

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАУКОВА РОБОТА

**для участі у Всеукраїнському конкурсі студентських наукових робіт
з галузі знань і спеціальностей**

Тема Потенціал та перспективи вітчизняного виробництва біопалива на основі біомаси мікроводоростей

Шифр роботи «ВОДОРОСТЕВЕ БІОПАЛИВО»

2020-2021 н.р.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1. АНАЛІЗ МЕТОДІВ ВИРОЩУВАННЯ ТА ТЕХНОЛОГІЙ ПЕРЕРОБКИ БІОМАСИ МІКРОВОДОРОСТЕЙ В УКРАЇНІ.....	6
1.1. Біохімічна характеристика мікроводоростей.....	6
1.2. Методи культивування та збору біомаси	8
1.3. Технології переробки біомаси мікроводоростей	10
2. SWOT – АНАЛІЗ ВИРОБНИЦТВА БІОПАЛИВА НА ОСНОВІ МІКРОВОДОРОСТЕЙ В УКРАЇНІ.....	14
3. ТЕХНОЛОГІЧНІ МОЖЛИВОСТІ ПІДПРИЄМСТВ УКРАЇНИ	18
3.1. Обґрунтування удосконалення процесу трансестерифікації при виробництві біопалива на основі біомаси мікроводоростей	18
3.2 Перспективи впровадження сучасних технологій на підприємствах України.....	21
ВИСНОВКИ.....	25
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	26

ВСТУП

Стрімке підвищення цін на нафту та невпевненість у кількості наявних запасів в поєднанні із занепокоєнням щодо глобальних змін клімату спричинили потребу в нових транспортних паливах та біопродуктах з поновлювальних джерел для заміни викопних вуглецевих матеріалів. Викопне паливо не поновлювальний ресурс, його запаси при наростаючих потребах людства швидко вичерпуються. Саме тому, багато експертів та фахівців- енергетиків відзначають, що при сучасних темпах споживання запасів нафти вистачить не більше ніж на 40 років, природного газу – на 60, вугілля – на 170 років і урану-235- на 10 років [1].

На сьогодні найбільш широко дослідженими з цих джерел були кукурудзяна солома або сільсько-господарські культури, вирощені спеціально як енергетичні культур. Однак іншою життєздатною сировиною можуть бути водні рослини, зокрема мікроводорості.

Використовувати в якості альтернативного джерела енергії мікроводорості запропонували хіміки та мікробіологи ще у XIX столітті.

Актуальність дослідження. Як відомо, паливо одержане з мікроводостей відноситься до біопалива третього покоління, про це свідчить сучасна класифікація палив у роботах вчених. Мікроводорості не потребують особливих умов для їх культивування, наприклад таких як високоякісні сільсько-господарські землі, що значно спрощує процес їх вирощування. З одержаної біомаси можливо одержати різноманітні види біопалив. Переробка біомаси мікроводостей з метою одержання біопродукту різного призначення дозволить зменшити імпортозалежність України при закупівлі стратегічно важливої продукції та забезпечить захист навколишнього середовища.

Об'єктом роботи є аналіз перспектив впровадження виробництва біопалива на основі біомаси мікроводостей.

Предметом роботи – дослідження потенціалу та можливостей виробництва біопалива на основі мікроводоростей на потужностях вітчизняних підприємств.

Мета роботи: аналіз методів та можливостей виробництва біопалива 3-го покоління в Україні. З поставленої мети виходять наступні завдання:

- проаналізувати сучасний стан виробництва біопалив в Україні та світі у літературних джерелах;
- проаналізувати існуючі технології культивування та вирощування водоростевої біомаси;
- здійснити порівняння методів переробки біомаси мікроводоростей;
- запропонувати варіанти подальшого впровадження виробництва біопалива на основі мікроводоростей в Україні.

Методи дослідження. При підготовці роботи нами використані наступні методи дослідження:

- аналіз літератури з обраної проблеми (методи та особливості культивування та вирощування мікроводоростей, технології переробки водоростевої біомаси з подальшим виготовленням біопалива);
- порівняння технологій виробництва біопалива на основі мікроводоростей;
- SWOT- аналіз виробництва біопалива третього покоління;
- узагальнення результатів дослідження.

Новизна роботи отриманих результатів полягає у проведенні SWOT-аналізу виробництва біопалива третього покоління в Україні, а також удосконаленні процесу переестерифікації при виробництві біопалива на основі мікроводоростей. визначенні основних оптимальних умов

Практичне значення роботи: можливість застосування даного дослідження для подальших науково-практичних робіт щодо впровадження виробництва біопалива на основі мікроводоростей в Україні.

Особистий внесок автора полягає у постановці та обґрунтуванні задач дослідження, у критичному аналізі науково-технічної літератури з питань виробництва альтернативних палив на основі мікроводоростей, проведенні аналізу технологій переробки водоростевої біомаси, обґрунтуванні удосконалення процесу переестерифікації при виробництві біопалива на основі мікроводоростей, узагальненні результатів, формулюванні висновків.

Апробація отриманих результатів. участь у XIII Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених і студентів, (з міжнародною участю) (Україна, Київ 18 квітня 2019 року), VII-й Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю міжнародною участю (Україна, Вінниця 25–27 вересня, 2019).

