中国科学: 化学 2025 年 第 55 卷 第 11 期: 3120 ~ 3140
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

混凝工艺应用于去除水中藻类物质的研究进展

夏玮, 柳金弢, 杨琥*

南京大学环境学院, 水污染控制与资源绿色循环全国重点实验室, 南京 210023
*通讯作者, E-mail: yanghu@nju.edu.cn

收稿日期: 2025-06-06; 接受日期: 2025-09-15; 网络版发表日期: 2025-10-17
江苏省自然科学基金(编号: BK20251996)和南京大学技术创新基金资助项目

摘要 水体富营养化引发的藻类大量繁殖已成为全球性环境问题, 其产生的嗅味物质、藻毒素及消毒副产物等对饮用水水质和人类健康构成严重威胁. 混凝工艺通过电中和、黏结架桥和网捕卷扫等作用, 能够有效去除水中藻类物质, 是缓解富营养化和控制藻华的重要手段. 本文具体介绍了混凝收获藻类应用中常见的无机混凝剂、有机高分子絮凝剂、生物絮凝剂以及复合混凝剂等, 比较了它们在混凝效率、成本及生物安全性等方面的优缺点; 并概述了近年来混凝与其他工艺联用收获藻类的研究进展, 以及在强化除藻方面的新技术; 同时总结了现有研究的局限性和挑战, 并对未来的研究方向进行了展望. 在新型高效混凝剂研发方面, 天然有机高分子絮凝剂等绿色絮凝剂具有投加量小、环境友好等显著优势, 对其进行适当的物理化学改性或复合其他药剂或纳米材料是进一步提升其絮凝除藻性能的有效策略. 此外, 基于多工艺耦合协同机制研究, 优化运行参数, 平衡效率与成本, 是混凝与其他工艺联用除藻的关键. 本文为混凝法在藻类收获中的高效应用提供了有益的理论依据与技术参考.

关键词 有害藻华, 混凝, 混凝剂/絮凝剂, 混凝联用工艺, 去除机制

1 引言

近年来, 人类活动加剧、城市化快速发展及全球气候变化等使得水污染问题日益严重. 氮、磷等营养物质大量输入湖泊、河口和海湾等水体, 导致水体富营养化[1], 进而引发全球范围内有害藻华(harmful algal blooms, HABs)的频繁爆发, 给水资源管理与利用带来了巨大挑战[2,3]. HABs会引发一系列严重的生态和环境问题: 藻类生物量的过度积累导致溶解氧耗竭, 阻碍水生生物生长, 最终破坏生物多样性平衡[4,5]; 同时, HABs会释放有毒化合物, 导致消毒副产物(DBPs)和嗅味化合物(如2-甲基异莰醇和土臭素等)的生成; 某些有害蓝藻藻华还会产生藻毒素, 如微囊藻毒素(MC-LR)[5,6], 不仅恶化水质, 危害水生生态系统和人类健康[7,8], 还会影响饮用水供应[9,10]并降低水体的娱乐价值[11]. 因此, 有效处理藻类污染物对缓解水污染和保护人类健康具有重要意义[12]. 另一方面, 随着全球经济的快速发展, 能源需求急剧增长, 微藻作为第三代生物质资源, 可通过热化学转换技术, 在一定的热力学条件下(温度、压力等)转化为生物柴油、生物乙醇和生物炭等[13]. 研究表明, 微藻作为生物燃料来源, 可用于微生物燃料电池, 实现废水处理与生物发电[14]; 此外, 微藻-细菌共生系统在重金属、染料和药物污染等废水处理领域展现出广阔的应用前景[15]. 藻

引用格式: Xia W, Liu J, Yang H. A review on the application of coagulation in algal removal from water. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 3120–3140, doi: 10.1360/SSC-2025-0166

© 2025 《中国科学》杂志社

类衍生的生物炭因其多孔结构和强离子交换能力，还可应用于土壤改良、废水处理、能源储存及电容器材料等领域[16]. 因此，藻类的富集与资源化再利用不仅有助于缓解水污染问题，还为可持续能源和环境保护提供了新的解决方案.

HABs主要由藻细胞、藻有机物(algal organic matter, AOM)和藻毒素等组成，其成分的多样性增加了藻类特性评估和收获效率的复杂性[17]. Wang等[1]和Kazmi等[18]分别于2021和2022年探讨了有害蓝藻水华的成因及其毒素对生物的有害影响，并强调了有效处理方法对控制蓝藻水华的重要性. 混凝作为一种高效率、高成本效益的收获工艺，已被广泛应用于各种藻类的富集分离[19]. 例如, Matter等[20]综述了混凝技术在微藻收获中的最新进展，并展望了其应用前景；然而，受损的藻细胞会释放毒素和其他代谢物，导致DBPs的形成[21,22]. 因此, 混凝处理应在不破坏细胞完整性的前提下最大限度地去除藻细胞[23].

具体而言，混凝是指在添加混凝剂后，通过电中和、黏结架桥及网捕卷扫等作用，使得胶体颗粒失稳聚集，进而形成粗大絮体通过自身重力作用沉降或其他常规分离方法而实现有效分离[20,24]. 不同混凝/絮凝机制如图1所示. 其中，电中和作用根据所发生的完全或不完全电中和，又分为简单电中和及电荷补丁机制[25]. 针对藻细胞的混凝富集，通常通过混凝剂电中和作用，降低藻细胞表面电荷并压缩双电层使藻细胞脱稳；高分子絮凝剂还可通过其长链结构发挥黏结架桥作用，进一步聚集藻细胞及初级藻絮体，形成大尺寸絮体以实现有效沉降分离[25]. 此外，网捕卷扫则是通过混凝剂难溶水解产物沉降过程中的物理吸附与空间截留效应实现污染物去除，该机制也不仅限于无机混凝剂体系，高分子絮凝剂也可通过形成大尺寸絮体或不溶物，在沉降过程中对水中藻类等污染物进行卷扫捕获去除[26,27].

混凝工艺的关键在于选择合适的混凝剂[20]，传统无机混凝剂虽已广泛应用数十年，但通常需要较高剂量才能实现高效除藻[20]，这不仅导致大量污泥产生，还增加了后继污泥处理成本. 此外，关于铝铁盐混凝剂和有机合成高分子絮凝剂等传统药剂的长期安全性和环境影响争议一直存在[28,29]. 因此, 迫切需要开发安全、高效的新型混凝剂. 近年来, 基于绿色天然材料的新型混凝剂研发受到广泛关注[27,30]. 在藻类收获领域，

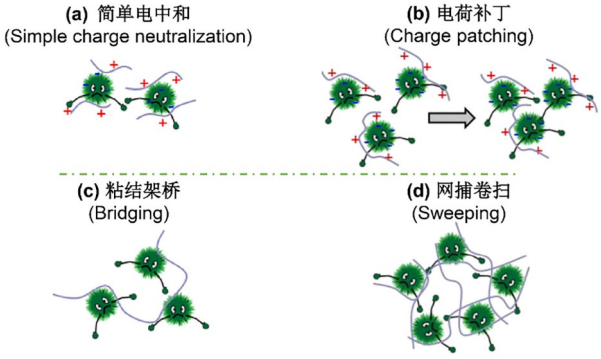

图 1　(网络版彩图) (a~d) 混凝/絮凝机理

Figure 1　(Color online) (a–d) Illustration of coagulation/flocculation mechanism.

另一重要进展是将混凝工艺与其他水处理技术(如气浮、膜滤、氧化、超声和吸附等)相结合[4,23,30~32]. 这些联用技术可减少混凝剂用量，在现阶段，这些联用技术已有较多应用实例[33,34]. 然而，尽管已有综述文章对多种藻类和AOM污染控制技术进行了总结和探讨，但针对基于混凝技术除藻工艺的系统概述仍较为缺乏[31,35,36]. 因此，本综述基于现有文献，综述了混凝法控藻工艺的研究进展，比较了不同混凝剂/絮凝剂的优势和局限性；并介绍了基于混凝工艺的不同联用控藻技术, 以增强除藻效果; 最后, 总结了目前混凝收获藻类所面临的不足与挑战，展望了未来相关研究方向，为混凝除藻工艺的研发与应用提供有益参考.

2　收获藻类的混凝剂

藻细胞通常具有浓度低(~5.0 g L^{-1})、尺寸小(~5.0 μm)、表面大多带负电荷、能在水中稳定分散等特征，难以通过常规方法来实现有效藻水分离[20]. 而混凝法, 利用混凝剂通过电中和作用使藻细胞脱稳[27], 再通过黏结架桥和网捕卷扫等作用使初级絮体进一步聚集形成大尺寸絮体，进而在后续沉淀过程中实现有效水藻分离[37,38]. 根据材质的不同，混凝剂/絮凝剂可分为无机混凝剂(包括铝铁盐混凝剂等)、有机高分子絮凝剂(包括合成高分子絮凝剂和天然高分子絮凝剂)和生物絮凝剂[39]. 不同混凝剂/絮凝剂的藻收获效率不仅取决于其理化特性(如溶解度和电荷特征等)和操作条件(如投加量、pH值和离子强度等)[35]，还与藻细胞特性以及混凝剂/絮凝剂分子结构等密切相关. 下文将

依据混凝剂/絮凝剂类型分类介绍.

2.1 无机混凝剂

无机混凝剂包括无机小分子混凝剂和无机高分子混凝剂, 其可通过多种机制影响藻细胞的稳定性: 一方面可通过提供反离子降低藻细胞ζ电位, 实现电中和作用[40,41]; 另一方面通过水解金属盐黏结架桥以及生成沉淀物的网捕卷扫作用, 去除水中藻细胞[24]. 表1比较了不同无机混凝剂对藻类的收获效果[42~60].

2.1.1 传统无机混凝剂

传统无机小分子混凝剂主要包括铝盐和铁盐混凝剂, 如硫酸铝($Al_2(SO_4)_3$)、氯化铁($FeCl_3$)和硫酸铁($Fe_2(SO_4)_3$)等, 已被广泛用于藻类的混凝去除[61]. Gerde等[42]使用$Al_2(SO_4)_3$在不同藻细胞浓度下混凝富集裂壶藻, 发现藻细胞浓度较高时, 单位质量$Al_2(SO_4)_3$收获的藻细胞数量随之增加, 当藻细胞浓度为0.93 g L^{-1}时, $Al_2(SO_4)_3$在最佳投加量为125.0 mg L^{-1}下可收获90.0%裂壶藻. Cui等[43]进一步研究了pH和离子强度对$Al_2(SO_4)_3$混凝微绿球藻的影响, 结果表明收获效率随$Al_2(SO_4)_3$投加量的增加而提高, 且在低离子强度或pH为7.5条件下, 栅藻的混凝效果最为显著, 达到藻细胞表面完全电中和. 除了铝盐混凝剂, Wyatt等[45]采用$FeCl_3$去除小球藻, 在pH为3.8、投加量为300.0 mg L^{-1}时, 去除率为90.0%. 在低藻细胞浓度下, $FeCl_3$主要通过其水解产物的电中和及网捕卷扫作用实现藻类富集; 而在高藻细胞浓度下, $FeCl_3$投加量与藻细胞浓度无明显关系, 网捕卷扫成为主要作用机制. 此外, Vu等[44]比较了$Al_2(SO_4)_3$和$FeCl_3$对小球藻的混凝效果, 发现当投加量分别为180.0和160.0 mg L^{-1}时, 收获效率分

表 1 不同无机混凝剂对藻类的收获效果比较

Table 1 The comparison of the harvesting effects of various inorganic coagulants for algae

无机混凝剂	藻的类型	原水中藻浓度	最佳投加量(mg L^{-1})	最大收获效率(%)	参考文献
硫酸铝	裂壶藻	0.93 g L^{-1}	125.0	90.0	[42]
硫酸铝	栅藻	~10^5 cells mL^{-1}	17.1	–	[43]
硫酸铝	小球藻	–	180.0	77.0	[44]
氯化铁			160.0	86.0	
氯化铁	小球藻	5.0×10^8 cells mL^{-1}	300.0	90.0	[45]
硫酸铁	平裂藻	3.0 mg L^{-1} (*Chl-a*)	16.0	99.0	[46]
硫酸铁	铜绿微囊藻	3.0 mg L^{-1} (DOC)	15.0	81.25 (DOC)	[47]
聚合氯化铝	铜绿微囊藻	–	20.0	90.0	[48]
聚合氯化铝	–	–	140.0 μL L^{-1}	60.9 (*Chl-a*)	[49]
聚合硫酸铁			300.0 μL L^{-1}	68.3 (*Chl-a*)	
聚合氯化铝	铜绿微囊藻(指数期)	–	50.0	65.6 (AOM)	[50]
	铜绿微囊藻(稳定期)		150.0	78.0 (AOM)	
	铜绿微囊藻(衰退期)		125.0	58.0 (AOM)	
聚合氯化铁	铜绿微囊藻	60.26 μg L^{-1} (*Chl-a*)	40.5	97.0	[51]
聚合硫酸铁	铜绿微囊藻	–	20.0	35.0 (EOM)	[52]
四氯化钛	铜绿微囊藻	1.0×10^7 cells mL^{-1}	75.0	99.0	[53]
聚合氯化钛	铜绿微囊藻	~10^6~10^7 cells mL^{-1}	30.0	99.0	[54]
聚合硫酸钛			30.0	97.0	
聚合氯化钛	铜绿微囊藻	–	70.0	90.0	[55]
聚合氯化钛	–	–	30.0	74.0 (UV_{254})	[56]
钛干凝胶	梅尼小环藻	–	60.0	90.0	[57]
钛干凝胶	中肋骨条藻	1.0×10^5 cells mL^{-1}	60.0	90.0	[58]
氢氧化镁	小球藻	–	230.0	90.0	[59]
氢氧化镁	小球藻	–	100.0	98.0	[60]

别为77.0%和86.0%. 藻类在其生命周期内会向水中释放AOM, 这种由蛋白质、多肽、氨基酸及多糖等组成的复杂异质混合物会加剧水处理负荷并影响饮用水水质[62,63]. 因此, Baresova等[46]探究了$Fe_2(SO_4)_3$对平裂藻及其AOM的去除效果, 发现$Fe_2(SO_4)_3$在去除99.0%藻细胞的同时对AOM的去除率最高达57.0%, 相对较低的AOM去除率可能是因为AOM中含量较高的亲水性化合物不利于与混凝剂的结合. 进一步地, Pivokonsky等[47]探索了$Fe_2(SO_4)_3$处理铜绿微囊藻(*M. aeruginosa*) AOM中多肽和蛋白质的作用机理, 结果发现其与pH值有关. 当pH为4.0~6.0时, 带负电的多肽/蛋白质表面与$Fe_2(SO_4)_3$水解产物发生电中和, 去除效率最佳; 而在pH为6.0~8.0时, 多肽/蛋白质吸附在$Fe(OH)_3$上, 电荷补丁机制占主导地位. 综上所述, $Al_2(SO_4)_3$、$FeCl_3$和$Fe_2(SO_4)_3$通常需要较高投加量才能达到理想混凝效果, 且其混凝效果对pH值依赖性较强.

