

碱法絮凝气浮分离盐藻的研究

陈春生 杨明德 党杰 张建安 何培炯 王欣昌

一、前言

盐藻(*Dunaliella salina*)是一种绿色的单细胞微藻,形体微小,对 pH 值、温度、光照和盐度等环境因子的耐受能力很强。盐藻在食品、医药保健、养殖业和化工等领域中具有很高的经济价值,细胞内含有大量的蛋白质(干重的 50% ~ 60%)和甘油(干重的 40% ~ 50%)及丰富的类胡萝卜素,其中 β -胡萝卜素含量可达干重的 10% 以上^[1]。盐藻中的 β -胡萝卜素不仅是维生素 A 的前体和食品工业中的天然黄色素,而且在防治癌症、抗肿瘤和心血管疾病,以及在治疗老年性痴呆、白内障等方面有重要的生理功效^[2]。

在盐藻的养殖和产品开发中,藻生物量的分离费用一般要占产品总成本的 20% 以上。盐藻 β -胡萝卜素产业的经济效益,在很大程度上取决于采收工艺的经济性。通常采用过滤、动力离心和絮凝沉淀等分离方法来采收盐藻^[3]。由于盐藻细胞无细胞壁,具有形体微小(一般为 $13\mu\text{m} \times 22\mu\text{m}$ 左右)、易变形等特点,常规过滤无法有效地收获藻细胞。离心分离是一种高运行成本和高投资的分离方法,一般需要使用高速碟片式离心机,造价很高;处理大量浓度较低的盐藻培养液,其运行成本也十分昂贵,而且离心机也需要特殊的防腐材料和精密制造。絮凝沉淀法中,絮凝剂的选择和用量要与藻液盐度和藻生物量准确配合,才能实现经济性和高采收率。但由于絮凝剂与藻完全吸附在一起,所以必须考虑其毒性。另外,采收的藻泥含水量仍然很高,并夹带絮凝剂,增加了后续分离提取工艺的难度,培养液的循环使用也受到残留絮凝剂的影响。

为此,本文探讨了一种新的微藻收获方法,通过投加碱液,调节藻液的 pH 值,使盐藻细胞发生自絮凝,然后进入高效气浮设备实现藻细胞与培养液的分离。适当稀释盐藻培养液,可降低其盐度和稳定性,有效地提高采收率。此种采收工艺未引入任何无机金属絮凝剂,故安全无毒,且分离后的藻泥含水量低,易于解絮和后续分离提取工艺处理,培养液可以循环使用。

二、材料与方法

1. 藻液

由中国科学院水生生物研究所藻种库提供藻种,在 Johnson 改良配方培养基^[4]下培养 15 天,藻细胞浓度约为 150 万个/mL,盐度为 15, pH 为 8.74。

2. 仪器和试剂

仪器:722 型分光光度计;PHS-3C 型 pH 计;比重计:1.0 ~ 1.3;四联磁力搅拌器。

试剂:5% NaOH 溶液,5% FeCl_3 溶液,5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,5% PAC(聚合氯化铝)溶液,5% PFS(聚合硫酸铁)溶液。

3. 气浮分离装置

气浮分离装置主要由溶气系统、气浮分离池、溶气水释放器、清水池等部分组成,如图 1 所示,

溶气罐内压力为 0.3MPa。

4. 分析方法

(1) 藻液浓度的测定

采用分光光度法,以空白培养基为对照,于 722 型分光光度计上测定藻液在 $\lambda = 680\text{nm}$ 处的吸光度 OD_{680} 。在 OD_{680} 小于 1.2 单位范围内,盐藻细胞浓度与 OD_{680} 有良好的线性关系。

(2) 藻液盐度的测定

由于藻液中绝大部分的营养盐为 NaCl,其他营养盐仅占很小一部分,因此其盐度主要是指 NaCl 的浓度。采用比重法测定藻液的盐度,得到藻液盐度与比重的关系为

$$Y = 156.23X - 156.9$$

式中, X 为藻液比重; Y 为藻液盐度(质量百分比)。

(3) 回流比 R 的测定

在连续的溶气气浮工艺(DAF)^[5]中,回流比 R 定义为溶气水与进料藻液的流量比。由流量计直接测定。

(4) 采收率的测定

絮凝沉淀:

$$Y = \left[1 - \frac{\text{OD}_{680,t}}{\text{OD}_{680,0}} \right] \times 100\%$$

