

微囊藻生物质超临界水气化反应的产氢优化

张会文^{1,2}, 张晓曼¹, 肖航², 孙淑云², 李敏², 杨帆²,
周海云³

(1. 安徽工业大学 建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032; 2. 南京河海环境研究院有限公司, 江苏 南京 210036; 3. 江苏省环境科学研究院, 江苏 南京 210029)

摘 要: 微囊藻水华的常态化暴发致使每年产生大量难处理的高含水率废弃生物质,而超临界水气化技术可越过高能耗的脱水工艺实现其减量化、无害化处理及资源化利用。为此,以微囊藻生物质作为超临界水气化反应产氢原料,探究温度、介质密度及停留时间等反应条件对产氢特性的影响,优化微囊藻生物质超临界水气化反应工艺的能源转化效率和处理效果。试验结果表明,微囊藻生物质的产氢能力接近于微绿球藻、栅藻等常规能源化藻类生物质,且碱式添加剂的掺入能够极大程度上优化产氢效果。在 500 ℃、NaOH 掺入量为 5.0% 条件下, H₂ 的产量可达 17 mol/kg, 且其含量(物质的量百分数)达到 77.39%。

关键词: 微囊藻生物质; 超临界水气化; 氢气; 能耗平衡

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)07-0072-05

Hydrogen Production Optimization in *Microcystis* Supercritical Water Gasification

ZHANG Hui-wen^{1,2}, ZHANG Xiao-man¹, XIAO Hang², SUN Shu-yun²,
LI Min², YANG Fan², ZHOU Hai-yun³

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma' anshan 243032, China;
2. Nanjing Water Environmental Institute Co. Ltd., Nanjing 210036, China; 3. Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing 210029, China)

Abstract: The regular bloom of *Microcystis* results in a large amount of refractory waste *Microcystis* biomass with high water content every year. However, supercritical water gasification (SCWG) can realize reduction, harmless treatment and resource utilization of *Microcystis* biomass compared with dehydration processes with high energy consumption. The experiment focused on the process of supercritical water gasification reaction where *Microcystis* biomass was used as the hydrogen production raw material. The influences of reaction conditions such as temperature, medium density and residence time on the characteristics of hydrogen production were explored, and energy conversion efficiency and treatment effect of the process were optimized. The results indicated that the hydrogen production capacity of *Microcystis* was close to that of regular energy production microalgae, such as *Nannochloropsis* sp. and *S. latissima*, and the addition of alkaline additives could optimize hydrogen production to a great extent.

基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目(1808085QE175); 安徽工业大学青年教师科研基金资助项目(QZ201616); 江苏省环保科研课题(2016013)

When reaction temperature and dosage of NaOH were 500 °C and 5.0%, the production of H₂ could reach 17 mol/kg with purity of 77.39%.

Key words: *Microcystis*; supercritical water gasification; hydrogen; energy consumption balance

浅水湖泊微囊藻水华的常态化暴发致使湖泊生态系统受损、水质恶化,服务功能受到了严重的削弱,尤其对饮用水的安全保障工作产生了极大威胁。打捞作为水华暴发时常规的日常管护措施,每年会产生大量的微囊藻生物质。目前针对微囊藻生物质的常规处理处置方式主要包括填埋、焚烧处置以及从资源化利用角度出发的厌氧发酵、堆肥后土地利用^[1]、高温裂解等,但其高含水率、以细胞结构为主等特点致使常规脱水干化等前处理措施耗能高、效率低,成为制约其无害化处理及资源化利用的关键性技术难题。超临界水气化技术(SCWG)利用微囊藻生物质包含的水分在高温高压条件下形成的具有强氧化分解能力的超临界水环境,可越过高能耗的脱水环节,并分解生物质中的有机成分产生富氢气体,液固分离后仅残存少量固相待处理产物和液相产物,藻毒素等有机污染物得到充分降解,实现了微囊藻生物质的减量化、无害化处理和资源化利用。Guan 等人^[2]开展了海洋微绿球藻生物质在 SCWG 反应过程中运行参数对产氢量影响的研究,结果表明高温、长时间、高含水率有利于藻类生物质的产氢。Brown 等人^[3]利用管式反应器研究了亚/超临界条件下含水率为 79% 的微绿球藻生物质中 C、H、O、N、S 元素在 SCWG 产物中的分布规律及能量回收情况,结果表明反应温度从 250 °C 升高至 450 °C 过程中,藻类生物质中 C、H、O 等元素从油相向气相转移,进而生成氢气、甲烷等可利用的气体。

