

微藻生物柴油成本控制技术进展

李斐¹, 白净^{1,2}, 常春^{1,2*}, 方书起^{1,2}, 李洪亮^{1,2}, 陈俊英^{1,2}, 韩秀丽^{1,2}

(1. 郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001;

2. 生物质炼制技术与装备河南省工程实验室, 河南 郑州 450001)

摘要: 简介了评估微藻生物柴油生产成本常用的技术经济分析和生命周期分析的系统分析方法, 并从单位细胞脂质含量、生物质产率以及资源和能量平衡的角度综述了微藻培养、微藻采收和脂质提取等成本控制技术的发展现状, 展望了未来的发展方向。

关键词: 微藻; 生物柴油; 成本; 技术进展

中图分类号: Q949.93

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)05-0016-05

Developments of cost control technologies to produce biodiesel from microalgae

LI Fei¹, BAI Jing^{1,2}, CHANG Chun^{1,2*}, FANG Shu-qi^{1,2}, LI Hong-liang^{1,2},
CHEN Jun-ying^{1,2}, HAN Xiu-li^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Engineering Laboratory of Henan Province for Biorefinery Technology and Equipment, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The methods of systematic analysis commonly used in microalgae biodiesel production cost analysis, including technical and economic analysis and life cycle analysis, are introduced. Meanwhile, from aspects of the unit cell lipid content, biomass yield and the balance of resource and energy, the development status of cost control technologies such as microalgae cultivation, harvesting and lipid extraction are summarized. Finally, the future development direction is also prospected.

Key words: microalgae; biodiesel; cost; technology developments

全球现存化石燃料只能供应人类使用几十年, 同时化石燃料的使用也导致温室气体的大量积累, 开发新能源是未来的必然趋势。生物柴油可减少 SO₂、NO 和 CO₂ 的燃烧排量, 热值高, 对内燃机适应性好, 因此在替代交通燃料和生物固碳方面具有良好的前景, 吸引了世界各国广泛关注。微藻是最理想的生物柴油原料之一, 能量密度高, 平均光合效率高达陆生植物的 50 倍; 产油能力高, 每公顷能生产 12 000 L 生物柴油, 是其他能源作物的 1~2 倍^[1]; 与其他生物质原料相比, 不与农作物争地, 山地、海洋、荒漠等边际地方均可以养殖。然而在微藻生物柴油产业发展过程中还必须考虑到工艺路线的技术革新和大规模商业化的经济可行性, 成本控制技术作为它们的结合点, 是微藻生物柴油产业走向现实的关键。

1 主要生产工艺和产品

微藻生物柴油的主要生产工艺如图 1 所示, 上游技术包括藻种获取和微藻培养, 下游技术包括微藻采收和脂质提取^[2]。另外, 通过生物精炼技术对

残余生物质综合利用, 还可以生产多种副产品(图 1), 例如通过厌氧消化产生沼气, 消化残余物用作土壤肥料; 提取微藻蛋白用作动物饲料和添加剂; 分离出合适碳链长度的脂肪酸, 生产高价值化工产品, 如二十二碳六烯酸; 还可以将碳水化合物通过厌氧发酵, 转化为 H₂、溶剂和有机酸。在微藻生物柴油生产工艺的每个技术环节上都包括数个不同的工艺路线选择, 为了打通一条工业化技术路线, 需要研究各环节上成本控制技术的最新进展和具体问题。

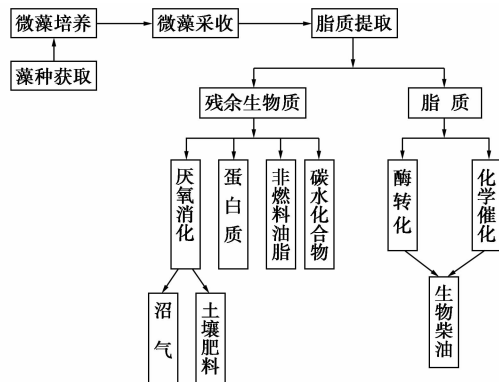


图 1 利用微藻开发生物柴油的工艺路线

收稿日期: 2014-12-05; 修回日期: 2015-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(21176227, U1404519)

