

聚合氯化铝絮凝小球藻的动力学研究*

丁进锋 赵凤敏 曹有福 梅 帅 李树君

(中国农业机械化科学研究院, 北京 100083)

摘要:以聚合氯化铝(PAC)作为絮凝剂,探讨其对小球藻的絮凝效果及其动力学模型,并对其实际应用的成本进行了评价。向藻液中添加不同剂量PAC,经搅拌后分别于不同时间下测定藻液中叶绿素含量。结果表明:5种不同剂量PAC在8 min内均能高效絮凝小球藻,絮凝效率在86%以上,随着PAC质量浓度的增大,小球藻的絮凝效率也提高,质量浓度为123.5 mg/L时絮凝效率达到了98.6%,铝残留量为132.8 mg/kg。PAC絮凝微藻是电荷中和和卷扫絮凝共同作用结果。絮凝1 kg小球藻生物质,成本为266.04元,比离心法的853.39元降低68.8%。PAC絮凝小球藻数据拟合结果符合二级动力学模型。

关键词:小球藻 聚合氯化铝 絮凝 动力学

中图分类号: S216.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)03-0203-05

Flocculation Kinetics of *Chlorella* sp. with Polymeric Aluminum Chloride

Ding Jinfeng Zhao Fengmin Cao Youfu Mei Shuai Li Shujun
(Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Harvesting is one of the most critical processes in large scale microalgae culture, which occupies 20% ~ 30% of total costs. As a flocculant, flocculation effect and kinetics of PAC were investigated on harvesting *Chlorella* sp., and the economic evaluation for harvesting microalgae was conducted. Different dosages of PAC were added into microalgae suspension, after stirring at 200 r/min for 1 min, the content of Chlorophyll was measured at different time. The results showed that five different dosages of PAC exhibited a high flocculation efficiency over 86% after 8 min. The flocculation efficiency increased significantly ($P < 0.05$) with increasing PAC dosage. The flocculation efficiency reached to 98.6% when the dosage of PAC was 123.5 mg/L, and the residual aluminum concentration was 132.8 mg/kg in *Chlorella* sp. biomass. The flocculation mechanism of PAC was charge neutralization and sweeping flocculation, which acted in combination. And the cost was RMB ¥266.04 when flocculating microalgae biomass was 1 kg, which was 68.8% lower than the cost of RMB ¥853.39 by centrifugation. The results of indicated that the flocculation of PAC obeyed the second order kinetics. Flocculation with PAC is feasible for harvesting microalgae.

Key words: *Chlorella* sp. Polymeric aluminum chloride Flocculation Kinetics

引言

生物柴油是清洁的可再生能源,是石化能源的代替品,但是目前生物柴油产业受到原料和成本的制约^[1]。微藻具有光合作用效率高、含油量高、生

长周期短等优点,是生产生物柴油的理想原料^[2-4]。近年来,能源微藻产业得到了快速发展,微藻收获在整个能源微藻产业链中的重要性逐渐凸显^[5]。由于微藻生物量低、个体小及其悬浮性等原因,微藻有效的收获方式对于能源微藻产业是一个巨大的挑

收稿日期: 2014-02-27 修回日期: 2014-04-16

* 国家国际科技合作项目(2010DFB63750)

作者简介: 丁进锋, 博士生, 主要从事农产品加工装备及生物质能源研究, E-mail: djfeng_0617@163.com

通讯作者: 李树君, 研究员, 博士生导师, 主要从事农产品加工技术及装备研究, E-mail: lisj@caams.org.cn

战^[6-8]。据统计,微藻采收环节占整个微藻生产生物柴油成本的 20% ~ 30%^[9]。因此一种有效的收获方式可提高微藻生物质收获效率,降低能耗和成本^[10]。

微藻收获方法有离心法、沉降法、过滤法、絮凝法和气浮法等。利用离心法收获微藻已经实现商业化,主要用于生产高附加值产品,如化妆品、藻油等。另外在实验室范围内也常用离心法收获微藻。但是离心法设备昂贵,能耗高,据报道平均处理 1 L 藻液的成本为 5.3 ~ 13.3 美元^[10],并且高速的离心力将破坏微藻使其内容物流出^[11-13]。沉降法效率低,耗时长,需要较大的沉降容器。过滤法收获效率高,但是易发生滤孔堵塞,需要对滤网定期进行清洗更换,耗时耗能^[5,10]。气浮法能耗较高,收获的微藻含水率高,增加后续工艺的成本和能耗。絮凝法是一种有效的固液分离方法,高效,成本低,已广泛应用于水处理行业^[14]。

