

分 类 号\_\_\_\_\_

学校代码 10487

学号 M201471015

密级\_\_\_\_\_

华中科技大学

硕士学位论文

微藻脱脂残渣的无机元素形态和浆液  
流变特性研究

学位申请人： 何映龙

学 科 专 业： 热能工程

指 导 教 师： 于敦喜 教授

副指导教师： 徐明厚 教授

答 辩 日 期： 2017 年 05 月 16 日

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for  
the Degree of the Master of Engineering**

**Defatted Microalgae: Occurrence of Key Ash-Forming  
Elements and Rheological Properties of Biomass Slurries**

**Candidate : Yinglong He**  
**Major : Thermal Engineering**  
**Supervisor : Prof. Dunxi Yu**  
**Associate supervisor : Prof. Minghou Xu**

Huazhong University of Science & Technology

Wuhan 430074, P.R.China

May, 2017

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除文中已经标明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权华中科技大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本论文属于 ☐ 保密， ☐ 在\_\_\_\_\_年解密后适用本授权书。  
☐ 不保密。

（请在以上方框内打“√”）

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

指导教师签名：

日期： 年 月 日

## 摘要

生物柴油作为一种重要的可再生替代能源，有望缓解全球化石燃料短缺和气候环境恶化的双重压力，尤其对我国交通能源安全和城市环境保护具有十分重要的意义。相比传统的陆生农作物，微藻具有光合效率高、油脂产量大、环境适应能力强、不占用耕地等独特优势。因此，基于微藻的生物柴油制备工艺，作为现有最成熟的转化技术之一，有可能在短期内突破产业瓶颈，实现商业应用。微藻油脂提取作为其关键环节，通常采用干燥处理后提取和水热处理后提取这两种途径。不同途径产生大量不同性质的藻渣副产物，而通过各种热化学利用方式（如燃烧、气化和水热等）回收这些藻渣中残留的能量，可提高整个产业链的技术经济性。但是藻渣在燃烧利用中的无机元素成灰问题，及其水热利用中的能量泵送效率问题都尚无文献报道。因此本文从这两个方面展开研究，具体内容阐述如下：

首先，研究藻渣中主要无机成灰元素的形态，由此预测不同形态元素在燃烧过程中的转化与成灰行为。实验结果显示，在微藻及其藻渣中，元素 Cl、K、P、Mg、Na 和 Ca 的含量依次降低，Al 和 Fe 元素含量极少。利用水、1.0 M 醋酸铵溶液和 1.0 M 盐酸溶液进行的逐级提取分析表明，Na、K 和 Cl 元素基本全是水溶态，P 元素以水溶态和酸溶态为主，Mg 和 Ca 元素大部分表现为水溶态与离子交换态。对比发现，微藻油脂提取后，藻渣中 Ca 元素水溶态比例增长约 69.6%，而离子交换态比例相对减少。Mg 元素的形态变化也表现出相同趋势，但变化幅度较小。

其次，研究藻渣浆液的流变特性及能量泵送效率。结果显示，微藻 R 水热碳化（180~240 °C）后，水热焦 H 中碳元素含量和低位发热量均显著增加，而灰分含量减少。提取水热焦油脂后，藻渣 DH 中灰分含量上升，且挥发分含量下降。其中典型无机元素 K 和 Mg 的含量结果显示，水热碳化导致微藻中近 90% 的 K 流失。而随着水热反应温度升高，Mg 元素固留率从 40.9% 逐渐增加至 80.6%。浆液（50~200 kg/m<sup>3</sup>）流变特性显示，微藻 R、藻渣 D 和 240DH 均表现为牛顿流体，而藻渣 200DH 和 220DH 为剪切稀化流体，藻渣 180DH 在低浓度时近似为牛顿流体，在高浓度（X=200 kg/m<sup>3</sup>）时才表现出剪切稀化特征。结合藻渣水热液化（或水热气化）利用背景，评

估其浆液泵送能耗和效率的主要影响因素。结果显示，藻渣 DH 的能量传输效率 $\varepsilon_t$ （仅考虑传输摩擦能耗 $\mathcal{P}_t$ ）随着水热碳化温度升高而增大。尤其当温度大于 200 ℃ 时，其效率 $\varepsilon_t$ 较微藻 R 有所提升。浆液的能量泵送效率 $\varepsilon_p$ （同时考虑传输摩擦能耗 $\mathcal{P}_t$ 和进样增压能耗 $\mathcal{P}_f$ ）较 $\varepsilon_t$ 降低近 30 倍。其与浆液浓度  $X$  近似呈线性正相关关系，且随反应釜内外压差 $\Delta p$ （10~30 MPa）增大而减小。

**关键词：**生物柴油；藻渣；成灰元素；逐级提取；水热碳化；泵送效率

## ABSTRACT

Biodiesel, a renewable energy, has the potential to alleviate world energy crisis and climate change. Microalgal biomass is a promising feedstock for the production of liquid transport biofuels because of some key advantages over terrestrial biomass. These advantages include high oil productivity, ability to grow on nonarable land with saline water, potential application in wastewater management. Currently, most commercial efforts have been focused on the extraction of lipids for biodiesel production, leaving defatted microalgae that contain substantial energy as byproducts. Effective recovery of energy embedded in defatted microalgae is necessary to improve the techno-economic performance and lower environmental burdens of microalgal biodiesel production. This can be achieved via conventional thermochemical conversions, including pyrolysis, gasification, combustion, and hydrothermal liquefaction. This thesis works on two problems in thermochemical conversions of the defatted microalgae, i.e., the ash-related problems during combustion, and bioenergy pumping efficiency during hydrothermal process. The main research contents of this thesis are as follow:

Firstly, the occurrence forms of key ash-forming elements in a defatted microalga, and for comparison, its corresponding raw microalga, are systematically investigated. The results demonstrated that, whereas the contents of Fe and Al in the raw and defatted microalgae are extremely low, those of other ash-forming elements follow a sequence of  $\text{Cl} > \text{K} > \text{P} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Ca}$ . Chemical fractionation results suggest that, virtually all of the Na, K, and Cl in the raw and defatted microalgae are water-soluble. While majority of P in the two fuels are water-soluble and acid-soluble, most of Mg and Ca are leached in water and  $\text{NH}_4\text{Ac}$  solution. As determined via chemical fractionation analysis, lipid extraction leads to the content of water-soluble Ca in the defatted microalga being ~69.6% higher than that in the raw microalga counterpart, which is accompanied by a reduction in the amount of Ca leached in  $\text{NH}_4\text{Ac}$  solution. Similar trend is also observed for Mg, but to a lesser extent.

Secondly, the rheological properties of microalgal slurries for enhancing the bioenergy pumping efficiency are explored. The results indicated that, the hydrothermal carbonization (HTC, 180~240 °C, 30 min) of the microalgal biomass leads to significant increases in the

content of carbon (C) and the lower heating value (LHV) in the produced hydrochar, accompanied by a reduction in the content ash, in compared to those in the raw microalgae. About 90 % of K in raw microalgae is leached with water during the HTC process. But the retention of Mg in the hydrochar increases from 40.9 % to 80.6 % as the temperature of the hydrothermal reaction rises. The rheological properties of microalgal slurries (50~200 kg/m<sup>3</sup>) show that, the slurries of raw microalgae, defatted microalgae and defatted hydrochar 240DH (the hydrochar produced via HTC at 240 °C), display Newtonian behavior. However, the slurries of defatted hydrochar 200DH and 220DH are shear thinning non-Newtonian fluids. The high concentration (200 kg/m<sup>3</sup>) slurry of defatted hydrochar 180DH also displays a shear thinning non-Newtonian behavior. The bioenergy transporting effectiveness  $\varepsilon_t$  (to assess the effectiveness of the transporting process) of the defatted hydrochar increases as the temperature of HTC rises from 180 °C to 240 °C. What's more, the hydrochar produced at over 200 °C yields a increase in  $\varepsilon_t$ , in compared to that of the raw microalgae slurries. The bioenergy pumping effectiveness  $\varepsilon_p$  (to assess the combined effect of transporting and feeding) is about 30 times smaller than  $\varepsilon_t$ , for all the slurries. In addition, a higher biomass concentration (or a lower differential pressure during feeding process) leads to increase in  $\varepsilon_p$  of microalgal slurries.

**Keywords:** Biodiesel; Defatted microalgae; Ash-forming elements; Chemical fractionation; Hydrothermal carbonization; Pumping effectiveness

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
1 绪论.....	1
1.1 生物柴油的发展现状与产业前景 .....	1
1.2 微藻制取生物柴油 .....	5
1.3 微藻的油脂提取和藻渣利用 .....	7
1.4 本文主要研究内容 .....	10
2 藻渣燃烧利用中主要无机成灰元素的形态分析 .....	12
2.1 引言.....	12
2.2 实验过程与分析方法 .....	15
2.3 微藻及其藻渣中无机元素含量分析 .....	21
2.4 微藻及其藻渣中无机元素形态分析 .....	22
2.5 不同生物质燃料中无机元素含量及形态的对比分析 .....	25
2.6 本章小结.....	30
3 藻渣水热利用中浆液的流变特性及泵送效率分析 .....	31
3.1 引言.....	31
3.2 实验系统与分析方法 .....	33
3.3 实验样品的基础分析 .....	37
3.4 样品浆液的流变特性分析 .....	40



# 华中科技大学硕士学位论文

---

3.5 样品浆液泵送的能耗和效率分析 .....	45
3.6 本章小结.....	49
4 全文总结与建议 .....	50
4.1 全文总结.....	50
4.2 下一步工作建议 .....	51
致谢.....	53
参考文献.....	55
附录 1 攻读研究生期间学术成果汇总 .....	64
附录 2 攻读研究生期间参与科研项目 .....	65
附录 3 攻读研究生期间荣誉奖励汇总 .....	66

## 1 绪论

### 1.1 生物柴油的发展现状与产业前景

#### 1.1.1 能源消费和交通燃料的发展趋势

能源是推动人类文明进步和经济技术发展的重要动力。表 1-1 是 2010-2015 年全球和中国的一次能源消费构成。数据显示,以石油、天然气和煤为代表的化石燃料仍占据世界能源消费的主导地位(消费比例合计超过 80%)。其中,煤的消费量在中国占到能源总消费量的 60% 以上。但不可再生的化石燃料在地球上储量十分有限。据预测<sup>[1]</sup>,截至 2015 年世界已探明的储量,石油、天然气和煤的可开采年限分别是 50.7、52.8 和 114 年。同时,这种过度依赖化石燃料的能源消费结构在全球范围内引起诸多气候环境问题,已严重威胁到人类生存。例如工业革命以来,使用化石燃料导致人为温室气体(主要是 CO<sub>2</sub>)的排放量显著增加,使全球冰雪加速融化,海平面逐年上升<sup>[2]</sup>。此外,化石燃料燃烧产生大量有毒有害的物质,包括气溶胶污染物(如 PM<sub>2.5</sub>和酸雨)和气体污染物(如 NO<sub>x</sub>和 SO<sub>x</sub>)。

表 1-1 2010-2015 年全球及中国一次能源消费构成<sup>[1]</sup>

年份	总消费量 (百万吨油当量)	一次能源消费比例 (%)					
		石油	天然气	煤	核能	水电	可再生能源
全球							
2015	13147.3	32.94	23.85	29.21	4.44	6.79	2.78
2014	12928.4	32.57	23.71	30.03	4.44	6.80	2.45
2013	12730.4	32.87	23.73	30.06	4.42	6.72	2.19
2012	12476.6	33.11	23.94	29.90	4.49	6.66	1.90
2011	12274.6	33.07	23.67	30.34	4.88	6.45	1.59
2010	12002.4	33.56	23.81	29.63	5.22	6.46	1.32
中国							
2015	3014.0	18.57	5.89	63.72	1.28	8.46	2.08
2014	2972.1	17.51	5.62	66.03	0.96	8.10	1.79
2013	2852.4	17.79	5.10	67.50	0.88	7.23	1.50
2012	2735.2	17.68	4.73	68.49	0.80	7.12	1.17
2011	2613.2	17.67	4.50	70.39	0.75	6.01	0.68
2010	2432.2	17.62	4.03	70.45	0.69	6.71	0.50

因此,面对化石燃料短缺和气候环境恶化的双重压力,各国积极采取措施发展替代能源。其中,中国作为世界上最大的能源生产国和消费国<sup>[3]</sup>,在能源消费结构调整方面取得了举世瞩目的成绩。表 1-1 显示,2010 至 2015 年我国煤的消费比例下降了 6.73 %。而以核能、水电和可再生能源为代表的非化石燃料在能源消费中的比例逐年上升。其中,可再生能源(包括生物质燃料)增长最为迅速,年均增幅超过 50 %。

但目前全球交通运输行业对化石燃料的依赖仍十分严重。美国能源信息署(EIA, Energy Information Administration)统计报告指出<sup>[4]</sup>,美国 2014 年一次能源消费中,27.6 %用于交通运输部门,其中超过 90 %来自于石油。而根据相关报道<sup>[5]</sup>,我国交通运输行业能耗占全部终端能耗的 12.7 %,其中 60.1 %来自于石油燃料。随着中国社会经济发展以及人民生活水平提高,相信国内交通部门的能源需求(尤其是液体燃料)在相当长的时间内会持续增长。然而,我国“富煤、贫油、少气”的基本国情和国际油价波动造成的负面影响,已经严重威胁到国内交通能源供应安全。此外,石化汽柴油燃烧后产生的尾气污染也不利于城市环境保护和市民身体健康。

表 1-2 各种液体燃料的低位发热量 (LHV)

液体燃料	低位发热量 LHV (MJ/kg)
石化柴油	45
费托合成柴油	44
石化汽油	43
生物柴油	38
丁醇	36
甲/乙基叔丁基醚 (MTBE/ETBE)	35
二甲醚 (DME)	29
混合醇	27~36
乙醇	27
甲醇	20

基于以上能源安全和环境保护等多重考虑,生物燃料(尤其是生物柴油)成为缓解交通行业燃料需求和排放压力的重要选择。同时,生物燃料也被认为是目前最具工业前景的液体替代能源<sup>[6]</sup>。因为它不仅拥有广泛的原料来源、成熟的生产工艺,而且兼容传统的动力设备、产生较低的污染排放。

表 1-2 为各种液体燃料的低位发热量(LHV, lower heating value)<sup>[7]</sup>。数据显示,与传统石化汽柴油相比,生物燃料中较高的氧含量导致其低位发热量普遍较低。但生

物柴油的低位发热量与石化燃料非常接近，使其成为石化柴油较为理想的生物替代燃料。因此，美国能源部也极力提倡将生物柴油应用于公共交通工具及货运卡车<sup>[8]</sup>。

## 1.1.2 生物柴油的原料来源

生物柴油主要来源于天然植物油、动物脂肪或废弃食用油（如地沟油等）。这些原料中的油脂分子含有大量脂肪酸（fatty acid，结构如图 1-1 所示<sup>[9]</sup>，包含羧基和碳链两部分）。根据性质不同，油脂分子主要有两大类<sup>[10]</sup>：（1）作为细胞结构性组分的极性油脂分子，如细胞膜中的磷脂和糖脂等；（2）用于存储能量的中性油脂分子，主要是甘油酯和游离脂肪酸。其中，游离脂肪酸分子由脂肪酸和 H 离子组成。而甘油酯则是由甘油（丙三醇，glycerin）与脂肪酸结合而成的酯类化合物。根据分子中酯基（或脂肪酸）数目，甘油酯可分为甘油三酯（TG, triglyceride）、甘油二酯（DG, diglyceride）和甘油单酯（MG, monoglyceride）。

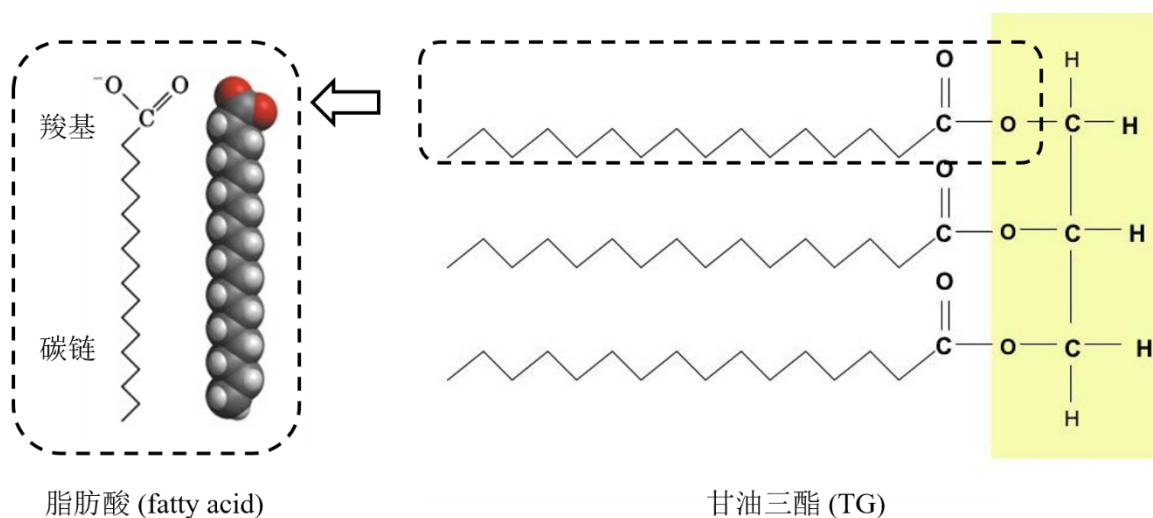


图 1-1 脂肪酸和甘油三酯的结构示意图

甘油三酯是动植物油脂的主要成分，也是用于合成生物柴油的主要物质，其分子结构如图 1-1 所示。由于甘油三酯的分子较大（约为石化柴油的 4 倍），导致其具有粘度高、挥发性低、流动性差等缺点<sup>[11]</sup>。因此，它在柴油机中直接使用会影响引擎气缸内的喷射和雾化，同时造成不完全燃烧和积炭现象。而生物柴油的制备过程主要就是将天然油脂中的甘油三酯降解为小分子、低黏度的脂肪酸低碳酯，如脂肪酸甲酯。

## 1.1.3 生物柴油的制备方法

生物柴油的制备方法，即甘油三酯的降解途径，主要包括两种：

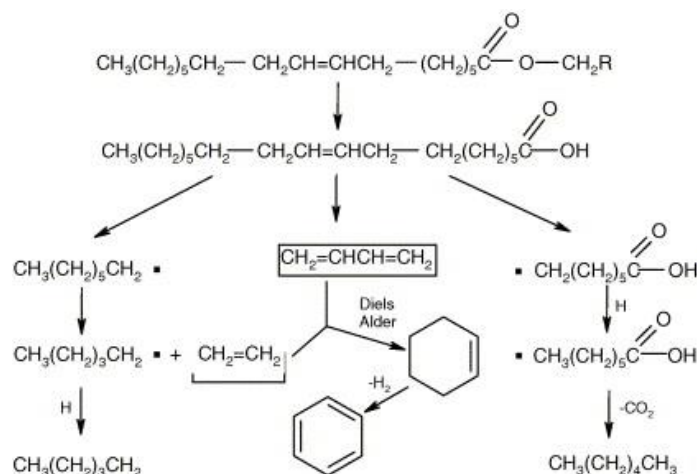


图 1-2 甘油三酯的热解机理

1) 热解：又称为高温裂解，是指在常压、惰性气氛下进行快速加热处理，使大分子有机化合物转化为短链分子。采用 450~850 ℃ 的快速热解，甘油三酯可降解为烷烃、烯烃、芳香烃和脂肪酸等小分子化合物。再经过馏分处理后，其产物组分与石化柴油接近。甘油三酯的热解机理如图 1-2 所示<sup>[12]</sup>。

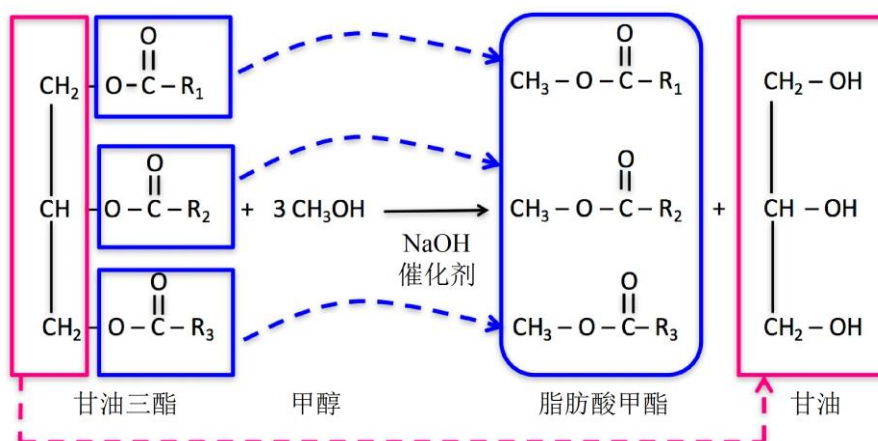


图 1-3 甘油三酯的转酯反应机理

2) 转酯反应：是指甘油三酯与低碳醇（如甲醇或乙醇）在一定温度（230~250 ℃）和催化剂（NaOH、KOH 或 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）的共同作用下进行的化学反应。反应产物脂肪酸甲酯（或乙酯）即为生物柴油，同时反应生成副产物甘油。其主要反应机理如图 1-3

所示<sup>[13]</sup>。该过程需要精准的反应条件控制，否则会导致副反应（主要是皂化反应）的发生。

## 1.1.4 生物柴油的困境

目前制备生物柴油的原料大部分来自于陆生农作物，如大豆、花生、油菜籽等。因此生物柴油的大范围推广会导致主要粮食价格上涨、森林退化、湖泊萎缩等一系列经济和环境问题。同时，联合国粮农组织（FAO, Food and Agriculture Organization）指出，全球至今仍有超过十亿人长期受到饥饿问题的困扰<sup>[14]</sup>。总而言之，传统基于农作物的生物柴油在国际上饱受争议。各国学者也在努力寻找新的原料来源，以突破生物柴油的产业瓶颈。而微藻由于其独特优势，已经引起大家越来越多的关注与重视。

## 1.2 微藻制取生物柴油

### 1.2.1 微藻制取生物柴油的优势

微藻被誉为第三代生物燃料<sup>[15, 16]</sup>，相比于以粮食作物为主的第一代生物燃料（如大豆、油菜籽等）和以非粮作物为主的第二代生物燃料（如麻疯树、柳枝稷等），其主要具有以下优点<sup>[17]</sup>：

1) 微藻的培养过程不占用耕地。微藻种类繁多，目前已发现的达到 3 万余种。它们可以在各种各样的水体环境中生长繁衍，比如淡水、海水和工业有机废水等<sup>[18]</sup>。极强的环境适应能力使微藻在不影响全球粮食产量的情况下，为生物柴油的制备提供可靠的原料来源。

