

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

На правах рукопису

Синельніков Олександр Дмитрович

УДК 502.3:556

**ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ВОДОСХОВИЩ ШЛЯХОМ
ВИКОРИСТАННЯ МІКРОВОДОРОСТЕЙ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА
ЕНЕРГОНОСІЇВ**

21.06.01 – Екологічна безпека

**Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук**

**Науковий керівник - доктор
технічних наук, професор
Мальований М.С.**

Ідентичність усіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар спеціалізованої

вченої ради

/ В.В. Сабадаш /

Львів - 2016

З М І С Т

	стор.
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	10
1.1. Стан досліджень сучасних проблем екологічної безпеки	10
1.2. Забезпечення енергетичної безпеки держави	11
1.3. Проблеми неконтрольованого розвитку синьо-зелених водоростей, їх негативного впливу на довкілля та світовий досвід уникнення екологічної небезпеки	16
1.4. Аналіз технологій, фізико-хімічного механізму та обладнання для отримання біогазу	22
1.5. Перспективи використання ціанобактерій як сировини для виробництва біодизеля	28
1.6. Висновки до 1 розділу. Цілі та завдання досліджень	29
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	31
2.1. Загальні відомості про об'єкт та предмет дослідження	31
2.2. Характеристика ціанобактерій	33
2.3. Методика досліджень кавітаційної обробки синьо-зелених водоростей	36
2.3.1. Проведення акустичної кавітації	36
2.3.2. Здійснення гідродинамічної кавітації	37
2.4. Методика експериментальних досліджень отримання енергоносіїв із синьо-зелених водоростей	39
2.4.1. Методика дослідження екстрагування ліпідів	40
2.4.2. Методика дослідження кінетики отримання біогазу	42
2.5. Методика дослідження елементного складу ціанобактерій	44
2.6. Висновки до 2 розділу	45

3.	ОЦІНКА СТУПЕНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ, ЩО ФОРМУЄТЬСЯ ВНАСЛІДОК НЕКОНТРОЛЬОВАНОГО РОЗВИТКУ ЦІАНОБАКТЕРІЙ	47
3.1	Аналіз джерел екологічної небезпеки у акваторіях Дніпровських водосховищ Кременчуцького територіально-виробничого комплексу	47
3.2	Оцінювання з допомогою узагальнених показників ступеня екологічної небезпеки, що формується у водоймищах під впливом синьо-зелених водоростей	54
3.3	Наукові підходи до вирішення проблем екологічної безпеки водойм	58
3.4	Висновки та узагальнення до 3 розділу	63
4.	НАУКОВЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ДОЦІЛЬНОСТІ ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ ІЗ БІОМАСИ СИНЬО-ЗЕЛЕНИХ ВОДОРОСТЕЙ	65
4.1.	Модель кінетичних перетворень в процесі синтезу біогазу	65
4.2.	Хімічні аспекти одержання біогазу	77
4.3.	Особливості метаногенезу із біохімічної та мікробіологічної точок зору	82
4.4.	Висновки до 4 розділу	85
5.	ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ЗБОРУ ТА ПЕРЕРОБКИ СИНЬО-ЗЕЛЕНИХ ВОДОРОСТЕЙ	87
5.1	Дослідження ефективності розділення фаз вода – ціанобактерії	87
5.2	Вилучення із ціанобактерій ліпідів	89
5.3	Дослідження ефективності отримання біогазу із ціанобактерій	91
5.4.	Математична модель процесу синтезу біогазу із синьо-зелених водоростей	94

стор.

5.5.	Перевірка адекватності математичної моделі реальному процесу та встановлення значень комплексних кінетичних констант синтезу біогазу	100
5.6.	Розроблення технологічної схеми збирання ціанобактерій для їх переробки	103
5.7.	Визначення доцільності використання відпрацьованого субстрату ціанобактерій як біоорганічного добрива	105
5.8.	Рациональна стратегія уникнення екологічної небезпеки від ціанобактерій шляхом використання їх у енергетичних та сільськогосподарських технологіях	112
5.9	Висновки до 5 розділу	113
ВИСНОВКИ		116
ЛІТЕРАТУРА		119
ДОДАТКИ		135

ВСТУП

Актуальність теми. Екологічна та енергетична безпеки держави є пріоритетним завданням, вирішення якої важливе для забезпечення функціонування державних інституцій та існування держави взагалі. І в цьому ракурсі перспективним є організація збору та утилізації синьо-зелених водоростей (СЗВ, ціанобактерій). Це дасть змогу мінімізувати екологічну небезпеки Дніпровського каскаду водосховищ від неконтрольованого їх розвитку у поєднанні із використанням зібраної біомаси як сировини для виробництва енергії (що стане ще одним кроком енергетичної незалежності України). На сьогоднішній день людством використовується значна частина енергетичного потенціалу наземної біомаси рослинного походження (шосту частину споживаної енергії отримують із сільськогосподарської та іншої фітомаси, що еквівалентно щоденному використанню понад 4 млн. т нафти), разом з тим біомаса гідробіонтів взагалі та фітопланктону зокрема для виробництва енергії практично не використовується. Не дивлячись на значну кількість досліджень щодо використання ціанобактерій для виробництва енергії (які, проте, не носять систематичного та закінченого характеру), технології збору та переробки синьо-зелених водоростей не знайшли масового застосування, що пов'язано із відсутністю даних щодо перспектив попередньої обробки біомаси ціанобактерій з ціллю збільшення повноти та інтенсифікації їх біорозкладу, відсутністю інформації щодо оптимальних режимів виробництва біогазу, відсутністю раціональної стратегії та технології збору та переробки ціанобактерій. Тому проведення комплексу узагальнюючих досліджень, які б дали змогу використовувати ціанобактерії із акваторій водосховищ Дніпровського каскаду в період їхньої вегетації як сировину для виробництва енергії дозволить не лише здійснювати управління екологічною безпекою регіону, але й отримати додаткову кількість необхідної державі енергії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри «Екологія та збалансоване природокористування» Національного університету «Львівська політехніка», основні положення дисертаційної роботи виконувались згідно із науково-технічною

програмою Міністерства освіти та науки України «Застосування біологічних методів для очищення промислових вод та твердих відходів» (№ держреєстрації 0114U001222).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є забезпечення екологічної безпеки водосховищ Дніпровського каскаду в умовах неконтрольованого розвитку ціанобактерій шляхом розроблення науково-технологічного забезпечення організації збору цих водоростей та використання їх як сировини для виробництва енергоносіїв.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- провести аналіз джерел екологічної небезпеки та здійснити їх оцінювання у акваторіях Дніпровських водосховищ;
- науково обґрунтувати доцільність одержання біогазу із біомаси синьо-зелених водоростей (хімічні, мікробіологічні та біохімічні закономірності процесу);
- встановити ефективність попередньої обробки біомаси ціанобактерій (ультразвукова та гідродинамічна кавітація) для інтенсифікації процесу розділення фаз вода – ціанобактерії та для збільшення повноти розкладу біомаси;
- дослідити ефективність вилучення із ціанобактерій ліпідів;
- дослідити кінетику синтезу біогазу із біомаси ціанобактерій;
- побудувати математичну модель процесу синтезу біогазу із синьо-зелених водоростей, перевірити її адекватність та визначити значення кінетичних констант процесу;
- обґрунтувати технологічну схему збирання ціанобактерій для переробки їх на біогаз та добриво;
- дослідити доцільність використання відпрацьованого субстрату ціанобактерій як біоорганічного добрива;
- розробити раціональну стратегію уникнення екологічної небезпеки від ціанобактерій шляхом використання їх у енергетичних та сільськогосподарських технологіях.

Об'єкт дослідження – екологічна небезпека штучних водосховищ Дніпровського каскаду, що спричинена неконтрольованим розвитком ціанобактерій.

Предмет дослідження – процеси отримання енергоносіїв та біоорганічного добрива із використанням як сировини ціанобактерій.

Методи досліджень включають в себе аналітичні та експериментальні дослідження із використанням сучасної контрольно-виміральної апаратури, використанням провідних методик в галузях екологічних досліджень та математичного моделювання досліджуваних процесів. Застосовувались методи статистичної обробки експериментальних даних, для теоретичних досліджень використовувався системний науково обґрунтований аналіз.

Достовірність і обґрунтованість наукових положень, висновків і результатів підтверджена коректним використанням сучасних методів теоретичних досліджень, значним об'ємом дослідних даних, отриманих у реальних умовах роботи обладнання; застосуванням сучасних засобів вимірювань та методів експериментальних досліджень; експериментальним підтвердженням моделей та методик розрахунків. Для обробки експериментальних результатів досліджень застосовані основні методи математичної статистики.

Наукова новизна одержаних результатів. За результатами виконаних досліджень із забезпечення екологічної безпеки в умовах неконтрольованого розвитку ціанобактерій у водосховищах Дніпровського каскаду дисертантом отримані такі найбільш важливі наукові результати:

1. Вперше теоретично обґрунтована та підтверджена експериментально ефективність попередньої обробки біомаси ціанобактерій (гідродинамічна кавітація), використання якої дає можливість інтенсифікувати процес розділення фаз вода – ціанобактерії та збільшити повноту розкладу біомаси.
2. Набули подальшого розвитку наукові засади високоефективного вилучення із ціанобактерій ліпідів, що сприяє більш повному використанню органічної частини біомаси водоростей для виробництва енергоносіїв.
3. Вперше побудована адекватна математична модель процесу синтезу біогазу із синьо-зелених водоростей та визначені значення кінетичних констант процесу, що дало можливість проводити розрахунок реальних процесів.

4. Отримали подальший розвиток наукові засади одержання біогазу на основі встановлення закономірностей (хімічних, мікробіологічних та біохімічних) цього процесу для синьо-зелених водоростей, використання яких надає можливість підвищити рівень як екологічної, так і енергетичної безпеки.
5. Уточнено наукові дані щодо перспектив використання відпрацьованого субстрату ціанобактерій, що дає можливість застосувати його як біоорганічне добриво.

Практичне значення одержаних результатів.

- запропонована стратегія комплексного використання біомаси ціанобактерій із отриманням ліпідів, біогазу та біоорганічного добрива на практиці забезпечує безвідходну утилізацію ціанобактерій;
- за умови використання на практиці розробленого способу попередньої обробки біомаси ціанобактерій в полі гідродинамічної кавітації (захищений патентом України) ступінь розкладу біомаси зростає;
- наукові результати дисертаційного дослідження використовуються у ДП «Сумський ДержНДІ МІНДІП» (м. Суми), що підтверджується відповідним актом;
- наукові та практичні результати дисертаційної роботи використані у лекційних курсах та практичних роботах з дисципліни «Техноекологія» на кафедрі екології та збалансованого природокористування Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 6.04010601 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування».

Особистий внесок здобувача. Здобувачем особисто опрацьовано літературні джерела, розроблено методологію досліджень, проведено лабораторні дослідження, систематизовано й узагальнено результати експериментів, сформульовано науково обґрунтовані висновки, отримано патент України на корисну модель. Постановка задач та їх обговорення проводились під керівництвом д.т.н. проф. Мальованого М.С.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися, обговорювалися і були схвалені на міжнародних та українських конференціях: науково-технічній конференції «Екологічні проблеми традиційних і альтернативних видів енергії. Горбунівські читання» (м. Чернівці;

2014 р.); 5-му Міжнародному екологічному форумі «Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета» (Херсон, 2013 р.); 3-му Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (Львів, 2014 р.); V Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю (Вінниця, 2015 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екологічної безпеки» (Кременчуг, 2015 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні особливості формування і управління інноваційним потенціалом регіонального розвитку туризму та рекреації із залученням молодіжного ресурсу» (Тернопіль, 2015 р.); 5-тій Міжнародній науковій конференції молодих вчених та студентів «Екологія. Довкілля. Молодь» (Полтава, 2015 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 18 друкованих наукових праць, в тому числі 1 публікація у колективній монографії, 1 стаття у наукових періодичних виданнях інших держав з наряду, з якого підготовлено дисертацію, 1 стаття у виданні, яке включене до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, 5 статей у фахових виданнях з технічних наук, 2 статті у інших наукових виданнях, 7 доповідей на міжнародних та національних наукових конференціях та отримано 1 патент України.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 144 сторінках машинописного тексту, ілюстровано 37 рисунками, текст містить 13 таблиць, у бібліографії наведено 158 літературних джерел, дисертація містить 3 додатки.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Стан досліджень сучасних проблем екологічної безпеки

Негативний вплив на довкілля, відсутність належної екологічної експертизи розміщенням техногенних об'єктів та інші чинники призвели до формування екологічної небезпеки у різних регіонах. У наукових роботах провідних науковців [1 – 7] закладені теоретичні основи екологічної безпеки. Останнім часом поглиблюються та деталізуються знання з різних наукових напрямків екологічної безпеки [8 – 10], яку відомі науковці [11, 12] позиціонують як одну з основних складових національної безпеки України [11, 12].

У наукових працях [13 – 15] на основі принципів екологічного районування та раціонального природокористування досліджуються різні аспекти екологічної безпеки, в основному культивують еколого - економічний та еколого - географічний підходи. Слід відмітити, що основні напрями державної стратегії з охорони навколишнього середовища [16] передбачають екологічно обгрунтоване розміщення виробничих сил та екологічно безпечний розвиток промисловості. Засади управління екологічною безпекою закладено у роботах проф. Шмандія В.М. та інших науковців [4, 5, 7, 17, 18]. Досить досконально розроблено положення управління екологічною безпекою саме у випадку катастрофічних ситуацій [19 – 21]. Зокрема, розвивається логіко-ймовірнісна концепція, а її практична реалізація здійснена в урядовій інформаційно-аналітичній системі надзвичайних ситуацій. Недостатньо вивченим є формування екологічної небезпеки в умовах постійно присутнього техногенного навантаження. У роботах [22 – 24] розглядаються концепції, принципи та моделі забезпечення екологічної безпеки. Проблемам оцінювання рівня екологічної безпеки присвячені роботи таких науковців як Адаменко Я.О., Хоружая Т.А., Slovic P., Порфірьев Б.Н., Moldanand B., Бендюг В.І., Потапов А.И. [25 – 31] та інш.

1.2. Забезпечення енергетичної безпеки держави

Енергія, яку отримують від спалювання органічного палива, розсіюється в просторі і використовується на нагрівання суші, океану, атмосфери. Сьогодні величина виробленої енергії складає менше відсотку від потоку сонячної енергії, але її виробництво швидко зростає (подвоюється кожні 12 – 15 років), тому порушення теплового балансу з малопомітного може стати загрозливим уже в найближчому майбутньому. За даними [32] на Землі у 2000 році спалено близько 13 млрд. тон органічного палива. За рік до географічної оболонки Землі потрапило додатково $2,6 \cdot 10^{20}$ Дж енергії.

Максимальну кількість енергії в Україні виробляють теплові електростанції. Крім спустошення родовищ видобуток викопних енергоресурсів призводить до руйнування геологічних утворень, залишаючи натомість схильні до руйнації порожнини в земній корі, терикони, значні за площею басейни піднятої на поверхню та непридатної для вживання води. Працююча на вугіллі електростанція потужністю 1000 МВт з можливістю нейтралізації 80% SO_2 все ж таки буде щороку викидати в атмосферне повітря 5 тис. т двоокису азоту, 10 тис. т двоокису сірки, 400 тис. т попелу. Останній буде містити близько 80 т важких металів (миш'яку, свинцю, кадмію, ванадію та інш.). У порівнянні, на атомній електростанції потужністю 700 МВт щорічно утворюється 300 м^3 короткоживучих низькоактивних відходів і 20 т відпрацьованого палива, яке після переробки перетворюється на високоактивну склоподібну масу. Але викиди газів та рідин практично відсутні. Ядерна енергетика приваблива тим, що не сприяє розвитку парникового ефекту і обмежується незначними обсягами використаного палива. З урахуванням вичерпаності запасів нафти та газу порівняно із запасами вугілля і урану, можна прогнозувати, що останні стануть використовуватися з часом все інтенсивніше. В теперішній час частка ядерної енергетики в енергетичному балансі у Франції складає 70%, Бельгії – 66%, Швеції – 50%, Японії – 29%. Складною проблемою ядерної енергетики є поховання відходів, до того ж в Україні відсутні власні потужності для одержання ядерного палива, доводиться завозити його з Росії.

На відміну від теплових та атомних електростанцій гідроенергетика характеризується відсутністю палива: турбіни гідроелектростанцій (ГЕС) обертаються під впливом потоку води. Робота ГЕС не супроводжується викидом парникових газів і накопиченням шкідливих для довкілля відходів. Проте екологічна небезпека формується в процесі роботи потужних ГЕС. Перш за все слід відмітити ГЕС, які побудовані на рівнинних річках. Стримуючи потік води для підняття її рівня, греблі таких станцій утворюють малопроточні водосховища, в яких іде бурхливий розвиток мікрофлори, здатної до фотосинтезу бактерій. Перш за все це синьо-зелені водорості. Необхідна для потреб людини прісна вода стає малоприсадною до вживання. Згідно даних [33] загальний річний гідроенергетичний потенціал малих річок України оцінюється в 12,5 млрд. кВт·год/рік. Слід відзначити, що на початку 50-х років кількість побудованих в Україні ГЕС становила 956 із загальною потужністю 30 МВт, однак їхнє будівництво було припинено у зв'язку із концепцією концентрації виробництва електроенергії на потужних та теплових гідроелектростанціях. На теперішній час в Україні залишилося 48 ГЕС загальною потужністю 9,3 МВт, а близько 420 перебувають у занедбаному стані.

Виходячи із вище наведеного необхідна побудова енергетики, що базується на відновлювальних джерелах енергії (ВДЕ). Це є екологічним імперативом для найближчих десятиріч розвитку земної цивілізації. До ВДЕ, перш за все належить сонячна радіація у всьому діапазоні випромінювання (інфрачервоному, видимому, ультрафіолетовому), породжений нею нагрів океану та суходолу, а також вітри, океанічні течії та течії річок. Однією із форм перетворення сонячної енергії є процес фотосинтезу, в результаті якого щорічно біосфера акумулює біля 1% сонячної енергії у вигляді органічної речовини – біомаси рослин.

Останнім часом вітрові електростанції (ВЕС) у світі набувають широкої популярності. Україна має значний потенціал вітрової енергії – для будівництва ВЕС сумарною потужністю 35 тис МВт можна використати 7000 км² земель з урахуванням мілководної частини шельфу Азовського та Чорного морів. Але реально загальна потужність українських ВЕС складає близько 90 МВт. Вітроенергетика в енергетичному балансі України посідає незначне місце, на відміну від країн ЄС. За

даними [34] у Польщі станом на 2013 р. існує 253 ВЕС загальною потужністю 552,97 МВт, що у 6 разів перевищує потужності українських ВЕС.

У біоенергетиці біомаса слугує сировиною для виробництва палива. Електричну чи теплову енергію від біомаси можливо отримати, перетворивши її на паливо – біогаз, піролізний (деревний) газ, біодизель, біоетанол. Використання біомаси має суттєві переваги над спалюванням викопного палива: біомаса є відновлювальним джерелом; її переробка на паливо супроводжується отриманням органічного добрива для сільського господарства; переробка відходів тваринницьких комплексів, біомаси сміттєзвалищ та комунальних стоків на біогаз є дієвим заходом управління екологічною безпекою. Масштаби та динаміку зростання виробництва енергії з біогазу у країнах ЄС демонструє табл. 1.1 [35].

Таблиця 1.1 – Виробництво енергії з біогазу у ЄС (кт. у. п.)

Країна	2006 р.				2007 р.			
	біогаз зі сміттєзвалищ	біогаз із очисних споруд	с/г біогаз	Усього	біогаз зі сміттєзвалищ	біогаз із очисних споруд	с/г біогаз	Усього
Англія	1393,1	191,3	н/д	1584,4	1416,9	220,2	н/д	1637,1
Німеччина	346,3	386,9	2925,9	3659,1	343,9	394,1	2937,8	3657,8
Італія	314,7	2,1	71,1	387,9	324,7	4,2	81,1	410,0
Франція	338,5	51,8	28,6	418,9	379,3	44,2	28,5	452,0
Голландія	48,4	47,7	49,9	176,5	44,4	48,9	132,5	255,7
Іспанія	116,1	49,1	27,3	192,4	157,0	19,7	26,6	203,2
Польща	21,0	43,0	0,6	64,7	34,4	95,0	2,6	131,7
ЄС	2794,5	925,3	3503	7223,5	2915,3	994,7	36321	7542,1

В Україні є значні ресурси біомаси, придатної для біоенергетики (табл. 1.2), які практично не реалізуються. Лише на свинарських та птахівничих підприємствах України утворюється понад 3 млн. т органічних відходів у вигляді сухої речовини. Їх переробка дала б змогу одержати близько 1 млн. т у.п. у вигляді біогазу, що

еквівалентно 8 млрд. кВт·год електроенергії [36]. Базові параметри типової біогазової установки наведені в табл. 1.3 [37].

Таблиця 1.2 – Енергетичний потенціал біогазу в Україні. [38]

Вид біогазу	Теоретичний потенціал млн. т.у.п.	Коефіцієнт доступності	Технічний потенціал млн. т.у.п.	Коефіцієнт енергетичного використання	Економічний потенціал млн. т.у.п.
з відходів тваринництва	3,27	0,7	2,45	0,3	0,76
з твердих побутових відходів	0,77	0,6	0,46	0,6	0,26
з осадів станцій аерації	0,21	0,6	0,13	0,7	0,09
з кукурудзи як енергетичної культури	1,59	0,7	1,11	1,0	1,11
ВСЬОГО	5,84		4,15		2,22

Таблиця 1.3 – Техніко-економічні параметри типової біогазової установки (з урахуванням «зеленого тарифу» на електроенергію)

Встановлена потужність $MВт_{тепла} + MВт_{електроенергії}$	220+140	
Виробництво біогазу, тис. м ³ /рік	630	
Сировина	свинячий гній	
Капітальні витрати, тис. євро	1000	
Експлуатаційні витрати, тис. євро/рік	34,3	
Варіант розрахунку	<i>min</i>	<i>max</i> *
Чиста приведена вартість проекту, тис. євро	50,4	78,3
Внутрішня норма рентабельності	11,3	30,7
Термін окупності, роки	6,5	3,0

*варіант *max* включає дохід із продажу збродженого гною як добрива.

Біомаса займає чільне місце в ряду відновлювальних джерел енергії. Так, в Латвії частка біомаси у валовому внутрішньому енергоспоживанні становить близько 28% (лідер серед країн ЄС), в Швеції – 22%, в Фінляндії – 21%, в Данії – 17%, в Австрії – 16%, в Німеччині – 8%. Для порівняння: в США внесок біомаси до загального енергоспоживання складає 3,9%, а в Україні – 1,24% [39 - 41]. Найбільш важливу роль біомаса відіграє в секторі виробництва теплової енергії – наразі з неї виробляється близько 15% загального обсягу теплової енергії в ЄС. Майже вся теплова енергія з відновлювальних джерел енергії (99%) отримується за рахунок біомаси та органічних відходів. Проте у деяких державах вирощування та використання рослин як сировини для виробництва енергоносіїв набрало таких масштабів, що спричинило зменшення до критичного рівня виробництво сільськогосподарської продукції та спровокувало протести громадськості цих країн (Латинська Америка, Мексика і т.п.). Тому пошук технологій застосування для виробництва енергії таких видів біомаси, яка не потребує для вирощування зменшення площ сільськогосподарських угідь, є важливим завданням для науковців. Як показали дані досліджень та спроби практичної реалізації (фірми Gas і NEDO – Японія, GreenFuel Technologies – США, Seambiotic – Ізраїль), такою біомасою можуть бути культивовані на спеціальних фермах або зібрані з акваторій водойм водорості. Для України такою перспективною біомасою є ціанобактерії (синьо-зелені водорості), які останнім часом внаслідок прогресуючого «цвітіння» води в поверхневих водоймах створюють значні екологічні загрози. «Цвітіння» води, домінуючими агентами якого для умов дніпровських водосховищ є представники родів *Microcystis*, *Phormidium*, *Aphanizomenon*, *Anabeana* і *Oscillatoria*, є біологічним сигналом неблагополуччя в гідроекосистемах. Серед багаточисельних механічних, фізико-хімічних, біологічних та екологічних методів попередження масового розвитку ціанобактерій найбільш ефективними є два останні, оскільки вони дозволяють позбутись причин, а не наслідків «цвітіння» води [42]. Що ж відноситься до перспектив використання біомаси водоростей для отримання енергії, то найбільш перспективними утилізаторами сонячної енергії виявилися мікрowodорості: максимальне значення ККД фотосинтезу в них досягає 20%.

Важливим є пошук шляхів інтенсифікації процесів біорозкладу та збільшення частки органічної речовини у біомасі субстрату, яка витрачається на синтез біогазу. Дослідженнями [43, 44] встановлено, що коли як сировина використовуються відходи сільського господарства, перспективною є попередня її підготовка: подрібнення та делігніфікація. В процесі делігніфікації за підвищених температур проходить деградація лігнінової сітки, екстрагування лігніну та більшої частини геміцелюлоз, а також розрив хімічних зв'язків між лігніном та вуглеводними молекулами. Це приводить до зростання поверхні масообміну, яка стає доступною для целюлозолітичних ферментів мікроорганізмів. В результаті подрібнення субстрату на помольному обладнанні проходить значне збільшення поверхні масообміну, доступної для ферментів мікроорганізмів. Це пришвидшує ферментативний гідроліз та інтенсифікує процес синтезу метану [45].

Отже, розвиток наукових досліджень щодо використання біомаси синьо-зелених водоростей для одержання енергії є суттєвим кроком у забезпеченні енергетичної безпеки України. У цьому випадку також поліпшується стан екологічної безпеки (за рахунок зниження впливу на довкілля продуктів розпаду ціанобактерій), а також вирішуються деякі проблеми продовольчої безпеки (за рахунок використання відпрацьованої біомаси як добрив).

1.3. Проблема неконтрольованого розвитку синьо-зелених водоростей, їх негативного впливу на довкілля та світовий досвід уникнення екологічної небезпеки

Окрім очікуваного результату (виробництво дешевої електроенергії) побудова ГЕС мала своїм наслідком результат малоочікуваний, а саме, формування екологічної небезпеки. Розглянемо зазначені аспекти на прикладі штучно створених об'єктів гідросфери – водосховищах дніпровського каскаду. Останні радикально змінили водний режим річки й різко погіршили якість дніпровської води. Такі наслідки викликали наступні чинники: 1) затоплення територій населених пунктів, ланів, тваринницьких ферм тощо; 2) суттєве зменшення швидкості течії ріки. Штучно затриманий у водосховищах об'єм води є співмірним із річним стоком. За цих умов у

водосховищах, особливо в найбільшому за площею і об'ємом – Кременчуцькому, – вода є практично стоячою. Затоплення значних площ призвело до насичення вод різноманітною органікою, маса якої продовжує зростати завдяки надходженню промислових та комунальних стоків, а також зливних стоків із прибережних зон. Насиченість органікою та зменшення швидкості течії призвести до радикальної зміни спектру біоти [46, 47]. Свідченням тому є типова картина спливання загиблої риби на поверхню та розкладання її. Про збіднення водойми киснем свідчать дані [48]. Отже збіднення киснем води під час розкладання ціанобактерій настільки суттєве, що в приповерхневому шарі виникають умови для їх безкисневої ферментації. Часті коливання рівня на нижніх б'єфах гідростанцій призводять до затоплення широких прибережних смуг і потрапляння насиченої ціанобактеріями літньої дніпровської води на територію плавень, перш за все в озера, рукави та стариці Дніпра.

У екосистемах штучних водойм Дніпровського каскаду донні відкладення є одним із найбільш значущих абіотичних компонентів. У цих водоймах генезис формування донних відкладень та їх склад вносять суттєвий вплив на розвиток процесів самоочищення, умови існування бентозних організмів та в кінцевому рахунку на якість води у водоймі [49]. На донні відкладення суттєво впливає зообентос (донна гідрофауна), завдяки якому значно активізується масообмін між водними масами та дном. Цей масообмін визначає хімічний та компонентний склад донних відкладень, зокрема якісний та кількісний склад їх органічних компонентів.

Компоненти, які переносяться водою і визначають склад донних відкладень, упорядковуються у відповідності до характеристик швидкісних режимів течії. У зв'язку з цим для Дніпродзержинського та Кременчуцького водосховищ, які відносяться до великих за розміром рівнинних водних об'єктів, ділянки залягання донних відкладень диференціюються у відношенні до мулу різної дисперсності та включень частинок великих розмірів у напрямках від верхів'я до греблі та від мілин (прибережних та острівних) до русла. За даними [50] швидкість течії для Дніпродзержинського та Кременчуцького водосховищ становить відповідно $6,4 \div 7,6$ см/с і $1,7 \div 2,0$ см/с. Це сприяє відносно значній швидкості збільшення товщини донних відкладень (місцями шар донних відкладень складає 2 м).

Аналізуючи хімічний склад донних відкладень Кременчуцького водосховища (вище та нижче греблі) можна прийти до висновку про те, що процеси міграції забруднюючих речовин (азоту амонійного, нітритів, фосфатів, заліза, гідрокарбонатів, марганцю, міді, цинку, нафтопродуктів) в придонні шари води є інтенсивними. Спостерігається перевищення гранично допустимих концентрацій таких забруднювачів: азоту амонійного – в 2 рази; нітритів – в 5 разів; заліза загального (Fe^{2+} , Fe^{3+}) – в 3,8-11,4 разів; марганцю – в 6-19 разів; міді – у 6,8-8,8 разів; цинку – в 1,2 рази; нафтопродуктів – в 4-22 рази [49].

Запас біогенних елементів, і в першу чергу сполук азоту та фосфору, є одним із найважливіших факторів, які визначають трофічний статус та якість води у Дніпродзержинському та Кременчуцькому водосховищах. Цей фактор формується за рахунок надходження донних відкладень із водозбірної території та їх виносу у воду (зовнішнє та внутрішнє біогенне навантаження) [51]. Частина органічної речовини надходить в донні відкладення не встигнувши розкластися у водній товщі, де мінералізується під впливом діяльності бактерій, в анаеробних умовах [52, 53]. Мікробне окиснення органічної речовини є достатньо інтенсивним і в першу чергу визначається концентрацією та доступністю потенційних електронних акцепторів [54]. Зміна якості природних вод обумовлена хімічними процесами, пов'язаними з накопиченням токсичних речовин в донних відкладеннях, та життєдіяльністю різних гідробіонтів. На думку [54], це прямо пов'язано зі ступенем забруднення вод органічними речовинами та продуктами їх розкладу.

Проведемо аналіз механізмів біологічних та хімічних процесів, які протікають у умовах техногенного навантаження за дії екстремальних природних факторів. Необоротні зміни у водосховищах Дніпровського каскаду викликані в першу чергу багаторічним скиданням забруднюючих речовин. В донних відкладеннях водосховищ (особливо у мілководних, до яких належить і Кременчуцьке водосховище) в значних кількостях концентруються токсичні речовини. Це спричиняє вторинне забруднення водойм, викликає зміну видового складу альгофлори (в ній починають домінувати ціанобактерії), погіршує органолептичні показники води. Неконтрольований розвиток синьо-зелених водоростей та негативний вплив продуктів їх

життєдіяльності спричиняють забруднення водойм та втрату ними здатності до самоочищення.

Влітку в 2012 та 2013 роках в Дніпродзержинському та Кременчуцькому водосховищах екстремальні кліматичні чинники спровокували ускладнення екологічної ситуації. Високі значення середньодобової температури атмосферного повітря та низькі значення швидкості вітру на протязі 2-х місяців викликали інтенсивний прогрів великих (аж до глибинних) товщ води у водосховищі. Результати гідрохімічних досліджень [51] на ділянці Дніпродзержинського водосховища, близькій до греблі, показали, що в літній період спостерігається перевищення допустимих норм: БСК₅ в 3-4 рази; заліза загального - в 1,7-3,3 рази; марганцю (Mn^{+4} , Mn^{+2}) - у 2,0-3,5 разів; нікелю - в 3-5 разів; нафтопродуктів - в 1,5-6,0 разів; міді - в 7,5-10,0 разів; цинку - в 3,2-45 разів.

Це викликано десорбцією забруднюючих речовин із донних відкладень, які накопичилися внаслідок багаторічного техногенного впливу, у воду. Підтвердженням такого механізму є те, що якісні показники води водосховища (за винятком таких забрудників як розчинені форми нікелю, міді та цинку) істотно покращилися восени. А концентрації розчинених форми нікелю, міді та цинку в частках ГДК становили відповідно 2,8-2,9; 9,6-13,0; 4,2-28,8. На думку [49], швидше за все поясненням цього явища є не просторова, а тимчасова неоднорідність. Як стверджують автори [49], розчинені форми нікелю (Ni^{2+}), міді (Cu^{2+}), цинку (Zn^{2+}) майже не засвоюються зообентосом і менш схильні до зв'язування в комплекси з розчиненими органічними компонентами.

В процесі аналізу проб з Кременчуцького водосховища [49] встановлено перевищення допустимих норм за такими забрудниками: БСК₅ в 5-17 разів; заліза загального - в 1,5-2,0 разів; марганцю - в 2 рази; розчинених форм нікелю - в 6-28 разів; міді - у 7-40 разів; цинку - в 4,2-28 разів. Ці перевищення спостерігались як в літній, так і в осінній періоди. Врахування характеристик донних відкладень цього району дозволяє стверджувати про головну роль процесів десорбції та інфільтрації у забрудненні води водосховищ. Домінування внутрішнього фактору біогенного навантаження над зовнішнім на думку авторів [49], пов'язане із багаторазовим

проходженням через донні відкладення потоків внутрішньоводних біогенних елементів та забруднюючих речовин, які потрапляють в водойму із стічними водами. Внаслідок накопичення шкідливих речовин в донних відкладеннях за останні роки підвищилася швидкість внутрішньоводного рециклінгу. Причиною зсуву хімічної рівноваги в обмінних процесах між водною товщею та донними відкладеннями стала зміна кліматичних факторів (середня температура водної товщі в червні 2012 та 2013 років становило 23 – 26°C). Обмінні процеси в екосистемі водосховища включали з однієї сторони седиментацію зважених речовин та сорбцію забрудників донними відкладеннями, а з другої – ресуспензію донних відкладень та десорбцію адсорбованих мулом забрудників у водну товщу, що описується як фізико-хімічними, так і біологічними механізмами.

У водосховищах Дніпровського каскаду внаслідок описаних вище процесів різко знижується концентрація розчиненого кисню, що викликає в свою чергу підвищення вмісту аміаку, який розчиняючись в воді утворює гідроксид амонію. Це в свою чергу приводить до підвищення лужності води, значення рН у воді придонних шарів складає рН = 8 - 10. В процесі відмирання основної маси синьо-зелених водоростей в навколишнє середовище вивільняється марганець у формі Mn^{+4} у вигляді MnO_2 . Оскільки частина гідроксиду амонію витрачається на окиснювально - відновний процес, рН середовища зменшується і досягає значень 4,5 - 5,5. За цих значень рН марганець у формі Mn^{+4} перетворюється на марганець «+2». Окрім цього, в процесі відмирання організмів, особливо бентосних, утворюється сірководень (H_2S). Сірководень у порівнянні аміаком гірше розчиняється у воді, він викликає зниження кислотності середовища у водоймищах з деяким запізненням. Тому в роботах дослідників, котрі аналізували розглянуті проблеми, [55] вказано, що в пробах води може бути зафіксовано загальний вміст марганцю (Mn^{+4} , Mn^{+2}) за аналогією з визначенням загального заліза.

Накопичені в донних відкладеннях продукти життєдіяльності ціанобактерій (саксітоксін, гоніаутоксін, суруготоксін, дебромаплізіатоксін) зв'язують іони металів (у тому числі марганцю, міді) за наявності в їх хімічній структурі комплексоутворюючих фрагментів типу $=NH_2^-$ та OH^- в стійкі комплекси.

Стабільність цих комплексів у значній мірі визначається значенням рН води водосховища. Коли середовище лужне, комплекси руйнуються, забруднюючи воду водосховища відповідними металами (це явище спостерігалось літком у 2012 та 2013 роках). Отже порушення екологічної рівноваги в гідробіоценозах під впливом антропогенних факторів супроводжується зміною процесів авторегуляції їх формування на відміну від рівноважних наземних фітоценозів, які більш збалансовані [56]. Це в свою чергу визначає динаміку накопичення біологічно активних речовин в компонентах екобіосистеми (водне середовище та донні відкладення), що прямо впливає на функціональну активність гідробіонтів та якісні показники води водосховища.

В Дніпродзержинському та Кременчуцькому водосховищах прогресує процес деградації порушених природно-водних комплексів. Розвиток його визначається динамікою надходженням нітритів та амонійного азоту у природні води із донних відкладень. Відбувається накопичення органічного азоту, який часто здатний перетворюватись на канцерогенні N-нітрозаміни під дією екстремальних кліматичних факторів [57]. Участь у виникненні цих канцерогенних сполук беруть і ціанобактерії. В процесі життєдіяльності водоростей та після їх відмирання і розкладу у водне середовище надходить ряд хімічних сполук, в тому числі гетероциклічні аміни. Оскільки в процесі розкладання водоростей рН середовища стає нижче 7 та збільшується кількість нітратів/нітритів, в евтрофікованих водоймах можлива реакція синтезу нітрозамінів з попередників [58]. В умовах підвищених температур, коли рН води коливається в інтервалі 8 – 9 (що характерно для деяких заток Кременчуцького водосховища) можливості синтезу N-нітрозамінів є незаперечні. Тому враховуючи канцерогенну активність нітросполук контроль за їх складом [59] в воді, яка використовується для питного водопостачання потрібно здійснювати планово та програмно.

Слід звернути увагу на позитивний досвід відновлення озерних вод Канади [60 - 67] – суттєве зниження евтрофності Великих озер (оз. Ері – 25,8 тис. км², 458 км³; оз. Онтаріо – 190 тис. км², 1638 км³), що виникла в 1960-70 роки у зв'язку зі зростанням населення і викликаного цим забруднення водойм речовинами, живильними для

розвитку небажаної флори, зокрема ціанобактерій [60 - 62]. За чотири десятиліття (1930-1970) стрімко зростало забруднення Великих озер, що призвело до утворення в них зон, бідних на кисень [63, 64]. Відмітимо дві важливі обставини: величезні об'єми відновленої, хоч би частково, якості питної води; об'єктом відновлення були трансформовані антропогенним забрудненням водойми природного походження, тобто водойми, що мають досить потужні механізми самоочищення; ефект оздоровлення басейнів Великих озер був досягнутий завдяки блокуванню джерел їх забруднення, зокрема вилученню фосфору зі складу широко вживаних населенням мийних засобів [65 - 67].

