



厦门大学学报(自然科学版)
Journal of Xiamen University(Natural Science)
ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 大型海藻和微藻的水热碳化产物特性比较分析
作者: 王奉博, 咎春, 刘梦雪, 吴丹妮, 王竞
收稿日期: 2021-12-22
网络首发日期: 2022-05-12
引用格式: 王奉博, 咎春, 刘梦雪, 吴丹妮, 王竞. 大型海藻和微藻的水热碳化产物特性比较分析[J/OL]. 厦门大学学报(自然科学版).
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20220512.1121.002.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

大型海藻和微藻的水热碳化产物特性比较分析

王奉博^{1,2}, 咎春³, 刘梦雪¹, 吴丹妮¹, 王竞¹✉

(1. 大连理工大学环境学院, 辽宁 大连 116024; 2. 万科企业股份有限公司, 广东 深圳 518000; 3. 中车资阳机车有限公司, 四川 资阳 641300)

*通信作者 王竞, jwang@dlut.edu.cn

摘要 水热碳化 (HTC) 是一种高效转化高含水率生物质为燃料的新兴资源化技术。以海带 (*Laminaria* sp.)、浒苔 (*Ulva prolifera*) 作为大型海藻的代表, 小球藻 (*Chlorella* sp.) 作为微藻的代表, 考察其水热炭和水热液特性。结果显示: 海带基水热炭、浒苔基水热炭和小球藻基水热炭的高位热值分别为 18.4、18.8 和 25.5 MJ/kg, 3 种水热炭均可作为燃料使用。3 种水热液包含大量的有机物, 相比大型海藻, 小球藻水热液 (HL-C) 的化学需氧量 (COD)、总氮、挥发性脂肪酸 (VFAs) 和 pH 更高, 而海带水热液 (HL-L) 和浒苔水热液 (HL-U) 成分相似。HL-L、HL-U 和 HL-C 的产甲烷潜能分别为 171.4、153.2 和 191.3 mL/g (以 COD 计), HL-C 中高的 VFAs 含量可能导致其较高的甲烷产量。可见, HTC 是大型海藻和微藻资源化的一种快速、高效策略, 且代表性微藻小球藻 HTC 产物的燃料特性更佳。

关键词 大型海藻; 微藻; 水热碳化; 水热炭; 水热液

中图分类号 X 705 文献标志码 A DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.202112006

Comparative study on the characteristics of macroalgae and microalgae hydrothermal carbonization products

WANG Fengbo^{1,2}, ZAN Chun³, LIU Mengxue¹, WU Danni¹, WANG Jing¹✉

(1. School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. China Vanke Co. Ltd., Shenzhen 518000, China; 3. CRRC Ziyang Co. Ltd., Ziyang 641300, China)

Abstract The hydrothermal carbonization (HTC) is an emerging technology to produce biofuels from wet biomass. At present, the comparison of HTC products between macroalgae and microalgae has not been reported. In this study, the macroalgae *Laminaria* sp., *Ulva prolifera*, and microalgae *Chlorella* sp. were treated by the HTC process to assess the characteristics of hydrochar and process water. The results show that the high heating value (HHV) of *Laminaria* sp.-based hydrochar, *Ulva prolifera*-based hydrochar and *Chlorella* sp.-based hydrochar were 18.4, 18.8 and 25.5 MJ/kg, respectively, all three kinds of hydrochars can be used as solid fuels. And, three algae HTC process waters contained large amounts of organic compounds, the chemical oxygen demand (COD), total nitrogen, volatile fatty acids (VFAs) and pH of *Chlorella* HTC process water (HL-C) were higher. The composition of *Laminaria* sp. HTC process water (HL-L) was similar to that of *Ulva prolifera* HTC process water (HL-U). The methanogenic potential of HL-L, HL-U and HL-C is 171.4 mL/g (by COD), 153.2 mL/g (by COD) and 191.3 mL/g (by COD), respectively. Higher VFAs content in HL-C may lead to higher CH₄ production. This study shows that HTC is a fast and efficient strategy for macroalgae and microalgae utilization, and the HTC products of microalgae *Chlorella* sp. possess better fuel characteristics.

