



陶瓷膜过滤收获微藻的效能与膜污染特征

吴晓甜^{1,2}, 陶益¹, 周灿炜^{1,2}, 张文³, 张正华¹, 张锡辉¹

(1. 清华大学 深圳研究生院 清华-康达环境纳米工程技术研究院, 广东 深圳 518055;

2. 清华大学 环境学院, 北京 100084; 3. 新泽西理工大学 市政与环境工程学院, 美国 纽瓦克 07102)

摘要:考察了平板陶瓷膜在次临界通量条件下多周期过滤收获小球藻细胞的效能以及跨膜压差、阻力构成、不可逆污染组分等膜污染特征。结果表明,次临界通量条件下,采用孔径 100 nm 的陶瓷膜多周期过滤能够有效收获普通小球藻。84%~98% 的进水藻细胞以滤饼层方式被截留,通过物理清洗膜表面能够获得高浓度藻液,浓缩因子高于 34。3 个过滤周期内膜污染均呈现先缓慢增加后急剧升高的两阶段变化趋势。随过滤周期增加,膜污染急剧升高阶段显著加速,其主要原因是小球藻细胞及其 EOM 形成的协同污染效应以及水力不可逆污染的逐渐累积。水力不可逆污染组分的有机物分子量特征是 100~1 000 Da 的低分子酸以及 1~10 kDa 的蛋白类有机物,其中多种芳香族类蛋白和可溶性微生物产物是主要组分。

关键词:微藻收获;陶瓷膜过滤;临界通量;多周期过滤;膜污染

中图分类号:TQ 028.5 文献标识码:A 文章编号:1671-3206(2017)06-1027-06

The microalgae harvesting efficiency and fouling characterization with ceramic ultrafiltration membrane

WU Xiao-tian^{1,2}, TAO Yi¹, ZHOU Can-wei^{1,2}, ZHANG Wen³,
ZHANG Zheng-hua¹, ZHANG Xi-hui¹

(1. Tsinghua-Kangda Research Institute of Environmental Nano-Engineering & Technology, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. John A. Reif, Jr. Department of Civil and Environmental Engineering, New Jersey Institute of Technology, Newark 07102, USA)

Abstract: The performance of a bench-scale ultrafiltration system with a submerged flat-sheet ceramic membrane was investigated for harvesting green microalgae, *Chlorella vulgaris*. The membrane fouling characterizations, including trans-membrane pressure, components of membrane fouling resistance and the constituents of the irreversible fouling, were systematically analyzed. The results showed that this system had a sound harvesting performance on *Chlorella vulgaris*. More than 84% of the microalgae in the influent were intercepted on the membrane surface and formed on the cake layer, which could be collected by physical cleaning to a concentrated microalgae liquid with a concentration factor higher than 34. The membrane fouling performance could be divided into two phases, an initial slow increasing phase followed by a quick increasing phase. The latter phase was accelerated with extended filtration cycles. The synergistic fouling effect of algal cells and EOM as well as the increase in the hydraulic irreversible fouling were attributed to the rapid membrane resistance increase. The substances with low molecular weight of 100~1 000 Da and high MW of 1~10 kDa, containing multi aromatic proteins and the soluble microbial products, were the major contributors to the hydraulic irreversible fouling.

Key words: microalgae harvesting; ceramic membrane filtration; critical flux; multi-cycle filtration; membrane fouling

微藻生物能源技术是全球性的研发与产业化热点。但是,微藻收获过程难度较大,能耗较高,约占

收稿日期:2017-03-17 修改稿日期:2017-04-18

基金项目:广东省科技计划项目(2015A010106002);深圳市科技计划项目(JCYJ20150320154458994, JCYJ20160331185226856)

作者简介:吴晓甜(1991-),女,山东泰安人,清华大学环境学院硕士研究生,师从陶益讲师,主要从事收获微藻的陶瓷膜过滤技术方面研究。电话:13612951876, E-mail: wux1991@foxmail.com

微藻能源生产总成本的 20% ~ 30%^[1-2]。膜过滤收获的藻细胞完整^[3],胞内油脂等高价值组分损失少,有利于后续能源生产环节。因此,膜过滤是一种实现高效率低成本收获微藻的可行途径。但是,膜过滤截留收获微藻过程中存在膜污染问题。

陶瓷膜具有膜通量高、耐酸碱及氧化和易于清洗等特点^[4],陶瓷膜过滤能够完全截留微藻细胞^[5],但藻细胞在膜池和膜表面的分布仍有待研究。已有报道表明,高通量单周期过滤情况下,藻细胞与 EOM 存在协同污染效应^[4],加剧膜污染控制的难度。理论上,次临界通量过滤模式更有助于长期运行^[6]。