作者简介: 李斐(1991-), 男, 硕士生; 常春(1973-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为生物质能源化工, 通讯联系人, 0371-67780093, chunchang@zzu.edu.cn。

2 系统分析方法

影响微藻生物柴油生产成本的主要因素包括单位细胞脂质含量、生物质产率以及资源和能量平衡等^[3],这些因素是衡量成本控制技术的标准。由于各个因素复杂多变且相互影响,需要用到系统性的分析方法,国际上常用的分析方法有技术经济分析(techno-economic assessment, TEA)和生命周期分析(life cycle assessment, LCA)等。TEA是高度的交叉科学,包括基于地理信息系统(geographic information system, GIS)的地理信息收集和可视化分析、系统和过程的优化,以及在不同尺度上对物流供应链的整体分析。Pantaleo等^[4]通过TEA的混合线性程序,对城市多种生物质能的供应链进行了系统分析,总结出了生物质能供应的一些关键技术和未来的前景。LCA可以用来分析微藻产能路线的能量平衡,通常用净产能比(net energy ratio, NER)来衡量,

NER > 1 为能量正输出,NER < 1 为能量负输出, Pierre等^[5]通过LCA分析发现微藻培养、微藻采收、脂质提取3个步骤占据生产过程中的主要能耗,导致微藻与其他生物原料相比在能量平衡上的劣势。

3 成本控制技术

目前微藻生物柴油生产成本主要分布在微藻培养、微藻采收和脂质提取3个环节,为了降低成本,需要明确各个生产环节上的成本控制技术的研究进展,并用TEA和LCA对微藻生物柴油生产过程中的成本影响因素进行系统分析。

3.1 微藻培养

微藻培养是整个生产工艺上成本最高的环节,表1^[6-7]中汇总了目前微藻培养的主要技术和各项成本,通过代谢调控、能源综合利用和扩大培养技术可以在各个方面降低培养成本。

表1 微藻培养主要技术和成本汇总

主要技术类型	优点	缺点	相关投入	成本/(美元·a ⁻¹)
太阳能聚热系统(CSP)	太阳能利用率高,稳定性好	设备投入高	设备成本和操作成本	28.3
废气废水耦合培养(Fwc)	降低原料成本,耦合废水处理过程	引入其他污染物,增加实际运输成本	CO ₂	5.8
			氮源	2.07
			磷源	2.12
开放培养系统	成本低廉	光衰减严重,易染菌	开放池塘基建和土地投入	71
密闭培养系统	培养密度高,环境稳定	设备投入过高	光生物反应器投入	522

微藻代谢调控主要包括培养方案优化和基因工程技术,通过代谢调控可以调节目前细胞脂质含量和生物质产率之间的严重矛盾,从而提高培养效率,并在整个工艺流程上降低生产成本。培养方案优化是在代谢水平上通过采用最佳培养方式或者最适环境条件来改良传统培养方案。传统的微藻培养方案主要是缺氮培养,缺氮状态下细胞脂质含量较高,产物可以更多地转向生物柴油使NER高于供氮状态,但无法兼顾生物质产率,而且完全缺氮条件下光合效率和生长状况都会受到抑制^[8]。中国科学院武汉植物园的Wen等^[9]通过优化培养方式,将恒化培养器中的稀释速率和硝酸盐补充速率控制在0.48~1.44 mmol/g和0.78~4.56 mmol/g进行连续培养,实现了蛋白核小球藻XQ-20044细胞生长和脂质积累的同时进行,将脂质日产率从96.28 mg/L提高到了144.93 mg/L。但基于目前的藻种,用生理水平上的代谢调控还不能从根本上解决脂质含量和生物质产率的矛盾,需要分子水平上

