Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng

Research
Environmental Sustainability—Article

斜生栅藻培养基微滤脱水——水再利用与有效收集的潜力与挑战

Marco Malaguti [a], Lorenzo Craveri [a], Francesco Ricceri [a,b], Vincenzo Riggio [a], Mariachiara Zanetti [a], Alberto Tiraferri [a,b,*]

[a] Department of Environment, Land and Infrastructure Engineering, Politecnico di Torino, Torino 10129, Italy
[b] Clean Water Center, Politecnico di Torino, Torino 10129, Italy

ARTICLE INFO

Article history:
Received 13 February 2023
Revised 20 July 2023
Accepted 21 July 2023
Available online 29 August 2023

关键词
斜生栅藻
微滤
渗透液再使用
收获
微藻
中试规模

摘要

在微藻类收获过程中，需要对藻类悬浮液进行脱水处理，直接就地再利用提取的水可减少培养系统中的淡水足迹。各种藻类收获技术中，膜过滤技术优势明显。本研究对在实验室规模和中试规模条件下斜生栅藻（*Scenedesmus obliquus*）生物质过滤产生的渗透水再利用情况进行了评估。本研究确定了影响再生水利用潜力和膜收集系统稳健性的一系列挑战和作用机制。本研究的初步阶段发现，初始生物质的健康状况对收获性能以及待再利用的渗透水的质量有重要影响；健康的生物质可以确保更好的脱水性能（即更高的水通量）以及更高的渗透水质量。为了确定能最大限度提高水生产率的操作条件，本研究进行了一系列不同切向流速和压力值组合的实验室规模过滤实验。研究分别选定2.4 $m \cdot s^{-1}$和1.4 bar（1 bar = 10^5 Pa）为条件进行中试规模微过滤试验，将收集到的渗透液作为新的培养基再利用，促进中试规模光生物反应器中斜生栅藻的生长。研究发现，两种规模（实验室和中试）下膜系统性能之间存在明显差异。中试规模实验可以确保生物质的高收获性能和生长速率，与理想培养基中的生物质生长速率高度相似，这表明渗透水具有积极的再利用潜力。最后，研究对不同的营养物质重新回补方案进行了调查，发现宏量和微量营养素水平对再利用方法的成功起到至关重要的作用。

© 2023 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

1. 引言

微藻类生物质可应用于多种商业用途，因此微藻类的培养越来越受到关注[1]。养殖和收获的微藻可用于多个工业领域（如食品[2–3]、化妆品[4–5]、废水处理[6–7]）以及能源和环境应用（如生物燃料生产以及二氧化碳固定[8–10]）。在不同类型的生物质中，微藻易于培养，有些藻株甚至可在恶劣环境中生长，而许多藻株可在光生物反应器系统中生长[11–12]，节省了土地。斜生栅藻（*Scenedesmus obliquus*）非常适用于生物燃料生产[13]以及二氧化碳封存，尤其适合废水处理应用[14–15]。此外，在收获过程重复使用的溶液中，斜生栅藻也可生长良好[16]。

由于目前藻类市场的竞争力受制于高成本以及对淡水的大量需求，因此直接就地再利用培养水将提高藻类市场的竞争力。单位生物质产品对水的大量需求是微藻应用的主要缺点之一[17]。为了维持藻类的生物学功能和生长，光生物反应器需要不断置换淡水。对水的需求转化为高昂

* Corresponding author.
E-mail address: alberto.tiraferri@polito.it (A. Tiraferri).

2095-8099/© 2023 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).
英文原文：Engineering 2024, 38(7): 155–163
引用本文：Marco Malaguti, Lorenzo Craveri, Francesco Ricceri, Vincenzo Riggio, Mariachiara Zanetti, Alberto Tiraferri. Dewatering of Scenedesmus obliquus Cultivation Substrate with Microfiltration: Potential and Challenges for Water Reuse and Effective Harvesting. *Engineering*, https://doi.org/10.1016/j.eng.2023.07.010

的管理和环境成本，而运输所需的能源以及为提供最佳栽培介质而必须在淡水中持续添加的营养物质又使管理和环境成本进一步增加[18]。藻类培养完成后，通常要先脱水，然后再进一步脱水后提取最终产品。在收获过程中，脱水阶段产生的废水通常会在处理后排放或直接排放。收获过程的成本占微藻总生产成本的20%~30%，存在较大的降低空间[19]。

近年来，膜过滤被证明是一种适用于藻类生物质收获的工艺[20]，尤其适用于最初阶段的脱水工作。膜过滤的优点包括：可进行连续分离并且可将膜组装在模块中，提高灵活性，便于规模扩大及产能调整[21]。Nedzerek等[22]和Discart等[23]提出了创新膜过滤实验，对膜光生物反应器中小球藻的渗透回收进行了评估。Ricceri等[16]报道了关于斜生栅藻系统再利用潜力的可喜成果，确定了一种平均孔径为0.14 μm的最佳膜，可应用于节能收获。值得注意的是，正向渗透也已被证明适用于斜生栅藻藻株的脱水流程[24]。然而，由于汲取剂的存在，无法直接再利用汲取溶液中的水[25]。既往研究重点主要集中于实验室规模系统，工艺规模扩大仍是一项重要挑战[26–31]。由于生物微藻系统的复杂性以及标准化流程的缺失，部分实验结果也相互矛盾。此外，在以往的研究中，对实验所涉及机制的考量（如操作规模的影响或不同批次微藻之间的内在差异[32–34]）也有所不同。

因此，本研究旨在：①在实验室和中试规模上，评估使用微滤技术对斜生栅藻进行脱水时获得的渗透水的再利用潜力；②通过响应面法（RSM）[35–36]，在膜实验室规模系统中从切向速度（CFV）和跨膜压力（TMP）的角度对各种水动力条件下微滤脱水过程的性能进行评估；③研究对理解和推广再利用方法至关重要的机制，包括生物质健康状况、滤饼层压实、操作规模、实验方案以及再生水利用中微量营养素的重新回补。

2. 材料与方法

2.1. 光生物反应器中的微藻培养

在中型非商业光生物反应器中对斜生栅藻（SAG 276-3b）微藻进行培养，在该反应器中微藻悬浮液的浓度可达约1 g·L^{-1}。Carone等[37]对实验光生物反应器及其液压原理进行了描述。这种藻类呈细长圆形，平均直径约为10 μm。为了评估生物质浓度，可使用孔径为1.5 μm的玻璃微纤维过滤器对混悬液进行过滤，然后使用热标尺在120 °C下工作10 min，去除剩余水分，进行干重测量。

生物质培养采用BG-11培养基（附录A中的表S1）。将生物质在BG-11培养基中的生长速率作为基准，用于与在膜过滤过程中收集的重复使用渗透液中斜生栅藻的生长速率进行对比。

研究采用多参数法，对两种不同进料流样品初始生物质（进料流）的健康状态进行评估。其中一种进料流在最佳条件下培养，另一种进料流则在温度高于30 °C的液体基质中培养，略超出其最佳培养条件范围。评价参数包括：细胞大小分布分析、荧光模式下获得的光学显微镜图像以及与标准培养基BG-11中微藻生长速率的比较。基于这些评估参数的组合结果，对进料流中藻类生物质的健康进行可靠但定性的评估。