本研究以小球藻为对象,开展了多周期过滤实验,考察了藻细胞在膜池和膜表面的收获效能、跨膜压差(TMP)及膜污染阻力的周期性变化、水力不可逆污染累积及其组分特征,为优化微藻收获工艺、推动微藻能源生产系统研发提供支撑。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

普通小球藻(*Chlorella Vulgaris*, FACHB-8); 盐酸、氢氧化钠、次氯酸钠均为分析纯;磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、硫酸钠均为优级纯。

FACSCalibur 流式细胞仪; TOC-VCSH TOC 仪; F-7000 荧光光度计; HPSEC 在线高效空间排阻色谱联用 LC-20AT 液相色谱等。

1.2 小球藻培养

小球藻采用无菌培养的方法用 BG11 培养基

(成分见表 1) 培养。接种后置于光照培养箱中培养,温度 25 ℃,光照强度 2 000 Lux,光照和黑暗时间比为 12 h/12 h,每日定期手动摇晃 3 次。实验原水的藻细胞数 7×10^6 个/mL(与大规模培养情况下小球藻的细胞浓度相近),实验藻液的胞外有机物浓度(DOC)30 mg/L。

表 1 BG11 培养基配方
Table 1 BG11 media formulations

成分	浓度 /(mg · L ⁻¹)	成分	浓度 /(mg · L ⁻¹)
NaNO ₃	1 500	Na ₂ CO ₃	20
K ₂ HPO ₄	40	H ₃ BO ₃	2.86
MgSO ₄ · 7H ₂ O	75	MnCl ₂ · 4H ₂ O	1.86
CaCl ₂ · 2H ₂ O	36	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.22
柠檬酸	6	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.02
柠檬酸亚铁铵	6	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	0.05
EDTANa ₂	1	CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.08

1.3 陶瓷膜过滤实验

1.3.1 实验装置 采用平板陶瓷膜构建超滤系统,陶瓷膜支撑体和涂层材料均为 Al₂O₃,平均孔径 100 nm,膜片尺寸 70 mm × 70 mm × 6 mm,膜面积 98 cm²。陶瓷膜采用浸没式恒通量方式运行,在实验中重复使用。实验装置见图 1,包括原水池、进水泵、膜池、出水泵、出水池、膜池藻液回收池、压力表和流量记录系统。其中流量记录系统由天平(精度 0.01 g)和配有自控软件的计算机组成,每分钟自动记录流量数据。

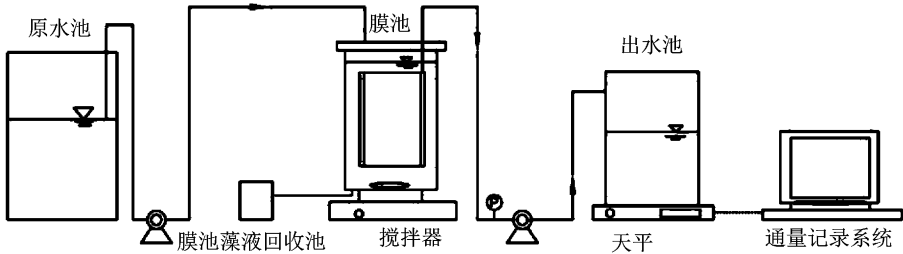


图 1 实验装置示意图
Fig. 1 The experiment set-up in this study

1.3.2 临界通量实验 采用通量阶梯式递增的方法确定临界通量^[7]。采用恒通量的方法,使膜工作一个时间段 ΔT , 期间出水抽吸泵工作在一个级数上,观测 TMP 在 ΔT 内的变化。若 TMP 保持恒定,调节出水抽吸泵的级数,使膜通量增加一个阶量,重新观察 TMP 在另一个 ΔT 内的变化。如此继续,直到出现 TMP 在 ΔT 内不能稳定(即 TMP 在 ΔT 内随时间不断增长)为止,记此时的膜通量为 F_{N+1} (N 为实验中膜通量阶量的增加次数)。 F_{N+1} 为在这个操作条件下使 TMP 上涨的最小的膜通量,则 F_N 为在这个操作条件下 TMP 恒定的最大的膜通量。临界

通量介于 F_{N+1} 和 F_N 之间。起始过滤通量设为 20 L/(m² · h) (LMH),通量阶梯为 2.5 LMH,阶梯间隔为 15 min。

1.3.3 多周期过滤实验 实验原水与临界通量实验相同。根据临界通量实验的结果,选取通量 22 LMH 作为次临界通量的运行条件,开展 3 个周期的连续过滤实验。设置每个过滤周期的终止跨膜压差均为 50 kPa。每完成一个周期过滤,将膜片取出进行物理清洗,均采用 50 mL Milli-Q 超纯水进行表面扫洗,清除膜表面绿色滤饼层。膜池浓藻液排入膜池藻液回收池。物理清洗后膜片放回原位,迅速

