



УДК 620.97

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ*

Н.И. Чернова¹, С.В. Киселева^{1}, О.М. Ларина², Г.А. Сычев²*

¹НИЛ ВИЭ географического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова
д. 1, Ленинские горы, Москва, 119991, Россия
*e-mail: k_sophia_v@mail.ru

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

doi: 10.15518/isjaee.2018.31-36.023-034

Заключение совета рецензентов: 19.11.18 Заключение совета экспертов: 30.11.18 Принято к публикации: 05.12.18

Биомасса водорослей рассматривается как альтернативное сырье для производства биотоплива. Поиски новых видов сырья, в том числе высокоэнергетических видов микроводорослей (МКВ), являются актуальными, поскольку доля моторных топлив в структуре мирового топливно-энергетического баланса остаётся стабильно высокой (порядка 35 %), и цена на нефть характеризуется большой волатильностью. Авторами рассмотрены преимущества микроводорослей как источников сырья для получения топлива. В качестве технологий их переработки предлагаются биохимическая и термохимическая конверсия. В данной работе представлены результаты исследования пиролиза биомассы клоновой культуры сине-зеленой микроводоросли/цианобактерии *Arthrospira platensis rsemsu 1/02-P* из коллекции НИЛ возобновляемых источников энергии МГУ имени М.В. Ломоносова. Эксперимент по изучению процесса пиролиза биомассы МКВ проводился на экспериментальной установке ОИВТ РАН в среде чистого азота марки 6.0 для создания бескислородной среды с линейной скоростью нагрева 10 °С/мин от комнатной температуры до 1 000 °С. Весь процесс пиролиза протекал в области эндотермии. Были экспериментально определены удельные количества твердого остатка, пиролизной жидкости и газообразных продуктов. В результате пиролиза биомассы МКВ массой 15 г были получены следующие продукты: 1) уголь – масса твердого остатка 2,68 г, или 17,7 % от исходной массы МКВ (при этом 9,3 % от исходной массы МКВ остались в реакторе); 2) пиролизная жидкость – масса 3,3 г, или 21,9 % от исходной массы; 3) неконденсируемые пиролизные газы – масса 1,15 л. Удельный объемный выход газа (количество газа, выделяющегося из 1 кг исходного материала) составил 0,076 м³/кг.

Проведен анализ состава и удельного объема выхода неконденсируемых пиролизных газов, образующихся в процессе пиролиза, в зависимости от температуры. Показано, что с ростом температуры возрастает доля высококалорийных компонентов газовой смеси (водорода, метана и монооксида углерода). Проведена оценка теплотворной способности смеси этих газов.

Ключевые слова: биомасса; микроводоросли; цианобактерии; биотопливо; пиролиз; газообразные продукты.

MANUFACTURING GASEOUS PRODUCTS BY PYROLYSIS MICROALGAE BIOMASS

N.I. Chernova¹, S.V. Kiseleva^{1}, O.M. Larina², G.A. Sytchev²*

¹Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography
1 Leninskie Gori, Moscow, 119991, Russia
e-mail: k_sophia_v@mail.ru

*Чернова Н.И., Киселева С.В., Ларина О.М., Сычев Г.А. Получение газообразных продуктов при пиролизе биомассы микроводорослей // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2018;31-36:23-34.



²Joint 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

doi: 10.15518/isjaee.2018.31-36.023-034

Referred 12 November 2018 Received in revised form 30 November 2018 Accepted 5 December 2018

Algae biomass is considered as an alternative raw material for the production of biofuels. The search for new types of raw materials, including high-energy types of microalgae, remains relevant, since the share of motor fuels in the structure of the global fuel and energy balance remains consistently high (about 35%), and the price of oil is characterized by high volatility. The authors have considered the advantages of microalgae as sources of raw materials for fuel production. Biochemical and thermochemical conversion are proposed as technologies for their processing. This paper presents the results of the study of the pyrolysis of the biomass of clonal culture of blue-green microalgae / cyanobacterium *Arthrospira platensis rsemsu 1/02-P* from the collection of the Research Laboratory of Renewable Energy Sources of the Lomonosov Moscow State University. An experiment to study the process of pyrolysis of microalgae biomass was carried out at the experimental facility of the Institute of High Temperatures RAS in pure nitrogen grade 6.0 to create an oxygen-free environment with a linear heating rate of 10 °C / min from room temperature to 1000 °C. The whole process of pyrolysis proceeded in the field of endothermy. The specific amounts of solid residue, pyrolysis liquid and gaseous products were experimentally determined. As a result of the pyrolysis of microalgae biomass weighing 15 g, the following products were obtained: 1) coal has the mass of the solid residue is 2.68 g, or 17.7% of the initial mass of the microalgae (while 9.3% of the initial mass of the microalgae remained in the reactor); 2) pyrolysis liquid – weight 3.3 g, or 21.9% of the initial weight; 3) non-condensable pyrolysis gases – weight 1.15 l. The specific volumetric gas yield (the amount of gas released from 1 kg of the starting material) was 0.076 Nm³ / kg.

The analysis of the composition and specific volume yield of non-condensable pyrolysis gases formed in the process of pyrolysis, depending on temperature. It is shown that with increasing temperature, the proportion of high-calorie components of the gas mixture (hydrogen, methane and carbon monoxide) increases. The calorific value of the mixture of these gases has been estimated.

Keywords: biomass; microalgae; cyanobacteria; biofuel; thermochemical conversion; pyrolysis; gaseous products.



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: биоконверсия солнечной энергии; водородная энергетика; скрининг микроводорослей и цианобактерий для целей энергетики.

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: Ph.D. 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; ecological-geographical aspects of renewable energy; laboratory modeling of ocean and atmosphere's dynamical process.

Publications: more than 100, including patents.



Ольга Михайловна
Ларина
Olga Larina

Сведения об авторе: канд. техн. наук, научный сотрудник лаборатории распределенной генерации ОИВТ РАН.

Образование: факультет энергомашиностроения МГТУ им. Н.Э. Баумана (2013 г.) и аспирантура по специальности «Энергетические системы и комплексы» в ОИВТ РАН (2017 г.).

Область научных интересов: термохимическая конверсия; пиролиз; биоотходы; осадки сточных вод; энергетическая утилизация.

Публикации: более 35, в том числе патенты на изобретения.

ORCID: 0000-0003-2023-6806

Research ID D-3336-2014 publons.com/a/1625108/

Information about the author: Ph.D. in Engineering, Scientific Worker of Distributed Generation Laboratory (Joint Institute for High Temperatures of the RAS).

Education: Faculty of Power Engineering of Bauman Moscow State Technical University, 2013; postgraduate studies in the JIHT RAS, 2017.