聚合氯化铝(PAC)是目前水处理中被广泛应用的絮凝剂,PAC 中最佳的絮凝成分 Al₁₃ 含量高,具有较高的电荷密度,因此趋向于电荷中和能力强,并与吸附架桥进行协同作用,使其具有更优异的絮凝效果。因此,本文采用 PAC 为絮凝剂,以小球藻为收集藻种,对其絮凝效果进行研究,同时分别采用一级动力学、二级动力学对数据进行拟合,为絮凝技术在能源微藻规模化培养产业中的应用提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试验藻种

小球藻(*Chlorella sp.*),实验室分离。将微藻接种于盛有 200 mL 改良 SE 培养液^[15],置于(27 ± 1)℃、光强 5 000 lx、转速 120 r/min 的恒温摇床中进行培养。在指数生长中后期进行取样,进行絮凝试验。

1.1.2 试剂与仪器

丙酮,分析纯,购于北京蓝弋化工产品有限公司;硝酸,优级纯,德国默克。聚合氯化铝(PAC),Al₂O₃ 质量分数大于等于 27%,盐基度 40% ~ 90%,购于北京沃特利源环保科技有限公司。Nexlon 300x 型 ICP-MS,美国铂金埃尔默仪器(上海)有限公司。UV-2550 型紫外可见分光光度计,日本岛津公司。GL-21M 型高速冷冻离心机,上海卢湘仪离心仪器有限公司。S-3400-2 型扫描电子显微镜,株式会社日立制作所。

1.2 方法

1.2.1 叶绿素含量测定

取一定量藻液,8 000 r/min 离心 10 min,弃去上

清液,加入 10 mL 80% 丙酮,过夜振荡提取,用 4 000 r/min 离心 5 min,取上清液,分别于 663 nm 和 645 nm 测吸光度,叶绿素质量浓度计算式为

$$C = \frac{20.29A_{645} + 8.04A_{663}}{a} \tag{1}$$

式中 A_{645} ——波长 645 nm 下的吸光度
 A_{663} ——波长 663 nm 下的吸光度
 a ——稀释倍数

1.2.2 PAC 絮凝小球藻效果

将 PAC 溶解去离子水中,配制成 10 g/L 溶液。取藻液 400 mL,向藻液中分别添加 2、3、4、5、6 mL PAC 溶液,PAC 终质量浓度分别为 49.8、74.4、99.0、123.5、147.8 mg/L,200 r/min 搅拌 1 min,当搅拌停止后计时,分别于 0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、5、6、7、8 min 取样,测定叶绿素含量。絮凝效率计算式为

$$Y = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中 Y ——絮凝效率,%
 C_0 ——叶绿素初始质量浓度,mg/L
 C_t —— t 时刻叶绿素质量浓度,mg/L

2 结果与分析

2.1 PAC 絮凝小球藻效果

图 1 为不同剂量 PAC 絮凝效果。结果显示不同质量浓度的 PAC 在较短时间内(8 min)均能絮凝小球藻,对小球藻有良好的絮凝效果。当加入 PAC 搅拌结束后,立即生成矾花,并逐渐下沉,上清液变清澈。随着 PAC 质量浓度增大,叶绿素的质量浓度下降明显,絮凝效率显著提高,而未加絮凝剂 PAC 样品经 8 min 沉降后无显著变化($P > 0.05$)。由表 1 可知,各个剂量的 PAC 对小球藻的絮凝效率均达到 86% 以上,各剂量之间的絮凝效率也有显著性差异($P < 0.05$),但 123.5 mg/L 和 147.8 mg/L 剂量絮凝效率相当,均达到了 98%,无显著性差异($P > 0.05$)。PAC 溶液呈酸性,藻液 pH 值为 6.24,加入 PAC 后藻液 pH 值降低,但变化不大,从 6.24 降低至 5.86,因此 pH 值变化对微藻絮凝的影响不大。