无机高分子混凝剂如聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铁(PFC)和聚合硫酸铁(PFS)等也被广泛用于收获藻类, 与传统小分子铝铁盐混凝剂相比, 无机高分子混凝剂具有高效性及较强适应性等优势[24]. Tang等[48]发现, 使用氢氧化铝凝胶制备的PAC (碱度为2.5)在投加量为20.0 mg L^{-1}时, 可去除90.0%以上的*M. aeruginosa*, 且PAC中Al_b组分的提高有助于提升混凝效率. Lei等[51]采用PFC对藻类进行混凝去除, 并研究了碱度对混凝效果的影响, 结果表明当碱度从0增至2.4, PFC投加量为40.5 mg L^{-1}时, 藻类去除率从74.0%提高至97.0%, 表明碱度增加可显著提升混凝效率. 另有研究发现, 当分别投加140.0 μL L^{-1} PAC和300.0 μL L^{-1} PFS时能达到60.9%和68.3%的叶绿素a (*Chl-a*)去除率[49]. 此外, 藻类的生长过程可分为迟滞期、指数期、稳定期和衰退期, 不同生长期的藻类及其AOM理化性质差异显著, 这可能对它们的混凝行为产生重要影响[62]. 因此, 有研究表明, 在指数期, PAC投加量为50.0 mg L^{-1}时, 对*M. aeruginosa*和AOM的去除率分别为99.3%和65.6%; 而在稳定期和衰退期, 分别需要150.0和125.0 mg L^{-1} PAC才能达到78.0%和58.0%的AOM去除率, 这可能与不同藻细胞生长阶段溶解性AOM的含量差异有关[50]. 根据来源差异, AOM可分为两类: 藻细胞破裂释放的胞内有机物(IOM), 以及代谢活动产生的胞外有机物(EOM)[64]. 有研究表明EOM对PFS的混凝效果也有显著影响, 当PFS投加量为20.0 mg L^{-1}时, *M. aeruginosa*的EOM去除率达到最高(35.0%). EOM中的高分子量组分与PFS的相互作用可促进有机物、混凝剂和藻细胞间的桥接作用, 促进絮体的生长和沉淀; 低分子量组分则会降低混凝效率, 导致混凝剂用量的增加[52]. 尽管相较于无机小分子混凝剂, 上述无机高分子混凝剂在较低投加量下即可有效混凝收获藻类, 但是与无机小分子混凝剂一样, 在使用过程中易残留铝铁金属离子造成其含量超标; 此外, PFC出水色度较高; 而PFS在一定条件下易产生硫酸盐结垢等[65,66]. 并且与有机高分子絮凝剂相比, 无机高分子混凝剂仍存在投加量高、产泥量大等问题[41,67].

2.1.2　其他金属盐

与传统的铝铁盐混凝剂相比, 钛盐混凝剂因其钛离子+4价态在混凝性能方面具有潜在优势, 因此近年来受到越来越多的关注[23]. 钛盐包括四氯化钛($TiCl_4$)和硫酸钛($Ti(SO_4)_2$), 以及它们的水解产物等, 在藻类混凝处理中已有应用[54,68]. 有研究对PAC、$FeCl_3$和$TiCl_4$在藻类收获中的适用性进行了对比评估, 发现相较之下, $TiCl_4$更有利于形成较大絮体, 且残留量最低, 但可能会导致较为严重的细胞损伤[53]. 此外, $TiCl_4$和$Ti(SO_4)_2$的混凝出水pH值较低(3.0~4.5), 因此, 钛基混凝剂向聚合型发展, 如聚合氯化钛(PTC)和聚合硫酸钛(PTS)[68]. Tian等[54]将PTC和PTS应用于蓝藻的去除, 发现其混凝效果和机理高度依赖于溶液pH. PTC和PTS在溶液pH为7.0~9.0, 投加量为30.0 mg L^{-1}时达到最佳混凝效果, 此时PTC和PTS可水解产生各种带更多正电荷的多核羟基聚合物, 电中和与网捕卷扫作用协同促进污染物的有效去除; 且PTC的混凝性能显著优于PTS, 这是因为同等条件下PTC具有更高含量的水解产物, 使得PTC可去除99.0%的藻类, 并协同去除60.0%的UV_{254}. 此外, Zhang等[55]发现PTC水解产物的聚合程度也会影响其混凝除藻性能与机理, 低聚合度PTC对*M. aeruginosa*的主要混凝机理是电中和作用, 而高聚合度则是以黏结架桥和网捕卷扫作用为主, 实验还表明高聚合度的PTC在较宽pH范围内(5.0~10.0)均表现出良好的除藻效果(87.0%~94.0%). 同时, Hou等[56]发现PTC中优势物种的含量也会显著影响混凝性能, 实验通过超滤分离富集出分子量为<5 kDa的PTC优势絮凝物种PTC-5k, 其主要成分为中小型水解产物, 与PTC相比, PTC-5k的AOM去除率提高了15.0%, 用量

减少了33.0%，这是因为PTC-5k独特的雪花状支链结构增强了黏结架桥和网捕卷扫作用. 综上所述, PTC和PTS可以对藻类进行有效收获，但其在混凝前需要进行预水解，并且水解反应高度依赖于pH，且水解过程较快、较难控制. 因此，为了减小pH对钛基聚合型混凝剂混凝性能的影响, Xu等[57]将$TiCl_4$和乙酰丙酮通过溶胶-凝胶反应制备钛干凝胶(TXC); TXC在60.0 mg L^{-1}时即可达到90.0%的梅尼小环藻收获效率，并在pH为5.0~10.0较宽范围内保持良好的混凝效果. 但是，钛基混凝剂的成本显著高于传统铝铁盐混凝剂，这或许可以通过从混凝后含钛污泥中回收增值产品二氧化钛等来实现资源化得以补偿[69].

此外, 镁盐混凝剂也应用于藻类收获, Mg^{2+}在碱性诱导下形成氢氧化物沉淀可促使藻细胞聚集并沉淀[40]. Smith等[59]发现$Mg(OH)_2$可混凝小球藻，收获效率超过90.0%，并且沉降速率显著提高; 然而，Mg^{2+}诱导藻细胞混凝的最佳pH范围为10.20~10.35, pH进一步升高会导致大量$Mg(OH)_2$沉淀，形成松散絮体并降低沉降速度，不利于除藻. 此外，Oladoja等[60]证实$Mg(OH)_2$及其纳米颗粒可增强藻类混凝沉淀并减少生物量体积, 但同样存在pH适应范围窄等问题.

综上所述，尽管无机混凝剂对藻类具有较好的混凝效果, 但仍存在投加量高、对AOM去除效果有限、水体中金属离子残留及需在一定碱度条件下使用等不足[23].

2.2 有机高分子絮凝剂

有机高分子絮凝剂包括合成高分子和天然高分子絮凝剂，通常具有不同的化学组成、分子量、构型结构(线性与支化)、离子性质、电荷密度及官能团取代度等[25]. 与无机混凝剂相比，有机高分子絮凝剂由于其特殊的长链结构特征，具有高效的黏结架桥作用, 通常投加量低，所产生絮体相对迅速且粗大，且产生污泥量小，对pH适用范围也广[25]. 根据其所带电性状态的不同，有机高分子絮凝剂可分为阳离子型、阴离子型、非离子型及两性型, 其中带电聚合物(阳离子、阴离子及两性型)也称为聚电解质[23]. 一般而言，对于大多表面带负电荷的藻细胞，阳离子高分子絮凝剂可通过电中和作用压缩藻细胞表面双电层，诱导藻细胞脱稳，并由于其自身长链结构还可通过黏结架桥作用进一步聚集藻细胞形成粗大絮体，因此阳离子高分子絮凝剂兼具混凝/絮凝双重作用[70]; 阴离子与非离子型高分子絮凝剂大多可通过黏结架桥絮凝作用去除藻类[71,72]; 而两性型高分子絮凝剂因其兼具阴阳离子特性，具有良好的水溶性和抗盐性，但其在混凝藻类应用中报道很少[23]. 相比于合成高分子絮凝剂，天然高分子絮凝剂其原材是一类可再生、可生物降解的天然材料[73]; 此外，还因其来源广泛、成本低廉和环境友好等特性, 近年来得到广泛关注[27]. 表2比较了不同有机高分子絮凝剂对藻类的收获效果[74~93].

2.2.1 合成高分子絮凝剂

合成高分子絮凝剂具有投加量小、产泥量少、絮体形成迅速且粗大等特点，并对pH值变化的耐受性优于无机混凝剂[61]. 阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)和聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC)是较为常用的合成高分子絮凝剂[94]. 如Cai等[33]发现CPAM在投加量仅为1.0 mg L^{-1}时可去除近94.43%的*M. aeruginosa*, 4.0 mg L^{-1}时可去除90.0%的小球藻. 并且有研究表明，CPAM在混凝过程中对小球藻、紫球藻、三角褐指藻的收获性能及细胞完整性影响显著优于碱性诱导以及离心法, 在达到83.9%~95.5%的收获效率的同时受损细胞比例低于10.0%[74]. 此外，Zhang等[76]采用CPAM混凝小球藻, 并与$FeCl_3$和聚合硫酸铝(PAS)进行比较, 结果发现在最佳投加量仅为5.0 mg L^{-1}时，由于黏结架桥作用, CPAM产生的藻絮体聚集成明显较大尺寸的絮团，提高了混凝后过滤阶段的藻收获效率(95.2%)，除藻性能优于两种无机混凝剂. 有研究进一步发现AOM对CPAM混凝藻类形成的絮体有一定影响：CPAM上季铵盐基团可与AOM中的高分子量组分的羧酸基团相互作用, 形成网状结构将蓝藻细胞进行包裹, 从而形成粗大的藻絮体[95]. 除CPAM外，Gerchman等[78]探索了PDADMAC对小球藻的收获作用, 当投加量为5.0 mg L^{-1}可达到90.0%的收获效率；在20.0 min内即可沉淀80.0%的藻絮体，并且在pH 10.0时仍可保持90.0%以上的收获效率. Nguyen等[79]进一步发现PDADMAC的分子量对其收获紫球藻的效率也有明显影响，当分子量<100 kDa时，在112 mg g^{-1}藻细胞投加量下可达到80.0%的收获效率；分子量为200~350 kDa时在32.0 mg g^{-1}藻细胞投加量下达到90.0%收获效率. 这是因为分子量<100 kDa时，PDADMAC主要通过表面电中和作用诱导絮体形成，黏结架桥作用不明显；而分

表 2　不同有机高分子絮凝剂对藻类的收获效果比较

Table 2　The comparison of the harvesting effects of various organic flocculants for algae

有机高分子絮凝剂	藻的类型	原水中藻浓度	最佳投加量 (mg L^{-1})	最大收获效率 (%)	参考文献
阳离子聚丙烯酰胺	铜绿微囊藻	7.5×10^6 cells mL^{-1}	1.0	94.43	[33]
	小球藻	–	4.0	90.0	
阳离子聚丙烯酰胺FO 3801	小球藻	–	25.0	83.9	[74]
	紫球藻		54.0	95.5	
	三角褐指藻		19.8	86.1	
阳离子聚丙烯酰胺(阳离子度80.0%)	小球藻	–	35.0	97.0	[75]
阳离子聚丙烯酰胺	小球藻	1.0 g L^{-1}	5.0	95.2	[76]
阳离子聚丙烯酰胺(8.0 MDa)	小球藻	–	15.0	91.3	[77]
聚二烯丙基二甲基氯化铵	小球藻	–	5.0	90.0	[78]
聚二烯丙基二甲基氯化铵(<100 kDa)	紫球藻	–	112 mg g^{-1} cells	80.0	[79]
聚二烯丙基二甲基氯化铵(200~350 kDa)			32.0 mg g^{-1} cells	90.0	
壳聚糖(脱乙酰度75.0%)	淡水藻	–	10.0	95.0	[80]
	微绿球藻	0.25 g L^{-1}	75.0	95.0	
壳聚糖(脱乙酰度80.5%)	小球藻	–	10.0	95.0	[81]
壳聚糖	螺旋藻	–	5.0	90.0	[82]
二烯丙基二甲基氯化铵接枝3-氯-2-氯丙基三甲基氯化铵改性壳聚糖	–	–	4.0	97.2 (*Chl-a*)	[83]
N-(2-羟丙基)-3-三甲基氯化铵改性壳聚糖	铜绿微囊藻	–	0.5	–	[84]
淀粉接枝聚丙烯酰胺	小球藻	–	0.8	–	[85]
2,3-环氧丙基三甲基氯化铵改性阳离子淀粉	小球藻	–	25.0	92.0	[86]
2,3-环氧丙基三甲基氯化铵改性阳离子淀粉	小球藻	5.0×10^6 cells mL^{-1}	5.0	97.0	[87]
季铵盐改性阳离子淀粉	小球藻	–	40.0	96.0	[88]
季铵盐改性阳离子淀粉(季铵盐取代度0.2)	裂壶藻	4.65 g L^{-1}	60.0	10.0	[42]
季铵盐改性阳离子淀粉(季铵盐取代度0.5)			45.0	90.0	
吡啶改性阳离子纤维素(吡啶基团取代度0.20)	小球藻	0.28 g L^{-1}	10.0	95.0	[89]
甲基咪唑改性阳离子纤维素纳米晶	微绿球藻	0.28 g L^{-1}	11.0	90.0	[90]
吡啶改性阳离子纤维素(吡啶基团取代度0.38)	小球藻	0.35 g L^{-1}	40.0	95.0	[91]
季铵盐改性单宁	铜绿微囊藻	1.0×10^9 cells L^{-1}	20.0	90.0	[92]
AM-DMDAAC接枝改性单宁	铜绿微囊藻	~10^6 cells mL^{-1}	4.0	91.6	[93]

子量的增加, 可进一步有效增强黏结架桥作用, 显著提升除藻效率, 且所需絮凝剂投加量也显著下降. 因此为确保高收获效率, 应采用较高分子量的PDADMAC絮凝剂.

