко друг от друга (на расстоянии, превышающем действие сил электростатического притяжения, которое может иметь место при очень малых концентрациях).

Эффективность полимерных флокулянтов обусловлена образованием сетей из макромолекул, способных физически захватывать частицы, а также возможностью изменения конформации в растворе. Благодаря этому форма полимерных цепей приходит в согласование с окружающими или присоединенными коллоидными частицами.

Адсорбированные макромолекулы могут подвергаться процессу релаксации – становясь слишком плоскими на поверхности частиц загрязнения, они теряют способность соединяться с другими частицами (Jiang et al., 2020). Для предотвращения нежелательной инактивации полимерного флокулянта используются полимерные смеси. В этом случае один полимер обеспечивает центры адсорбции для другого или способствует более вытянутой конформации адсорбированных макромолекул.

Чтобы вызвать флокуляцию по мостиковому механизму, размер макромолекул должен более чем в два раза превосходить толщину двойного электрического слоя коллоидной частицы. Расчетная минимальная молекулярная масса линейного неионогенного полимера (ПАА) составляет около $3 \cdot 10^6$ Да. Агрегаты, образующиеся в присутствии полимерных флокулянтов, прочнее и крупнее, чем при классической коагуляции неорганическими соединениями.

Эффективность различных механизмов флокуляции

Эффективность флокуляции, протекающей по мостиковому механизму, зависит не только от химического строения и молекулярной массы, но и от степени разветвленности макромолекул. Однако в литературе имеются разногласия по этому вопросу. Есть данные, что линейные молекулы повышают эффективность процесса (Tonhato et al., 2019; Zhao et al., 2020). Согласно исследованию Z. Wang et al. (2019), напротив, было обнаружено, что гиперразветвленный катионный полиакриламид проявляет повышенную флокулирующую активность по сравнению с его линейным аналогом, что объясняется усилением взаимодействия разветвлений с взвешенными частицами. В присутствии этого нового разветвленного полимера наблюдались более короткое время осаждения и значительный размер осажденных хлопьев.

Следует дополнительно отметить, что при определенных специфических условиях (например, в сильно разбавленном растворе) полимерная цепь будет оборачивать отдельные коллоидные частицы; это восстановит стабильную суспензию. Подобный эффект может быть достигнут путем интенсивного перемешивания, при котором разрываются мостики между коллоидными частицами, особенно если они возникли в результате действия слабых дисперсионных сил. Однако в ряде случаев обратимость флокуляции может быть положительным аспектом. Доказано, что разрушение и повторный рост хлопьев приводит к образованию плотного компактного осадка и более эффективному разделению даже при уменьшенной дозе флокулянта. Если основным механизмом является нейтрализация, разрушение и повторный

рост агрегатов в конечном итоге приводит к образованию более крупных хлопьев, которые начинают отталкиваться из-за накопленного заряда. В мостикообразовании более мелкие агрегаты могут полностью восстанавливаться, что увеличивает эффективность флокуляции (Peng et al., 2020).

Доминирующий механизм флокуляции обычно определяется типом флокулянта: агент с высокой плотностью электрического заряда действует через нейтрализацию, тогда как высокомолекулярные соединения с низким содержанием заряда флокулируют преимущественно мостиковым путем. Если традиционная технология нейтрализации недостаточна и не обеспечивает высоких стандартов качества воды, можно применить усиленную коагуляцию (или оптимизированную коагуляцию), позволяющую увеличить скорость осаждения и полностью удалить побочные продукты. Этого можно достичь, используя избыток коагулянта, комбинацию коагулянтов или других дополнительных агентов (например, окислителя и активированного угля), регулируя pH и контролируя гидравлический режим (Tian et al., 2019). К дополнительным преимуществам усиленной коагуляции относятся значительное обезвреживание шлама и снижение затрат на очистку воды.

Методы оценки эффективности флокуляции

Основным признаком, указывающим на наличие примесей в питьевой воде, является ее мутность; следовательно, наиболее эффективные методы измерения содержания примесей основаны на определении этого физического параметра. Принцип измерения мутности воды основан на предположении, что свет беспрепятственно проникает в слой чистой воды (полностью прозрачной), а присутствие взвешенных частиц вызывает его рассеяние или поглощение (эффект Тиндалля). Выраженность указанных явлений изменяется в зависимости от размера, формы, концентрации, химического состава и показателя преломления частиц.

Определение интенсивности рассеянного или прошедшего света (коэффициент пропускания) лежит в основе методов, используемых как на водоочистных сооружениях, так и в лабораторных испытаниях. В настоящее время стандартным методом является измерение рассеянного света под углом падения на очищаемую систему, равным 90° . Приборами для этой процедуры служат нефелометры (мутномеры); результат измерения в зависимости от используемой технологии может выражаться в нефелометрических единицах мутности, формазиновых единицах мутности или формазиновых единицах ослабления. Приборы, основанные на измерении проходящего света, более полезны для определения степени мутности,

вызванной присутствием в воде более крупных частиц (диаметром > 1 мкм) (Tian et al., 2020).

Современные мутномеры вместо измерения одиночного отражения под углом 90° регистрируют серию отраженных лучей во всем диапазоне углов (360°) вокруг кюветы с исследуемой пробой воды, что обеспечивает высокую точность.

В некоторых случаях, например, при мутности воды из-за присутствия ионов металлов, таких как Fe^{2+} и Fe^{3+} , в дополнение к нефелометрии используется обычное измерение оптической плотности в диапазоне 600–800 нм. После осаждения частиц из-за седиментации коэффициент пропускания увеличивается, поэтому поглощение света стремится к нулю. В работе С.Р. Romero et al. (2018) оценка удаления ионов фтора, нитрата и фосфата из водных растворов выполнялась при помощи методов ионной хроматографии.

Часто используемым способом определения эффективности флокуляции является абсорбционная спектроскопия и в УФ/видимой области (Zhao et al., 2018). Он позволяет определить концентрацию примесей определенного типа (например, катионов металлов), поглощающих в УФ/видимом диапазоне. Путем измерения поглощения (или пропускания) проб воды до и после очистки можно сравнить эффективность различных флокулянтов, а также достоверность предлагаемой методологии. Например, такой параметр, как эффективная вязкость ($\eta_{эф}$) был рассчитан для определения влияния органических веществ на флокуляцию, выполненную с использованием различных флокулирующих агентов (Nakamura et al., 2020). Кроме того, абсорбционная спектроскопия используется для оценки оттенка воды. Например, определение поглощения при 465 нм позволяет точно определить голубоватый цвет, который невозможно оценить невооруженным глазом.

Критериями оценки эффективности флокуляции путем измерения мутности или поглощения света служат либо параметры раствора в зависимости от концентрации добавленного флокулянта, либо минимальное время осаждения, приводящее к желаемому уровню очистки. Строго говоря, эффективность флокуляции тем выше, чем меньше время отстаивания и ниже доза флокулянта (Zhao et al., 2020). Последний термин также называется оптимальной дозой (в случае полимерного агента – оптимальной дозой полимера), при которой может быть достигнут наименьший уровень загрязнения.

