

## 等剪切振动膜过滤浓缩微藻过程中对膜污染的影响

邵 壮, 侯文鑫, 刘佳盈, 刘长青, 赵方超\*

(青岛理工大学 环境与市政工程学院, 青岛 266525)

**摘要:** 等剪切振动膜技术是一种新型的膜过滤技术, 通过产生强烈且恒定的剪切力有效地减轻膜污染。使用该技术分别进行了回流和浓缩过滤微藻实验, 通过对跨膜压差(TMP)、膜形貌变化以及膜上胞外有机物(EOM)组分的分析, 探究等剪切振动膜在小球藻浓缩过程中的抗污染能力。结果表明, 等剪切振动膜在微藻浓缩实验中受到了较为严重的污染, 主要是由于在浓缩过程中藻液浓度不断升高, 造成了较高的可逆污染(72.24%), 但在冲洗后膜通量可以得到有效恢复, 纯水通量由 329.8 L/(m<sup>2</sup>·h) 恢复至 2400.5 L/(m<sup>2</sup>·h)。综合考虑, 采用等剪切振动膜进行微藻过滤浓缩是可行的。

**关键词:** 等剪切振动膜; 膜过滤; 膜污染; 微藻回收; 微藻浓缩

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1673-4602(2024)04-0108-07

## Effect of the uniform shearing vibration membrane filtration on the membrane fouling in the concentration of microalgae

SHAO Zhuang, HOU Wenxin, LIU Jiaying, LIU Changqing, ZHAO Fangchao\*

(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China)

**Abstract:** Uniform shearing vibration membrane technology is a new type of membrane filtration technology, which can generate strong and constant shear force to effectively reduce membrane pollution. In this study, the experiment of the reflux of microalgae filtration and the experiment of the concentration of microalgae filtration were carried out respectively. By analyzing the transmembrane pressure (TMP), changes in membrane morphology and the extracellular organic matter (EOM) components on the membrane, the anti-pollution ability of uniform shearing vibration membrane during the concentration of microalgae harvesting was explored. The results showed that the uniform shearing vibration membrane was seriously fouled during the concentration of microalgae harvesting, and the major cause was the continuous increase of microalgae concentration which resulted in a high level of reversible fouling(75.24%), but after rinsing the membrane flux was effectively recovered from 329.8 L/(m<sup>2</sup>·h) to 2400.5 L/(m<sup>2</sup>·h). Overall, it is feasible to concentrate microalgae by uniform shearing vibration membrane.

**Key words:** uniform shearing vibration membrane; membrane filtration; membrane fouling; microalgae harvesting; concentration of microalgae

收稿日期: 2023-03-16

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFD1100303)

作者简介: 邵 壮(1997—), 男, 山东济宁人。硕士, 研究方向为污水处理及资源化。E-mail: shaozhuang1214@163.com。

\* 通信作者: 赵方超(1987—), 男, 山东济宁人。博士, 副教授, 主要从事污水处理及资源化方面的研究。E-mail: zhaofangchao@qut.edu.cn。

近年来,水资源短缺、传统化石燃料的消耗和污染及能源安全等问题日益严重。微藻作为一种优质的可再生能源(生物燃料)原料被广泛研究<sup>[1-3]</sup>。与传统化石燃料相比,生物燃料更加洁净,能够有效缓解全球变暖和环境污染问题,且有助于“碳达峰、碳中和”目标的实现。然而,在微藻的高效回收技术方面存在着诸多挑战,这是微藻生物燃料规模化生产的主要瓶颈之一<sup>[4-5]</sup>。膜分离技术可以有效过滤、回收微藻并产生稳定、清洁的出水,因此越来越多的研究者聚焦于使用膜技术浓缩回收微藻<sup>[6-7]</sup>。

然而,由微藻和胞外有机物(EOM)在膜表面及膜孔积聚产生的膜污染成为膜分离技术的一个主要问题<sup>[8-9]</sup>。严重的膜污染不仅会导致膜通量急剧下降,还会造成膜的频繁清洗,大大降低了膜的使用寿命<sup>[10-11]</sup>。因此,减少膜污染在微藻回收中具有重要意义。振动膜技术是在膜表面产生剪切力从而有效减少膜污染的膜分离技术,近年来,横向振动膜和轴向振动膜(统称为线性振动膜)已广泛应用于污水处理、微藻分离等研究领域,但其存在着剪切率不均的缺点。等剪切振动膜<sup>[12]</sup>可以使膜组件进行匀速圆周运动,相对于线性振动膜具有更高、更稳定的剪切率,从而有着更高的抗污染能力。