2) 微藻的光合转化效率较高。微藻可将最高 15 % 的光合有效辐射转化为生物质能<sup>[19]</sup>。相比而言，甘蔗作为高产的陆生农作物，仅有不到 4 % 的光合转化效率。因此，微藻虽然仅占全球光合生物质总量的 0.2 %，却贡献了全球 50 % 的固碳量<sup>[20]</sup>。强大的固碳能力也使其有助于减缓温室效应。

3) 微藻具有非常高的单位面积油产量。因为每个微藻细胞（直径约为 30  $\mu\text{m}$ ）都是油脂合成单元，而陆生植物的很多无用生物量，如根、茎、叶等都无法直接产生

油脂。表 1-3 比较了微藻和其他几种陆生农作物的年产量和年产油量。数据显示，微藻的油脂产量是其他陆生作物的 15~180 倍左右。

表 1-3 生物柴油原料作物的年产量和油脂产量对比

作物	年产量 (吨/公顷)	含油量 (%)	年产油量 (吨/公顷)
大豆	1.771 <sup>[21]</sup>	16.0	0.28
豆类	1.792 <sup>[22]</sup>	16.0	0.29
高油玉米	5.28	9.0	0.48
玉米	5.747 <sup>[22]</sup>	6.6 <sup>[23]</sup>	0.38
蓖麻	1.005	66.5	0.67
油菜籽	1.827 <sup>[22]</sup>	41.9	0.77
麻疯树	5 <sup>[24]</sup>	44.1	2.20
油莎豆果	13.1 <sup>[25]</sup>	26.5 <sup>[25]</sup>	3.47
棕榈树	7.4	50.0	3.70
微藻 1 <sup>[26]</sup>	41.296	25.0	10.32
微藻 2 <sup>[26]</sup>	124.6	40.0	49.84

4) 微藻油脂的能源利用价值高。由微藻产生的油脂分子含有大量饱和及不饱和脂肪酸 (12~22 个碳原子) <sup>[9]</sup>, 其中饱和脂肪酸占到 25 % 左右<sup>[9, 27]</sup>, 这样的油脂成分非常有利于合成生物柴油。

## 1.2.2 微藻制取生物柴油的技术环节

微藻制取生物柴油是一个复杂的系统工程, 如图 1-4 所示。其中包括基因改良、收集脱水、催化合成等涉及生物、物理和化学领域的多个技术环节。具体而言, 依次有以下几个方面:

1) 挑选优良藻种: 筛选和培育出油脂含量高、环境适应能力强、生长速度快且易于基因改造的微藻品种;

2) 在合适环境中培养: 采用跑道式培养池或光生物反应器等作为微藻培养的场所。同时, 提供光、水、CO<sub>2</sub> 和必要的营养元素。其中, 微藻生长所需的营养元素既包括 K、Na、Ca、Mg、Fe、P、N、S 等主量元素, 也包括 B、Cu、Mn、Zn、Mo、Co、V、Se 等痕量元素。而且过多或过少的营养元素都会显著影响微藻的新陈代谢, 比如油脂的产率和组成<sup>[28]</sup>;

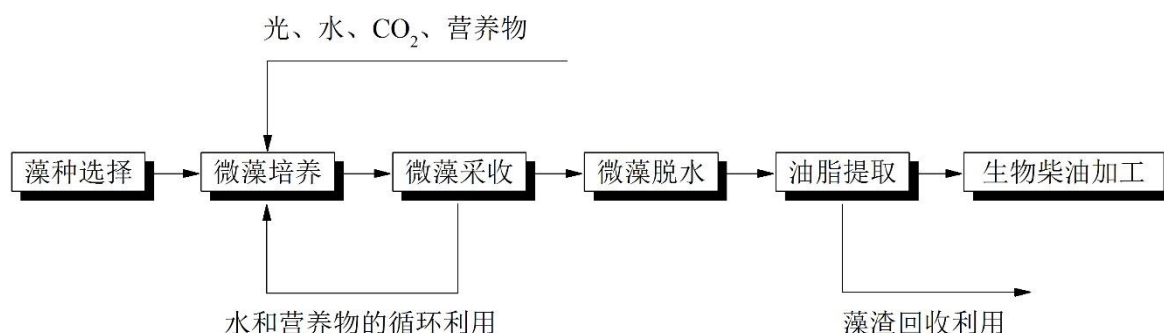


图 1-4 微藻制取生物柴油的关键技术环节

3) 微藻浆液的采收：利用沉降、絮凝及浮选等方法进行微藻生物质的采收，使微藻浆液的固含量从 0.02~0.07 % 提高到 2~7 %<sup>[29]</sup>；

4) 微藻浆液的脱水：通过离心或干燥等工序实现微藻的脱水<sup>[30]</sup>，保证其浆液的固含量进一步达到 30 % 以上<sup>[31]</sup>；

5) 油脂提取：通常利用有机溶剂提取微藻细胞中的油脂。但是微藻细胞壁会在一定程度上阻碍油脂提取过程，因此选择合适的提取方法和有机溶剂非常重要；

6) 生物柴油加工：将提取的微藻油脂通过转酯反应（如图 1-3 所示）降解为脂肪酸甲酯（或乙酯）。

## 1.3 微藻的油脂提取和藻渣利用

### 1.3.1 微藻油脂提取的方法

目前，两种常用的微藻油脂提取方法是有机溶剂萃取和超临界流体萃取<sup>[9]</sup>。有机溶剂萃取是使微藻生物质与有机溶剂混合，利用溶剂穿透微藻细胞，将胞内的油脂溶出。常用有机溶剂体系包括：正己烷、乙醇、氯仿/甲醇/水、丁醇和离子液体等<sup>[32-34]</sup>。其中，氯仿/甲醇/水混合溶剂（Bligh-Dyer 溶剂体系）被认为是提取微藻油脂较为有效的方式，通常被用作评价不同溶剂体系提取效率的参考标准<sup>[35]</sup>。但是，氯仿具有致癌性和毒性，因此被禁止大量用于涉及食品和化妆领域的油脂提取过程。超临界流体萃取是另一种有效的提取方式，其中超临界 CO<sub>2</sub> 是提取微藻油脂最常用的萃取剂，因为它无毒无害、不可燃、价格便宜且化学性质稳定。



上述两种提取方法都需要提前将微藻进行干燥处理，因为微藻生物质中含有大量水分，而水分存在会影响萃取剂的工作效率。例如 Halim 等人<sup>[27]</sup>曾研究用正己烷提取微藻浆液（浓度为 30 wt%）中的油脂。结果显示，作为一种水生微生物，微藻表现出极强的亲水性。因此浆液中水膜会阻碍萃取剂与微藻细胞中油脂的接触，最终导致其油脂收率（特定提取方法测量得到的样品油脂含量）相比于干燥微藻降低了约 33 %。但是微藻生物质的含水率通常高达 80 wt% 以上<sup>[36]</sup>，且其亲水性较强。因此，干燥处理会产生巨大的能量消耗和时间成本，严重影响微藻制取生物柴油的技术经济性。

水热处理是指将微藻浆液置于高温高压的密闭容器中，使微藻细胞内的油脂在亚临界水环境中快速溶出。Lu 等人<sup>[36]</sup>针对固含量 15 % 的微藻浆液，在中低温条件下（<250 °C）进行水热碳化处理。结果显示，微藻细胞内的油脂溶出后富集在固体产物水热焦（hydrochar）表面，油脂固留率达到 85 % 以上。同时水热焦具有较强疏水性，可以通过过滤方式从水中分离<sup>[37-39]</sup>，再利用酒精等有机溶剂提取其中的油脂。上述研究表明，水热碳化可以取代干燥过程，使微藻有效脱水，利于后续油脂提取。而且该方法避免了干燥过程中汽液两相变化（蒸发）产生的巨大能耗，可提高系统的技术经济性。

## 1.3.2 藻渣回收利用的技术路线

微藻制取生物柴油的过程中会产生大量藻渣副产物（如图 1-4 所示）。合理回收其中残留的能量及高附加值产品<sup>[40]</sup>，可有效提高整个产业链的技术经济性，促进微藻生物柴油的规模化生产及市场化推广<sup>[41, 42]</sup>。

根据美国能源部 2010 年发布的《国家藻类生物燃料技术路线图》<sup>[29]</sup>，藻渣循环利用的主要途径如图 1-5 所示。其中既包括高附加值产品（如蛋白质、碳水化合物及非燃料油脂）的提取回收，也包括藻渣中剩余能量的进一步利用，例如燃烧、气化、水热和厌氧发酵。

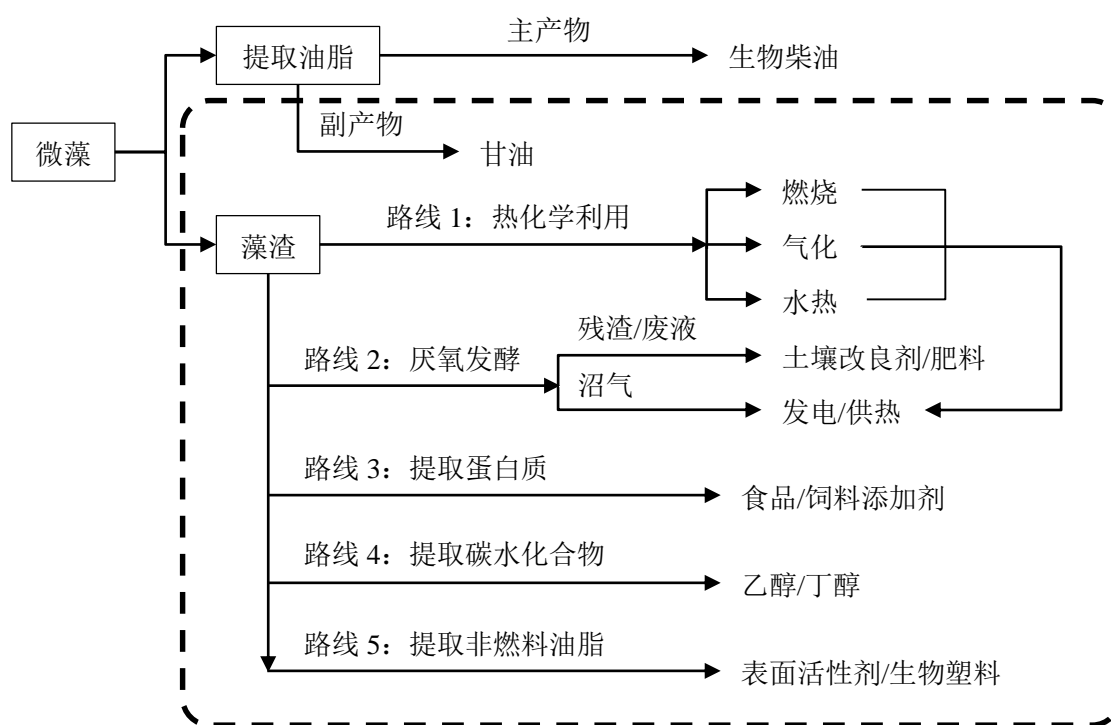


图 1-5 藻渣回收利用技术路线图<sup>[43]</sup>

在藻渣的高附加值产品回收方面, Aida 等人<sup>[44]</sup>通过水热(175~350 °C, 10~90 min)处理, 从微藻 *Aurantiochytrium* 的藻渣副产物中回收水溶性的 N 和 P 元素, 循环用于微藻培养。结果显示, 水热反应后, 微藻的 N 和 P 元素在水溶液中回收率分别达到 38~100 % 和 57~99 %。此外, 在 175, 250 和 350 °C 水热反应温度下, 水溶液中回收的 N 元素主要存在形式分别是蛋白质 (43 %), 氨基酸 (12 %) 和氨水 (60 %)。而 P 元素在 250 °C 时回收率达到最高 (99 %)。Dogra 等人<sup>[45]</sup>通过水洗的方式提取 *Tetraselmis* 藻渣中水溶性多糖, 并对其生物化学性质 (包括总糖含量, 以及还原糖和单糖组成) 进行表征。结果显示, 藻渣中的水溶性多糖可用作制药原料。

在藻渣的厌氧发酵方面, Chandra 等人<sup>[46]</sup>对不同浓度的 *Scenedesmus* 藻渣浆液进行热处理 (100~150 °C, 20~60 min), 之后再通过厌氧发酵制取甲烷。实验数据表明, 处理后的浆液中可溶性 TOC (总有机碳) 含量最高可达到 71 mg/L, 而厌氧发酵甲烷产量可提高 60 % 左右。

在藻渣的热化学利用方面,利用藻渣水热液化产生的生物油,加氢处理后可获得液体燃料。Ou 等人<sup>[47]</sup>对该过程进行技术经济性分析。结果表明,基于藻渣的生物液体燃料制取工艺具有良好的经济效益和应用前景。Vardon 等人<sup>[42]</sup>分别采用水热液化和慢速热解这两种热化学转化方式,利用 *Scenedesmus* 微藻及其藻渣制取生物油。结果显示,虽然两种方式都能产生高热值(35~37 MJ/kg)的生物油,但不同热化学转化方式所得到的生物油产量及其物理化学性质差别显著。同时,根据能耗比(ECR, energy consumption ratio)分析,对于含水率为 80 %的微藻或藻渣浆液,水热液化相对于热解更加经济有效,因为它可以避免干燥蒸发水分所需的能耗。

此外,Sun 等人<sup>[48]</sup>在 CaO 中分别掺杂 0.5~2 wt%的 *Nannochloropsis* 微藻和藻渣,用以改善钙基吸附剂捕集 CO<sub>2</sub> 的能力。结果发现,在掺杂 2 wt%的藻渣后,CaO 吸附剂对 CO<sub>2</sub> 的循环捕集能力有显著提升。

总而言之,藻渣回收后可用于诸多领域,但其燃烧利用中无机元素的成灰行为,以及水热利用中浆液的能量泵送效率等问题却鲜有文献报道。由于时间限制,本文仅从以下两个方面展开研究。首先,藻渣在燃烧利用中主要无机元素(Na、K、Mg、Ca、Fe、Al、P 和 Cl 等)的转化及成灰行为,会显著影响锅炉运行中的结渣、沾污、腐蚀及磨损等现象。其次,藻渣在水热利用中浆液的流变特性会影响其泵送过程的能耗与效率。

## 1.4 本文主要研究内容

综上所述,藻渣是微藻制取生物柴油工艺中非常具有价值的副产物。尤其是作为热化学转化的原料,可以实现微藻能源的分级利用,提高微藻生物柴油的技术经济性。虽然已有少数学者对其热化学利用(如热解、气化和水热等)过程中产物的产量及组分进行基础性研究工作。但是,不同油脂提取途径产生的不同性质藻渣,在不同工业应用背景下,需要研究和解决的问题也各不相同。因此,本文研究内容主要包括以下两个方面:(1)干燥处理后的微藻提取油脂后,藻渣在燃烧利用中主要无机成灰元素的形态分析;(2)水热处理后的微藻提取油脂后,藻渣在水热利用中浆液的流变特性及泵送效率分析。具体而言,全文内容概要如下:

第一章：介绍本文的研究背景和目的。首先，阐述生物柴油的发展现状、原料来源、制备方法及其产业瓶颈。然后，分析微藻制取生物柴油工艺的独特优势和技术环节。同时，重点介绍微藻提取油脂后藻渣副产物的利用途径和研究现状。最后提出本文的主要研究内容。

第二章：研究藻渣在燃烧利用中主要无机成灰元素（Na、K、Mg、Ca、Fe、Al、P 和 Cl）的形态。本章采用干燥处理后的 *Nannochloropsis* 微藻，通过有机溶剂提取油脂后得到藻渣副产物。利用水、1.0 M 醋酸铵溶液和 1.0 M 盐酸溶液进行的逐级提取实验，分析微藻及其藻渣中主要无机成灰元素的形态（包括水溶态、离子交换态、酸溶态和难溶态）。以此预测不同无机元素在燃烧过程中的转化和成灰行为，从而为藻渣在锅炉或其他工业设备中的燃烧利用提供基础数据参考。

第三章：研究藻渣在水热利用中浆液的流变特性及泵送效率。本章采用水热碳化处理（180~240 °C, 30 min）后的微藻（即水热焦），通过酒精提取其油脂后得到藻渣副产物。测量不同浓度（50~200 kg/m<sup>3</sup>）藻渣浆液的流变特性，并结合藻渣水热液化（或水热气化）利用背景，评估其流变特性在浆液泵送能耗和效率分析中的影响。

第四章：总结全文内容，并对后续工作提出建议。

## 2 藻渣燃烧利用中主要无机成灰元素的形态分析

### 2.1 引言

通常生物质燃料中包含的元素超过 50 种。除了组成水和有机物的 C、H、O、N 等元素外,其他元素(如 Na、K、Mg、Ca、Fe、Al、P 和 Cl 等)都称为无机(或矿物质)元素<sup>[49]</sup>。而燃料在燃烧或气化过程中残留的灰主要就是来自于这些无机元素。在工业锅炉燃烧过程中,这些积灰造成各种问题,如结渣、沾污、腐蚀及磨损等,会严重影响锅炉的安全稳定和运行效率。因此任何一种新型未知燃料在应用之前,都有必要进行无机元素含量分析。但该分析无法准确地解释和预测燃料无机元素的转化及成灰行为。尤其是生物质燃料或固体混合燃料,仅分析其无机元素含量是远远不够的,因为同一元素(如碱金属 Na 和 K)会以硅酸盐、碳酸盐及离子等多种形式存在,而不同赋存形式在燃烧过程中的转化及成灰行为有显著区别。

如图 2-1 所示,Zevenhoven 等人<sup>[50]</sup>总结了生物质燃料中无机元素不同的赋存形式,及其在水、醋酸铵( $\text{NH}_4\text{Ac}$ )溶液和盐酸( $\text{HCl}$ )溶液中的浸出特性:

1) 水溶性无机盐离子:游离于生物质液体中的金属阳离子(如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 等)和小的无机盐阴离子(如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ 等)。生物质干燥之后,这些无机盐离子将析出,但它们仍能溶于水或  $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶液。

2) 有机化合物:①金属阳离子(如  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 和  $\text{Al}^{3+}$ 等),在有机分子中与有机官能团(尤其是羧酸根等含氧基团<sup>[51]</sup>)通过离子键紧密结合。这些阳离子在  $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶液中可以通过离子交换进入溶液。②硫元素 S 通过共价键与 C、H、O 等元素结合,形成氨基酸、蛋白质、辅酶等有机物<sup>[52]</sup>,因此难溶于水溶液。③磷元素 P 有多种有机赋存形式,如植酸、肌醇、植酸盐等部分溶于  $\text{HCl}$  溶液的有机物。④氯元素 Cl 也可能以难溶的有机共价化合物形式存在,特别是在含有 PVC 的固废燃料中。

3) 内在矿物质:生物质有机体在新陈代谢过程中,从外界吸收的无机元素,再由细胞合成具有一定生理功能且与有机物紧密融合的矿物质。最常见的有  $\text{SiO}_2$ 、

$\text{CaC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{FePO}_4$  等。其中，含 Ca 矿物通常不溶于水，易溶于 HCl 溶液。而含 Si 矿物即使在 HCl 溶液中也难以溶解。

4) 外在矿物质：生物质在收集、加工、储运等环节中引入的外来矿物质。比如生物质掺杂的沙土颗粒中所含的硅铝酸盐、 $\text{SiO}_2$  等，这些含 Si 矿物质非常难以溶解。另外，在粉碎过程中来自于加工设备的 Fe 和 Al 等元素也会残留于生物质燃料，它们通常可溶于酸溶液。此外，生物质中可能会有固体废弃物杂质，如 PVC 和金属 Al、Pb、Zn、Cu 等，根据不同来源和赋存形式，它们的溶解性存在显著区别。

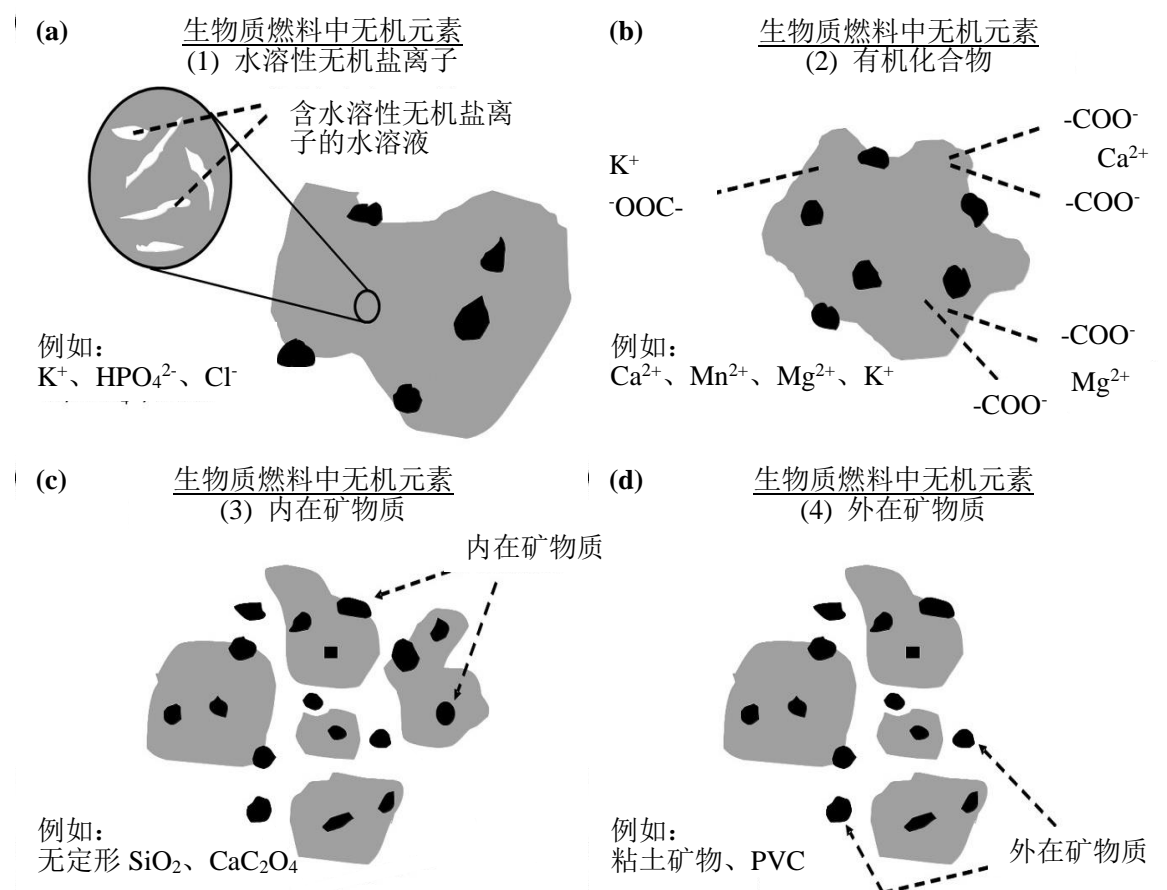


图 2-1 生物质燃料中无机元素的赋存形式<sup>[50]</sup>

化学逐级提取（Chemical Fractionation）作为一种新型的固体燃料无机元素分析方法，由 Benson 和 Holm<sup>[53]</sup>在 1985 年首次提出。如图 2-2 所示，利用水、 $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶液和 HCl 溶液依次浸洗，根据元素不同赋存形式的浸出特性，将固体燃料中无机元素分为四种形态，即水溶态（water-soluble）、离子交换态（ion-exchangeable）、酸溶

