



ПОЛУЧЕНИЕ БИОНЕФТИ ПУТЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СЖИЖЕНИЯ ВЛАЖНОЙ БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ*

М.С. Власкин¹, А.В. Григоренко¹, Н.И. Чернова^{1,2}, С.В. Киселева^{1,2}, В. Кумар³

¹Объединенный институт высоких температур РАН
д. 13/2, ул. Ижорская, Москва, 125412, Россия
тел.: +7(495) 485-93-90; e-mail: presley1@mail.ru

²МГУ имени М.В. Ломоносова, Географический факультет
д. 1, Ленинские горы, Москва, 119991, Россия
тел.: +7 (495) 939-42-57; e-mail: k_sophia_v@mail.ru

³Уттарачалский университет, Химический факультет
г. Прем Нагар, Дехрадун, ш. Уттаракханд, 248007, Индия
тел.: +911352770300; e-mail:vinodkdhatwalia@gmail.com

doi: 10.15518/isjaee.2018.22-24.068-079

Заключение совета рецензентов: 06.08.18 Заключение совета экспертов: 09.08.18 Принято к публикации: 15.08.18

Работа посвящена исследованию процесса гидротермального сжижения микроводорослей и изучению физико-химических свойств полученной бионефти. Приведено описание новой энергоэффективной установки, созданной для проведения процесса гидротермального сжижения микроводорослей с рекуперацией тепла, и результаты исследования процесса гидротермального сжижения биомассы микроводорослей *Arthrospira platensis* при температуре 280 °С (время выдержки – 1 ч). В результате экспериментально проведенного гидротермального сжижения была получена бионефть со значительно более высоким содержанием углерода и более низким содержанием кислорода и азота по сравнению с исходной биомассой. Бионефть была получена без использования органических растворителей. Выход бионефти составил 29,5 % с теплотой сгорания 34,2 МДж/кг. Для оценки фракционного состава бионефти был проведен термогравиметрический анализ: около 80 % пришлось на фракцию бионефти с температурой испарения до 400 °С. Выход бензиновой фракции бионефти составил 26 %. Одним из основных преимуществ технологии гидротермального сжижения является возможность достижения относительно высокой термодинамической энергоэффективности процесса путем оптимизации теплотехнической схемы установки. Впервые проведены сравнительные термодинамические оценки затрат энергии при гидротермальном сжижении и сушке биомассы микроводорослей, а также вклада рекуперации тепловой энергии в повышение эффективности гидротермального сжижения. Представлены результаты расчетов, показывающие, что благодаря рекуперации тепла гидротермальное сжижение обладает высокой термодинамической эффективностью и поэтому представляется весьма перспективным способом переработки биомассы микроводорослей в биотопливо. Согласно полученным оценкам, рекуперация позволяет экономить до 35 % тепловой энергии, затрачиваемой на гидротермальное сжижение.

Ключевые слова: биотопливо; бионефть; микроводоросли; гидротермальное сжижение; рекуперация тепла и питательных веществ.

BIO-OIL PRODUCTION BY HYDROTHERMAL LIQUEFACTION OF MICROALGAE BIOMASS

M.S. Vlaskin¹, A.V. Grigorenko^{1,2}, N.I. Chernova^{1,2}, S.V. Kiseleva², V. Kumar³

¹Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences
13/2 Izhorskaya St., Moscow, 125412, Russia
tel.: +7(495) 485-93-90, e-mail: presley1@mail.ru

²Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography
1 Leninskie Gori, Moscow, 119991, Russian
tel: +7 (495) 939-42-57, e-mail: k_sophia_v@mail.ru

*Власкин М.С., Григоренко А.В., Чернова Н.И., Киселева С.В., Кумар В. Получение бионефти путем гидротермального сжижения влажной биомассы микроводорослей // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2018;22-24:68-79.

³Dept. of Chemistry, UCALS, Uttaranchal University
Arcadia Grant, Chandanwari, Prem Nagar, Dehradun, Uttarakhand-248007, India
tel.: +911352770300; e-mail: vinodkdhatwalia@gmail.com

doi: 10.15518/isjaee.2018.22-24.068-079

Referred 6 August 2018 Received in revised form 9 August 2018 Accepted 15 August 2018

This article presents a new energy efficient installation created for the process of hydrothermal liquefaction of microalgae with heat recovery. The studying results of the microalgae biomass (*Arthrospira platensis*) hydrothermal liquefaction at a temperature of 280 °C (holding time is 1 h) are shown. By hydrothermal liquefaction, bio-oil was obtained with much higher content of carbon and lower content of oxygen and nitrogen than the original biomass. Bio-oil was obtained without the use of organic solvents. The output of bio-oil is 29.5%, the heat of combustion is 34.2 MJ / kg. Thermogravimetric analysis was carried out to evaluate the fractional composition of bio-oil. The fraction of bio-oil with evaporation temperature up to 400 °C is about 80 %. The output of the petrol fraction of bio-oil is 26%. The study first held the comparative thermodynamic estimates of energy consumption during hydrothermal liquefaction and drying microalgae biomass, as well as the contribution of thermal energy recovery to increasing the efficiency of hydro-thermal liquefaction. The article presents the results of calculations showing that due to heat recovery, hydrothermal liquefaction has high thermodynamic efficiency and is therefore a very promising way of processing the microalgae biomass for obtaining biofuel. According to the estimates, recuperation can save up to 35% of the thermal energy spent on hydrothermal liquefaction.

Key words: biofuel; bio-oil; microalgae; hydrothermal liquefaction; heat and nutrient recuperation.



Михаил Сергеевич
Власкин
Mikhail Vlaskin

Сведения об авторе: канд. тех. наук, заведующий лабораторией энергоаккумулирующих веществ Объединенного института высоких температур РАН.

Образование: МФТИ (2008 г.).

Область научных интересов: возобновляемые источники энергии; новые энергоносители; биоэнергетика.

Публикации: более 60, в том числе патенты на изобретения.

h-index 12 (по РИНЦ) 8; ORCID 0000-0001-6549-9939

Research ID Q-7100-2017

Publons: publons.com/a/1432449/

Scopus Author ID 25628784900

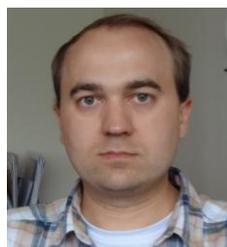
Information about the author:

Ph.D. in Engineering, Head of the Energy Accumulating Materials Laboratory of Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Science.

Education: Moscow Institute of Physics and Technology, 2008.

Research interests: renewable energy sources; new energy carriers; bioenergy.

Publications: more than 60, including patents.



Анатолий
Владимирович
Григоренко
Anatolii Grigorenko

Сведения об авторе: научный сотрудник лаборатории энергоаккумулирующих веществ Объединенного института высоких температур РАН.

Образование: МИФИ (2006 г.).

Область научных интересов: возобновляемые источники энергии; новые энергоносители; биоэнергетика.

Публикации: более 30, в том числе патенты на изобретения.

h-index 12 (по РИНЦ) 5; ORCID 0000-0002-0642-9559

Researcher ID T-7418-2018

publons.com/a/1605585/

Scopus Author ID 55596555900

Information about the author:

Researcher at the Energy Accumulating Materials Laboratory of Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Science.

Education: Moscow Engineering Physics Institutel, 2006.

Research interests: renewable energy sources; new energy carriers; bioenergy.