Key words macroalgae; microalgae; hydrothermal carbonization; hydrochar; process water

近百年来, 化石燃料在支撑全球工业活动, 如交通、供暖和电力等方面都起着关键作用^[1]。可以

收稿日期: 2021-12-22

基金项目: 国家自然科学基金 (21876018)

网络首发时间: 2022-05-12 18:47:27 网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20220512.1121.002.html>

预见, 随着经济和社会的发展, 人类对能源的需求在几十年内还会持续增长。然而, 不可再生化石燃料的大量消耗已经造成了全球能源危机^[2], 并严重损害了地球环境^[3]。当前, 寻找可替代可再生的能源变得十分迫切。

生物质一直被认为是用于生产可再生生物燃料的原料^[4-5], 而海藻生物质作为第三、第四代生物燃料原料, 与传统陆地生物质相比, 拥有生物质产量高、生长速度快、不占用耕地等优点^[6-8], 在生物燃料领域越来越受关注。此外, 海藻在修复海洋生态系统和减少温室气体排放也起着重要作用, 海藻不但可以吸收海水中的 N、P、重金属等物质, 还可以固定二氧化碳(CO₂)用以自身生长^[9]。值得注意的是, 海洋赤潮、绿潮的爆发和藻类加工都会产生大量的海藻废弃物, 如不妥善处理, 则会造成环境污染和生物质资源的浪费。

近年来, 水热碳化(HTC)技术可在不预脱水的条件下将湿海藻生物质高效转化成水热炭并进行能源回收, 引起研究人员的关注^[10-11]。Smith 等^[11]在大型海藻(3种海带)HTC过程中获得了与低阶煤性质类似的水热炭, 发现海藻水热炭可以直接作为固体燃料使用。Marin-Batista 等^[10]在 180、210 和 240 °C 条件下评估了微藻 HTC 产生的水热炭特性, 研究表明水热炭的高位热值(HHV)随温度升高而增加。可以看到, 目前海藻 HTC 过程中往往只关注固相产物水热炭的性质, 而对液相产物水热液的关注很少。而且, 海藻种类丰富, 分为大型海藻和微藻两类^[12], 但不同海藻 HTC 固相、液相产物特性的比较研究还未被详尽的报道。因此, 考虑到现今全球频发的大型海藻和微藻灾害(如浒苔绿潮、微藻赤潮等), 以及规模化养殖产量最大的褐藻(如海带等)加工所带来的巨量海藻废弃物, 深入比较大中型海藻和微藻 HTC 特性十分必要。

本研究以海带(*Laminaria* sp.)和浒苔(*Ulva prolifera*)作为大型海藻的代表, 以小球藻(*Chlorella* sp.)作为微藻的代表进行 HTC, 比较分析不同海藻 HTC 的固相产物水热炭和液相产物水热液的特性, 考察 HTC 工艺处置海藻废弃物的广谱性和适用性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

海带收集于大连星海公园沿海(121.5603° E, 38.8758° N), 首先使用自来水将新鲜海带冲洗 3 次, 以去除表面的沙砾与盐分, 自然晾干后置于 105 °C 烘箱烘至恒重, 再使用粉碎机粉碎过 100 目筛网筛分, 筛下物储存于密封袋备用。浒苔购置于宁波批发市场, 小球藻粉购置于郑州万博化工有限公司, 使用前放置于 105 °C 烘箱烘至恒重, 过 100 目筛, 密封于塑料样品袋中备用。用于厌氧消化的接种污泥取自于大连夏家河污泥处理厂, 其悬浮固体浓度(MLSS)为 78.0 g/L, 挥发性悬浮固体浓度(MLVSS)为 58.8 g/L。

1.2 海藻基水热炭和水热液的制备

选择海带、浒苔和小球藻分别作为大型藻类和微藻的典型代表进行 HTC, 所用 HTC 反应釜总容积为 100 mL, 反应时控制有效体积在 60 mL。首先, 根据前期海藻 HTC 预实验, 以水热炭的 C 含量为首要考察指标, 兼顾水热炭产率和 C 回收率指标, 综合确定了海藻 HTC 参数, 其中大型海藻海带和浒苔的最佳 HTC 参数为: 反应温度 220 °C, 反应时间 2 h, 料液比 1:20; 微藻小球藻的最佳 HTC 参数为: 反应温度 220 °C、反应时间 4 h、料液比 1:20。根据上述 HTC 参数。具体的海藻 HTC 步骤如下: 将 2.88 g 藻粉与超纯水均匀混合至 60 mL, 藻粉与水的料液比为 1:20, 将此混合液倒入反应釜中压盖密封; 随后将反应釜置于鼓风干燥箱(上海一恒, DHG-9075A)中, 以 10 °C/min 的升温速率至最终 220 °C 的反应温度, 保持一定时间; 反应结束后, 取出反应釜降至室温, 随后, 打开反应釜使用抽滤装置将固体产物(水热炭)与液相产物(水热液)分离; 水热炭用超纯水清洗三遍, 置于 105 °C 烘箱 4 h 烘干, 最后用粉碎机粉碎过 100 目筛备用, 水热液储存于 4 °C 冰箱内备用。海带、浒苔和海洋小球藻基水热炭分别记为 HC-L、HC-U 和 HC-C, 相应水热液分别记为 HL-L、HL-U 和 HL-C。