Публікації: 1. Черняк Л., Шипілова А. Зелена енергія: проблеми та перспективи виробництва палива на основі водоростей./ Л.М. Черняк, А.Ю. Шипілова // Збірник наукових праць VII-го ВСЕУКРАЇНСЬКОГО З'ЇЗДУ ЕКОЛОГІВ З МІЖНАРОДНОЮ УЧАСТЮ (Екологія/Ecology–2019) – Вінниця: ВНТУ, 2019. 2 Шипілова А.Ю. Перспективи одержання альтернативного палива з мікроводоростей / А.Ю. Шипілова //Тези доповідей XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, м. Київ, 18 квітня 2019 р., Національний авіаційний університет / редкол. О.І. Запорожець та ін. – К. : НАУ, 2019. 3. Shypilova A.Y., Matvyeyeva O.L. The prospect of using algae of the *Zostera marina* L. type to produce 3rd generation biofuels// XX Міжнародна науково-практична конференція молодих учених і студентів «Політ. Сучасні проблеми науки. Екологічна безпека», 2020 р.: тези доповідей – К.: НАУ, 2020. 4. Shypilova Anastasia, Matnyeyeva Olena / Microalgae fuel: opportunities and recommendations for production in Ukraine / Anastasia Shypilova, Olena Matvyeyeva // Abstracts of Eighth World Congress “AVIATION IN THE XXI-st CENTURY” – “Safety in Aviation and Space Technologies”, National Aviation University, Kyiv, Ukraine, September 22-24, 2020. (International Symposium on Electric Aviation and Autonomous Systems).

1. АНАЛІЗ МЕТОДІВ ВИРОЩУВАННЯ ТА ТЕХНОЛОГІЙ ПЕРЕРОБКИ БІОМАСИ МІКРОВОДОРОСТЕЙ В УКРАЇНІ

1.1 Біохімічна характеристика мікроводоростей

Сьогодні близько 90% світового споживання енергії є наслідком спалювання викопного палива. Це пов'язано в першу чергу з його домінуючою експлуатацією в транспортному секторі, що складає близько 58% від загального використання викопного палива [1-2]. Та окрім цього, вичерпне споживання викопних палив призводить до несприятливих наслідків, а саме впливає на здоров'я та викликає екологічні проблеми. Зокрема, існує неминуча загроза глобального потепління через надзвичайну емісію парникових газів (ПГ), забруднювачів навколишнього середовища та спустошення місць існування руд, флори та фауни внаслідок розвідки нафтових ресурсів.

У якості сировини для виробництва палива у світі використовують біомасу сільського господарських культур або відходи життєдіяльності. Окрім цього увагу вчених привертає використання біомаси мікроводоростей та спеціальних мікроорганізми, які за допомогою бадовольнятьбчих клітин зможуть виробляти біопаливо протягом деякого часу (точніше – кілька циклів фотосинтезу).

Вважається, що порівняно з іншими сировинами морські водорості мають високий вміст целюлозо-лігніну. Carneiro M. L. [4] та інші вчені виділили переваги виробництва палива третього покоління над першим, які включають ефективне використання земель та можливість запобігання конкуренції з продовольчими культурами у випадку біопалива третього покоління.

Водорості мають здатність виробляти більше енергії на акр землі порівняно з іншими культурами, такими як цукровий очерет, пшениця та кукурудза. Саме з цих причин мікроводорості являються біомасою з максимальним потенціалом, яка може бути заміною транспортного

дизельного палива, не впливаючи негативно на продовольство та інші продукти рослинництва.

Мікроводорості можуть дублювати свою біомасу протягом доби та здатні досягати повного циклу росту протягом декількох днів, саме тому вони вважаються в 10-20 разів більш продуктивними, ніж типові культури для виробництва біопалива, такі як соя чи цукровий тростник [5].

Слід звернути увагу на вміст ліпідів на одиницю ваги сухої біомаси мікроводоростей, адже він може змінюватися для різних видів. Для відбору ефективного виду мікроводоростей для виробництва біопалива враховують об'ємну продуктивність даного виду. У таблиці 1.1 показано порівняння мікроводоростей з іншими видами сировини для виробництва біодизелю, а саме порівняння вмісту олії на суху масу, врожайність олії на рік/гектар та ефективність виробництва біодизелю [6].

Таблиця 1.1

Порівняння різних видів сировини для виробництва біодизелю

Сировина	Вміст олії (% в біомасі на суху вагу)	Врожайність олії (л/га/рік)	Земельні угіддя (м ² /рік/ кг біодизелю)	Продуктивність біодизелю (кг біодизелю/рік)
Соеві боби	18	636	18	562
Рапс	41	974	12	862
Соняшник	40	1070	11	946
Пальмова олія	36	5366	2	4747
Рицинова олія	48	1307	9	1156
Мікроводорості	70	136900	0,1	121104

Наведені вище дані демонструють перевагу мікроводоростей як найбільш перспективну альтернативу в порівнянні з іншими сировинними ресурсами. Водорості мають найвищий темп росту, що робить їх

життєздатним джерелом біомаси, що здебільшого містить ліпідну олію, яка дає більший вихід палива у порівнянні з іншими видами.

У роботах [7] було зазначено про існування майже 300 000 видів водоростей із різноманітним вмістом олії та різними темпами зростання. Біомаса мікроводоростей в основному складається з ліпідів, вуглеводнів і білків. Деякі види суттєво відрізняються за своїми композиціями (середній вміст ліпідної олії становить від 8% до 31%).

1.2 Методи культивування та збору біомаси

Слід зауважити, що географічне положення України, а саме розташування у помірному кліматичному поясі, що спричиняє значні сезонні амплітуди температури повітря, особливо на півдні й сході країни. Зимми на заході України помітно м'якші, ніж на сході. Ці дані унеможливають процес культивування мікроводоростей у відкритих водоймах у межах України, адже культивування в такому випадку буде не рентабельним (рис.1.1).