尽管 PAC 具有较高的絮凝效率,但是在微藻收获过程中应尽量减少 PAC 的用量,因为过量使用 PAC 会使微藻生物质中残留大量的铝,进而限制了微藻在水产养殖、食品及动物饲料等方面的应用^[13,16],但在生物质原料生产生物柴油等则将不受絮凝剂剂量的影响。本试验中,PAC 质量浓度为 123.5 mg/L 时絮凝微藻的藻体经离心冷冻干燥后,用 ICP-MS 测定藻体中铝残留量为 132.8 mg/kg。

据报道,壳聚糖、变性淀粉等高分子有机物也具有良
好的絮凝效果^[6,17],但是壳聚糖、变性淀粉受 pH 值
影响大,价格较 PAC 昂贵,可用于生产微藻高附加
值产品,若用于生产生物柴油则会增加成本。

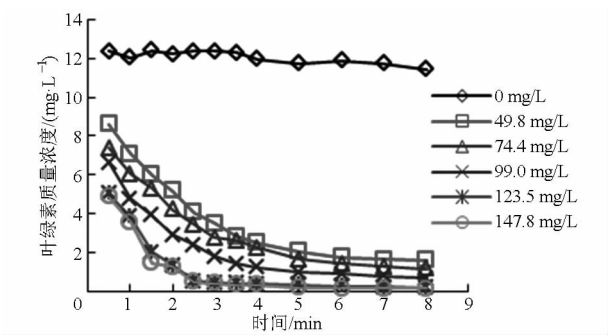


图1 不同剂量 PAC 对小球藻的絮凝效果
Fig.1 Flocculation effect of different dosages of
PAC on *Chlorella* sp.

表1 不同剂量 PAC 对小球藻的絮凝效率
Tab.1 Flocculation efficiency of different dosages
of PAC on *Chlorella* sp.

PAC 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	49.8	74.4	99.0	123.5	147.8
絮凝效率/%	86.89 ± 1.16 ^a	90.5 ± 0.99 ^b	94.47 ± 1.26 ^c	98.6 ± 0.41 ^d	98.63 ± 0.35 ^d

注:不同字母表示差异显著, $P < 0.05$ 。

2.2 PAC 絮凝动力学

动力学研究是工艺设计的基础,有助于探讨机
理。PAC 絮凝小球藻的机理在于电荷中和和吸附
原理,因此本研究采用一级动力学和二级动力学对
PAC 絮凝小球藻的特性进行研究。

2.2.1 一级动力学模型

一级动力学反应是指反应速率与反应物含量的
一次方成正比,其数学模型为

$$dC_t/dt = -kC_t \tag{3}$$

对式(3)两边积分得

$$\ln C_t = -kt + \ln C_0 \tag{4}$$

式中 k ——沉降系数

负号表示小球藻浓度在衰减,沉降系数 k 可由
 $\ln C_t$ 与 t 的线性拟合求得。利用式(4)对 PAC 絮凝
小球藻数据进行拟合,结果发现相关性很低(表 2),
不符合一级动力学模型。

表2 一级动力学拟合结果
Tab.2 Results of first order kinetics

絮凝剂质量浓度/(mg·L ⁻¹)	k	R^2
49.8	0.317 9	0.810 9
74.4	0.362 5	0.743 6
99.0	0.461 3	0.602 4
123.5	0.699 2	0.378 7
147.8	0.758 9	0.444 6

2.2.2 二级动力学模型

二级动力学模型为

$$dC_t/dt = -kC_t^2 \tag{5}$$

式(5)两边对 t 积分

$$1/C_t = kt + 1/C_0 \tag{6}$$

同理,由式(6)作 $1/C$ 与 t 的线性拟合可以得到
沉降系数 k 。当 $C = 0.5C_0$ 时,此刻 t 为微藻絮凝半
衰期,即 $t_{0.5} = 1/(kC_0)$,表明微藻初始浓度愈大,则
半衰期所需时间愈短。利用式(6)对絮凝数据进行
拟合(表 3),决定系数 R^2 达到了 0.93 以上,相关性
较好。随着絮凝剂质量浓度的增大,沉降系数 k 也
逐渐增大,表明絮凝速度显著提高,半衰期显著
降低。

