

微藻采收技术的进展与展望

林喆, 匡亚莉, 郭进, 王章国

(中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: 从微藻培养液的特性出发, 总结了目前微藻采收工艺中预处理和富集分离阶段的各种方法, 包括预氧化、化学絮凝、物理预处理、沉降、过滤、离心、泡载和气浮等. 已有研究表明, 经预氧化处理后, 细胞分泌胞外产物, 有利于絮凝沉降, 但药剂过量会引起细胞损伤甚至消亡; 化学絮凝和物理处理可以大大提高后续富集分离的效率. 由于微藻培养液浓度低、粒度小, 传统的沉降、过滤、离心等方法用于微藻的采收都存在效率低、成本高的限制, 而气浮法适用于低浓度悬浮体系的富集分离, 是微藻采收可行的技术途径之一.

关键词: 微藻; 采收; 预处理; 分离

中图分类号: TQ028 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)06-1242-07

1 前言

微藻是一类个体微小的藻类, 大部分为水生真核生物, 为单细胞或由数个细胞组成. 微藻营养丰富, 富含蛋白质、维生素和多种不饱和脂肪酸等物质, 且生长速度快, 单位面积产量高^[1]. 基于这些特点, 微藻在生物饵料、保健食品、制药及燃料等工业领域有着非常广泛的应用. 然而, 由于微藻个体微小(3~30 μm)^[2], 且在培养液中的浓度很低(<1 g/L)^[3], 决定了其采收难度很大. 对于工业规模的微藻养殖, 从藻液中采收微藻一直是个瓶颈. 有资料表明, 微藻采收的成本占其养殖成本(包括培养和采收)的 20%~30%^[2]. 因此, 寻求一种高效率、低成本的采收方法是当前亟需解决的问题. 特别是在燃油

工业方面, 目前以微藻为原料的生物柴油生产成本极高(\$8.67/L^[4]), 要想取代传统的化石能源(2009年3月20日国际原油价格为\$0.32/L^[5]), 必须大幅降低其生产成本(有90%以上的降低空间^[6]), 而采收是一个重要的环节^[7]. 在微藻采收、脱水和干燥作业上可节省99.75%以上的费用^[8]. 因此, 大力研发微藻采收技术对微藻的发展意义重大. 本工作综述了目前存在的采收方法, 包括水处理技术中微藻的去除方法, 以期对微藻采收的后续研究有所裨益.

2 微藻及其培养液的特征

微藻个体微小, 直径3~30 μm, 长5~300 μm, 一般单肉眼不可见. 个体形状因种类不同有显著差异,

表1 部分微藻的特性^[9]
Table 1 Characteristics of some algae^[9]

Particle	Size (mm)	Colonial	Shape	Zeta potential, ζ (mV)
Cyanobacteria				
<i>Microcystis aeruginosa</i>	3~7	Globular	Sphere	-25~-30
<i>Microcystis</i>	N/A ¹⁾	Globular	Sphere	-7.5~-26
<i>Synechocystis minuscula</i>	6	Single cell or micro-colonies	Sphere	-22.3, -25.8, -32.2
<i>Synechocystis minuscula</i>	5	Single cell or micro-colonies	Sphere	-14.9~-24.8
Green algae				
<i>Chlorella vulgaris</i>	5.3	Single cell	Sphere	-10.0, -19.8 (log growth), -17.4 (stationary growth)
<i>Chlorella</i> sp.	3.5	Single cell	Sphere	-10, -14.9~-19.8
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	13.1	Row(s) of 4~16 cells with spinal appendages	Ellipsoidal	-25~-35
<i>Scenedesmus obliquus</i>	3~9(d) ²⁾ , 6~17(l) ³⁾	Row(s) of 4~16 cells with spinal appendages	Ellipsoidal	-23~-25
<i>Selenastrum</i>	2~3(d), 6~8(l)	Single cell	Crescent	-35
Diatoms				
<i>Cyclotella</i> sp.	6.1	Chain	Sphere	-19.8~-22.3
<i>Stephanodiscus hantzscii</i>	8~20(d), 40(spines)	Chain	Disc with spines	-12.4
<i>Fragillaria crotonensis</i>	2~3(d), 40~150(l)	Cells joined along length	Elongated	-18.6
<i>Nitzschia linearis</i>	35(l)	-	Elongated	-30 (initial)~-35 (log growth) -28 (stationary growth)
<i>Syendra acus</i>	4.5~6(d), 100~300(l)	-	Needle	-34~-40

Note: 1) N/A denotes not available, which means that the data were not given by the references; 2) Diameter; 3) Length.

收稿日期: 2009-07-09, 修回日期: 2009-09-07

作者简介: 林喆(1983-), 男, 福建省霞浦县人, 博士研究生, 研究方向为微藻生物质能源, E-mail: zhe_lin@126.com; 匡亚莉, 通讯联系人, E-mail: kylxj@163.com.