В некоторых работах для оценки процесса предлагается использовать индекс флокуляции (Ghimici and Constantin, 2018). Этот параметр отражает размер взвешенных частиц (чем больше степень агрегации, тем выше индекс). Например, в исследовании L. Ghimici & M. Nichifor (2018) описано оборудование для непрерывного мониторин-

га флокуляции на основе расходомера суспензии, использующего свет с длиной волны 900 нм.

Другим критерием эффективности флокуляции может служить содержание коллоидных микрочастиц определенных размеров в водной взвеси, определяемое до и после обработки, что, по мнению некоторых авторов, предпочтительнее, чем оценка мутности. При этом можно использовать микроскопические методы или даже визуальное наблюдение. Размер и форма хлопьев и их изменения после добавления флокулянта дают важную информацию о ходе процесса. Определение размера выпавших в осадок частиц позволяет предсказать, можно ли их окончательно удалить в ходе классического процесса фильтрации.

Размер, количество и распределение по размерам коллоидных частиц, диспергированных в растворе, можно определить с помощью приборов, основанных на измерениях светорассеяния. Такие измерения позволяют не только оценить эффективность флокуляции, но и способствуют уточнению ее механизма в зависимости от используемой системы и условий. Примером может служить работа В. Vuenafio et al. (2019), где три катионных полимера (гомополимер хлорида диаллилдиметиламмония и два его сополимера с акриламидом) различной молекулярной массы ($1.1\text{--}3.0 \times 10^5$ г/моль) и плотности заряда (10 %, 40 % и 100 %) применяли в качестве флокулянтов для агрегатов кремнезема. Авторы провели эксперименты по флокуляции сточных вод и обезвоживанию осадков в аппарате, сконструированном для агрегации (мини-сгуститель), после чего исследовали статическую плотность заряда частиц осадка, а также измерили ζ -потенциал взбалтываемой суспензии при 22 °С и рН 5.5. В результате было обнаружено, что механизм флокуляции определяется, прежде всего, плотностью заряда: образование мостиков преобладает при низкой плотности заряда (10%); при высокой плотности заряда (100%) происходит флокуляция электростатического пятна; а умеренная плотность заряда (40%) вызывает флокуляцию смешанного типа, при котором действуют механизмы нейтрализации заряда и образования мостиков.

В другой работе авторы изучали образование хлопьев при помощи усовершенствованного метода анализа изображений с использованием камеры устройства с зарядовой связью и соответствующего программного обеспечения (Maścżak, et al, 2020). Исследователям удалось наблюдать цикличность процесса объединения флокул, роста объединенных агломератов; их разрушение и повторное соединение флокул при использовании синтетических и природных флокулянтов.

Поскольку при флокуляции путем нейтрализации электрического заряда ζ -потенциал снижается, этот параметр также является мерой

эффективности процесса. На основании изменений ζ -потенциала можно определить не только степень нейтрализации, но и соответствующую дозу флокулянта. В работе Y. Mao et al, 2020 описаны измерения ζ -потенциала при исследованиях очистки сточных вод (содержащих катионы Sn, Pb и Fe), полученных от производства полупроводников, с помощью катионных и анионных полиэлектролитов. Авторы статьи пришли к выводу, что этот параметр играет ключевую роль в оценке эффективности коагуляции-флокуляции. Кроме того, определена зависимость ζ -потенциала от pH и дозы флокулянта; от этих параметров, в свою очередь, зависят мутность и размер частиц.

Наиболее распространенным на практике методом оценки эффективности флокуляции является Jar Test. Этот важный исследовательский инструмент, применяющийся в лабораторных условиях, можно использовать для моделирования масштабной коагуляции/флокуляции в процессе очистки воды на очистных сооружениях. Не существует простого определения этой процедуры или даже стандартного оборудования для нее. Целью данного экспериментального метода является оценка минимальной дозировки флокулянта и условий процесса, необходимых для достижения определенного качества воды. Обычно его проводят во встряхивателе, в который помещают 3–6 колб одновременно.

Существуют модификации этого метода, позволяющие проводить более точные и воспроизводимые исследования. Например, метод пробной флокуляции был модифицирован путем добавления шести измерителей мутности в сочетании с компьютеризированной системой сбора данных. Это позволило определить время осаждения взвешенных частиц различной массы (Nakamura et al., 2020).

Факторы, влияющие на эффективность флокуляции

На процесс флокуляции и его эффективность влияет множество факторов: химическая структура и свойства (в том числе заряд) как удаляемого вещества, так и флокулянта (в случае полимеров важна также средняя молекулярная масса и ее распределение), их концентрация, pH среды, температура, скорость перемешивания и механизм процесса.

Одним из наиболее важных параметров, влияющих на эффективность флокуляции, является pH исходной воды. Следует помнить, что загрязняющие вещества, например, гидролизующие соли, влияют на уровень кислотности. Было установлено (Loganathan et al., 2020), что в щелочной среде увеличение дозы флокулянта не способствует повышению производительности процесса; в этом случае рекомендуется подкисление среды.

Показано (Diab et al, 2020), что при изменении pH от 8.5 до 12.0 эффективность флокуляции хитозаном микроводорослей *Chlorococum* sp. выше, чем в случае классической коагуляции сульфатом алюминия и хлоридом железа. Вода после флокуляции микроводорослями пригодна для их повторного выращивания, так как в ней отсутствуют загрязняющие соединения металлов.

В работе A. Hasan & P. Fatehi (2019) изучено влияние pH на заряд поверхности адсорбента на основе хитозана. Точка нулевого заряда (значение pH, при котором общий заряд поверхности частицы равен 0) в описанном случае составила 6.15, в то время как при pH = 3 адсорбент приобретает положительный заряд и мог реагировать с анионами, присутствующими в растворе.

Исследовано также влияние начального pH и дозы другого сополимера с привитым хитозаном на обработку воды, загрязненной кислотным синим (Ab-113) (Vakili et al., 2019). Соплимер был получен прививкой, инициированной ультразвуком, с нейтрализацией заряда акриламидом и хлоридом 3-акриламида. Этот новый тип флокулянта используется в сочетании с каолином для повышения эффективности флокуляции (Djibrine et al., 2018). Скорость удаления красителя достигла максимума (91.9%) при количестве флокулянта, составляющем 25 мг/л при оптимальном pH 5.0, что указывает на нейтрализационный механизм флокуляции. Улучшенный флокуляционный эффект в присутствии каолина также обусловлен связыванием молекул красителя и флокулянта.

Аналогичные исследования были проведены для танниновых флокулянтов, сополимеров с привитым лигнином и других растительных агентов (Feng et al., 2020). Эти работы показывают важность pH, который влияет на ζ -потенциал и позволяет модифицировать механизм флокуляции, изменяя его с нейтрализационного на мостикообразование.