Research area: thermochemical conversion; pyrolysis; bio-waste; sewage sludge; energy recovery.

Publications: more than 35, including patents.

Scopus Author ID: 57190050879



Георгий
Александрович Сычев
George Sytchev

Сведения об авторе: научный сотрудник лаборатории распределенной генерации ОИВТ РАН.

Образование: факультет энергомашиностроения МГТУ им. Н.Э. Баумана (2012 г.).

Область научных интересов: термохимическая конверсия; пиролиз; биоотходы; биомасса; энергетическая утилизация.

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

ORCID: 0000-0002-1442-6526; Research ID: D-3315-2014

Information about the author: Scientific Worker of Distributed Generation Laboratory (Joint Institute for High Temperatures of the RAS).

Education: Faculty of Power Engineering Bauman Moscow State Technical University, 2012.

Publications: more than 40, including patents.

publons.com/a/1620956/

Scopus Author ID: 56459115200



1. Введение

1.1. Биомасса микроводорослей в качестве нетрадиционного возобновляемого сырья для получения энергетических и ценных сопутствующих продуктов

Водоросли – постоянно возобновляемый ресурс, источник получения пищевого и кормового белка и других ценных соединений (углеводов, липидов, витаминов), поэтому проблема рентабельного промышленного культивирования микроскопических водорослей остается в течение многих лет актуальной. Биомасса водорослей рассматривается также как альтернативное сырье для производства биотоплива. Поскольку доля моторных видов топлива в структуре мирового топливно-энергетического баланса остается стабильно высокой (порядка 35%), а цены на нефть подвержены сильным колебаниям, ведутся поиски новых видов сырья для биоэнергетики, в том числе высокоэнергетических видов микроводорослей (МКВ). Биотопливо, получаемое из биомассы МКВ, условно называют биотопливом третьего поколения в отличие от биотоплива из сельскохозяйственных культур (биотопливо первого поколения) и из органических отходов (биотопливо второго поколения). Производство биотоплива на основе зерновых и масличных культур ограничено доступными пахотными землями. Кроме того, производство биотоплива из пищевых и кормовых культур (особенно биоэтанола и биодизеля) конкурирует с производством продуктов питания и кормов, повышая цены на продовольствие. Помимо этого, про-

мышленное производство МКВ дает большие возможности для бизнеса не только в области биотоплива, но и в фармацевтике, кормопроизводстве, пищевой промышленности и др.

Несмотря на многочисленные успехи, достигнутые в течение нескольких десятилетий, коммерциализация производства водорослей остается сложной задачей из-за технико-экономических ограничений. В этой связи повышение эффективности конверсии биомассы МКВ в биотопливо, расширение полезных продуктов такой конверсии являются актуальной задачей.

1.2. Преимущества МКВ как источника сырья для биоэнергетики

МКВ в качестве нетрадиционного возобновляемого источника сырья имеют ряд неоспоримых преимуществ:

- Микроводоросли не являются традиционным пищевым и кормовым сырьем.
- Водоросли являются фотоавтотрофами: для их роста и развития нужен солнечный свет, CO₂, вода с небольшим количеством минеральных солей. Для МКВ характерна высокая эффективность фотосинтеза: благодаря относительно простой структуре, малым размерам и погруженности в питательный раствор МКВ обладают теоретически более высокой эффективностью фотосинтеза по сравнению с сухопутными растениями [1–3]. В результате продуктивность МКВ по биомассе и маслу/липидам на порядки превышает продуктивность наземных, в том числе масличных растений [4, 5].



• Для выращивания водорослей не требуются пахотные земли – плантации можно размещать на поверхности водоемов или на непригодных для земледелия почвах.

• Водоросли требуют намного меньше воды, чем зерновые культуры – можно выращивать и в соленой воде, и на сточных водах, ослабляя антропогенное давление на ресурсы чистой воды.

• Изъятие культивируемой биомассы МКВ для нужд энергетики не нарушает естественную консервацию органического вещества в биосфере, при этом плантации водорослей служат эффективным краткосрочным стоком антропогенного CO_2 , конвертируя его в энергию высокой плотности. Этот фактор позволяет при оценках энергоэффективности получения биотоплива из МКВ учитывать секвестирование CO_2 . Следует отметить, что водорослевые технологии рассматриваются среди существующих стратегий долгосрочного улавливания и секвестирования CO_2 , а именно: 1) захоронение всей биомассы водорослей в глубоких геологических формациях; 2) захоронение извлеченных из биомассы водорослей богатых углеродом фракций; 3) преобразование биомассы МКВ технологией гидротермального сжижения, приводящей к конверсии 55 % углерода биомассы в биоуголь, содержащий порядка 90 % углерода, с последующим захоронением этого геологически стабильного биоугля.

• Важнейшим достоинством топлива, вырабатываемого из МКВ (как и из биомассы наземных растений), является « CO_2 -нейтральность» и меньшее количество выбросов в окружающую среду других загрязняющих веществ. Так, при сжигании биотоплива из МКВ в атмосферу выделяется на 98 % меньше серосодержащих соединений и на 50 % меньше твердых частиц, чем при сжигании топлива на основе нефти и газа.

Несмотря на многочисленные достоинства биомассы МКВ в качестве сырья для производства различных биотоплив, промышленное их производство осуществляется весьма в ограниченных, пилотных масштабах из-за высокой неконкурентной цены на произведенное топливо. Одним из возможных путей сокращения стоимости биотоплива из МКВ является получение из них ценных сопутствующих продуктов для химической, фармацевтической, медицинской, пищевой, кормовой промышленности (нугрицевтики, каротиноиды, бета-каротин, астаксантин, фикоцианин, хлорофилл, глицерин и т.д.), что обеспечивает высокую добавленную стоимость. Кроме того, использование при культивировании водорослей отходов других производств также в конечном итоге снижает стоимость производства биотоплива [6].

1.3. Технологии переработки биомассы микроводорослей в биотопливо

Различные виды биотоплива могут быть получены из биомассы МКВ биохимической или термохимической конверсией. К биохимической конверсии

относятся: 1) спиртовое сбраживание с получением этанола или бутанола; 2) анаэробная ферментация с получением водорода и метана; 3) переэтерификация триацилглицеринов с получением дизельного топлива; 4) фотобиологическое производство водорода. Термохимическая конверсия при нагревании и разложении биомассы в присутствии или отсутствии воздуха или кислорода включает в себя: прямое сжигание (основной продукт – электрическая энергия), газификацию (синтез-газ), пиролиз (синтез-газ, био-нефть, уголь), и сжижение (бионефть, уголь).