常见的有球形、椭球形、针形、月牙形、螺旋管形等。微藻细胞表面多带负电荷, 带电量与具体的藻种有关。表 1 列出了部分微藻细胞的特征^[9]。

由于微藻个体微小, 且细胞表面多带负电荷, 因而其个体在培养液中可以均匀地分散悬浮, 形成稳定的分散体系。同时受光照等因素的影响, 微藻培养液的浓度一般都很低, 在开放培养体系中, 其密度一般低于 1 g/L^[3], 即使在封闭的生物反应器中, 在强化光照、通气等条件下, 其干固物的含量也仅能达到约 30 g/L^[10]。微藻培养液的这些性质都不利于微藻的采收。

3 藻液的预处理

微藻采收是工业规模微藻培养的重要环节, 然而, 由于微藻及其培养液的特殊性, 传统的固液分离技术都无法直接用于微藻采收: 个体过于微小的微藻及其分泌的有机物会导致滤膜堵塞而使过滤失效^[11,12]; 稳定的藻液悬浮体系无法自然沉降; 而藻液的低浓度则使动力离心效率底下、成本极高。因此, 国内外针对微藻的采收一般都先对藻液进行预处理, 而后再进行富集分离。

藻液预处理是利用物理或化学方法使微藻表面性质或悬浮液的溶液化学环境发生变化的过程。常用的方法有预氧化、化学絮凝和电场絮凝等。

3.1 预氧化

微藻的预氧化, 即通过向藻液中添加氧化剂使微藻细胞表面发生改性, 从而改变培养液的性质, 使其有利

于富集浓缩处理。最常见的氧化处理有预臭氧化、预氯化和高锰酸/高铁酸预氧化。

3.1.1 预臭氧化

臭氧在水中可离解产生·OH 自由基, 它是已知的水中氧化剂中最活泼的, 可将有机物环状分子或长链分子部分断裂, 从而使大分子物质变成小分子物质。这些小分子能促进不溶性铝、钙离子复合物形成, 增加铝离子凝聚体吸附颗粒的能力。臭氧还能破坏颗粒表面稳定的覆被物质, 使其解吸附, 从而减小颗粒与凝聚体的空间和静电阻力, 进一步促进颗粒凝聚^[13,14]。研究^[15]表明, 臭氧用于预处理藻液时, 在较低的剂量下可促进微藻凝聚, 但高剂量时会破坏微藻细胞, 导致胞内物质大量释放, 反而不利于凝聚处理。图 1(b)和 1(c)为不同剂量预臭氧化后的藻细胞形态。预臭氧化对有些微藻(如硅藻类)并不能起促进凝聚的作用^[16]。此外, 臭氧对凝聚体的稳定和再生有一定的促进效果^[17], 通常情况下, 微藻聚集体在高速搅拌下会重新均匀分散, 停止搅拌又会重新凝聚成团, 但其数量和大小都较初次形成的小很多。预臭氧化可以改善这种状态, 用 1.5 mg/L 臭氧预臭氧化后, 凝聚体的再生指数是原来的 2 倍, 但其作用机制尚不明确。

3.1.2 预氯化

预氯化是水处理中用于消毒和除藻的传统方法。预氯化的氧化机理为: 强氧化性的 HClO^- 进入藻类细胞, 与其酶反应, 从而抑制细胞的活性^[18]; 它还可以氧

