

**ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА КУЛЬТИВУВАННЯ МІКРОВОДОРОСТЕЙ
ЗА ВИКОРИСТАННЯ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ЕНЕРГОНОСІЇВ**

Високі ціни на вуглеводневі енергоносії та виснаження їх світових запасів можуть привести до енергетичної кризи. Як головну тенденцію розвитку паливного ринку міжнародні експерти вважають біоенергетику, яка у майбутньому стане домінуючою галуззю розвитку світової системи енергозабезпечення. Усі існуючі технології одержання енергоносіїв (навіть одержаних з нафти) – енерговитратні, оскільки перевищують їх енергетичну цінність [1]. Викиди CO₂ (кількість якого за останні 50 років збільшилась вдвічі) щорічно складають біля 8 млрд. т., з яких екосистеми можуть поглинути лише половину. Надлишок вуглекислого газу та інші газові викиди виробництва, накопичення продуктів згоряння мінеральних палив сприяють утворенню парникового ефекту. Тому розробка економічно ефективних та екологічно безпечних технологій одержання енергоносіїв є актуальною проблемою.

За допомогою сонячної енергії CO₂ можна використовувати як сировину для одержання енергоносіїв за використання мікроводоростей. З мікроводоростей можливо одержувати як енергоносії, так і сировину для хімічної, фармацевтичної та харчової промисловості. Мікроводорості накопичують біомасу у 20–30 разів швидше наземних рослин, кількість олії з га у 15–100 разів більше, ніж з альтернативних олійних культур (рис. 1), використання водних систем та фотореакторів для їх вирощування не потребує сільськогосподарських земельних ресурсів і не впливає на виробництво продуктів харчування, відсутність твердої оболонки і незначна кількість лігніну технологічно спрощує переробку і дозволяє використовувати відходи для одержання газоподібних енергоносіїв. Для зменшення емісії вуглекислого газу фотобіореактори можливо розташовувати біля ТЕЦ, нафтохімічних виробництв тощо. Головна перевага мікроводоростей у порівнянні з олійними культурами – можливість впливу на якісний і кількісний склад ліпідів або інших запасних речовин в процесі культивування біомаси за рахунок програмованої зміни метаболізму в залежності від складу поживного середовища та параметрів процесу вирощування [2–5].

Метою роботи є розробка технологічної схеми культивування мікроводоростей за використання газових викидів для одержання енергоносіїв.

Вирощування мікроводоростей пропонується проводити у фотореакторах, оскільки при їх застосуванні технологічний процес не залежить від кліматичних умов, характеризується відтворенням умов культивування за використання автоматизації і контролю технологічних параметрів, а також можливістю максимально ефективно використовувати енергію світла.



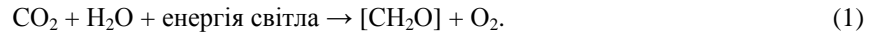
Рисунок 1 – Для заміни 50 % потреб США у дизелі, що виробляється з нафти, необхідно відвести під культури наступні ділянки землі у пропорції: маленький квадрат – водорості, середній – соя, великий – кукурудза [6]

Культивування мікроводоростей

Для вирощування мікроводоростей необхідні сонячна енергія у діапазоні 400–700 нм, вода та неорганічні поживні речовини. Серед поживних речовин визначальними є сполуки карбону, нітрогену, фосфо-

ру, сульфур та деякі мікроелементи (K, Na, Mg, Zn, Fe тощо). Процеси метаболізму мікроводоростей у темряві (без освітлення) можуть приводити до втрати 25 % біомаси, накопиченої вдень.

У процесі фотосинтезу мікроводорості поглинають вуглекислий газ та виділяють кисень, нарощуючи біомасу. Мікроскопічні водорості здатні засвоювати CO₂ з різних джерел: атмосфери, промислових газових викидів і розчинних карбонатів (NaHCO₃ або Na₂CO₃). Мікроводорості найкраще засвоюють карбон у формі CO₂ за рівнянням