Традиционный способ получения биодизеля из микроводорослей обычно включает в себя: 1) выбор штамма и технологии выращивания МКВ; 2) собственно культивирование микроводорослей; 3) отделение выращенной биомассы и ее сушку; 4) экстракцию полученных липидов растворителями; 5) их переэтерификацию с получением метиловых эфиров жирных кислот, составляющих биодизельное топливо («биодизель»). Очевидными недостатками такого способа получения биодизеля являются высокие энергетические затраты на отделение биомассы от культуральной жидкости и сушку, а также использование небезопасных органических растворителей (таких как метанол) на экстракцию липидов из биомассы МКВ. Кроме того, в биодизель преобразуется только липидная часть, тогда как большая часть биомассы МКВ, включающей также белки и углеводы, не принимает участия в получении жидкого биотоплива. В связи с этим в последние годы активно продвигаются технологии пиролиза и гидротермального сжижения при переработке биомассы МКВ в биотопливо.

Гидротермальное сжижение (HTL) представляет собой способ термохимической конверсии влажных микроводорослей, при котором производят жидкий энергоноситель, называемый «био-масло» или «biocrude», а также газообразные, водосодержащие (aquaphase) и твердые побочные продукты. Одним из основных преимуществ технологии гидротермального сжижения является отсутствие стадии предварительной сушки исходного сырья. Микроводоросли могут подаваться в реактор гидротермального сжижения во влажном состоянии, например, в виде водной суспензии. Другое преимущество – то, что в процессе гидротермального сжижения вклад в выход бионефти вносят не только липиды, но также углеводы и белки, что повышает суммарный выход продукта [7–8].

Пиролиз – это технология термической конверсии биомассы без участия кислорода при атмосферном давлении и умеренных температурах (300 ÷ 600 °C) с получением твердых, жидких и газообразных горючих продуктов. Желаемый продукт может быть получен путем регулирования рабочих параметров процесса пиролиза. При пиролизе МКВ обычно температурный режим поддерживается между 400 °C и 600 °C, но в некоторых случаях температура может достигать и 800 °C. Наиболее интересен режим пи-



ролиза МКВ, направленный на получение газов с высоким содержанием водорода и метана и высокой теплотворной способностью. Максимальная температура получения пиролизных газов в некоторых случаях достигает 900 °С. Клетки МКВ малы по размеру, поэтому не требуют дополнительного измельчения, как другие виды биомассы. Однако для эффективного пиролиза биомасса микроводорослей

должна содержать минимальное количество влаги, что значительно повышает стоимость реализации технологии. Ранее в [9–11] авторами данной статьи был детально исследован процесс гидротермального сжижения биомассы различных видов микроводорослей и цианобактерий. В данной работе представлены результаты пиролиза сине-зеленой микроводоросли/цианобактерии *Arthrospira platensis*.

Список обозначений	
<u>Буквы латинского алфавита</u>	
μЕ	Микроэйнштейн (единицы измерения энергии)
С	Углерод
CO ₂	Углекислый газ
СО	Моноксид углерода
CH ₄	Метан
C ₂ H ₂	Ацетилен
C ₃ H ₈	Пропан
C ₂ H ₆	Этан
C ₂ H ₄	Этилен
C _n H _m	Общая формула углеводородов
H	Водород
N	Азот
O	Кислород
S	Сера
<u>Аббревиатуры</u>	
ДСКА	Дифференциальный сканирующий калориметрический анализ
МКВ	Микроводоросли
ТГА	Термогравиметрический анализ
<u>Единицы измерения</u>	
μЕ/(м ² ×сек)	Микроэйнштейн на м ² за секунду (единицы измерения потока световой энергии)
°С	Градус Цельсия
г	Грамм
Ккал/нм ³	Килокалорий на м ³ при нормальных условиях
м ³	Метр кубический
масс. %	Массовый %
МДж	Мегаджоуль
МДж/кг	Мегаджоуль на кг
мин	Минута
МПа	Мегапаскаль
нм ³	Нормальный метр кубический
об. %	Объемный %

2. Материалы и методы исследования

2.1. Биомасса

Как отмечалось в [6, 12], сине-зеленая микроводоросль/цианобактерия *Arthrospira platensis* может служить модельным объектом для изучения технологий выращивания биомассы и ее дальнейшей трансформации в биотопливо. Объектом данного исследования была ранее выделенная клоновая культура *A. platensis rsemsu 1/02-P* [13] с прямыми трихомами, образовавшимися в результате естественной морфологической изменчивости при многолетнем полунепрерывном культивировании в лабораторных условиях. Штамм в обычных условиях культивирования является продуцентом белка и ненасыщенных жирных кислот [14], но при двухстадийном культивировании с физиологическим стрессом на второй стадии, изменяется биохимический состав этой водоросли, например, существенно увеличивается количество липидов.

Условия культивирования:

- способ культивирования – полунепрерывный, когда из культиватора периодически изымается определенный объем культуральной жидкости для сбора биомассы, последний восполняется свежей питательной средой;
- освещенность и температура – постоянная, $25 \pm 3 \mu\text{E} / (\text{m}^2 \times \text{сек})$ при температуре $T = 21^\circ\text{C}$;
- тип и объем культиваторов – плоскостные культиваторы открытого типа объемом 1 000 л с приповерхностным перемешивающим устройством, обеспечивающим равномерное освещение клеток микроводорослей;
- питательная среда – классическая среда Заррука [15].



При сборе биомассы была использована способность данной культуры в покое всплывать на поверхность культуральной жидкости. После сбора всплывшей биомассы она отделялась от культуральной жидкости путем фильтрации на нержавеющей металлических ситах с размером ячейки 150 ÷ 200 мкм. Сконцентрированная биомасса высушивалась до воздушно-сухого состояния (влажность около 3 %).

В табл. 1 для используемой в экспериментах биомассы *A. platensis* представлен элементный состав (анализатор VARIO ELIII Elementar Analysen systeme

GmbH), влажность, содержание золы, (термоанализатор Simultaneous SDT Q600), биохимический состав (содержание белков, липидов и углеводов согласно известным методикам [16–18]) и низшая теплота сгорания по формуле Менделеева для твердых топлив:

$$Q = 4,18 \cdot 10^{-3} \cdot (81C + 300H + 26(S - O)), \quad (1)$$

где C, H, O, S – содержание элементов в МКВ на сухое беззольное состояние, масс. %.