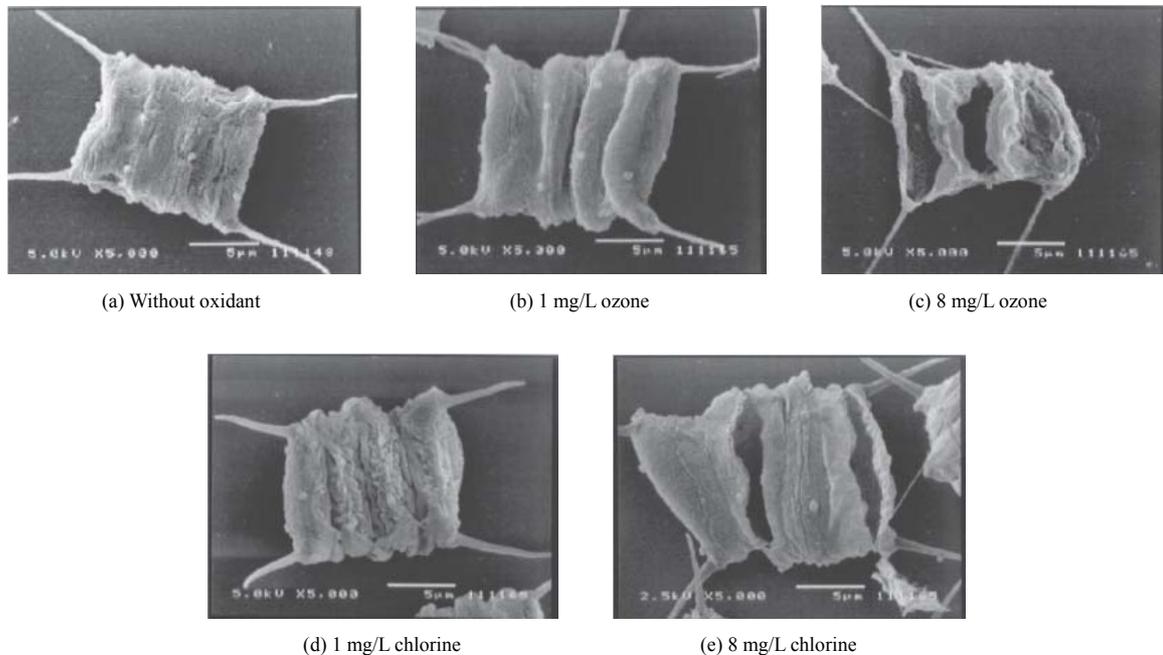


图 1 *Scenedesmus quadricauda*(细胞密度 100000 mL^{-1})氧化前后的扫描电子显微镜照片^[16]
Fig.1 SEM images of *Scenedesmus quadricauda* (cells density 100000 mL^{-1}) before and after oxidation^[16]

化微藻的胞外产物,使藻类细胞更易凝聚^[16]。大量实验证明,在低剂量时预氯化有助于微藻的混凝,但高剂量时会使藻细胞溶裂^[12,16],图1(d)和1(e)为不同剂量预氯化后藻细胞的电镜照片。预氯化处理对不同的藻种效果有所差异,马华等^[19]的研究表明,预氯化对不对称衣藻、水生集胞藻和微小裂藻效果较好,而对厚变浮游角星鼓藻和水华微囊藻效果较差,原因可能是小尺寸藻类个体粒径小,次氯酸较易渗透入细胞内部将其氧化;而对大尺寸藻类或群体藻类,次氯酸只能将其外部或外围藻类个体氧化,而不能渗入藻细胞内部或群体内部。此外,必须注意的是,预氯化会产生许多致癌性副产物,如三卤甲烷、卤乙酸等^[20,21],对用于食品、饲料等工业的微藻须谨慎使用。

3.1.3 高锰酸/高铁酸预氧化

高锰酸盐具有很强的氧化性,研究^[22,23]显示,在低剂量时,高锰酸的氧化性会促使微藻细胞分泌一些有利于细胞聚集的胞外产物,而细胞的电负性不受影响,这表明细胞没有受到损伤;但在高剂量时,高锰酸同其他氧化剂一样会使细胞溶裂,释放细胞内有机物,从而使后续回收处理更加困难。经高锰酸盐处理的藻液更易混凝沉降,其机理为^[22,23],高锰酸盐会水解生成中间体 MnO_2 , MnO_2 在水溶液中形成胶体,当水中存在金属离子时,胶体会与金属离子发生离子交换反应,使胶团表面带正电,从而吸附藻细胞,形成致密的絮团。这种包含 MnO_2 胶体的絮凝体密度较大,有利于微藻的沉降回收。图2为高锰酸钾水解生成的 MnO_2 胶体及其表面性质示意图。

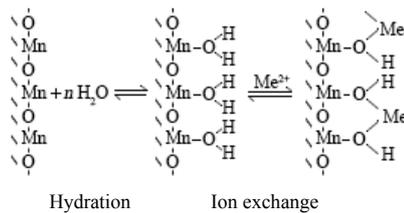


图2 高锰酸钾的水解与离子交换反应

Fig.2 Hydration and ion exchange reaction of $KMnO_4$

高铁酸盐预氧化微藻助凝的机制和高锰酸盐类似,其强氧化性会刺激细胞分泌一些有助于絮凝的物质,在低于 70 mg/L 的用量下,不会造成细胞溶裂;同时,高铁酸盐在藻液中形成的 $Fe(OH)_3$ 胶体能起吸附藻细胞的作用,在不添加铝盐等凝聚剂的情况下,就可以使细胞形成絮团,添加凝聚剂后,混凝效果进一步增强。在高铁酸钾 5 mg/L 、硫酸铝 60 mg/L 的条件下,可在 2 min 内回收微藻 70% 以上^[24]。梁好等^[25]的研究也表明,高铁酸盐预氧化可增强藻的混凝效率,减少混凝剂用量。

综上,使用各种氧化剂预处理藻液有助于微藻混凝回收。不同的药剂因氧化性和用量的不同会使微藻细胞发生结构变化、活性降低或溶裂消亡。同时,液氯等氧化剂还会氧化水中的有机物,生成对人体有害的毒性副产物。因此,工业上应用氧化法预处理藻液时应考虑其对细胞的损伤和副产物对下游工艺乃至产品的影响。

3.2 化学絮凝

絮凝沉降是微藻采收和去除应用最为广泛的技术之一。微藻细胞表面多带负电荷,因此,使其絮凝沉淀必须使用阳离子凝聚剂或絮凝剂。常用的阳离子凝聚剂(絮凝剂)包括金属盐类和高分子聚合物类。