态 (acid-soluble) 和难溶态 (acid-insoluble)。美国 Sandia 国家实验室的 Baxter 等人<sup>[51, 54]</sup>在 1995 年改进该方法, 用于研究生物质燃料的无机元素形态。随后, Zevenhoven 等人<sup>[55, 56]</sup>对该方法进一步完善, 针对草本植物、木本植物和农林废弃物等, 开展了大量研究工作。



图 2-2 固体燃料的化学逐级提取<sup>[50]</sup>

相比于 Zevenhoven 等人研究的传统陆生生物质, 微藻作为一种来自于水体环境的新型生物质燃料, 各方面性质存在显著区别 (尤其是无机元素的含量及形态), 从而影响其燃烧过程中无机元素的转化及成灰行为。Lane 等人<sup>[57]</sup>对多种藻类生物质 (包括海水藻和淡水藻) 中主要无机成灰元素 (Na、K、Mg、Ca、Fe 和 Al 等) 进行逐级提取分析。结果表明, 藻类生物质中含有大量水溶态的碱金属盐, 而且培养环境和收集方式对这些元素的含量及形态有显著影响。同时, 微藻燃烧实验显示大量水溶态的碱金属与碱土金属会导致更为严重的结渣问题。

但是在实际生产中, 制取微藻生物柴油的藻渣副产物更适合用于燃烧供热或发电, 因其可实现微藻能源的分级利用。而油脂提取过程很可能导致微藻中无机成分的变化, 但目前尚未发现关于藻渣中无机元素含量及形态的研究工作。

针对以上科学问题, 本章采用干燥处理后的 *Nannochloropsis* 微藻, 通过有机溶剂提取油脂后得到藻渣副产物。利用水、1.0 M 醋酸铵溶液和 1.0 M 盐酸溶液进行的逐级提取实验, 分析微藻及其藻渣中主要无机成灰元素 (Na、K、Mg、Ca、Fe、Al、

P 和 Cl) 的形态, 即水溶态、离子交换态、酸溶态和难溶态。以此预测不同无机元素在燃烧过程中的转化和成灰行为, 从而为藻渣在锅炉或其他工业设备中的燃烧利用提供基础数据参考。

## 2.2 实验过程与分析方法

### 2.2.1 实验样品

实验样品为拟微绿球藻 (*Nannochloropsis oceanica*), 采购自烟台海融生物技术有限公司。微藻采用海水培养, 选用  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  作为主要养分。收集的微藻浆液采用离心分离和冷冻干燥的方式进行脱水处理。实验之前通过粉碎和筛分获得 0~75  $\mu\text{m}$  粒径的藻粉样品, 并用食品保鲜罐进行低温真空储藏。

### 2.2.2 微藻油脂提取

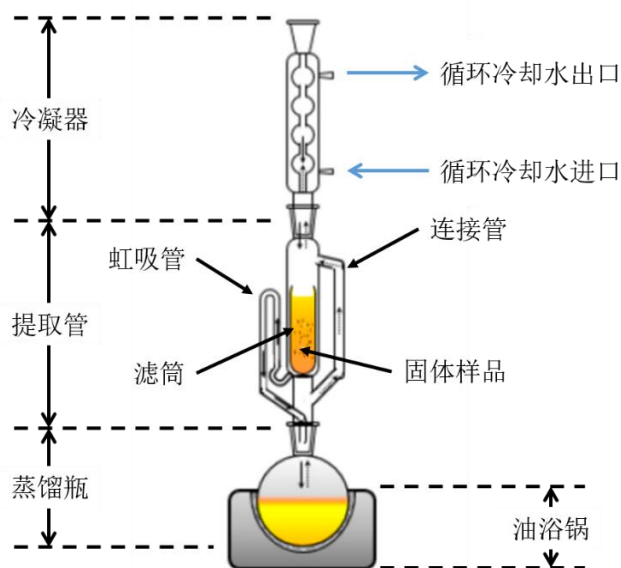


图 2-3 索氏提脂法

实验采用索氏提脂法提取微藻油脂。索氏提脂法 (Soxhlet Extraction) 最初由德国化学家 Franz von Soxhlet<sup>[58]</sup>在 1879 年发明, 用于农牧产品的油脂含量测量。如图 2-3 所示, 该方法通过密封连接的蒸馏瓶、冷凝器和提取管, 使有机溶剂不断地进行



“蒸发-冷凝-虹吸”循环，因此广泛用于固体样品中有机可溶性组分与有机难溶性组分的分离。

以正己烷（n-hexane）为有机溶剂，选用 500 ml 的索氏提脂器，微藻油脂提取的具体步骤如下：

- （1）称取 3.0 g 干燥藻粉置于滤筒中，并用大头针将滤筒口封住，防止藻粉在有机溶剂中悬浮溢出；
- （2）将滤筒放入提取管中，并向蒸馏瓶中注入约 400 ml 正己烷有机溶剂；
- （3）将冷凝器、提取管和蒸馏瓶按图 2-3 所示的方式连接并固定（保证接口密封），随后向冷凝器中注入循环冷却水；
- （4）给蒸馏瓶提供 80 ℃ 的油浴加热（正己烷沸点为 69 ℃）；
- （5）连续提取微藻油脂约 48 小时，直至滤筒中浸出溶剂呈透明色；
- （6）油脂提取结束后，将藻渣置于 80 ℃ 烘箱进行烘干处理；
- （7）称量藻渣重量，并计算脱脂失重，即为微藻的油脂含量。

## 2.2.3 工业分析与元素分析

### 1) 工业分析

根据美国材料与试验协会 ASTM E870-82 标准方法<sup>[59]</sup>（如图 2-4 所示），对微藻及其藻渣进行工业分析，测量其水分（moisture）、挥发分（volatile matter）、固定碳（fixed carbon）和灰分（ash）含量。测试在美国 Perkin Elmer 公司生产的 Pyris1 TGA 热重分析仪上进行。

### 2) 元素分析

利用德国 Elementar 公司 Vario Micro cube 型元素分析仪对微藻及其藻渣进行元素分析，测量其 C、H、N 和 S 元素含量，O 元素含量通过差减计算得到。仪器的主要测试原理为先燃烧分解，再对气体产物逐个分离，从而测得样品中各元素的含量。工业分析、元素分析以及各分析基准的对应关系如图 2-5 所示<sup>[60]</sup>。

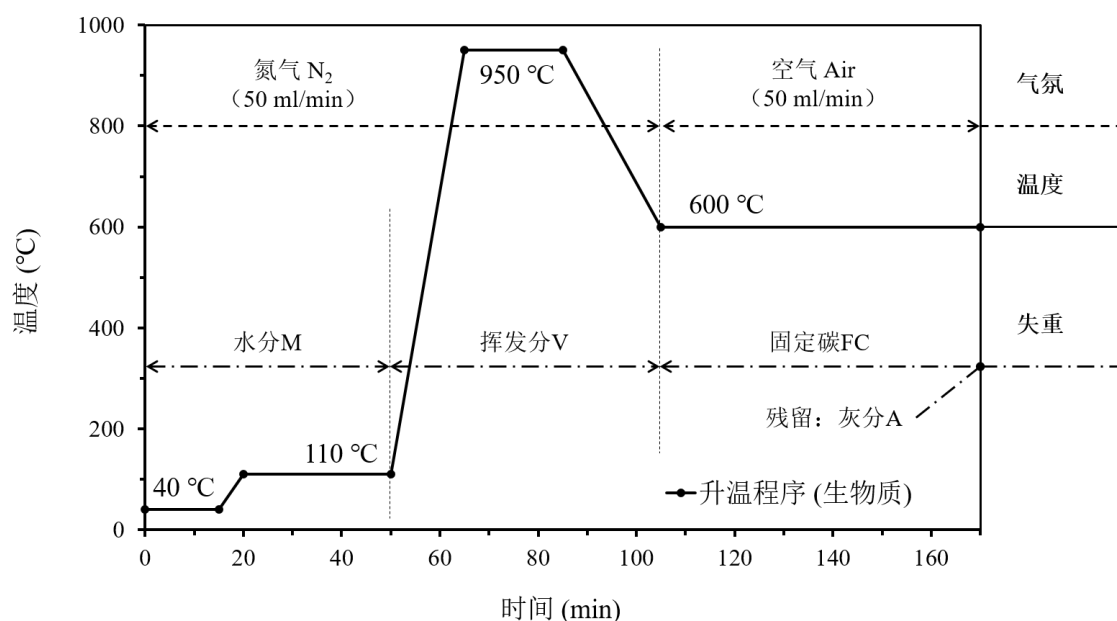


图 2-4 ASTM E870-82 工业分析方法

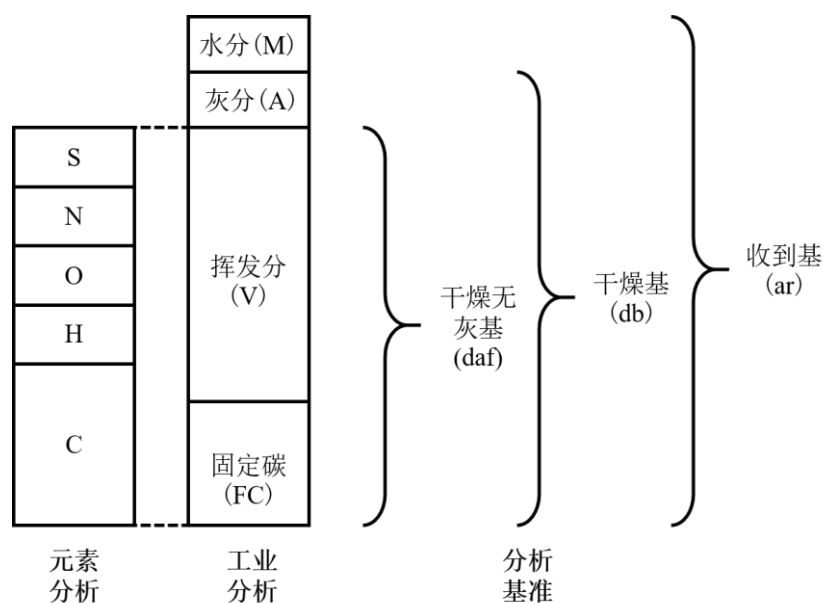


图 2-5 工业分析、元素分析以及各分析基准的对应关系

### 3) 工业分析与元素分析结果

索氏提脂法测得微藻油脂含量约为 13.2 wt%，微藻及其藻渣的工业分析与元素分析结果如表 2-1 所示。结果显示，油脂提取之后，藻渣中灰分和固定碳含量有所上升，而挥发分含量降低，且低位发热量（LHV）也略有下降。

表 2-1 微藻及其藻渣的工业分析和元素分析结果

样品	拟微绿球藻	
	微藻	藻渣
水分 M (wt%, ad)	4.0	3.1
	工业分析 (wt%, db)	
灰分 A	7.5	7.9
挥发分 V	82.5	78.9
固定碳 FC	10.0	13.2
	元素分析 (wt%, daf)	
C	57.1	55.1
H	7.5	7.5
N	9.45	9.90
S	0.65	0.70
O <sup>a</sup>	25.3	26.8
LHV <sup>b</sup> (MJ/kg, ad)	20.9	20.3

<sup>a</sup> 氧元素含量通过差减计算得到。

<sup>a</sup> 低位发热量：基于工业分析与元素分析结果分两步计算求得。首先，通过 Sheng 等人<sup>[61]</sup>针对生物质燃料提出的公式计算高位发热量 (HHV)。然后利用公式  $LHV = HHV - 0.0245M - 0.212H - 0.0008O$  计算低位发热量，其中 M、H 和 O 分别代表水分、氢元素和氧元素的含量<sup>[62]</sup>。

## 2.2.4 无机元素含量及形态分析

实验针对微藻及其藻渣中主要无机成灰元素 (Na、K、Mg、Ca、Fe、Al、P 和 Cl) 的含量及形态进行分析。根据前人相关研究工作<sup>[63,64]</sup>，采用实验分析方法如图 2-6 所示。

### 1) 化学逐级提取

称量 1.0 g 干燥的藻渣（或微藻）粉末，分三步用去离子水、1 M (mol/L) 醋酸铵溶液和 1 M (mol/L) 盐酸溶液依次浸洗 1×24 h、3×24 h 和 2×24 h。液固比选择 20~25 ml/g，温度分别设置为 25、25 和 80 ℃，搅拌转速为 65 rpm。每一步浸洗完成后，用去离子水洗涤 5×10 min。通过离心 (4000 RCF×5 min) 和过滤 (13 mm×0.45 μm 针头过滤器) 收集全部的浸洗液和洗涤液，分别作为水溶态、离子交换态和酸溶态的无机元素浸出液，而难溶态则由逐级提取之后的难溶态固体残渣分析确定。

值得注意的是，澳大利亚科廷大学 Wu 等人<sup>[65]</sup>提出，相比于本实验采用的间歇式浸洗，半连续式水洗方法能更加准确地定量木质纤维素中的水溶态无机元素，尤其是 Mg 和 Ca。其实验结果显示，用去离子水浸洗小桉树的树叶和木头时，超过 30 % 的植物有机酸从生物质中浸出，酸性环境 (pH 约为 4.2) 导致部分离子交换态及酸溶

态无机元素浸出，使水溶态无机元素含量被高估。但是，本实验中微藻及其藻渣的水溶态浸出液 pH 约为 6.5（测试采用德国 Sartorius 公司 PB-10 型 pH 计），近似为中性溶液。因此，图 2-6 所示方法可以反映微藻及其藻渣中水溶态无机元素的真实含量。

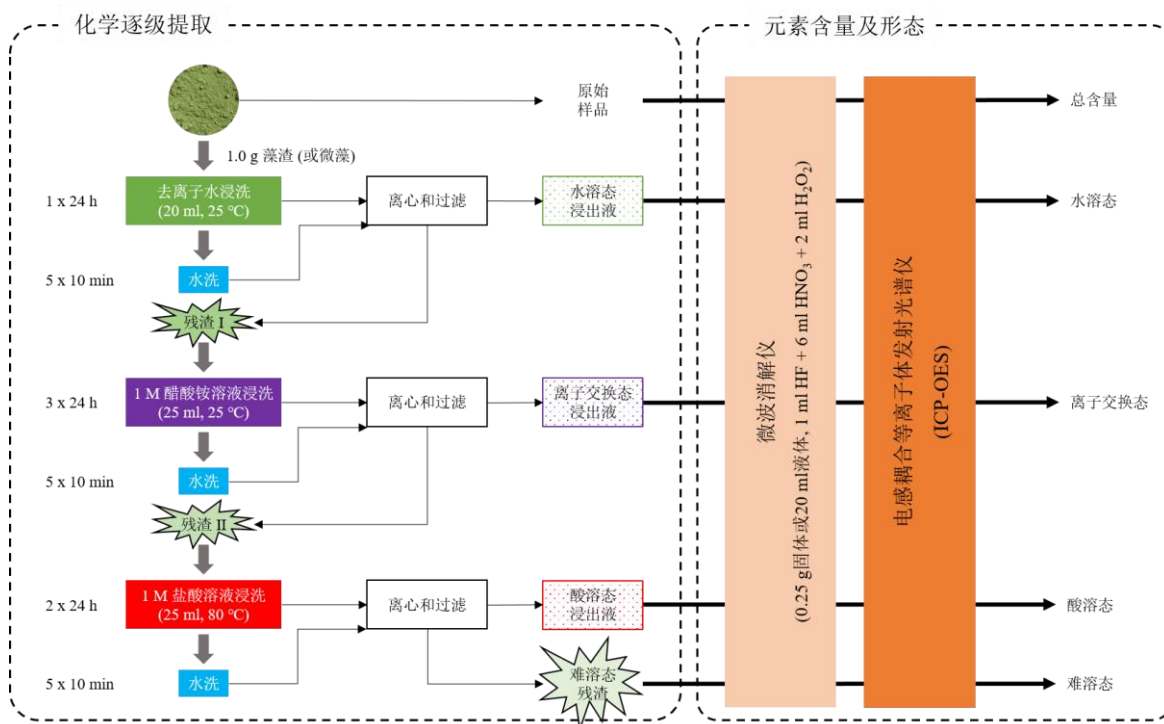


图 2-6 无机元素含量及形态分析方法

## 2) 无机元素含量及形态测试

如图 2-6 所示，藻渣（或微藻）、无机元素的三种形态浸出液、难溶态残渣都依次经过微波消解和 ICP-OES 测试确定各无机元素（Na、K、Mg、Ca、Fe、Al、P 和 Cl）的总含量及形态分布。

根据 Wu 等人<sup>[66]</sup>的方法，确定采用 6 ml HNO<sub>3</sub> 溶液（优级纯，68 wt%）、2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液（优级纯，30 wt%）和 1 ml HF 溶液（优级纯，49 wt%）组成的强酸强氧化性混合消解体系，将之与 0.25 g 固体（或 20 ml 液体）样品混合均匀后，置于意大利 Milestone 公司的 ETHOS E 型微波消解仪，设置目标温度为 180 °C，反应时间为 30 min。反应结束后，将消解液加热至 180 °C 赶酸 30 min，随后进行收集、过滤和定容。各无机元素的总含量、水溶态含量、离子交换态含量、酸溶态含量及难溶态含量

均采用德国 SPECTRO 公司 ARCOS 型电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP-OES) 进行测量。

### 3) 方法与仪器校准

分析测试中, 使用美国国家标准与技术研究院 (NIST) SRM 1632D 型标准烟煤<sup>[67]</sup>对微波消解与 ICP-OES 测试的方法及仪器进行校准。如表 2-2 所示, 标准烟煤各无机元素含量的参考值与实验值非常接近, 证明本实验的方法和仪器可以准确定量分析微藻及其藻渣中各无机元素的含量与形态。

表 2-2 NIST SRM 1632D 型标准烟煤的标准参考值与实验测量值

元素	标准参考值 (wt%, db)	实验测量值 (wt%, db)
Na	0.02969 ± 0.00042	0.028 ± 0.013
K	0.1094 ± 0.0026	0.097 ± 0.004
Mg	0.0390 ± 0.0006	0.036 ± 0.001
Ca	0.144 ± 0.003	0.145 ± 0.005
Fe	0.749 ± 0.016	0.719 ± 0.002
Al	0.912 ± 0.005	0.987 ± 0.006
P	没有提供	未检测到

## 2.2.5 其他无机盐离子分析

由于微藻培养中选用水溶性无机盐  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  作为主要养分, 本实验针对水溶态无机盐离子, 如硝酸根 ( $\text{NO}_3^-$ )、磷酸根 ( $\text{PO}_4^{3-}$ )、硫酸根 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 和铵根 ( $\text{NH}_4^+$ ), 采用离子色谱仪 (IC) 进行定量分析。其中, 阴离子测试使用日本 TOSOH 公司的 TSK gel Super IC-AZ 型阴离子色谱仪, 阳离子 ( $\text{NH}_4^+$ ) 由瑞士 Metrohm 公司的 883 Basic IC plus 型阳离子色谱仪进行测试。其分析结果如表 2-3 所示, 微藻油脂提取后, 脱脂失重导致藻渣中水溶态的  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  离子含量均相对上升, 与藻渣中灰分含量 (如表 2-1 所示) 的变化趋势一致。

表 2-3 微藻及其藻渣中其他水溶态无机盐离子的含量

无机盐离子	拟微绿球藻 (wt%, db)	
	微藻	藻渣
$\text{NO}_3^-$	0.023	0.066
$\text{PO}_4^{3-}$	1.327	1.474
$\text{SO}_4^{2-}$	0.315	0.365
$\text{NH}_4^+$	0.080	0.091

## 2.2.6 微观形貌和能谱成分分析

采用荷兰 FEI 公司的 Nova NanoSEM 450 场发射扫描电子显微镜 (FSEM) 对微藻及其藻渣的微观形貌进行观察。同时, 仪器附带的牛津 X-Max 50 电制冷能谱仪 (EDS) 可分析样品的微区能谱成分, 其峰值高度可以反映各元素的相对含量<sup>[68]</sup>。

## 2.3 微藻及其藻渣中无机元素含量分析

图 2-7 为微藻及其藻渣中主要无机成灰元素 (Na、K、Mg、Ca、Fe、Al、P 和 Cl) 的含量分析。其中, 微藻提取油脂后, 藻渣中各元素的固留率 $R_x$ 根据公式 2-1 进行计算<sup>[69]</sup>:

$$R_x = \frac{\omega_{defatted}(1 - \varphi)}{\omega_{raw}} \times 100\% \quad 2-1$$

其中,  $x$  表示无机元素种类,  $\omega_{raw}$  表示微藻 (raw microalgae) 中无机元素  $x$  的含量 (wt%, db),  $\omega_{defatted}$  表示藻渣 (defatted microalgae) 中无机元素  $x$  的含量 (wt%, db),  $\varphi$  则表示微藻的油脂含量 (wt%, db)。

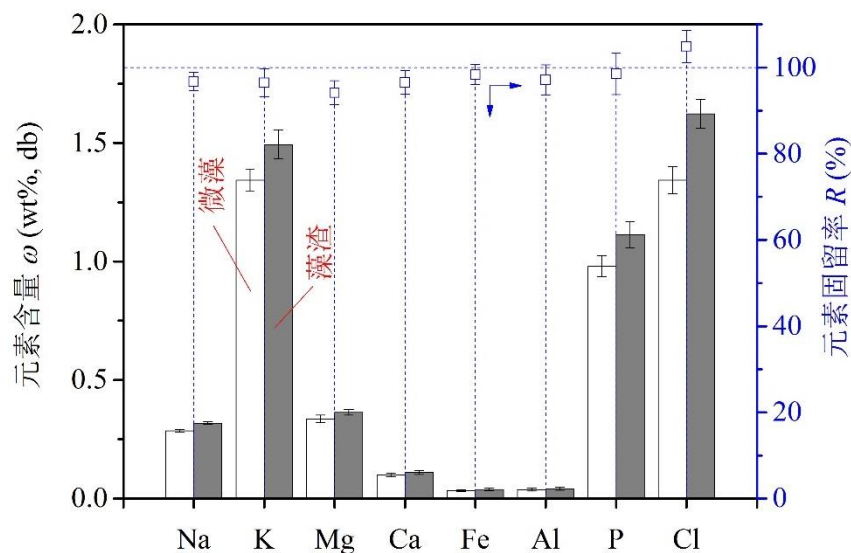


图 2-7 微藻及其藻渣中无机元素的含量和固留率

结果显示, 微藻及其藻渣中, 含量最高的 Cl、K 和 P 元素质量分数均达到 0.9 wt% 以上。其次, Mg、Na 和 Ca 元素含量依次递减。虽然同为碱土金属元素, Mg 的