2.2. 微滤装置和测试方案

采用错流实验室规模系统和错流中试规模（单模块）系统进行了微滤实验。两种系统均按照标准配置构建，包括一台由变频器控制的容积泵、一个隔热进料槽以及一个管状膜外壳模块。实验中，实验室规模和中试规模系统的初始进料悬浮液体积分别为3 L和100 L，初始微藻浓度为1 g·L^{-1}。两个试验参数CFV和TMP为独立设置。所选的压力范围（1~3 bar，1 bar = 10^5 Pa）适用于大多数微滤工艺，而CFV的选定研究范围为1.0~3.5 m·s^{-1}。既往研究通常选用的CFV值在0.5~4.0 m·s^{-1}之间，并考虑到了CFV的增加可能会影响细胞完整性和藻类有机产物（AOM）跨膜传输[38–39]。在实验室规模和中试规模系统中，通过监测过滤溶液重量变化来连续测量水通量，过滤溶液被收集在一个置于计算机接口天平上的水槽中，每3 min会进行一次测重（附录A中的图S1）。

我们在活性层选择了标称孔径为0.14 μm的二氧化钛陶瓷膜，因为在各种微滤和超滤膜中，这种膜在过滤用于斜生栅藻收获的悬浮液方面性能最佳[16]。这些膜购自法国TAMI Industries公司，实验室规模和中试规模系统使用的膜的长度分别为250 mm（47.1 cm^{2}活性过滤面积）和1170 mm（0.21 m^{2}过滤面积）。为了在每次新试验中恢复膜的初始特性，在每次过滤之后，要分两个步骤对膜进行广泛清洁（物理和化学清洁）：①用去离子水快速冲洗过滤装置，去除残留藻类物质，然后用去离子水连续冲洗30 min；②使用含次氯酸钠（6 mL·L^{-1}）和柠檬酸（1.5 g·L^{-1}）的溶液在2 bar TMP下进行10 h的反冲洗操作。最后一步需在50 °C的恒定温度下进行，可将用于恒温槽加热的线圈浸入清洗液槽中。广泛清洁仅仅是为了恢复膜的初始状态，以方便对不同条件下进行的试验进行公平比较；该清洗方案并非实际运行操作的标准流程。

本研究的实验室规模和中试规模实验在批处理模式下

执行了两种过滤方案。在第一种方案中，我们对渗透水进行了连续收集：批处理系统以开环方式运行，即将渗透水收集在外部水槽中，同时对进料溶液进行持续浓缩。在第二种方案中，在每个收集阶段之前都要达到稳态通量条件：批处理系统以闭环方式运行，直至达到接近恒定的通量，此时打开回路对进料槽中的部分水进行收集。以5个不同的回收率值（0、25%、50%、75%和90%）重复进行第二方案，分别对应进料槽中的生物质浓度（1.00 g·L^{-1}、1.33 g·L^{-1}、2.00 g·L^{-1}、4.00 g·L^{-1}和10.00 g·L^{-1}），详见附录A中的图S2。

2.3. 微滤效率分析

采用Design-Expert软件（美国Stat-Ease公司）构建了RSM模型。用CFV和TMP的函数来评估过滤工艺的生产率。我们采用中心复合设计确定所需的实验次数（即条件），优化变量和结果。记录每组CFV和TMP组合的近稳态渗透通量，以构建响应面（实验参见附录A中的表S2，图示见附录A中的图S3）。因此，最终的设计是一个具有两个重复（中心点）的常规两水平析因设计。有关中心复合设计方法的更多详细信息，请参见附录A中的第S1节。除RSM外，还对每个CFV值因过滤模块内部摩擦产生的压力损失进行了估算。该初步评估基于Darcy-Weisbach方程式（详见附录A中的第S2节）。

2.4. 渗透液质量和微滤截留性能评估

系统总截留率R_{sys}的计算公式为：$1-(C_{permeate,fin}/C_{feed,in})$，其中$C_{permeate,fin}$和$C_{feed,in}$分别代表每次试验结束时收集的总渗透液体积中特定化合物的浓度和该化合物在初始进料混悬液中的浓度。瞬时膜截留率R_{mem}计算公式为：$1-(C_{permeate,t}/C_{feed,t})$，其中$C_{permeate,t}$和$C_{feed,t}$分别代表实验期间特定时间值$t$下渗透液流中特定化合物的浓度以及相同时间值$t$下该化合物在进料混悬液中的浓度。本研究对藻细胞数量、AOM浓度以及宏量和微量营养素的截流率进行了分析。将溶解有机碳（DOC）用作AOM浓度的指标，并使用总有机碳（TOC）分析仪LCSH FA（岛津，意大利；Pt在680 °C下的催化氧化）进行测量。收集40 mL样品，使用0.45 μm过滤器过滤样品，然后以不可吹扫的有机碳模式进行分析，在分析前需进行适当校准。具体而言，在膜过滤过程中，要以约30 min的时间间隔对最终渗透液进行DOC测量，以便对实验期间渗透质量随时间的变化情况进行评估。此外，研究中还使用了显微镜荧光图像技术对初始进料、浓缩进料和渗透水中的藻类细胞数量进行计数和量化。在宏量营养素和微量营养素方面，研究对NO_3^-、Fe、Mn、Mg和Ca元素进行了评估，因为这些元素是微藻生长和培养的主要营养素[40–43]。离子浓度使用瑞士Metrohm Eco离子色谱系统进行测量，而微量元素（Fe、Mn和Mg）则使用电感耦合等离子体质谱仪（Perkin Elmer Optima 2000 DV，美国）进行检测。电导率（EC）使用CON 6+便携式电导率仪（Oakton Instruments公司，美国）进行测量。

2.5. 水再利用潜力评估

为了有效地将渗透水重新用作微藻生长的培养基，在一些试验中，我们会在渗透液中重新添加宏量和微量营养素，使其达到与理想培养基BG-11相同的浓度。可通过加入从Carlo Erba（意大利）购买的特定类型的盐类使溶液达到目标离子浓度。渗透水中微藻的培养是在非商业光生物反应器中进行的，这些反应器与用于培养初始进料微藻悬浮液的反应器相同。生长试验为期10 d，在此期间会通过干重浓度测量来监测生物质的生长。干重随时间的增加被用作监测微藻生长的指标。研究同时采用线性回归曲线对记录的数据点进行拟合（仅当决定系数R^2的值高于95%时）。在该方案中，我们可以将使用理想培养基的生长试验，与使用再利用渗透液的生长试验在添加和不添加营养素的情况下进行比较。

3. 结果与讨论

3.1. 生物质初始健康状况对微滤性能及渗透质量的影响

在收获前，研究对在中试规模光生物反应器中培养的斜生栅藻培养物的健康状况进行了严格评估。由于缺少评价生物质健康的标准方案，本研究采用了多个综合指标[44–45]。我们根据膜过滤性能和渗透质量对这些指标进行了评估，以确定可能的关系，并得出可能对一般微藻收获过程具有普遍意义的结论。图1（a）显示了两种实验悬浮液中斜生栅藻细胞具有代表性的荧光显微镜图像和粒度分布。显微镜检查[图1（a）]显示，两种进料流样品之间存在显著差异：与右侧图像（称为“不健康”）相比，左侧图像（称为“健康”）中破碎藻细胞数量要少得多。与健康样本相比，不健康培养物中小颗粒（直径 < 5 μm）更多，细胞物质倾向于聚集成为较大颗粒（直径 > 10 μm）。这种差异归因于低质量藻类培养物的细胞膜通常较薄，更容易受损[44]。图1（b）显示了预过滤阶段中两种进料生物质流（在光生物反应器中）的生长速率。干重随时间的变化表明，不健康培养物的生物质增长率远低于健康培养物。更具体来说，不健康培养物的浓度不超过