3.2.1 金属盐

金属盐主要是通过吸附电中和、吸附架桥和网捕沉淀作用使微藻细胞絮凝沉降。 Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等游离阳离子或水解生成的各种带正电荷的水解产物能通过吸附电中和作用与带负电荷的微藻细胞形成聚集体,在特定的pH条件下,这些金属盐还可形成 $Al(OH)_3(s)$, $Fe(OH)_3(s)$, $Mg(OH)_2(s)$ 和 $CaCO_3(s)$ 等难溶物质,以网捕沉淀作用促进微藻的絮凝沉降;此外, Al^{3+} , Fe^{3+} 等金属盐还能形成 $[Al(OH)_3]_n$, $[Fe(OH)_3]_n$ 等聚合物,以吸附架桥形式作用于藻细胞,进而絮凝沉淀^[26]。

铝系金属盐和铁系金属盐是使用最为广泛的两类金属盐类絮凝剂。铁系絮凝剂操作简单、费用低,受温度影响小,絮体对微生物的亲合力强,但对设备有腐蚀性,且原水不稳定、难以保存。铝系水解过程矾花大,絮体卷扫和夹杂作用明显,应用工艺成熟,但其水解pH范围小,低温使用效果差,且有剧毒性,易受其他盐类的影响^[26]。

3.2.2 高分子聚合物

高分子聚合物絮凝微藻的主要机理是吸附架桥作用,同时也有吸附电中和作用和网捕沉淀作用。高聚物絮凝剂可分为有机和无机高分子絮凝剂两类。

目前主流无机高分子絮凝剂有聚合铝盐、聚合铁盐及两者的复合物,并有在此基础上复合一种或几种其他阳离子或阴离子基团来增强处理效果的发展趋势。聚合铝盐以聚合氯化铝、聚合硫酸铝为代表,聚合铁盐以聚合硫酸铁为代表,复合类有聚合硫酸铝铁、聚合氯化铝铁、聚合硅酸盐、聚合硫酸氯化铝铁、聚磷硫酸铁等^[27,28]。研究表明,复合无机高分子聚合物对微藻的混凝效率更好^[29]。

用于微藻混凝处理的有机高分子絮凝剂以壳聚糖为代表。壳聚糖是直链型的高分子聚分子,由于分子中存在游离氨基,在稀酸溶液中被质子化,从而使壳聚糖分子链上带上大量正电荷,成为一种典型的阳离子絮凝

剂. 它兼有电中和絮凝和吸附絮凝的双重作用, 即高分子链上的阳离子活性基团与带负电荷的胶体微粒相互吸引, 降低中和胶体微粒的表面电荷, 同时压缩了微粒的扩散层而使胶体微粒脱稳, 并借助高分子链的吸附粘附和架桥作用而产生絮凝沉降. 研究^[30-32]表明, 壳聚糖用于絮凝微藻具有较高的效率.

3.3 物理预处理

除化学药剂预处理外, 近年来, 人们还将物理法, 如电场絮凝、超声波等用于预处理微藻.

电场絮凝是絮凝法采收微藻的另一形式, 是外加电场下的载体絮凝技术. 研究表明(表 1), 微藻细胞在水溶液介质中其表面一般都具有负电性, 这些带电粒子被周围包覆的液膜平衡后, 相邻的 2 个颗粒间可能形成电容. 在外加电场作用下, 这种平衡易被打破, 于是藻细胞在载体表面聚集并形成大的絮块. 电场絮凝时, 可根据不同的情况采用直流电场或交流电场. 加入适量载体以提供足够的絮凝核心, 将有利于形成稳定的絮凝体, 同时与高效液固分离系统集成, 则能形成大规模连续化电凝分离装置^[33].

电解絮凝也是絮凝采收的一种新方法. Jiang 等^[34]利用铝电极和氢电极电解生成铝离子和氢气微泡, 铝离子可以使微藻絮凝, 同时产生的氢气微泡附着于絮凝体上而使其上浮, 从而实现微藻的富集.

超声波技术也被用于藻液的预处理. Liang 等^[35]的研究结果表明, 超声波可以通过破坏微藻细胞中的微囊泡来促进微藻的絮凝沉降, 在 40 Hz 频率、60 W 的强度下处理 15 s 可使微藻回收率提高 12.4%; 超声波的强度、处理时间都对处理结果有影响, 强度超过 60 W 会引起负面影响, 而超声波频率对实验结果影响不显著.

相比化学法, 采用物理方法预处理藻液不会带来污染, 是一种绿色的方法, 但物理法的效率一般低于化学法, 且其能耗较高, 目前应用并不广泛.

4 微藻的富集与分离

在对藻液进行预处理后, 即可进行富集与分离处理. 常用的分离方法有沉淀、气浮、离心和过滤.

