

## 煤基多孔炭膜去除压载水中微藻的研究

宋成文<sup>1</sup>, 陶平<sup>1</sup>, 宋学凯<sup>2</sup>, 吴帅华<sup>1</sup>, 邵秘华<sup>1</sup>, 高光锐<sup>1</sup>, 冯祎宁<sup>1</sup>, 王同华<sup>2</sup>

(1. 大连海事大学 环境科学与工程学院, 大连 116026; 2. 大连理工大学 化工学院, 精细化工国家重点实验室炭素研究室, 大连 116012)

**摘要:** 针对船舶压载水转移所引起的外来生物入侵问题, 开发了以廉价煤为原料经挤压成型、炭化等工艺制备出煤基管状多孔炭膜。分别采用扫描电镜和气体泡压技术对煤基炭膜的微观形貌和孔结构特性进行表征, 并详细考察了压载水处理过程中微藻种类、跨膜压差、错流速率以及微藻密度对处理效果的影响。实验结果表明, 煤基炭膜表面光滑, 孔隙结构发达, 孔径均一, 这非常有利于处理压载水中微藻。压载水中微藻尺寸越大, 膜的稳定通量越小; 增大跨膜压差, 膜的稳定通量增幅变缓, 尤其对含有小球藻和叉鞭金藻的模拟压载水, 因其尺寸与炭膜平均孔径相近, 容易受压变形进入膜孔形成膜内污染, 变缓程度更为明显; 增大错流流速可增大膜表面剪切力, 减少微藻在膜表面堆积, 提高炭膜的稳定通量; 提高藻液密度, 加重膜表面污染, 降低膜的稳定通量。经炭膜处理后, 渗透液中均未检出微藻的存在, 显示出煤基多孔炭膜在船舶压载水处理领域具有潜在的应用前景。

**关键词:** 煤; 炭膜; 压载水; 微藻

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Removal of Microalgae in Ballast Water by Coal-based Porous Carbon Membrane

SONG Cheng-Wen<sup>1</sup>, TAO Ping<sup>1</sup>, SONG Xue-Kai<sup>2</sup>, WU Shuai-Hua<sup>1</sup>, SHAO Mi-Hua<sup>1</sup>, GAO Guang-Rui<sup>1</sup>,  
FENG Yi-Ning<sup>1</sup>, WANG Tong-Hua<sup>2</sup>

(1. School of Environment Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 2. Carbon Research Laboratory and State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract:** Introduction of invasive species *via* ballast water has been identified as one of the greatest threats to oceans. The coal-based porous carbon membrane with low cost for removal of microalgae in ballast water was prepared by carbonization of tubular carbonaceous precursor obtained by extrusion method. Scanning electron microscopy and bubble-pressure method were employed to investigate the morphology and pore structure characteristics of carbon membrane. Effects of microalgae size, transmembrane pressure and crossflow velocity on the steady-state flux were also studied. The results indicate that the as-prepared carbon membrane has smooth surface, rich and uniform porous structure, which are beneficial for removing microalgae in ballast water. A decrease in steady-state flux is observed as the microalgae size increases. High transmembrane pressure is more prone to block the membrane pore and results in the decrease of the steady-state flux. High crossflow velocity is favorable to increase the steady-state flux owing to the inhibition of fouling

收稿日期: 2012-12-17; 收到修改稿日期: 2013-01-21

基金项目: 国家自然科学基金(20776024, 20836006, 20976021, 21276035); 国家 863 项目(2009AA03Z215); 辽宁省海洋与渔业厅海洋环保专题基金(2012-Inhyhbc-0004, 2012-Inhyhbc-0005); 海洋赤潮灾害立体监测技术与应用国家海洋局重点实验室开放研究基金(MATHAB200916); 中央高校基本科研业务费专项基金(3132013085)  
National Natural Science Foundation of China (20776024, 20836006, 20976021, 21276035); National High-tech Research and Development Project of China (2009AA03Z215); Special Foundation for Ocean Environmental Protection of Ocean and Fisheries Department of Liaoning Province (2012-Inhyhbc-0004, 2012-Inhyhbc-0005); Foundation of Key Laboratory of Integrated Monitoring and Applied Technologies for Marine Harmful Algal Blooms, S.O.A. (MATHAB200916); Fundamental Research Funds for the Central Universities (3132013085)

作者简介: 宋成文(1975-), 男, 副教授. E-mail: songchengwen\_dmu@yahoo.com.cn

通讯作者: 王同华, 教授. E-mail: wangth@dlut.edu.cn

layer development through the high shear stress on membrane surface. After being treated by coal-based carbon membrane, no microalgae are detected. It indicates that coal-based carbon membrane is of great potential to ballast water treatment.