Рис. 1.1. Види відкритих систем для культивування мікроводоростей

Натомість вирощування мікроводоростей у системах закритого типу, так званих фотобіореакторах, є більш раціональним та дає можливість використовувати ще й відповідні відходи інших підприємств (рис 1.2). Так, з

метою зниження вартості одержуваної біомаси для приготування поживних середовищ є можливим застосування мінеральних добрив. Використання стічних вод ряду підприємств, зокрема цукрових та гідролізних заводів, стане економічно вигідним рішенням [8].



Рис. 1.2. Види закритих систем для культивування мікроводоростей

Після процесу культивування та вирощування водоростевої біомаси настає процес збору з метою відокремлення біомаси від загальної маси. Це задовольняє. Значний внесок до загальних витрат на виробництво палива, близько 20-30% становить збір та підготовка біомаси для подальшої обробки. А отже, необхідно встановити рентабельну технологію збирання водоростевої біомаси для масового виробництва біопалива з мікроводоростей.

Найбільш популярними методами збору є: фільтрація, центрифугування, седиментація, флокуляція та флотація. Вибір методу залежить від розмірів клітини, їх щільності, собівартості готового продукту та від об'ємів біомаси.

У роботах [9] було досліджено, що крихтіна водоростева клітина діаметром приблизно 2-20 мкм і в поєднанні з низькою концентрацією несуть більші витрати під час процесу збору. Тому для таких видів мікроводоростей варто використовувати систему двоетапного збору.

Двоетапний процес збирання мікроводоростей включає насипне збирання та загущення. Для насипного збирання біомасу відокремлюють від загальної суспензії такими методами, як осадження, флокуляція та флотація. Тоді як мета процесу загущення полягає у досягненні концентрованої форми суспензії з використанням таких методів, як центрифугування та фільтрація.

Якщо говоримо про масштабне виробництво біопалива на основі мікроводоростей в Україні, то найбільш оптимальними є флокуляція та флотація. Незважаючи на високу вартість флокулянтів, вони є ефективними для промислових масштабів виробництва та дають високий вихід олії, що є важливою складовою для визначення рентабельності і собівартості готової продукції.

1.3 Технології переробки біомаси мікроводоростей

Вибір технології виробництва напряму залежить від бажаного кінцевого продукту, фінансових та технологічних можливостей підприємства. На сьогодні способи переробки водоростевої сировини прийнято розділити на: біохімічну конверсію, термохімічну конверсію та хімічні реакції (рис.1.3).



Рис.1.3. Методи переробки водоростевої біомаси

Біохімічна конверсія мікроводоростей включає використання мікроорганізмів або ферментів для розщеплення водоростей на рідке паливо.

Цей метод є повільнішим та менш енергоємним в порівнянні з термохімічною конверсією. Процедура біохімічної трансформації включає анаеробне травлення, ферментацію та отримання фітобіологічного водневого продукту. Це потребує додаткової попередньої обробки біомаси, особливо для анаеробне травлення та бродіння.

У процесі анаеробної ферментації складні органічні речовини розкладаються на CO_2 і CH_4 з утворенням біогазу у вигляді суміші вуглекислого газу і метану, причому на частку метану може припадати до 70%. Технологічний процес анаеробного зброджування біомаси відбувається без надходження кисню в спеціальних реакторах-метантенках, конструкція яких забезпечує максимальне виділення метану. Особливо важливим в процесі анаеробного зброджування є створення оптимальних технологічних умов в реакторі: температури, надходження кисню, достатньої концентрації живильних речовин, допустимого значення pH, відсутності або низької концентрації токсичних речовин. Для даного методу одержання біометану продуктивними є лише окремі види водоростей, що робить його не рентабельним для масштабного виробництва. Витрати на вирощування та виробництво біометану знижуються при використанні у такому методі в якості сировини макроводоростей замість мікроводоростей. Це пояснюється їх розмірами, що впливає на кількість одержуваного продукту.

Так само як і анаеробна ферментація, процес бродіння вимагає первинної, попередньої обробки сировини, аби вивільнити зі стінок водоростей вуглеводи. Частіш за все цей процес відбувається за допомогою ультразвукової та гідролітично-ферментативної конверсії. Сам процес бродіння включає в себе гідроліз крохмалю до простих цукрів з наступним бродінням утворюючи біоетанол.

Серед термохімічних методів можна виділити такі як газифікація, піроліз, гідротермальне зрідження (HTL) які використовуватися для перетворення біомаси мікроводорості у біопаливо. Ці процеси на відміну від

біохімічних процесів, мають можливість перетворювати не лише ліпіди або вуглеводні, але й всю біомасу мікробіодоростей.

При цьому під час вирощування та культивування водоростей не має необхідності створювати жорсткі умови, такі як мінімізація вмісту азоту

Газифікація досягається реакцією біомаси мікробіодоростей у газифікаторі за відсутності будь-якої форми горіння повітря, кисню або пари.

Процес газифікації часто супроводжується іншими процесами які протікають паралельно, такі як сушіння, піроліз, спалювання та відновлення, та утворення водню, метану та оксид вуглецю. поряд із деякими небажаними дьогтем, золою та твердими побічними продуктами

Газифікація може охоплювати дві широкі області, а саме звичайну газифікацію та супер критичну водну газифікацію (SCWG- Super critical water gasification). Виробництво синтез газів методом надкритичної газифікації води може бути рентабельнішим у порівнянні з електролізом або звичайною газифікацією, тому що процес протікає у помірно низьких температурах. Процес SCWG зазвичай має час перебування від секунд на хвилину, що забезпечує більш можливий об'єму реактора виходячи з необхідної норми виробництва. Вихід газу, вихід вуглецю та відновлення енергії для SCWG можна досягти максимально, працюючи при більш високій температурі, розмішуючи більш тривалі терміни витримки, використовуючи більш високе відношення навантаження води до мікробіодоростей та застосування відповідних каталізаторів.