За результатами наших спостережень та аналізу можна констатувати, що каскад Дніпровських водосховищ відмінний від озер Канади, та від штучних станцій очищення стічних вод, а, отже, не існує можливості безпосередньо скористатися досвідом відновлення якості води, накопиченого в цих проектах [68 - 72].

1.4. Аналіз технологій, фізико-хімічного механізму та обладнання для отримання біогазу

В основі відомої технології отримання біогазу з органічних відходів сільськогосподарського виробництва лежить симбіотична взаємодія трьох груп мікроорганізмів, на одному з етапів якої відбувається процес продукування метанобактеріями суміші газів з переважанням метану ($\approx 65\%$) та домішками інших газів (азоту, кисню, водню та монооксиду вуглецю) [73]. Домінуючими в процесі метаногенезу є види *Methanobacterium formicicum* і *Methanospirillum hungati* [74 – 76]. Тому, інтенсивність біосинтезу метану залежить від концентрації у субстраті кисню та інших інгібіторів цього процесу. Співвідношення різних умов перебігу метаногенезу (сумарне рівняння реакції $4C_6H_5COOH + 18H_2O \rightarrow 15CH_4 + 13CO_2$): pH (6,0-8,0), t (не менш $30^\circ C$), співвідношення вуглецю і азоту в субстраті за масою (30:1) та твердих компонентів у воді (1:1) – обумовлює його протяжність (від 8 до 20 діб) [77].

Відомо, що у випадку, коли використовують відходи домашнього господарства або рідкий гній, співвідношення між твердими компонентами та водою

становить 1:1 [78]. Субстратну суміш зазвичай інокулюють («засівають») ацетогенними та метаногенними бактеріями або відстоєм із іншого дайджестера. Низький рівень рН пригнічує розвиток метанобактерій і знижує вихід біогазу. Проти закиснення використовують вапно. Оптимальною для ферментації рН є близькою до нейтрального значення (6–8). Максимальна температура процесу залежить від мезофільності (30 – 40°C) або термофільності (50 – 60°C) мікроорганізмів. Різкі зміни температури небажані. В країнах з холодним кліматом їх нагрівають за допомогою пристроїв, що застосовують під час компостування сільськогосподарських відходів. Для оптимального виходу біогазу вагове співвідношення карбону до нітрогену має становити 30 : 1. Таке співвідношення створюють шляхом змішування субстратів, багатих на нітроген (гній) з субстратами, багатими на карбон (солома) у відповідних пропорціях. Відходи харчової промисловості і сільського господарства характеризуються високим вмістом С, тому вони краще підходять для метанового бродіння. Звичайна тривалість переробки гною крупної рогатої худоби становить 2 – 4 тижні. Для рідкого гною із свинарників достатньо десятидневного бродіння, а переробка пташиного посліду триває близько 20 діб. У цілому, 2-х тижневої переробки за температури 35°C достатньо, щоб убити всі патогенні ентеробактерії й ентеровіруси, а також 90% особин гельмінтів *Ascaris lumbricoides* і *Ancylostoma*.

У процесі метаногенезу [79, 80] переносником електронів є фактор F420 (модифікований флавін) – рібофлавінаденінодіфосфат (РАДФ), який сприяє окисненню біогених амінів, спиртів, альдегідів, α -кетоглутарової кислоти, пірувата, є переносником електронів та водню. Встановлено [81–83], що вміст аліфатичних органічних речовин у біомасі СЗВ типу оцтової, пропіонової, фенілоцтової та інших кислот збільшує вихід біогазу. В системі біоконверсії органічної маси спостерігається попереднє утворення ацетату, вуглекислого газу та водню шляхом ферментації за низьких концентрацій, причому концентрація ацетату проходить через максимум [84 – 89]. На основі цього зроблено припущення, що в присутності природного метаногенезного консорціуму етанол, у першу чергу, конвертується в ацетат. З метою порівняння отриманого біогазу із синьозелених водоростей, були порівняні дані метанового збродження таких субстратів, як солома, торф, тирса на гній. Доведено,

що для реальних сільськогосподарських субстратів швидкість конверсії значно нижча, ніж для модельних, тому що кількість полімерів із більш довгими ланцюгами та високою кристалічною стадією гідролізу обмежена [90–92]. Крім того, на швидкість біогенезу метану впливає вміст неконвертованих домішок, наприклад, лігніну. З вищенаведеного слідує, що для інтенсивного проникнення метагенезного процесу потрібна попередня підготовка субстрату.

З метою з'ясування механізму анаеробного перетворення вологої біомаси СЗВ в [93 – 100] проаналізована її водна складова. Із застосуванням методу газорідинної хроматографії встановлено вміст різних представників ароматичного та аліфатичного ряду спиртів, амінів та карбонових кислот. Доведено, що після отримання біогазу біомаса ціанобактерій може бути використана як харчова добавка для худоби та як добриво у сільському господарстві [101].

Під час анаеробного метаногенезу важливим чинником є дослідження особливостей поведінки хімічних зв'язків рухливих компонентів реакційного середовища, оскільки основою є не тільки біотехнологічний процес, але й рухливість компонентів, електронів, що створюють електричне поле. Для розв'язання задачі застосований квантово-хімічний метод [102, 103], який відрізняється від методу МО ЛКАО [104] тим, що за основу приймаються багатоцентрові функції в еліпсоїдальних координатах, а всі фізико-хімічні функціонали розраховуються аналітично. Замкнені вирази для функцій Гріна, побудовані в [105], дозволяють розв'язати квантово-хімічну задачу зі збуреннями. За результатами розрахунків встановлено що руйнування органічних та неорганічних складових біомаси за всіх інших рівних умов обумовлено впливом фізико-хімічного стану відповідних хімічних зв'язків.

Для пригнічення масового розвитку синє-зелених водоростей на особливу увагу заслуговують механічні, фізико-хімічні, екологічні та біологічні методи (рис. 1.1). До найбільш дієвих фізико-хімічних методів слід віднести аерацію води та застосування альгіцидів. Але застосування цих методів хоча й призводить до різкого зниження чисельності СЗВ, але аерація великих об'ємів води повітрям економічно не вигідне ($65 - 90$ коп./м³), а використання альгіцидів можливо тільки у водоймах, не

призначених для господарсько-питного або рибогосподарського застосування, а також у системах зворотного водопостачання.

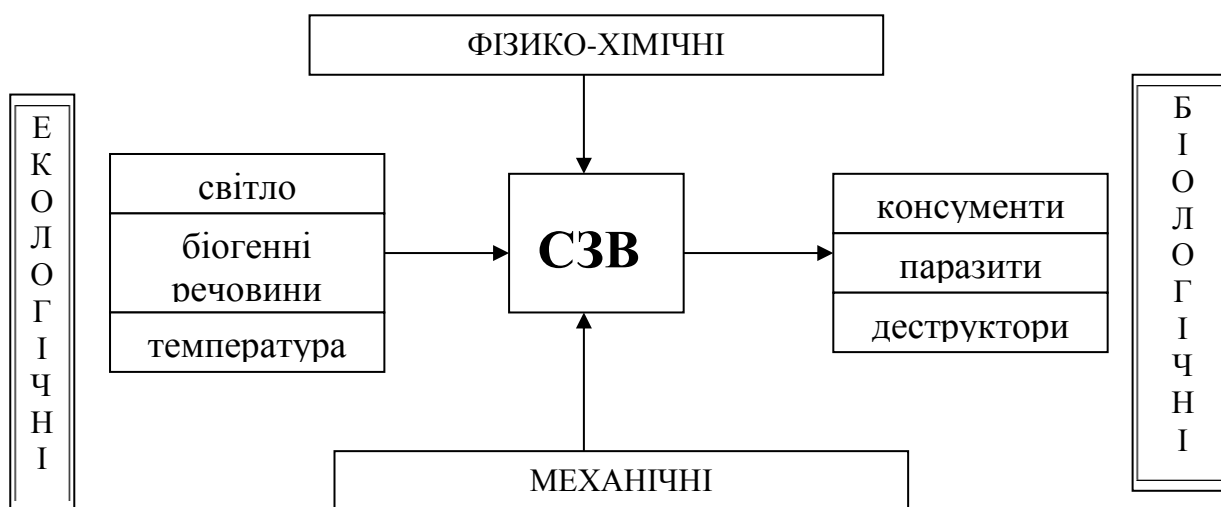


Рисунок 1.1 – Методи пригнічення масового розвитку синьо-зелених водоростей.

В основу способу отримання біогазу покладено метод очищення поверхневих вод від синьо-зелених водоростей шляхом збору та використання її концентрованої біомаси як субстрату для отримання біогазу шляхом біотехнології метанового «бродиння» та забезпечення належного рівня якості води в каскаді водосховищ за умови економії енергоресурсів. Вихід біогазової суміші за температури $+28^{\circ}\text{C}$ за 1 добу склав 200 мл із 1 дм^3 субстрату. Аналіз спектру полум'я біогазу дозволив зробити висновок про значне переважання процентної частки метану в досліджуваній суміші газів [106].

Серед існуючих технологій перетворення ціанобактерій на біогаз та добрива можна виділити два наступні варіанти побудови біостанції з отримання біогазу і добрива.

Перший варіант (рис. 1.2) характеризується специфічним способом збирання й готування сировини до ферментації. Біостанція включає колону збагачення субстрату: в метантенк біомаса завантажується після добового відстоювання в колоні, коли відбудеться розшарування біомаси. Вода повертається в водойму, а збагачений водоростями субстрат завантажується в метантенк. Оскільки біостанцію доцільно будувати в прибережній зоні, то варто використати потенціал вітрової енергії,

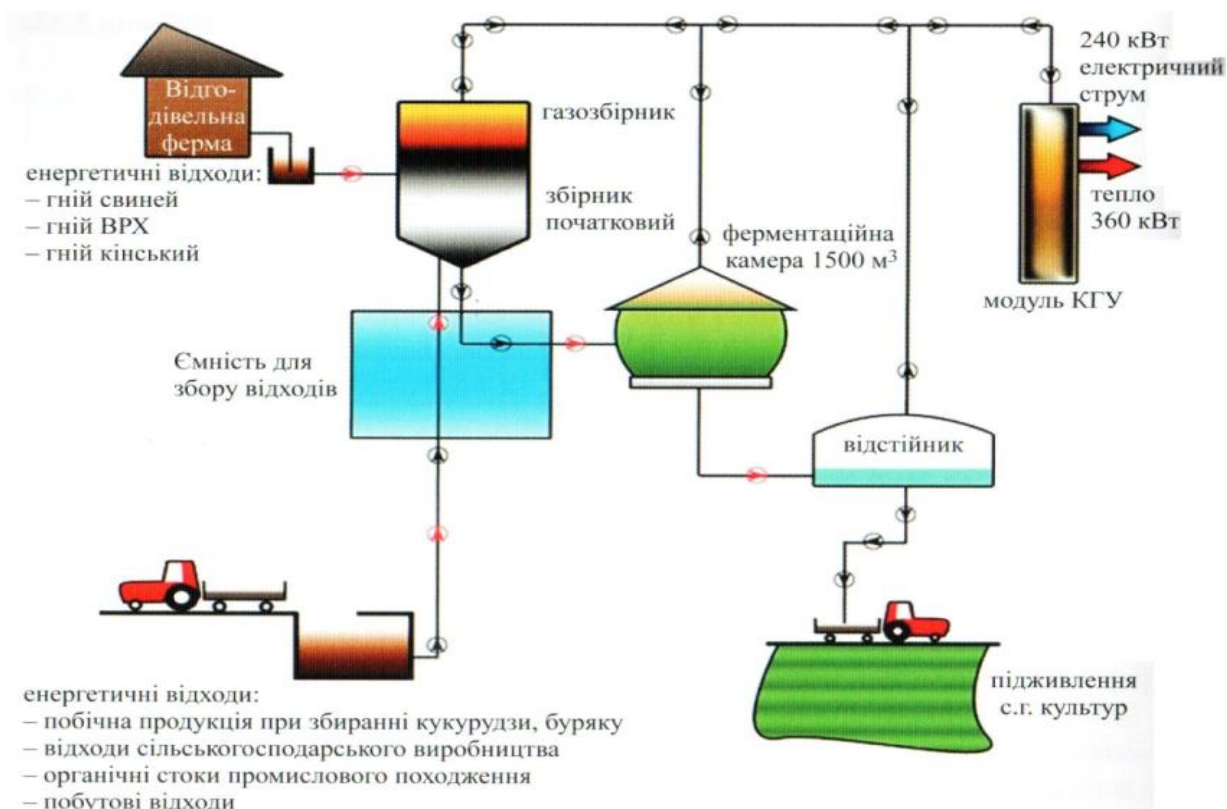


Рисунок 1.2 – Схема сільськогосподарської біогазової установки в Павловку (Польща) [107].

наприклад, перемішувачі субстрату можуть працювати завдяки вітру. На станцію встановлюється вітрогенератор, який забезпечує станцію енергією, зокрема, для підігріву біомаси. Можливе недозавантаження метантенка може бути компенсовано його завантаженням біомасою іншого походження. Оскільки субстрат і після ферментації перебуває в рідкому стані, звільнення метантенку від біомаси здійснюється просто відкачуванням її гідропомпою з подальшим використанням як органічного добрива. Створення тепличного господарства зробить проект рентабельнішим за рахунок використання добрива та біогазу для опалення.

Інший варіант передбачає використання сонячної енергії для нагрівання біомаси та прискореної в силу цього її ферментації. Метантенками можуть виступати самі цистерни – наповнені зібраною масою ціанобактерій вони перевозяться з причалу автозавантажувачем і встановлюються на території станції.

Одержання біогазу [108] проходить у водонепроникних цистернах (дайджестерах) з бічним отвором для подачі субстрату (концентрованої біомаси

ціанобактерій), над яким розташовано контейнер для збору біогазу, що перешкоджає проникненню усередину цистерни повітря. Це забезпечує анаеробність процесу. Вказаний спосіб відрізняється від способу, що розглядався в [109], типом субстрату, який використовується, та кількісним складом біогазу (підвищений вміст метану за рахунок зменшення вмісту сірководню і діоксиду вуглецю. Згідно з технічним рішенням [110] мікрководорості, вищі водорості та водні рослини у місцях високої концентрації збирають, подрібнюють, обезводнюють до консистенції пасти, силосують і контейнерами сплавляють до метантенка.

Спосіб отримання біогазу із синьо-зелених водоростей [111], включає збір та використання субстрату для отримання клар-газу за біотехнологією метанового "бродіння". Як субстрат використовують концентровану біомасу синьо-зелених водоростей, зібраних під час «цвітіння» з акваторії водосховищ дніпровського каскаду. Результати аналізу спектру полум'я біогазу, приведеного в [108], дозволяють зробити висновок про значне переважання вмісту метану в суміші газів). Вихід біогазової суміші [108] за температури $+28^{\circ}\text{C}$ за 1 добу склав 200 дм^3 з 1 дм^3 субстрату. Одержаний в лабораторних умовах продукт мав такий склад: CH_4 ($\approx 65\%$), CO_2 ($\approx 30\%$), H_2S , N_2 , O_2 та H_2 (\approx по 1%).

Слід відмітити, що використання біомаси ціанобактерій для отримання біогазу є одним з ефективних технічних рішень забезпечення екологічної безпеки акваторій водосховищ та прилеглих територій: зменшуються витрати на очищення природних вод до нормативів, передбачених [112], зростає продуктивність іхтіофауни, а також утилізуються відходи біотехнологічного процесу в галузях сільського та лісового господарства. Слід вказати також на економію традиційних енергоресурсів.

Окрім забезпечення екологічної безпеки та енергозбереження в процесі реалізації цієї стратегії відзначимо відносну його дешевизну та можливість регулювати розміри капіталовкладень на початкових стадіях впровадження залежно від обраних масштабів виробництва. До безперечних переваг також можна віднести те, що, внаслідок фактичного застосування класичної технології отримання біогазу з продуктів аграрного виробництва, він може бути легко переорієнтований на будь-який інший органічний субстрат.

Згідно [95] найбільш вагомими результатами впровадження пропонованого процесу є: забезпечення стійкого еколого-економічного розвитку регіону; поліпшення якості вод і, як результат – оздоровлення навколишнього середовища; значна економічна ефективність за рахунок використання субстрату, що підлягав ферментації; використання відходів виробництва біогазу як органо-мінеральних добрив в сільському та лісовому господарстві.

Економічна та екологічна ефективність використання ціанобактерій для отримання біогазу (на прикладі Кременчуцького водосховища з площею водного дзеркала 2250 км²) оцінюється в [108] наступним чином: за умови збору сестону в кількості до 50 кг/м³ [102] з об'єму 828 млн. м³ води мілководдя його біомаса складе $4,14 \cdot 10^7$ т за вегетаційний період. Піддавши цю біомасу ферментації в процесі метанового «бродіння», можна одержати до 30 млн. м³ біогазу (18,8 млн. м³ метану), що еквівалентно 20 тис. т нафти або 17 тис. т дизельного палива.

1.5. Перспективи використання ціанобактерій як сировини для виробництва біодизеля

У багатьох публікаціях описуються переваги використання мікродоростей для виробництва біодизельного палива в порівнянні з іншою доступною сировиною [113 - 122]. Але всі ці дослідники орієнтуються на штучно вирощені мікродорості. Перевагою вважають можливість використання для плантацій водоростей води, непридатної для використання людиною, життєзабезпечення їх за рахунок сонячної енергії, яка з допомогою фотосинтезу перетворюється в хімічну енергію, а також завершення циклу одного покоління водоростей на протязі декількох днів [115]. Враховуючи їх здатність до росту за більш жорстких умов та відсутність потреби у поживних речовинах мікродорості можуть бути вирощені в областях, непридатних для сільськогосподарських цілей, незалежно від сезонної зміни погоди, не конкуруючи таким чином, за орні землі і використовуючи стічні води як поживне середовище - не вимагаючи використання прісної води [120 - 122].

Технологія виробництва біодизеля із мікродоростей включає стадію вирощування біомаси, екстрагування із біомаси ліпідів та виробництво із ліпідів

біодизеля із використанням існуючих процесів та технологій, що використовуються для інших видів сировини. Після вирощування біомаси важливою операцією є збір та концентрування мікроводоростей. Вартість цієї операції складає 20-30% від загальної вартості витрат на виробництво біодизеля [123]. Технологія концентрування мікроводоростей може включати декілька процесів (фізичних, хімічних чи біологічних) в результаті реалізації яких досягається необхідний ступінь розділення твердої та рідкої фаз. Досвід показав, що хоча універсального методу збирання та концентрування мікроводоростей не існує (це все ще активна область для досліджень), для кожного конкретного виду водоростей можна розробити оптимальну економну систему [123, 124]. Після концентрування у більшості випадків застосовують зневоднення біомаси, в результаті збільшується максимальний термін її зберігання. Для мікроводоростей застосовують такі способи зневоднення як барабанне, розпилюючи, сублімаційне сушіння або сонячне сушіння [125].

Для виробництва біодизеля із біомаси повинні бути екстраговані ліпіди та жирні кислоти. Екстрагування здійснюється безпосередньо із ліофілізованої біомаси. Для екстрагування можуть бути використані такі розчинники як гексан, етанол, або суміш гексану і етанолу, що дозволяє вилучити до 98% очищених ліпідів та жирних кислот [126]. Дослідженнями [127] встановлено, що у випадку порушення жорсткої клітинної стінки водоростей з допомогою ультразвукової обробки вилучення цільового продукту збільшується з 4,8% до 25,9%. Із отриманої сировини біодизель отримують за традиційною технологією – переетиризацією рослинних масел. Ліпідна сировина складається із 90 – 98% (вагових) тригліцеридів та невеликої кількості моно- та дигліцеридів, містить вільні жирні кислоти (1 – 5)% і невеликі кількості фосфоліпідів, фосфатидів, каротинів, токоферолів, сполук сірки та сліди води [128].

1.6. Висновки до 1 розділу. Цілі та завдання досліджень

В результаті аналізу літературних даних встановлено, що серед існуючих технічних рішень, які могли б бути застосовані для зниження рівня екологічної небезпеки водойм дніпровських водосховищ шляхом використання ціанобактерій для виробництва енергоносіїв, найбільш перспективними є екологічні та біологічні. При

цьому біологічні (біодеструкція біомаси ціанобактерій) представляються найбільш перспективними, оскільки поряд із мінімізацією екологічної небезпеки дозволяють отримати значну кількість енергоносіїв, що є важливим для забезпечення енергетичної незалежності держави. Проте існуючі на сьогоднішній день технічні рішення не можуть бути безпосередньо застосовані для утилізації синьо-зелених водоростей без проведення додаткових теоретичних та експериментальних досліджень.

Тому основними завданнями досліджень є:

- проведення аналізу джерел екологічної небезпеки та можливості їх оцінювання у акваторіях Дніпровських водосховищ;
- наукове обґрунтування доцільності одержання біогазу із біомаси синьо-зелених водоростей (хімічні, мікробіологічні та біохімічні закономірності процесу);
- встановлення ефективності попередньої обробки біомаси ціанобактерій (ультразвукова та гідродинамічна кавітація) для інтенсифікації процесу розділення фаз вода – ціанобактерії та для збільшення повноти розкладу біомаси;
- дослідження ефективності вилучення із ціанобактерій ліпідів;
- дослідження кінетики синтезу із біомаси ціанобактерій біогазу;
- побудова математичної моделі процесу синтезу біогазу із синьо-зелених водоростей, перевірка її адекватності та визначення значень кінетичних констант, необхідних для розрахунку реальних процесів процесу;
- обґрунтування технологічної схеми збирання ціанобактерій для переробки їх на біогаз та добриво;
- дослідження доцільності використання відпрацьованого субстрату ціанобактерій як біоорганічного добрива;
- розроблення раціональної стратегії уникнення екологічної небезпеки від ціанобактерій шляхом використання їх у енергетичних та сільськогосподарських технологіях.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Загальна відомості про об'єкт та предмет дослідження

Теоретичні та експериментальні дослідження об'єкту предмету досліджень проводились за побудованою нами логічною послідовністю (рис. 2.1).

Об'єктом дослідження є екологічна небезпека штучних водосховищ Дніпровського каскаду, спричинена неконтрольованим розвитком ціанобактерій. Загострення екологічної небезпеки від неконтрольованого розвитку синьо-зелених водоростей в штучних водосховищах Дніпра тісно пов'язане із будівництвом гідроелектростанцій на площинних ділянках, чому передувало затоплення великих ділянок поверхні, де на протязі років проводилась антропогенна діяльність, створенням низькоглибинних акваторій. Внаслідок вмісту у воді водосховищах значної кількості живильних речовин для розвитку ціанобактерій (які потрапляють у воду із донної поверхні затоплених місць попередньої антропогенної діяльності та із стоками прибережних селітебних територій) та підвищеної температури мілководних ділянок водосховищ, розвиток водоростей став неконтрольованим і створив значну екологічну загрозу довкіллю. Серед багаточисельних механічних, фізико-хімічних, біологічних та екологічних методів попередження масового розвитку ціанобактерій найбільш ефективними є два останні, оскільки вони дозволяють позбутись причин, а не наслідків «цвітіння» води.

Предметом дослідження у дисертаційній роботі є процеси отримання енергоносіїв із використанням як сировини ціанобактерій. Пошук альтернативних джерел енергії в умовах зміни пріоритетів енергетичного ринку України є особливо актуальним. В ряду відновлювальних джерел енергії, які застосовуються в світовій практиці, чільне місце належить біомасі – відходам переробки деревини, сільськогосподарської продукції, спеціальним посадкам енергетичних рослин в лісівництві та в сільському господарстві. В деяких регіонах вирощування та використання рослин як сировини для виробництва енергоносіїв набрало таких масштабів, що спричинило зменшення до критичного рівня виробництво

сільськогосподарської продукції і спровокувало протести громадськості цих країн (Мексика, Латинська Америка).

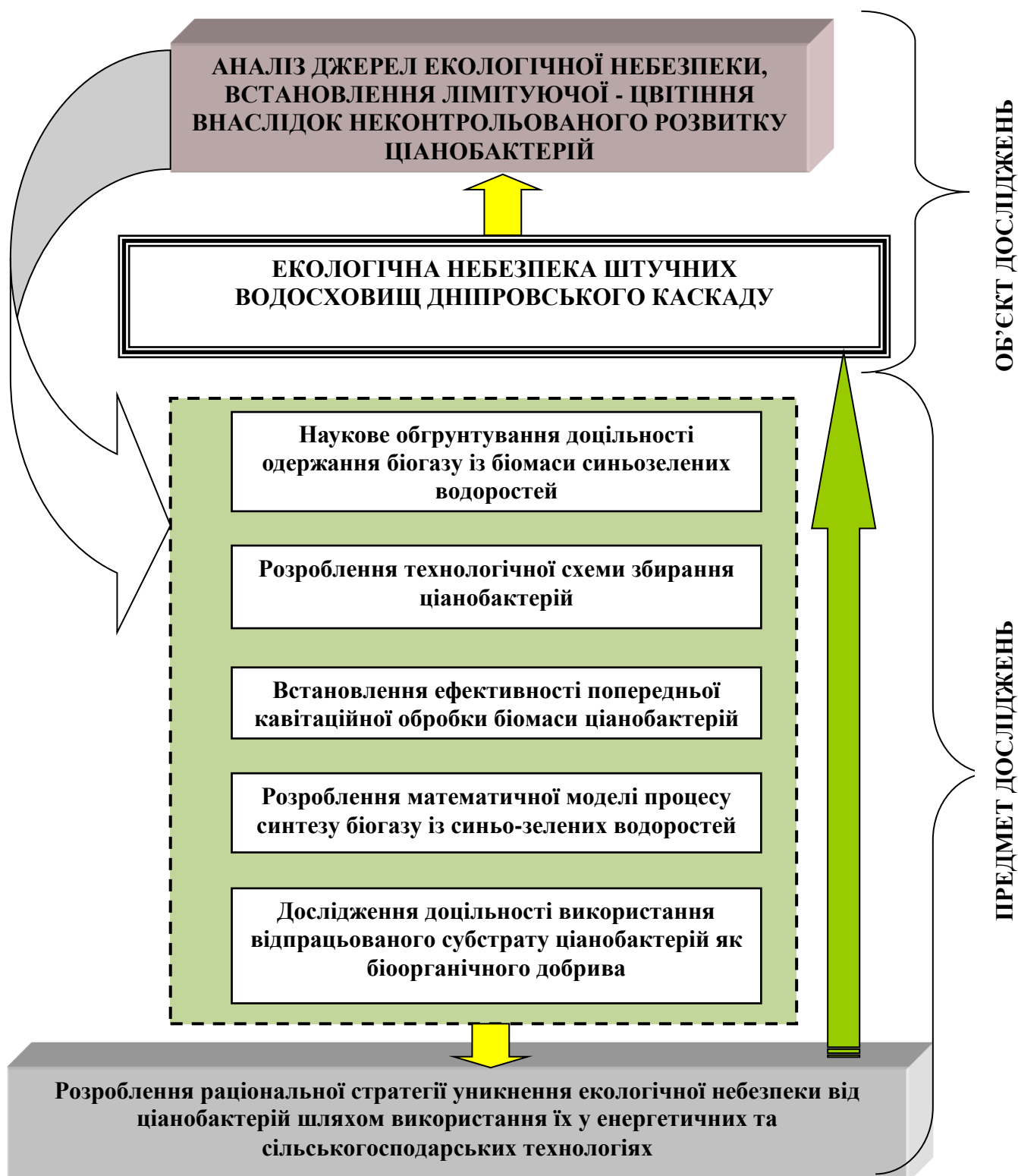


Рисунок 2.1 – Логічний взаємозв'язок об'єкту та предмету досліджень.

Тому останнім часом зусилля науковців направлені на пошуки технологій культивування та застосування для виробництва енергії таких видів біомаси, використання якої не впливало б на зменшення потенційних можливостей виробництва сільськогосподарської продукції та негативного впливу на довкілля. Ряд досліджень (Ізраїль, фірма Seambiotic, Японія, фірма Gas і NEDO, США, корпорація GreenFuel Technologies) показали що такою біомасою можуть бути водорості – як культивовані на спеціальних фермах, так і зібрані з поверхневих об'єктів гідросфери. Для України такою перспективною біомасою є ціанобактерії (синьо-зелені водорості), використання яких для виробництва енергії окрім забезпечення енергетичної безпеки держави дозволить мінімізувати екологічну небезпеку від неконтрольованого їх розвитку і негативного впливу на довкілля. Що ж відноситься до перспектив використання їх для отримання енергії, то саме мікрowodорості виявилися найбільш перспективними утилізаторами сонячної енергії: максимальне значення ККД фотосинтезу досягає 20%. Енергія, що міститься в 1 м³ біогазу, еквівалентна енергії 0,6 м³ природного газу або 0,7 дм³ нафти або 0,6 дм³ дизельного палива. Тому використання ціанобактерій під час їх масового розвитку (так званого «цвітіння») на акваторії водосховищ дніпровського каскаду задля отримання біогазу дозволить отримати не лише додаткове джерело енергії, а й призведе до поліпшення санітарно-гігієнічного стану води та прибережних територій.

2.2. Характеристика ціанобактерій

Домінуючими агентами, які неконтрольовано розмножуються у акваторіях штучних водосховищ Дніпровського каскаду та викликають надмірне «цвітіння» води, є представники родів *Microcystis*, *Phormidium*, *Merismopedia*, *Aphanizomenon*, *Anabeana* і *Oscillatoria* (рис. 2.2).

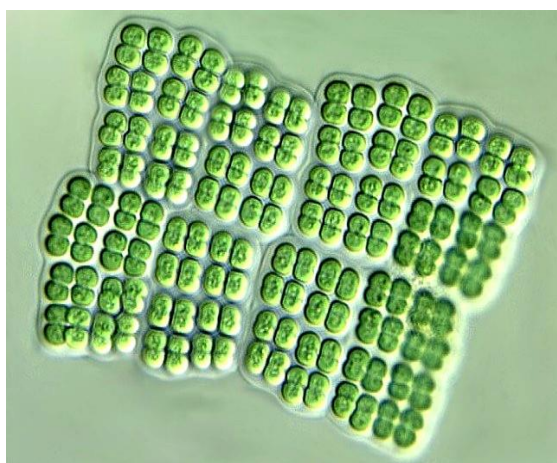
Здатністю утворювати метан володіють біля 50 видів із 17 родин, усі з яких належать до *Archaeobacteriobiontae*. Традиційно їх розглядають як групу метаноутворюючих бактерій, але філогенетично вона досить неоднорідна: виділено три порядки метаногенів: *Methanobacteriales*, *Methanococcales* та *Methanomicrobiales*.



1



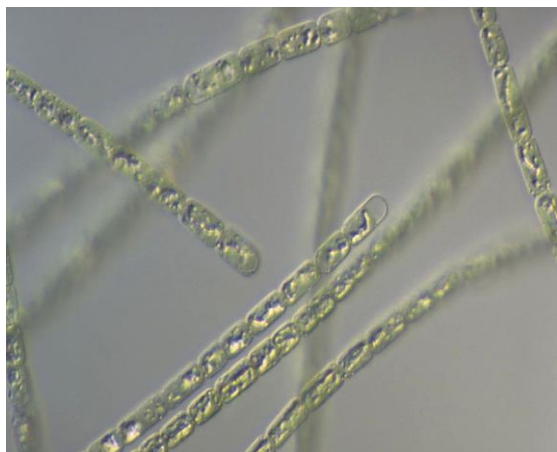
2



3



4



5

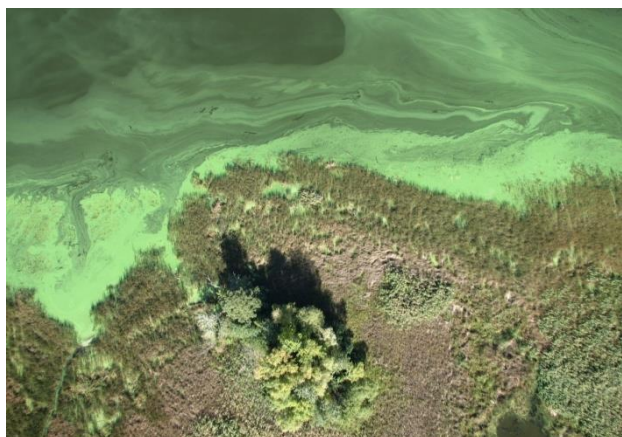


6

Рисунок 2.2 – Збудники «цвітіння» води дніпровських водосховищ – ціанобактерії (синьозелені водорості) *Anabaena* sp. (1), *Oscillatoria* sp. (2), *Merismopedia* sp. (3), *Microcystis* sp. (4), *Aphanizomenon* sp. (5), *Phormidium* sp. (6).

Процес неконтрольованого розвитку ціанобактерій в акваторіях водосховищ Дніпровського каскаду слід розглядати як біологічний сигнал негараздів у

біогідроценозах (рис. 2.3) та сигнал появи потужного джерела екологічної небезпеки в регіоні.



1



2

Рисунок 2.3 – «Цвітіння» води, викликане масовим розвитком ціанобактерій:

1 – аерофотографія, виконана за допомогою ДПЛА «Лелека»;

2 – прибережне скупчення біомаси синьо-зелених водоростей, утворене внаслідок вітрового нагону.

Усі метаногени – жорсткі анаероби, ріст деяких із них повністю пригнічується за появи в газовій фазі 0,004% O_2 . Перші з виділених у чисті культури види росли за окисно-відновлювального потенціалу середовища, що складало 300 мВ. Більшість із них мезофіли і мають оптимум росту в області температур 30 - 40°C, оптимум рН за рН = 6,5 - 7,5 і є галофілами.

Біля половини видів ціанобактерій автотрофні, вони фіксують вуглекислий газ ацетил-СоА-шляхом, низка із них здатна до азотфіксації (*Methanosarcina barkeri*, *Methanobacterium formicium*). Сірка засвоюється частіш за все у відновленій формі, тому можливо залучення до метаболізму молекулярної сірки та сульфат-аніону. Лише декілька видів (*Methanobrevibacter ruminantium*, *Methanococcus thermoithrophilicum*) можуть використовувати сульфат-аніон.

Окиснювати водень вуглекислим газом здатні практично всі метаногени, однак лише дві родини (*Methanosarcina*, *Methanotherix*) можуть декарбоксилювати ацетат. В результаті цього процесу вони власне і дають найбільший внесок у глобальну емісію метану. Метаногени завершують анаеробну деструкцію речовини, використовуючи молекулярний вуглекислий та чадний газ і водень, а також нижчі органічні кислоти, що виділяються в процесах бродіння. Більш 20% світових запасів метану мають біогенне походження.

2.3. Методика досліджень кавітаційної обробки синьо-зелених водоростей

Оскільки ціанобактерії мають досить щільну клітинну мембрану, процес екстрагування та біорозкладу може проходити з низькою інтенсивністю. Для руйнування клітинної мембрани було обрано метод кавітації, в процесі якої утворюються зони високого та низького тисків, які і руйнують клітинні мембрани. У цій роботі досліджувався вплив на процеси використання водоростей для виробництва енергії двох видів кавітації: акустичної та гідродинамічної.

2.3.1. Проведення акустичної кавітації. Для проведення акустичної кавітації суспензія ціанобактерій вводилась в ультразвуковий реактор (рис. 2.4).

Ультразвукові коливання (УЗ), частота яких складала 22кГц, потужність – 35 Вт, а інтенсивність – 1,65 Вт/см³ на одиницю об'єму) від генератора УЗДН-2Т передавались за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в досліджуване середовище ($V=150 \text{ см}^3$) [129, 130]. Протягом всього процесу через досліджувану суспензію барботували вуглекислий газ. Реактор безперервно охолоджувався проточною водою. Умови проведення ультразвукової обробки складали:

$$T=298 \text{ K};$$

$$P= 1 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$\nu_{\text{УЗ}}=22 \text{ кГц за умов дії газ/УЗ.}$$

Час оброблення досліджуваної суспензії синьо - зелених водоростей у ультразвуковому кавітаторі складав 15 хв.