1.5 g·L^{-1}，而健康培养物的浓度在培养8 d后可达2.5 g·L^{-1}以上。

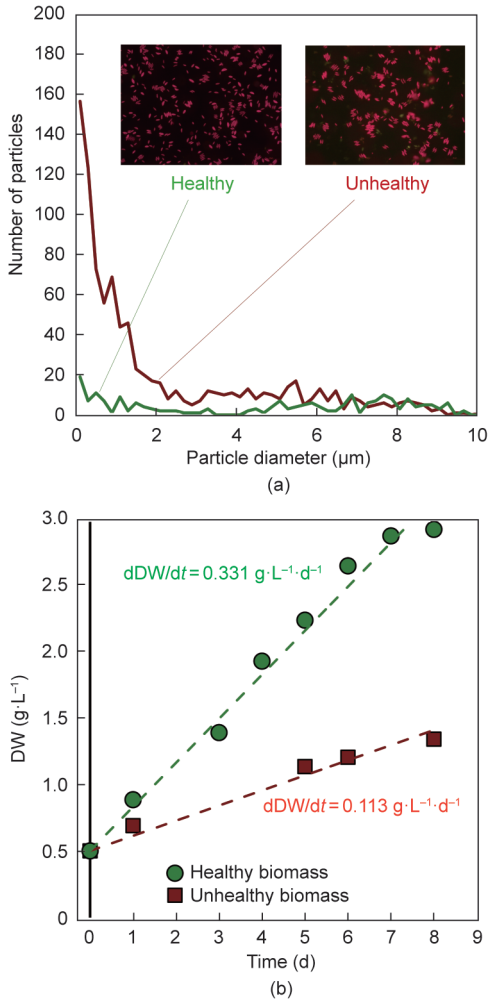

图1. 生物质健康状况的半定量评估。（a）健康生物质与不健康生物质的代表性荧光显微镜图像和粒度分布：不健康生物质存在较多的较小颗粒（直径 < 5 μm）。（b）脱水过程前微藻在光生物反应器中的生长速率。生长速率通过干重测量进行评估。对每个报告点进行了三次干重测量：显示了健康生物质（绿色圆圈）和不健康生物质（红色方块）的相对平均值；标准差均< 5%。DW：干重。

为了对不同健康状态的进料流的性能和渗透质量进行评估，我们将两个样品分别用作实验室规模微过滤系统中的进料悬浮液。两种进料流的膜过滤结果[图2（a）]均为三次重复试验的平均值。在每次试验中，在过滤藻类生物质流之前都会对纯水通量进行测量，以评估0.14 μm二氧化钛膜的完整性。通过图2（a）可以观察出通量趋势的明显差异，这表明进料生物质的质量会对过滤性能产生很大影响。此外，使用健康进料的试验中测得的渗透通量的伪稳态值始终高于使用不健康进料达到的通量值。另外，不健康进料的特征是初始下降速度更快，这可能归因于不健康进料中的小颗粒数量较多[与图1（a）一致]，导致膜表面孔堵塞加速。大量资料表明，粒度分布较宽的进料流会加速堵塞过程和滤饼层的形成[46–47]。此外，由于不健康藻类的细胞膜特别薄弱，可能加速细胞内物质（如AOM）的释放。Zhang等[48]和Chiou等[49]认为，这些化合物会促进滤饼层的形成和生长[21,44]，因此是过滤过程中的一个主要问题。

此外，研究中还观察到渗透水质量的差异[图2（a）右上角]。使用不健康进料时获得的渗透液呈黄色，而使用健康进料料时得到的渗透液则呈透明状。该结果与不健康进料流穿透膜孔时预计产生的较高AOM浓度一致[50–51]。我们对这种色差进行了DOC分析。含有不健康生物质的进料悬浮液的DOC含量是健康样品DOC的4倍，而相应的渗透液的DOC含量是健康生物质过滤产生的渗透液DOC含量的两倍[图2（b）]。最后，分光光度分析进一步凸显了两种渗透液在吸光度方面的差异[图2（c）]，并揭示了在紫外线范围（190~400 μm）内，二者吸光度存在一致且可复制的差异，不健康样品的渗透液在吸光度的值上高于健康样品。

总之，研究所提出的藻类健康评价方案可对健康生物质和不健康生物质进行有效区分。此外，在使用0.14 μm二氧化钛膜过滤时，不同健康状况特征的斜生栅藻进料流表现出不同的生产率和渗透质量。而这也是文献报道中所述的在收获类似藻株和使用类似膜工艺时过滤结果存在明显差异的部分原因。值得注意的是，健康状况是一个连续过程，从非常健康到非常不健康，而过滤性能可能与这一过程中的特定健康水平相关。此外，评价结果强烈表明，生物质健康不仅对藻类产品的利用（如有价值资源的提取或二氧化碳的优化捕获）至关重要，而且对于保证藻类的有效收获和膜过滤后再生水的可持续处理也至关重要。下文的结果仅指对健康生物质的利用。

3.2. 水动力条件对过滤过程生产率的影响

分析了CFV和TMP对过滤过程性能的影响，确定了水通量与能量需求的理想平衡。实验设计采用RSM中心复合设计，提供了10个实验的清单，每个实验均涉及不同的CFV和TMP值组合。实验结果[图3（a）]显示了使用实验室规模系统的渗透水通量随时间变化的情况。在所有实验中，当斜生栅藻代替纯水进料（时间为零）时，渗透通量即刻下降。在该步骤之后，通量在过滤的前30 min持续下降。该趋势与先前研究结果一致，导致这一结果的原因可能是由于在初始过滤阶段，膜表面或其活性层内形成了富含微藻的滤饼层[16,52–53]。在该阶段之后，由于进料悬浮液的浓度随着时间的推移而增加，通量达到一个