Піроліз мікробіодоростей відбувається за відсутності кисню чи повітря, що протікає зазвичай при атмосферному тиску у діапазоні температур 400–600 ° C для звичайного піролізу, до 800 ° C для мікрохвильового піролізу та мінімум до 300 ° C для каталітичного піролізу.

Важливою умовою для піролізу – це вологість сировини. Тому для якісного піролізу сировина має пройти попередню підготовку (пожарку) у сушильній камері. Порівняно зі звичайним піролізом, мікрохвильовий посилений піроліз має переваги щодо швидкого, цільового та рівномірного

нагрівання та простого управління. Підвищення швидкості максимальної температури та температури піролізу регулюється величиною потужності (Вт) мікрохвильової пічки.

Виробництво синтез-газів з мікробіомаси шляхом піролізу можливий варіант, але не відміну від газифікації має свої недоліки, власне необхідність попередньої підготовки сировини.

Останнім часом процес трансестерифікації привернув до себе багато уваги як до методу одержання біодизелю, але його економічна доцільність все ще обмежена через високу вартість ферментів.

Процес трансестерифікації може бути звичайним або *in situ* (прямий, на місці). У той час як звичайний процес трансестерифікації вимагає висушування, екстрагування ліпідів перед самим процесом та подальшим очищенням, процес *in situ* трансестерифікації мінає стадію вилучення ліпідів. Трансестерифікація *in situ* – є більш простою та дешевою формою отримання біодизелю з водоростей у порівнянні зі звичайним методом.

2. SWOT – АНАЛІЗ ВИРОБНИЦТВА БІОПАЛИВА НА ОСНОВІ МІКРОВОДОРОСТЕЙ В УКРАЇНІ

За допомогою SWOT – аналізу можна чітко виділити сильні та слабкі сторони, а також визначити можливості та загрози такого виробництва. Сильні і слабкі сторони – це внутрішні фактори виробництва, на які може впливати, виправляти, покращувати ситуацію і т.д. Можливості та загрози – це зовнішні обставини, над якими керівництво підприємства не владний. Всі чотири складові прийнято зводити до загальної матриці.

Для кожної складової складають фактори та групують у загальну матрицю для візуалізації усіх аспектів (рис. 1.2.).

Матриця SWOT-аналізу дає змогу візуалізувати сильні і слабкі сторони виробництва біопалива на основі мікроводоростей з загрозами і можливостями, які очікують виробників в зовнішньому середовищі.

Аналіз приводить до необхідності вивчення технологій переробки та їх переваг з точки зору виходу готового продукту, а також до необхідності пошуку підприємств для впровадження технологій вирощування та переробки мікроводоростей з подальшою можливістю виготовлення біопалива.

Таким чином, SWOT-аналіз можна розглядати як первинний для подальшого наукового дослідження. Окрім цього, необхідно звертати увагу на те, що деякі сильні сторони можуть виявитися слабкими по відношенню до іншої країни.

Згідно з Державною цільовою економічною програмою енергоефективності і розвитку сфери виробництва енергоносіїв з відновлюваних джерел енергії та альтернативних видів палива на 2010-2020 роки впровадження виробництва біопалива третього покоління є перспективним напрямком для України. Світовий досвід з культивування та виробництва палива дозволяє спростити пошук оптимальних технологій переробки та вирощування для українського виробництва [4].

Як було визначено раніше, необхідними умовами для культивування є наявність сонячного світла, тепла, поживного середовища та вуглекислого газу. Мікродорості є невибагливими до умов вирощування, можливе культивування у відкритих та закритих системах.

На сьогодні, вирощування біомаси мікродоростей у відкритих системах не є перспективним напрямком для України, так як географічне положення та кліматичні умови не є сприятливими для росту у відкритих системах. Тоді як використання біореакторів дасть змогу не лише отримати більший вихід біомаси під час культивування, а й використовувати в якості поживного середовища відходи інших підприємств.



Рис. 2.1 Матриця SWOT – аналізу виробництва біопалива з мікродоростей в Україні.

Провівши аналіз слабких сторін можна виділити головний фактор, що призупиняють впровадження виробництва в Україні – значні початкові

інвестиції. На сьогодні, в Україні наявні програми фінансування в сфері альтернативної енергетики, метою яких є удосконалення енергетичної політики, розвиток енергоефективності, скорочення споживання традиційної енергії, збільшення інвестицій в енергетичний сектор, зниження витрат на енергоносії та імпорту енергоресурсів, зменшення викидів парникових газів. Серед них можна виділити наступні [17]:

1. Програма фінансування альтернативної енергетики в Україні (USELF) являє собою кредитну лінію в розмірі до 50 млн євро, відкрита Європейським Банком Реконструкції та Розвитку (ЄБРР) для сприяння реалізації проектів з використання відновлюваних джерел енергії в Україні.
2. Грантова підтримка проектів енергоефективності (фонд E5P) спрямована на реалізацію проектів з енергоефективності в Україні.
3. Фінансова підтримка Державної інноваційної фінансово-кредитної установи, Основними напрямками фінансування є ІТ технології, біо-розробки, транспорт, авіація, енергетика, інновації.