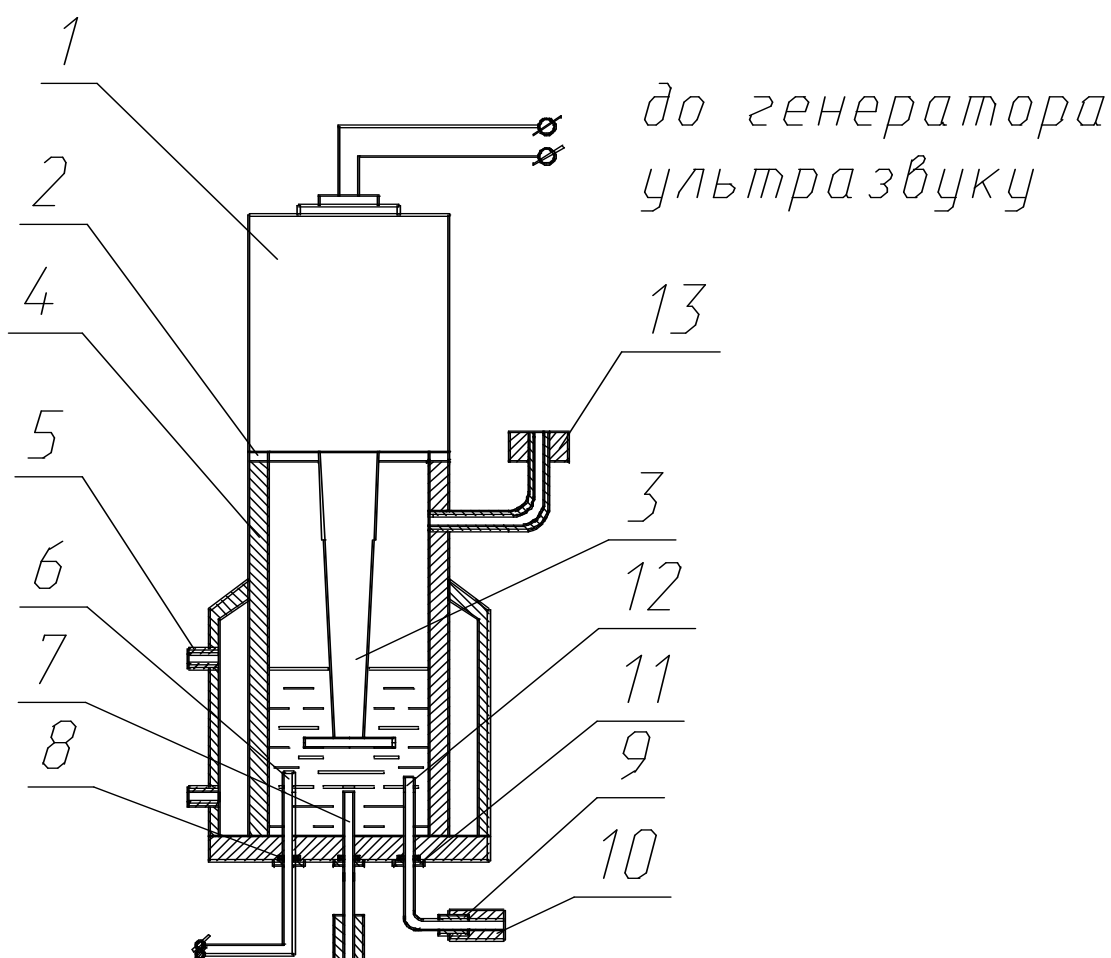


Рисунок 2.4 – Схема реактора для процесу обробки суспензії ціанобактерій ультразвуком: 1 – магнітостриктор, 2,8,9 – ущільнення, 3 – хвилевід, 4 – реактор, 5 – штуцери для теплоносіїв, 6 – термопара, 7 – штуцери вводу газів, 10, 11 – накидні гайки, 12 – пробовідбірник, 13 – штуцери виходу газів.

2.3.2. Здійснення гідродинамічної кавітації. Для визначення можливості інтенсифікації процесів отримання сировини для біоносіїв із біомаси СЗВ в кавітаційних апаратах змонтовано експериментальну установку – кавітатор динамічного типу, за допомогою якої проводились дослідження процесів деструкції мікробіологічних забруднень.

Схему даного експериментального стенду подано на рис. 2.5 та 2.6.

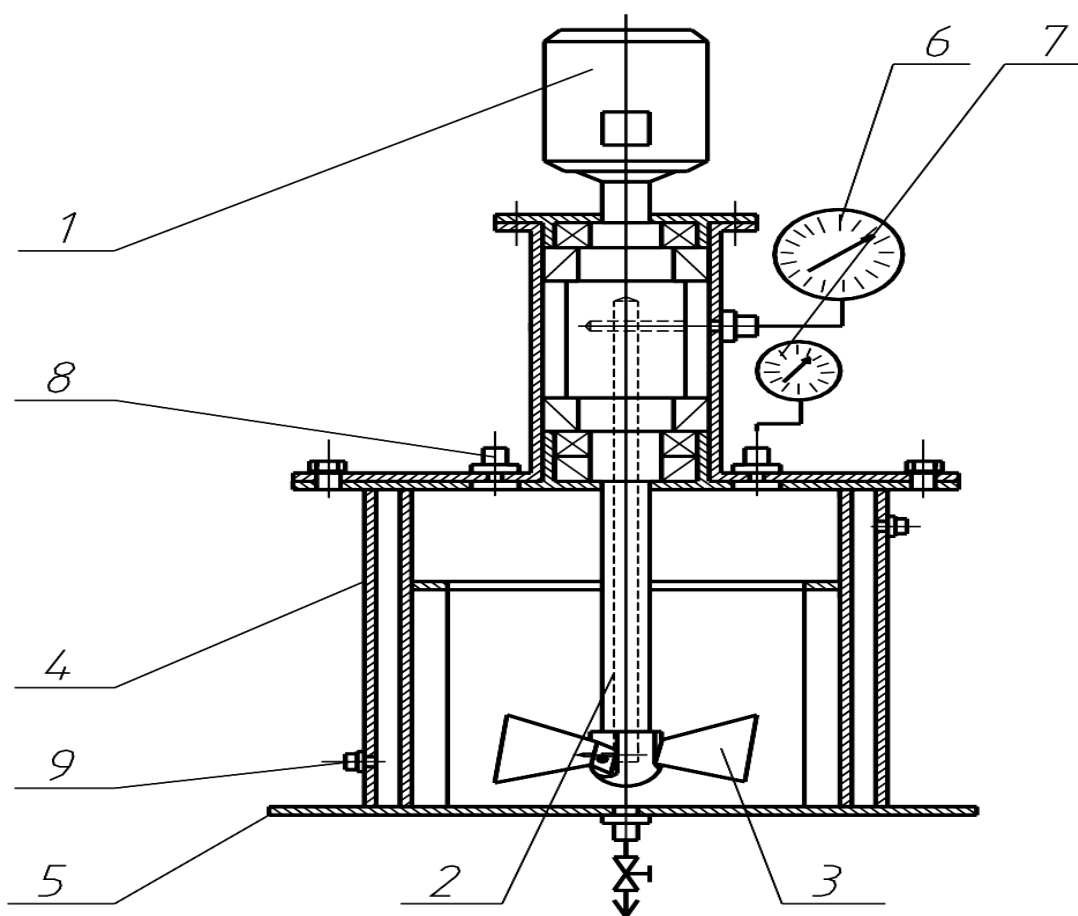


Рисунок 2.5 – Схематичне зображення лабораторно-експериментального стенду: 1 – електродвигун; 2 – вал; 3 – кавітаційний орган; 4 – робочий об’єм; 5 – підставка (рама); 6 – тахометр; 7 – манометр; 8 – пробовідбірники; 9 – штуцер для подачі теплоносія.

Установка складалася з електродвигуна 1, робочої ємності 4, об’ємом 1,5 літри виготовленої з органічного скла, кавітуючого органу 3, прикріпленого до порожнистого валу 2. Конструкція стаціонарно встановлена на раму 5. Як кавітуючий орган використовували трилопатеву крильчатку клиновидного профілю з гострою передньою і тупою задньою кромками.

Досліди проводили з водою, в яку вводились ціанобактерії, відібрані на Кременчуцькому водосховищі у м. Светловодськ. Перед початком експериментів водорості розбавлялись до вмісту сухої речовини 17,1 г/л, що відповідає реальній концентрації водоростей у місцях скупчення.



Рисунок 2.6 – Світлина лабораторної робочої установки (кавітатора).

У робочу ємність кавітатора заливали 1 л модельної суспензії. В умовах кавітаційного перемішування порівнювали ефект попередньої підготовки водоростей за частоти обертів робочого колеса 4000 об/хв. Час кавітаційної одробки складав 15 хв. Після кавітаційної обробки проба використовувалась в подальшому для дослідження ефективності розділення твердої та рідкої фаз в умовах відстоювання, а також для екстрагування ліпідів та для синтезу біогазу згідно методик, детально описаних нижче.

2.4. Методика експериментальних досліджень отримання енергоносіїв із синьо-зелених водоростей

Метою досліджень було встановлення впливу попередньої обробки водоростей на збільшення повноти отримання із них енергії та для інтенсифікації цього процесу. Дослідження проводились у 2 етапи: на 1-му етапі встановлювалась можливість

отримання ліпідів (сировини для виробництва біодизеля) шляхом екстрагування субстанції із ціанобактерій, на 2-му етапі досліджувалась можливість отримання біогазу шляхом анаеробного зброджування біомаси синьо-зелених водоростей. Для досліджень використовувались 4 види суспензій:

- проба №1.....- активний мул без ціанобактерій (використовувалась тільки для дослідження синтезу біогазу);
- проба №2 - ціанобактерії без будь якої обробки;
- проба №3 - ціанобактерії, оброблені у ротаційному кавітаторі – мішалці, який працював на протязі 10 хв.
- проба №4 - ціанобактерії, оброблені у полі ультразвукової кавітатції на протязі 15 хв.

На першому етапі досліджень визначався вміст органічної частини водоростей шляхом спалювання наважки висушених водоростей у печі за 550⁰С впродовж 15 хв. За результатами досліджень органічна частина складала 94% від загальної маси водоростей.

Досліджувались два варіанти використання ціанобактерій для отримання енергії:

1. Екстрагування ліпідів, які в подальшому можуть використовуватись для виробництва біодизелю.
2. Отримання біогазу.

Оскільки ціанобактерії мають досить щільну клітинну мембрану, процес екстрагування та біорозкладу може проходити з низькою інтенсивністю. Для руйнування клітинної мембрани було обрано метод кавітації, в процесі якої утворюються зони високого та низького тисків, які і руйнують клітинні мембрани. У цій роботі досліджувався вплив на процеси використання водоростей для виробництва енергії двох видів кавітації: - акустичної та гідродинамічної.

2.4.1. Методика дослідження екстрагування ліпідів. Для того, щоб визначити загальний вміст ліпідів у зібраній культурі, водорості висушувались за 80 ⁰С та перемелювались у ступці. Подрібнені водорості змішувались у ділильній лійці з 50 мл гексану та 50 мл води та інтенсивно перемішувались впродовж 10 хв. Тверда фаза водоростей та вода збиралась в нижній частині лійки, а гексан з екстрагованими

ліпідами – у верхній її частині. Вода з водоростями зливалась, після чого екстракт кількісно переносили у випарну чашку. Після випаровування гексану з чашки гравіметрично визначали кількість екстрагованих ліпідів.



Рисунок 2.7 – Світлина екстрагування ліпідів із синьо-зелених водоростей.

Для визначення максимальної кількості ліпідів, які можуть бути екстраговані із досліджуваних ціанобактерій, проводили екстракцію гексаном із суспензії водоростей (проби №2, №3 та №4). Для цього 60 мл розчину водоростей поміщали у ділильну лійку, додавали 50 мл гексану та інтенсивно перемішували впродовж 10 хв. Після відстоювання виділялись дві фази: нижня, яка складалась із суміші водоростей з водою та високов'язка верхня, яка складалась з гексану, екстрагованих органічних речовин, бульбашок повітря та механічних домішок.

Верхню фазу промивали та кількісно переносили у випарну чашку. Після просушування на водяній бані на поверхні чашки залишались ліпіди та сіро-зелений осад. Ліпіди повторно екстрагували гексаном та переносили у іншу випарну чашку.

Після випаровування гексану з неї, на поверхні залишався шар ліпідів, кількість яких визначали гравіметрично.

2.4.2. Методика дослідження кінетики отримання біогазу. Експериментальна установка для дослідження кінетики синтезу біогазу із синьо-зелених водоростей (без попередньої кавітаційної підготовки та після такої підготовки) представлена на рис. 2.8).

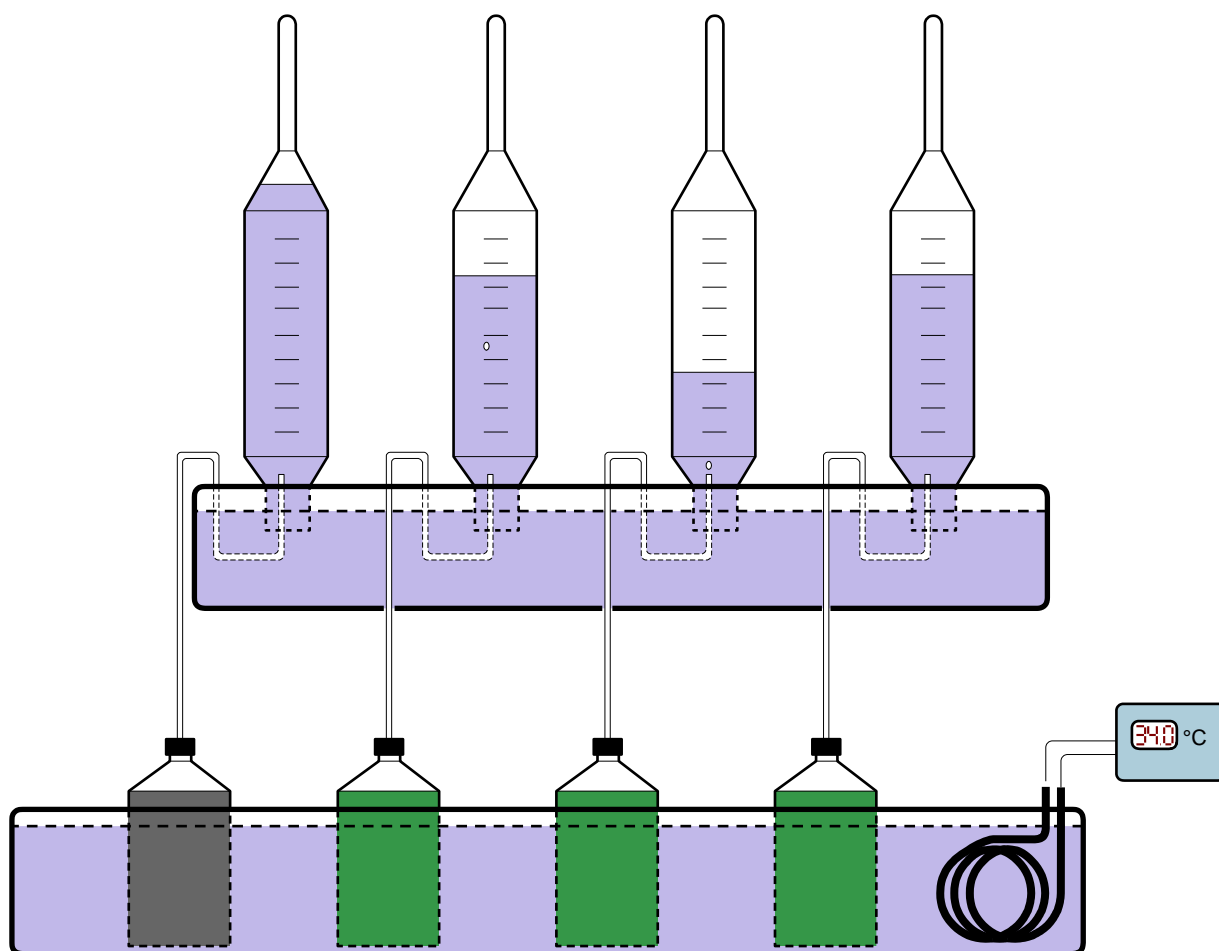


Рисунок 2.8 – Експериментальна установка дослідження процесу отримання біогазу.

Для проведення експериментів отримання біогазу з ціллю імітації складу верхнього шару водосховища, в якому знаходиться невелика кількість анаеробних бактерій, для інтенсифікації процесу анаеробного розкладу, проби №2, №3 та №4 змішувались з первинним мулом очисних споруд, у якому міститься значна кількість анаеробних бактерій. До 900 мл кожної з проб добавляли по 50 мл мулу (концентрація

сухої речовини 24,0 г/л; органічна частина складала 69,3%) та поміщали в окремі реактори експериментальної установки, представленої на рис.2.8 (пробу №1 в реактор 1, пробу №2 в реактор 2, пробу №3 в реактор 3, а пробу №4 в реактор 4). Загальний вид досліджень на установці представлений на рис.2.9.



Рисунок 2.9 – Світлина досліджень процесу отримання біогазу.

Для того, щоб знати яка частина біогазу виділяється з мулу, а яка з водоростей, готували нульову пробу шляхом змішування 50 мл мулу з 900 мл води та поміщали у реактор 1. Отримані розчини водоростей мали $pH=4,57-4,78$, що пояснюється початком фази ацетогенезису. Оптимальним для анаеробного розкладу є pH в межах 7-7,5, тому pH в реакторах коригували до 7,5 шляхом добавляння невеликої кількості розчину $NaOH$. Реактори закривались герметичними корками з газовідвідними

корками. Утворений біогаз збирався у градуйовані колби, які були занурені у воду, рН води підтримувався нижче 5. Оскільки за низьких рН неорганічний вуглець знаходиться у формі CO_2 , це дозволяло уникнути розчинення вуглекислого газу, присутнього у біогазі, у воді. Реактори обмотували чорним поліетиленом для недопущення потрапляння світла та поміщали у водяну баню, в якій підтримувалась температура $34\text{ }^\circ\text{C}$ (мезофільні умови). Вміст реакторів перемішували впродовж 1 хв кожних 2 дні. Загальна тривалість досліджень склала 52 дні.

2.5. Методика дослідження елементного складу ціанобактерій

Дослідження елементного складу висушених ціанобактерій проводились на рентгенофлуоресцентному аналізаторі EXPERT 3L, загальний вигляд якого представлений на рис.2.10.

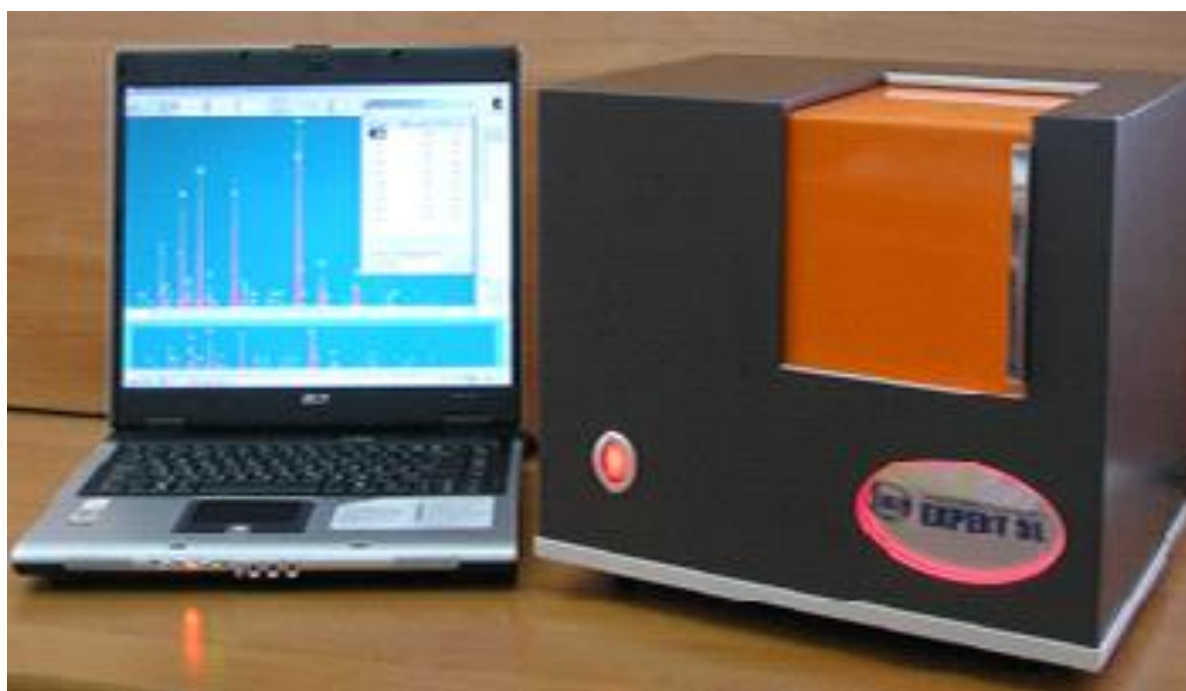


Рисунок 2.10 – Загальний вигляд рентгенофлуоресцентного аналізатора EXPERT 3L.

Призначення рентгенофлуоресцентного аналізатора EXPERT 3L – вимірювання масової частки (%) основних хімічних елементів методом рентгенофлуоресцентного аналізу. Діапазон вимірюваних хімічних елементів

(діапазон контролю): від магнію (^{12}Mg) до урану (^{92}U). В процесі взаємодії зразка з високоенергетичним рентгенівським випромінюванням частина випромінювання проходить через зразок, частина розсіюється, а частина поглинається речовиною зразка. Поглинання рентгенівського випромінювання речовиною призводить до появи відразу декількох ефектів, одним із яких є рентгенівська флуоресценція – випускання речовиною вторинного рентгенівського випромінювання. В аналізаторі EXPERT 3L реалізована методика енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного елементного аналізу за методом фундаментальних параметрів з порушенням характеристичного випромінювання атомів проби фотонами гальмівного спектру малопотужної рентгенівської трубки і реєстрацією цього випромінювання напівпровідниковим PIN-детектором з термоелектричним охолодженням.

Досліджувану пробу поміщали у вимірювальну камеру блоку з вимірювання. У камері за умови закритої кришки проба опромінювалась рентгенівським випромінюванням, що генерувалось УРВ. Детектор з передпідсилювачем перетворював енергію фотона в електричний сигнал, амплітуда якого пропорційна енергії фотона. Далі сигнал через сигнальний кабель надходив на модуль спектрометричного підсилювача, де піддавався формуванню та підсиленню. Після закінчення експозиції накопичений спектр завантажувався з буфера накопичення в буфер обробки (пам'ять комп'ютера). За допомогою встановленого комп'ютері програмно-методичного забезпечення, виконувалась повна математична обробка спектру. Результати вимірювань отримували у вигляді таблиць із переліком виявлених елементів і зазначенням їх концентрацій.

2.6. Висновки до 2 розділу

Таким чином, другому розділі нами сформульована загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження, розроблений алгоритм проведення теоретичних та експериментальних досліджень. Приведена характеристика ціанобактерій, які неконтрольовано розмножуються у акваторіях штучних водосховищ Дніпровського каскаду і викликають надмірне «цвітіння» води і є чинником створення екологічної небезпеки цього регіону.

Описана методика досліджень попередньої кавітаційної обробки синьо-зелених водоростей з ціллю підвищення ефективності отримання із них енергоносіїв (у дослідженнях проводилась попередня обробка методом акустичної кавітації та методом гідродинамічної кавітації).

Описана методика експериментальних досліджень отримання енергоносіїв із синьо-зелених водоростей. Досліджувалось екстрагування ліпідів із синьо-зелених водоростей та кінетика синтезу біогазу.

Описана інструментальне забезпечення та методика дослідження елементного складу ціанобактерій на рентгенофлуоресцентному аналізаторі EXPERT 3L.

Основні результати досліджень, описаних у 2 розділі дисертаційної роботи, відображені в публікаціях [131 - 146].

РОЗДІЛ 3

ОЦІНКА СТУПЕНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ, ЩО ФОРМУЄТЬСЯ
ВНАСЛІДОК НЕКОНТРОЛЬОВАНОГО РОЗВИТКУ ЦІАНОБАКТЕРІЙ

3.1. Аналіз джерел екологічної небезпеки у акваторіях Дніпровських водосховищ Кременчуцького територіально-виробничого комплексу

Схема формування екологічної небезпеки в акваторіях Дніпровських водосховищ Кременчуцького територіально-виробничого комплексу представлена на рис. 3.1.



Рисунок 3.1 – Схема формування екологічної небезпеки в акваторіях Дніпровських водосховищ Кременчуцького територіально-виробничого комплексу.

Аналіз представленої на рис. 3.1 схеми формування екологічної небезпеки в акваторіях Дніпровських водосховищ Кременчуцького територіально-виробничого комплексу свідчить про суттєвий вплив донних відкладень, які мають техногенне

походження, суттєвий вплив на їх генезис та трансформацію спричиняють екстремальні природні фактори та масовий неконтрольований розвиток синьо-зелених водоростей [42].

Першою ГЕС, яка була побудована на Дніпрі біля Запоріжжя у 30-ті роки ХХ сторіччя, був Дніпрогес. Основною функцією цієї ГЕС було виробництва електричної енергії, але одночасно вирішувалось ще одне важливе завдання – підняття рівня води у Дніпрі, що давало можливість суднам долати ділянки ріки, яку перетинали пороги. Завдяки цьому судноплавний шлях став доступним на всьому проміжку глибинної частини Дніпра аж до Чорного моря. З погляду екологічної безпеки Дніпрогес є найбільш досконалою гідротехнічною спорудою завдяки тому, що внаслідок специфічних геологічних умов (біля Запоріжжя русло Дніпра затиснуте в каньйон) результати його будівництва не створюють значного впливу на довкілля. Тому хоча перепад рівнів води на верхньому та нижньому б'єфах і високий (~60 м), але об'єм води, яка знаходиться у водосховищі, не призводить до суттєвої зміни водного режиму Дніпра.

Після Другої світової війни темпи будівництва нових ГЕС на Дніпрі значно інтенсифікувались, в Дніпровський каскад увійшли Каховська ГЕС (здана в експлуатацію в 1956 р.), Кременчуцька ГЕС (почала роботу у 1962 р.), Київська ГЕС (введена в дію в 1964 р.), Дніпродзержинська ГЕС (збудована в 1964 р.), Канівська ГЕС (здана в експлуатацію в 1975 р.). Але греблі цих гідроелектростанцій перетинають Дніпро у рівнинній місцевості. Тому необхідним було створення водосховищ із величезними площами акваторій та великими міліметровими ділянками, які характеризуються незначними перепадами рівнів верхнього та нижнього б'єфів (табл. 3.1). В загальному балансі електроенергії, яку виробляє Україна, частка Дніпровських ГЕС складає всього 1,05% (в середньому за рік сумарно каскад Дніпровських електростанцій продукує 10,1 млрд. кВт·год електроенергії). Тому вплив на кількісні показники енергетики України енергетичних показників Дніпровського каскаду електростанцій незначний, його привабливість полягає у належності до відновлювальних джерел енергії.

Таблиця 3.1 – Технічні характеристики Дніпровських водосховищ

Водосховища	Ки- їв- ське	Ка- нів- ське	Кре- мен- чуць-ке	Дні- про- дзер- жин- ське	Дні- пров- ське	Ка- хов- ське	Разом
Площа дзеркала, км ²	922	642	2250	567	400	2155	6936
Повний об'єм, км ³	3,73	2,48	13,52	2,46	3,32	18,18	43,7
Найбільша глибина, м	14,5	21,0	28,0	16,0	53,0	24,0	146,5
Середня глибина, м	4,0	3,8	6	4,3	8,3	8,4	6,3
Мілководдя, % від загальної площі	40	24	18	31	36	5	20
Середньорічне виробництво електроенергії, млн. кВт·год	797	972	1506	1328	4008	1489	10100

Окрім очікуваного результату – виробництва дешевої електроенергії, побудова ГЕС спричинила і загрозовий для екологічної безпеки України результат – значне погіршення екологічного стану Дніпра. Побудова та експлуатація Дніпровського каскаду ГЕС незворотно змінила гідростатичний та гідродинамічний режим Дніпра та радикально погіршила якісні показники води Дніпра.

Такі негативні для навколишнього природного середовища наслідки викликані двома головними причинами:

1. Затоплення водами новостворених водосховищ територій, де були розміщені населені пункти, сільськогосподарські угіддя, тваринницькі ферми, життєвий простір населення.
2. Значне зменшення швидкості течії Дніпра.

В загальному сумарна площа водосховищ ГЕС Дніпровського каскаду складає біля 7000 км², в цих водосховищах знаходиться біля 45 км³ води. Якщо врахувати, що річний стік Дніпра складає біля 50 км³ води, то стає зрозумілим, що об'єм води, який наповнює штучні водосховища Дніпра, близький за значенням до його річного стоку. Завдяки появі штучних водосховищ переріз русла ріки, який визначає швидкість неперервного потоку, став на порядки більшим, тому у водосховищах (зокрема у Кременчуцькому, яке є найбільшим) швидкість руху води настільки мала, що її можна вважати стоячою. Виходячи із цього справедливим буде приймати сучасний стан Дніпра у середньому та нижньому руслі не як ріку, а як каскад проточних ставів великої площі акваторії та об'єму.

Виходячи із наведеної вище інформації найбільш методологічно вірним буде прийняття лімнологічного підходу для дослідження Дніпровської екосистеми. Величезні площі сільськогосподарських угідь, які знаходяться під водами новостворених водосховищ, спричинили насичення річкових вод органічними сполуками. Кількість цих сполук безперервно поповнюється із потраплянням в Дніпро величезних мас муніципальних та промислових стоків, забруднених дощових стоків та талих снігових вод. Прибережні зони на відміну від плавневих заростей Дніпра в прадавні часи включені в інтенсивні рільничі технології, завдяки чому поверхневі води (які пізніше потрапляють в Дніпро) насичуються мінеральними та органічними добривами. Такі радикальні зміни (значне зменшення течії Дніпра у великих водосховищах аж до практично стоячого стану та збагачення органічними забрудненнями) в кінцевому рахунку привели і до радикальної зміни біоти ріки. Результатом створення нових взаємозв'язків у новій біоті та створення нової біотичної ієрархії і став бурхливий неконтрольований розвиток синьо-зелених водоростей, які заповнили новостворені водосховища Дніпра [42, 144] (рис. 3.2).

В залежності від гідродинамічних умов, форми берегової лінії, сили та напрямку вітру синьо-зелені водорості в різний час концентруються в різних частинах Дніпровських водосховищ. Цей факт і спричинив втрату Дніпром здатності до самоочищення, що викликало прогресуючий неконтрольований розвиток синьо-зелених водоростей (рис. 3.3).



Рисунок 3.2 – Вид споруд Кременчуцької ГЕС та Світловодського порту зверху.



Рисунок 3.3 – Скупчення синьо-зелених водоростей біля Кременчуцької ГЕС.

Характер біологічного циклу життя та смерті синьо-зелених водоростей спричиняє їх домінуючу роль в екосистемі Дніпра. Оскільки синьо-зелені водорості

не потребують зв'язку із ґрунтовим середовищем, на чисельність їхньої популяції не впливає глибина водосховища. Тому під впливом вітру синьо-зелені водорості (рис. 3.4), мігрують всією акваторією водосховища, що створює умови для їх прогресуючого розмноження. Питома густина ціанобактерій дещо менша густини води, тому навіть після сильного шторму вони за незначний час спливають на поверхню та інтенсивно розвиваються, споживаючи сонячну енергію. Досить швидко утворюється щільний поверхневий шар із синьо-зелених водоростей, який зменшує коефіцієнт відбивання сонячного проміння. Це в свою чергу сприяє додатковому прогріванню поверхневого шару (де скупчені ціанобактерії), а отже і прискоренню розвитку водоростей – процес стає автокаталітичним. Сприяє неконтрольованому розвитку ціанобактерій і відсутність біологічних видів, для яких вони були б кормом.



Рисунок 3.4 – Космічна світлина переміщення ціанобактерій Кременчуцьким водосховищем вітром.

Наслідками неконтрольованого розвитку ціанобактерій у штучних водоймах Дніпра є перетворення води ріки в період розкладання синьо-зелених водоростей (з другої половини липня до кінця вересня) у брудну рідину із сильним неприємним запахом. Це робить неможливим очищення річкової води до вимог стандартів на питну воду на станціях первинного очищення водозаборів прибережних міст. Повітря атмосфери наповнюється нудотним запахом гниття, що спричиняє численні захворювання дихальних шляхів. Збіднення в процесі гниття ціанобактерій води Дніпра киснем спричиняє задуху цінних порід риб (судак, лящ, жерех, чехоня та ін.), наносячи значну шкоду рибному господарству держави (рис. 3.5). Свідченням задухи є масове спливання загиблої риби на поверхню та її розкладання, що створює додаткову екологічну загрозу екосистемі. Катастрофічне зменшення вмісту кисню в воді підтверджується також результатами аналізів складу повітря над акваторією Рибінського водосховища в період його цвітіння. Серед компонентів автори [48] виявили метан, який утворюється в процесі анаеробного бродіння. Таким чином під час розкладання синьо-зелених водоростей зменшення концентрації кисню в річковій воді настільки значне, що у поверхневому шарі створюються умови для їх безкисневої ферментації.

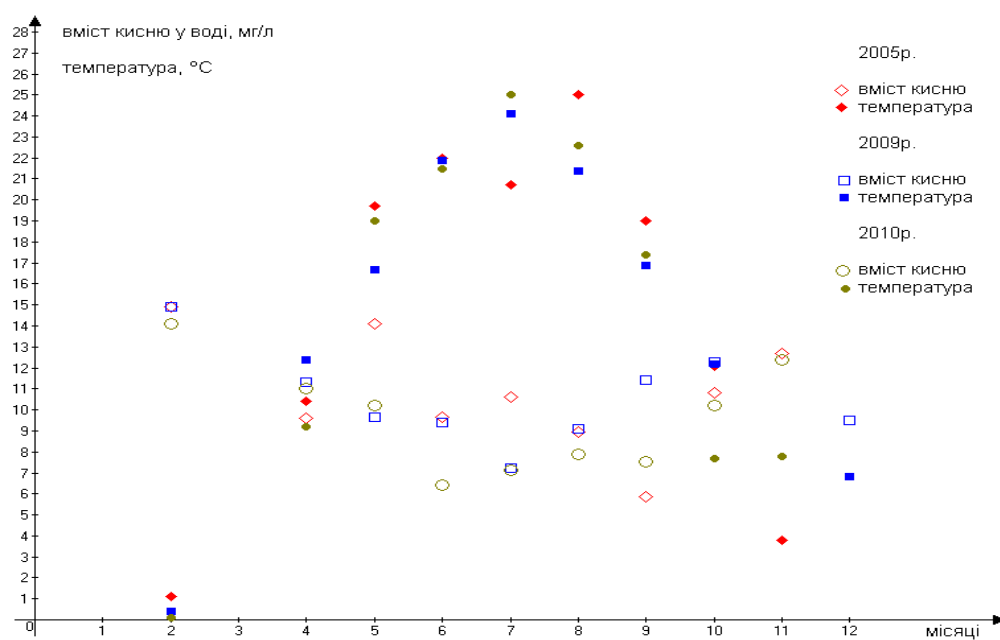


Рисунок 3.5 – Динаміка зміни вмісту кисню та температури у дніпровській воді поблизу Кременчука.

Внаслідок коливань рівня води в штучних водосховищах досить часто проходить затоплення широких прибережних смуг Дніпра, на затоплені акваторії (плавні, озера, рукави та стариці Дніпра) потрапляють ціанобактерії. Результат – замулення та практично повна загибель відомих піщаних Дніпровських пляжів – гордості та окраси Дніпра, відомих рекреаційних зон. Неприємний нудотний запах водоростей, які розкладаються, значно зменшив популярність та масовість водного туризму, а сама акваторія ріки у літню пору перетворюється на джерело небезпечного мікробіологічного забруднення.

3.2. Оцінювання з допомогою узагальнених показників ступеня екологічної небезпеки, що формується у водоймищах під впливом синьо-зелених водоростей

Оцінювання є необхідною передумовою проведення в подальшому із використанням отриманої інформації аналізу, прийняття рішення, виконання певних дій. Важливе значення має оцінювання ступеня екологічної небезпеки (ЕН), оскільки отримані дані повинні стати основою для розроблення та реалізації стратегії її мінімізації, а порівняльний аналіз оцінки ступеня ЕН ряду об'єктів визначає пріоритетність реалізації такої стратегії для певного об'єкту із цієї множини за умови необхідності поетапного планування дій в умовах обмеженості часу чи фінансування. Разом із тим серед дослідників до цього часу немає єдиної думки щодо вибору оптимальних способів, методів та методології оцінки ступеня ЕН. Зокрема, найбільше суперечок серед дослідників викликає питання вибору підходу до оцінки ЕН, її методологія, доцільність використання певних методів оцінки ЕН для різних цілей.

Виходячи з вище викладеного можна стверджувати, що з метою розробки та реалізації ефективної системи управління екологічною безпекою назріла нагальна необхідність розробки класифікації методів оцінювання станів екологічної небезпеки.

На основі методології, яка застосована авторами [149] для розроблення структури соціогенного класу екологічної небезпеки, нами створена ієрархічна структура методів оцінки стану ЕН, яка представлена на рис. 3.6.

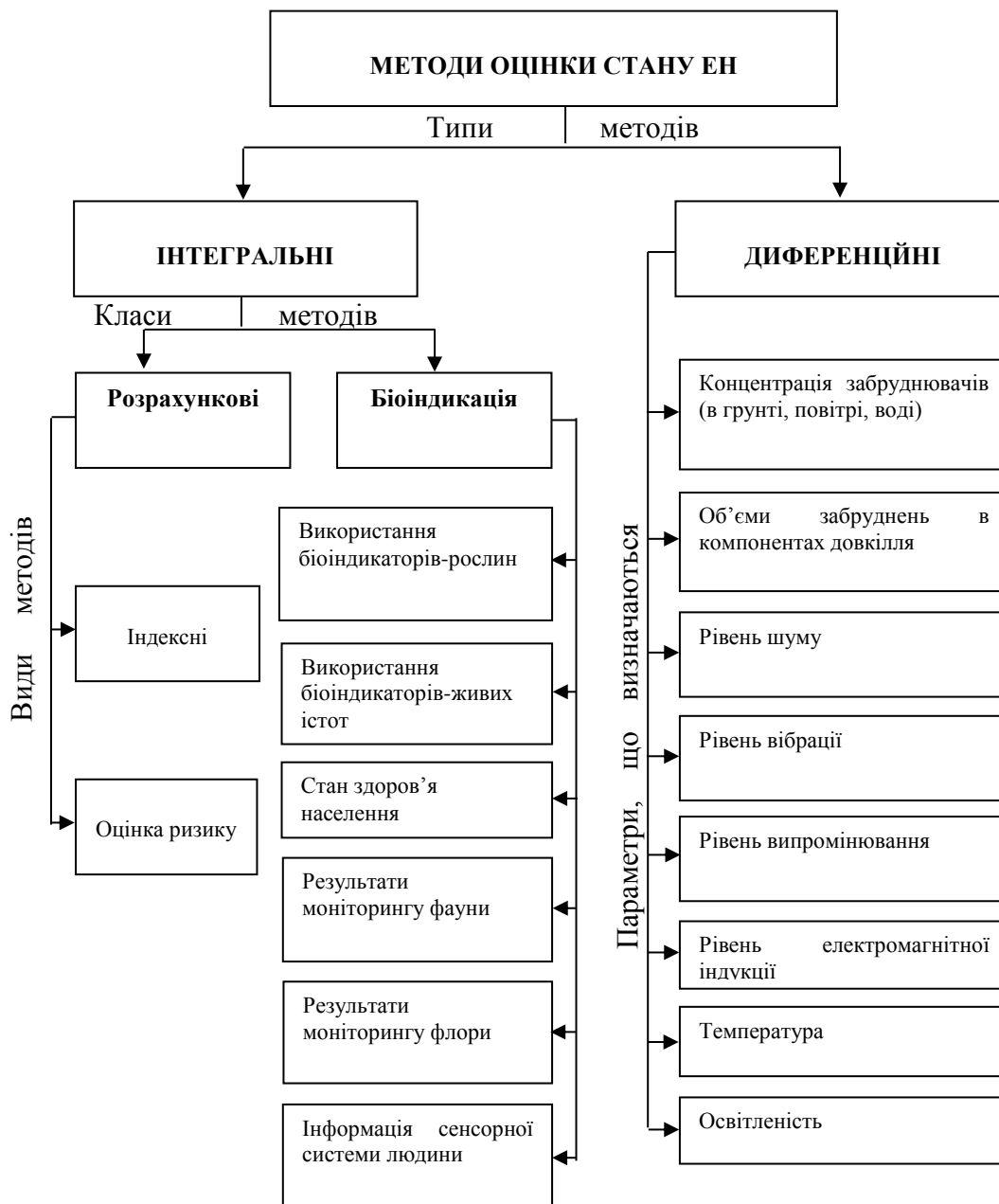


Рисунок 3.6 – Ієрархічна класифікація методів оцінки стану екологічної небезпеки.

