

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Рындин Кирилл Георгиевич

**Получение бионефти методом гидротермального сжижения из биомассы  
*Arthrospira platensis*, выращенной при высокой концентрации CO<sub>2</sub>**

Специальность 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук  
Власкин М.С.

Москва - 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

Обозначения и сокращения .....	7
1. Введение.....	8
1.2. Цель и задачи исследования .....	9
1.3. Научная новизна исследования .....	10
1.4. Практическая значимость работы .....	10
1.5. Положения, выносимые на защиту .....	11
1.6. Апробация результатов.....	11
1.7. Личный вклад автора в проведении исследования .....	11
2. Обзор литературы .....	13
2.1. Методы улавливания и утилизации CO <sub>2</sub> .....	13
2.1.1. Методы улавливания CO <sub>2</sub> .....	15
2.1.1.1. Химическая абсорбция .....	15
2.1.1.2. Адсорбция твердофазными пористыми материалами.....	15
2.1.1.3. Мембранное разделение .....	15
2.1.1.4. Криогенное разделение.....	16
2.1.1.5. Гидратный метод .....	16
2.1.1.6. Микробиологический метод.....	17
2.1.1.7. Сравнение технологий улавливания CO <sub>2</sub> .....	17
2.1.2. Методы захоронения CO <sub>2</sub> .....	19
2.1.2.1. Химическая утилизация.....	19
2.1.2.2. Использование минерализации .....	19
2.1.2.3. Биологическая утилизация .....	19
2.2. Биотопливо как один из ценных продуктов переработки биомассы .....	20
2.2.1. Биотопливо 1-го поколения.....	21
2.2.2. Биотопливо 2-го поколения.....	22
2.2.3. Биотопливо 3-го поколения.....	23
2.3. Микроводоросли для улавливания CO <sub>2</sub> .....	25
2.3.1. Применение микроводорослей для утилизации выбросов углекислого газа.....	25
2.3.2. Способы культивирования микроводорослей .....	26
2.3.2.1. Открытые системы культивирования .....	26
2.3.2.2. Закрытые системы культивирования .....	27
2.3.2.3. Сравнение открытых и закрытых способов культивирования .....	27
2.3.3. Параметры культивирования микроводорослей .....	27

2.3.3.1. Температура .....	27
2.3.3.2. Питательная среда .....	28
2.3.3.3. Перемешивание и аэрация .....	32
2.3.3.4. Интенсивность света.....	32
2.3.3.5. pH.....	33
2.3.3.6. Концентрация CO <sub>2</sub> .....	33
2.3.4. Сбор урожая микроводорослей.....	34
2.3.4.1. Центрифугирование.....	34
2.3.4.2. Мембранный процесс .....	35
2.3.4.3. Коагуляция и флокуляция .....	35
2.3.4.4. Флотация .....	35
2.3.5. Получение ценных продуктов из биомассы микроводорослей .....	36
2.4. Способы получения биотоплива из микроводорослей.....	38
2.4.1. Биохимические методы получения биотоплива.....	39
2.4.1.1. Ферментация .....	39
2.4.1.2. Трансэтерификация .....	39
2.4.1.3. Анаэробное сбраживание .....	40
2.4.2. Термохимические методы получения биотоплива.....	41
2.4.2.1. Торрефикация .....	41
2.4.2.2. Газификация.....	41
2.4.2.3. Пиролиз .....	42
2.5. Метод гидротермальной переработки микроводорослей.....	42
2.5.1 Биомасса микроводорослей в качестве сырья для получения биотоплива .....	45
2.5.2. Химия процесса .....	47
2.5.2.1. Конверсия липидов .....	47
2.5.2.2. Конверсия белков.....	48
2.5.2.3. Конверсия углеводов .....	48
2.5.3. Параметры процесса гидротермального сжижения .....	48
2.5.3.1. Температура .....	48
2.5.3.2. Время выдержки .....	51
2.5.3.3. Давление.....	51
2.5.3.4. Скорость нагрева .....	52
2.5.3.5. Катализаторы .....	52
2.5.3.6. Со-растворители .....	53
2.5.3.7. Соотношение биомассы и растворителя.....	54

2.5.4. Продукты гидротермального сжижения микроводорослей <i>Arthrospira platensis</i> ....	55
2.5.4.1. Бионефть .....	55
2.5.4.2. Водный раствор .....	56
2.5.4.3. Газообразная фракция.....	56
2.5.4.4. Твердый остаток .....	56
2.5.5. Отделение бионефти от остальных продуктов гидротермального сжижения .....	56
2.5.5.1. Отделение бионефти с использованием растворителя.....	56
2.5.5.2. Отделение бионефти без использования растворителя.....	57
2.6. <i>Arthrospira platensis</i> для утилизации CO <sub>2</sub> и получения бионефти.....	57
2.6.1. Характеристики <i>Arthrospira platensis</i> .....	57
2.6.2. Культивирование <i>Arthrospira platensis</i> при высоких концентрациях CO <sub>2</sub> и в дымовых газах .....	60
2.6.3. Получение бионефти из <i>Arthrospira platensis</i> .....	70
2.6.3.1. Выход продуктов гидротермального сжижения <i>Arthrospira platensis</i> .....	70
2.6.3.2. Физико-химические свойства бионефти из <i>Arthrospira platensis</i> .....	73
2.6.3.2.1. СНNS анализ бионефти из <i>Arthrospira platensis</i> .....	74
2.6.3.2.2. Термические методы анализа бионефти из <i>Arthrospira platensis</i> .....	82
2.6.3.2.3. Плотность, вязкость, удельная теплота сгорания бионефти из <i>Arthrospira</i> <i>platensis</i> .....	87
2.6.3.2.4. ИК-Фурье бионефти из <i>Arthrospira platensis</i> .....	88
2.6.3.2.5. ГХ-МС бионефти из <i>Arthrospira platensis</i> .....	92
3. Материалы и методы .....	99
3.1. Культивирование микроводорослей <i>Arthrospira platensis</i> при высоких концентрациях CO <sub>2</sub> (соответствующих концентрациям в дымовых газах): исследование возможности культивирования и эффективности биофиксации CO <sub>2</sub> .....	99
3.1.1. Культура микроводорослей и питательная среда.....	99
3.1.2. Атмосферная газовая камера и фотобиореактор для культивирования <i>Arthrospira</i> <i>platensis</i> в среде с высокой концентрацией CO <sub>2</sub> .....	100
3.1.3. Методика адаптации микроводорослей <i>Arthrospira platensis</i> к высоким концентрациям CO <sub>2</sub> .....	101
3.1.4. Методика проведения экспериментов по культивированию <i>Arthrospira platensis</i> в полунепрерывном режиме в среде, имитирующей дымовые газы .....	102
3.1.4.1. Выбор концентрации CO <sub>2</sub> .....	106
3.1.5. Методы анализа микроводорослей и питательной среды.....	106
3.1.5.1. Биохимический анализ микроводорослей .....	106

3.1.5.2. Оптическая плотность биомассы микроводорослей .....	106
3.1.5.3. pH среды культивирования .....	106
3.1.5.4. Микроскопический контроль культуры микроводорослей.....	108
3.1.5.5. Определение компонентов и характеристик питательной среды .....	108
3.2 Конверсия биомассы <i>Arthrospira platensis</i> в бионефть методом гидротермального сжижения.....	108
3.2.1. Установка для гидротермального сжижения микроводорослей.....	108
3.2.2. Методика проведения гидротермального сжижения .....	109
3.2.3. Методы анализа бионефти .....	110
3.2.3.1. CHNS анализ .....	110
3.2.3.2. Термогравиметрический анализ.....	110
3.2.3.3. Определение функциональных групп бионефти методом ИК-Фурье спектроскопии .....	110
3.2.3.4. Качественный и количественный анализ бионефти методом ГХ-МС.....	110
4. Исследование процесса адаптации <i>Arthrospira platensis</i> к высоким концентрациям CO <sub>2</sub> .....	112
4.1. Эффективность поглощения CO <sub>2</sub> .....	112
4.2. Скорость роста биомассы микроводорослей .....	114
4.3. pH среды культивирования.....	117
4.4. Биохимический состав микроводорослей .....	117
4.5. Выводы по разделу 4.....	119
5. Исследование процесса культивирования <i>Arthrospira platensis</i> в полунепрерывном режиме в газовой среде, имитирующей дымовые газы.....	120
5.1. Скорость роста биомассы микроводорослей .....	120
5.2. Эффективность поглощения CO <sub>2</sub> .....	122
5.3. Определение компонентов и характеристик питательной среды .....	125
5.4. Микроскопирование микроводорослей.....	126
5.5. Выводы по разделу 5.....	126
6. Исследование влияния температуры на выход и свойства бионефти, получаемой из биомассы <i>Arthrospira platensis</i> .....	128
6.1. Выбор условий проведения серии экспериментов по определению оптимальной температуры гидротермального сжижения .....	128
6.2. Выход продуктов гидротермального сжижения .....	129
6.3. CHNS анализ бионефти .....	130
6.4. ТГА бионефти .....	132
6.5. FTIR бионефти .....	133

6.6. ГХ-МС бионефти .....	134
6.7. Выводы по разделу 6.....	135
7. Исследование влияния концентрации CO <sub>2</sub> в процессе культивирования микроводорослей <i>Arthrospira platensis</i> на выход и свойства бионефти, получаемой методом гидротермального сжижения.....	136
7.1. Выход продуктов гидротермального сжижения .....	136
7.2. СНNS бионефти .....	138
7.3. ТГА бионефти .....	140
7.4. FTIR бионефти .....	142
7.5. ГХ-МС бионефти .....	144
7.6. Выводы по разделу 7.....	146
8. Заключение.....	147
9. Список литературы .....	149

## Обозначения и сокращения

API	–	American Petroleum Institute
FT-ICR MS	–	Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry
FTIR	–	Fourier-transform spectroscopy
АТФ	–	аденозинтрифосфат
БПК	–	биохимическое потребление кислорода
ГТС	–	гидротермальное сжижение
ГХ	–	газовая хроматография
ГХ-МС	–	газовая хромато-масс-спектрометрия
ДТА	–	дифференциальный термический анализ
ДТГ	–	дифференциальная термическая гравиметрия
ДХМ	–	дихлорметан
ЕС	–	Европейский союз
ИК	–	инфракрасный
МС	–	масс-спектрометрия
ООН	–	Организация объединенных наций
ПИД	–	пропорционально-интегрально-дифференцирующий
США	–	Соединенные Штаты Америки
ТАГ	–	триацилглицерины
ТГА	–	термогравиметрический анализ
ФБР	–	фотобиореактор
ХПК	–	химическое потребление кислорода

## 1. Введение

### 1.1. Актуальность темы исследования

Разработка методов захвата и утилизации парниковых газов, в особенности  $\text{CO}_2$ , представляет собой важную и актуальную задачу для сокращения объемов их выбросов в атмосферу. В качестве одного из наиболее перспективных способов биологического улавливания и связывания  $\text{CO}_2$  предлагается использование микроводорослей [1]. Микроводоросли представляют собой фотосинтезирующие микроорганизмы, одним из преимуществ которых является то, что они демонстрируют более высокие удельные скорости роста и продуктивность по биомассе, чем другие фотосинтезирующие организмы, включая наземные растения [2].

Микроводоросли способны поглощать  $\text{CO}_2$  как из атмосферы, так и из выбросов дымовых газов, превращая его в биомассу. В 1 кг биомассы микроводорослей может быть аккумулировано до 1.83–1.88 кг  $\text{CO}_2$  [3, 4]. Особый интерес вызывает использование в качестве источника  $\text{CO}_2$  для роста микроводорослей именно дымовых газов, преимущество которых заключается в том, что это источник бросового углерода с высокой концентрацией  $\text{CO}_2$ .

Однако, использование дымовых газов в качестве источника  $\text{CO}_2$  в процессе культивирования микроводорослей сопряжено с рядом трудностей. В частности, микроводоросли должны быть толерантны к высоким концентрациям  $\text{CO}_2$  в дымовом газе. Задача извлечения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов с помощью микроводорослей требует, как технологической оптимизации условий культивирования, так и поиска и адаптации штаммов микроорганизмов, устойчивых к росту в атмосфере с повышенным содержанием  $\text{CO}_2$ .

Другой немаловажной задачей является переработка биомассы микроводорослей, получаемой в процессе утилизации  $\text{CO}_2$ , в ценные продукты. Одним из перспективных каналов использования такой биомассы считается получение биотоплива. Биотопливо из микроводорослей относят к биотопливам 3-го поколения, а методы получения биотоплива из микроводорослей можно разделить на две группы: биохимические и термохимические методы.

В последние годы среди технологий конверсии биомассы микроводорослей в биотопливо большой интерес вызвала технология гидротермального сжижения (ГТС) с получением в качестве основного продукта сырой бионефти [5]. Одним из основных преимуществ технологии ГТС является отсутствие стадии предварительной сушки исходного сырья. Микроводоросли могут подаваться в реактор ГТС во влажном состоянии, например, в виде водной суспензии. Еще одним преимуществом является то, что в процессе ГТС вклад в

массу получаемой бионефти вносят все компоненты биомассы: липиды, белки и углеводы, что повышает суммарный выход продукта по сравнению с другими методами получения биотоплива [6].

На выход и свойства продуктов процесса ГТС микроводорослей влияет большое количество факторов, среди основных – это состав биомассы и параметры самого процесса ГТС. В то же время состав биомассы во многом определяется культивируемым штаммом и условиями культивирования. В этой связи, изучение процесса ГТС микроводорослей, выращенных при повышенных концентрациях  $\text{CO}_2$  или в среде дымовых газов, представляет собой новую и в то же самое время актуальную задачу, отвечающую тенденциям развития современной биоэнергетики.

В данной работе для биофиксации углерода при повышенных концентрациях  $\text{CO}_2$  и последующей конверсии биомассы в бионефть была использована *Arthrospira platensis*. *Arthrospira platensis* – одна из наиболее известных и широко культивируемых в мире микроводорослей/цианобактерий [7]. Преимуществами *Arthrospira platensis* являются способность расти в открытых и закрытых культиваторах без контаминации другими микроорганизмами вследствие высокой щелочности питательной среды для ее выращивания, а также возможность использования относительно простых и дешевых способов сбора биомассы.

## 1.2. Цель и задачи исследования

Целью данной работы является разработка научно-технических основ конверсии биомассы микроводорослей *Arthrospira platensis*, выращенных в условиях высоких концентраций  $\text{CO}_2$ , в бионефть методом гидротермального сжижения (ГТС).

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

1. Культивирование микроводорослей *Arthrospira platensis* при высоких концентрациях  $\text{CO}_2$  (соответствующих концентрациям в дымовых газах) и исследование эффективности биофиксации  $\text{CO}_2$ .
2. Исследование влияния температуры процесса ГТС на выход и свойства бионефти, получаемой из биомассы *Arthrospira platensis*.
3. Исследование влияния концентрации  $\text{CO}_2$  в процессе культивирования микроводорослей *Arthrospira platensis* на выход и свойства бионефти, получаемой методом ГТС.

### 1.3. Научная новизна исследования

1. Показано, что *Arthrospira platensis* успешно адаптируется к высоким концентрациям CO<sub>2</sub>, соответствующим концентрации CO<sub>2</sub> в дымовых газах (6-8 об. %). Определены значения скорости роста биомассы *Arthrospira platensis* при высоких концентрациях CO<sub>2</sub>. Определена максимальная скорость роста биомассы микроводорослей 0.139 г/л·сут (в эксперименте с концентрацией CO<sub>2</sub> 6 об. %). Установлена эффективность поглощения CO<sub>2</sub> микроводорослями *Arthrospira platensis*, как по результатам определения продуктивности микроводорослей по биомассе, так и по результатам прямого измерения концентрации CO<sub>2</sub> внутри замкнутой газовой камеры, где был расположен фотобиореактор с микроводорослями.
2. Установлено, что выход бионефти в процессе ГТС с увеличением температуры от 270 до 330 °С для биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной при концентрации CO<sub>2</sub> 0.04 об. %, увеличивается от 27.3 до 35.1 масс. %, а для биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной при концентрации CO<sub>2</sub> 6 об. %, увеличивается от 13.1 до 17.1 масс. %.
3. Впервые проведено исследование влияния концентрации CO<sub>2</sub> в процессе культивирования микроводорослей *Arthrospira platensis* на выход и свойства бионефти, получаемой методом ГТС. Установлено, что выход бионефти в процессе ГТС (при температуре 330 °С) биомассы *Arthrospira platensis* при увеличении начальной концентрации CO<sub>2</sub> при культивировании микроводорослей от 0.04 до 8 об. % уменьшается от 34.6 до 13.8 масс. %. Экспериментально определены закономерности изменения элементного и фракционного составов, а также химического состава (по данным FTIR и ГХ-МС анализов) бионефти в зависимости от концентрации CO<sub>2</sub> при культивировании *Arthrospira platensis* (от 0.04 до 8 об. %).

### 1.4. Практическая значимость работы

Результаты работы могут быть использованы при создании биоэнергетического комплекса по утилизации CO<sub>2</sub>, производству микроводорослей и их переработки в конкурентное биотопливо. Разработанная методика адаптации микроводорослей *Arthrospira platensis* к высоким концентрациям CO<sub>2</sub> может использоваться при разработке технологических регламентов культивирования данного штамма. Разработанные в ходе работы экспериментальные методы, теоретические модели и технические решения по гидротермальной обработке микроводорослей могут найти применение при проектировании и создании опытных установок для конверсии биомассы микроводорослей в бионефть, а также при разработке рекомендаций по дальнейшему использованию биотоплива.

### 1.5. Положения, выносимые на защиту

1. Эффективность поглощения CO<sub>2</sub> микроводорослями *Arthrospira platensis* в процессе их культивирования в газовой среде с концентрацией CO<sub>2</sub> 6 об. % (по результатам прямого измерения концентрации CO<sub>2</sub> внутри замкнутой газовой камеры, где располагается фтобиореактор с микроводорослями) составляет 0.235 г(CO<sub>2</sub>)/л·сут.
2. Оптимальная температура для проведения процесса ГТС биомассы *Arthrospira platensis*, в том числе выращенной при высоких концентрациях CO<sub>2</sub> (до 8 об.%), составляет 330 °С. Данная температура, с одной стороны, обеспечивает высокий выход и качество бионефти, с другой не приводит к образованию экстремально высоких давлений в реакторе (свыше 20 МПа).
3. В бионефти, получаемой методом ГТС из биомассы *Arthrospira platensis*, при увеличении начальной концентрации CO<sub>2</sub> при культивировании *Arthrospira platensis* происходят следующие изменения: уменьшение содержания бензиновой и керосиновых фракций, увеличение содержания длинноцепочечных углеводов и увеличение концентрации кислородсодержащих органических соединений. Кроме того, происходит уменьшение содержания азотсодержащих соединений, замещение азотсодержащих гетероциклических соединений на цепные азотсодержащие соединения, увеличение содержания ациклических соединений и уменьшение содержания циклических соединений, что положительно сказывается на качестве бионефти.

### 1.6. Апробация результатов

Результаты исследования докладывались на “62-ой всероссийской научной конференции МФТИ (Долгопрудный, 2020)”, “Международной конференции. Инженерные системы (Москва, 2020)”, “Энергетика. Технологии будущего: III Науч.-техн. конф. Студентов (Москва, 2020)”, “Проблемы современного мира глазами молодежи (Москва, 2020)”, “Возобновляемые источники энергии (Москва, 2020)”.

**Публикации.** Автором совместно с соавторами опубликовано 5 работ, входящих в реферативные базы данных Scopus и Web of Science.

### 1.7. Личный вклад автора в проведении исследования

Все положения, выносимые на защиту, получены автором лично. Автор проводил отладку системы культивирования микроводорослей. Налаживал систему сбора и передачи данных с контроллера атмосферной газовой камеры на компьютер, самостоятельно проводил

эксперименты по культивированию микроводорослей, сбору микроводорослей, отделению микроводорослей от питательной среды. Осуществлял подготовку образцов биомассы и бioneфти для дальнейших исследований. Принимал участие в разработке создании нескольких лабораторных установок по гидротермальному сжижению. Проводил эксперименты по гидротермальному сжижению.

## 2. Обзор литературы

### 2.1. Методы улавливания и утилизации CO<sub>2</sub>

За последние 2 века население планеты выросло с 1 до 8 миллиардов, а средняя продолжительность жизни выросла почти в 2 раза. Для обеспечения энергией такого большого количества населения, а также для развития экономики нужны соответствующие энергетические ресурсы. Основным источником энергии в течение последних десятилетий является ископаемое топливо [8]. По данным на 2021 год более 80 % всей энергии человечество получает за счет ископаемых энергоресурсов (уголь, нефть, природный газ) [9]. Однако добыча и использование традиционных энергоносителей не являются экологичными, так как при добыче и сжигании этих энергоносителей в атмосферу выбрасываются газы, которые вызывают парниковый эффект. Парниковый эффект – это повышение температуры нижних слоёв атмосферы планеты по сравнению с температурой теплового излучения планеты из-за увеличения концентрации определенных газов. К парниковым газам относят CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, водяной пар, некоторые виды продуктов химической промышленности (например, галогенированные углеводороды, гидрофторуглероды) [9-13]. По определению парниковых газов видно, что таких газов может быть большое количество, поэтому для более простой модели парниковые газы считаются в единицах Гт CO<sub>2</sub>, так как CO<sub>2</sub> самый распространенный среди парниковых газов: в 2020 году выбросы CO<sub>2</sub> составили 35 Гт, а выбросы парниковых газов – 60 Гт в CO<sub>2</sub> эквиваленте [10]. Повышение их концентраций в атмосфере привели к тому, что среднестатистическое отклонение температуры в пиках 2016 года и 2020 года составляло +1,66 °C от минимума 1862 года [14].

Исследования вопроса парникового эффекта привели к созданию различных совещательных групп, политических программ на уровне отдельных стран и встреч на уровне представителей многих государств с целью определения планов, критериев и задач для уменьшения выбросов парниковых газов для перехода к нейтральной политике по парниковым газам. Первым крупным межправительственным договором касательно выбросов парниковых газов является Рамочная конвенция ООН об изменении климата 1992 года. С момента ее подписания ее часто дополняли по причине появления дополнительных данных (например, так появился Киотский протокол в 1997 году, являющийся дополнительным соглашением для Рамочной конвенции ООН об изменении климата 1992 года). Последним крупным межправительственным соглашением касательно парниковых газов является Fit for 55, принятое в ЕС в 2022 году. Согласно данному соглашению к 2030 году выбросы парниковых газов должны быть снижены на 55 % по сравнению с уровнем 1990 года [15]. Однако, текущие данные показывают, что эти соглашения, как и другие, пока что не оказали значительного влияния на выбросы парниковых газов, так как падение выбросов парниковых

газов с 1992 года было только в 2009 году вследствие мирового финансового кризиса и в 2020 году вследствие пандемии Covid-19 [14].

Для решения задач по уменьшению парникового эффекта развивается несколько направлений по улавливанию CO<sub>2</sub>. Технологии улавливания CO<sub>2</sub> можно разделить на три группы: улавливание до сжигания углеводородного топлива, улавливание после сжигания и технологии сжигания кислородного топлива [10] (Таблица 2.1). Поскольку технология улавливания до сжигания и технология сжигания кислородного топлива требуют значительных инвестиционных затрат, прикладные исследования и разработки этих двух технологий относительно немногочисленны. Напротив, улавливание после сжигания является широко используемой и относительно проработанной технологией в отрасли с хорошей селективностью и эффективностью улавливания CO<sub>2</sub> [16].

Далее будут кратко рассмотрены методы улавливания CO<sub>2</sub>. Данные методы в основном применяются для улавливания CO<sub>2</sub> после сжигания углеводородных топлив.

Таблица 2.1. Способы улавливания CO<sub>2</sub> и сводка их преимуществ и недостатков [10, 16].

Способы улавливания	Преимущества	Недостатки
Улавливание перед сжиганием	Меньшее количество получаемой энергии; требуется небольшое улавливающее оборудование	Высокие инвестиционные затраты; эксплуатация ограничена
Улавливание при сжигании топлива в кислороде	Высокая концентрация CO <sub>2</sub> в продуктах сгорания; меньшее образование NO <sub>x</sub>	Высокая потребность в кислороде увеличивает инвестиционные затраты и потребление энергии
Улавливание после сжигания	Низкие инвестиционные затраты; быстрое внедрение технологий; гибкая эксплуатация для снижения эксплуатационных расходов	Более низкое парциальное давление CO <sub>2</sub> в дымовых газах увеличивает потребление энергии и стоимость улавливания, требуется крупногабаритное оборудование для улавливания

## **2.1.1. Методы улавливания CO<sub>2</sub>**

### **2.1.1.1. Химическая абсорбция**

Химическая абсорбция – это метод, который обычно использует химические растворители (обычно слабый щелочной раствор) для реакции с CO<sub>2</sub> с образованием соединений, а затем реализует десорбцию CO<sub>2</sub> путем изменения внешних условий (давления и температуры), что позволяет повторно использовать абсорбент [17]. В настоящее время изучаемые абсорбенты в основном включают раствор органического амина, раствор аммиака и раствор гидроксида натрия. Улавливание CO<sub>2</sub> раствором органического амина является наиболее широко используемым и эффективным методом химической абсорбции [17].

### **2.1.1.2. Адсорбция твердофазными пористыми материалами**

Твердофазная адсорбция пористыми материалами использует силу Ван-дер-Ваальса или электростатическую силу между пористым твердым телом (адсорбентом) и CO<sub>2</sub> (адсорбатом) для разделения и улавливания CO<sub>2</sub> [18]. Метод адсорбционного разделения рассматривается как потенциальный метод улавливания CO<sub>2</sub> из-за его высокой адсорбционной емкости, низкой стоимости регенерации, отсутствия коррозии и низкого потребления энергии [16, 19]. Идеальный адсорбент должен иметь высокую адсорбционную емкость и селективность по отношению к CO<sub>2</sub> и легко регенерироваться для обеспечения экономической целесообразности [20, 21]. В настоящее время наиболее изученными адсорбционными материалами являются активированный уголь, цеолит, металлоорганические каркасы, ковалентные органические каркасы, мезопористые материалы [21, 22]

### **2.1.1.3. Мембранное разделение**

Принцип мембранного разделения заключается в реализации разделения газов под давлением, обусловленным разницей в скорости проникновения различных газов на поверхности полимерной мембраны [23]. Мембраны можно разделить на две категории: органические мембраны и неорганические мембраны. В настоящее время полимерные органические мембраны используются во многих отраслях промышленности для разделения CO<sub>2</sub>. Однако их селективность по CO<sub>2</sub> не идеальна, что затрудняет их использование для крупномасштабного разделения и очистки CO<sub>2</sub> [24, 25]. Напротив, неорганические мембраны демонстрируют лучшую стабильность, коррозионную стойкость и более высокую производительность разделения, что делает их перспективным материалом для разделительных мембран [25]. Однако неорганические мембраны сегодня редко используются в промышленности из-за высокой стоимости.