式中, $\text{OD}_{680,t}$ 、 $\text{OD}_{680,0}$ 分别为藻液初始和静置沉淀 t 分钟后上清液的吸光度; Y 为絮凝效率。

絮凝气浮分离:

$$\text{FR}(\text{Flotation Ratio}) = \left[1 - \frac{\text{OD}_{680,\text{ex}}}{\text{OD}_{680,\text{in}}} \right] \times 100\%$$

式中, $\text{OD}_{680,\text{ex}}$ 、 $\text{OD}_{680,\text{in}}$ 分别表示连续絮凝气浮分离中进料和出料藻液的吸光度值, FR 为絮凝气浮采收率。

三、结果与讨论

1. 藻液絮凝实验

取 500mL 藻液于烧杯中,分别加入一定量的 5% FeCl_3 溶液、5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液、5% PFS(聚合硫酸铁)溶液、5% PAC(聚合碱式氯化铝)溶液,以 200rad/min 的转速搅拌 1min, 50rad/min 的转速搅拌 5min, 倒入 500mL 量筒,静置沉淀 30min 后,测定上清液 680nm 的吸光度。各种絮凝剂的絮凝效率如图 2 所示。

由图 2 可看出, PFS 的絮凝效果最好, FeCl_3 与 PAC 效果相差不多,

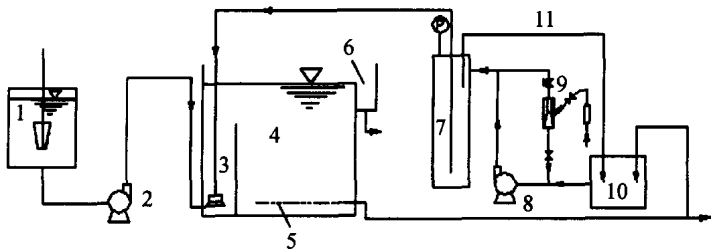


图 1 絮凝气浮装置与流程

1. 絮凝反应池; 2. 进料泵; 3. 溶气水释放器; 4. 气浮分离池; 5. 集水管;
6. 藻泥收集槽; 7. 溶气罐; 8. 溶气水泵; 9. 射流器; 10. 清水池; 11. 液位控制管

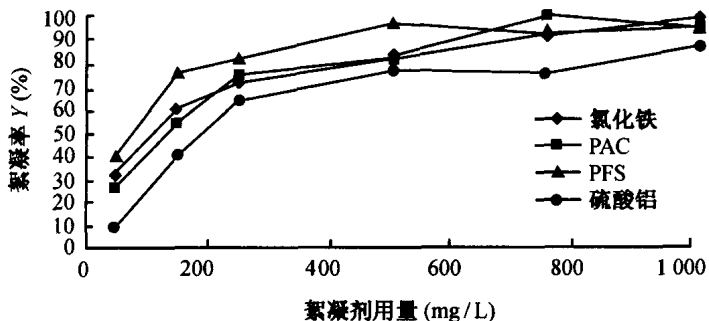


图 2 各种絮凝剂的絮凝效果比较

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的效果稍差。对于 FeCl_3 絮凝剂而言,只有当使用量大于 400mg/L 时,藻液絮凝效果才比较显著,可以达到采收要求,但此时的 Fe^{3+} 浓度已经大大超过了国家饮用水铁离子的残留标准 (0.3mg/L)^[6]。经 FeCl_3 絮凝沉淀或气浮采收后的藻泥十分粘稠,脱水性能很差,并且需要进一步进行解絮处理(常用昂贵的柠檬酸),工艺复杂,大大增加了处理的难度和成本,采收后藻液不能循环使用。而且 Fe^{3+} 本身具有较强的氧化性,对盐藻细胞中的类胡萝卜素也有一定的不利影响。其他一些絮凝剂,如 PAC、PFS、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的使用效果相仿,而且也存在类似的问题,因此这些常用的絮凝剂不宜在藻液收获过程中使用。

考虑到藻类和微生物细胞表面一般是由一些多羟基的有机酸或糖类组成的,这些成分在盐水中往往发生离解,使得细胞表面带有一定的电荷。当调整 pH 或离子条件时,细胞表面的净电荷可以减少至零(细胞等电点),此时细胞