Таблица 1

Характеристика исходного сырья (биомассы *Arthrospira platensis*): элементный состав (на сухое беззольное состояние; содержание кислорода определялось вычитанием), содержание золы (на рабочее состояние), влажность, биохимический состав (масс. %) и низшая теплота сгорания (на сухое беззольное состояние)

Table 1

Characteristics of the raw material: element composition (dry ash free (daf) state, the oxygen content was determined by subtraction), ash content, humidity, biochemical composition (wt%) and lower heat of combustion (MJ / kg, daf-state) of *Arthrospira platensis* biomass

Элементный состав, масс. %					Зольность, масс. %	Влажность, масс. %	Низшая теплота сгорания, МДж/кг	Биохимический состав, масс. %		
C	H	N	S	O				Белки	Липиды	Углеводы
61,3	6,4	8,8	1,0	22,5	5,1	3,0	25,04	60,1	10,3	9,8

2.2. Исследования на термоанализаторе

Комплекс проводимых исследований включал в себя изучение процессов горения и пиролиза образцов водорослей навеской до 100 мг на термоанализаторе Simultaneous DSC-TGAQ Series TM, или SDTQ600, который позволяет одновременно проводить дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСКА) и термогравиметрический (ТГА) анализ. Термоанализатор измеряет тепловой поток и изменение массы, сопровождающие энергетические переходы и реакции в материалах. Температурный предел нагрева образца – до 1 500 °С. Полученная информация позволяет отличить эндотермические и экзотермические процессы, не сопровождающиеся изменением массы (например, плавление и кристаллизацию), от тех процессов, которые вызывают изменение массы (например, разложение образца). Одновременное проведение калориметрического и термогравиметрического анализов одного и того же образца на одном приборе обеспечивает высокую продуктивность анализа и позволяет существенно снизить экспериментальную погрешность и погрешность пробоотбора.

Эксперимент по изучению процесса горения проводился в среде синтетического воздуха (смесь кислорода и воздуха) с линейной скоростью нагрева 10 °С/мин от комнатной температуры до 1 000 °С.

Эксперимент по изучению процесса пиролиза биомассы микроводорослей проводился в среде чис-

того азота марки 6.0 для создания бескислородной среды с линейным темпом нагрева 10 °С/мин от комнатной температуры до 1 000 °С. Данный режим относится к медленному пиролизу [19].

2.3. Описание экспериментальной установки

Пиролиз микроводорослей проводился на экспериментальной установке ОИВТ РАН, представленной на рис. 1.

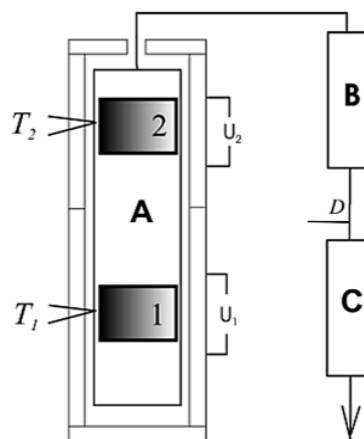


Рис. 1 – Схема двухкамерного экспериментального реактора [20]

Fig. 1 – Scheme of two-chamber experimental reactor [20]



Сырье помещалось в чашу 1 и нагревалось до температуры $T_1 = 600$ °С. Чаша 2 оставалась пустой и предварительно нагревалась до температуры $T_2 = 280$ °С (температура оставалась постоянной в течение всего эксперимента), чтобы образовавшиеся в результате пиролиза летучие компоненты не конденсировались внутри реактора. Чаши 1 и 2 находились в реакторе пиролиза А, который представляет собой стальную трубу внутренним диаметром 38 мм. Перед экспериментом реактор пиролиза продувался инертным газом – аргоном.

Парогазовая смесь, образовавшаяся в процессе пиролиза, после реактора А попадала в холодильник В, где конденсировались пары, а неконденсирующиеся пиролизные газы проходили далее в

счетчик объема газа С (счетчик газа барабанный с жидкостным затвором типа РГ-7000). В точке D проводился отбор проб газа для хроматографического анализа (CO , CO_2 , N_2 , H_2 , C_nH_m) при температуре 300 °С, 400 °С, 500 °С и 600 °С. Хроматографический анализ проводился на хроматографе Хроматэк Кристалл 5000.1. Количество биомассы микроводорослей, подвергающейся пиролизу в единичном эксперименте, составляло порядка 15 г, скорость нагрева сырья в чаше – 10 °/мин.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Результаты ТГА и ДСК-анализа

На рис. 2 представлена запись процесса горения образца биомассы МКВ.

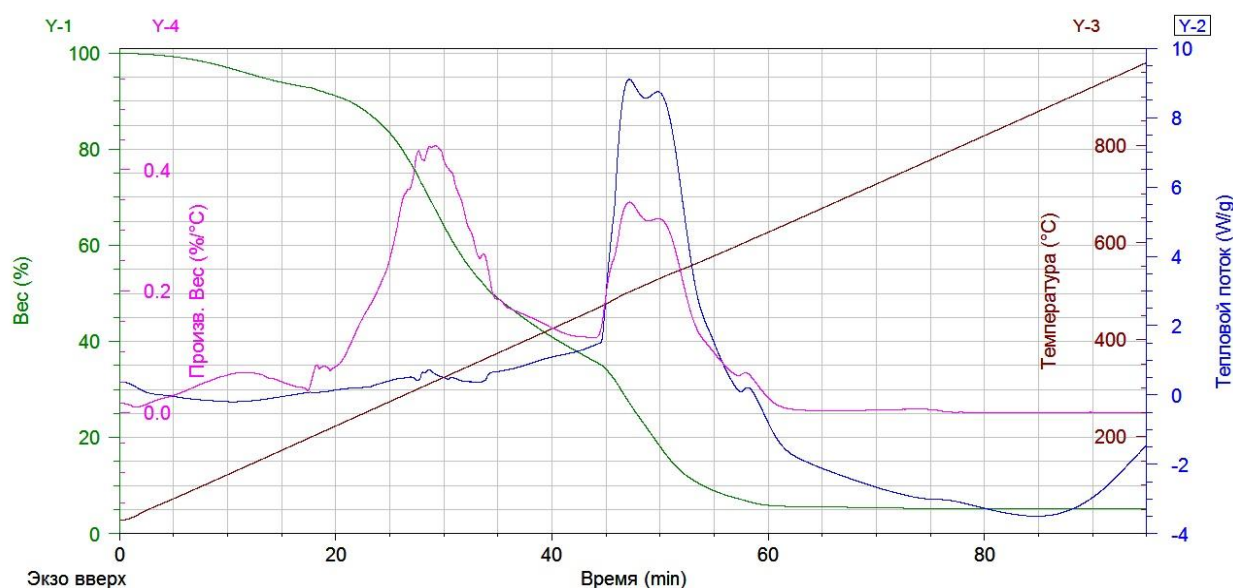


Рис. 2 – Процесс горения образца биомассы МКВ: — — потеря массы образца; — — тепловой поток; — — скорость потери массы (скорость термического разложения); — — температура

Fig. 2 – Burning process of a sample of biomass microalgae: — — loss of sample mass; — — heat flow; — — mass loss rate (thermal decomposition rate); — — temperature

На первом этапе эксперимента в области низких температур происходит удаление влаги из образца (зеленая кривая). Как следует из графика, влажность представленных образцов не превышает 3 % (значение влажности соответствует первому пику кривой скорости термического разложения). Начало процесса горения соответствует переходу кривой теплового потока (синяя кривая) из области эндотермии в область экзотермии, что происходит при температуре порядка 350 °С (синяя кривая начинает резко возрастать). Зольность образцов составляет 5,1 % (значение соответствует окончанию всех реакций и выходу

кривой потери массы и скорости разложения на стационарный уровень – зеленая и розовая кривые).