对于中性及阴离子高分子絮凝剂, 由于无法直接与带负电荷的藻细胞通过静电吸引作用而结合[41], 从而限制了其除藻性能[96]. 如有研究表明阴离子PAM (APAM)无法有效改善藻类的混凝去除效果[72,97]. 但是, 中性及阴离子高分子絮凝剂(如APAM)可作为助凝剂与无机混凝剂联用, 不仅减少无机混凝剂用量, 还能在适宜投加量下形成较大、沉降较快的藻絮体[98]. 例如, Li等[99]发现APAM与无机混凝剂PAC联用时, 由于其黏结架桥作用能够明显增加絮体尺寸, 提升沉降速度达到加速藻水分离的效果.

然而, PAM及其衍生物等合成有机高分子絮凝剂残留的未反应单体(如AM和乙烯亚胺等)具有高毒性, 对水生物种可产生较大影响[72]. 此外, 在饮用水处理中, 这些絮凝剂及其单体上的季铵盐和酰胺基团等还可能引发含氮DBPs(如*N*-亚硝基二甲胺和卤代乙酰胺等)的形成[100]. 因此, 开发环保高效的混凝剂替代品成

为当前研究的重要方向.

2.2.2 天然高分子絮凝剂

天然高分子来源广泛, 是一类完全脱离石油资源的可再生资源, 包括各种动植物及微生物等[101~103]. 尽管大多天然高分子本身由于水溶性不佳, 不能直接用作絮凝剂, 但其分子链上含有羟基、氨基等基团, 具有絮凝活性, 并有利于进一步改性; 事实上, 通过适当的物理化学改性, 至今已制得多种天然高分子絮凝剂[72]. 目前, 常见的天然高分子絮凝剂原料主要包括纤维素、单宁、壳聚糖和淀粉及其衍生物等(图2)[20]. 研究表明, 天然高分子絮凝剂在不同污废水处理应用中均表现出显著效果, 其原料的环境友好性和可再生性使其成为该领域的研究热点, 甚至被誉为"21世纪的绿色絮凝剂"[25,29,104~106].

壳聚糖(脱乙酰甲壳素)是D-氨基葡萄糖和*N*-乙酰基-氨基葡萄糖的共聚物, 其前体是自然界中天然多糖丰度仅次于纤维素的甲壳素, 通常可通过对甲壳素在碱性条件下脱乙酰化而制得[25,107]. 壳聚糖含有游离的氨基, 是天然多糖中唯一的碱性多糖, 大多在酸性条件下具有良好的水溶性, 其氨基可结合一个质子呈阳离子特性, 兼具有良好的电中和与黏结架桥作用, 可有效破坏包括藻细胞在内的无机/有机胶体颗粒的稳定性促使其聚集沉降[20]; 因此, 壳聚糖可直接用作混凝剂, 表现出优良的混凝净水效果[102]. 但由于其弱阳离子性特征, 壳聚糖混凝性能常常表现出较强的pH依赖性. Blockx等[80]将壳聚糖溶解于盐酸溶液中配制混凝剂原液, 投加后通过调节混合溶液pH来混凝藻类. 结果发现在pH < 7.5时, 壳聚糖糖环上的氨基部分质子化, 可通过电中和及黏结架桥作用有效富集淡水藻, 此时投加量仅为10.0 mg L^{-1}; 而在较高的pH条件下(pH > 7.5), 氨基完全去质子化导致壳聚糖沉淀, 进而仅通过网捕卷作用收获海洋藻(微绿球藻), 此时投加量高达75.0 mg L^{-1}. Demir等[81]进一步研究了壳聚糖与小球藻细胞之间的相互作用, 证实了不同pH条件下壳聚糖的混凝除藻机制存在差异. Divakaran等[82]在pH为4.0~9.0范围内比较了5.0 mg L^{-1}壳聚糖对淡水藻和海洋藻的混凝性能, 结果也表明其对pH变化十分敏感: 在pH = 7.0时, 壳聚糖可达到90.0%的混凝效率, pH越高, 效果越差. 在相同壳聚糖投加量下, 因为海水密度较大会阻碍藻絮体快速混凝沉降, 所以壳聚糖对淡水藻的混凝收获性能优于海洋藻; 并还发现壳聚糖混凝后的上清液可用于藻类再培养, 从而降低工艺成本[82]. 此外, 有研究表明AOM由于其表面负电性特征而会消耗一定量混凝剂, 从而对壳聚糖混凝藻类具有抑制作用, 且其影响也与pH值变化相关[108]. 尽管壳聚糖对pH较敏感, 但其分子链上的游离羟基和氨基具有高反应活性, 因此可通过化学改性提升其应用性能[109,110], 这为开发新型高效壳聚糖基絮凝剂以增强藻类收获效率提供了可能[83,111,112]. 例如, Sun等[83]利用DMDAAC和3-氯-2-氯丙基三甲基氯化铵对壳聚糖进行改性, 得到的壳聚糖基改性絮凝剂在投加量为4.0 mg L^{-1}、沉降时间为

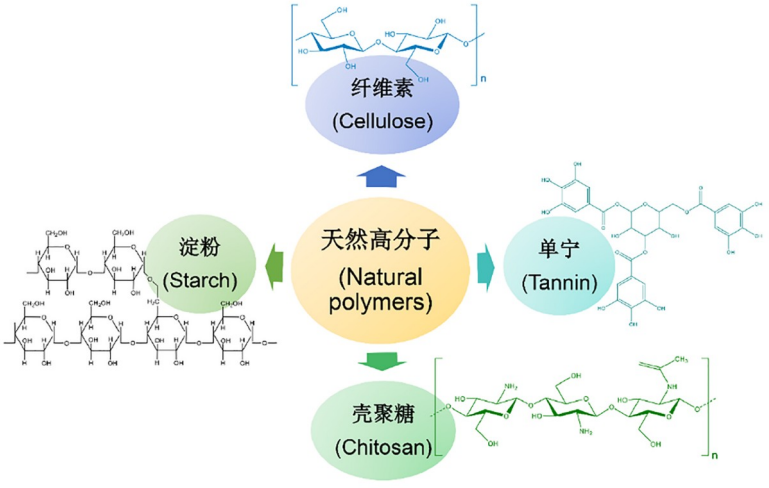

图 2 (网络版彩图)典型天然高分子
Figure 2 (Color online) Typical natural polymers.

15.0 min时达到97.2%的*Chl-a*去除效率, 这是由于电中和、黏结架桥及网捕卷扫作用均得以增强的结果. 也有研究表明*N*-(2-羟丙基)-3-三甲基氯化铵改性壳聚糖絮凝剂在0.5 mg L^{-1}投加量下即可实现有效降低*M. aeruginosa*细胞表面负电性, 促进其失稳团聚[84].

淀粉是另一种性能优良的天然高分子材料, 它是由葡萄糖单元通过糖苷键连接而成的生物多糖聚合物, 广泛存在于藻类、植物块茎和根茎等组织中[113]. 根据其结构, 淀粉包括直链淀粉和支链淀粉两类[114,115]. 通常可通过适当的物理化学改性将其制备成不同的淀粉基改性絮凝剂进行应用, 根据所带离子类型, 可将其分为中性、阳离子型、阴离子型和两性型改性淀粉絮凝剂[116]. 未改性淀粉也可与无机或有机混凝剂联用, 以减少后者对环境的负面影响, 有研究报道高压蒸煮的大米淀粉可作为助凝剂与$Al_2(SO_4)_3$混凝剂联用, 进一步提高除藻性能[29]. 但通过化学改性获得淀粉基絮凝剂更为普遍, 有研究通过微波辅助法合成了PAM接枝淀粉, 在0.8 mg L^{-1}投加量下即可达到最佳小球藻收获效率, 并且不会影响收获藻类生物质的产品质量[85]. 阳离子改性淀粉由于其阳离子特性在废水处理和微藻收获中应用较为广泛[73,117~119]. 并且与壳聚糖相比, 阳离子淀粉成本较低, 其pH适用范围也得以加宽[91]. 研究表明, 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(EPTAC)改性阳离子淀粉(St-GTA)通过电中和与黏结架桥作用有效混凝富集藻细胞, 且不会产生有毒有害物质污染混凝后出水, 其收获每吨干重微藻的成本为50.8 USD, 远低于商用$FeSO_4$ (170.0~300.0 USD)和分析级壳聚糖(200.0 USD)[86]. Mohseni等[87]证实, 与$Al_2(SO_4)_3$和PDADMAC相比, St-GTA在较低投加量下即可实现97.0%的藻类收获效率, 同时可去除40.0%的总氮和25.0%的总磷, 有利于收获生物质的后续资源化利用. 此外, Letelier等[88]发现其开发的一种季铵盐改性阳离子淀粉(Greenfloc 120), 在pH 4.0~10.0范围内, 相较于空白组(自絮凝), Greenfloc 120对小球藻的混凝效率均有所增加, 在pH 7.7和10.0时可达96.0%. 阳离子改性淀粉混凝剂的混凝能力与其阳离子基团取代度直接相关[73,88]. Gerde等[42]比较了取代度分别为0.5和0.2的季铵盐改性阳离子淀粉与商用$Al_2(SO_4)_3$对裂壶藻的收获效果, 发现当藻细胞浓度为4.65 g L^{-1}时, 每毫克取代度为0.5的改性淀粉去除的藻细胞量是$Al_2(SO_4)_3$的4~28倍, 而取代度为0.2的改性淀粉几乎没有混凝效果, 这是因为低取代度阳离子基团可能不足以诱导藻细胞聚集. 并且取代度为0.5的改性淀粉形成的藻絮体不易破碎, 这证明阳离子改性淀粉在混凝高效性和生态友好性等方面优于传统无机混凝剂, 并且提高阳离子取代度有利于提升阳离子淀粉絮凝剂的除藻性能. 因此, 在藻类收获中, 阳离子改性淀粉絮凝剂有望成为无机混凝剂和壳聚糖的理想替代品. 此外, 两性型改性淀粉絮凝剂也可用于收获藻类, 有研究发现EPTAC阳离子基团和羧甲基阴离子基团的取代度分别为0.17和0.18的一种两性型改性淀粉在投加量为1.0 mg L^{-1}时, 与2.0 mg L^{-1} PAC联用可收获95.0%以上的*M. aeruginosa*[120].

纤维素是自然界含量最为丰富的天然高分子材料[121], 广泛存在于树木、棉、麻、藻类等植物或农作物中, 是植物细胞壁的主要成分[90,122]. 它具有良好的生物相容性和可生物降解性, 是一类极具发展潜力和开发价值的天然高分子[123]. 但纤维素的理化性质受其结晶度和氢键形式影响较大, 纤维素普遍水溶性较差, 可通过化学改性来进行改善[122,124]. 常见的纤维素衍生物包括硝酸纤维素、醋酸纤维素、甲基纤维素、羧甲基纤维素及羟丙基纤维素等[125]. 而通过适当的阳离子改性, 纤维素可作为混凝剂用于藻类去除. Blockx等[89]采用阳离子基团吡啶对纤维素纳米微晶进行改性, 并研究了不同阳离子取代度(范围为0.08~0.34)对混凝小球藻的影响. 结果表明, 在沉降时间为30.0 min时不同阳离子取代度改性纤维素最佳混凝效率均可达95.0%, 并且所需投加量随阳离子取代度增加而减少, 证明了电中和混凝作用的重要性, 提高阳离子取代度有效改善电中和作用提高其除藻性能; 进一步研究发现阳离子纤维素纳米微晶混凝微藻电中和作用具体依从电荷补丁机制. 此外, Verfaillie等[90]发现阳离子改性纤维素纳米微晶在较宽的pH范围(4.0~10.0)内均具有阳离子特性, 可收获90.0%以上的海洋微藻. 但是, 也有研究发现虽然阳离子吡啶改性纤维素纳米微晶对小球藻的收获效率可达95.0%, 但对AOM的抑制效果有限[91].

单宁是一种从天然材料中提取的、低毒性、可生物降解的阴离子支化高分子材料[126], 属于多酚类化合物, 广泛存在于多种植物中, 其来源包括黑荆树、坚木和栗树等树木的树皮[127]. 单宁通常需通过化学改性引入阳离子基团用于混凝富集藻细胞[92]. Wang等[92]对单宁通过曼尼希反应制得一种叔胺改性单宁产物

(A-TN), 然后对A-TN进一步进行季铵化改性, 得到季铵盐改性单宁混凝剂Q-TN. 结果表明, Q-TN在较宽pH范围内(6.0~9.0)对*M. aeruginosa*均能实现有效混凝去除, 而A-TN由于其阳离子性较弱仅在pH 7.0时有效. Q-TN在投加量为20.0 mg L^{-1}时, 藻类去除率达到90.0%, 并可去除EOM中78.8%的类蛋白物质, 但其沉降速度较慢, 且对腐殖质物质去除效果较差, 这可能与改性单宁的电荷密度和分子量有关. 因此, Yang等[93]进一步制备了一系列不同电荷密度和分子量的接枝改性单宁基絮凝剂(TA-*g*-P(AM-DMDAAC)), 研究了其对*M. aeruginosa*细胞完整性、EOM、MC-LR及絮体结构的影响. 实验证明, 较高电荷密度有助于絮凝剂在较宽pH范围(3.0~11.0)内有效去除藻细胞, 而较大分子量则促进了粗大絮体的形成. 此外, 混凝后絮体在20天贮存期内未出现藻细胞大量破裂或EOM、MC-LR大量释放的现象, 表明TA-*g*-P(AM-DMDAAC)在高效混凝的同时能在最大程度上保护藻细胞完整性.