Необхідно також сказати про те, що є можливість використовувати в якості сировини не лише штучно культивовані мікроводорості у відкритих/закритих системах, а й мікроводорості з природніх ставків та озер.

Основними можливостям, що задовольняють основні цілі Стратегії сталого розвитку України до 2030 р є раціональне використання відходів інших підприємств у якості сировини для виробництва біопалива з біомаси мікроводоростей, яке у свою чергу сприятиме зменшенню використання викопних вуглецевих палив [11].

Звичайно слід звернути увагу на загрози, які очікують виробників при впровадженні технологій виробництва біопалива. Серед них окремо можна виділити рентабельність та велика конкуренція серед наявних видів палив.

Серед перспектив впровадження виробництва біопалива третього покоління в Україні також можна виділити можливість компаундування біопалива з наявними, традиційними, видами палива, що дасть змогу

зменшити використання викопного палива. Окрім цього, застосування такого біопалива у транспортній або енергетичній галузях дасть змогу зменшити імпорт залежність України під час закупівлі палива у закордонних виробників. Впровадити виробництво біопалива на основі мікроводоростей можна на потужностях вітчизняних підприємств. Обладнання заводів аналогів дозволить зменшити витрати на впровадження та ризики нерентабельності виробництва, за рахунок використання наявних потужностей.

Серед таких підприємств можна виділити такі як Державне підприємство «УКРСПИРТ» – найбільший виробник високоякісного спирту та спиртовмісної продукції в Україні. На потужностях даного підприємства можливо виготовляти біоетанол з мікроводоростей. Товариство з обмеженою відповідальністю «БІОДІСК», яке раніше вже планувало організувати виробництво синтез-газу, що правда з побутових відходів та інших матеріалів, які накопичуються на міських звалищах. Більш детально розглянемо у розділі 3.

3. ТЕХНОЛОГІЧНІ МОЖЛИВОСТІ ВПРОВАДЖЕННЯ СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ НА ПІДПРИЄМСТВАХ УКРАЇНИ

3.1 Обґрунтування удосконалення процесу трансестерифікації при виробництві біопалива на основі біомаси мікроводоростей

Для загального перетворення водоростевої біомаси в паливо шляхом трансестерифікації необхідно виконати наступні операції:

- культивування та збір біомаси;
- висушування водоростевої біомаси;
- взаємодія з розчинником;
- трансестерифікація.

Процес трансестерифікації може бути звичайним або *in situ* (прямий, на місці). Процес звичайної трансестерифікації можливий лише за умови попереднього висушування та екстрагування ліпідів. Процес *in situ* – трансестерифікація минає стадію вилучення ліпідів, що є більш простою та дешевою формою отримання біодизелю з водоростей у порівнянні зі звичайним методом.

Якщо порівнювати дві технології трансестерифікації *in situ* з використанням лужного середовища (NaOH) для суміші метанол–ліпід та використання кислотного каталізатору (H_2SO_4), можна стверджувати, що кислотний каталізатор призводить до більшої конверсії метилових ефірів жирних кислот. Про це свідчать одержанні дані виходу (77,6 мас.%) метилових ефірів з водоростевої біомаси при молярному співвідношенні метанол–ліпід 600:1 та при співвідношенні каталізатор–ліпід 0,15: 1 [12].

На наш погляд, при розгляді виробничого процесу одержання метилових ефірів жирних кислот з мікроводоростевої сировини, доречно виділити такі чинники, що відіграють суттєву роль у підвищенні рентабельності виробництва: наявність каталізатора, вологість біомаси, температура процесу та тривалість контакту реагентів із біомасою.

Аналізуючи результати досліджень Salam K.A., Velasquez-Orta, S. B., J. G. M. Leeta [12,13] було встановлено, що максимальний вихід метилових ефірів становить $53,8 \pm 8\%$, які вдалось одержати через 24 години. Збільшення концентрації кислоти до 0,15 мкл / (мг водоростей) призвело до збільшення виходу метилових ефірів жирних кислот з 53 до 87% за 24 год. Відповідно збільшення концентрації має суттєві переваги для подальших масштабних робіт з виробництва біодизелю із водоростевої сировини. Порівняння отриманих даних наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Порівняльний аналіз умов процесу трансестерифікації

№ п/ п	Маса водоросте й, г	Об'єм розчинника, мл	Каталізатор, мл (H ₂ SO ₄), г (SDS)	Темпера- тура, °C	Час, хв	Максимальний вихід ефіру, %
1	30	300	—	50	20	3,5%± 0,3%
2	30	300	—	60	30	5%± 2%
3	100	0,47	+2,7мл H ₂ SO ₄	37	1440	87 ± 2%
4	100	0,47	+2,7мл +9 г	37	1440	90 ± 6,7%
5	100	0,47	—	37	1440	53,8 ± 8%

Одержані результати дозволяють стверджувати, що для отримання високого виходу естерів необхідна присутність в реакційній суміші каталізатора, що прискорюватиме процес етерифікації. Відповідно вихід метилових ефірів жирних кислот напряду залежить від наступних факторів:

- час контакту реакційної суміші та температури;
- співвідношення між реагуючими речовинами (моль/моль);
- наявність каталізаторів та їх кількість, мг;
- вміст води у вихідній сировині, %.

Спираючись на данні розглянутих досліджень час контакту напряду впливає на кількість конверсії метилових ефірів жирних кислот. Показано,

що при мінімальному часі контакту конверсія метилових ефірів становить близько 5-7%, що є значно меншим аніж конверсія при тривалості контакту близько 24 годин – в середньому 75,75%. Значно високі температури погіршують процес перетворення водоростевої біомаси на метилові ефіри під час контакту із реагентами, про що свідчить низька конверсія біомаси в ефіри при температурі 50-60 °C та часі контакту близько 30 хв.