笔者以微囊藻生物质作为超临界水气化反应产氢原料,分析了温度、介质密度和停留时间等反应条件的影响,明确了上述参数与 SCWG 产氢的关系,优化了微囊藻生物质超临界水气化反应工艺的能源转化效率和处理效果,并对比了典型生物质与微囊藻生物质的产氢能力,分析了掺入碱式添加剂后微囊藻生物质的产氢潜力,旨在为微囊藻生物质超临界水气化工艺的高能效产业化应用奠定基础。

1 试验材料与方法

1.1 样品采集

试验使用的微囊藻生物质样品取自无锡太湖杨

湾藻水分离站的终端出口,取样后置于 -20 °C 冰箱中冷冻保存。除含水率试验外,对取用的微囊藻试样采用无晾晒等水分调节措施。微囊藻生物质的湿基含水率为 96.15%、总有机碳为 13 320 mg/L;干基的挥发分、灰分、固定碳含量分别为 81.59%、15.41% 和 3.00%,碳水化合物、脂类、蛋白质的含量分别为 22.05%、4.00% 和 40.54%,碳、氮、硫、氢、氧的含量分别为 42.635%、5.682%、0.924%、6.878% 和 26.313%,高热值为 19.687 MJ/kg。

1.2 试验装置及流程

试验装置采用 5 联序批式 SCWG 反应器,其由管式反应釜、温度控制系统、升温系统和气体产物收集系统 4 个主要模块组成。管式反应釜是整个 SCWG 装置的核心,设计温度为 600 °C,设计压力为 30 MPa,单个管式反应釜的有效容积为 100 mL,材质为 316L 不锈钢。利用盐浴炉作为反应釜的升温装置,浴盐采用熔点为 334 °C、沸点为 400 °C、运行温度为 370 ~ 550 °C 的 KNO₃。

反应温度由温度控制系统直接调节,停留时间从试样置入反应釜后升温至预设温度后开始计时,微囊藻生物质的不同含水率通过去离子水的添加和冷冻干燥等方式调节,介质密度通过微囊藻生物质初始添加量和含水率来调节,以碱式 NaOH 作为添加剂。

1.3 气相分析方法

气相产物成分的测定采用配有热导检测器的气相色谱仪。检测过程中,利用氮气作为载气,流速和压力分别设定为 30 mL/min 和 0.5 MPa;柱温保持在 353 K,进样器和检测器的温度均为 393 K。通过该方法能够有效检测出气相产物中 H₂、CO、CH₄、CO₂ 及其他轻质气体的含量(物质的量百分数)。

2 结果与讨论

2.1 微囊藻生物质的 SCWG 反应气相产物

在反应温度为 500 °C、介质密度为 0.20 g/cm³、停留时间为 0 ~ 90 min 条件下,微囊藻生物质在超临界水气化反应中的产气效率和气相组分如图 1 所示。可以看出,SCWG 反应的气相产物主要为 H₂、

CO₂、CO 和甲烷 (CH₄),同时还含有少量的乙烷 (C₂H₆)、乙烯 (C₂H₄)、丙烷 (C₃H₈)、丙烯 (C₃H₆)、正丁烷 (n-C₄H₁₀)、异丁烷 (C₄H₈) 等烷烃类 C₂ ~ C₄ 气体。由图 1(a)可知,反应初期 0 ~ 10 min 阶段,H₂、CO₂ 及 CH₄ 的产量增长迅速,CO₂ 在该阶段达到峰值,反映了 SCWG 技术的高效性。在 30 ~ 90 min 阶段,由于甲烷化反应的持续介入,H₂ 与 CO、CO₂ 反应合成甲烷和水,造成后期 H₂ 产量的略微下降。由图 1(b)可知,反应停留时间对各气相组分在总气相产物中占比的影响并不明显,500 °C 条件下微囊藻生物质经 SCWG 处理后获得的富氢气体中,H₂ 的含量约为 25%,而 CO₂ 含量则占据了气相产物的一半。

