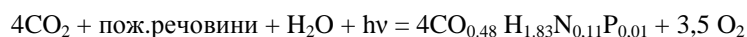


**ВИКОРИСТАННЯ ВОДОРОСТЕЙ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ЕНЕРГОНОСІЇВ (УТИЛІЗАЦІЯ CO<sub>2</sub>)**

У технологіях другого покоління для одержання енергоносіїв передбачено використання водоростей як сировини для одержання біодизельного пального. По відношенню до олійних культур водорості мають наступні переваги: можливість автоматизації процесу вирощування, керування якісним складом олії, що одержують, і, відповідно, можливість одержання біодизельного пального з заданими властивостями, розташування фотореакторів на землі не сільськогосподарського призначення, біля підприємств для утилізації скидів. В цьому випадку зменшується антропогенне навантаження на довкілля. Також, відходи виробництва біодизельного пального можливо використовувати для одержання інших енергоносіїв – біогазу, водню, спиртів тощо. Тому розробка технологій культивування мікроводоростей для одержання біодизельного пального є *актуальною проблемою сьогодення*. При цьому зменшується залежність країн від експорту традиційних енергоносіїв.

Фізико-хімічні методи утилізації CO<sub>2</sub> – дорогі і енергозатратні. При їх застосуванні виникає проблема подальшого зберігання вловленого вуглекислого газу, а також утилізації абсорбентів. У ряді робіт [1–5] показана можливість використання газових скидів для культивування мікроводоростей. Однак, у запропонованих способах викиди піддаються попередньому очищенню від домішок (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> тощо), а вуглекислий газ переводиться у твердий стан, що значно здорожує процес культивування, і, відповідно, вартість кінцевого продукту – біодизельного пального.

У процесі фотосинтезу, використовуючи енергію світла, мікроводорості поглинають вуглекислий газ, який спричиняє парниковий ефект, та виділяють кисень, нарощуючи біомасу [6]:



При цьому константа рівня фіксації CO<sub>2</sub> складає K = 1,89, що значно вище у порівнянні з іншими рослинами і свідчить про більш високі темпи росту. Так, подвоєння біомаси у деяких штамів мікроводоростей відбувається за 3–4 години [6].

Мікроскопічні водорості здатні засвоювати CO<sub>2</sub> з різних джерел: з атмосфери, з промислових викидів газів і розчинних карбонатів (NaHCO<sub>3</sub> або Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Атмосферне повітря містить від 0,03 до 0,06 % за об'ємом вуглекислого газу, що обмежує і сповільнює нарощування біомаси водоростей. Перспективним є культивування мікроводоростей з використанням промислових викидів газів, які містять від 3 до 20 % CO<sub>2</sub>. Їх внесок у повну світову емісію CO<sub>2</sub> складає приблизно 7 %. Завдяки толерантності багатьох видів водоростей до відносно високих температур, можна скоротити витрати на охолодження промислових викидів. Деякі види *Chlorella* можуть рости за температури до 42 °C і при подачі повітря з концентрацією CO<sub>2</sub> більшою за 40 % за об'ємом [7].

Багато видів мікроводоростей здатні використовувати карбонати, такі як Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> й NaHCO<sub>3</sub> для росту та поділу клітини. Це надає ряд переваг у їх використанні. По-перше, промислові викиди вуглекислого газу можуть бути перетворені в солі карбонату і збережені для використання водоростями. По-друге, через обмежену кількість видів мікроорганізмів, що можуть існувати за високих концентрацій карбонату, знижується потреба у асептиці. По-третє, більшість цих видів культивують за високих значень рН [2,8,9].

Метою роботи є аналіз можливості культивування мікроводоростей за використання неочищених скидів газів підприємств для одержання біодизельного пального.

**Матеріали та методи дослідження**

Базовим середовищем для культивування водоростей *Chlorella vulgaris* було середовище Тамія [10]. Як модельне джерело скидів підприємств використовували гази після спалювання деревного та кам'яного вугілля. Склад скидів залежить від виду сировини. Склад газів встановлювали за допомогою газового хроматографа ЛХМ-8МД. За літературними даними [11] середній склад газової суміші промислових підприємств: 88,5 % N<sub>2</sub>; 10 % O<sub>2</sub>; 0,5 % SO<sub>2</sub>; 0,1 NO<sub>2</sub>; 1 % H<sub>2</sub>O.