综上所述, 天然高分子絮凝剂可有效去除藻类, 且具有可生物降解、安全性高及投加量少、产泥量低等优点[128]. 因此, 天然高分子絮凝剂在藻类收获中有着广阔的应用前景. 但是, 对于改性天然高分子絮凝剂, 由于引入的部分改性剂具有一定的毒性, 如接枝改性时采用的AM单体等, 其也会存在一定的生态环境风险.

2.3 生物絮凝剂

生物絮凝剂是一类由微生物(如酵母、真菌、细菌及特定藻类等)或其代谢产物产生的天然高分子物质, 能够通过吸附、电中和、黏结架桥等作用与藻细胞结合并促使其聚集沉降[129], 其具有安全、无害和易生物降解等特性[35]. 此外, 某些藻类在氮、磷等营养盐缺乏、pH值以及溶解氧变化等环境条件下, 会自发聚集形成絮体, 这种现象称为自絮凝[35]; 这些具有自絮凝特性的藻类物种也可作为絮凝剂用于其他藻类的收获[104].

2.3.1 微生物絮凝剂

常见的微生物絮凝剂包括酵母、真菌、细菌等微生物, 以及其蛋白质、核酸、多糖等微生物代谢产物[30,40]. Mathur等[130]发现酵母对小球藻的共混凝效率为58.3%, 所得絮体的蛋白质含量(35.5%)高于藻(23.7%)和酵母(33.8%), 且其所含脂质和碳水化合物含量也明显高于酵母, 为混凝后获得具有丰富营养物质的生物质提供了可能. 此外, 许多丝状真菌具有自造粒能力, 即自发聚集并形成致密、稳定的颗粒状结构, 可用于有效收获藻细胞[20,131]. Luo等[132]利用食用真菌菌株(*Pleurotus ostreatus*)提高对小球藻的收获效率, 发现150.0 min内收获效率可达64.9%, 且产物可用作饲料或食品生产原料. Nie等[133]发现一种真菌——米曲霉菌的菌丝及其代谢产物, 由于富含活性官能团如氨基、酰胺、羟基和羧基, 可通过氢键、π-π*相互作用和静电吸引等作用有效收获微藻. 除酵母和真菌外, 细菌在藻类收获中也表现出显著潜力. 研究表明, 细菌农杆菌分泌的多糖可以通过黏结架桥作用促进大絮体形成[134]. 此外, Li等[135]在地表水中分离和培养了优势细菌群落(厚壁菌和变形菌), 并利用它们进行混凝实验, 发现分离获得的优势细菌及其胞外聚合物对增强混凝起主要作用. 具体而言, 胞外聚合物质中的多糖与优势细菌作用形成网状结构, 进而通过黏结架桥作用促进混凝以及较大絮体的形成. 与酵母和真菌相比, 细菌的快速生长特性可能更具应用优势[20]. 然而, 在大规模应用时, 需充分考虑并解决物种特异性反应, 以及引入外源微生物、毒性代谢产物残留等环境安全问题, 如某些细菌对藻类的混凝效率可能因藻种差异而显著不同; 大规模投加非本地菌株可能会破坏原有微生物群落平衡; 部分微生物在生长过程中可能分泌内毒素、次级代谢产物(如霉菌毒素)等[136].

2.3.2 藻细胞自絮凝

藻细胞自絮凝是指悬浮藻细胞因表面理化性质的改变导致自发聚集并黏附, 形成大絮团后通过重力沉降分离[19]. 这种技术无需额外微生物培养或生物絮凝剂提纯, 是一种低成本、前景广阔的藻类收获方法[19]. 研究表明, 碱性和酸性条件均可降低藻细胞表面负电荷强度, 促进其自絮凝[20]. 例如, Liu等[137]发现, 在pH 4.0时绿球藻细胞自絮凝效率最佳, 这可能是由于pH降低了藻细胞表面负电荷, 导致细胞失稳易于聚集沉降. 此外, Vandamme等[138]探索了碱絮凝法收获小球藻的效果, 实验以不同生长阶段的小球藻为混凝对象, 发现达到95.0%收获效率所需的氢氧化钠用量随着藻细胞培养天数的增加而增加, 这是因为随着培养时间的增加, AOM中大于3.0 kDa的有机物组分的总碳水化

合物组分含量也随之增加，其对碱性絮凝有一定抑制作用. 藻细胞自絮凝还可能由自身AOM中多糖和蛋白等通过电中和作用或细胞间黏结架桥作用来诱导发生[19]. Vergnes等[139]研究发现碳酸氢盐可诱导螺旋藻产生多糖，在培养基中形成黏附聚集体并网捕藻细胞，从而实现高效絮凝. 有研究证实丝状藻产生的多糖也可以促进自絮凝以及较大絮体的形成[140]. 研究表明，富脂藻在生长稳定期达到较高的自絮凝效率(82.9%)，这归因于其胞外蛋白和多糖的作用，促进了其有效聚集[141]. 此外，Yang等[142]发现尖状栅藻中低分子量(< 3.0 kDa) AOM可有效促进尖状栅藻自絮凝，其中多糖起主要作用.

由于无需化学或能源输入，且培养基可循环利用[136]，生物絮凝被认为是一种可持续的环保型藻类收获技术[129]. 然而，生物混凝微藻技术的大规模工业化应用仍存在诸多挑战，例如，由于不同微藻表面电荷、EOM组成和形态等差异较大，单一生物絮凝剂普适性不强；生物絮凝剂应用成本包括原料(如培养基)、发酵能耗及下游处理成本，通常高于化学合成混凝剂(如CPAM)，经济性还有待提高；细菌或真菌残留可能会污染藻类，不利于后续增值产品如食品或动物饲料等利用；此外，还可能导致外源生物基因入侵、毒性代谢产物残留等，存在环境安全问题[20].

2.4 复合混凝剂

混凝剂是混凝水处理工艺的核心，其性能直接影响处理效率和成本[105]. 单一无机混凝剂虽生产简单，但存在水解产物稳定性差、投加量大、产泥量高、pH影响大及处理后出水金属残留等问题[19]. 相比之下，有机高分子絮凝剂的混凝效果优于无机混凝剂，但存在絮体较为疏松、沉降较慢、成本较高[143]、溶解慢等缺点[126]. 因此，取长补短，研发低成本、高效的新型复合混凝剂无疑具有重要现实意义.

复合混凝剂可广义地认为是将两种或多种混凝剂在水处理中通过不同投加方式来联合使用，或采用不同物理化学手段混合制备形成一种新型杂合混凝剂，其可充分发挥各单一混凝剂的性能优势[30]. 其中混凝-助凝是通过不同投加方式直接复配使用混凝剂中最为经典的使用方法；而采用物理化学手段制得的复合混凝剂，主要分为无机-无机复合混凝剂及无机-有机复合混凝剂.

2.4.1 简单复配型

简单复配使用药剂是指将两种或多种混凝剂在水处理中通过不同投加方式来联合使用. 最为常用的技术是混凝-助凝工艺，通常先加入铝铁盐混凝剂进行混凝处理与水体中无机/有机胶体颗粒发生电中和作用使其失稳，随后将有机高分子絮凝剂作为助凝剂使用，有机高分子絮凝剂利用其长链结构特征通过黏结架桥作用进一步聚集此前混凝形成的初级絮体；增大絮体尺寸以促进其沉降[23,61]. Vu等[44]比较了在混凝快速搅拌阶段分别单独投加$FeCl_3$与$Al_2(SO_4)_3$及慢速搅拌阶段投加壳聚糖复配使用时的混凝性能，结果表明复配使用相比于单独使用两种无机混凝剂除藻效率分别提高了57.0%和24.0%，这是无机混凝剂对藻细胞的电中和混凝与壳聚糖的黏结架桥絮凝协同作用的结果. 此外，黏土矿物如高岭土、凹凸棒、蒙脱土等[144]，作为一种来源广泛、价格低廉的天然矿物材料，也常被应用于水处理领域[145]. 将黏土颗粒与有机高分子絮凝剂联合使用，在高效收获藻类的同时提升其沉降性能[145]. Jin等[146]将凹凸棒和一种醚化型阳离子淀粉以不同质量比简单混合并用于混凝小球藻，在阳离子淀粉和凹凸棒质量比为3:1时实现了100.0%的*Chl-a*去除，并显著增强了藻絮体的沉降性能. 这种简单复配联合使用不同药剂可有效发挥不同药剂的功效，如在混凝-助凝工艺中，可充分发挥无机混凝剂电中和作用和有机高分子絮凝剂黏结架桥作用等[105]，但在实际应用中，一方面需不断优化不同药剂的投料比，另一方面由于要分别投加不同药剂也增加了实际操作难度[20].

2.4.2 杂合型

相对于简单复配型，通过适当物理化学手段将两种或几种无机/有机药剂复合获得的杂合型混凝剂，不但能达到较好的混凝效果，并且实现药剂一次投加降低了现场实际操作难度，适用范围更广[147]. Zheng等[49]以硫酸亚铁和氧化铝为主要材料，使用硝酸为氧化剂、硫酸为酸化剂制备了一种新型无机杂合混凝剂聚合硫酸铝铁，其对*Chl-a*的去除率为95.3%，高于传统无机混凝剂PAC和PFS. Gao等[148]发现聚合氯化铝硅酸盐杂合混凝剂在pH为6.0~8.5范围内对藻类的收获效果优于PAC. 除了上述无机-无机杂合混凝剂，无机-有机杂合型复合混凝剂也被用于藻类收获. Ma等[149]

以聚合氯化铝铁(PAFC)和CPAM为原料，通过低压紫外引发合成了共价键型杂合混凝剂CAFM. 结果发现，CAFM在投加量为40.0 mg L^{-1}时对*M. aeruginosa*的收获效率达96.0%，显著高于单一混凝剂，且铁铝残留量更低. PAFC的电中和作用与CPAM的黏结架桥作用协同促进了致密絮体的形成. 此外, 纳米混凝剂也是目前混凝剂研发的热点之一. 例如, 磁性纳米混凝剂, 磁性纳米颗粒(MNPs)的引入使得藻絮体形成后实现快速、高效的固液分离，有效缩短沉降时间[150]. Lee等[150]在Fe_3O_4 MNPs表面覆盖二氧化硅(SiO_2)涂层，提高了磁性材料的耐酸性和可回收性，并便于其表面官能团改性[150](图3)；结果表明，进一步有机硅烷功能化改性使磁性Fe_3O_4@SiO_2表面具有正电性，获得一种磁性纳米混凝剂，其与藻细胞的静电吸引作用得以显著提高，最终小球藻收获效率可达98.5%，且通过磁分离可实现快速藻液分离显著降低收获成本. 黏土矿物的引入也可弥补单一有机高分子絮凝剂所形成絮体结构相对松散、沉降性能较差等缺点(图4)，且黏土矿物相比MNPs来源广泛，成本低廉[145,151]. Pan团队[120,152~154]采用天然高分子对黏土矿物进行改性，评估其对淡水和海洋微藻的收获性能，发现改性后混凝剂在更宽pH范围内对不同微藻实现高效混凝, 促进快速沉降, 并显著降低成本和提升生物可降解性. Xia等[147]采用硅烷偶联剂对凹凸棒表面改性并进一步复合一种醚化改性

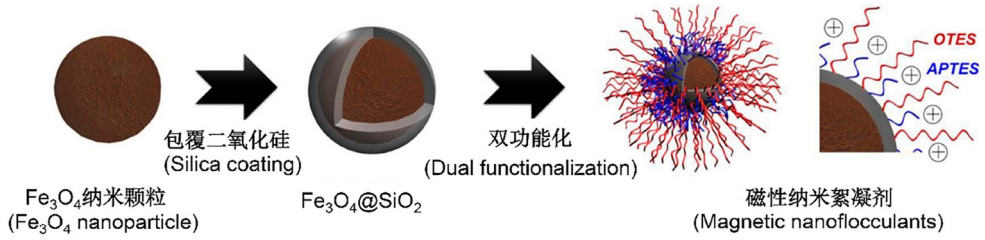

图 3 (网络版彩图)用SiO_2包覆Fe_3O_4 MNPs, 再进行表面功能化改性制备磁性杂合纳米絮凝剂[150]

Figure 3 (Color online) Schematic process of Fe_3O_4 MNPs coated with SiO_2 followed by surface functionalization modification for preparation of a magnetic nanoflocculant [150].

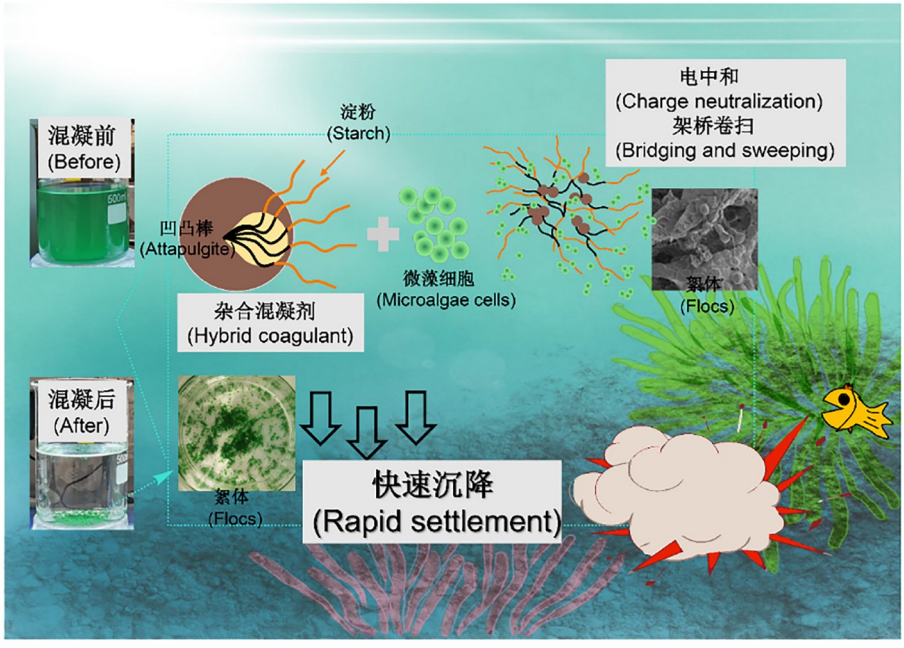

图 4 (网络版彩图)凹凸棒-淀粉杂合混凝剂对藻类的快速收获

Figure 4 (Color online) Rapid harvesting of algae by an attapulgite-starch hybrid coagulant.