虽然等剪切振动膜在过滤一定浓度的藻液时具有较高的抗污染能力,但其在微藻浓缩过程中的抗污染效果仍需探究。本研究分别进行了回流过滤和浓缩过滤微藻实验,通过跨膜压差(TMP)的变化、膜形貌和膜上胞外有机物(EOM)组分分析比较,探究等剪切振动膜在微藻浓缩过程中的抗污染能力,进一步证明使用等剪切振动膜进行微藻回收的可行性,为等剪切振动膜的应用提供理论依据。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 微藻培养

本研究采用的藻株为蛋白核小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*),该藻种购自中国科学院水生生物研究所淡水藻种库。在先前研究的基础上<sup>[13]</sup>,采用 Basal 培养基培养小球藻,为防止杂菌污染,接种前的培养基需在 121 °C 下高压灭菌 30 min。灭菌后的培养基冷却至室温,在超净工作台上完成接种。接种时选用处于指数生长期的小球藻作为藻种,按照 10% 的接种比接种至玻璃锥形瓶中。接种后将锥形瓶放于光照培养箱中,温度设为 30 °C,光照时间和无光照时间分别为 14 和 10 h,光照强度为 127  $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。为防止微藻沉淀,锥形瓶每天摇晃 4 次,培养 2 周后微藻浓度约为 0.5 g/L。

### 1.2 实验装置

等剪切振动膜装置如图 1 所示,膜组件通过偏心曲轴与电机连接。在藻液过滤过程中,膜组件在电机的带动下做匀速回旋振动<sup>[12]</sup>,振动频率为 5 Hz,振幅为 2 cm。根据先前的研究<sup>[14]</sup>,采用孔径为 0.1  $\mu\text{m}$  的亲水性聚偏二氟乙烯(PVDF)膜,每片膜的有效过滤面积为 0.01  $\text{m}^2$ 。滤液由蠕动泵抽送入电子天平上的烧杯中,电子天平连接至电脑来调控实验运行通量,运行通量定为 24  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,真空表用来记录 TMP。

浓缩过滤实验选用 5 倍的浓缩倍率,实验期间不断补充藻液直至达到目标浓缩倍率。回流过滤实验则将过滤后的滤液回流至过滤池内以维持藻液浓度。

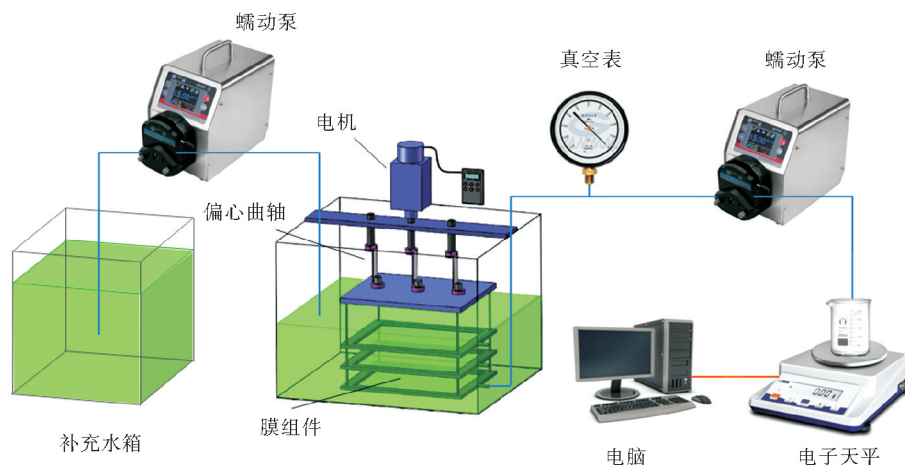


图 1 等剪切振动膜装置

### 1.3 膜污染率测定

过滤实验完成后,用美工刀将膜组件两面的膜切下。其中一片膜部分用于纯水通量测试,采用300 mL超滤杯在0.05 MPa  $N_2$  气驱动下分别对新膜、污染膜以及用加压自来水冲洗后的污染膜进行测试<sup>[15-16]</sup>;剩余部分膜片进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)和扫描电镜(SEM)测试。另一片膜用250 mL蒸馏水进行冲洗并测定微藻含量,然后将冲洗后的膜在0.5 g/L NaOH溶液中浸泡2 h,使膜中EOM溶入溶液得到不可逆EOM溶液<sup>[14]</sup>。

