



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СЖИЖЕНИЯ БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИЗУЧЕНИЕМ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ МЕТОДАМИ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И КАЛОРИМЕТРИИ

Григоренко А.В., Рындин К.Г., Власкин М.С.

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН),
ул. Ижорская, д. 13, стр.2, Москва, Россия, 125412, *e-mail: presley1@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2020.11.005

Заключение совета рецензентов: 27.10.20

Заключение совета экспертов: 27.10.20

Принято к публикации: 29.10.20

Биомасса микроводорослей представляет собой один из перспективных источников возобновляемого биотоплива. Топливо, получаемое из микроводорослей, называется "биотопливом третьего поколения". Этот вид биомассы не является основным сырьем для питания и выращивается обычно на непригодных для растениеводства участках. Продуктивность микроводорослей (на единицу площади, используемой для выращивания) биомассой и жирами (липидами) в десятки раз превышает соответствующий выход наземной биомассы. В последние годы все большее внимание привлекают гидротермальные технологии как перспективные способы переработки биомассы микроводорослей в биотопливо. Однако наиболее привлекательной технологией является гидротермальное сжижение (ГТС) микроводорослей с получением жидкого биотоплива (бионефти) в качестве целевого продукта. Одним из основных преимуществ технологии ГТС является то, что в выход бионефти вносят вклад не только липиды, но и углеводы и белки, что увеличивает общий выход продукта. В представленной работе проведено экспериментальное исследование процесса гидротермального сжижения (ГТС) биомассы микроводорослей *Arthrospira platensis* с получением массовых данных выхода продуктов и дальнейшее исследование продуктов данного процесса методами термогравиметрического анализа и калориметрии, с определением влияния параметров процесса на выход и качество продуктов.

Ключевые слова: бионефть, гидротермальное сжижение, биомасса микроводорослей, термогравиметрический анализ, калориметрия.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE PROCESS OF HYDROTHERMAL LIQUEFACTION OF MICROALGAE BIOMASS WITH SUBSEQUENT STUDY OF THE RESULTING PRODUCTS BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS AND CALORIMETRY

Anatolii V. Grigorenko, Kirill G. Ryndin, Mikhail S. Vlaskin

Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Izhorskaya st. 13 Bd.2,
Moscow, Russian Federation, 125412, *e-mail: presley1@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2020.11.005

Referred: 27.10.20

Received in revised form: 27.10.20

Accepted : 29.10.20

Microalgae biomass is one of the most promising sources of renewable biofuels. The fuel produced from microalgae is called "third-generation biofuels". This type of biomass is not the main raw material for food and is usually grown in areas unsuitable for crop production. The productivity of microalgae (per unit area used for cultivation) with biomass and fats (lipids) is ten times higher than the corresponding yield of terrestrial biomass. In recent years, hydro



thermal technologies have attracted increasing attention as promising ways to process microalgae biomass into biofuels. However, the most attractive technology is hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae to produce liquid biofuels (bio-oil) as the target product. One of the main advantages of GTS technology is that not only lipids, but also carbohydrates and proteins contribute to the yield of bio-oil, which increases the overall yield of the product. In this paper, an experimental study of the hydrothermal liquefaction (HTL) process of microalgae biomass *Arthrospira platensis* was performed to obtain mass data on the yield of products and further study of the products of this process using thermogravimetric analysis and calorimetry, with the determination of the effect of process parameters on the yield and quality of products.

Key words: bio-oil, hydrothermal liquefaction, biomass of microalgae, thermogravimetric analysis, calorimetry.



Григоренко Анатолий Владимирович
Anatolii V. Grigorenko

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

Образование: факультет Физики и экономики высоких технологий МИФИ (2006 г.).

Область научных интересов: возобновляемые источники энергии; процессы тепло- и массообмена, фазовые равновесия и превращения.