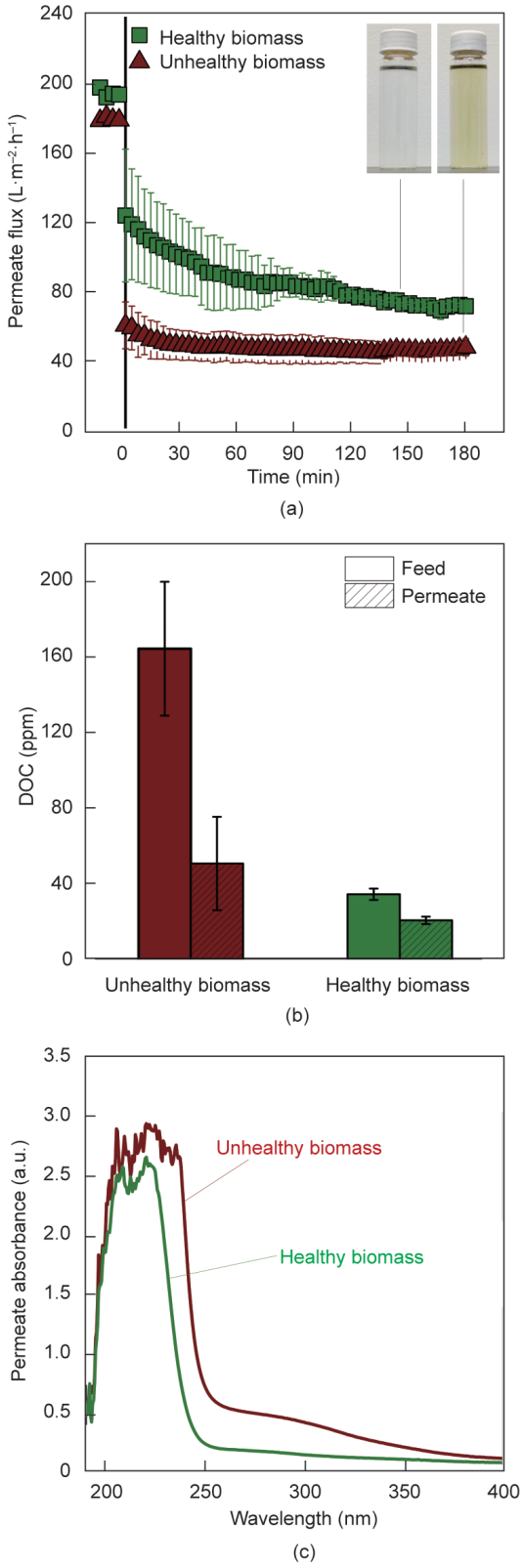

图2. 含有两种不同健康状况生物质的混悬液的微滤试验结果。（a）通量行为比较：渗透通量为三次试验的平均值；柱状图表示每个数据点的相关标准偏差。试验是在施加进料压力为1 bar，CFV为2 m·s^{-1}的情况下进行的。右上角的照片显示了两种渗透液之间的色差。（b）用健康生物质和不健康生物质及渗透液进行测试时，溶液中DOC含量的差异。（c）从健康生物质和不健康生物质进料悬浮液中提取的渗透溶液的紫外吸光度。ppm：百万分之一；a.u：任意单位。

几乎稳定的值，并呈现缓慢而稳定的下降趋势。值得注意的是，初始和最终混悬液的显微镜图像显示，随着进料浓度的增加，斜生栅藻的联生体呈现增加趋势，这可能会在所有测试条件下进一步加剧过滤过程中的膜污染现象[附录A中的图S4][54]。研究将每次试验结束时达到的伪稳态通量值作为输入数据，生成模型函数，表示RSM模型的产能响应。因此，统计模型得出的通量值曲面为CFV和TMP的函数，如图3（b）所示。相关分析图参见附录A中的图S5，附录A中的第S1节对分析图进行了详细描述，这些描述与先前研究[55–58]结果一致。

图3（b）所示结果表明，可以在生产率和能源权衡方面对系统进行工程优化。值得注意的是，模型结果表明，在CFV约为1.5 m·s^{-1}以下时，TMP的增加会导致生

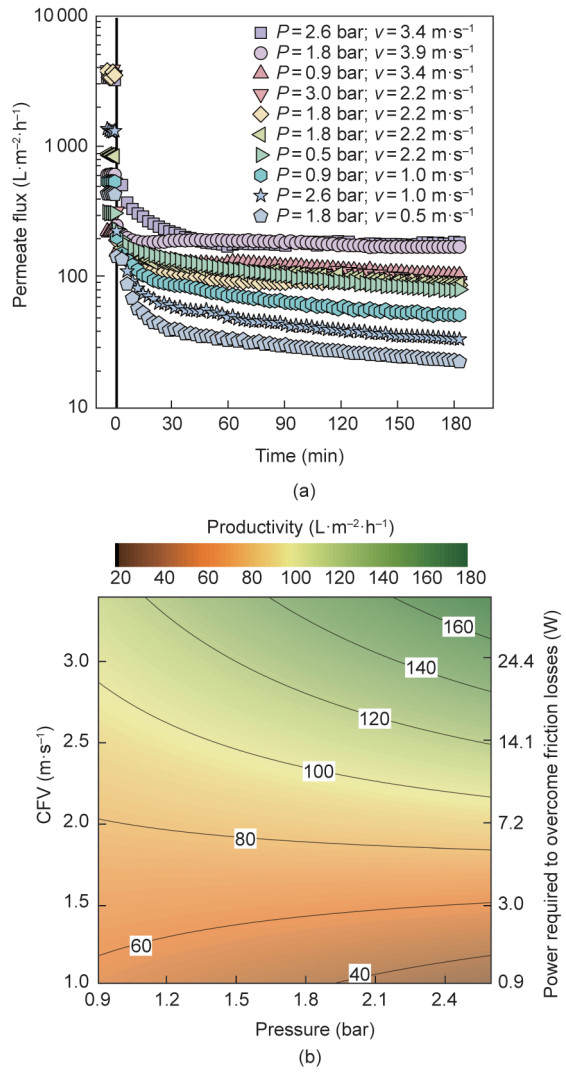

图3. 使用中心复合设计RSM模型设计的十种不同试验的结果，对在不同跨膜压力（P）和CFV（v）条件下的通量行为和摩擦损失进行评估。（a）在每种水动力条件组合下进行的通量试验的实验结果。（b）将曲线图中的近稳态通量用于建立模型函数。此处，右轴代表克服1 m长膜组件摩擦造成的压力损失所需的功率（附录A中的图S6）。

产率的下降。Sun等[59]在对小球藻进行微过滤时也观察到了类似的趋势，他们将其归因于多糖和其他杂质的存在；即使在低操作压力下，这些杂质仍可被紧密压实，从而限制了生产率[60–61]。如果CFV保持在1.5 m·s^{-1}以上，则切向力足以抵消TMP对滤饼层造成的压实效应。事实上，高于该CFV阈值时，TMP的增加会促进生产率的增加。

上述结果表明，应保持尽可能高的CFV值。但是，在高CFV值下作业会导致相当大的能量损失，增加功率需求。此外，由于剪切应力过大，高CFV值可能会导致藻类细胞受损，进而影响生物质和渗透液的质量[39,62]。图3（b）中的右轴表示克服与每个CFV值相关的摩擦损失所需的估计功率。用于估算所需功率的方程式详见附录A中的第S2节。从功率与CFV的函数关系图（附录A中的图S6）中，我们确定了生产率和功率之间的理想平衡。对于该特定系统，可以假设2.4 m·s^{-1}的CFV为一个适当的折中值。在2.4 m·s^{-1} CFV条件下，响应面表明，TMP增加至大约1.4 bar以上，生产率将不会再提升[图3（b）]，因为等值线在该值之后几乎处于水平状态。

因此，在本研究中的中试规模微滤条件下，可将收获斜生栅藻进料的优化条件确定为：TMP为1.4 bar，CFV为2.4 m·s^{-1}。总之，实验建模方法有助于对过滤性能进行初步优化，并支持对所选CFV和TMP组合的预期通量值进行合理估算。

3.3. 过滤工艺规模扩大：生产率、渗透液质量和测试方案评估

既往研究主要在实验室规模下进行，未曾对更大规模上结果的有效性进行评估。然而，不同规模的微藻回收所获得的结果之间存在差异。因此，本研究中实验室规模和中试规模配置的比较将提供一份有价值的参考。在实验室规模和中试规模系统中，健康生物质均在选定的CFV（2.4 m·s^{-1}）和TMP（1.4 bar）条件下进行过滤。连续和稳态渗透收集模式下的渗透通量结果如图4所示。在连续操作条件下，使用实验室规模装置获得的渗透通量[图4（a）]始终低于在中试规模运行模式下观察到的渗透通量[图4（b）]。造成这一结果的原因可能是，在两种不同规模的实验中，要达到相同的回收率，所需的过滤时间不同，而实验室规模所需的时间比中试规模实验所需的时间要长。对于任何回收值，污垢沉积在实验室规模作业中所花时间比中试规模作业所花时间长。具体而言，使用中试规模装置进行的试验在大约6 h内可达到90%的回收率，而实验室规模系统则需要近两倍的时间才能达到相同结果（附录A中的图S7）。尽管该结果符合逻辑，但在文献报道的调查中却几乎没有考虑到这一点。此外，该结果表明，过滤系统的具体配置和规模对过滤结果有重要影响，这就增加了一个额外的变量，使不同研究之间的直接比较变得更加复杂。