膜污染率分为不可逆污染率( $I$ )、可逆污染率( $R$ )和总污染率( $T$ )<sup>[16-17]</sup>,计算如下:

$$T = 1 - \frac{J_2}{J_n} \quad (1)$$

$$I = 1 - \frac{J_1}{J_n} \quad (2)$$

$$R = T - I \quad (3)$$

式中: $J_1$  为冲洗后膜的纯水通量; $J_2$  为冲洗前膜的纯水通量; $J_n$  为新膜的纯水通量。

### 1.4 分析方法

将藻液在4000 r/min下离心15 min,重复2次,用孔径为0.45  $\mu\text{m}$ 的针管过滤器将上清液进行过滤得到EOM溶液。采用蒽酮-硫酸法和BCA法分别测定多糖和蛋白质含量<sup>[17]</sup>。使用总有机碳分析仪(TOC-VCPH)测定总有机碳(TOC)含量。使用荧光分光光度计(F-4500)测定EOM溶液的荧光光谱(EEM)。用 $OD_{680}$ 法测定微藻浓度。用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和扫描电子显微镜(SEM)进行膜的形貌和官能团分析。使用Excel 2010对数据进行统计处理,使用SPSS 28.0进行差异显著性检验并使用Origin 8.0进行作图。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 跨膜压差变化

回流和浓缩过滤实验中,每30 min记录一次TMP值,膜的跨膜压差(TMP)变化趋势如图2所示。由于等剪切振动膜的运动特殊性,在前15 min左右高频振动下膜的TMP会快速上升至一个相对稳定的阶段,此时回流和浓缩实验的初始稳定TMP值分别为8.7和8.9 kPa<sup>[12]</sup>。从图2可以看出,在回流过滤实验中,TMP上升较为平缓,实验结束时TMP增量为3.5 kPa。而在浓缩过滤实验中,膜TMP上升迅速,过滤完成时TMP增量达到了11.4 kPa。表明在浓缩实验过程中,滤膜可能受到了较为严重的污染。

### 2.2 膜污染率和通量分析

过滤完成后,将污染膜进行不可逆和可逆污染检测,回流实验和过滤实验所用滤膜分别用 $M_{\text{回流}}$ 和 $M_{\text{浓缩}}$ 表示。新膜和冲洗前后污染膜的通量如图3所示。从图3中可以看出,过滤结束后, $M_{\text{回流}}$ 和 $M_{\text{浓缩}}$ 膜通量分别为1239.7和329.8 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ),总污染率分别达到了56.74%和88.49%,表明 $M_{\text{浓缩}}$ 污染较为严重。而在冲洗后, $M_{\text{回流}}$ 和 $M_{\text{浓缩}}$ 膜通量分别回升至2564.1和2400.5 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ),两种膜的膜通量都得到有效的恢复,且冲洗后通量差距较小。 $M_{\text{回流}}$ 和 $M_{\text{浓缩}}$ 的可逆污染率分别为46.20%和72.24%,不可逆污染率分别为10.54%和16.25%。 $M_{\text{回流}}$ 和 $M_{\text{浓缩}}$

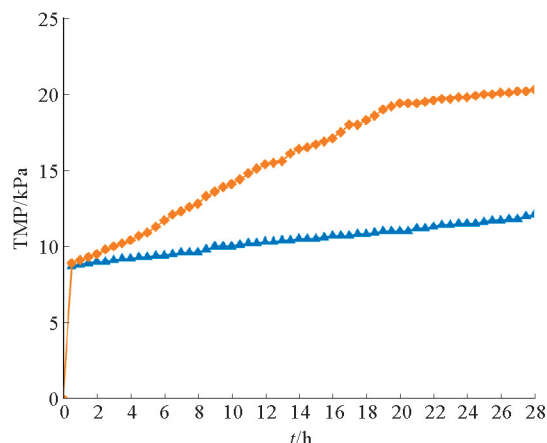


图2 膜过滤过程中TMP变化曲线

—●— 回流实验; —○— 浓缩实验

的可逆污染率都远高于不可逆污染率,表明膜污染主要是由可逆污染引起的。两者的不可逆污染率差距不大,但是浓缩实验滤膜上可逆污染明显高于回流实验,主要是由于随着过滤的进行,浓缩实验藻液浓度明显高于回流实验,导致藻细胞和EOM造成的可逆污染显著提升。