У відповідності із розробленою класифікацією, всі методи оцінки стану ЕН розподіляються на два типи: інтегральні та диференційні. Диференційні методи широко відомі і знайшли своє відображення у численних дослідженнях. Щодо впливу синьо-зелених водоростей на ЕН водоймищ Дніпровського каскаду, то вони виражаються більше всього у опосередкованому впливі на якісні показники води в

водосховищі (вміст кисню, іонів амонію, марганцю, сірководню і т.п.), про що детально описано вище.

Інтегральні методи поділяються на два класи: розрахункові (що характеризується кількісними показниками) та біоіндикацію (непрямі методи оцінки).

Слід зауважити, що подібну класифікацію можна запропонувати і для оцінки стану ЕН окремих компонентів довкілля – гідросфери, атмосфери та літосфери. У цьому випадку слід тільки обмежитись чинниками впливу для компоненти навколишнього середовища, яка оцінюється.

До розрахункових методів оцінки ЕН ми відносимо індексну оцінку та оцінку ризику.

Суть індексних методи інтегральної оцінки стану ЕН зводиться до встановлення індексу у вигляді конкретного виду функції, значення якої може змінюватись в певних межах, і в яку входять показники стану окремих компонент довкілля (гідросфери, атмосфери та літосфери). Такий показник претендує на комплексну оцінку стану ЕН регіону, промислового чи іншого об'єкту.

Індексна інтегральна оцінка стану ЕН має суттєвий недолік – внаслідок індивідуального вибору кожним дослідником виду функції, яка б (за переконанням цього дослідника) адекватно описувала стан ЕН через його диференціальні показники, індексні методи оцінки є суб'єктивними, функцію залежності між комплексними розрахунковими оцінками стану ЕН, введених різними дослідниками, знайти важко, а здебільшого і неможливо. Значення цих показників не допоможуть, також, вибрати стратегію застосування організаційних чи технічних заходів з ціллю мінімізації рівня ЕН. Для випадку оцінки впливу синьо-зелених водоростей на ЕН водоймищ Дніпровського каскаду індексна інтегральна оцінка стану ЕН ускладнена, оскільки вирізнити їх вплив на окремі якісні характеристики компонент довкілля у кількісних показниках неможливо. Тому для досліджуваного випадку індексна інтегральна оцінка стану ЕН не може бути застосована.

Впливу сформованої ЕН на здоров'я населення також присвячена значна кількість досліджень. У них досить часто динаміку зміни захворюваності на певні хвороби, смертність пов'язують із дією або певного об'єкту, або певних

забруднювачів однієї (або декількох) компонентів довкілля, підтверджуючи це кореляцією динаміки зміни цього показника здоров'я населення із динамікою зміни ЕН. На сьогоднішній день відсутня інформація, яка б пов'язувала динаміку розвитку ціанобактерій із захворюванням людей, тому виконувати такий аналіз для оцінки поширеності синьо-зелених водоростей у акваторіях водосховищ Дніпровського каскаду не представляється можливим.

Динаміку зміни якісного та кількісного стану фауни та флори в певному регіоні дослідники часто пов'язують із впливом антропогенної діяльності – формуванням ЕН внаслідок забруднення довкілля. Такі дослідження носять в основному якісний характер, а підтвердженням впливу сформованої ЕН на зміни видового складу та кількісних характеристик фауни і флори в досліджуваному регіоні є кореляція між цими змінами та кількісними (в основному – диференційними) оцінками стану ЕН. Оскільки відсутня інформація щодо кількісного зв'язку між об'ємами загибелі риби та динамікою розвитку ціанобактерій, то і цей показник носить якісний, а не кількісний характер.

Оцінка ступеня ЕН з допомогою сенсорної системи людини є, напевно, найбільш суб'єктивною і недостовірною, проте саме вона набирає найбільшого розголосу у медіа, викликає найбільш гучні дебати. До такої оцінки можна віднести такі категорії як «брудна вода», «запилене повітря», «сморід» і т. п. Яскравим прикладом є боротьба із смородом у м. Львові. Слід сказати, що після індикації ЕН з допомогою сенсорної системи людини важливим є завдання переходу до диференційної оцінки - ідентифікації джерела створення ЕН з тим, щоб розробити та впровадити комплекс заходів з ціллю мінімізації ЕН (у Львові це завдання до цього часу не вирішене). Що ж відноситься до динаміки розвитку ціанобактерій у водосховищах Дніпровського каскаду, то як і в попередніх випадках оцінка збільшення смороду із збільшенням кількості синьо-зелених водоростей (що, як детально описано вище, пов'язано із біологічним розкладом водоростей, які загинули) зафіксована і описана у роботах багатьох дослідників, але вона також носить якісний характер, кількісних оцінок інтенсивності смороду не проводилось.

Таким чином представлена інформація свідчить, що єдиним способом кількісної оцінки ЕН від неконтрольованого розвитку ціанобактерій є диференційні методи оцінки опосередкованого впливу на довкілля шляхом моніторингу якісних показників води в водосховищі (вміст кисню, іонів амонію, марганцю).

3.3. Наукові підходи до вирішення проблем екологічної безпеки водойм

Співставлення результатів аналізу, приведені вище свідчать що об'єкт досліджень (каскад Дніпровських водосховищ) суттєво відрізняється від відомих об'єктів, заходи щодо забезпечення екологічної безпеки в яких успішно апробовані (озера Канади та крупні станції очищення стічних вод). Тому скористатись досвідом підвищення рівня екологічної безпеки на цих об'єктах проблематично. Головним чином це пов'язано із тим, що у штучних водосховищах Дніпровського каскаду втрачена здатність до самоочищення, яка властива озерам Канади і їх неможливо структурувати у вигляді послідовно розміщених резервуарів, у кожному із яких здійснюється свій етап відновлення (за таким принципом побудовані муніципальні полігони очищення стічних вод). Але все-таки існує можливість відновлення якості води Дніпра, етапи якої описані нижче.

Евтрофність штучних водосховищ Дніпровського каскаду, яка обумовлюється неконтрольованим розвитком синьо-зелених водоростей, досягає мінімальних значень на період їхньої вегетації. Адже розвиток біомаси ціанобактерій неможливий без забезпечення певних умов середовища, серед яких важливим є певний вміст компонентів живлення у воді водосховищ. Розвиток ціанобактерій можна порівняти із функціонуванням активного мулу у аеротенках: як і активний мул синьо-зелені водорості використовують як живильне середовище біогени. На подальшій фазі вони відмирають і розкладаються, повертаючи у водне середовище вилучені на фазі розвитку біогени, і тому знову забруднюють водойму.

В загальній масі синьо-зелених водоростей одночасно присутні різні покоління культури, тому процеси очищення та забруднення водойми накладаються. На фазі розвитку синьо-зелені водорості в процесі фотосинтезу виділяють кисень, збагачуючи ним поверхневий шар води водосховищ. А на стадії відмирання та

розкладу ціанобактерії споживають кисень, збіднюючи на нього водойму. Процес проходить не лише у поверхневому шарі (середовищі життєдіяльності ціанобактерій), а й у глибинних шарах, куди опускаються відмерлі ціанобактерії.

В загальному балансі процес споживання кисню є превалюючим над процесом його синтезу, і тому в кінцевому рахунку вода водойми збіднюється на кисень. Оскільки втрати кисню водою штучних водойм суттєві, створюються умови для анаеробного розкладу органічних компонентів в товщі водойм. Це підтверджується тим, що аналіз проб повітря, які були взяті над акваторією Рибінського водосховища в період розвитку ціанобактерій засвідчив певний вміст метану [48]. Це підтверджує, що необхідною умовою очищення водойм є вилучення із них біомаси синьо-зелених водоростей. Подальший шлях вилученої маси – її диференціація в мікробіологічному процесі ферментації на воду, технічний жир, біогаз та добриво. За умови використання для збору ціанобактерій акваторії всіх водосховищ Дніпровського каскаду і глибини відбору поверхневого шару 5 см, об'єм зібраної води складе $7 \cdot 10^9 \text{ м}^2 \times 0,05 \text{ м} = 0,35 \text{ км}^3$. Це співрозмірно з об'ємом стічних вод мегаполіса. А для деяких великих міст річний об'єм стоків навіть в 1,5 – 2 рази більший (для Києва він складає $0,44 \text{ км}^3$).

Результати досліджень [68, 69, 72, 74, 77, 94-101, 131-148] свідчать, що синьо-зелені водорості є прекрасною сировиною для виробництва біогазу. Згідно із описом цих досліджень реактор (рис.3.7) був заповнений досліджуваним середовищем (дніпровська вода, насичена ціанобактеріями). Реакційна маса в реакторі була піддана анаеробному бродінню. В дослідженнях [94-101] дослідники не змогли витримати режим сталих температур, тому спостереження за виділенням газу велись за умов добового коливання температури в межах $15\text{--}30^\circ\text{C}$, що відповідає мезофільному періоду бродіння. Із реактора відбирався газ, який постійно виділявся в процесі бродіння, кількість виділеного біогазу реєструвалась.



Рисунок 3.7 – Лабораторна установка, в якій відбувалося анаеробне бродіння маси ціанобактерій (ліворуч – реактор, праворуч – система обліку виходу біогазу).

Кінетика продуктивності виділення біогазу в реакторі, який отримали [94-101], представлено на рис. 3.8. Там же відмічено і амплітуду коливань температури.

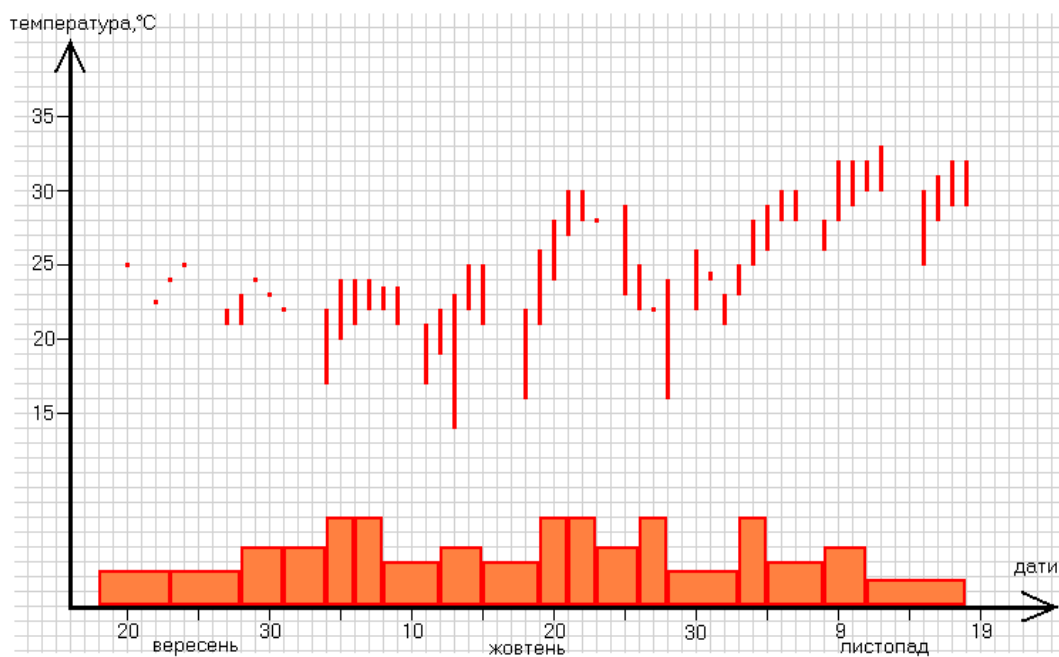


Рисунок 3.8 – Графік виходу біогазу (кожний прямокутник – камера об'ємом 27,8 л) і змін температури реактора.

Хроматографічний аналіз показав [94-101], що склад біогазу (85% метану) близький до складу природного газу (табл. 3.2), в складі газу відсутні шкідливі компоненти. Проводилось пробне спалювання газу, полум'я не породжувало кіптяви і мало колір синюватого відтінку.

Таблиця 3.2 – Хімічний склад біогазу, одержаного з ціанобактерій та природного газу

Компоненти газу	Біогаз	Природний газ
	Об'ємна частка, %	
Метан	85,26	96 - 97,6
Азот	10,36	0,7 - 0,82
Кисень	2,90	0,007 - 0,008
Етан	0,95	1,24 - 1,88
Пропан	0,33	0,30 - 0,57
Інші гази	0,2	решту

Вимірювалась теплотворна здатність отриманого біогазу, її значення становило 33 МДж/м³ [94-101]. Ці дані свідчать, що разом із зниженням рівня ЕН у випадку збору та використання для виробництва біогазу ціанобактерій, вдасться отримати значну кількість кондиційного біогазу. У випадку, який досліджували автори [94-101] за об'єму реактора 50 л вдалось отримати 500 л біогазу. Проте для оцінки потенційної кількості біогазу, який може бути отриманий із використанням як сировини ціанобактерій, слід більш коректно враховувати ступінь збагачення води ціанобактеріями. Якщо вдасться сконцентрувати ціанобактерії і вивести із системи надлишкову кількість води, то питомий вихід газу збільшиться у n разів (де $1/n$ – частка водоростей у загальній масі дорівнює частці від реакційної маси). Для досліджень, детально описаних у кількості виділеного біогазу збільшиться приблизно у 3 рази. За цих умов питомий вихід біогазу буде складати 30 л біогазу/кг реакційної маси.

Дослідники [94-101] встановили, що активність анаеробних бактерій, які відповідають за процес ферментації біомаси і виділення значно залежить від температури. Відповідно із зміною температури змінюється також швидкість утворення біогазу. Автори [94-101] встановлювали можливість використання замороженої біомаси для добування біогазу. Для цих досліджень 4 л зібраної у період вегетації дніпровської води із ціанобактеріями було заморожено до температури $\sim -7^{\circ}\text{C}$ на термін 6,5 місяців. Розморожена реакційна маса була піддана ферментації у анаеробних умовах, але в результаті було зареєстровано виділення лише негорючого газу, що свідчило про загибель анаеробних бактерій. Проте введення в реакційну масу бактеріального препарату «Байкал», який використовується для біорозкладу компосту, через декілька діб привело до виділення в біогаз метану. Це свідчить про можливість отримання біогазу із ціанобактерій навіть у випадку перерви процесу внаслідок заморожування реакційної суміші. Авторами [94-101] проводились також дослідження щодо використання відпрацьованої органічної маси синьо-зелених водоростей після видобування всієї можливої кількості біогазу як органічного добрива на прикладі вирощування розсади перцю. Результати досліджень показали, що для рослин, удобрених органічними залишками ціанобактерій, спостерігалась більш стабільна схожість розсади, відміта від ґрунту біомаса стебел і коріння була на $\sim 30\%$ більша, ніж маса з контрольного посіву. Дані рентгенівського мікроструктурного аналізу органічного добрива, яке отримане із синьо-зелених водоростей, показали, що добриво не містить важких металів (табл.3.3).

Таблиця 3.3 – Елементний склад решток ціанобактерій після анаеробного бродіння.

Елементи	C	O	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cu
Вага, %	54,66	37,81	0,61	1,34	0,69	0,22	2,14	1,92	0,6

Тому областю застосування органічного добрива, отриманого із органічної маси зброджених синьо-зелених водоростей може бути удобрення будь-яких рослин, включаючи продовольчі культури.

Ще однією областю можливого застосування ціанобактерій може бути їх використання перед отриманням біогазу для добування технічних жирів. Проте ця область їх застосування ще недостатньо вивчена і потребує додаткових досліджень.

3.4. Висновки та узагальнення до 3 розділу

В 3 розділі дисертаційної роботи проведена оцінка екологічної небезпеки штучних водосховищ Дніпровського каскаду від неконтрольованого розвитку ціанобактерій. Проведений аналіз джерел екологічної небезпеки у акваторіях Дніпровських водосховищ Кременчуцького територіально-виробничого комплексу, розроблена і проаналізована схема формування екологічної небезпеки. Встановлено суттєвий вплив на формування екологічної небезпеки донних відкладень, на яких в свою чергу суттєво впливає антропогенна діяльність, екстремальні природні фактори та масовий неконтрольований розвиток синьо-зелених водоростей.

Проведений аналіз динаміки розвитку екологічної небезпеки від неконтрольованого розвитку ціанобактерій в акваторіях Дніпровських водосховищ. Встановлено, що головними чинниками, які спричинили цей неконтрольований розвиток є затоплення водами новостворених водосховищ територій, де були розміщені населені пункти, сільськогосподарські угіддя, тваринницькі ферми, життєвий простір населення, утворення обширних мілинних територій у акваторіях штучних водосховищ, які добре прогріваються сонцем та значне зменшення швидкості течії Дніпра. Встановлено, що із утворенням щільного поверхневого шару із синьо-зелених водоростей зменшується коефіцієнт відбивання сонячного проміння, що в свою чергу сприяє додатковому прогріванню поверхневого шару (де скупчені ціанобактерії), а, отже, і прискоренню розвитку водоростей – процес стає автокаталітичним.

Аналіз можливості оцінювання ступеня екологічної небезпеки водоймищ від впливу синьо-зелених водоростей з допомогою узагальнених показників засвідчив,

що розрахункові інтегральні методи у цьому випадку застосовувати проблематично і некоректно. Методи біоіндикації дозволяють отримати тільки якісну оцінку, яка і так є очевидною. Єдиним способом кількісної оцінки ЕН від неконтрольованого розвитку ціанобактерій є диференційні методи оцінки опосередкованого впливу на довкілля шляхом моніторингу якісних показників води в водосховищі (вміст кисню, іонів амонію, марганцю).

Показано, що дієвим методом зниження рівня ЕН від неконтрольованого розвитку ціанобактерій в акваторіях штучних водосховищ Дніпровського каскаду може бути збір ціанобактерій і використання їх як сировини для виробництва кондиційного біогазу. Відпрацьована зброджена біомаса може бути використана як органічні добрива. Пропонований метод зменшення ЕН підтверджений успішною апробацією інших дослідників [94-101].

Дані досліджень, приведених у цьому розділі, в повній мірі висвітлені в публікаціях [133, 134, 137, 138, 141, 145, 146, 148].

РОЗДІЛ 4

НАУКОВЕ ОБГРУНТУВАННЯ ДОЦІЛЬНОСТІ ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ ІЗ БІОМАСИ СИНЬО - ЗЕЛЕНИХ ВОДОРОСТЕЙ

4.1. Модель кінетичних перетворень в процесі синтезу біогазу

Питанням отримання біогазу із різних джерел присвячена значна кількість наукових публікацій, але хіміко-кінетичні та хімічні особливості перебігу реакцій його анаеробного утворення практично не досліджувались. Відомо лише що ферментативна деструкція біополімерів в процесі синтезу біогазу на 9-13 порядків вища від ферментативної деструкції, яка спостерігається в процесі проходження хімічних реакцій. На основі цього можна констатувати, що інтервал зміни температури лежить в границях (17 – 80°C), оскільки за температури 80°C процес припиняється [32].

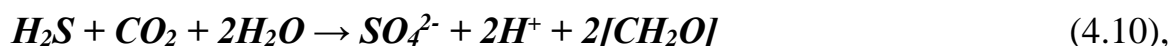
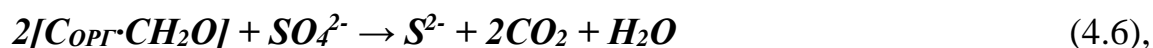
На нашу думку процес біологічного розкладу біомаси синьо-зелених водоростей можна розділити на 2 стадії.

Перша стадія. Під впливом анаеробних бактерій проходить ферментативний гідроліз та бродіння білків, полісахаридів та ліпідів. В результаті утворюються спирти, нижчі карбонові кислоти, кетони, альдегіди, вуглекислий газ та вода. Всі ці продукти є водорозчинними.

Друга стадія. Вторинні анаероби (гетеротрофи, метаноутворюючі бактерії, хемоавтотрофи, сульфатредуючі бактерії) використовують метаболіти первинних анаеробів як субстрат для вторинних перетворень. Хімізм перетворень під впливом перших трьох груп анаеробних бактерій описується рівняннями (4.1 – 4.5). Сульфатредукція (рівняння 4.6 та 4.7) є основним процесом не тільки анаеробної мінералізації біомаси ціанобактерій, завдяки сульфат-редукції проходить і метаморфізація донних відкладень Дніпродзержинського та Кременчуцького водосховищ. Друга стадія включає процес метаногенезу, детально розглянутий нижче.

Прості цукри, ацетат, спирти, низькомолекулярні карбонові кислоти проходять бактеріальний розклад. Сірководень виділяється тільки після того, як все реакційноздатне залізо, яке накопичене у донних відкладеннях, відновиться.

Виділення діоксиду вуглецю (рівняння 4.8) у порівнянні з фотосинтезом енергетично вигідніше на 2 порядки. За умови дифузії у придонну воду із відкладень газів - продуктів реакцій та слабовідновних або нейтральних умов на поверхні біомаси, створюються умови для розвитку фотоавтотрофів, в більш глибоководних частинах водойм розвиваються хемоавтотрофи, як метаноокиснючі (рівняння 4.13) так і тіонові (рівняння (4.9 – 4.12)).





Ряд дослідників [79, 80] впевнена, що фактор F420 (модифікований флавін) – рибофлавінаденіодіфосфат (РАДФ) є переносником електронів. Саме він сприяє окисненню спиртів, біогених амінів, альдегідів, α - пірувату, кетоглутарової кислоти.



Дослідники [81–82] встановили ряд залежностей для описаних вище процесів:

1. Вихід клар-газу збільшується, коли в біомасі ціанобактерій присутні аліфатичні органічні речовини (пропанова, оцтова, фенілоцтова та інші кислоти);
2. Джерелом утворення сірководню та аміаку, які входять у склад клар-газу, є гетероциклічні сполуки неароматичного характеру, в складі яких присутні сірка та азот;
3. Лімітуючими факторами процесу синтезу клар-газу є ароматичні речовини (фенол, похідні толуолу та ксилолу);
4. Кінетика метаногенезу описується експоненційним законом, а оптимальним температурним режимом синтезу клар-газу є температурний інтервал (35 - 37°C). За умови підвищення температури збільшується вміст ненасичених вуглеводнів (етилену, пропілену і т.п.), а також побічних домішок (оксиду вуглецю, сірководню, аміаку).

Хіміко-кінетичні закономірності процесу можуть бути описані рівнянням Михаеліса-Ментена:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{V_{\max} C}{K_m + C} \quad (4.14).$$

Шляхом нескладних перетворень (4.14) отримуємо

$$C = \lambda C_0 [1 - \exp(-k_m t)] \quad (4.15),$$

де C_0 – початкова концентрація органічних сполук у біомасі ціанобактерій;

λ – швидкість метаногенезу біомаси ціанобактерій;

k_m – стала накопичення клар-газу;

t – тривалість процесу метаногенезу.

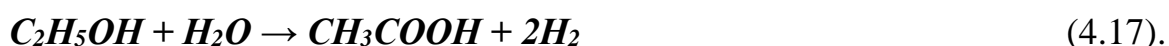
Клар-газ синтезується у біологічній системі постійно, але його кількість незначна. Ця кількість зростає із збільшенням різниці між сталою накопичення клар-газу та сталою метаногенезу. Необхідною умовою збільшення швидкості процесу метаболізму ціанобактерій є накопичення клар-газу у кількості, яка перевищує деякий мінімальний рівень. Чим більший загальний вміст біомаси, яка бере участь в процесі, тим більша швидкість метаболізму (вона рівна кількості молекул, які метаболізують в одиницю часу). Стан досягнення рівноваги між швидкістю метаболізму та швидкістю синтезу клар-газу і визначає максимальний вихід клар-газу.

$$C = \frac{k\lambda C_0}{k_m} [1 - \exp(-k_m t)] \quad (4.16),$$

де k_m – стала метаногенезу;

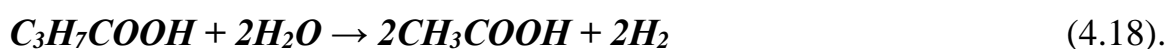
C – концентрація клар-газу у момент часу t .

Для подальшого аналізу механізму процесу та синтезу кінетичної схеми анаеробного розкладу органічної маси в анаеробних умовах в метаногенному середовищі нами досліджувався розклад етанолу, ацетату, бутирату та пропіонату. Дані досліджень показали, що пропіонат, на відміну від інших досліджуваних продуктів, у метан практично не конвертується.

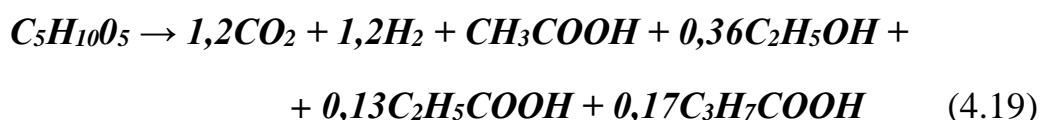


Результати експериментальних досліджень свідчать, що етиловий спирт не є безпосереднім попередником метану. Для отримання метану етиловий спирт

проходить ще ряд додаткових перетворень. Біоконверсія органічної маси шляхом ферментації в умовах низьких концентрацій супроводжується синтезом водню, ацетату (концентрація якого проходить через максимум) та вуглекислого газу. Це дозволяє висунути гіпотезу про те, що в умовах метагенезу переважаючим напрямком конвертації етанолу є ацетат. Аналіз кількісних характеристик перетворень, отриманих на основі аналізу експериментальних даних, дозволив висунути допущення, що процес трансформації відбувається у відповідності з рівнянням:



За результатами досліджень анаеробної конверсії бутирату можна зробити висновок, що після накопичення ацетату, який постійно витрачається в процесі метаноутворення, в системі відбувається утворення метану. Найбільш повно відображає процес метаноутворення рівняння (4.19), оскільки синьо-зелені водорості містять велику кількість полісахаридів [79, 80]:



На основі аналізу даних експериментальних та аналітичних досліджень нами запропонована кінетична схема конверсії біомаси ціанобактерій у метан в анаеробних умовах, основні етапи якої описані вище. Аналогічні описаним вище кінетичні дослідження проведені також і для інших геміцелюлоз (галактоманату, люкоманату), та для мало кристалічних лігніту і целюлози. Отримані в результаті аналізу даних досліджень кінетичні схеми конверсії різних видів органічних субстратів за структурою аналогічні відомим із літератури схемам конверсії ксилолу та ксилему. У залежності від того, який конкретно моно- чи полісахарид підлягав деструкції, змінювались значення стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні (4.19). Для гексози та

гексозних полімерів цей коефіцієнт коливається в діапазоні 1,36 – 1,56, а для пентози та пентозних полімерів – близький до 0,1.

Таблиця 4.1 – Значення стехіометричних коефіцієнтів у рівняннях ацетогенної фази моносахариди (мономірна одиниця полісахариду $X_1H_2 + X_2CO_2 + X_3C_2H_5OH + X_4CH_3COOH + X_5C_2H_5COOH + X_6C_3H_7COOH$)

Моносахариди або полісахарид	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
Ксилоза	1,20	1,20	0,36	1,00	0,13	0,17
Арабіноза	1,20	1,20	0,40	1,00	0,20	0,09
Глюкоза	1,14	1,14	0,29	1,45	0,19	0,19
Леаноза	1,15	1,15	0,25	1,36	0,29	0,20
Галактоза	1,20	1,20	0,41	1,56	0,22	0,04
Ксилан	1,20	1,20	0,36	1,00	0,13	0,17
Глюкоманат	1,14	1,14	0,27	1,41	0,24	0,19
Галактоманат	1,17	1,17	0,35	1,46	0,25	0,12

Наведені у табл. 4.1 дані дають загальну картину ферментації, окреслюють основні напрямки для експериментально-виробничих досліджень і можуть виступати як модельні субстрати метаногенезного процесу.

З ціллю порівняння хімічного складу отриманого із ціанобактерій біогазу, нами було зроблене порівняння складу біогазу метанового зброджування таких субстратів, як торф, солома, гній та тирса.

Попередніми дослідженнями встановлено, що швидкість конверсії для реальних сільськогосподарських субстратів значно нижча, ніж для модельних. Це пояснюється тим, що в цьому випадку обмеженим є вміст полімерів із високою кристалічною стадією гідролізу та більш довгими ланцюгами [90 – 92, 150, 151]. Вміст неконвертованих домішок (лігніну і т.п.) також впливає на швидкість біогенезу метану. Тому для інтенсивного розвитку метагенезного процесу необхідна попередня підготовка субстрату. Досліджувався вплив на метаногенез двох різних методів попередньої обробки сировини (біомаси рослин і тварин):

- механічний (подрібнення);
- хімічний (делігніфікація лугом в процесі підігріву).

В подальшому для підготовки до біорозкладу біомаси синьо-зелених водоростей нами досліджувались методи звукової та гідродинамічної кавітації (розділ 5). У табл.4.2. приведений хімічний склад досліджуваних субстратів.

Таблиця 4.2 – Хімічний склад субстратів сільськогосподарського походження

Субстрат	Вміст органічної речовини, %	Індекс кристалічності, %	Гексозні рештки, %	Пентозин і рештки, %	Лігнін, %
Солома	91,8	54,0	46,2	28,4	30,2
Тирса соснова	99,7	57,6	60,5	12,0	27,0
Торф	98,0	Аморфний	29,4	11,4	57,2
Гній	86,0	Аморфний	21,5	10,5	66,1

Аналіз експериментальних даних щодо перетворення органічної частини у метан свідчать, що вплив попередньої обробки сировини механічним способом (подрібнення) дозволяє отримати більш високе значення коефіцієнту газифікації:

- солома – 68%,
- тирса соснова – 14%,
- торф – 47%,
- гній – 54%.

Таким чином, як свідчать дані, приведені у табл.4.2, попередня підготовка субстрату методом подрібнення та делігніфікації є ефективним способом попередньої підготовки. В процесі делігніфікації за підвищених температур проходить деградація лігнінової сітки, а також розрив хімічних зв'язків між лігніном та вуглеводними молекулами. Це приводить до зростання поверхні масообміну, яка стає доступною для целюлозолітичних ферментів мікроорганізмів.

Внаслідок дії водного розчину луку на субстрат проходить екстрагування лігніну та більшої частини геміцелюлоз. У зв'язку з тим, що ступінь полімеризації геміцелюлоз більш низький, ніж у целюлоз, вони більш інтенсивно гідролізуються, що спричиняє більш інтенсивному виділенню метану (це повністю відповідає попередньо отриманим експериментальним даним). Підтвердженням встановленого факту є і те, що найбільш суттєвий ефект попередньої делігніфікації був отриманий для гною (більше 60% геміцелюлоз), торфу (більш 56% геміцелюлоз), соломи (близько 30% геміцелюлоз) та соснової тирси (близько 30% геміцелюлоз). В результаті подрібнення субстрату на помольному обладнанні проходить значне збільшення поверхні масообміну, доступної для ферментів мікроорганізмів. Це пришвидшує ферментативний гідроліз та інтенсифікує процес синтезу метану. Отже, як свідчать результати досліджень, найбільш ефективним способом попередньої обробки біомаси, яка у складі якої відсутні лігнін та геміцелюлоза, є подрібнення [45, 150].

Традиційно кінетичні залежності синтезу метану асоціаціями мікроорганізмів прийнято описувати із використанням класичного рівняння Моно, яке встановлює відповідність між концентрацією субстрату та питомою швидкістю росту біомаси мікроорганізмів. Але досить часто на процес анаеробного зародження складних органічних субстратів значний вплив на хід біокаталітичних реакцій метаногенезу створює інгібіторна дія продуктів бродіння та вихідного субстрату. За певних концентрацій цей вплив стає домінантним. Тому досліджуючи біотрансформацію складних органічних речовин перед використанням рівняння Моно для побудови математичної моделі процесу необхідно оцінити його коректність для опису зв'язку між швидкістю росту та концентрацією лімітованого субстрату S :

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S}, \quad (4.20),$$

де S – концентрація субстрату, г/л; K_s – концентрація субстрату за умови $x = \max$.

Аналіз формули (4.20) показує, що максимальна швидкість росту $x \rightarrow \max$ є обмеженою за $S \rightarrow 0$. Значення констант μ_{\max} та K_s можна знайти використовуючи метод Лайнуївера та Берка – лінеаризуючи залежності між функціями x та аргументом S . В результаті такої лінеаризації рівняння (4.20) набуде вигляду:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s + S}{\mu_{\max} \cdot S} = \frac{K_s}{\mu_{\max} \cdot S} + \frac{1}{\mu_{\max}}. \quad (4.21).$$

Для визначення питомої швидкості росту мікроорганізмів використаємо вираз

$$\mu = \frac{S_1 - S_0}{S_0(t_1 - t_0)}, \quad (4.22),$$

де μ – питома швидкість росту мікроорганізмів, год⁻¹; S_1 – концентрація органічної речовини в вихідному субстраті, яка розкладається, г/л; S_0 – концентрація органічної речовини в збродженому субстраті, г/л; t_1 – час початку метаногенезу, год; t_0 – час кінця збродження, год.

Характер зміни швидкості росту можна пояснити гальмуванням ферментативних реакцій, які проходять в процесі збродження, спочатку нестачею (до $S=30$ г/л), а потім збільшенням витрати лімітованого субстрату. Тому математична залежність між концентрацією субстрату та швидкістю реакції повинна враховувати вплив факторів, описаних вище. Рівняння Ієрусалимського Н.Д. описує випадок неконкурентного гальмування росту надлишку субстрату та лімітування цього росту його нестачею і має вигляд:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S K_p}{K_s K_p S (K_s + K_p) + S^2}. \quad (4.23)$$

У випадку, коли метанове збродження реалізується за надлишкового тиску біогазу необхідно враховувати разом із субстратним інгібуванням і гальмування

процесу за рахунок блокування доступу свіжого субстрату до асоціації мікроорганізмів. Внаслідок цього швидкість відведення газоподібних продуктів метаноболізму сповільнюється.

У замкнутих анаеробних системах за відсутності кисню органічні речовини проходять хімічні перетворення за відсутності реакцій окиснювання, показник ХСК (хімічне споживання кисню) залишається незмінним. Але після розділу водної фази та біомаси синьо-зелених водоростей, які містять хімічні сполуки, що перетворюються на біогаз в результаті метаногенезу, значення ХСК за рахунок утворення метану знижується (рис.4.1.).

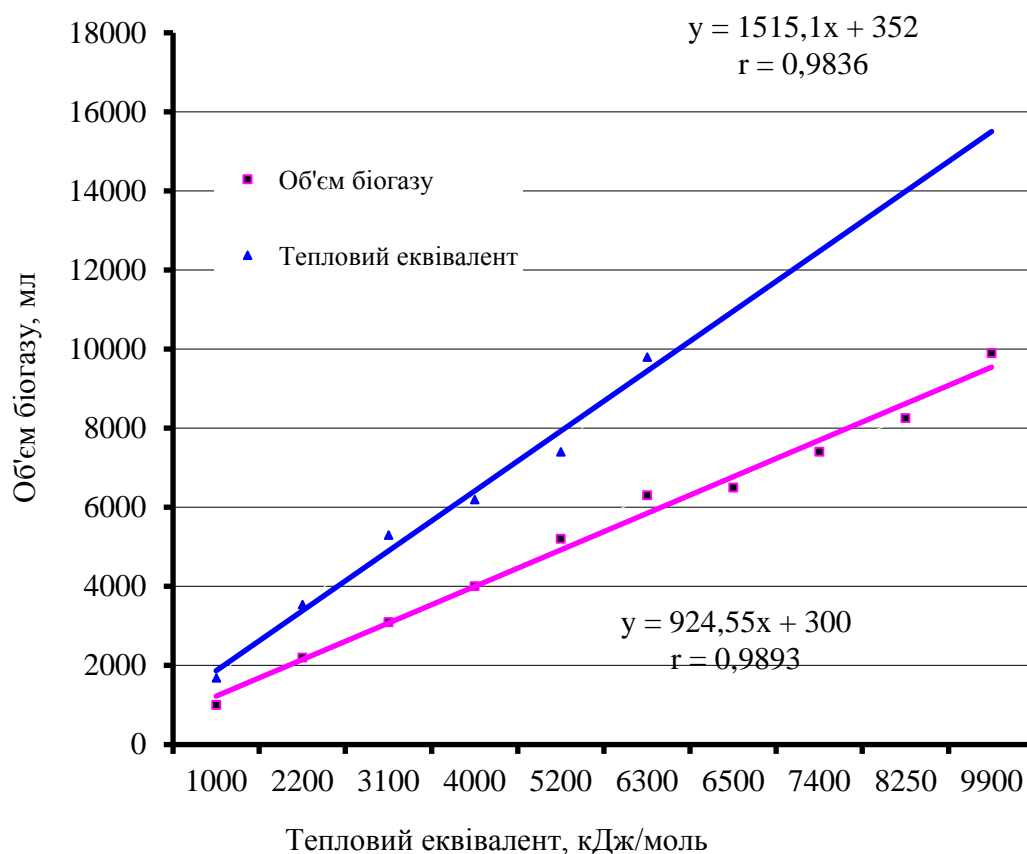


Рисунок 4.1 – Розрахункова залежність величини тепловий еквіваленту біогазу від ХСК субстрату та об'єму біогазу.