Устойчивость хлопьев, необходимая для их осаждения, зависит от силы и количества межфазных взаимодействий между агрегированными частицами. Если точки контакта редки и слабы, хлопья могут легко разбиться на более мелкие отдельные части. Установлено (Djibrine et al, 2018), что интенсивное перемешивание с высокой скоростью сдвига вызывает эффективную фрагментацию и эрозию хлопьев. Однако последствием данного процесса может быть повторное соединение (повторный рост), при котором более мелкие хлопья объединяются вместе после того, как силы сдвига снова уменьшаются. Таким образом, происходит повторная флокуляция. Хлопья распадаются и растут одновременно, пока не будет достигнуто устойчивое состояние. Разрушение хлопьев может быть полностью или частично обратимым процессом в зависимости от типа используемого флокулирующего агента.

Еще одним фактором, оказывающим существенное влияние на процесс флокуляции, является концентрация, или оптимальная доза флокулянта. Как недостаточная, так и слишком высокая концентрация делают процесс неэффективным. Другим фактором служит соответствующее время флокуляции, которое зависит от типа и количества примесей в растворе и типа флокулянта.

Поскольку размер, форма, плотность и скорость оседания хлопьев со временем меняются, нестабильность гидродинамики хлопьев также влияет на ход флокуляции.

Степень мутности, которая зависит от вида и размера взвешенных частиц в воде, также может влиять на эффективность процесса (Zhu, 2018). Иногда более высокую мутность легче удалить с помощью небольшой дозы флокулянта из-за высокой вероятности столкновения частиц, в то время как мелкие частицы или разбавленные растворы, демонстрирующие меньшую мутность, могут быть более трудными для флокуляции.

Кроме того, следует упомянуть о влиянии температуры. Как правило, при низких температурах химические реакции и физические процессы протекают медленнее, однако заметный эффект термочувствительных флокулянтов наблюдается только при больших перепадах температур (Loganathan et al., 2020). Рост температуры ускоряет движение молекул в растворе, увеличивая вероятность их столкновений и агрегации, что приводит к повышению скорости флокуляции.

Флокулянты на основе хитозана

Среди широкого спектра высокомолекулярных органических полимеров биологического происхождения, подходящих для процесса флокуляции, устойчивой популярностью пользуются полисахариды. Эти соединения особенно привлекательны для очистки сточных вод благодаря своим преимуществам: биоразлагаемости, доступности и структурным особенностям, облегчающим их химическую модификацию. Упомянутые характеристики делают полисахариды важными агентами для снижения ХПК, удаления мутности, микроорганизмов и многих других загрязнителей, присутствующих в воде. Одним из самых распространенных и эффективных флокулянтов полисахаридной природы является хитозан.

Хитозан – второй по распространенности биополимер в мире после целлюлозы. Он привлек значительное внимание исследователей как перспективный коагулянт и флокулянт (здесь и далее вместо слов «коагуляция/флокуляция» и «коагулянт/флокулянт» используются термины «флокуляция» и «флокулянт» – Е.У., А.Б.) благодаря своим осаждающим свойствам. Присутствие хитозана в панцирях ракообразных (крабы, креветки, лангусты) обуславливает их флокулирующие

свойства. Раковины *Portunus sanguinolentus* использовались при очистке сточных вод скотобоен, рыбных прудов и завода по производству пальмового масла (Saxena et al., 2018). Благодаря своим уникальным свойствам хитозан находит широкое применение в промышленности (Salehizadeh et al., 2018). Несмотря на то, что недостатком хитозана является нерастворимость при $\text{pH} \geq 7$, его роль как флокулянта неуклонно возрастает. В литературе имеется скудная информация о получении хитозана из другого сырья животного происхождения – порошка измельченных рыбных пузырей (Feng et al., 2020).

Хитозан является деацетилированным производным хитина, состоящим из линейного сополимера D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина (Рис. 2). Он высоко ценится для использования в очистке воды и/или сточных вод благодаря своим амино- и гидроксильным функциональным группам, которые могут реагировать с частицами примесей (Djibrine et al., 2018). Проведено множество экспериментов по флокуляции с использованием хитозана, позволивших достигнуть высоких результатов (Molino et al., 2020; Salehizadeh et al., 2018). Полный механизм флокуляции с помощью хитозана недостаточно выяснен, однако установлено, что в ходе этого процесса преобладает мостиковый механизм (Ang et al., 2020). Флокуляционная способность, как и другие свойства хитозана, зависит от степени его деацетилирования, а также от pH среды. Он растворим в кислой среде, в которой аминогруппы протонированы, но нерастворим в нейтральной и щелочной средах.

Благодаря своему химическому строению и комплексообразующей способности хитозан обладает высоким сродством ко многим классам красителей и может быть универсальным сорбентом металлов и поверхностно-активных веществ, а также микроводорослей. Однако, как и крахмал, он нерастворим в воде, и его необходимо модифицировать для повышения применимости и флокулирующей активности. Имеются лишь единичные сообщения об использовании этого полимера в немодифицированном виде. В работе T. Wei et al. (2019) изучено применение хитозана, растворенного в уксусной кислоте, для очистки воды из местной реки. Полученные результаты показывают высокую эффективность флокуляции хитозаном, что подтверждается снижением таких параметров воды, как мутность или общее количество растворенных твердых веществ. Аналогичные исследования были реализованы в работе K. Grenda et al. (2020), который провел серию Jar-тестов на образцах поверхностных вод, сравнивая флокулирующие способности хитозана и обычно используемых неорганических коагулянтов (сульфата алюминия и хлорида железа). Выяснилось, что с увеличением концентрации полисахарида мутность воды

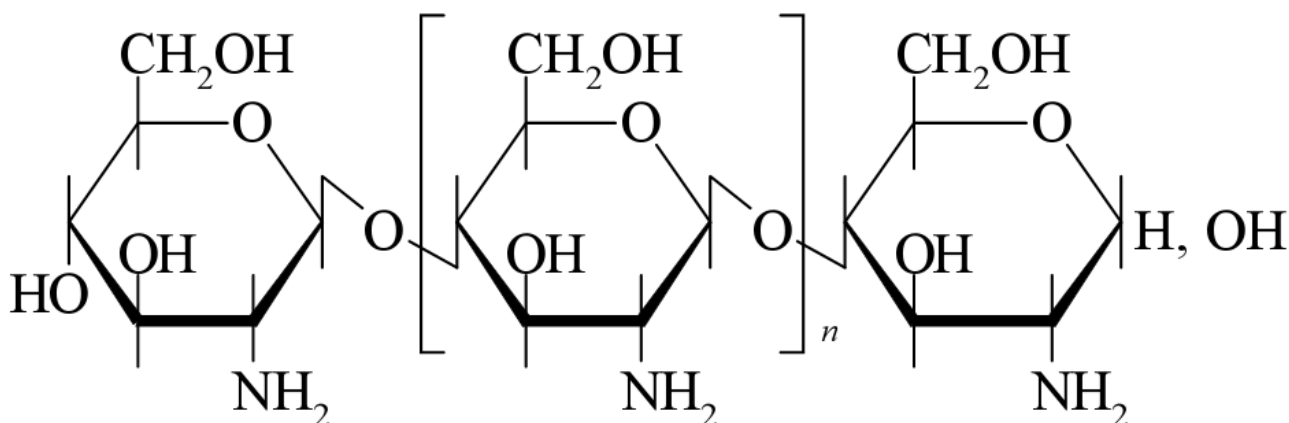


Рис. 2. Химическая формула хитозана – сополимера D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина.