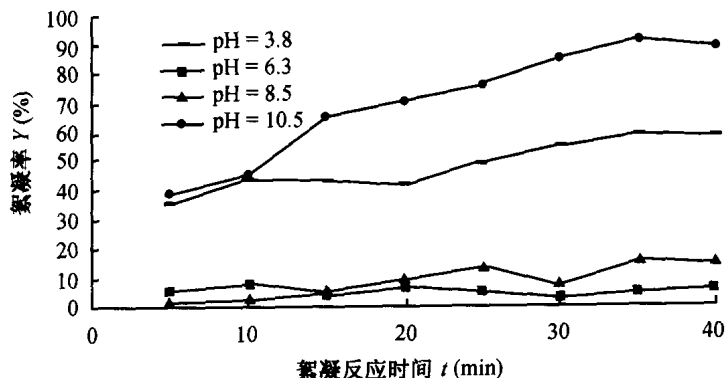


图3 pH对藻细胞絮凝效果的影响

发生脱稳现象,从而产生自发的絮凝行为 (autoflocculation)^[7-8]。为此,实验考察了用 5% NaOH 溶液和 5% 盐酸调节 pH 对藻细胞絮凝性能的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可看出,当 pH 值处于适宜盐藻生长的范围(6~9)时,絮凝效果不佳。而当藻液 pH 调整到小于 4.0 或大于 10.5 时,藻细胞絮凝效果良好。将经絮凝处理的藻细胞于室温下静置 3 天或转入振荡培养箱中

培养,其生长状况与正常藻细胞无显著差别。实验结果还证明,经 5% NaOH 溶液调节 pH 絮凝沉淀后的藻泥脱水性能良好,用稀酸可以很容易地进行解絮,而且絮凝后的藻液可以循环使用。

比较 NaOH 和其他絮凝剂的絮凝效果可发现,碱絮凝法絮凝效果相对较好,工艺简单,成本很低,而且不存在有毒物质的残留问题,符合卫生标准,因此本实验中均采用碱法絮凝。

2. 碱法絮凝沉淀与絮凝气浮采收盐藻的比较

溶气气浮分离工艺是依靠溶解于水中的空气经释放器骤然减压释放所形成的大量微小气泡与悬浮物吸附在一起,后者依靠气泡的浮力而上升,从而达到分离或浓缩悬浮物的一种固液分离方法。气泡与悬浮物吸附的牢固程度是影响气浮分离效率的关键因素。实验研究了碱法絮凝气浮分离与静置沉淀采收盐藻的效果^[9]。

在藻液中加入不同量的 5% NaOH,调节其 pH,使藻细胞发生絮凝,然后进入到气浮分离设备(回流比 $R=20\%$),结果如图 4 所示。由图可看出,采收率随着碱液用量的增多而增大,而且絮凝气浮分离的采收率几乎均高于絮凝沉淀法。

对于碱法絮凝气浮分离,只需投加 800mg/L 的 NaOH,即调整藻液 pH 到 10.3 左右,即可达到满意的采收率(80%)。在相同的采收率下,絮凝气浮法的碱用量要比絮

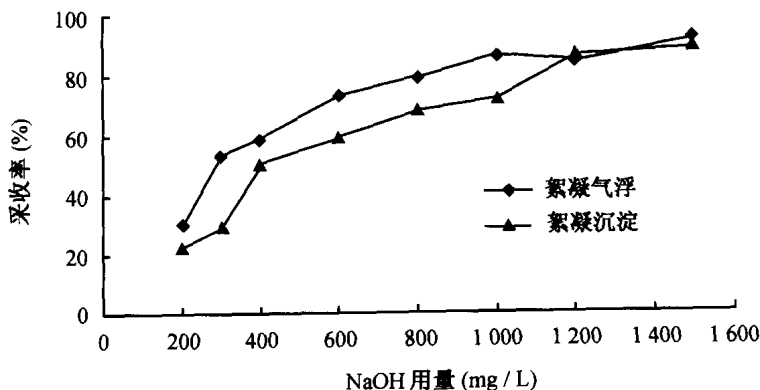


图4 絮凝沉淀与絮凝气浮的采收率

凝沉淀法降低 10% 左右。因此,絮凝气浮采收盐藻不仅碱液用量低,而且分离效率大大提高。此外,由于上升气泡的压缩作用,气浮采收后藻泥的含水率也比絮凝沉淀法低很多。