Склад ліпідів встановлювали за допомогою метода двовимірної хроматографії та газо-рідинному хроматографі Хроматэк марки Кристалл 5000.1.

Концентрацію CO<sub>2</sub> при барботуванні культурального середовища варіювали в межах 3–15 %. Також до складу газу входили оксиди нітрогену (0,01–0,3%) та сульфору (0,01–0,1 %), азот та кисень.

Культивування мікроводоростей проводили за температури 30 ± 2 °C і потужності освітлення 54 Вт за допомогою двох люмінесцентних ламп типу Т8. Режим освітлення передбачав 16 годинний світловий

день з 8 годинним темновим періодом. Підігрів культурального середовища до оптимальної температури здійснювався також за допомогою температури газових скидів.

Очищення скидів проводили за допомогою фільтрів грубого очищення повітря тільки від твердих залишків, оскільки наявність їх у культуральному середовищі знижує доступ енергії світла до клітин.

Для покращення доступу поживних речовин до клітин мікрободоростей здійснювали перемішування шляхом барботування повітрям до якого додавали газові викиди. Рівномірне розподілення вуглекислого газу по всьому об'єму фотобіореактора досягається шляхом використання спеціальної аероліфтної системи, що унеможливує травмування клітин мікрободоростей. У контрольному реакторі відбувалось барботування культурального середовища повітрям без домішки димових газів.

Кількість клітин в об'ємі підраховували за використання камери Горяєва за стандартною методикою [12].

### Результати та їх обговорення

На рис. 1. наведено зміну приросту біомаси водоростей в залежності від кількості CO<sub>2</sub>, що подається до реактора. На початку культивування приріст біомаси мікрободоростей в усіх зразках був однаковим. На 2 добу експерименту приріст біомаси у реакторах, крізь який пропускали димовий газ, починає суттєво збільшуватися порівняно з контрольним. Пояснити це можна пристосуванням мікрободоростей до зміни умов середовища існування та постійним приростом основних поживних речовин (сполук карбону, нітрогену та сульфору) з газу.

Швидкість накопичення біомаси відбувається в 3-6 разів швидше за використання димових газів. Чим триваліше процес культивування, тим більша швидкість приросту біомаси по відношенню до контролю. При цьому приріст біомаси вищий за використання короткочасного періодичного барботування (20 хвилин барботування – 2 години перерва) з підвищеним вмістом CO<sub>2</sub> (10–15 %), ніж за постійного (рис. 2). Збільшення часу періодичного барботування з концентрацією менше 10 % не приводить до суттєвої зміни приросту біомаси, але збільшує енергетичні витрати. Загальна кількість диоксиду карбону, що пропускали з барботажем повітрям за добу, була однаковою, але варіювалась швидкість його подачі в фотореактор. При постійному барботуванні газовими скидами приріст біомаси збільшується у 2–3 рази в залежності від концентрації CO<sub>2</sub>, а при періодичному – у 5–6 разів. При постійному барботуванні оптимальна концентрація CO<sub>2</sub> у газовій суміші складає 4–6 %.

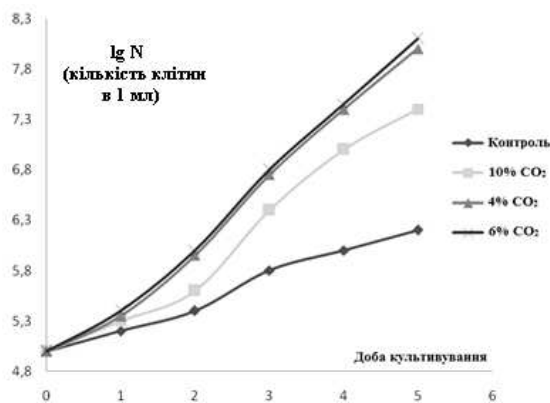


Рисунок 1 – Зміна приросту біомаси мікрободоростей в залежності від концентрації CO<sub>2</sub> у барботажному повітрі