уменьшалась, что служило основным показателем эффективности применяемого биополимера.

По причине большого расхода хитозана были предприняты попытки объединить его с синтетическими полимерами для создания биоразлагаемых и более эффективных флокулянтов. Например, в работе V. Vajihinejad et al. (2019) был получен водорастворимый терполимер хитозан-акриламид-фульвовая кислота (CAMFA). Флокуляционные испытания проводились на растворах модельных красителей реактивного черного 5 (Rb-5), кислотного синего 113 (Ab-113) и метилового оранжевого; мерой эффективности флокуляции послужило изменение цвета воды. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности терполимера CAMFA при удалении красителей Rb-5 и Ab-113, достигающей более 90% в широком диапазоне pH, однако в очень высокой дозе (почти до 300 мг/л).

Применение сополимеров привитого хитозана все чаще предлагается в процессе очистки сточных вод. Так, в исследованиях Z. Lu et al. (2020) была синтезирована серия привитых хитозановых флокулянтов. Обнаружено, что высокое содержание метакрилат-этилтриметиламмонийхлорида (DMC) приводит к лучшей флокуляционной способности, чем у хитозана с привитым акриламидом. Сочетание хитозана и мономера DMC обладает повышенным числом положительных зарядов, способных нейтрализовать противоположные заряды на поверхности взвешенных в воде частиц.

Следующий вид модифицированного хитозанового флокулянта был синтезирован реакцией карбоксиметилхитозана (Chito-CTA) с четвертичным аммониевым реагентом (хлоридом 3-хлор-2-гидроксипропилтриметиламмония) (Djibrine et al, 2018). Полученный амфотерный полимер обладает повышенной растворимостью, что увеличивает его применимость в качестве флокулянта при очистке воды.

Примеры новых, экологически чистых флокулянтов были описаны в работе Y. Zhang et al.

(2019). Авторы статьи получили привитые сополимеры хитозана и акриламида или хлорида [2-(акрилоилокси)этил]триметиламмония путем сополимеризации, инициируемой УФ-излучением. Данные материалы характеризовались пористой структурой, что обусловило лучшую эффективность флокуляции при очистке воды от фосфата цинка (извлечение около 99%).

Известна модификация хитозана с ксантогенатной и сульфокислотной группами. Этот полимер, также полученный в результате фотохимической реакции карбоксилированного хитозана, оказался очень эффективен при очистке воды от ионов тяжелых металлов, таких как Cr и Ni (общая эффективность удаления в обоих случаях превышает 99%) (Zhang et al., 2019). В указанной работе изучались молекулярные взаимодействия на границе раздела (в микромасштабе). Кроме того, взаимосвязь между химической структурой флокулянта и эффективностью флокуляции была установлена с помощью анализа методами FTIR, ЯМР, XRD и SEM. Выяснилось, что сетчатая структура модифицированных и привитых флокулянтов наиболее эффективна для очистки сточных вод различных отраслей промышленности.

Еще одной модификацией является сополимеризация хитозана с акриламидом и хлоридом 3-акриламида пропилтриметиламмония, инициированная ультразвуковыми волнами (Chen et al., 2020). Возникающая при этом кавитация (образование и быстрое исчезновение пузырьков газа в жидкости, которое сопровождается внезапными изменениями давления, приводящими к высвобождению большого количества энергии) увеличивает образование свободных радикалов и инициирует реакцию сополимеризации. Полученный таким образом флокулянт (CTS-g-PAA) был использован для очистки воды от кислотного синего (Ab-113); он продемонстрировал выход почти 80% при оптимальной дозе 25 мг/дм³. Добавление в раствор частиц каолина повысило эффективность флоку-

ляции до 91.9% за счет увеличения площади поверхности хлопьев, адсорбированных CTS-g-РАА.

Сочетание свойств хитозана и крахмала приводит к многообещающим результатам при очистке сточных вод. О синтезе и свойствах нового флокулянта на основе катионного сшивающего сополимера крахмала и хитозана (CATCS) сообщается в работе A. Nakamura et al. (2020). Опираясь на исследования в суспензии каолина при концентрации 5 г/дм³, авторы доказали, что CATCS проявляет лучшие флокуляционные свойства (как в кислой, так и в щелочной среде), чем катионный крахмал и хитозан, применяемые по отдельности.

Хитозан предлагается для коагуляции загрязняющих веществ, попадающих в сточные воды при производстве хитина (Nakamura et al., 2020). Процесс очистки происходит в два этапа: начальное осаждение в диапазоне pH 4–11 (при котором мутность уже снижалась на 80%), затем коагуляция хитозаном (общее удаление мутности 99.4% при pH 10.6 и дозе 86.4 мг/дм³). Стоит подчеркнуть, что остаток, полученный путем коагуляции, богат белком (55 мг/г) и может использоваться в качестве добавки к кормам для животных или удобрений для растений.

В работе M.H.M Noor et al. (2020) представлены разработки водорастворимого производного хитозана, нашедшего применение в удалении красителя (реактивного бриллиантового красного) из сточных вод текстильной промышленности. Модификация хитозана основана на реакции этерификации катионным агентом (2,4-бис(диметиламино)-6-хлор-(1,3,5)-триазином). Авторы указали, что в процессе очистки сточных вод образуется большое количество шлама, вредного для окружающей среды, но в то же время стоки крашения текстиля часто содержат азокрасители, которые могут быть ценным сырьем. Восстановление данных соединений оказалось очень выгодным. После освобождения от хлопьев их можно использовать для производства углеродных материалов, легированных азотом, путем карбонизации. Предлагаемый способ снижает количество токсичных веществ в твердых остатках после переработки. В то же время полученный материал может применяться в качестве суперконденсатора благодаря высокой электрохимической емкости и длительной стабильности.

Продолжая свои исследования, упомянутая группа ученых использовала текстильный шлам, содержащий хитозан, для создания графеноподобных углеродных нанолитов, разработанных в качестве электродного материала для суперконденсаторов (Noor et al., 2020). В данной работе десорбция азокрасителя контролировалась путем регулирования pH. После этого продукт подвергли пиролизу в присутствии соли Fe(III) в качестве катализатора графитизации.

Отметим, что немодифицированный хитин также использовался в качестве флокулянта. Оказалось, что по своим качествам хитин не уступает сернокислому алюминию как коагулянту (Noor et al., 2020; Zhao et al., 2020). Более того, он стабилен во всех диапазонах pH (Zhao et al., 2020). Возможность использования хитина выгодна с экологической точки зрения, поскольку позволяет утилизировать отходы морепродуктов, а также не требует применения химических реагентов, отягощающих окружающую среду (как в случае получения хитозана).