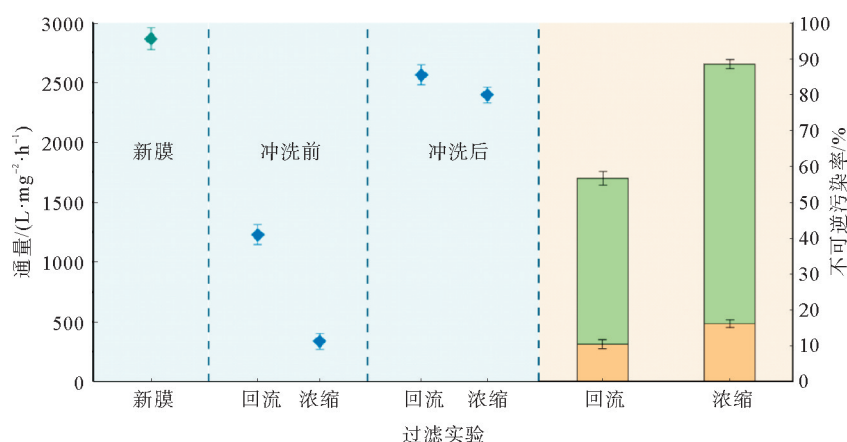


图 3 膜冲洗前后水通量以及可逆污染和不可逆污

◆ 通量; ■ 可逆污染率; ■ 不可逆污染率

从图 4 中可以看出,在冲洗前, $M_{\text{浓缩}}$ 与  $M_{\text{回流}}$  相比表面存在着大量污染物;冲洗后, $M_{\text{浓缩}}$  和  $M_{\text{回流}}$  的膜孔均清晰可见。