1.3 水热液产甲烷潜能测定

将水热液置于厌氧反应器中作为唯一发酵底物，加入接种污泥，使最终工作体积维持在 50 mL，底物化学需氧量 (COD) 在 2000 mg/L，MLSS 为 10 g/L。盖塞密封，通氮气营造严格厌氧环境，最后将反应器瓶放入恒温摇床 (上海智城, ZWYR-2102C) 中，温度设置为 (35.0 ± 0.5) °C，转速为 150 r/min。培养过程中定时采集气体样品，选用装备热导检测器的气相色谱仪 (上海天美, GC7900II) 测定样品中甲烷 (CH₄) 和 CO₂ 含量。采用 Gompertz 方程对水热液的 CH₄ 产量数据进行拟合^[13]。

1.4 分析方法

固相产物分析：使用元素分析仪 (Elemental, Vario EL III) 确定原料与水热炭的 C、H、N 元素组成，灰分含量通过在 600 °C 马弗炉 (北京盈安美诚, TM0610) 中反应 2 h 测得，而 O 元素含量则通过差值法确定；海带原料与水热炭的 HHV 则根据 Parshetti 等报道的公式计算获得^[14]；使用场发射扫描电子显微镜 SEM (FEI, QUANTA 450, 20 kV) 来获取表面形态学特征。

液相产物分析：所有液体样品在分析前均过 0.22 μm 有机滤膜，COD、MLSS、MLVSS、总氮 (TN)、总磷 (TP)、蛋白质和糖类含量使用标准方法分析；挥发性脂肪酸 (VFAs) 则参考 Qiao 等的方法测定^[15]；水热液中糠醛和 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 则使用配备二极管阵列检测器的高效液相色谱 (Shimadzu, LC-20AT) 测定，选择 ODS-BP 柱为分离柱 (5 μm, 4.6 mm×250 mm, CA)，10% 乙腈为流动相，流速 1.0 mL/min，柱温箱 40 °C，于 284 nm 测定；水热液的 pH 值用 pH 计 (Mettler Toledo, FE20) 测定。

1.5 数据统计分析

实验均重复 3 次，数据显著性差异分析通过 SPSS 25.0 中单因素 ANOVA (Fisher's Least Significant Difference) 方法进行， $P < 0.05$ 被认为具有统计学意义。

2 结果与讨论

2.1 海藻基水热炭特性

3 种水热炭 (HC-L、HC-U 和 HC-C) 及其原材料的主要性质见表 1。经过 HTC，水热炭中元素 C 含量远远高于 3 种藻类原料。海带和浒苔是两种典型的大型藻类，其元素 C 含量相似，经 HTC 获得的 HC-L 和 HC-U 的元素 C 含量也相似。然而，小球藻和 HC-C 的元素 C 含量为 $(45.1\pm 0.5)\%$ 和 $(62.2\pm 0.1)\%$ ，分别显著高于海带、浒苔和 HC-L、HC-U。众所周知，微藻比大型藻元素 N 含量高。在本研究中，小球藻的元素 N 含量为 $(9.8\pm 0.2)\%$ ，比海带高近 4 倍，比浒苔高近 2 倍。HC-C 也是 3 种水热炭中 N 元素含量最高的。针对元素 O 而言，虽然 3 种藻类原料的元素 O 含量相似，但 3 种水热炭的元素 O 含量完全不同。HC-L、HC-U 和 HC-C 中的元素 O 含量分别为 $(34.9\pm 0.1)\%$ ， $(20.2\pm 0.1)\%$ 和 $(12.5\pm 0.1)\%$ ，这表明浒苔和小球藻的含氧组分更多地参与了 HTC 过程，如脱水和脱羧反应，此外，HC-C 中元素 O 含量较低可能是 HTC 时间较长所致。