Выводы

Флокулянты применяются в целом ряде технологических процессов, требующих очистки воды от разных видов взвешенных частиц (неорганических, органических и микробных). В частности, они используются в молочной, нефтяной, горнодобывающей, металлургической, бумажной промышленности; при очистке питьевой воды, городских сточных вод и шахтных вод. На сегодняшний день большое внимание научной общественности посвящено получению биофлокулянтов растительного или, реже, животного происхождения. Механизм флокуляции с биополимерами относительно хорошо известен, однако до конца не изучен. Различные факторы (например, pH, ионная сила или скорость сдвига, концентрация примесей и доза флокулянта) оказывают значительное влияние на ход процесса. Как показывает данный литературный обзор, биополимеры имеют большой потенциал стать эффективными флокулянтами для очистки воды, однако пока они не нашли широкого применения в промышленной практике. Основным направлением будущих исследований является получение новых биоматериалов и их модификация с целью оптимизации процесса флокуляции.

Исследования последних лет сосредоточены на использовании легкодоступных, безопасных и дешевых биоразлагаемых полимеров естественного происхождения (например, полисахаридов). Для повышения эффективности флокуляции полисахариды подвергают химической модификации (например, привитой сополимеризации с синтетическими мономерами) или физическому смешиванию с неорганическими агентами. Биоматериалы, полученные путем биосинтеза в присутствии микроорганизмов, также проявляют перспективные свойства.

ORCID

Е.В. Ульрих  [0000-0003-4107-7277](https://orcid.org/0000-0003-4107-7277)

А.С. Баркова  [0000-0002-2602-6810](https://orcid.org/0000-0002-2602-6810)

Список литературы

Al-Manhel, A.J., Al-Hilphy, A.R.S., Niamah, A.K., 2018. Extraction of chitosan, characterisation and its use for water purification. *Journal of the Saudi*

- Society of Agricultural Sciences* **17**, 186–190. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2016.04.001>
- Ang, T., Kiatkittipong, K., Kiatkittipong, W., Chua, S., Lim, J.W. et al., 2020. Insight on extraction and characterisation of biopolymers as the green coagulants for microalgae harvesting. *Water* **12**, 1388. <https://doi.org/10.3390/w12051388>
- Blockx, J., Verfaillie, A., Eyley, S., Deschaume, O., Bartic, C., Muylaert, K., Thielemans, W., 2019. Cationic cellulose nanocrystals for flocculation of microalgae: Effect of degree of substitution and crystallinity. *ACS Applied Nano Materials* **2**, 3394–3403. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00315>
- Buenaño, B., Vera, E., Aldás, M.B., 2019. Study of coagulating/flocculating characteristics of organic polymers extracted from biowaste for water treatment. *Ingeniería e Investigación* **39**, 24–35. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v39n1.69703>
- Chen, N., Liu, W., Huang, J., Qiu, X., 2020. Preparation of octopus-like lignin-grafted cationic polyacrylamide flocculant and its application for water flocculation. *International Journal of Biological Macromolecules* **146**, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.245>
- Cruz, D., Pimentel, M., Russo, A., Cabral, W., 2020. Charge neutralization mechanism efficiency in water with high color turbidity ratio using aluminium sulfate and flocculation index. *Water* **12**, 572. <https://doi.org/10.3390/w12020572>
- Cui, H., Huang, X., Yu, Z., Chen, P., Cao, X., 2020. Application progress of enhanced coagulation in water treatment. *RSC Advances* **10**, 20231–20244. <https://doi.org/10.1039/D0RA02979C>
- Diab, A., Shafik, H., Abdelrafee, S., 2020. Selective coagulation mechanism of *Moringa oleifera* seeds on gram positive and gram negative bacteria. *Egyptian Journal of Microbiology* **55**, 27–35. <https://doi.org/10.21608/ejm.2020.19697.1129>
- Djibrine, B.Z., Zheng, H., Wang, M., Liu, S., Tang, X. et al., 2018. An effective flocculation method to the kaolin wastewater treatment by a cationic polyacrylamide (CPAM): preparation, characterization, and flocculation performance. *International Journal of Polymer Science* **2018**, 1–12. <https://doi.org/10.1155/2018/5294251>
- Fan, Y., Ma, X., Song, S., Dong, X., Chen, R., Dong, Y., 2020. Effect of shear-induced breakage and reflocculation on the floc structure, settling, and dewatering of coal tailings. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* **56**, 363–373. <https://doi.org/10.37190/ppmp/118148>
- Feng, L., Li, X., Lu, W., Liu, Z., Xu, C., Chen, Y., Zheng, H., 2020. Preparation of a graft modified flocculant based on chitosan by ultrasonic initiation and its synergistic effect with kaolin for the improvement of acid blue 83 (AB 83) removal. *International Journal of Biological Macromolecules* **150**, 617–630. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.076>
- Fujisaki, K., 2018. Experimental study on flocculation performance of chitosan-based flocculant using a novel jar tester. *Journal of Civil Engineering and Environmental Sciences* **4**, 38–43.
- Ghimici, L., Constantin, M., 2018. Removal of the commercial pesticides novadim progress, Bordeaux mixture and Karate Zeon by pullulan derivatives based flocculants. *Journal of Environmental Management* **218**, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.056>
- Ghimici, L., Constantin, M., 2020. A review of the use of pullulan derivatives in waste water purification. *Reactive & Functional Polymers* **149**, 104510. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104510>
- Ghimici, L., Nichifor, M., 2018. Dextran derivatives application as flocculants. *Carbohydrate Polymers* **190**, 162–174. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.075>
- Grenda, K., Gamelas, J.A.F., Arnold, J., Cayre, O.J., Rasteiro, M.G., 2020. Evaluation of anionic and cationic pulp-based flocculants with diverse lignin contents for application in effluent treatment from the textile industry: Flocculation monitoring. *Frontiers in Chemistry* **8**. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00005>
- Hasan, A., Fatehi, P., 2019. Flocculation of kaolin particles with cationic lignin polymers. *Scientific Reports* **9**, 2672. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39135-z>
- Jiang, X., Lou, C., Hua, F., Deng, H., Tian, X., 2020. Cellulose nanocrystals-based flocculants for high-speed and high-efficiency decolorization of colored effluents. *Journal of Cleaner Production* **251**. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119749>
- Li, S., Hu, T., Xu, Y., Wang, J., Chu, R. et al., 2020. A review on flocculation as an efficient method to harvest energy microalgae: Mechanism, performances, influencing factors and perspectives.