В последние годы метод мембранного разделения, привлек большое внимание в области улавливания CO<sub>2</sub>. По сравнению с другими традиционными технологиями разделения газов, мембранное разделение характеризуется низким энергопотреблением, низкой стоимостью, относительно малыми размерами оборудования, отсутствием загрязнения и простотой процесса. Метод мембранного разделения считается многообещающей технологией улавливания CO<sub>2</sub> [26]. Однако эффективность разделения метода мембранного разделения все еще не высокая, и поэтому этим методом довольно трудно получить CO<sub>2</sub> высокой чистоты. В будущих исследованиях технологии мембранного разделения ключом к повышению эффективности разделения CO<sub>2</sub> является совершенствование мембранных материалов [25].

#### **2.1.1.4. Криогенное разделение**

Криогенное разделение - это процесс, в котором твердый CO<sub>2</sub> отделяется от газовой смеси путем десублимации в условиях низких температур (температура ниже -56.6 °C) [27]. Отличительной особенностью этого процесса является то, что он может расплавлять твердый CO<sub>2</sub> и извлекать CO<sub>2</sub> в виде высокочистой жидкости, что удобно для закачки в подземное хранилище или использования (например, для закачки в пласты для повышения нефтеотдачи) [28]. Хотя чистота CO<sub>2</sub>, полученного методом криогенного разделения, очень высока, он, как правило, применим только в случае высокой концентрации CO<sub>2</sub> [28]. Для дымового газа с высокой температурой, низкой концентрацией CO<sub>2</sub> и низким парциальным давлением применение метода криогенного разделения сталкивается с определенными трудностями [24]. Традиционная технология низкотемпературного разделения потребляет много энергии в процессе сжатия и конденсации [29].

#### **2.1.1.5. Гидратный метод**

Гидратообразование – это процесс, протекающий при низких температурах и повышенном давлении, с образованием неустойчивых углеводородных соединений с водой, гидратов. Газовый гидрат представляет собой кристаллическую оболочку в форме клетки, образованную под действием водородной связи воды, которая состоит из молекулы-хозяина (H<sub>2</sub>O) и молекулы-гостя [30, 31]. Гидратный метод является относительно новой технологией разделения газов. Его принцип разделения заключается в большой разнице давления газового гидрата, образованного различными газами и гидратами. Компоненты с низким давлением обогащаются в гидратной фазе, а компоненты с относительно высоким давлением остаются в реакторе, таким образом, реализуется разделение смешанных газов [32]. При температуре 0 °C давление образования гидрата CO<sub>2</sub> составляет около 0.52 МПа. Когда CO<sub>2</sub> разделяется

гидратным методом, гидрат обволакивает  $\text{CO}_2$  в порах в форме кристалла, и одна пора может вместить только одну молекулу  $\text{CO}_2$ . При стандартной температуре и давлении  $1 \text{ м}^3$  гидрата может вместить  $160\text{--}180 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$  [32]. Разделение  $\text{CO}_2$  гидратным методом характеризуется отсутствием загрязнения, отсутствием коррозии, простотой процесса. Среди технологий улавливания  $\text{CO}_2$  гидратный метод обладает определенной конкурентоспособностью [33, 34].

#### 2.1.1.6. Микробиологический метод

Микроорганизмы — это собирательный термин для всех микроскопических организмов. основополагающий принцип микробного захвата  $\text{CO}_2$  заключается в использовании фотосинтеза микроорганизмов для поглощения и фиксации  $\text{CO}_2$ . Поглощение углерода автотрофными микроорганизмами может достигать 7 миллиардов тонн в год, что указывает на то, что микробное поглощение углерода действительно является эффективным методом улучшения глобального изменения климата [35]. Как одна из технологий захвата  $\text{CO}_2$ , она полностью соответствует концепции зеленой защиты окружающей среды, нетоксична и безвредна, а также показывает хорошие перспективы развития.

#### 2.1.1.7. Сравнение технологий улавливания $\text{CO}_2$

Среди вышеперечисленных технологий улавливания  $\text{CO}_2$  каждая имеет свои преимущества и определенные ограничения. Сравнение и краткий анализ технологий улавливания  $\text{CO}_2$  представлен в Таблице 2.2.

Таблица 2.2. Сравнение и краткий анализ технологий улавливания  $\text{CO}_2$  [21, 23, 25, 28, 36, 37].

Технология улавливания $\text{CO}_2$	Преимущества	Недостатки
Химическая абсорбция	Высокая эффективность улавливания $\text{CO}_2$ ; высокая селективность $\text{CO}_2$ ; относительно развитая технология	Высокая скорость коррозии оборудования; высокое потребление энергии и высокие эксплуатационные расходы; поглощенные растворители приводят к загрязнению окружающей среды
Адсорбция твердофазными пористыми материалами	Низкое потребление энергии для регенерации;	Мощность улавливания меньше, чем при химической

	практически не вызывает коррозии; подходит для улавливания CO <sub>2</sub> низкой концентрации; относительно простая эксплуатация	абсорбции; улавливание промышленных дымовых газов требует повышения стабильности цикла
Мембранное разделение	Низкая стоимость; низкое потребление энергии; простой процесс эксплуатации; высокая чистота разделения; экологичность	Большинство мембран легко повреждаются и имеют короткий срок службы; чистота разделения невысокая; влага оказывает большее влияние на проницаемость полимерной мембраны; промышленные применения требуют большей площади мембраны
Криогенное разделение	Подходит для улавливания CO <sub>2</sub> с высокой концентрацией и высоким парциальным давлением, а чистота разделения очень высока	Необходимость поддержания низких температур
Гидратный метод	Отсутствие загрязнения, отсутствие коррозии, простота процесса и низкое потребление энергии	Необходимость поддержания низких температур и высокого давления в ходе разделения
Микробиологический метод	Отсутствие загрязнения; низкая стоимость; высокая окупаемость; не требуется сложный процесс, может напрямую преобразовывать CO <sub>2</sub> в органическое вещество	Необходимы дополнительные экспериментальные исследования для содействия разработке микробиологических методов улавливания CO <sub>2</sub>

## **2.1.2. Методы захоронения CO<sub>2</sub>**

Проблема сокращения выбросов CO<sub>2</sub> требует решения не только вопроса улавливания CO<sub>2</sub>, но и захоронения или полезного использования CO<sub>2</sub>. Поэтому далее будут кратко рассмотрены основные методы захоронения/использования CO<sub>2</sub>, которые сегодня применяют и которые обладают перспективами роста объемов применения.

### **2.1.2.1. Химическая утилизация**

Химический метод является популярным методом по захоронению CO<sub>2</sub>. Диоксид углерода является часто используемым соединением в химической промышленности, его применяют при синтезе различных соединений. Например, его применяют при синтезе спиртов, эфиров, органических кислот, аминов, углеводов [24].

### **2.1.2.2. Использование минерализации**

CO<sub>2</sub> может образовывать различные карбонатные осадки в процессе минерализации [38]. Различные процессы реакции минерализации можно разделить на прямую минерализацию и косвенную минерализацию [24, 38]. Прямая минерализация относится к имитации процесса выветривания минералов в природе, так что минерализованное сырье реагирует непосредственно с CO<sub>2</sub> [39]. При комнатной температуре и давлении эта реакция протекает очень медленно [39]. Для ускорения процесса минерализации часто требуются улучшенные условия реакции, такие как повышение температуры и давления. Кроме того, стоимость минерализации природной руды относительно высока, и трудно преобразовать минерализованные продукты в ценные продукты для продажи [11]. Косвенная минерализация относится к процессу преобразования минерализованного сырья в промежуточные продукты с определенной химической добавкой, а затем вступает в реакцию с CO<sub>2</sub> [39]. Этот процесс улучшает скорость реакции минерализации CO<sub>2</sub> и позволяет получать различные продукты с высокой добавленной стоимостью [24]. Однако использование химических добавок увеличивает потребление энергии и связанные с этим затраты [39]. В настоящее время для минерализации выбор сырья в основном ориентирован на твердые промышленные отходы, жидкие (щелочные) и природные щелочные породы. То есть сокращение выбросов CO<sub>2</sub> достигается при одновременном сокращении промышленных твердых отходов.

### **2.1.2.3. Биологическая утилизация**

Технология биоутилизации CO<sub>2</sub> относится к процессу проектирования искусственных фотосинтетических систем и моделирования фотосинтеза растений или микроорганизмов, для использования CO<sub>2</sub> в качестве сырья для производства различных высокоценных продуктов

[38, 40]. Текущие исследования биоутилизации CO<sub>2</sub> в основном сосредоточены на секвестрации углерода растениями с дальнейшим получением ценных продуктов, а также конверсии биомассы в биотопливо.

## **2.2. Биотопливо как один из ценных продуктов переработки биомассы**

Постепенное истощение ископаемых энергетических ресурсов привело к необходимости поиска альтернативных источников энергии [41]. Согласно отчету Международного энергетического агентства потребность в энергии к 2030 году увеличится на 40% по сравнению с 2007 годом, а основная доля роста будет приходиться на развивающиеся рынки Азии [42]. При сохранении данного тренда, учитывая уровень разведанных запасов ископаемых ресурсов, которых по оценке хватит на 45 лет [42], человечество может столкнуться с нехваткой энергетических ресурсов. В этой связи стоит задача поиска и создания технологий, полностью или частично заменяющих ископаемые энергетические ресурсы на возобновляемые. Возобновляемые источники энергии, основанные на потоках воды, а также установки, основанные на движении ветра или использовании солнечной энергии способны удовлетворить потребности в энергии, но их использование ограничено [43].

Биомасса – это один из альтернативных источников энергии, которая обладает большим потенциалом в удовлетворении спроса на энергию [42]. Возобновляемое биотопливо является нетоксичным, биоразлагаемым, обладает потенциалом снизить уровень парниковых газов. На данный момент биотоплива делятся на 3 поколения (Рис. 2.1). 1-ое поколение получают из пищевых и масличных культур, таких как соевое, пальмовое и рапсовое масла, сахарный тростник и т.д. 2-ое поколение биотоплива производят из непищевых культур, например, масло ятрофы, отработанное масло для жарки. К 3-му поколению биотоплива относят биотопливо, полученное из микроводорослей. К недостаткам биотоплива 1-го поколения относят: уменьшение пахотных земель, конкуренцию с источниками пищи человека, большую потребность в удобрениях и воде, вырубку лесов, уменьшение биоразнообразия [44]. По данным причинам биотоплива 2-го поколения производят из источников, которые не конкурируют с рынком продовольствия, но их применение также ограничено [44]. Биотопливо 2-го поколения получают из ятрофы, семян табака, остатков деревообработки и т.д., их применение ограничено, в том числе, малым коэффициентом конверсии и низкой экономической эффективностью производства [44].

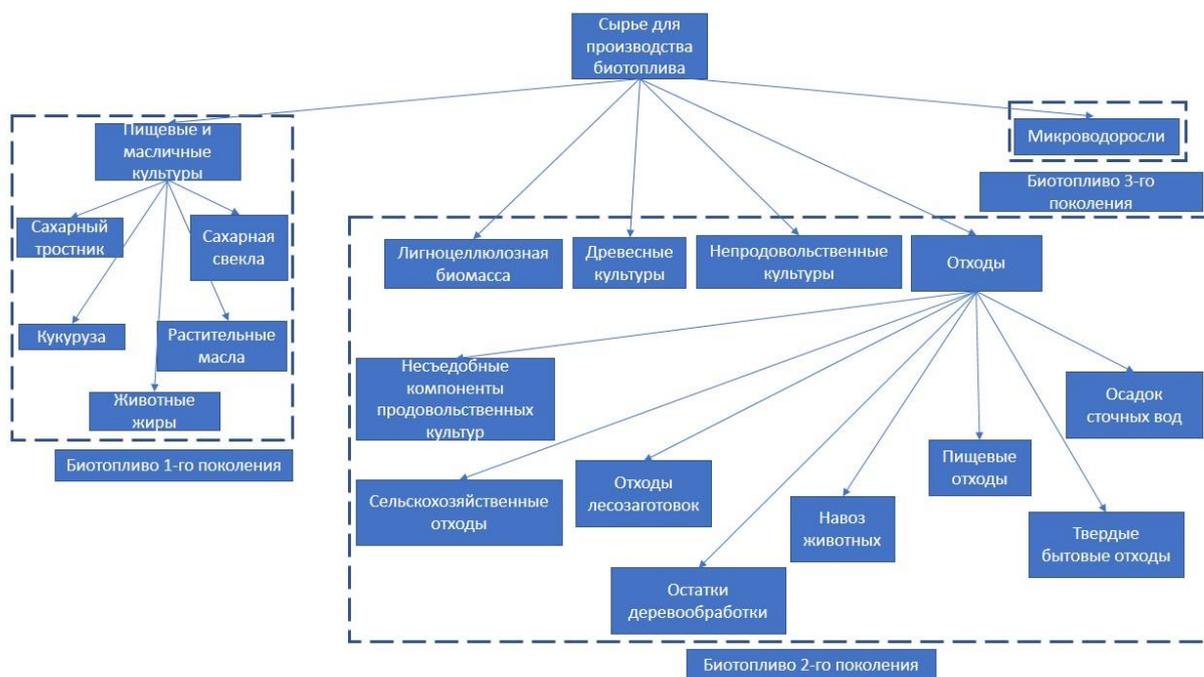


Рисунок 2.1 – Поколения биотоплива и соответствующие источники биомассы для получения биотоплива

Биотопливо 3-го поколения – биотопливо из микроводорослей, частично решает вышеперечисленные проблемы биотоплив 1-го и 2-го поколений. Микроводоросли обладают простой клеточной структурой, что упрощает работу с ними [44]. Они способны хранить триацилглицеролы в своих клетках и производить энергию, что особенно актуально в условиях стресса, в которых микроводоросли при прекращении деления будут хранить триацилглицеролы в клетках для своего выживания – способ борьбы с неблагоприятными для них условиями [45]. Триацилглицеролы играют роль запасных липидов, то есть они могут в результате переработки быть преобразованы в биотопливо [45]. При истощении питательной среды хранение липидов в клетках становится фактором, который ограничивает рост микроводорослей. Микроводоросли обладают возможностью переработать источник углерода в триацилглицеролы [14]. К преимуществам микроводорослей следует отнести быструю скорость роста, экологическую безопасность, большую производительность, отсутствие конкуренции с землями для сельскохозяйственных нужд, высокую удельную теплоту сгорания [44].

### 2.2.1. Биотопливо 1-го поколения

К биотопливу 1-го поколения относится биотопливо, полученное из пищевого сырья и масличных культур, например, рапс, соя, пальмовое масло и подсолнечник [41]. Применение данных источников биотоплива 1-го поколения создало ряд проблем, одна из

которых – воздействие на рынок продовольствия, так как при выращивании данных культур используются пахотные угодья и большое количество воды [44]. При массовом использовании данных культур в качестве источника для получения биотоплива возникнет конкуренция с рынком продовольствия, что увеличивает цены на сырье, а так как количество пахотных земель ограничено, то неизбежен экологический дисбаланс, так как для увеличения количества пахотных земель вырубается леса [46]. Например, сейчас такая ситуация наблюдается в таких странах, как Малайзия и Индонезия, на чью долю приходится почти 80% производства пальмового масла [46], что уже сказывается на экологической ситуации в данных странах [46].

### **2.2.2. Биотопливо 2-го поколения**

Для уменьшения конкуренции с рынком продовольствия были предложены другие альтернативные источники биомассы для получения биотоплива, в частности непищевое сырье, а такое биотопливо называют биотопливом 2-го поколения. В качестве сырья могут использовать, например, свиное сало, масло жожоба, масло лосося, семена табака, отработанные кулинарные жиры [41]. На данный момент производство биотоплива из данного непищевого сырья интенсивно развивается. Отличительными особенностями биотоплива 2-го поколения являются:

1. Мало конкурируют с рынком продовольствия, так как не пригодны в качестве пищи для человека, в том числе, по причине наличия токсичных компонентов [41].
2. Меньшая потребность в использовании сельскохозяйственных угодий. Например, имеется возможность не применимые в качестве пищи масличные культуры выращивать на пустошах, на которых нельзя выращивать пищевые культуры [41].
3. Превосходят сырье 1-го поколения в экологичности и эффективности, так как их превращение в биотопливо похоже, с точки зрения производства и качества, на производство из пищевого масла [46].
4. При выращивании получают побочные продукты, пригодные для использования в других областях, а так же для получения энергии [46].

К недостаткам биотоплива 2-го поколения можно отнести:

1. Ограниченность производственных мощностей выращивания культур в количестве достаточном для покрытия потребности в энергии [41].
2. Содержание насыщенных жирных кислот в животных жирах, что затрудняет производство, увеличивая температуру плавления и вязкость [47].

### 2.2.3. Биотопливо 3-го поколения

Микроводоросли за счет высокой концентрации липидов в клетках являются перспективным сырьем при получении биотоплива [44]. Фотосинтез является основным процессом для автотрофных микроводорослей. Солнечная энергия и углекислый газ из окружающей среды поглощаются хлоропластами и превращаются в аденозинтрифосфат (АТФ) и кислород. Микроводоросли требуют света, углекислого газа, подходящей температуры, pH и питательных веществ для проведения фотосинтеза. Свет обеспечивает энергию, тогда как углекислый газ обеспечивает источник углерода для производства биомассы [48]. В настоящее время микроводоросли культивируются по многим причинам: переработка сточных вод, косметология, медицина и биоконсервация солнечной энергии [48].

Основным барьером перед переходом к коммерческому использованию биотоплива 3-го поколения является стоимость производства биотоплива [49]. Микроводоросли обладают большим количеством липидов, на порядки более высоким выходом масла, более производительны и обладают большей скоростью роста по сравнению с другими традиционными растительными культурами [48]. Также стоит учесть, что их куда проще выращивать, по сравнению с другими растительными культурами, для выращивания требуется меньшая площадь, они не претендуют на сельскохозяйственные угодья. К недостаткам можно отнести относительно высокую стоимость производства.

В Таблице 2.3 представлены значения продуктивности по маслу для различных растений, включая микроводоросли с различным содержанием масла (липидов) в их составе [50]. Из сравнения данных, представленных в Таблице 2.3, можно сделать вывод, что для производства одного и того же количества биотоплива, в случае с микроводорослями требуется на порядки меньшая площадь земли, используемой для культивирования растений.

Таблица 2.3. Значения продуктивности по маслу для различных растений, включая микроводоросли [50].

Растение	Содержание масла, масс. %	Выход масла, л/га/год	Необходимая площадь (м <sup>2</sup> ) на 1 кг биодизеля в год
Кукуруза ( <i>Zea mays L.</i> )	44	172	66
Конопля ( <i>Cannabis sativa L.</i> )	33	363	31
Соя ( <i>Glycine max L.</i> )	18	636	18

Ятрофа ( <i>Jatropha curcas L.</i> )	28	741	15
Рыжик ( <i>Camelina sativa L.</i> )	42	915	12
Рапс ( <i>Brassica napus L.</i> )	41	974	12
Подсолнух ( <i>Helianthus annuus L.</i> )	40	1070	11
Клещевина ( <i>Ricinus communis</i> )	48	1307	9
Пальма ( <i>Elaeis guineensis</i> )	36	5366	2
Микроводоросли	30	58700	0,2
Микроводоросли	50	97800	0,1
Микроводоросли	70	136900	0,1

В настоящий момент направление по культивированию микроводорослей для последующей конверсии биомассы в биотопливо считается перспективным и актуальным направлением исследований и разработок. К преимуществам микроводорослей по сравнению с другими растительными культурами относятся:

1. Более эффективны. Более дешевая транспортировка и сбор сырья, по сравнению, например, с традиционными сельскохозяйственными культурами [51].
2. Не оказывают влияния на сельхоз угодья, малое по сравнению с другими растительными культурами потребление воды, что снимает потенциальную нагрузку на продовольственный рынок, то есть конкуренции с продуктами питания человека не будет. Для выращивания микроводорослей нужны на порядки меньшие площади земли [44].
3. Выращивать микроводоросли можно в средах, которые непригодны для сельского хозяйства (соленая вода, водоемы, стоки очистных сооружений, непахотные земли и т. д.). Микроводоросли дают большой урожай с единицы площади и более экологичны по сравнению с другими растительными культурами [52].
4. Микроводоросли обладают большим количеством масла – 5-50% от сухой массы, но получают и куда большие значения продуктивности [53].
5. Благодаря малому размеру микроводоросли проще поддаются химической обработке, так же микроводоросли являются хорошими системами по сбору солнечной энергии, которая используется ими для производства органических соединений [52].

- б. Микроводоросли способны снизить уровень парниковых газов в атмосфере, что так же решает одну из главных проблем экологии, так как на 1 тонну сухой биомассы микроводорослей потребляется около 1,8 тонны диоксида углерода [44].

## **2.3. Микроводоросли для улавливания CO<sub>2</sub>**

### **2.3.1. Применение микроводорослей для утилизации выбросов углекислого газа**

Концентрация углекислого газа в дымовых газах, образующихся в результате сжигания органических топлив на объектах энергетики, металлургических предприятиях и других производственных объектах в сотни раз выше средней концентрации диоксида углерода в атмосфере. В этой связи скрининг микроводорослей, для которых эти концентрации приемлемы в процессе их роста, является первым шагом на пути к развитию данного биологического метода улавливания диоксида углерода [54].

Микроводоросли в процессе культивирования нуждаются в большом количестве диоксида углерода для производства химических соединений и энергии: около 1,8 тонны на 1 тонну сухой массы микроводорослей [44]. В этой связи микроводоросли являются хорошими кандидатами в качестве средства переработки избыточного диоксида углерода. Они обладают возможностью эффективно фиксировать диоксид углерода. Стоит отметить, что фиксация диоксида углерода в совокупности с возможностью применения микроводорослей для очистки сточных вод и производства биотоплива – хорошее альтернативное подспорье к стратегиям по сокращению выбросов парниковых газов [55]. Потенциальные области применения микроводорослей в качестве возобновляемой биомассы показана на Рис. 2.2.

Микроводоросли обладают возможностью поглощать растворимые карбонаты в качестве источника диоксида углерода. При малых значениях pH – 5.0-7.0 поглощение диоксида углерода происходит благодаря диффузии. При больших значениях pH (более 7.0) бикарбонат – наиболее распространённая форма углерода, присутствующего в растворе, он обеспечит внешнюю карбоангидразу и будет способствовать активному транспорту данного источника углерода в клетки микроводорослей [56]. Бикарбонат, попав внутрь клеток, превращается в диоксид углерода, который может быть зафиксирован рубиско (рибулозо-бифосфат-карбоксилазоксигеназой), образуя две молекулы 3-фосфолицерата [56]. Важно понимать метаболизм микроводорослей перед их культивированием в больших масштабах. Лучший захват диоксида углерода микроводорослями по сравнению с наземными растениями достигается за счет более высокой продуктивности по биомассе [55, 56].



Рисунок 2.2 – Потенциальные области применения микроводорослей в качестве возобновляемой биомассы.

### 2.3.2. Способы культивирования микроводорослей

Микроводоросли культивируют в открытых и закрытых системах (Рис. 2.3). Далее кратко рассмотрим открытые и закрытые системы культивирования микроводорослей.

#### 2.3.2.1. Открытые системы культивирования

В открытых системах микроводоросли культивируются в условиях открытого пространства, таких как пруды, лагуны, глубокие каналы, мелкие циркуляционные установки и другие. Проблема открытых систем культивирования заключается в трудности контроля состояния окружающей среды (например, температуры, влажности, давления, освещенности), при том что этот фактор напрямую влияет на продуктивность биомассы микроводорослей [57]. Также в открытых системах трудно поддерживать однородность культивируемого штамма, вести контроль за подселением бактерий и т.д.

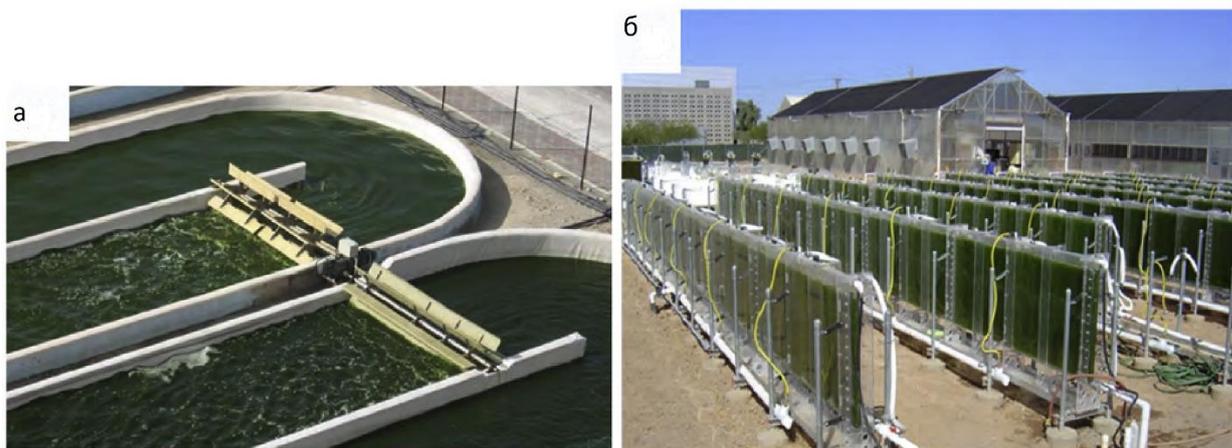


Рисунок 2.3 – Системы культивирования микроводорослей: (а) - пример открытой системы культивирования, (б) - пример закрытой системы культивирования [58].

### 2.3.2.2. Закрытые системы культивирования

Закрытые системы культивирования предназначены для преодоления проблем, связанных с открытыми системами культивирования. Они позволяют культивировать микроводоросли одного штамма в течение более длительного периода, тем самым способны производить большее количество биомассы конкретных микроводорослей [59]. Эти системы более практичны и продуктивны, чтобы культивировать микроводоросли, поскольку условия культивирования могут эффективно контролироваться (рН, температура, концентрация CO<sub>2</sub> и т. д.) и снижать риск загрязнения. Однако капитальные затраты на закрытую систему намного выше, чем на открытые системы [60].

### 2.3.2.3. Сравнение открытых и закрытых способов культивирования

Сравнение открытых и закрытых систем культивирования приведено в Таблице 2.4.

## 2.3.3. Параметры культивирования микроводорослей

### 2.3.3.1. Температура

Температура является важным фактором, влияющим на скорость роста микроводорослей, потребность в питательных веществах размер клеток, биохимический состав микроводорослей [61]. Оптимальная температура для роста 20-27 °С, выше 38 °С рост микроводорослей подавляется (диапазон оптимальных температур зависит также от штамма микроводорослей, поэтому он различен от штамма к штамму) [62]. При культивировании микроводорослей на более низких температурах скорость роста замедляется (например, при температуре около 0 °С можно хранить микроводоросли долгое время). При культивировании при высоких температурах могут повредиться стенки микроводорослей, что может привести

к их гибели [61]. Для предотвращения перегрева микроводорослей используют кондиционеры, системы затенения, охлаждение путем распыления воды, охлаждение путем помещения фотобиореактора частично или полностью в холодную воду, пропускание через боковые стенки фотобиореактора потока холодной воды [61].

Таблица 2.4. Сравнение открытых и закрытых систем культивирования [59, 60].