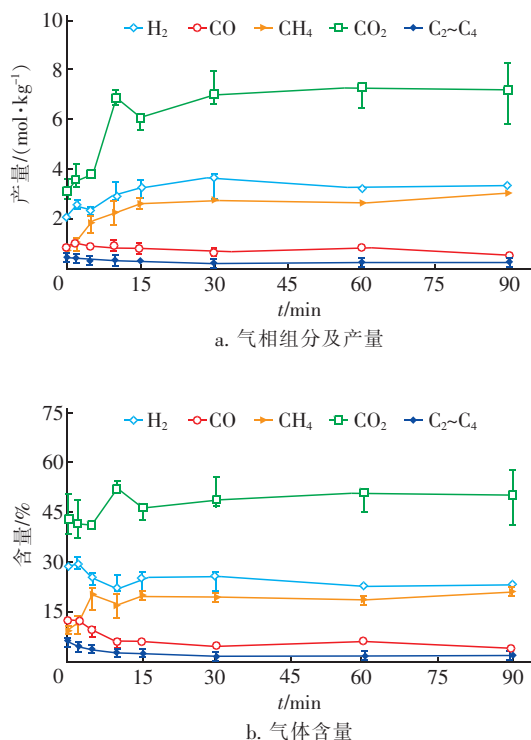


图1 500 °C 条件下微囊藻生物质在 SCWG 反应中的产气量与气相组分

Fig.1 Gas production and composition of *Microcystis* during SCWG reaction under 500 °C condition

2.2 含水率和温度对气化反应的影响

在反应温度为 400 °C、介质密度为 0.20 g/cm³、停留时间为 10 min 条件下,含水率对微囊藻生物质在 SCWG 反应中气体产量和气化效率 (CGE) 的影响如图 2 所示。可以看出,微囊藻生物质的气体产量和气化效率均随着含水率的升高而增加。在含水率为 96.15% 时,微囊藻生物质的气体产量能够达

到 5.47 mol/kg,此时气化效率为 17.36%;当含水率降低至 70% 时,气体产量和气化效率随之分别降低至 4.36 mol/kg 和 8.36%。

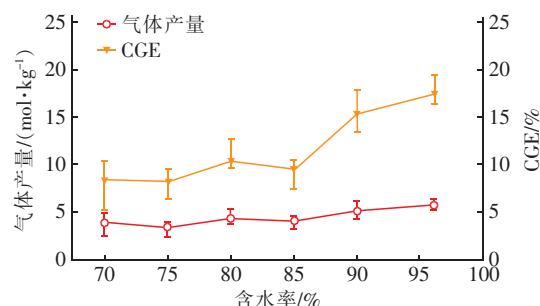


图2 含水率对气体产量和气化效率的影响

Fig.2 Effect of moisture content on gas production and CGE

图 3 为不同含水率条件下温度对微囊藻生物质在 SCWG 反应中产氢的影响。可以看出,随着进料含水率的升高,气相产物中 H₂ 的产量呈略微上升的趋势,但总体变化趋于平缓。相比于温度对产氢的影响,含水率的增加对产氢的贡献极为有限。含水率的降低意味着进入 SCWG 反应釜中的微囊藻生物质原料干质量和浓度的增加,同时也带入了更多的无机物质,这可抑制有机物中碳元素的气化过程,但对生成能源气体的影响十分有限。因此,微囊藻生物质作为 SCWG 的产氢原料,可结合脱水的难度适当降低微囊藻生物质的含水率,以提高 SCWG 的产业化应用。

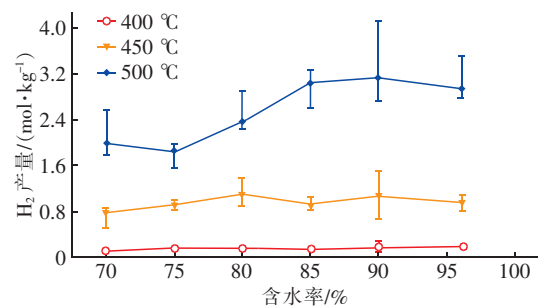


图3 不同含水率条件下温度对微囊藻在 SCWG 反应中产氢的影响

Fig.3 Effect of temperature on hydrogen production during SCWG reaction with different moisture contents

SCWG 反应中生物质的含水率一直广受关注,徐志荣^[4]在气相产物成分分析中发现,含水率为 76% ~ 94.4% 的脱水污泥进行 SCWG 反应后,气体中 H₂ 与 CH₄ 的产量受含水率的影响并不显著。为了避免连续式反应釜管路堵塞的问题,Ro 等^[5]认为连续式 SCWG 反应釜的生物质原料进样时应处于