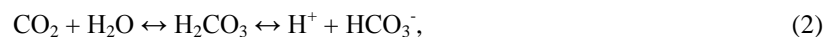
За звичайного вмісту CO₂ в повітрі його концентрація у воді складає 0,03 %, що недостатньо для швидкого розмноження водоростей. При цьому приріст біомаси мікроводоростей (на прикладі *Chlorella vulgaris*) становить близько 10 мг/л за 10-добовий період [7]. Введення в культуральне середовище додаткової кількості CO₂ приводить до інтенсифікації процесів поділу та росту клітин, і відповідно підвищених темпів приросту біомаси. Барботування культурального середовища повітрям збагаченим CO₂ пропонується для рівномірного розподілу енергії світла між клітинами культури (згідно рівняння 1), оскільки інтенсивність освітлення різко знижується зі збільшенням товщини шару води, що приводить до зниження інтенсивності приросту біомаси. Таким чином можна досягти оптимального співвідношення: інтенсивності освітлення – густина водоростей. Барботування також використовується для підвищення швидкості масообмінних процесів у реакторі і збільшення надходження поживних речовин до клітини.

Для барботажної суміші газів, окрім повітря, пропонується використовувати газові викиди підприємств. У кліматичних умовах України виробництво енергоносіїв (біодизельного пального та біогазу або водню) за використання біомаси водоростей потребує витрат енергії на підігрів реакторів у холодні пори року. Ця проблема у запропонованій технологічній схемі вирішується за використання газових викидів підприємств, які охолоджують у теплообміннику до температури 55 ± 5 °С. Розведення газових викидів повітрям знижує температуру барботажної суміші до 40 ± 5 °С, що дозволяє підтримувати температуру у фотореакторі 30 ± 2 °С. Зниження температури від оптимальної призводить до збільшення синтезу ненасичених жирних кислот, що знижує якість біодизельного пального.

У технологічній схемі пропонується використання газових викидів і як теплоносія, і як джерела CO₂. При цьому концентрація CO₂ у барботажному газі підтримується на рівні 3–6 %. Подача газу відбувається за застосування аероліфтної системи для запобігання травмування клітин. Швидкість подачі газу – 0,02–0,03 м³/с. Такий режим подачі та склад барботажної суміші інтенсифікує процес нарощування біомаси водоростей та накопичення ними ліпідної фракції.

Очищення викидів відбувається тільки від твердих частинок, оскільки їх наявність у культуральному середовищі впливає на надходження енергії світла до клітин. Домішки NO₂ та SO₂ у газових викидах використовуються як поживні речовини для вирощування біомаси водоростей.

Основний лімітуючий фактор росту клітин – Нітроген, як один з основних елементів протеїнів, нуклеїнових кислот, фосfolіпідів, обов'язково повинен надходити до клітин з мінеральними речовинами. Недостача Нітрогену значно уповільнює приріст біомаси культури, хоча приводить до збільшення синтезу ліпідної фракції. Але незначне збільшення ліпідів (до 10 %) при зменшенні загального приросту біомаси не є рентабельним для використання у технологічному процесі, оскільки збільшує час утримання біомаси водоростей в реакторі, і за рахунок зменшення приросту мікроводоростей в цілому знижується вихід олії [8]. Підвищення у культуральному середовищі Нітрогену за рахунок введення у виді солей призводить до підвищення солоності, що негативно впливає на розмноження культури [9]. Асиміляція нітрогену тісно пов'язана зі зміною рН середовища. У випадку використання амонію, як основного джерела нітрогену, рН середовища може швидко зменшуватись до рівня 3,0, що приводить до призупинення росту мікроводоростей. У випадку використання нітрат іонів як єдиного джерела нітрогену, їх споживання веде до зростання рН середовища. При цьому змінюється метаболізм мікроводоростей у напрямку біосинтезу триацилгліцеролів – насичених жирних кислот, що покращує якість біодизельного пального. Барботування повітрям з підвищеним вмістом CO₂ стабілізує рН середовища на значеннях 7 ± 0,2, оскільки при взаємодії CO₂ з водою відбувається реакція:



що приводить до зниження значення рН. Середній склад газових сумішей підприємств містить до 0,3 % NO₂ [10]. Така концентрація не впливає на зміну рН, оскільки при подачі в реактор відбувається розведення газових викидів повітрям, але прискорює швидкість приросту біомаси *Chlorella vulgaris* [11]. В той же час нітрат іони, що одержуємо при розчиненні NO₂, слугують поживною речовиною.