Публикации: более 50, в том числе патенты на изобретения.

h-index 7 (по РИНЦ)
ORCID 0000-0002-0642-9559

Research ID T-7418-2018

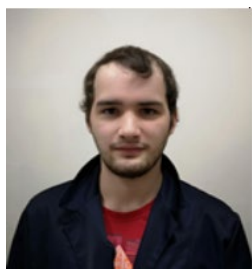
Scopus Author ID 55596555900

Information about the author: researcher at the laboratory of energy accumulating substances of the joint Institute of high temperatures of the Russian Academy of Sciences.

Education: faculty of Physics and Economics of high technologies MEPHI, 2006.

Research interests: renewable energy sources; heat and mass transfer processes, phase equilibria and transformations.

Publications: more than 50, including patents



Рындин Кирилл Георгиевич
Kirill G. Ryndin

Сведения об авторе: стажер исследователь лаборатории энергоаккумулирующих веществ Объединенного института высоких температур РАН

Образование: школа электроники, фотоники и молекулярной физики МФТИ (2020 г.).

Область научных интересов: возобновляемые источники энергии; процессы тепло- и массообмена, фазовые равновесия и превращения

Публикации: 5

Information about the author: trainee researcher of the laboratory of energy accumulating substances of the joint Institute of high temperatures of the Russian Academy of Sciences

Education: MIPT school of electronics, Photonics and molecular physics (2020).

Research interests: renewable energy sources; heat and mass transfer processes, phase equilibria and transformations.

Publications: 5.



Власкин Михаил Сергеевич
Mikhail S. 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.

Введение

Спрос и потребление на энергоресурсы во всем мире постоянно растёт. Так как количество ископае-

мого топлива, конечно, то разумно задуматься о поиске нового источника энергии, который будет оказывать меньшее воздействие на окружающую среду. В качестве альтернативного источника энергии мож-

но использовать биоэтанол, полученный из сахарного тростника и кукурузного крахмала, или биодизель, получаемый из масличных культур, включая сою и масличный рапс. Хотя эти виды биотоплива оказывает меньшее воздействие на окружающую среду и потенциально более выгодны по сравнению с ископаемым топливом, но есть некоторые споры относительно изменения доступа к продовольствию в случае повсеместного внедрения данного метода добычи энергии. [1,2]. Таким образом, биотопливо, полученное в результате выращивания микроводорослей, предложено в качестве альтернативного подхода, которое не влияет на сельское хозяйство, а также являются возобновляемым источником энергии [3,4]. Микроводоросли имеют потенциал для производства значительного количества биомассы, больше по сравнению с другими растительными культурами, и снижения выбросов парниковых газов [5-10]. Одной из примечательных особенностей микроводорослей в качестве биотопливного сырья является то, что они могут быть эффективно выращены в условиях, которые требуют минимального поступления пресной воды, в отличие от других растительных культур, что делает их исполь-

зование более привлекательным. В качестве среды выращивания микроводорослей можно использовать, например, сточные воды, что помогает недорого и экологически чисто переработать сточные воды [11,12]. Основная проблема с большинством сточных вод - высокая концентрация общего азота и фосфора, а также токсичных металлов, которые требуют дорогостоящих химических переработок для удаления их из сточных вод [13]. Но микроводоросли способны эффективно расти в данной среде. В качестве метода переработки микроводорослей предлагается использовать метод гидротермального сжижения. (НТЛ) является термохимическим процессом, который осуществляется при высокой температуре (200–400°C) и высоком давлении (6–15МПа) в бескислородной среде, в теплоизолированном реакторе. Данный процесс требует более низкой рабочей температуры, чем у пиролиза и газификация, что приводит к снижению потребности в дорогостоящем оборудовании и меньшем потреблении энергии. Кроме того, вода во влажных микроводорослях выступает в качестве растворителя и реакционной среды, что означает отсутствие дополнительных расходов на сушку сырья [14].