При побудові рис.4.1 прийнято, що 1 молярний об'єм метану $V = 22,4$ л відповідає 64 г потреби кисню тобто $0,350 \text{ N м}^3$ метану відповідає 1 кг ХСК.

Виходячи із вище приведеного, в процесі метаногенезу органічні речовини ціанобактерій перетворюються на біогаз не повністю. Значна частина органічних речовин (5 – 15% від загальної кількості активної маси) утворює вторинну біомасу. Одночасно певна кількість біогазу (от 0 до 5%) або безповоротно втрачається, або залишається у водній фазі в розчиненому та абсорбованому стані (30 – 50 мг/л).

Виходячи із приведеної вище інформації, вихід біогазу необхідно розраховувати виходячи із співвідношення (0,3 – 0,33 1 м^3 на 1 кг зниження ХСК). Враховуючи те, що біогаз в переважній більшості випадків містить 60–70% CH_4 та біля 25% CO_2 , для розрахунку виходу біогазу необхідно використовувати залежність 0,5 м^3 метану 1 кг ХСК. \Rightarrow

Аналіз представленої вище інформації дозволяє встановити роль CO_2 у біохімічних перетворень: з однієї сторони як єдине джерело вуглецю, а з іншої – кінцевий акцептор електронів у процесі окиснення водню. В процесі перетворень близько 90% вуглекислого газу відновлюється до метану (процес супроводжується синтезом АТФ). У склад клітин включається менше 10% вуглекислого газу. Ключовою проміжною речовиною нециклічного ацетил-КоА-шляху, за механізмом якого відбувається фіксація CO_2 у автотрофних метаногенів, є ацетил-КоА, що синтезується із двох молекул вуглекислого газу.

Карбоксильна та метильні групи молекул синтезуються за різними механізмами. Карбоксильна група утворюється в результаті процесу відновлення молекули вуглекислого газу до СО, який каталізується СО-дегідрогеназою. Метильна група синтезується в процесі відновлення молекули вуглекислого газу до рівня метанолу.

Карбоксильна та метильні групи за участі унікальних ферментів вступають в реакції транскарбоксилювання та трансметилування, утворюючи в результаті оцтову кислоту. В результаті відновлювального карбоксилювання із ацетил-КоА утворюються піруват, а в подальшому фосфорно піровиноградна та щавлевооцтова кислоти. Ці сполуки є попередниками цукрів та амінокислот. Вуглекислий газ фіксується метаногенними архебактеріями та ацетогенними еубактеріями під впливом різних типів ферментів.

У конструктивний метаболізм екзогенний ацетат включається через ацетил-КоА, а в подальшому – через серію реакцій, які функціонують у відновлювальному середовищі. Відсутність ізоцитратдегідрогенази запобігає замкненості циклу [76, 77]. Для відновлення CO_2 до CH_4 необхідне перенесення 8 електронів. Проміжні продукти, які утворюються в процесі цього перетворення, знаходяться не у вільному стані, а залишаються зв'язаними.

Згідно із запропонованою моделлю кінетичних перетворень, процес метаногенезу проходить у декілька етапів:

1. етап. Вуглекислий газ зв'язується із переносником вуглецю із утворенням карбоксіпохідного (X1-COOH), яке відновлюється до формілпохідного (X1-CHO).
2. етап. Проходить перенесення формільної групи на другий переносник (X2). Це призводить C1 -групу через дві послідовні відновлювальні реакції до утворення метилпохідного (X2-CH_3). У процес метаногенезу разом із утворенням метиленпохідного (X2-CH_2) включається екзогенний формальдегід. На рівні метилпохідного підключаються сполуки, які містять метильні групи (CH_3COOH , CH_3OH , CH_3NH_2 та інші метиламіни). На другому етапі розгалужуються також анаболічні та катаболічні шляхи.
3. етап. Метильні групи із переносника надходять на кофермент М (CoM-SH). В подальшому утворений метил-КоМ відновлюється, внаслідок цього відбувається розпад комплексу та вивільнення метану. Метилредуктазна система (складний мультиферментний комплекс, до складу якого, крім ферменту входять кофермент М та фактор F430) каталізує протікання обох реакцій. Активність системи забезпечується іонами Mg^{2+} , АТФом та ще цілим рядом не ідентифікованих факторів. До тетрагідрометаноптерину приєднується одновуглецевий залишок. В подальшому комплекс дегідратується та відновлюється до рівня формальдегіду або молекулярним воднем, або за участі F420 [60, 76]. Метильна група, яка отримується в процесі ще одного відновлення, переноситься на CoM . Коферментом В до метану за участі метил- CoM -редуктази відновлюється мМетил-S- CoM . Разом із

метаном в процесі перебігу цих незворотних реакцій утворюються також гетеросульфідні коферменти В та М. В процесі відновлення гетеросульфідного мембранного ферментативного комплексу гідрогенази та гідродисульфід-редуктази накопичується енергія [70, 71, 83].

4.2. Хімічні аспекти одержання біогазу

Для досліджень хімізму одержання біогазу із біомаси ціанобактерій як субстрату використовувались ароматичні сполуки: моноциклічні – резорцин, фенол, *p*-бензохінон, гідрохінон, тирозин, фенілаланін, пірогалол, *p*-амінобензойна кислота (ПАБК), саліцилат, бензоат, ацетилсаліцилат та сульфосаліцилат; дициклічні – нафталінсульфонат, нафталін, 4-гідроксібіфеніл (4-ГОбФ), біфеніл, флуорен, дифеніламін та аценафтен; трициклічні – фенатрен, антрацен, антрахінондисульфонат (АХДС); поліциклічні - вугілля (антрацит), - оскільки всі ці речовини (продукти життєдіяльності синьо-зелених водоростей) входять в склад їх біомаси. Концентрація субстратів змінювалась в межах 0,1, 0,3 або 1% [152].

Важливим показником глибини деградації циклічних сполук мікроорганізмами анаеробного консорціуму є інтенсивність метаноутворення. Динаміка метаноутворення в значній мірі визначається складом газової фази у системі, де відбувається культивування. Так не спостерігається метаноутворення ні в атмосфері азоту, ні в атмосфері водню на таких субстратах як 4-гідроксібіфеніл, фенолсульфати, нафталін, та дифеніламін, фенол. І в атмосфері водню, і в атмосфері азоту спостерігається метаноутворення для таких субстратів, як тирозин, фенілаланін, сульфосаліцилат, фенол, бензоат (на фенілаланіні, фенолі та бензоаті відбувається стимуляція метаногенезу воднем). Синтез метану тільки в атмосфері азоту проходив на культурах на фенолі (0,3%), фенолі із нітратом, гідрохіноні, резорцині, ацетилсаліцилаті та саліцилаті.

Синтез метану тільки в атмосфері водню відбувався на таких моноциклічних субстратах як *p*-бензохінон, ПАБК, пірогалол, дициклічних – біфеніл, аценафтен, нафталінсульфонат, флуорен, трициклічних – фенатрен, антрацен і поліциклічних - вуглець (0,1%).

Для того, щоб більш повно з'ясувати механізм анаеробного перетворення біомаси синьо-зелених водоростей, методом газорідної хроматографії (хроматограф «Цвет-200») був проведений аналіз водної фази біомаси. Вміст сполук у водній фазі відображений у табл. 4.3 [93 - 100].

Таблиця 4.3 – Вміст органічних речовин у водній складовій біомаси синьо-зелених водоростей

№ п/п	Інгредієнт	Номер проби та концентрація, мкг/дм ³				
		1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6	7
Амінофеноли (гідроксіаніліни)						
1	о-Амінофенол	0,25	0,18	0,28	0,12	0,008
2	м-Амінофенол	0,23	0,16	0,16	0,14	0,12
3	п-Амінофенол	0,18	0,25	0,12	0,22	0,07
Аліфатичні аміни						
4	Аміламін	0,32	0,26	0,19	0,25	0,28
5	втор-Бутиламін	н/в	н/в	н/в	н/в	н/в
6	н-Бутиламін	0,24	0,22	0,25	0,31	н/в
7	Диаміламін	0,38	0,36	0,29	0,31	0,25
8	Дибутиламін	н/в	0,12	н/в	0,14	н/в
9	втор-Дибутиламін	н/в	н/в	н/в	н/в	н/в
10	Ди-ізо-пропіламін	н/в	н/в	н/в	н/в	н/в
11	Диетилнітрозамін	0,27	0,27	0,09	0,19	0,14
12	Диетилетаноламін	0,25	0,32	0,07	0,25	0,16
13	ізо-Бутиламін	н/в	н/в	н/в	н/в	н/в
14	ізо-Пропіламін	н/в	н/в	н/в	н/в	н/в
15	Метиламін	0,45	0,42	0,48	0,34	0,42
16	н-Пропіламін	0,32	0,26	0,35	0,38	0,31
17	Етиламін	0,19	0,24	0,21	0,14	0,12

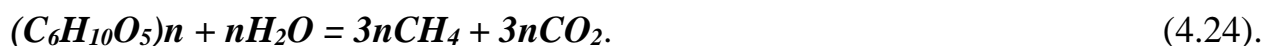
1	2	3	4	5	6	7
18	Етилетаноламін	0,12	0,05	0,05	0,15	0,15
19	Трибутиламін	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
20	Трипропіламін	н/в	н/в	н/в	н/в	н/в
21	Триетиламін	н/в	н/в	н/в	н/в	н/в
22	Етилдиетаноламін	н/в	н/в	н/в	н/в	н/в
23	Етилендіамін	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
Ароматичні аміни						
24	м-Толуїлендіамін	0,12	0,14	0,16	0,12	0,12
25	о-Толуїдин	0,05	0,12	0,21	0,18	0,14
26	Анілін	0,9	0,8	0,5	0,25	0,14
27	Гексагідро-о-толуїдин	н/в	н/в	н/в	н/в	н/в
28	β - Нафтіламін	0,25	н/о	0,14	0,22	н/о
29	Бензідин	н/в	н/в	н/в	н/в	н/в
Аміноспирти						
30	Етаноламін	0,25	0,28	0,26	0,35	0,36
31	Диетаноламін	0,22	0,26	0,26	0,42	0,24
32	Триетаноламін	0,25	0,25	0,18	0,28	0,26
33	Холін	0,35	0,42	0,52	0,58	0,25
Амінокислоти						
34	Амінооцтова кислота	0,25	0,26	0,26	0,21	0,22
35	2-Амінопропанова кислота	н/в	н/в	н/в	н/в	н/в
36	2-Аміно-3-пентилпентанова кислота	0,03	0,018	0,022	0,014	0,12
37	2-Аміно-3-оксібутанова кислота	н/в	н/в	н/в	н/в	н/в

Результати аналізу, приведені у табл.4.3, свідчать, що в біомасі ціанобактерій в значних кількостях містяться глютамінова та аспарагінова кислоти, пролін, лейцин,

аланін. В білку водоростей *Microcystis aeruginosa* в значних кількостях міститься цілий ряд амінокислот.

Вміст амінокислот, як встановлено даними досліджень [76, 78, 106], у складі біомаси ціанобактерій практично не змінюється на протязі всього періоду вегетації. В процесі старіння водоростей кількісне співвідношення амінокислот у їх складі змінюється. Особливо це характерно для зменшення вмісту тирозину, аланіну, лейцину та фенілаланіну [76, 78, 106].

Для опису процесу може бути застосоване таке спрощене рівняння реакції:



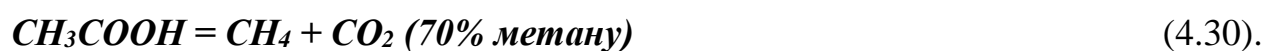
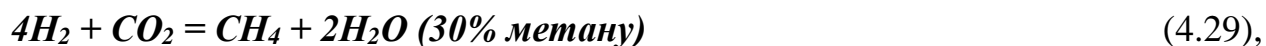
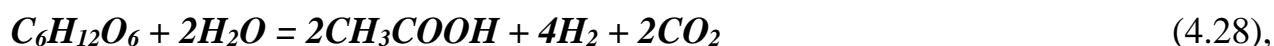
Встановлено [76, 78, 106], що уповільнюють синтез метану похідні пропіонової кислоти та пропілового спирту, інгібування реакції здійснюється на стадії утворення оцтової кислоти.



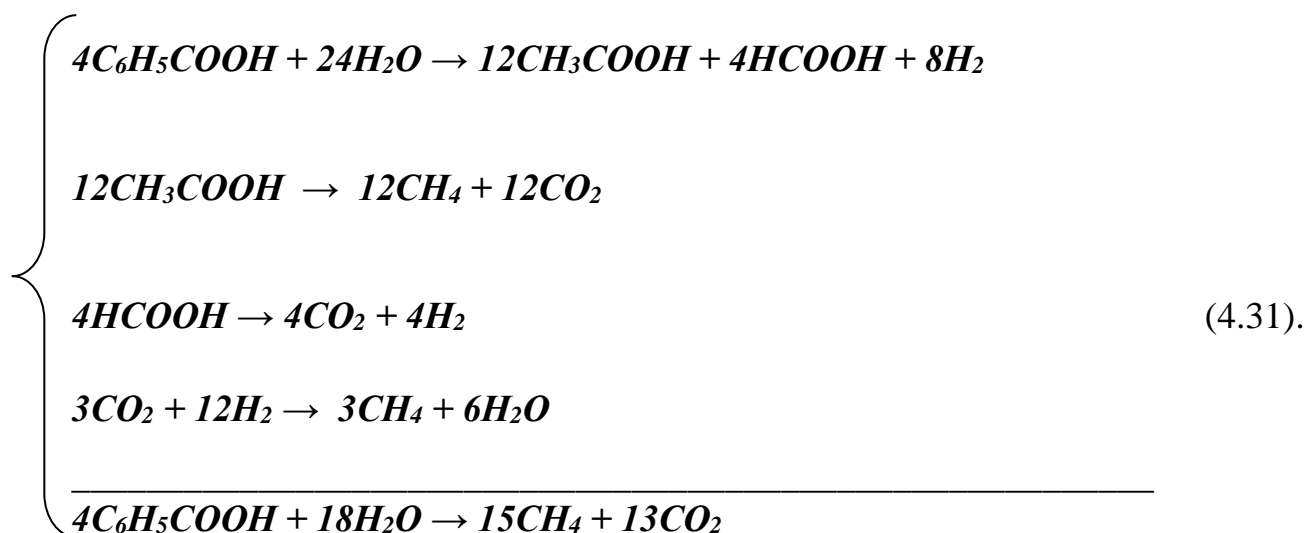
У невеликих кількостях із азотовмісних сполук синтезується оксид азоту:



Синтез метану може бути описаний такими реакціями:



Стічні та природні води містять ароматичні сполуки різної будови, тому в процесі метаногенезу беруть участь різні типи мікроорганізмів, які відповідно приводять до різного ступеня деградації ароматичних кілець до ацетату (один із субстратів метанобактерій). В процесі беруть участь електрони, які викликають відновлення CO_2 в CH_4 [68]:



Дослідженнями [77, 97] встановлено, що метаногенез властивий як для ксилолу, бензолу та толуолу, так і для їх похідних вміст яких у поверхневих природних водах Дніпродзержинського та Кременчуцького водосховищ зафіксовано рядом дослідників. На інтенсивність метаногенезу в значній мірі впливають рН середовища та температура. Оптимальними значеннями цих параметрів є рН – 7,5-7,8 та $t = 26\text{--}37^\circ\text{C}$ [77, 97]. Результати хроматографічного аналізу біогазу приведені в табл.4.4. Густина газу склала $0,914\text{--}0,922 \text{ кг/м}^3$ із теплотою згоряння $Q = 5100\text{--}5200 \text{ кДж/м}^3$. Тому є підстави стверджувати, що за своїми параметрами біогаз, отриманий із ціанобактерій, наближається до природного газу (пропан-бутанової суміші) [77, 97].

Таблиця 4.4 – Хімічний склад біогазу, отриманого із біомаси синьозелених водоростей

№ п/п	CH_4	CO_2	O_2	N_2	CO	Σ
1	65,8	10,7	2,3	21,1	н/о	99,9

2	64,5	10,9	2,5	20,5	< 1,0	98,4
3	65,1	11,9	2,4	22,0	н/в	100,0

Склад амінокислот та вітамінів у біомасі синьо-зелених водоростей дає підстави порівнювати їх із такими висококалорійними продуктами, як рибна та соєва мука, дріжджі, сухе молоко. А за деякими складниками (холін, рибофлавін, вітаміни В₆ та В₁₂) біомаса синьо-зелених водоростей навіть перевищує дріжджі. Тому після закінчення процесу синтезу із біомаси ціанобактерій біогазу, залишкова органічна складова може бути використана як вітамінна харчова добавка або як висококондиційне органічне добриво [98].

Численними дослідженнями не встановлено гострої та токсичної дії відпрацьованої біомаси на дафній. Це пов'язано із біотрансформацією індолів, скатолів, похідних ароматичних вуглеводнів (хімічних речовин, які є джерелами гострої та хронічної токсичності), яка відбувається в процесі метаногенезу.

4.3. Особливості метаногенезу із біохімічної та мікробіологічної точок зору

В процесі біометаногенезу можна виділити три етапи:

1. Гідроліз органічних сполук біомаси ціанобактерій.
2. Ацетилогенез.
3. Метаногенез (синтез метану).

Відповідно можна виділити три групи бактерій, які беруть участь в процесі біометаногенезу:

1. група. Бактерії, які перетворюють органічну складову ціанобактерій у пропанову, молочну та масляну кислоту.
2. група. Використовуючи продукти життєдіяльності першої групи як живильне середовище сприяють синтезу із органічних кислот водню, ацетату та вуглекислого газу.
3. група. Вуглекислий газ відновлюють до метану із поглинанням водню (надлишок водню може інгібувати ацетокислі бактерії).

На сьогоднішній день відомо 17 родів метанобактерій (*Methanosarcina*, *Methanobrevibacter*, *Methanobacter*, *Methanococcus*, *Methanospirillum*, *Methanothrix* та інші). Домінують серед них види *Methanospirillum hungati* та *Methanobacter formicicum*. Пізніше вчені Японії виявили ще один вид цього роду – *M. Kadomensis*. Метаногенез масовою культурою цього штаму здійснюється за 8 діб (звичайно для цього процесу необхідно 20 діб). Використання нового штаму може значно покращити організацію процесу метагенезу на практиці.

Всі штами метанобактерій характеризуються здатністю до росту в присутності водню та вуглекислого газу, ці бактерії також проявляють високу чутливість до кисню, а також до інших інгібіторів утворення метану.

Синтезувати метан можуть біля 50 видів із 17 родів, котрі відносяться до *Archaeobacteriobionta*. Хоча їх і прийнято розглядати як групу метаносинтезуючих бактерій, але генетично ці види досить неоднорідні. Берджі виділяє 3 порядки метаногенів: *Methanococcales*, *Methanobacteriales*, та *Methanomicrobiales*. Розвиток усіх бактерій – метаногенів чутливий до вмісту кисню в системі, для деяких із них ріст повністю пригнічується вже за вмісту в газовій фазі кисню у концентрації 0,004%. Більшість із метаногенів відносяться до мезофілів, оптимальна температура їх розвитку 30 - 40°C, оптимум рН складає 6,5 - 7,5 [95 - 101].

Біля половини видів метаногенів відносяться до автотрофів, фіксація CO₂ в них проходить шляхом ацетил-СоА, для ряду метагенів характерна азотфіксація (*Methanobacterium formicium*, *Methanosarcina barkeri*). Для механізму фіксації сірки найчастіше необхідна відновлена форма, можливе залучення сірки в молекулярній формі та в формі сульфід – аніону. Тільки незначна кількість видів метаногенів (*Methanococcus thermolithrophicum*, *Methanobrevibacter ruminantium*) здатні засвоювати сірку у формі сульфат-аніонів.

Здатність окиснювати H₂ вуглекислим газом характерна для практично всіх метаногенів. Саме метаногени завершують анаеробну деструкцію органічної складової ціанобактерій із використанням водню, вуглекислого та чадного газу та органічних кислот – продуктів процесу бродіння.

Брайантом відкрито [106], симбіоз оцтовокислих та метаноутворюючих мікроорганізмів (раніше вважався одним мікробом і мав назву *Methanobacillus omelianskii*).

Характерною особливістю метанобактерій є здатність до росту в присутності вуглекислого газу та водню. Вони також проявляють високу чутливість до кисню та інгібіторів синтезу метану. І для метанобактерій, і для водень-редуючих бактерій вигідна трофічна асоціація: в природних умовах вони тісно взаємозв'язані між собою. Метанобактерії для своєї життєдіяльності використовують газоподібний водень, який є продуктом життєдіяльності водень-редуючих бактерій. В результаті асоціативного співіснування концентрація водню знижується і стає нижчою порогу небезпечності для водень-редуючих бактерій.

Дослідженнями [95 - 101] встановлено, що ріст метаногенних бактерій (а відповідно і вихід біогазу) пригнічується із зменшенням рН. Зменшення виділення біогазу спостерігається також за умов надмірного збільшення ступеня завантаження реактора сировиною. З ціллю регулювання оптимальних значень рН в системі (максимальна ступінь перетворення спостерігається за умов, близьких до нейтральних, рН рівне 6,0 – 8,0) використовують дозування вапна. Вибір оптимального температурного інтервалу залежить від того, в якому режимі (мезофільному чи термофільному) реалізується процес синтезу біогазу: у першому випадку він складає 30-40° С, у другому – 50-60° С, при цьому шкідливими є різкі зміни температурного режиму.

Надлишок азоту (наприклад у випадку використання як живильного рідкого гною) з позиції оптимізації режиму живлення бактерій не є бажаним, оскільки він сприяє накопиченню аміаку, надмірна концентрація якого пригнічує ріст бактерій. Оптимальні умови синтезу газу спостерігаються за співвідношення C/N = 30:1 (масове). Практично досягти такого співвідношення можна шляхом змішування субстратів багатих на вуглець та багатих на азот (для рідкого гною це може бути досягнуто додаванням жому цукрового виробництва або соломи).

Процес біометаногенезу ніколи не закінчується повною метанізацією біомаси синьо-зелених водорослей. В біоконверсії бере участь менше половини органічної

складової. Якщо повний потенційний запас енергії в 1 кг. сухої речовини ціанобактерій складає 17,75 МДж, то реально метанізацією біомаси можна досягти виходу біогазу, який еквівалентний 7,54 МДж/кг. сухої маси, залишки непрореагованої органічної маси після закінчення метанового „бродіння” може бути використана як добриво у сільському господарстві [95 - 101].

Розглядаючи метаногенез із біохімічної точки зору, можна представити його як процес анаеробного дихання. Під час цього процесу із органічних речовин електрони переносяться на вуглекислий газ, що спричиняє відновлення CO_2 до метану (в процесі звичайного бродіння ацетальдегід відновлюється до етанолу). Донором електронів для метанобактерій окрім різних органічних речовин ціанобактерій є і водень, який продукується декількома видами водень-редуючих анаеробних бактерій.

4.4. Висновки до 4 розділу

Досліджені хіміко-кінетичні закономірності процесу утворення біогазу. В процесі біологічного розкладу біомаси синьо-зелених водоростей виділено 2 стадії: 1-ша - ферментативний гідроліз та бродіння білків, полісахаридів та ліпідів з утворенням спиртів, нижчих карбонових кислот, кетонів, альдегідів, вуглекислого газу та води; 2-га – перетворення вторинними анаеробами метаболітів первинних анаеробів із отриманням метану та вуглекислого газу. Встановлено, що хіміко-кінетичні закономірності процесу можуть бути описані рівнянням Михаеліса - Ментена. Встановлено, що попередня підготовка субстрату методом подрібнення та делігніфікації, внаслідок чого проходить деградація лігнінової сітки та зростає поверхня масообміну, дозволяє отримати більш високе значення коефіцієнту газифікації.

Запропонована модель кінетичних перетворень в процесі метаногенезу, яка включає 3 етапи: 1 – зв’язування CO_2 із переносником вуглецю із утворенням карбоксіпохідного (X1-COOH), яке відновлюється до формільпохідного (X1-CHO); 2 - перенесення формільної групи на другий перенесник (X2) через дві послідовні відновлювальні реакції до утворення метилпохідного (X2-CH_3); 3 - відновлення

метил-КоМ, із розпадом комплексу та вивільненням метану та гетеросульфідів коферментів В та М.

Встановлено, що на інтенсивність метаногенезу в значній мірі впливають рН середовища та температура. Оптимальними значеннями цих параметрів є рН – 7,5-7,8 та $t = 26-37^{\circ}\text{C}$

Результати хроматографічного аналізу біогазу дають підстави стверджувати, що за своїми параметрами біогаз, отриманий із ціанобактерій, наближається до природного газу (пропан-бутанової суміші).

Склад амінокислот та вітамінів у біомасі синьо-зелених водоростей дає підстави порівнювати їх із такими висококалорійними продуктами, як рибна та соєва мука, дріжджі, сухе молоко, тому після закінчення процесу синтезу із біомаси біогазу, залишкова органічна складова може бути використана як вітамінна харчова добавка або як висококондиційне органічне добриво.

Детально розглянуті мікробіологічні та біохімічні закономірності процесу одержання біогазу. Проведений аналіз відомої інформації щодо етапності біометаногенезу та штамів бактерій які можуть його забезпечувати у біомасі синьо-зелених водоростей. Проаналізовано оптимальні умови реалізації біометаногенезу в системі, куди входить органічний субстрат ціанобактерій, розглянуто вплив різних факторів (температура, рН, вміст окремих органічних та неорганічних компонентів) на життєздатність різних типів бактерій та перебіг процесу синтезу біогазу із синьо-зелених водоростей.

Дані досліджень, приведених у цьому розділі, в повній мірі висвітлені в публікаціях [134, 142, 143].

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ЗБОРУ ТА ПЕРЕРОБКИ СИНЬО-ЗЕЛЕНИХ ВОДОРОСТЕЙ

5.1. Дослідження ефективності розділення фаз вода – ціанобактерії

Нами досліджувалась залежність інтенсивності розділення фаз вода – ціанобактерії, як без попередньої кавітаційної обробки, так і після кавітаційної обробки – в залежності від її тривалості. Необроблена та оброблена в кавітаторі на протязі 5 хв., 7,5 хв., 10 хв., 12,5 хв. і 15 хв. біомаса заливалась у калібровані пробірки і поміщалась на відстоювання. Загальний вигляд відстоюної на протязі 24 год біомаси представлений на рис.5.1.

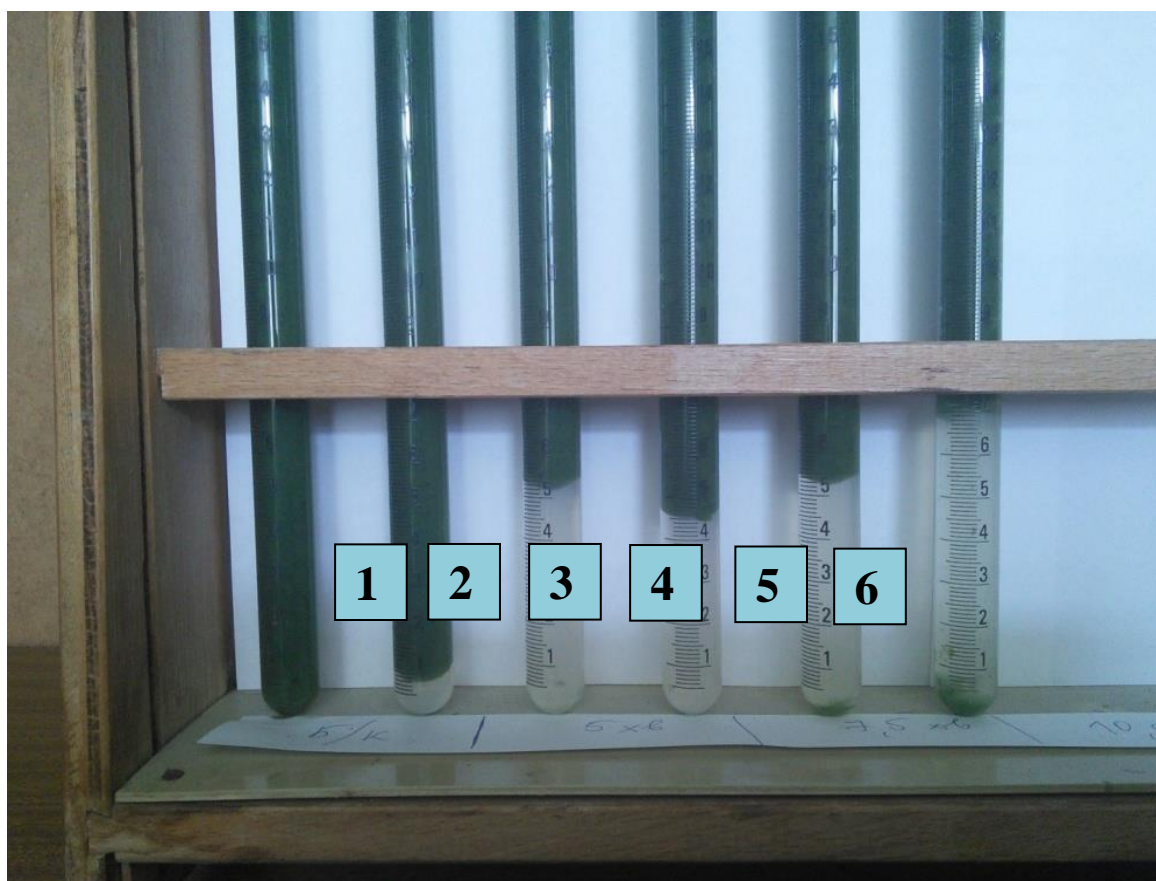


Рисунок 5.1 – Інтенсивність розділу фаз за тривалості кавітаційної обробки: 1 – 0 хв.; 2 – 5 хв.; 3 – 7,5 хв.; 4 – 10 хв.; 5 – 12,5 хв.; 6-15 хв. (тривалість відстоювання - 24 год).

Як видно із рис.5.1, у необробленій в кавітаторі біомасі тенденція до розділу фаз (води і сухої речовини) не спостерігається, тоді як у обробленій в кавітаційному полі біомасі ціанобактерій вона спостерігається явно. Залежність ступеня концентрування біомаси обраховувалась за формулою:

$$K = \frac{\Delta h}{h} 100\% \quad (5.1)$$

де K – ступінь концентрування біомаси, %; Δh – висота стовпа відділеної води після розподілу фаз; h – початкова висота стовпа біомаси ціанобактерій (30 мм).

Залежність ступеня концентрування від тривалості обробки біомаси в кавітаційному полі представлена на рис.5.2.



Рисунок 5.2 – Залежність ступеня концентрування від тривалості обробки біомаси в кавітаційному полі після 24 год відстоювання в полі гравітаційних сил.

Представлені на рис.5.2 дані свідчать, що вже після 7,5 хвилин обробки біомаси ціанобактерій досягається здатність до розділення фаз біомаса : освітлена вода.

5.2. Вилучення із ціанобактерій ліпідів

В подальшому для досліджень ефективності вилучення із ціанобактерій ліпідів та для дослідження ефективності синтезу із біомаси ціанобактерій біогазу використовувались 4 види суспензій, склад яких детально описаний у розділі 2.4.

Методика обробки біомаси ціанобактерій у ротаційному кавітаторі-мішалці та в ультразвуковому кавітаторі детально описані в розділі 2.3, а методика досліджень ефективності вилучення із ціанобактерій ліпідів – у розділі 2.4. Результати дослідження цих проб представлені нижче.

Згідно із методикою, детально описаною у розділі 2.4., після випаровування гексану із випарної чашки на поверхні залишався шар ліпідів, кількість якого визначали гравіметрично. Загальний вигляд чашки із екстрагованими ліпідами представлені на рис.5.3.



Рисунок 5.3 – Загальний вигляд чашки із екстрагованими ліпідами.

Результати досліджень представлено на рис.5.4. Дослідження показали, що загальний вміст ліпідів у відібраній пробі ціанобактерій становив 1,27% від сухої маси. З проби №2 вдалося екстрагувати ліпіди у кількості, що відповідає 0,32% сухої маси водоростей. Цей результат підтверджує, що клітинні мембрани необроблених водоростей є тяжкопроникні, і використання їх без обробки для отримання енергії є ускладненим. З проби №3 вдалося екстрагувати 1,01%, а з проби №4 – 0,45% ліпідів.

Таким чином, обробка кавітацією розриває мембранні стінки, та приводить до більш повної екстракції. Особливо значним є ефект у випадку використання гідродинамічної кавітації, адже після обробки проби вдається екстрагувати 80% від усього наявних ліпідів.

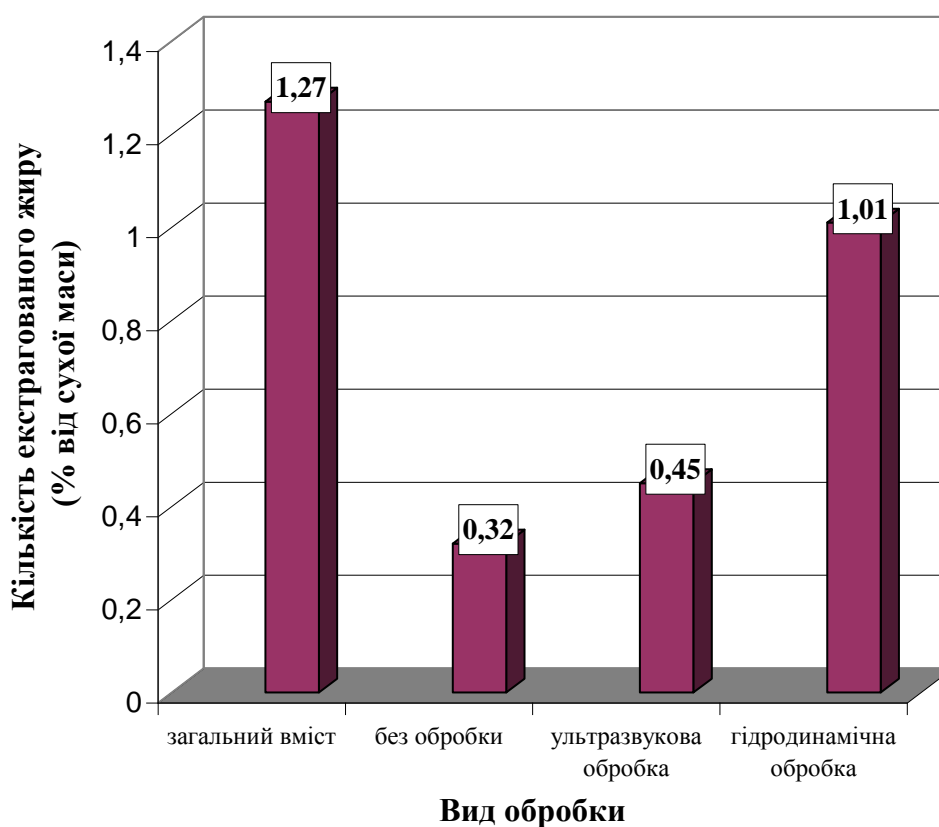


Рисунок 5.4 – Залежність кількості екстрагованих ліпідів із ціанобактерій від виду їх попередньої обробки.

5.3. Дослідження ефективності отримання біогазу із ціанобактерій

Результати досліджень кінетики синтезу біогазу із біомаси ціанобактерій, які проводились за методикою, детально описаною у розділі 2.4.2, представлені на рис.5.5.

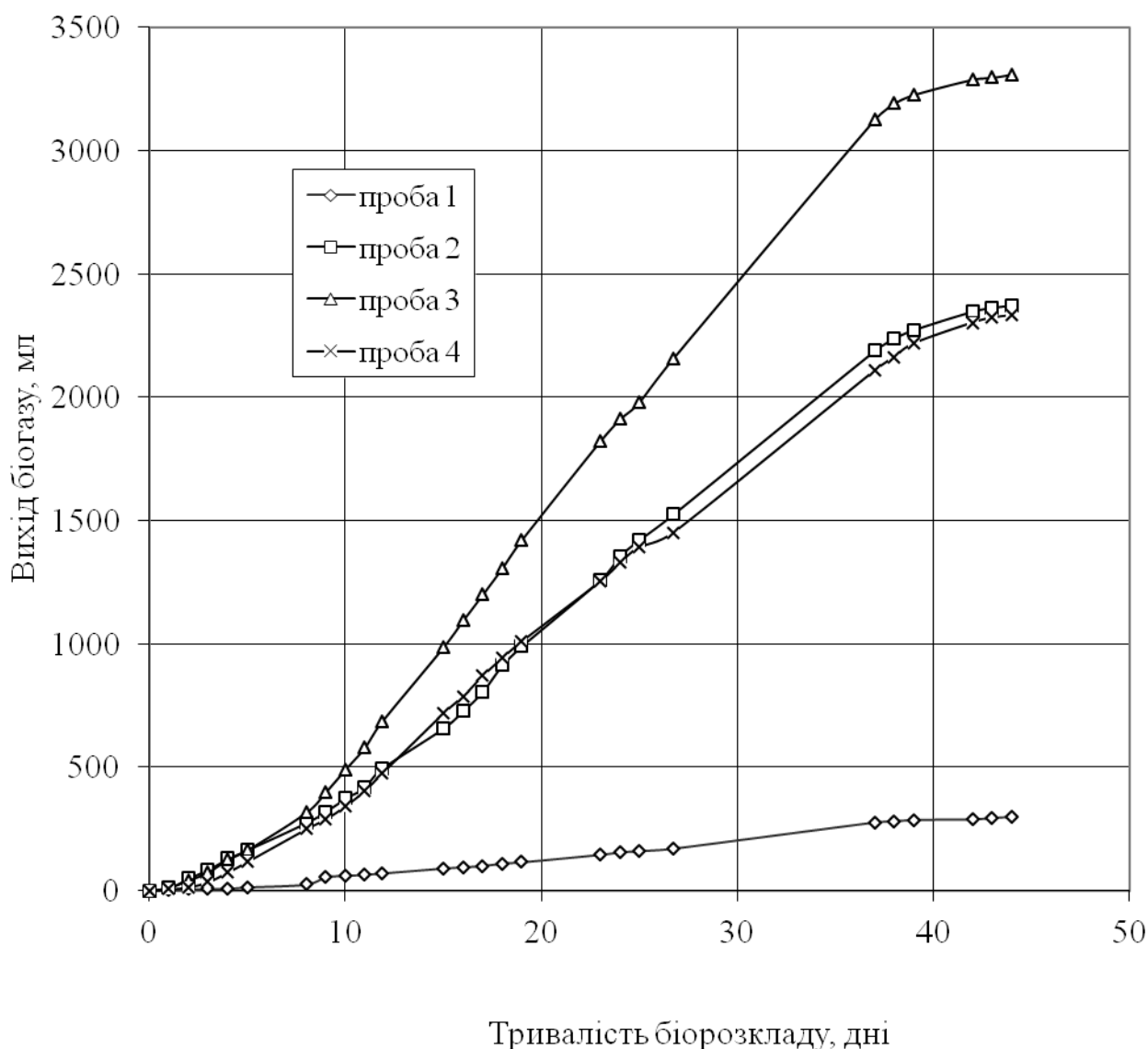


Рисунок 5.5 – Кінетика біорозкладу активного мулу та біомаси ціанобактерій в мезофільних умовах.