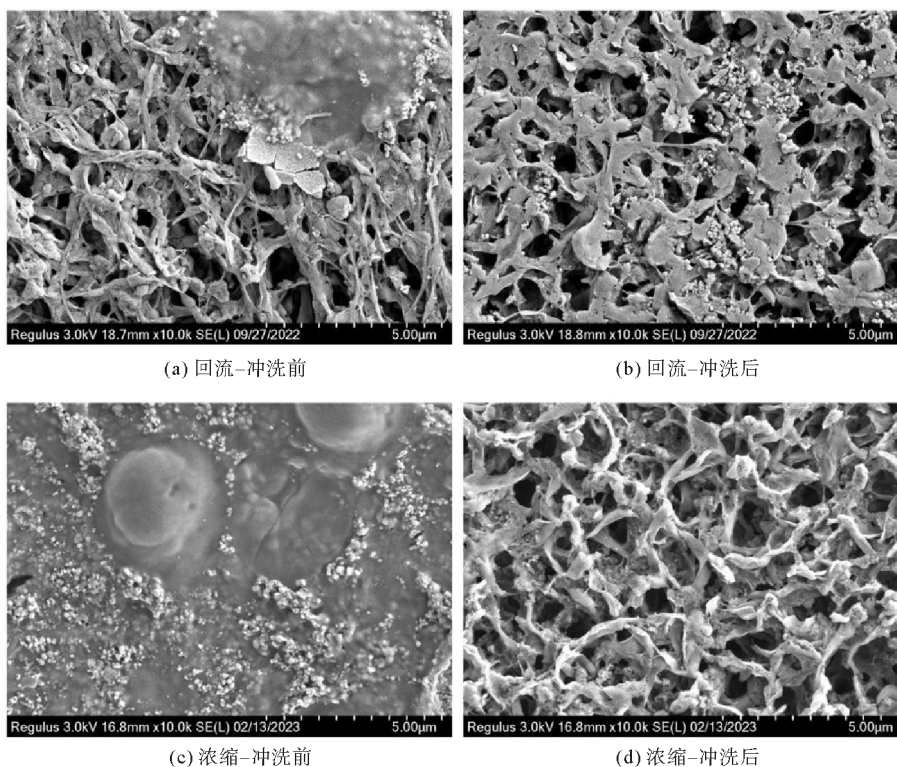


图 4 膜冲洗前后 SEM 图

FTIR 图谱可以通过测量污染物官能团相对应的原子键振动能量来定性表征膜表面 EOM 性质<sup>[18]</sup>,  $M_{\text{浓缩}}$  和  $M_{\text{回流}}$  冲洗前后的 FTIR 图谱如图 5 所示。FTIR 图谱中,特征峰在  $1645$  和  $3380\text{ cm}^{-1}$  处对应的是蛋白质;特征峰在  $1000\sim 1260$ 、 $2925$  和  $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  处对应的是多糖;特征峰在  $1720\text{ cm}^{-1}$  处对应的是腐殖酸;特征峰在  $1178$ 、 $1284$  和  $1407\text{ cm}^{-1}$  处对应的是 PVDF 膜本身。根据图谱可以看出,与冲洗前相比, $M_{\text{浓缩}}$  冲洗后在特征峰  $1720$ 、 $2925$  和  $3380\text{ cm}^{-1}$  处均有明显减弱,而  $M_{\text{回流}}$  在特征峰  $1720$  和  $3380\text{ cm}^{-1}$  处有明显减弱,在  $2925\text{ cm}^{-1}$  处也有部分减弱,说明污染膜表面存在蛋白质、多糖和腐殖酸类物质,即可认为部分膜污染是由蛋白质、多糖和腐殖酸类物质覆盖在膜表面所引起。与此同时,冲洗前的  $M_{\text{回流}}$  和  $M_{\text{浓缩}}$  特征峰在  $1178$  和  $1407\text{ cm}^{-1}$  处相对冲洗后均有明显减弱,表明污染物导致膜表面性质发生改变,使 PVDF 膜本身的特征峰强度减弱。冲洗后的  $M_{\text{浓缩}}$  和  $M_{\text{回流}}$  都得到一定程度的恢复,与 SEM 图谱的结果

一致。因此,在藻液浓缩过程中,膜污染虽然有一定程度的加重,但在经过冲洗后,膜性能恢复十分可观,从而体现了等剪切振动膜进行微藻浓缩的可行性。

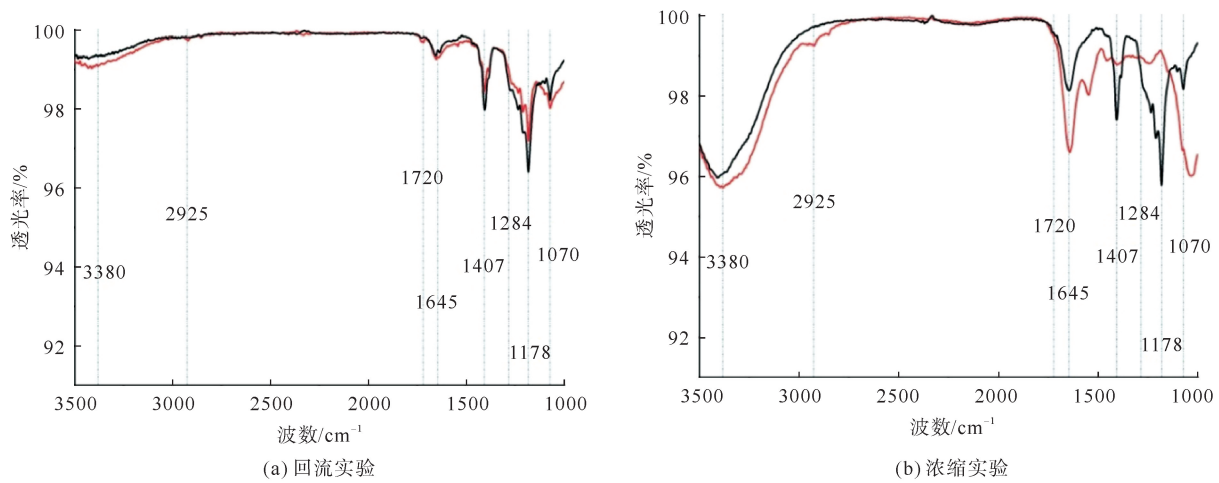


图5 膜冲洗前后FTIR图谱

— 冲洗前; — 冲洗后

### 2.3 膜上的可逆与不可逆 EOM 污染

在回收微藻过程中,EOM 是造成膜污染的主要污染物<sup>[18]</sup>。EOM 黏附在膜表面和膜孔中造成无法用一般物理方法去除的不可逆污染。此外,EOM 还会造成可逆污染,过滤时微藻细胞沉积在膜表面,而 EOM 则会填补微藻细胞之间的空隙而引起更严重的膜污染和通量下降<sup>[15]</sup>。本研究对回流和浓缩实验滤膜上的可逆和不可逆 EOM 的含量进行测定,进一步研究等剪切振动膜进行微藻浓缩时的抗污染能力。

#### 2.3.1 可逆和不可逆 EOM 含量

可逆和不可逆 EOM 中的 TOC、多糖及蛋白质含量如表 1 所示。 $M_{\text{回流}}$  和  $M_{\text{浓缩}}$  可逆 EOM 中 TOC 的含量分别为 225.8 和 1027.7  $\text{mg}/\text{m}^2$ ,蛋白质含量分别为 239.0 和 624.3  $\text{mg}/\text{m}^2$ ,多糖的含量为 54.1 和 124.1  $\text{mg}/\text{m}^2$ 。