**Key words:** coal; carbon membrane; ballast water; microalgae

压载水是远洋船舶空载时携带的海水,以平衡和稳定船舶,保证其航行安全。据估计,全球每年由船舶携带的压载水约有 120 亿吨,而存在于压载水中的生物多达 4000 种,这些海洋生物随船周游世界,一旦入侵到新的适宜生存的区域,便不可控制地大量繁殖,破坏当地水域的生态平衡,甚至引发本地物种灭绝。压载水排放可能带来的生物入侵和生态灾难,已被国际海事组织(IMO)宣布为海洋面临的“四大危害”之一<sup>[1-2]</sup>。

为了有效控制船舶压载水排放导致的海洋生物入侵性传播,2004 年 IMO 通过了《国际船舶压载水和沉积物控制与管理公约》<sup>[3]</sup>,根据公约规定,所有船舶都必须最终按照 D-2 要求对压载水进行处理。为了应对这一要求,国内外研究者开发了气旋分离、加热处理、超声波处理、紫外线辐射、化学试剂处理如氯及氯化物、过氧化氢、臭氧等多种机械、物理和化学方法对压载水中生物进行处理<sup>[4-5]</sup>。但到目前为止,没有一种处理技术能满足 IMO 提出的 5 项标准,即安全、实用、经济、有效且环境容许。膜分离是一种新型、高效的分离过程,具有能耗低、单级分离效率高、过程简单易于放大、易与其它分离过程耦合等特点,已成为解决当代人类面临的能源、环境等重大问题的一项重要高新技术。炭膜作为一种新型的炭基膜分离材料,是由含炭物质经高温热解制备而成的。由于其具有较高的热稳定性、化学稳定性和机械强度,引起了国内外研究者的极大关注<sup>[6-7]</sup>。根据《国际船舶压载水和沉积物控制与管理公约》对压载水控制与管理的指导要求,将炭膜用于压载水中微藻的去除,处理系统不仅要具有高去除率以防止外来生物的入侵性,同时还要保证高处理量以避免造成船舶不当滞留或延误,这对炭膜的孔隙率和孔径的均一程度提出了较高的制备要求。本文选取扁藻、叉鞭金藻和小球藻为目标藻配置模拟压载水,利用前期煤基炭膜孔结构调控的基础<sup>[8]</sup>,针对性地设计了具有高孔隙率和均一的孔径分布的煤基多孔炭膜,详细考察了处理过程中主要操作条件对压载水中微藻的去除能力和效果的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 煤基炭膜的制备与结构表征

以无烟煤为原料制备煤基炭膜,原料煤的性

质如表 1 所示。首先将煤粉与粘结剂、添加剂等混合均匀后,放入成型机中挤压出管状原膜,原膜室温干燥后放入炭化炉中经高温炭化制备出煤基炭<sup>[9]</sup>。炭化条件如下:炭化终温为 900℃,升温速率为 3℃/min,恒温时间为 30 min,氩气为保护气。炭膜的表面和断面采用日本 JSM-5600LV 扫描电镜进行观测,孔结构性能采用气体泡压法测定<sup>[10]</sup>,孔隙率根据国家标准(GB1996-80)测定。

表 1 原料煤的性质  
Table 1 Properties of coal sample

Sample	Proximate analysis /%			Ultimate analysis /%		
	$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	C	H	N
Anthracite	2.34	3.13	15.70	87.25	1.06	3.54

### 1.2 模拟压载水的配制与处理

模拟压载水中目标藻分别选用扁藻、小球藻和叉鞭金藻,将海水过滤、消毒灭菌后加入营养盐配制藻类培养液,分别以扁藻、小球藻和叉鞭金藻作为藻种,于恒温光照培养箱中培养。将培养后的藻液用血球计数板计数微藻细胞密度,以消毒灭菌后的海水为溶剂将其稀释,配制出所需密度的模拟压载水。三种微藻形貌特征采用 Nikon-YS100 倒置显微镜进行观测。煤基炭膜处理系统流程如图 1 所示。