Publications: more than 30, including patents.



Надежда Ивановна
Чернова
Nadezhda Chernova

Сведения об авторе: канд. биол. наук, доцент, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории возобновляемых источников энергии географического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Образование: биолого-почвенный факультет МГУ(1974 г.).

Область научных интересов: биоconversion солнечной энергии; водородная энергетика; скрининг микроводорослей и цианобактерий для целей энергетика.

Публикации: более 140, в том числе патенты.

h-index 11 (по РИНЦ); ORCID 0000-0002-8578-8495

Research ID E-6714-2014

Scopus Author ID 56319554900

Information about the author:

D.Sc. in Biology, Associate Professor, Senior Researcher at Renewable Energy Sources Laboratory (Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography).

Education: Faculty of Biology, Lomonosov Moscow State University, 1974.

Research interests: bioconversion of solar energy; algal energetic; screening of microalgae and cyanobacteria for energy.

Publications: more than 140, including patents.





Софья
Валентиновна
Киселева
Sofia Kiseleva

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории возобновляемых источников энергии географического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Образование: физический факультет МГУ (1987 г.).

Область научных интересов: возобновляемые источники энергии; оценка ресурсов ВИЭ; лабораторное моделирование динамических процессов в океане.

Публикации: более 100, в том числе патенты на изобретения.

h-index 12 (по РИНЦ)

ORCID 0000-0001-5836-8615

Research ID E-3324-2014

Scopus Author ID 57201352245

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Senior Researcher at the Renewable Energy Sources Laboratory, Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography.

Education: Faculty of Physics Lomonosov Moscow State University, 1987.

Research interests: renewable energy sources; resource evaluation; ecology-geographical aspects of renewable energy; laboratory modeling of ocean and atmosphere's dynamical process.

Publications: more than 100, including patents.



Винод Кумар
Vinod Kumar

Сведения об авторе: канд. хим. наук, доцент кафедры химии Уттаранчалского университета, Дехрадун, Индия.

Образование: H.N.B. Гархвальский университет Сринагар, Уттаракханд, Индия (2006 г.).

Область научных интересов: бионефть из водорослей; биотопливо; очистка сточных вод; преобразование отходов в энергию; биохимия; биохимия растений.

Публикации: более 40, в том числе патенты на изобретения.

ORCID 0000-0003-1808-1980

Scopus Author ID 38961177200

Information about the author: Ph.D. in Chemistry, Assistant Professor, Department of Chemistry, Uttarakhand University, Dehradun, India.

Education: H.N.B. Garhwal University Srinagar, Uttarakhand, India, 2006.

Research interests: algal biofuel; biofuel; waste water treatment; waste-to-energy; biochemistry; plant biochemistry.

Publications: more than 40, including patents.

1. Введение

Биоэнергетика считается одним из наиболее перспективных направлений в современной возобновляемой энергетике [1]. В настоящее время коммерческие виды биотоплива в основном производятся из пищевых и растительных культур, включая сахарный тростник, сахарную свеклу, растительные масла и животные жиры. Однако производство такого рода биотоплива (биотопливо первого поколения) напрямую конкурирует с производством сельскохозяйственных культур [2]. Сырьем для биотоплива второго поколения служат отходы сельскохозяйственных, лесозаготовительных и деревообрабатывающих производств, несъедобные компоненты продовольственных культур, а также специально выращиваемые для этих целей непродовольственные культуры [3]. Производство такого биотоплива не оказывает значительного негативного воздействия на продовольственную безопасность и окружающую среду, однако остается мало привлекательным с экономической точки зрения [2–3].

Микроводоросли представляют собой еще один перспективный источник сырья для получения возобновляемого биотоплива [4], относящегося к третьему поколению. Данный вид биомассы не является традиционным пищевым или кормовым сырьем и выращивается на непригодных для растениеводства территориях. Урожайность микроводорослей по

биомассе и маслу (липидам) превышает соответствующую урожайность наземных растений в десятки раз [5].

Традиционно промышленное культивирование микроводорослей связано главным образом с производством дорогостоящих пищевых и кормовых добавок [6]. Кроме того, микроводоросли используют для очистки сточных вод [7–8]. Основными проблемами, сопряженными с промышленным культивированием микроводорослей, являются подбор наиболее подходящего штамма [9–11] и выбор оптимальных условий культивирования [12–14]. В настоящее время всё более актуальной становится проблема переработки микроводорослей в биотопливо. При этом проблема выбора или создания такой технологии переработки биомассы, которая могла бы обеспечить минимальные энергетические затраты на производство биотоплива, не решена.

В данной работе представлено описание новой установки, созданной для проведения процесса гидротермального сжижения микроводорослей с рекуперацией тепла. В состав установки входят реакторы автоклавного типа и рекуперативные теплообменные аппараты. Впервые проведены сравнительные термодинамические оценки затрат энергии при гидротермальном сжижении и сушке биомассы микроводорослей, а также вклада рекуперации тепловой энергии в повышение эффективности гидротермального сжижения.



Список обозначений	
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
C	Углерод
CO ₂	Углекислый газ
H	Водород
N	Азот
O	Кислород
S	Сера
T	Температура, °C
<i>Аббревиатуры и единицы измерения</i>	
μE / (м ² × сек)	Микроэйнштейн на м ² за секунду (единицы измерения потока световой энергии)
TГА	Термогравиметрический анализ

2. Теоретический анализ

Традиционный способ получения биотоплива в виде биодизеля из микроводорослей обычно включает в себя индукцию липидов в биомассе, отделение биомассы от культуральной жидкости и ее сушку, экстракцию полученных липидов растворителями и их переэтерификацию в метиловые эфиры жирных кислот, составляющих биодизельное топливо («биодизель») [15, 16]. Очевидными недостатками такого способа получения биодизеля являются высокие энергетические затраты и использование небезопасных органических растворителей (например, метанол). Помимо этого, в биодизель преобразуется только липидная часть микроводорослей, тогда как большая часть биомассы микроводорослей, включающей также белки и углеводы, не принимает участия в производстве биотоплива.

Другая проблема переработки микроводорослей в биотопливо связана с их высокой влажностью после стадии культивирования (80 ÷ 90 % по массе). При таком содержании влаги традиционные методы термической переработки, такие как пиролиз или газификация, являются неэффективными. Перед пиролизом содержание влаги в биомассе, как правило, не должно превышать 20 %. Для того чтобы удалить 1 кг воды из биомассы, необходимо потратить 2,571 МДж тепловой энергии, тогда как теплотворная способность сухой биомассы составляет около 15 МДж/кг.

В последние годы развитие получили следующие гидротермальные технологии переработки биомассы микроводорослей: гидротермальная карбонизация (целевой продукт – твердое топливо, температура процесса до 250 °C); гидротермальное сжижение (целевой продукт – жидкое топливо, температура процесса в диапазоне 250 ÷ 450 °C); гидротермальная газификация (целевой продукт – газообразное топливо, температура процесса выше 450 °C) [17]. Наибольший интерес вызывает технология гидротермального сжижения микроводорослей с получением в качестве целевого продукта жидкого биотоплива (бионефти) [17–18]. Одним из основных ее преимуществ является то, что вклад в выход бионефти вносят не только липиды, но также углеводы и белки, что повышает суммарный выход продукта [19]. До-

полнительное преимущество заключается в отсутствии необходимости в стадии предварительной сушки исходного сырья. Микроводоросли могут подаваться в реактор гидротермального сжижения во влажном состоянии, например, в виде водной суспензии. При этом необходимо обеспечить эффективный тепло- и массообмен в процессе термообработки микроводорослей, а также решить вопрос с разделением продуктов гидротермального сжижения (бионефти, водорастворимого продукта, твердого остатка и газообразных продуктов).