4.1 沉降

沉降(沉淀)是最经典的分离方法之一. 沉降效率主要受絮凝体密度的影响, 因此, 微藻细胞本身的密度是一个重要的影响因素. 例如, 微胞藻 *Aeruginosa* 细胞内含有气泡以维持个体浮游在水面上, 其细胞密度较小, 而底栖硅藻 *A. formosa* 的细胞密度较大, 因而 *Aeruginosa* 的沉降效率小得多^[9]. 但微藻细胞的形态似乎并不影响沉降效率, 如微胞藻和小球藻是球形的, 而

Asterionella 会形成结构复杂的细胞群, 但其沉降效率却没有显著差异^[9]. 藻液中的溶氧量也是一个影响因素, 当藻细胞光合作用产生的氧气量超出藻液的饱和溶气量时, 就会析出气泡并吸附于絮凝体上, 从而影响其沉降效率^[36].

添加凝聚剂或絮凝剂是提高沉降效率的重要手段, 添加的药剂不同, 絮凝沉降的效率也不同. 总体上, 硫酸铝的回收效率大于 75%, 而硫酸铁和氯化铁在 62%~74%之间^[37-39]. 相比硫酸铁, 采用聚合硫酸铁可使回收率提高 21%~27%^[37], 但使用聚合氯化铝效率反而低于硫酸铝^[38]. 絮凝沉降后, 若采用过滤等技术进行进一步处理, 可使回收率提高到 90%以上^[38].

4.2 过滤

过滤法也是常用的固液分离法, 可以作为絮凝沉降的下游工艺, 也可以直接用于微藻的回收. 这里的过滤主要指直接过滤法.

微藻细胞的大小是直接过滤最主要的影响因素. 细胞较大(较长)或以群体形式存在的微藻不易堵塞滤膜的孔, 而个体较小的微藻却会令滤膜在很短的时间内失效. 此外, 培养液的微细颗粒、细胞代谢产生的大分子物质、细胞残片等也会引起膜的污染. 一些研究探讨了超滤^[12,40-42]、错流过滤^[3,42,43]在微藻回收中的应用, 但研究者认为, 膜过滤在小规模的微藻采收中应用效果较好, 由于成本、效率等问题, 工业规模的微藻浓缩不宜采用直接过滤法.

4.3 离心

离心分离法是目前应用最为广泛的微藻生物量采收法, 大部分微藻都可采用离心分离法采收. 1991 年, Chisti 等^[44]对离心分离法用于微藻生物量的采收进行了系统的阐述. Heasman 等^[45]对 9 种微藻进行沉降离心分离采收, 通过控制流量来控制藻液在离心机中停留的时间, 研究表明, 生物量的回收率与微藻的沉降特性、藻液的停留时间及沉降的深度有关, 在合适的条件下, 微藻回收率可达 95%.

离心分离效率较高, 但运行成本较高, 到目前为止是工业规模培养微藻应用最广泛的一种采收方法^[46-48].

4.4 泡载法

泡载法, 或称泡沫分离技术, 是矿物分选和水处理中应用非常广泛的技术(浮游分选). 它利用颗粒或与颗粒相结合的表面活性剂的疏水性, 使之吸附在人工产生的气泡上, 并随气泡上升至液面以上, 形成泡沫层, 再将泡沫层与液体分离, 从而实现目标物质的富集或回收.

虽然泡载法用于矿物分选已有较长的历史, 但在微藻采收方面的应用却鲜有报道^[49-53]. 其中值得注意的

是, Yan 等^[52]采用 Jameson 浮选机进行微藻的采收, 采收率达 98% 以上, 证明了射流成泡法应用于微藻气浮/泡载采收的可行性. Maruyama 等^[54]利用甲基化卵清蛋白为起泡剂和絮凝剂回收蓝绿藻, 回收率为 85%.

4.5 气浮法

气浮分离一般在分离前先向悬浮液中加入絮凝剂, 使悬浮的微生物或细胞产生絮凝, 然后从气浮装置底部通过气体分配头放出大量微细气泡, 这些小气泡在上浮过程中碰到絮凝体则吸附其上, 从而减小絮凝体的总体密度, 使其上浮到液体表面, 再由刮板刮入贮槽而达到悬浮物分离或微藻采收目的. 气浮法不同于泡载法之处在于, 气浮法是利用大量极其微小($<0.1\text{ mm}$)的气泡附着于微藻等絮凝体上, 使其密度变低而上浮, 而泡载法则是小颗粒附着于较大的气泡($>1\text{ mm}$)上上浮, 气浮法上浮速率低于泡载法.

气浮法的关键在于微气泡的产生. 目前, 生成微泡的方法有以下几种: (1) 机械成泡, 即通过机械力将气体切割为微小气泡. 这类方法设备简单, 但产生的气泡较大($0.5\sim 1\text{ mm}$), 不易与细小颗粒和絮凝体吸附, 强烈搅拌反而易将絮体打碎, 因此分散空气气浮不适于处理含细小颗粒与絮体的体系; (2) 溶气法, 使空气在一定压力下溶于水并呈饱和状态, 然后突然降低压力, 使气体的溶解度降低, 水中溶解的空气会从水中析出, 形成微小的气泡. 用这种方法产生的气泡直径约为 $0.01\sim 0.1\text{ mm}$, 直径小, 粒度均匀, 密集度大, 且上浮稳定, 对液体扰动微小, 因此特别适用于对疏松絮凝体、细小颗粒的分离.