Як видно із цих даних, у випадку біорозкладу активного мулу без добавок ціанобактерій, з великою часткою ймовірності можна прийняти, що процес виділення біогазу відбувається із постійною швидкістю. У випадку ж виділення біогазу в

процесі біорозкладу біомаси ціанобактерій (чи без їх додаткової обробки, чи із обробкою в полі гідродинамічної кавітації чи в полі ультразвукової кавітації) кінетичні криві виділення біогазу мають S - подібну форму, що свідчить про багатостадійність процесу біорозкладу (що підтверджується даними інших дослідників [95 - 101]). Тому для математичного опису цієї залежності необхідне розроблення математичної моделі багатостадійного ланцюгового біологічного процесу.

Кінетика біорозкладу активного мулу без вмісту ціанобактерій може бути апроксимована лінійною залежністю, аналіз якої дозволяє встановити постійну швидкість виділення біогазу в процесі мезофільного режиму біорозкладу активованого мулу. Вид цієї залежності представлений на рис. 5.6.

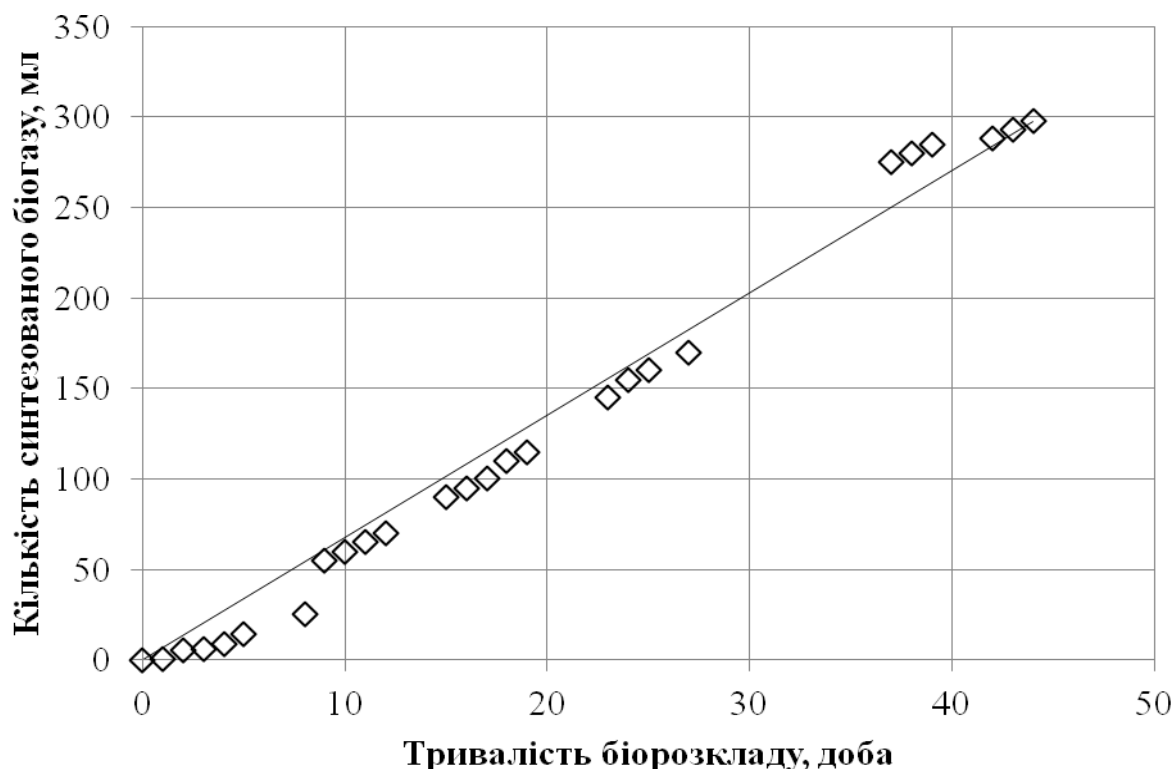


Рисунок 5.6 – Лінеаризація кінетики біорозкладу активного мулу в мезофільних умовах.

Аналіз представлених на рис.5.6 результатів дозволяє стверджувати, що із ймовірністю 99,9% (коефіцієнт детермінації залежності, представленої на рис. 5.6.

складає $R^2 = 0,9816$) процес виділення біогазу в результаті біорозкладу активного мулу описується лінійною залежністю виду:

$$V_{bio} = 6,7609t \quad (5.2),$$

де V_{bio} - об'єм виділеного біогазу, мл;

t – тривалість біорозкладу, доба.

Представляє інтерес порівняння загального об'єму добутого біогазу за час досліджень із досліджуваних проб. Результати такого порівняння представлені на рис.5.7. Для ефективності порівняння умовно за 100% прийнято кількість біогазу, яка була добута із проби після гідродинамічної кавітації (проба 3).

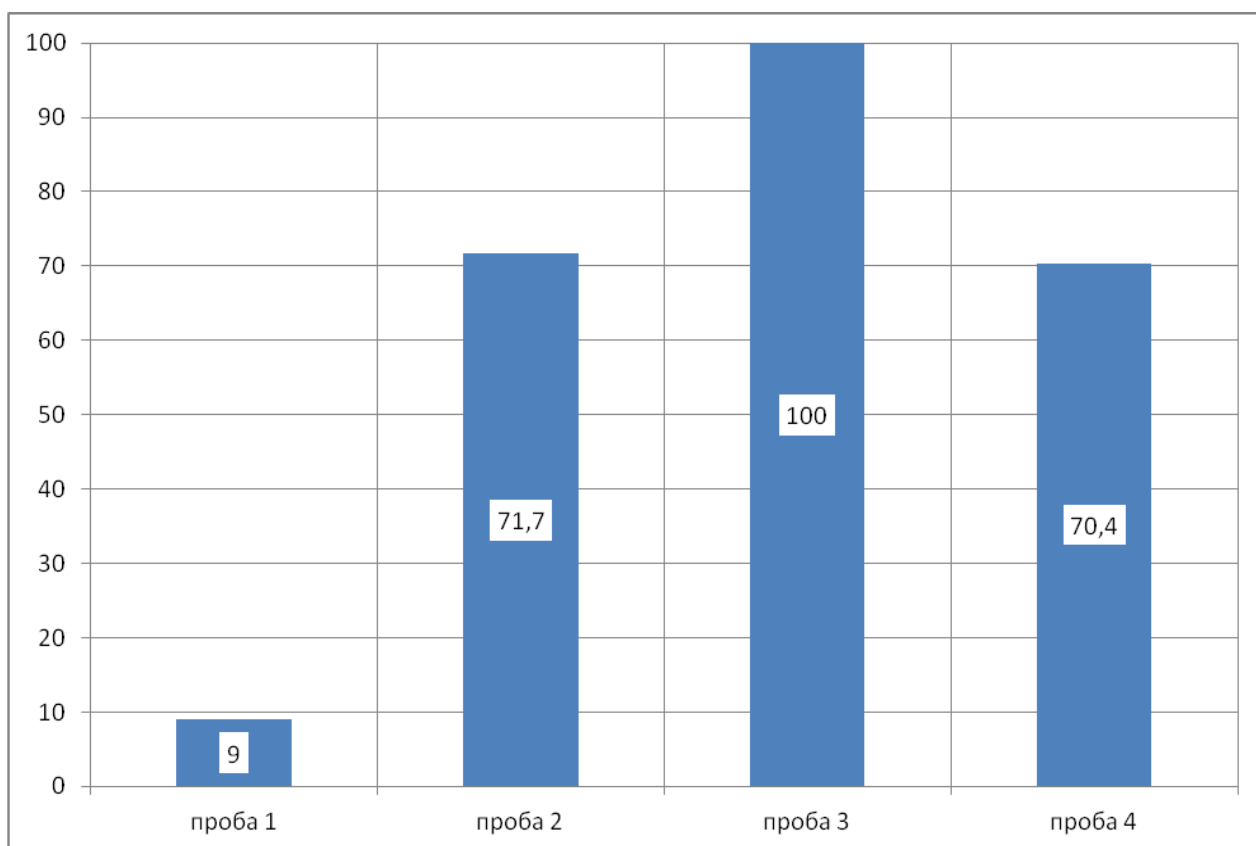


Рисунок 5.7 – Залежність кількості біогазу, добутого із ціанобактерій, від виду їх попередньої обробки.

Як видно із рис.5.7, як у випадку отримання ліпідів із ціанобактерій, і у випадку добування біогазу попередня гідродинамічна кавітація виявилась найефективнішою. Отримані результати лягли в основу розроблення технології переробки ціанобактерій, яка включає збір біомаси та синтез із неї біогазу, при цьому біомасу перед використанням її для синтезу біогазу додатково обробляють під дією гідродинамічної кавітації, додатково із біомаси після обробки під дією гідродинамічної кавітації екстрагують ліпіди, як сировину для виробництва біодизеля. Технологія захищена патентом України [147].

5.4. Математична модель процесу синтезу біогазу із синьо-зелених водоростей

Як детально проаналізовано у розділі 4.1, процес метагенезу найчастіше представляють у 3 етапах:

1 етап. Вуглекислий газ зв'язується із переносником вуглецю із утворенням карбоксіпохідного ($X1-COOH$), яке відновлюється до формільпохідного ($X1-CHO$).

2 етап. Проходить перенесення формільної групи на другий переносник ($X2$). Це призводить $C1$ -групу через дві послідовні відновлювальні реакції до утворення метилпохідного ($X2-CH_3$). На другому етапі розгалужуються також анаболічні та катаболічні шляхи.

3 етап. Метильні групи із переносника надходять на кофермент M ($CoM-SH$). В подальшому утворений метил- CoM відновлюється, внаслідок цього відбувається розпад комплексу та вивільнення метану.

Виходячи із припущення, що лімітуючою стадією ферментативної реакції є розпад фермент-субстратного комплексу на вільний фермент і продукт, Міхаеліс та Ментен вивели рівняння, що описує гіперболічну криву залежності початкової швидкості від концентрації субстрату [153]. Залежність часто використовують для опису кінетики ферментативних реакцій, проте складність інтерпретації даних із використанням цієї моделі полягає у визначенні значення константи Міхаеліса, яка входить у рівняння – або із використанням методу Лайнуівера-Берка [153], або із

Згідно схеми, диференціальні рівняння, які описують зміну концентрації А та накопичення В запишуться у такому вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= V_0 + (V_1 + aV_3) \times n - (V_1 + V_2 + V_3) \times n \\ V &= \frac{dB}{dt} \end{aligned} \quad (5.3),$$

де

t - час від початку біохімічного процесу;

a - стехіометричний коефіцієнт, $a \geq 2$.

Допустимо, що за час t величини V_1 , V_2 , V_3 змінюються незначно, так, що для інтегрування їх можна з достатнім ступенем точності вважати постійними. Це дійсно правдиво для реалізації біохімічних процесів.

Пропорційну концентрацію активних центрів, позначимо:

$$r = V_1 + aV_3; \quad S = V_1 + V_2 + V_3 \quad (5.4),$$

де r та S для вказаних умов можна розглядати як константи швидкості реакцій псевдопершого порядку, що призводить до регенерації (r) та реагування (S) активних центрів.

Позначимо $\varphi = r - s$.

φ - називають [154] константою наростання активних центрів. З врахуванням (5.4) рівняння (5.3) приводиться до вигляду

$$\frac{dr}{dt} = V_0 + \varphi \times n \quad (5.5).$$

Розділивши перемінні отримаємо:

$$\frac{dn}{V_0 + \varphi \times n} = dt \quad (5.6).$$

Проінтегрувавши вираз (5.6)

$$\int_0^n \frac{dn}{V_0 + \varphi \times n} = \int_0^t dt \quad (5.7),$$

отримаємо:

$$\ln(V_0 + \varphi \times n) - \ln V_0 = \varphi \times t \quad (5.8).$$

Після перетворення

$$\ln\left(1 + \frac{\varphi}{V_0} n\right) = \varphi \times t \quad (5.9).$$

Взявши експоненту з обох частин рівняння (5.9)

$$1 + \frac{\varphi}{V_0} n = \exp(\varphi \times t) \quad (5.10),$$

тоді

$$n = \frac{V_0}{\varphi} [\exp(\varphi \times t) - 1] \quad (5.11).$$

Прийmemo допущення, що вихід біогазу в системі V_{bio} (кг/м³) прямо пропорційний концентрації активних центрів біохімічних реакцій

$$V_{bio} = \varepsilon \times n \quad (5.12),$$

де ε - константа пропорційності між концентрацією активних центрів біохімічних реакцій та виходом біогазу.

З врахуванням (5.12) рівняння (5.11) прийме вигляд:

$$V_{bio} = \Psi \times \phi(t) \quad (5.13),$$

де

$$\Psi = \frac{\varepsilon \times V_0}{\varphi}; \quad \phi(t) = \exp(\varphi \times t) - 1 \quad (5.14),$$

Ψ – комплексна кінетична константа синтезу біогазу,

$\phi(t)$ - функція часу.

Аналізуючи вид формул (5.12 -5.13) можна прийти до висновку, що за структурою вони аналогічні до формули (4.16), отриманої шляхом нескладних перетворень рівнянням Михаеліса-Ментена, що ще раз підтверджує підпорядкування досліджуваного процесу загальновідомим біологічним законам.

Згідно (5.13) між V_{bio} та $\phi(t)$ повинна існувати прямо пропорційна залежність.

Отже, проводячи аналіз рівняння (5.13 – 5.14) можна прийти до висновку, що до того часу поки $t \leq \frac{1}{\varphi}$, швидкість біохімічних перетворень та вихід біогазу нарастають повільно.

Коли $t \geq \frac{1}{\varphi}$, то і швидкість біохімічних перетворень і вихід біогазу нарастають за експоненціальним законом, досягаючи великих значень аж до повного вичерпання сировини у формі, доступній для біохімічних перетворень.

Період часу $t_\phi = 1/\phi$ від початку біохімічних перетворень, за аналогією із кінетикою автокаталітичних хімічних реакцій [154], назвемо періодом індукції. Таким чином, для ланцюгового процесу біохімічних перетворень характерна наявність 3 періодів (рис.5.9):

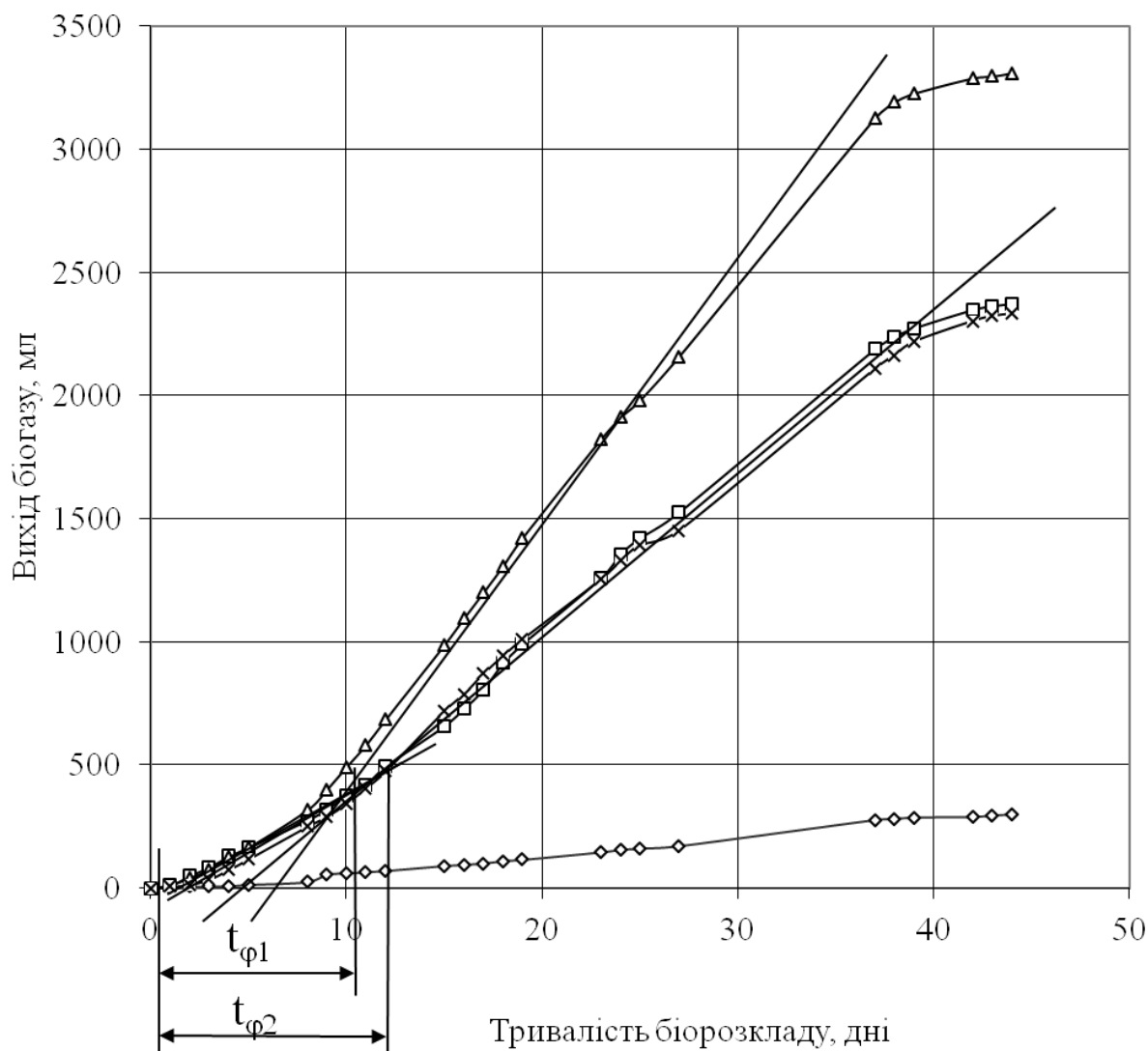


Рисунок 5.9 – Графічний метод встановлення t_ϕ для кінетичних кривих синтезу біогазу із ціанобактерій: 1-ий – період індукції активних центрів біохімічних реакцій; 2-ий – період розвинутого процесу біохімічних перетворень; 3-ій – період закінчення процесу біохімічних перетворень по причині повного вичерпання сировини у формі, доступній для біохімічних перетворень.

Як видно із рис. 5.9. наявність 3 періодів присутня і для кінетичних кривих синтезу біогазу із ціанобактерій. Координату переходу кінетики із 1-го періоду в 2-ий визначається точкою перетину дотичних до відрізків кінетичної кривої 1 та 2 періодів.

Встановлення координат t_{ϕ} для досліджуваного процесу показано на рисунку 5.9. Згідно із рисунком 5.9 $t_{\phi 1} = 10,9$ діб (для кінетики утворення біогазу в біомасі ціанобактерій, які були оброблені в полі гідродинамічної кавітації); $t_{\phi 2} = 12$ діб (для кінетики утворення біогазу в біомасі ціанобактерій без обробки та оброблених ультразвуком).

5.5. Перевірка адекватності математичної моделі реальному процесу та встановлення значень комплексних кінетичних констант синтезу біогазу

Із встановленням значень τ_{ϕ} появилась можливість перевірки адекватності розробленої математичної моделі (рівняння 5.13) реальному процесу. Перевірка була проведена для процесу біорозкладу проби, яка перебувала в полі гідродинамічної кавітації і для об'єднаного масиву проб без обробки і з обробкою в полі ультразвуку, кінетичні криві для яких практично ідентичні. Перевірку проводили для даних, які відповідають розвинутому процесу біохімічних перетворень. Для досліджуваних залежностей це відповідало 19 дню досліджень. Оскільки в подальшому на процес біохімічних перетворень накладався процес тормозіння процесу з причини витрати здатного до бродіння матеріалу, використання цих даних, проходження процесу за яких випадає із загальної концепції його дослідження, неминуче погіршувало б опис отриманих кінетичних кривих за запропонованою математичною моделлю. Результати перевірки приведені на рис. 5.10. та 5.11.

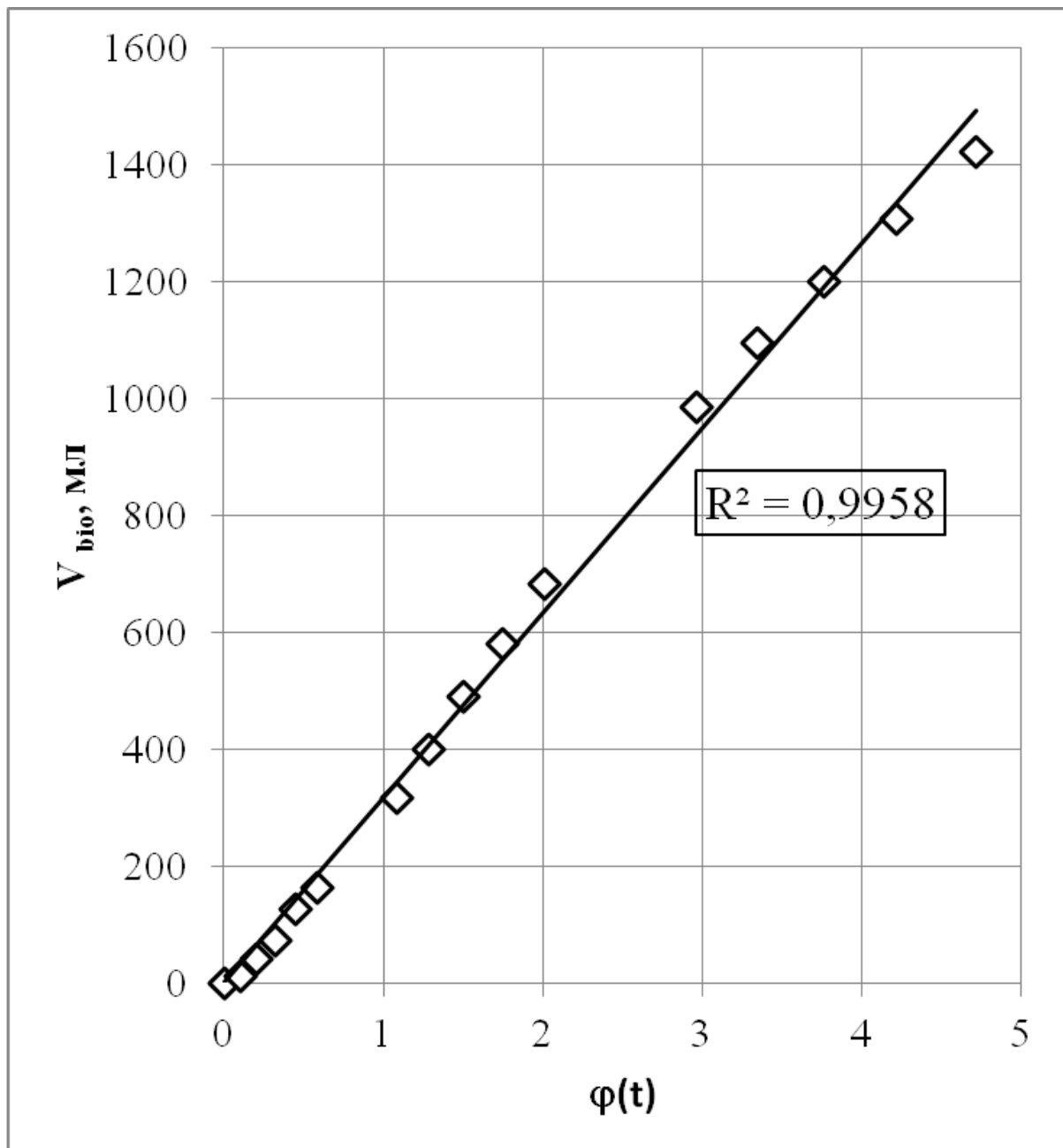


Рисунок 5.10 – Перевірка адекватності рівняння 5.12 для проби, яка перебувала в полі гідродинамічної кавітації.

Як видно із даних, представлених на рис.5.10 та 5.11, як і впливає із рівняння (5.13) залежність між V_{bio} та $\phi(t)$ для обох досліджуваних масивів описується прямою лінію, а коефіцієнти детермінації цієї лінійної залежності, які встановлені із використанням програми Microsoft Excel (0,9958 та 0,9954) підтверджують лінійність отриманої залежності.

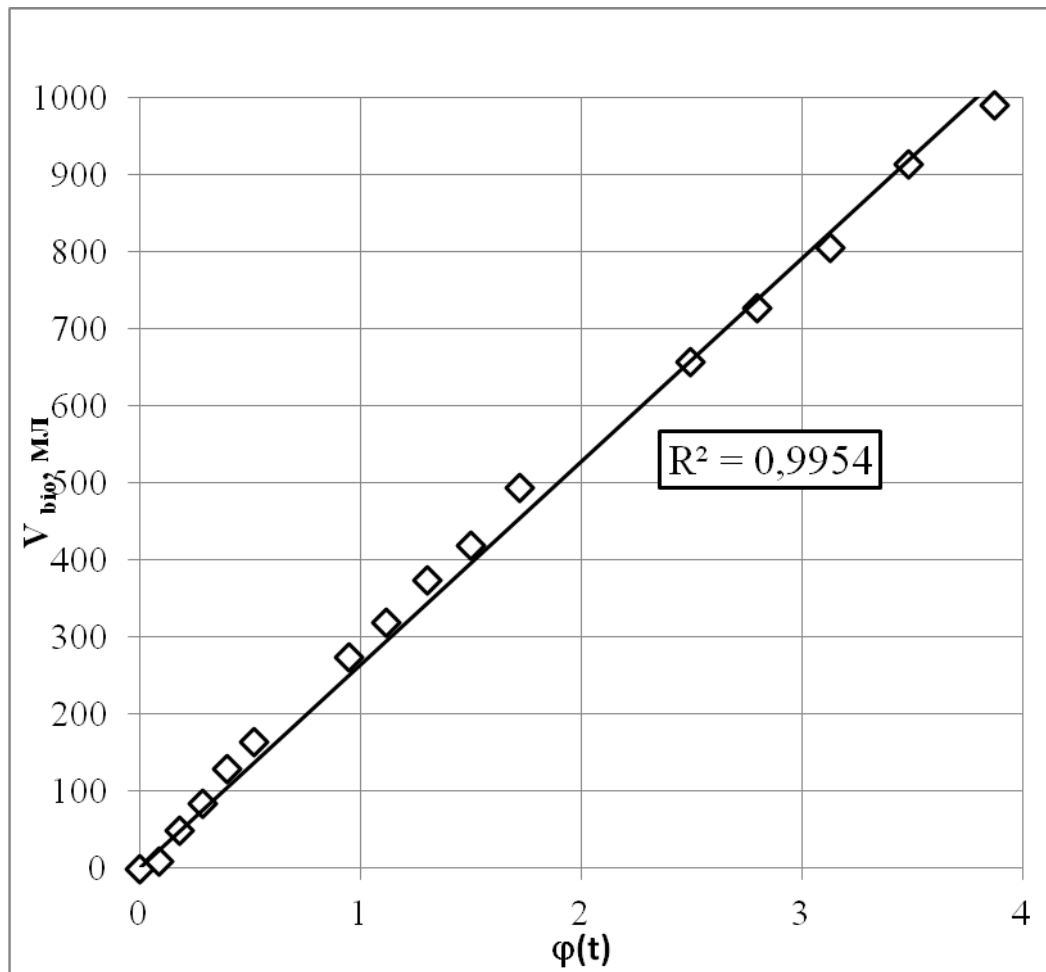


Рисунок 5.11 – Перевірка адекватності рівняння 5.12 для об'єданого масиву проб (без обробки і з обробкою в полі ультразвуку).

Лінійність отриманих залежностей (рис.5.10 та рис.5.11) дозволяє стверджувати про коректність розробленої математичної моделі та дає можливість визначити значення комплексних кінетичних констант синтезу біогазу, значення яких для досліджуваних масивів даних склали:

$\Psi_1 = 316,25$ мл – для біомаси ціанобактерії, оброблених в полі гідродинамічної кавітації.

$\Psi_2 = 263,95$ мл – для об'єданого масиву проб (без обробки і з обробкою в полі ультразвуку).

Встановлені значення кінетичних констант можуть бути використані для розрахунків реальних процесів.

5.6. Розроблення технологічної схеми збирання ціанобактерій для їх переробки

Результати проведених досліджень переконливо доводять необхідність введення стадії попередньої обробки в полі кавітаційних сил вже перед стадією концентрування біомаси ціанобактерій. Це буде сприяти інтенсифікації процесу розділення фаз біомаса-освітлена вода на стадії концентрування біомаси ціанобактерій, а в подальшому буде позитивно впливати на збільшення кількості екстрагованих ліпідів та збільшення кількості синтезованого біогазу.

Для збору біомаси ціанобактерій неефективно застосовувати відкачку насиченої ними води з наступною їх фільтрацією. Такий процес був би енергозатратним, а то і, взагалі, неможливим для цілей досягнення екологічної безпеки. Ціанобактерії найпростіше збирати в штиль, коли вони спливають на поверхню і локалізуються там. Умова штилю є єдиним обмеженням в процесі збирання біомаси ціанобактерій. Оскільки у світовій практиці добре відомі способи очищення від поверхневого забруднення акваторій портів, берегових смуг, океанічних та морських поверхонь від нафтопродуктів після аварій танкерів, то цей досвід може бути корисним і у нашому випадку.

Найпростішим, на нашу думку, варіантом, який дозволив би зібрати великі об'єми ціанобактерій, було б застосування маломірного флоту. Одна із можливих схем такого збирання наведена на рис. 5.12. Вона полягає у тому, що малопотужний буксир 3, рухаючись на невеликій швидкості, штовхає попереду приймач насиченого ціанобактеріями поверхневого шару води 1. В приймачі облаштована переливна перегородка, завдяки якій проводиться додаткове концентрування біомаси ціанобактерій. Біомаса збирається в приймачі 1 системою збору 2 і через систему перекачки 4 направляється в камеру попереднього накопичення біомаси 6. У міру заповнення камери 6 біомаса періодично перекачується насосом 7 у кавітаційну камеру 5, де на протязі певного часу проходить обробку у кавітаційному полі. Після закінчення обробки біомаса насосом 8 направляється в ємність збору 9.

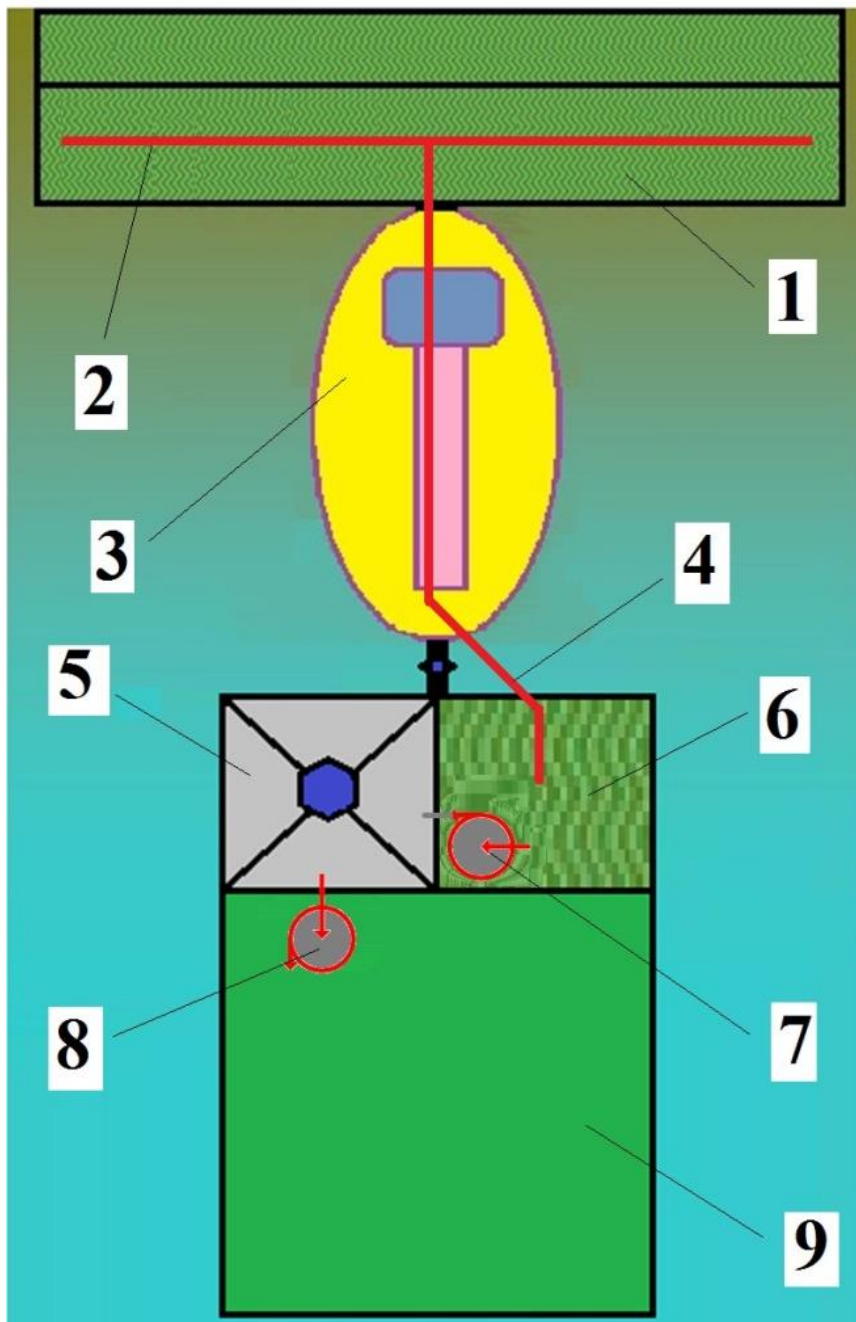


Рисунок 5.12 – Схема збирання приповерхневого шару води, насиченого ціанобактеріями із акваторій та його попередньої кавітаційної обробки.

Після завантаження буксир доставляє сировину на причал біостанції. Вже за час транспортування відбувається додаткове концентрування біомаси за рахунок розділу фаз, яке інтенсифікується попередньою стадією кавітаційної обробки. На біостанції

проходить відкачка біомаси на біостанцію на стадії екстрагування ліпідів, а пізніше – на стадію виробництва біогазу.

5.7. Визначення доцільності використання відпрацьованого субстрату ціанобактерій як біоорганічного добрива

Біогазова технологія дозволяє отримати в найкоротші терміни за допомогою анаеробного зброджування натуральне біодобриво, яке містить біологічно активні речовини та мікроелементи. Основною перевагою біодобрив перед традиційними добривами, є форма, доступність та збалансованість всіх елементів живлення, високий рівень гуміфікації органічної речовини. Органічна речовина слугує потужним енергетичним матеріалом для ґрунтових мікроорганізмів, тому після внесення в ґрунті відбувається активізація азотофіксуючих та інших мікробіологічних процесів. Це створює позитивний вплив на ґрунтову родючість та поліпшення фізико-механічних властивостей ґрунту. Використання біодобрив для вирощування сільськогосподарських культур дозволить знизити використання хімічних добрив, які несуть негативний вплив на якість і родючість ґрунтів [155].

Важливим є елементний склад відпрацьованої біомаси, що в кінцевому стадії і визначає ефективність добрива, міру збалансованості у ньому макроелементів живлення рослин, мікроелементний склад. Для встановлення можливості використання відпрацьованої біомаси після синтезу із неї біогазу як органічних добрив, нами проводилось визначення елементного складу висушеної відпрацьованої біомаси на рентгенофлуоресцентному аналізаторі EXPERT 3L згідно із методикою, детально описаною у розділі 2.5. Отримані дані приведені у таблиці 5.1. Вміст основних компонентів біомаси перераховано і порівняно із лімітованим вмістом важких металів та небезпечних сполук у сировині для виробництва добрив, які визначаються діючими в Україні ТУ У 24.1-14005076-065-2003 «Закордонні фосфорити» [156]. Дані порівняння приведено в таблиці 5.2.

Таблиця 5.1 – Елементний склад висушеної відпрацьованої біомаси
ціанобактерій

Назва елемента	Кількість, %	Назва елемента	Кількість, %	Назва елемента	Кількість, %
14Si	4.432 ±0.086	22Ti	0.081 ±0.019	34Se	0.007 ±0.002
15P	7.160 ±0.131	25Mn	1.139±0.017	35Br	0.053 ±0.002
16S	11.713±0.101	26Fe	1.492 ±0.015	38Sr	0.029 ±0.002
17Cl	8.461 ±0.079	28Ni	0.023 ±0.002	40Zr	0.004 ±0.002
19K	20.197±0.060	29Cu	0.006 ±0.001	46Pd	0.008 ±0.002
20Ca	45.131±0.112	30Zn	0.024 ±0.001	51Sb	0.025 ±0.004

Таблиця 5.2 – Порівняння вимог до вмісту важких металів та небезпечних сполук у сировині для виробництва добрив згідно ТУ У 24.1-14005076-065-2003 «Закордонні фосфорити» із елементним складом висушеної відпрацьованої біомаси
ціанобактерій

№ п/п	Вимоги згідно ТУ У 24.1-14005076-065-200					Вміст в біомасі
	Назва показників і одиниця вимірювання	Норма для марок				
		А	Б	В		
1.	Масова частка кадмію, мг/кг, не більше	18	18	18	Не знайдено	
2.	Масова частка свинцю, мг/кг, не більше	15	15	15	Не знайдено	

3.	Масова частка арсену, мг/кг, не більше	12	12	12	Не знайдено
----	--	----	----	----	----------------

Як видно із приведених даних, ні одного із елементів, вміст яких у сировині для виробництва добрив лімітований (кадмію, свинцю та арсену) в висушеній відпрацьованій біомасі ціанобактерій не знайдено. Найбільший вміст у відпрацьованій біомасі кальцію і значний вміст сірки (ці елементи є олігоелементами, необхідними для збалансованого живлення рослин), внесення яких в складі добрив доцільне, значний вміст фосфору і калію – основних елементів живлення рослин (за вмістом вони знаходяться на рівні кращих сортів мінеральних добрив).