3. Экспериментальная часть

3.1 Исходная биомасса

В качестве модельного сырья для исследований была выбрана биомасса микроводоросли *Arthrospira platensis*. Такой выбор был обусловлен тем, что это один из наиболее распространенных и доступных для культивирования и накопления биомассы штаммов микроводорослей. Ранее исследование гидротермального сжижения данного вида микроводорослей проводилось в работах [20–21].

Клоновая культура *A. platensis* rsemsu 1/02- P [22] характеризуется прямыми трихомами, образовавшимися в результате естественной морфологической изменчивости при многолетнем культивировании в лабораторных условиях. Исходный штамм был выделен из озера на севере Республики Чад. Штамм в обычных условиях культивирования является продуцентом белка и ненасыщенных жирных кислот [23].

Биомасса была получена в фотобиореакторе открытого типа объемом 1 000 л с освещенностью $55 \pm 5 \mu E / (m^2 \times сек)$ при температуре $T = 21 \text{ }^\circ C$ полунепрерывным способом. Фотобиореактор оборудован приповерхностным перемешивающим устройством. Для культивирования использовалась классическая среда Заррука [24].

В табл. 1 представлен элементный состав используемой в экспериментах биомассы *A. platensis*. Элементный состав был определен на анализаторе VARIO EL III Elementar Analysen systeme GmbH. Предварительная сушка исходной биомассы осуществлялась в сушильном шкафу Binder VD53 при температуре 105 °C.



Таблица 1

Элементный состав (масс. % в сухом беззольном состоянии) и содержание золы в *A. platensis*.
Содержание кислорода определялось вычитанием

Table 1

Element composition (wt% in dry ashless state) and ash content in *A. platensis*.
The oxygen content was determined by subtraction

Биомасса	C	H	N	S	O	Зола, %
<i>A. platensis</i>	49,86	7,29	11,3	3,99	27,56	6,0

В табл. 2 представлен биохимический состав используемой биомассы *A. platensis*.

Таблица 2

Биохимический состав *A. platensis*, масс. %

Table 2

Biochemical composition of *A. platensis*, wt. %

Биомасса	Белки	Липиды	Углеводы
<i>A. platensis</i>	60,7	12,1	7,1

3.2. Экспериментальная установка

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки.

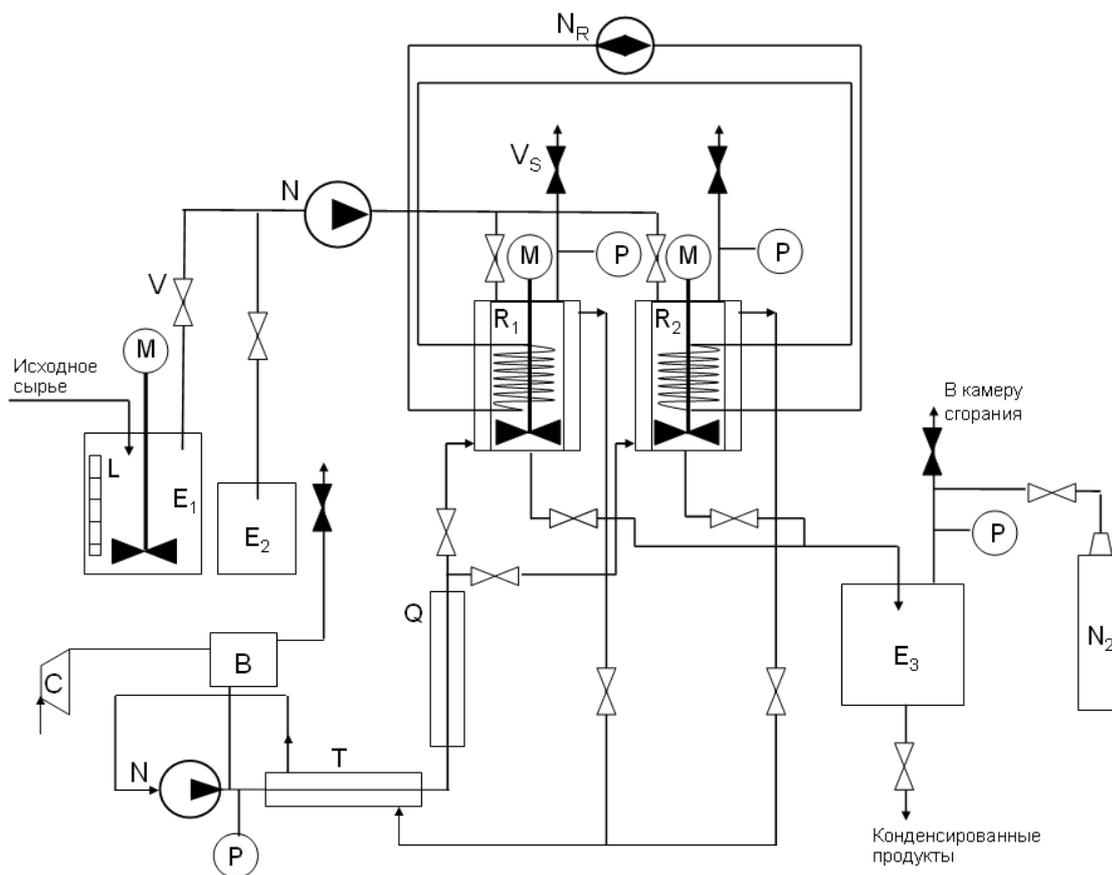


Рис. 1 – Схема экспериментальной установки:

R₁, R₂ – реакторы автоклавного типа с перемешивающим устройством и змеевиком охлаждения/нагрева; E₁ – емкость для приема исходного сырья; E₂ – емкость с промывочной водой; E₃ – емкость приема продуктов гидротермального сжижения; N – насосы высокого давления; NR – насос реверсивный; C – компрессор воздушный; B – буфер; T – теплообменник; Q – нагреватель; N₂ – баллон с азотом; M – мешалки; P – датчики давления; V – клапаны; VS – клапаны предохранительные; L – датчик уровня

Fig. 1 – The scheme of the experimental plant:

R₁, R₂ – autoclave reactors with agitator and cooling / heating coil; E₁ – receiving capacity of raw materials; E₂ – capacity with rinsing water; E₃ – receiving capacity of hydrothermal liquefaction products; N – high pressure pumps; NR – reverse pump; C – air compressor; B – buffer; T – heat exchanger; Q – heater; N₂ – cylinder with nitrogen; M – mixers; P – pressure sensors; V – valves; VS – safety valves; L – level sensor

Исходное сырье поступает в емкость E_1 , из которой далее с помощью насоса высокого давления поступает в один из реакторов гидротермального сжижения (R_1 , R_2). После закачки микроводорослевой суспензии в реактор (R_1) следует промывка трубопроводов водой из емкости E_2 . Реактор нагревается через рубашку, по которой подается разогретая вода высокого давления. Циркуляционная вода в рубашку реактора подается насосом высокого давления N через теплообменный аппарат и нагреватель. После реактора циркуляционная вода подается снова в теплообменный аппарат и буферную емкость. Давление в данной магистрали создается воздушным компрессором. После нагрева реактора и его выдержки при определенной температуре следует охлаждение реактора. С помощью реверсивного насоса в змеевик охлаждения, расположенный внутри реактора, подается охлаждающий теплоноситель, в результате чего тепло передается из реактора R_1 в реактор R_2 , в котором при подаче сырья также идет процесс гидротермального сжижения. Таким образом осуществляется рекуперация тепловой энергии для повышения энергоэффективности процесса в целом. Продукты гидротермального сжижения из обоих реакторов выводятся в емкость E_3 , где осуществляется разделение газообразных и конденсированных продуктов гидротермального сжижения.