Открытые системы культивирования	Закрытые системы культивирования
Около 90% текущего мирового производства приходится на его долю	Позволяют легче и точнее обеспечить питательные вещества, нуждаются в большем количестве энергии для смешивания и поддержания температуры
Более долговечные; малая, по сравнению с закрытыми системами, стоимость строительства и эксплуатации	Высокая стоимость получаемых микроводорослей
Сложно контролировать параметры системы	Лучший контроль над параметрами роста (концентрация O <sub>2</sub> , pH, смешивание, температура, концентрация CO <sub>2</sub> и т.д.) и условиями культивирования
Подлежит загрязнению от штаммов-хищников	Более безопасная и защищенная окружающая среда, которая предотвращает загрязнение или минимизирует загрязнения штаммами-хищниками
Необходимо большое количество питательных веществ и использовать больше энергии для гомогенизации. Для того чтобы микроводоросли могли в нужном количестве получать солнечную энергию нужно использовать дорогие системы по перемешиванию микроводорослей	Возможно оптимизировать систему культивирования согласно биологическим и физиологическим характеристикам выращиваемых штаммов микроводорослей, что позволяет культивировать конкретные штаммы микроводорослей более долгое время

### 2.3.3.2. Питательная среда

Для культивирования различных культур используются различные питательные среды в зависимости от источника воды. Используемая вода должна быть чистой или

отфильтрованной, чтобы избежать роста других микроорганизмов. Вода часто содержит достаточно кальция, однако если она слишком жесткая, это приведет к образованию загрязнений. Лучше всего подходит дистиллированная вода. Обычно культуральная среда включает в себя азотсодержащую мочевины или нитраты в качестве источника азота для образования белков. Карбонат из среды культивирования заменяется бикарбонатом. *Arthrospira platensis* может расти как на нитратах, так и на мочеvine, но использование обоих одновременно благотворно сказывается на скорости роста. Фосфат, магний и кальций не могут быть значительно увеличены. Концентрация калия может быть соответственно увеличена, при условии, что она не станет более чем в пять раз больше концентрации натрия. Если для снижения затрат используются химикаты класса удобрений, они должны быть растворимого или кристаллизованного типа. Стоит отметить, что состав питательной среды влияет на биохимический состав микроводорослей [63].

Существуют различные варианты приготовления сред в зависимости от условий культивирования. Для *Arthrospira platensis* наиболее часто используется среда Заррука или ее вариации [64]. Например, в работе [65] использовали модифицированную среду Заррука, в которой  $16.8 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaHCO}_3$  были полностью заменены на  $0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaOH}$ , а pH был доведен до 7–7.2. В Таблице 2.5 приведены некоторые среды культивирования микроводорослей с соотношением к штамму, который в конкретной работе культивировали. В работах [64, 66–68] приведены некоторые не включённые в Таблицу 2.5 среды культивирования микроводорослей. Стоит отметить, что сред культивирования много, так как при культивировании также используют вариации среды культивирования, также обычно среды культивирования готовят на дистиллированной воде, если не сказано обратное. Углерод является самым дорогим компонентом при культивировании, стоимость которого доходит до 50% от стоимости среды культивирования [64]. Далее по стоимости идут азот и фосфор [64]. В этой связи при решении задачи по уменьшению стоимости среды культивирования в качестве источника углерода перспективным направлением является использование диоксида углерода или дымовых газов, а в качестве источника азота и фосфора перспективным направлением является использование сточных вод [64].

Таблица 2.5. Используемые питательные среды при культивировании микроводорослей.

Штамм микроводорослей, который культивировали на данной среде культивирования в данной работе	Название среды культивирования	Состав среды культивирования	Ссылка на работу
<i>Gloeotila pulchra</i> , <i>Elliptochloris subsphaerica</i>	BG-11	В г/л: NaNO <sub>3</sub> -1.5, K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O -0,04, MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O - 0.075, CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O - 0.04, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 0.02, лимонная кислота - 0.006, Na <sub>2</sub> ЭДТА - 0.001, цитрат аммонийного железа - 0.006. Раствор микроэлементов - 1 мл/л. Состав микроэлементов в г/л: H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - 2.86, MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O - 1.81, ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O - 0.22, Na <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O - 0.4, CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O - 0.08, Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O - 0.05	[69]
<i>Chlorella ellipsoidea</i> Gern, <i>Chlorella vulgaris</i> Beijer	Тамия	В г/л: KNO <sub>3</sub> -0.5, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> - 1.25, MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O -2.5, FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 0.009, ЭДТА – 0.0037. Раствор микроэлементов - 1 мл/л. Состав микроэлементов в г/л: H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - 2.866, MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O - 1.81, ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O - 0.22, MnO <sub>3</sub> - 0.018, NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> – 0.023	[69]
<i>Arthrospira platensis</i>	Среда Заррука	В г/л: NaHCO <sub>3</sub> - 16.8, KNO <sub>3</sub> -3.0, K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O - 0.66, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 0.5, MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O - 0.2, NaCl 1.0, CaCl <sub>2</sub> - 0.04, FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 0.018, ЭДТА - 0.08. Раствор микроэлементов для среды Заррука среда - 1 мл/л. Состав микроэлементов (в г/л): борная кислота - 2.860, хлорид марганца - 1.810,	[69]

		сульфат цинка - 0.222, молибденовокислый натрий - 0.0177, сульфат меди - 0.079 г/л	
<i>Arthrospira platensis</i>	Среда Косарика	В г/л: NaHCO <sub>3</sub> , - 4.500, NaCl - 0.250, CaCl <sub>2</sub> - 0.010, MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O - 0.050, NaNO <sub>3</sub> - 0.625, K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> - 0.125, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 0.250, FeSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O - 0.025. И 0.50 мл/л раствора микроэлементов, состоящего из следующих элементов (в г/л): H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - 2.86, MnCl <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O - 1.81, ZnSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O - 0.22, CuSO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O - 0.08, MoO <sub>3</sub> - 0.01, COCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O - 0.01	[67]
<i>Synechococcus elongatus BDU 10144</i>	ASN-III	В г/л: NaCl - 25.0, MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O - 2.0, KCl 0.5, NaNO <sub>3</sub> - 0.75, K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 3H <sub>2</sub> O - 0.02, MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O - 3.5, CaCl <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O - 0.5, цитрат лимонной кислоты - 0.003, цитрат железа-аммония - 0.003, ЭДТА- 0.0005, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 0.02. Смесь в количестве 1 мл/л, полученная из следующих элементов (в г/л): H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - 2.86, MnCl <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O - 1.81, ZnSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O - 0.222, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - 2,86, NaMoO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O - 0.390, CuSO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O - 0.079, Co(N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O - 0.0494	[70]
<i>Arthrospira platensis</i>	Среда Шлэссера	В г/л: NaHCO <sub>3</sub> - 3.61, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 4.03, K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> - 0.50, NaNO <sub>3</sub> - 2.50, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1.00, NaCl - 1.00, MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O - 0.20, CaCl <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O - 0.04. Раствор металлов (на 6.0 мг/л) мг/л: (FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O - 97.0, MnCl <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O - 41.0, ZnCl <sub>2</sub> - 5.0, CoCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O - 2.0, Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O - 4.0. Раствор микроэлементов (на 1 мл/л) в мг/л: Na <sub>2</sub> EDTA - 50.0, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - 618, CuSO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O - 19.6, ZnSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O - 44.0,	[71]

		CoCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O - 20.0, MnCl <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O – 12.6, Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O - 12.6. А также 1.0 мл раствора 1.5 г/л витамина B12	
<i>Spirulina maxima</i>	Среда Рао	В г/л: бикарбонат натрия - 15.0, дикалийфосфат гидрофосфат - 0.50, нитрат натрия - 2.50, сульфат калия - 0.60, хлорид натрия - 0.20, сульфат магния - 0.04, хлорид кальция – 0.008, FeЭДТА - 0.2. Раствор микроэлементов - 1 мл. Состав раствора микроэлементов в г/л: борная кислота - 2.860, хлорид марганца - 1.810, сульфат цинка - 0.222, молибденовокислый натрий - 0.0177, сульфат меди - 0.079	[68]

### 2.3.3.3. Перемешивание и аэрация

Перемешивание культуры необходимо для гомогенизации и обеспечения хорошего распределения освещения между всеми частицами микроводорослей. Перемешивание играет важную роль в производительности культур. Перемешивание в фотобиореакторе осуществляется с помощью ротаторов, которые поддерживают клетки микроводорослей во взвешенном состоянии путем перемешивания растущих клеток. Аэрация обеспечивает однородное распределение нитей частиц микроводорослей по всей системе роста для большего воздействия освещения. Она также помогает равномерно распределять концентрацию углекислого газа и удаляет ингибирующие вещества [72]. Перемешивание в пруду-канале осуществляется с помощью лопастного колеса. Низкие скорости приводят к образованию мертвых зон вокруг углов, в то время как высокие скорости влекут за собой высокие затраты энергии, могут привести к сдвиговому напряжению, которое повреждает водоросли. Также отмечено, что непрерывное перемешивание питательной среды необходимо для предотвращения оседания клеток и термической стратификации. Оно также необходимо для поддержания равномерного распределения питательных веществ и удаления избытка кислорода [72, 73].

### 2.3.3.4. Интенсивность света

Качество света, интенсивность и продолжительность являются важными факторами производства водорослей. В системе выращивания на открытом воздухе естественный свет

или солнечное излучение является наиболее часто используемым источником света. Доступность света полностью зависит от географической зоны, климатических условий, сезонности. Требования к интенсивности света для роста различаются от организма к организму. Оптическая плотность культуры пропорциональна интенсивности света: чем выше оптическая плотность, тем выше потребность в свете [38]. Высокие значения интенсивности света способствуют параметрам роста, таким как максимальная удельная скорость роста, тогда как низкие значения приводят к биомассе, богатой пигментами и белками. Культуры водорослей на открытом воздухе подвергаются воздействию двух ритмов темного и светового режима освещения. Эти циклы накладывают уникальный физиологический режим на адаптацию клеток водорослей на открытом воздухе к свету. Увеличение концентрации клеток культуры увеличивает самозатенение и приводит к снижению скорости роста микроводорослей. В работе [62] сообщается, что лучше 30% полного солнечного света (8 часов из 24 суточных часов).

#### 2.3.3.5. pH

$\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  тесно связаны со значением pH в культуральной среде [65, 74], поскольку существуют обратимые химические равновесия. Помимо химических свойств культуральной среды, изменение pH в среде объясняется гидролизом  $\text{CO}_2$  и водорастворимых загрязняющих веществ. Большинство видов микроводорослей имеют свои собственные оптимальные диапазоны pH для роста (например, *Arthrospira platensis* при pH 9-9.5 [65, 75]). Однако после адаптации некоторые виды микроводорослей могут переносить чрезвычайно низкие значения pH (например, *Chlorella sp. KR-1* при pH ниже 4.0 [74]), что благотворно сказывается при культивировании микроводорослей в среде с низким значением pH.

#### 2.3.3.6. Концентрация $\text{CO}_2$

На рост некоторых микроводорослей может негативно повлиять воздействие  $\text{CO}_2$  с концентрацией выше 1% [76]. Однако для других микроводорослей концентрация  $\text{CO}_2$  оказывает комплексное влияние на биофиксацию углерода микроводорослями и рост плотности биомассы. Некоторые микроводоросли могут расти при более высоких концентрациях  $\text{CO}_2$  в дымовых газах (10–15%), но скорость фиксации углерода и производства биомассы меньше, чем при более низких концентрациях  $\text{CO}_2$ . Очень немногие виды микроводорослей способны переносить очень высокие уровни  $\text{CO}_2$  [77, 78]. При этом, сообщается, что именно pH является важным фактором поглощения  $\text{CO}_2$ , а не сама концентрация диоксида углерода [65].

#### **2.3.4. Сбор урожая микроводорослей**

Сбор микроводорослей относится к отделению микроводорослей от среды культивирования. Метод сбора в значительной степени зависит от физиологических особенностей выбранных микроводорослей, плотности и размера клеток микроводорослей, спецификаций конечного продукта и от допустимости повторного использования питательной среды [79]. Независимо от цели процесса сбора урожая, рост в разбавленной суспензии (1-2 % сухих веществ), небольшой размер клеток (<30 мкм), отрицательно заряженная поверхность микроводорослей и их высокие темпы роста, требующие частого сбора урожая по сравнению с наземными культурами, делают процесс сбора урожая сложной задачей [80, 81].

В настоящее время сбор микроводорослей включает механические, химические, биологические и электрические методы. Механические методы - наиболее надежные и часто используемые методы сбора биомассы микроводорослей [82]. Однако, когда механические методы начинаются этапом коагуляции и флокуляции, они повышают эффективность сбора. Для сбора и концентрирования биомассы водорослей обычно используются несколько методов, таких как флокуляция, флотация, фильтрация и центрифугирование, или комбинация любых из этих методов [83, 84].

##### **2.3.4.1. Центрифугирование**

Центрифугирование представляет собой расширение гравитационного осаждения, где центробежная сила заменяет гравитацию для отделения микроводорослей от их питательной среды. В данном методе частицы, подвергшиеся центрифугированию, распределяются по молярной массе вдоль радиус-вектора центробежной силы. В суспензии распределены компоненты питательной среды, вода и микроводоросли. Вода, компоненты питательной среды и микроводоросли имеют различные молярные массы, поэтому при высоких значениях центробежной силы (скорости вращения) удается сконцентрировать микроводоросли для их сбора. При этом, высокие скорости вращения могут привести к разрыву клетки микроводоросли, что обусловлено наличием ненулевого размера клетки микроводоросли (из-за большого крутящего момента в разных точках клетки микроводоросли будут создаваться различные давления, большая разница которых приведет к разрыву клетки). Также высокие скорости вращения приводят к высоким энергозатратам. Поэтому целесообразен поиск баланса между увеличением скорости вращения для увеличения количества собранных микроводорослей и уменьшением скорости вращения для уменьшения энергозатрат [85, 86]. По сравнению с другими методами сбора микроводорослей центрифугирование имеет много преимуществ, таких как возможность применения ко всем видам микроводорослей, высокой скоростью извлечения и отсутствия химикатов в извлеченной биомассе. Однако при

крупномасштабном применении энергопотребление, время обработки, техническое обслуживание и капитальные затраты, как правило, довольно высокие [51].

#### **2.3.4.2. Мембранный процесс**

Мембранный процесс – это процесс разделения путем фильтрования через полупроницаемые мембраны. В мембранном процессе культура микроводорослей проходит через фильтры для удержания микроводорослей в виде густой пасты. Качество собранной биомассы хорошее по сравнению с другими методами сбора, поскольку клетки меньше разрушаются, и при мембранном сборе не требуется использовать химикаты. В зависимости от свойств растворителя/растворенного вещества, гидродинамических условий и характеристик мембраны существует большое разнообразие конструкций фильтров [87]. Однако применение данного метода затруднено низкой пропускной способностью и быстрым загрязнением мембран [88].

#### **2.3.4.3. Коагуляция и флокуляция**

Метод коагуляции и флокуляции заключается в нейтрализации поверхностного заряда вещества в растворе, что позволяет ему быстро осесть под силой тяжести. Без использования флокулянтов микроводоросли могут осаждаться несколько месяцев и более, но с флокулянтами осаждение может занять несколько часов [89].

Клетки микроводорослей имеют отрицательный поверхностный заряд, плотность близка по порядку к начальной среде и находятся в дисперсном состоянии. В данном методе используются химические вещества, называемые флокулянтами, которые нейтрализуют отрицательный заряд и позволяют микроводорослям агломерироваться. Нейтрализация поверхностного заряда - основной механизм, участвующий в флокуляции микроводорослей. Несмотря на экономичность, химикаты, используемые для флокуляции, могут быть опасными и загрязнять биомассу микроводорослей [90]. В зависимости от химического состава флокулянты могут быть неорганическими и органическими [89]. Флокуляция обычно используется в сочетании с другими методами сбора.

#### **2.3.4.4. Флотация**

Флотация — это процесс гравитационного разделения, при котором пузырьки воздуха или газа используются для переноса взвешенных веществ на поверхность жидкости, где их можно собрать. Флотационное разделение показало эффективность сбора морских микроводорослей [91]. Прикрепление взвешенных частиц к пузырькам воздуха или газа зависит от многих факторов, включая размер взвешенных частиц, вероятность столкновения

и адгезию. Основными преимуществами являются короткое время работы, небольшие требования к пространству, крупномасштабный сбор и высокая гибкость при низких начальных затратах [92]. Этот процесс обычно требует флокулянтов и часто осуществляется путем коагуляции и флокуляции. Поверхностно-активные вещества увеличивают вероятность прилипания пузырьков воздуха и взвешенных частиц. Факторы, влияющие на эффективность флотации, включают тип коллектора (поверхностно-активное вещество или флокулянты), pH и ионную силу среды, тип образования пузырьков, скорость рециркуляции, давление в воздушном резервуаре, время гидравлического удержания и скорость флотации частиц [92, 93].

### 2.3.5. Получение ценных продуктов из биомассы микроводорослей

Оценка мирового рынка микроводорослей не однозначна: на 2020 год в работе [94] сообщается об оценке в 3,4 миллиарда долларов США, в работе [95] сообщается об оценке в 1,25 миллиардов долларов США, в другой работе сообщается об оценке рынка за 2014 год в 2,4 миллиарда евро [96]. При этом работы сходятся в одном: рынок микроводорослей продолжит год к году расти [94-97]. Разброс в оценке объема рынка не должен смущать. Ведь точная оценка небольших рынков, тем более с большим количеством различных небольших производств (количество производств в ЕС превышает 400 [98]) и отсутствием доминирующих игроков, является трудной задачей. Поэтому оценки рынка в [94-96] – являются оценочными значениями. Поэтому также оценочно можно оценить объем производства. На 2021 год годовое производство микроводорослей было оценено в 25000 тонн [96]. Этому относительно небольшому рынку также помогают расти правительства стран, заинтересованные в развитии данного сектора (в работе [97] приведены некоторые компании по стране и направлениям производства). Коммерциализации микроводорослей также помогают различные межправительственные стратегии по развитию биоэнергетики, которые основаны на политике по дэкарбонизации [96], среди которых 17 целей устойчивого развития, которые планируют достичь к 2030 году [99]. Считается, что микроводоросли могут внести свой вклад в решении некоторых из них: ликвидации голода, улучшения здоровья, чистой воды и санитарии, недорогой и чистой энергии, борьбе с изменением климата и другим [99]. Несмотря на небольшой объем рынка микроводорослей уже существует большой ряд коммерчески успешных видов микроводорослей среди которых *Spirulina*, *Chlorella*, *Haematococcus*, *Dunaliella*, *Botryococcus*, *Phaeodactylum*, *Porphyridium*, *Chaetoceros*, *Cryptocodinium*, *Isochrysis*, *Nannochloris*, *Nitzschia*, *Schizochytrium*, *Tetraselmis* и *Skeletonema* [100].

По данным [101] себестоимость производства 1 кг микроводорослей находится от 20 до 200 долларов США, а стоимость находится от 0.4 до 100 долларов за 1 кг для различных областей применения (например, в качестве пищи или пищевой добавки для человека стоимость составляет 100 долларов США за 1 кг, а в качестве сырья для производства биотоплива – 0.4 доллара США) [101]. Но высокая себестоимость и стоимость мешают более быстрому распространению применения микроводорослей (для оценки: ЕС потребляет около 70 % всего производства микроводорослей; на Ближний Восток, Африку и Латинскую Америку приходится около 6 % [94]).

Сфера применения микроводорослей огромна. Микроводоросли применяют для биофиксации CO<sub>2</sub> и дымовых газов, при очистке сточных вод, в качестве источника биодобровений, как биохимикаты, в пищевой промышленности, в косметической и медицинских сферах, в качестве сырья для производства биотоплива [94, 96, 99, 100, 102].

Одним из перспективных направлений является направление по извлечению наиболее ценных соединений из микроводорослей (Рис. 2.4) и использования остальной части микроводоросли при производстве биотоплива [94]. Соответственно, можно относительно просто проводить скрининг штаммов микроводорослей, базируя скрининг на увеличении выхода наиболее ценных соединений. При этом, в работе [102] сообщается о реализации скрининга, в результате которого получили высокий выход высокоценных соединений, высокий выход бионефти и способностью штамма адаптироваться к культивированию в среде дымовых газов.

Также применяются другие стратегии по уменьшению себестоимости производства микроводорослей [94, 103]. Их можно разделить на два типа: уменьшение стоимости какого-либо одного или нескольких этапов производства микроводорослей, либо уменьшение всех этапов производства микроводорослей [103]. Стоит также отметить следующее: значительное увеличение производства микроводорослей затруднено сложностью поддержания гомогенизированных штаммов в процессе культивирования в течение долгого времени культивирования. Согласно данным Таблицы 2.4 культивирование микроводорослей в открытых системах культивирования дешевле культивирования в закрытой системе, при этом условия культивирования различны (в таком случае нужно заново проводить стадию адаптации микроводорослей, что может привести к их изменению). Также стоимость питательной среды оказывает влияние на себестоимость производства микроводорослей, а использование дымовых газов на большом производстве микроводорослей будет осложнено доставкой и подачей дымовых газов микроводорослям. Также при масштабировании производства, возможно, изменятся какие-либо нормативы, которые применялись ранее. Например, может измениться метод сбора урожая микроводорослей.



Рисунок 2.4 – Некоторые ценные продукты, получаемые из биомассы водорослей.

#### 2.4. Способы получения биотоплива из микроводорослей

Методы получения биотоплива из микроводорослей можно разделить на две группы: биохимические и термохимические методы. Методы получения биотоплива из микроводорослей представлены на Рис. 2.5.

К биохимическим методам получения биотоплива относятся переэтерификация, анаэробное сбраживание и ферментация, которые производят биодизель, биогаз и биоэтанол в качестве основных продуктов соответственно. Термохимические процессы можно разделить на категории пиролиза, сжижения, газификации. В качестве основного продукта процесс пиролиза и гидротермального сжижения производит бионефть, гидротермальная карбонизация производит биоуголь, а газификация производит синтез-газ.

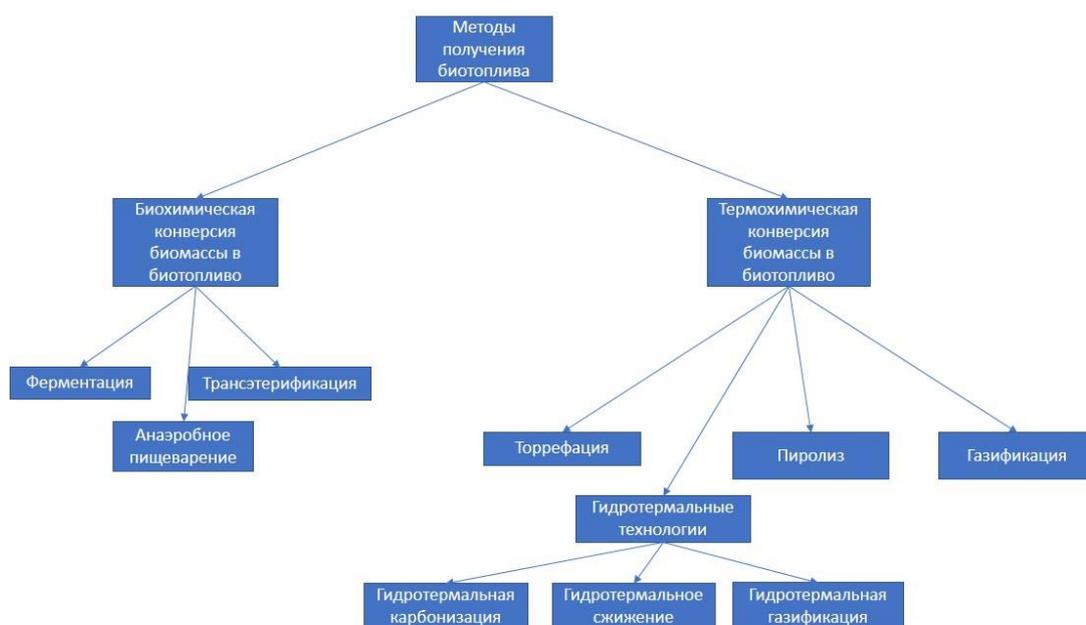


Рисунок 2.5 – Методы получения биотоплива из микроводорослей.

## 2.4.1. Биохимические методы получения биотоплива

### 2.4.1.1. Ферментация

Ферментация представляет собой метаболическую конверсию моносахаридов в биоэтанол и другие побочные продукты в присутствии ферментативных микроорганизмов в поддерживающих условиях, а именно температуре и определённом диапазоне pH [104]. Введение специфического ферментирующего агента, такого как дрожжи или бактерии, обычно используется в процессе ферментации. Эти ферментативные микроорганизмы включают *S. cerevisiae*, *P. stipitis*, *Kluyveromyces fragilis*, *K. marxianus*, *E. coli*, *Klebsiella oxytoca* и *Z. mobilis*. Биоэтанол [83, 105]. Теоретически, 1 кг глюкозы и ксилозы может производить 0.49 кг CO<sub>2</sub> с выходом этанола 0.51 кг [106]. Микроорганизмы *E. coli*, *Z. mobilis* и *S. cerevisiae* имеют многообещающие возможности производства этанола с высокой эффективностью и широко используются в ферментации микроводорослей [105].

### 2.4.1.2. Трансэтерификация

Липиды растительного происхождения из микроводорослей не подходят для непосредственного использования в дизельных двигателях из-за его более высокой вязкости [79]. Данное сырьё, полученное из микроводорослей, имеет чрезвычайно высокую вязкость, поэтому проводится преобразование в компоненты с более низкой молекулярной массой посредством реакции трансэтерификации [79]. Реакция трансэтерификации включает три обратимые стадии: триглицериды превращаются в диглицериды, диглицериды превращаются

в моноглицериды и моноглицериды превращаются в сложные эфиры [107]. В процессе обычно используется спирт с короткой цепью (например, метанол) и щелочной (основной) катализатор для достижения высокой конверсии триглицеридов в метиловые эфиры жирных кислот (метиловые при использовании метанола) за короткое время реакции. Так как процесс обратим, то для смещения равновесия в сторону продукта и увеличения скорости реакции необходим избыток спирта. Катализатором может быть кислота, основание или фермент. Наиболее распространенным катализатором, используемым в процессе трансэтерификации, является основной катализатор, такой как NaOH и KOH. Существуют некоторые ограничения в процессе химической каталитической трансэтерификации, такие как необходимость больших энергозатрат; сложность удаления катализатора из продукта; щелочная вода, полученная на этапе промывки (очистки), требует дальнейшей обработки; может произойти омыление; трудно восстановить глицерин. [79]. Чтобы смягчить проблему высокого уровня свободных жирных кислот, липиды микроводорослей сначала предварительно обрабатывают кислотным катализатором, а затем в процессе трансэтерификации используют основной катализатор. Однако основным ограничением этой двухстадийной реакции является то, что для нейтрализации кислотного катализатора требуется дополнительный основной катализатор, что увеличивает стоимость производства биотоплива [9].

#### **2.4.1.3. Анаэробное сбраживание**

Анаэробное сбраживание — это процесс, в котором органическое вещество разлагается в отсутствие кислорода ( $O_2$ ) микробным консорциумом, производя биогаз и дигестат в качестве побочного продукта, который богат питательными веществами и обычно используется в качестве удобрения [108]. Процесс анаэробного сбраживания состоит из четырех основных стадий: гидролиз, ацидогенез, ацетогенез и метаногенез [109]. Настройка этих стадий может влиять на выход продуктов из процесса анаэробного сбраживания. Анаэробное сбраживание из биомассы микроводорослей является очень простым и эффективным способом получения энергии из биомассы микроводорослей, поскольку для этого не требуется извлечение определенной макромолекулы (липидов, белков или углеводов) и может быть осуществлено с использованием влажной биомассы [110]. Однако высокие эксплуатационные и энергетические затраты являются основными препятствиями для широкомасштабной коммерциализации этого процесса. Таким образом, использование остаточной биомассы микроводорослей для анаэробного сбраживания может стать шагом для получения как можно большего количества энергии из биомассы микроводорослей.