进行下一个周期的过滤实验。3个周期过滤后,进行物理清洗和化学清洗。化学清洗时,依次采用100 mL盐酸溶液(0.01 mol/L)和100 mL氢氧化钠溶液(0.01 mol/L)反冲洗,通量设为66 LMH,其后浸泡在质量分数为0.3%的次氯酸钠溶液中12 h,使陶瓷膜恢复到初始通量。通过截留效果、有效性分析和收获产率评价微藻收获效能。

1.3.3.1 陶瓷膜对小球藻的截留效果 通过截留率 μ 来评价截留效果,计算方法如公式(1)所示:

$$\mu = \frac{C_0 - C_p}{C_0}$$

(1)

式中, C_p 、 C_0 分别为进水和出水的藻细胞密度,个/mL。

1.3.3.2 陶瓷膜收获有效性分析 能源微藻的收获有效性通过体积缩减因子(VRF)、浓缩因子(CF)和分配比(膜片 R_{me} 与膜池 R_{ta})来评价。其中,体积缩减因子表征过滤周期的长短及过滤过程中通量的稳定性,浓缩因子表示收获得到的浓藻液相对于进水的浓缩倍数,分配比表示过滤周期内被陶瓷膜截留的藻细胞分别在膜池和膜片表面的分配比例,计算方法如公式(2)~(5)所示。

$$VRF = \frac{V_0}{V_f}$$

(2)

$$CF = \frac{C_f}{C_0}$$

(3)

$$R_{me} = \frac{C_f V_f}{(C_t - C_0) V_t + C_f V_f}$$

(4)

$$R_{ta} = \frac{(C_t - C_0) V_t}{(C_t - C_0) V_t + C_f V_f}$$

(5)

式中 V_0 、 V_f 、 V_t ——分别为出水体积、物理清洗液体积和膜池体积,mL;
 C_f 、 C_t ——分别为物理清洗液和膜池回收液中的藻细胞密度,个/mL。

1.3.3.3 陶瓷膜收获产率 本研究中,以物理清洗回收得到的浓藻液计算陶瓷膜收获产率 η [个/($m^2 \cdot h$)],计算公式如(6)所示:

$$\eta = \frac{C_f V_f}{A \cdot t}$$

(6)

式中 A ——膜片的有效面积, m^2 ;
 t ——过滤时间,h。

1.4 分析方法

1.4.1 藻细胞及EOM浓度 藻细胞数采用流式细胞仪检测,依据预先加入的计数微球浓度计算精确的藻细胞密度^[8]。检测EOM浓度时,先将藻液样品经过0.45 μm 的聚醚砜(PES)超滤膜过滤,滤液的EOM浓度采用TOC仪测定。

1.4.2 有机物三维荧光光谱分析 采用荧光光度计测定样品的三维荧光光谱特征,激发波长(E_x)220~450 nm,发射波长(E_m)240~600 nm,激发狭缝和发射狭缝宽度分别为5 nm和1 nm。将三维荧光光谱分为5个区^[9],I区为 E_x/E_m :220~250/280~330 nm;II区为 E_x/E_m :220~250/330~380 nm;III区为 E_x/E_m :220~250/380~480 nm;IV区为 E_x/E_m :250~440/280~380 nm;V区为 E_x/E_m :250~400/380~540 nm。

1.4.3 有机物分子量分布 样品有机物分子量分布采用在线高效空间排阻色谱(HPSEC)和紫外检测器(UV)、荧光检测器(FID)、有机碳检测器(OCD)联用的方法测定^[4]。凝胶色谱柱为TSKgelG3000PWXL色谱柱和TSKgelG2500PWXL色谱柱联用,并且配有预处理柱TSK-GEL PWXL。流动相以磷酸盐缓冲液为基础(2.4 mmol/L NaH_2PO_4 + 1.6 mmol/L Na_2HPO_4 + 25 mmol/L Na_2SO_4)配制而成,流速0.5 mL/min。样品在进样之前pH调至7.0,经过0.45 μm PES滤膜过滤,进样体积0.1 mL。