为了对过滤性能进行公平比较，同时忽略时间影响，我们采用了第二个试验方案，即在接近稳态条件下，在离散回收步骤中对实验室规模和中试规模操作的生产率进行测量（图4）。在中试规模实验中，要达到稳定的通量条件大约需要9 h，这与先前研究中确定的时间范围一致[63–64]。总体而言，即使在接近稳态的条件下，实验室规模

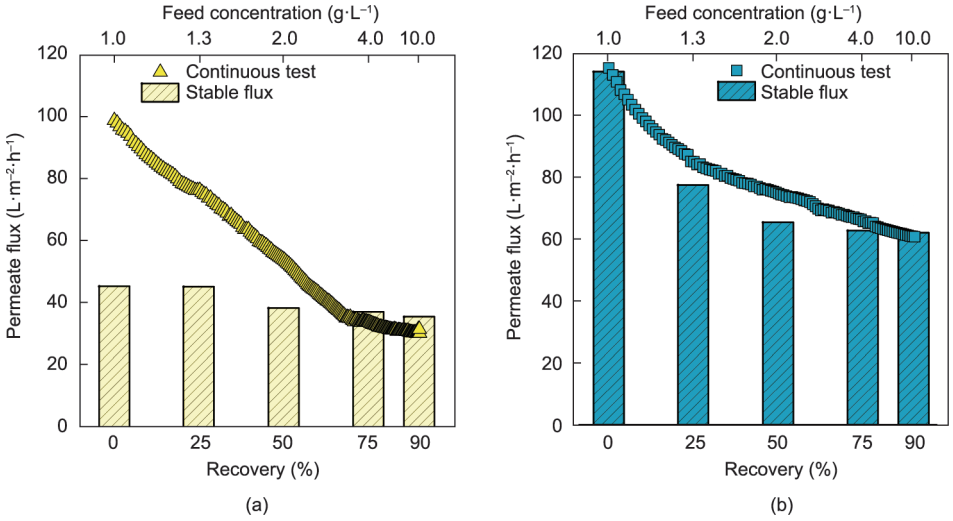

图4. 工艺扩大行为与测试方案的影响。渗透通量数据为回收值的函数。柱状图表示在特定回收率值下达到稳定时测量的通量，而数据点是指在回收率达到90%之前连续收集渗透液（开环）的试验。（a）、（b）所有试验均使用管状0.14 μm陶瓷二氧化钛膜，有效膜面积为47.1 cm^2（实验室规模装置）（a）和0.21 m^2（中试规模装置）（b）。有关试验方案的更多详细信息，请参见附录A中的图S2。附录A中的图S7报道了试验的时间求解分析。每次脱水实验前，对于实验室规模和中试规模系统中使用的膜，测得的纯水通量相似，分别为650 L·m^{-2}·h^{-1}和680 L·m^{-2}·h^{-1}。注意，回收率为0表示仅收集了通量测量所需的水。

观测到的通量也始终低于中试规模系统。这些结果明确表明，在以生产率评估为研究目标时，特定规模效应起着重要作用。虽然实验室规模系统可以对生产率进行保守估计，但中试规模的装置可能更能代表实际规模的操作情况，因为采用不同试验方案（连续通量和稳定通量）获得的通量曲线与小型实验室规模装置观察到的通量曲线相似。该结果可能是由于与小规模膜组件相比，中试规模膜组件内的水动力条件更具代表性、更合适，且污垢沉积更少，可以更快达到平衡条件。此外，如前所述，斜生栅藻往往形成联生体，其数量与细胞浓度相关（图S4）。在实验室规模的模块中，藻类集群受到的限制更大；具体来说，根据两个模块的横向通道面积，藻类集群受到的限制几乎是实验室规模模块的7.4倍，这可能会进一步加剧膜污染。这些结果需进一步证实，该假设也需进一步验证。

我们在中试规模过滤实验期间以及结束时对渗透液质量进行了评估。DOC和EC值被用作过滤期间AOM和离子浓度的代用指标[51,65]。结果如图5（a）所示，可观察到渗透流中DOC浓度随时间增长呈线性增加。在实验过程中，这种增加导致整体渗透液质量的下降。具体而言，在过滤的初始阶段和最后阶段，即回收率为90%的情况下，DOC的截流率（R_{mem}）从76%降至55%。Schäfer等[66]也报道了有机物质过滤中污染导致的截留率降低情况。他们展示了污染现象如何根据污染层选择性地增加或降低截留率。在这一特定应用中，渗透液质量的逐渐下降还可能与膜活性表面上的生物污染层的形成有关，微生物在其上聚集生长并产生代谢产物。据报道，生物污染层产生的低分子量AOM可通过膜孔扩散[67]。此外，在试验过程中，藻类持续受到相当大的剪切应力，这可能会严重损坏细胞壁，从而释放AOM [44,68]。然而，在整个试验过程中，EC值稳定在900~1000 μS·cm^{-1}之间，这表明所收集的渗透液中营养物质和其他离子的浓度稳定。总体而言，渗透液质量数据与先前使用相同孔径膜过滤相同藻株的实验室规模研究结果一致，从而证明了该分析的可靠性[16]。

在过滤结束时，研究对渗透液的营养成分进行了详细分析，从而评估了NO_3^-、Fe、Mn、Mg和Ca的总体通过率。实验测得NO_3^-、Mg和Ca的通过率较高，分别为89%、78%和81% [图5（b）]。值得注意的是，这些离子在微藻生长中发挥着重要作用[40–43]。该积极结果反映了膜选择性在截留藻类细胞和有机物质的同时能够允许营养物质通过。然后将总回收渗透液中的营养素浓度与理想培养基（BG-11）中的营养素浓度进行比较，从而为精确的营养物质重新回补和恢复初始理想条件提供依据。保守来讲，无论渗透液中Fe和Mn浓度的实际值如何，它们均被完全重新回补，因为其浓度低于检测限而无法测量。