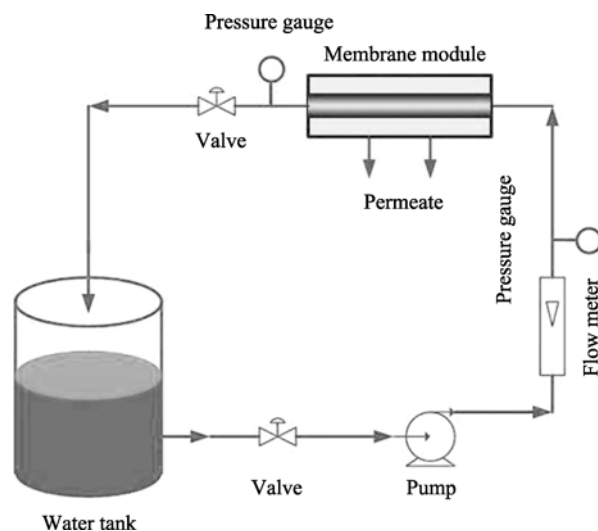


图 1 处理系统流程图

Fig. 1 Flow schematic diagram of treatment system

2 结果与讨论

2.1 煤基多孔炭膜的结构性能

煤基多孔炭膜及其表面和断面形貌如图 2 所示,炭膜表面光滑且均匀,没有较大的针眼和缺陷存在,表明在炭化过程中煤颗粒间通过粘结剂呈现连续状无界面结合。从炭膜的断面照片可以看出,炭膜孔隙结构非常发达,通过国家标准(GB1996-80)方法测定其孔隙率达到 42.0%,表明该炭膜的孔结构特性非常有利于在压载水处理过程中保持较高的渗透通量。炭膜的孔结构性能见表 2 和图 3 所示,其平均孔径为 2 μm,孔径分布较窄,主要集中在 1.9~2.1 μm,因此可有效截留尺寸在 2 μm 以上的物质。

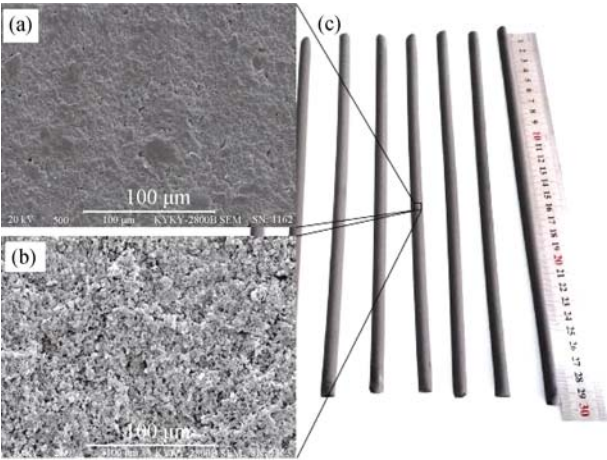


图 2 煤基炭膜及其表面和断面的扫描电镜照片  
Fig. 2 Surface (a) and cross (b) section SEM images and photo (c) of coal-based carbon membrane

2.2 不同藻对压载水处理效果的影响

图 4 为这三种微藻的显微镜照片,其中扁藻隶

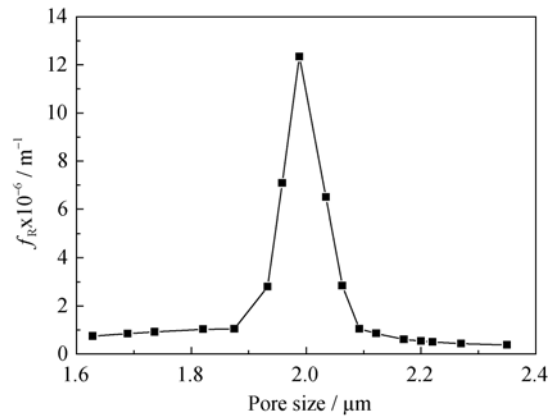


图 3 煤基炭膜的孔径分布图  
Fig. 3 Pore size distribution of coal-based carbon membranes

属于绿藻门,呈广卵形,体长在 20~25 μm;小球藻属于绿藻门,呈球形,直径约 3~5 μm;叉鞭金藻属于金藻门,呈球形,直径约 3~5 μm,体色为金黄褐色。