Объем каждого реактора-автоклава составляет 1,6 л, при этом реактор рассчитан на давление 25 МПа и максимальную температуру эксплуатации 400 °С. Температура внутри реактора измеряется с помощью температурных датчиков, которые находятся в специальных трубках (гильзах), погруженных в реактор.

3.3. Методика проведения эксперимента

На первых этапах исследования гидротермальному сжижению подвергались модельные образцы влажной биомассы микроводорослей, которые получались путем смешения 800 г дистиллированной воды и 200 г сухой биомассы микроводорослей. Перед экспериментом реактор герметизировался и продувался азотом. Затем запускался нагрев реактора до определенной температуры. В данном случае реактор разогревался до температуры 280 °С. Продолжительность процесса нагрева до заданной температу-

ры составляла около 120 мин, выдержка при этой температуре – 60 мин (стандартное время выдержки для большого количества ранее проведенных исследований по гидротермальному сжижению). По завершении процесса выдержки нагрев реактора прекращался. После остывания реактора, конденсированные продукты гидротермального сжижения вывелись в отдельную емкость E_3 .

Конденсированные продукты гидротермального сжижения представляли собой смесь двух несмешивающихся жидкостей и твердого остатка. В нижней части емкости E_3 находился водорастворимый продукт, сверху – менее плотная темная смолоподобная жидкость (бионефть). Бионефть от водорастворимого продукта отделялась механически без помощи органических растворителей. Твердый остаток отделялся фильтрованием на бумажном фильтре.

Элементный анализ (содержание С, Н, N, O, S) образцов бионефти осуществлялся на анализаторе Thermo Scientific Flash 2000 HT (содержание кислорода вычислялось путем вычитания). Анализ полученных образцов проводился в пятикратной повторности; рассчитывалось среднее значение содержания элементов и погрешность определения, которая не превышала 5 %.

Для оценки фракционного состава бионефти был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) на термическом анализаторе STA PT1600 (Linseis Messgeraete GmbH). Образец бионефти в количестве около 50 мг помещался в корундовый тигель. Нагрев тигля осуществлялся в среде аргона. Скорость нагрева составляла 2 °С/мин до температуры 500 °С, далее скорость нагрева составляла 5 °С/мин до температуры 800 °С.

Удельная теплота сгорания образцов сухих микроводорослей и бионефти определялась с помощью калориметра ИКА С6000. Для калибровки прибора применялась бензойная кислота.

4. Результаты и их обсуждение

В табл. 3 представлены параметры и результаты эксперимента по гидротермальному сжижению микроводорослей.

Параметры и результаты эксперимента

Таблица 3

Table 3

Experimental parameters and results

Параметр	Значение
Максимальная температура реактора, °С	280
Время выдержки при максимальной температуре, мин	60
Максимальное давление в реакторе, бар	108
Остаточное давление в реакторе после остывания, бар	18
Загруженное количество воды, г	800
Загруженное количество микроводорослей, г	200
Выход твердого остатка, г	16
Выход бионефти, г	59

В ходе нагрева в реакторе установилось давление, превосходящее давление, соответствующее насыщению пара для данной температуры (280 °С). Это объясняется частичной газификацией биомассы, которая усиливалась с ростом температуры. Давление насыщенных водяных паров при температуре 280 °С составляет 64 бар, тогда как максимальное давление в реакторе в ходе эксперимента составило 108 бар, что на 44 бар выше давления насыщенных паров воды.

Выход бионефти (при температуре 280 °С и времени выдержки 1 ч) составил 59 г, или 29,5 % от загруженного в реактор количества микроводорослей. Остаточное давление в реакторе после остывания составило 18 бар. Если основным компонентом газообразных продуктов является CO₂, что неоднократно подтверждалось в ходе ранее проведенных экспериментальных исследований [17], то расчетный выход газообразных продуктов составил около 25 г (12,5 %), при этом выход твердого остатка – 16 г (8 %). Следовательно, выход водорастворимого продукта гидротермального сжижения составил: 200 – 59 – 25 – 16 = 100 г (50 %).

Полученный выход бионефти хорошо согласуется с результатами предыдущих работ [21, 25]. Так, в работе [21] выход легкой фракции бионефти при температурах 200 °С и 250 °С составил около 18 % и 25 % соответственно, при этом выход тяжелой фракции бионефти был незначительным. Максимальный выход бионефти был достигнут при температуре 350 °С, при которой выходы отдельно легкой и тяжелой фракций составили около 14 % и 25 %.

Относительно высокий выход водорастворимого продукта гидротермального сжижения (50 %) требует проработки его дальнейшего использования (утилизации). Один из возможных путей – это возврат водорастворимого продукта в процесс гидротермального сжижения. Ранее было показано, что в ито-

ге это приводит к большему выходу полезного продукта гидротермального сжижения (бионефти) [26]. В то же время водорастворимый продукт содержит большое количество азот- и фосфорсодержащих веществ, которые могут быть использованы как питательные вещества в процессе роста растений и микроорганизмов [27–29]. Химические вещества, которые в нем присутствуют, могут служить дополнительным источником питательных веществ для выращивания микроводорослей [30–34]. Данное направление представляется наиболее перспективным для промышленного производства биотоплива из биомассы микроводорослей.

В табл. 4 представлен элементный состав бионефти, полученной в результате гидротермального сжижения биомассы *A. platensis*. По сравнению с исходной биомассой в бионефти наблюдается более высокое содержание углерода и более низкое содержание кислорода и азота. Кислород и азот переходили в газообразные продукты гидротермального сжижения и водорастворимые соединения. Содержание водорода и серы в бионефти немного ниже, чем их концентрация в исходной биомассе. Результаты анализа элементного состава бионефти согласуются с результатами предыдущих работ в этой области [21, 25]. В то же время содержание углерода в бионефти остается значительно меньше содержания углерода в обычной нефти (около 85 %), а содержание кислорода в бионефти значительно превышает аналогичный показатель для традиционной нефти (1 ÷ 5 %). Это приводит к относительно невысокой удельной теплоте сгорания бионефти (34,2 МДж/кг) по сравнению с традиционной нефтью (42 ÷ 45 МДж/кг). Однако это существенно выше удельной теплоты сгорания сухих микроводорослей, которая составила 20,9 МДж/кг.

Таблица 4

Элементный состав бионефти (в сухом беззольном состоянии)

Table 4

Elemental composition of bio-oil (in a dry ashless state)

Массовая доля, %				
C	H	O	N	S
69,1	6,0	18,0	4,1	2,8

Бионефть, полученная посредством гидротермального сжижения, требует дальнейшей переработки. Для повышения теплотворной способности необходимо снизить содержание кислорода, серы (довольно высокое) и азота. Кроме того, снижение содержания азота сократит выбросы NO_x в результате сжигания биотоплива.