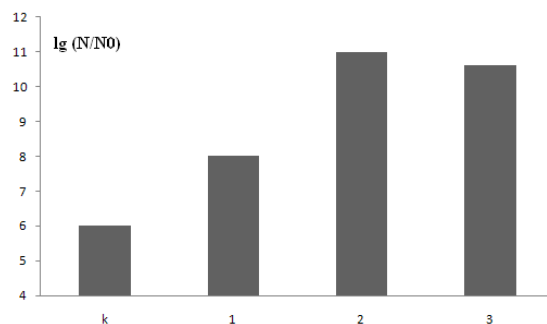


Рисунок 2 – Зміна приросту біомаси водоростей в залежності від режиму подачі CO<sub>2</sub> до реактора за добу. К – контроль, 1 – постійне барботування повітрям з концентрацією CO<sub>2</sub> 6 %, 2 – періодичне 20 хв. барботування з концентрацією CO<sub>2</sub> 15 %, 3 – періодичне 40 хв. барботування з концентрацією CO<sub>2</sub> 8 %

При барботуванні культурального середовища повітрям з підвищеним вмістом CO<sub>2</sub> відбувається збільшення насичених жирних кислот з кількістю атомів карбону C:16, C:18, що позитивно впливає на якість біодизельного пального, оскільки європейським стандартом EN 14214:2003 обмежується наявність левуленової кислоти на рівні 12 % і поліненасичених кислот – 1 % [13].

Барботування культурального середовища газовими скидами підвищує загальну кількість ліпідів у *Chlorella vulgaris* на 10–20 % у порівнянні з контрольною партією.

При концентрації CO<sub>2</sub> – 10 % (рис. 1), при постійному барботуванні швидкість приросту біомаси найменша, що можна пояснити зниженням значення рН середовища до 5, що є стресовим фактором для мікрободоростей. При цьому підвищується утворення ненасичених жирних кислот, що негативно впливає на зберігання біодизельного пального, і, відповідно, його енергетичні параметри.

Таким чином, при достатньому забезпеченні елементами мінерального харчування подача газових скидів (CO<sub>2</sub>) у культуральне середовище збільшує приріст біомаси, час подвоєння клітин скорочується в 2–6 разів.

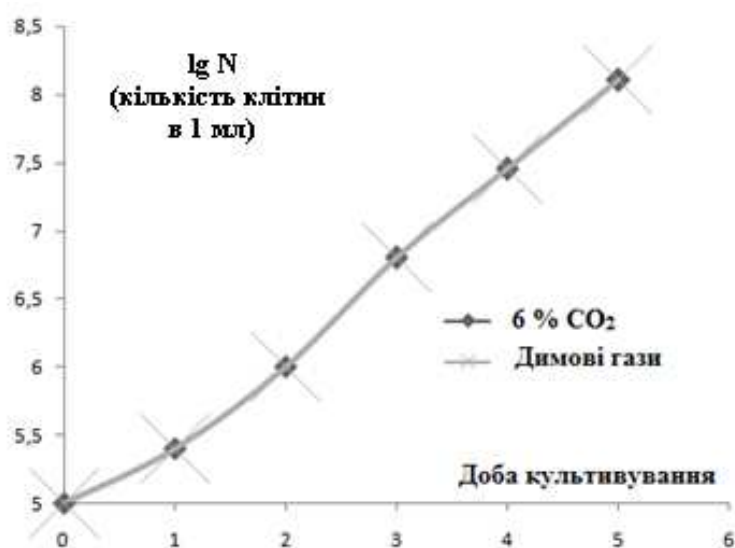


Рисунок 3 – Залежності приросту біомаси мікрободоростей *Chlorella vulgaris* при барботуванні повітрям з чистим CO<sub>2</sub> та димовими газами

Для з'ясування впливу домішок оксидів сульфуру та нітрогену, що містяться в димових газах, проводили порівняння середовища культивування при барботуванні повітрям з додатком чистого CO<sub>2</sub> (рис. 3). Чисте CO<sub>2</sub> одержували при зброджуванні цукру *Saccharomyces cerevisiae*. Концентрація SO<sub>2</sub> і NO<sub>2</sub> у барботажному повітрі складала 0,3 і 0,1 % відповідно. При періодичному барботуванні наявність домішок оксидів сульфуру і нітрогену не впливає на приріст біомаси та розмноження клітин мікрободоростей *Chlorella vulgaris*.