- Renewable and Sustainable Energy Reviews* **131**, 110005. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110005>
- Loganathan, P., Gradzielski, M., Bustamante, H., Vigneswaran, S., 2020. Progress, challenges, and opportunities in enhancing NOM flocculation using chemically modified chitosan: A review towards future development. *Environmental Science: Water Research and Technology* **6**, 45–61. <https://doi.org/10.1039/C9EW00596J>
- Lu, Z., An, X., Zhang, H., Liu, L., Dai, H. et al., 2020. Cationic cellulose nano-fibers (CCNF) as versatile flocculants of wood pulp for high wet web performance. *Carbohydrate Polymers* **229**, 115434. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115434>
- Maćczak, P., Kaczmarek, H., Ziegler-Borowska, M., 2020. Recent achievements in polymer bio-based flocculants for water treatment. *Materials* **13**, 3951. <https://doi.org/10.3390/ma13183951>
- Mao, Y., Millett, R., Lee, C.S., Yakubov, G., Harding, S.E., Binner, E., 2020. Investigating the influence of pectin content and structure on its functionality in bio-flocculant extracted from okra. *Carbohydrate Polymers* **241**, 116414. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116414>
- Mohammadi, E., Daraei, H., Ghanbari, R., Athar, S.D., Zandsalimi, Y. et al., 2019. Synthesis of carboxylated chitosan modified with ferromagnetic nanoparticles for adsorptive removal of fluoride, nitrate, and phosphate anions from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids* **273**, 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.019>
- Moher, D., Liberati, A., Tetzlaff, J., 2009. PRISMA Group Preferred reporting items for systematic reviews and meta-analyses: The PRISMA statement. *Public Library of Science Medicine* **6** (7), e1000097. <https://doi.org/10.1136/bmj.b2535>
- Molino, B., Bufalo, G., De Vincenzo, A., Ambrosone, L., 2020. Semiempirical model for assessing dewatering process by flocculation of dredged sludge in an artificial reservoir. *Applied Sciences* **10**, 3051. <https://doi.org/10.3390/app10093051>
- Nakamura, A., Ozaki, M., Murakami, K., 2020. Elucidation of the aggregation mechanism of bentonite with cationic guar gum a flocculant and application to filtration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering* **596**, 124660. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124660>
- Noor, M.H.M., Ngadi, N., Inuwa, I.M., Opotu, L.A., Nawawi, M.G.M., 2020. Synthesis and application of polyacrylamide grafted magnetic cellulose flocculant for palm oil wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **8**, 104014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2020.104014>
- Peng, B., Yao, Z., Wang, X., Crombeen, M., Sweeney, D.G., Tam, K.C., 2020. Cellulose-based materials in wastewater treatment of petroleum industry. *Green Energy and Environment* **5**, 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.09.003>
- Qi, X., Liu, J., Wang, C., Li, S., Li, X., Liang, Y., Sarfaraz, K., 2020. Synthesis of the hydrophobic cationic Polyacrylamide (PADD) initiated by ultrasonic and its flocculation and treatment of coal mine wastewater. *Processes* **8**, 62. <https://doi.org/10.3390/pr8010062>
- Romero, C.P., Jeldres, R.I., Quezada, G.R., Concha, F., 2018. Zeta potential and viscosity of colloidal silica suspension: Effect of seawater salts, pH, flocculant, and share rate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering* **538**, 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.080>
- Salehizadeh, H., Yan, N., Farnood, R., 2018. Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants. *Biotechnology Advances* **36**, 92–119. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.10.002>
- Saxena, K., Brighu, U., Choudhary, A., 2018. Parameters affecting enhanced coagulation: A review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **7**, 156–176. <https://doi.org/10.1080/021622515.2018.1478456>
- Shaikh, S.M.R., Nasser, M.S., Magzoub, M., Benamor, A., Hussein, I.A., El-Nass, M.H., Qiblawey, H., 2018. Effect of electrolytes on electrokinetics and flocculation behavior of bentonite–Polyacrylamide dispersions. *Applied Clay Science* **158**, 46–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.017>
- Sun, Y., Chen, A., Pan, S., Sun, W., Zhu, C., Shah, K.J., Zheng, H., 2019. Novel chitosan-based flocculants for chromium and nickle removal in wastewater via integrated chelation and flocculation. *Journal of Environmental Management* **248**, 109241. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.07.012>
- Sun, Y., Zhou, S., Chiang, P., Shah, K.J., 2019. Evaluation and optimization of enhanced coagulation process: Water and energy nexus.

- Water-Energy Nexus* **2**, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.wen.2020.01.001>
- Tian, Z., Zhang, L., Caihua, N., 2019. Preparation and flocculation properties of modified alginate amphiphilic polymeric nano-flocculants. *Environmental Science and Pollution Research* **26**, 32397–32406. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06308-2>
- Tian, Z., Zhang, L., Sang, X., Shi, G., Ni, C., 2020. Preparation and flocculation performance study of a novel amphoteric alginate flocculant. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **141**, 109408. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2020.109408>
- Tonhato, A.J., Hasan, S.D.M., Sebastien, N.Y., 2019. Optimization of coagulation/flocculation of brewery wastewater employing organic flocculant based on vegetable tannin. *Water Air Soil Pollution* **230**, 202. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4251-5>
- Tran, N.V.N., Yu, Q.J., Nguyen, T.P., Wang, S., 2020. Coagulation of chitin production wastewater from shrimp scraps with by-product chitosan and chemical coagulants. *Polymers* **12**, 607. <https://doi.org/10.3390/polym12030607>
- Vajihinejad, V., Gumfekar, S.P., Bazoubandi, B., Najafabadi, Z.R., Soares, J.B.P., 2019. Water soluble polymer flocculants: Synthesis, characterization, and performance assessment. *Macromolecular Materials and Engineering* **304**, 1800526. <https://doi.org/10.1002/mame.201800526>
- Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P., Liu, D., Yu, G., 2019. Regeneration of chitosan-based adsorbent used in heavy metal adsorption: A review. *Separation and Purification Technology* **224**, 373–387. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.040>
- Van der Lee, W.T.B., 2020. Temporal variation of floc size and settling velocity in the Dollard estuary. *Continental Shelf Research* **20**, 1495–1511. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(00\)00034-0](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(00)00034-0)
- Walczak, R., 2020. Optimization of the coagulation process the search for more effective water coagulants. *Technology Wody* **2**, 14–19. <https://doi.org/10.3390/ma13183951>
- Wang, Z., Huang, W., Yang, G., Liu, Y., 2019. Preparation of cellulose-base amphoteric flocculant and its application in the treatment of wastewater. *Carbohydrate Polymers* **215**, 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.097>
- Wei, T., Wu, L., Yu, F., Lv, Y., Chen, L., Shi, Y., Dai, B., 2018. pH-responsive chitosan-based flocculant for precise dye flocculation control and the recycling of textile dyeing effluents. *Royal Society of Chemistry Advances* **8**, 39334–39340. <https://doi.org/10.1039/C8RA07424K>
- Wilts, E.M., Herzberger, J., Long, T.E., 2018. Addressing water scarcity: Cationic polyelectrolytes in water treatment and purification. *Polymer International* **67**, 799–814. <https://doi.org/10.1002/pi.5569>
- Xu, K., Wang, H., Liang, X., Tan, Y., Yao, X., Wang, P., 2018. A novel hyperbranched polymeric flocculant for waste-water treatment. *Journal of Polymers and the Environment* **26**, 2782–2792. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-017-1120-4>
- Zhang, Y., Shi, Y., Yan, B., Wei, T., Lv, Y. et al., 2019. Flocculant-assisted synthesis of graphene-like carbon nanosheets for oxygen reduction reaction and supercapacitor. *Nanomaterials* **9**, 1135. <https://doi.org/10.3390/nano9081135>
- Zhao, C., Zheng, H., Sun, Y., Zhang, S., Liang, J., Liu, Y., An, Y., 2018. Evaluation of a novel dextran-based flocculant on treatment of dye wastewater: Effect of kaolin particles. *Science of The Total Environment* **640–641**, 243–254
- Zhao, X., Wang, X., Song, G., Lou, T., 2020. Microwave assisted copolymerization of sodium alginate and dimethyl diallyl ammonium chloride as flocculant for dye removal. *International Journal of Biological Macromolecules* **156**, 585–590. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.054>
- Zhu, Z., 2018. A simple explicit expression for the flocculation dynamics modeling of cohesive sediment based on entropy considerations. *Entropy* **20**, 845. <https://doi.org/10.3390/e20110845>