На рис. 2 представлены результаты ТГА полученного образца бионефти. Масса образца при нагреве до 800 °С уменьшилась примерно на 85 %, при этом около 80 % пришлось на фракцию бионефти с температурой испарения до 400 °С. Доля бензиновой фракции (изменение массы до температуры 200 °С) в образце бионефти составила около 26 %.



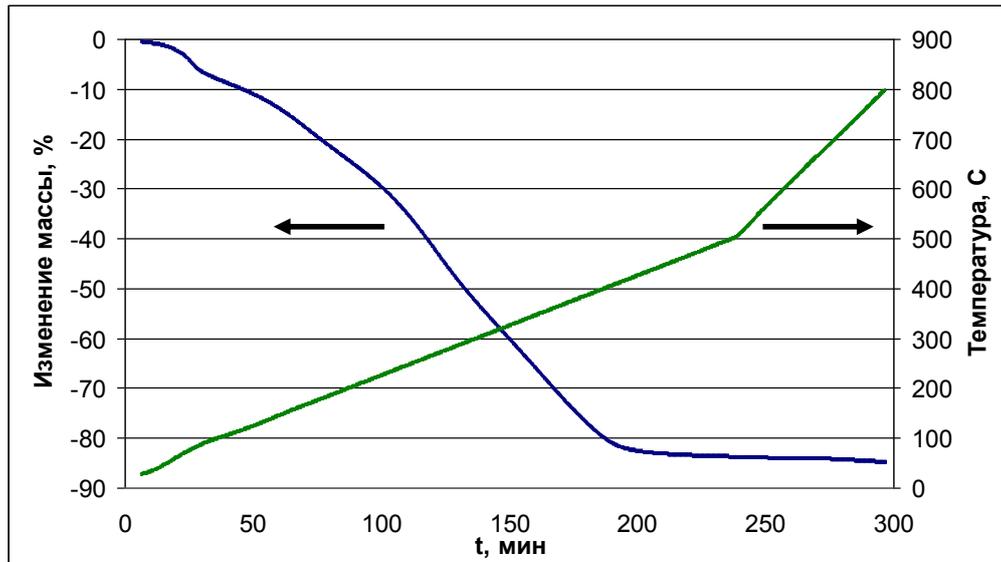


Рис. 2 – Изменение массы образца бионефти в процессе нагрева в среде аргона и зависимость температуры от времени в ходе ТГА эксперимента

Fig. 2 – The mass change of the bio-oil sample under the heating in argon and the temperature dependence on the time (results of thermogravimetric analysis)

Одним из основных преимуществ технологии гидротермального сжижения является возможность достижения относительно высокой термодинамической эффективности путем оптимизации теплотехнической схемы установки. T-S диаграмма на рис. 3 иллюстрирует процесс сушки при атмосферном давлении, а также процесс гидротермальной обработки влажной биомассы при 300 °С с рекуперацией тепловой энергии и без таковой. Линия 1–2–3 на рис. 3а соответствует процессу сушки биомассы при атмосферном давлении. Количество тепловой энергии, необходимой для удаления влаги из биомассы в процессе сушки, составляет $h_3 - h_1 = 2676 - 105 = 2571$ (кДж/кг), где h_3 – энтальпия сухого насыщенного водяного пара при температуре 100 °С; h_1 – энтальпия воды при стандартных условиях. Данное количество тепловой энергии соответствует закрашенной области на рис. 3а.

Процесс гидротермальной обработки, показанный на рис. 3б линией 1–4, представляет собой процесс нагрева до 300 °С при давлении, обеспечивающем подержание воды в жидком состоянии. Количество тепловой энергии, необходимой для гидротермальной обработки, составляет $h_4 - h_1 = 1344 - 105 = 1239$ (кДж/кг), где h_4 – энтальпия воды при температуре 300 °С. Данное количество тепловой энергии соответствует закрашенной области на рис. 3б.

Очевидно, что для сушки при атмосферном давлении требуется в два раза больше энергии, чем для гидротермальной обработки при 300 °С. Кроме того, атмосферная сушка производит низкопотенциальное тепло в виде пара с температурой 100 °С. Данное тепло может быть использовано только для нагрева воды до температуры около 70 °С (30 °С – это минимально необходимая разница температур между более нагретым и менее нагретым рабочими телами,

между которыми осуществляется теплообмен). Такая рекуперация тепла (линия 1–2' на рис. 3с) позволяет сэкономить следующее количество тепловой энергии: $h_2 - h_1 = 293 - 105 = 188$ (кДж/кг), где h_2 – энтальпия воды при температуре 70 °С; – то есть менее 8 % от той энергии, которая затрачена на сушку при атмосферном давлении (2 571 кДж/кг). На рис. 3с показана T-S диаграмма для процесса сушки при атмосферном давлении с рекуперацией тепла. Количество энергии, возвращаемое рекуперацией тепла, представлено как незакрашенная область под линией 1–2'.

Напротив, вода, нагретая до 300 °С в процессе гидротермальной обработки, обладает относительно высоким потенциалом для рекуперации тепла. Этот потенциал может быть использован в процессе нагрева воды, соответствующего линии 1–4' (нагрев до 270 °С) на рис. 3д. Это означает, что количество энергии, возвращаемое процессом рекуперации тепла после процесса гидротермальной обработки при 300 °С, составляет $h_4 - h_1 = 1185 - 105 = 1080$ (кДж/кг), где h_4 – энтальпия воды при температуре 270 °С. В данном случае количество возвращаемой тепловой энергии составляет 87 % от затраченной в процессе гидротермальной обработки (1 239 кДж/кг). Количество энергии, возвращаемое рекуперацией тепла, показано как незакрашенная область ниже линии 1–4' на рис. 3с. Таким образом, минимально необходимая энергия в процессе гидротермальной обработки при 300 °С с рекуперацией тепла соответствует заштрихованной области на рис. 3д. Такой степени рекуперации тепла можно достичь благодаря высокому давлению процесса гидротермальной обработки, поддерживающему высокотемпературный потенциал среды.