На рис. 3 представлена запись процесса пиролиза образца биомассы МКВ.

Весь процесс пиролиза, как видно из графика, протекает в области эндотермии (синяя кривая теплового потока полностью находится в области отрицательных значений). Твердый остаток пиролиза составляет 20,3 масс.% от начальной массы образца (зеленая кривая к концу эксперимента). В пересчете на сухое состояние образец содержит 76,7 масс.% летучих соединений в своем составе.

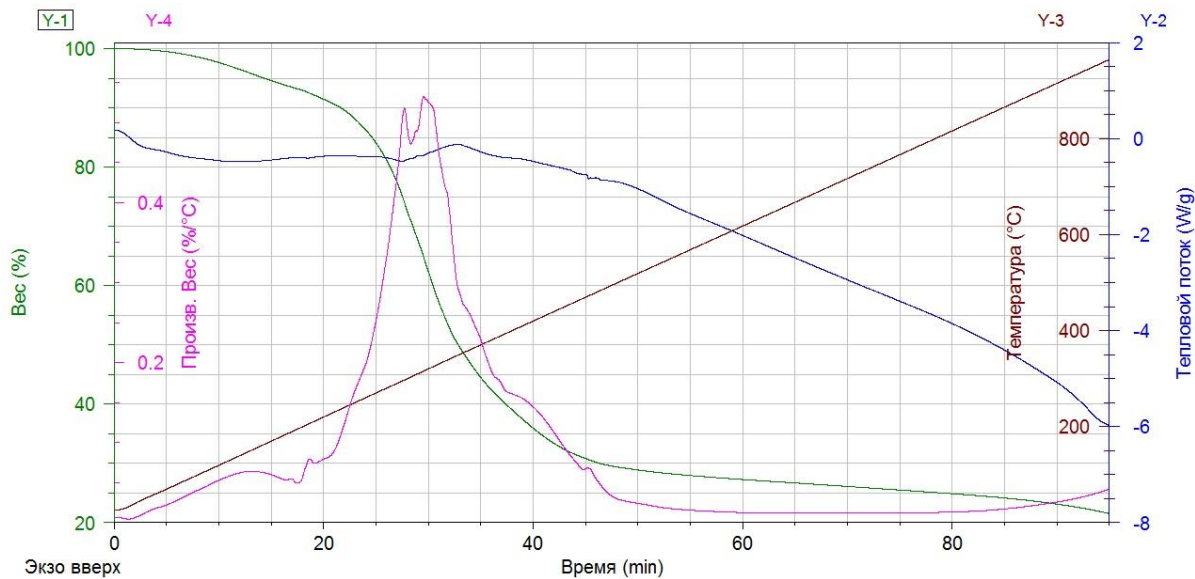


Рис. 3 – Процесс пиролиза образца биомассы МКВ: — потеря массы; — тепловой поток; — скорость потери массы; — температура
Fig. 3 – Pyrolysis process of the sample of biomass microalgae: — mass loss; — heat flow; — mass loss rate; — temperature

Летучие соединения наряду с углеродной фракцией определяют теплоту сгорания образца.

3.2. Результаты исследования продуктов пиролиза

В результате процесса пиролиза биомассы образовалось 3 продукта: угольный остаток, пиролизная жидкость (биомасло) и неконденсируемые пиролизные газы. Летучие продукты образуются в процессе пиролиза вследствие первичного разложения биомассы микроводорослей и вторичного расщепления паров. Пары (конденсируемые газы), состоящие из более тяжелых молекул, при охлаждении конденса-

руются и образуют биомасло. Газы, содержащие молекулы с более низким молекулярным весом, такие как диоксид и монооксид углерода, водород и метан, не конденсируются во время охлаждения.

Согласно данным, полученным в термоанализаторе (см. рис. 3), в результате пиролиза до температуры 600 °C должен образовываться угольный остаток в количестве порядка 27 масс.% от исходной массы образца. Однако по результатам взвешивания масса твердого остатка составила 2,68 г, или 17,7 масс.% от исходной массы микроводорослей (рис. 4).

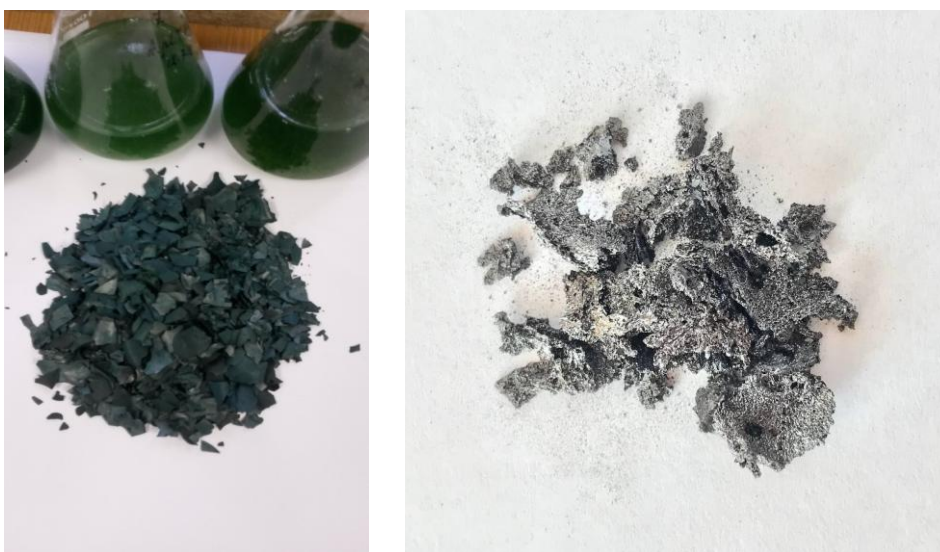


Рис. 4 – Исходная биомасса МКВ (слева) и угольный остаток после пиролиза (справа)
Fig. 4 – The original biomass microalgae (left) and coal residue after pyrolysis (right)



Причиной расхождения экспериментальных результатов, по мнению авторов данной статьи, являются технологические сложности проведения пиролиза биомассы микроводорослей. Микроводоросли ведут себя несколько иначе по сравнению с другими видами биомассы, подвергающейся пиролизу: увеличиваются в объеме и превращаются из зеленых пластинок в мелкую серебристую пыль. Эта пыль осажается на чаше и на стенках реактора так плотно, что ее очень трудно учесть в балансе массы. По-видимому, недостающие 9,3 масс.% от исходной массы микроводорослей в данном случае остались в реакторе. Аналогичное поведение биомассы МКВ описано в работе [21], где отмечалось, что значительная часть биомассы микроводорослей прилипала

к стенкам реактора и не полностью подвергалась разложению в процессе пиролиза. В результате при высоком выходе угля выход биомасла был низким. Количество пиролизной жидкости (биомасла), полученной в экспериментах с МКВ, составило 3,3 г, или около 21,9 % от исходной массы. Пиролизная жидкость имела желтый цвет и маслянистую структуру.