References

- Al-Manhel, A.J., Al-Hilphy, A.R.S., Niamah, A.K., 2018. Extraction of chitosan, characterisation and its use for water purification. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences* **17**, 186–190. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2016.04.001>
- Ang, T., Kiatkittipong, K., Kiatkittipong, W., Chua, S., Lim, J.W. et al., 2020. Insight on extraction and characterisation of biopolymers as the green coagulants for microalgae harvesting. *Water* **12**, 1388. <https://doi.org/10.3390/w12051388>

- Blockx, J., Verfaillie, A., Eyley, S., Deschaume, O., Bartic, C., Muylaert, K., Thielemans, W., 2019. Cationic cellulose nanocrystals for flocculation of microalgae: Effect of degree of substitution and crystallinity. *ACS Applied Nano Materials* **2**, 3394–3403. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b00315>
- Buenaño, B., Vera, E., Aldás, M.B., 2019. Study of coagulating/flocculating characteristics of organic polymers extracted from biowaste for water treatment. *Ingeniería e Investigación* **39**, 24–35. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v39n1.69703>
- Chen, N., Liu, W., Huang, J., Qiu, X., 2020. Preparation of octopus-like lignin-grafted cationic polyacrylamide flocculant and its application for water flocculation. *International Journal of Biological Macromolecules* **146**, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.245>
- Cruz, D., Pimentel, M., Russo, A., Cabral, W., 2020. Charge neutralization mechanism efficiency in water with high color turbidity ratio using aluminium sulfate and flocculation index. *Water* **12**, 572. <https://doi.org/10.3390/w12020572>
- Cui, H., Huang, X., Yu, Z., Chen, P., Cao, X., 2020. Application progress of enhanced coagulation in water treatment. *RSC Advances* **10**, 20231–20244. <https://doi.org/10.1039/D0RA02979C>
- Diab, A., Shafik, H., Abdelrafee, S., 2020. Selective coagulation mechanism of *Moringa oleifera* seeds on gram positive and gram negative bacteria. *Egyptian Journal of Microbiology* **55**, 27–35. <https://doi.org/10.21608/ejm.2020.19697.1129>
- Djibrine, B.Z., Zheng, H., Wang, M., Liu, S., Tang, X. et al., 2018. An effective flocculation method to the kaolin wastewater treatment by a cationic polyacrylamide (CPAM): preparation, characterization, and flocculation performance. *International Journal of Polymer Science* **2018**, 1–12. <https://doi.org/10.1155/2018/5294251>
- Fan, Y., Ma, X., Song, S., Dong, X., Chen, R., Dong, Y., 2020. Effect of shear-induced breakage and reflocculation on the floc structure, settling, and dewatering of coal tailings. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* **56**, 363–373. <https://doi.org/10.37190/ppmp/118148>
- Feng, L., Li, X., Lu, W., Liu, Z., Xu, C., Chen, Y., Zheng, H., 2020. Preparation of a graft modified flocculant based on chitosan by ultrasonic initiation and its synergistic effect with kaolin for the improvement of acid blue 83 (AB 83) removal. *International Journal of Biological Macromolecules* **150**, 617–630. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.076>
- Fujisaki, K., 2018. Experimental study on flocculation performance of chitosan-based flocculant using a novel jar tester. *Journal of Civil Engineering and Environmental Sciences* **4**, 38–43.
- Ghimici, L., Constantin, M., 2018. Removal of the commercial pesticides novadim progress, Bordeaux mixture and Karate Zeon by pullulan derivatives based flocculants. *Journal of Environmental Management* **218**, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.056>
- Ghimici, L., Constantin, M., 2020. A review of the use of pullulan derivatives in waste water purification. *Reactive & Functional Polymers* **149**, 104510. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104510>
- Ghimici, L., Nichifor, M., 2018. Dextran derivatives application as flocculants. *Carbohydrate Polymers* **190**, 162–174. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.075>
- Grenda, K., Gamelas, J.A.F., Arnold, J., Cayre, O.J., Rasteiro, M.G., 2020. Evaluation of anionic and cationic pulp-based flocculants with diverse lignin contents for application in effluent treatment from the textile industry: Flocculation monitoring. *Frontiers in Chemistry* **8**. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00005>
- Hasan, A., Fatehi, P., 2019. Flocculation of kaolin particles with cationic lignin polymers. *Scientific Reports* **9**, 2672. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39135-z>
- Jiang, X., Lou, C., Hua, F., Deng, H., Tian, X., 2020. Cellulose nanocrystals-based flocculants for high-speed and high-efficiency decolorization of colored effluents. *Journal of Cleaner Production* **251**. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119749>
- Li, S., Hu, T., Xu, Y., Wang, J., Chu, R. et al., 2020. A review on flocculation as an efficient method to harvest energy microalgae: Mechanism, performances, influencing factors and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **131**, 110005. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110005>
- Loganathan, P., Gradzielski, M., Bustamante, H., Vigneswaran, S., 2020. Progress, challenges, and opportunities in enhancing NOM flocculation using chemically modified chitosan: A review towards future development. *Environmental Science:*