Список обозначений	
Буквы латинского алфавита	
HTL	Гидротермальное сжижение
STA PT1600	Совмещенный термический анализатор
КА С600 0	Калориметр
TGA	Термогравиметрический анализ
P	Давление
T	Температура
WSOC	Водорастворимые органические соединения
Буквы русского алфавита	
°C	Градус Цельсия

л	литр
МПа	Мегапаскаль
ПИД	Пропорционально-интегрально-дифференциальный
ТИ	Теплоизоляция
г	грамм
ТГА	Термогравиметрический анализ
°C/мин	Градус Цельсия в минуту
ВРОС	Водорастворимые органические соединения
атм	атмосфер
кДж/г	Килоджоуль на грамм

1. Экспериментальная часть

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Установка представляет собой лабораторный стенд с реактором-автоклавом объемом 0,9 л, рассчитанным на максимальное давление 30 МПа, максимальная температура эксплуатации - 400°C. Нагрев осуществляется с помощью ПИД-регулятора, управляемым оператором (скорость нагрева и максимальная температура). Температурная зависимость снималась с двух термопар, установленных на внешней части верхней и боковой поверхности реактора. Реактор и термопары помещались в теплоизолированную среду для предотвращения тепловых потерь. Изменение давления в реакторе снимались с манометра, подсоединенного внешне к верхней части реактора.

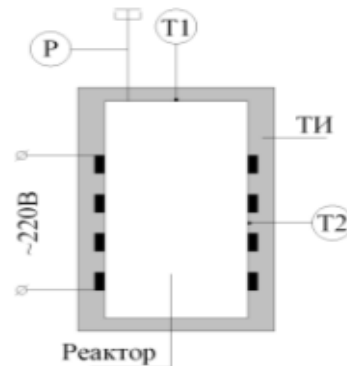


Рис. 1. Схема лабораторной установки с реактором автоклавом ТИ – теплоизоляция, P – манометр, T – термопары
 Fig. 1. Scheme of a laboratory plant with an autoclave reactor
 TI-thermal insulation, P-pressure gauge, T-thermocouples

2. Методика проведения эксперимента

Была проведена серия опытов с биомассой микроводорослей *Arthrospira platensis*. Перед началом опытов производилась предварительная сушка биомассы при температуре 105 °С. Далее высушенные микроводоросли (в количестве по 150 г при нагреве до 270°С и до 300°С, и в количестве 100 г при нагреве до 330°С) смешивали с водой (в количестве 500 г при нагреве до 270°С и 300°С, и в количестве 330 г при нагреве до 330°С). Количество воды и биомассы для каждого конкретного опыта высчитывалось исходя из уравнения состояния воды и максимального возможного давления в реакторе. Полученную суспензию помещали в реактор и нагревали до максимальной температуры в течение 80 минут, далее выдерживали суспензию в течение 60 минут на максимальной температуре, после нагрев отключали и реактор остывал до комнатной температуры. После остывания реактора снимались данные остаточного давления и после из него извлекались продукты реакции. Данное остаточное давление в реакторе создавалось неконденсированными (при комнатной температуре) продуктами процесса гидротермальной обработки биомассы. Конденсированные продукты НТЛ представляют собой смесь двух несмешиваемых жидкостей и твердого остатка, которые далее анализировались. Бионефть и водный раствор – несмешивающиеся жидкости, поэтому их отделение друг от друга производилось механически, без использования органических растворителей. В полученном образце бионефти содержится определенное количество воды. Данную воду можно отделить с помощью фракционного разделения.

3. Методы анализа

Продукты анализировались с помощью двух методов:

1. Для оценки фракционного состава продуктов процесса НТЛ был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) на термическом анализаторе STA RT1600. Образец 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 – 5°С/мин до температуры 800°С.

2. Удельная теплота сгорания образцов определялась с помощью калориметра ИКА С6000. Для калибровки прибора использовалась бензойная кислота.

4. Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены данные по остаточному давлению в реакторе автоклаве после

процесса НТЛ биомассы и его остывания до комнатной температуры. В таблице 2 представлены данные по массовому выходу продуктов процесса НТЛ биомассы: бионефти, водорастворимых органических соединений (ВРОС), твердого остатка и газа. В таблице 3 представлены данные по удельной теплоте сгорания продуктов процесса НТЛ: бионефти, ВРОС и твердого остатка.