表 1 膜上可逆和不可逆 EOM 污染中 TOC、多糖和蛋白含量  $\text{mg}/\text{m}^2$

样品	组别	TOC	蛋白质	多糖
$M_{\text{回流}}$	可逆	225.8±3.4	239.0±2.9	54.1±2.3
	不可逆	57.8±6.1	64.4±3.2	14.2±0.7
$M_{\text{浓缩}}$	可逆	1027.7±67.2	624.3±45.4	124.1±10.9
	不可逆	251.5±19.2	132.2±16.0	27.7±1.4

可以看出,相较于  $M_{\text{回流}}$ , $M_{\text{浓缩}}$  的 TOC、蛋白质和多糖含量均明显增加,不可逆 EOM 污染亦有相同趋势。蛋白质和多糖是 EOM 的两种主要成分,亦是造成膜污染的主要污染物。浓缩实验中造成膜通量大幅下降的主要原因就是随着浓缩过滤的进行,藻液浓度不断升高,导致更多的藻细胞、蛋白质、多糖等污染物黏附在膜表面甚至膜孔中。 $M_{\text{回流}}$  和  $M_{\text{浓缩}}$  可逆 EOM 明显高于不可逆 EOM,再次证明等剪切振动膜过滤微藻过程中,造成的可逆污染明显高于不可逆污染。

#### 2.3.2 可逆和不可逆 EOM 的三维荧光图谱分析

除多糖和蛋白质外,腐殖酸也是 EOM 中的主要成分之一<sup>[15]</sup>。本研究采用三维荧光图谱定性分析膜上蛋白质和腐殖酸类物质。分析图谱如图 6 所示,A 峰代表胡敏酸类物质,发射波长  $E_M=420\sim 450\text{ nm}$ ,激发波长  $E_X=320\sim 350\text{ nm}$ ;C 峰代表富里酸类物质,发射波长  $E_M=420\sim 450\text{ nm}$ ,激发波长  $E_X=230\sim 260\text{ nm}$ ;T<sub>1</sub> 峰代表蛋白质类物质,发射波长  $E_M=340\sim 350\text{ nm}$ ,激发波长  $E_X=255\sim 310\text{ nm}$ <sup>[11]</sup>。

从图 6 中可以看出,进水藻液 EOM 的 A 峰较为显著,说明藻液中含有大量的胡敏酸类物质,可能是由于培养时间较长,微藻处于稳定期或者衰退期,从而导致在微藻培养后期产生较多的腐殖酸类物质。对于可逆 EOM, $M_{\text{回流}}$  和  $M_{\text{浓缩}}$  均无显著 A 峰,而 T<sub>1</sub> 峰略为显著。虽然原藻液中存在大量的腐殖酸类物质,但是在可逆 EOM 中蛋白质峰更为显著,表明过滤过程中蛋白质更容易引起膜的可逆污染。对于不可逆 EOM, $M_{\text{回流}}$  和  $M_{\text{浓缩}}$  的 A 峰亦不明显,而  $M_{\text{浓缩}}$  的 T<sub>1</sub> 峰略高于  $M_{\text{回流}}$ 。JONES 等研究<sup>[19]</sup>表明,相比于多糖

和蛋白质,粒径较小的腐殖酸更容易吸附在膜孔中造成更严重的不可逆污染,然而本研究中  $M_{浓缩}$  与  $M_{回流}$  相比并没有明显的腐殖酸污染。因此等剪切振动膜在浓缩藻液的过程中并没有出现更严重的腐殖酸污染。