Количество неконденсируемых пиролизных газов, полученных из исходного образца, составило 1,15 л, то есть удельный объемный выход газа (количество газа, выделяющегося из 1 кг исходного материала) составил 0,076 $\text{нм}^3/\text{кг}$. Изменение удельного объема неконденсируемых газов в процессе пиролиза представлено на рис. 5.

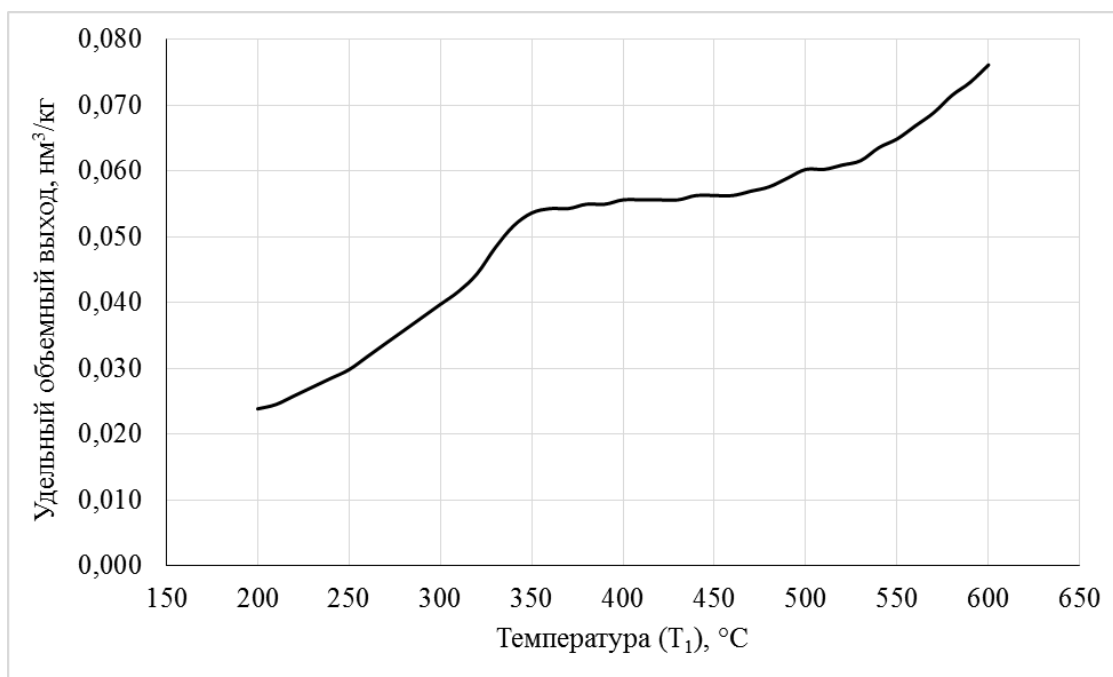


Рис. 5 – Зависимость удельного объемного выхода неконденсируемых пиролизных газов от температуры нагрева сырья
Fig. 5 – Dependence of the specific volume of non-condensable pyrolysis gases on the temperature of raw material heating

Изменение состава неконденсируемых пиролизных газов, образующихся в эксперименте при температуре 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, представлено на рис. 6. Видно, что CO_2 составляет основную часть газовой смеси при температурах нагрева вплоть до 600 °C и доходит практически до 90 об.% при 300 °C. При температуре нагрева свыше 500 °C содержание CO_2 существенно уменьшается, тогда как содержание высококалорийных неконденсируемых горючих газов (метан, водород, монооксид углерода) увеличивается, что приводит к повышению теплотворной способности газовой смеси. Основным компонентом газовой углеводородной смеси является метан на протяжении всего процесса пиролиза исходного материала (рис. 7).

Проведенные авторами этой статьи расчеты показывают, что низшая теплотворная способность не-

конденсируемых пиролизных газов, рассчитанная на основе данных по соответствующим значениям теплоты сгорания отдельных газовых компонентов [22], образовавшихся при $T = 400$ °C, составила 1,8 МДж/ нм^3 , при $T = 500$ °C – 5,15 МДж/ нм^3 , а при $T = 600$ °C – 15,3 МДж/ нм^3 . Полученные результаты сопоставимы с литературными данными [23–25].

Выход получаемых газов и их состав зависят от биохимического состава микроводорослей, температуры процесса, времени удержания биомассы и др. Судя по кривым зависимости состава газа от температуры процесса пиролиза, при 600 °C (см. рис. 6, 7) газообразование не достигает своего максимума: по-видимому, можно ожидать некоторое увеличение содержания таких высококалорийных газов, как H_2 и CH_4 в конечном продукте.



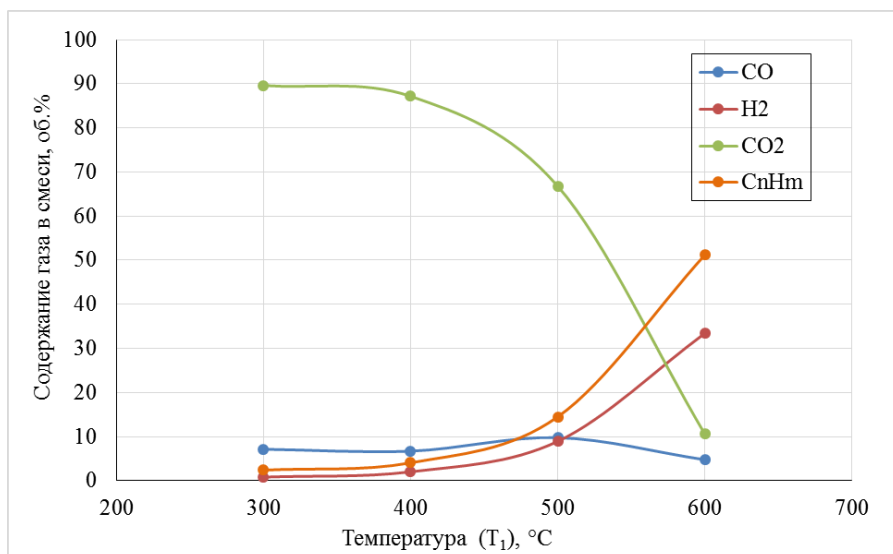


Рис. 6 – Зависимость состава неконденсируемых пиролизных газов от температуры нагрева сырья
Fig. 6 – Dependence of the composition of non-condensable pyrolysis gases on the temperature of raw material heating