目前, 溶气-释气方式的应用最为广泛, 以溶气-释气法产生微泡进行气浮的方法称为溶气气浮法 (Dissolved Air Flotation, DAF), 在水处理和微藻的采收中都有应用. 例如, Teixeira 等^[55,56]研究了 DAF 用于蓝藻采收的影响因素, 认为前期的絮凝等预处理对气浮采收效果有很大影响, 包括药剂量和处理时间等, 而操作参数如给料量、回流比等也影响采收效果, 此外, 水中存在的其他有机物也对采收效率有影响, 在最佳条件下, 蓝藻的采收率可达 92%; Jarvis 等^[57]通过向系统中添加玻璃球微($72\text{ }\mu\text{m}$)改进传统的 DAF 法, 可使不同种类微藻的采收率有所提高, 且能耗降低.

5 结论与展望

在能源高度紧张、环境问题日趋严峻的今天, 开发产油微藻具有重要的研究价值和经济、社会效益, 但目前存在的关键问题是生产成本, 特别是培养和采收的成本过高, 使之无法与传统能源竞争, 因此, 降低成本是

微藻能源市场化必须解决的问题. 然而, 对于被视为微藻产油工业化瓶颈的采收环节, 目前没有任何高效且低能耗的办法, 相关的研究也相对较少. 首先, 在预处理环节, 化学法虽然效率高, 但会产生许多副产物, 对下游处理工艺有很大影响, 而物理法能耗太高, 效率低下, 因此寻找一种绿色高效的预处理方法是需要解决的一个难题. 其次, 对浓缩富集环节同样存在低效或高能耗的问题, 因此, 从微藻培养液浓度低、颗粒细的特性出发, 气浮法将是一个可行的途径, 针对溶气气浮法工艺复杂、能耗较高的缺陷, 如何高效地产生微气泡是需要重点解决的问题.

参考文献:

- [1] Pauline S, Claire J S, Elie D, et al. Commercial Applications of Microalgae [J]. *J. Biosci. Bioeng.*, 2006, 101(2): 87-96.
- [2] Molina G E, Belarbi E H, Acien Fernandez F G, et al. Recovery of Microalgal Biomass and Metabolites: Process Options and Economics [J]. *Biotechnol. Adv.*, 2003, (20): 491-515.
- [3] Danquah M K, Gladman B, Moheimani N, et al. Microalgal Growth Characteristics and Subsequent Influence on Dewatering Efficiency [J]. *Chem. Eng. J.*, 2009, 151(1/3): 47-57.
- [4] Kanellos M. Algae Biodiesel: It's \$33 a Gallon [EB/OL]. <http://www.greentechmedia.com/articles/algae-biodiesel-its-33-a-gallon-5652.html>, 2009-02-03.
- [5] 国际石油网. 国际原油现货价格 [EB/OL]. <http://www.in-en.com/oil/quote/spot-oil.asp>, 2009-03-20.
- [6] Wang U. Cellulosic Sugar Could Be Next Sweet Investment Greentech Media [EB/OL]. <http://www.greentechmedia.com/articles/cellulosic-sugar-could-be-next-sweet-investment-idea-5042.html>, 2008-10-22.
- [7] Chisti Y. Biodiesel from Microalgae Beats Bioethanol [J]. *Trends Biotechnol.*, 2008, 26(3): 126-131.
- [8] Bucklin A. Breakthrough Development in Algal Harvesting [EB/OL]. <http://www.algaevs.com/press-release-breakthrough-development-in-algal-harvesting-dewatering-and-drying>, 2009-03-12.
- [9] Henderson R, Parsons S A, Jefferson B. The Impact of Algal Properties and Pre-oxidation on Solid-Liquid Separation of Algae [J]. *Water Res.*, 2008, 42(8/9): 1827-1845.
- [10] 邢翔, 张小葵, 杜宗军. 两种生物反应器高密度培养小球藻研究 [J]. *科技导报*, 2008, 26(23): 56-58.
- [11] Kwon B, Park N, Cho J. Effect of Algae on Fouling and Efficiency of UF Membranes [J]. *Desalination*, 2005, 179(1/3): 203-214.
- [12] Liang H, Yang Y L, Gong W J, et al. Effect of Pretreatment by Permanganate/Chlorine on Algae Fouling Control for Ultrafiltration (UF) Membrane System [J]. *Desalination*, 2008, 222(1/3): 74-80.
- [13] Kuo W S. Effects of Photolytic Ozonation on Biodegradability and Toxicity of Industrial Wastewater [J]. *J. Environ. Sci. Health, A*, 1999, 34(4): 919-933.
- [14] Chandrakanth M S, Krishnan S, Amy G L. Interactions between Ozone, AOM, and Particles in Water Treatment [J]. *J. Environ. Eng.*, 1996, 122(6): 459-468.
- [15] Chen J J, Yeh H H, Tseng C. Effect of Ozone and Permanganate on Algae Coagulation Removal—Pilot and Bench Scale Tests [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(6): 840-846.