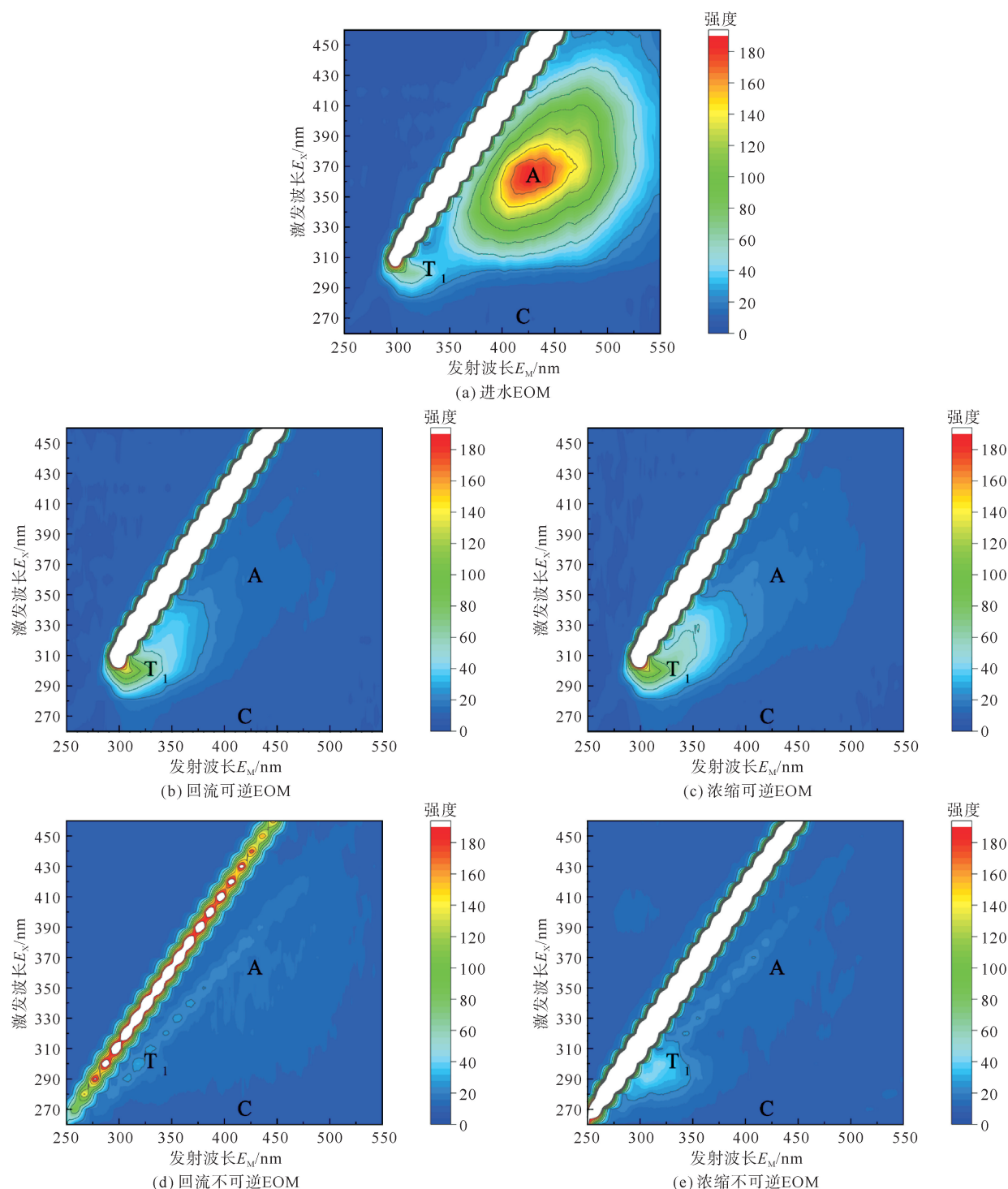


图 6 膜上可逆和不可逆 EOM 的三维荧光图谱

### 3 结论

分别在相同频率、振幅下采用等剪切振动膜对微藻进行回流和浓缩过滤实验,相较于回流过滤实验,在浓缩实验过滤过程中膜的 TMP 上升幅度大、速度快。过滤完成后,浓缩实验膜通量大幅降低至 329.8 L/(m<sup>2</sup>·h),总污染率达到 88.49%,但其主要是由藻液浓度不断增加所造成的可逆污染,在经过冲洗后,

浓缩实验滤膜的膜通量恢复至  $2400.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,与回流实验相比差距较小。通过对膜上的可逆和不可逆 EOM 含量以及三维荧光图谱检测分析,发现浓缩和回流实验滤膜上可逆胞外有机质(EOM)含量均明显高于不可逆 EOM;结合 FTIR 和三维荧光图谱,滤膜虽然受到腐殖酸污染但并不明显。综上,采用等剪切振动膜进行微藻过滤浓缩是可行的。