通过对含有这三种藻的压载水进行处理后发现(图 5),含有小球藻和叉鞭金藻的压载水时炭膜具有较高的初始通量(处理小球藻时初始通量要稍高于处理叉鞭金藻),随着处理过程的进行,渗透液通量下降较快,然后逐渐变缓,当处理时间为 90 min 左右时,逐渐趋于稳定。

从图 5 中还可看出,三种藻的稳定通量与藻的大小有着密切关系。小球藻和叉鞭金藻尺寸较小,处理时表现较高的稳定通量,而扁藻尺寸较大,稳定通量较小。这主要由于采用煤基炭膜进行过滤分离时是根据膜孔径大小对藻进行截留的,三种藻的尺寸都比炭膜的平均孔径要大,在过滤时会在炭膜表面形成滤饼层。其中扁藻的尺寸最大,形成的滤饼层最厚,因而产生较大的过滤阻力,最终表现出稳定通量最小,

表 2 煤基炭膜的性质  
Table 2 Properties of coal-based carbon membrane

Outer diameter/mm	Inner diameter /mm	Active length /mm	Surface area /m <sup>2</sup>	Pore size /μm	Porosity /%
9.0	5.0	100	0.00157	2.0	42.0

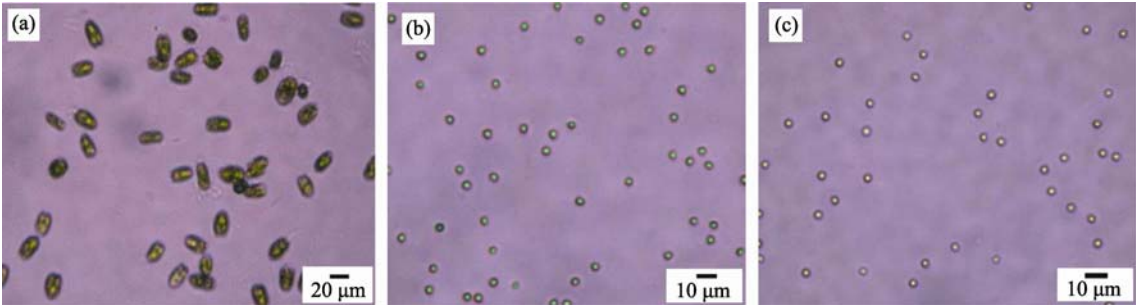


图 4 扁藻(a)、小球藻(b)和叉鞭金藻(c)的光学显微镜照片  
Fig. 4 Optical microscopic images of (a) *Platymonas subcordiformis*, (b) *Chlorella vulgaris* and (c) *Dicrateria inornata*

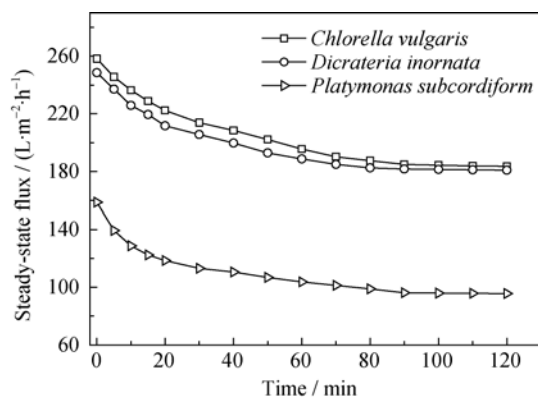


图 5 不同藻种对渗透通量的影响

Fig. 5 Effects of microalgae species on permeate flux

而小球藻和叉鞭金藻尺寸都比扁藻小且两者尺寸比较接近,形成的滤饼层相对较薄,因此表现出比扁藻大且相近的稳定通量。

### 2.3 跨膜压差对稳定通量的影响

跨膜压差是膜分离过程的推动力,对膜分离效果有很大的影响。图 6 为使用煤基炭膜处理三种藻类时跨膜压差与稳定通量(处理 90 min 时的通量)的关系图。可以看出,在跨膜压差达到 0.1 MPa 以前,稳定通量随着跨膜压差的升高呈线性上升的趋势,继续增大跨膜压差,稳定通量增幅开始变缓,尤其是对含有小球藻和叉鞭金藻的模拟压载水,稳定通量的变缓程度尤为明显,这是因为随着跨膜压差增大,传质推动力在不断增大,使得通量随之增大,但另一方面由于压差的增大,藻在炭膜表面的沉积加剧,渗透阻力加大,对于小球藻和叉鞭金藻来说,由于其尺寸接近于炭膜平均孔径大小,在过滤时更易于发生受压变形进入煤基炭膜孔内部形成更为严重的膜内污染<sup>[11-12]</sup>。