Другим чинником, що впливає на конверсію продуктів трансестерифікації є варіювання молярного співвідношення між реагуючими речовинами. Наприклад при молярному співвідношенні сульфатної кислоти та ліпідів 8,5моль до $\text{aH}_2\text{SO}_4 = 8,5$ моль / (моль ліпідів) конверсія складає близько 54%. Тоді як при збільшенні молей кислоти до 15 моль вихід метилових ефірів жирних кислот зростає на 33%. Введення у реакційну суміш каталізатору – додецилсульфат натрію (SDS), що забезпечує порушення клітинної стінки мікроводоростей збільшує кількість одержаних метилових ефірів жирних кислот у порівнянні із сумішшю без каталізатора[12].

Одержаний вихід метилових ефірів жирних кислот в залежності від кількості каталізатору та % вологи у водоростевій біомасі представлений на рис. 3.1.

Іншим чинником, що впливає на ефективність виходу готової продукції, є її вологість сировини, тобто біомаси. Швидкість утворення метилових ефірів жирних кислот починає знижуватися при вмісті вологи 30% в біомасі мікроводостей. Встановлено, що ліпіди клітинних стінок можуть порушуватись полярними розчинниками. Однак при повністю сухій біомасі може знизитись ефективність екстракції ліпідів через погану проникність розчинників. Це може бути ключовим методом збільшення виходу метилових ефірів жирних кислот при переестерифікації вологих мікроводостей.

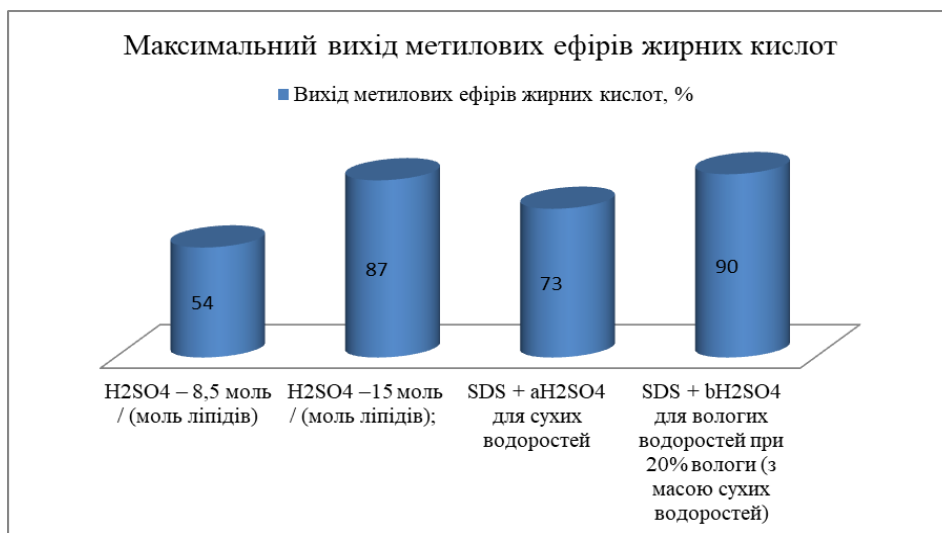


Рис.3.1. Максимальний вихід метилових ефірів жирних кислот в залежності від присутності каталізатора [9,10]

Однак при вмісті вологи понад 20% спостерігається зниження виходу метилових ефірів жирних кислот, що свідчить про те, що була порушена вологостійкість обох каталізаторів. Слід зазначити, що Wahlen В. та інші [14] використовували 0,04 мл метанолу на 1 мг біомаси мікробіодоростей з розрахунку на більший вихід продуктів трансестерифікації, тоді як у роботах Kim В. [13] використовували 0,01 мл метанолу на 1 мг водоростей. Ці обсяги метанолу є значно вище, ніж 0,0047 мл на 1 мг водоростей, що використовувались у цьому дослідженні.

Етерифікація мікробіодоростей *in situ* з використанням H₂SO₄ в якості каталізатора продемонструвала однакову водостійкість до води, з добавкою SDS або без неї (рис.3.1). Поясненням збільшення виходу ефірів є те, що кислоти можуть брати участь в інших реакціях, таких як гідроліз вуглеводів під час переестерифікації *in situ*.

3.2 Перспективи впровадження на підприємствах України

Вибір технології виробництва напряду залежить від бажаного кінцевого продукту, фінансових та технологічних можливостей підприємства.

Як зазначалось раніше, серед існуючих методів переробки водоростевої біомаси виділяють: термохімічну та біохімічну конверсію та методи хімічного перетворення.

Анаеробна ферментація та бродіння є типовими методами біохімічної конверсії водоростевої біомаси. В Україні реальним є втілення обидвох способів переробки використовуючи наявне обладнання на заводах-аналогах (рис.3.2.). Наприклад, компанія «Zorg Biogas» побудувала найбільшу біогазову станцію потужністю 7,5 МВт на цукровому заводі за новою технологією. Це дає можливість спільно з компанією «Zorg Biogas» налагодити та впровадити виробництво біометану з біомаси мікроводоростей [16].

Державне підприємство «УКРСПІРТ» – найбільший виробник високоякісного спирту та спиртовмісної продукції в Україні. Застосування технології бродіння водоростевої сировини на ДП «УКРСПІРТ» дасть змогу виготовити якісний біоетанол [17].