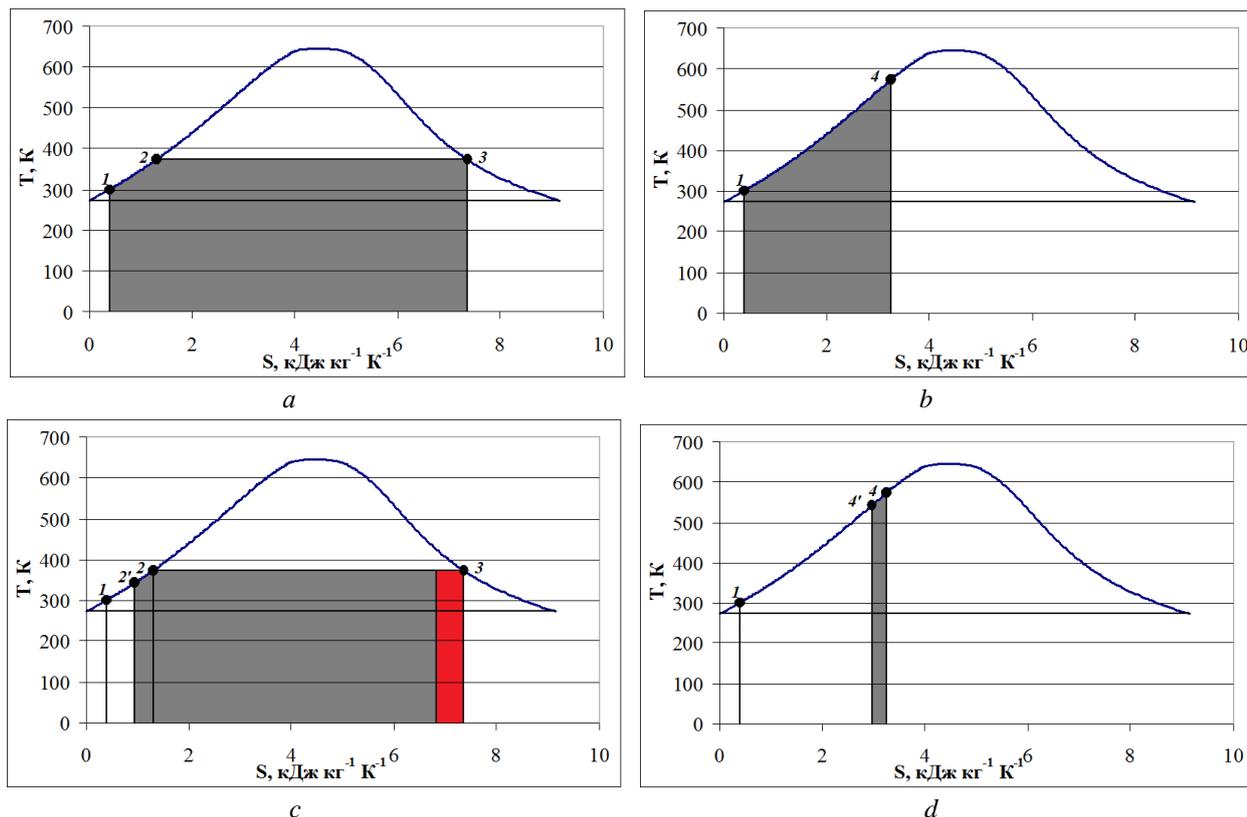


Рис. 3 – T-S диаграммы, показывающие процессы сушки при атмосферном давлении (а – без рекуперации тепла, с – с рекуперацией тепла) и гидротермальной обработки при 300 °С (b – без рекуперации тепла, d – с рекуперацией тепла): линия 1–2–3 – процесс нагрева воды до 100 °С и испарения при 100 °С при атмосферном давлении; линия 1–4 – процесс нагрева воды до 300 °С при давлении, обеспечивающем поддержание жидкого состояния воды

Fig. 3 – T-S diagrams show the drying processes at atmospheric pressure (a – without heat recovery, c – with heat recovery) and hydrothermal treatment at 300 °C (b – without heat recovery, d – with heat recovery): line 1–2–3 – the process of heating water to 100 °C and evaporation at 100 °C at atmospheric pressure; line 1–4 – the process of heating water to 300 °C at a pressure that maintains the liquid state of water

Итак, высокая термодинамическая эффективность процесса гидротермального сжижения может быть достигнута при одновременно осуществляемых процессах гидротермальной обработки и рекуперации тепла. Такое совмещение процессов гидротермального сжижения и рекуперации тепла реализовано в разработанной авторами данной статьи установке. После гидротермальной обработки тепловая энергия одного реактора передается второму реактору, загруженному свежей порцией суспензии микроводорослей. Далее следует подогрев реактора до заданной температуры с помощью нагревателя. В результате рекуперация позволяет экономить до 35 % тепловой энергии, затрачиваемой на гидротермальное сжижение, что делает данный процесс еще более выгодным по сравнению с сушкой при атмосферном давлении. Следует напомнить, что в случае с гидротермальным сжижением не требуется сушки исходного сырья, и после гидротермального сжижения процесс отделения полезного продукта (бионефти) становится более простым и энергетически менее затратным, чем отделение микроводорослей от воды.

5. Заключение

Гидротермальное сжижение представляется весьма перспективным способом переработки биомассы микроводорослей в биотопливо, в том числе, благодаря потенциально высокой термодинамической эффективности процесса гидротермальной конверсии биомассы микроводорослей. В результате экспериментально проведенного гидротермального сжижения биомассы микроводорослей *A.platensis* была получена бионефть с более высоким содержанием углерода и более низким содержанием кислорода и азота по сравнению с исходной биомассой. Выход бионефти находился на уровне 30 % с теплотой сгорания порядка 34 МДж/кг. В то же время характеристики бионефти уступают характеристикам традиционной нефти, в частности, она имеет более низкую теплоту сгорания, чем обычная нефть, и требует дальнейшего снижения содержания кислорода, серы и азота. Помимо этого, необходимы меры по увеличению выхода бензиновой фракции бионефти, который в этих экспериментах составил 26 %. Улучшить качество бионефти можно, например, с помо-

шью катализаторов. Не менее важной задачей, требующей дополнительной проработки, является утилизация (использование) водорастворимого продукта гидротермального сжижения, выход которого в данной работе составил 50 % от загруженного в реактор количества микроводорослей. Наиболее перспективным направлением представляется применение его в качестве дополнительного источника питательных веществ в цикле выращивания микроводорослей.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-58-45009).

Acknowledgment

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research. Project № 18-58-45009.