2 结果与讨论

2.1 临界通量

通量与TMP随过滤时间的变化如图2(a)所示。起始通量为20 LMH,之后每15 min通量递增2.5 LMH,且相应的跨膜压差呈现递增趋势。

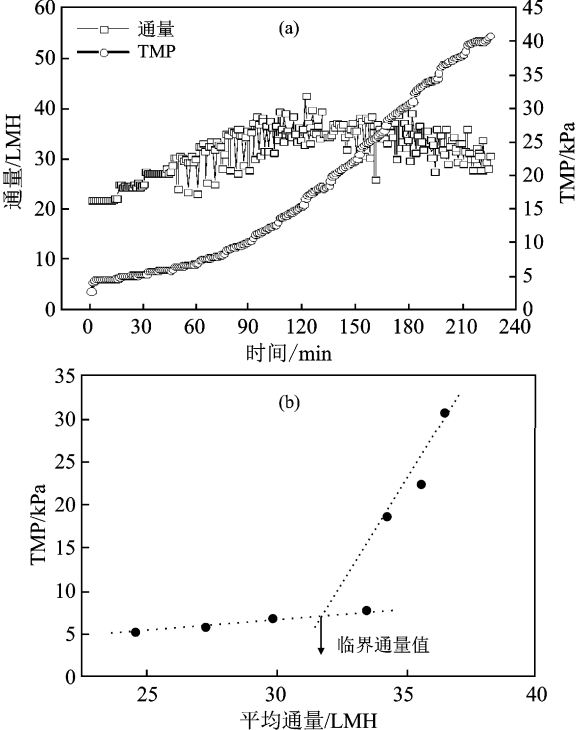


图2 跨膜压差和通量随时间变化曲线(a)及跨膜压差随平均通量变化曲线(b)
Fig. 2 TMP and flux profiles(a) and TMP versus mean permeate flux for membrane filtration(b)

由图2(a)可知,当跨膜压差高于20 kPa,虽然

提高通量仍然可以实现跨膜压差的增加,但是通量却难以维持稳定。

由图 2(b)可知,当通量超过 32 LMH 时,跨膜压差的增长呈现急剧增加的趋势。参照 Choi 等^[10]的方法进行拟合,两条拟合曲线相交于 32 LMH,即

表 2 多周期过滤条件下小球藻收获效能
Table 2 The harvesting efficiency of the filtration under multi-cycle condition

过滤周期	出水体积 /mL	截留率 /%	分配比-膜片 /%	分配比-膜池 /%	体积缩减因子	浓缩因子	产率 /[个·(h·m ²) ⁻¹]
1	2 020	100	84.2	15.8	40.4	32.1	2.6×10 ¹¹
2	1 680	100	88.4	11.6	33.6	34.7	4.0×10 ¹¹
3	1 750	100	97.7	2.3	35.0	34.3	3.7×10 ¹¹

由表 2 可知,陶瓷膜可以实现藻细胞的完全截留,膜出水中检测不到藻细胞。从分配比的数值可知,陶瓷膜截留的藻细胞中超过 84% 被截留在膜片表面,表明膜表面形成滤饼层是藻细胞收获的主要途径。随着过滤周期的增加,藻细胞积聚在膜片表面的比例不断增加。这表明多周期过滤过程中形成滤饼层的藻细胞数逐渐增加,至第 3 个周期完成时,已有接近 98% 的进水藻细胞以滤饼层方式被截留。本研究通过清洗膜片表面的滤饼层,能够达到超过 30 倍的浓度富集,按照小球藻干重与细胞密度的换算关系^[11],收获得到的小球藻干重为 0.4 g/L,通过进一步的浓缩,将能够得到符合收获目标的藻细胞浓度。多周期过滤过程中,浓缩因子逐渐提高,通过更多周期的收获和进水浓度的进一步提高,同时辅助以一定的膜污染控制措施,有可能达到所需要的生物量。

以上结果表明,采用多周期陶瓷膜过滤收获小球藻是可行的。值得注意的是,随着过滤周期增加,体积缩减因子出现下降,3 个周期的降幅在 15% 范围内,表明多周期过滤过程中,通量的稳定性降低,从而影响出水的连续性。体积缩减因子降低的主要原因是多周期过滤过程中膜污染特别是水力不可逆污染的逐渐加剧。

2.3 跨膜压差

多周期过滤过程中跨膜压差增长曲线见图 3(a)。

由图 3(a)可知,在次临界通量条件下 3 个过滤周期运行期间,跨膜压差呈现出相似的先缓慢增长然后急剧增加的变化趋势。3 个过滤周期的 TMP 由 5 kPa 升高至 15 kPa,分别需要 6,4.5,4 h,但由 15 kPa 升高至 50 kPa,分别仅需要 3,2.5,3 h,表现出显著的两阶段变化规律。已有聚偏氟乙烯(PVDF)膜处理生活污水的研究表明,次临界通量条件下,膜污染的发展可被分为两个阶段,第 1 阶段为不可逆污染发展阶段,其 TMP 发展缓慢,第 2 阶段为可逆污染发展阶段,TMP 急剧增加^[6]。