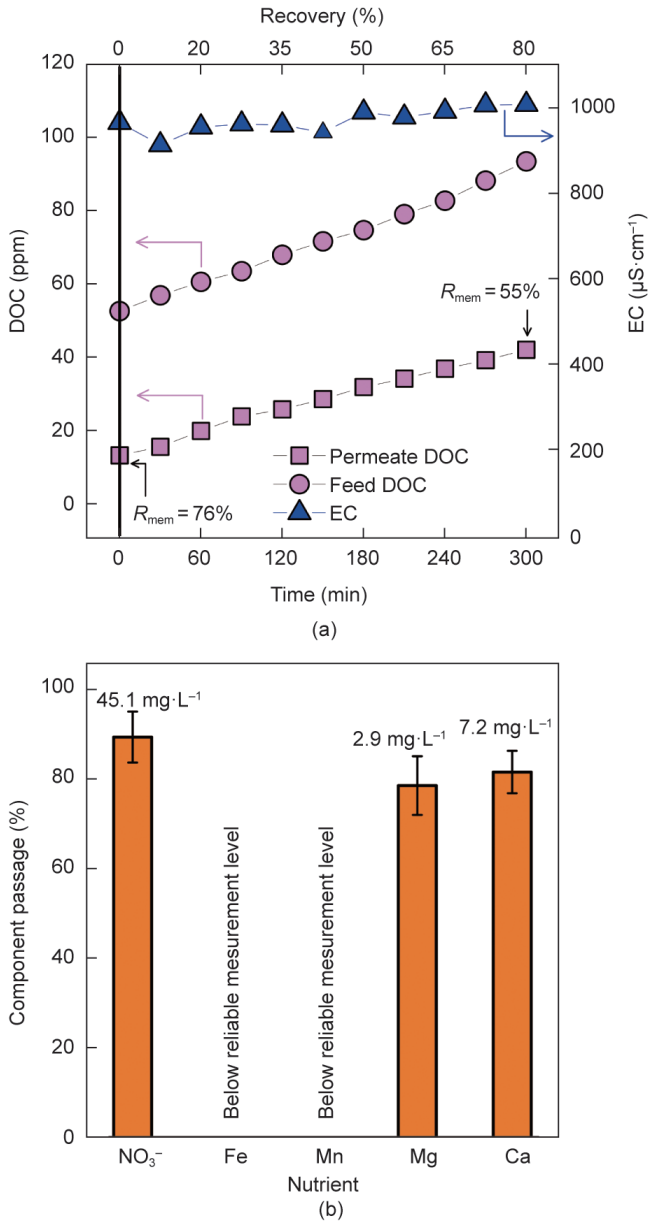

图5. 中试规模实验的渗透液质量和水通量曲线。（a）进料和渗透液DOC和EC随时间的变化。每30 min收集一次数据。同时为第一个和最后一个DOC数据指定了R_{mem}值。连接数据点的连接线仅作为视觉辅助。（b）各种化合物的通过量为总收集的渗透液中最终化合物浓度与初始进料混悬液中化合物浓度的比（%）。结果取三次重复实验的平均值以及相关标准偏差值。每列上的标签表示最终渗透液中的绝对离子浓度。然后使用浓度值来计算需要重新回补的营养物质的量，以达到理想培养基（BG-11）浓度值，最终目的是对渗透液进行再利用。

3.4. 渗透液再利用潜力：调节因素

本研究在将中试规模实验过滤斜生栅藻所得到的渗透水中的主要营养物质进行重新回补后，将该溶液作为斜生栅藻生长的新培养基，并对其再利用潜力进行评估。该评估通过在中试规模光生物反应器中进行三项不同的藻类培

养试验来完成，每个试验对不同的渗透液进行研究。三项培养试验中有两项在营养物质完全回补后进行，而另一项试验仅涉及NO_3^-的回补，NO_3^-是微藻生长的最重要营养物[40]。图6显示了该评估结果与使用BG-11培养基获得的基准生长数据的比较。在再生水利用时观察到的最高生长速率为0.244 g·L^{-1}·d^{-1}，明显接近理想培养基速率（0.268 g·L^{-1}·d^{-1}）。在重复试验中观察到的生长速率略低，为0.154 g·L^{-1}·d^{-1}；基于既往研究[69–70]的结果，该值仍在可接受范围内。由于藻类培养过程中涉及诸多因素，本研究中重复结果之间的差异是可接受的；因此，差异可能并非由渗透液质量不同造成的。此外，当仅重新回补NO_3^-时，藻类在实验前6 d相对快速生长，随后观察到营养物质突然减少。这可能是由于大约6 d的生长后，未重新回补的营养物质被消耗掉了，这也凸显出渗透液再利用过程中重新回补宏量和微量营养物质的重要性。此外，细胞大小分布分析结果（附录A中的图S8）表明，具有足够生长速率的悬浮液受窄粒度分布（即健康生物质）影响。

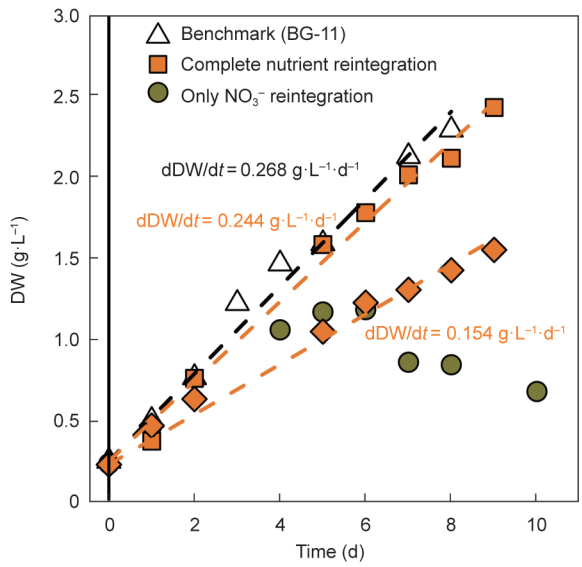

图6. 在优化条件下，对从三次中试规模试验中收集的渗透液中的微藻生长性能进行分析，并与理想培养基（BG-11）进行比较。通过干重测量对生长速率进行预估。仅报道R^2值高于95%的线性拟合线。用绿色圆圈表示的测试中进行了NO_3^-的重新回补，而用橙色方块表示的数据序列（两个）与宏量和微量营养素（NO_3^-、Ca、Fe、Mn和Mg）重新回补后进行的试验有关。

总体而言，中试规模过滤和光生物反应器系统获得的结果与先前研究[22–23]的结果一致，具有前景。但是，要对一个系统在多次循环收集和再利用过程中的行为和限制因素进行调查，仍需进一步的研究。此外，未来的研究还应考虑到，可能需要将部分渗透水与理想介质混合。例如，采用低于100%的再利用策略，确定最佳混合比例，和（或）在重复再利用循环后，若出现了不需要的物质积累，则考虑对培养水进行处置和完全替换的频率。

4. 结论

本研究采用0.14 μm二氧化钛膜对斜生栅藻进行陶瓷微滤，考察陶瓷微滤的过滤性能，旨在将渗透液作为培养基再使用。本研究在实验室规模和中试规模条件下，研究了TMP和CFV对生产率的影响。结果表明，仅当CFV维持在阈值（约1.5 m·s^{-1}）以上时，才能平衡滤饼层的压实效应以及斜生栅藻形成联生体的趋势，其所施加的压力才能使生产率提高。为提高生产率，同时最大限度地减少所需的压力和膜组件内部的摩擦损失，本研究确定评估系统的TMP和CFV的最佳条件分别为1.4 bar和2.4 m·s^{-1}。该膜几乎可以截留全部藻类并适当截留DOC，同时允许足够的营养物质（如NO_3^-、Mg和Ca）通过。当渗透液被再利用时，新的微藻类培养物的生长速率在重新融入宏量和微量营养物质后展现出良好的效果。

除实验研究外，本研究还对一系列挑战和优化因素进行了重点阐述，这有助于更深入地理解先前研究之间的差异，并为合理扩大规模提供支持。首先，研究发现进料流的质量在过滤中起着重要作用；选用健康的生物质可以提高膜的生产率和渗透液质量。研究对实验室规模和中试规模以及不同实验方案之间的结果进行了比较。在两种规模或不同过滤方式下得出的结果仅具有部分可比性，这意味着规模效应和实验方法的重要性。这一发现可以解释文献中的一些不一致之处。值得注意的是，与实验室规模试验相比，中试规模试验表现出更好、更稳健的性能，表明再利用策略具有潜在的积极结果。

总的来说，本研究的结果表明，膜分离是微藻脱水第一阶段的有效工艺（即达到可行的浓缩系数），在合适的条件下操作时可产生高质量的渗透流。在支持该领域再生水利用的众多未来研究中，我们应研究在连续运行的情况下，将膜脱水系统与光生物反应器直接整合的可行性。此外，还需要进行有针对性的研究，定量评估可再利用的渗透水量，设计可行的、适应性强的营养物质重新回补策略。

Acknowledgements

This work was supported by the Politecnico di Torino and the CleanWaterCenter@PoliTo (58_DIM20TIRALB, 58_DIM22TIRALB, and 01_TRIN_CI_CWC).