质量分数约为 Ca 的 3.5 倍左右，主要是因为大量 Mg 元素参与到微藻细胞中叶绿素的合成。而微藻及其藻渣中 Al 和 Fe 元素的质量分数最低 ( $<0.05 \text{ wt}\%$ )。整体而言，微藻油脂提取后的藻渣中，Na、K、Mg、Ca、Fe、Al、P 和 Cl 各元素的质量分数均有所上升，增幅在 8.5~20.9 % 之间。该现象与表 2-1 中灰分含量变化，以及表 2-3 中其他无机盐离子的变化一致。

根据元素固留率的计算结果，藻渣中各元素的固留率均接近于 100 %，说明微藻中主要无机成灰元素 (Na、K、Mg、Ca、Fe、Al、P 和 Cl) 在油脂提取过程中并没有流失。而且由于脱脂失重，使这些元素在藻渣中的质量分数相对上升。

## 2.4 微藻及其藻渣中无机元素形态分析

微藻及其藻渣中无机元素形态如图 2-8 所示。其中，“ $\text{H}_2\text{O}$ ”、“ $\text{NH}_4\text{Ac}$ ”、“ $\text{HCl}$ ”、“Residue” 分别代表水溶态、离子交换态、酸溶态和难溶态的无机元素含量，而“Untreated” 表示各元素总含量。根据该图结果进行以下分析：

1) 元素平衡分析：图 2-8 显示，各无机元素的水溶态、离子交换态、酸溶态和难溶态含量之和约等于其总含量，说明本实验的方法和仪器能够对微藻及其藻渣中主要无机成灰元素的含量和形态进行准确分析。

2) Na、K 和 Cl 元素分析：这三种元素以水溶态为主。Healey<sup>[70]</sup>也曾报道称，微藻生物质中碱金属 (Na 和 K) 及 Cl 具有很强的移动性。由微藻培养环境推测，K 元素主要来自于养分磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )，而 Na 和 Cl 元素主要来自海水培养环境。

3) Fe 和 Al 元素分析：Fe 元素主要是酸溶态，比例约为 82.4~84.6 %。其可能主要以  $\text{FeS}$  形式赋存于藻类生物质中<sup>[71]</sup>。Al 元素在微藻及其藻渣中主要表现为酸溶态 (比例约为 39.6~43.2 %) 和难溶态 (比例约为 56.5~59.8 %)。难溶态 Al 元素的存在说明微藻生物质中含有硅铝酸盐 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )，可能是来源于培养、收集、运输或其他环节中的粘土杂质。

4) P 元素分析：微藻及其藻渣中的 P 元素主要表现为水溶态，其次为酸溶态和离子交换态，几乎没有难溶态出现。大量水溶态 P 元素的存在主要是因为微藻培养

过程中采用磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 作为养分, 而离子交换态和酸溶态的 P 元素主要应该是以磷脂及核酸的形式赋存于微藻细胞内<sup>[57]</sup>。

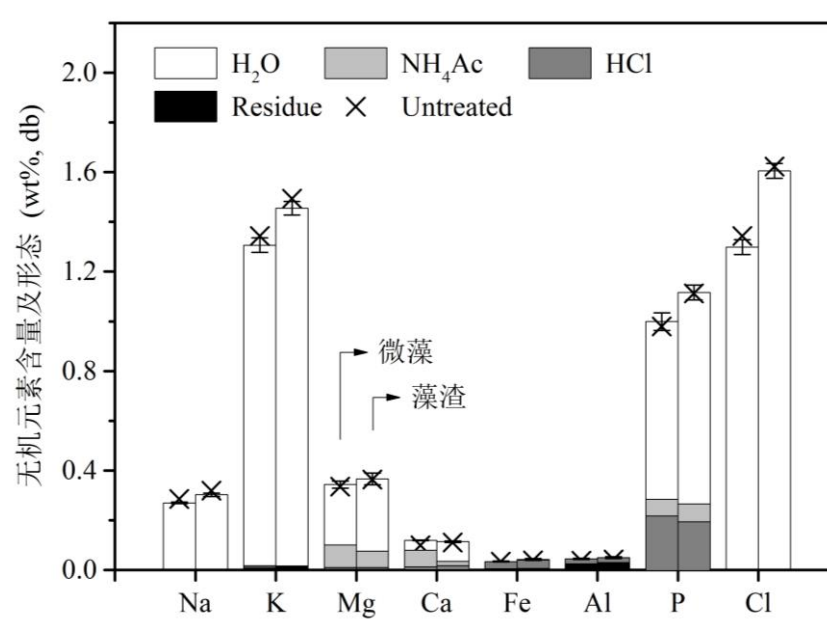


图 2-8 微藻和藻渣中主要无机成灰元素的形态分布

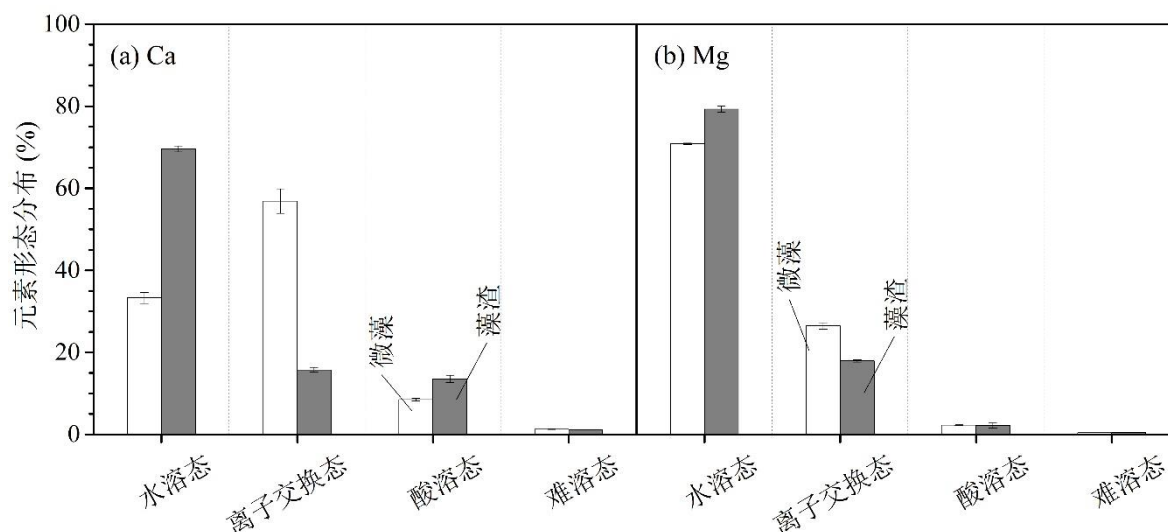


图 2-9 微藻及其藻渣中 Ca 和 Mg 元素的形态分布

5) Ca 和 Mg 元素分析: 与其他元素不同, 微藻提取油脂后的藻渣中, Ca 元素形态分布发生显著变化。具体分析如图 2-9 (a) 所示, 虽然微藻及其藻渣中酸溶态的 Ca 元素质量分数相近 (约为 0.010~0.015 wt%), 但藻渣中的水溶态 Ca 元素含量 (质量分数约为 0.079 wt%) 相对增加了约 69.6 %, 同时离子交换态 Ca 元素含量相应减



少。图 2-9 (b) 结果显示, 油脂提取后 Mg 元素的形态分布也具有相同的变化趋势, 但变化幅度较小。

如上所述, 微藻油脂提取过程中, 主要无机成灰元素均未明显流失。据此推断, 微藻细胞中 Ca 和 Mg 元素的形态分布亦不会受到较大影响。虽然藻渣中 Ca 和 Mg 元素形态分布发生变化的机理目前尚无法确定, 但推测其原因可能如下: 在化学逐级提取分析中, 微藻细胞的坚硬细胞壁及大量油脂会阻碍水分子自由进出, 导致细胞内大部分水溶态的 Ca 和 Mg 元素无法在去离子水洗步骤 (如图 2-6 所示) 中浸出, 致使其水溶态含量被严重低估。然而, 微藻经过油脂提取后, 细胞壁被破坏, 且油脂被有机溶剂溶出。因此, 藻渣在去离子水洗步骤中, 细胞内水溶态 Ca 和 Mg 元素完全暴露在水溶液中, 由此表现出藻渣中水溶态 Ca 和 Mg 元素比例显著高于微藻。

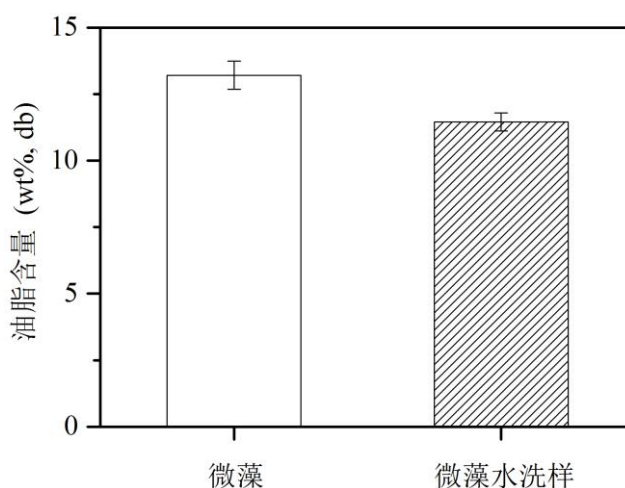


图 2-10 微藻和微藻水洗样的油脂含量

以上推断基于两点事实。首先, 逐级提取的去离子水洗过程没有造成微藻细胞壁破裂及油脂浸出。为了证明微藻细胞在水洗过程中保持稳定, 使用索氏提脂法测量微藻水洗样的油脂含量。结果如图 2-10 所示, 微藻水洗样的油脂含量约为 11.5 wt%, 与微藻 (约为 13.2 wt%) 非常接近。由此说明, 微藻在化学逐级提取的去离子水洗过程中, 稳定存在的油脂会阻碍细胞内水溶态的 Ca 和 Mg 元素与水接触, 从而导致其水溶态 Ca 和 Mg 元素在含量测试中被严重低估。

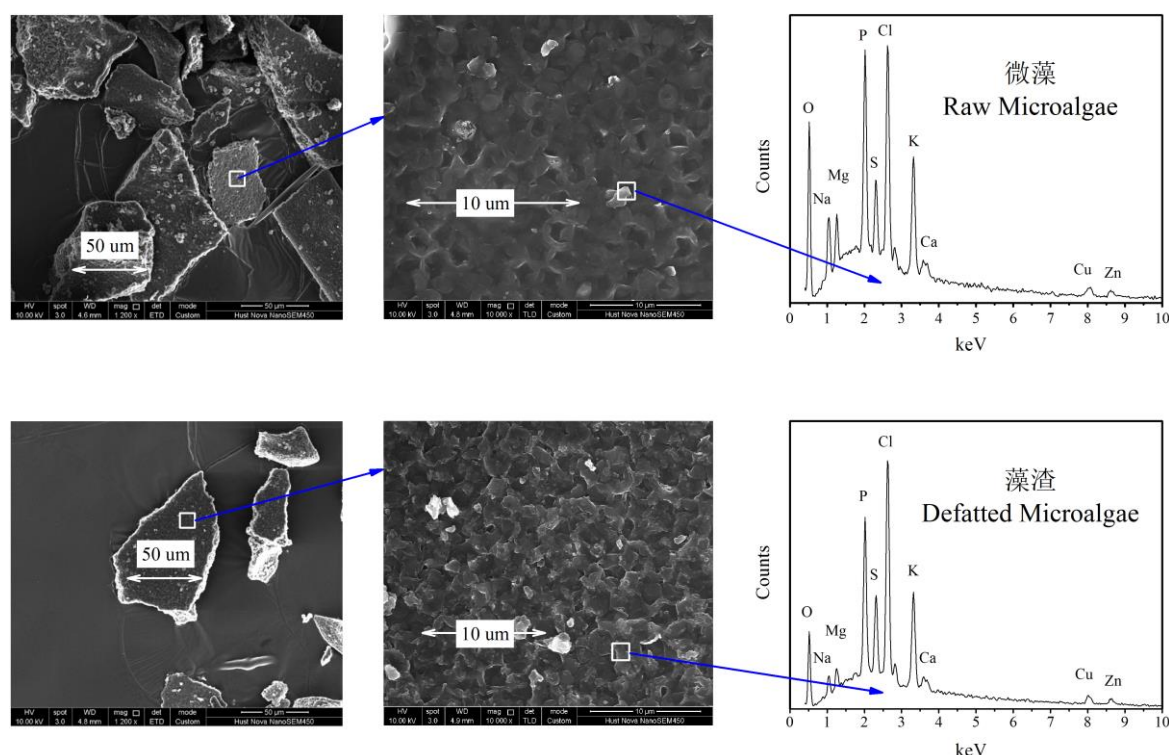


图 2-11 微藻及其藻渣的微观形貌和微区能谱成分

其次，基于场发射扫描电子显微镜（FSEM）和能谱仪（EDS）的微观形貌和微区能谱成分分析如图 2-11 所示。在较低放大倍数下，微藻及其藻渣呈现不规则颗粒状（直径约为 50  $\mu\text{m}$ ）。根据前文所述，微藻藻粉的粒径为 0~75  $\mu\text{m}$  粒径，该现象说明微藻油脂提取后，藻渣颗粒并没有发生团聚。在较高放大倍数下，发现拟微绿球藻的细胞直径在 2  $\mu\text{m}$  左右，且微藻细胞紧密堆积在一起，与前人相关研究<sup>[72, 73]</sup>中观察到的现象一致。但是，相比于完好密实的微藻细胞结构，油脂提取后的藻渣细胞壁出现严重破损。同时，利用微区能谱成分分析，在微藻及其藻渣中均发现 Ca 和 Mg 元素存在。由此可以推断，微藻油脂提取之后，藻渣的细胞壁被彻底破坏，而细胞壁中大量原本难以与水接触的水溶态 Ca 和 Mg 元素，能够在逐级提取过程中被水浸出，从而在分析测试中表现出其真实形态。

## 2.5 不同生物质燃料中无机元素含量及形态的对比分析

正如前文所述，Baxter 和 Zevenhoven 等人<sup>[51, 54-56]</sup>针对传统陆生生物质燃料，利用化学逐级提取的方法开展了大量的研究工作。虽然微藻及其藻渣生物质与它们在

无机元素含量及形态上存在较大区别,但通过对比分析彼此的相似与差异,可以加深我们对藻渣这种新型生物质燃料的认识和理解,并为其在工业过程中的燃烧或混烧利用提供更加全面的参考。

表 2-4 所示为微藻及其藻渣,与其他陆生生物质燃料(包括草本植物、木本植物、农林废弃物和废纸等)的无机元素含量及形态对比。相比而言,微藻及其藻渣副产物中 Na、K、Cl 和 P 元素的含量明显高于其他一般生物质,这主要是来源于微藻培养过程中的水体环境(海水)和营养成分(包括磷酸二氢钾和硫酸铵)。其中,Na、K 和 Cl 元素在微藻及其藻渣生物质中基本上都是水溶态,而在其他生物质燃料中可能有相当一部分表现为离子交换态。而根据经验推测<sup>[51, 54]</sup>,藻渣生物质中高含量的 Na、K 和 Cl 元素意味着,其作为生物质燃料在锅炉燃烧中会产生严重的积灰问题,比如结渣、沾污和腐蚀等。因此,非常有必要在后续工作中,对藻渣燃烧过程中无机元素的转化及成灰行为展开进一步研究。另外,微藻及其藻渣中 Ca 元素含量明显低于其他一般生物质。

# 华中科技大学硕士学位论文

表 2-4 微藻及其藻渣 (Raw/Defatted Microalgae) 与其他生物质的无机元素含量和形态对比

		Na	K	Mg	Ca	Fe	Al	P	Cl
Microalgae	Raw								
	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	2856	13435	3352	989	335	372	9796	13428
	Water-soluble (%)	99	99	71	33	2	0	72	100
	Ion-exchangeable (%)	0	0	26	57	1	0	7	0
	Acid-soluble (%)	0	0	2	8	85	43	22	0
	Acid-insoluble (%)	1	0	0	1	13	57	0	0
Microalgae	Defatted								
	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	3185	14937	3638	1100	380	416	11127	16231
	Water-soluble (%)	99	99	79	70	2	0	76	100
	Ion-exchangeable (%)	0	0	18	16	2	1	6	0
	Acid-soluble (%)	0	0	2	14	82	40	17	0
	Acid-insoluble (%)	1	1	1	1	13	60	0	0
Almond Hulls <sup>[51]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	341	24945	1514	3088	294	402	1759	500
	Water-soluble (%)	54	80	57	35	0	0	62	100
	Ion-exchangeable (%)	5	16	35	24	0	0	13	0
	Acid-soluble (%)	0	3	7	22	14	0	1	0
	Acid-insoluble (%)	41	1	0	20	86	100	24	0
Almond Shells <sup>[51]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	312	10791	790	2509	553	328	790	300
	Water-soluble (%)	49	71	52	20	6	4	63	100
	Ion-exchangeable (%)	8	24	39	30	0	0	13	0
	Acid-soluble (%)	0	4	9	37	32	4	4	0
	Acid-insoluble (%)	42	1	0	14	62	92	20	0
Olive Pits <sup>[51]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	3761	374	452	1694	832	598	253	700
	Water-soluble (%)	64	52	9	2	4	0	65	100
	Ion-exchangeable (%)	34	36	80	36	0	0	6	0
	Acid-soluble (%)	0	5	11	55	56	24	12	0
	Acid-insoluble (%)	2	7	0	7	40	76	17	0
Rice Straw <sup>[51]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	1321	13522	2533	2902	1217	1593	1300	5600
	Water-soluble (%)	54	57	37	1	12	2	50	39
	Ion-exchangeable (%)	30	33	47	0	4	0	26	61
	Acid-soluble (%)	0	8	16	62	21	5	10	0
	Acid-insoluble (%)	16	2	0	37	63	93	14	0
Switch Grass <sup>[51]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	497	3794	1248	3338	1630	2414	799	900
	Water-soluble (%)	13	54	30	7	6	2	49	25
	Ion-exchangeable (%)	0	34	44	19	0	0	25	75
	Acid-soluble (%)	0	8	17	41	17	6	8	0
	Acid-insoluble (%)	88	4	9	34	76	91	17	0
Paper <sup>[51]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	608	191	995	5889	287	33319	44	400
	Water-soluble (%)	34	33	2	4	0	0	11	33
	Ion-exchangeable (%)	66	50	21	42	0	0	0	33
	Acid-soluble (%)	0	17	21	54	23	27	22	0
	Acid-insoluble (%)	0	0	56	0	77	73	67	33
Wheat Straw <sup>[51]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	987	14112	1134	1915	504	741	436	2400
	Water-soluble (%)	36	39	27	12	0	0	13	59
	Ion-exchangeable (%)	33	39	35	25	0	0	29	41
	Acid-soluble (%)	15	17	17	37	1	2	19	0
	Acid-insoluble (%)	16	5	21	25	99	98	39	0

<sup>a</sup> 生物质中无机元素总含量 (干燥基)

# 华中科技大学硕士学位论文

		Na	K	Mg	Ca	Fe	Al	P	Cl
Birch <sup>[74]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	21	465	162	632	22	11	79	29 <sup>c</sup>
	Water-soluble (%)	44	82	36	22	7	8	51	83
	Ion-exchangeable (%)	44	18	61	71	3	2	6	17
	Acid-soluble (%)	0	0	2	7	73	27	37	0
	Acid-insoluble (%)	12	0	0	0	17	63	6	0
Spruce Wood <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	6	215	95	724	4	2	4	51
	Water-soluble (%)	24	71	25	18	0	25	23	81
	Ion-exchangeable (%)	38	25	71	78	25	38	38	19
	Acid-soluble (%)	38	5	5	5	50	38	38	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Spruce Bark <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	26	2030	865	8350	39	98	452	260
	Water-soluble (%)	34	66	20	4	8	36	35	89
	Ion-exchangeable (%)	32	33	75	35	3	5	6	11
	Acid-soluble (%)	34	1	5	51	90	44	30	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Spruce Twigs <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	97	3560	909	4320	167	221	1080	317
	Water-soluble (%)	47	67	35	9	1	5	43	90
	Ion-exchangeable (%)	32	27	59	37	1	2	14	10
	Acid-soluble (%)	21	3	5	54	45	24	25	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Spruce Needles <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	48	4270	1050	8030	45	83	1540	504
	Water-soluble (%)	54	85	70	3	4	28	50	86
	Ion-exchangeable (%)	23	11	28	6	2	4	8	14
	Acid-soluble (%)	23	0	2	82	71	45	25	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Spruce Shoots <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	13	14600	907	1670	43	27	3830	1090
	Water-soluble (%)	22	83	45	1	9	30	58	92
	Ion-exchangeable (%)	37	17	53	12	2	11	7	8
	Acid-soluble (%)	41	0	2	82	81	37	23	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Pine Wood <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	15	407	189	641	8	4	41	85
	Water-soluble (%)	35	83	44	26	9	38	62	63
	Ion-exchangeable (%)	33	15	54	68	9	38	18	37
	Acid-soluble (%)	31	2	2	6	82	25	20	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Pine Bark <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	22	3180	874	6350	52	908	1260	147
	Water-soluble (%)	40	77	31	7	19	76	55	48
	Ion-exchangeable (%)	31	23	65	30	4	2	12	52
	Acid-soluble (%)	29	1	3	45	77	22	23	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Pine Twigs <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	40	3040	715	5300	73	332	848	200
	Water-soluble (%)	41	73	41	8	7	52	50	89
	Ion-exchangeable (%)	29	20	54	22	5	2	8	11
	Acid-soluble (%)	31	1	4	69	49	32	32	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>

<sup>b</sup> 表示文献未报道 (nr = not reported)