До основних термохімічних методів конверсії водоростевої біомаси можна віднести газифікацію, піроліз, гідротермальне зрідження (HTL).

Процес газифікації досягається реакцією біомаси мікроводоростей у газифікаторі за відсутності будь-якої форми горіння повітря, кисню або пари.

За допомогою такого методу можна одержати синтез-газ. Вихід газу та його склад також напряду буде залежати від складу вихідної сировини. Відсоток виходу можна регулювати зміною параметрів процесу (тиску, температури) та додаванням каталізаторів.

Реалізувати таке виробництво в Україні можливе на ТОВ "БІОДІСК" (рис.3.4.), яке раніше вже планувало організувати виробництво синтез- газу, що правда з побутових відходів та інших матеріалів, які накопичуються на міських звалищах [18].

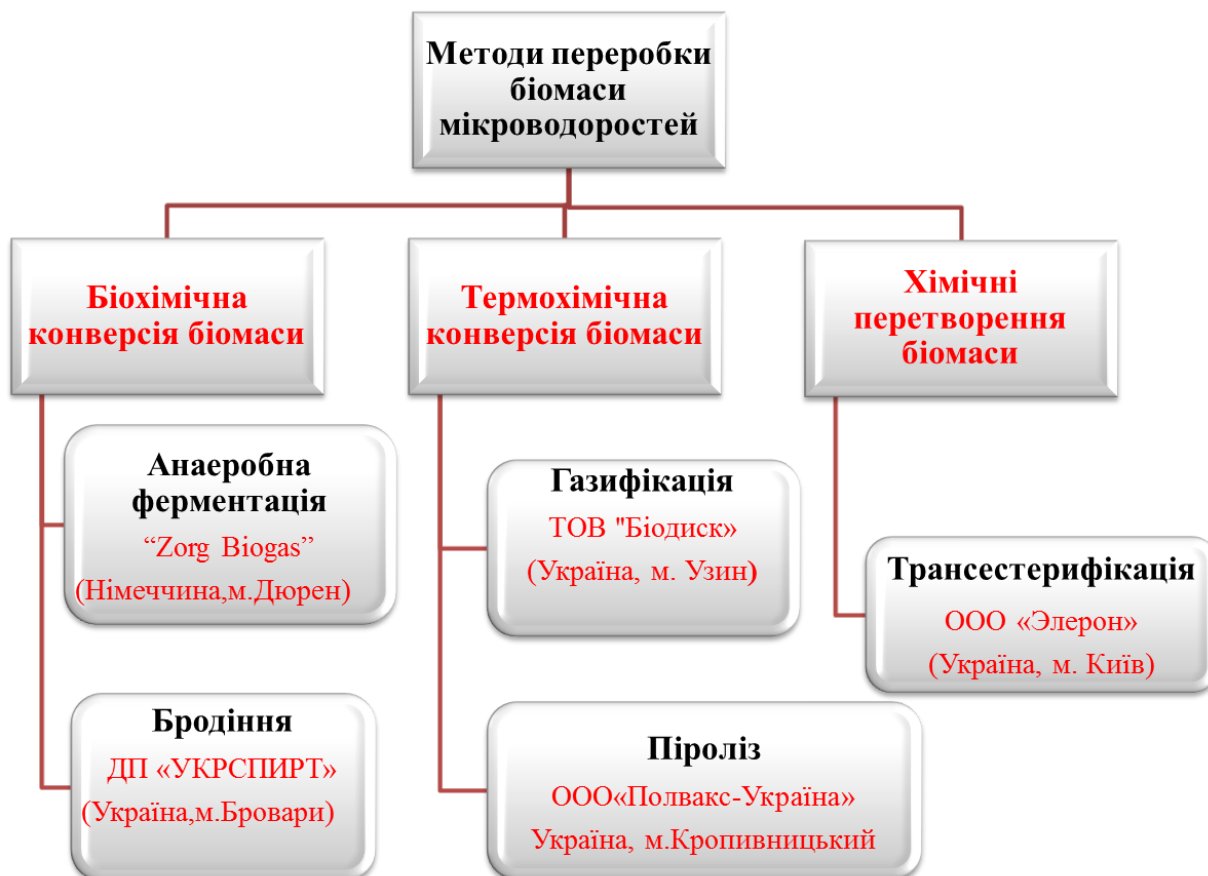


Рис. 3.2. Методи переробки біомаси мікроводоростей в Україні

Іншим варіантом термохімічної конверсії є піроліз який відбувається за відсутності кисню чи повітря, що протікає зазвичай при атмосферному тиску у діапазоні температур 400–600 ° С для звичайного піролізу, до 800 ° С для мікрохвильового піролізу та мінімум до 300 ° С для каталітичного піролізу.

Піроліз на відміну від газифікації має свої недоліки, а саме необхідність попередньої підготовки сировини. Тому застосування піролізу можливе лише не підприємствах де вже передбачення попереднє просушування сировини. Впровадити виробництво біо-олії з водоростевої сировини в Україні можливо на ООО «Полвакс-Україна» [19].

Найпопулярнішим методом перетворення біомаси в паливо є процес трансестерифікації, який останнім часом привернув до себе багато уваги як

до методу одержання біодизель, але його економічна доцільність все ще обмежена через високу вартість ферментів.

Компанія ООО «Элерон» пропонує для продажу повну технологічну лінію для виробництва біодизелю [20].