阳离子淀粉混凝剂, 制得凹凸棒-阳离子淀粉杂合混凝剂, 研究表明黏土材料的引入促进了混凝过程中大而紧密藻絮体的形成, 并且絮体的沉降速度随着凹凸棒含量的增加而增加, 最佳收获效率可达99.01%. 此外, 对比发现凹凸棒的引入还具有明显的成本效益, 杂合混凝剂收获浓度为2.0×10^6 cells/L的模拟含藻水所需成本仅为0.0010 USD/m^3, 低于无机混凝剂$FeCl_3$ (0.0032 USD/m^3)、$Al_2(SO_4)_3$ (0.0052 USD/m^3)、PAC (0.0025 USD/m^3)和醚化改性阳离子淀粉(0.0024 USD/m^3). 由于有效发挥各单一药剂的特点, 杂合型复合混凝剂在微藻收获中有着较大的应用潜力.

综上所述, 复合混凝剂通过协同增效作用可发挥不同成分的优势, 提高混凝除藻效果; 但无机及有机复合混凝剂在实际使用中, 同样存在铝、铁金属离子以及毒性有机单体残留等环境问题; 并且使用复合混凝剂产生的污泥成分也较为复杂. 表3总结并比较了不同混凝剂收获藻类的优缺点[155,156].

3　其他工艺与混凝联用收获藻类

综上所述, 无机混凝剂、有机高分子絮凝剂、生物絮凝剂及复合混凝剂在藻类混凝中的去除效率、成本、环境友好性及操作适应性等方面各具特点. 然而, 单一的混凝工艺在实际应用中仍存在一定的局限性, 如投加量相对较高、藻液分离效率有限、对藻细胞完整性的潜在破坏, 以及可能引发的二次污染等. 为了进一步提升除藻效果并优化工艺性能, 近年来研究者积极探索混凝与其他水处理技术的协同联用除藻工艺. 如表4所示, 混凝可分别与气浮、膜滤、预氧化等工艺联用, 分别通过强化絮体沉降、协同絮体分离并进一步去除微小颗粒或溶解性有机物、与EOM作用破坏藻细胞稳定性并降低其对后续混凝剂的干扰, 显著提高藻类去除的综合效能, 因此, 本节将着重总结上述联用技术的实际应用效果、优缺点及协同作用机理等, 以期为藻类污染控制提供更高效、可持续的解决方案[157~162].

3.1　混凝-气浮

气浮是一种利用微小气泡将悬浮物质带至液面顶部并收集的分离过程[35]. 由于大多微藻密度低且具有自浮特性, 气浮法相比于沉淀法在藻水分离应用中更为有效[163]. Henderson等[32]研究证实气浮法比自然沉淀法具有更高的藻类收获效率. 气浮法的主要优点包括操作时间短、所需空间小、可大规模应用、灵活性高且初始成本低[164]. 气浮工艺常与混凝工艺联用以提高净水效率. Zhang等[165]采用十六烷基三甲基溴化铵和PAC作为混凝剂与气浮联用, 在投加量分别为24.3和3.6 mg L^{-1}时在3.0 min内富集了95.0%的*M. aeruginosa*, 显著缩短了浮选停留时间, 其中气泡提供了较大的表面积以捕获藻细胞. 此外, 研究发现当聚合氯化硫酸铝(WAC)作为混凝剂与溶气气浮(DAF)联用时, 可去除92.0%的*M. aeruginosa*, 且未出现藻毒素释放现象[166]. 在混凝-气浮工艺中, 藻细胞类型及其EOM的差异同样会影响藻水分离效果[167], 有研究在去除藻细胞固有的EOM后, 通过外加EOM, 比较了EOM中不同分子量和电荷量的蛋白质和碳水化合物对PDADMAC作为混凝剂与气浮联用富集藻类的影响, 发现当同时添加高分子量(>25.0 kDa)和高电荷量(>–0.2 meq g^{-1})的蛋白质和碳水化合物时, 藻细胞收获效果比不额外添加时可提高79.0%, 这归因于蛋白质和碳水化合物与藻细胞间的黏结架桥作用[168]. 进一步地, Wang等[112]将季铵盐基团和烷基疏水性基团引入壳聚糖中进行两亲改性, 以提高对藻细胞及其疏水性组分的去除效率, 并与DAF联用. 发现联用工艺可收获93.5%的*M. aeruginosa*, 改性壳聚糖与藻细胞之间具有良好的静电吸引和疏水缔合作用; 并且与此前较高浓度AOM时其抑制混凝作用不同, 在较低浓度AOM存在时, AOM可以通过促进气泡与絮体之间的黏附来提高整体除藻效果; 但静电吸引是微泡-两亲性壳聚糖-AOM-藻细胞系统的主要黏附除藻机制. 虽然混凝-气浮联用工艺可以在短时间内实现高效收获藻类, 但因需要持续供气能耗较高; 同时对混凝剂的需求量较大, 并且对气泡尺寸和气泡稳定性要求也较高. 因此可以考虑优化气泡发生器, 采用较低能耗的纳米气泡来代替微气泡, 因为纳米气泡具有更高的稳定性和更大的表面积, 在防止气泡破裂或溶解的同时对污染物具有更高的去除效率[169].

3.2　混凝-膜滤

膜技术是一种利用选择性分离膜通过物理或物理化学作用实现水中污染物分离、纯化和浓缩的技术, 在水处理中应用广泛, 如反渗透、纳滤、超滤和微滤

表 3 不同混凝剂收获藻类的优缺点

Table 3 The advantages and disadvantages of various coagulants for algae harvesting

混凝剂	优点	缺点
无机小分子混凝剂	价格低廉, 与藻细胞混凝反应迅速, 易于储存和运输等[155]	水解产物稳定性不足, 投加量大; 有pH适用范围; 存在金属离子残留、产泥量大、腐蚀设备等问题[41,67]
无机高分子混凝剂	相对无机小分子混凝剂投加量减少; 高效, 环境适应性更强等[24]	需在一定碱度条件下使用、处理后出水残留金属离子等[23]
合成有机高分子絮凝剂	投加量小, 产泥少; 絮体形成迅速且粗大; 适用pH范围宽等[61]	溶解慢、成本较高、残留的未反应单体(包括AM和乙烯亚胺等)高毒性; 不可生物降解等[72]; 藻絮体较为疏松、沉降相对较慢[126]
天然有机高分子絮凝剂	原料来源广泛、环境友好且可生物降解, 投加量小, 产泥少[27]; 大多受原水pH值影响较小等[156]	改性成本较高, 且改性后可能会带来一定安全隐患; 水溶性不如无机混凝剂[143]; 藻絮体较为疏松、沉降响度较慢[126]
生物絮凝剂	完全绿色环保、受原水pH值的影响较小等[129]	效果不如化学混凝剂显著, 普适性不强, 成本高, 目前难以大规模应用, 可能还存在物种特异性和引入外源微生物、毒性代谢产物残留等环境安全问题[20]
复合混凝剂	有效发挥各单一药剂的特点[30]	复合制备技术以及实际混凝水处理操作上存在一定的难度[20]

表 4 其他工艺与混凝联用收获藻类的机理与优缺点

Table 4 The mechanisms of other processes combined with coagulation for harvesting algae and their advantages and disadvantages

处理工艺	机理	优点	缺点
混凝-气浮	通过混凝形成藻絮体[23], 再利用微小气泡将藻絮体带到液面顶部[157]	适合大规模应用[157]; 操作时间短; 所需空间小等[136]	混凝剂投加量较大; 需持续供气, 能耗高, 对气泡尺寸和稳定性要求高[158]
混凝-膜滤	通过混凝形成藻絮体[23], 再采用微孔膜滤去除藻絮体[30]	完全去除藻细胞而不使细胞破裂[23]; 回收效率高[35]	膜堵塞和通量下降会增加运行成本[136]; 技术复杂, 速度慢[126]; 需要在一定压力条件下实施, 能耗高[136]
预氧化-混凝	与EOM作用破坏藻细胞稳定性使其更易通过混凝脱稳聚集[30]; 降解EOM中的蛋白质或多糖以减小对后续混凝剂的干扰[40]; 较高剂量下破坏藻细胞完整性, 促使IOM释放, 与藻细胞一起被混凝沉降; 可降解部分DBPs前体物甚至矿化某些小分子有机物[4]	氧化EOM, 破坏藻细胞稳定性[31], 提高混凝效率、通过氧化降解减少DBPs和嗅味物质生成等[4]	成本较高; 运行工艺参数要求高, 氧化剂用量等需严格控制[4]; 易造成藻细胞破裂释放IOM等[32]
混凝-吸附	利用吸附剂大表面积和复杂孔隙结构吸附藻细胞和EOM[30], 与混凝剂共同使用时还可起到增重的效果, 促进沉降[159]	易操作; 吸附剂可循环使用等[159]	用量大[160]; 吸附剂回收较为困难; 成本高等
混凝-超声	通过发射特定频率的超声波, 在液体中产生微小气泡, 气泡瞬间崩溃时破坏藻细胞稳定性使其更易通过混凝脱稳聚集[161]; 频率过高时会直接破坏藻细胞, 释放IOM, 使IOM与藻细胞一起被混凝沉降[30]; 产生·OH等活性自由基, 可氧化分解某些EOM[162]	快速除藻; 安全无害[30]; 操作技术和控制方法简单[23]	超声时间或强度过度时容易造成IOM的释放[23]; 高能耗, 成本高; 用途有限等

等, 可有效去除阴、阳离子、有机物、胶体颗粒、细菌、藻类等污染物[126,170]. 然而, 膜堵塞等造成的膜污染导致膜通量下降是膜技术实际应用中存在的主要问题[61]. 与混凝工艺联用, 混凝可通过促进污染物聚集提高絮体尺寸, 减少孔堵塞并改善滤饼层渗透性来提高膜的应用性能[171]. 混凝剂种类、混凝条件、膜类型、膜过滤条件及水质特性等对混凝-膜滤联用工艺的藻类去除效率均有显著影响[61,172,173]. Zhao等[174]研究表明, 混凝可通过增加藻絮体粒径和降低水中游离有机物含量来提高膜渗透性. 当絮凝剂壳聚糖投加量为5.0 mg L^{-1}时, 聚砜超滤膜膜渗透率最高且过滤阻力最低, 收获胶网藻成本仅为0.18 USD kg^{-1}. 此外, 研究表明在*M. aeruginosa*收获过程中, PDADMAC与TXC复合混凝剂具有优良的抗有机物负荷能力, 当pH在5.0~9.0范围内可有效缓解聚醚砜(PES)膜(100 kDa)堵塞, 提高对*M. aeruginosa*的去除效率[57]. Du等[63]探索了混凝剂投加顺序对混凝-膜滤联用工艺的影响, 实验发现先投加0.1 mg L^{-1}壳聚糖, 可通过黏结架桥作用结合*M. aeruginosa*中EOM<1000 Da的组分, 形成EOM-壳聚糖复合物, 缓解PES膜(100 kDa)孔道堵塞; 随后加

入8.0 mg L^{-1} $Al_2(SO_4)_3$，难溶水解产物$Al(OH)_3$通过网捕卷扫作用捕获以上复合物与类蛋白物质，形成粗大紧密的聚集体, 进一步缓解了不可逆膜污染. 此外, 藻水中共存物对混凝-膜滤联用工艺除藻性能也有一定影响. Lin等[175]发现水体中共存的聚对苯二甲酸乙二醇酯微塑料(100 μm, 2.0 mg L^{-1})可增强PAC混凝-超滤(陶瓷膜，50 kDa)联合工艺对*M. aeruginosa*收获效果, 抑制EOM分泌并促进大絮体形成, 使藻细胞、类蛋白物质和多糖的去除率分别提高了88.5%、16.4%和11.9%, 从而减轻了膜污染. 混凝-膜滤联用工艺能够高效分离污染物，但膜污染造成的膜堵塞问题还是很难彻底解决，仍需定期进行清洗. 因此可考虑一方面对膜表面进行改性，另一方面优化混凝-膜滤运行参数等, 进一步提高其抗生物污染性能、延长膜使用寿命, 并提高其除藻性能等.