<sup>c</sup> 用水溶态 Cl 与离子交换态 Cl 元素含量之和表示生物质总的 Cl 含量

# 华中科技大学硕士学位论文

		Na	K	Mg	Ca	Fe	Al	P	Cl
Pine Needles <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	28	4770	804	4140	40	374	1270	407
	Water-soluble (%)	44	70	51	8	8	53	31	86
	Ion-exchangeable (%)	30	12	33	14	3	4	9	14
	Acid-soluble (%)	25	0	1	61	48	26	34	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Pine Shoots <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	36	8790	1020	2370	113	331	2590	538
	Water-soluble (%)	22	75	24	2	2	32	73	90
	Ion-exchangeable (%)	41	24	71	35	1	1	10	10
	Acid-soluble (%)	37	1	4	61	47	43	17	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Birch Wood <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	4	315	92	636	6	2	49	40
	Water-soluble (%)	18	82	36	23	10	38	59	32
	Ion-exchangeable (%)	42	15	59	72	10	38	13	68
	Acid-soluble (%)	39	3	5	5	80	25	28	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Birch Bark <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	14	1710	323	7860	24	19	428	149
	Water-soluble (%)	25	64	14	2	4	16	57	66
	Ion-exchangeable (%)	39	20	70	26	4	16	6	34
	Acid-soluble (%)	36	1	4	56	67	26	17	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Birch Twigs <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	43	3020	448	4730	40	23	820	120
	Water-soluble (%)	53	69	33	7	5	0	48	87
	Ion-exchangeable (%)	27	24	59	31	3	13	7	13
	Acid-soluble (%)	19	1	5	50	68	35	26	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Birch Leaves <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	32	9420	2030	9120	83	40	3140	181
	Water-soluble (%)	34	71	34	6	1	5	54	59
	Ion-exchangeable (%)	32	26	60	25	1	8	10	41
	Acid-soluble (%)	34	1	6	66	72	23	28	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Aspen Wood <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	15	1370	286	998	5	6	191	35
	Water-soluble (%)	28	82	45	25	0	25	72	81
	Ion-exchangeable (%)	35	17	53	57	14	38	6	19
	Acid-soluble (%)	37	1	2	18	86	38	10	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Aspen Bark <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	12	4730	1370	11700	27	20	663	40
	Water-soluble (%)	21	69	38	7	4	10	58	87
	Ion-exchangeable (%)	41	25	58	25	4	15	7	13
	Acid-soluble (%)	38	5	4	57	74	35	17	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Aspen Twigs <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	19	5870	644	10400	35	35	708	87
	Water-soluble (%)	36	65	31	5	3	14	70	93
	Ion-exchangeable (%)	32	24	58	19	3	9	4	7
	Acid-soluble (%)	32	5	5	64	74	31	19	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>
Aspen Leaves <sup>[64]</sup>	Content (mg·kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	9	24000	2940	9800	56	20	5140	511
	Water-soluble (%)	22	74	38	8	5	5	81	88
	Ion-exchangeable (%)	43	26	57	24	2	15	9	12
	Acid-soluble (%)	35	1	5	56	89	55	5	0
	Acid-insoluble (%)	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>	nr <sup>b</sup>

## 2.6 本章小结

本章采用索氏提脂法提取 *Nannochloropsis* 微藻油脂，并对微藻及其藻渣副产物进行化学逐级提取分析，重点研究其中主要无机成灰元素（Na、K、Mg、Ca、Fe、Al、P 和 Cl）的含量及形态，以此预测不同无机元素在燃烧过程中的转化和成灰行为，从而为藻渣在锅炉或其他工业设备中的燃烧利用提供基础数据参考。其主要研究结论如下：

1) 在微藻及其藻渣生物质中，无机元素 Cl、K、P、Mg、Na 和 Ca 的含量依次降低，而 Al 和 Fe 元素的含量极低。微藻油脂提取后，藻渣中各无机元素的质量分数均有所上升，增幅在 8.5~20.9 % 之间，但元素固留率均接近于 100 %。

2) 在微藻及其藻渣中，Na、K 和 Cl 元素基本全是水溶态，P 元素以水溶态和酸溶态为主，Mg 和 Ca 元素大部分表现为水溶态与离子交换态。微藻油脂提取后，Ca 元素的形态分布发生显著变化，即水溶态含量相对增加了约 69.6 %，而离子交换态含量相应减少。同时，其 Mg 元素形态变化也具有相同趋势，但变化幅度较小。

3) 相比于陆生生物质燃料，微藻及其藻渣副产物中 Na、K、Cl 和 P 元素的含量明显高于其他一般生物质。而且，其中的 Na、K 和 Cl 元素基本上都是水溶态。由此推断，藻渣生物质燃料在锅炉燃烧中会产生严重的积灰问题。

## 3 藻渣水热利用中浆液的流变特性及泵送效率分析

### 3.1 引言

水热反应通常是指，固体反应物（如生物质、煤等）与反应介质水溶液混合后，置于高温高压的密闭容器（反应釜）中，使固体反应物中通常（常温常压下）难溶或者不溶于水的组分，迅速溶解于亚临界或超临界状态的水中。根据反应条件的区别，微藻生物质的水热利用通常可以分为以下三种<sup>[75]</sup>：

水热碳化（Hydrothermal Carbonization, HTC）：反应温度在 200 ℃ 左右，反应压力低于 2 MPa。该反应是自发的放热反应，反应主要生成固体产物（水热焦）和液体产物。Heilmann 等人<sup>[76]</sup>提出，水热碳化可以取代干燥过程，使微藻有效脱水，利于后续油脂提取。而且该方法避免了干燥过程中汽液两相变化（蒸发）产生的巨大能耗，可提高系统的技术经济性。Savage 等人<sup>[37]</sup>的研究显示，微藻油脂在水热碳化反应中水解形成脂肪酸，并被吸附于产物水热焦的表面，其油脂固留率可达总量的 85 % 以上。同时富集油脂的水热焦表现出较强的疏水性，采用过滤方式就能轻松脱除水分<sup>[37-39]</sup>，然后再利用酒精等有机溶剂进行油脂提取。对比水热碳化和干燥蒸发这两种方式，虽然它们都能使微藻避免水膜阻隔，促进后续有机溶剂的油脂提取，但水热碳化相比而言具有以下优势：①能量消耗少。水热碳化中处于亚临界状态的水始终保持为液体，而且反应生成的疏水性水热焦可采用过滤方式脱水。这些都能避免干燥蒸发过程中汽液两相变化所造成的巨大能量消耗<sup>[36]</sup>。②油脂价值高。水热碳化后，微藻中的油脂大分子（如甘油三酯等）水解形成小分子的脂肪酸。因此，富集于水热焦表面的油脂，不需要经过复杂的催化转酯反应（如图 1-3）<sup>[37]</sup>。③废液再循环，微藻中大量无机营养元素在水热碳化反应后进入水溶液，可再次用于微藻培养。而传统的蒸发干燥方式使这些无机元素进入下游加工环节，不利于生物柴油的制备及藻渣副产物的利用。

水热液化（Hydrothermal Liquefaction, HTL）：反应温度在 280~370 ℃ 左右，反应压力约为 10~25 MPa。生物质水热液化主要产物是液态的生物油，其性质与石油接



近, 提炼后可用作液体运输燃料<sup>[77]</sup>。该反应还伴有其他气体、液体及固体产物的生成<sup>[78]</sup>。

水热气化 (Hydrothermal Gasification, HTG): 反应温度约为 400~700 °C, 反应压力达到 25~30 MPa。在该反应中, 水溶液处于超临界状态, 既是反应介质, 又作为反应物参与反应<sup>[75]</sup>。Chakinala 等人的研究<sup>[79]</sup>表明, 微藻水热气化后, 主要生成 CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、低碳化合物 (C<sub>2</sub>~C<sub>3</sub>) 及 CO<sub>2</sub> 等气体产物。并且较高的反应温度、较低的生物浆液浓度、较长的反应停留时间都有利于产气率的提高<sup>[80, 81]</sup>。

在工业生产中, 根据不同进样方式, 水热反应釜常分为连续式和间歇式两种。其中, 连续式反应釜可利用小型化设备实现规模化量产, 因此在微藻水热利用中具有显著优势。

综上所述, 基于连续式水热反应可以实现微藻能源的高效分级利用, 即通过连续式水热碳化 (HTC) 促进微藻的脱水和油脂提取, 实现微藻生物柴油的制备。然后, 采用连续式水热液化 (HTL) 或水热气化 (HTG) 将藻渣副产物转化为液体或气体燃料。但是, 上述水热利用途径使生物质浆液在管道传输和连续进样过程中产生较大的泵送能耗 (pumping power requirements,  $\mathcal{P}_p$ ), 其主要来自于以下两个方面:

1) 传输摩擦能耗 (transporting power requirements,  $\mathcal{P}_t$ ), 来自于上游培养收集 (通常在海边) 或油脂提炼环节的微藻或藻渣浆液, 通常需要经过长距离的管道传输才能进入下游的水热处理环节。在此过程中, 泵送系统需要克服摩擦阻力导致的传输摩擦能耗 $\mathcal{P}_t$ 。

2) 进样增压能耗 (feeding power requirements,  $\mathcal{P}_f$ ), 微藻或藻渣浆液连续地从常压环境进入高压反应釜, 需要泵送系统克服压力差引起的进样增压能耗 $\mathcal{P}_f$ 。

Wileman 等人<sup>[82]</sup>的研究表明, 微藻浆液的流变特性会对其收集和传输过程中的流动状态、能量消耗及系统性能产生显著影响, 对于泵送系统的优化设计具有重要参考意义。但目前尚未发现有研究报道藻渣浆液在连续式水热处理中泵送能耗和效率分析。

对于以上科学问题, 本章以藻渣浆液基于连续式水热反应的分级利用为背景, 采用实验分析与理论计算相结合的方式, 主要研究不同水热碳化 (HTC) 温度对藻渣浆

液流变特性的影响，以及藻渣浆液连续泵送进入水热液化或水热气化反应釜过程中的能耗和效率分析。

## 3.2 实验系统与分析方法

### 3.2.1 实验样品

实验样品为另一批购自烟台海融生物技术有限公司的拟微绿球藻 (*Nannochloropsis oceanica*)。由于不同的培养季节、营养环境和收集方式等都会造成微藻成分的显著变化，因此需要对样品重新进行基础分析，包括工业分析、元素分析和典型无机元素含量分析。样品经过粉碎，筛分至 0~75  $\mu\text{m}$  粒径。同时，采用食品保鲜罐进行真空低温储藏。

### 3.2.2 水热碳化

水热碳化实验采用 FY 系列间歇式磁力搅拌反应釜，由北京精锐泽祥实验仪器有限公司制造。整机结构小巧、工作稳定、拆卸方便、功能齐全，如图 3-1 所示为该反应釜的结构与实物图。其主要技术参数有：反应器容积为 500 ml，最高工作温度是 250  $^{\circ}\text{C}$ ，最高工作压力为 10 MPa。搅拌方式采用内部磁力搅拌（可有效避免机械搅拌存在的轴封泄漏及其保养问题），搅拌转速为 0~1500 rpm，搅拌转子为 C30 型磁子。釜体和内胆均采用耐腐蚀、耐高温的 316 不锈钢材质，釜体密封采用齿形组合石墨密封圈，温度传感采用双探头监控（釜内温度由外置 K 型热电偶监测，炉体温度由内置 PT100 型热电偶监测）。

根据文献<sup>[36]</sup>，水热碳化实验选取四个不同温度（180、200、220 和 240  $^{\circ}\text{C}$ ）进行，具体实验步骤如下：

- （1）在钢制内胆中，取 45 g 干燥藻粉与去离子水均匀混合，配制成 300 g 浓度为 15 wt% 的微藻浆液，同时放入搅拌转子；
- （2）将内胆置于釜内，安装并拧紧釜体上的螺母，确保其密封性；
- （3）在控制面板设置搅拌转速（300 rpm）、目标温度（180、200、220 或 240  $^{\circ}\text{C}$ ）和反应时间（30 min）等参数；

- (4) 反应釜开始运行；
- (5) 在目标温度反应 30 min 后，程序自动结束。立即采用冰水浴方式对釜体进行快速冷却，同时保持磁力搅拌；
- (6) 釜体冷却至常温后，将微藻水热碳化生成的固液混合产物倒入 100 ml 的离心管中，采用离心分离（4000 RCF×5 min）的方式对其中的固体水热焦和液体产物进行分离；
- (7) 水热焦经液氮处理后，冷冻干燥约 24 h。

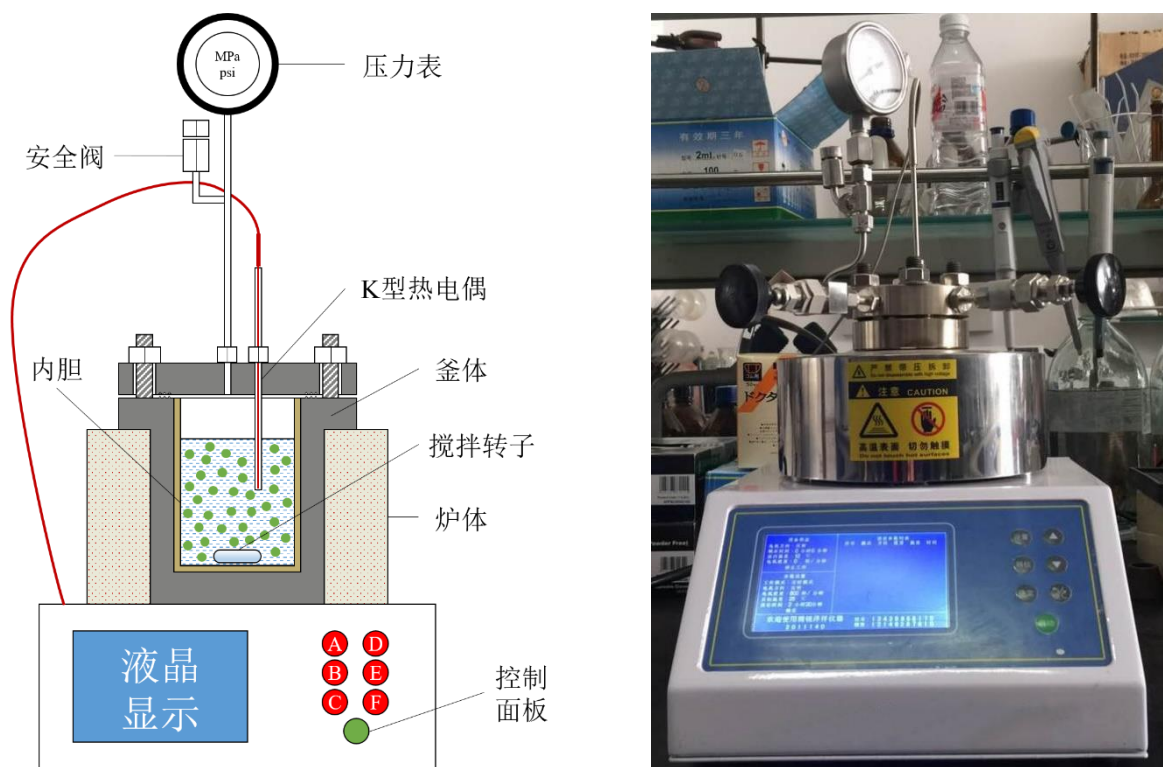


图 3-1 FY 系列间歇式磁力搅拌反应釜结构 (左) 和实物 (右) 图

如图 3-2 所示，微藻（编号为“R”）不同温度（180、200、220 和 240 °C）水热碳化的焦产率依次约为 54.4、45.9、40.3 和 36.7 wt%。同时，由于反应中温度控制精确，升温、保温和降温过程平稳，水热碳化的焦产率重复性良好，标准误差均在 0.44 % 以下。可以看出，随着水热碳化温度升高，水热焦产率逐渐降低，并且水热焦（编号分别为“180H”、“200H”、“220H”和“240H”）的碳化和团聚程度不断加深<sup>[39]</sup>。

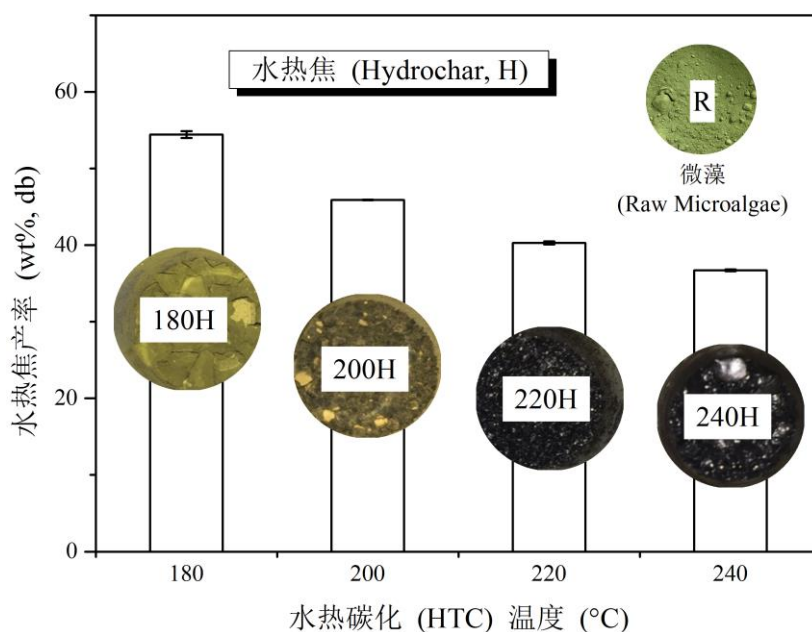


图 3-2 微藻不同温度水热碳化 (HTC) 的焦产率

### 3.2.3 油脂提取

选择有机溶剂无水酒精为萃取剂，通过混合离心的方式对上述冷冻干燥后的水热焦 180H、200H、220H 和 240H 及微藻 R 进行油脂提取。具体步骤如下所示<sup>[36]</sup>：

- (1) 在 100 ml 的离心管中，称取 2 g 样品，并与 60 ml 无水酒精均匀混合，同时放入 B150 型搅拌转子；
- (2) 将盖好密封的离心管固定在水浴锅中，水浴温度设为 60 ℃，搅拌转速为 65 rpm；
- (3) 混合提取 1 h 后，利用离心机进行固液分离（4000 RCF×10 min）；
- (4) 将分离后的固体再次与 60 ml 无水酒精混合均匀，重复一次（2）和（3）步骤；
- (5) 将微藻 R 和水热焦 H 油脂提取后的藻渣 D 和 DH，置于 65 ℃ 烘箱中干燥 24 h；
- (6) 称量各藻渣样品的重量，从而计算微藻和水热焦的油脂收率。

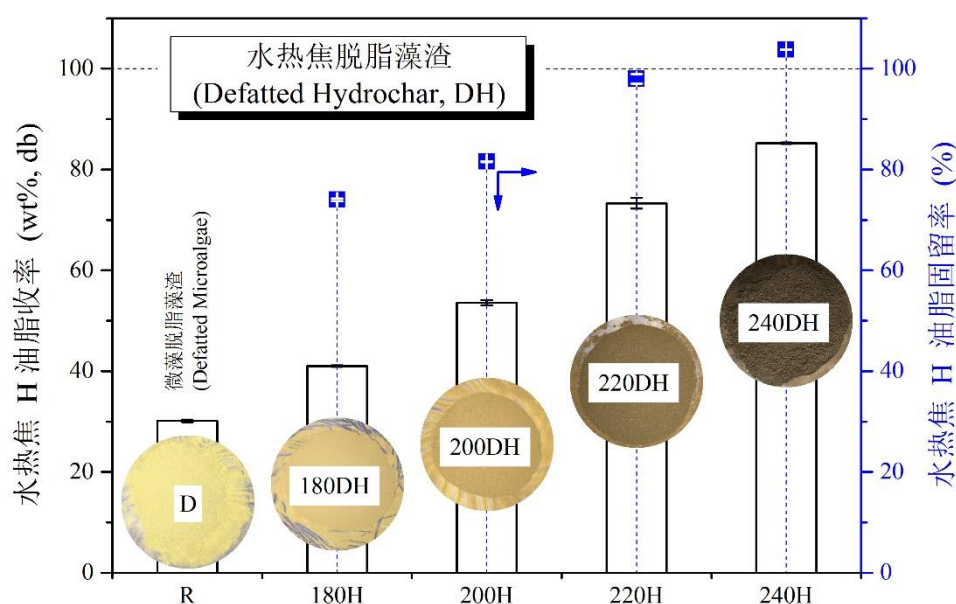


图 3-3 微藻 R 和水热焦 H 的油脂收率及固留率

微藻 R 和水热焦 180H、200H、220H 和 240H 利用酒精混合离心的方式提取油脂之后，分别得到藻渣 D、180DH、200DH、220DH 和 240DH。图 3-3 显示微藻 R 和水热焦 H 的油脂收率和固留率，其中微藻 R 的油脂收率约为 30.1 wt%。微藻 R 经水热碳化处理后，随反应温度升高，产物水热焦 H 中的油脂收率从 41.0 wt% 逐渐增长至 85.2 wt%。

同时，以微藻 R 的油脂收率为基准（100 %），分别计算不同温度水热碳化处理后，水热焦 H 的油脂固留率。结果显示，水热焦 180H、200H、220H 和 240H 的油脂固留率均在 74.0 % 以上。而且水热反应温度越高，水热焦 H 的油脂固留率越高，其中水热焦 240H 的油脂固留率达到约 103.8 %。推测以上现象的原因是水热碳化对微藻油脂的收率有正负双重影响：一方面，水热碳化过程导致部分油脂流失进入水溶液，从而降低油脂收率，即负效应；另一方面，该过程也会造成微藻细胞壁破裂，从而提高油脂收率<sup>[83]</sup>，即正效应。上述可知，在水热碳化过程中，随着反应温度逐渐升高，正效应不断强化，同时水热焦 H 碳化程度加深<sup>[38]</sup>，其疏水性和吸附性增强，降低了导致油脂流失的负效应。因此反应温度越高，水热焦 H 的油脂固留率越高，甚至可能超过 100 %。

## 3.2.4 浆液的流变特性分析

将微藻 R 及藻渣 D、180DH、200DH、220DH 和 240DH 分别与去离子水均匀混合，配制成浓度  $X$  为 50、100、150 和 200 kg/m<sup>3</sup> 的浆液。浆液的流变特性测试采用奥地利 Anton Paar 公司生产的 MCR 302 型旋转流变仪（如图 3-4 所示）。测试中主要技术参数如下：平板式转子（直径 25 mm），测量间隙为 1 mm，剪切速率  $\dot{\gamma}$  在 0~400 s<sup>-1</sup> 范围内，帕尔帖板保持恒温 25 ℃。