表1 原料和水热炭的主要性质 (干物质)
Tab.1 The main properties of raw feedstock and hydrochars (dry basis)

性质指标	海带 ^[18]	浒苔	小球藻	HC-L ^[18]	HC-U	HC-C
w(C)/%	26.6 ± 0.0 ^d	33.9 ± 0.1 ^c	45.1 ± 0.5 ^b	45.9 ± 0.1 ^b	46.7 ± 0.1 ^b	62.2 ± 0.1 ^a
w(N)/%	2.2 ± 0.0 ^d	4.6 ± 0.0 ^c	9.8 ± 0.2 ^a	3.6 ± 0.1 ^b	3.9 ± 0.0 ^b	6.8 ± 0.0 ^c
w(H)/%	4.5 ± 0.1 ^c	5.5 ± 0.0 ^d	7.4 ± 0.0 ^a	6.3 ± 0.0 ^c	5.3 ± 0.0 ^b	7.4 ± 0.0 ^a
w(O)/%	30.4 ± 0.4 ^f	37.6 ± 0.1 ^a	31.1 ± 0.3 ^b	34.9 ± 0.1 ^c	20.2 ± 0.1 ^d	12.5 ± 0.1 ^e
w(灰分)/%	36.2 ± 0.4 ^a	18.5 ± 0.2 ^b	6.6 ± 0.4 ^c	9.4 ± 0.0 ^d	24.0 ± 0.1 ^e	11.2 ± 0.2 ^f
HHV/(MJ·kg ⁻¹)	10.0 ± 0.0 ^d	13.2 ± 0.0 ^c	18.0 ± 0.2 ^b	18.4 ± 0.0 ^b	18.8 ± 0.0 ^b	25.5 ± 0.0 ^a
固体产率/%	-	-	-	13.3 ± 0.2 ^b	15.2 ± 0.3 ^b	21.2 ± 0.3 ^a
C回收率/%	-	-	-	22.9 ± 0.4 ^b	20.9 ± 0.3 ^b	29.3 ± 0.4 ^a
能量回收率/%	-	-	-	22.9 ± 0.4 ^b	20.9 ± 0.3 ^b	29.3 ± 0.4 ^a

注：同行数据上标不同小写字母表示不同物质间差异显著 ($P < 0.05$)，下同。

Van Krevelen 图也支持该结果，如图 1 所示，HC-U 和 HC-C 中的元素 O 和 C 的原子数比值 O/C 较 HC-L 低，说明浒苔和小球藻在 HTC 过程中脱水脱羧反应较海带更加剧烈，HC-U 和 HC-C 的燃料特性也较 HC-L 高。

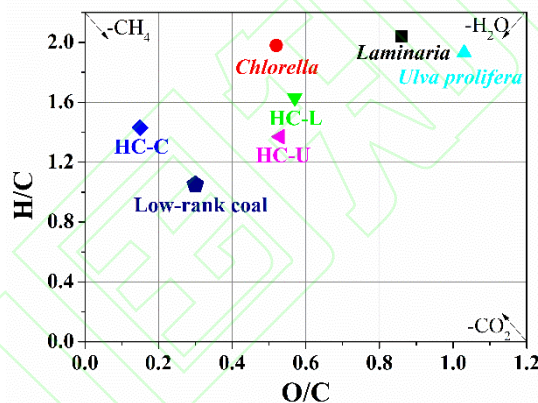
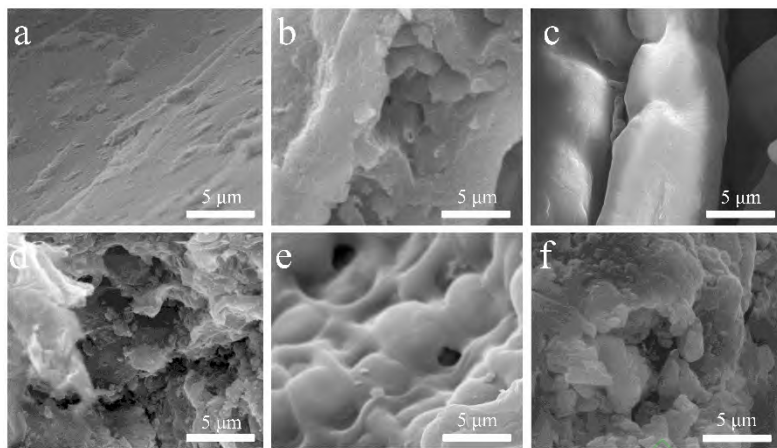