Сульфур у мікрородоростях входить до складу білків, ферментів, пептидів, сірковмісних амінокислот, а також є компонентом багатьох інших органічних сполук клітини. Фізіологічна роль Сульфуру в хлорелі пов'язана з процесами поділу клітин. Нестача цього елемента в середовищі є стресовим фактором, який призводить до накопичення ліпідів в клітинах. Потреби у цьому елементі забезпечуються головним чином за допомогою введення у поживне середовище неорганічного сульфату. Таким чином введення SO_2 з барботажним повітрям підвищує його концентрацію і не впливає на солоність культурального середовища.

Поживне середовище містить солі у концентрації (мг/л): KNO_3 – 810, $NaNO_3$ – 680, NaH_2PO_4 – 480, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 250, $Ca(NO_3)_2$ – 17,5, Fe цитрат – 4, H_3BO_3 – 2,5, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 1, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ – 0,125, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 0,1, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ – 0,03. Розчини солей поживних речовин піддають автоклавуванню для усунення контамінації культурального середовища іншими мікроорганізмами. Технологічна схема культивування мікрородоростей наведена на рис. 2. Процес поводить при постійному освітленні фітолампю потужністю 24 Вт.

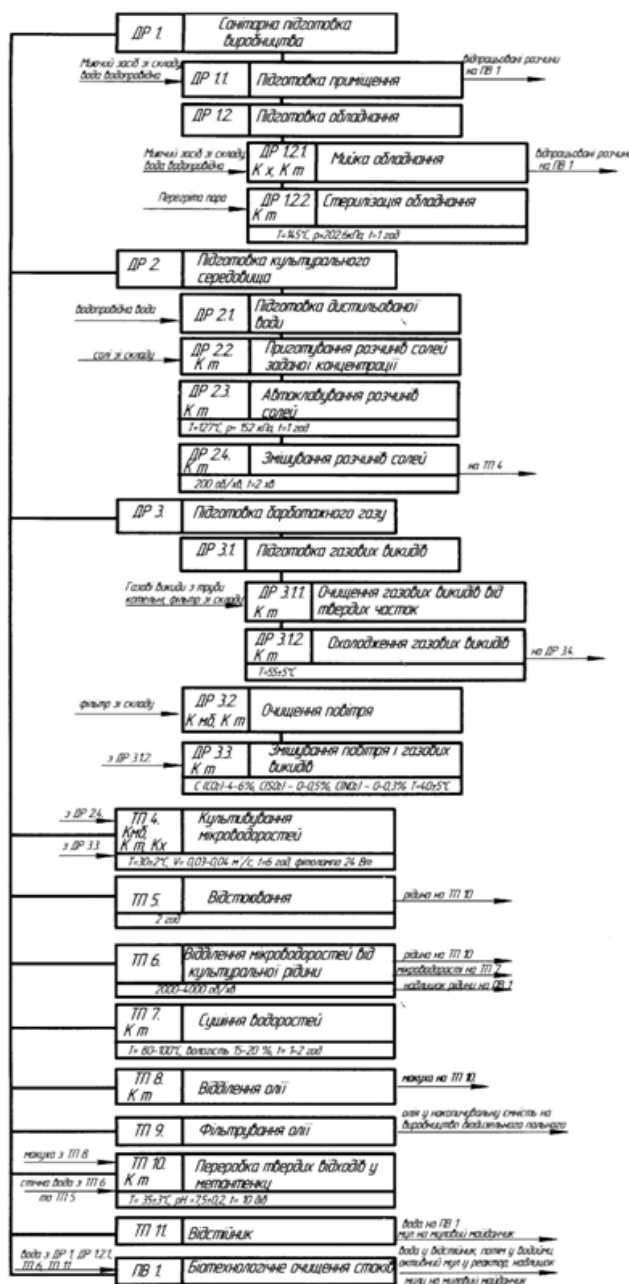


Рисунок 2 – Технологічна схема культивування мікрородоростей за використання газових викидів для одержання енергоносіїв

Переробка біомаси водоростей

Подальше відділення біомаси мікроводоростей від культуральної рідини забезпечується центрифугуванням. Для максимального виходу олії з водоростей за використання пресування (холодної вижимки) необхідно їх висушити. Для збільшення виходу олії також можна після стадії пресування застосувати екстракцію, але це здорожує процес, і шрот, що залишається, буде містити розчинники, які негативно впливають на використання біомаси як кормової добавки.