的基因工程技术,闫晋飞^[10]利用基因工程技术将大肠杆菌的乙酰辅酶A合成酶基因引入到海洋裂壶藻中得到转基因裂壶藻,脂质含量和生物质产率均得到提高。

能源综合利用是通过对资源和能量的高效利用或者再循环来减少能源投入,上海交通大学张庭婷等^[11]用LCA分析发现,培养微藻过程中消耗的化石能源占了上游生产总化石燃料消耗的73.8%,因此对能源的综合利用关系到整个微藻生物柴油产业的资源能量平衡。目前能源综合利用技术主要包括太阳能聚热系统(concentrated solar power, CSP)和废气废水耦合培养技术(flue gas and wastewater co-utilization, FWC)。CSP是将太阳能转化为热能通过加热储存在水、油、沙粒等介质中,在需要时用来发电给微藻培养供能的系统,可以弥补太阳能受时间天气影响的缺点,为微藻培养提供持续稳定供能,Zhao等^[12]用石墨泡沫和MgCl₂混合物作为储热介质,建立了一种CSP相变储热系统,对太阳能转化

效率可以达到 25% ~ 30%。FWC 是利用废水所提供的水资源和 N、P 等营养源和工业烟道气中的 CO₂ 源进行微藻培养,达到节省资源同时治理污染的目的,目前主要废水类型包括生活污水、养殖废水、发酵废水、造纸废水等,FWC 的选址还要考虑运输和气候对成本的影响,Orfield 等^[13]用 TEA 中地理信息系统估算了 254 个城市地区的 FWC 生产成本并进行比较,发现 FWC 选址在城市附近最有利于节省运输成本,选择气候温暖的地区可节省设备投资。

微藻扩大培养包含对工业规模下微藻培养系统的设计、建造和运行等一系列过程,需要投入大量资源和设备,目前主要的扩大培养方式有开放系统(如开放池塘)和密闭系统(如光生物反应器)等,但还不能确定哪一种最适合工业化培养。开放池塘成本低廉,但光衰减严重,培养深度只能达到 15 ~ 30 cm,微藻培养密度被限制在 10% 左右,不仅降低了设备利用率,而且增加了后续采收的难度,部分研究采用异养培养方式,回避了光衰减问题,但增加了资源和能量的投入,浪费了微藻固定 CO₂ 的潜力。光生物反应器与开放池塘相比,培养密度更高,易于维持最优条件,但设备投入更高,难以扩大规模。基于此,一些研究者开发出封闭式光生物反应器与开放池塘串联的培养系统,兼具两者的优点,但具体生产效果如何,需建立 TEA 等系统的评价标准并在实际操作中进一步验证。

3.2 微藻采收

微藻采收成本占总生产成本的 20% ~ 30%,采收技术主要有絮凝、离心和过滤,表 2^[14-15]汇总了絮凝、离心、过滤等采收技术的成本和能耗,通过优化采收工艺和借鉴其他行业开发新方法可以降低采收成本。

表 2 微藻采收成本和能耗汇总

主要技术类型	优点	缺点	成本/ (美元· hm ⁻²)	能耗/ (kWh· m ⁻³)
絮凝	设备投入低	去水率低	2000	≈0
离心	处理速度快,回收率高	成本高,能耗高	12500	3.29
过滤	效率较高,成本适中	适用性有限,膜污染	9884	0.5 ~ 5.9

絮凝法包括阳离子絮凝、电絮凝、生物絮凝等。一些研究者借鉴水处理技术,开发出新型阳离子絮凝剂壳聚糖,与传统絮凝剂相比,壳聚糖具有无毒性不需要回收的优势,不会影响微藻生长和下游脂质

提取,还可以用黏土或无机物与壳聚糖复合,或用有机物对壳聚糖分子链进行修饰得到改性壳聚糖,增强其絮凝性和适用范围^[16]。电絮凝法是利用铝或铁作为阳极,通过电解进行连续絮凝且不需要回收絮凝剂,但能耗很高,Kim 等^[17]用脉冲波电极代替了传统的直流电极,节省了 32% 的电量和 7% 的铝用量。近几年用微生物代谢产物作为絮凝剂产生了新型的生物絮凝法,这种方法絮凝成本较低,且具有安全无污染的特点,Kim 等^[18]用细菌 *Paenibacillus* sp. AM49 对几种绿藻进行了絮凝,回收率能达到 90% 以上。