图 1 3 种海藻原料和 HTC 过程产生的水热炭的 Van Krevelen 图
Fig.1 Van Krevelen diagram of the three algae feedstock and the hydrochars resulting from HTC process

海带中灰分含量几乎是浒苔的 2 倍，小球藻的 6 倍，但是，水热炭的灰分含量却表现出和原料不同的趋势。虽然海带的灰分含量是 3 种藻类中最高的，但 HTC 后，由海带制成的 HC-L 却是 3 种水热炭中灰分含量最低的。与原料相比，HC-L、HC-U 和 HC-C 的灰分保留率约为 3.5%，19.7%和 36.1%。浒苔与小球藻的结构可能导致其对应水热炭灰分含量稍高，如图 2 所示，浒苔具有特殊的双层网格结构，小球藻具有球形致密结构，这些坚固的结构降低了 HTC 一些灰分的损失。HC-L、HC-U 和 HC-C 的固体产率分别是(13.3±0.2)%，(15.2±0.3)%和(21.2±0.3)%，3 种水热炭的 C 回收率都低于 30%。这些实验结果表明，水热液中溶解了大量的 C 和灰分，与前人的研究一致^[16]。此外，3 种水热炭的高位热值都比其原料高，并且 HC-L、HC-U 和 HC-C 都有和低阶煤相似的燃料特性^[17]。



(a) 海带; (b) 浒苔; (c) 小球藻; (d) HC-L; (e) HC-U; (f) HC-C。

图 2 3 种海藻原料和水热炭的扫描电镜图像
Fig.2 The SEM images of the three algae feedstock and hydrochars

小球藻的 O/C 比明显低于海带和浒苔 (图 1), 这表明小球藻有良好的燃料性能, 由燃烧烟气造成的能量损失较低^[19]。由于 HTC 过程中的脱水和脱羧反应, 3 种水热炭的 H/C 比和 O/C 比都低于其原料。HC-C 的 O/C 比显著低于 HC-L 和 HC-U, 这表明小球藻在 HTC 过程中发生了更多脱水反应。

原料和水热炭的表面形态变化如图 2 所示, 原料表面形貌较为光滑, 其 HTC 产物水热炭则具有粗糙和不规则的表面形貌, 孔隙较多, 结合图 1 中的 Van Krevelen 图分析原因应为在 HTC 过程中原料发生了剧烈的脱水、脱羧和脱甲烷反应, 并且脱水和脱羧反应使得产物水热炭的燃料特性较原料显著提升。如图 2(a)和图 2(d)所示, 海带的表面光滑, 但 HC-L 的表面非常粗糙且高度不均匀, 这表明由于 HTC, 海带的表面形态发生了很大的变化。浒苔和 HC-U 的表面形态如图 2(b)和图 2(e)所示, 浒苔表面粗糙, 具有双层网格结构, 经 HTC 后, 浒苔缩聚为更小的 HC-U, 但仍保持类似的结构。小球藻和 HC-C 的表面形态如图 2(c)和图 2(f)所示, HC-C 的粗糙多孔结构与其原料相比有显著改变。