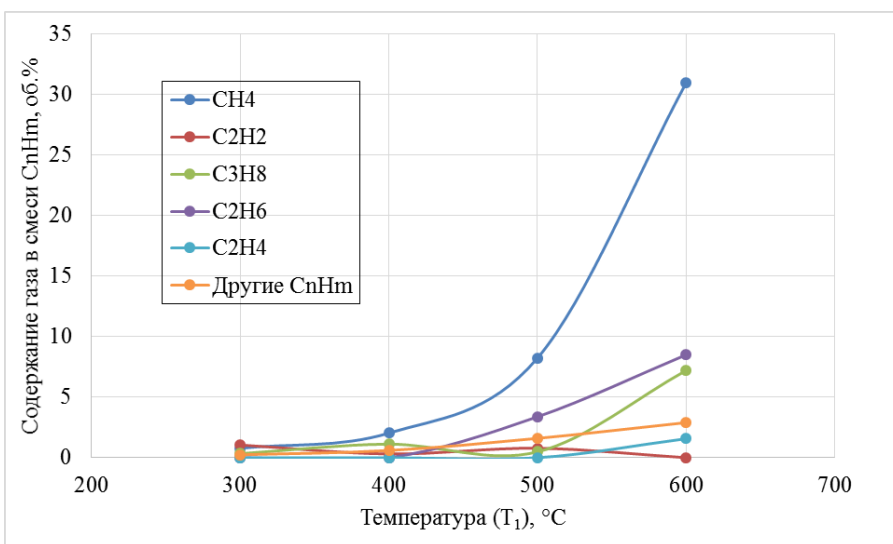


Рис. 7 – Зависимость состава углеводородной смеси газов (C_nH_m) от температуры нагрева сырья
Fig. 7 – Dependence of the composition of hydrocarbon gas mixture (C_nH_m) on the temperature of raw material heating

Так, в работе [23] было показано, что теплотворная способность пиролизных газов, выделяющихся в температурном диапазоне 600 ÷ 1 000 °C, существенно повышается, но при этом выход газа уменьшался на 60 %.

4. Заключение

В результате медленного пиролиза биомассы микроводорослей *Arthrospira platensis* массой 15 г были получены следующие продукты:

- уголь – масса твердого остатка 2,68 г, или 17,7 % от исходной массы МКВ (при этом 9,3 % от исходной массы МКВ остались в реакторе);
- пиролизная жидкость – масса 3,3 г, или 21,9 % от исходной массы;
- неконденсируемые пиролизные газы – масса 1,15 л; удельный объемный выход газа (количество газа, выделяющегося из 1 кг исходного материала) составил 0,076 м³/кг.

При росте температуры нагрева образца биомассы МКВ увеличивается выход и изменяется состав

неконденсируемых газов. Возрастает доля горючих газовых составляющих (водорода, метана и монооксида углерода). В результате при росте температуры до 600 °C суммарная доля горючих составляющих в общем объеме неконденсируемых газов увеличивается до 73 %. Соответственно, возрастает calorific value газовой смеси: низшая теплотворная способность неконденсируемых пиролизных газов, образовавшихся при $T = 400$ °C, составила 1,8 МДж/м³, при $T = 500$ °C – 5,15 МДж/м³, а при $T = 600$ °C – 15,3 МДж/м³.

Список литературы

- [1] Алексеев, В. В. Рост концентрации CO₂ в атмосфере – всеобщее благо? [Текст] / В.В. Алексеев [и др.] // Природа. – 1999. – № 9. – С. 3–13.
- [2] Chernova, N.I. 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.



- [3] Yujie, Su. Progress of microalgae biofuel's commercialization / Su Yujie [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 74. – P. 402–411.
- [4] Чернова, Н.И. Микроводоросли в качестве сырья для получения биотоплива [Текст] / Н.И.Чернова [и др.] // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE)*. – 2008. – № 9. – С. 68–74.
- [5] Chernova, N.I. Use of biomass for producing liquid fuel: Current state and innovation / N.I. Chernova, T.P. Korobkova, S.V. Kiseleva // *Thermal Engineering*. – 2010. – Vol. 57. – No. 11. – P. 937–945.
- [6] Чернова, Н.И. Проблемы получения биотоплива третьего поколения: воздействие стрессоров на накопление нейтральных липидов в сине-зеленых водорослях (цианобактериях) [Текст] / Н.И. Чернова [и др.] // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE)*. – 2014. – № 12. – С. 70–83.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Chernova, N.I. Biofuel production from microalgae by means of hydrothermal liquefaction: advantages and issues of the promising method / N.I. Chernova, S.V. Kiseleva, M.S. Vlaskin // *International Journal of Energy for a Clean Environment*. – 2017. – Vol. 18. – No. 2. – P. 132–145.
- [10] Vlaskin, M.S. Chemical composition of bio-oil produced by hydrothermal liquefaction of microalgae with different lipid content / M.S. Vlaskin [et al.] // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. – 2018. – Vol. 159. – No. 1. – P. 012004(1)–012004(6).
- [11] Vlaskin, M.S. Hydrothermal liquefaction of microalgae after different pre-treatments / M.S. Vlaskin [et al.] // *Energy Exploration and Exploitation*. – 2018. – No. May 2018. – P. 0(0) 1–0(0) 10.
- [12] Чернова, Н.И. Биодизель из микроводорослей: методы индукции липидов и скрининга перспективных штаммов [Текст] / Н.И.Чернова [и др.] // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE)*. – 2015. – № 21. – С. 44–54.
- [13] 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.
- [14] Пат. 2322489 С1 Российская Федерация, МПК6 C12N 1/12, C12R 1/89 Штамм *Arthrospira platensis* (Nordst.) Geitl. 1/02-T/03-5 – производитель 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.
- [15] Zarrouk, C. Contribution a l'etude d' une cyanophycee / C. Zarrouk. – 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.
- [16] Dawson, R.M.C. Data for Biochemical Research (Third Edition) / R.M.C. Dawson [et al.]. – Oxford: Oxford Science Publications, 1986.
- [17] Folch, J. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues / J. Folch, M. Lees, G.H.S. Stanley // *J. Biol. Chem.* – 1957. – Vol. 226. – No. 1. – P. 497–509.
- [18] Dubois, M. Colorimetric method for determination of sugars and related substances / M. Dubois // *Anal. Chem.* – 1956. – Vol. 28. – No. 3. – P. 350–356.
- [19] Василевич, С.В. Исследование термохимической конверсии биомассы для получения различных видов топлив [Текст] / С.В. Василевич [и др.] // *Proceedings International conference “Energy of Moldova – 2012. Regional aspects of development”*. – October 4–6, 2012. – Chisinau, Republic of Moldova. – С. 324–330.
- [20] Kosov, V.V. High-calorific gas mixtures produced by pyrolysis of wood and peat / V.V. Kosov [et al.] // *Proceedings of XVII European Biomass Conference and Exhibition 2009, Hamburg*. – 2009. – P. 1085–1088.
- [21] Miao, X. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels / X. Miao, Q. Wu, C. Yang // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2004. – Vol. 71. – P. 855–863. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2003.11.004>.
- [22] Рациональное использование газа в энергетических установках. Спр. руков. / Под ред. Иссерлина А.С. – Л.: Недра, 1990. – 424 с.
- [23] Azizi, K. A review on bio-fuel production from microalgal biomass by using pyrolysis method / K. Azizi, M.K. Moraveji, H.A. Najafabadi // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 82. – P. 3046–3059.
- [24] Gong, X. Investigation on pyrolysis of low lipid microalgae *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella salina* / X. Gong // *Energy Fuels*. – 2014. – Vol. 28. – P. 95–103; <http://dx.doi.org/10.1021/ef401500z>.
- [25] Hu, Z. The characteristic and evaluation method of fast pyrolysis of microalgae to produce syngas / Z. Hu, X. Ma, L. Li // *Bioresour Technol.* – 2013. – Vol. 140. – P. 220–226; <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.096>