Список литературы

- [1] World Energy Outlook 2012. International Energy Agency. – 2012. – 690 p.
- [2] Adenle, A.A. Global assessment of research and development for algae biofuel production and its potential role for sustainable development in developing countries / A.A. Adenle, G.E. Haslam, L. Lee // *Energy Policy*. – 2013. – Vol. 61. – P. 182–195.
- [3] Alam, F. Biofuel from Algae- Is It a Viable Alternative? / Alam F. [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2012. – Vol. 49. – P. 221–227.
- [4] Raslavičius, L. Producing transportation fuels from algae: In search of synergy / L. Raslavičius [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2014. – Vol. 40. – P. 133–142.
- [5] Chernova N.I., Kiseleva S.V., Popel' O.S. Efficiency of the biodiesel production from microalgae / N.I. Chernova, S.V. Kiseleva, O.S. Popel' // *Thermal Engineering*. – 2014. – Vol. 61. – No. 6. – P. 399–405.
- [6] Vigani, M. Food and feed products from microalgae: Market opportunities and challenges for the EU / M. Vigani [et al.] // *Trends Food Sci Technol*. – 2015. – Vol. 42. – No. 1. – P. 81–92.
- [7] Pittman, J.K. The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources / J.K. Pittman, A.P. Dean, O. Osundeko // *Bioresour Technol*. – 2011. – Vol. 102. – No. 1. – P. 17–25.
- [8] Kumar V., Kumar A., Nanda M. Pretreated animal and human waste as a substantial nutrient source for cultivation of microalgae for biodiesel production / V. Kumar, A. Kumar, M. Nanda // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2018. – Vol. 25. – No. 22. – P. 22052–22059.
- [9] Taleb, A. Screening of freshwater and seawater microalgae strains in fully controlled photobioreactors for biodiesel production / A. Taleb [et al.] // *Bioresour Technol*. – 2016. – Vol. 218. – P. 480–490.
- [10] Hu, X. Selection of microalgae for high CO₂ fixation efficiency and lipid accumulation from ten *Chlorella* strains using municipal wastewater / Hu X. [et al.] // *JEnvS*. – 2016. – Vol. 46. – P. 83–91.
- [11] Neofotis, P. Characterization and classification of highly productive microalgae strains discovered for biofuel and bioproduct generation / Neofotis P. [et al.] // *Algal Research*. – 2016. – Vol. 15. – P. 164–178.
- [12] Courchesne, N.M.D. Enhancement of lipid production using biochemical, genetic and transcription factor engineering approaches / N.M.D. Courchesne [et al.] // *J Biotechnol*. – 2009. – Vol. 141. – No. 1–2. – P. 31–41.
- [13] Zheng, Y. Two-stage heterotrophic and phototrophic culture strategy for algal biomass and lipid production / Zheng Y. [et al.] // *Bioresour Technol*. – 2012. – Vol. 103. – No. 1. – P. 484–488.
- [14] Yee, W. Feasibility of various carbon sources and plant materials in enhancing the growth and biomass productivity of the freshwater microalgae *Monoraphidium griffithii* NS16 / W. Yee // *Bioresour Technol*. – 2015. – Vol. 196. – P. 1–8.
- [15] Чернова, Н. И. Проблемы получения биотоплива третьего поколения: воздействие стрессоров на накопление нейтральных липидов в сине-зеленых водорослях (цианобактериях) / Н. И. Чернова [и др.] // *Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология" (ISJAEE)*. – 2014. – № 12 (152). – С. 70–83.
- [16] Salam, K.A. A sustainable integrated in situ transesterification of microalgae for biodiesel production and associated co-product-a review / K.A. Salam, S.B. Velasquez-Orta, A.P. Harvey // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – Vol. 65. – P. 1179–1198.
- [17] Vlaskin, M.S. Hydrothermal liquefaction of microalgae to produce biofuels: state of the art and future prospects / M.S. Vlaskin [et al.] // *Thermal Engineering*. – 2017. – Vol. 64. – No. 9. – P. 627–636.
- [18] Chernova, N.I. Renewable energy technologies: enlargement of biofuels list and co-products from microalgae / N.I. Chernova [et al.] // *MATEC Web Conf*. – 2017. – Vol. 112. – No. 10010.
- [19] Elliott, D.C. Review of recent reports on process technology for thermochemical conversion of whole algae to liquid fuels / D.C. Elliott // *Algal Research*. – 2016. – Vol. 13. – P. 255–263.
- [20] Jena, U. Comparative Evaluation of Thermochemical Liquefaction and Pyrolysis for Bio-Oil Production from Microalgae / U. Jena, K.C. Das // *Energy & Fuels*. – 2011. – Vol. 25. – No. 11. – P. 5472–5482.
- [21] Jena, U. Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis* / U. Jena, K.C. Das, J.R. Kastner // *Bioresour Technol*. – 2011. – Vol. 102. – No. 10. – P. 6221–6229.
- [22] Chernova, N.I. Microalgae biofuels: Induction of lipid synthesis for biodiesel production and biomass residues into hydrogen conversion / N.I. Chernova, S.V. Kiseleva // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – No. 5. – P. 2861–2867.



[23] Пат. 2322489 С1 Российская Федерация, МПК6 С12Н 1/12, С12R 1/89 Штамм *Arthrospira platensis* (Nordst.) Geitl. 1/02-Т/03-5 – продуцент белковой биомассы / Коробкова Т.П., Чернова Н.И., Киселева С.В., Зайцев С.И.; заявители и патентообладатели Коробкова Т.П., Чернова Н.И., Киселева С.В., Зайцев С.И. – №2006122671/13; заявл. 27.06.06; опубл. 2008/04/20, Бюл. № 11. – 7 с: 3 ил., 3 табл.

[24] Zarrouk C. Contribution a l'etude d' une cyanophycee. Influence de diverse facteurs physiques et chimiques sur la croissance et la photosynthese de *Spirulina maxima* (Setch et Gardner) Geitler: University of Paris, France; 1966.

[25] Toor, S.S. Hydrothermal liquefaction of *Spirulina* and *Nannochloropsis salina* under subcritical and supercritical water conditions / S.S. Toor [et al.] // *Bioresour Technol.* – 2013. – Vol. 131. – P. 413–419.

[26] Biller, P. Effect of hydrothermal liquefaction aqueous phase recycling on bio-crude yields and composition / P. Biller [et al.] // *Bioresour Technol.* – 2016. – Vol. 220. – P. 190–199.

[27] Lu, J. Simultaneous production of biocrude oil and recovery of nutrients and metals from human feces via hydrothermal liquefaction / J. Lu [et al.] // *Energy Convers Manage.* – 2017. – Vol. 134. – P. 340–346.

[28] Zhou, Y. A synergistic combination of algal wastewater treatment and hydrothermal biofuel production maximized by nutrient and carbon recycling / Y. Zhou [et al.] // *Energy & Environmental Science.* – 2013. – Vol. 6. – No. 12. – P. 3765–3779.

[29] Bagnoud-Velásquez, M. First developments towards closing the nutrient cycle in a biofuel production process / M. Bagnoud-Velásquez [et al.] // *Algal Research.* – 2015. – Vol. 8. – P. 76–82.

[30] Garcia Alba, L. Microalgae growth on the aqueous phase from Hydrothermal Liquefaction of the same microalgae / L. Garcia Alba [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2013. – Vol. 228. – P. 214–223.

[31] Biller P., Nutrient recycling of aqueous phase for microalgae cultivation from the hydrothermal liquefaction process / P. Biller [et al.] // *Algal Research.* – 2012. – Vol. 1. – No. 1. – P. 70–76.

[32] Lopez Barreiro, D. Cultivation of microalgae with recovered nutrients after hydrothermal liquefaction / D. Lopez Barreiro [et al.] // *Algal Research.* – 2015. – Vol. 9. – P. 99–106.

[33] Chen, L. Recycling nutrients from a sequential hydrothermal liquefaction process for microalgae culture / L. Chen // *Algal Research.* – 2017. – Vol. 27. – P. 311–317.

[34] Leng, L. Use of microalgae to recycle nutrients in aqueous phase derived from hydrothermal liquefaction process / L. Leng [et al.] // *Bioresour Technol.* – 2018. – Vol. 256. – P. 529–542.

[35] Valdez, P.J. Hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp.: Systematic study of process variables and analysis of the product fractions / P.J. Valdez [et al.] // *Biomass Bioenergy.* – 2012. – Vol. 46. – P. 317–331.

References

[1] World Energy Outlook 2012. International Energy Agency. 2012. 690 p.

[2] Adenle A.A., Haslam G.E., Lee L. Global assessment of research and development for algae biofuel production and its potential role for sustainable development in developing countries. *Energy Policy*, 2013;61:182–195.

[3] Alam F., Date A., Rasjidin R., Mobin S., Moria H., Baqui A. Biofuel from Algae- Is It a Viable Alternative? *Procedia Engineering*, 2012;49:221–227.

[4] Raskavičius L., Semenov V.G., Chernova N.I., Keršys A., Kopeyka A.K. Producing transportation fuels from algae: In search of synergy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014;40:133–142.

[5] Chernova N.I., Kiseleva S.V., Popel' O.S. Efficiency of the biodiesel production from microalgae. *Thermal Engineering*, 2014;61(6):399–405.

[6] Viganì M., Parisi C., Rodríguez-Cerezo E., Barbosa M.J., Sijtsma L., Ploeg M., Enzing C. Food and feed products from micro-algae: Market opportunities and challenges for the EU. *Trends Food Sci. Technol.*, 2015;42(1):81–92.