2.2 海藻水热液特性

海带水热液 (HL-L)、浒苔水热液 (HL-U) 和小球藻水热液 (HL-C) 的主要成分见表 2。HL-L 和 HL-U 的特性基本相同, 因为它们的原料成分相似都是典型的大型藻类, 然而, 小球藻 HTC 工艺生产的 HL-C 成分与 HL-L 和 HL-U 相比显示出明显的差异。具体来说, HL-L、HL-U 和 HL-C 的 pH 值分别为 4.8 ± 0.2 , 4.6 ± 0.0 和 6.7 ± 0.1 , 三者之中 HL-C 的 pH 值最高, 可能是由于氨氮含量高所致, 而 HL-U 的 pH 值最低, 这也应与其较低的氨氮含量有关; 与 HL-U 相比, 虽然 HL-L 和 HL-C 中的乙酸、丙酸和丁酸浓度更高, 但是由于乙酸等弱酸电离的不完全, 使得其 pH 值下降不明显。HL-L 的 COD 为 HL-U 为 (24736.3 ± 945.9) mg/L, HL-U 为 (19068.8 ± 2147.8) mg/L, HL-C 为 (31556.3 ± 1670.5) mg/L, 表明原料中大量有机物释放到了液相中, COD 结果与水热炭 C 回收率数据 (表 1) 一致。HL-C 中的 TN 含量为 (1514.4 ± 85.3) mg/L, 明显高于 HL-L 的 (315.5 ± 1.4) mg/L 和 HL-U 的 (278.0 ± 24.1) mg/L, 这应归因于小球藻原料具有更高的 N 含量。在 3 种水热液中, TP 含量都非常低, 仅在 $25.2 \sim 32.4$ mg/L。HL-L、HL-U 和 HL-C 中的总糖浓度分别为 (2172.5 ± 182.1) mg/L, (1843.8 ± 108.1) mg/L 和 (675.8 ± 54.2) mg/L。HL-L、HL-U 和 HL-C 中含有大量 VFAs, 它们的浓度分别约占总 COD 的 14.8%, 5.6% 和 12.6%。众所周知, 纤维素和半纤维素经 HTC 水解后可快速生成糠醛和 5-HMF^[20]。在 HL-L 和 HL-U 中发现了含量很低的糠醛和 5-HMF, 这与海藻原料中极低的纤维素和半纤维素含量有关, 尤其是与半纤维素含量息息相关。与来源于其它原料 (如麦秸、松木^[21]) 的水热液相比, 海藻水热液中的糠醛和 5-HMF 含量明显更低, 其原因也是海带中纤维素和半纤维素的含量明显低于麦秸和松木等其它原料。

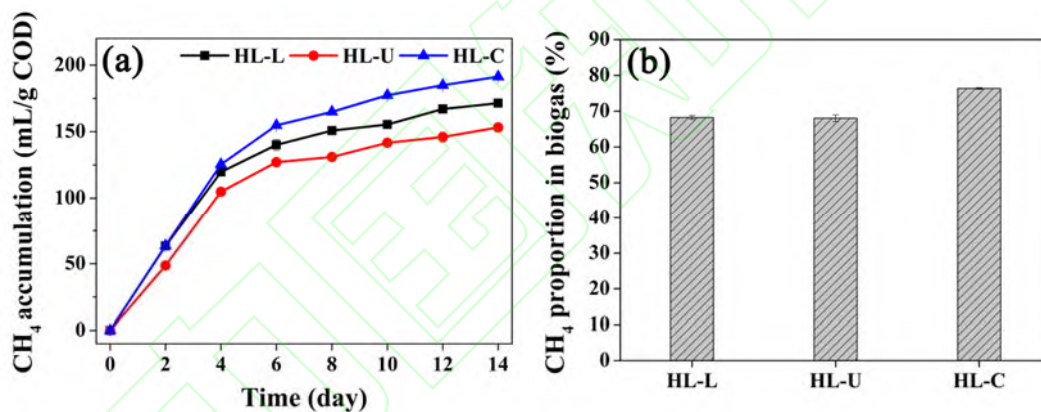
表2 不同海藻水热液的主要特性
Tab. 2 Main characteristics of three algae HTC process waters

特性指标	HL-L	HL-U	HL-C
pH	4.8±0.2 ^b	4.6±0.0 ^b	6.7±0.1 ^a
COD 含量/(mg·L ⁻¹)	24736.3±945.9 ^b	19068.8±2147.8 ^b	31556.3±1670.5 ^a
TN 含量/(mg·L ⁻¹)	315.5±1.4 ^b	278.0±24.1 ^b	1514.4±85.3 ^a
TP 含量/(mg·L ⁻¹)	27.1±2.5 ^a	25.2±4.6 ^a	32.4±3.7 ^a
总糖含量/(mg·L ⁻¹)	2172.5±182.1 ^a	1843.8±108.1 ^a	675.8±54.2 ^b
糠醛含量/(mg·L ⁻¹)	3.4±0.2 ^a	2.6±0.1 ^b	ND
5-HMF 含量/(mg·L ⁻¹)	10.2±0.9 ^a	8.2±0.4 ^a	ND
乙酸含量/(mg·L ⁻¹ , 以 COD 计)	1339.1±26.7 ^b	720.5±28.4 ^c	2360.9±47.1 ^a
丙酸含量/(mg·L ⁻¹ , 以 COD 计)	1484.1±206.3 ^a	288.8±22.7 ^b	1152.0±56.0 ^c
丁酸含量/(mg·L ⁻¹ , 以 COD 计)	831.2±7.5 ^a	27.3±2.7 ^b	464.2±96.3 ^c