跨膜压差增长率[d(TMP)/(dt)]变化见图 3(b)。

进水藻细胞数 7×10⁶ 个/mL,胞外有机物浓度 30 mg/L 的条件下,临界通量为 32 LMH。据此,将多周期过滤实验的次临界通量设定为 22 LMH。

2.2 小球藻收获效能

多周期过滤条件下,小球藻收获效能见表 2。

由图 3(b)可知,前 300 min 过滤时间内,3 个过滤周期的跨膜压差增长率相近,表明在第 1 个膜污染发展阶段中,3 个周期的膜污染过程相近。但在 300 min 之后的过滤时间内,随过滤周期增加,跨膜压差增长率显著升高。以 360 min 时间点为例,第 3 周期的跨膜压差增长率分别是第 1 和第 2 周期的 1 倍和 1.5 倍。这表明随过滤周期增加膜污染的第 2 阶段显著加速。

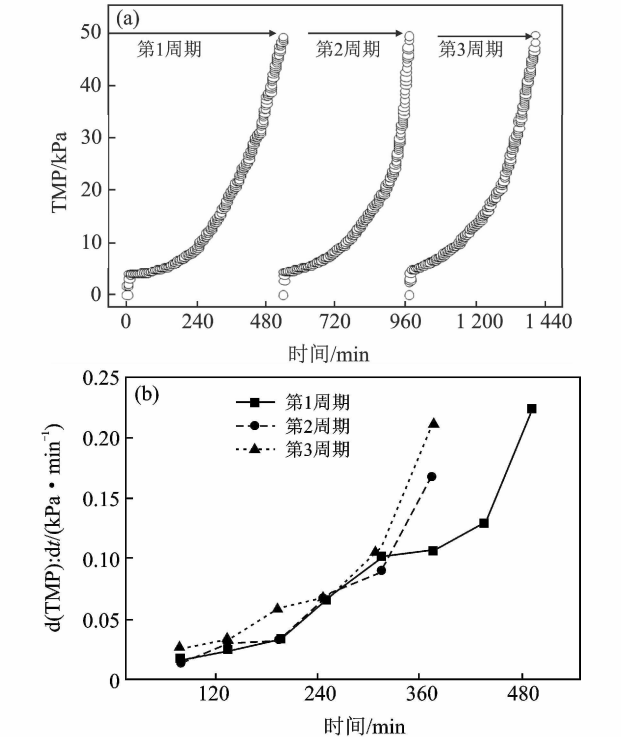


图 3 跨膜压差增长曲线(a)以及跨膜压差增长率随时间变化曲线(b)
Fig. 3 TMP profile(a) and TMP versus time(b)

2.4 膜污染阻力构成

膜阻力可分为滤饼层、凝胶层和膜孔堵塞 3 个部分,每部分的阻力可以通过达西定律计算^[4],如公式(7)所示。

$$R_t = \frac{TMP}{\mu J}$$
 (7)

$$R_t = R_m + R_c + R_g + R_p$$
 (8)

式中,J 为过滤通量(22 LMH),μ 为 25 ℃ 下水的

粘度系数($0.893\ 7\times10^{-3}\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$)。 R_t 为膜污染总阻力,采用过滤终点时的 TMP 计算; R_m 为膜本身的阻力,使用过滤 Milli-Q 超纯水过滤时的 TMP 值计算; R_c 为滤饼层阻力,由物理清洗后减少的跨膜压差值计算; R_g 为凝胶层阻力,由物理清洗后再采用化学清洗后所减少的跨膜压差值计算; R_p 为膜孔堵塞阻力,由化学清洗后与未过滤时跨膜压差差值计算, m^{-1} 。

从可逆性的角度,膜污染的阻力构成可以表达膜本身阻力、水力可逆污染与水力非可逆污染的加和^[4],如公式(9)所示:

$$R_t=R_m+R_r+R_i\tag{9}$$

式中, R_r 为水力可逆污染组分的阻力,由物理清洗前后的阻力差值计算; R_i 为水力非可逆污染组分的阻力,由 R_t 扣除 R_m 和 R_r 计算, m^{-1} 。

考察了多周期过滤过程中膜污染阻力构成,结果见图 4(a),计算了膜污染可逆性,结果见图 4(b)。

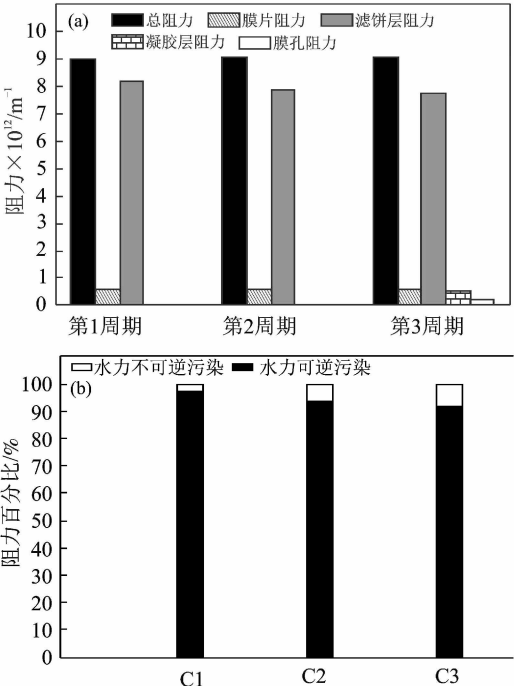


图 4 多周期过滤的膜污染阻力构成(a)及膜污染可逆性(b)
Fig.4 The resistance magnitude(a) and fouling reversibility of the ceramic(b)