3. 藻液盐度对气浮分离采收率的影响

选取不同盐度藻液,调节 pH 至 10.5 左右,在 R 等于 20% 时进行絮凝气浮实验,结果如图 5 所示。由图 5 可知,盐度对采收率的影响是很明显的。当盐度小于 15% 时,采收率较高;当盐度大于 15% 时,采收率随盐度增加而降低。这是由于藻液的盐度越高,离子强度则越大,产生电屏蔽作用也就越大,降低了藻细胞表面的 ξ 电位^[8],并减弱了絮凝剂与细胞表面的静电作用,从而影响了絮凝剂的絮凝效果,降低了采收率。因此,适当稀释藻液,降低盐度到 15 左右,可以有效地降低碱液的用量,提高絮凝气浮的采收率。

4. 回流比 R 对盐藻气浮分离采收率的影响

回流比 R 直接影响着气浮设备的分离能力,回流比越高,单位容积内微气泡的密度就越大,气泡吸附于絮体的能力越强,絮体上升分离速度就越快。实验中,先将藻液的 pH 调节到 10.42、10.52、10.65,分三组进行絮凝,然后进入气浮分离设备。固定溶气水的流量,根据设定的回流比调节进料藻液的流量。图 6 显示了

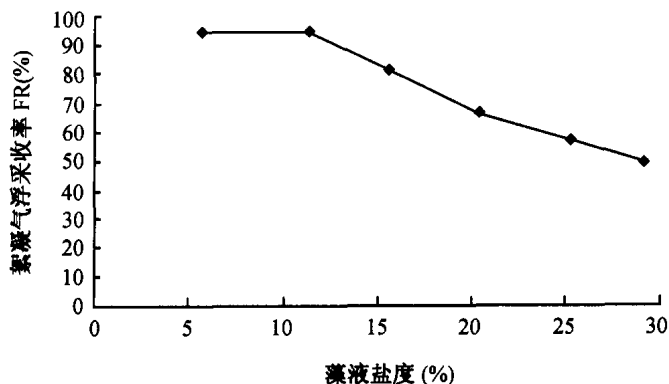


图 5 盐度对絮凝气浮效果的影响

不同 pH 下,回流比 R 对藻液絮凝气浮分离效率的影响。由图 6 可知,采收率随着 R 的增加而增大。当 R 小于 20% 时采收率增加较快;当 R 在 20% ~ 30% 时,采收率增加减慢;当 R 大于 30% 时,采收率基本恒定。由于藻液中藻细胞密度较大(一般为数百万个藻细胞/mL),若回流比过低(小于 20%),则设备气浮分离能力不够,不能将全部絮凝藻体吸附上浮,降低了藻液的采收率;若回流比过高,则增加了能耗,降低了设备的处理效率,因此一般采用回流比为 20% ~ 30%。