- [16] Plummer J D, Edward J K. Effects of Chlorine and Ozone on Algal Cell Properties and Removal of Algae by Coagulation [J]. *Water Supply: Research and Technology*, 2002, 51(6): 307–318.
- [17] Yukselen M A, Halloran K, Gregory J. Effect of Ozone on the Formation and Breakup of Floccs in Raw Waters with High Algae Content [J]. *J. Environ. Sci. Health, A*, 2006, 41(6): 1173–1182.
- [18] 刘成, 黄廷林, 李玉仙. 高藻水的预氯化技术优化探讨 [J]. *工业用水与废水*, 2004, 35(3): 1–4.
- [19] 马华, 王振江, 贾柏樱. 预氯化处理高藻原水的特性分析 [J]. *供水技术*, 2007, 1(14): 23–26.
- [20] Graham J D, Wardlaw V E, Perry R, et al. The Significance of Algae as Trihalomethane Precursors [J]. *Water Sci. Technol.*, 1998, 37(2): 83–89.
- [21] Hrudey S E. Chlorination Disinfection By-products, Public Health Risk Tradeoffs and Me [J]. *Water Res.*, 2009, 43(8): 2057–2092.
- [22] Chen J J, Yeh H H. The Mechanisms of Potassium Permanganate on Algae Removal [J]. *Water Res.*, 2005, (39): 4420–4428.
- [23] 王淳弘. 前氧化剂对于藻体胞外物作用之影响 [D]. 台南: 台湾国立成功大学, 2007. 16.
- [24] Ma J, Liu W. Electiveness and Mechanism of Potassium Ferrate(VI) Preoxidation for Algae Removal by Coagulation [J]. *Water Res.*, 2002, 36(4): 871–878.
- [25] 梁好, 韦朝海, 盛选军, 等. 高铁酸盐预氧化、絮凝除藻的实验研究 [J]. *工业水处理*, 2003, 23(3): 26–29.
- [26] 王九思, 陈学民, 肖举强, 等. *水处理化学* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 29–36.
- [27] Barany S, Szepesszentgyfrgyi A. Flocculation of Cellular Suspensions by Polyelectrolytes [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004, 111(1/2): 117–129.
- [28] 雷国元, 张晓晴, 王丹鹭. 聚合铝盐混凝剂混凝除藻机理与强化除藻措施 [J]. *水资源保护*, 2007, 23(5): 50–54.
- [29] 孟红旗, 雷国元, 王光辉. 聚合氯化铝铁的性质与羟铁比的关系及其混凝除藻性能的研究 [J]. *武汉科技大学学报*, 2003, 26(4): 363–365.
- [30] Lubián L M. Concentrating Cultured Marine Microalgae with Chitosan [J]. *Aquacultural Engineering*, 1989, 8(4): 257–265.
- [31] Morales J, Noué J D, Picard G. Harvesting Marine Microalgae Species by Chitosan Flocculation [J]. *Aquacultural Engineering*, 1985, 4(4): 257–270.
- [32] Renault F, Sancey B, Badot P M, et al. Chitosan for Coagulation/Flocculation Processes—An Eco-friendly Approach [J]. *Eur. Polym. J.*, 2009, 45(5): 1337–1348.
- [33] 郑毅. 盐藻的培养和气浮采收研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2003. 13.
- [34] Jiang J Q, Graham N, Andre C, et al. Laboratory Study of Electro-Coagulation-Flotation for Water Treatment [J]. *Water Res.*, 2002, 36(16): 4064–4078.
- [35] Liang H, Nan J, He W J, et al. Algae Removal by Ultrasonic Irradiation-Coagulation [J]. *Desalination*, 2009, 239(1/3): 191–197.
- [36] Jodlowski A. Effect of Pre-oxidation on Flocculated Algal Cells Autoflotation [J]. *Environment Protection Engineering*, 2002, 28(2): 57–68.
- [37] Jiang J, Graham N. Preliminary Evaluation of the Performance of New Pre-polymerised Inorganic Coagulants for Lowland Surface Water Treatment [J]. *Water Sci. Technol.*, 1998, 37(2): 121–128.
- [38] Jun H B, Lee Y J, Lee B D, et al. Effectiveness of Coagulants and Coagulant Aids for the Removal of Filter Clogging Synedra [J]. *Water Supply: Research Technology*, 2001, 50(3): 135–148.
- [39] Drikas M, Chow C W K, House J, et al. Using Coagulation, Flocculation and Settling to Remove Toxic Cyanobacteria [J]. *Water Works Assoc.*, 2001, 93(2): 100–111.
- [40] Kwon B, Park N, Cho J. Effect of Algae on Fouling and Efficiency of UF Membranes [J]. *Desalination*, 2005, 179(1/3): 203–214.
- [41] 宫庆礼, 崔建洲, 潘克厚, 等. 超滤技术在单胞藻浓缩中的应用 [J]. *海洋科学*, 2004, 28(1): 5–7.
- [42] Rossignol N, Vandanjon L, Jaouen P, et al. Membrane Technology for the Continuous Separation Microalgae Culture Medium: Compared Performances of Cross Flow Microfiltration and Ultrafiltration [J]. *Aquacultural Engineering*, 1999, 20(3): 191–208.
- [43] Hung M T, Liu J C. Microfiltration for Separation of Green Algae from Water [J]. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 2006, 51(2): 157–164.