Негативним є досить значний вміст хлору, але він часто входить у вигляді хлоридів в калійні добрива, які масово застосовуються в сільському господарстві, тому вміст його в органічному добриві із відпрацьованої біомаси допустимий. І окрім невеликої кількості баластного кремнію нове потенційне добриво додатково містить мікроелементи – залізо і марганець, які необхідні для забезпечення збалансованого розвитку рослин. Такий склад прийнятний для використання відпрацьованої біомаси ціанобактерій як добрива.

Вивчення динаміки кількісного проростання гороху та пшениці є першочерговим завданням під час визначенні ефективності відпрацьованого субстрату як органічного добрива [99, 155]. Для визначення ступеня проростання насіння як одного з критеріїв оцінки можливості використання синьозелених водоростей після метаногенезу як біодобрив були використані два види культурних рослин: пшениця м'яка – *Triticum aestivum* L. (одnodольні) і горох посівний – *Pisum sativum* L. (дводольні) (рис.5.13 та 5.14).

Пророщування проводилося в чашках Петрі з використанням субстрату в різних розведеннях (1:10, 1:50, 1:100, 1:200) за кімнатної температури. Схожість визначалася у відсотках пророслих з 100 насінин в порівнянні з контролем (бідистиллят) у трьох повторюваностях. Протягом цього періоду температура складала

25°C, а рН=6,0. Аналогічний експеримент проводився у двох повторюваностях, але було протестовано додаткові розведення відпрацьованого субстрату 1:500 і 1:1000.

Аналіз результатів експериментів свідчить про те, що оптимальними для використання відпрацьованої біокультури ціанобактерій як органічного добрива є розведення відпрацьованого субстрату 1:200 для пшениці та 1:100 для гороху [157].

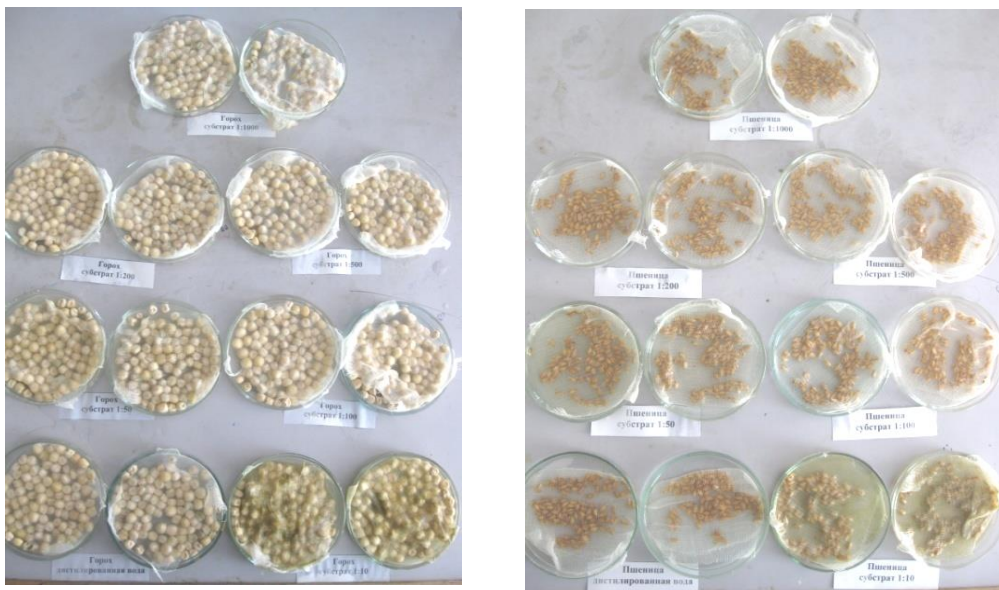


Рисунок 5.13 – Динаміка схожості тест-об'єктів – *Triticum aestivum* L. і *Pisum sativum* L. в умовах різних розбавлень відпрацьованого субстрату ціанобактерій (початок експерименту).



Рисунок 5.14 – Динаміка схожості тест-об'єктів – *Triticum aestivum* L. і *Pisum sativum* L. в умовах різних розбавлень відпрацьованого субстрату ціанобактерій (закінчення експерименту)

Нами проводились також дослідження, ціллю яких було визначення найбільш сприятливої концентрації відпрацьованого субстрату з синьозелених водоростей для використання в сільському господарстві. Для досягнення цієї мети визначались рівні токсичності різних концентрацій субстрату методом біотестування [158].

Біотестування є невід'ємною складовою системи оцінки якості та контролю водних розчинів різного призначення, у тому числі відпрацьованого, після отримання біогазу субстрату синьозелених водоростей. Як тест - об'єкт для визначення ступеня токсичності субстрату, як одного з критеріїв оцінки можливості використання синьозелених водоростей до і після метаногенезу як добрив, було використано *Daphnia magna* Straus.

Методика біотестування із використанням дафній [158] базується на визначенні змін виживаності та плодючості дафній в умовах дії токсичних речовин, що містяться в тестованих субстратах у порівнянні із контролем. Короткочасне біотестування (24 години) дозволяє визначити гостру токсичну дію аналізованого розчину на дафній. Показником виживання культури служить середня кількість тест - об'єктів, що

вижили в тестованому субстраті. Критерієм токсичності є загибель 50 та більше відсотків дафній за добу в тестованих розведеннях у порівнянні із контролем.

Біотестування проводилося в пробірках з використанням відпрацьованого та токсичного субстратів в різних розведеннях (1:10, 1:50, 1:100, 1:200, 1:500, 1:000) за кімнатної температури. Кількість пробірок та використаних дафній під час проведення біотестування кожного з розведень складала 30 шт. Результати досліджень наведено на рис. 5.15 та в табл. 5.3. Протягом біотестування температура зразків складала 19°C, а рН=6,0.

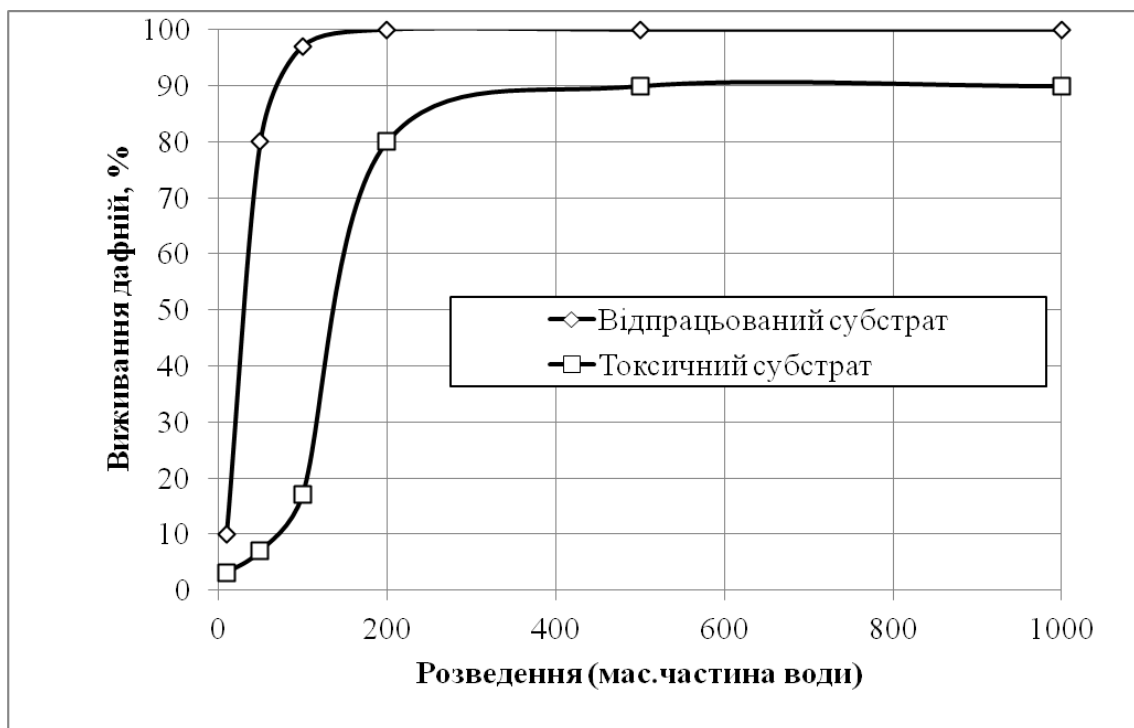


Рисунок 5.15 – Результати біотестування субстратів до і після переробки із використанням дафній.

Таблиця 5.3 – Вживання дафній за різних концентрацій відпрацьованого субстрату.

Тест-об'єкт – <i>Daphnia magna</i> Straus				
Вживаність, %				
Розведення	Відпрацьований субстрат		Токсичний субстрат	
	абсолютне число	%	абсолютне число	%
1:10	3	10	2	7

1:50	24	80	1	3
1:100	30	100	5	17
1:200	30	100	24	80
1:500	30	100	27	90
1:1000	30	100	27	90
Контроль	30	100	30	100

Аналіз результатів досліджень виживання дафній у водних розчинах субстрату різної концентрації дозволив виявити рівні токсичності:

- виживання тест-об'єктів на контролі складає 100%;
- виживання дафній у випадку розведення відпрацьованого субстрату 1 : 10 та 1 : 50 знизилось до 90% та 20% відповідно;
- виживання дафній у випадку розведення токсичного субстрату 1:10, 1:50 та 1:100 зменшилось відповідно до до 93 %, 97 % та 83 % відповідно;
- у випадку розведення 1 : 200, 1:500, 1:1000 для відпрацьованого та токсичного субстратів виживання тест-об'єктів залишалась достатньо високою.

Дані тестування дають можливість рекомендувати відпрацьовану біомасу як органічне та мінерально-органічне (у випадку комбінування із іншими добавками) добриво. Результати досліджень передані для використання в ДП «Сумський ДержНДІ МІНДП» (м. Суми), що підтверджується відповідним актом (Додаток А)

На нашу думку слід провести подальші дослідження оптимальних умов використання нового виду добрива для різних сільськогосподарських культур у спеціалізованих науково-дослідних установах аграрного профілю. Окрім того необхідні дослідження з ціллю визначення оптимального товарного вигляду добрив, для якого відсутня здатність до налипання та злежування, відсутні різкі запахи, форма добрива зручна для транспортування та внесення в ґрунти. На нашу думку це можливо у випадку комбінування відпрацьованої біомаси із природними дисперсними сорбентами (природними цеолітами, глауконітами чи палигорськітами).

5.8. Раціональна стратегія уникнення екологічної небезпеки від ціанобактерій шляхом використання їх у енергетичних та сільськогосподарських технологіях

На основі проведених досліджень представляється можливість розроблення раціональної стратегії уникнення екологічної небезпеки від неконтрольованого розвитку ціанобактерій та їх негативного впливу на довкілля. Суттю стратегії є збір ціанобактерій із наступним їх використанням у енергетичних (отримання ліпідів – сировина для виробництва біодизеля, та біогазу) та сільськогосподарських технологіях. Слід зауважити, що стратегія передбачає як отримання (за потреби) цих двох енергоносіїв, так і отримання тільки біогазу (що простіше в технологічному плані). Блок-схема розробленої стратегії представлена на рис.5.16.

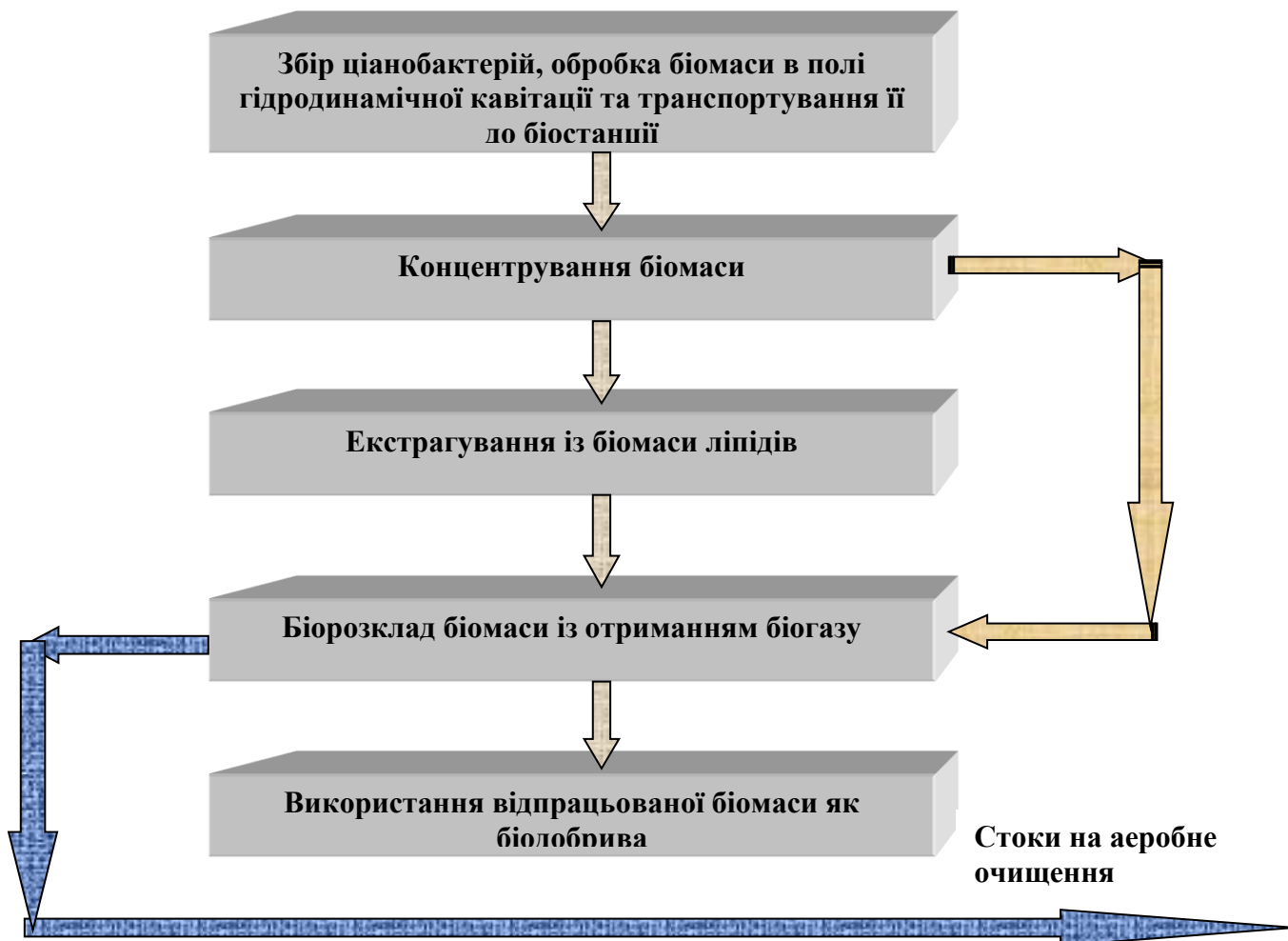


Рисунок 5.16 – Блок-схема стратегії уникнення екологічної небезпеки від неконтрольованого розвитку ціанобактерій та їх негативного впливу на довкілля.

Таким чином пропонована стратегія уникнення екологічної небезпеки від неконтрольованого розвитку ціанобактерій та їх негативного впливу на довкілля передбачає збір ціанобактерій з допомогою маломірного флоту і кавітаційну обробку зібраної біомаси вже безпосередньо після збору з допомогою кавітатора, розташованого безпосередньо на баржі для зберігання зібраної біомаси. Це дозволить збільшити ступінь концентрування біомаси вже на першому етапі її утилізації. Концентрована біомаса направляється або на стадію екстрагування ліпідів або на стадію отримання біогазу. Доцільність отримання ліпідів (сировини для виробництва біодизеля) визначається техніко-економічним аналізом. У випадку економічної доцільності попереднього екстрагування ліпідів біомаса після вилучення ліпідів направляється на стадію виробництва біогазу. Відпрацьована після виробництва біогазу біомаса може використовуватись як біодобриво. Доцільність такого використання біомаси підтверджується результатами приведених вище досліджень. Стоки після відділення від них відпрацьованої біомаси направляються на аеробне очищення. Технічне рішення щодо ефективності попередньої обробки біомаси ціанобактерій в полі гідродинамічної кавітації для збільшення повноти розкладу біомаси захищено деклараційним патентом України [147] (Додаток В).

Таким чином розроблена стратегія утилізації ціанобактерій дозволяє не тільки уникнути екологічної небезпеки від неконтрольованого розвитку синьо-зелених водоростей, але й дає змогу отримати необхідні для забезпечення енергетичної незалежності держави енергоносії та ефективні біодобрива.

5.9. Висновки до 5 розділу

Досліджено вплив кавітаційної обробки на ефективність розділення фаз вода – ціанобактерії. Встановлено, що вже після 7,5 хвилин обробки біомаси ціанобактерій в полі гідродинамічної кавітації досягається здатність до розділення фаз біомаса: освітлена вода за тривалості відстоювання 24 год.

Серія експериментальних досліджень показала, що перспективним є виробництво із зібраних водоростей біодизелю та біогазу. Вміст ліпідів у зібраній культурі синьо-зелених водоростей є незначним (1,27%), і тому методом

екстрагуванням можна вилучити лише незначну частину енергії, що міститься в біомасі. Вплив кавітаційного поля (особливо у випадку застосування гідродинамічної кавітації) дозволяє значно підвищити ефективність екстрагування ліпідів.

Експерименти з виробництва біогазу підтвердили, що попередня обробка кавітацією з використанням гідродинамічного кавітаційного поля руйнує клітинні стінки ціанобактерій, оскільки виробництво біогазу з таких водоростей відбувалось набагато швидше, а кількість добутого біогазу значно вища (приблизно на 30%). Кінетика процесу біорозкладу біомаси ціанобактерій описується S-подібними кривими, що свідчить про складний ланцюговий процес біохімічних реакцій, які супроводжують утворення біогазу. Розроблена математична модель процесу, адекватність якої підтверджена шляхом ідентифікації теоретичного рівняння масиву експериментальних даних (коефіцієнт детермінації для досліджуваних експериментальних масивів склав відповідно 0,9958 та 0,9954). Це дало можливість визначити значення комплексних кінетичних констант синтезу біогазу, значення яких склали $\Psi_1 = 316,25$ мл – для біомаси ціанобактерії, оброблених в полі гідродинамічної кавітації та $\Psi_2 = 263,95$ мл – для об'єднаного масиву проб (без обробки і з обробкою в полі ультразвуку).

Запропонована технологія збору ціанобактерій із акваторій із застосуванням маломірного флоту – малопотужного буксиру із приймачем біомаси та накопичувальними ємностями.

Досліджувалась динаміка кількісного проростання гороху та пшениці за умови використання відпрацьованого субстрату біомаси ціанобактерій як органічного добрива. Аналіз результатів експериментів свідчить про те, що оптимальними для використання відпрацьованої біокультури ціанобактерій як органічного добрива є розведення відпрацьованого субстрату 1:200 для пшениці та 1:100 для гороху.

Детальний аналіз результатів досліджень виживання дафній у водних розчинах субстрату з різною концентрацією дозволив виявити, що оптимальним для використання субстрату відпрацьованої біомаси ціанобактерій як органічного добрива є його розведення, починаючи з 1:200, що повністю відповідає результатам біотестування, оснований на визначенні пророщуваності насіння гороху та пшениці.

На основі аналізу даних досліджень розроблена блок-схема стратегії уникнення екологічної небезпеки від неконтрольованого розвитку ціанобактерій та їх негативного впливу на довкілля, яка включає послідовну реалізацію таких стадій: Збір ціанобактерій, обробка біомаси в полі гідродинамічної кавітації та транспортування її до біостанцій \Rightarrow концентрування біомаси \Rightarrow екстрагування із біомаси ліпідів \Rightarrow біорозклад біомаси із отриманням біогазу \Rightarrow використання відпрацьованої біомаси як біодобрива.

Основні дані досліджень відображені в публікаціях [131 - 148].

ВИСНОВКИ

У дисертації теоретично узагальнена і по-новому вирішена наукова задача, яка полягає у забезпеченні екологічної безпеки водосховищ Дніпровського каскаду в умовах неконтрольованого розвитку ціанобактерій шляхом розроблення науково-технологічних заходів щодо організації збору цих водоростей та використання їх як сировини для виробництва енергоносіїв та як біодобрива. В результаті узагальнення даних дисертаційних досліджень отримані такі найбільш вагомі результати:

1. На основі проведеного аналізу джерел екологічної небезпеки у акваторіях Дніпровських водосховищ Кременчуцького територіально-виробничого комплексу встановлено, що одним із визначальних її чинників є неконтрольований розвиток синьо-зелених водоростей та їх негативний вплив на довкілля.
2. Науково обґрунтована доцільності одержання біогазу із біомаси синьо-зелених водоростей (хімічні, мікробіологічні та біохімічні закономірності процесу). Встановлено, що попередня підготовка біомаси (подрібнення, делігніфікації і т.п.) дозволяє отримати більш високе значення коефіцієнту газифікації. Проаналізовано оптимальні умови реалізації біометаногенезу в системі, куди входить органічний субстрат ціанобактерій, розглянуто вплив різних факторів (температура, рН, вміст окремих органічних та неорганічних компонентів) на життєздатність різних типів бактерій та перебіг процесу синтезу біогазу із синьо-зелених водоростей.
3. Обґрунтована технологічна схема збирання ціанобактерій, що ґрунтується на збиранні насиченого ціанобактеріями поверхневого шару води у занурену баржу – приймач, що транспортується буксиром.
4. Встановлена ефективність попередньої обробки біомаси ціанобактерій в полі гідродинамічної кавітації для збільшення повноти розкладу біомаси (кількість екстрагованих ліпідів збільшується в 3,2 рази, кількість синтезованого

біогазу – в 1,4 раза). Технічне рішення захищено деклараційним патентом України.

5. Експериментально доведена перспективність екстрагування із біомаси ціанобактерій ліпідів, максимальна екстрагована кількість яких склала 1,01% від сухої маси ціанобактерій.
6. Теоретично та експериментально досліджена кінетика синтезу із біомаси ціанобактерій біогазу та встановлено, що кінетична крива має S- подібну форму, що свідчить про багатостадійність процесу біорозкладу.
7. На принципі представлення процесу синтезу біогазу із синьо-зелених водоростей як ланцюгового процесу біохімічних перетворень побудована математична модель процесу. Ідентифікація експериментальних даних кінцевим рівнянням математичної моделі підтвердили її адекватність (мінімальне значення коефіцієнта кореляції склало $R^2 = 0,9954$) та дала змогу встановити значення комплексних кінетичних констант синтезу біогазу, які склали 316,25 мл (для біомаси ціанобактерій, оброблених в полі гідродинамічної кавітації) та 263,95 мл (для об'єднаного масиву проб – без обробки і з обробкою в полі ультразвуку).
8. Аналіз результатів експериментів щодо динаміки кількісного проростання гороху та пшениці за умови використання відпрацьованого субстрату біомаси ціанобактерій, як органічного добрива, свідчить про те, що оптимальним є розведення відпрацьованого субстрату 1:200 для пшениці та 1:100 для гороху.
9. Розроблена блок-схема стратегії уникнення екологічної небезпеки від неконтрольованого розвитку ціанобактерій та їх негативного впливу на довкілля, яка включає послідовну реалізацію таких стадій: збір ціанобактерій, обробка біомаси в полі гідродинамічної кавітації та транспортування її до біостанцій \Rightarrow концентрування біомаси \Rightarrow екстрагування із біомаси ліпідів \Rightarrow біорозклад біомаси із отриманням біогазу \Rightarrow використання відпрацьованої біомаси як біодобрива.

10. Результати дисертаційних досліджень передані для використання в ДП «Сумський ДержНДІ МІНДП» (м. Суми) та використовуються у лекційних курсах та практичних роботах з дисципліни «Техноекологія» на кафедрі екології та збалансованого природокористування Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 6.04010601 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування, що підтверджується відповідними документами.

ЛІТЕРАТУРА

1. Экология, охрана природы и экологическая безопасность / [Под ред. В.И. Данилова - Данильяна.] – М.: Изд. МНЭПУ, 1997. – 744 с.
2. Экологическая безопасность, устойчивое развитие и природоохранные проблемы / [Под ред. К.Ф. Фролова]. – М.: МГФ «Знание», 1999.– 704с.
3. Реймерс Н.Ф. / Экология (теория, законы, правила, принципы, гипотезы) / Н.Ф. Реймерс.– М.: Россия молодая, 1994. – 367 с.
4. Шмандій В. М. Екологічна безпека – одна з основних складових національної безпеки держави / В.М.Шмандій, О. В. Шмандій. // Екологічна безпека. – 2008. – Вип. 1. – С. 9-15.
5. Дорогунцов С.И. Управление техногенно-экологической безопасностью в контексте парадигмы устойчивого развития: концепция системно-динамического решения / С.И.Дорогунцов, А.Н.Ральчук. – К.: Наукова думка, 2002. – 200 с.
6. Биченок М.М. Проблеми природно-техногенної безпеки в Україні. / М.М.Биченок, О.М.Трофімчук. – К.: УІНСіР, 2002.– 179 с.
7. Харламова О. В. Управління екологічною безпекою на основі чинників соціогенного та техногенного характеру: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01 «Екологічна безпека» / О. В. Харламова; Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління. – К., 2013. – 24 с.
8. Гошовський С.В. Екологічна безпека техноприродних геосистем у зв'язку з катастрофічним розвитком геологічних процесів / С.В.Гошовський, Г.І.Рудько, Б.М.Преснер. – К.: ЗАТ «НІЧЛАВА», 2002.– 624 с.
9. Данілішин Б.М. Природно-техногенні катастрофи: проблема економічного аналізу та управління. / Б.М.Данілішин. – К.: УІНСіР, 2002.– 153с.
10. Горстко А.Б.Введение в моделирование эколого-экономических систем / А.Б.Горстко, Г.А.Угольницкий. – Ростов: Из-тво Ростовского ун-та, 1990.– 112 с.
11. Косовцев В.О. Національна безпека України: проблеми та шляхи реалізації пріоритетних національних інтересів / В.О.Косовцев, І.Ф.Бінько. – К.: НІСД, 1996. – 61 с.
12. Качинський А.Б. Екологічна безпека України: аналіз, оцінка та державна

політика / А.Б.Качинський, Т.А.Хміль. – К.: НІСД, 1997. – 127 с.

13. Рогожин А.Г. Методы экологической оценки территорий для целей перспективного планирования / Рогожин А.Г. [Методологические географические проблемы современной географии : сб. научн. трудов]. – К.: Наукова думка. – 1993. – С.71– 78.

14. Разумовский В.М. Эколого-экономическое районирование: Теоретические аспекты / В.М. Разумовский. – Л. : Наука, ЛО, 1989. – 156 с.

15. Барановський В.А. Екологічний атлас України / В.А.Барановський. – К. : Географіка, 2000. – 42 с.

16. Закон України «Про охорону навколишнього природного середовища»: станом на 09.04.2009 [Чинний з 25 червня 1991р. ; № 1264-ХІІ] / Верховна Рада України. – 2009. – [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://zakon.rada.gov.ua/cgi-bin/laws/main.cgi?nreg=1264-12>

17. Шмандій В.М. Управління екологічною безпекою на регіональному рівні (теоретичні та практичні аспекти): дис... доктора техн. наук. : 21.06.01 / Володимир Михайлович Шмандій. – Харків., 2003. – 356 с.

18. Масленникова И.В. Управление экологической безопасностью / И.В.Масленникова. – С.-Петербург.: Из-во гос. университета, 2001. – 130 с.

19. Биченок М.М. Автоматизація управління захистом регіону в надзвичайних ситуаціях. Автореф. дис... д-ра техн. наук. / М.М.Биченок. – К., 1988.– 33с.

20. Рябинин И.А. Концепция логико-вероятностной теории безопасности // Приборы и системы управления / И.А.Рябинин– 1993.– № 10.– С.6-9.

21. Яцик А.В. Екологічна безпека в Україні / А.В. Яцик– К.: Генеза, 2001.– 216с.

22. Сокур М. І. Економічні аспекти екологічної безпеки (монографія). / М. І. Сокур, В. М. Шмандій, П. С. Гаврилов, К. О. Латишев, О.В.Харламова – Кременчук: ПП Щербатих, 2011. – 200 с.

23. Быков А.А. Проблемы анализа безопасности человека, общества и природы / А.А. Быков, Н.В. Мурзин. – С.-Петербург: Наука, 1997.– 247с.

24. Ricroft R.V.. Incorporating risk assessment and benefit-cost analysis in

environmental management // Risk Analysis / R.V.Ricroft, J.L.Regens, T Dietz – 1998.– Vol.8, № 3.– P.415-420.

25. Адаменко Я.О. Оцінка впливів техногенно небезпечних об'єктів на навколишнє середовище: науково-теоретичні основи, практична реалізація: автореф. дис... доктора техн. наук : 21.06. / Я.О. Адаменко; Івано-Франків. нац. техн. ун-т нафти і газу. – Івано-Франківськ, 2006. – 39 с.

26. Хоружая Т.А. Оценка экологической опасности: Обеспечение безопасности, методы оценки рисков, мониторинг / Т.А.Хоружая.– М. : Книга сервис, 2002. – 208с.

27. Slovic P. Perceived Risk, Trust an Democracy // Pisk Analysis. / P.Slovic .– 1993.– Vol.13, № 6. – P / 675 – 682.

28. Порфирьев Б.Н. Уязвимость территорий к воздействию опасных природных и техносоциальных процессов и явлений: возможная методика оценки // Проблемы безопасности при ЧС / Б.Н. Порфирьев – М. : ВИНТИ, 1999. – №1. – С. 47– 491.

29. Sustainability indicators. Report of the project on Indicators of Sustainable Development. Edited by B. Moldanand S. Billharz. UNEP. By John Wiley and Sons. New York, 1997. 415 p.

30. Бендюг В.І. Система оцінки техногенної безпеки промислових підприємств: методологія та алгоритм розрахунку: автореф. дис... кандидата техн. наук : 21.06. / В.І. Бендюг; Нац. техн. ун-т України «Київ. політехн. ін-т». – К., 2005. – 19 с.

31. Вамболь С.О. Сучасні способи підвищення екологічної безпеки експлуатації енергетичних установок / С.О.Вамболь, О.П.Строков, О.М.Вамболь, О.М. Кондратенко. – Харків.: ФОб Бровін О.В., 2015. – 212 С.

32. Титко Р. Відновлювальні джерела енергії / Р.Титко, В.Калініченко – Варшава-Краків-Полтава, 2010. – 533 с.

33. Малые ГЭС – Использование гидроэнергетического потенциала малых рек /alter-power.com.ua. All about alternative energy. – [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://alterpower.com.ua/energy-water/15-malie-ges>.

34. Energia – [Електронний ресурс]. Режим доступу: www.ure.gov.pl/

35. EurObserv'er Parsi – France partner Instytutu Energetyki Odnawialnej w

Warszawie 2007.

36. Маляренко В.А. Енергетика і навколишнє середовище / В.А. Маляренко. – Харків: Видавництво САГА, 2008. – 364 с.

37. Гелетуха Г.Г. Сучасний стан та перспективи розвитку біоенергетики в Україні / Г.Г.Гелетуха, Т.А.Желєзна // Промислова теплотехніка: Інститут технічної теплофізики. – 2010. – Т. 32, № 4. – С. 94-100.

38. Проект Плану дій по біомасі в Україні. – [Електронний ресурс]. Режим доступу: www.minagro.gov.ua/page/?7787.

39. Статистичні дані Міжнародного Енергетичного Агентства [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.iea.org/stats/index.asp>.

40. EU Energy in Figures. Statistical Pocketbook 2012. Publication of European Commission, 2012. - [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://ec.europa.eu/energy/observatory/statistics/statistics_en.htm.

41. Енергетичний баланс України за 2011 рік. Експрес-випуск № 08/4-16/290 від 20.12.2012. Державна служба статистики України. - [Електронний ресурс]. Режим доступу: www.ukrstat.gov.ua.

42. Никифоров В.В. Обеспечение экологической безопасности Днепровского бассейна путём использования гидробионтов для получения биогаза / В.В. Никифоров, С.В. Дегтярь, Е.В. Шмандий // Машиностроение и безопасность жизнедеятельности: межвузовский сб. науч. работ. – М.: Машиностроение, 2008. – Вып. 5. – С. 51-56.

43. Модифікований АСАЕ-спосіб делігніфікації пшеничної соломи / В.А. Барбаш, С.П. Пимаков, І.В. Тембус, М.О. Клік // Вісник національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2010. - № 2 (6) – С.97 – 101.

44. Скляр О.Г. Методи інтенсифікації процесів метанового зброджування / О.Г. Скляр, Р.В. Скляр // Науковий вісник Таврійський державний агротехнологічний університет. – 2014. - Випуск 4, Том 1. - С.3 – 9.

45. Нестеров А.И. Оптимизация питательного минерального раствора для метанпотребляющих бактерий / А.И.Нестеров, Б.Д.Сусленков, Г.А.Старовойтова // Прикладная биохимия и микробиология – 1973. – № 9. – С. 873 - 876.

46. Приймаченко А.Д. Фитопланктон и первичная продукция Днепра и днепровских водохранилищ / А.Д.Приймаченко. – Киев: Наук.думка, 1981. – 278 с.
47. Сиренко Л.А. Растительность и бактериальное население Днепра и днепровских водохранилищ / Л.А. Сиренко, И.А.Корелява, Л.Е.Михайленко и др. – Киев: Наукова думка, 1989. – 231 с.
48. Дзюбан А.Н. Сезонная динамика микробиологического цикла метана в воде прибрежных мелководий Рыбинского водохранилища / А.Н.Дзюбан // Гидробиол. журн. – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 47-51.
49. Яцык А.М. Гидрология / А.М. Яцык, В.М. Шмаков.– К.: Урожай, 1992. – 193 с.
50. Новиков Б.И. Донные отложения днепровских водохранилищ / Б.И. Новиков.– К.: Наукова думка, 1985.– 170с.
51. Оценка степени антропогенной нагрузки с целью определения уровня напряженности экологической ситуации в Кременчугском водохранилище (район водозабора г. Кременчуг): Отчет о НИР / УкрНИИ экологических проблем.– № 4.4-682.– Харьков, 2002.– 100с.
52. Жукова Т.В. Потоки биогенных элементов из донных отложений в воду и их роль в формировании трофического статуса Нарочанских озер / Т.В.Жукова // Гидробиол. журнал. – 2002.– Т.38, № 4.– С.14-21.
53. Кузнецов С.И. Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах / С.И. Кузнецов, А.И. Саранов, Т.Н. Назина. – М.: Наука, 1985. – 216с.
54. Косолапов Д.Б. Микробный метаболизм органического углерода в донных отложениях Рыбинского водохранилища / Д.Б.Косолапов, Б.Б.Намсараев // Гидробиол. журнал.– 2000. – Т.36, № 3. – С.44-50.
55. Демехин Г.А. Оценка изменений гидрохимического режима Кременчугского водохранилища в июле 2001 года и его последствия / Г.А. Демехин, Н.В. Логвиненко // Захист довкілля від техногенного навантаження. – 2002. – Вип.5(7). – С.28-34.
56. Гродзинский А.М. Проблемы химического взаимодействия растений в искусственных фитоценозах / А. М.Гродзинский // Роль токсинов растительного и микробного происхождения в аллеопатии.– К.: Наукова думка, 1983.– С.3-9.

57. Гриб І.В. Концептаульні положення екологічної оцінки та оздоровлення порушених річкових систем / І.В. Гриб // Екологія та ноосферологія. – 2001. – Т.10, №1-2.– С.106-119.

58. Mirvish S.S. Formation of N-nitroso compounds: chemistry, kinetics and vivo occurrence / S.S.Mirvish // Toxicol. and Appl. Pharmacol. – 1975.– № 31.– P.325-351.

59. Главин А.А. Образование летучих нитрозаминов из продуктов разложения зеленых и синезеленых водоростей / А.А.Главин, Л.А.Тиктин, П.Д.Клоченко // Альгология. –1991.– Т.1, № 1.– С.96-100.

60. Валлентайн Дж. Восстановление озерных вод Канады // Наука и человечество. – 1978. – С. 123-134.

61. Sorichetti R. J. Evidence for iron-regulated cyanobacterial predominance in oligotrophic lakes/ R.J.Sorichetti, I.F.Creed, C.G.Trick // Freshwater biology. – 2014. - №59 (4). – P.679-691.

62. Søndergaard M. Using chlorophyll-a and cyanobacteria in the ecological classification of lakes / M.Søndergaard, S.E.Larsen, T.B.Jørgensen, E.Jeppesen// Ecological Indicators. – 2011. - № 11 (5),. – P.1403-1412.

63. Mantzafleri N. Water quality monitoring and modeling in Lake Kastoria, using GIS. Assessment and management of pollution sources/ N.Mantzafleri, A.Psilovikos, A.Blanta//Water resources management. – 2009. - № 23 (15). – P. 3221-3254.

64. Krogmann D. W. Cyanobacteria (blue-green algae) – their evolution and relation to other photosynthetic organisms / D.W.Krogmann// BioScience. – 1981. - № 31 (2). – P.121-124.