## **2.4.2. Термохимические методы получения биотоплива**

### **2.4.2.1. Торрефикация**

Торрефикация биомассы – это термический процесс, при котором биомасса нагревается до 180–300 °С в закрытом реакторе (с ограниченным доступом кислорода) с получением биоугля [111]. В ходе торрефикации сырая биомасса подвергается следующим ключевым реакциям трансформации: улетучиванию, полимеризации и карбонизации [111]. Полученный продукт имеет внешний вид, похожий на древесный уголь, и часто имеет схожие физические и химические характеристики с древесным углем. Общий механизм производства биоугля можно разделить на различные фазы. Первоначальный нагрев биомассы приводит к удалению несвязанной воды. Дальнейший нагрев сухой биомассы приводит к ее разложению. Продуктами торрефикации являются биоуголь, газовая фаза и конденсируемые летучие органические соединения. Неконденсируемые газы торрефикации в основном состоят из диоксида углерода и оксида углерода со следами водорода и метана. Основная фракция конденсируемых летучих веществ обычно представляет собой воду и различные органические вещества [111].

### **2.4.2.2. Газификация**

Газификация микроводорослей — это процесс, в котором углеродистые соединения биомассы реагируют с воздухом, паром или кислородом при высокой температуре от 200 до 700 °С в закрытом реакторе и включают такие термохимические процессы, как пиролиз и сжигание. Это приводит к получению  $H_2$  [112] с выходом от 5 до 56% и  $CO$  с выходом от 9 до 52% [113]. Метан обычно побочный продукт в данном процессе, он производится только в небольших количествах, приблизительно от 2 до 25% [113]. Однако производство чистого газа, богатого метаном, может быть достигнуто в процессе каталитической сверхкритической газификации воды, где приблизительно 60–70% теплотворной способности биомассы микроводорослей может быть извлечено в виде метана [112].

Процесс газификации применим для биомассы с содержанием влаги менее 15% [114]. Увеличение содержания влаги ухудшает производительность газификатора и энергосодержание производимого синтез-газа. Увеличивая температуру газификации и концентрацию катализатора для содействия процессу газификации, можно достичь более высокого выхода  $H_2$ . Среди катализаторов, которые обычно используются, - доломит, щелочные катализаторы, такие как никель, и карбонат калия [115]. Газифицирующий агент также влияет на выход синтез-газа. Использование воздуха в качестве газифицирующего агента может обеспечить более высокий выход газа [116].

### **2.4.2.3. Пиролиз**

Процесс пиролиза биомассы микроводорослей представляет собой бескислородный процесс нагрева, который не включает окисление и происходит при высоких температурах от 200 до 750 °С. Пиролиз можно разделить на две основные категории: быстрый или медленный пиролиз. Быстрый пиролиз биомассы приводит к получению бионефти и биоугля [117]. Медленный пиролиз биомассы приводит к получению пиролизного газа и биоугля. Метан и диоксид углерода - основные компоненты полученного газообразного продукта, который увеличивается с ростом температуры и может составлять до 76 % конечного продукта при 600 °С [118].

### **2.5. Метод гидротермальной переработки микроводорослей**

Традиционный подход к получению биотоплива из микроводорослей заключался в том, чтобы подвергать высоколипидные штаммы последующей энергоёмкой термической обработке, экстракции растворителем и переэтерификации для получения биотоплива. Эти шаги являются дорогостоящими и требуют использования органических растворителей, вредных как для человека, так и для окружающей среды. Кроме того, богатые липидами штаммы обычно являются медленно растущими микроорганизмами (следовательно, более низкой продуктивностью культивирования), а массовая доля липидов обычно колеблется между 5 и 50 % [44], таким образом, оставляя большую часть биомассы микроводорослей не конвертированной.

Пиролиз микроводорослей ограничен влажностью суспензии микроводорослей, которая достигает 80-95 %. А для проведения пиролиза влажность суспензии микроводорослей не должна превышать 20 % [119]. Для чего потребуются потратить около 10 кДж энергии на сушку 1 г микроводорослей.

Чтобы сделать микроводоросли экономически жизнеспособной альтернативой для производства биотоплива, использование всех компонентов микроводорослей (белков, жиров, липидов) стоит учесть. В этом контексте методы гидротермальной переработки (Рис. 2.6) микроводорослей представляются перспективными, которыми можно напрямую преобразовать влажную биомассу в жидкую бионефть (в твёрдый биоуголь при менее высоких температурах) с использованием катализатора или без него. Основным преимуществом данного метода является отсутствие необходимости в предварительной сушке биомассы, что экономит большое количество энергии [119-121].

Вообще, под «гидротермальным процессом» понимается любой процесс, который осуществляется в присутствии воды или водяного пара при температуре выше 100°C [122]: гидротермальная карбонизация (целевой продукт – твердое топливо, температура процесса до

250 °С), гидротермальное сжижение (целевой продукт – жидкое топливо, 250–370 °С) или гидротермальная газификация (целевой продукт – газообразное топливо, температура процесса выше 400 °С). В случае микроводорослей наибольший интерес представляет технология гидротермального сжижения (ГТС) с получением в качестве основного продукта сырой бионефти.

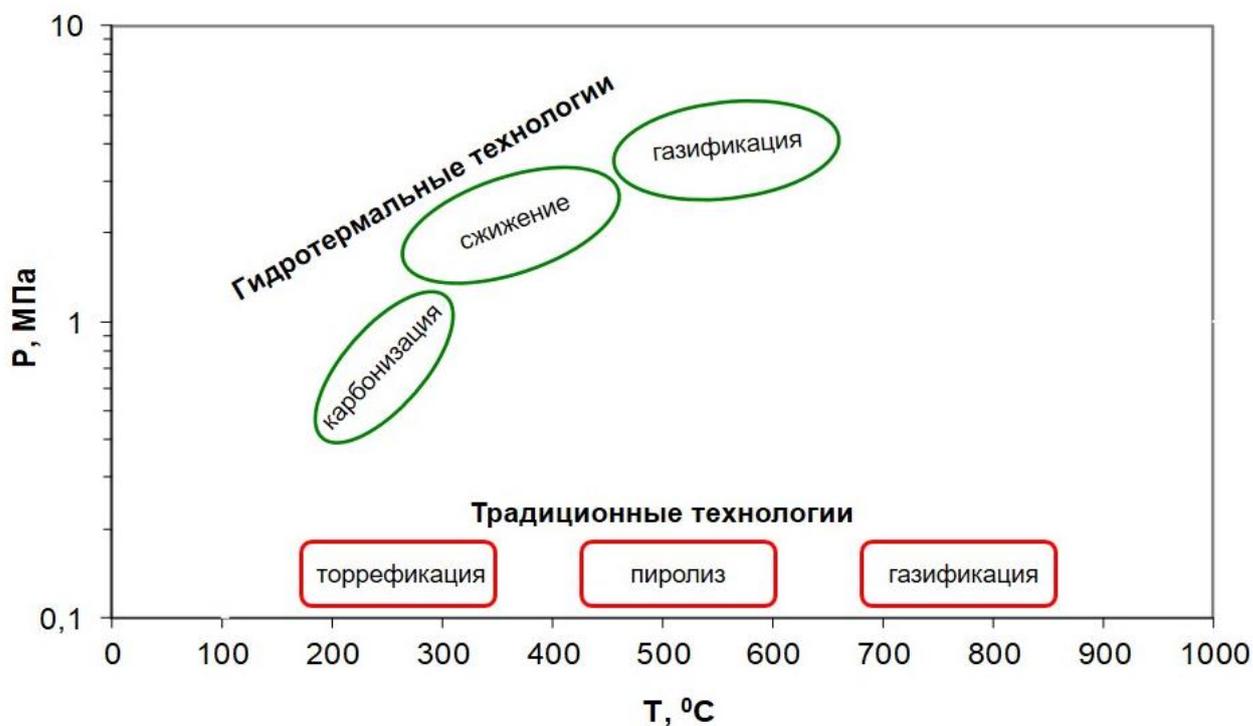


Рисунок 2.6 – Температура и давление в технологиях переработки биомассы микроводорослей в биотопливо.

Схематично процесс ГТС представлен на Рис.2.7. Помимо возможности использовать влажную биомассу еще одним преимуществом является то, что в процессе ГТС вклад в массу получаемой бионефти вносят не только липиды, но также углеводы и белки, что повышает суммарный выход продукта [6]. Температуры ГТС невелики, процесс ГТС можно проводить одностадийно, либо непрерывно [123].

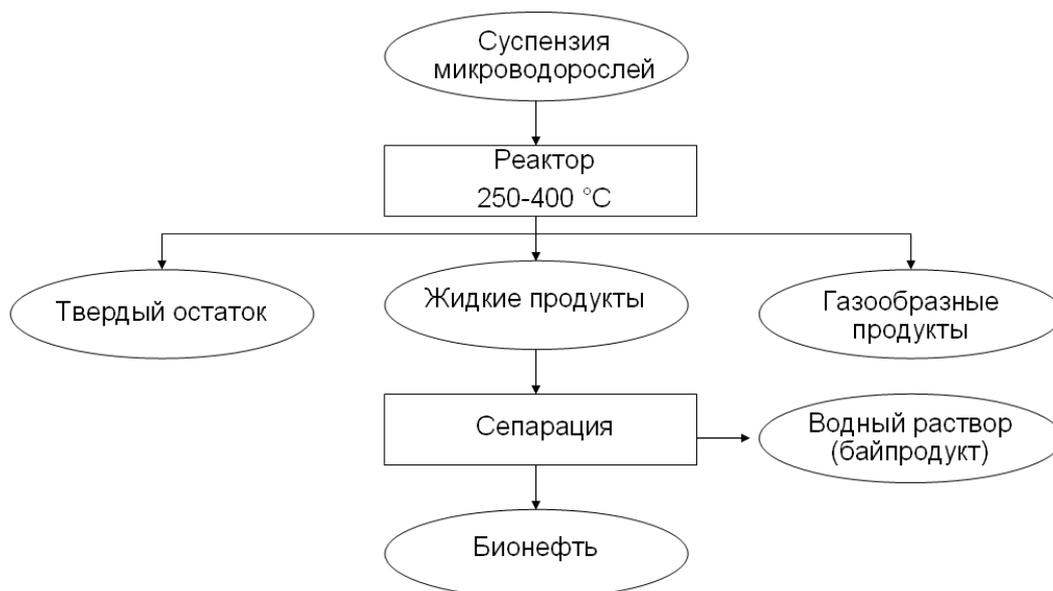


Рисунок 2.7 – Схема процесса гидротермального сжижения (ГТС) микроводорослей.

Для термохимической стадии можно использовать целые водоросли или остаточную фракцию после экстракции продуктов с добавленной стоимостью (например, липидов, белков). Если необходимо получить продукты с добавленной стоимостью, отличные от биотоплива, перед гидротермальной обработкой требуется стадия фракционирования. После этого вся биомасса или остатки после фракционирования будут подвергаться стадии термохимической обработки, в результате чего образуется бионефть, а также газовая, водная фазы и биоуголь. К основным практическим проблемам стоит отнести:

1. При работе с биомассой сложно обеспечить биомассу с постоянными свойствами и составом во времени. Загрязнения и неоднородности биомассы и их обработка являются проблемами, поскольку они могут выпасть в осадок и вызвать закупорку реактора или отравлять активные центры катализатора.
2. Суспензии с массовой долей биомассы более 15% трудно перекачивать в реактор при требуемом высоком давлении.
3. Гетерогенные катализаторы при непрерывной работе склонны к загрязнению и подвергаются дезактивации.
4. Стойкие материалы для реактора (нержавеющая сталь, например) необходимы для выдерживания условий протекания реакций. ГТС проводится при большом давлении и большой температуре. Большое давление означает повышенное требование при проведении ГТС к качеству реактора и технике безопасности.
5. Пути реакций и их кинетика на данный момент неизвестны, также неизвестны функции и тип катализаторов, подходящий для этого процесса.

### 2.5.1 Биомасса микроводорослей в качестве сырья для получения биотоплива

Получение биотоплива из микроводорослей является перспективным методом по их применению. Состав микроводорослей является важным фактором, влияющим на результат получения биотоплива. В Таблице 2.6 приведен биохимический состав различных штаммов микроводорослей. Видно, что биохимический состав сильно различается. Поэтому применение одного и того же метода получения биотоплива из различных штаммов с различным биохимическим составом может дать различные результаты. Это указывает на необходимость избирательного выбора как метода получения биотоплива, так и штамма микроводоросли.

Таблица 2.6. Биохимический состав различных микроводорослей.

Штамм	Содержание белков, масс. %	Содержание углеводов, масс. %	Содержание липидов, масс. %	Ссылка
<i>Aphanothese microscopica Nägeli</i> из коллекции University of Santa Maria, Бразилия	68.67 ± 1.05	9.35 ± 0.38	9.37 ± 0.28	[124]
<i>Chlorella vulgaris</i> обнаружены в озере Энугу, Нигерия	54.65 ± 0.07	12.09 ± 3.17	24.40 ± 0.09	[125]
<i>Spirulina maxima</i> из коллекции Center for the Study of Autotrophic Microorganisms of the National Research Council of Italy, Италия	70.24±4.84	9.88±1.75	6.22±0.37	[126]
	68.01±4.35	11.68±0.81	5.97±1.27	
<i>Spirulina platensis</i> из коллекции Center for the Study of Autotrophic Microorganisms of the National Research Council of Italy, Италия	71.56±3.07	10.58±1.33	7.24±0.83	[127]
	68.04±3.82	12.65±1.39	6.32±0.93	
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> из района Фес, Марокко	48	17	21	[127]
<i>Chlorella pyrenoidosa</i> из района Фес, Марокко	57	26	2	

<i>Chlamydomonas sp. KIOST-1</i>	58.8 ± 0.2	18.5 ± 1.0	22.7 ± 1.2	[128]
<i>Chlorella sp. F&amp;M-M49</i>	45.4 ± 1.57	24.2 ± 0.60	22.8 ± 1.89	[129]
<i>Chlorella vulgaris CCAP211-11b</i>	44.1 ± 1.18	26.6 ± 2.85	22.0 ± 2.13	
<i>Chlorella sorokiniana IAM C-212</i>	40.5 ± 0.16	26.8 ± 0.23	24.3 ± 0.76	
<i>Chlorella sp. PRODI</i>	39.9 ± 0.84	28.3 ± 0.46	28.1 ± 0.20	
<i>Chlorella sp. PAVV2P2</i>	45.3 ± 2.15	27.1 ± 0.61	20.0 ± 1.28	
<i>Chlorella sp. IRT2</i>	38.0 ± 1.84	35.2 ± 0.67	20.5 ± 0.03	
<i>Chlorella sp. BdR3</i>	25.8 ± 3.05	35.6 ± 3.08	26.0 ± 0.04	
<i>Chlorella sp. MACH1</i>	39.4 ± 3.37	29.7 ± 4.84	25.6 ± 0.24	
<i>Chlorella sp. CH2</i>	39.3 ± 1.63	28.8 ± 0.25	23.1 ± 0.03	
<i>Picochlorum sp.</i> из района Сиди-Мансур, Тунис	44.0±0.2	31±0.9	16.3±0.15	
<i>B. braunii</i> из коллекции Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Франция	-	0.4	62	[131]
	-	9	63	
	-	20	43	
	-	32	53	
	-	3	35	
<i>Scenedesmus obliquus AS-6-1</i>	-	6.03	11.71	[132]
<i>Scenedesmus obliquus CNW-1</i>	-	16.11	9.17	
<i>Scenedesmus obliquus FSP-3</i>	-	6.61	10.48	
<i>Scenedesmus obliquus ESP-5</i>	-	7.05	8.32	
<i>Scenedesmus obliquus ESP-7</i>	-	12.63	9.74	
<i>Scenedesmus obliquus CNW-N</i>	-	16.30	10.32	
<i>Chlorella vulgaris FSP-E</i>	60.38	12.16	11.61	[133]
<i>Chlorella vulgaris FSP-E</i>	21.09	54.13	19.03	
<i>Chlorella vulgaris ESP-6</i>	47.78	18.16	12.74	
<i>Chlorella vulgaris ESP-6</i>	22.84	48.59	15.28	
<i>Chlamydomonas orbicularis Tai-04</i>	33.97	34.05	7.35	
<i>Chlamydomonas orbicularis Tai-04</i>	20.19	47.35	13.82	
<i>Chlamydomonas sp. KNM0029C</i>	24.2	50.5	19.0	[134]
<i>Spirulina platensis</i> приобретена у Earthrise	48.36±0.50	30.21±0.26	13.30±1.50	[135]

Nutritional, LLC, США				
<i>Nannochloropsis oculata</i> (strain CCMP525)	74.7	19.4	-	[136]
<i>Nannochloropsis oculata</i> (strain CCMP525)	58.1	13.2	23.0	

## 2.5.2. Химия процесса

В настоящее время механизм ГТС микроводорослей является предметом многочисленных исследований, и влияние различных факторов (температура, катализатор, время выдержки на максимальной температуре и т.д.) все еще остается не вполне изученными, но все же можно отметить некоторые закономерности данного процесса. При высокой температуре и давлении водородные связи становятся слабее, за счет условий проведения ГТС появляются  $H^+$  и  $OH^-$  для кислотных и щелочных реакций, таких как гидролиз. Эти свойства изменяются в сверхкритических условиях, где преобладают радикальные реакции, усиливая реакции газификации [55]. В горячей сжатой жидкой воде, близкой к критической точке (374 °C и 22.1 МПа), происходит конкуренция между двумя реакциями: гидролизом и реполимеризацией [56]. Первая из них имеет большее значение на ранних стадиях процесса, когда микроводоросли разлагаются и деполимеризуются на небольшие соединения. При увеличении времени реакции или температуры может происходить повторная полимеризация, конденсация и разложение компонентов из разных фаз. Это может привести к увеличению выхода биоугля и газа и снижению выхода бионефти [56]. Это согласуется с тем, что вязкость бионефти уменьшается с увеличением времени выдержки на максимальной температуре [56].

### 2.5.2.1. Конверсия липидов

Липиды микроводорослей обычно находятся в форме триацилглицеринов (ТАГ), главным образом, алифатического характера. Они состоят из глицеринового остова, связанного с тремя жирными кислотами. Глицерин является одним из продуктов, получаемых в результате гидролиза ТАГ. С помощью гидротермальной обработки глицерин превращается в метанол, ацетальдегид, пропионовый альдегид, акролеин, аллиловый спирт, этанол и формальдегид, а также газообразные продукты, главным образом  $CO$ ,  $CO_2$  и  $H_2$ . Жирные кислоты обладают более высокой термостабильностью, но они могут превращаться в углеводороды с длинной цепью [137].

### **2.5.2.2. Конверсия белков**

Белки представляют собой полимеры аминокислот, связанных пептидными связями, которые быстро гидролизуются в условиях ГТС. Аминокислоты подвергаются дальнейшему декарбоксилированию с образованием углекислоты и аминов и дезаминированию с образованием аммиака и органических кислот. Продукты этих реакций могут затем полимеризоваться в углеводороды с длинной цепью и структуры типа ароматического кольца [137].

### **2.5.2.3. Конверсия углеводов**

Углеводы распадаются на полярные водорастворимые органические вещества, такие как органические кислоты, альдегиды, бензолы и спирты, которые несут значительное количество кислорода. Структуры альдегидного и бензольного типа могут дополнительно производить более крупные углеводороды, которые затем являются частью бионефти [138].

## **2.5.3. Параметры процесса гидротермального сжижения**

### **2.5.3.1. Температура**

Температура является важным параметром в процессе ГТС. Обычно под температурой процесса ГТС подразумевается температура выдержки на максимальной температуре. Типичные рабочие температуры, указанные в литературе, находятся в диапазоне 250–374 °С [138-140]. В докритических условиях повышение температуры реакции увеличивает выход бионефти. Кроме того, свойства бионефти сильно зависят от температуры реакции [138-140] (Таблица 2.7). Повышение температуры приводит к снижению содержания кислорода и, как следствие, к более высокому значению высшей теплотворной способности. Содержание азота также увеличивается из-за увеличения дегградации белка при увеличении температуры. Превышая критическую точку воды (374 °С), выход бионефти начинает снижаться. Сверхкритическая вода усиливает радикальный крекинг молекул бионефти с образованием более легких и летучих соединений, образующих газ, что согласуется с более высокими выходами газа в сверхкритических условиях [141].

В докритическом диапазоне температур выход органических веществ в водной фазе уменьшается с ростом температуры, что указывает на то, что более высокие температуры способствуют превращению промежуточных водорастворимых продуктов в бионефть. С другой стороны, выход газа увеличивается с более высокими температурами [139]. Выход твердого вещества уменьшается с более высокими температурами [139].

Таблица 2.7. Влияние различных параметров проведения гидротермального сжижения различных штаммов микроводорослей.

Название штамма	T, °C	t, мин	Содержание бионефти, масс. %	C, масс. %	H, масс. %	N, масс. %	S, масс. %	Ссылка
Sargassum tenerrimum, отобранные в Анджуна на севере Гоа, Индия	260	15	11.5	-	-	-	-	[142]
	280	15	16.33	-	-	-	-	
	300	15	13.67	-	-	-	-	
Spirulina platensis, приобретенная у Superfoods Inc, Филиппины	280	15	35	-	-	-	-	[143]
	280	30	45	-	-	-	-	
	280	45	41	-	-	-	-	
	320	15	33	-	-	-	-	
	320	30	32	-	-	-	-	
	320	45	32	-	-	-	-	
	350	15	30	-	-	-	-	
	350	30	34	-	-	-	-	
Два штамма Chlorella из коллекции Arizona Center for Algae Technology and Innovation (AzCATI), США	280	30	33	72.89	12.09	5.74	-	[144]
	320	20	40	77.67	12.72	7.34	-	
	280	30	35	77.80	13.64	2.50	-	
	320	30	50	79.53	13.07	4.76	-	
Три штамма Nannochloropsis из коллекции Arizona Center for Algae Technology and	280	30	51	76.75	13.23	2.48	-	
	320	30	57	79.11	12.90	5.37	-	
	280	30	57	77.34	14.19	3.74	-	
	320	30	66	78.72	14.44	4.64	-	
	280	30	45	76.36	12.15	4.43	-	
	320	30	49	78.53	12.98	6.66	-	

Innovation (AzCATI), США								
Два штамма Scenedesmus из коллекции Arizona Center for Algae Technology and Innovation (AzCATI), США	280	30	52	77.95	12.28	2.61	-	
	320	30	55	78.58	13.76	3.91	-	
	280	30	31	72.73	11.80	4.99	-	
	320	30	51	76.49	12.53	5.76	-	
Tetraselmis sp., Muradel Pty Ltd in Karratha, Австралия	330	60	65	71	9.5	5	0.6	[145]
C. vulgaris, приобретена из неизвестного коммерческого источника	300	60	19.6	72.1	10.1	4.6	<0.2	[146]
	350	60	22.4	74.0	12.9	4.3	<0.2	
Desmodesmus sp., приобретен у Ingrepro B.V., Нидерланды	175	5	8.6	64.2	9.0	0.4	-	[147]
	250	5	26.7	71.5	8.9	4.1	-	
	300	5	40.5	72.4	9.0	6.3	-	
	325	5	40.7	72.9	8.6	6.3	-	
	350	5	45.3	73.1	8.6	6.2	-	
	175	60	13.5	68.1	9.2	1.0	-	
	250	60	37.0	72.8	8.9	5.9	-	
	300	60	46.6	75.0	8.8	6.0	-	
	325	60	41.2	74.4	8.8	6.0	-	
	350	60	46.5	75.8	9.1	6.0	-	
Nannochloropsis sp. приобретен у Reed	200	60	27±8	74.6±0 .13	10.8±0. 11	2.4±0.04	0.44±0. 12	[138]
	250	60	38±2	75.0±0 .04	10.2±0. 09	4.1±0.01	0.55±0. 06	

Mariculture, Inc., США	300	60	32±6	75.2±0 .05	10.3±0. 02	4.3±0.02	0.79±0. 05	
	350	60	43±2	76.0±0 .08	10.3±0. 00	3.9±0.02	0.89±0. 04	
Chlorella vulgaris из коллекции University of Leeds, Великобритания	300	60	46.6	75.9±0 .2	9.0±0.2	5.3±0.2	0.4±0.0	[148]
	350	60	35.8±0.3	70.7±1 .0	8.6±0.1	5.9±0.1	0.0±0.0	
Chlorogloeopsis fritschii из коллекции Plymouth Marine Laboratories, Великобритания	300	60	38.6	66.5±0 .9	7.2±0.3	6.8±0.1	0.4±0.1	
Scenedesmus dimorphous из коллекции University of Leeds, Великобритания	350	60	27.1±0.8	73.0±1 .5	8.2±0.2	5.7±0.1	0.5±0.0	

### 2.5.3.2. Время выдержки

Время выдержки определяется как период, в течение которого поддерживается максимальная температура ГТС, без учета периодов нагрева и охлаждения. Оптимальное время выдержки зависит от максимальной температуры, но в большинстве экспериментальных исследований составляет 30-60 мин [139, 146].

### 2.5.3.3. Давление

Обычно давление в процессе ГТС определяется температурой процесса, составом и количеством биомассы, количеством воды или со-растворителя и объемом реактора, из парциальных давлений которых определяется общее давление. Давление паров воды однозначно определяется температурой при наличии в реакторе воды в жидком виде.

Давление газообразных продуктов ГТС биомассы зависит от объема, который занимает газовая фаза в реакторе, и от количества загруженных исходных веществ.

При увеличении давления сильно меняются такие свойства воды, как вязкость и плотность, а также смещается равновесие по принципу Ле Шателье. При высоких давлениях такие реакции, как дегидратация и декарбоксилирование подавляются, и одновременно усиливаются реакции полимеризации и конденсации [149]. При этом, проведено немного исследований о влиянии давления на физико-химические свойства продуктов ГТС.

#### **2.5.3.4. Скорость нагрева**

Скорость нагрева является параметром, влияющим на ГТС, так как она определяет температуру внутри реактора, то есть температуру происходящих химических реакций. Если температура определяется как температура реактора, а скорость нагрева невелика (до 5-10 °С/мин), то скорость нагрева не будет оказывать какого-либо значительного влияния на ГТС. Если же скорость нагрева большая (например, 20 °С/мин и более), то температура внутри реактора будет запаздывать за расчетной температурой при расчете ее через скорость нагрева. Поэтому в большинстве работ выбираются малые скорости нагрева (2-5 °С/мин) с определением температуры внутри реактора с помощью подсоединённой к реактору термопары.

#### **2.5.3.5. Катализаторы**

Считается, что каталитическое ГТС микроводорослей помогает улучшить различные свойства бионефти [141]. Катализаторы делятся на два вида: гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные катализаторы ГТС – это вещества, растворенные в воде, как правило, это кислоты, щелочи или соли щелочных металлов [141]. Гомогенные катализаторы приводят к увеличению уровня pH среды [150], что препятствует дегидратации молекул микроводорослей [146], а также увеличивает декарбоксилирование [151].