由图 4 可知,3 个周期终止于相同的跨膜压差(50 kPa),因此每个周期的总阻力相同。但在多周期过滤过程中,膜污染阻力构成及可逆性发生了变化。

滤饼层阻力始终是构成膜污染阻力的最主要部分。膜表面的滤饼层由藻细胞和 EOM 共同构成^[12]。已有研究发现,铜绿微囊藻细胞及其 EOM 对陶瓷膜具有协同污染效应^[4],EOM 特别是其中多糖等大分子组分填充到滤饼层中藻细胞之间的空隙^[13],使得滤饼层更加致密、膜阻力显著增加。因此,小球藻细胞及其 EOM 形成的协同污染效应可能是本研究中 TMP 加速升高的原因之一。滤饼层阻

力通常能够通过物理清洗去除,属于水力可逆污染。本研究中,每个过滤周期后的物理清洗能够基本清除膜表面绿色的滤饼层,清洗后 TMP 基本恢复至初始水平,说明小球藻液形成的陶瓷膜滤饼层阻力能够通过物理清洗有效清除。

随着过滤周期的增加,滤饼层阻力所占比重逐渐降低,由首个周期的 91% 逐渐降低至 87% 和 85%。相应地,水力不可逆污染阻力逐渐由 3% 升高至 9%。膜污染的水力不可逆组分主要包括膜表面由 EOM 所形成的凝胶层以及膜孔道内吸附的有机物^[12]。已有研究发现,多周期过滤铜绿微囊藻同样会引起陶瓷膜^[12]和聚醚砜平板膜^[14]的水力不可逆污染逐渐累积。推测其原因在于,通过物理清洗可清除滤饼层,但凝胶层和膜孔内的有机物难以洗脱,会显著促进下个过滤周期中滤饼层的形成以及有机物在膜表面和膜孔内的累积。已有报道中,次临界通量下发展起来的水力不可逆污染较难消除,会随着过滤周期数的增加而逐渐积累升高^[6]。因此,水力不可逆污染的逐渐累积可能是本研究中 TMP 加速升高的另一个原因,也是影响超滤膜长周期运行的关键因素之一。

2.5 不可逆污染组分特征

2.5.1 不可逆污染组分的三维荧光光谱特征 多周期过滤完成后对膜片进行化学清洗,测定清洗液的三维荧光光谱以分析水力不可逆污染组分特征,结果见图 5。

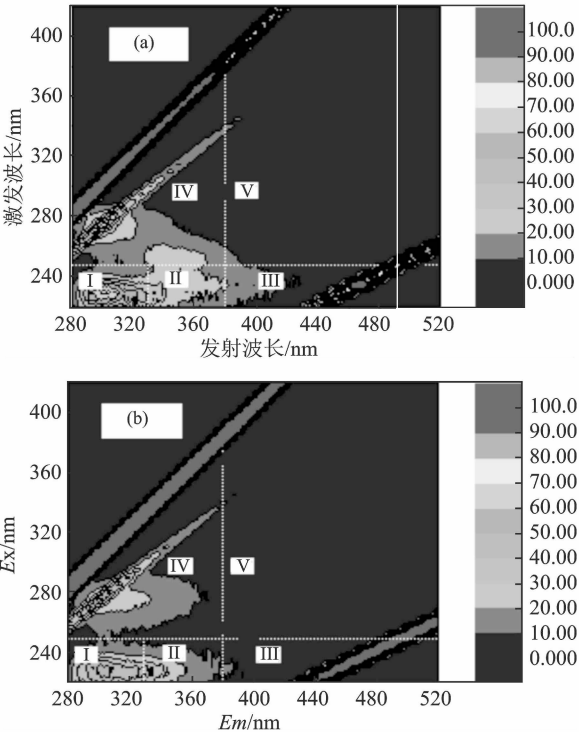


图 5 多周期过滤后化学清洗液的三维荧光光谱
Fig.5 Fluorescence EEM spectra of EOM solution
a. 0.01 mol/L HCl 反冲洗;b. 0.01 mol/L NaOH 反冲洗