表3 二级动力学拟合结果
Tab.3 Results of second order kinetics

絮凝剂质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	k	R^2	$t_{0.5}/\text{min}$
49.8	0.074 4	0.974 0	1.111 7
74.4	0.099 2	0.982 4	0.833 8
99.0	0.176 6	0.981 7	0.468 4
123.5	0.686 8	0.963 8	0.120 4
147.8	0.983 3	0.932 3	0.084 1

图 2 为不同 PAC 剂量下试验值和拟合值的比
较。从图中可看出,采用二级动力学模型描述 PAC
絮凝小球藻是合适的,特别是在絮凝剂剂量小于
100 mg/L 时,试验实测数据与拟合曲线吻合。在
PAC 剂量为 123.5 mg/L 和 147.8 mg/L 时,絮凝时
间小于 2 min 时,试验实测数据和拟合值有一定的
偏差,这可能是在絮凝初期,矾花颗粒较小,沉降速
度较慢,同时取样位置液面下 2 cm 处,造成试验值
偏高,当沉降时间大于 2 min 时,矾花颗粒增大,沉
降速度增大,试验值与拟合值较为吻合。

2.3 PAC 絮凝小球藻微观结构

絮凝作用主要有电荷中和、架桥原理及卷扫絮
凝等,絮凝可能是其中一种起作用也可能是两种或
更多相互作用。图 3 是 PAC 絮凝小球藻的电镜扫
描图,从图中可以看到小球藻镶嵌在 PAC 中,使大
量的藻细胞与 PAC 聚集成大的絮团,形成明显的卷
扫絮凝作用^[18]。PAC 投入藻液后,其水解生产带正
电荷的氢氧化物,中和带负电荷的藻细胞,相互吸
附,在相应的碰撞下形成矾花。因此 PAC 絮凝微藻
是电荷中和和卷扫絮凝共同作用的结果。