Таблица 1
Остаточные давления в реакторе после остывания

Table 1
Residual pressure in the reactor after cooling

P ₂₇₀ , атм	P ₃₀₀ , атм	P ₃₃₀ , атм
23	20	12

Таблица 2
Массовый выход продуктов
Table 2
Mass output of products

	T ₂₇₀ , °С	T ₃₀₀ , °С	T ₃₃₀ , °С
Бионефть, г	49	47	39
ВРОС, г	35,3	48,4	28,8
Твердый остаток, г	17,7	16,5	14,2
Газ, г	48	38,1	18

Таблица 3
Удельная теплота сгорания продуктов процесса НТЛ биомассы
Table 3
Specific heat of combustion of products of the НТЛ biomass process

	T ₂₇₀ , °С	T ₃₀₀ , °С	T ₃₃₀ , °С
Бионефть, кДж/г	35,13	37,02	37,96
ВРОС, кДж/г	8,45	9,39	9,83
Твердый остаток, кДж/г	3,49	4,61	7,85

Был проведен ТГА анализ бионефти, твердого остатка и ВРОС, результаты ТГА анализа представлены на рис. 2-рис. 4.



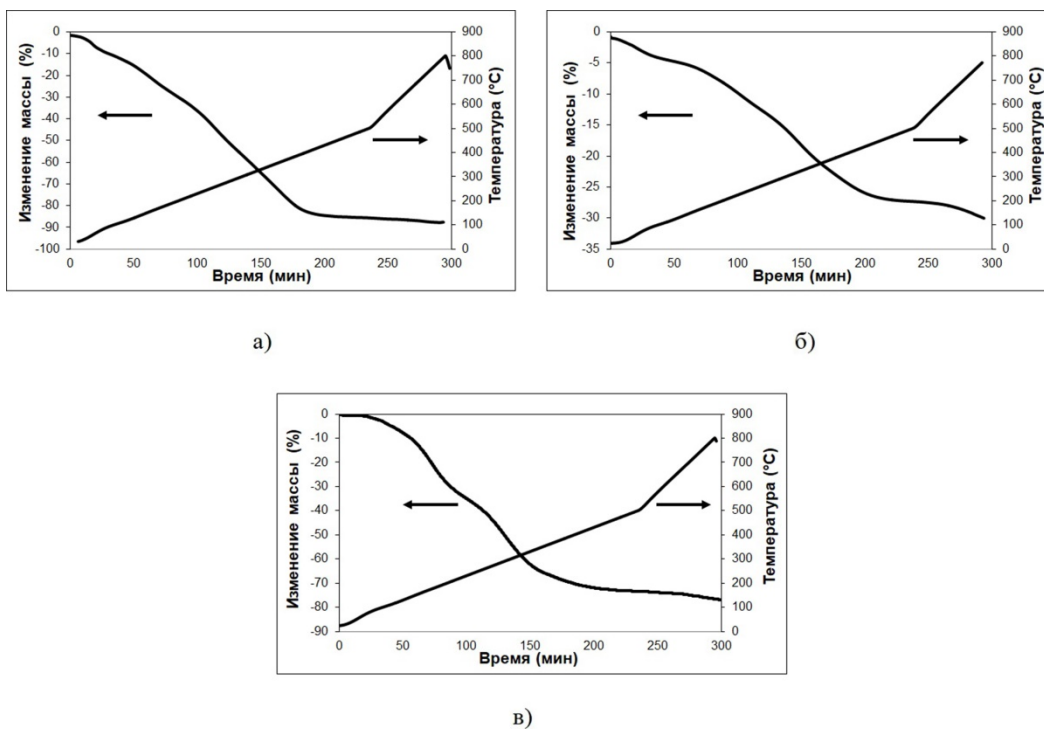


Рис. 2. Графики ТГА анализа: а - бионефти, б - твердого остатка, в -ВРОС при температуре 270°C соответственно
 Fig. 2. TGA analysis charts: a - bio-oil, b-solid residue, c-WSOC at a temperature of 330°C, respectively