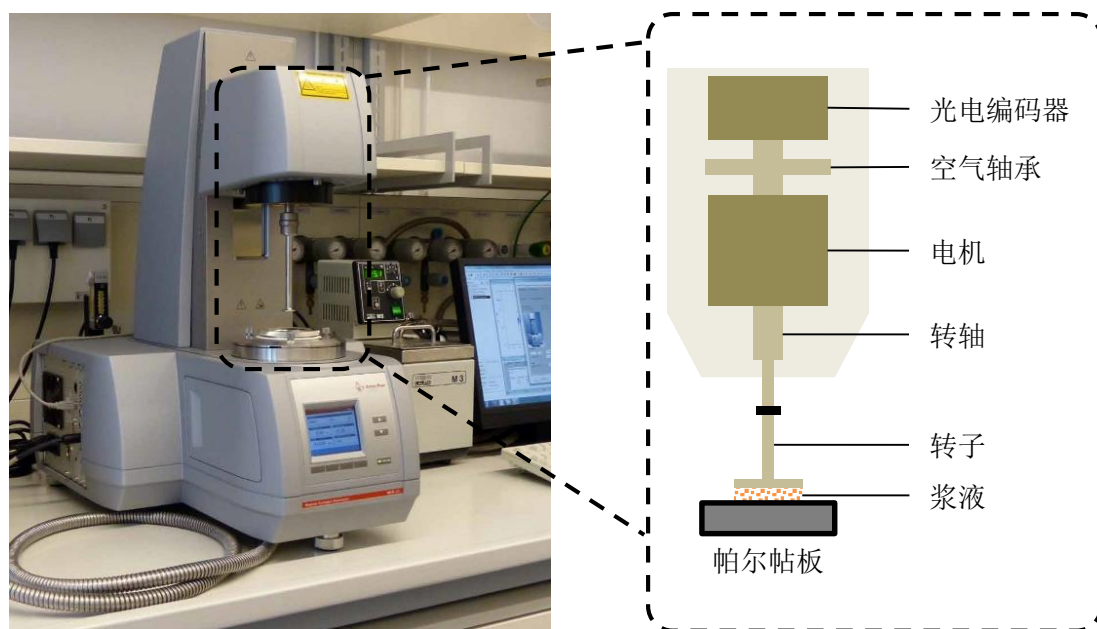


图 3-4 Anton Paar MCR 302 型旋转流变仪

## 3.3 实验样品的基础分析

### 3.3.1 工业分析与元素分析

表 3-1 所示为样品工业分析与元素分析的结果。可以看出，不同样品的水分含量均在 3 wt% 以下。相比于微藻 R，藻渣 D 的挥发分含量降低，固定碳和灰分含量有所上升，低位发热量（LHV）略有下降。微藻 R 水热碳化后，产物水热焦 H 中碳元素含量和低位发热量（LHV）均显著增加，尤其是高温水热焦 240H 的增幅分别达到 29.2 % 和 25.0 %。同时由于大量无机元素浸出，水热焦 H 中灰分含量明显降低。水

热焦 H 油脂提取后，藻渣 DH 中碳元素含量及低位发热量（LHV）均无太大变化。但脱脂失重导致其灰分含量增加，而挥发分含量降低。尤其是藻渣 240DH 的这两项含量分别达到 34.8 wt% 和 54.1 wt%。

表 3-1 工业分析与元素分析结果

样品 编号	水分 (wt%, ad)	工业分析 (wt%, db)			元素分析 (wt%, daf)					LHV <sup>b</sup> (MJ/kg, ad)
		挥发分	固定碳	灰分	C	H	N	S	O <sup>a</sup>	
微藻 R (Raw Microalgae) 和藻渣 D (Defatted Microalgae)										
R	1.5	81.0	4.8	14.2	62.72	8.70	10.34	0.66	17.57	23.07
D	2.5	77.4	7.0	15.7	60.73	8.16	13.76	0.77	16.58	22.13
水热焦 H (Hydrochar)										
180H	1.3	80.9	12.0	7.1	71.62	8.71	8.56	0.58	10.53	25.65
200H	1.8	80.8	10.3	8.9	75.40	9.02	7.14	0.47	7.96	26.90
220H	1.6	84.0	6.3	9.7	75.04	9.19	5.93	0.35	9.49	26.92
240H	2.2	81.1	8.2	10.6	81.01	9.68	5.51	0.33	3.47	28.83
藻渣 DH (Defatted Hydrochar)										
180DH	1.4	75.5	8.7	15.9	73.50	8.65	13.23	0.65	3.97	26.01
200DH	1.9	72.9	7.4	19.7	75.25	8.94	12.38	0.57	2.86	26.65
220DH	1.6	66.5	10.7	22.8	77.82	8.42	10.17	0.45	3.13	27.22
240DH	0.9	54.1	11.2	34.8	82.60	8.50	8.03	0.40	0.47	28.69

<sup>a</sup> 氧元素含量通过差减计算得到。

<sup>b</sup> 低位发热量：基于工业分析与元素分析结果分两步计算求得。首先，通过 Sheng 等人<sup>[61]</sup>针对生物质燃料提出的公式计算高位发热量（HHV）。然后利用公式  $LHV = HHV - 0.0245M - 0.212H - 0.0008O$  计算低位发热量，其中 M、H 和 O 分别代表水分、氢元素和氧元素的含量<sup>[62]</sup>。

## 3.3.2 典型无机元素含量分析

相比其他固体燃料，生物质中高含量的碱金属和碱土金属（AAEM，Na、K、Mg 和 Ca）对其热化学转化过程具有显著影响<sup>[84]</sup>。例如在生物质水热反应中，糖类物质（目标产物）会在 AAEM 的催化作用下降解并溶于水中，导致产物收率降低<sup>[85]</sup>。结合实验所用微藻的特点，本章选择含量最高的碱金属 K 和碱土金属 Mg 作为典型无机元素（如图 2-7 所示），分析水热碳化和油脂提取过程中它们迁移规律。

图 3-5 为样品中 K 元素的含量及固留率（以微藻 R 为基准）。结果显示，微藻 R 及其藻渣 D 的 K 元素含量分别约为 1.23 wt% 和 1.06 wt%。微藻 R 的油脂提取后，K 元素固留率降至 59.96 %。说明酒精混合离心的提取方式对 K 元素有一定的浸出作用。



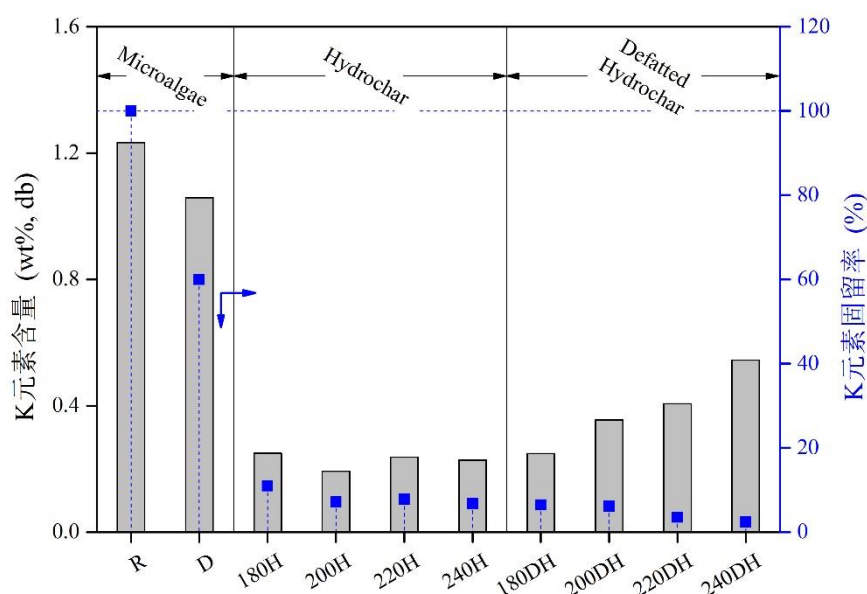


图 3-5 K 元素的含量和固留率

随着水热碳化温度升高，产物水热焦 180H、200H、220H 和 240H 中 K 元素含量均在 0.22 wt% 上下波动，但其元素固留率却从 11.00 % 逐渐降至 6.79 %。考虑到微藻中 K 元素主要是水溶态，因此水热碳化会导致其中近 90 % 的 K 元素流失。而且水热反应温度越高，元素固留率越低。

从藻渣 DH 的数据可以看出，油脂提取过程中，酒精的浸出作用同样会使水热焦 H 的 K 元素固留率进一步下降约 1.05~4.53 %。但脱脂失重导致其中 K 元素含量却相对上升，且随着水热碳化温度升高，从 0.25 wt% 逐渐增大至 0.54 wt%。

图 3-6 是样品中 Mg 元素的含量及固留率（以微藻 R 为基准）。结果显示，微藻 R 提取油脂后，虽然藻渣 D 中 Mg 元素部分（约 19.16 %）流失，但其含量却从 0.31 wt% 相对增长至 0.36 wt%。

微藻 R 经过水热碳化处理，随反应温度升高，水热焦 H 中 Mg 元素含量从 0.23 wt% 逐渐增至 0.68 wt%，且其固留率也从 40.94 % 上升至 80.56 %。推测此现象原因是：水热碳化反应温度（180~240 °C）越高，微藻的油脂分子水解程度越大，生成更多游离脂肪酸（如图 1-1 所示），并与  $Mg^{2+}$  离子结合后吸附于水热焦表面，导致水热焦的 Mg 元素固留率随温度升高而上升。



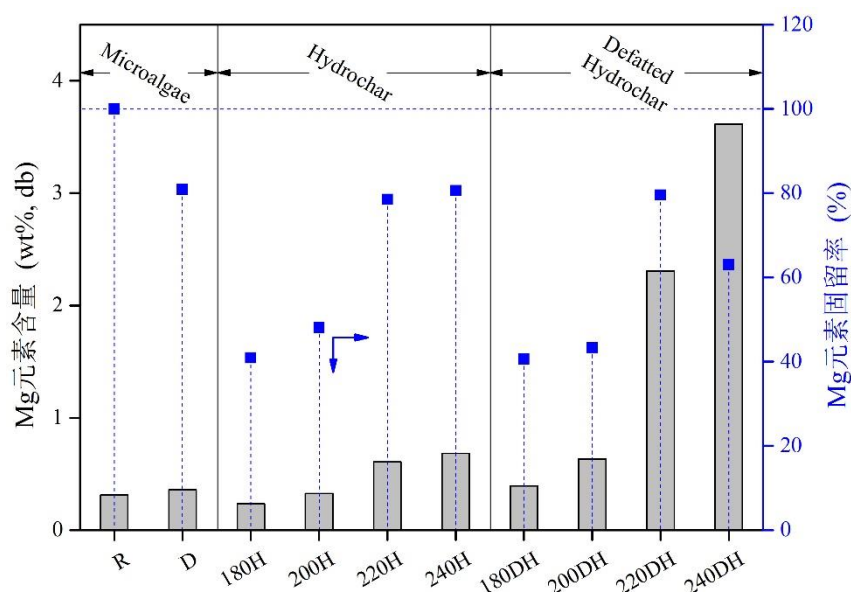


图 3-6 Mg 元素的含量和固留率

水热焦 H 提取油脂后，藻渣 DH 中 Mg 元素固留率均无显著降低，但脱脂失重导致其含量相对显著增长。其藻渣中 Mg 元素含量随着水热碳化反应温度升高而增大，取值范围是 0.39~ 3.61 wt%。

### 3.4 样品浆液的流变特性分析

#### 3.4.1 流变学相关概念及流体分类

流变学 (rheology) 作为独立的力学分支在 20 世纪初由美国拉法叶学院 Bingham 教授提出<sup>[86]</sup>，之后广泛应用于工业材料、地质材料、生物材料等分析中，其主要研究流体在不同应力、时间和温度等条件下的流动特性，如图 3-7 所示，为相关基础概念<sup>[87]</sup>，其中：

- (1) 剪切应变 $\gamma$ ：表示流体的变形程度；
- (2) 剪切速率 $\dot{\gamma}$  (1/s)：表示流体的变形速率；
- (3) 剪切应力 $\tau$  (Pa)：表示单位截面积上的剪切力；
- (4) 表观黏度 $\mu$  (Pa·s)：等于剪切应力 $\tau$ 对剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的导数，表示流体粘性的大小。

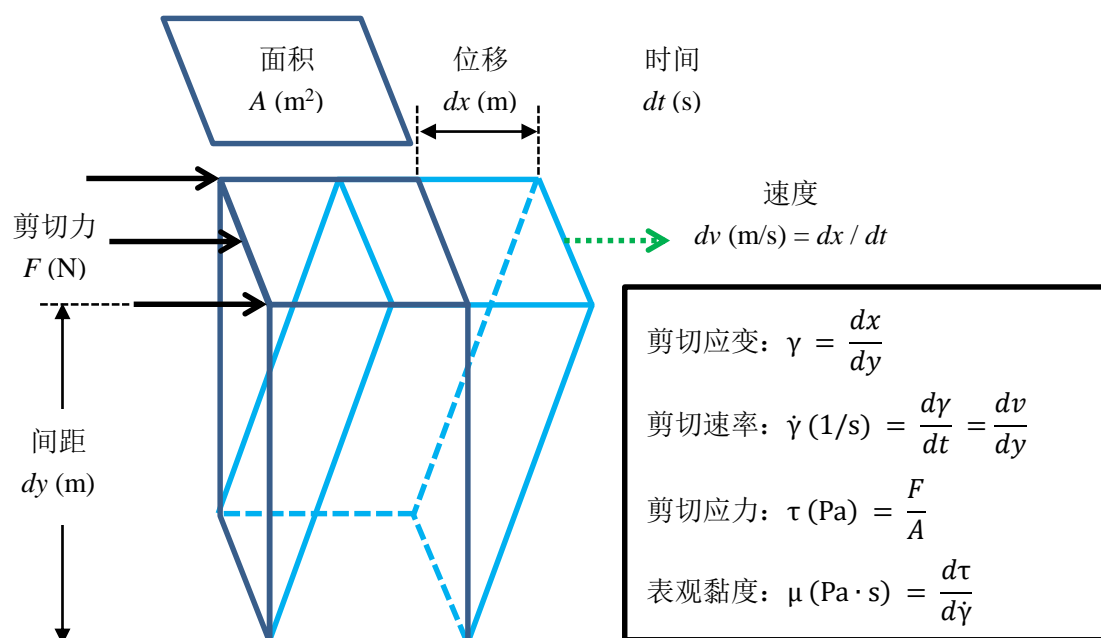


图 3-7 流变学基础概念

根据不同性质，常见流体可分为三大类：

**非时变性流体：**剪切应力 $\tau$ 仅与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 有关，而与时间  $t$  无关，即 $\tau = \tau(\dot{\gamma})$ 。其主要有以下四种形式（如图 3-8 所示，其中牛顿流体、剪切稀化流体和剪切稠化流体统称为幂律流体）。

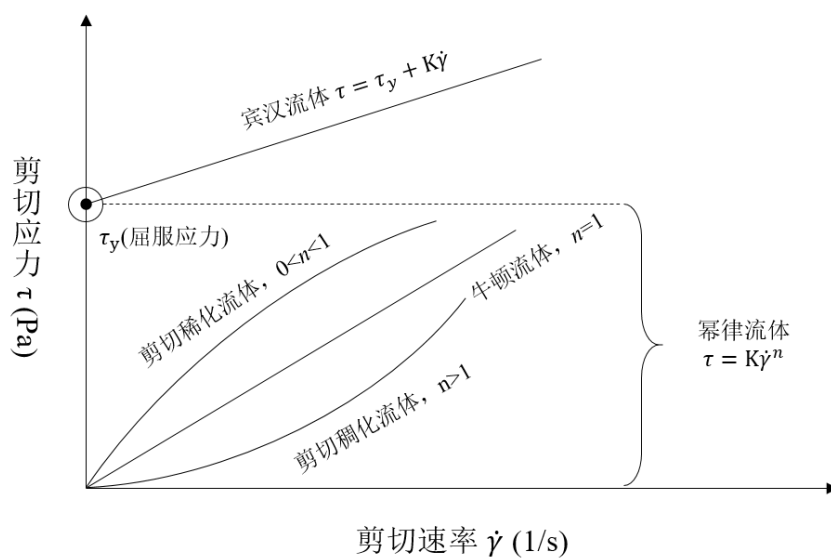


图 3-8 非时变性流体分类

- (1) 牛顿流体：黏度 $\mu$ 保持恒定，即剪切应力 $\tau$ 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 成线性关系 $\tau(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}$ 。如水、空气、常见溶剂等都属于牛顿流体；
- (2) 剪切稀化流体：亦称假塑性流体。随着剪切速率 $\dot{\gamma}$ 增大，黏度 $\mu$ 变小，即 $\tau(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^n$ ，且 $0 < n < 1$ ；
- (3) 剪切稠化流体：亦称膨胀性流体。随着剪切速率 $\dot{\gamma}$ 增大，黏度 $\mu$ 变大，即 $\tau(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^n$ ，且 $n > 1$ ；
- (4) 宾汉流体：当剪切应力 $\tau$ 大于屈服应力 $\tau_y$ 时，流体才发生形变（ $\dot{\gamma} > 0$ ）。随后剪切应力 $\tau$ 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 成线性关系，即 $\tau(\dot{\gamma}) = \tau_y + K\dot{\gamma}$ 。

**时变性流体：**剪切应力 $\tau$ 不仅与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 有关，而且与时间 $t$ 有关，即 $\tau = \tau(\dot{\gamma}, t)$ 。其主要有以下两种形式。

- (1) 触变性流体：如果剪切速率 $\dot{\gamma}$ 保持恒定不变，流体的黏度 $\mu$ 随时间 $t$ 增加而变小；
- (2) 流凝性流体：如果剪切速率 $\dot{\gamma}$ 保持恒定不变，流体的黏度 $\mu$ 随时间 $t$ 增加而变大，例如造型石膏糊状物。

**粘弹性流体：**同时具有固体弹性和液体粘性的特征。在不超过屈服强度的条件下，剪切应力去除后，其变形能部分复原。例如，面粉团、凝固汽油和沥青等均属于此种流体。

### 3.4.2 浆液流变特性及其流体模型

根据 MCR 302 型旋转流变仪的测量结果，图 3-9 为微藻 R 及藻渣 D、180DH、200DH、220DH 和 240DH 的浆液在不同浓度  $X$ （50、100、150 和 200 kg/m<sup>3</sup>）时的流变特性曲线（即剪切应力  $\tau$  与剪切速率  $\dot{\gamma}$  之间的函数关系）。由图可知，在所测范围内，各浆液均表现为牛顿流体或剪切稀化流体，且其剪切应力  $\tau$  随着剪切速率  $\dot{\gamma}$  和浆液浓度  $X$  的增大而增大。

其中值得注意的是，藻渣 D 浆液在浓度  $X$  低于 150 kg/m<sup>3</sup> 时，流变特性曲线无显著变化。此外，在相同的剪切速率  $\dot{\gamma}$  和浆液浓度  $X$  情况下，藻渣 180DH 浆液的剪切应力 $\tau$ 一般明显大于其他样品浆液。

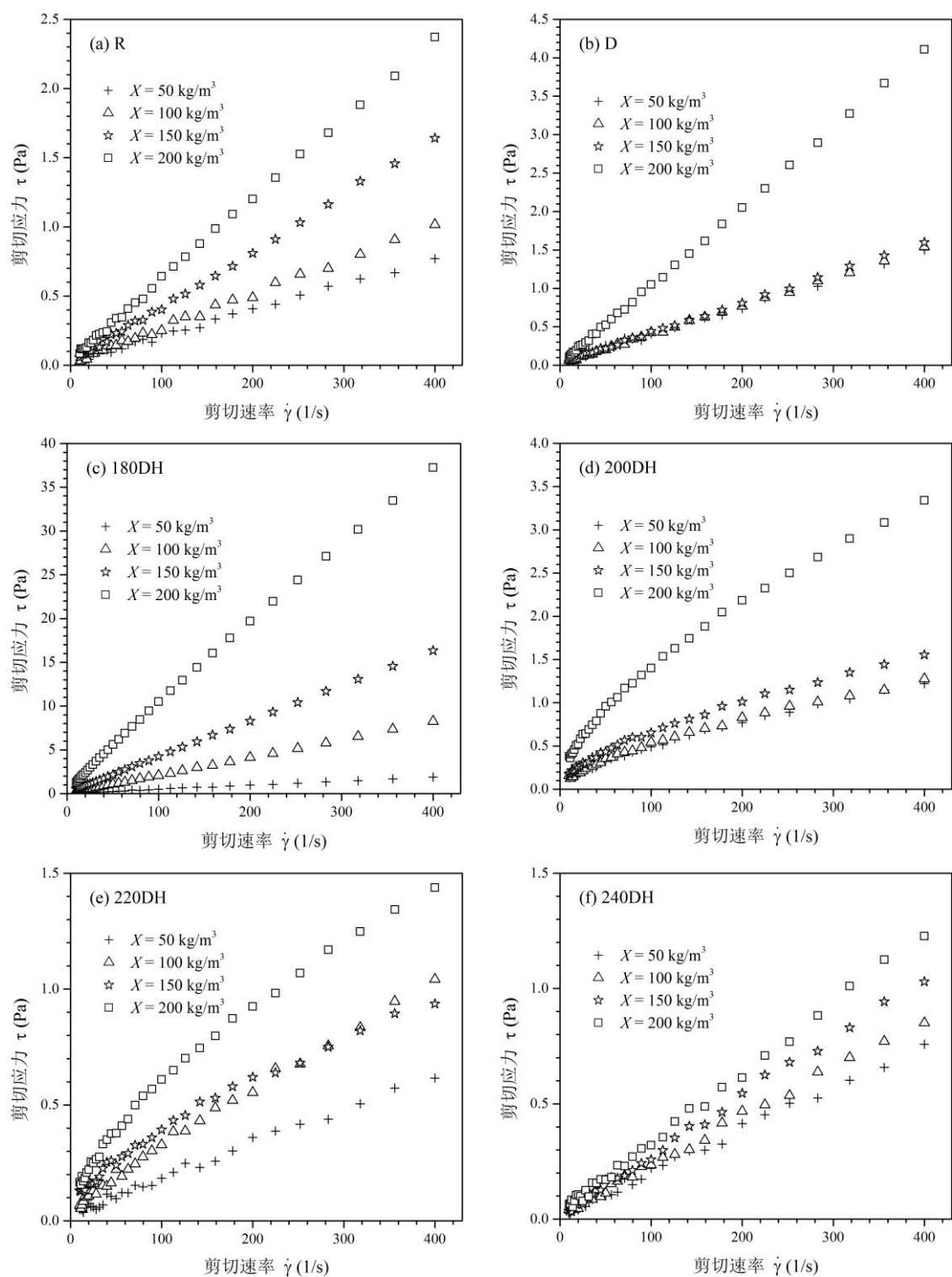


图 3-9 浆液流变特性曲线

图(a)~(f)分别为微藻 R 及藻渣 D、180DH、200DH、220DH 和 240DH

根据图 3-9 的流变特性曲线及前人研究方法<sup>[82, 88]</sup>, 微藻 R 及藻渣 D、180DH、200DH、220DH 和 240DH 的浆液均可看做幂律流体, 其流变特性表达式为:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad 3-1$$

其中幂律参数, 即黏度系数  $K$  和流变指数  $n$ , 可通过流变特性曲线拟合得到。同时, 浆液的表观黏度  $\mu_{eff}$  可由公式 3-2 计算得到<sup>[89]</sup>:

$$\mu_{eff} = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad 3-2$$

表 3-2 微藻 R 及藻渣 D、180DH、200DH、220DH 和 240DH 浆液的幂律参数

浓度 $X$ (kg/m <sup>3</sup> )	黏度系数 $K$	流变指数 $n$	$R^2$
微藻 R			
50	0.0018	1.00	0.998
100	0.0024	1.00	0.998
150	0.0039	1.00	0.999
200	0.0064	0.98	1.000
藻渣 D			
50	0.0035	1.01	0.998
100	0.0038	1.00	0.999
150	0.0039	1.00	0.999
200	0.0100	1.00	1.000
藻渣 180DH			
50	0.0043	1.01	0.998
100	0.0195	1.01	1.000
150	0.0465	0.98	1.000
200	0.1521	0.92	1.000
藻渣 200DH			
50	0.0204	0.68	0.999
100	0.0245	0.65	0.999
150	0.0364	0.62	0.999
200	0.0797	0.62	1.000
藻渣 220DH			
50	0.0021	0.95	0.995
100	0.0064	0.84	0.999
150	0.0182	0.65	0.998
200	0.0290	0.65	1.000
藻渣 240DH			
50	0.0018	1.00	0.998
100	0.0021	1.00	0.998
150	0.0025	1.00	0.999
200	0.0030	1.00	0.999