2.4 PAC 絮凝小球藻成本核算

絮凝收获成本计算:絮凝收获微藻分为两步骤,
首先添加絮凝剂浓缩,再进行离心收获。本研究中
使用的藻液质量浓度为 0.46 g/L(干质量),取 PAC

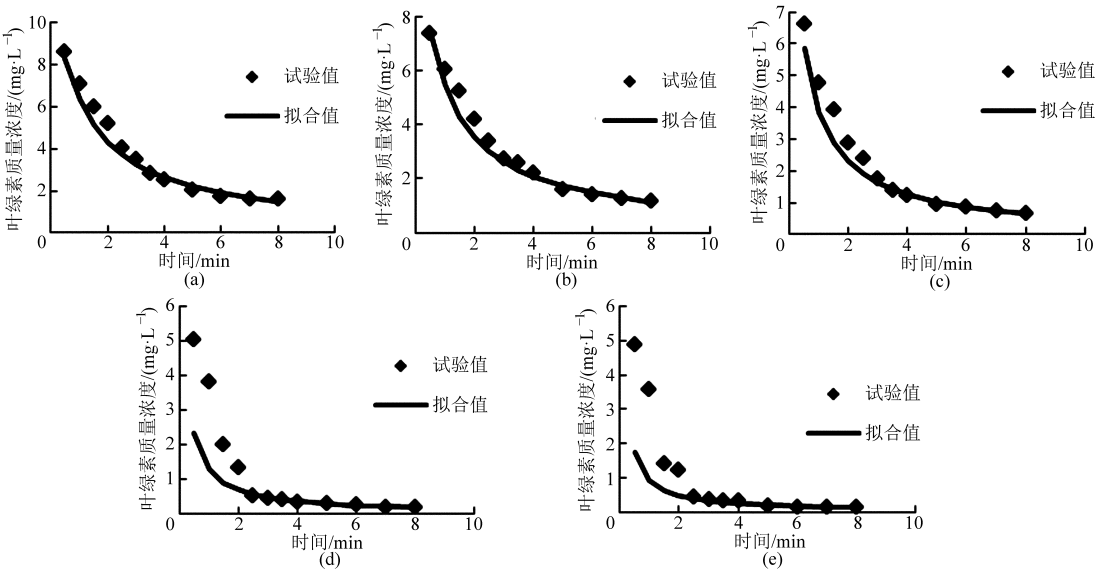


图2 不同剂量絮凝剂下试验值与模型拟合值

Fig.2 Experimental and fitting value under different dosages of flocculation

(a) 49.8 mg/L (b) 74.4 mg/L (c) 99.0 mg/L (d) 123.5 mg/L (e) 147.8 mg/L

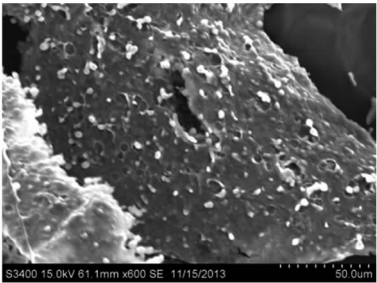


图3 PAC絮凝小球藻微观结构

Fig.3 SEM micrographs of *Chlorella sp.* cells after flocculation

质量浓度为123.5 mg/L作为效果指标,絮凝效率为98.6%,微藻经PAC絮凝后,体积减少70%~75%,略大于Schlesinger等报道的65%水平^[19]。絮凝后藻液采用8 000 r/min,10 min收获,收获效率按100%计^[20],则收获1 kg小球藻生物质则需要藻液2 204.8 L,PAC用量为272.29 g,目前市售净水级PAC价格约为1 100~1 700元/t,因此收获1 kg小球藻生物质絮凝剂成本为0.30~0.46元。絮凝后藻液体积为661.44 L,实验室离心机功率为6.6 kW,一次处理量为3 L(10 min),实验室用电收费标准为1.06元/(kW·h),因此絮凝后藻液离心所需电费为257.1元。

单独采用离心方式收获微藻成本计算:收获1 kg小球藻生物质则需要藻液2 173.9 L,离心条件同上,则所需电费为844.9元。

离心后所收获的藻泥含水量约70%~80%,105℃干燥约4 h,综合计算絮凝收获和离心收获成本核算见表4。

从表4中可明显看出,采用絮凝剂法收获1 kg

微藻所需成本为266.04元,而采用离心法则需853.39元,絮凝法较高速离心法成本降低68.8%。因此采用絮凝法可以有效降低成本及能耗。

表4 絮凝收获和离心收获成本比较		
Tab.4 Comparison of costs for harvesting by flocculation and centrifugation		
项目	PAC 絮凝收获	离心收获
絮凝剂费用	0.46	0
离心费用	257.1	844.9
干燥费用	8.48	8.48
总成本	266.04	853.39

注:成本按收获1 kg小球藻生物质计算。

3 结论

- (1)PAC絮凝小球藻效果良好,絮凝效率均在86%以上,随着PAC质量浓度从49.5 mg/L增加到123.5 mg/L时,PAC对小球藻的絮凝效率显著提高($P<0.05$),当PAC质量浓度从123.5 mg/L增加到147.8 mg/L时,小球藻絮凝效率无显著性差异($P>0.05$)。
- (2)通过对PAC絮凝小球藻数据进行拟合,结果发现PAC絮凝小球藻符合二级动力学模型,相关系数大于0.93,相关性好,试验实测值与模型拟合值基本吻合。
- (3)PAC絮凝小球藻是由电荷中和和卷扫絮凝共同作用。
- (4)絮凝法收获1 kg小球藻生物质所需成本为266.04元,相比离心法,成本降低68.8%,因此可以采用PAC进行规模化收获小球藻。

参 考 文 献

1 陈春燕,胡晗华,王煜,等. 氯化铁和聚丙烯酰胺絮凝剂 WT652 对三角褐指藻的絮凝作用[J]. 水生生物学报,2010,34(3): 669 – 672.
Chen Chunyan, Hu Hanhua, Wang Yu, et al. Flocculation of phaeodactylum tricornutum induced by ferric chloride and polyacrylamide flocculant WT652[J]. Acta Hydrobiologica sinica, 2010, 34(3): 669 – 672. (in Chinese)

2 Widjaja A, Chien C C, Ju Y H. Study of increasing lipid production from fresh water microalgae *Chlorella vulgaris*[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2009,40(1):13 – 20.