### Висновки

1. Барботування культурального середовища повітрям з підвищеним вмістом CO<sub>2</sub> позитивно впливає на приріст мікрободоростей *Chlorella vulgaris* та накопичення ними ліпідів. При цьому підвищується вихід вищих жирних кислот C:16, C:18. Найбільший приріст мікрободоростей спостерігається при барботуванні з концентрацією CO<sub>2</sub> в повітрі 4-6%.

2. Збільшення у повітрі концентрації CO<sub>2</sub> до 10% при постійному барботуванні знижує швидкість приросту біомаси за рахунок зниження рН розчину, що є стресовим фактором для розмноження водоростей. При цьому підвищується вміст ненасичених жирних кислот.

3. Періодичне барботування повітрям з підвищеним вмістом CO<sub>2</sub> (10-15%) скорочує час подвоєння клітин до 6 разів.

4. Для культивування мікрободоростей *Chlorella vulgaris* можливо використовувати неочищені газові викиди.

### Література

1. John Sheehan. A look back at the U.S. Department of Energy's aquatic species program – Biodiesel from algae. – The National Renewable Energy Laboratory, Colorado: 1998. – 296 p.

2. Rengel A. Promising technologies for biodiesel production from algae growth systems / A.Rengel // 8<sup>th</sup> IFSA Symposium, France, 2008. – P. 683–692.
3. Peer M.Schenk. Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production/ Peer M.Schenk, Skye R.Thomas-Hall// Bioenerg. Res. – 2008. – 1:20-43. – P. 20–43.
4. M.Prathima Devi, CO<sub>2</sub> supplementation for microalgae lipid accumulation under mixotrophic microenvironment. Effect of sparging period and interval / Devi M.Prathima, S.Venbeata Mohan // Bioresource technology. Accepted manuscript, 2012.– 29 p.
5. Wei Yiong Double CO<sub>2</sub> fixation in photosynthesis-fermentation model enhances algal lipid synthesis for biodiesel production / Yiong Wei, Gao Chunfang, Yan Dong, Wu Chao, Wu Origyu // Bioresource technology, 2010.– v.101.– P. 2287–2293.
6. Becker E.W. Microalgae: biotechnology and microbiology/ E.W.Becker. – Cambridge University Press, 1994. – 301 p. – ISBN 0521350204.
7. Senthil Chinnasamy. Biomass production potential of a wastewater alga *Chlorella vulgaris* ARC 1 under elevated levels of CO<sub>2</sub> and temperature / S.Chinnasamy, B.Ramakrishnan, A. Bhatnagar, K.C.Das // International journal of molecular sciences. – 2009. – №10. – P. 518–532. – ISBN 1422-0067.
8. Kuei-Ling Yeh pH-stat photoheterotrophic cultivation of indigenous *Chlorella vulgaris* ESP-31 for biomass and lipid production using acetic acid as the carbon source / Yeh Kuei-Ling, Chen Chun-Yen, Chang Jo-Shu // Biochemical Engineering J., 2012.– v. 64.– P. 1–79
9. Mayo A.W. Effects of temperature and pH on the kinetic growth of unialga *Chlorella vulgaris* cultures containing bacteria / A.W. Mayo // Water Environment Research. – 1997. – Vol. 69, №1. – pp. 64–72.
10. Утипис В.В. Макро- и микроэлементы в оптимизации минерального питания микроводорослей. – Рига: Зинанте, 1983. – 240 с.
11. Трифонов В.Ю. Использование дымовых газов, образующихся в процессе термической переработки твердых бытовых отходов, для выращивания микроводоросли *Spirulina platensis* / В.Ю. Трифонов // Экологический вестник России. – 2009. – №9. – С. 28–32.
12. Великая Е.И. Лабораторный практикум по курсу общей технологии бродильных производств (общин методы контроля). – 2-е изд., перераб. И доп. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983. – 312 с.
13. prEN 14214:2002, Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods [Текст] / European committee for standartisation. – 2002. – P. 13

Bibliography (transliterated)