Гетерогенные катализаторы: образуют отдельную фазу катализатора от реагентов или продуктов [141, 150], эффективность которых исследовалась в работе [152], в работе [153], в работе [154] и других. Однако эффективность их еще не изучена до конца.

В Таблице 2.8 представлены результаты каталитического и безкаталического ГТС. Хотя параметры проведения ГТС различны, но видно, что использование катализаторов может оказать положительных эффект на процесс ГТС [155]. Также стоит отметить, что применение катализаторов возможно при многостадийной конверсии биомассы в бионефть [156].

Таблица 2.8. Результаты исследования выхода бионефти в процессе гидротермального сжижения.

Штамм микроводорослей	Температура, °С	Время выдержки, мин	Катализатор	Выход, %	Источник
<i>Cyanobacteria sp.</i>	325	45-60	-	21.10	[157]
<i>Bacillariophyta sp.</i>	325	45-60	-	18.21	[157]
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	280	120	-	39.4	[158]
<i>Aurantiochytrium sp. KRS101</i>	400	10	-	51.22	[159]
<i>Nannochloropsis sp.</i>	600	1	-	67	[160]
<i>Nannochloropsis sp.</i>	250	60	нано Ni/SiO <sub>2</sub>	30.0	[153]
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	300	20	HZSM-5	34.02	[154]
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	300	20	Ce/HZSM-5	49.87	[154]
<i>Spirulina/Chlorella</i>	350	60	1 М Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20.0/27.3	[146]
<i>Spirulina/Chlorella</i>	350	60	1 М KOH	15.2/22.4	[146]
<i>Spirulina/Chlorella</i>	350	60	1 М HCOOH	14.2/19.1	[146]
<i>Spirulina/Chlorella</i>	350	60	1 М CH <sub>3</sub> COOH	25.3/204	[146]
<i>Nannochloropsis oc./Chlorella vulgaris</i>	350	60	Co/Mo	25.5/38.7	[152]
<i>Nannochloropsis oc./Chlorella vulgaris</i>	350	60	Ni/Al	18.1/30	[152]
<i>Nannochloropsis oc./Chlorella vulgaris</i>	350	60	Pt/Al	30.2/38.9	[152]

### 2.5.3.6. Со-растворители

Со-растворители можно отнести к гомогенным катализаторам, но их частое применение заслуживает выделения в качестве отдельной подглавы. Среди со-растворителей ГТС вода является наиболее часто используемой для процессов сжижения, поскольку она наименее дорогая, легкодоступная и демонстрирует благоприятные химические свойства. Вода действует как реакционная среда, растворитель и катализатор для поддержки различных реакций в ходе ГТС. Некоторые из наиболее распространенных со-растворителей - это ацетон,

метанол, этанол, дихлорметан, н-гексан и н-гептан. Часто эти растворители используются в качестве со-растворителя с водой. В работе [161] в качестве со-растворителя использовали ацетон, пропанол, бутанол, метилэтилкетон для сжижения и обнаружили, что смесь ацетона и воды дает тяжелую нефть с меньшей вязкостью. В работе [162] провели ГТС в реакторе периодического типа объемом 1.8 л при температуре 300 °С с временем выдержки на максимальной температуре в 30 мин. В реактор помещали 120 гр *Arthrospira platensis* и 480 мл дистиллированной воды с различными растворителями в различных пропорциях между растворителем и дистиллированной водой. В эксперименте без растворителя получили выход бионефти около 35 %, выход водной фазы около 40 масс. %, выход биоугля менее 10 масс. %. Использование растворителей благоприятно сказалось на выходе бионефти, максимальный выход которой составил около 58 масс. %.

### 2.5.3.7. Соотношение биомассы и растворителя

Соотношение биомассы и растворителя является важным параметром процесса ГТС. Вода необходима для гидролиза, чтобы действовать как растворяющая среда. В случаях, когда соотношение биомассы и воды очень низкое, выход будет низким. Для соотношения биомассы и воды, где концентрация биомассы очень высока, будет недостаточно ионов  $H^+$  и  $OH^-$  для поддержки гидролиза биомассы. В высококонцентрированном сырье неконвертированная биомасса должна конкурировать с другими промежуточными реакциями гидролиза за воду, что приводит к увеличению промежуточной концентрации в водной фазе и бионефти. Эта повышенная промежуточная концентрация приводит к более высокой вероятности реакций реполимеризации, что приводит к образованию большего количества твердого остатка [163]. Более того, очень большое количество биомассы по отношению к доступной воде может ограничить доступность воды для сольволиза и процесса гидратации, что приводит к неполной деградации биомассы, оставляя неконвертированный твердый остаток [164]. При этом, более высокая загрузка биомассы увеличивает выход бионефти, снижает потери углерода в системе, уменьшает стоимость производства бионефти. В работе [165] провели ГТС *Arthrospira platensis* в реакторе периодического действия объемом 100 мл для 8 гр *Arthrospira platensis* и различном количестве деионизированной воды (от 1 к 1 до 7 к 1 по сухой массе *Arthrospira platensis*). ГТС проводили на температурах от 230 до 290 °С с шагом в 10 °С с временем выдержки на максимальной температуре от 10 до 120 мин. Получили, что соотношение 4 к 1 деионизированной воды к сухой массе *Arthrospira platensis* является оптимальным для максимального выхода бионефти. А при проведении ГТС при различных температурах получили, что температура 260 °С является оптимальной с точки зрения выхода бионефти.

При росте температуры до 260 °С показали рост выхода бионефти, а при 270 °С, 280 °С и 290 °С показано линейное падение выхода бионефти от значения 260 °С.

#### 2.5.4. Продукты гидротермального сжижения микроводорослей *Arthrospira platensis*

Продуктами ГТС микроводорослей являются: бионефть, водный раствор, биоуголь (твердый остаток), газовая фаза. На Рис. 2.8 представлены примерные диапазоны по массовому распределению продуктов ГТС микроводорослей.

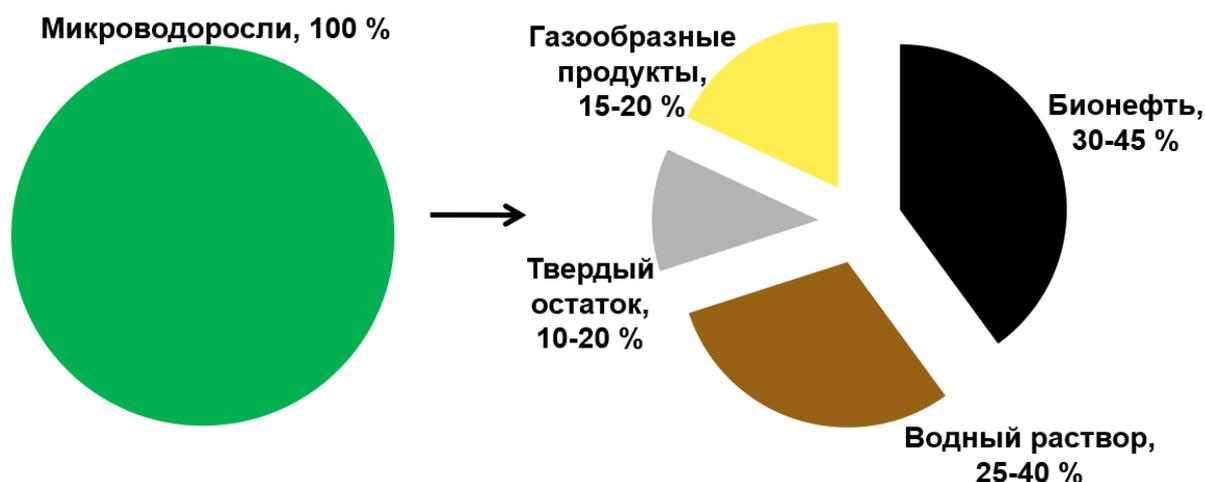


Рисунок 2.8 – Типичное массовое распределение продуктов гидротермального сжижения микроводорослей.

##### 2.5.4.1. Бионефть

Бионефть является темной, вязкой жидкостью. Удельная теплота сгорания, получаемой бионефти, сравнима с удельной теплотой сгорания ископаемой нефти [166], отличаются они по элементному составу (содержанием азота и кислорода, например), фракционному составу, химическому составу. При получении бензина из ископаемой нефти содержание азота в бензине существенно падает, при этом при получении бензина из бионефти не вызывают сравнимого изменения в количестве азота (в данном случае количество азота уменьшается сильно меньше) [166].

Физические и химические свойства бионефти сильно зависят от сырья и условий получения бионефти. Это сложная смесь из большого числа соединений с широким диапазоном молекулярной массы. Частичная характеристика бионефти может быть получена с помощью ГХ анализа, но большинство тяжелых соединений не вымывается в колонку и остается нехарактерным [146]. Основная проблема, связанная с бионефтью, заключается в его

высоком содержании азота, обычно около 5–7%, что приводит к высоким выбросам  $\text{NO}_x$  при сгорании.

#### **2.5.4.2. Водный раствор**

Водный раствор представляет собой смесь органических и питательных веществ, удельная теплота сгорания водного раствора слегка превышает 10 кДж/г, что является дополнительным подтверждением наличия соединений, которые можно использовать в качестве энергоисточника [167]. Перспективными направлениями использования водной фазы являются применение в качестве одного из компонентов питательной среды в процессе культивирования микроводорослей [168] или в качестве добавки к удобрениям [168].

#### **2.5.4.3. Газообразная фракция**

Газовая фракция дает определенный выход от исходного органического вещества, присутствующего в микроводорослях [167].  $\text{CO}_2$  - основной газообразный продукт гидротермальной обработки, за которым следует  $\text{H}_2$ . Полученный  $\text{CO}_2$  может быть рециркулирован в систему производства микроводорослей, в то время как  $\text{H}_2$  может быть использован для дальнейшей гидроочистки бионефти. Перспективным направлением использования газовой фракции является использование диоксида углерода в качестве питательной среды при культивировании микроводорослей [155].

#### **2.5.4.4. Твердый остаток**

Гидротермальная обработка микроводорослей также дает твердый остаток с высоким содержанием золы и очень небольшим количеством водорода, серы и азота [167]. Эти твердые остатки содержат некоторые питательные вещества, что делает их привлекательными в качестве почвенной добавки [155], для повторного использования в качестве питательной среды для выращивания микроводорослей [169] или его использования в очистке сточных вод [169].

### **2.5.5. Отделение бионефти от остальных продуктов гидротермального сжижения**

#### **2.5.5.1. Отделение бионефти с использованием растворителя**

После ГТС необходимо разделить различные полученные фракции. Обычно используют органический растворитель (дихлорметан, хлороформ, ацетон, тетрагидрофуран или гексан) для отделения бионефти от водной и твердой фаз, но не всегда учитывается влияние этого растворителя на выход и качество бионефти. В работе [170] протестировали несколько органических растворителей для разделения продуктов ГТС и обнаружили, что

растворимость молекул бионефти в них различалась. Как выход бионефти, так и ее состав зависели от используемого растворителя. Для тех же штаммов и тех же условий процесса выходы варьировались от 39% с деканом и гексадеканом до 30% с дихлорметаном. Это указывает на то, что тип и количество растворителя, используемые для разделения различных продуктов ГТС, могут оказывать сильное влияние на выход и свойства бионефти, хотя в настоящее время данных на этот счет недостаточно.

Органический растворитель увеличивает общую стоимость процесса и требует дальнейшего испарения, что может привести к испарению более легких соединений бионефти вместе с растворителем, тем самым снижая выход. Этот метод разделения используется, как правило, для извлечения небольших объемов продукта, полученных в ходе лабораторных экспериментов. Однако, если необходимо проводить непрерывную операцию разделения, возможно, стоит проводить ее под действием силы тяжести, поскольку бионефть и водная фаза, образуют отдельные фазы.

#### **2.5.5.2. Отделение бионефти без использования растворителя**

При отделении бионефти без использования растворителя применяют механическое отделение бионефти от водного раствора. В данном случае продукты ГТС после проведения сжижения помещаются в стеклянную посуду (посуда выбирается так, чтобы слой бионефти составлял от нескольких сантиметров). Так как бионефть и водный раствор являются несмешивающимися жидкостями, то отделение бионефти возможно с помощью лабораторной ложечки или других приспособлений, позволяющих механически отделить бионефть от водного раствора. В таком случае удастся отделить бионефть без использования дополнительных соединений из водного раствора.

### **2.6. *Arthrospira platensis* для утилизации CO<sub>2</sub> и получения бионефти**

#### **2.6.1. Характеристики *Arthrospira platensis***

Род *Arthrospira* коммерчески используется во многих областях, в основном, в пищевой и сельскохозяйственной промышленности, медицине, косметологии [171]. На 2020 год рынок *Arthrospira* оценивался в 629,6 миллионов долларов [98]. Количество компаний, производящих *Arthrospira*, достаточно велико: только в Китае компаний-производителей насчитывалось 60 на 2015 год, которые произвели 9600 тонн сухого продукта [98]. В Европе на 2021 год около половины компаний, производящих микроводоросли, занимаются производством *Arthrospira* [98]. Коммерческое название всех микроводорослей из рода *Arthrospira* – спирулина (*spirulina*) [98]. В настоящее время *Arthrospira platensis* и *Arthrospira*

*maxima* – два основных культивируемых штамма из рода *Arthrospira* [98, 171]. По данным работы [172] на 2017 год *Arthrospira Platensis* – самая культивируемая микроводоросль.

*Arthrospira platensis* представляет собой нитчатую цианобактерию (сине-зеленую микроводоросль). Нити *Arthrospira platensis* – это спиралеобразные трихомы, с однородными и узкими винтами диаметром 0.5-3.0 мкм [171]. Удлинение нити происходит путем деления клеток по всей длине нити. При этом геометрические размеры трихома различны от штамма к штамму [173]. В [173] привели морфологические характеристики для 3 различных штаммов *Arthrospira platensis* из Мексики. Получили различие в геометрических размерах нити в несколько раз.

Стоит отметить, что условия окружающей среды при культивировании *Arthrospira platensis* могут приводить к изменению морфологических характеристик микроводоросли, влиять на биохимические процессы в клетках и другие характеристики (скорость роста биомассы, скорость биофиксации, потребность в питательных элементах, экспрессию генов и т.д.) [171, 172, 174-178], поэтому условия окружающей среды важно учитывать. Поскольку штаммы *Arthrospira platensis* могут различаться друг от друга, поэтому данные из литературы стоит сравнивать лишь с оценочной точки зрения. Для сравнения в Таблице 2.9 приведены биохимические составы штамма *Arthrospira platensis* по различным источникам. В работе [179] провели сравнительный биохимический анализ 5 штаммов *Spirulina* из Алжира, Чада и США, который показал, что при сравнении штаммов влажность и зольность отличались почти в 2 раза, содержание углеводов и липидов почти в 5 раз, содержание белков почти в 3 раза. В работе [180] культивировали *Arthrospira platensis* при дефиците фосфора, содержание липидов отличалось в 1.5 раза. Аналогично при длительном культивировании при естественном освещении биохимический состав будет меняться от времени [7, 181]. В целом, при различных типах освещенности биохимический состав будет различен [182, 183]. Также биохимический состав зависит от среды культивирования [75, 175-178, 184, 185]. Стоит учесть, что есть различие не только между штаммами из различных коллекций, но и в рамках поколений от одного штамма [186]. Последнее также важно, так как включает адаптивность штамма [174]. В работе [186] показали различие между 46 поколениями: при культивировании в среде дымовых газов показана активация некоторых генов, отвечающих за фиксацию и метаболизм некоторых соединений, которые не встречаются в среде атмосферных газов.

Таблица 2.9. Биохимический состав различных штаммов *Arthrospira platensis*.

Информация о штамме	Содержание белков, масс. %	Содержание углеводов, масс. %	Содержание липидов, масс. %	Ссылка
<i>Arthrospira platensis</i> SAG 21.99, обнаруженная в Namib-Naukluft National Park, Намибия	25 - 55	10 – 60	4 - 7	[180]
<i>Arthrospira platensis</i> M2 и M12 из коллекции Institute of BioEconomy, Италия	39.09 - 85.89	9.81 - 30.17	5.01 - 8.25	[182]
<i>Arthrospira platensis</i> SAG 21.99 из коллекции Sammlung von Algenkulturen der Universität Göttingen, Германия	15.93 ± 2.33 - 64.30 ± 6.85	19.17 ± 2.24 - 41.75 ± 2.0	4.96 ± 1.27 - 11.13 ± 1.45	[176]
<i>Arthrospira platensis</i> из коллекции Centre for Advanced studies in Botany, University of Madras, Индия	59.87 ± 2.10 - 71.17 ± 1.00	15.01 ± 0.61 - 26.97 ± 0.50	8.04 ± 0.62 - 13.79 ± 0.41	[178]
<i>Arthrospira platensis</i> rsemsu P (Bios) из коллекции Research Laboratory of Renewable Energy Sources of the Faculty of Geography of Moscow State University, Россия	47.7 ± 1.5 - 70.0 ± 0.6	-	4.2 ± 0.5 - 5.3 ± 1.1	[185]
<i>Spirulina</i> LEB 18 из коллекции Culture Collection of the Laboratory of Biochemical Engineering at Federal University of Rio Grande (FURG), Бразилия	44.4 ± 6.9 - 60.8 ± 4.0	14.4 ± 1.4 - 28.2 ± 3.7	8.3 ± 1.4 - 10.0 ± 1.2	[187]
<i>Arthrospira platensis</i> из коллекции Laboratory of Zootechnical Microbiology of the Faculty of Zootechnics and Food Engineering of São Paulo University, Campus of Pirassununga, Бразилия	18.0-52.4	23.2-65.7	7.1-18.4	[188]

### **2.6.2. Культивирование *Arthrospira platensis* при высоких концентрациях CO<sub>2</sub> и в дымовых газах**

В Таблице 2.10 представлен опыт по культивированию *Arthrospira platensis* при различных высоких концентрациях CO<sub>2</sub> и в дымовых газах. В целом, для роста *Arthrospira platensis* при высоких концентрациях CO<sub>2</sub> удастся подобрать условия устойчивого культивирования. Адаптация условий культивирования под высокие концентрации CO<sub>2</sub> включает в себя биологическую (подбор штаммов, консорциумов микроорганизмов), химическую (подбор химического состава среды) и физическую адаптацию (подбор оптимальных температуры, интенсивности света, подвод и разбавление газового потока).

Таблица 2.10. Опыт культивирования микроводорослей *Arthrospira platensis* с использованием высоких концентраций CO<sub>2</sub> или дымовых газов.

Штамм	Условия газовой среды	Условия культивирования	Показатели эффективности	Источник
<i>Spirulina platensis</i> NIES 46	Различные концентрации CO <sub>2</sub> (0.01, 0.03, 0.07 и 1%) через перфорированный воздушный камень при расходе 0.3 об/мин	Рабочий объем реактора 1000 мл. Температуру поддерживали постоянной на уровне 25 ± 1°C, освещение осуществляли люминесцентными лампами дневного света с фотонной освещенностью 130 мкмоль/м <sup>2</sup> с.	Скорость роста при 0.07 и 0.03 % CO <sub>2</sub> оказалась практически одинаковой. При 1% CO <sub>2</sub> был показан самый низкий рост, хотя неорганический углерод оставался на уровне 50-60 мг/л и pH 7.5-8.0.	[189]
Штаммы <i>Spirulina</i> ( <i>LAMB171</i> , <i>LAMB172</i> , <i>LAMB220</i> ) из Laboratory of Applied Microalgal Biology, Ocean University of China	Концентрации CO <sub>2</sub> 2, 5, 10 и 15 % были достигнуты путем смешивания CO <sub>2</sub> с окружающим воздухом.	Был использован трубчатый фотобиореактор. Начальная плотность инокулята составляла 0,3 ± 0,02 г/л для каждого трубчатого фотобиореактора с рабочим объемом 650 мл. Было проведено три параллельных опыта, культивирование длилось 12 дней.	Наилучшая производительность по биомассе и самая высокая скорость фиксации CO <sub>2</sub> были получены при концентрации CO <sub>2</sub> 10% для всех трех исследованных штаммов <i>Spirulina</i> . Концентрация CO <sub>2</sub> 10% была отмечена как наиболее подходящая для производства биологически активных веществ. Наибольшая производительность по биомассе составила 272.12 мг/л	[190]

			сут для штамма <i>Spirulina LAMB171</i> при 10% CO <sub>2</sub> .	
<i>Spirulina platensis</i> PCC9108 из Pasteur Institute, Франция	Исследовали пять концентраций CO <sub>2</sub> : окружающий воздух в качестве контроля (0.036%), 4%, 6%, 8% и 10%.	Клетки культивировали в модифицированной культуральной среде, включающей BG-11 и ASN-III в соотношении 1:1 (об/об). Все эксперименты проводились с рабочим объемом 400 мл в 500-мл колбах Эрленмейера, а начальная концентрация биомассы составляла 0.1 г/л. Прерывистое освещение с фотопериодом 16 часов света: 8 часов темноты обеспечивалось с помощью четырех люминесцентных ламп мощностью 40 Вт, обеспечивающим интенсивность света 3200 люкс на поверхности сосуда. Чтобы сократить длительную лаг-фазу, культуры культивировали в обогащенном воздухе с 1% CO <sub>2</sub> в течение недели перед инокуляцией.	Максимальная производительность по биомассе зафиксирована при 8% CO <sub>2</sub> и составила 0.163 г/л сут	[191]

<p>Моноштамм <i>Spirulina platensis</i> из коллекции культур University of Texas, США, а также смешанная культура местных микроводорослей</p>	<p>Изучалось влияние концентрации CO<sub>2</sub> в диапазоне (2.5-20%).</p>	<p>Пилотная установка емкостью 250 л была разработана как восемь колонн диаметром 100 мм из полиэтилентерефталата, работающих последовательно. Среда Заррука.</p>	<p>Оптимальная производительность наблюдалась при концентрации CO<sub>2</sub> 10 %. Смешанная культура показала большее удаление ХПК и питательных веществ (~83% и &gt;99%), чем моноштамм во всех изученных условиях. Продуктивность по биомассе и скорость биофиксации углерода: 0.796–0.950 г/л·сут и 0.542–1.075 г(C)/л·сут.</p>	<p>[192]</p>
<p><i>Spirulina platensis</i> из коллекции ATCC (American Type Culture Collection) штамм 53844</p>	<p>Разные концентрации CO<sub>2</sub> (0.5, 2.5, 5.0, 7.5 и 10%) при непрерывном барботировании CO<sub>2</sub> со скоростью 0.5 л/мин, опыт длился 12 дней.</p>	<p>Среда Заррука, доведенная до конечного pH 9.0 ± 0.2. Эксперименты были проведены при различных температурах 15, 20, 25, 30 и 40 °C, и интенсивности света 60, 80, 100, 150 и 200 мкмоль/м<sup>2</sup>с.</p>	<p>Максимальная скорость биофиксации CO<sub>2</sub> составила 25.1 гCO<sub>2</sub>/м<sup>3</sup> ч, а максимальный удельный рост был достигнут при 2.5% CO<sub>2</sub>, 150 мкмоль/м<sup>2</sup> с при 25°C.</p>	<p>[193]</p>
<p>Девять штаммов <i>Spirulina</i>,</p>	<p>10% CO<sub>2</sub></p>	<p>Девять штаммов культивировали в столбчатых фотобиореакторах объемом 800 мл. Рабочий объем</p>	<p>Производительность штамма <i>Spirulina LAMB220</i> по биомассе составила 229.26 мг/ л сут. Далее</p>	<p>[194]</p>

полученные из Laboratory of Applied Microalgae Biology, Ocean University of China		составлял 650 мл, а начальная концентрация биомассы составляла (0.1±0.02) г/ л. Модифицированная среда Заррука.	два отобранных штамма были культивированы полунепрерывно для снижения выбросов CO <sub>2</sub> в водоемах площадью 605 м <sup>2</sup> , аэрируемых дымовыми газами угольной химии. Выход по сухой массе для двух штаммов составила 18.7 и 13.2 г/м <sup>2</sup> сут.	
<i>S. platensis</i> UTEX LB 2340 из University of Texas at Austin	Параметры исследования влияния концентрации CO <sub>2</sub> и расхода воздушной смеси: 3% CO <sub>2</sub> при 50 мл/мин, 3% CO <sub>2</sub> при 150 мл/мин, 6% CO <sub>2</sub> при 50 мл/мин и 6% CO <sub>2</sub> при 150 мл/мин.	Цилиндрический фотоавтотрофный биореактор имел диаметр 4 см, глубину 65 см и объем 400 мл. pH среды сразу после инокуляции составлял 9.5, температуру поддерживали на уровне 30°C. Интенсивность света была постоянной на уровне 110 мкмоль/м <sup>2</sup> с.	3% CO <sub>2</sub> при 150 мл/мин показали самую высокую скорость роста водорослей, в то время как 6% CO <sub>2</sub> при 150 мл/мин – самую низкую. pH среды снизился с 9.5 до 8.7-8.8 (3% CO <sub>2</sub> ) и 8.4-8.5 (6% CO <sub>2</sub> ).	[195]
<i>Spirulina</i> <i>platensis</i> из Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology,	Аэрация CO <sub>2</sub> от 0 % (воздух) до 100 %.	Фотобиореактор в виде стеклянной колонны (длина 0.5 м, внутренний диаметр 0.05 м, рабочий объем 0.007 м <sup>3</sup> ) использовали для культивирования микроводорослей. Его освещали светодиодной лампой с	Показано, что микроводоросли могли легко справляться с высокой концентрацией CO <sub>2</sub> , если pH среды поддерживался на определенном уровне.	[196]

Chinese Academy of Sciences		интенсивностью 100 мкмоль/м <sup>2</sup> с. Колонна аэрировалась воздухом с расходом 0.7 л/мин с различной концентрацией CO <sub>2</sub> . Температура культуральной жидкости 30 ± 1 °С. Модифицированная среда Заррука.		
<i>Spirulina platensis</i> штамм UTEX 1926, из коллекции культур University of Texas.	Смесь CO <sub>2</sub> и NO <sub>x</sub> , имитирующая дымовой газ.	Импульсное и периодическое культивирование проводили на установке, состоящей из плексигласовой колонки диаметром 6 см, высотой 80 см и рабочим объемом 1.5 л, которая непрерывно освещается белыми люминесцентными лампами (две или четыре лампы по 36 Вт), расположенными примерно в 20 см от его поверхности, обеспечивающими интенсивность света 90–125 мкмоль/м <sup>2</sup> с. Среда Шлёссера.	В ходе предварительных тестов продемонстрирована производительность по биомассе 86.8 мг/лсут, и снижение CO <sub>2</sub> 229 мг/сут. При периодическом культивировании удалось добиться снижения выбросов CO <sub>2</sub> 407 мг/сут, удаления NO <sub>x</sub> на 90.0 % и производительности по биомассе на уровне 188.7 мг/л сут.	[71]
<i>Spirulina maxima</i> (IFRPD 1183) из Institute of Research and Food	Микроводоросли выращивались с использованием дымового газа, вырабатываемого	Водоросли культивировали в открытых прудах с шириной 4 м, длиной 30 м и высотой 0.4 м. Водоросли культивировали при	Результаты показали, что источник углерода NaHCO <sub>3</sub> может быть уменьшен по сравнению со стандартной средой	[197]

<p>Products, Kasetsart University, Бангкок, Таиланд.</p>	<p>компанией Ratchaburi Electricity Generating Company Limited, Таиланд. Водоросли культивировали с 4 различными концентрациями CO<sub>2</sub>: базовый уровень (56.70 г CO<sub>2</sub>/ч), 1.5-кратный базовый уровень (85.05 г CO<sub>2</sub>/ч), 2-кратный базовый уровень (113.40 г CO<sub>2</sub>/ч) и в 2.5-кратный базовый уровень (141.75 г CO<sub>2</sub>/ч).</p>	<p>естественном освещении (690 мкмоль/м<sup>2</sup>/с) при 33-35 °С и перемешивали при 15 об/мин с помощью лопастного колеса. Температура дымового газа понижалась с 200 °С до 30 °С с помощью системы охлаждения.</p>	<p>Заррука с 16.8 до 8 г/л, обеспечивая выход свежей и сухой биомассы 206 и 21.57 кг соответственно в течение 30 дней культивирования. 2.5-кратный базовый уровень показал наибольшую производительность по биомассе.</p>	
<p><i>Spirulina platensis</i> из Research Center for Biotechnology, Indonesia Institute of Sciences</p>	<p>Микроводоросли выращивались с использованием дымового газа, вырабатываемого угольным котлом. Состав дымового газа: 4.85 об. % CO<sub>2</sub>, 343 ppm CO, 8 ppm SO<sub>2</sub> и 8.5 ppm NO<sub>2</sub>.</p>	<p>В качестве питательной среды использовались сточные воды бумажной фабрики: рН 7.3, ХПК 107 мг/л, БПК<sub>5</sub> 83.5 мг/л, концентрация взвешенных частиц 20,6 мг/л. Питательная среда была дополнена некоторыми химическими веществами, такими как мочевины в качестве источника азота (N) в количестве 0.05 г/л, KН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub> в качестве</p>	<p>Продуктивность 220 мг/л*сут или 39 г/м<sup>2</sup>*сут была получена при добавлении дымовых газов при расходе 0.75 л/мин.</p>	<p>[198]</p>

		<p>источника фосфора (P) в количестве 0.05 г/л и CaCO<sub>3</sub> для повышения pH среды в количестве 0.0002 г/л.</p> <p>Исследование проводилось в 4 стеклянных резервуарах длиной 39 см, шириной 29 см и высотой 39 см каждый. Каждый резервуар имеет площадь поверхности 0.1131 м<sup>2</sup> и объем 0.044 м<sup>3</sup>. В каждый резервуар добавляли культуру <i>Spirulina platensis</i> объемом 18 л и 2 л стоков бумажной фабрики в качестве среды, глубина воды в каждом резервуаре составляла 18 см. Дымовой газ, подавался дозирующим насосом с расходом 0.25 л/мин, 0.5 л/мин и 0.75 л/мин через диффузор, установленный на дне резервуара, в течение 17 минут каждый день.</p>		
<i>Spirulina</i>	Десульфурированные дымовые газы подавались в систему с расходом 1000 м <sup>3</sup> /ч с	Использовался фотобиореактор общим объемом 30 м <sup>3</sup> , занимаемого общий объем 100 м <sup>3</sup> .	Результаты исследования показали, что фотобиореактор способен фиксировать 2234 кг	[199]

	<p>давлением воздуха на выходе 500 мм вод. ст., для соединения использовалась 6-дюймовая ПВХ труба. Экспериментальный участок этого исследования был расположен на угольной электростанции Далин на юге Тайваня.</p>		<p>CO<sub>2</sub> в год. После вычета энергопотребления при работе фотобиореактора предполагаемое количество CO<sub>2</sub>, которое будет зафиксировано увеличенным реактором, составит 74 тонны/ га год.</p>	
--	--	--	--	--

Исследования по влиянию всех вышеперечисленных факторов адаптации одновременно осложнено их количеством, поэтому исследуют в рамках одной работы влияние одного или нескольких факторов адаптации, влияние некоторых из них приведены ниже.