Підводячи ризик під всім перерахованим вище, необхідно також наголосити та тому, що одним з етапів гальмування процесу налагодження виробництва біопалива третього покоління в Україні є відсутність єдиної цільової програми досліджень вчених в даній сфері. Наявність такої програми дало б змогу науковцям з усієї України працювати над впровадженням оптимальних технологій виробництва біопалива, а також мало б на меті колективні дослідження якості одержаних продуктів.

ВИСНОВКИ

На основі викладеного матеріалу можна сформулювати загальний висновок про наявний потенціал та перспективи виробництва біопалива на основі мікроводоростей на потужностях вітчизняних виробництв.

Проведений SWOT – аналіз дає змогу оцінити перспективи впровадження даного виробництва, охоплюючи не лише сильні та слабкі сторони, а й можливості та загрози. Окрім цього впровадження даного виробництва включає реалізацію основних цілей стратегії сталого розвитку України 20230 р.

Показано, що для культивування мікроводоростей в Україні раціонально використовувати фотобіореактори, а у якості поживного середовища буде доцільним застосовувати відходи цукрових та целюлозних виробництв. Серед основних технологій переробки біомаси мікроводоростей в паливо слід виділити біохімічну та термохімічну конверсію, а також хімічне перетворення біомаси. Більш детально було розглянуто процес трансестерифікації.

Досліджено, що зміна умов проведення процесу перетворення водоростевої біомаси призводить до зміни кількості виходу готового продукту, а отже зменшує рентабельність такого виробництва.

У роботі було показано, що застосування каталізатора, а також збільшення вмісту сульфатної кислоти призводить до збільшення виходу метилових ефірів жирних кислот до 30%. Вміст вологи у вихідній сировині також є одним із визначальних факторів.

Використання потужностей вітчизняних підприємств, таких, як «Zorg Biogas», ДП «УКРСПИРТ», ООО «Полвакс-Украина», ООО «Элерон» , дасть змогу зменшити витрати на реалізацію такого виробництва.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Воробьев В. В., Кожевников Ю. А., Щекочихин Ю. М.
Микроводоросли для производства энергетической биомассы и топлива // Инновации в сельском хозяйстве. 2015. № 2. С. 235–243.
2. Чернова Н. И., Коробкова Т. П., Киселева С. В., Зайцев С. И.
Биотопливо третьего поколения из микроводорослей: получение производственных штаммов и технологии выращивания // Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве: тр. междунар. науч.-техн. конф. М.: Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства, 2010. Т. 4. С. 307-312.
3. Brennan, L. and P. Owende. 2010. Biofuels from microalgae - A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-product. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14:557-577.
4. Carneiro, M. L. N. M., F. Pradelle, S. L. Braga et al. 2017. Potential of biofuel from algae: Comparison with fossil fuels, ethanol and biodiesel in Europe and Brazil through life cycle assessment (LCA). Renewable and Sustainable Energy Reviews 73:632-653
5. Державна цільова економічна програма енергоефективності і розвитку сфери виробництва енергоносіїв з відновлюваних джерел енергії та альтернативних видів палива на 2010-2020 роки [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/243-2010-%D0%BF>
6. Wayne Hicks News Release: Renewable Fuels from Algae Boosted by NREL Refinery Process [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://www.nrel.gov/news/press/2016/21641.html>
7. Dragon, G., B. D. Fernandes, A. Vicente, and J. A. Teixeira. 2010. Third generation biofuels from microalgae. In Current Research, Technology and

- Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology, ed. A. Mendez-Vilas, 1355-1366. Formatex, Portugal
8. Ehimen, E.A., J.B. Holm-Nielsen, M.Poules, and J.E. Boelsmand. 2013. Influence of different pre-treatment routes on the anaerobic digestion of a filamentous algae. *Renewable Energy*50:476-480.
 9. Ugwu C. U. et al. Photobioreactors for mass cultivation of algae // *Bioresource Technology*. — 2008. — V. 99. — P. 4021–4028.
 10. Програми фінансування альтернативної енергетики [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://iknet.com.ua/uk/articles/useful-to-know/funding-programs/>
 11. Стратегія сталого розвитку України до 2030р / указ президента України №722/2019
 12. Velasquez-Orta, S. B., J. G. M. Lee, and A. Harvey. 2012. Alkaline in situ transesterification of *Chlorella vulgaris*. *Fuel* 94: 544-550
 13. Kim, B., Im, H., Lee, J. W., 2015 In situ transesterification of highly wet microalgae using hydrochloric acid. *Bioresour. Technol.* 186, 421-425.
 14. Wahlen, B., D., Willis, R. M, Seefeldt, L., C., 2011 Biodiesel production by simultaneous extraction and conversion of total lipids from microalgae, cyanobacteria, and wild mixed-cultures. *Bioresour. Technol.* 102(3), 2724-2730.
 15. Anmin T., Ziegler A., Steinbauer B., 2002 Thermodynamics of Sodium Dodecyl Sulfate Partitioning into Lipid Membranes. *Biophysical Journal*. Volume 83, September 2002, 1547–1556.
 16. Zorg Biogas [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zorg-biogas.com/biogas-plants?lang=en>
 17. Державне підприємство «УКРСПІРТ» [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://ukrspirt.com/cms/production.html>
 18. ТОВ "БІОДІСК" [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://startup.ua/projects/zameshchenie-prirodnogo-gaza-na-sintez-gaz-dlya-otopleniya-zhilykh-i-promyshlennykh-zdaniy-.html>

19. ООО «Полвакс-Украина» [Электронный ресурс]. – Режим доступа :
<http://www.pyrolys.net/o-nas/ru/0>
20. ООО «Элерон» [Электронный ресурс]. – Режим доступа :
<http://www.biodiesel.co.ua/index.htm>