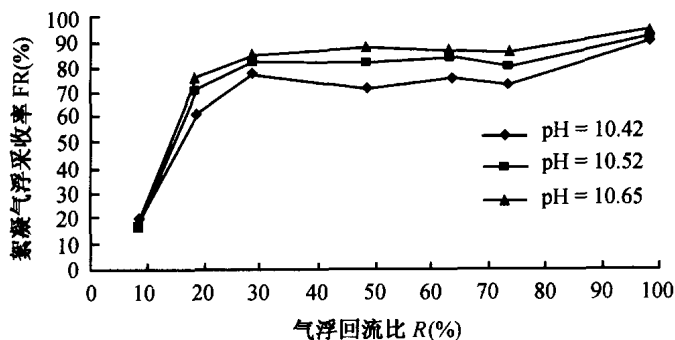


图 6 回流比对藻液采收率的影响

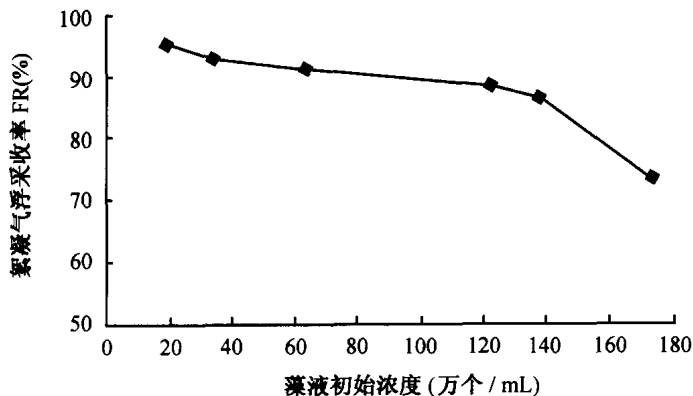


图 7 藻液浓度对絮凝气浮采收率的影响

5. 藻液初始浓度对絮凝气浮采收率的影响

选取不同藻浓度的藻液,调节其 pH 到 10.5 左右,在 R 等于 20% 时进行絮凝气浮分离,结果如图 7 所示。

由图 7 可知,藻液采收率随初始浓度的升高而降低,当藻液初始浓度大于

150 万个/mL 时, 已经无法达到满意的采收率 (80%)。如果要提高采收率, 必须进一步投加碱液, 提高其 pH, 但过高的 pH (大于 11) 会对藻细胞产生有害作用, 并且不利于藻液的循环使用。实验结果说明, 藻液适宜的采收浓度为 80 万个/mL ~ 120 万个/mL。

6. 盐藻工业化采收实验结果

根据实验室小试结果确定了盐藻碱液絮凝气浮分离采收工艺的参数后, 进行了养殖池现场的扩大采收实验。藻液初始浓度约为 80 万个/mL, 盐度 18, pH 为 8.34。絮凝气浮采收流程及设备如图 1 所示, 气浮采收设备处理能力为 1.0 m³/h。实验结果如表 1 所示。

表 1 盐藻现场采收实验结果

进料藻液流量(m ³ /h)	0.4	0.67	1.0	1.2	1.5
溶气水流量(m ³ /h)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
回流比(%)	51	39	30	26	22
气浮采收率(%)	93.75	90	86.25	81.25	43.75

实验结果说明, 当处理藻液流量为 1.2 m³/h 时, 仍然可以达到满意的采收率; 当处理流量提高到 1.5 m³/h 时, 采收率下降至 43.75%。此时由于藻液在气浮设备中水力停留时间过短, 絮凝后的藻体和微气泡吸附后还来不及上浮就被带出了气浮设备, 导致了采收率的急剧下降, 因此这台气浮分离设备的处理流量应控制在小于 1.2 m³/h。

现场实验结果证明, 碱液絮凝气浮分离采收盐藻是一种切实可行的采收工艺, 其具有工艺简单、成本低、未引入有毒物质、采收效率高等优点。

四、结论

1. 利用藻液的自絮凝机理, 调节其 pH 大于 10.5, 可以使藻液有良好的絮凝性能, 为后续的气浮分离创造了条件。与使用其他絮凝剂相比, 碱法絮凝具有成本低、安全无毒、絮凝后的藻泥含水率低、容易解絮、处理后的藻液可以循环使用等优点。

2. 藻液絮凝后采用高效气浮工艺进行采收, 相对絮凝沉淀工艺, 不仅可以降低碱液的投加量, 而且大大提高了固液的分离效率, 降低藻泥的含水率。

3. 将藻液适当稀释, 降低盐度, 可以提高其絮凝性能, 在合适的回流比下, 实现盐藻细胞的高效采收。

参考文献

- [1] 陈峰, 姜悦. 微藻生物技术. 中国轻工业出版社, 1999.
- [2] 高建峰. β -胡萝卜素的营养价值及其生物合成 [J]. 粮食与饲料工业, 2001, (1): 48 ~ 50.
- [3] 段学辉, 张嗣良. 盐藻及其生物量采收 [J]. 海湖盐与化工, 1997, 27(2): 22 ~ 25.
- [4] borowitzka M. A., Algae growth media and sources of algal cultures, In Microalgal Biotechnology, Cambridge, Cambridge University Press, 1988.
- [5] 陈翼孙, 胡斌. 气浮净水技术的研究与应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1984.
- [6] 《中华人民共和国生活饮用水卫生标准》, GB5749-85. 实施日期: 1986-10-1.
- [7] Zabel, T. F. Flotation in water treatment, in: Innovations in flotation technology, ed. By Mavros, P. and Matis, K. A. Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [8] Kessler J. O. Harvesting of halo-tolerant algae from culture medium - comprises raising pH to cause flocculation of algae and recovering them from surface zone of medium. AU Patent 8550818.
- [9] 王毅力, 汤鸿霄. 气浮净水技术研究及进展 [J]. 环境科学进展, 1999, 7(6): 94 ~ 103.

(作者单位 清华大学核能技术研究院)