3 Miao X L, Wu Q Y. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(6):841 – 846.

4 Wu L F, Chen P C, Huang A P, et al. The feasibility of biodiesel production by microalgae using industrial wastewater[J]. Bioresource Technology, 2012, 113:14 – 18.

5 张亚杰,罗生军,蒋礼玲,等. 阳离子絮凝剂对小球藻浓缩收集效果的研究[J]. 可再生能源,2010,28(3):35 – 38.
Zhang Yajie, Luo Shengjun, Jiang Liling, et al. Effect of cationic flocculants on microalgae harvesting[J]. Renewable Energy Resources, 2010,28(3): 35 – 38. (in Chinese)

6 Vandamme D, Foubert I, Meesschaert B, et al. Flocculation of microalgae using cationic starch[J]. Journal of Applied Phycology,2009, 22(4):525 – 530.

7 Zheng H L, Gao Z, Yin J L, et al. Harvesting of microalgae by flocculation with poly (gamma-glutamic acid)[J]. Bioresource Technology, 2012, 112:212 – 220.

8 Surendhiran D, Vijay M. Study on flocculation efficiency for harvesting *Nannochloropsis oculata* for biodiesel production[J]. International Journal of ChemTech Research, 2013, 5(4):1761 – 1769.

9 Lee K, Lee S Y, Na J G, et al. Magnetophoretic harvesting of oleaginous *Chlorella sp.* by using biocompatible chitosan/magnetic nanoparticle composites[J]. Bioresource Technology, 2013, 149:575 – 578.

10 沈英,赵云,李麒龙. 微藻生物质采收方法的经济性和效率研究进展[J]. 湖北农业科学,2012,51(22):4982 – 4984.
Shen Ying, Zhao Yun, Li Qilong. Research review on the economical efficiency of microalgae harvesting methods[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2012, 51(22): 4982 – 4984. (in Chinese)

11 Chen L, Wang C W, Wang W G, et al. Optimal conditions of different flocculation methods for harvesting *Scenedesmus sp.* cultivated in an open-pond system[J]. Bioresource Technology, 2013, 133:9 – 15.

12 Knuckey R M, Brown M R, Robert R, et al. Production of microalgal concentrates by flocculation and their assessment as aquaculture feeds[J]. Aquacultural Engineering, 2006, 35(3):300 – 313.

13 Rwehumbiza V M, Harrison R, Thomsen L, et al. Alum-induced flocculation of pre-concentrated *nannochloropsis salina*; residual aluminium in the biomass, FAMEs and its effects on microalgae growth upon media recycling[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 200 – 202:168 – 175.

14 Yang Z, Shang Y B, Huang X, et al. Cationic content effects of biodegradable amphoteric chitosan-based flocculants on the flocculation properties[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(8):1378 – 1385.

15 Li Y Q, Horsman M, Wang B, et al. Effects of nitrogen sources on cell growth and lipid accumulation of green alga *Neochloris oleabundans*[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008, 81(4):629 – 636.

16 Ahmad A L, Mat Yasin N H, Derek C J C, et al. Optimization of microalgae coagulation process using chitosan[J]. Chemical Engineering Journal,2011, 173(3):879 – 882.

17 Divakaran R, Pillai V N S. Flocculation of algae using chitosan[J]. Journal of Applied Phycology, 2002, 14(5):419 – 422.

18 Vandamme D, Foubert I, Muylaert K. Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production [J]. Trends in Biotechnology, 2013, 31(4): 233 – 239.

19 Schlesinger A, Eisenstadt D, Bar-Gi A, et al. Inexpensive non-toxic flocculation of microalgae contradicts theories; overcoming a major hurdle to bulk algal production[J]. Biotechnology Advances, 2012, 30(5): 1023 – 1030.

20 Heasman M, Diemar J, O'Connor W, et al. Development of extended shelf-life microalgae concentrate diets harvested by centrifugation for bivalve molluscs-a summary[J]. Aquaculture Research, 2000, 31(8 – 9): 637 – 659.