- [44] Chisti Y, Moo-Young M. *Fermentation Technology, Bioprocessing, Scale-up and Manufacture* [A]. Moses M, Cape R E. *Biotechnology: The Science and the Business* [C]. New York: Harwood Academic Publishers, 1991. 167–209.
- [45] Heasman M, Diemar J, O'Connor W, et al. Development of Extended Shelf-life Microalgae Concentrate Diets Harvested by Centrifugation for Bivalve Mollusks—A Summary [J]. *Aquacultural Research*, 2000, 31(8/9): 637–659.
- [46] Hori K, Okamoto J, Tanji Y, et al. Formation, Sedimentation and Germination Properties of *Anabaena akinetes* [J]. *Biochem. Eng. J.*, 2003, 14(1): 67–73.
- [47] D'Souza F M L, Lecossois D, Heasman M P, et al. Evaluation of Centrifuged Microalgae Concentrates as Diets for *Penaeus monodon* Fabricius Larvae [J]. *Aquaculture Research*, 2000, 31(8/9): 66–70.
- [48] Grima E M, Belarbi E H, Acie'n Ferna'ndez F G, et al. Recovery of Microalgal Biomass and Metabolites: Process Options and Economics [J]. *Biotechnol. Adv.*, 2003, 20(7/8): 491–515.
- [49] Rubin A J, Cassel E A, Henderson O, et al. Microflotation: New Low Gas-flow Rate Foam Separation Technique for Bacteria and Algae [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 1966, 8(1): 135–151.
- [50] Betzer N, Argaman Y, Kott Y. Effluent Treatment and Algae Recovery by Ozone-induced Flotation [J]. *Water Res.*, 1979, 14(8): 1003–1009.
- [51] Chen Y M, Liu J C, Ju Y H. Flotation Removal of Algae from Water [J]. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 1998, 12(1): 49–55.
- [52] Yan Y D, Jameson G J. Application of the Jameson Cell Technology for Algae and Phosphorus Removal from Maturation Ponds [J]. *Int. J. Miner. Process.*, 2004, 73(1): 23–28.
- [53] 曾文炉, 李宝华, 李浩然, 等. 微藻细胞的连续泡沫分离法采收 [J]. *化工学报*, 2002, 53(9): 918–923.
- [54] Maruyama H, Seki H, Suzuki A. Flotation of Blue-green Algae Using Methylated Egg Ovalbumin [DB/OL]. <http://www.sciencedirect.com>, 2009–06–16.
- [55] Teixeira M R, Rosa M J. Comparing Dissolved Air Flotation and Conventional Sedimentation to Remove Cyanobacterial Cells of *Microcystis aeruginosa*, Part I: The Key Operating Conditions [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2006, 52(1): 84–94.
- [56] Teixeira M R, Rosa M J. Comparing Dissolved Air Flotation and Conventional Sedimentation to Remove Cyanobacterial Cells of *Microcystis aeruginosa*, Part II: The Effect of Water Background Organics [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2007, 53(1): 126–134.
- [57] Jarvis P, Buckingham P, Holden B, et al. Low Energy Ballasted Flotation [J]. *Water Res.*, 2009, 4(14): 3427–3434.

A Review of Microalgae Recovery Technology

LIN Zhe, KUANG Ya-li, GUO Jin, WANG Zhang-guo

(School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China)

Abstract: Base on the characteristics of microalgae culture, different methods for pretreatment and dewatering in microalgae recovery technology have been reviewed, including pre-oxidation, chemical flocculation, physical pretreatment, sedimentation, filtration, centrifugation, foam flotation and air flotation. The results show that the cells release extra organic matters after pre-oxidation which is beneficial to flocculation sedimentation, but excess dosage of oxidant can damage the cells and even make extinction. The efficiency of successor dewatering can be greatly improved after chemical flocculation and physical pretreatment. Due to low concentration of culture and fine particles of microalgae, the problems of low efficiency and high cost may occur while using traditional methods of sedimentation, filtration, centrifugation and so on. However, air flotation is suitable for dewatering of low-concentration suspension system, and it is quite a feasible technology for microalgae recovery.

Key words: microalgae; recovery; pretreatment; dewatering