Compliance with ethics guidelines

Marco Malaguti, Lorenzo Craveri, Francesco Ricceri, Vincenzo Riggio, Mariachiara Zanetti, and Alberto Tiraferri declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.eng.2023.07.010.

References

[1] Spolaore P, Joannis-Cassan C, Duran E, Isambert A. Commercial applications of microalgae. J Biosci Bioeng 2006;101(2):87–96.

[2] Torres-Tiji Y, Fields FJ, Mayfield SP. Microalgae as a future food source. Biotechnol Adv 2020;41:107536.

[3] Draaisma RB, Wijffels RH, (Ellen) Slegers PM, Brentner LB, Roy A, Barbosa MJ. Food commodities from microalgae. Curr Opin Biotechnol 2013; 24(2): 169–77.

[4] Mourelle ML, Gómez CP, Legido JL. The potential use of marine microalgae and cyanobacteria in cosmetics and thalassotherapy. Cosmetics 2017;4(4):46.

[5] Morocho-Jácome AL, Ruscinc N, Martinez RM, de Carvalho JCM, Santos de Almeida T, Rosado C, et al. (Bio)Technological aspects of microalgae pigments for cosmetics. Appl Microbiol Biotechnol 2020;104(22):9513–22.

[6] Wollmann F, Dietze S, Ackermann JU, Bley T, Walther T, Steingroewer J, et al. Microalgae wastewater treatment: biological and technological approaches. Eng Life Sci 2019;19(12):860–71.

[7] Abdel-Raouf N, Al-Homaidan A, Ibraheem I. Microalgae and wastewater treatment. Saudi J Biol Sci 2012;19(3):257–75.

[8] Oncel SS. Microalgae for a macroenergy world. Renew Sustain Energy Rev 2013;26:241–64.

[9] Kumar A, Ergas S, Yuan X, Sahu A, Zhang Q, Dewulf J, et al. Enhanced CO_2 fixation and biofuel production via microalgae: recent developments and directionsfuture. Trends Biotechnol 2010;28(7):371–80.

[10] Zeng X, Danquah MK, Chen XD, Lu Y. Microalgae bioengineering: from CO_2 fixation to biofuel production. Renew Sustain Energy Rev 2011;15(6):3252–60.

[11] Sharma KK, Garg S, Li Y, Malekizadeh A, Schenk PM. Critical analysis of current microalgae dewatering techniques. Biofuels 2013;4(4):397–407.

[12] Chen CY, Yeh KL, Aisyah R, Lee DJ, Chang JS. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: a critical review. Bioresour Technol 2011;102(1):71–81.

[13] Mandal S, Mallick N. Microalga *Scenedesmus obliquus* as a potential source for biodiesel production. Appl Microbiol Biotechnol 2009;84(2):281–91.

[14] Ho SH, Chen WM, Chang JS. *Scenedesmus obliquus* CNW-N as a potential candidate for CO_2 mitigation and biodiesel production. Bioresour Technol 2010; 101(22):8725–30.

[15] Martínez ME, Sánchez S, Jiménez J, El Yousfi F, Muñoz L. Nitrogen and phosphorus removal from urban wastewater by the microalga *Scenedesmus obliquus*. Bioresour Technol 2000;73(3):263–72.

[16] Ricceri F, Malaguti M, Derossi C, Zanetti M, Riggio V, Tiraferri A. Microalgae biomass concentration and reuse of water as new cultivation medium using ceramic membrane filtration. Chemosphere 2022;307:135724.

[17] Batan L, Quinn JC, Bradley TH. Analysis of water footprint of a photobioreactor microalgae biofuel production system from blue, green and lifecycle perspectives. Algal Res 2013;2(3):196–203.

[18] Suparmaniam U, Lam MK, Uemura Y, Lim JW, Lee KT, Shuit SH. Insights into the microalgae cultivation technology and harvesting process for biofuel production: a review. Renew Sustain Energy Rev 2019;115:109361.

[19] Barros AI, Gonçalves AL, Simões M, Pires JC. Harvesting techniques applied to microalgae: a review. Renew Sustain Energy Rev 2015;41:1489–500.

[20] Singh G, Patidar S. Microalgae harvesting techniques: a review. J Environ Manage 2018;217:499–508.

[21] Bilad M, Arafat HA, Vankelecom IF. Membrane technology in microalgae cultivation and harvesting: a review. Biotechnol Adv 2014;32(7):1283–300.

[22] Nędzarek A, Drost A, Harasimiuk F, Tórz A, Bonisławska M. Application of ceramic membranes for microalgal biomass accumulation and recovery of the permeate to be reused in algae cultivation. J Photochem Photobiol B Biol 2015; 153:367–72.

[23] Discart V, Bilad M, Marbelia L, Vankelecom I. Impact of changes in broth composition on *Chlorella vulgaris* cultivation in a membrane photobioreactor (MPBR) with permeate recycle. Bioresour Technol 2014;152:321–8.

[24] Larronde-Larretche M, Jin X. Microalgae (*Scenedesmus obliquus*) dewatering using forward osmosis membrane: influence of draw solution chemistry. Algal Res 2016;15:1–8.

[25] Giagnorio M, Ricceri F, Tagliabue M, Zaninetta L, Tiraferri A. Hybrid forward osmosis–nanofiltration for wastewater reuse: system design. Membranes 2019; 9(5):61.

[26] Hwang JH, Rittmann BE. Effect of permeate recycling and light intensity on growth kinetics of *Synechocystis* sp. PCC 6803. Algal Res 2017;27:170–6.

[27] Loftus SE, Johnson ZI. Reused cultivation water accumulates dissolved organic carbon and uniquely influences different marine microalgae. Front Bioeng Biotechnol 2019;7:101.

[28] Lu Z, Loftus S, Sha J, Wang W, Park MS, Zhang X, et al. Water reuse for sustainable microalgae cultivation: current knowledge and future directions. Resour Conserv Recycling 2020;161:104975.

[29] Sha J, Lu Z, Ye J, Wang G, Hu Q, Chen Y, et al. The inhibition effect of recycled *Scenedesmus acuminatus* culture media: influence of growth phase, inhibitor identification and removal. Algal Res 2019;42:101612.

[30] Wang X, Lin L, Lu H, Liu Z, Duan N, Dong T, et al. Microalgae cultivation and culture medium recycling by a two-stage cultivation system. Front Environ Sci Eng 2018;12(6):14.

[31] Fret J, Roef L, Diels L, Tavernier S, Vyverman W, Michiels M. Combining medium recirculation with alternating the microalga production strain: a laboratory and pilot scale cultivation test. Algal Res 2020;46:101763.

[32] Aditya L, Vu HP, Nguyen LN, Mahlia TMI, Hoang NB, Nghiem LD. Microalgae enrichment for biomass harvesting and water reuse by ceramic microfiltration membranes. J Membr Sci 2023;669:121287.

[33] Farooq W, Suh WI, Park MS, Yang JW. Water use and its recycling in microalgae cultivation for biofuel application. Bioresour Technol 2015; 184: 73–81.

[34] Wu M, Du M, Wu G, Lu F, Li J, Lei A, et al. Water reuse and growth inhibition mechanisms for cultivation of microalga *Euglena gracilis*. Biotechnol Biofuels 2021;14(1):132.