65. Estimating the risk of cyanobacterial occurrence using an index integrating meteorological factors: Application to drinking water production / Ndong, M., Bird, D., Nguyen-Quang, T., De Boutray, M. L., Zamyadi, A. et al.//Water research. – 2014. - № 56. – P.98-108.

66. Detection of microcystin-producing cyanobacteria in Missisquoi Bay, Quebec, Canada, using quantitative PCR / Fortin N., Aranda-Rodriguez R., Jing H., Pick F., Bird D. et al. // Applied and environmental microbiology. – 2010. - № 76(15). – P.5105-5112.

67. A phycocyanin probe as a tool for monitoring cyanobacteria in freshwater bodies /

Brient L., Lengronne M., Bertrand E., Rolland D., Sipel A. et al. // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2008. - № 10(2). – P.248-255.

68. Никифоров В.В. О методах подавления массового развития сине-зелёных водоростей / В.В. Никифоров // *Вісник проблем біології і медицини*. - 2002. – Вип. 4. – С. 27-31.

69. Никифоров В.В. Хіміко-токсикологічні проблеми підготовки питної води при дії екстремальних природних чинників / В.В. Никифоров, Т.Ф. Козловська // *Вісник КДПУ*. – 2002. – Вип. 5 (16). – С. 106-108.

70. Приймаченко А.Д. Фитопланктон и первичная продукция Днепра и днепровских водохранилищ / А.Д.Приймаченко. – К.: Наук. думка, 1981. – 278 с.

71. Панихава Е.С. Биохимия метаногенеза/ Е.С.Панихава // *Успехи биол. Химии*. – 1985. – Т. 26. – С. 169.

72. Никифоров В.В. Химико-биологические причины ухудшения качества природной воды / В.В.Никифоров, Т.Ф.Козловська // *Вісник КДПУ*. – 2002. – Вип. 6 (17). – С. 82-85.

73. Сассон А. Биотехнология: свершения и надежды / Под ред. В.Г. Дебабова. – М.: Мир, 1987. – 411 с.

74. Елизаров А.И. Природоохранный и энергосберегающий аспекты утилизации синезеленых водорослей / А.И.Елизаров, В.В.Никифоров//*Мат. VII НТК „Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об'єктів”* – Кременчук-Хургада, 2008. – С. 87-90.

75. Кульский Л.А. Фитопланктон и вода / Л.А. Кульский, Л.А. Сиренко, З.И. Шкавро. – К.: Наук. думка, 1986. – 134 с.

76. Литовченко И.В. Проблемы и перспективы анаэробной микробиологической конверсии аминокислот в биогаз / И.В. Литовченко, К.В. Макаренко, Т.И. Стручалина. – Фрунзе: Илим, 1990. – 20 с.

77. Никифоров В.В. Отримання біогазу із синьозелених водоростей / В.В.Никифоров // *Матеріали другої Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції, 27-29 березня 2007 року*. – К., 2007. – С. 1-2.

78. Таштаналиев А.С. Биодegradация отходов микробиологического синтеза

аминокислот в анаэробных условиях / А.С. Таштаналиев, Т.И. Стручалина // Проблемы и перспективы развития химии и химических технологий в Кыргызстане. – Бишкек: Илим, 2001. – С. 260-265.

79. Davies S.L. Fine structure of methane and other hydrocarbon-utilizing bacteria / S.L.Davies, R.Whittenbury // J.Gen.Microbiol. – 1970. - № 61. – P.227-232.

80. Davies T.R. Isolation of bacteria capable of utilizing methane as a hydrogen donor in the process of denitrification / T.R.Davies // Water. Res. –1973. - № 7. – P.575-579.

81. МакКинерни М. Основные принципы анаэробной ферментации с образованием метана / М.МакКинерни, М.Брайант // Биомасса как источник энергии. – М.: Мир, 1985. – С. 246-265.

82. Таштаналиев А.С. Стоки микробиологического производства аминокислот постулирующее вторичное сырье / А.С. Таштаналиев, Т.И. Стручалина // Проблемы строительства и архитектуры на пороге XXI века. – Ч.3. – Бишкек: Илим. -2000. - С. 150-160.

83. Чань Динь Тоай Биогенез метана / Чань Динь Тоай, М.С.Хлудова, Е.С.Панцхава // Итоги науки и техники. Биотехнология. – М.: ВИНТИ, 1983. – С.151-194.

84. Григорян А.Н. Биосинтез на природном газе. Обзор / А.Н.Григорян, Л.А.Горская // Главное управление микробиологической промышленности при СМ СССР. – М., 1975. – С. 1-101.

85. Sheehan B.T. Production of bacterial cells from methane/B.T.Sheehan, M.J.Johnson// Appl.Microbiol. – 1971. - № 21. – P.511-515.

86. Vary P.S. Cell yields of bacteria grown on methane / P.S. Vary, M.J. Johnson // Appl.Microbiol. – 1967. - № 15. – P.1473-1478.

87. Малашенко Ю.Р. Термофильные и термотолерантные бактерии, ассимилирующие метан / Ю.Р. Малашенко, В.А. Романовская, В.Н. Богаченко, А.Д Швед // Микробиология. – 1975. – № 44. – С.855-862.

88. Малашенко Ю.Р. Метанооксиляющие микроорганизмы / Ю.Р. Малашенко, В.А. Романовская, Ю.А. Троценко. – М.: Наука, 1978. – 248с.

89. Мшенский Ю.Н. Исследование динамики газового обмена при росте

Methylosinus trichosporium в режиме хемостата / Ю.Н. Мшенский, В.Я. Ильченко / Сб. Биофизика микробов и биоинженерия. – Л.: Наука, 1976. – С. 60-65.

90. Хмеленина В.Н. Синтез полисахаридов *Methylococcus capsulatus* в различных условиях культивирования / Хмеленина В.Н., Гаязов Р.Р., Сузина Н.Е., Доронина Н.В. и др. // Микробиология. – 1992. - № 61. – С.404-410.

91. Сассон А. Биотехнология: свершения и надежды / А.Сассон. – М.: Мир, 1987. – 411 с.

92. Van Hees, W. A bacterial methane fuel cell / W.Van Hees // J.Electrochem.Soc. – 1965. – № 112. – P.258-262.

93. Дігтяр С.В. Проблема «цвітіння» верхів'я Дніпродзержинського водосховища та шляхи її вирішення / С.В. Дігтяр // Вісник проблем біології і медицини. – 2006. – Вип. 4. – С.28–30.

94. Єлізаров О.І. Про можливість використання гідробіонтів для отримання біогазу / О.І. Єлізаров, А. В. Луговой, В.В. Никифоров // Вісник КДПУ. – 2006. – Вип.6(41). – С. 43 – 44.

95. Елизаров А.И. Природоохранный и энергосберегающий аспекты утилизации синезеленых водоростей / А.И.Елизаров, В.В.Никифоров // Матер. VII НТК „Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об'єктів”. – Кременчук-Хургада, 2008. – С.87-90.

96. Никифоров В.В. О методах подавления массового развития синезелёных водоростей / В.В.Никифоров // Вісник проблем біології і медицини. – 2002. – Вип. 4. – С.27-31.

97. Никифоров В.В. Отримання біогазу із синьозелених водоростей / В.В.Никифоров // Матеріали другої Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції, 27-29 березня 2007 року. – К., 2007. – С.1-2.

98. Никифоров В.В. Хіміко-токсикологічні проблеми підготовки питної води при дії екстремальних природних чинників / В.В. Никифоров, Т.Ф. Козловська // Вісник КДПУ. - 2002. – Вип. 5(16). – С.106-108.

99. Никифоров В.В. Особенности хозяйственного значения синезелёных водорослей в условиях Кременчугского и Днепродзержинского водохранилищ/

В.В.Никифоров, Т.Ф.Козловская / Вісник КДПУ. - 2002. – Вип. 5(16). – С.109-108.

100. Никифоров В.В. Химико-биологические причины ухудшения качества природной воды / В.В.Никифоров, Т.Ф.Козловская // Вісник КДПУ. – 2002. – Вип.6(17). – С.82-85.

101. Никифоров В.В. Результаты биотестирования питьевой воды на разных стадиях ее подготовки к потреблению / В.В.Никифоров, Т.Ф.Козловская // Екологія та ноосферологія. Науковий журнал Дніпропетровського національного університету. – 2001. – Т.10, № 1-2. – С.99-105.

102. Ярковой Г.О. Аналитический расчет потенциальных кривых двухатомных молекул / Г.О.Ярковой, Л.И.Заславская, В.В.Росихин – Киев: Препр. АН УССР, 1977. – 13 с.

103. Ландау Л.Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Том III. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – М.: Наука, 1974. – 752 с.

104. Ярковой Г.О. Функция Грина для задачи электрона в поле двух кулоновских центров / Г.О.Ярковой. – Киев: Препр. АН УССР, 1975. – 12 с.

105. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Караченцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев и др. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

106. Golub G. Technical means for production of biogas/ G.Golub, M.Linnik, O.Dubrovina // Proceedings of the 5th Research and Development Conference of Central- and Eastern European Institutes of Agricultural Engineering. – Kiev: National Agricultural University of Ukraine, 2007. – part 1. – 2007 p. – P. 131-136.

107. Kolektory słoneczne, pompy ciepła na tak/ [Praca zbiorowa pod redakcją Mirosława Zawadskiego]. – Kraków: Novae Res. - 2003. – 137p.

108. Никифоров В.В. О природоохранных и энергосберегающих перспективах использования синезеленых водоростей / В.В.Никифоров // Промышленная ботаника. - 2010. – Вып.10. – С.193 - 196.

109. Деклараційний патент на корисну модель України 12596, МПК С02F 11/04. Спосіб переробки сільськогосподарських відходів з одержанням біогазу і добрива / Мовсесов Г.Е.; опубл. 2006, Бюл. №2.

110. Патент України на винахід 94956, МПК С12Р 5/00, С12М 1/107, С02F 11/04. Спосіб отримання біогазу з водоростей / Адаменко І.О.; опубл.2009, Бюл. №14.
111. Патент на корисну модель України 24106, МПК С12Р 5/00. Спосіб отримання біогазу із синьозелених водоростей, Луговий А.В., Єлізаров О.І., Никифоров В.В., Дігтяр С.В.; опубл. 2997, Бюл. №9.
112. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством (ГОСТ 2874-82). – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 7с.
113. Li Y. Effects of nitrogen sources on cell growth and lipid production of *Neochloris oleoabundans* / Y. Li, B.Wang, N.Wu, C.Q.Lan // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2008. - №81(4). – P.629–636.
114. Li Y. Biofuels from microalgae / Y.Li, M.Horsman, N.Wu, C.Q.Lan, N.Dubois-Calero // *Biotechnology Progress*. – 2008. - №24(4). – P.815–820.
115. Sheehan J. A look back at the U.S. Department of Energy's aquatic species program: biodiesel from algae / J.Sheehan, T.Dunahay, J.Benemann, P.Roessler // NREL/TP-580-24190, National Renewable Energy Laboratory, USA. - 1998. – 256P.
116. Chisti Y. Biodiesel from microalgae / Y.Chisti // *Biotechnology Advances*. – 2007. - №25(3). – P.294–306.
117. Hossain A. Biodiesel fuel production from algae as renewable energy / A.Hossain, A.Salleh, A.N.Boyce, P.Chowdhury, M.Naqiuddin // *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*. – 2008. – №4(3). – P.250–254.
118. Hu Q. Sommerfeld Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuels production: perspectives and advances / Hu Q, Sommerfeld M, Jarvis E, Ghirardi M, Posewitz M, Seibert M, et al. // *The Plant Journal*. – 2008. - №54. – P.621–639.
119. Rodolfi L. Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor / Rodolfi L., Zittelli G.C., Bassi N., Padovani G., Biondi N., Bonini G., et al. // *Biotechnology and Bioengineering*. - 2009. - №102(1). – P.100–112.
120. Rosenberg J.N. A green light for engineered algae: redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution / J.N.Rosenberg, G.A.Oyler, L.Wilkinson, M.J.Betenbaugh //

Current Opinion in Biotechnology. – 2008. - №19(5). – P.430–436.

121. Schenk P.M. Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production / Schenk P.M., Hall S.R.T., Stephens E., Marx U.C., Mussgnug J.H., Posten C., et al. // Bioenergy Research. – 2008. - №1. – P.20–43.

122. Tsukahara K. Liquid fuel production using microalgae / K. Tsukahara, S. Sawayama // Journal of the Japan Petroleum Institut. – 2005. - №48(5). – P.251–259.

123. Grima M.E. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics / M.E. Grima, E.H. Belarbi, F.G.A. Fernandez, A.R. Medina, Y. Chisti // Biotechnology Advance. – 2003. - №20(7-8). – P.491–515.

124. Weissman J.C. Design and analysis of microalgal open pond systems for the purpose of producing fuels: a subcontract report / J.C.Weissman, R.P.Goebel. - US DOESERI, 1987. – 456p.

125. Richmond A. Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology / A.Richmond. - Blackwell Science Ltd, 2004. – 322p.

126. Mata Teresa M. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review/ Teresa M. Mata, Antonio A. Martins, Nidia. S. Caetano // Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 14(1), 2010. - P.217-232.

127. Cravotto G. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. / G.Cravotto, L.Boffa, S.Mantegna, P.Perego, M.Avogadro, P.Cintas //Ultrasonics Sonochemistry. – 2008. - №15(5). – P.898–902.

128. Vozbas K. Biodiesel as an alternative motor fuel: production and policies in the European Union / K. Vozbas // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2008. - №12. – P.542–552.

129. Фридман В.М. Ультразвуковая химическая аппаратура / В.М.Фридман. – Москва: Машиностроение, 1967. – 212 с.

130. Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция / М.А.Маргулис. - М.: Химия. – 1986. – 286с.

131. Синельников О.Д. Оцінка перспектив виробництва біопалива із використанням ціанобактерій / О.Д. Синельников, М.С. Мальований, А.М. Мальований, О.В. Харламова, С.Д. Синельников // Чисте місто. Чиста ріка. Чиста

планета: 5 Міжнародний екологічний форум, 21 – 22 листопада 2013 р.: матеріали, 2013. – С.398 – 402.

132. Мальований М.С. Оптимальні умови отримання енергії із ціанобактерій / М.С. Мальований, О.Д. Синельников, О.В. Харламова, А.М. Мальований // Хімічна промисловість України. – 2014. – №5. – С.39-43.

133. Мальований М.С. Оцінювання екологічної небезпеки в акваторіях Дніпровських водосховищ внаслідок неконтрольованого розвитку ціанобактерій / М.С. Мальований, В.В. Никифоров, О.В. Харламова, О.Д. Синельников // Науковий вісник НЛТУ України. – 2015. – Вип. 25.6. – С. 159-164.

134. Мальований М. Перспективи використання біомаси ціанобактерій для отримання відновлювальних енергоносіїв / М. Мальований, В. Нікіфіров, О. Харламова, О. Синельников // V Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю. Вінниця 23–26 вересня 2015р. / Вінницький національний технічний університет.– Вінниця. – 2015. – С. 215.

135. Мальований М.С. Технологічні аспекти забезпечення рекреації в умовах неконтрольованого розвитку ціанобактерій / М.С. Мальований, В.В. Никифоров, О.Д. Синельников, О.В. Харламова // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні особливості формування і управління інноваційним потенціалом регіонального розвитку туризму та рекреації із залученням молодіжного ресурсу». Тернопіль, 15-17 жовтня 2015. / Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя. – Тернопіль. – 2015. – С. 183-184.

136. Мальований М.С. Вплив гідродинамічної кавітації на біологічні об'єкти / М.С. Мальований, В.В. Никифоров, О.Д. Синельников та ін. // Технологічний аудит та резерви виробництва – 2015. – № 5/4(25). – С. 41-45.

137. Мальований М. Природоохранные и энергетические аспекты биотехнологии утилизации цианобактерий как эколого-экономический императив устойчивого развития / М. Мальований, В. Никифоров, Е. Харламова, А. Синельников // Теория устойчивого развития, Варна. – 2015. – №1(22). – С. 4-9.

138. Мальований М.С. Вирішення проблем екологічної безпеки у водосховищах

Дніпровського каскаду / М.С. Мальований, О.В. Харламова, О.Д. Синельников // Збірник тез доповідей XIII міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екологічної безпеки». Кременчук, 6- 8 жовтня 2015 / КрНУ.– Кременчук. - 2015. – С. 23.

139. Мальований М.С. Шляхи уникнення екологічних загроз гідроенергетики: перспективи утилізації синьо-зелених водоростей / М.С. Мальований, О.В.Харламова, О.Д. Синельников // Екологічні проблеми традиційних і альтернативних видів енергії. Горбунівські читання. Тези доповідей. – Чернівці, 25 квітня 2014 р. / ЧТЕІ КНТЕУ. – Чернівці. – 2014 р. С. 59-61.

140. Синельников О.Д. Наукове обґрунтування доцільності використання гідробіонтів з акваторій водосховищ з метою забезпечення екологічної та енергетичної безпеки / О.Д. Синельников, О.В. Харламова, М.С. Мальований // III міжнародний конгрес. Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. Збірник матеріалів. Львів, 17-19 вересня 2014 / НУ «ЛП». – Львів.– 2014.- С.133.

141. Мальований М.С. Використання ціанобактерій для отримання енергоносіїв – шлях до уникнення екологічної небезпеки від їх неконтрольованого розвитку в водосховищах Дніпровського каскаду / М.С. Мальований, В.В. Никифоров, О.В. Харламова, О.Д. Синельников // Сталий розвиток – XXI століття: управління, технології, моделі: Дискусії 2015. – Черкаси, 2015. - С.352 – 361.

142. Malovanyu M. Prospects of combining in complex usage of different types of renewable energy and creation of renewable energy sources / M. Malovanyi, Y. Mahera, O. Zakhariv, O. Kharlamova O. Synelnikov // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України, Серія «Біологія, біотехнологія, екологія». - 2015. - №214. - С.155–163.

143. Malovanyu M. Mathematical model of the process of synthesis of biogas from blue-green algae / M. Malovanyu, V. Nykyforov, O. Kharlamova, O. Synelnikov // Екологічна безпека. – 2015. - № 1/2015(19). - С.58-63.

144. Мальований М.С. Раціональна технологія утилізації синьо-зелених водоростей / М.С. Мальований, В.В. Никифоров, О.В. Харламова, О.Д. Синельников

// Науковий вісник НЛТУ України. – 2015. – Вип. 25.10. – С.140-149.

145. Харламова О.В. Підвищення рівня екологічної безпеки штучних водосховищ за рахунок утилізації ціанобактерій/ О.В. Харламова, О.Д. Синельников, М.С. Мальований // Матеріали 5 Міжнародної наукової конференції молодих вчених та студентів «Екологія. Довкілля. Молодь» 22 – 23 жовтня 2015 р. Полтава. - С.133–136.

146. Malovanyu Myroslav Reduction of the environmental threat from uncontrolled development of cyanobacteria in waters of Dnipro reservoirs/ Myroslav Malovanyu, Volodymyr Nykyforov, Olena Kharlamova, Olexander Synelnikov, Khrystyna Dereyko// Environmental Problems. – 2016. - №1. – P.61-64

147. Пат. № 105896 на корисну модель України МПК С12Р 5/00. Спосіб отримання біогазу із синьо-зелених водоростей/ Мальований М.С., Никифоров В.В., Харламова О.В., Синельников О.Д.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № u201509295; заявл. 29.09.2015; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7, 2016 р.

148. Malovanyu Myroslav Production of renewable energy resources via complex treatment of cyanobacteria biomass / Myroslav Malovanyu, Vladimir Nikiforov, Elena Kharlamova and Alexander Synelnikov // Chemistry & Chemical Technology. – Vol.10, №2, 2016. - – P.252-254.

149. Мальований М.С. Аналіз та систематизація існуючих методів оцінювання ступеня екологічної небезпеки / М.С. Мальований, В.М. Шмандій, О.В. Харламова, Л.І. Челядин, Г.В. Сакалова // Екологічна безпека. - 2013. - № 1/2013 (15). -с.37-44.

150. Модифікований АСАЕ-спосіб делігніфікації пшеничної соломи [Текст]/ В.А. Барбаш, С.П. Пимаков, І.В. Тембус, М.О.Клік // Вісник національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2010. - № 2 (6) –. –С.97 – 101.

151. Скляр О.Г. Методи інтенсифікації процесів метанового зброджування / О.Г.Скляр, Р.В.Скляр Р.В. // Науковий вісник Таврійський державний агротехнологічний університет. – 2014. - Випуск 4, Том 1. - С.3 – 9.

152. Никифоров В.В. Химическая биология метаногенеза сине-зеленых

водоростей и положительные эффекты их утилизации / В.В. Никифоров, Т.Ф. Козловская, С.В. Дегтярь // Екологічна безпека. – 2008. – № 2. – С. 83-91.

153. Биохимия: учебник / Под редакцией Северина Е.С. - М.:Гэотар-Мед, 2004. - 784 с.

154. Никольский Б.П. Физическая химия / Б.П.Никольский, Н.Л.Смирнова, Ю.И.Панов // М.: Химия, 1987 – 880 с.

155. Електронний журнал енергосервісної компанії «Екологічні системи» – Біогазова установка на біовідходах. – [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://esco-ecosys.narod.ru/2008_2/art129.htm.

156. ТУ У 24.1-14005076-065-2003 «Закордонні фосфорити».

157. Никифоров В.В. Вплив відпрацьованого субстрату синьозелених водоростей для отримання біогазу на схожість гороху і пшениці / В.В. Никифоров, Т.Ф. Козловська, А.Є. Авраменко // Екологічна безпека. – 2010. – Вип. 1 (9). – С.67-69.

158. Методическое руководство по биотестированию воды под редакцией Крайнюковой Н.А. – ВНИИВО, 1991. – 48 с.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Директор Державного підприємства
"Сумський державний науково-
дослідний інститут мінеральних
добрив та пігментів"



к.т.н. С.В. Вакал

« 07 » 06 2016 р.

А К Т

передачі результатів наукових досліджень Синельнікова О.Д.

Ми, які нижче підписалися: від Національного університету «Львівська політехніка» - завідуючий кафедрою екології та збалансованого природокористування д.т.н., проф. Мальований М.С. та аспірант Синельніков О.Д., від Державного підприємства "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів": заступник директора з впровадження НДР, к.т.н. Максименко Б.О., начальник відділу фізико-хімічних методів контролю Карпенко Т.В. підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Синельнікова О.Д. щодо використання відпрацьованої після екстрагування ліпідів та виробництва біогазу біомаси ціанобактерій як біоорганічного добрива передані для впровадження у виробництво на Державному підприємстві "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів".

На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

1. Отримані Синельніковим О.Д. експериментальні дані свідчать, що елементний склад висушеної відпрацьованої біомаси ціанобактерій за вмістом основних елементів живлення, олігоелементів, мікроелементів, а також вмістом важких металів та арсену дозволяє використовувати цей субстрат як самостійне біоорганічне добриво або в складі комплексних органо-мінеральних добрив.

2. Аналіз результатів експериментів щодо динаміки кількісного проростання гороху та пшениці за умови використання відпрацьованого субстрату біомаси ціанобактерій як органічного добрива свідчить про те, що оптимальними є розведення відпрацьованого субстрату 1:200 для пшениці та 1:100 для гороху.

3. Результати дисертаційної роботи Синельнікова О.Д. будуть застосовані Державним підприємством "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів" для виготовлення дослідно-промислових партій комплексного органо-мінерального добрива.

Від Державного підприємства "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів"

Заступник директора з впровадження
НДР, к.т.н.



Максименко Б.О.

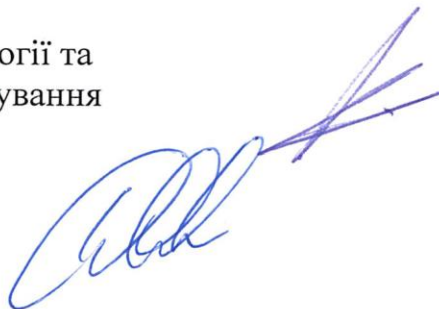
Начальник відділу фізико-хімічних
методів контролю



Карпенко Т.В.

Від Національного університету «Львівська політехніка»

Зав. кафедрою прикладної екології та
збалансованого природокористування
д.т.н., проф.



Мальований М.С.

Аспірант

Синельніков О.Д.



02149

УКРАЇНА

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, тел. (380-32) 237-49-93, 258-27-58, факс: (380-32) 258-26-80
 ел. пошта: coffice@lp.edu.ua, інтернет: www.lp.edu.ua

08.08.2016 № 67 01-1484

на № _____

До спеціалізованої вченої ради
 К 35.052.22 Національного університету
 «Львівська політехніка»

ДОВІДКА

про використання у навчальному процесі
 Національного університету «Львівська політехніка»
 результатів досліджень та розробок, одержаних
 при виконанні дисертаційної роботи
 Синельнікова Олександра Дмитровича

Основні положення та результати дисертаційного дослідження Синельнікова Олександра Дмитровича на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека впроваджені у навчальний процес Національного університету «Львівська політехніка» та застосовуються при викладанні дисципліни «Техноекоекологія» на кафедрі екології та збалансоване природокористування Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 6.04010601 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування». Зокрема, у навчальному процесі дисципліни «Техноекоекологія» аналізується процес отримання біогазу та біодизелю із зібраних з акваторій штучних водосховищ Дніпровського каскаду ціанобактерій (Розділ 3, Тема «Відновлювальні джерела енергії»).

Проректор з науково-педагогічної роботи
 Національного університету
 «Львівська політехніка»,
 доц.

Давидчак О.Р.

548

УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 105896

СПОСІБ ОТРИМАННЯ БІОГАЗУ ІЗ СИНЬО-ЗЕЛЕНИХ
ВОДОРОСТЕЙ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 11.04.2016.

В.о. Голови Державної служби
інтелектуальної власності України

А.А.Малиш





ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **105896** (13) **U**
(51) МПК (2016.01)
C12P 5/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 09295	(72) Винахідник(и): Мальований Мирослав Степанович (UA), Никифоров Володимир Валентинович (UA), Харламова Олена Володимирівна (UA), Синельніков Олександр Дмитрович (UA)
(22) Дата подання заявки: 28.09.2015	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів-13, 79013 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 11.04.2016	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.04.2016, Бюл.№ 7	

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ БІОГАЗУ ІЗ СИНЬО-ЗЕЛЕНИХ ВОДОРОСТЕЙ

(57) Реферат:

Спосіб отримання біогазу із синьо-зелених водоростей, що включає збір біомаси та синтез із неї біогазу, причому біомасу перед використанням її для синтезу біогазу додатково обробляють під дією гідродинамічної кавітації.

UA 105896 U

UA 105896 U

Корисна модель, яка призначена для використання в енергетичній галузі та в галузі охорони навколишнього середовища, стосується утилізації синьо-зелених водоростей шляхом збору біомаси та синтезу із неї біогазу, а також використання біомаси для екстрагування ліпідів, мікробіологічного синтезу біогазу та використання відпрацьованої біомаси як органічних добрив.

5 Відомий спосіб переробки сільськогосподарських відходів з одержанням біогазу і добрива, що включає відокремлення відходів, завантаження їх в реактор, внесення анаеробних мікроорганізмів, анаеробне метанове зброджування з відбором біогазу та вивантаження збродженої маси з частковим залишенням рідини з анаеробними мікроорганізмами в реакторі. При цьому попереднє відокремлення проводиться шляхом фракціонування з подальшим
10 завантажуванням рідкої частини в реактор, а твердої частини відходів - порізно в проникні контейнери, які занурюються в реактор, тривалість перебування контейнерів не перевищує технологічної тривалості бродіння кожної окремої частини відокремлених відходів [Деклараційний патент на корисну модель України № 12596 "Спосіб переробки сільськогосподарських відходів з одержанням біогазу і добрива", Мовсесов Г.Е., МПК C02F 11/04, Бюл. № 2, 2006 р.].

15 Цей спосіб має загальну складність технології, чисельність попередніх сепараційних процесів, у тому числі значна трудомісткість процесів відокремлення фракціонуванням вихідної сировини та завантаження-вивантаження твердої фракції в різні проникні контейнери, а рідкої частини в резервуар реактора, подальше завантаження-вивантаження цих контейнерів в
20 реактор та з реактора; циклічність роботи з контейнерами та необхідність часткової розгерметизації реактора з неминучими втратами біогазу. Такий спосіб потребує також значної кількості контейнерів і підвищує трудомісткість та металомісткість всієї технології.

Відомий спосіб отримання біогазу із водоростей, у відповідності з яким мікроводорості, вищі водорості та водні рослини у місцях високої концентрації збирають, подрібнюють, обезводнюють до консистенції пасти і зберігають у контейнерах, силосують і контейнерами сплавляють до метантенка, біомасу перевантажують у метантенк, гріють до 60 °С, перемішують, анаеробно метановими бактеріями зброджують, біогаз виводять для споживання,
25 шлам закачують у контейнер (шламу) і сплавляють для вивантаження у бурти сапропелю [Патент України на винахід № 94956 "Спосіб отримання біогазу з водоростей", Адаменко І.О., МПК C12P 5/00, C12M 1/107, C02F 11/04, Бюл. № 14, 2009 р.]. Спосіб дозволяє переробляти біомасу водоростей для отримання біогазу, проте характеризується низькою інтенсивністю протікання процесів синтезу біогазу внаслідок використання різнофракційної сировини та відсутності попередньої підготовки біомаси перед подачею її на бродіння.

Найбільш близьким до способу, що пропонується, за технічною суттю і результатом є відомий спосіб отримання біогазу із синьо-зелених водоростей, який включає збір та використання субстрату для отримання клар-газу за біотехнологією метанового "бродіння", при
35 цьому як субстрат використовують концентровану біомасу синьо-зелених водоростей, зібраних під час "цвітіння" з акваторії водосховищ дніпровського каскаду [Патент на корисну модель України № 24106 "Спосіб отримання біогазу із синьо-зелених водоростей", Співатори Луговий А.В., Єлізаров О.І., Никифоров В.В., Дігтяр С.В., МПК C12P 5/00, Бюл. № 9, 2007 р.].

Проте цей спосіб малоефективний, характеризується низькою інтенсивністю протікання процесів синтезу біогазу та не дозволяє повністю використати енергетичний потенціал біомаси внаслідок відсутності стадії екстрагування ліпідів, які можуть використовуватись для
40 виробництва біодизеля.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити спосіб отримання біогазу із синьо-зелених водоростей шляхом проведення додаткових операцій, що дозволять значно інтенсифікувати процес.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі отримання біогазу із синьо-зелених водоростей, що включає збір біомаси та синтез із неї біогазу, згідно з корисною моделлю, біомасу перед використанням її для синтезу біогазу додатково обробляють під дією
50 гідродинамічної кавітації.

Також поставлена задача вирішується тим, що у вищезгаданому способі додатково із біомаси після обробки під дією гідродинамічної кавітації екстрагують ліпіди як сировину для виробництва біодизеля.

55 Технологія реалізується в такій послідовності окремих стадій:

1. Стадія збору і концентрування синьо-зелених водоростей із акваторій з можливою подальшою обробкою біомаси в полі гідродинамічної кавітації.
2. Стадія екстрагування ліпідів.
3. Стадія синтезу біогазу.
- 60 4. Стадія збору відпрацьованої біомаси.

UA 105896 U

Оскільки синьо-зелені водорості мають досить щільну клітинну мембрану, процес екстрагування та біорозкладу проходить з низькою інтенсивністю. Для руйнування клітинної мембрани було вибрано спосіб кавітації, в процесі якої утворюються зони високого та низького тисків, які і руйнують клітинні мембрани. В результаті відбувається збільшення поверхні масообміну, доступної для екстрагента та для біологічного розкладу, в результаті чого збільшується інтенсивність та повнота виділення із біомаси ліпідів та біогазу.

Таким чином, сукупність ознак корисної моделі, що заявляється, забезпечує досягнення вказаного технічного результату, зокрема:

- дозволяє інтенсифікувати процес синтезу біогазу та збільшити кількість екстрагованих ліпідів та виділеного біогазу шляхом попередньої підготовки біомаси обробкою її в полі гідродинамічної кавітації

- забезпечує більш повне використання енергетичного потенціалу біомаси внаслідок виділення окремої стадії синтезу ліпідів.

Для підтвердження промислової придатності корисної моделі та можливості досягнення вказаного технічного результату наведений опис послідовності виконання технологічних операцій процесу з прикладом конкретного виконання способу.

1. Стадія збору і концентрування синьо-зелених водоростей із акваторій з можливою подальшою обробкою біомаси в полі гідродинамічної кавітації.

Полягає у тому, що малопотужний буксир, рухаючись на невеликій швидкості, штовхає попереду приймач насиченого синьо-зеленими водоростями поверхневого шару води. З приймача біомаса потрапляє до бункера, з якого помпа перекачує її в невеликі цистерни (1-5 м³), які тягне за собою той же буксир. Після завантаження буксир доставляє сировину на причал біостанції. На біостанції проходить почергова обробка цистерн із сконцентрованими у них синьо-зеленими водоростями.

Дослідження проводились на експериментальному стенді, як кавітуючий орган використовували трилопатеву крильчатку клиновидного профілю з гострою передньою і тупою задньою кромками, частота обертів робочого колеса складала 4000 об/хв. У робочу ємність кавітатора заливали 1 л суспензії ціанобактерій. В подальшому оброблена у ротаційному кавітаторі - мішалці, який працював протягом 10 хв. суспензія досліджувалась на стадії екстрагування ліпідів та на стадії синтезу біогазу.

2. Стадія екстрагування ліпідів.

Для визначення загального вмісту ліпідів у біомасі 60 мл суспензії водоростей поміщали у ділильну лійку, додавали 50 мл гексану та інтенсивно перемішували впродовж 10 хв. Після відстоювання виділялись дві фази: нижня, яка складалась із суміші водоростей з водою та високов'язка верхня, яка складалась з гексану, екстрагованих ліпідів, бульбашок повітря та механічних домішок. Верхню фазу промивали та кількісно переносили у випарну чашку. Після просушування на водяній бані на поверхні чашки залишались ліпіди та сіро-зелений осад. Ліпіди повторно екстрагували гексаном та переносили у іншу випарну чашку. Після випаровування гексану з неї, на поверхні залишався шар ліпідів, кількість яких визначали гравіметрично. Дослідження показали, що у випадку використання для екстрагування ліпідів біомаси без будь-якої попередньої обробки вдалось екстрагувати ліпіди у кількості, що відповідає 0,32 % сухої маси водоростей, а у випадку попередньої обробки біомаси в полі гідродинамічної кавітації вдалось екстрагувати ліпіди у кількості, що відповідає 1,01 %, сухої маси водоростей.

3. Стадія синтезу біогазу.

У експериментах з виробництва біогазу з ціллю імітації складу верхнього шару водосховища, в якому знаходиться невелика кількість анаеробних бактерій, проби змішувались з первинним мулом очисних споруд та поміщали в реактори, конструкція яких дозволяла фіксувати кількість виділеного біогазу. рН в реакторах коригували до 7,5 шляхом добавлення невеликої кількості розчину NaOH. Реактори обмотували чорним поліетиленом для недопущення потрапляння світла та поміщали у водяну баню, в якій підтримувалась температура 34 °С (мезофільні умови). Вміст реакторів перемішували впродовж 1 хв. кожних 2 дні. Результати досліджень показали, що у випадку використання біомаси, обробленої в полі гідродинамічної кавітації, об'єм синтезованого біогазу збільшився в 1,42 разу у порівнянні із використанням біомаси без будь-якої попередньої обробки.

4. Стадія збору відпрацьованої біомаси.

Полягає у зборі відпрацьованої біомаси, а також відведенні її з метою використання відпрацьованої біомаси як органічного добрива

Аналіз результатів досліджень виживання дафній у водних розчинах субстрату різної концентрації дозволив виявити рівні токсичності:

UA 105896 U

- виживання тест-об'єктів в контролі є стовідсотковою;
 - виживання дафній при розведенні відпрацьовано субстрату 1:10 і 1:50 зменшилася на 90 % і 20 % відповідно;
 - виживання дафній при розведенні токсичного субстрату 1:10, 1:50 і 1:100 зменшилася на 93 %, 97 % і 83 % відповідно;
- 5 - при розведеннях 1200, 1:500, 1:1000 для відпрацьованого і токсичного субстратів виживання залишилася дуже високим.
- Дані тестування дають підстави рекомендувати відпрацьовану біомасу як органічне добриво.
- 10 Аналіз результатів експериментальних досліджень запропонованого способу свідчить про те, що отримання біоносіїв із синьо-зелених водоростей дозволяє утилізувати синьо-зелені водорості із отриманням енергоносіїв та органічних добрив.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 15
1. Спосіб отримання біогазу із синьо-зелених водоростей, що включає збір біомаси та синтез із неї біогазу, який **відрізняється** тим, що біомасу перед використанням її для синтезу біогазу додатково обробляють під дією гідродинамічної кавітації.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що додатково із біомаси після обробки під дією гідродинамічної кавітації екстрагують ліпіди як сировину для виробництва біодизеля.
- 20

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601

(11) 105896

(19) UA

(51) МПК (2016.01)
С12Р 5/00

(21) Номер заявки: u 2015 09295

(22) Дата подання заявки: 28.09.2015

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну модель: 11.04.2016(46) Дата публікації відомостей
про видачу патенту та
номер бюлетеня: 11.04.2016,
Бюл. № 7(72) Винахідники:
Мальований Мирослав
Степанович, UA,
Никифоров Володимир
Валентинович, UA,
Харламова Олена
Володимирівна, UA,
Синельников Олександр
Дмитрович, UA(73) Власник:
НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
ПОЛІТЕХНІКА",
вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів-
13, 79013, UA

(54) Назва корисної моделі:

СПОСІБ ОТРИМАННЯ БІОГАЗУ ІЗ СИНЬО-ЗЕЛЕНИХ ВОДОРОСТЕЙ

(57) Формула корисної моделі:

1. Спосіб отримання біогазу із синьо-зелених водоростей, що включає збір біомаси та синтез із неї біогазу, який відрізняється тим, що біомасу перед використанням її для синтезу біогазу додатково обробляють під дією гідродинамічної кавітації.
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що додатково із біомаси після обробки під дією гідродинамічної кавітації екстрагують ліпіди як сировину для виробництва біодизеля.