Стоит отметить, что было проведено мало исследований по изучению влияния аэрации CO<sub>2</sub> на характер роста *Arthrospira platensis* [200]. В то же время для *Arthrospira platensis* было показано, что рост происходит лучше при аэрации CO<sub>2</sub>, а также в системе с прерывистой аэрацией легче поддерживать постоянный pH по сравнению с непрерывной подачей углекислого газа [190]. В то же время критические концентрации CO<sub>2</sub> приводят к снижению скорости роста микроводорослей [190]. Необходимо учитывать эффективность использования CO<sub>2</sub> для роста микроводорослей, поскольку только часть углерода из углекислого газа будет расходоваться на фотосинтез [190]. Эффективность использования, в свою очередь, показывает зависимость от газожидкостного переноса CO<sub>2</sub> [190]. Рост *Arthrospira platensis* ускоряется при скорости аэрации 150–500 мл×мин<sup>-1</sup>, а при скорости аэрации 2000 мл×мин<sup>-1</sup> и выше наблюдается снижение скорости роста микроводорослей [201]. В [200] был проведен анализ влияния дефицита питательных веществ (изученных по азоту и фосфору) на рост микроводорослей *Arthrospira platensis* в зависимости от скорости подачи CO<sub>2</sub> при различных концентрациях CO<sub>2</sub>, азота и фосфора. В [200] было показано, что скорость роста биомассы зависит от скорости подачи CO<sub>2</sub> и его концентрации. В этом случае скорость роста также снижалась при высоких скоростях. В то же время скорость аэрации практически не влияла на концентрации азота и фосфора. Кроме того, как малые, так и большие концентрации азота в исходной среде культивирования приводят к более быстрому снижению скорости роста микроводорослей. А когда источник азота в питательной среде истощается, рост микроводорослей не прекращается, а продолжается за счет изменения состава биомассы [200].

Концентрация диоксида углерода в процессе культивирования также влияет на биохимический состав микроводорослей. В работе [201] при культивировании микроводорослей *Arthrospira platensis* при непрерывном культивировании в трубчатом фотобиореакторе в качестве источника углерода использовали чистый CO<sub>2</sub>, а в качестве источника азота использовали аммиак; затем при достаточном количестве азота в питательной среде концентрация белков увеличивается вместе со скоростью разбавления, изменяясь от 23.78 до 57 масс. % белка. В [187] показано, что уменьшение источника азота приводит к снижению скорости роста *Arthrospira platensis*, снижению концентрации белков и повышению концентрации углеводов. Кроме того, в [190] было показано, что при культивировании различных штаммов *Arthrospira platensis* в колончатом фотобиореакторе при различных концентрациях CO<sub>2</sub> концентрация белка имеет отрицательную корреляцию с концентрацией углеводов. Более того, с увеличением концентрации CO<sub>2</sub> концентрация белков снижается с 68

до 61 масс. %. В то же время в работе приведены данные, показывающие, что концентрации белков для различных штаммов *Arthrospira platensis* могут составлять от 23.78 до более чем 60 масс. % в зависимости от различных условий [190].

### **2.6.3. Получение бионефти из *Arthrospira platensis***

В данной части обзора освещены основные методы анализа бионефти: значение выходов продуктов ГТС, CHNS анализ, термические методы анализа, ИК-Фурье спектроскопия и ГХ-МС. Выбор данных методов обусловлен анализом литературы: в статьях по бионефтям часто применяют многие из этих методов (часто применяют только эти методы). Также стоит отметить, что данные методы примечательны обширностью предоставляемой информации о бионефти из *Arthrospira platensis*.

#### **2.6.3.1. Выход продуктов гидротермального сжижения *Arthrospira platensis***

В Таблице 2.11 приводятся значения выхода бионефти при проведении ГТС *Arthrospira platensis*, культивированной при атмосферной концентрации CO<sub>2</sub>. При определении параметров проведения ГТС и анализа его результатов значения выходов продуктов ГТС являются важным аналитическим методом анализа. Анализ различных условий проведения ГТС *Arthrospira platensis* проводился в большом количестве работ [75, 139, 148, 162, 165, 166, 202-220]. При этом, работы проводились только для *Arthrospira platensis*, культивированной при атмосферной концентрации газов. ГТС *Arthrospira platensis*, культивированной при высоких концентрациях CO<sub>2</sub> не проводились. Для *Arthrospira platensis*, культивированной при атмосферной концентрации газов, основные направления исследований связаны с изучением влияния температуры, времени выдержки, отношения массы воды к сухой массе микроводорослей, влияния катализаторов ([219]), влияния растворителей при экстракции на выход продуктов ГТС (в основном используют ДХМ для экстракции бионефти [202, 217, 219, 220]), ГТС *Arthrospira platensis* совместно с различной биомассой ([215, 216]), поиск путей по уменьшению выхода водной фазы за счет увеличения выхода бионефти. Последнее важно, так как в водной фазе накапливается до 40 % углерода и до 50 % азота [148], а удельная теплота сгорания водной фазы составляет 8.5, 9.3, 10.0 кДж/г при температуре проведения ГТС 270, 300, 330 °С соответственно [208].

Таблица 2.11. Выход бионефти при гидротермальном сжижении *Arthrospira platensis*, культивированной при атмосферной концентрации CO<sub>2</sub>.

V, мл	M'', гр	M', гр	T, °C	t, мин	Бионефть, масс. %	Ссылка
50	30	3	340	50	30	[220]
1000	240	60	270	30	49.98	[219]
1000	240	60	270	30	59.85	[219]
1000	240	60	270	30	59.12	[219]
50	30	3	300	30	28.5	[218]
50	30	3	300	60	36.7	[218]
50	30	3	320	30	32.4	[218]
50	30	3	350	10	19.9	[218]
50	30	3	350	50	30.1	[218]
500	90	10	220	60	19.1	[217]
500	90	10	260	60	33.3	[217]
500	90	10	300	60	21.4	[217]
50	30	3	340	30	35.67	[216]
400	150	50	375	10	38	[214]
660	220	24	300	60	35.5	[148]
30	12	3	330	60	35.1	[211]
500	150	30	240	60	12.4	[210]
500	150	30	280	60	26.5	[210]
500	150	30	330	60	37.2	[210]
900	500	150	270	60	27.3	[208]
900	500	150	300	60	27.6	[208]
900	330	100	330	60	32.6	[208]
900	500	150	270	60	34.6	[207]
900	500	150	300	60	38.8	[207]
900	330	100	330	60	45.7	[207]

Примечание: V- объем реактора, M'- масса микроводорослей, M''-масса растворителя.

Изучение влияния температуры на выход продуктов ГТС проводилось в работах [139, 165, 206-210, 212, 215-217]. Считается, что при увеличении температуры происходит усиление реакции Майяра, что должно приводить к увеличению выхода бионефти [165]. Так как в

*Arthrospira platensis* массовая доля белков велика по сравнению с другими водорослями [165, 215], то реакция Майяра будет вносить существенный вклад в выход бионефти по мере увеличения температуры ГТС. Увеличение выхода бионефти должно, в таком случае, сопровождаться уменьшением выхода суммы масс других продуктов (суммы масс водной фазы, газовой фазы и биоугля). В основном, в работах наблюдалось уменьшение массовой доли биоугля, увеличение доли газовой фазы и уменьшение доли водной фазы при увеличении температуры проведения ГТС. В основном, диапазон 300-350 °С является оптимальным с точки зрения максимального выхода бионефти.

В работах исследовали влияние времени выдержки на выход бионефти при различных максимальных температурах проведения ГТС [139, 162, 165, 216, 218]. Для выбора оптимального времени и температуры проведения ГТС стоит внести пояснения: во всех работах выше исследовалось влияние температуры и времени выдержки на выход продуктов для штамма *Arthrospira platensis*. При этом важным остается то, что штамм *Arthrospira platensis*, культивированный в различных лабораториях, будет отличаться по биохимическому составу и по содержанию С, Н, N, S, О элементов (а также по содержанию золы). Также в работах различны соотношения загруженной сухой массы *Arthrospira platensis* к воде (данный показатель исследовался редко [139, 165]), а также оставшееся свободное пространство в реакторе для газовой фазы (данный показатель влияет на создаваемое в процессе ГТС давление в реакторе). С учетом неизученной кинетики ГТС выбор времени выдержки на максимальной температуре и самой максимальной температуры ГТС являются приблизительными. Поэтому при проведении ГТС можно говорить о диапазонах оптимальных максимальной температур и времени выдержки на данной температуре. По анализу источников диапазон 300-350 °С указывается в качестве оптимального диапазона с точки зрения выхода бионефти почти во всех работах. А время выдержки на максимальной температуре 45-60 мин является оптимальным.

В конце, остановимся на одном неисследованном вопросе проведения ГТС: количество загруженных исходных веществ для проведения сжижения влияет на давление в процессе ГТС, так как оно определяет свободное пространство в реакторе для газовой фазы. В данном свободном пространстве реактора в процессе ГТС протекают реакции между газообразными промежуточными соединениями, а также протекают реакции между жидкими и газообразными промежуточными соединениями (последние протекают на поверхности раздела жидкость-газ). В работах не часто приводятся данные по максимальному давлению в реакторе в процессе ГТС, в работах, в которых эти данные приводятся, значения давлений различны [165, 166, 202, 203, 207-210, 216, 217]. При этом, приводятся только максимальные давления, без динамики давления (что также связано с конструкцией реактора-автоклава и его

объемом: многие исследования по ГТС проводятся в реакторах объемом до 100-150 мл, конструкция которых не подразумевает наличие манометра). В работе [166] приводилась динамика изменения давления в процессе ГТС *Arthrospira platensis*. При этом, данные по давлению (как и по температуре и времени выдержки) являются ключевыми (наравне с используемой биомассой и катализаторами) при исследовании кинетики каких-либо реакций. При этом, стоит отметить, что полностью кинетику ГТС (механизмы реакций, константы скоростей реакций) изучить на данный момент не представляется возможным по причине протекания в процессе ГТС большого количества реакций, что можно оценить по количеству идентифицированных соединений в пробе бионефти [221].

На основании приведенного выше анализа можно выделить следующие нерешенные на данный момент задачи:

1. Кинетика процесса ГТС практически не изучена, на данный момент существует большое количество моделей кинетики ГТС, которые построены либо на упрощении исходных данных под построенную модель, либо на построении модели на выбранной базе данных [222-225].
2. Влияние давления на процесс ГТС, выход и физико-химические свойства продуктов (в основном, в работах приводятся только максимальные давления).
3. Исследование ГТС *Arthrospira platensis*, культивируемой при различных (в том числе и высоких) концентрациях газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  – представляют особый интерес, так как они являются основными компонентами дымовых газов). В данной задаче не исследованы влияния времени выдержки на максимальной температуре, значения максимальной температуры, соотношения сухой биомассы/к массе воды и свободному объему реактора, давление, влияние катализаторов и растворителей на выход и физико-химические свойства продуктов ГТС, а также изучение синергетического эффекта при сжижении *Arthrospira platensis* с различной биомассой.

### **2.6.3.2. Физико-химические свойства бионефти из *Arthrospira platensis***

Физические свойства любого топлива очень важны: они описывают большинство тех параметров топлива, анализ которых позволяет оценить возможность применения данного вещества в качестве энергоресурса. В данной части обзора затрагиваются элементный анализ и термические методы анализа, как основные физические методы анализа биотоплива. Также в данной части приводится разбор методов ИК-Фурье спектроскопии и газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), так как бионефть содержит большое количество полярных соединений. Совокупное применение этих методов дает значительное представление о химическом составе бионефти.

Методом ГХ-МС можно провести анализ химического состава бионефти. Данный метод является качественным и количественным методом по определению некоторого количества летучих соединений в бионефти. Данный метод нельзя в полной мере отнести к количественному методу анализа по причине большого количества различных соединений в бионефти (также стоит учесть, что методика проведения ГХ-МС в различных работах часто отличается). При этом, можно приводить оценки содержания различных соединений в бионефти (по площади пиков). Стоит отметить, что возможно определить наличие только тех соединений в бионефти, температура кипения которых ниже максимальной температуры кипения в процессе проведения анализа [226]. Совокупность данных методов анализа бионефти дает хорошее представление о ее физико-химических свойствах. Данные методы анализа являются наиболее встречающимися в литературе среди методов анализа бионефти. Стоит отметить, что так как бионефть из *Arthrospira platensis*, культивируемой при высоких концентрациях диоксида углерода, методом ГТС ранее не получали, то в данной части обзора анализируются статьи, в которых получали бионефть из *Arthrospira platensis*, культивируемой при атмосферной концентрации газов.

#### **2.6.3.2.1. CHNS анализ бионефти из *Arthrospira platensis***

CHNS анализ заключается в определении содержания С, Н, N, S элементов в пробе путем сжигания пробы, сжигание происходит при высокой температуре с образованием элементарных соединений. Так как CHNS анализ происходит при сжигании образца, то содержание кислорода данным методом прямо не получить. Его содержание оценивают путем вычитания: предполагают, что в пробе соединения состоят из С, Н, N, S, О элементов, а также из других соединений, которые не подверглись сжиганию и остаются в тигле по окончании анализа (их называют золой). В таком случае содержание кислорода оценивается так:  $100 - (C+H+N+S+зола)$  масс. %. При применении CHNS анализа важно понимать, что данный метод является оценочным, так как для анализа нужно 5-10 мл пробы, что делает задачу предоставления репрезентативной пробы проблематичной. Также определение содержания С, Н, N, S элементов не является полностью точным из-за ограничений при разделении газообразных продуктов горения с соотношением их к конкретному элементу. Данный метод в своей основе опирается на идентификацию пробы в хроматографической колонке, о проблемах в которой в контексте бионефти и ископаемого топлива сообщается в части, посвященной применению ГХ-МС при анализе бионефти. При этом, данный метод является достаточно точным методом для оценки содержания С, Н, N, S элементов. Но во многих работах (в частности, разобранных в этой части обзора) содержание золы определяется не всегда, что приводит к мнимому увеличению содержания кислорода в пробе бионефти.

Содержание С, Н, N, S, О элементов является важным параметром при определении качества топлива. Большое количество кислорода означает большое содержание кислородсодержащих органических соединений, которые могут влиять на стабильность бионефти (коррозия, реакционная способность и т.д.), также могут определять процесс горения бионефти и т.д. Поэтому содержание кислорода – один из важных параметров качества бионефти. Аналогично, при оценке качества бионефти стоит обращать внимание на содержание азота и серы (например, содержание азота и серы может сказываться на процессе горения бионефти. Например, определяя количество токсичных NO<sub>x</sub> и SO<sub>x</sub> соединений в процессе горения). Также содержание N, S, О элементов важно с точки зрения процессов облагораживания бионефти. Содержание углерода определяет качество бионефти. Считается, что большое количество углерода положительно влияет на качество бионефти, а увеличение отношения С/Н может свидетельствовать о лучших свойствах бионефти.

Уменьшение или увеличение содержания каких-либо элементов в бионефти обычно достигается за счет применения различных растворителей [162, 219] или катализаторов [165, 219] при проведении ГТС, а также за счет различных времен выдержки на максимальной температуре [165, 213, 214], либо проведения ГТС на различных температурах [165, 214], либо различных соотношений масса *Arthrospira platensis*/масса растворителя [165], либо проведение ГТС в бескислородной среде [166, 210, 217]. Далее приведен анализ источников по влиянию каждого метода, приведенного в этом параграфе.

В работе [162] проводили ГТС *Arthrospira platensis* с со-растворителями и без них. В качестве со-растворителей с водой использовали метанол, этанол и муравьиную кислоту. Получили, что применение метанола отрицательно сказывается на содержании углерода, концентрации Н, N, S практически не изменились. Применение этанола привело к росту содержания углерода (до 68.31 масс. %) и уменьшения содержания водорода и кислорода. Применение муравьиной кислоты привело к росту С, Н, N, S и уменьшению содержания кислорода с 21.9 до 12.69 масс. %, а содержание углерода составило 69.02 масс. %.

*Arthrospira platensis* является белоксодержащей микроводорослью, поэтому в ней содержится много азота, а также в ней значительное количество кислорода. При проведении ГТС азот из биомассы переходит в водную фазу и в бионефть, кислород переходит в основном в бионефть. В бионефти содержание азота тоже достаточно велико 2.8-11.33 масс. %, как и содержание кислорода: 8.46-23.49 масс. % (Таблица 2.12). В бионефти кислород представлен рядом кислородсодержащих соединений (фенолы, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры, кетоны), а азот представлен аминами, амидами, азотсодержащими гетероциклами, индолами и т.д. [162]. Высокое содержание этих элементов в бионефти может влиять на стабильность, физико-химические свойства бионефти. Для уменьшения содержания этих

гетероатомов также используют каталитический крекинг, гидроочистку. В работе [162] предполагается, что взаимодействие между растворителем и субстратом увеличивается, когда растворитель является продуктом этой биомассы (спирты, кислоты, например), что может упростить работу по поиску со-растворителей для сжижения. А также сообщается, что муравьиная кислота может выступать в качестве донора водорода. Растворители-доноры водорода обычно приводят к большему выходу бионефти, меньшему содержанию кислорода в бионефти за счет ускорения реакций гидрирования и гидрокрекинга [162]. Спирты также могут выступать в качестве донора водорода. В реакторе [219] провели ГТС со смесью этанола и воды, также использовали различные катализаторы, в основе которых  $\text{NiO}_2$ . При этом, в зависимости от катализатора значения элементов оказывались хуже или лучше при сравнении с безкаталитическим ГТС. Применение этанола привело к падению содержания элементов C, H, N, S за счет роста содержания кислорода.

В работе [165] провели ГТС *Arthrospira platensis* в реакторе-автоклаве при различных соотношениях микроводоросль/вода (проводили для 1 к 1, 1 к 2, 1 к 3, 1 к 4, 1 к 5, 1 к 6), а также для различного количества катализатора  $\text{Ni/TiO}_2$  (1, 5, 10, 15 масс. % от массы *Arthrospira platensis*). ГТС проводили при 240, 250, 260, 270 °C с временем выдержки 10, 20, 30, 40, 50 мин. Получили, что сера во всех случаях не превышала 1 %, что важно в случае получения из бионефти биобензина. Традиционно считается, что одна из проблем бионефти состоит в высоком содержании серы, содержание которой может достигать нескольких процентов. При этом для переработки бионефти в другие топливные продукты на нефтеперерабатывающих заводах требуется, чтобы содержание серы было менее 1 масс. %. При увеличении температуры от 240 до 270 °C получили рост содержания углерода, азота и водорода за счет уменьшения концентрации кислорода, которые достигли при 270 °C 72.98, 9.14 и 9.00 масс. % соответственно. Аналогичная динамика по элементам наблюдалась при изменении времени реакции с 10 до 40 мин и при изменении пропорции между микроводорослями и водой от 1 к 2 до 1 к 5, соотношение 1 к 5 является оптимальным с точки зрения содержания углерода и кислорода. Применение катализатора не привело к значительному улучшению элементного состава. Содержания катализатора 1 масс. % по массе микроводорослей оказалось лучшей дозировкой катализатора, остальные концентрации катализатора показали либо результат хуже, либо результат аналогичный результату без катализатора. Применение 1 масс. % катализатора привело к небольшому росту содержания азота, сильному росту содержания углерода, а также сильному падению содержания кислорода в бионефти.

В работе [208] провели ГТС *Arthrospira platensis* при 270, 300, 330 °C, получили элементный состав для бионефти, водной фазы и биоугля (для биоугля только при 270 и 300

°C). Получили, что при увеличении температуры уменьшается содержание углерода и азота в бионефти, водном растворе и биоугле, а содержание азота в бионефти увеличивается. В работе [210] сообщается, что при увеличении температуры проведения ГТС (для 240, 280, 330 °C) получили следующие данные: увеличение содержания углерода в бионефти от 65.5 до 73.7 масс. %, содержание кислорода уменьшалось от 22.3 до 11.1 масс. %, содержание остальных соединений практически не изменилось. При этом, в работе [217] провели ГТС при температурах от 220 до 300 °C с шагом в 20 °C и временем выдержки на максимальной температуре в 60 мин. Получили, что при 260 °C содержания C, N, O являются оптимальными. Что не полностью соответствует работе [214], в которой провели ГТС *Arthrospira platensis* для 220, 310, 350 и 375 °C с временем выдержки на максимальной температуре 30, 30, 30 и 10 мин соответственно. Увеличение температуры в ряде 220, 310, 350 °C привело к увеличению содержания углерода (от 59.15 до 70.69 масс. %) водорода (от 5.5 до 8.05 масс. %) и уменьшению содержания азота (от 10.47 до 7.22 масс. %), серы (от 1.22 до 0.77 масс. %) и кислорода (от 18.19 до 10.06 масс. %). При проведении ГТС в сверхкритической воде при температуре 375°C и временем выдержки 10 мин получили схожие результаты по C, H, N элементам при сравнении с экспериментом при 350 °C. По сере получили рост от 0.77 до 1.13 масс. %, по кислороду получили рост от 10.06 до 15.4 масс. % при сравнении с экспериментом при 350 °C.

Также для оценки влияния времени выдержки можно проводить длительное ГТС, отбирая пробы на анализ к конкретному времени выдержки. В работе проводили [213] ГТС *Arthrospira platensis* при 300 °C в течение 3 часов, каждый час брали пробу газовой фазы, жидкой фазы, бионефти и биоугля на анализ содержания C, N элементов, что может дать оценку о влиянии времени проведения ГТС на содержание CHNS элементов. При сравнении с первый часом получили небольшое уменьшение содержания углерода в бионефти и водной фазе, а содержание углерода в газовой фазе возросло. Содержание азота практически не менялось, только в пробе с 3-х часов обнаружили небольшое содержание азота в газовой фазе (в пробах, взятых в предыдущие часы, азот в газовой фазе не обнаружен). Также провели ГТС *Arthrospira platensis* при 300 °C в течение 1, 2 и 3 часов. Показано, что проведение ГТС более 1 часа не является целесообразным, так как содержание элементов практически не меняется: при сравнении с одночасовой выдержкой в бионефти для 2 и 3 часов выдержки увеличилось почти на 3 процентных пункта содержание кислорода, содержание азота в биоугле увеличилось с  $3.62 \pm 0.49$  масс. % до  $4.46 \pm 0.05$  масс. % и  $4.48 \pm 0.03$  масс. % соответственно. При этом, отмечают высокие значения содержания азота и углерода в водной фазе.

Таблица 2.12. Содержание С, Н, N, S, O элементов в бионефти, полученной методом ГТС из *Arthrospira platensis*, культивированной при атмосферной концентрации газов.