Олію, що одержали, за стандартними технологіями перероблюють на дизельне пальне. Шрот можна використовувати як кормову добавку, яка у кількості 1,5–2,5 % підвищує біологічну цінність раціону тварин на 60 %, стійкість тварин до хвороб, прискорює їхній ріст та розвиток, збільшує об'єм та якість товарної продукції [12]. У технологічній схемі з відходів біомаси пропонується одержувати біогаз.

Тверді відходи разом з рідиною надходять до метантенку. Залишки мікроводоростей майже не містять лігніну, що полегшує процес деструкції біополімерів, також цьому сприяє відсутність твердої оболонки у клітинах. Усе це зменшує час знаходження біомаси у метантенку. Процес одержання біогазу проводять в анаеробних мезофільних умовах при температурі 35 ± 3 °C, pH = $7,5 \pm 0,2$, час утримання – 10 діб. Температура у метантенку підтримується за використання температури газових викидів, що робить процес одержання біогазу енергозаощадливим. Біогаз надходить до газозбірника або на стадію очищення, а рідина до відстійника, де відбувається відділення активного мулу та твердого залишку. Стічні води надходять на біотехнологічну переробку в аеробному реакторі.

Висновки

1. Запропонована технологічна схема дозволяє здійснювати культивування мікроводоростей за використання газових викидів підприємств, що зменшує антропогенне навантаження на довкілля, здешевлює технологію та зменшує енерговитрати.

2. Використання газових викидів дозволяє інтенсифікувати процес продукування біомаси водоростей за рахунок надходження поживних речовин CO₂, NO₂, SO₂ в зону реактора, покращання масообмінних процесів та рівномірного надходження енергії світла до клітин. Концентрація CO₂ у барботажній суміші газів 3–6 %. Очищення газових викидів проводять тільки від твердих частинок.

3. За рахунок температури газових викидів підтримується температура у фотореакторах та метантенку, що робить процес одержання енергоносіїв енергозберігаючим.

4. З біомаси водоростей пропонується одержувати як олію для виробництва біодизельного пального, так і біогаз. Концентрація метану у біогазі за використання відходів мікроводоростей як сировини складає 60–65 %. Біомасу також можна використовувати як кормову добавку.

Література

1. Моисеев И., Тарасов В., Трусов Л. Эволюция в биоэнергетике. Время водорослей //Альтернативная энергетика, 2009, № 12.– С. 24–29
2. Metting B, Pyne J.W. Biologically-active compounds from microalgae. *Enzyme Microb Technol* 1986;8:386–94;
3. Metting FB. Biodiversity and application of microalgae. *J Ind. Microbiol* 1996;17:477–89.
4. Spolaore P, Joannis-Cassan C, Duran E, Isambert A. Commercial applications of microalgae. *J Biosci Bioeng* 2006;101:87–96.
5. Chisti Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances* 25 (2007) 294–306
6. Моисеев И., Байбурский В., Каримов А., Кулов Н. Химический саммит: курс на энергоэффективность // *The Chemical Journal*, 2010. P. 28–31.
7. Papazi A., Makridis P., Divanach P., Kotzabasis K. “Bioenergetic changes in the microalgal photosynthetic apparatus by extremely high CO₂ concentrations induce an intense biomass production.” – *Plant Physiology*. – 2008. – Vol. 132. – pp. 338–349.
8. Голуб Н.Б., Бунча В.Ю. Водорості як сировина для одержання біодизельного пального // *Відновлювальна енергетика*, 2010, № 2.– С. 79–86.
9. Голуб Н.Б., Бунча В.Ю. Вплив іонів лужних металів на приріст біомаси та накопичення ліпідів (метаболізм) у *Chlorella vulgaris* // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»* 2012, №3.
10. 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.
11. Голуб Н.Б., Воевода Д.В. Використання водоростей для одержання енергоносіїв (утилізація CO₂) // *ІТЕ*. – 2012. – № 4. – С. 18–21.