注: ND (not detected), 未检出。

2.3 水热液产甲烷性能

3 种水热液均能成功产生 CH₄, 14 d 后, HL-L、HL-U 和 HL-C 的 CH₄ 产率分别为(171.4±1.0) mL/g, (153.2±3.2) mL/g 和(191.3±0.6) mL/g (以 COD 计) (图 3(a))。其中, HL-U 的 CH₄ 产率最低, 这可能是因为 HL-U 中 VFAs 占总 COD 的比例较低。Wirth 等^[22]指出 HTC 水热液中高含量的简单有机酸可能导致更多 CH₄ 的产生。HL-C 在 3 种水热液中拥有最高的 CH₄ 产率, 这可能是由于 HL-C 中的 VFAs 比例高, 灰分浓度较低, 且不含糠醛和 5-HMF 所致。Tabassum 等^[23]也证实, 厌氧消化中体系的高灰分含量会抑制沼气的产生。HL-C 所产沼气中 CH₄ 的比例为(76.3±0.3)%, 高于 HL-L 的(68.2±0.5)%和 HL-U 的(68.0±0.9)% (图 3(b))。



(a) CH₄ 产率; (b) CH₄ 占沼气的比例。

图 3 3 种海藻水热液产 CH₄ 特性
Fig. 3 CH₄ production characteristics of three HTC process water from different algae

利用 Gompertz 方程拟合 3 种海藻水热液的 CH₄ 生产潜力 ($P_{methane}$)、最大 CH₄ 生产速率 (R_{max}) 和停滞期 (λ)。如表 3 所示, HL-L、HL-U 和 HL-C 的 $P_{methane}$ 分别为 162.9±4.3, 145.1±3.5 和 183.6±4.5 mL/g (以 COD 计), 与实际结果接近。HL-L、HL-U 和 HL-C 的 R_{max} 分别为 33.0±4.5, 30.1±3.9 和 30.1±3.9 mL/(g·d) (以 COD 计)。HL-L、HL-U 和 HL-C 的停滞期 λ 分别为 0.2±0.4、0.4±0.3 和 0.2±0.3 d。低 R_{max} 值和高 λ 值可能导致了 HL-U 的低 $P_{methane}$ 值。实验结果表明, 大型藻类和微藻水热液均可成功地产生 CH₄, 非常适合通过厌氧消化处理产生沼气。

表3 Gompertz拟合方程计算3种海藻水热液CH₄产率的结果
Tab.3 The results of calculation using the Gompertz fitting equation on CH₄ yield of three algae HTC process waters

编号	$P_{methane}$ /(mL·g ⁻¹ , 以 COD 计)	R_{max} /(mL·g ⁻¹ ·d ⁻¹ , 以 COD 计)	λ /d	R^2
HL-L	162.9±4.3 ^c	33.0±4.5 ^a	0.2±0.4 ^a	0.984
HL-U	145.1±3.5 ^b	30.1±3.9 ^b	0.4±0.3 ^a	0.987
HL-C	183.6±4.5 ^a	33.9±3.9 ^a	0.2±0.3 ^a	0.988

注: 同列数据上标不同小写字母表示在不同海藻水热液间差异显著 ($P<0.05$)。

此外, HL-L、HL-U 和 HL-C 厌氧消化后所产生的厌氧发酵液中均未检测到糠醛和 5-HMF, 这意味着厌氧消化过程可以降解这些有毒有机化合物。而且 3 种厌氧发酵液均能促进种子发芽, 拥有作为肥料的巨大潜力, 如 HL-L 厌氧消化后的发酵液可使种子发芽指数提高 53.8%^[24]。

3 结论

HTC 工艺可对不同种类海藻废弃物进行快速资源化, 产生高品质水热炭, 此外, 所产海藻水热液均可经厌氧消化来降解污染物并同时回收 CH₄ 能源和高效液体肥料。这 3 种海藻基水热炭与低阶煤具有相似的燃料特性, 微藻基水热炭比大型海藻基水热炭具有更高的 HHV、固体产率和 C 回收率。此外, 3 种海藻水热液含有大量有机化合物, 非常适合通过厌氧消化处理产生 CH₄。3 种海藻水热液厌氧消化后所产生的厌氧发酵液中均能促进种子发芽, 拥有作为肥料的巨大潜力。综上, HTC 是资源化高含水率大型海藻和微藻生物质的一种高效策略, 且代表性微藻小球藻 HTC 产物的具有更好的燃料特性。

参考文献:

- [1] JÄRVENSIVU P. A post-fossil fuel transition experiment: exploring cultural dimensions from a practice-theoretical perspective[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 169: 143-151.
- [2] WANG H, WANG G, QI J, et al. Scarcity-weighted fossil fuel footprint of China at the provincial level[J]. *Applied Energy*, 2020, 258: 114081.
- [3] BRETHOMÉ F M, WILLIAMS N J, SEIPP C A, et al. Direct air capture of CO₂ via aqueous-phase absorption and crystalline-phase release using concentrated solar power[J]. *Nature Energy*, 2018, 3: 553-559.
- [4] AKILA V, MANIKANDAN A, SAHAYA D, et al. Biocatalysis and agricultural biotechnology biogas and biofertilizer production of marine macroalgae: an effective anaerobic digestion of *Ulva* sp.[J]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2019, 18: 101035.
- [5] HONG Y, CHEN W, LUO X, et al. Microwave-enhanced pyrolysis of macroalgae and microalgae for syngas production[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 237: 47-56.
- [6] DEMIREL B, SCHERER P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: A review[J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2008, 7(2): 173-190.
- [7] DUTTA K, DAVEREY A J G. Evolution retrospective for alternative fuels: first to fourth generation[J]. *Renewable Energy*, 2014, 69: 114-122.
- [8] XIA A, HERRMANN C, MURPHY J D. How do we optimize third-generation algal biofuels?[J]. *Biofuels, Bioprod Bioref*, 2015, 9: 358-367.
- [9] CUELLAR-BERMEDEZ S P, ALEMAN-NAVA G S, CHANDRA R, et al. Nutrients utilization and contaminants removal. A review of two approaches of algae and cyanobacteria in wastewater[J]. *Algal Research*, 2017, 24: 438-449.
- [10] MARIN-BATISTA J D, VILLAMIL J A, RODRIGUEZ J J, et al. Valorization of microalgal biomass by hydrothermal carbonization and anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 274: 395-402.
- [11] SMITH A M, ROSS A B. Production of bio-coal, bio-methane and fertilizer from seaweed via hydrothermal carbonisation[J]. *Algal Research*, 2016, 16: 1-11.
- [12] GANESH SARATALE R, KUMAR G, BANU R, et al. A critical review on anaerobic digestion of microalgae and macroalgae and co-digestion of biomass for enhanced methane generation[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 262: 319-332.
- [13] YU L, BIAN C, ZHU N, et al. Enhancement of methane production from anaerobic digestion of waste activated sludge with choline supplement[J]. *Energy*, 2019, 173: 1021-1029.
- [14] PARSHETTI G K, KENT HOEKMAN S, BALASUBRAMANIAN R. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 135: 683-689.
- [15] QIAO S, TIAN T, QI B, et al. Methanogenesis from wastewater stimulated by addition of elemental manganese[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12732.
- [16] REZA M T, LYNAM J G, UDDIN M H, et al. Hydrothermal carbonization: fate of inorganics[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 49: 86-94.
- [17] GARLAPALLI R K, WIRTH B, REZA M T. Pyrolysis of hydrochar from digestate: effect of hydrothermal carbonization and pyrolysis temperatures on pyrochar formation[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 220: 168-174.
- [18] WANG F, WANG J, GU C, et al. Effects of process water recirculation on solid and liquid products from hydrothermal carbonization of *Laminaria*[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 121996.
- [19] MISSAOUI A, BOSTYN S, BELANDRIA V, et al. Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: energy potential and process performances[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 128: 281-290.
- [20] GAO Y, WANG X H, YANG H P, et al. Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose[J]. *Energy*, 2012, 42(1): 457-465.
- [21] BECKER R, DORGERLOH U, PAULKE E, et al. Hydrothermal carbonization of biomass: major organic components of the aqueous phase[J]. *Chemical Engineering and Technology*, 2014, 37(3): 511-518.
- [22] WIRTH B, MUMME J. Anaerobic digestion of waste water from hydrothermal carbonization of corn silage[J]. *Applied Bioenergy*, 2014, 1(1): 1-10.
- [23] TABASSUM M R, XIA A, MURPHY J D. Seasonal variation of chemical composition and biomethane production from the brown seaweed *Ascophyllum nodosum*[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 216: 219-226.
- [24] WANG F, WANG J, HAN Y, et al. *In situ* biogas upgrading and fertilizer recovery in anaerobic digestion from laminaria hydrothermal carbonization process water by Fe-modified hydrochar[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 13623-13633.