### 2.4 错流速率对稳定通量的影响

利用炭膜处理压载水时采用的是错流过滤的操作方式,对于这种操作方式,错流速率必然是影响

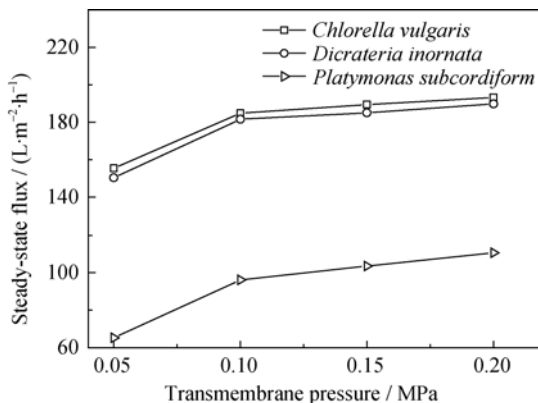


图 6 膜压力对稳定通量的影响

Fig. 6 Effects of transmembrane pressure on steady-state flux

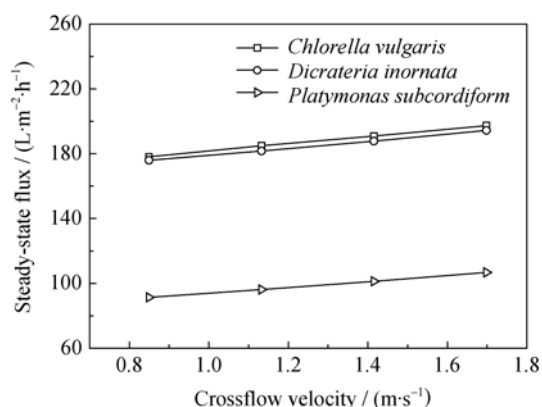


图 7 错流速率对稳定通量的影响

Fig. 7 Effects of crossflow velocity on steady-state flux

炭膜处理效果的一个重要因素。图 7 给出了使用煤基炭膜处理三种藻时错流速率与稳定通量(处理 90 min 时的通量)的关系。可以看出,增大错流速率可以在一定程度上起到提高稳定通量的作用,这是因为在错流过滤操作中,增大错流速率可使炭膜表面剪切力增加,使得沉积在炭膜表面的藻被迅速带走,减小凝胶层的厚度,进而控制浓差极化以及藻在炭膜表面的堆积,使炭膜得以在较长的周期内保持相对较高的通量。同时错流速率的增加也可促进炭膜内湍流的产生,在质量边界层中产生非稳定流动,这种非稳定流动通常会产生在最需要的地方即物料与炭膜的界面处,从而降低了浓度边界层厚度<sup>[12-13]</sup>。

### 2.5 藻密度对稳定通量及处理效果的影响

根据《国际船舶压载水及沉积物控制和管理公约》G8 导则的相关要求,将三种藻液密度分别配制为  $1.2 \times 10^4$ 、 $2.0 \times 10^5$ 、 $6.0 \times 10^5$  和  $3.8 \times 10^6$  cells/mL 进行处理。