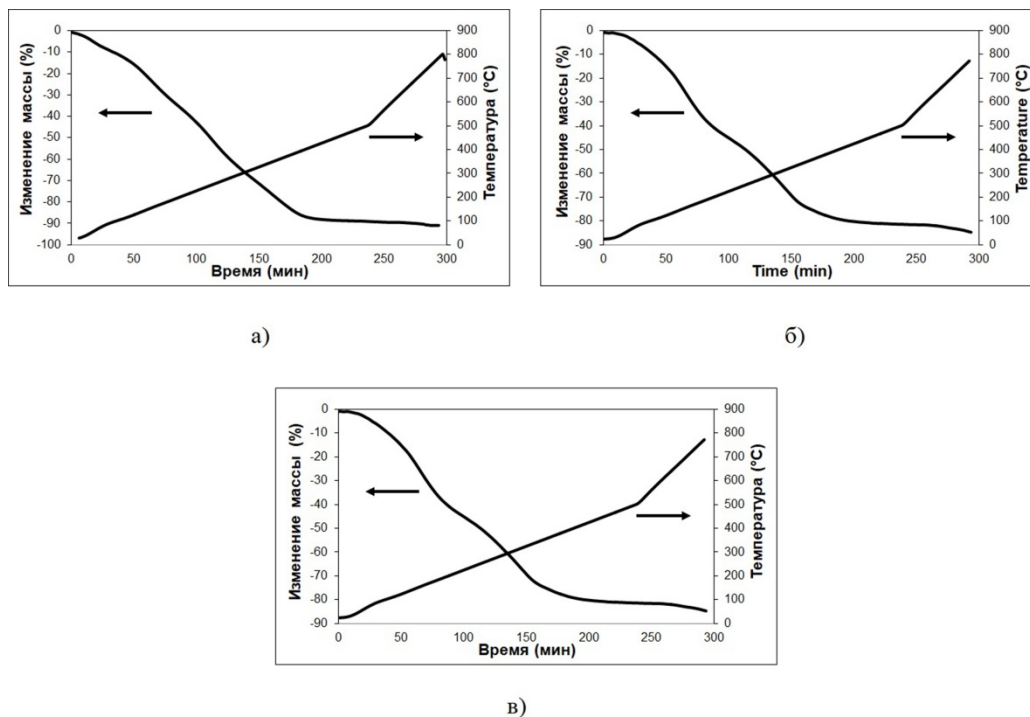


Рис. 3. Графики ТГА анализа: а - бионефти, б - твердого остатка, в -ВРОС при температуре 300°C соответственно
 Fig. 3. TGA analysis charts: a - bio-oil, b-solid residue, c-WSOC at a temperature of 330°C, respectively