3.3 预氧化-混凝

预氧化法是指使用次氯酸钠(NaClO)、二氧化氯(ClO_2)、高锰酸钾($KMnO_4$)、臭氧(O_3)和过氧化氢(H_2O_2)等氧化剂对藻类进行预处理[176]，常用于改善混凝过程[30,61]. Lin等[177]研究了NaClO氧化剂与PAC混凝剂联用去除*M. aeruginosa*的效果, 发现当NaClO与PAC投加量分别为9.0和3.0 mg L^{-1}时达到90.0%的最高收获效率. 此时来源于EOM中的腐殖酸和富里酸物质含量增加, 这说明NaClO作用于EOM, 破坏了藻细胞稳定性以辅助PAC混凝; 进一步增加NaClO氧化时间与剂量可能会导致细胞膜破裂和IOM的释放，引发产生DBPs. Cao等[178]的研究也证实过量的NaClO会通过直接氧化藻细胞膜导致IOM释放. 预氧化-混凝联用工艺收获微藻过程中因氧化产生的DBPs可能影响供水安全[11], 因此需控制氧化剂用量及氧化时间. 有研究发现1.2 mg L^{-1} O_3与3.0 mg L^{-1} PAC混凝剂联用处理*M. aeruginosa*不仅可以使PAC混凝除藻效率提高26.0%~28.0%，而且相较于NaClO可显著降低DBPs产量：其中三种典型产物三卤甲烷、卤乙酸和三氯醛的产量分别减少37.0%、39.0%和60.0%[179]. 此外，选择更为温和的氧化剂进行适度预氧化也可以在增强藻类收获效果的同时避免藻细胞的破裂[4]. Liu等[180]采用了较为温和的氧化剂过氧乙酸(PAA)，并与聚硅酸铝铁联用收获小球藻，发现当PAA和聚硅酸铝铁投加量分别为10.0和12.0 mg L^{-1}时可收获90.3%的藻细胞并形成较大絮体. PAA通过降解EOM促使藻细胞聚集和沉淀, 并且不会造成藻细胞破裂和IOM释放. 此外，Wang等[181]探索了过一硫酸盐(PMS)预氧化强化$FeSO_4$混凝法去除微藻的效果，发现20.0 mgL^{-1} PMS与4.5 mg L^{-1} Fe(II)联用可达到94.3%的藻细胞去除率，同时去除83.0%的蛋白质和76.0%的多糖，且预氧化过程中藻细胞死亡率低，细胞结构保持完整. 预氧化-混凝联用工艺在适量氧化剂条件下可以在高效收获藻类的同时降低引发生产DBPs风险, 但是过量氧化可能造成藻细胞破裂, 释放IOM而产生DBPs前体及毒性中间氧化产物, 因此可以通过选择温和的氧化剂以及优化氧化剂用量及氧化时间来进行适度预氧化提高后继混凝除藻性能, 并提高出水安全性.

3.4 其他联用工艺

除了上述联用工艺外，吸附、超声等与混凝联用工艺也应用于藻类收获(表4). Li等[182]对天然陶粒进行酸化和煅烧改性并负载氧化铁纳米颗粒，陶粒经改性后其所含不溶性钙盐部分转化成水溶性$CaCl_2$, 释放的Ca^{2+}与带负电荷的藻细胞通过电中和混凝，并与磷酸盐结合生成羟基磷灰石包裹藻细胞，从而通过共沉淀作用同步去除磷和藻细胞; 同时改性陶粒上负载的氧化铁纳米颗粒作为吸附剂可持续吸附磷[183], 使水中磷含量保持在较低水平(< 0.01 mg L^{-1}), 减少藻类营养盐供应; 最终实现在60.0 h内对藻类(3.2×10^6 cells mL^{-1})和磷(5.0 mg L^{-1})的去除率均达到100.0%. Choi等[184]以改性黏土矿物绢云母、壳聚糖和单宁为原料制备了一种复合材料，改性绢云母和单宁作为吸附剂可吸附水中的藻类物质和AOM, 再通过与壳聚糖的协同混凝作用，在1.0 g L^{-1}时对总氮、总磷和*Chl-a*的去除率分别达98.0%、98.0%和99.0%. 并且有研究发现吸附法可降低DBPs的形成[185]. 此外，Peng等[186]发现超声波可通过破坏鱼腥藻细胞稳定性增强其与混凝剂的结合效率, 运行4.0 h后藻细胞去除率提高14.0%; 同时产生的羟基自由基(·OH)对DBPs前体的氧化作用使其浓度降低200.0 μg L^{-1}以上. 超声波对藻细胞的影响取决于超声功率、声强、作用时间和频率以及藻细胞的生理状态和结构等[36]. 研究表明，短时间超声可提高藻细胞和有机物的去除率，时间延长会破坏藻细胞导致IOM的释放，Peng等[187]发现740 kHz超声波辐射时间小于2.0 min有利于增强混凝作用; 随着超声强度增加，藻

细胞膜破裂的比例也随之升高，并且高频超声产生的·OH对细胞膜造成严重损伤[162]. 进一步地，Huang等[188]比较了三种不同频率超声波对PAC混凝除藻的影响, 发现随着频率增加, 超声波的作用从29.4 kHz的机械破坏转变为470.0 kHz的化学氧化和780.0 kHz的共振诱导损伤; 在低PAC投加量下, 超声预处理可显著增强混凝去除藻细胞. 因此, 超声技术必须控制好超声强度与超声时间.

值得注意的是，为在特定水环境下实现高效除藻, 还可进一步将混凝与两种或多种预处理工艺联用. 例如，镧改性膨润土作为吸附剂与NaClO氧化和PAC混凝三者联用，实现对藻类和总磷的去除率均超过90.0%. 改性膨润土通过静电吸引和配体交换有效吸附磷，NaClO可氧化去除EOM，以减少EOM对PAC的消耗，从而提高PAC的混凝除藻效率[189]. Song等[84]采用过碳酸钠预氧化，然后季铵盐壳聚糖混凝结合超滤收获微藻，发现适量过碳酸钠可以在不破坏藻细胞的情况下降解附着在细胞上的有机物，促使季铵盐壳聚糖混凝过程中大絮体的形成，进而减少超滤膜表面藻细胞和有机物的积累, 减少膜污染, 提升膜通量, 实现高效除藻. Cheng等[190]的研究也证明过碳酸钠预氧化结合混凝与膜滤不仅增强混凝效果减少膜污染提高膜分离效率, 还可促进荧光有机物的降解, 将大分子生物聚合物分解为低分子量有机物. 而对于低分子量有机物，后续可考虑采用高级氧化工艺进行深度氧化矿化去除, 但同时应关注DBPs的生成[191,192].

综上所述，结合多种不同工艺可进一步提升除藻效果，但在实际应用中，需综合考虑操作复杂性和成本等因素，选择适合的混凝与其他预处理技术的联用工艺.

4 总结与展望

混凝工艺作为一种高效、经济的水处理技术，在去除水体藻类及应对富营养化问题等方面已展现出显著优势. 通过电中和、黏结架桥和网捕卷扫等作用, 混凝剂能够有效破坏藻细胞的稳定性，促使其聚集形成粗大絮体，进而通过沉降或其他分离方法实现藻类的高效富集并去除[20,24]. 本文综述并比较了无机混凝剂、有机高分子絮凝剂、生物絮凝剂以及复合混凝剂等不同混凝剂在藻类收获中应用的优缺点，同时概述了混凝与其他工艺(如气浮、膜滤、预氧化等)联用的研究进展. 主要总结及建议如下.

混凝剂的选择和优化是混凝工艺中的关键，不同类型的混凝剂各具优势与局限性[20]. 无机混凝剂(如铝铁盐等)虽然成本低廉且与藻细胞混凝迅速[155]，但存在投加量大、pH敏感及金属离子残留等问题[41,67]. 合成有机高分子絮凝剂(如CPAM等)在低投加量下即可实现高效混凝，且对pH变化的耐受性较强[61]，但存在残留单体毒性高等问题[72]. 天然高分子絮凝剂(如淀粉、壳聚糖等)具有环境友好、可生物降解等优点[27]，但在实际应用中与合成高分子絮凝剂均面临絮体相对疏松、沉降较慢、成本较高等问题[126]. 生物絮凝剂(如微生物、藻细胞自絮凝等)作为一种完全绿色的混凝技术, 虽具有广阔的应用前景, 但在大规模应用中仍面临普适性不强、成本高、可能存在物种特异性和引入外源微生物、毒性代谢产物残留等问题[20]. 从工艺优化角度来看，混凝技术的改进需兼顾水质目标与成本效益[193]，其运行成本除涉及混凝剂本身，还包括用于调节碱度等辅助化学品，以及混凝产生污泥的后继处理成本等. 因此，未来的研究应重点关注低成本、低毒性和高效率的新型混凝剂的开发. 其中天然高分子絮凝剂和生物絮凝剂因其具有环境友好和可再生等重要特征已成为研究热点. 通过化学改性(如引入混凝活性基团等)或复合其他无机/有机混凝剂而开发新型天然高分子絮凝剂，可进一步提升其混凝效率和沉降性能. 例如，一方面可通过季铵盐阳离子改性提高其电中和混凝性能，还可通过接枝共聚构建支化链结构同时提高絮凝剂分子量，进一步改善黏结架桥和网捕卷扫作用；另一方面，可引入无机黏土材料或磁性材料制备复合无机-天然高分子纳米混凝剂来增强絮体的分离沉降性能，进一步提高混凝效率[147,150]，复合纳米混凝剂的使用也被证明可在更宽的pH值范围内提高藻类收获效率和改善絮体性质[30].

混凝与其他工艺(如气浮、膜滤、预氧化等)的联用也是提升藻类去除效率的有效策略，其协同效应已在多种组合工艺中得到验证. 混凝-气浮工艺通过微小气泡的浮力作用加速藻水分离[157]；而混凝-膜滤工艺则借助混凝预处理减少膜污染提高膜通量，实现高效截留分离藻类[30]; 预氧化-混凝工艺则利用适量氧化剂(如NaClO、$KMnO_4$等)破坏藻细胞稳定性，增强后续混凝效果[31]. 尽管这些联用工艺在实际应用中展现出

良好的应用潜力，但其运行参数的优化和经济成本的降低仍需进一步研究与探索. 例如，在混凝-气浮工艺中，可通过优化气泡产生方式和混凝剂投加策略以提升藻类去除效率；在混凝-膜滤工艺中，可通过改进膜材料表面结构和优化混凝-膜滤工艺参数以缓解膜污染提高膜通量，以进一步提升除藻效率. 在预氧化-混凝工艺中，可通过优化氧化剂用量及氧化时间等进行适度预氧化，实现不损害藻细胞保持其完整性的情况下增强藻类去除效果. 此外，多工艺耦合(如预氧化-混凝-膜滤等)可能成为高效除藻联用工艺的新方向[194,195]，通过多工艺协同作用实现藻类的高效去除，从而最大限度降低有害水华的生态风险，但也需优化运行参数控制处置成本. 并且混凝联用技术的发展与完善还应着重加强不同工艺间协同作用机制的深入解析，从理论上指导联用工艺运行参数的系统优化.

此外，从源头控制角度出发，高效混凝工艺应不仅能够有效去除水体中藻类物质，还应具备同步脱氮除磷的潜力，因为水体中氮磷含量过多导致富营养化会促进有害藻类大量繁殖进而形成HABs[196]. 所以混凝工艺在去除藻类的同时，应通过合理选择混凝剂和不同联用工艺，来进一步实现氮磷的高效同步去除，从而能从源头削减富营养化的驱动因子. 最近，Li等[197,198]开发兼具电中和与螯合吸附能力的多功能混凝剂：一种金属-有机框架纳米材料负载型复合混凝剂，以提升对特定形态氮磷的选择性去除. Du等[199]通过优化混凝与预氧化或膜滤等工艺的协同作用，构建多级联用体系，以“氧化-混凝-膜滤”组成工艺，通过氧化-混凝去除有机氮磷，后续生物膜进一步处理残留污染物. 混凝工艺在脱氮除磷中的应用潜力源于其多机制协同作用，未来通过材料创新与工艺优化等，有望成为从富营养化水体源头控制藻华的核心技术.

总而言之，混凝及其联用技术在应对全球性水体富营养化挑战中，具有较高的实用价值以及广阔的应用前景，未来发展应主要着重于以下方面：一是应聚焦天然高分子等新型绿色高效絮凝剂的设计与开发，具体包括改性功能基团的选择与优化、支链结构设计以及与其他药剂复合等，以提升其混凝效率和沉降性能等；二是应基于多工艺耦合协同机制，优化运行参数，平衡效率与经济性，开发混凝与其他技术的高效联用工艺. 此外，还应考虑到实际含藻水体水质波动大(如藻细胞浓度、pH等)，且成分复杂，不仅含有多种藻类，还可能存在其他污染物，包括新污染物，如微塑料[200]、全氟化物[201]、可溶性锰[34]等，还需开发动态响应水质变化检测技术以及智能调控系统，根据不同水质条件对混凝剂或联用工艺作出相应调整. 此外，应进一步综合考虑混凝除藻后的资源化利用(如磷回收、生物质利用等)，以降低处理成本. 综上，混凝工艺通过材料创新与系统优化，有望成为富营养化水体治理的核心技术，并在资源化循环利用等方面实现突破.