1. John Sheehan. A look back at the U.S. Department of Energy’s aquatic species program – Biodiesel from algae. – The National Renewable Energy Laboratory, Colorado: 1998. – 296 p.
2. Rengel A. Promising technologies for biodiesel production from algae growth systems A.Rengel 8th IFSA Symposium, France, 2008. – P. 683–692.
3. Peer M.Schenk. Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production Peer M.Schenk, Skye R.Thomas-Hall Bioenerg. Res. – 2008. – 1:20-43. – P. 20–43.
4. M.Prathima Devi, CO<sub>2</sub> supplementation for microalgae lipid accumulation under mixotrophic microenvironment. Effect of sparging period and interval Devi M.Prathima, S.Venbeata Mohan Bioresource technology. Accepted manuscript, 2012.– 29 p.
5. Wei Yiong Double CO<sub>2</sub> fixation in photosynthesis-fermentation model enhances algal lipid synthesis for biodiesel production Yiong Wei, Gao Chunfang, Yan Dong, Wu Chao, Wu Origyu Bioresource technology, 2010.– v.101.– P. 2287–2293.
6. Becker E.W. Microalgae: biotechnology and microbiology/ E.W.Becker. – Cambridge University Press, 1994. – 301 p. – ISBN 0521350204.
7. Senthil Chinnasamy. Biomass production potential of a wastewater alga *Chlorella vulgaris* ARC 1 under elevated levels of CO<sub>2</sub> and temperature S.Chinnasamy, B.Ramakrishnan, A. Bhatnagar, K.C.Das International journal of molecular sciences. – 2009. – #10. – P. 518–532. – ISBN 1422-0067.
8. Kuei-Ling Yeh pH-stat photoheterotrophic cultivation of indigenous *Chlorella vulgaris* ESP-31 for biomass and lipid production using acetic acid as the carbon source Yeh Kuei-Ling, Chen Chun-Yen, Chang Jo-Shu Biochemical Engineering J., 2012.– v. 64.– P. 1–79
9. Mayo A.W. Effects of temperature and pH on the kinetic growth of unialga *Chlorella vulgaris* cultures containing bacteria A.W. Mayo Water Environment Research. – 1997. – Vol. 69, #1. – pp. 64–72.
10. Utipis V.V. Макро- i mikroelementyi v optimizatsii mineralnogo pitaniya mikrovodorosley. – Riga: Zinante, 1983. – 240 p.

11. Trifonov V.Yu. Ispolzovanie dyimovyih gazov, obrazuyuschihsy v protsesse termicheskoy pererabotki tverdyih byitovyih othodov, dlya vyiraschivaniya mikrovodorosli *Spirulina platensis* V.Yu. Trifonov Ekologicheskyy vestnik Rossii. – 2009. – #9. – p. 28–32.

12. Velikaya E.I. Laboratornyiy praktikum po kursu obschey tehnologii brodilnyih proizvodstv (obschin metodyi kontrolya). – 2-e izd., pererab. I dop. – M.: Legkaya i pischevaya prom-st, 1983. – 312 p.

13. prEN 14214:2002, Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods [Tekst] European committee for standartisation. – 2002. – P. 13

УДК 662.767.3

Голуб Н.Б., Воевода Д.В.

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОСЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ (УТИЛИЗАЦИЯ CO<sub>2</sub>)**

Показана возможность использования неочищенных газовых выбросов производств для культивирования микроводоросли *Chlorella vulgaris* с целью получения биодизельного топлива. При периодичном режиме барбатирования культуральной среды воздухом, в котором содержание CO<sub>2</sub> составляет 10–15 % , увеличивается как прирост биомассы, так и липидной фракции с преобладанием высших жирных кислот C:16, C:18, что влияет на качество биодизельного топлива.

Golub N.B., Voeyvoda D.V.

### **THE USAGE OF ALGAE FOR PRODUCTION FUELS (UTILIZATION OF CO<sub>2</sub>)**

It is shown the opportunity of usage untreated gas emissions from manufacturing for cultivation microalgae *Chlorella vulgaris* for the future biodiesel production. It was found that the periodic aeration of culture medium with the concentration of CO<sub>2</sub> in air flow of about 10–15 % increased not only the biomass productivity, but also lipid content with the predominance of higher fatty acids C:16, C:18 that affects the quality of biodiesel.