- Water Research and Technology* **6**, 45–61. <https://doi.org/10.1039/C9EW00596J>
- Lu, Z., An, X., Zhang, H., Liu, L., Dai, H. et al., 2020. Cationic cellulose nano-fibers (CCNF) as versatile flocculants of wood pulp for high wet web performance. *Carbohydrate Polymers* **229**, 115434. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115434>
- Maćczak, P., Kaczmarek, H., Ziegler-Borowska, M., 2020. Recent achievements in polymer bio-based flocculants for water treatment. *Materials* **13**, 3951. <https://doi.org/10.3390/ma13183951>
- Mao, Y., Millett, R., Lee, C.S., Yakubov, G., Harding, S.E., Binner, E., 2020. Investigating the influence of pectin content and structure on its functionality in bio-flocculant extracted from okra. *Carbohydrate Polymers* **241**, 116414. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116414>
- Mohammadi, E., Daraei, H., Ghanbari, R., Athar, S.D., Zandsalimi, Y. et al., 2019. Synthesis of carboxylated chitosan modified with ferromagnetic nanoparticles for adsorptive removal of fluoride, nitrate, and phosphate anions from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids* **273**, 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.019>
- Moher, D., Liberati, A., Tetzlaff, J., 2009. PRISMA Group Preferred reporting items for systematic reviews and meta-analyses: The PRISMA statement. *Public Library of Science Medicine* **6** (7), e1000097. <https://doi.org/10.1136/bmj.b2535>
- Molino, B., Bufalo, G., De Vincenzo, A., Ambrosone, L., 2020. Semiempirical model for assessing dewatering process by flocculation of dredged sludge in an artificial reservoir. *Applied Sciences* **10**, 3051. <https://doi.org/10.3390/app10093051>
- Nakamura, A., Ozaki, M., Murakami, K., 2020. Elucidation of the aggregation mechanism of bentonite with cationic guar gum a flocculant and application to filtration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering* **596**, 124660. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124660>
- Noor, M.H.M., Ngadi, N., Inuwa, I.M., Opotu, L.A., Nawawi, M.G.M., 2020. Synthesis and application of polyacrylamide grafted magnetic cellulose flocculant for palm oil wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **8**, 104014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2020.104014>
- Peng, B., Yao, Z., Wang, X., Crombeen, M., Sweeney, D.G., Tam, K.C., 2020. Cellulose-based materials in wastewater treatment of petroleum industry. *Green Energy and Environment* **5**, 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.09.003>
- Qi, X., Liu, J., Wang, C., Li, S., Li, X., Liang, Y., Sarfaraz, K., 2020. Synthesis of the hydrophobic cationic Polyacrylamide (PADD) initiated by ultrasonic and its flocculation and treatment of coal mine wastewater. *Processes* **8**, 62. <https://doi.org/10.3390/pr8010062>
- Romero, C.P., Jeldres, R.I., Quezada, G.R., Concha, F., 2018. Zeta potential and viscosity of colloidal silica suspension: Effect of seawater salts, pH, flocculant, and share rate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering* **538**, 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.080>
- Salehizadeh, H., Yan, N., Farnood, R., 2018. Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants. *Biotechnology Advances* **36**, 92–119. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.10.002>
- Saxena, K., Brighu, U., Choudhary, A., 2018. Parameters affecting enhanced coagulation: A review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **7**, 156–176. <https://doi.org/10.1080/021622515.2018.1478456>
- Shaikh, S.M.R., Nasser, M.S., Magzoub, M., Benamor, A., Hussein, I.A., El-Nass, M.H., Qiblawey, H., 2018. Effect of electrolytes on electrokinetics and flocculation behavior of bentonite–Polyacrylamide dispersions. *Applied Clay Science* **158**, 46–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.017>
- Sun, Y., Chen, A., Pan, S., Sun, W., Zhu, C., Shah, K.J., Zheng, H., 2019. Novel chitosan-based flocculants for chromium and nickle removal in wastewater via integrated chelation and flocculation. *Journal of Environmental Management* **248**, 109241. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.07.012>
- Sun, Y., Zhou, S., Chiang, P., Shah, K.J., 2019. Evaluation and optimization of enhanced coagulation process: Water and energy nexus. *Water-Energy Nexus* **2**, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.wen.2020.01.001>
- Tian, Z., Zhang, L., Caihua, N., 2019. Preparation and flocculation properties of modified alginate amphiphilic polymeric nano-flocculants.

- Environmental Science and Pollution Research* **26**, 32397–32406. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06308-2>
- Tian, Z., Zhang, L., Sang, X., Shi, G., Ni, C., 2020. Preparation and flocculation performance study of a novel amphoteric alginate flocculant. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **141**, 109408. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2020.109408>
- Tonhato, A.J., Hasan, S.D.M., Sebastien, N.Y., 2019. Optimization of coagulation/flocculation of brewery wastewater employing organic flocculant based on vegetable tannin. *Water Air Soil Pollution* **230**, 202. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4251-5>
- Tran, N.V.N., Yu, Q.J., Nguyen, T.P., Wang, S., 2020. Coagulation of chitin production wastewater from shrimp scraps with by-product chitosan and chemical coagulants. *Polymers* **12**, 607. <https://doi.org/10.3390/polym12030607>
- Vajihinejad, V., Gumfekar, S.P., Bazoubandi, B., Najafabadi, Z.R., Soares, J.B.P., 2019. Watersoluble polymer flocculants: Synthesis, characterization, and performance assessment. *Macromolecular Materials and Engineering* **304**, 1800526. <https://doi.org/10.1002/mame.201800526>
- Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P., Liu, D., Yu, G., 2019. Regeneration of chitosan-based adsorbent used in heavy metal adsorption: A review. *Separation and Purification Technology* **224**, 373–387. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.040>
- Van der Lee, W.T.B., 2020. Temporal variation of floc size and settling velocity in the Dollard estuary. *Continental Shelf Research* **20**, 1495–1511. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(00\)00034-0](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(00)00034-0)
- Walczak, R., 2020. Optimization of the coagulation process the search for more effective water coagulants. *Technology Wody* **2**, 14–19. <https://doi.org/10.3390/ma13183951>
- Wang, Z., Huang, W., Yang, G., Liu, Y., 2019. Preparation of cellulose-base amphoteric flocculant and its application in the treatment of wastewater. *Carbohydrate Polymers* **215**, 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.097>
- Wei, T., Wu, L., Yu, F., Lv, Y., Chen, L., Shi, Y., Dai, B., 2018. pH-responsive chitosan-based flocculant for precise dye flocculation control and the recycling of textile dyeing effluents. *Royal Society of Chemistry Advances* **8**, 39334–39340. <https://doi.org/10.1039/C8RA07424K>
- Wilts, E.M., Herzberger, J., Long, T.E., 2018. Addressing water scarcity: Cationic polyelectrolytes in water treatment and purification. *Polymer International* **67**, 799–814. <https://doi.org/10.1002/pi.5569>
- Xu, K., Wang, H., Liang, X., Tan, Y., Yao, X., Wang, P., 2018. A novel hyperbranched polymeric flocculant for waste-water treatment. *Journal of Polymers and the Environment* **26**, 2782–2792. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-017-1120-4>
- Zhang, Y., Shi, Y., Yan, B., Wei, T., Lv, Y. et al., 2019. Flocculant-assisted synthesis of graphene-like carbon nanosheets for oxygen reduction reaction and supercapacitor. *Nanomaterials* **9**, 1135. <https://doi.org/10.3390/nano9081135>
- Zhao, C., Zheng, H., Sun, Y., Zhang, S., Liang, J., Liu, Y., An, Y., 2018. Evaluation of a novel dextran-based flocculant on treatment of dye wastewater: Effect of kaolin particles. *Science of The Total Environment* **640–641**, 243–254
- Zhao, X., Wang, X., Song, G., Lou, T., 2020. Microwave assisted copolymerization of sodium alginate and dimethyl diallyl ammonium chloride as flocculant for dye removal. *International Journal of Biological Macromolecules* **156**, 585–590. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.054>
- Zhu, Z., 2018. A simple explicit expression for the flocculation dynamics modeling of cohesive sediment based on entropy considerations. *Entropy* **20**, 845. <https://doi.org/10.3390/e20110845>