Температура, °С, время выдержки на максимальной температуре	С, масс. %	Н, масс. %	N, масс. %	S, масс. %	O, масс. %	Ссылка
300, 30 мин,**	62.42	8.24	6.92	0.52	21.9	[162]
270, 60 мин	71.2	9.8	6.7	0.8	-	[208]
300, 60 мин	69.0	10.3	6.4	0.9	-	[208]
330, 60 мин	67.7	10.7	6.5	0.8	-	[208]
330, 60 мин	73.7	6.0	6.2	3.0	-	[211]
240, 60 мин	65.5	6.1	3.5	2.6	22.3	[210]*
280, 60 мин	69.1	6.0	4.1	2.8	18.0	[210]*
330, 60 мин	73.7	6.0	2.8	3.0	11.1	[210]*
270, 80 мин	71.23	9.81	6.69	0.81	11.46	[166]
280, 60 мин	70.94±1.74	8.78±0.02	7.28±0.08 7	-	13.00±0.18	[227]
220, 30 мин	59.15	5.50	10.47	1.22	18.19	[214]*
310, 30 мин	71.29	8.01	7.66	0.81	16.82	[214]*
350, 30 мин	70.69	8.05	7.22	0.77	10.06	[214]*
375, 10 мин	68.61	7.82	7.01	1.13	15.4	[214]*
300, 60 мин	72.7 ± 0.5	8.8 ± 0.4	6.3 ± 0.1	0.6 ± 0.0	11.5	[148]
350, 60 мин	73.7	8.9	6.3	0.9	10.1	[148]
300, 60 мин,**	72.71 ± 1.15	8.93 ± 0.01	4.64 ± 0.44	1.21 ± 0.12	12.51	[205]
340, 50 мин	71.51	9.52	9.79	-	9.18	[220]
240, 30 мин	59.33	7.28	7.15	0.60	25.64	[165]*
250, 30 мин	67.35	8.60	7.90	0.50	15.65	[165]*
260, 30 мин	65.21	8.37	7.52	0.53	18.37	[165]*
270, 30 мин	72.98	9.14	9.00	0.41	8.46	[165]*
280, 30 мин	65.69	7.93	7.66	0.95	17.77	[165]*
270, 10 мин	60.60	7.52	7.70	0.69	23.49	[165]*

270, 20 мин	65.79	8.05	9.03	0.02	17.11	[165]*
270, 40 мин	68.42	8.74	8.32	0.66	13.86	[165]*
270, 50 мин	62.18	7.60	7.44	0.82	21.97	[165]*
270, 30 мин,**	64.83	7.94	11.33	0.66	15.24	[219]
300, 30 мин, без кислорода	62.01	7.79	8.22	0.46	21.52	[228]*
220, 60 мин	67.60	8.66	8.43	0.92	14.39	[217]*
240, 60 мин	67.21	8.58	7.73	0.74	15.74	[217]*
260, 60 мин	71.51	8.91	7.00	0.75	11.84	[217]*
280, 60 мин	70.94	8.78	7.28	0.65	12.35	[217]*
300, 60 мин	71.55	8.65	7.20	0.87	11.73	[217]*
260, 60 мин	72.51 ± 0.44	8.99 ± 0.15	5.69 ± 0.07	-	12.81	[215]*
300, 60 мин	71.55	8.65	7.20	0.87	11.73	[215]*
300, 60 мин	66.9 ± 0.06	8.9 ± 0.08	7.29 ± 0.01	-	13.7 ± 0.13	[213]

Примечание: \* случаи, когда при проведении ГТС применяли предварительную продувку реактора азотом, \*\* случаи применения деионической воды вместо дистиллированной воды при проведении ГТС.

Сообщается, что в водной фазе накапливается до 40 масс. % углерода и до 50 масс. % азота, что приводит к меньшей эффективности извлечения углерода. Предполагается, что использование этих полезных элементов возможно при рециркуляции водной фазы для культивирования микроводорослей [148]. В работе [220] проводили ГТС *Arthrospira platensis* (340 °С, 50 мин) с одностадийной рециркуляцией водной фазы. Получили уменьшение содержания углерода и азота с 71.51 до 65.23 и с 9.52 до 8.57 масс. % соответственно, содержание азота и кислорода увеличились с 9.79 до 15.37 и с 9.18 до 10.83 масс. % соответственно.

Из этих результатов (а также из Таблицы 2.12) построить модель, которая бы по температуре проведения ГТС, времени выдержки, отношения загрузки микроводорослей к воде и объему реактора, количеству и составу растворителей и катализаторов, однозначно (с малой погрешностью) построить проблематично. При этом, есть работы, в которых такие задачи пытаются решить. Возможно, сложность написания таких моделей заключается в

различном содержании С, Н, N, S, О элементов, золы и биохимическом составе исходной биомассы (эти данные не всегда приводятся в статьях).

Если рассматривать бионефть из микроводорослей в качестве потенциальной замены ископаемого топлива, то стоит сравнить по CHNS анализу эти два вида топлива. Данной задаче были посвящены работы [166, 229]. В [166] получили, что в ископаемом топливе содержание С, Н, О, S элементов 84.47, 12.62, 1.62, 1.29 масс. % соответственно, содержание азота определено не было из-за его малого содержания (малым содержанием считалось содержание менее 0.1 масс. %). В [229] получили, что содержание С, Н, О, N элементов в тяжелой нефти: 85, 11, 1.0, 0.3 масс. % соответственно. При сравнении этих данных с Таблицей 2.12 видно, что бионефть содержит намного большее количество кислорода и азота. Если содержание азота в бионефти из *Arthrospira platensis* объясняется большим содержанием азота в исходной биомассе микроводорослей *Arthrospira platensis*, то содержание кислорода велико в бионефти и из других микроводорослей.

В рамках сравнения бионефти и традиционного топлива стоит использовать методы оценки элементного анализа для ископаемого топлива. Отношение содержания Н/С атомов является одним из показателей качества ископаемой нефти [226]. В работе [226] сообщается, что для ископаемой нефти отношение  $H/C_{eff}$  находится около 2 (в этой работе предполагалось, что ископаемая нефть содержит только алканы, состоящие из  $-CH_2-$  полимеров.  $H/C=2$  – это теоретический максимум, на практике  $H/C$  может и 1 равняться. Понятие  $H/C_{eff}=(H-2O-3N-2S)/C$ ). Исходя из такой оценки качества нефти по CHNS анализу бионефть из *Arthrospira platensis* уступает ископаемой нефти, так как в бионефти содержание гетероатомов N, O значительно выше содержания этих гетероатомов в ископаемой нефти. Также при сравнении бионефти и традиционной нефти по  $H/C$  значению стоит учесть сложность химического состава бионефти: бионефть содержит определенное количество сложных соединений, в некоторых соединениях бионефти присутствуют двойные и/или тройные связи, а также в бионефти содержится определенное количество соединений, содержащий N, O элементы [226]. Также можно оценить результаты CHNS анализа по другой модели: модель Таарнинга предполагает, что оптимальное отношение  $H/C=(N(H)-2N(O))/N(C)$ , которое для жидких ископаемых топлив находится от 1 до 2.3 [214]. Аналогично  $H/C$  отношению качество нефти оценивают по отношениям содержания других гетероатомов ( $N/C$ ,  $O/C$ ,  $O/N$ ) [226], в таком случае можно представить результаты в виде диаграммы Ван-Кревелена. Также сравнение проводят по удельной теплоте сгорания, значение которой во многих работах в последнее время по получению бионефти находится расчетным путем через значения содержания в пробе бионефти С, Н, N, S, О элементов. Также на прямое сравнение по значению  $H/C_{eff}$  может оказать влияние период между получением бионефти и временем проведения CHNS

анализа. В работе [226] провели CHNS анализ бионефти из *Arthrospira platensis* на 0, 1 и 7 дни с момента получения бионефти. Получили, что H/Ceff отношение уменьшается при увеличении периода хранения бионефти.

Также стоит учесть, что методика анализа пробы бионефти не является стандартизированной и общепризнанной при сравнении с методиками для традиционной нефти. Часто для анализа бионефти используют методики анализа для традиционной нефти (что видно, например, по анализу H/C, описанных выше), что не является корректным, так как бионефть и традиционная нефть – это разные вещества. Например, применение стандартов проведения анализа ископаемой нефти к бионефти может приводить к некорректным значениям [75]. А создание методик оценки качества и методик проведения анализов является достаточно долгими и трудоемкими процессами. Также на данный момент не существует общепризнанного единого метода по получению бионефти. Поэтому в работе [228] провели работу для создания методики пробоподготовки и анализа бионефти, результаты работы отличаются от результатов в Таблице 2.12.

По результатам анализа литературы стоит отметить следующие нерешенные задачи:

1. Работ, посвященных влиянию температуры, времени выдержки, соотношению массы микроводорослей к воде или со-растворителю, а также работ с различными со-растворителями и катализаторами много. В них редко делается акцент о влиянии свободной части реактора и давления, о чем сообщалось в предыдущей части обзора, но что более важно: нет точного ответа о возможности предсказания содержания в бионефти C, H, N, S, O элементов исходя из вышеперечисленных параметров. Также нет четкого ответа на вопрос: возможно ли вообще такое предсказание.
2. Уменьшение содержания O, N элементов. В части работ по ГТС *Arthrospira platensis* применяют предварительную продувку азотом перед проведением ГТС, также в части работ дистиллированную воду заменяют на деионическую воду. Например, применение предварительной продувки азотом в основном используется для уменьшения содержания кислорода в бионефти. Но нет четкого ответа на вопрос: как применение подобных условий влияет на другие свойства бионефти?
3. Оценка качества бионефти через методы, применяемые для традиционной нефти (например, через H/Ceff, модель Таарнинга, диаграммы Ван-Кревелена), приводят к оценке бионефти в более плохом ключе. Возможно, стоит провести работы по созданию унифицированных методик оценки качества бионефти по элементному анализу исключительно по бионефтям, так как бионефть и традиционная нефть – вещества различные.

4. Содержание кислорода в бионефти в статьях, описанных в данной части обзора, оценивается следующим образом:  $100 - (C+H+N+S)$  масс. %. Видно, что содержание золы не учитывается, хотя оно значительно отлично от нуля, что видно по некоторым статьям, которые приводят это значение, а также по наличию остатка в тигле при проведении CHNS анализа (или при определении удельной теплоты сгорания на калориметре). Включение содержания золы в данную формулу даст более точную оценку содержания кислорода.
5. При отделении бионефти от водной фазы часто применяют различные полярные растворители (в основном, это дихлорметан). Но работ о влиянии растворителей на элементный состав мало.

#### **2.6.3.2.2. Термические методы анализа бионефти из *Arthrospira platensis***

С помощью термогравиметрического анализа (ТГА) получают зависимость изменения массы пробы при увеличении температуры. С помощью дифференциального термического анализа (ДТА) получают зависимость изменения массы пробы при увеличении температуры относительно эталонного образца. Данная группа анализов является базовой для ископаемых нефтей.

Методика проведение ТГА анализа для многих проб бионефти практически идентичны: пробу бионефти в количестве 5-40 мг (чаще 5-10 мг) помещают в тигель ТГА анализатора, анализ проводится в среде инертного газа (чаще всего аргона) с различными скоростями нагрева (чаще 5-15 °С/мин) до некой максимальной температуры (чаще до 800 °С). Но разделение областей ТГА анализа на области, из которых следует содержание фракционного состава не является унифицированным (например, содержание бензиновой фракции может определяться в диапазоне от 193 °С до 220 °С). Возможно, так как методика определения фракций стандартизирована для ископаемой нефти, а не для бионефтей, то для бионефти в различных работах применяются различные методики по определению содержания бензиновой фракции в бионефти. Также содержание воды в пробах бионефти различно, совокупность этих факторов делает задачу обобщения результатов ТГА из различных статей затруднительной. ТГА в среде инертного газа можно рассматривать как процесс, схожий с перегонкой, так как при повышении температуры химические реакции и сублимация образца малы при сравнении с аналогичным изменением температуры в кислородсодержащей среде.

При проведении ТГА анализа масса пробы в основном находится в диапазоне от 5 до 10 мг, поэтому очень важно использовать репрезентативные пробы при проведении анализа, ведь небольшое количество воды или других не учитываемых факторах может значительно сказаться на результатах анализа (например, в [230] содержание воды было 2.13 масс. %).

Содержание воды в пробе можно оценить по размеру первого пика на ТГА кривой [231] (см. Рис. 2.9). Тогда второй пик соответствует испарению летучих веществ.

Методика определения фракционного состава важна: фракционный состав можно получить по данным ДТГ или ТГА кривой, либо используя методику определения фракционного состава для жидкого ископаемого топлива. Обычно, на ДТГ кривой бионефти из *Arthrospira platensis* наблюдается 4 области, температурные границы которых определяются качеством пробы и скоростью нагрева при проведении ТГА. В работе [205] провели разделение ДТГ кривой по 4 пикам, каждый из которых отнесли к отдельной стадии горения бионефти: 30-190 °С – область низкотемпературного окисления, 190-360 °С - область разложения бионефти, 360-545 °С – область высокотемпературного окисления, 545-800 °С – область сгорания кокса. В области низкотемпературного окисления небольшие молекулы в бионефти испаряются и окисляются с образованием пероксидов. В области разложения бионефти протекает ряд химических реакций (например, разложение и изомеризация), что дает более окисленные продукты. В области высокотемпературного окисления эти продукты окисления и продукты их поликонденсации подвергаются реакциям термического окислительного крекинга с образованием кокса. Кокс в последующей области подвергается реакции горения [205].

В работе [232] применили оригинальный метод по определению фракционного состава бионефти по распределению атомов углерода: менее C5 – легкое топливо, C5-C12 – бензиновая фракция, C13-C24 – дизельное топливо, более C24 – тяжелая нефть. Также провели сравнение с определением фракционного состава по ТГА. Методы дали различное значение бензиновой фракции (различие было практически в 1.5 раза).

При этом, стоит отметить, что данные методы по фракционному делению бионефти не часто применяются для фракционного разделения ископаемой нефти. Более частым методом для традиционного топлива является разделение: бензиновая фракция (<193 °С), керосиновая фракция (193-271 °С), дизельная фракция (271-343 °С), мазутная фракция (343-538 °С), остаток (>538 °С) [144]. При этом, в работе [210] определяли фракционный состав по следующей методике: 20-200 °С (бензиновая фракция), 300 °С, 400 °С и 800 °С (температура окончания анализа). А в [166] определяли до 220 °С содержание бензиновой фракции. А в работе [230] фракционный состав определяли так: 50-200, 200-400, 400-600, >600 °С.

По окончании обсуждения о методах фракционного разделения стоит остановиться на факторах получения бионефти, которые влияют на результаты анализа. На результаты анализа влияют максимальная температура ГТС, время выдержки на максимальной температуре, применение и состав катализаторов и со-растворителей, состав пробы, скорость нагрева при проведении ТГА и т.д. Поэтому рассмотрим каждый из перечисленных факторов.

В работе [210] провели ГТС *Arthrospira platensis* при 240, 280 и 330 °С в течение 1 часа. Пришли к заключению, что для бионефти, полученной при 280 °С кривая ТГА находится между 240 и 330 °С пробами бионефти соответственно. При этом, отмечается, что графики ТГА для проб бионефтей практически идентичны. Содержание бензиновой фракции составило 22 и 20 масс. % для бионефти, полученной при 240 и 330 °С соответственно (для сравнения: выход бензиновой фракции ископаемого топлива около 48.6 масс. % [166]). При 800 °С во всех трех пробах осталось около 20 масс. % от начального вещества.

Для увеличения выхода бензиновой фракции можно использовать катализаторы [231]. В работе [165] провели ГТС с катализатором на основе Ni. Фракция от 50 до 550 °С составила 86.8 масс. %, применение катализатора на основе Ni привело к ее росту до 88.08 % за счет увеличения 50-250, 250-350 °С фракций (и уменьшением содержания фракций 350-450 °С и 450-550 °С); предполагается, что катализатор на основе Ni способствует реакциям крекинга мазута. Фракции выше 550 °С составили 13.2 и 11.92 % соответственно, что показывает высокую долю смол и крупномолекулярных асфальтенов. Высокое содержание тяжелой фракции приводит к увеличению кинетической вязкости бионефти, что показывает необходимость проведения дополнительных операций по уменьшению ее доли. В работе [219] провели ГТС со смесью вода/этанол по объему – 6/4 и с различными катализаторами (NiO/SAPO-34, NiO/ZSM-5, NiO/USY, NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO/SiO<sub>2</sub>) – 10% от сухой массы микроводорослей. Показано, что применение смеси воды и этанола в качестве со-растворителя при проведении ГТС приводит к меньшему выходу бензиновой фракции, но к большему значению легкой фракций (до 350 °С), при этом значение перегоняемых фракций (550 °С) практически не меняется. Применение катализаторов привело либо к малым, либо к значительным уменьшениям выхода бензиновой фракции при сравнении с экспериментом с чистой водой без катализаторов, увеличению выхода легких фракций (до 350 °С) и либо малому увеличению, либо малому уменьшению выхода перегоняемых фракций (до 550 °С). В работе [233] применяли катализатор Ni-RGO при проведении ГТС. Показано, что бионефть с применением катализатора стала более летучей (увеличился выход легких компонентов, летучие компоненты определяются в работе как компоненты, которые испарились до 400 °С), что обусловлено смещением влево графиков ТГА. При этом во всем диапазоне температур выход фракций практически не изменился. Без катализатора выход составил менее 20 % <200°С, а для 5% Ni-RGO для 200 °С составил более 30 %. Результаты ДТГ показали наличие двух больших пиков (первый пик около 70 °С, второй пик около 260 °С). При этом, первый пик не наблюдался для пробы без катализатора. Глубина второго пика увеличивалась или оставалась неизменной для проб с катализатором. Распределение интервала температур кипения показывает, что только для 5-15 % Ni-RGO распределение температур кипения от 50-

200 °C выше, чем в случае без катализатора, а для 200-400 °C только для 25 % Ni-RGO, а для диапазона 400-600 °C только для 1% Ni-RGO. Для диапазона выше 600 °C распределения температур кипения оказались ниже с любым катализатором. Каталитическое сжижение с использованием переходных металлов на подложке HMS-ZSM5 проводили в работе [234]. Начальную пробу микроводорослей промывали растворами кислот, хранили в 5% HCl при комнатной температуре, образец перед ГТС промывали деионизированной водой с дальнейшей сушкой при 105 °C в течение 12 часов. ТГА проводили от 20 до 800 °C со скоростью нагрева – 10 °C/мин в атмосфере азота. Данный анализ применения катализаторов показывает, что подбор катализатора при проведении ГТС является важной и не до конца решенной задачей.

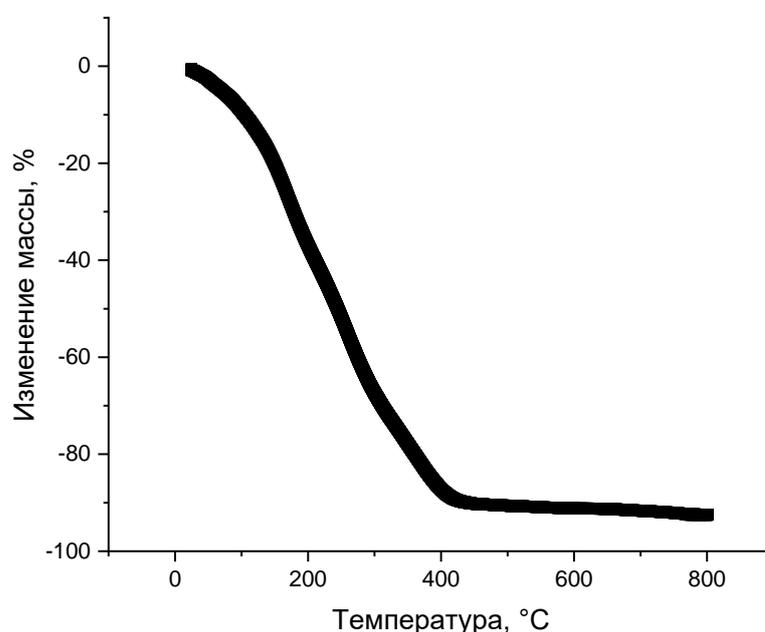


Рисунок 2.9 – Типичная ТГА кривая для бионефти из *Arthrospira platensis*

Скорость нагрева сказывается на ТГА кривой. Например, в [205] провели ТГА при 10, 20, 30, 40 °C /мин. Пришли к заключению, что низкая скорость характеризуется большим выходом легкокипящих компонентов, так как увеличивается скорость потери массы пробы из-за увеличения массопереноса и теплопереноса. В работе [235] провели ТГА/ДТГ для *Arthrospira platensis* от 20 до 800 °C с шагом в 5, 10, 15 °C/мин. Показано, что увеличение скорости нагрева при проведении анализа приводит к увеличению содержания золы и большему изменению массы пробы в срединной ДТГ области. Для лучшей иллюстрации влияния скорости нагрева на результаты ТГА анализа стоит значительно увеличить скорость нагрева, что было проведено в работе [236] (выбрали скорости нагрева 100 °C/мин, 300 °C/мин,

500 °C/мин). В данной работе также объединили ТГА и ИК для исследования пиролиза *Arthrospira platensis* [236]. В таком эксперименте испарившиеся фракции в процессе пиролиза в тигле ТГА можно одновременно анализировать на ИК. Из-за больших скоростей нагрева графики ТГА практически идентичны, а графики ДТГ при увеличении температуры становятся более гладкими, хоть и с большими амплитудами. При этом, из-за больших скоростей нагрева распределение потерь массы (по ДТГ) было смещено в область более высоких температур (аналогично насчет максимальной температуры разложения), что обусловлено уменьшением времени реакции. Также отмечают, что малые температуры нагрева наоборот приводят к большим временам реакции, что приводит к смещению распределения потерь массы влево. Отмечается, что большая скорость нагрева может создать следующий эффект: увеличение разности температур между разными частями одного соединения может привести к тепловому гистерезису.

При сравнении результатов ТГА анализа также важно знать когда проба была получена, то есть учесть деградацию пробы, что исследовано в работе [226]. Анализ пробы проводили на 0, 1 и 7 сутки с момента получения с помощью ГТС пробы. Показано, что значение остатка растет при увеличении времени хранения пробы (что приводит к увеличению вязкости бионефти), а также, что меняется характер распределения температур кипения, что объясняется деградацией бионефти от времени при хранении. Также показано, что соединения из бензиновой фракции были полимеризованы в более тяжелые соединения в процессе хранения проб. Изменение распределения температур кипения фракций приводит к необходимости вносить коррективы в процессы их переработки (крекинг и гидрогенизационный катализ, дистилляцию). В работе также исследовали динамику распределения вязкости для каждой пробы. Распределение сместилось вправо при сравнении пробы на 0 и 1 сутки, при этом на 1 и 7 сутки распределение почти не изменилось. Предполагается, что именно смещение распределения молярных масс свидетельствует об изменениях в фракционном составе проб.

По результатам термического анализа можно получить средние значения энергии активации и предэкспоненциального коэффициента, которые вместе с конечной температурой на кривой ДТГ дают энергии Гиббса, изменения энтропии и энтальпии [235], что важно при моделировании кинетики и оценки энергетических процессов в целом. В работе [237] применяли моделирование для исследования энергии активации и предэкспоненциального коэффициента, и исследовали одностадийную и многостадийные модели пиролиза *Arthrospira platensis*. При исследовании энергии активации *Arthrospira platensis*, значения которой находились в диапазоне от 126 до 437 кДж/моль, и была различной на разных стадиях, что указывает на многоэтапность процесса пиролиза *Arthrospira platensis*. В работе приходят к

заклучению, что из-за разброса значений энергии активации применять среднюю энергию активации не является оптимальным путем при исследовании кинетики пиролиза *Arthrospira platensis*. Для определения предэкспоненциального коэффициента для модели использовали несколько моделей с различным порядком реакции (до 4-го). Модель, в которой порядок реакции равен 4, оказалась наиболее подходящей для описания пиролиза *Arthrospira platensis*.

В качестве заключения к данной части обзора стоит выделить нерешенные задачи:

1. Введение унифицированной методики разделения пробы бионефти на фракции, а также применение унифицированной скорости нагрева пробы при проведении анализа.
2. Более детальный анализ влияния различных катализаторов и со-растворителей на результаты термических методов анализа.
3. Изучение влияние растворителей при разделении бионефти от водного раствора на результаты термических методов анализа.

#### **2.6.3.2.3. Плотность, вязкость, удельная теплота сгорания бионефти из *Arthrospira platensis***

В Таблице 2.13 приведены сравнительные данные по плотности, вязкости, удельной теплоте сгорания бионефти из *Arthrospira platensis*, полученной методом ГТС и традиционной ископаемой нефти.

Плотность является важной физической характеристикой нефти, а также является простым способ сравнения нефтей [238]. Плотность определяет количество нефти в единице объема; по методике American Petroleum Institute (API) нефть разделяют по плотности на легкую, среднюю, тяжелую и сверхтяжелую [238]. По данной классификации легкая нефть – нефть, плотность которой менее 0.87 г/см<sup>3</sup>. Средняя нефть – нефть, плотность которой от 0.87 до 0.92 г/см<sup>3</sup>. Тяжелая нефть – 0.92-1 г/см<sup>3</sup>, сверхтяжелая нефть имеет плотность более 1 г/см<sup>3</sup>. В [135] измерили плотность бионефти из *Arthrospira platensis*, полученной методом ГТС. Получили, что плотность равна 0.97 г/см<sup>3</sup>, что соответствует по методике API тяжелой нефти. По данным [238] плотность нефти определяет количество легких или тяжелых соединений: в легкой нефти больше легких соединений, в тяжелой – больше тяжелых. Если говорить о переработке нефти на НПЗ, то из легких соединений можно получить бензиновую, дизельную и керосиновую фракции. Тяжелые соединения в тяжелой нефти перерабатываются в более легкие соединения, либо для получения фракций нефти с большой температурой кипения [238].

Вязкость – это свойство наличия сопротивления одних частиц жидкости относительно других. Вязкость разделяют на динамическую и кинематическую вязкость. Динамическая вязкость – это характеристика сопротивления текучести жидкости. Кинематическая вязкость

определяется как отношение динамической вязкости к плотности жидкости. Стоит отметить, что динамическая вязкость (соответственно, и кинематическая вязкость тоже) уменьшаются при увеличении температуры. Соответственно, более низкая вязкость означает более высокую текучесть, что благотворно сказывается на переработке и транспортировке нефти. Для сравнения значения вязкости при различных температурах в Таблице 2.13 приведены данные по кинематической вязкости бионефти из *Arthrospira platensis* при двух температурах.

Удельная теплота сгорания также является важной характеристикой нефти. Так как она определяет количество выделяемой энергии при сжигании с единицы массы. Соответственно, данная характеристика влияет на конечную стоимость топлива. В Таблице 2.13 приводятся удельные теплоты сгорания бионефти из *Arthrospira platensis*, полученной методом ГТС, а также для традиционной нефти, а также для традиционной ископаемой нефти. Видно, что их значения сравнимы. Также стоит отметить, что увеличение температуры ГТС приводит к увеличению удельной теплоты сгорания [167].

#### **2.6.3.2.4. ИК-Фурье бионефти из *Arthrospira platensis***

Метод ИК-Фурье – это важный метод при определении органических функциональных групп в пробе. Он применяется для полярных веществ (традиционная нефть и бионефть как раз являются полярными веществами). В данном методе функциональные группы определяются путем колебания соответствующих химических связей при конкретном значении обратных сантиметров (при соответствующей частоте). Чем больше конкретной химической связи в пробе, тем больше будет пик в спектре при соответствующей частоте. С помощью данного метода можно точно получить состав пробы, если она состоит из нескольких соединений. Если же соединений в пробе очень много, как в бионефти (в работе идентифицировали до 1357 уникальных соединений в бионефти [210]), то с помощью ИК-Фурье можно лишь дать оценку наличия в пробе определенных функциональных групп.