离心在工业分离中适用性广泛,生物质回收率在 90% 以上,但设备投入和能耗很高。降低能耗是优化离心技术的关键,但目前大部分方法都伴随着收率上的损失,Dassey 等^[19]发现通过增大藻液的流量可以明显降低能耗,使微藻生物柴油成本从原来的 4.52 美元/L 降低到 0.864 美元/L,但同时也降低了回收率。

过滤法的回收率通常可达到 80% ~ 90%,但能耗和膜污染是目前的主要问题。一些研究者通过借鉴其他行业开发出正向渗透膜过滤,利用膜内外盐度差异采收海水环境下的微藻,不需要加入化学试剂,且能耗低,适合海水藻类的采收^[20]。在实际生产中还可以通过优化滤膜清洗技术来降低膜污染,Kwon 等^[21]发现采用反向冲洗,并每隔 10 min 清洗一次,是中空纤维滤膜的最优清洗方案,60 min 内回收率达到 90% 以上。

3.3 脂质提取

脂质提取主要包括脱水和萃取 2 个步骤,表 3^[22-23]中汇总了脱水和萃取的成本和能量平衡。脱水是在萃取前将上游采收得到的藻浆用日光或固定床等方法干燥的过程,但目前最有效的脱水技术只能将藻浆含水量降低至质量分数 65% ~ 80%,超过这个点会导致能耗和成本加剧^[24]。萃取是利用有机溶剂将微藻从水中分离出来的过程,传统溶剂主要有甲醚、正己烷等,但萃取效率较低且萃取剂回

表 3 脂质提取成本和能量平衡汇总

步骤	成本投入/美元		主要技术	NER
	设备成本	操作成本		
脱水	250000	45251	日光干燥	1.12
			固定床干燥	1.13
萃取	150000	7332	正己烷	0.95
			甲醚	1.43

收困难。目前通过改良传统萃取技术和开发新型萃取工艺回避脱水步骤可以降低提取成本。

改良传统萃取技术主要通过提高萃取效率和萃取剂回收率。萃取效率的提高意味着单位时间成本的降低。Axelsson 等^[25]开发了一种单级萃取法,在萃取率不变的条件下处理通量提高了5倍。Zhang 等^[26]用超声波破碎法辅助有机溶剂萃取,将萃取时间从12 h降低到了15 min。为了解决萃取剂回收困难的问题,一些研究者利用超临界CO₂作为萃取剂,回收时只需控制温度和压力使流体恢复气态即可分离油脂^[27]。

但基于传统工艺的技术改良不能回避脱水这个高能耗步骤,为了避免脱水,近几年产生了亚临界水萃取、膜基萃取和原位萃取等新型提取方法。亚临界水萃取是利用水是在略低于临界温度时性质类似有机溶剂的性质,用水作为萃取剂不需要预脱水,但需要施加高温高压来维持临界温度下水的液态,所以能耗还比较高。Harvind 等^[28]改进了亚临界水萃取中的加热方式,发现利用微波辅助加热可以将能耗降低到传统加热方式的1/2~1/8,并能够实现脂质的完全萃取。膜基萃取是通过固定微孔膜界面分隔水相和溶剂相,在相界面发生传质,具有稳定的两相状态,浙江大学的冯国栋^[29]从3种中空纤维膜材料和2种萃取剂中选取了PVDF和乙酸乙酯作为膜基萃取的最佳组合,萃取率达到了56.2%。原位油脂萃取法利用有机溶剂与微藻混养,发生转酯反应并使油脂不断从水相萃取至溶剂相,实现微藻收获和脂质提取相耦合的连续过程,浙江大学的Zhang 等^[30]用十四烷作为有机溶剂与布朗葡萄藻建立了原位萃取体系,萃取率达到51.15%,藻细胞的存活率大于90%,但这种方法距离工业生产还有一段距离。

按照占总体成本比重排列,微藻培养>微藻采收>脂质提取,3个环节占据微藻生物柴油生产的主要成本,同时三者相互之间密切相关,培养环节的藻密度过低是回收成本过高的根源,采收环节得到的藻液浓度又是影响脂质提取成本的关键,因此开发成本控制技术既要侧重主要环节,又要综合考虑不同环节间的耦合,有必要建立TEA、LCA等系统分析体系对成本进行整体性评估。