参考文献

1 Wang Z, Akbar S, Sun Y, Gu L, Zhang L, Lyu K, Huang Y, Yang Z. *J Environ Manage*, 2021, 297: 113281
2 Paerl HW, Gardner WS, Havens KE, Joyner AR, McCarthy MJ, Newell SE, Qin B, Scott JT. *Harmful Algae*, 2016, 54: 213–222
3 Hou X, Feng L, Dai Y, Hu C, Gibson L, Tang J, Lee Z, Wang Y, Cai X, Liu J, Zheng Y, Zheng C. *Nat Geosci*, 2022, 15: 130–134
4 Mao X, Wang Q, Chang H, Liu B, Zhou S, Deng L, Zhang B, Qu F. *Water Res*, 2024, 257: 121674
5 He X, Wu P, Wang S, Wang A, Wang C, Ding P. *J Cleaner Prod*, 2021, 289: 125755
6 Dai R, Wang P, Jia P, Zhang Y, Chu X, Wang Y. *World J Microbiol Biotechnol*, 2016, 32: 51
7 Harke MJ, Steffen MM, Gobler CJ, Otten TG, Wilhelm SW, Wood SA, Paerl HW. *Harmful Algae*, 2016, 54: 4–20
8 Merel S, Walker D, Chicana R, Snyder S, Baurès E, Thomas O. *Environ Int*, 2013, 59: 303–327
9 Goslan EH, Seigle C, Purcell D, Henderson R, Parsons SA, Jefferson B, Judd SJ. *Chemosphere*, 2017, 170: 1–9
10 Lee J, Rai PK, Jeon YJ, Kim KH, Kwon EE. *Environ Pollution*, 2017, 227: 252–262
11 Li S, Tao Y, Zhan XM, Dao GH, Hu HY. *Sci Total Environ*, 2020, 723: 137986
12 Grattan LM, Holobaugh S, Morris Jr. JG. *Harmful Algae*, 2016, 57: 2–8
13 Yang Z, Li J, Chen F, Xu L, Jin Y, Xu S, Wang J, Shen X, Zhang L, Song Y. *Sci Total Environ*, 2021, 798: 149327
14 Chia SR, Nomanbhay SBHM, Chew KW, Munawaroh HSH, Shamsuddin AH, Show PL. *Chemosphere*, 2022, 287: 131944

15 Saravanan A, Kumar PS, Varjani S, Jeevanantham S, Yaashikaa PR, Thamarai P, Abirami B, George CS. *Chemosphere*, 2021, 271: 129540
16 Sun J, Norouzi O, Mašek O. *Bioresource Tech*, 2022, 346: 126258
17 Kong X, Ma J, Le-Clech P, Wang Z, Tang CY, Waite TD. *Water Res*, 2020, 183: 115969
18 Kazmi SSUH, Yapa N, Karunarathna SC, Suwannarach N. *Biology*, 2022, 11: 852
19 Wan C, Alam MA, Zhao XQ, Zhang XY, Guo SL, Ho SH, Chang JS, Bai FW. *Bioresource Tech*, 2015, 184: 251–257
20 Matter IA, Bui VKH, Jung M, Seo JY, Kim YE, Lee YC, Oh YK. *Appl Sci*, 2019, 9: 3069
21 He X, Liu YL, Conklin A, Westrick J, Weavers LK, Dionysiou DD, Lenhart JJ, Mouser PJ, Szlag D, Walker HW. *Harmful Algae*, 2016, 54: 174–193
22 Yang Y, Chen H, Lu J. *Sci Total Environ*, 2023, 858: 159640
23 Ren B, Weitzel KA, Duan X, Nadagouda MN, Dionysiou DD. *Sep Purif Tech*, 2022, 293: 121106
24 Teh CY, Budiman PM, Shak KPY, Wu TY. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 4363–4389
25 Yang R, Li H, Huang M, Yang H, Li A. *Water Res*, 2016, 95: 59–89
26 Lu S C, Pugh R J, Forssberg E. Chapter 7 Flocculation with polymers. In: Studies in Interface Science. Amsterdam: Elsevier B.V., 2005, 20: 354–414
27 Pugazhendhi A, Shobana S, Bakonyi P, Nemestóthy N, Xia A, Banu J R, Kumar G. *Biotechnol Rep*, 2019, 21: e00302
28 Bolto B, Gregory J. *Water Res*, 2007, 41: 2301–2324
29 Choy SY, Prasad KN, Wu TY, Raghunandan ME, Ramanan RN. *Ecol Eng*, 2016, 94: 352–364
30 Zeng G, Zhang R, Liang D, Wang F, Han Y, Luo Y, Gao P, Wang Q, Wang Q, Yu C, Jin L, Sun D. *Water*, 2023, 15: 1104
31 Qi J, Ma B, Miao S, Liu R, Hu C, Qu J. *J Environ Sci*, 2021, 110: 160–168
32 Henderson R, Parsons SA, Jefferson B. *Water Res*, 2008, 42: 1827–1845
33 Cai Q, Song K, Cai P, Tian C, Wang C, Xiao B. *Sep Purif Tech*, 2022, 280: 119918
34 Lin JL, Hua LC, Wu Y, Huang C. *Water Res*, 2016, 89: 261–269
35 Singh G, Patidar SK. *J Environ Manage*, 2018, 217: 499–508
36 Mohan H, Vadivel S, Rajendran S. *Chemosphere*, 2022, 302: 134827
37 Zhang L. *China Res Compre Utiliz*, 2019, 37: 69–72 (in Chinese) [张利. 中国资源综合利用, 2019, 37: 69–72]
38 Liu J, Cheng S, Cao N, Geng C, He C, Shi Q, Xu C, Ni J, DuChanois RM, Elimelech M, Zhao H. *Nat Nanotech*, 2019, 14: 64–71
39 Fox DI, Stebbins DM, Alcantar NA. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 2507–2513
40 Li N, Wang P, Wang S, Wang C, Zhou H, Kapur S, Zhang J, Song Y. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10: 107516
41 Shaikh SMR, Nasser MS, Hussein I, Benamor A, Onaizi SA, Qiblawey H. *Sep Purif Tech*, 2017, 187: 137–161
42 Gerde JA, Yao L, Lio JY, Wen Z, Wang T. *Algal Res*, 2014, 3: 30–35
43 Cui Y, Yuan W, Cheng J. *Appl Biochem Biotechnol*, 2014, 173: 1692–1702
44 Vu HP, Nguyen LN, Lesage G, Nghiem LD. *Environ Tech Innovation*, 2020, 17: 100622
45 Wyatt NB, Gloe LM, Brady PV, Hewson JC, Grillet AM, Hankins MG, Pohl PI. *Biotech Bioeng*, 2012, 109: 493–501
46 Baresova M, Pivokonsky M, Novotna K, Naceradska J, Branyik T. *Water Res*, 2017, 122: 70–77
47 Pivokonsky M, Safarikova J, Bubakova P, Pivokonska L. *Water Res*, 2012, 46: 5583–5590
48 Tang X, Zheng H, Wang Y, Chen W, Guo J, Zhou Y, Li X. *J Taiwan Institute Chem Eng*, 2016, 63: 195–201
49 Zheng H, Jiang Z, Zhu J, Tan M, Feng L, Liu L, Chen W. *Desalination Water Treat*, 2013, 51: 5674–5681
50 Zhang W, Cao Q, Xu G, Wang D. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 11087–11096
51 Lei G, Ma J, Guan X, Song A, Cui Y. *Desalination*, 2009, 247: 518–529
52 Chen W, Zhang F, Zheng H, Fan L, Luo H, Lu Y, Feng K. *Desalinat Water Treat*, 2019, 171: 250–261
53 Wang L, Al-Dhabi NA, Huang X, Luan Z, Tang W, Xu Z, Xu W. *J Hazard Mater*, 2024, 471: 134314
54 Tian C, Zhao YX. *J Water Process Eng*, 2021, 39: 101726
55 Zhang W, Song R, Cao B, Yang X, Wang D, Fu X, Song Y. *Bioresource Tech*, 2018, 256: 350–357
56 Hou M, Zhao X, Tian C, Li H, Zhu W, Xu W, Liu J, Liu Y, Zhao Y. *Water Res*, 2024, 255: 121515
57 Xu M, Wang X, Zhou B, Zhou L. *J Hazard Mater*, 2021, 407: 124838
58 Zhang H, Tang M, Xiong X, Li Y, Wang L, Feng X. *Sep Purif Tech*, 2024, 337: 126317

59 Smith BT, Davis RH. *Algal Res*, 2012, 1: 32–39
60 Oladoja NA, Ali J, Lei W, Yudong N, Pan G. *Sep Purif Tech*, 2020, 248: 117150
61 Matilainen A, Vepsäläinen M, Sillanpää M. *Adv Colloid Interface Sci*, 2010, 159: 189–197
62 Zhou Y, Zhou L, Zhang Y, Zhu G, Qin B, Jang KS, Spencer RGM, Kothawala DN, Jeppesen E, Brookes JD, Wu F. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 4655–4664
63 Du P, Li X, Yang Y, Zhou Z, Fan X. *Desalination*, 2020, 493: 114660
64 Qu F, Liang H, Wang Z, Wang H, Yu H, Li G. *Water Res*, 2012, 46: 1490–1500
65 Wang H, Sun L. *Mod Chem Res*, 2025, 6: 33–35 (in Chinese) [王浩, 孙林. 当代化工研究, 2025, 6: 33–35]
66 Wang D S, Wei C H. China Water Wastewater, 1997, 13: 5 (in Chinese) [王东升, 韦朝海. 中国给水排水, 1997, 13: 5]
67 Gauthier E, Fortier I, Courchesne F, Pepin P, Mortimer J, Gauvreau D. *Environ Res*, 2000, 84: 234–246
68 Chekli L, Eripret C, Park SH, Tabatabai SAA, Vronska O, Tamburic B, Kim JH, Shon HK. *Sep Purif Tech*, 2017, 175: 99–106
69 Gan Y, Zhang L, Zhang S. *Water Res*, 2021, 205: 117692
70 Peng C, Li S, Zheng J, Huang S, Li D. *Appl Biochem Biotechnol*, 2017, 181: 112–124
71 Bayat Tork M, Khalilzadeh R, Kouchakzadeh H. *Bioresource Tech*, 2017, 243: 583–588
72 Bolto B, Gregory J. *Water Res*, 2007, 41: 2301–2324
73 Mohd Asharuddin S, Othman N, Altowayti WAH, Abu Bakar N, Hassan A. *Environ Tech Innovation*, 2021, 23: 101637
74 Kuzhiumparambil U, Labeeuw L, Commault A, Vu HP, Nguyen LN, Ralph PJ, Nghiem LD. *Bioresource Tech*, 2022, 359: 127433
75 Vu HP, Nguyen LN, Emmerton B, Wang Q, Ralph PJ, Nghiem LD. *Bioresource Tech*, 2021, 340: 125669
76 Zhang B, Peng C, Zhang S, Zhang M, Li D, Wang X, Mao B. *Sci Total Environ*, 2023, 857: 159658
77 Zhang B, Wei Z, Mao B. *Sep Purif Tech*, 2024, 330: 125445
78 Gerchman Y, Vasker B, Tavasi M, Mishael Y, Kinel-Tahan Y, Yehoshua Y. *Bioresource Tech*, 2017, 228: 141–146
79 Nguyen LN, Vu HP, Fu Q, Abu Hasan Johir M, Ibrahim I, Mofijur M, Labeeuw L, Pernice M, Ralph PJ, Nghiem LD. *Chem Eng J*, 2022, 433: 133623
80 Blockx J, Verfaillie A, Thielemans W, Muylaert K. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 11273–11279
81 Demir I, Blockx J, Dague E, Guiraud P, Thielemans W, Muylaert K, Formosa-Dague C. *ACS Appl Bio Mater*, 2020, 3: 8446–8459
82 Divakaran R, Sivasankara Pillai VN. *J Appl Phycol*, 2002, 14: 419–422
83 Sun Y, Sun W, Shah KJ, Chiang PC, Zheng H. *Carbohydrate Polyms*, 2019, 208: 213–220
84 Song W, Gao Z, Hou C, Cheng X, Lian J, Yang T, Zhou Z, Wu D, Liang H. *Sci Total Environ*, 2023, 888: 164235
85 Banerjee C, Gupta P, Mishra S, Sen G, Shukla P, Bandopadhyay R. *Int J Biol Macromol*, 2012, 51: 456–461
86 You Y, Yang L, Sun X, Chen H, Wang H, Wang N, Li S. *J Cleaner Prod*, 2022, 344: 131042
87 Mohseni A, Fan L, Roddick F, Li H, Gao Y, Liu Z. *J Appl Phycol*, 2021, 33: 917–928
88 Letelier-Gordo CO, Holdt SL, De Francisci D, Karakashev DB, Angelidaki I. *Bioresource Tech*, 2014, 167: 214–218
89 Blockx J, Verfaillie A, Eyley S, Deschaume O, Bartic C, Muylaert K, Thielemans W. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, 2: 3394–3403
90 Verfaillie A, Blockx J, Praveenkumar R, Thielemans W, Muylaert K. *Carbohydrate Polyms*, 2020, 240: 116165
91 Vandamme D, Eyley S, Van den Mooter G, Muylaert K, Thielemans W. *Bioresource Tech*, 2015, 194: 270–275
92 Wang L, Liang W, Yu J, Liang Z, Ruan L, Zhang Y. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 5771–5777
93 Yang Z, Hou J, Wu M, Miao L, Wu J, Li Y. *Sci Total Environ*, 2022, 806: 150518
94 Xu M, Luo Y, Wang X, Zhou L. *Sep Purif Tech*, 2022, 280: 119957
95 Cai Q, Cai P, Xu L, Song K, Li Y, Zhou Q, Tian C, Wang C, Xiao B. *Sep Purif Tech*, 2023, 311: 123350
96 Jun HB, Lee YJ, Lee BD, Knappe DRU. *J Water Supply-Res Tech-Aqua*, 2001, 50: 135–148
97 Brakstad OG, Altin D, Davies EJ, Aas M, Nordtug T. *Sci Total Environ*, 2020, 705: 135950
98 Zhao X, Zhang Y. *Chem Eng J*, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.07.058
99 Li J, Li X, Li Z. *Chem Eng Manage*, 2023, 32: 142–145 (in Chinese) [李建勤, 李祥林, 李峥嵘. 化工管理, 2023, 32: 142–145]
100 Ding S, Deng Y, Bond T, Fang C, Cao Z, Chu W. *Water Res*, 2019, 160: 313–329
101 Wei H, Gao B, Ren J, Li A, Yang H. *Water Res*, 2018, 143: 608–631
102 Saleem M, Bachmann RT. *J Ind Eng Chem*, 2019, 72: 281–297