[7] Pittman J.K., Dean A.P., Osundeko O. The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources. *Bioresour Technol.*, 2011;102(1):17–25.

[8] Kumar V., Kumar A., Nanda M. Pretreated animal and human waste as a substantial nutrient source for cultivation of microalgae for biodiesel production. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018;25(22):22052–22059.

[9] Taleb A., Kandilian R., Touchard R., Montalescot V., Rinaldi T., Taha S., Takache H., et al. Screening of freshwater and seawater microalgae strains in fully controlled photobioreactors for biodiesel production. *Bioresour Technol.*, 2016;218:480–490.

[10] Hu X., Zhou J., Liu G., Gui B. Selection of microalgae for high CO₂ fixation efficiency and lipid accumulation from ten *Chlorella* strains using municipal wastewater. *JEnvS*, 2016;46:83–91.

[11] Neofotis P., Huang A., Sury K., Chang W., Joseph F., Gabr A., Twary S., et al. Characterization and classification of highly productive microalgae strains discovered for biofuel and bioproduct generation. *Algal Research*, 2016;15:164–178.

[12] Courchesne N.M.D., Parisien A., Wang B., Lan C.Q. Enhancement of lipid production using biochemical, genetic and transcription factor engineering approaches. *J. Biotechnol.*, 2009;141(1–2):31–41.

[13] Zheng Y., Chi Z., Lucker B., Chen S. Two-stage heterotrophic and phototrophic culture strategy for algal biomass and lipid production. *Bioresour Technol.*, 2012;103(1):484–488.

[14] Yee W. Feasibility of various carbon sources and plant materials in enhancing the growth and biomass productivity of the freshwater microalgae



Monoraphidium griffithii NS16. *Bioresour Technol.*, 2015;196:1–8.

[15] Chernova N.I. Problems of obtaining third-generation biofuel: the impact of stressors on the accumulation of neutral lipids in blue-green algae (cyanobacteria) (Problemy polucheniya biotopliva tret'ego pokoleniya: vozdejstvie stressorov na nakoplenie nejtral'nyh lipidov v sine-zelenyh vodoroslyah (cianobakteriyah). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2014;12(152):70–83 (in Russ.).

[16] Salam K.A., Velasquez-Orta S.B., Harvey A.P. A sustainable integrated in situ transesterification of microalgae for biodiesel production and associated co-product—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016;65:1179–1198.

[17] Vlaskin M.S., Chernova N.I., Kiseleva S.V., Popel' O.S., Zhuk A.Z. Hydrothermal liquefaction of microalgae to produce biofuels: state of the art and future prospects. *Thermal Engineering*, 2017;64(9):627–636.

[18] Chernova N.I., Kiseleva S.V., Vlaskin M.S., Rafikova Y.Y. Renewable energy technologies: enlargement of biofuels list and co-products from microalgae. *MATEC Web Conf.*, 2017;112:10010.

[19] Elliott D.C. Review of recent reports on process technology for thermochemical conversion of whole algae to liquid fuels. *Algal Research*, 2016;13:255–263.

[20] Jena U., Das K.C. Comparative Evaluation of Thermochemical Liquefaction and Pyrolysis for Bio-Oil Production from Microalgae. *Energy & Fuels*, 2011;25(11):5472–5482.

[21] Jena U., Das K.C., Kastner J.R. Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*. *Bioresour Technol.*, 2011;102(10):6221–6229.

[22] Chernova N.I., Kiseleva S.V. Microalgae biofuels: Induction of lipid synthesis for biodiesel production and biomass residues into hydrogen conversion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017;42(5):2861–2867.

[23] Patent 2322489 C1 Russian Federation, IPC6 C12N 1/12, C12R 1/89 Strain *Arthrospira platensis* (Nordst.) Geitl. 1/02-T / 03-5 - producer of protein biomass (SHtamm *Arthrospira platensis* (Nordst.) Geitl. 1/02-T/03-5 – producent belkovej biomassy)/ Korobkova TP, Chernova NI, Kiseleva SV, Zaitsev SI; applicants and patent owners Korobkova TP, Chernova NI, Kiseleva SV, Zaitsev SI – no. 2006122671/13; claimed. 27.06.06; publ. 2008/04/20, Bul. no. 11. – 7 with: 3 ill., 3 tab. (in Russ.).

[24] Zarrouk C. Contribution a l'etude d' une cyanophycee. Influence de diverse facteurs physiques et chimiques sur la croissance et la photosynthese de

Spirulina maxima (Setch et Gardner) Geitler: University of Paris, France; 1966.

[25] Toor S.S., Reddy H., Deng S., Hoffmann J., Spangsmark D., Madsen L.B., Holm-Nielsen J.B., et al. Hydrothermal liquefaction of *Spirulina* and *Nannochloropsis salina* under subcritical and supercritical water conditions. *Bioresour Technol.*, 2013;131:413–419.

[26] Biller P., Madsen R.B., Klemmer M., Becker J., Iversen B.B., Glasius M. Effect of hydrothermal liquefaction aqueous phase recycling on bio-crude yields and composition. *Bioresour Technol.*, 2016;220:190–199.

[27] Lu J., Zhang J., Zhu Z., Zhang Y., Zhao Y., Li R., Watson J., et al. Simultaneous production of biocrude oil and recovery of nutrients and metals from human feces via hydrothermal liquefaction. *Energy Convers Manage*, 2017;134:340–346.

[28] Zhou Y., Schideman L., Yu G., Zhang Y. A synergistic combination of algal wastewater treatment and hydrothermal biofuel production maximized by nutrient and carbon recycling. *Energy & Environmental Science*, 2013;6(12):3765–3779.

[29] Bagnoud-Velásquez M., Schmid-Staiger U., Peng G., Vogel F., Ludwig C. First developments towards closing the nutrient cycle in a biofuel production process. *Algal Research*, 2015;8:76–82.

[30] Garcia Alba L., Torri C., Fabbri D., Kersten S.R.A., Brilman D.W.F. Microalgae growth on the aqueous phase from Hydrothermal Liquefaction of the same microalgae. *Chem. Eng. J.*, 2013;228:214–223.

[31] Biller P., Ross A.B., Skill S.C., Lea-Langton A., Balasundaram B., Hall C., Riley R., et al. Nutrient recycling of aqueous phase for microalgae cultivation from the hydrothermal liquefaction process. *Algal Research*, 2012;1(1):70–76.

[32] Lopez Barreiro D., Bauer M., Hornung U., Posten C., Kruse A., Prins W. Cultivation of microalgae with recovered nutrients after hydrothermal liquefaction. *Algal Research*, 2015;9:99–106.

[33] Chen L., Zhu T., Fernandez J.S.M., Chen S., Li D. Recycling nutrients from a sequential hydrothermal liquefaction process for microalgae culture. *Algal Research*, 2017;27:311–317.

[34] Leng L., Li J., Wen Z., Zhou W. Use of microalgae to recycle nutrients in aqueous phase derived from hydrothermal liquefaction process. *Bioresour Technol.*, 2018;256:529–542.

[35] Valdez P.J., Nelson M.C., Wang H.Y., Lin X.N., Savage P.E. Hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp.: Systematic study of process variables and analysis of the product fractions. *Biomass Bioenergy*, 2012.;46:317–331.

Транслитерация по BSI