12. Богданов Н.И. Суспензия хлореллы в рационе сельскохозяйственных животных / Н.И. Богданов. – Пенза, 2007. – 48 с. – ISBN 5-88035-015-0.

Bibliography (transliterated)

1. Moiseev I., Tarasov V., Trusov L. Jevoljucija v bioenergetike. Vremja vodoroslej Al'ternativnaja energetika, 2009, # 12.– p. 24–29
2. Metting B, Pyne J.W. Biologically-active compounds from microalgae. Enzyme Microb Technol 1986;8:386–94;
3. Metting FB. Biodiversity and application of microalgae. J Ind. Microbiol 1996;17:477–89.
4. Spolaore P, Joannis-Cassan C, Duran E, Isambert A. Commercial applications of microalgae. J Biosci Bioeng 2006;101:87–96.
5. Chisti Y. Biodiesel from microalgae. Biotechnology Advances 25 (2007) 294–306
6. Moiseev I., Bajburskij V., Karimov A., Kulov N. Himicheskij sammit: kurs na jenergojeffektiv-nost' The Chemical Journal, 2010. P. 28–31.
7. Papazi A., Makridis P., Divanach P., Kotzabasis K. “Bioenergetic changes in the microalgal photosynthetic apparatus by extremely high CO₂ concentrations induce an intense biomass production.” – Plant Physiology. – 2008. – Vol. 132. – pp. 338–349.
8. Golub N.B., Buncha V.Ju. Vodorosti jak sirovina dlja oderzhannja biodizel'nogo pal'nogo Vidnovljuval'na energetika, 2010, # 2.– p. 79–86.
9. Golub N.B., Buncha V.Ju. Vpliv ioniv luznih metaliv na pririst biomasi ta nakopichennja lipidiv (metabolizm) u Chlorella vulgaris Naukovi visti NTUU «KPI» 2012, #3.
10. Trifonov V.Ju. Ispol'zovanie dymovyh gazov, obrazujushhhsja v processe termicheskoj pererabo-tki tverdyh bytovyh othodov, dlja vyrashhivaniya mikrovdorosli Spirulina platensis V.Ju. Trifonov Jekologicheskij vestnik Rossii. – 2009. – #9. – p. 28–32.
11. Golub N.B., Voevoda D.V. Viktoristannja vodorostej dlja oderzhannja energonosiiv (utilizacija SO₂) ITE. – 2012. – # 4. – p. 18–21.
12. Bogdanov N.I. Suspenzija hlorely v racione sel'skohozjajstvennyh zhivotnyh N.I. Bogdanov. – Пенза, 2007. – 48 p. – ISBN 5-88035-015-0.

УДК 662.767.3

Голуб Н.Б.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ**

Предложено технологическую схему культивирования микроводорослей для получения энергоносителей. Для интенсификации процесса роста биомассы используются газовые выбросы предприятий. Газовые выбросы содержат повышенную концентрацию CO₂ (3–6 %) и являются источником основного питательного элемента углерода, в результате постоянного введения которого увеличивается прирост биомассы микроводорослей. Также при использовании газовых выбросов поддерживается температурный режим фотореактора (30±2 °C), улучшаются массообменные процессы и использование энергии света водорослями. Газовые выбросы очищают от твердых частиц, оставляя оксиды азота и серы в качестве питательных веществ. После извлечения масла, которое идет на производство биодизельного топлива, твердые отходы водорослей и культуральную жидкость используются для получения биогаза.

Golub N.B.

**THE CULTIVATION TECHNOLOGY OF MICROALGAE IN WHICH GAS EMISSIONS ARE USED
TO PRODUCE FUELS**

The technology of cultivation of microalgae for future fuels production has been suggested. In this technology gassing from factories are used for intensification of biomass grown. Gas emissions contain the elevated concentration of CO₂ in 3–6 % and are the source of the main nutrient component - carbon. The increase of biomass growth is derived under permanent injection of these gases into culture medium. Also, under usage of gas emis-

sions the temperature regime of photoreactor in 30 ± 2 °C is maintained, and the mass-transfer processes and the absorption of light energy are improved. Gas emissions must be treated from solid fractions, and nitrogen oxides and oxides of sulfur are applied as nutrients. After lipid extraction biomass residues and culture liquid are used to produce biogas.