由图5可知,盐酸清洗和氢氧化钠清洗样品的荧光峰主要集中在I、II和IV区,其分别代表的是芳香族类蛋白和可溶性微生物产物(SMP)。这表明小球藻EOM中的多种芳香族类蛋白和SMP会在多周期陶瓷膜过滤过程中形成水力不可逆污染。前人陶瓷膜过滤铜绿微囊藻的研究表明,EOM中SMP和芳香蛋白是构成水力不可逆污染的主要污染物^[4]。这与本研究中小球藻得到的结果相同。

2.5.2 不可逆污染组分的分子量分布特征 第3周期进出水及化学清洗液的分子量分布特征见图6。

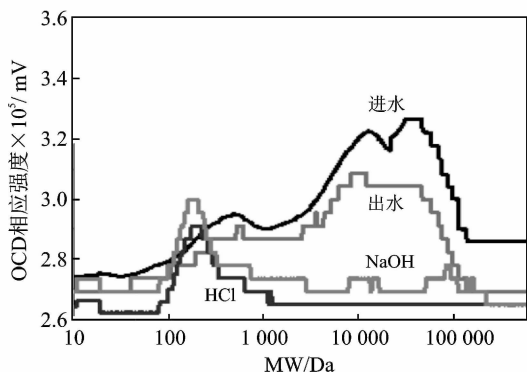


图6 第3周期进出水以及过滤后化学清洗液中有有机物分子量分布

Fig.6 MW distributions of EOM of feed, permeate, hydrochloric acid backwashing solution, sodium hydroxide backwashing solution

由图6可知,经过陶瓷膜过滤后,高分子量有机物(≥ 20 kDa)和中等分子量有机物(1~10 kDa)的响应强度明显降低,主要包括生物多聚物类物质和腐殖质类物质,此外还有一些小分子量的基础成分(350~500 Da)和小分子酸(< 350 Da)。盐酸清洗和氢氧化钠清洗样品中有机物分子量以100~1 000 Da的低分子酸和基础成分为主,表明较小分子量物质是造成水力不可逆污染的主要成分之一。此外,分子量1~10 kDa的强度也较高。已有研究表明,铜绿微囊藻造成不可逆污染的主要物质是1~10 kDa和小分子类的物质^[15-16]。因此,本研究中造成不可逆污染的有机物特征是分子量100~1 000 Da的低分子酸以及1~10 kDa的蛋白类有机物。

3 结论

(1)采用孔径100 nm的陶瓷膜在次临界通量下多周期过滤,能够有效收获普通小球藻。3个过滤周期内,84%~98%的进水藻细胞以滤饼层方式被截留,且通过物理清洗膜表面,得到的高浓度藻液浓缩因子高于34。

(2)次临界通量下,3个过滤周期内,以TMP表征的膜污染均呈现先缓慢增加后急剧增加的两阶段变化趋势。随过滤周期增加,膜污染的急剧升高阶

段显著加速。小球藻细胞及其EOM形成的协同污染效应和水力不可逆污染的逐渐累积,是造成TMP加速升高的两个原因。

(3)多周期过滤过程中,造成水力不可逆污染的有机物分子量特征是100~1 000 Da的低分子酸以及1~10 kDa的蛋白类有机物,多种芳香族类蛋白和可溶性微生物产物是其主要组分。

参考文献:

- [1] Banerjee C, Ghosh S, Sen G, et al. Study of algal biomass harvesting using cationic guar gum from the natural plant source as flocculant[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 675-681.
- [2] Molina G E, Belarbi E H, Acien F F, et al. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics[J]. Biotechnology Advances, 2003, 20(7/8): 491-515.
- [3] Qu F, Liang H, Tian J, et al. Ultrafiltration (UF) membrane fouling caused by cyanobacteria: Fouling effects of cells and extracellular organics matter (EOM)[J]. Desalination, 2012, 293: 30-37.
- [4] Wei D, Tao Y, Zhang Z, et al. Effect of in-situ ozonation on ceramic UF membrane fouling mitigation in algal-rich water treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 498: 116-124.
- [5] 吴启龙, 盛德洋, 张锡辉, 等. 新型陶瓷膜过滤去除水中藻类的研究[J]. 中国给水排水, 2013, 29(11): 47-50.
- [6] 俞开昌, 文湘华, 卜庆杰, 等. 次临界操作下的膜污染机理研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004(1): 23-27.
- [7] 孙健华, 潘懿, 黄圣散. 平板膜生物反应器临界通量测定方法研究[J]. 安全与环境学报, 2007(4): 39-41.
- [8] Tao Y, Zhang X, Au D W T, et al. The effects of sub-lethal UV-C irradiation on growth and cell integrity of cyanobacteria and green algae[J]. Chemosphere, 2010, 78(5): 541-547.
- [9] Zhang X, Fan L, Roddick F A. Understanding the fouling of a ceramic microfiltration membrane caused by algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa*[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 447: 362-368.
- [10] Choi K, Dempsey B A. Bench-scale evaluation of critical flux and TMP in low-pressure membrane filtration[J]. Journal American Water Works Association, 2005, 97(7): 134-143.
- [11] 王英娟, 贺敬, 李壮, 等. 光密度法测定蛋白核小球藻生物量[J]. 西北大学学报: 自然科学版, 2012, 42(1): 60-63.
- [12] 韦德权. 臭氧/陶瓷膜协同处理含藻水的效能研究[D]. 北京: 清华大学, 2016. (下转第1046页)