References

- [1] Alekseev A.A., Kiseleva S.V., Chernova N.I. The growth of CO₂ concentration in the atmosphere is a common good? (Rost koncentracii CO₂ v atmosfere – vseobshchee blago?). *Nature*, 1999;(9):3–13(in Russ.).
- [2] Chernova N.I., Kiseleva S.V., Popel' O.S. Efficiency of the biodiesel production from microalgae. *Thermal Engineering*, 2014;61(6):399–405.



[3] Yujie Su, Kaihui Song, Peidong Zhang, Yuqing Su, Jing Cheng, Xiao Chen. Progress of microalgae bio-fuel's commercialization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017;74:402–411.

[4] Chernova N.I., Kiseleva S.V., Korobkova T.P., Zaitsev S.I. Microalgae as a feedstock for biofuel production (Mikrovodorosli v kachestve syr'ya dlya polucheniya biotopliva). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2008;(9):68–74 (in Russ.).

[5] Chernova N. I., Korobkova T.P., Kiseleva S. V. Use of biomass for producing liquid fuel: Current state and innovation. *Thermal Engineering*, 2010;57(11):937–945.

[6] Chernova N.I., Kiseleva S.V., Zaitsev S.I. Third-generation biofuel: the effects of stressors on the accumulation of neutral lipids in blue-green algae (cyanobacteria) (Problemy polucheniya biotopliva tret'ego pokoleniya: vozdeystvie stressorov na nakoplenie nejtural'nyh lipidov v sine-zelenyh vodoroslyah (cianobakteriyah)). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2014;(12):70–83 (in Russ.).

[7] 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.

[8] 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.

[9] Chernova N.I., Kiseleva S.V., Vlaskin M.S. Bio-fuel production from microalgae by means of hydrothermal liquefaction: advantages and issues of the promising method. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 2017;18(2):132–145.

[10] Vlaskin M.S., Kostyukevich Y.I., Vladimirov G.N. et al. Chemical composition of bio-oil produced by hydrothermal liquefaction of microalgae with different lipid content. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2018;159(1):012004(1)–012004(6).

[11] Vlaskin M.S., Grigorenko A.V., Chernova N.I., Kiseleva S.V. Hydrothermal liquefaction of microalgae after different pre-treatments. *Energy Exploration and Exploitation*, 2018(May):0(0) 1–0(0) 10.

[12] Chernova N.I., Kiseleva S.V., Kalinina O.Yu. Biodiesel from microalgae: methods induction of lipids and screening promising strains (Biodizel' iz mikrovodorosley: metody induktsii lipidov i skringinga perspektivnykh shtammov). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2015;(21):44–54 (in Russ.).

[13] 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.

[14] 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 belkovoj biomassy)/ Korobkova T.P., Chernova N.I., Kiseleva S.V., Zaitsev S.I.; 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.).

[15] Zarrouk C. Contribution a l'etude d' une cyanophyce. 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.

[16] Dawson R.M.C., Elliott D.C., Elliott W.H., Jones K.M. Data for Biochemical Research (Third Edition). Oxford: Oxford Science Publications, 1986.

[17] Folch J., Lees M., Stanley G.H.S. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.*, 1957;226(1):497–509.

[18] Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 1956;28(3):350–356.

[19] Vasilevici S.V., Dmitriev G.M., Cojuri V.N., Maliko M.V. Research of thermochemical conversion of biomass to produce various types of fuels (Issledovanie termohimicheskoj konversii biomassy dlya polucheniya razlichnyh vidov topliv). *Proceedings International conference "Energy of Moldova – 2012. Regional aspects of development"*, 2012; pp. 324–330 (in Russ.).

[20] Kosov V.V., Kosov V.F., Maikov I.L., Sinelshchikov V.A., Zaichenko V.M. High-calorific gas mixtures produced by pyrolysis of wood and peat. *Proceedings of XVII European Biomass Conference and Exhibition 2009, Hamburg. 2009*; pp. 1085–1088.

[21] Miao X., Wu Q., Yang C. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004;71:855–863; <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2003.11.004>.

[22] Rational use of gas in power plants (Ratsional'noye ispol'zovaniye gaza v energeticheskikh ustanovkakh). Reference manual / Ed. Isserlina A.S. Leningrad: Nedra Publ., 1990; 424 p. (in Russ.).

[23] Azizi K., Moraveji M.K., Najafabadi H.A. A review on bio-fuel production from microalgal biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018;82:3046–3059.

[24] Gong X., Zhang B., Zhang Y., Huang Y., Xu M. Investigation on pyrolysis of low lipid microalgae *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella salina*. *Energy Fuels*, 2014;28:95–103; <http://dx.doi.org/10.1021/ef401500z>.

[25] Hu Z., Ma X., Li L. The characteristic and evaluation method of fast pyrolysis of microalgae to produce syngas. *Bioresour Technol.*, 2013;140:220–6; <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.096>

Транслитерация по BSI