液态,并且最高含固率不宜超过15%,即折算成含水率为85%。而在研究含水率对气体成分的影响时,Lu等^[6]通过热力学模型模拟了不同含水率的SCWG反应,结果表明气相产物中的CO₂成分随着含水率的降低有所升高,而H₂含量随之降低。这一结论有悖于该试验所得的结果,可能是由于模型中SCWG的反应条件和反应过程有别于实际运行的复杂SCWG过程。

2.3 介质密度对气化反应的影响

当介质密度为0.20 g/cm³时,系统的压力条件达到超临界水状态,介质密度低于0.20 g/cm³时反应系统处于亚临界水状态。在反应温度为400℃、停留时间为10 min、微囊藻生物质含水率为96.15%条件下,考察介质密度(0.08、0.15、0.20、0.26 g/cm³)对微囊藻生物质在SCWG反应中产气的影响,结果如图4所示。

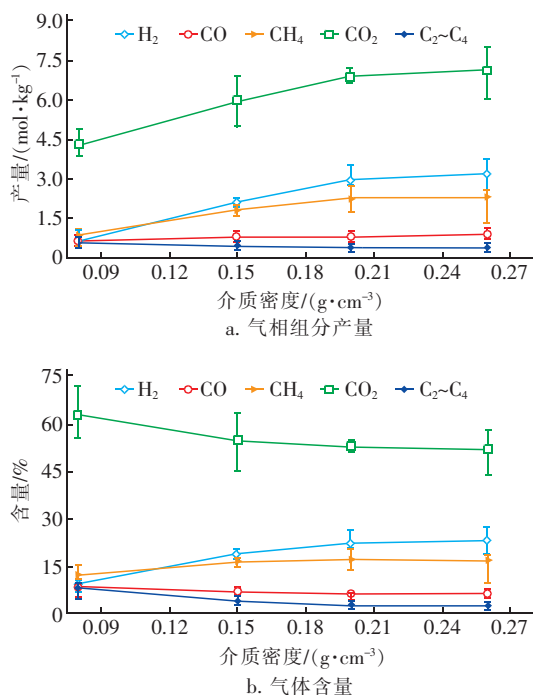


图4 介质密度对产气的影响

Fig. 4 Effect of medium density on gas production during SCWG reaction

由图4(a)可知,处于亚临界水状态时,CO₂、CH₄和H₂的产量随着介质密度的增加稳步上升;达到超临界水状态后,介质密度的增加对气相各组分产量的影响减弱。由图4(b)可知,在系统处于亚临界水状态时,CO₂、CO和C₂~C₄气体的含量随着介质密度的增加有一定的降低,但H₂和CH₄的含

量有所增加。随着介质密度的持续升高,系统进入超临界水状态后,各气相组分的含量与气量均逐步趋于稳定。

2.4 微囊藻生物质产氢能力分析

为讨论微囊藻生物质作为SCWG反应产氢原料的可行性和产业化应用潜力,收集了500℃反应条件下的市政污泥(Sewage sludge)^[4]、石莼属(*Ulva armoricana* & *Ulva rotundata*)^[7]、微囊藻(*Microcystis*)、微绿球藻(*Nannochloropsis* sp.)^[2]和栅藻(*S. latissima*)^[8]等生物质在SCWG反应中的产氢数据,结果如图5所示。微绿球藻和栅藻是目前工业化接种培养、收集后能源化利用的典型藻类,由图5可知微囊藻生物质的产氢能力接近于此类能源化藻类生物质,且远优于市政污泥和石莼属等一些大型藻类生物质。富氢气体产物经后续低温精馏、变压吸附和膜分离等提纯方法即可获得纯度高于98%的氢气。

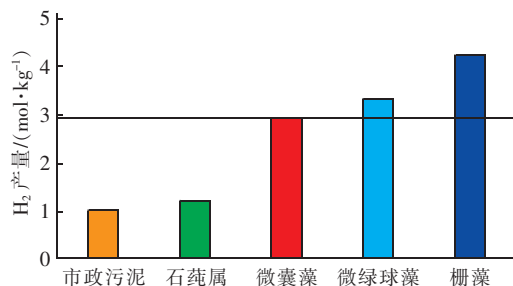


图5 生物质类型对产氢的影响

Fig. 5 Effect of biomass type on hydrogen production

碱式添加剂是目前较为常用的催化剂,在低温阶段能较好地促进产气,该试验选用NaOH来分析微囊藻生物质的产氢潜力。图6为NaOH掺入量对微囊藻在SCWG反应中气相产物组分的影响。