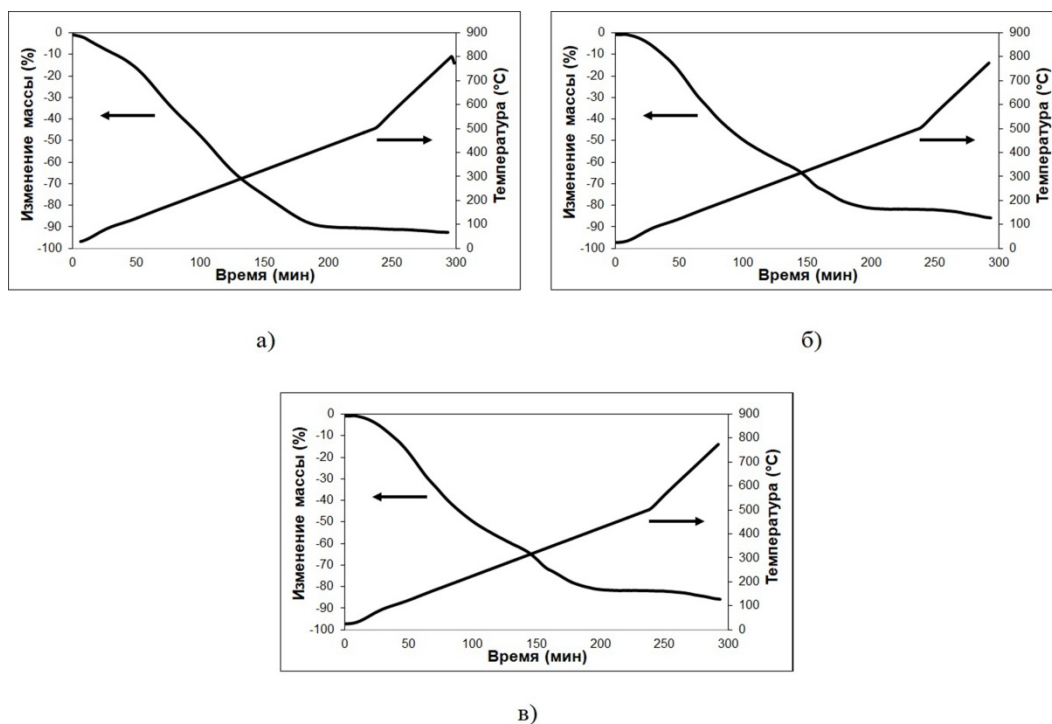


Рис. 4. Графики ТГА анализа: а - бионефти, б - твердого остатка, в -ВРОС при температуре 330°C соответственно
 Fig. 4. TGA analysis charts: a - bio-oil, b-solid residue, c-WSOC at a temperature of 330°C, respectively

Результаты ТГА анализа для образцов бионефти показали, что содержание бензиновой фракции в ней увеличивается при повышении температуры процесса НТЛ биомассы. Содержание бензиновой фракции (изменение массы до температуры 220°C) при температурах процесса НТЛ 270, 300 и 330 °C составляет соответственно 29, 35 и 40 %. Содержание легкокипящих компонентов увеличивается при повышении температуры процесса НТЛ и может быть в дальнейшем повышено за счет использования катализаторов НТЛ [15].

5. Выводы

В результате гидротермального сжижения биомассы *Arthrospira platensis* показан рост выхода бионефти и увеличение удельной теплоты сгорания бионефти при увеличении температуры процесса НТЛ биомассы микроводорослей. Данные ТГА показывают увеличение выхода бензиновой фракции при увеличении температуры процесса НТЛ.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта Российской Федерации Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ) (проект № 18-58-45009).

Список литературы

1. Demirbas, A., 2009. Biofuels securing the planet's future energy needs. // *Energy Convers. Manag.* 50, 2239–2249.

2. Hill, J., Nelson, E., Tilman, D., Polasky, S., Tiffany, D., 2006. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103, 11206–11210.

3. Benemann, J.R., Weissman, J.C., Koopman, B.L., Oswald, W.J., 1977. Energy production by microbial photosynthesis. // *Nature* 268, 19–23.

4. Oswald, W.J., Golueke, C.G., 1960. Biological transformation of solar energy. // *Adv. Appl. Microbiol.* 2, 223–262.

5. J.R., Oswald, W.J., 1996. Systems and Economic Analysis of Microalgae Ponds for Conversion of CO₂ to Biomass. Department of Energy Pittsburgh Energy Technology Center Final Report, Grant No. DE-FG22-93PC93204.

6. Brennan, L., Owende, P., 2010. Biofuels from microalgae – a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. // *Renew. Sust. Energy Rev.* 14, 557–577.

7. D.E., Lundquist, T.J., Benemann, J.R., 2009. Microalgal biomass for greenhouse gas reductions: potential for replacement of fossil fuels and animal feeds. // *J. Environ. Eng.* 135, 1136–1144.

8. Chisti, Y., 2008. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. // *Trends Biotechnol.* 26, 126–131.

9. Dismukes, G.C., Carrieri, D., Bennette, N., Ananyev, G.M., Posewitz, M.C., 2008. Aquatic phototrophs: efficient alternatives to land-based crops for biofuels. // *Curr. Opin. Biotechnol.* 19, 235–240.

10. Huntley, M., Redalje, D., 2007. CO₂ mitigation and renewable oil from photosynthetic microbes: a new appraisal. *Mitig. Adapt. Strategies Glob.*



11. Change 12, 573–608. 11. de la Noue, J., Laliberte, G., Proulx, D., 1992. Algae and waste water. // J. Appl. Phycol. 4, 247–254.

12. Green, F.B., Lundquist, T.J., Oswald, W.J., 1995. Energetics of advanced integrated wastewater pond systems. // Water Sci. Technol. 31, 9–20.

13. Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., 2008. Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. // Sci. Total Environ. 407, 263–272.

14. Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C., 2008. Biofuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. // Renewable Sustainable Energy Rev. 12 (2), 504–517.

15. Wang W., Xu Y., Wang X., Zhang B., Tian W., Zhang J. Hydrothermal liquefaction of microalgae over transition metal supported TiO₂ catalyst // Bioresour Technol. 2018. V. 250. P. 474-480.

Technology Center Final Report, Grant No. DE-FG22-93PC93204.

6. Brennan, L., Owende, P., 2010. Biofuels from microalgae – a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. // Renew. Sust. Energy Rev. 14, 557–577.

7. D.E., Lundquist, T.J., Benemann, J.R., 2009. Microalgal biomass for greenhouse gas reductions: potential for replacement of fossil fuels and animal feeds. // J. Environ. Eng. 135, 1136–1144.

8. Chisti, Y., 2008. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. // Trends Biotechnol. 26, 126–131.

9. Dismukes, G.C., Carrieri, D., Bennette, N., Ananyev, G.M., Posewitz, M.C., 2008. Aquatic phototrophs: efficient alternatives to land-based crops for biofuels. // Curr. Opin. Biotechnol. 19, 235–240.

10. Huntley, M., Redalje, D., 2007. CO₂ mitigation and renewable oil from photosynthetic microbes: a new appraisal. Mitig. Adapt. Strategies Glob.

11. Change 12, 573–608. 11. de la Noue, J., Laliberte, G., Proulx, D., 1992. Algae and waste water. // J. Appl. Phycol. 4, 247–254.

12. Green, F.B., Lundquist, T.J., Oswald, W.J., 1995. Energetics of advanced integrated wastewater pond systems. // Water Sci. Technol. 31, 9–20.

13. Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., 2008. Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. // Sci. Total Environ. 407, 263–272.

14. Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C., 2008. Biofuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. // Renewable Sustainable Energy Rev. 12 (2), 504–517.

15. Wang W., Xu Y., Wang X., Zhang B., Tian W., Zhang J. Hydrothermal liquefaction of microalgae over transition metal supported TiO₂ catalyst // Bioresour Technol. 2018. V. 250. P. 474-480.

References

1. Demirbas, A., 2009. Biofuels securing the planet's future energy needs. // Energy Convers. Manag. 50, 2239–2249.

2. Hill, J., Nelson, E., Tilman, D., Polasky, S., Tiffany, D., 2006. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA 103, 11206–11210.

3. Benemann, J.R., Weissman, J.C., Koopman, B.L., Oswald, W.J., 1977. Energy production by microbial photosynthesis. // Nature 268, 19–23.

4. Oswald, W.J., Golueke, C.G., 1960. Biological transformation of solar energy. // Adv. Appl. Microbiol. 2, 223–262.

5. J.R., Oswald, W.J., 1996. Systems and Economic Analysis of Microalgae Ponds for Conversion of CO₂ to Biomass. Department of Energy Pittsburgh Energy

Транслитерация по BSI



«Газпром» и Монголия определили план работ по транзитному участку «Силы Сибири-2»

Об этом говорится в сообщении компании, опубликованном по итогам рабочей поездки в Монголию зампреда правления «Газпрома» Виталия Маркелова.

В ходе визита был также совершен облет предполагаемой трассы «Союза Восток», который должен будет стать транзитной веткой при поставках в Китай до 50 млрд куб. м газа по «Силе Сибири-2» — трубопроводу, который, с одной стороны, обеспечит дополнительные экспортные мощности для месторождений Ямала, а с другой, позволит интегрировать газотранспортную инфраструктуру Восточной Сибири и европейской части России. К марту 2020 года «Газпром» завершил анализ экономической целесообразности «Силы Сибири-2», сообщила компания в официальном пресс-релизе. Вслед за этим началась предынвестиционная стадия проекта, на которой, при участии компании «Газопровод Союз Восток» (зарегистрированной в Монголии в начале 2021 года), будут проработаны его технические решения.

globalenergyprize.org