[35] Ricceri F, Blankert B, Ghaffour N, Vrouwenvelder JS, Tiraferri A, Fortunato L. Unraveling the role of feed temperature and cross-flow velocity on organic fouling in membrane distillation using response surface methodology. Desalination 2022;540:115971.

[36] Ricceri F, Farinelli G, Giagnorio M, Zamboi A, Tiraferri A. Optimization of physico-chemical and membrane filtration processes to remove high molecular weight polymers from produced water in enhanced oil recovery operations. J Environ Manage 2022;302:114015.

[37] Carone M, Alpe D, Costantino V, Derossi C, Occhipinti A, Zanetti M, et al. Design and characterization of a new pressurized flat panel photobioreactor for microalgae cultivation and CO_2 bio-fixation. Chemosphere 2022;307:135755.

[38] Bamba BSB, Tranchant CC, Ouattara A, Lozano P. Harvesting of microalgae biomass using ceramic microfiltration at high cross-flow velocity. Appl Biochem Biotechnol 2021;193(4):1147–69.

[39] Novoa AF, Vrouwenvelder JS, Fortunato L. Membrane fouling in algal separation processes: a review of influencing factors and mechanisms. Front Chem Eng 2021;3:687422.

[40] Sanz-Luque E, Chamizo-Ampudia A, Llamas A, Galvan A, Fernandez E. Understanding nitrate assimilation and its regulation in microalgae. Front Plant Sci 2015;6:899.

[41] Rana MS, Prajapati SK. Resolving the dilemma of iron bioavailability to microalgae for commercial sustenance. Algal Res 2021;59:102458.

[42] Liu J, Tan K, He L, Qiu Y, Tan W, Guo Y, et al. Effect of limitation of iron and manganese on microalgae growth in fresh water. Microbiology 2018; 164(12): 1514–21.

[43] Polat E, Yüksel E, Altınbas M. Mutual effect of sodium and magnesium on the cultivation of microalgae *Auxenochlorella protothecoides*. Biomass Bioenergy 2020;132:105441.

[44] Elisabeth B, Rayen F, Behnam T. Microalgae culture quality indicators: a

review. Crit Rev Biotechnol 2021;41(4):457–73.
[45] Chowdury KH, Nahar N, Deb UK. The growth factors involved in microalgae cultivation for biofuel production: a review. Comput Water Eng Environ Eng 2020;9(04):185–215.
[46] Malaguti M, Novoa AF, Ricceri F, Giagnorio M, Vrouwenvelder JS, Tiraferri A, et al. Control strategies against algal fouling in membrane processes applied for microalgae biomass harvesting. J Water Process Eng 2022;47:102787.
[47] Marbelia L, Mulier M, Vandamme D, Muylaert K, Szymczyk A, Vankelecom IFJ. Polyacrylonitrile membranes for microalgae filtration: influence of porosity, surface charge and microalgae species on membrane fouling. Algal Res 2016;19:128–37.
[48] Zhang X, Fan L, Roddick FA. Influence of the characteristics of soluble algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa* on the fouling of a ceramic microfiltration membrane. J Membr Sci 2013;425–6:23–9.
[49] Chiou YT, Hsieh ML, Yeh HH. Effect of algal extracellular polymer substances on UF membrane fouling. Desalination 2010;250(2):648–52.
[50] Ghernaout D, Elboughdiri N, Ghareba S, Salih A. Coagulation process for removing algae and algal organic matter—an overview. Open Access Libr 2020; 7(04):1–21.
[51] Villacorte LO, Ekowati Y, Neu TR, Kleijn JM, Winters H, Amy G, et al. Characterisation of algal organic matter produced by bloom-forming marine and freshwater algae. Water Res 2015;73:216–30.
[52] Zhang X, Hu Q, Sommerfeld M, Puruhito E, Chen Y. Harvesting algal biomass for biofuels using ultrafiltration membranes. Bioresour Technol 2010; 101(14): 5297–304.
[53] Nędzarek A, Mitkowski PT. The fouling effect on commercial ceramic membranes during filtration of microalgae Chlorella vulgaris and *Monoraphidium contortum*. Energies 2022;15(10):3745.
[54] Oliveira CYB, Oliveira CDL, Prasad R, Ong HC, Araujo ES, Shabnam N, et al. A multidisciplinary review of *Tetradesmus obliquus*: a microalga suitable for large-scale biomass production and emerging environmental applications. Rev Aquacult 2021;13(3):1594–618.
[55] Pashaei H, Ghaemi A, Nasiri M, Karami B. Experimental modeling and optimization of CO_2 absorption into piperazine solutions using RSM-CCD methodology. ACS Omega 2020;5(15):8432–48.
[56] Mason RL, Gunst RF, Hess JL. Statistical design and analysis of experiments: with applications to engineering and science. New Jersey: John Wiley & Sons; 2003.
[57] Noordin MY, Venkatesh V, Sharif S, Elting S, Abdullah A. Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel. J Mater Process Technol 2004;145(1):46–58.
[58] Ahmadi M, Vahabzadeh F, Bonakdarpour B, Mofarrah E, Mehranian M. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation. J Hazard Mater 2005;123(1–3):187–95.
[59] Sun X, Wang C, Tong Y, Wang W, Wei J. A comparative study of microfiltration and ultrafiltration for algae harvesting. Algal Res 2013;2(4):437–44.
[60] Krstić DM, Markov SL, Tekić MN. Membrane fouling during cross-flow microfiltration of Polyporus squamosus fermentation broth. Biochem Eng J 2001;9(2):103–9.
[61] Rossi N, Derouiniot-Chaplain M, Jaouen P, Legentilhomme P, Petit I. Arthrospira platensis harvesting with membranes: fouling phenomenon with limiting and critical flux. Bioresour Technol 2008;99(14):6162–7.
[62] Bamba BS, Lozano P, Ouattara A, Elcik H. Pilot-scale microalgae harvesting with ceramic microfiltration modules: evaluating the effect of operational parameters and membrane configuration on filtration performance and membrane fouling. J Chem Technol Biotechnol 2021;96(3):603–12.
[63] Gerardo ML, Oatley-Radcliffe DL, Lovitt RW. Minimizing the energy requirement of dewatering *Scenedesmus* sp. by microfiltration: performance, costs, and feasibility. Environ Sci Tech 2014;48(1):845–53.
[64] Gerardo ML, Zanain MA, Lovitt RW. Pilot-scale cross-flow microfiltration of Chlorella minutissima: a theoretical assessment of the operational parameters on energy consumption. J Chem Eng 2015;280:505–13.
[65] Mostafa SS, Shalaby EA, Mahmoud GI. Cultivating microalgae in domestic wastewater for biodiesel production. Not Sci Biol 2012;4(1):56–65.
[66] Schäfer A, Fane AG, Waite T. Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters. Desalination 2000;131(1–3):215–24.
[67] Fortunato L, Jeong S, Leiknes T. Time-resolved monitoring of biofouling development on a flat sheet membrane using optical coherence tomography. Sci Rep 2017;7(1):15.
[68] Wang C, Lan CQ. Effects of shear stress on microalgae-a review. Biotechnol Adv 2018;36(4):986–1002.
[69] de Morais MG, Costa JAV. Biofixation of carbon dioxide by Spirulina sp. And *Scenedesmus obliquus* cultivated in a three-stage serial tubular photobioreactor. J Biotechnol 2007;129(3):439–45.
[70] Liao Q, Li L, Chen R, Zhu X. A novel photobioreactor generating the light/dark cycle to improve microalgae cultivation. Bioresour Technol 2014;161:186–91.