表 3-2 为微藻和藻渣浆液的幂律参数。浆液 (50~200 kg/m<sup>3</sup>) 流变特性显示, 微藻 R、藻渣 D 和 240DH 均表现为牛顿流体。推测其原因是微藻 R 和藻渣 D 都具有较小的颗粒尺寸 (<75  $\mu\text{m}$ ), 而碳化程度最高的藻渣 240DH 颗粒硬度较大, 这些性

质都能使浆液流变特性接近于牛顿流体<sup>[82]</sup>。其中，藻渣 D 浆液在较低浓度 ( $X=50\sim150\text{ kg/m}^3$ ) 时，黏度系数  $K$  均为 0.0037 左右。而浓度  $X$  为  $200\text{ kg/m}^3$  时，其  $K$  值增大至 0.0100。而微藻 R 和藻渣 240DH 浆液的粘度系数  $K$  随着浓度  $X$  增加呈现递增趋势。

藻渣 180DH 在低浓度时近似为牛顿流体，在高浓度 ( $X=200\text{ kg/m}^3$ ) 时才表现出剪切稀化特征 ( $0<n<1$ )。而藻渣 200DH 和 220DH 浆液在  $50\sim200\text{ kg/m}^3$  浓度范围内均表现为剪切稀化流体。其中，不同浓度的 200DH 浆液的流变指数  $n$  均在 0.65 左右，而 220DH 浆液的  $n$  值随浓度  $X$  增加从 0.95 逐渐降至 0.65。由此可推测，在 200 和 220 °C 水热碳化反应中，微藻细胞出现明显团聚<sup>[37,39]</sup>，致使其浆液中颗粒尺寸相比于 R、D 和 180DH 显著增加。同时，该温度条件下的水热反应，无法破坏微藻具有弹性的细胞壁<sup>[82]</sup>，因此不能形成像 240DH 藻渣一样的坚硬碳化颗粒。以上两方面都会促使 200DH 和 220DH 浆液表现为剪切稀化流体。

### 3.5 样品浆液泵送的能耗和效率分析

根据前文所述，基于连续式水热反应可以实现微藻能源的高效分级利用。但该水热利用途径使生物质浆液在管道传输和连续进样过程中产生较大的泵送能耗 $\mathcal{P}_p$ ，其主要来自于传输摩擦能耗 $\mathcal{P}_t$ 和进样增压能耗 $\mathcal{P}_f$ ，如公式 3-3 所示：

$$\mathcal{P}_p = \mathcal{P}_t + \mathcal{P}_f \quad 3-3$$

#### 3.5.1 能耗计算方法

泵送系统首先需要克服浆液流动时，管道摩擦阻力造成的传输摩擦能耗 $\mathcal{P}_t$ ，根据 Fox 等人<sup>[90]</sup>的方法，其计算公式如下：

$$\mathcal{P}_t = 2f\rho_x\dot{V}\frac{\bar{u}^2L}{D} \quad 3-4$$

其中， $L$  和  $D$  分别表示传输管道的长度 (m) 和水力直径 (m)， $\dot{V}$  代表浆液的体积流量 ( $\text{m}^3/\text{s}$ )， $\bar{u}$  为平均流速 (m/s)， $\rho_x$  表示浆液密度 ( $\text{kg/m}^3$ )， $f$  是范宁摩擦系数。摩擦系数  $f$  的大小取决于浆液的流变特性。对于层流 (laminar flow regime)，摩擦系数  $f$  可通过公式 3-5 进行计算<sup>[91]</sup>：

$$f = \frac{16}{Re_{MR}} \quad 3-5$$

对于湍流（turbulent flow regime），摩擦系数  $f$  可通过公式 3-6 进行计算<sup>[92]</sup>：

$$f = \left[ \frac{4}{(n)^{0.75}} \log(Re_{MR} f^{\frac{2-n}{2}}) - \frac{0.4}{(n)^{1.2}} \right]^{-2} \quad 3-6$$

公式 3-5 和公式 3-6 中的  $Re_{MR}$  表示幂律流体的雷诺数，可根据 Metzner 和 Reed 的方法<sup>[93]</sup>进行计算：

$$Re_{MR} = \frac{\rho_X \bar{u}^{(2-n)} D^n}{8^{(n-1)} K} \quad 3-7$$

浆液进入水热反应釜时，忽略进样增压过程中的摩擦阻力（沿程损失）和流场变化（局部损失），根据参考文献<sup>[90]</sup>，浆液的进样增压能耗  $\mathcal{P}_f$  可利用公式 3-8 进行计算：

$$\mathcal{P}_f = \Delta p \dot{V} \quad 3-8$$

其中， $\Delta p$  为水热反应釜内外的压差（MPa）， $\dot{V}$  是浆液的体积流量（m<sup>3</sup>/s）。

### 3.5.2 效率计算方法

在分析微藻和藻渣浆液泵送能耗的同时，还需要评价浆液泵送过程中的能量效率。首先，考虑到不同浆液的生物质能含量不同，定义能量传输速率（bioenergy transporting rate） $\dot{E}_b$ ，其计算方法如公式 3-9 所示：

$$\dot{E}_b = Q_b X \dot{V} \quad 3-9$$

其中， $Q_b$  是生物质的低位发热量（LHV, MJ/kg），取决于微藻或藻渣的工业分析与元素分析结果（如表 3-1 所示）。由此可见，能量传输速率  $\dot{E}_b$  用于衡量体积流量为  $\dot{V}$ ，浓度为  $X$  的生物质浆液在单位时间内输送能量的多少。为评价浆液传输过程中的能量效率，定义能量传输效率（bioenergy transporting effectiveness） $\varepsilon_t$ ，如公式 3-10 所示：

$$\varepsilon_t = \frac{\dot{E}_b}{\mathcal{P}_t} \quad 3-10$$

此外，为评价浆液传输和进样过程中的能量效率，定义能量泵送效率（bioenergy pumping effectiveness） $\varepsilon_p$ ，如公式 3-11 所示：

$$\varepsilon_p = \frac{\dot{E}_b}{\mathcal{P}_p} = \frac{\dot{E}_b}{\mathcal{P}_t + \mathcal{P}_f} \quad 3-11$$

### 3.5.3 能量传输效率分析

为计算能量传输效率 $\varepsilon_t$ ，我们参考 Wileman 等人<sup>[82]</sup>的文献选择合适的计算参数和假设条件：①假设浆液传输过程中没有重力势能的变化，同时忽略局部损失的影响，即能耗主要来自于管道摩擦损失；②传输距离为 1000 m；③传输中选用 ANSI（美国国家标准学会）的 Schedule 40 型管道，直径为 0.15 m；④为保证最大传输速率及最小壁面磨损<sup>[94]</sup>，设定浆液的体积流量为 2.63 m<sup>3</sup>/min，平均流速为 2.48 m/s。

微藻 R 及藻渣 D、180DH、200DH、220DH 和 240DH 浆液的能量传输效率 $\varepsilon_t$ 如图 3-10 所示。结果表明，能量传输效率 $\varepsilon_t$ 随浆液浓度  $X$  增加而增大。当  $X=50 \text{ kg/m}^3$  时，不同样品浆液的 $\varepsilon_t$ 均在 4000 左右。其中藻渣 240DH 和 220DH 具有较高的低位发热量 $Q_b$ ，因此其浆液能量传输效率 $\varepsilon_t$ 相对较高。

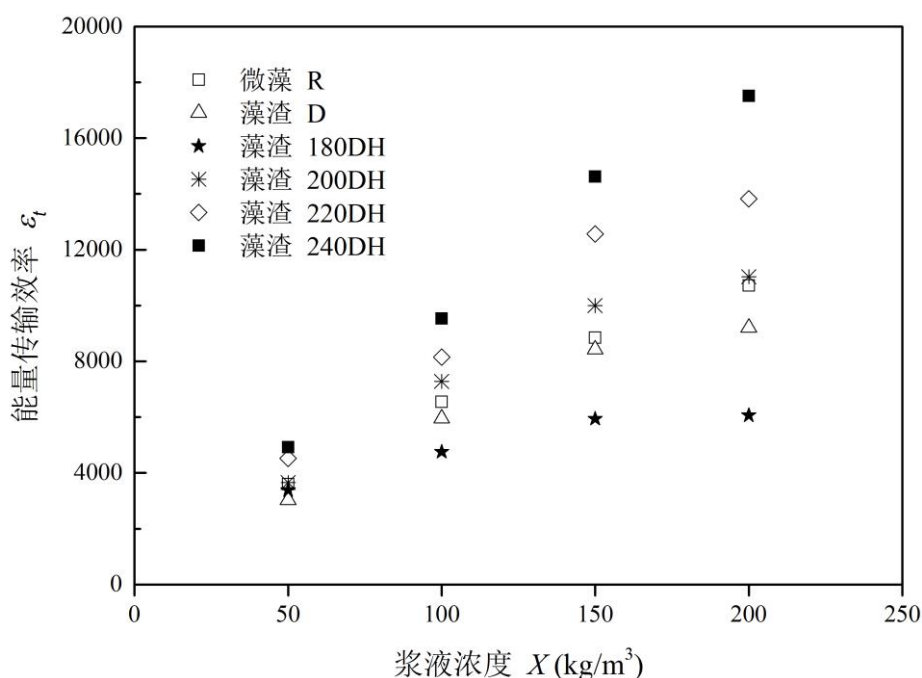


图 3-10 能量传输效率 $\varepsilon_t$

当浆液浓度  $X$  从 100 kg/m<sup>3</sup> 逐渐增加至 200 kg/m<sup>3</sup> 时，不同样品的能量传输效率 $\varepsilon_t$ 差别越来越大。主要原因是，在高浓度时不同样品浆液的流变特性（黏度系数  $K$  和流变指数  $n$ ）差别显著。其中，藻渣 180DH 浆液的能量传输效率 $\varepsilon_t$ 总是低于其他同浓度样品，这主要是因为其黏度系数  $K$  较大，导致浆液的传输摩擦能耗 $\mathcal{P}_t$ 较高。而



藻渣 240DH 则得益于较大的低位发热量 $Q_b$ 和较小的黏度系数 $K$ ，因此其浆液的能量传输效率 $\varepsilon_t$ 明显高于其他同浓度样品。

整体而言，微藻 R 提取油脂后，其藻渣 D 浆液的能量传输效率 $\varepsilon_t$ 略有下降。而微藻 R 经过水热碳化和油脂提取后，藻渣 DH 浆液的能量传输效率 $\varepsilon_t$ 随着水热碳化温度升高而增大。尤其当温度大于 200 °C 时，其效率 $\varepsilon_t$ 相比于微藻 R 有显著提升。而藻渣 180DH 浆液由于粘度系数 $K$ 较大，导致其能量传输效率 $\varepsilon_t$ 相对较低。

### 3.5.4 能量泵送效率分析

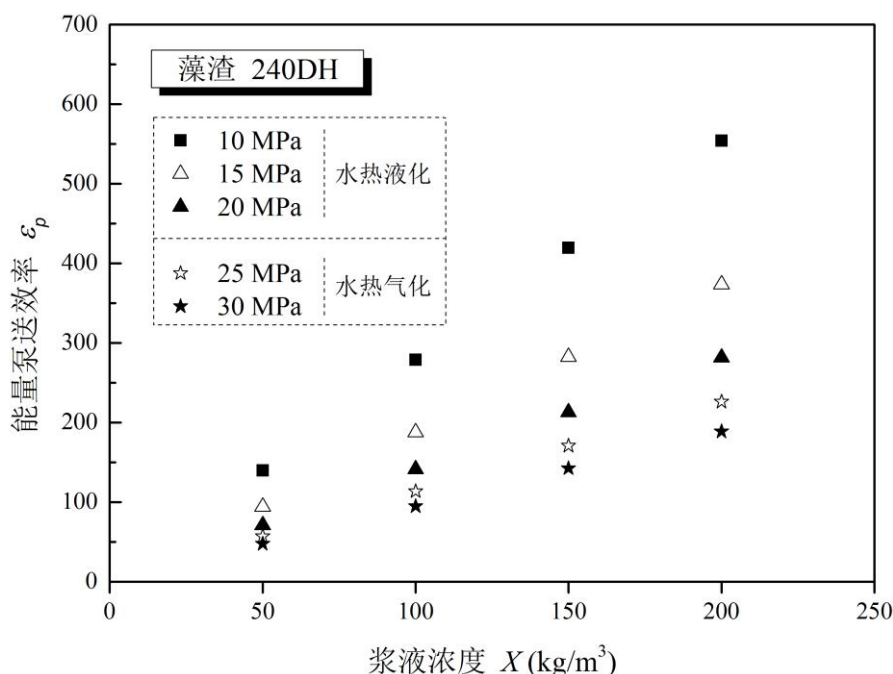


图 3-11 藻渣 240DH 浆液的能量泵送效率 $\varepsilon_p$

根据 Jazrawi 等人<sup>[95]</sup>的连续式水热反应釜中试台架设计，选取水热液化（HTL）反应釜内外压差 $\Delta p$ 分别为 10、15 和 20 MPa，而水热气化（HTG）反应釜内外压差 $\Delta p$ 分别为 25 和 30 MPa。同时根据图 3-10 的结果，选择能量传输效率 $\varepsilon_t$ 最大的藻渣 240DH 浆液，计算其能量泵送效率 $\varepsilon_p$ ，结果如图 3-11 所示（其他样品浆液的结果显示相同趋势）。

结果表明，浆液的能量泵送效率 $\varepsilon_p$ （同时考虑传输摩擦能耗 $\mathcal{P}_t$ 和进样增压能耗 $\mathcal{P}_f$ ）较能量传输效率 $\varepsilon_t$ 降低近 30 倍。说明浆液在传输和进样过程中，进样增压能耗 $\mathcal{P}_f$ 远

大于传输摩擦能耗 $\mathcal{P}_t$ 。同时,效率 $\varepsilon_p$ 与浆液浓度 $X$ 近似呈线性正相关关系,且随反应釜内外压差 $\Delta p$  (10~30 MPa)增大而减小。由此可见,较低的浆液浓度 $X$ 和较大的反应釜内外压差 $\Delta p$ 都会导致能量泵送效率 $\varepsilon_p$ 显著下降。

## 3.6 本章小结

本章以连续式水热反应实现微藻能源高效分级利用为背景,结合实验分析与理论计算,重点研究水热碳化温度对藻渣浆液流变特性的影响,以及浆液在连续式水热液化(或水热气化)过程中的泵送能耗和效率。其主要研究结论如下:

1) 微藻 R 水热碳化(180~240 °C)后,水热焦 H 中碳元素含量和低位发热量均显著增加,而灰分含量减少。提取水热焦油脂后,藻渣 DH 中灰分含量上升,且挥发分含量下降。

2) 典型无机元素 K 和 Mg 的含量结果显示,水热碳化导致微藻中近 90 % 的 K 流失。而随着水热碳化反应温度升高, Mg 元素在水热焦 H 中的固留率从 40.9 % 逐渐增加至 80.6 %。

3) 浆液(50~200 kg/m<sup>3</sup>)流变特性显示,微藻 R、藻渣 D 和 240DH 均表现为牛顿流体,而藻渣 200DH 和 220DH 为剪切稀化流体,藻渣 180DH 在低浓度时近似为牛顿流体,在高浓度( $X=200$  kg/m<sup>3</sup>)时才表现出剪切稀化特征。

4) 结合藻渣水热液化(或水热气化)利用背景,评估其浆液泵送能耗和效率的主要影响因素。结果显示,藻渣 DH 的能量传输效率 $\varepsilon_t$  (仅考虑传输摩擦能耗 $\mathcal{P}_t$ ) 随着水热碳化温度升高而增大。尤其当温度大于 200 °C 时,其效率 $\varepsilon_t$ 较微藻 R 有所提升。浆液的能量泵送效率 $\varepsilon_p$  (同时考虑传输摩擦能耗 $\mathcal{P}_t$ 和进样增压能耗 $\mathcal{P}_f$ ) 较 $\varepsilon_t$ 降低近 30 倍。其与浆液浓度 $X$ 近似呈线性正相关关系,且随反应釜内外压差 $\Delta p$  (10~30 MPa)增大而减小。

## 4 全文总结与建议

### 4.1 全文总结

过度依赖煤、石油和天然气等化石燃料的能源消费结构,使得我国交通能源安全和城市环境保护面临严峻形势,而基于微藻的生物柴油制备工艺有望在短期内突破产业瓶颈,缓解当前的能源环境压力。微藻与传统陆生生物质相比,具有光合效率高、油脂产量大、环境适应能力强、不占用耕地等独特优势,可为生物柴油的制备提供可靠的原料来源。同时,在微藻生物柴油制备工艺中,不同油脂提取方式产生大量不同性质的藻渣副产物,通过各种热化学利用途径,比如燃烧、气化和水热等,回收这些藻渣中残留的能量,可提高整个产业链的技术经济性。但是藻渣在燃烧利用中的无机元素成灰问题,及其水热利用中的能量泵送效率问题都尚无文献报道。因此本文从这两个方面展开研究,主要结论归纳如下:

1) 为预测藻渣在燃烧过程中的成灰行为,研究其中主要无机元素的含量与形态。实验结果表明,在微藻及其藻渣中,元素 Cl、K、P、Mg、Na 和 Ca 的含量依次降低,Al 和 Fe 元素含量极少。微藻油脂提取后,藻渣中各元素固留率均接近于 100%。再利用水、1.0 M 醋酸铵溶液和 1.0 M 盐酸溶液进行逐级提取分析后发现,其中的 Na、K 和 Cl 元素基本全是水溶态,P 元素以水溶态和酸溶态为主,Mg 和 Ca 元素大部分表现为水溶态与离子交换态。数据对比可知,油脂提取后,藻渣中 Ca 元素水溶态比例增长约 69.6%,而离子交换态比例相对减少。Mg 元素的形态变化也具有相同趋势,但变化幅度较小。此外,与其他陆生生物质燃料相比,微藻及其藻渣中 Na、K、Cl 和 P 元素的含量明显较高,且 Na、K 和 Cl 元素基本上都是水溶态。由此推断,藻渣生物质燃料在锅炉燃烧中会产生严重的积灰问题。

2) 以连续式水热反应实现微藻能源高效分级利用为背景,研究藻渣浆液的流变特性,并据此计算其能量泵送效率。工业分析与元素分析结果表明,微藻 R 水热碳化(180~240 °C)后,水热焦 H 中碳元素含量和低位发热量均显著增加,而灰分含量减少。提取水热焦油脂后,藻渣 DH 中灰分含量上升,且挥发分含量下降。另外,典型无机元素 K 和 Mg 的含量结果显示,水热碳化导致微藻中近 90%的 K 流失。而

随着水热反应温度升高, Mg 元素的固留率从 40.9 % 逐渐增加至 80.6 %。采用流变仪对浆液 ( $50\sim 200\text{ kg/m}^3$ ) 的流变特性进行测试后发现, 微藻 R、藻渣 D 和 240DH 均表现为牛顿流体, 而藻渣 200DH 和 220DH 为剪切稀化流体, 藻渣 180DH 在低浓度时近似为牛顿流体, 在高浓度 ( $X=200\text{ kg/m}^3$ ) 时才表现出剪切稀化特征。最后根据藻渣水热利用的条件参数, 进一步计算分析藻渣浆液泵送能耗和效率的主要影响因素。其结果显示, 藻渣 DH 的能量传输效率  $\varepsilon_t$  (仅考虑传输摩擦能耗  $\mathcal{P}_t$ ) 随着水热碳化温度升高而增大。尤其当温度大于  $200\text{ }^\circ\text{C}$  时, 其效率  $\varepsilon_t$  较微藻 R 有所提升。浆液的能量泵送效率  $\varepsilon_p$  (同时考虑传输摩擦能耗  $\mathcal{P}_t$  和进样增压能耗  $\mathcal{P}_f$ ) 较  $\varepsilon_t$  降低近 30 倍。其值与浆液浓度  $X$  近似呈线性正相关关系, 且随反应釜内外压差  $\Delta p$  ( $10\sim 30\text{ MPa}$ ) 增大而减小。

## 4.2 下一步工作建议

微藻生物柴油近年来引起学术界和工业界广泛关注, 其有望降低全球对化石燃料的严重依赖, 满足各国对交通能源的巨大需求, 促进经济社会可持续发展。而通过各种热化学利用方式 (如燃烧、气化和水热等) 回收这些藻渣中残留的能量, 可提高整个产业链的技术经济性。因此, 本文从燃烧利用中无机元素成灰和水热利用中浆液能量泵送效率这两个方面对藻渣利用过程中存在的问题展开研究。但是仍有许多其他亟待解决的科学问题, 相关工作建议如下:

1) 微藻及其藻渣生物质中痕量元素 (Se、Cr 和 Zn 等) 的含量及形态: 从环境保护及人类健康的角度考虑, 生物质燃料在燃烧、气化或水热利用过程中, 其痕量元素的迁移转化规律需要得到重视。尤其是在海水或工业废水中培养的微藻, 对痕量元素具有较强的生物富集能力, 从而导致其藻渣在热化学利用中造成严重的重金属元素污染。因此, 我们需要对微藻及其藻渣中痕量元素的含量及形态进行研究, 预测其在热化学转化中的释放机理与控制技术。

2) 藻渣在燃烧过程中主要无机成灰元素的转化及成灰行为: 相比于传统的陆生生物质燃料, 藻渣中存在大量水溶态 Na、K 和 Cl 等元素, 使其在燃烧过程中容易产

生严重的积灰问题。因此，深入分析其主要无机成灰元素在燃烧过程中的转化规律及成灰行为，对于藻渣在工业过程中的燃烧或混烧应用十分具有价值。

3) 微藻在水热碳化过程中无机元素的迁移转化规律：微藻中大量无机营养元素在水热碳化过程中被浸出，其不仅可用于循环培养微藻，而且能减少下游的油脂提取和转化过程中杂质元素的干扰。本文研究显示，微藻中典型的碱金属元素 K 与碱土金属元素 Mg 在水热反应中迁移规律明显不同，而且受到反应温度的显著影响。因此，我们需要对水热碳化反应中无机元素的迁移规律开展全面深入研究。

## 致谢

韶华易逝，光阴苒冉。在华中科技大学的七年时光即将结束，从本科生到研究生，从一十八到二十五。回首这段难忘的奋斗岁月，有欢笑也有泪水、有成功也有失败、有收获也有遗憾，而沿途的荆棘与鲜花都已然成为最美好的青年回忆。一路走来，离不开导师的指点启发，少不了同学的扶持互助，放不下亲人的嘱托希望。