4 展望

目前微藻生物柴油生产的成本控制技术,预计5~10年能产生新的突破。在培养环节,随着基因

工程技术的进步,有望开发出更理想的工程藻种,可以在总体上降低生产成本,另外随着培养系统的改良和创新可以大大降低扩大培养的投入;在采收环节,随着生物絮凝等新技术的开发,可以同时实现采收设备和能耗的降低;在脂质提取环节,一些新技术不仅能避开脱水步骤,还可以将采收和提取相耦合,随着进一步改良,可以开发出一条生物柴油生产的完整工艺。

为了推动微藻生物柴油的工业化,还需要通过系统分析来指导技术改革和投资方向。关于微藻生物柴油的TEA和LCA分析已有报道,但大部分研究是以假设和个人数据为基础,很难对生产系统各个单元进行准确量化地分析。未来还需要进一步完善的是:①进一步识别成本控制技术及其相互间的交叉影响,把握各个生产环节上最新的研究进展;②建立较大规模的示范工程,提供不同工艺路线上更详细的运行数据;③利用现有的信息,开发更加精准的模型和系统分析方法,降低成本分析的不确定性。

参考文献

- [1] 高春芳,余世实,吴庆余. 微藻生物柴油的发展[J]. 生物学通报,2011,46(6):1-5.
- [2] 陈伟,沈英,赵云. 微藻生物柴油酯交换技术的研究进展[J]. 机电技术,2014,38(1):128-131.
- [3] Manandhar Shrestha K, Hildebrand M. Development of flow cytometric procedures for the efficient isolation of improved lipid accumulation mutants in a *Chlorella* sp. microalga[J]. Journal of Applied Phycology,2013,25(6):1643-1651.
- [4] Pantaleo A M, Giarola S, Bauen A, et al. Integration of biomass into urban energy systems for heat and power. Part II: Sensitivity assessment of main techno-economic factors[J]. Energy Conversion and Management,2014,83(7):362-376.
- [5] Pierre Collet, Laurent Lardon, Arnaud H elias, et al. Biodiesel from microalgae Life cycle assessment and recommendations for potential improvements[J]. Renewable Energy,2014,71(11):525-533.
- [6] Ryan Davis, Andy Aden, Philip T. Pienkos. Techno-economic analysis of autotrophic microalgae for fuel production[J]. Applied Energy,2011,88(10):3524-3531.
- [7] Benjamin Taylor, Ning Xiao, Janusz Sikorski, et al. Techno-economic assessment of carbon-negative algal biodiesel[J]. Applied Energy,2013,106(6):262-274.
- [8] 王璐瑶, 灵敏, 李爱芬, 等. 不同缺氮营养水平对金色奥杜藻生长及[J]. 中国生物工程杂志,2012,32(6):48-56.
- [9] Wen X, Geng Y, Li Y. Enhanced lipid production in *Chlorella pyrenoidosa* by continuous culture[J]. Bioresource Technology,2014,