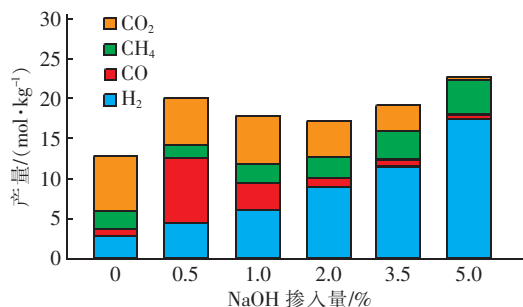


图6 NaOH掺入量对产氢的影响

Fig. 6 Effect of NaOH dosages on hydrogen production

从图6可以看出,在温度为500℃、NaOH掺入量为5.0%条件下,H₂的产量高达17 mol/kg,且其

含量达到 77.39%。 H_2 及 CH_4 的产量随着 NaOH 掺入量的增加呈明显上升的趋势,而 CO_2 和 CO 产量降低。

NaOH 的催化作用分为两个阶段,当其掺入量为 0~0.5% 时,NaOH 可促进微囊藻气相产物的总产量, H_2 、 CO 等气相产物的产量均大幅提高;随着掺入量的继续增加, CO 和 CO_2 的产量急剧降低,而 H_2 和 CH_4 的产量增加,此时通过甲酸钠、乙酸钠等中间产物的媒介作用促进了水气转化反应,而反应过程中产生的 H_2 、 CO 及 CO_2 作为甲烷化反应的反应物,亦促进了 CH_4 的生成。此外,由于蒸汽重整, CO 在甲酸钠中间产物的作用下转化为 CO_2 和 H_2 ,进一步实现优化产氢的目的。

3 结论

试验利用微囊藻生物质中难脱除的高含量水分在高温高压条件下形成具备强氧化能力的超临界水环境,部分氧化生物质中的有机物,以获得富氢气体等形式的能源,并明确了相关反应条件对产物分布的影响及微囊藻生物质的产氢潜力。结果表明,微囊藻生物质的产氢能力接近于微绿球藻和栅藻等常规能源化藻类生物质,且碱式添加剂能够在极大程度上优化产氢效果。在 500℃、NaOH 掺入量为 5.0% 条件下, H_2 的产量可高达 17 mol/kg,且其含量达到 77.39%。通过能源化利用、高效减量、无害化处理的多目标同步实现,可逐步消除微囊藻废弃生物质对社会发展、环境生态带来的不利影响。

参考文献:

- [1] 任云,崔春红,刘奋武,等. 蓝藻好氧堆肥及其氮素损失控制的研究[J]. 环境科学,2012,33(5):1760-1766.
Ren Yun, Cui Chunhong, Liu Fenwu, et al. Study on composting of cyanobacteria amended with different N loss inhibitor[J]. Environmental Science, 2012, 33(5):1760-1766(in Chinese).
- [2] Guan Q Q, Savage P, Wei C H. Gasification of alga *Nannochloropsis* sp. in supercritical water[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2011, 61:139-145.
- [3] Brown T M, Duan P G, Savage P E. Hydrothermal liquefaction and gasification of *Nannochloropsis* sp. [J]. Energy & Fuels, 2010, 24(6):3639-3646.
- [4] 徐志荣. 污水厂脱水污泥直接超临界水气化研究[D]. 南京:河海大学,2012.
Xu Zhirong. Supercritical Water Direct Gasification of Dewatered Sludge[D]. Nanjing: Hohai University, 2012 (in Chinese).
- [5] Ro K S, Cantrell K, Elliott D, et al. Catalytic wet gasification of municipal and animal wastes[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(26):8839-8845.
- [6] Lu Y J, Guo L J, Zhang X M, et al. Thermodynamic modeling and analysis of biomass gasification for hydrogen production in supercritical water[J]. Chem Eng J, 2007, 131(1/3):233-244.
- [7] Graz Y, Bostyn S, Richard T, et al. Hydrothermal conversion of *Ulva* macro algae in supercritical water[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 107:182-188.
- [8] Tiong L, Komiyama M, Uemura Y, et al. Catalytic supercritical water gasification of microalgae: Comparison of *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 107:408-413.



作者简介:张会文(1988-),男,安徽合肥人,博士,讲师,主要研究方向为有机废弃物处理与资源化利用。

E-mail: zhanghw@ahut.edu.cn

收稿日期:2018-08-26