### 参考文献(References):

- [1] LAN Subin,WU Li,ZHANG Delu,et al. Effects of light and temperature on open cultivation of desert cyanobacterium *Microcoleus vaginatus*[J]. *Bioresource Technology*,2015,182:144-150.
- [2] 杨黎彬,周雪飞,张亚雷,等. 产油微藻培养与回收的关键技术研究进展[J]. *环境污染与防治*,2013,35(9):82-87.  
YANG Libin,ZHOU Xuefei,ZHANG Yalei,et al. Discussion of key techniques of cultivation and harvesting of oleaginous microalgae[J]. *Environmental Pollution & Control*,2013,35(9):82-87.
- [3] 张海阳,匡亚莉,林喆,等. 小球藻细胞表面特性研究[J]. *中国矿业大学学报*,2013,42(1):112-116.  
ZHANG Haiyang,KUANG Yali,LIN Zhe,et al. Research on surface characteristics of *Chlorella* cells[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*,2013,42(1):112-116.
- [4] UDOM I,ZARIBAF B H,HALFHIDE T,et al. Harvesting microalgae grown on wastewater[J]. *Bioresource Technology*,2013,139:101-106.
- [5] 康阿青,岳丽宏. 一种耐高浓度  $\text{CO}_2$  微藻的分离及测试[J]. *青岛理工大学学报*,2012,33(1):90-95.  
KANG Aqing,YUE Lihong. Isolation and determination of a highly  $\text{CO}_2$  tolerant microalga[J]. *Journal of Qingdao Technological University*,2012,33(1):90-95.
- [6] AHMAD A L,YASIN N H M,DEREK C J C,et al. Harvesting of microalgal biomass using MF membrane: Kinetic model,CDE model and extended DLVO theory[J]. *Journal of Membrane Science*,2013,446:341-349.
- [7] 李欢. 膜分离技术及其应用[J]. *化工管理*,2022(33):50-53.  
LI Huan. Membrane separation technology and its application[J]. *Chemical Management*. 2022(33):50-53.
- [8] HUANG Weiwei,CHU Huaqiang,DONG Bingzhi,et al. A membrane combined process to cope with algae blooms in water[J]. *Desalination*,2015,355:99-109.
- [9] 李公伟,赵友杰,郑秀苹,等. 超滤膜分离纳滤浓缩液中腐殖质的影响因素研究[J]. *青岛理工大学学报*,2017,38(5):67-71.  
LI Gongwei,ZHAO Youjie,ZHENG Xiuping,et al. Study on the influence factors of separating humic substances from nanofiltration concentrate by ultrafiltration membrane[J]. *Journal of Qingdao University of Technology*,2017,38(5):67-71.
- [10] RICKMAN M,PELLEGRINO J,DAVIS R. Fouling phenomena during membrane filtration of microalgae[J]. *Journal of Membrane Science*,2012,423:33-42.
- [11] ZHANG Wei,ZHANG Wen,ZHANG Xuezhi,et al. Characterization of dissolved organic matters responsible for ultrafiltration membrane fouling in algal harvesting[J]. *Algal Research*,2013,2(3):223-229.
- [12] ZHAO Fangchao,ZHANG Yalei,CHU Huaqiang,et al. A uniform shearing vibration membrane system reducing membrane fouling in algae harvesting[J]. *Journal of Cleaner Production*,2018,196:1026-1033.
- [13] ZHAO Fangchao,TAN Xiaobo,ZHANG Yalei,et al. Effect of temperature on the conversion ratio of glucose to *Chlorella pyrenoidosa* cells: Reducing the cost of cultivation[J]. *Algal Research*,2015,12:431-435.
- [14] ZHAO Fangchao,HAN Xixi,SHAO Zhuang,et al. Effects of different pore sizes on membrane fouling and their performance in algae harvesting[J]. *Journal of Membrane Science*,2022,641:119916.
- [15] QU Fangshu,LIANG Heng,HE Junguo,et al. Characterization of dissolved extracellular organic matter (dEOM) and bound extracellular organic matter (bEOM) of *Microcystis aeruginosa* and their impacts on UF membrane fouling[J]. *Water Research*,2012,46(9):2881-2890.
- [16] ZHAO Fangchao,CHU Huaqiang,TAN Xiaobo,et al. Comparison of axial vibration membrane and submerged aeration membrane in microalgae harvesting[J]. *Bioresource Technology*,2016,208:178-83.
- [17] ZHAO Fangchao,CHU Huaqiang,ZHANG Yalei,et al. Increasing the vibration frequency to mitigate reversible and irreversible membrane fouling using an axial vibration membrane in microalgae harvesting[J]. *Journal of Membrane Science*,2017,529:215-223.
- [18] QU Fangshu,LIANG Heng,WANG Zhaozhi,et al. Ultrafiltration membrane fouling by extracellular organic matters (EOM) of *Microcystis aeruginosa* in stationary phase: Influences of interfacial characteristics of foulants and fouling mechanisms[J]. *Water Research*,2012,46(5):1490-1500.
- [19] JONES K L,O'MELIA C R. Ultrafiltration of protein and humic substances: Effect of solution chemistry on fouling and flux decline[J]. *Journal of Membrane Science*. 2001,193(2):163-173.