- 161(6):297-303.
- [10] 闫晋飞. 利用基因工程手段提高两种微藻的生物量与特定代谢产物产量[D]. 沈阳:沈阳药科大学,2013.
- [11] 张庭婷,谢晓敏,黄震. 微藻生物柴油全生命周期分析[J]. 上海交通大学学报,2014,48(6):750-755.
- [12] Zhao W, France D M, Yu W, *et al.* Phase change material with graphite foam for applications in high-temperature latent heat storage systems of concentrated solar power plants[J]. *Renewable Energy*,2014,69(9):134-146.
- [13] Orfield N D, Keoleian G A, Love N G. A GIS based national assessment of algal bio-oil production potential through flue gas and wastewater co-utilization [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2014, 63(4):76-85.
- [14] 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.
- [15] Jason C Quinn, Gordon T Smith, Cara Meghan Downes, *et al.* Microalgae to biofuels lifecycle assessment—multiple pathway evaluation[J]. *Algal Research*,2014,4(4):116-122.
- [16] 董锐,周健,董毛毛,等. 壳聚糖絮凝微藻的研究进展及展望[J]. 环境科学与技术,2014,37(1):88-93.
- [17] Kim J, Ryu B, Lee Y, *et al.* Continuous harvest of marine microalgae using electrolysis: Effect of pulse waveform of polarity exchange [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*,2014,37(7):1249-1259.
- [18] Kim D, La H, Ahn C, *et al.* Harvest of *Scenedesmus* sp. with bio-flocculant and reuse of culture medium for subsequent high-density cultures[J]. *Bioresource Technology*,2011,102(3):3163-3168.
- [19] Dassey A J, Theegala C S. Harvesting economics and strategies using centrifugation for cost effective separation of microalgae cells for biodiesel applications [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 128(1):241-245.
- [20] 张海阳,匡亚莉,林喆. 能源微藻采收技术研究进展[J]. 化工进展,2013,32(9):2092-2098.
- [21] Kwon H, Lu M, Lee A J. Optimization of hollow fiber membrane cleaning process for microalgae harvest [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*,2014,31(6):949-955.
- [22] Delrue F, Setier P A, Sahut C An, *et al.* An economic, sustainability, and energetic model of biodiesel production from microalgae [J]. *Bioresource Technology*,2012,111(5):191-200.
- [23] Elia Armandina Ramos Tercero, Giacomo Domenicali, Alberto Bertucco. Autotrophic production of biodiesel from microalgae: An updated process and economic analysis [J]. *Energy*, 2014, 76(1):807-815.
- [24] Cooney M J, Young G, Pate R. Bio-oil from photosynthetic microalgae: Case study [J]. *Bioresource Technology*,2011,102(1):166-177.
- [25] Axelsson M, Gentili F. A single-step method for rapid extraction of total lipids from green microalgae [J]. *Plos One*, 2014, 9(2):e89643.
- [26] Zhang X, Yan S, Tyagi R D, *et al.* Ultrasonication assisted lipid extraction from oleaginous microorganisms [J]. *Bioresource Technology*,2014,158(4):253-261.
- [27] 田文杰,郝小红,王锦秀,等. 超临界 CO₂ 萃取微藻生物活性物质的研究进展[J]. 应用化工,2013,42(8):1524-1526.
- [28] Harvind K Reddy, Tapaswy Muppaneni, Sun Yingqiang, *et al.* Subcritical water extraction of lipids from wet algae for biodiesel production [J]. *Fuel*,2014,133(1):73-81.
- [29] 冯国栋. 微藻高油脂的生物合成与膜基萃取研究[D]. 杭州:浙江大学,2012.
- [30] Zhang F, Cheng L, Xu X, *et al.* Application of membrane dispersion for enhanced lipid milking from *botryococcus braunii* FACHB 357 [J]. *Journal of Biotechnology*,2013,165(1):22-29. ■

陶氏化学助力汽车行业可持续发展

陶氏化学(Dow)旗下的陶氏汽车系统业务部在2015上海国际汽车展期间向汽车制造厂商和合作伙伴介绍了丰富的智能解决方案,这些创新技术符合中国汽车行业可持续发展的迫切需求,同时也代表陶氏化学助力中国可持续城镇化、帮助应对环境问题挑战的强大产品阵容:

(1) BETAMATE™ 结构胶,确保不同材质的白车身基板牢固连接,减轻汽车质量,增强稳定性;(2) BETA FORCE™ 结构粘结系统,是复合材料与其他不同材质进行连接的理想选择,广泛应用于各种轻量化设计;(3) SPEC FLEX™ 聚氨酯

系统,专门为汽车座椅、内饰、NVH(噪声、振动和舒适性)等应用量身定制,确保更低密度、更高舒适性、快速生产周期、良好隔音效果、更少异味;(4) VORA FORCE™ 复合材料系统是陶氏行业领先的环氧配方系统,具有超快速固化的特点,使轻量化碳纤维复合材料的量产成为可能,并满足欧盟化学品监管体系 REACH 的 2015 无毒规范,同时挥发性有机化合物(VOC)排放极低,达到最严苛的相关环保要求。陶氏汽车系统同时致力于减少汽车在制造过程中的碳足迹,提升车辆的安全性能。(万晓雨)