103 Oladoja NA. *J Water Process Eng*, 2015, 6: 174–192
104 Ray A, Banerjee S, Das D. *Environ Sci Pollut Res*, 2021, 28: 26294–26312
105 Kurniawan SB, Imron MF, Chik CENCE, Owodunni AA, Ahmad A, Alnawajha MM, Rahim NFM, Said NSM, Abdullah SRS, Kasan NA, Ismail S, Othman AR, Hasan HA. *Sci Total Environ*, 2022, 806: 150902
106 Karnena MK, Saritha V. *Appl Water Sci*, 2022, 12: 150
107 Xu Y, Purton S, Baganz F. *Bioresource Tech*, 2013, 129: 296–301
108 Zang X, Zhang H, Liu Q, Li L, Li L, Zhang X. *Water Res*, 2020, 185: 116272
109 Lou T, Wang X, Song G, Cui G. *Carbohydrate Polyms*, 2017, 170: 182–189
110 Lü T, Chen Y, Qi D, Cao Z, Zhang D, Zhao H. *J Alloys Compd*, 2017, 696: 1205–1212
111 Dharani M, Balasubramanian S. *Carbohydrate Polyms*, 2016, 152: 459–467
112 Wang Y, Wang X, Tian L, Li Y, He G, Yu H, Qi H, Sun W. *J Water Process Eng*, 2022, 46: 102585
113 Apriyanto A, Compart J, Fettke J. *Plant Sci*, 2022, 318: 111223
114 Wang X, Tarahomi M, Sheibani R, Xia C, Wang W. *Int J Biol Macromol*, 2023, 241: 124472
115 Yu P, Shi Y Z. Starch and Starch Products Technology. Beijing: China Light Industry Press, 2011 (in Chinese) [余平, 石彦忠. 淀粉与淀粉制品工艺学. 北京: 中国轻工业出版社, 2011]
116 Yang Z, Wu H, Yuan B, Huang M, Yang H, Li A, Bai J, Cheng R. *Chem Eng J*, 2014, 244: 209–217
117 Wei H, Ren J, Li A, Yang H. *Chem Eng J*, 2018, 349: 737–747
118 Hu P, Ren J, Hu X, Yang H. *Int J Biol Macromol*, 2021, 167: 223–232
119 Vandamme D, Foubert I, Meesschaert B, Muylaert K. *J Appl Phycol*, 2009, 22: 525–530
120 Jin X, Bi L, Lyu T, Chen J, Zhang H, Pan G. *Water Res*, 2019, 165: 115005
121 Liu WJ, Yu HQ. *ACS Environ Au*, 2021, 2: 98–114
122 Tayeb A, Amini E, Ghasemi S, Tajvidi M. *Molecules*, 2018, 23: 2684
123 He J, Zhao H, Li X, Su D, Zhang F, Ji H, Liu R. *J Hazard Mater*, 2018, 346: 199–207
124 Miyashiro D, Hamano R, Umemura K. *Nanomaterials*, 2020, 10: 186
125 Li Z, Wang Y, Pei Y, Xiong W, Xu W, Li B, Li J. *Food Hydrocolloids*, 2017, 62: 222–229
126 Min KH, Kim DH, Ki MR, Pack SP. *Bioresource Tech*, 2022, 344: 126404
127 Barrado-Moreno MM, Beltrán-Heredia J, Martín-Gallardo J. *Phycologia*, 2019, 55: 688–695
128 El Bouaidi W, Libralato G, Douma M, Ounas A, Yaacoubi A, Lofrano G, Albarano L, Guida M, Loudiki M. *Environ Sci Pollut Res*, 2022, 29: 42601–42615
129 Shitanaka T, Fujioka H, Khan M, Kaur M, Du ZY, Khanal SK. *Bioresource Tech*, 2024, 391: 129924
130 Mathur M, Kumar A, Ariyadasa TU, Malik A. *Bioresource Tech*, 2021, 340: 125670
131 Wang J, Tian Q, Zeng W, Qiu G, Shen L. *Renew Sustain Energy Rev*, 2023, 182: 113408
132 Luo S, Wu X, Jiang H, Yu M, Liu Y, Min A, Li W, Ruan R. *Bioresource Tech*, 2019, 282: 325–330
133 Nie Y, Wang Z, Wang W, Zhou Z, Kong Y, Ma J. *J Hazard Mater*, 2022, 439: 129606
134 Zhou J, Jia Y, Liu H. *Chemosphere*, 2023, 313: 137503
135 Li W, Liu M, Siddique MS, Graham N, Yu W. *Environ Pollution*, 2021, 280: 116998
136 Barros AI, Gonçalves AL, Simões M, Pires JCM. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 41: 1489–1500
137 Liu J, Zhu Y, Tao Y, Zhang Y, Li A, Li T, Sang M, Zhang C. *Biotechnol Biofuels*, 2013, 6: 98
138 Vandamme D, Beuckels A, Vadelius E, Depraetere O, Noppe W, Dutta A, Foubert I, Laurens L, Muylaert K. *Water Res*, 2016, 88: 301–307
139 Vergnes JB, Gernigon V, Guiraud P, Formosa-Dague C. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 13796–13804
140 de Lucas Pardo MA, Sarpe D, Winterwerp JC. *Ocean Dyn*, 2015, 65: 889–903
141 Cui N, Feng Y, He X, Gu H, Zhao P. *Sci Total Environ*, 2022, 847: 157655
142 Yang L, Zhang H, Cheng S, Zhang W, Zhang X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 4069–4075
143 Lürling M, Kang L, Mucci M, van Oosterhout F, Noyma NP, Miranda M, Huszar VLM, Waajen G, Marinho MM. *Ecol Eng*, 2020, 158: 106032
144 Xu L, Liu Y, Wang J, Tang Y, Zhang Z. *J Hazard Mater*, 2021, 404: 124140
145 Wei C, Liao Q, Huang Y, Zhu X, Xia A, Zhu X. *Biochem Eng J*, 2020, 164: 107785

146 Jin JS, Xia W, Hu P, Yang H. *Sci China Technol Sci*, 2022, 65: 2979–2989
147 Xia W, Wang Y, Shen S, Yang H. *Chem Eng J*, 2023, 470: 144116
148 Gao BY, Yue QY, Wang Y. *Sep Purif Tech*, 2007, 56: 225–230
149 Ma J, Zhang R, Xia W, Kong Y, Nie Y, Zhou Y, Zhang C. *Sep Purif Tech*, 2022, 285: 120401
150 Lee K, Na JG, Seo JY, Shim TS, Kim B, Praveenkumar R, Park JY, Oh YK, Jeon SG. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 18336–18343
151 Han MY, Kim W. *Microchem J*, 2001, 68: 157–161
152 Shi W, Tan W, Wang L, Pan G. *Water Res*, 2016, 97: 19–25
153 Li L, Pan G. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 4555–4562
154 Yuan Y, Zhang H, Pan G. *Water Res*, 2016, 97: 11–18
155 Bratby J. *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. London: IWA Publishing, 2016
156 Ang WL, Mohammad AW. *J Cleaner Production*, 2020, 262: 121267
157 Ghazvini M, Kavosi M, Sharma R, Kim M. *Biomass Bioenergy*, 2022, 158: 106348
158 Wang Y, Xue J, Sun W, Chen W, Liu B, Jin L, Li J, Li J, Tian L, Wang X. *Chemosphere*, 2023, 312: 137220
159 Xu C, Feng Y, Li H, Yang Y, Jiang S, Wu R, Ma R, Xue Z. *Chem Eng J*, 2023, 458: 141404
160 Xing J, Liang H, Xu S, Chuah CJ, Luo X, Wang T, Wang J, Li G, Snyder SA. *Water Res*, 2019, 159: 283–293
161 Dehghani MH. *J Mol Liquids*, 2016, 222: 1109–1114
162 Peng Y, Xiao X, Ren B, Zhang Z, Luo J, Yang X, Zhu G. *J Hazard Mater*, 2024, 468: 133742
163 Singh A, Nigam PS, Murphy JD. *Bioresource Tech*, 2011, 102: 26–34
164 Hanotu J, Bandulasena HCH, Zimmerman WB. *Biotech Bioeng*, 2012, 109: 1663–1673
165 Zhang M, Wang Y, Wang Y, Li M, Zhang D, Qiang Z, Pan X. *Water Res*, 2019, 161: 473–485
166 Teixeira M, Rosa M. *Sep Purif Tech*, 2007, 53: 126–134
167 Rao NRH, Yap R, Whittaker M, Stuetz RM, Jefferson B, Peirson WL, Granville AM, Henderson RK. *Water Res*, 2018, 130: 20–30
168 Rao NRH, Granville AM, Henderson RK. *Water Res*, 2021, 190: 116747
169 Zhang Y, Xue S, Li Y, Tao Y, Liu C, Marhaba T, Zhang W. *Water Res*, 2024, 267: 122540
170 Wang Z, Chen R, Li Y, Yang W, Tian Z, Graham NJD, Yang Z. *Water Res*, 2023, 236: 119942
171 Zhu T, Qu F, Liu B, Liang H. *Chemosphere*, 2022, 291: 132745
172 Liang H, Huang X, Wang H, Xu W, Shi B. *J Environ Sci*, 2021, 110: 12–20
173 Kwon B, Park N, Cho J. *Desalination*, 2005, 179: 203–214
174 Zhao Z, Muylaert K, Vankelecom IFJ. *Water Res*, 2021, 198: 117181
175 Lin D, Zhuang Z, Yu N, Wang Z, Song W, Du X. *Sci Total Environ*, 2024, 924: 171553
176 Dong F, Lin Q, Li C, He G, Deng Y. *Sci Total Environ*, 2021, 754: 141955
177 Lin JL, Nugrayanti MS, Ika AR, Karangan A. *J Water Process Eng*, 2021, 42: 102142
178 Cao L, Wang J, Wang Z, Cheng Y, Dai J, Ma J, Chen Y, Liu Z, Xie P. *J Hazard Mater*, 2023, 445: 130571
179 Ma M, Wang M, Cao X, Li Y, Gu J. *J Hazard Mater*, 2019, 364: 762–769
180 Liu B, Wang Q, Al-Dhabi NA, Zhang C, Tang W, Deng L, Mao X, Chang H. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12: 112041
181 Wang B, Zhang Y, Qin Y, Li H. *Chem Eng J*, 2021, 403: 126381
182 Li N, Lai B, Ding L, Li J, Liu C, Wu L. *Chem Eng J*, 2021, 426: 130748
183 Fang J, Li Y, Su M, Cao T, Sun X, Ai Y, Qin J, Yu J, Yang M. *Water Res*, 2024, 267: 122509
184 Choi HJ, Lee SY. *Environ Tech*, 2020, 41: 822–831
185 Liu M, Siddique MS, Graham NJD, Yu W. *ACS EST Eng*, 2022, 2: 886–894
186 Peng Y, Xiao X, Ren B, Zhang Z, Shi X, Wang C, Zhang W. *J Cleaner Prod*, 2024, 447: 141521
187 Peng Y, Yang X, Ren B, Zhang Z, Deng X, Yin W, Zhou S, Yang S. *J Water Process Eng*, 2023, 55: 104154
188 Huang Y, Li L, Luan X, Wei X, Li H, Gao N, Yao J. *Water Res*, 2021, 201: 117348
189 Han G, Cui S, Fu Z, Song X, Chen X, Wang Y. *J Water Process Eng*, 2024, 59: 104925
190 Cheng X, Lian J, Ren Z, Hou C, Jin Y, Zhang L, Zhu X, Luo C, Wu D, Liang H. *Water Res*, 2021, 204: 117622
191 Wang X, Wang X, Mi J, Du Q, Wang Y, Chen W, Sun D, Song W, Shao M, Jia R. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11: 109128

192 Zhong Y, Chen Y, Ong SL, Hu J, Balakrishnan V, Ang WS. *Sci Total Environ*, 2024, 922: 171317
193 Ghernaout B, Ghernaout D, Saiba A. *Desalination Water Treat*, 2010, 20: 133–143
194 Cheng X, Hou C, Gao H, Li P, Zhu X, Luo C, Zhang L, Jin Y, Wu D, Liang H. *Water Res*, 2022, 211: 118067
195 Cheng X, Song W, Tan F, Luo X, Zhu X, Yang T, Zhou Z, Xu J, Wu D, Liang H. *Environ Res*, 2024, 240: 117572
196 Paerl HW, Hall NS, Calandrino ES. *Sci Total Environ*, 2011, 409: 1739–1745
197 Li Y, Xu Z, Wang WX. *Chem Eng J*, 2022, 433: 134584
198 Li Y, Wang WX. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 118–127
199 Du P, Li X, Yang Y, Zhou Z, Fan X, Chang H, Liang H. *Water Res*, 2021, 209: 117947
200 Xiao Y, Wang Q, Li P, Xu M, Zhou Y, Li H, Yan W, Liu C, Vähätalo AV. *Sci Total Environ*, 2023, 889: 164312
201 Xiang Y, Xu H, Li C, Demissie H, Qu S, Luo J, Jiao R, Liu Y. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10: 107691

A review on the application of coagulation in algal removal from water

Wei Xia, Jintao Liu, Hu Yang*

State Key Laboratory of Water Pollution Control and Green Resource Recycling, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China
**Corresponding author (email: yanghu@nju.edu.cn)*

Abstract: Eutrophication of water bodies has led to the excessive proliferation of algae, which has become a global environmental issue. The resultant odor compounds, algal toxins, and disinfection by-products pose serious threats to drinking water quality and human health. Coagulation, through charge neutralization, bridging and sweeping effects, has proven to be an effective method for removing algae from water, making it a crucial approach for mitigating eutrophication and controlling algal blooms. Specifically, this review summarizes the inorganic coagulants, organic polymer flocculants, bio-flocculants and composite coagulants commonly used in coagulative removal of algae, of which the advantages and disadvantages were evaluated and compared in terms of coagulation efficiency, cost, and biosafety. Besides, it outlines recent advances in the combined usage of coagulation with other technologies for algae harvesting, including the latest technologies for improvement of algal removal. The limitations and challenges of current research relevant to coagulative removal of algae are discussed, and its future research directions are also proposed. In the development of novel and high-performance coagulants, green coagulants, such as natural polymer flocculants, have notable advantages, including low required dosage and environmental friendliness; moreover, it is an effective strategy to further enhance their coagulation performance by suitable physical/chemical modification and/or complexation with other coagulants or nanomaterials. Moreover, it is a key for the development of the combined processes of coagulation with other technologies for algal removal by optimizing operation parameters and also balancing efficiency and cost, based on the in-depth study of their coupling application mechanisms. In short, this review provides a theoretical foundation and technical reference for the further application of coagulation in the efficient harvesting of algae.

Keywords: harmful algal blooms, coagulation, coagulant/flocculant, coagulation combined processes, removal mechanisms

doi: 10.1360/SSC-2025-0166