如图 8 所示,随着藻液密度的增大,稳定通量(处理 90 min 时的通量)呈逐渐减小的趋势,这主要是由于藻液密度越高,处理过程中引起的膜污染

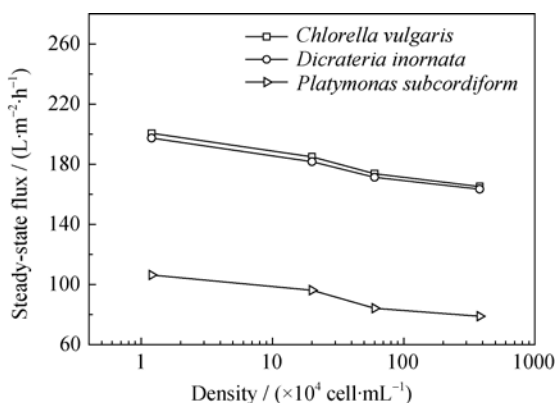


图 8 藻密度对稳定通量的影响

Fig. 8 Effects of microalgae density on steady-state flux

情况越严重, 进而造成稳定通量下降。对这四种藻密度下的模拟压载水的处理效果进行检测, 均未在渗透液中发现微藻的存在, 表明煤基炭膜在处理模拟压载水中藻类的截留效果非常好。另外, 如果在船舶加载压载水时耦合膜分离技术进行压载水外来生物处理时, 浓缩液可安全地直接排到当地海域, 不存在浓缩液的处理问题, 因此煤基炭膜在船舶压载水处理领域应用具有巨大应用潜力。

### 3 结论

采用平均孔径为  $2.0\ \mu\text{m}$  的煤基炭膜处理含有目标藻(小球藻、叉鞭金藻和扁藻)的模拟压载水。考察了微藻尺寸、跨膜压差、错流速率以及微藻密度对处理效果的影响。压载水中含有的微藻尺寸大小对处理后的稳定通量有着直接的关系, 微藻尺寸越大, 稳定通量越小。增大跨膜压差可提高膜传质推动力, 进而增大炭膜稳定通量, 但由于压差的增大, 微藻在炭膜表面的沉积加剧, 渗透阻力加大, 因此在较高压差下, 稳定通量增幅变缓。增大错流流速可使膜表面剪切力增加, 减少微藻在炭膜表面的堆积, 提高炭膜稳定通量。藻液密度越高, 处理过程中引起的膜污染情况越严重, 导致稳定渗透通量下降, 经过煤基炭膜处理后, 渗透液中均未检出微藻的存在。

### 参考文献:

[1] Drake L A, Doblin M A, Dobbs F C. Potential microbial bioinva-

sions via ships' ballast water, sediment, and biofilm. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, **55**(7/8/9): 333–341.

- [2] Flagella M M, Verlaque M, Soria A, *et al.* Macroalgal survival in ballast water tanks. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, **54**(9): 1395–1401.
- [3] Gollasch S, David M, Voigt M, *et al.* Critical review of the IMO international convention on the management of ships' ballast water and sediments. *Harmful Algae*, 2007, **6**(4): 585–600.
- [4] Mamlook R, Badran O, Abu-Khader M M, *et al.* Fuzzy sets analysis for ballast water treatment systems: best available control technology. *Clean Techn Environ Policy*, 2008, **10**(4): 397–407.
- [5] Champ M A. Marine testing board for certification of ballast water treatment technologies. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, **44**(12): 1327–1335.
- [6] Ismail A F, David L I B. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. *J. Membr. Sci.*, 2001, **193**(1): 1–18.
- [7] LI Lin, WANG Tong-Hua, CAO Yi-Ming, *et al.* Physical design, preparation and functionalization of carbon membranes for gas separation. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(5): 449–456.
- [8] Song C W, Wang T H, Qiu J S. Pore structure prediction of coal-based microfiltration carbon membranes. *Materials Science*, 2010, **55**(13): 1325–1330.
- [9] WANG Tong-Hua, WEI Wei, LIU Shu-Qin, *et al.* The study on tubular porous carbon membrane. *New Carbon Materials*, 2000, **15**(1): 6–11.
- [10] Song C W, Wang T H, Qiu J S, *et al.* Effects of carbonization conditions on the properties of coal-based microfiltration carbon membranes. *Journal of Porous Materials*, 2008, **15**(1): 1–6.
- [11] Arkhangelsky E, Gitis V. Effect of transmembrane pressure on rejection of viruses by ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 2008, **62**(3): 619–628.
- [12] Thomassen J K, Faraday D B F, Underwood B O, *et al.* The effect of varying transmembrane pressure and crossflow velocity on the microfiltration fouling of a model beer. *Separation and Purification Technology*, 2005, **41**(1): 91–100.
- [13] Ahmad A L, Ismail S, Bhatia S. Membrane treatment for palm oil mill effluent: effect of transmembrane pressure and crossflow velocity. *Desalination*, 2005, **179**(1/2/3): 245–255.