首先，衷心感谢导师徐明厚教授。徐老师学识渊博、视野开阔，用自己的辛勤汗水与智慧眼光，带领着科研团队发展壮大，哺育着学生个人成长成才。徐老师为我们营造了优越的科研条件和良好的学习环境。在这个“团结的集体，战斗的集体”中，产学研深度合作，我们不仅能够探索世界燃烧领域非常前沿的研究方向，而且能够接触国内能源行业亟待解决的技术难题。同时，徐老师平易近人、虚怀若谷的优秀品质，使我们在科研和学习中，激发出无穷无尽的工作热情 and 创新能力。再次感谢徐老师的悉心栽培和鼓励肯定。

其次，特别感谢导师于敦喜教授。于老师治学严谨、思想深刻。犹记研究生入学之初，在于老师启蒙下，我非常愉快地开启了科研之旅，并学会如何发现科学问题、如何分析现象数据、如何组织逻辑思维、如何汇报科研成果等等。初次体会到科研乐趣的同时，我也深刻感受到于老师是一位兢兢业业做科研、一心一意为学生的引路人。自己的种种成长与进步都离不开于老师的谆谆教诲，这些也必将成为我终身受用的宝贵财富。

另外，尤其感谢导师高翔鹏讲师。来自澳大利亚 Murdoch 大学的高老师亦师亦友、博学多智。两年前的四月初，在徐老师的引荐下，我首次与高老师进行交流，并随后在其指导下开展细致深入且卓有成效的合作研究。作为青年学者，高老师严谨认真的科研作风、亲切随和的指导方式、大胆创新的研究风格都令我获益匪浅。高老师将自己的科研经验毫无保留地传授给我，包括实验过程设计、文献信息提取、实验数据分析、英文文章撰写等等。因此，高老师是我科研旅途上又一位非常重要的指导者，帮助我培养起良好的研究习惯和思维方式。

# 华中科技大学硕士学位论文

---

同时,非常感谢导师乔瑜教授。乔老师善于创新、考虑全面,对待学生严格要求而又充满温情,在科研工作上率真直言,在日常生活中关怀备至。因此,每当我们的实验或文章遇到困难,乔老师总能一针见血地指出问题所在,并热心真诚地提供解决方案。另外,乔老师丰富的人生阅历、乐观的生活态度、强烈的责任意识都为我们树立了良好的榜样。

此外,还要感谢刘小伟副教授、龚勋副教授、刘文强副教授、温昶讲师。感谢各位老师科研和生活等各方面提供的指导与帮助。

感谢课题组的兄弟姐妹们,感谢张扬博士后、刘帅博士、王建培博士、王超博士、赵波博士、陈振国博士、张彪博士、殷黎博士、吴建群博士、吕为智博士、周俊波博士、樊斌博士、王文霞博士、何兰兰硕士、徐义书博士、曾宪鹏博士、周子健博士、盛磊硕士、王鹏硕士、司梦婷硕士、陈军硕士、孙健博士、陈微硕士、陈栋博士、彭阳博士、孙伟硕士、邵海忠硕士、王小朋硕士、黄经春博士、项辰硕士、罗义豪硕士、孙琪琪硕士、张珂硕士、冷尔唯博士、于戈博士、李明奎硕士、胡迎超博士、杨新伟硕士、王阳硕士、陈家伦硕士、张宇硕士、崔江硕士、杜一帆硕士、吕晨硕士、宋爽硕士、杨怀舟硕士、周东方硕士、何剑青硕士、成珊博士、刘奕琳硕士、郭俊哲硕士、王文煜硕士、陈洪强硕士、廖志强硕士、喻鑫硕士、雷煜硕士、陈宣龙硕士、李挺豪硕士、毛明硕士、郑维重硕士、曹力文硕士、张鹏辉硕士、韩京昆硕士、韩金克博士、李小敏博士、江盟硕士、姚顺硕士、杨远东硕士、闫宝国硕士、王浩硕士、张磊硕士、刘芳琪硕士、刘虎平硕士、魏先锋硕士。

感谢学院李智辅导员。在我担任院系研究生会主席期间,李导提供的绝对信任和大力支持,使我能够在科研之外的舞台上快速成长,积累了丰富的团队、财务和制度管理经验,培养了总结、表达、组织、策划和宣传等各方面能力。

感谢我的爸爸、妈妈及两位姐姐,时刻不忘你们的无私付出与殷切希望,这也是我在求学路上坚持不懈的动力之源。随着年龄增长,我们更加发现亲情的可贵与时间的残酷。因此,但愿自己早日成才,兑现你们的骄傲与希望。

最后,感谢各位审稿老师在百忙之中抽出宝贵时间对本论文进行审阅。

## 参考文献

- [1] BP Global. BP Statistical Review of World Energy (2016, 2015, 2014, 2013, 2012 & 2011). <http://www.bp.com/>.
- [2] IPCC. Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- [3] 黄晓勇, 苏树辉, 邢广程. 世界能源发展报告(2014). 社会科学文献出版社, 2014.
- [4] EIA Annual Energy Review. Washington D C: U.S. Department of Energy. <https://www.eia.gov/>.
- [5] 贾顺平, 毛保华, 刘爽, 等. 中国交通运输能源消耗水平测算与分析. 交通运输系统工程与信息, 2010, 10(1): 22-27.
- [6] M. M. Ishola, T. Brandberg, S. A. Sanni, et al. Biofuels in Nigeria: A critical and strategic evaluation. Renewable Energy, 2013, 55: 554-560.
- [7] Asian-Pacific Economic Cooperation. The Future of Liquid Biofuels for APEC Economies. Energy Working Group. APEC, 2008.
- [8] Biodiesel-Just the Basics. U.S. Department of Energy, 2003.
- [9] R. Halim, M. K. Danquah, P. A. Webley. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review. Biotechnology Advances, 2012, 30(3): 709-732.
- [10] M. Kates. Definition and classification of lipids. Techniques of lipodology, isolation, analysis, and identification of lipids (2nd revised edition) Elsevier Amsterdam, 1986: 1-79.
- [11] 张海清, 张振乾, 张志飞. 生物能源概论. 科学出版社, 2016.
- [12] A. W. Schwab, G. J. Dykstra, E. Selke, et al. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1988, 65(11): 1781-1786.



- [13] L. C. Meher, D. Vidya Sagar, S. N. Naik. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006, 10(3): 248-268.
- [14] J. C. Escobar, E. S. Lora, O. J. Venturini, et al. Biofuels: Environment, technology and food security. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(6-7): 1275-1287.
- [15] P. Gerbens-Leenes, A. Van Lienden, A. Hoekstra, et al. Biofuel scenarios in a water perspective: The global blue and green water footprint of road transport in 2030. *Global Environmental Change*, 2012, 22(3): 764-775.
- [16] C. M. Torres, S. D. R ós, C. Torras, et al. Microalgae-based biodiesel: A multicriteria analysis of the production process using realistic scenarios. *Bioresource Technology*, 2013, 147: 7-16.
- [17] M. S. Wigmosta, A. M. Coleman, R. J. Skaggs, et al. National microalgae biofuel production potential and resource demand. *Water Resources Research*, 2011, 47(3).
- [18] G. B. Leite, A. E. M. Abdelaziz, P. C. Hallenbeck. Algal biofuels: Challenges and opportunities. *Bioresource Technology*, 2013, 145: 134-141.
- [19] J. Sheehan, T. Dunahay, J. Benemann, et al. A look back at the US Department of Energy's aquatic species program: Biodiesel from algae. *National Renewable Energy Laboratory*, 1998, 328.
- [20] C. B. Field, M. J. Behrenfeld, J. T. Randerson, et al. Primary production of the biosphere: Integrating terrestrial and oceanic components. *Science*, 1998, 281(5374): 237-240.
- [21] 中华人民共和国农业部. 中国农业统计资料 2010. 北京: 中国农业出版社, 2011.
- [22] 国家统计局. 中国统计年鉴 2012. 北京: 中国统计出版社, 2013.
- [23] 谷克仁, 于小宝. 玉米含油量及脂肪酸的分析. *粮油食品科技*, 2012, 20(4): 21-22.
- [24] 欧训民. 中国道路交通部门能源消费和 GHG 排放全生命周期分析: [博士学位论文]. 北京: 清华大学, 2010.
- [25] 陈星, 陈滴, 刘蕾. 油莎豆全成分分析. *食品科技*, 2009, 34(3): 165-168.

- [26] 张庭婷, 谢晓敏, 黄震. 中国微藻生物柴油生产潜力分布特征分析. 太阳能学报, 2016, 37(5): 1315-1320.
- [27] R. Halim, B. Gladman, M. K. Danquah, et al. Oil extraction from microalgae for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 2011, 102(1): 178-185.
- [28] 徐嘉杰. 沼液规模化培养小球藻的能源利用技术研究: [博士学位论文]. 北京: 中国农业大学, 2014.
- [29] D. Fishman, R. Majumdar, J. Morello, et al. National algal biofuels technology roadmap. Biomass Program, U.S. Department of Energy (2010).
- [30] C. Y. Chen, K. L. Yeh, R. Aisyah, et al. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresource Technology*, 2011, 102(1): 71-81.
- [31] F. Adam, M. Abert-Vian, G. Peltier, et al. "Solvent-free" ultrasound-assisted extraction of lipids from fresh microalgae cells: A green, clean and scalable process. *Bioresource Technology*, 2012, 114: 457-465.
- [32] E. M. Grima, A. R. Medina, A. G. Giménez, et al. Comparison between extraction of lipids and fatty acids from microalgal biomass. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1994, 71(9): 955-959.
- [33] S. A. Choi, Y. K. Oh, M. J. Jeong, et al. Effects of ionic liquid mixtures on lipid extraction from *Chlorella vulgaris*. *Renewable Energy*, 2014, 65: 169-174.
- [34] Y. H. Kim, Y. K. Choi, J. Park, et al. Ionic liquid-mediated extraction of lipids from algal biomass. *Bioresource Technology*, 2012, 109: 312-315.
- [35] M. K. Lam, K. T. Lee. Microalgae biofuels: A critical review of issues, problems and the way forward. *Biotechnology Advances*, 2011, 30(3): 673-690.
- [36] Y. D. Lu, R. B. Levine, P. E. Savage. Fatty acids for nutraceuticals and biofuels from hydrothermal carbonization of microalgae. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(16): 4066-4071.

- [37] R. B. Levine, T. Pinnarat, P. E. Savage. Biodiesel production from wet algal biomass through in situ lipid hydrolysis and supercritical transesterification. *Energy and Fuels*, 2010, 24(9): 5235-5243.
- [38] S. M. Heilmann, H. T. Davis, L. R. Jader, et al. Hydrothermal carbonization of microalgae. *Biomass and Bioenergy*, 2010, 34(6): 875-882.
- [39] R. B. Levine, C. O. S. Sierra, R. Hockstad, et al. The use of hydrothermal carbonization to recycle nutrients in algal biofuel production. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 2013, 32(4): 962-975.
- [40] I. Hariskos, C. Posten. Biorefinery of microalgae-opportunities and constraints for different production scenarios. *Biotechnology Journal*, 2014, 9(6): 739-752.
- [41] X. Gao, Y. Yu, H. Wu. Life cycle energy and carbon footprints of microalgal biodiesel production in Western Australia: A comparison of byproducts utilization strategies. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2013, 1(11): 1371-1380.
- [42] D. R. Vardon, B. K. Sharma, G. V. Blazina, et al. Thermochemical conversion of raw and defatted algal biomass via hydrothermal liquefaction and slow pyrolysis. *Bioresource Technology*, 2012, 109: 178-187.
- [43] 张庭婷. 中国微藻生物柴油全生命周期“2E&W”分析: [博士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2014.
- [44] T. M. Aida, R. Maruta, Y. Tanabe, et al. Nutrient recycle from defatted microalgae (*Aurantiochytrium*) with hydrothermal treatment for microalgae cultivation. *Bioresource Technology*, 2017, 228: 186-192.
- [45] B. Dogra, S. Amna, Y. I. Park, et al. Biochemical properties of water soluble polysaccharides from photosynthetic marine microalgae *Tetraselmis* species. *Macromolecular Research*, 2017, 25(2): 172-179.
- [46] T. Sarat Chandra, G. Suvidha, S. Mukherji, et al. Statistical optimization of thermal pretreatment conditions for enhanced biomethane production from defatted algal biomass. *Bioresource Technology*, 2014, 162: 157-165.

- [47] L. Ou, R. Thilakaratne, R. C. Brown, et al. Techno-economic analysis of transportation fuels from defatted microalgae via hydrothermal liquefaction and hydroprocessing. *Biomass and Bioenergy*, 2015, 72: 45-54.
- [48] J. Sun, W. Liu, H. Chen, et al. Stabilized CO<sub>2</sub> capture performance of extruded-spheronized CaO-based pellets by microalgae templating. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(3): 3977-3984.
- [49] 田宜水, 姚向君. 生物质能资源清洁转化利用技术. 北京: 化学工业出版社. 2014.
- [50] M. Zevenhoven, P. Yrjas, B. J. Skrifvars, et al. Characterization of ash-forming matter in various solid fuels by selective leaching and its implications for fluidized-bed combustion. *Energy and Fuels*, 2012, 26(10): 6366-6386.
- [51] L. L. Baxter, T. R. Miles, T. Miles, et al. Alkali deposits found in biomass boilers: The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers--Field and laboratory experiences. Volume 2. National Renewable Energy Laboratory, 1996.
- [52] L. L. Baxter. Pollutant emission and deposit formation during combustion of biomass fuels. Livermore (CA, USA), 1994.
- [53] S. A. Benson, P. L. Holm. Comparison of inorganics in three low-rank coals. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1985, 24(1): 145-149.
- [54] T. R. Miles, T. Miles, L. L. Baxter, et al. Alkali deposits found in biomass power plants: A preliminary investigation of their extent and nature. Volume 1. National Renewable Energy Laboratory, 1995.
- [55] P. Piotrowska, M. Zevenhoven, K. Davidsson, et al. Fate of alkali metals and phosphorus of rapeseed cake in circulating fluidized bed boiler Part 2: Co-combustion with coal. *Energy and Fuels*, 2010, 24(8): 4193-4205.
- [56] M. Zevenhoven. Ash-forming matter in biomass fuels. Academic Dissertation, Department of Chemical Engineering, Åbo Akademi University, Turku, Finland, 2001, ISBN 952-12-0813-9.

- [57] D. J. Lane, M. Zevenhoven, P. J. Ashman, et al. Algal biomass: Occurrence of the main inorganic elements and simulation of ash interactions with bed material. *Energy and Fuels*, 2014, 28(7): 4622-4632.
- [58] M. Virost, V. Tomao, G. Colnagui, et al. New microwave-integrated Soxhlet extraction: An advantageous tool for the extraction of lipids from food products. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1174(1-2): 138-144.
- [59] ASTM International. ASTM Standard E870-82. Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2006; doi: 10.1520/E0870-82R06, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [60] J. Hannes. Mathematical modelling of circulating fluidised beds. Academic Dissertation, Delft University of Technology, Delft, 1996.
- [61] C. Sheng, J. L. T. Azevedo. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy*, 2005, 28(5): 499-507.
- [62] C. Feng, X. Gao, H. Wu. Particulate matter emission from bio-oil incomplete combustion under conditions relevant to stationary applications. *Fuel*, 2016, 171: 143-150.
- [63] P. Teixeira, H. Lopes, I. Gulyurtlu, et al. Use of chemical fractionation to understand partitioning of biomass ash constituents during co-firing in fluidized bed combustion. *Fuel*, 2012, 101(0): 215-227.
- [64] J. Werkelin, B. J. Skrifvars, M. Zevenhoven, et al. Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. *Fuel*, 2010, 89(2): 481-493.
- [65] S. B. Liaw, H. Wu. Leaching characteristics of organic and inorganic matter from biomass by water: Differences between batch and semi-continuous operations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(11): 4280-4289.
- [66] S. Wu, Y. Zhao, X. Feng, et al. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry for total metal determination in silicon-containing solid samples using

- the microwave-assisted nitric acid-hydrofluoric acid-hydrogen peroxide-boric acid digestion system. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11(4): 287-296.
- [67] National Institute of Standards & Technology Certificate of Analysis Standard Reference Material® 1632d Trace Elements in Coal (Bituminous), [www.nist.gov](http://www.nist.gov).
- [68] B. G. Kutchko, A. G. Kim. Fly ash characterization by SEM–EDS. *Fuel*, 2006, 85(17-18): 2537-2544.
- [69] H. Wu, K. Yip, Z. Kong, et al. Removal and recycling of inherent inorganic nutrient species in mallee biomass and derived biochars by water leaching. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(21): 12143-12151.
- [70] F. Healey. The inorganic nutrition of algae, from an ecological viewpoint. *CRC Critical Reviews in Microbiology*, 1973, 3: 69-113.
- [71] L. E. Graham, J. M. Graham, L. W. Wilcox. The roles of algae in biogeochemistry. *Algae*, 2000, 2.
- [72] Z. Du, M. Mohr, X. Ma, et al. Hydrothermal pretreatment of microalgae for production of pyrolytic bio-oil with a low nitrogen content. *Bioresource Technology*, 2012, 120: 13-18.
- [73] R. Sakthivel. Microalgae lipid research, past, present: A critical review for biodiesel production, in the future. *Journal of Experimental Sciences*, 2011, 2(10).
- [74] T. Khazraie Shoulaifar, N. Demartini, M. Zevenhoven, et al. Ash-forming matter in torrefied birch wood: Changes in chemical association. *Energy and Fuels*, 2013, 27(10): 5684-5690.
- [75] D. López Barreiro, W. Prins, F. Ronsse, et al. Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 53: 113-127.
- [76] S. M. Heilmann, L. R. Jader, L. A. Harned, et al. Hydrothermal carbonization of microalgae II. Fatty acid, char, and algal nutrient products. *Applied Energy*, 2011, 88(10): 3286-3290.

- [77] U. Jena, K. C. Das. Comparative evaluation of thermochemical liquefaction and pyrolysis for bio-oil production from microalgae. *Energy and Fuels*, 2011, 25(11): 5472-5482.
- [78] S. S. Toor, L. Rosendahl, A. Rudolf. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, 2011, 36(5): 2328-2342.
- [79] A. G. Chakinala, D. W. F. Brilman, W. P. M. Van Swaaij, et al. Catalytic and non-catalytic supercritical water gasification of microalgae and glycerol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(3): 1113-1122.
- [80] Q. Q. Guan, C. H. Wei, P. E. Savage. Kinetic model for supercritical water gasification of algae. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(9): 3140-3147.
- [81] Q. Q. Guan, C. H. Wei, P. Ning, et al. Catalytic gasification of algae *Nannochloropsis* sp. in sub/supercritical water. 2013 International Symposium on Environmental Science and Technology (2013 Isest), 2013, 18: 844-848.
- [82] A. Wileman, A. Ozkan, H. Berberoglu. Rheological properties of algae slurries for minimizing harvesting energy requirements in biofuel production. *Bioresource Technology*, 2012, 104(2012): 432-439.
- [83] L. G. Alba, C. Torri, C. Samorì et al. Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: Evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept. *Energy and Fuels*, 2011, 26(1): 642-657.
- [84] D. Lv, M. Xu, X. Liu, et al. Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(8): 903-909.
- [85] S. B. Liaw, Y. Yu, H. W. Wu. Association of inorganic species release with sugar recovery during wood hydrothermal processing. *Fuel*, 2016, 166: 581-584.
- [86] J. F. Steffe. *Rheological methods in food process engineering* (2nd edition). ISBN 0-9632036-1-4, 1996.
- [87] F. Irgens. *Rheology and Non-Newtonian fluids*. Springer, Berlin, 2014.

- [88] J. Wilkes. Fluid mechanics for chemical engineers, 1st edition. 1999.
- [89] J. Lyklema. Fundamentals of interface and colloid science. Vol. IV: Particulate Colloids. Elsevier. 2005.
- [90] R. Fox, A. McDonald. Introduction to fluid mechanics. John Wiley and Sons Inc., 2004.
- [91] R. P. Chhabra, J. F. Richardson. Non-Newtonian flow in the process industries: Fundamentals and engineering applications. Butterworth-Heinemann, 1999.
- [92] D. Dodge, A. Metzner. Turbulent flow of Non-Newtonian systems. Aiche Journal, 1959, 5(2): 189-204.
- [93] A. Metzner, J. Reed. Flow of Non-Newtonian fluids-correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow regions. Aiche Journal, 1955, 1(4): 434-440.
- [94] ASME. Slurry Transportation Piping Systems. American Society of Mechanical Engineers Report B31.11-2002, New York, 2010.
- [95] C. Jazrawi, P. Biller, A. B. Ross, et al. Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. Algal Research, 2013, 2(3): 268-277.



## 附录 1 攻读研究生期间学术成果汇总

### 期刊论文:

- [1] **Yinglong He**, Xiangpeng Gao, Yu Qiao, Minghou Xu. Occurrence forms of key ash-forming elements in defatted microalgal biomass. *Fuel*, 2017, 200: 182-185. **(SCI)**
- [2] **何映龙**, 于敦喜, 雷体蔓, 吕为智, 徐明厚. 铁基氧载体化学链  $\text{CO}_2$  重整  $\text{CH}_4$  方法制备合成气. *化工学报*, 2016, 67(12):5222-5228. **(EI)**

### 发明专利:

- [1] 于敦喜, **何映龙**, 徐明厚, 吕为智, 吴建群, 樊斌. 将  $\text{CO}_2$  应用于二甲醚合成的化学链  $\text{CO}_2$  重整甲烷方法及装置. 中国发明专利, ZL 201410853700.5[P]. 授权公告日: 2016-06-22.

## 附录 2 攻读研究生期间参与科研项目

- [1] 国家重点研发计划项目“燃煤 PM<sub>2.5</sub> 及 Hg 控制技术”，项目编号:2016YFB0600600，  
执行时间：2016-2020，中华人民共和国科学技术部

## 附录 3 攻读研究生期间荣誉奖励汇总

- [1] 2017 年优秀毕业研究生，华中科技大学
- [2] 2016 年硕士研究生国家奖学金，中华人民共和国教育部
- [3] 2014 至 2016 年度“优秀共产党员”，中共华中科技大学委员会
- [4] 2014 至 2015 学年度“优秀共青团干部”，华中科技大学
- [5] 2014-2015 学年度“优秀研究生干部”，华中科技大学
- [6] 2014-2015 学年度“知行优秀三等奖学金”，华中科技大学
- [7] 2015-2016 学年度“光华奖学金”，华中科技大学
- [8] 2014 至 2015 学年度“十佳特色党日”活动，华中科技大学党委研究生工作部
- [9] 2014 至 2015 学年度“十佳特色团日”活动，共青团华中科技大学委员会
- [10] 2014 至 2015 学年度“十佳党支部”，华中科技大学党委研究生工作部
- [11] 2014 至 2015 学年度“十佳院系研究生会”，华中科技大学党委研究生工作部