relevance regarding toxicity and bacterial activity [J]. *Chemosphere*, 2006, 65 (4) : 682-690.

[4] 熊蓉春. 绿色化学与 21 世纪水处理剂发展战略[J]. *环境工程*, 2000, 18 (2) : 22-25.

[5] 赵婷, 高慧莲, 张海婴, 等. 化学品快速生物降解性标准体系[J]. *印染*, 2012, 22 : 38-40, 53.

[6] 李晓梅. 绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸的阻垢机理的研究[J]. *广州化工*, 2011, 39 (7) : 90-92.

[7] 李海花, 刘振法, 张利辉, 等. 聚环氧琥珀酸在静电水中的阻垢性能研究[J]. *环境工程学报*, 2011 (11) : 2499-2502.

[8] Buentello Kristin E. Method for controlling scale formation and deposition in aqueous systems; USA, 6641754 [P]. 2003-11-04.

[9] 张克峰, 刘春, 胡宏. 绿色化学阻垢剂协同防垢研究进展[J]. *山东化工*, 2015 (3) : 48-49.

[10] Ehrhardt William C. Method and composition for inhibiting corrosion in aqueous systems; USA, 6585933 [P]. 2003-07-01.

[11] Fader Mitzi K. Methods of preventing scaling involving inorganic compositions and inorganic compositions therefor; USA, 6355214 [P]. 2002-03-12.

[12] 孙林, 孔秀琴. 阻垢剂在废水中阻垢性能的实验研究[J]. *应用化工*, 2014 (9) : 1567-1571.

[13] 赵凯, 孔秀琴. 聚环氧琥珀酸 (PESA) 对高硬度废水生物处理系统的作用[J]. *土木建筑与环境工程*, 2013, 35 (3) : 121-125.

[14] 白国梁, 孔秀琴, 牛佳雪. 聚环氧琥珀酸 (PESA) 在生物处理明胶高钙废水中的应用[J]. *环境工程*, 2015, 33 (增刊) : 228-231.

[15] 牛佳雪, 孔秀琴. 明胶高钙废水生物处理中的污泥减量化研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2014 : 25-31.

[16] 许艳红. 环氧琥珀酸螯合溶解性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2004.

[17] 魏刚, 许亚男, 熊蓉春. 阻垢剂的可生物降解性研究[J]. *北京化工大学学报*, 2001, 28 (1) : 59-62.

[18] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 21856—2008 化学品快速生物降解性二氧化碳产生试验[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[19] 张建, 李国威, 高天鹏, 等. 聚环氧琥珀酸的微生物降解研究[J]. *信阳师范学院学报: 自然科学版*, 2010, 23 (1) : 148-151.

[20] 刘纯新, 沈英娃, 黄星, 等. 化学品快速生物降解性六种经典测试方法的技术要点比对[J]. *环境工程技术学报*, 2012, 2 (1) : 1-6.

[21] 顾夏声, 黄铭荣, 王占生, 等. 水处理工程[M]. 北京: 清华大学出版社, 1985 : 202.

[22] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 21803—2008 化学品快速生物降解性 DOC 消减试验[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[23] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 21856—2008 化学品快速生物降解性二氧化碳产生试验[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[24] 赵凯. 阻垢剂在钙质污泥减量化过程中的应用研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2013.

[25] 白国梁. 高钙废水生物处理中阻垢剂对活性污泥活性的影响[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2015.

(上接第 1032 页)

[13] Morineau-Thomas O, Jaouen P, Leqentilhomme P. The role of exopolysaccharides in fouling phenomenon during ultrafiltration of microalgae (*Chlorella sp.* and *Porphyridium purpureum*): Advantage of a swirling decaying flow[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2002, 25 (1) : 35-42.

[14] 瞿芳术. 超滤处理高藻水过程中膜污染特性及控制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.

[15] Huang W, Chu H, Dong B, et al. A membrane combined process to cope with algae blooms in water[J]. *Desalination*, 2015, 355 : 99-109.

[16] Jermann D, Pronk W, Meylan S, et al. Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production[J]. *Water Research*, 2007, 41 (8) : 1713-1722.