Чаще всего ИК-спектр бионефти из *Arthrospira platensis* получают в диапазоне от 4000 до 400 см<sup>-1</sup> (как и для большинства исследуемых на ИК образцов). Получаемый данным методом спектр традиционно разделяется на две области: зона характеристик функциональных групп (4000–1500 см<sup>-1</sup>) и область отпечатков пальцев (1500–600 см<sup>-1</sup>) (разделение по обратным сантиметрам условное, области могут иметь и другой диапазон). Последняя является мерилем различия между различными пробами, так как в ней сконцентрированы основные анализируемые пики. Но так как область отпечатков пальцев относительно мала, то в ней может наблюдаться наложение пиков между различными связями. Также, при анализе спектра стоит учесть, что полярные соединения в пробе могут взаимодействовать между собой, что приведет к смещению какого-либо характерного пика.

Таблица 2.13. Плотность, вязкость, удельная теплота сгорания бионефти, полученной метом ГТС из *Arthrospira platensis*, а также сравнение с традиционной нефтью

Параметр	Тип нефти	Описание	Численное значение	Источник
Плотность	Традиционная ископаемая нефть	Легкая нефть	$<0.87 \text{ г/см}^3$	American Petroleum Institute (API)
		Средняя нефть	$0.87\text{-}0.92 \text{ г/см}^3$	
		Тяжелая нефть	$0.92\text{-}1 \text{ г/см}^3$	
		Сверхтяжелая нефть	$>1 \text{ г/см}^3$	
	Бионефть, полученная методом ГТС	Получена из <i>Arthrospira platensis</i> при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ с временем выдержки на которой – 60 мин	$0.97 \text{ г/см}^3$	[135]
Вязкость	Традиционная ископаемая нефть	Марки Brent	$2.86 \text{ мм}^2/\text{с}$ (кинематическая вязкость определена при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ )	API
	Бионефть, полученная методом ГТС	Получена из <i>Arthrospira platensis</i> при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ с временем выдержки на которой – 60 мин	$189.8 \text{ сП}$ (динамическая вязкость определена при $40^\circ$ ) и $51.2 \text{ сП}$ (динамическая вязкость определена $60 \text{ }^\circ\text{C}$ )	[135]

Удельная теплота сгорания	Традиционная ископаемая нефть	Ярегское месторождение, Россия	42.99 кДж/г	[166]
	Бионефть, полученная методом ГТС	Получена из <i>Arthrospira platensis</i> при 270 °С с временем выдержки на которой – 60 мин	33.40 кДж/г	
		Получена из <i>Arthrospira platensis</i> при 300 °С с временем выдержки на которой – 60 мин	36.8 кДж/г	[167]
		Получена из <i>Arthrospira platensis</i> при 330 °С с временем выдержки на которой – 60 мин	37.7 кДж/г	

Несмотря на все эти ограничения анализ спектров является унифицированным: для функциональных групп, которые могут быть в бионефти, описаны методики по их детектированию на спектре (описано какие пики и в каких областях должны быть, а также описано наличие каких пиков точно свидетельствует о наличие соответствующей функциональной группы). Типичный ИК-спектр бионефти из *Arthrospira platensis* представлен на Рис. 2.10.

При этом, анализ спектров исходя из результатов статей ограничен тем, что не все пики на спектрах подписаны (чаще всего, пики вообще не подписаны, а часть пиков смазаны). Часто спектры в статьях смазаны из-за использования функции сглаживания, либо построения спектра со слишком большим размером точек (это может привести к наложению пиков, либо, например, в таком случае ножничные колебания для алканов будут не определяться). Спектр, представленный в работе [239], как раз является примером спектра, который можно прочитать по литературным данным. При расшифровке спектров, судя по литературным данным, появляются основные неточности: часто пик относят к какой-либо химической связи без анализа отнесения ее к функциональной группе, либо без анализа всех пиков с точки зрения отнесения их к функциональным группам, также редко учитывается возможность наложения пиков. Также в ряде работ анализ спектра в какой-то степени основывается на результатах ГХ-МС анализа, что неверно, так как ГХ-МС включает в себя только часть идентифицированной пробы (например, пробы до 280-300 °С).

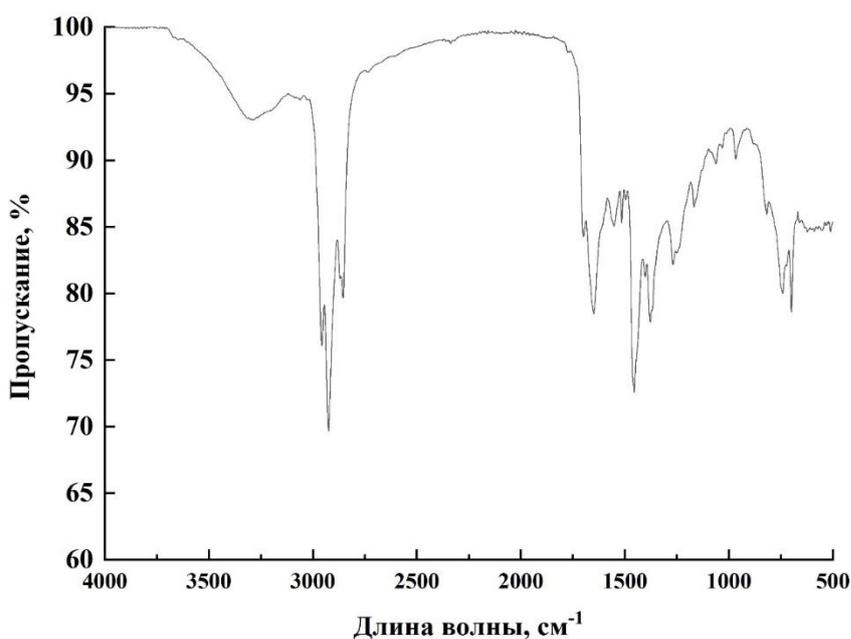


Рисунок 2.10 – Типичный ИК-спектр бионефти из *Arthrospira platensis*.

Например, в работе [220] соотносят диапазоны пиков с различными функциональными группами, соотношение пиков с функциональными группами поверхностное: почти для всех функциональных групп не провели разбор всех факторов, которые могли бы указывать на наличие данной функциональной группы. Диапазоны пиков относили только к одной функциональной группе, в работе не предполагали о возможности наложения функциональных групп. Или другой пример неточного анализа спектра [213]. Анализ ИК использует результаты ГХ-МС для анализа многих пиков, при этом количество пиков на графике ИК меньше обычного. График при построении сгладили, что могло убрать часть пиков (например, убрало ножничные колебания). Весь анализ только по отнесению одного пика всем тем функциональным группам, которые могут быть теоретически (какие определяли с помощью результатов ГХ-МС из своей и других статей). Пиков правее 3000, на 3000 и чуть левее 3000  $\text{см}^{-1}$  (алканы, алкены), на графике отсутствуют.

Более корректные методы анализа спектров встречаются в работах [231, 235, 240]. Например, в работе [240] сообщают, что определенные пики точно можно отнести к конкретной функциональной группе или же может быть несколько функциональных групп (например, область 3200–3700  $\text{см}^{-1}$  может являться следствием наличия в пробе воды, фенолов или спиртов). По каждому пику для отнесения его к конкретной функциональной группе было определено наличие фенолов, спиртов, алканов, амидов, кислот, ароматических соединений, алканов, эстеров, фенолов [231]. Охарактеризованы почти все пики для отнесения к соответствующей функциональной группе. В области отпечатков пальцев делается предположение об отнесении пика к нескольким функциональным группам. Пики разделены на области в обратных сантиметрах, в одной области несколько функциональных групп [231].

В качестве результата для данной части обзора отметить нужно следующее:

1. Метод ИК-Фурье спектроскопии является информативным и широко применяемым методом. Его применение в работах нуждается лишь в правильной унифицированной методике расшифровки спектра.

#### **2.6.3.2.5. ГХ-МС бионефти из *Arthrospira platensis***

Рассмотрим ГХ-МС низкого разрешения и МС высокого разрешения. Повествование начнем с первой, плавно перейдя ко второй методике. Под ГХ-МС низкого разрешения будет пониматься ГХ-МС, с помощью которого в статьях в пробе бионефти удается идентифицировать несколько десятков соединений и менее (реже чуть больше). Именно такой метод определения количественного и качественного состава пробы бионефти является самым популярным при анализе проб бионефти. В данном методе могут использоваться различные масс-спектрометрические насадки, в рамках данной части обзора не будет проводиться

дифференциация по масс-спектрометрическим насадкам, а будут оцениваться результаты анализа. Также акцент именно на результате анализа будет ставиться по той причине, что параметры проведения ГХ-МС анализа в работах почти всегда различны. Вообще, в подгруппе ГХ-МС низкого разрешения почти всегда методика проведения ГХ-МС анализа разнится от статьи к статье (хроматографические колонки, параметры проведения анализа, библиотеки и масс-спектрометрические насадки). В качестве перехода от подгруппы 1 к подгруппе 2 кратко описаны многие факторы, влияющие на результаты ГХ-МС анализа. Их описание дано в ключе поиска путей по их улучшению для решения задачи по более точному получению и анализу спектра бионефти и традиционной нефти (по сложности, данные спектры сравнимы). Данный переход будет описан кратко. В конце данной части обзора будет затрагиваться ГХ-МС высокого разрешения. В ней приводится только несколько примеров применения масс-спектрометрии с ионным циклотронным резонансом и преобразованием-Фурье для анализа бионефти из *Arthrospira platensis*. Так как в ней приводится только несколько примеров работ, то стоит подчеркнуть, что не было задачи вместить в себя все направления современной масс-спектрометрии высокого разрешения, целью было показать разницу между общеприменимым ГХ-МС анализом бионефти и теми результатами, которые можно при анализе пробы достичь (то есть разницу между 1 и 2 подгруппами).

Результаты ГХ-МС анализа зависят от многих факторов: метода получения пробы, тип хроматографической колонки, метода ионизации, типа масс-спектрометрического детектора, способа разделения ионов, газа-носителя, сорбента, параметров проведения анализа, библиотек, метода использования библиотек (например, считать идентифицированными только те соединения, которые имеют индекс подобие выше 90%), метода подготовки пробы для проведения анализа и т.д. Поэтому прямое сравнение результатов ГХ-МС анализа из различных статей (без учета этих факторов) осложнено не учётом влияния этих факторов на результаты анализа. Поэтому результаты ГХ-МС анализа из различных статей можно сравнивать лишь относительно (с учетом различия в методиках проведения ГХ-МС анализа).

При анализе спектров также нужно понимать, что площадь пика не всегда отображает истинное содержание соединения, так как пики различных соединений часто накладываются друг на друга, поэтому обычно определяется только площадь пика [233]. Для идентифицированных соединений найденные площади пиков учитывают несколькими методами: сумма найденных пиков для идентифицированных соединений принимается за 100 %, далее относительно этого значения проводится нормировка с получением вклада соответствующего идентифицированного соединения (в таком методе иногда в статьях так определяемый вклад соединения часто принимают за содержание соединения в пробе); второй метод заключается в отсутствии данной нормировки.

Часто при анализе расшифровки ГХ-МС спектра соединения разделяют по некоторым группам, чаще всего по функциональным группам, либо по функциональным группам и введению нескольких дополнительных групп (например, азотсодержащие соединения или кислородсодержащие соединения) для упрощения анализа. В таком случае важно помнить о том, что соединение может относиться к нескольким функциональным группам. Поэтому хоть соединение содержит несколько функциональных групп, но оно будет отнесено к соответствующей группе по главной функциональной группе. Например, в работе [220] получили, что 35.94 % содержат азотсодержащие соединения, 18.66 % - углеводороды, также в пробе присутствуют жирные кислоты, фенолы, фураны, эстеры, кетоны, альдегиды. А в работе [240] получили, что бионефть состоит из алканов, алкенов, фенолов, спиртов, амидов, эфиров, ароматических соединений и гетероатомов азота и серы. Алкены были наиболее распространенными. Наличие азотсодержащих и кислородсодержащих соединений в бионефти может быть объяснено распадом белков в процессе ГТС путем декарбоксилирования и дезаминирования [240]. А гидролиз белков и углеводов может приводить к образованию кислот [240].

В работе [213] исследовали влияние времени выдержки при проведении ГТС на химический состав бионефти. ГТС проводили в течение 1, 2 и 3 часов. Получили, что при меньшем времени выдержки содержание кислот, аминов, сложных эфиров, наименьшее, но наибольшими оказались значения содержания углеводов, ароматических азотсодержащих соединений, кетонов, спиртов. Соединения разделили на следующие группы: углеводороды, кислоты, сложные эфиры, спирты, кетоны, амины, азотсодержащие гетероциклические соединения и их производные и другие.

При применении катализаторов в процессе ГТС важно определить их влияние на химический состав бионефти. Например, в работе [241] применение катализаторов на основе Si и Zr в различных дозировках привело к значительному изменению химического состава. Аналогично при применении со-растворителей стоит уделить внимание их влиянию на химический состав. В работе [162] исследовали влияние Ru/C катализатора и 3 со-растворителей (метанол, этанол, муравьиная кислота) на процесс ГТС. В пробах бионефти с помощью ГХ-МС идентифицировано 8-12 соединений. Катализатор и со-растворители оказали влияние на химический состав [162]. Методом FT-ICR MS количество соединений (данным методом в пробе бионефти идентифицировано 1357 уникальных соединений [210]) в пробе идентифицируется на 2 порядка больше. В работе [212] провели ГТС *Arthrospira platensis* от 200 до 320 °C с шагом в 20 °C с выдержкой 60 мин (всего 7 образцов). Идентифицировали 33 уникальных соединения во всех 7 образцах. Соединения разделили на следующие группы: циклические оксигенаты (1); эфиры, кетоны, спирты (2); углеводороды

(3); азотсодержащие и кислородсодержащие гетероциклические соединения (4); прямые и разветвленные амиды (5); органические кислоты (6).

Также стоит отметить, что при анализе бионефти одним из факторов, влияющих на ее физико-химический состав, являются условия хранения бионефти, а также скорость деградации бионефти. В работе [226] провели исследование деградации бионефти. Для этого определили химический состав и распределение молекулярной массы для образцов бионефти, полученной на 0, 1 и 7 сутки с момента окончания проведения ГТС. Разделение молярной массы на 1 и 7 сутки оказалось единообразным, а распределение на 0 сутки оказалось смещено чуть влево. Для анализа деградации химического состава методом ГХ-МС бионефть разделили следующим образом на группы: фенолы, кетоны, сложные эфиры, азотсодержащие соединения, спирты, кислоты, углеводороды. Кислоты являлись основной группой, так как содержание липидов оказало основное влияние на выход бионефти, а липиды способствовали образованию кислот в процессе ГТС. В работе пришли к следующему результату при сравнении образцов с 0, 1, 7 суток хранения: на 0 сутки содержание углеводов, кислот и азотсодержащих соединений оказалось максимальным, а содержание кетонов было минимальным. Вообще, стоит отметить, что содержание кислородсодержащих и азотсодержащих соединений в целом демонстрируют тенденции к повышению при увеличении сроков хранения бионетфи. Но данное утверждение не является однозначным, так как в пробах было определено лишь малое количество соединений.

Из этих примеров следует, что обычно идентифицируется несколько десятков или менее соединений в пробе. Что является малым количеством при чтении самого спектра (примеры спектров приведены в работах [212, 231, 240]). Например, в [212] приведены спектры для бионефти, полученной при 200, 220, 240, 260, 280, 300, 320 °С, из которых следует, что спектры всех проб имеют большую степень внешнего сходства. Но также видна сложность спектров. Идентификация таких областей осложнена тем, что нужно изменить методику проведения анализа (то есть изменить тот метод проведения анализа, который дал такой результат), если стоит задача по более точному изучению химического состава пробы. К сожалению, такая проблема с идентификацией сложных ГХ-МС спектров присуща бионефти в целом (примеры работ с аналогичными сложными спектрами бионефти из *Arthrospira platensis*: [212, 231, 240]), ископаемой нефти [242], а также многим другим сложным веществам [243, 244]). Типичный ГХ-МС спектр бионефти из *Arthrospira platensis* представлен на Рис. 2.11. Для решения данной задачи нужно вводить изменения в методики проведения анализа и/или в приборное оснащение.

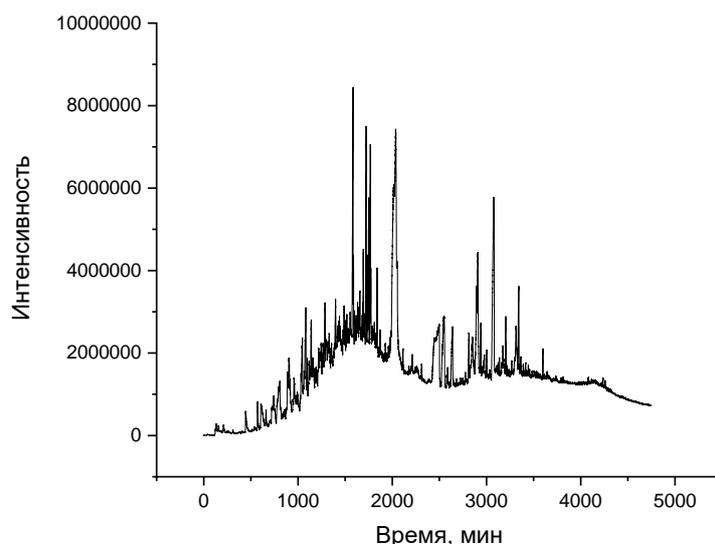


Рисунок 2.11 – Типичный спектр бионефти из *Arthrospira platensis*, полученный методом ГХ-МС.

Введение изменений в методику проб подготовки – это один из самых простых путей при исследовании данной задачи, так как вносить какие-либо изменения в конструкцию прибора, обычно, не нужно. Но он ограничен сложностью адаптации методик проб подготовки к широкому кругу проб без значительной потери эффекта от пробоподготовки. Если перейти от широкого круга проб только к бионефти из различных штаммов водорослей, то так как бионефти из различных штаммов микроводорослей обладают различными физико-химическими свойствами, то подходящую широкому кругу штаммов пробоподготовку создать также проблематично. В предыдущих частях данного обзора показано, что в рамках одного штамма физические свойства бионефтей могут отличаться, что показывает различие проб бионефтей. Также изменения в пробоподготовке не могут значительно повлиять на решение данной задачи по причине ограниченного влияния пробоподготовки на физику проведение ГХ-МС (например, на метод ионизации).

Изменение параметров проведения ГХ-МС анализа также имеет ограничение, так как их влияние ограничено соответствующими уравнениями, описывающими их влияние (например, уравнениями, описывающими принципы работы масс-анализаторов).

Методы по разделению пробы являются часто применяемыми методами при поиске решений данной задачи (например, за счет разделения увеличивается разрешение, уменьшается количество наложений пиков). Например, в работе [228] провели разделение пробы с помощью колоночной хроматографии.

Изменение способа ионизации – один из методов, который вносит свой вклад в решение данной задачи. Переход от ионизации электроном к ионной ионизации делает анализируемую пробу более стабильной, а расшифровку спектра более точной. Подробно с методами ионизации можно ознакомиться в работах [245-249].

Для преодоления данного ограничения нужно модифицировать методики или установку (например, остальные компоненты установки), либо искать другое решение. Таким решением может стать масс-анализатор ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием (FT-ICR MS) [248, 249]. Данный метод появился чуть более 40 лет назад [249], но из-за его сложности работ с его применением мало. В работе [249] приведен обзор применение данного метода с уклоном на ископаемое и альтернативное топливо, сообщается, что в обзор вошли все работы до 2021 года, что показывает малое количество работ с применением данного метода. Применение данного метода примечательно более точным количественным и качественным описанием бионефти, представлением обширного молекулярного состава, например, содержание кислород-, азот-, серо-, углеродсодержащих соединений [248, 250]. С описанием метода можно ознакомиться, например, в работе [251]. С проблематикой и ограничениями метода можно ознакомиться в работах [246, 251, 252].

В работе [166] провели анализ бионефти методом FT-ICR MS. Получили, что в бионефти соединения с двумя атомами азота среди азотсодержащих соединений являются преобладающими. Также в пробе присутствуют NO и N<sub>2</sub>O классы соединений. В работе [210] исследовали влияние температуры проведения ГТС на химический состав бионефти, химический состав анализировали методом FT-ICR MS. ГТС провели при 240, 280, 330 °С. 1336, 1357, 933 достоверно определенных молекулярных форм соединений для проб бионефти, полученной при 240, 280, 300 °С соответственно. Сообщается, что при увеличении температуры проведения ГТС масс-спектр образца бионефти смещается влево (в область меньших молекулярной масс), сужается, структура спектра упрощается, молекулярно-массовое распределение смещается к виду нормального распределения (что сравнимо с масс-спектрами ископаемой нефти). Показано, что при низких температурах проведения ГТС количество классов соединений в пробе бионефти выше. Среди азотсодержащих и кислородсодержащих соединений во всех 3 пробах ведущую позицию занимают азотсодержащие соединения с одним или двумя атомами азота, выше содержание соединений с одним или двумя атомами кислорода. При повышении температуры проведения ГТС (при 330 °С) среди всех азот и кислородсодержащих соединений доминирующее положение останется за классами N, N<sub>2</sub>, а в азотсодержащих соединениях азот при повышении температуры проведения ГТС претерпевает качественные и количественные изменения, а содержание O, O<sub>2</sub> классов значительно уменьшится.

В конце данной части обзора стоит отметить следующее:

1. Малое количество работ, посвященных применению ГХ-МС высокого разрешения при анализе бионефти [249].
2. Отсутствие унифицированного метода проведения ГХ-МС низкого разрешения.
3. Результаты (например, с точки зрения количества идентифицированных соединений) ГХ-МС низкого разрешения некорректно сравнивать с ГХ-МС высокого разрешения, так как результаты ГХ-МС низкого разрешения больше похожи на первое приближение ГХ-МС высокого разрешения при изучении химического состава бионефти.

### 3. Материалы и методы

Экспериментальную работу по диссертации можно условно поделить на два блока:

1. Культивирование микроводорослей *Arthrospira platensis* при высоких концентрациях CO<sub>2</sub> (соответствующих концентрациям в дымовых газах): исследование возможности культивирования и эффективности биофиксации CO<sub>2</sub>;

2. Конверсия полученной биомассы *Arthrospira platensis* в бионефть методом ГТС и изучение свойств бионефти.

Основными задачами первого блока работы являлись:

- Адаптация микроводорослей к высоким концентрациям CO<sub>2</sub>.
- Определение скорости роста биомассы микроводорослей при различных концентрациях CO<sub>2</sub>.
- Определение эффективности поглощения CO<sub>2</sub>.
- Определение биохимического состава получаемой биомассы микроводорослей.
- Изучение изменения состава питательной среды в процессе культивирования микроводорослей.

Основными задачами второго блока работы являлись:

- Определение выхода бионефти.
- Определение элементного и химического состава бионефти.
- Определение фракционного состава бионефти.
- Исследование влияния концентрации CO<sub>2</sub> в процессе культивирования микроводорослей на вышеизложенные задачи.

#### 3.1. Культивирование микроводорослей *Arthrospira platensis* при высоких концентрациях CO<sub>2</sub> (соответствующих концентрациям в дымовых газах): исследование возможности культивирования и эффективности биофиксации CO<sub>2</sub>

##### 3.1.1. Культура микроводорослей и питательная среда

В качестве источника биомассы для определения эффективности утилизации CO<sub>2</sub> была использована культура сине-зеленой микроводоросли/цианобактерии *Arthrospira platensis* *rsemsu* P (Bios) с прямыми трихомами, образовавшимися в результате естественной морфологической изменчивости при многолетнем культивировании в лабораторных условиях. *Arthrospira platensis* была получена из научно-исследовательской лаборатории возобновляемых источников энергии географического факультета МГУ. Используемые в качестве первичного засева микроводоросли выращивались в плоскостных культиваторах открытого типа полунепрерывным способом на питательной среде Заррука при постоянной

освещенности  $25 \pm 3$  мкмоль/(м<sup>2</sup>\*с) и температуре  $T=21^{\circ}\text{C}$  с приповерхностным перемешиванием.

### **3.1.2. Атмосферная газовая камера и фотобиореактор для культивирования *Arthrospira platensis* в среде с высокой концентрацией CO<sub>2</sub>**

Для проведения экспериментов был разработан и создан фотобиореактор (ФБР), позволяющий проводить длительное культивирование биомассы микроводорослей с возможностью периодического забора проб культуральной среды для контроля состояния и скорости роста (Рис.3.1). Фотобиореактор (ФБР) представляет собой вертикальную трубу из акрилового оргстекла с внутренним диаметром 30 см и высотой 150 см; внутренний объем – около 100 дм<sup>3</sup>. По периметру ФБР параллельно его оси и на расстоянии 20 см от внешней стороны ФБР расположены светодиодные ленты, закрепленные на зеркальном светоотражателе цилиндрической формы. Освещенность на внешней поверхности ФБР при максимальной мощности светодиодной ленты составляла 14.0–14.4 кЛк, на поверхности ФБР сразу за стенкой (с учетом падения освещенности на стенке) составляла 12.1–13.4 кЛк и определялась с помощью люксметра Digital Luxmeter MS6610 MASTECH. Газовоздушная смесь подается в ФБР снизу и распыляется на дне с помощью керамического распылителя. ФБР закрыт сверху крышкой, закрепленной двумя штуцерами диаметром 10 мм, при этом в крышке имеются отверстия для выхода газовоздушной смеси. Для подачи газа в ФБР используется компрессор Hailea V30. Расход компрессора без сопротивления составлял 26.6 дм<sup>3</sup>/мин, расход компрессора через заполненный ФБР составляет 13 дм<sup>3</sup>/мин. Расход газа, создаваемого компрессором, определялся с помощью счетчика газа барабанного типа Ritter, подключаемого к одному из штуцеров крышки ФБР (второй штуцер перекрывается).

ФБР располагается в центре герметичной камеры длиной 3 м, шириной 2 м и высотой 2 м. Камера оборудована дверью с шириной 600 мм и высотой 1600 мм. Уплотнение двери осуществляется с помощью силиконовой прокладки. Камера предназначена для создания в ней атмосферы определенного состава. Схема экспериментальной установки (газовая камера и ФБР внутри нее) представлена на Рис. 3.1. Камера оборудована нагревателем, охладителем, выхлопной трубой с вытяжным вентилятором и розетками для питания оборудования внутри камеры. Также оснащена блоком управления для контроля параметров и управления технологическим оборудованием с использованием автоматизированной системы контроля и управления. К камере подключена газоразрядная рампа с газовыми баллонами для подачи в нее углекислого газа. Состав газа внутри камеры контролируется с помощью газоанализатора МАГ-6 Т-8-16А (Эксис), который определяет состав следующих газов: диоксид углерода, кислород, монооксид углерода, аммиак, метан, диоксид серы, диоксид азота. Диапазон

измерения объемной доли диоксида углерода – от 0 до 10%. Пределы основной погрешности измерения:  $\pm(0.02+0.05 \times C_{вх})\%$  для диапазона от 0.0 до 1.0 %, и  $\pm(0.1+0.05 \times C_{вх})\%$  для диапазона от 0.0 до 10.0%, где  $C_{вх}$  – объемная доля диоксида углерода на входе газоанализатора.

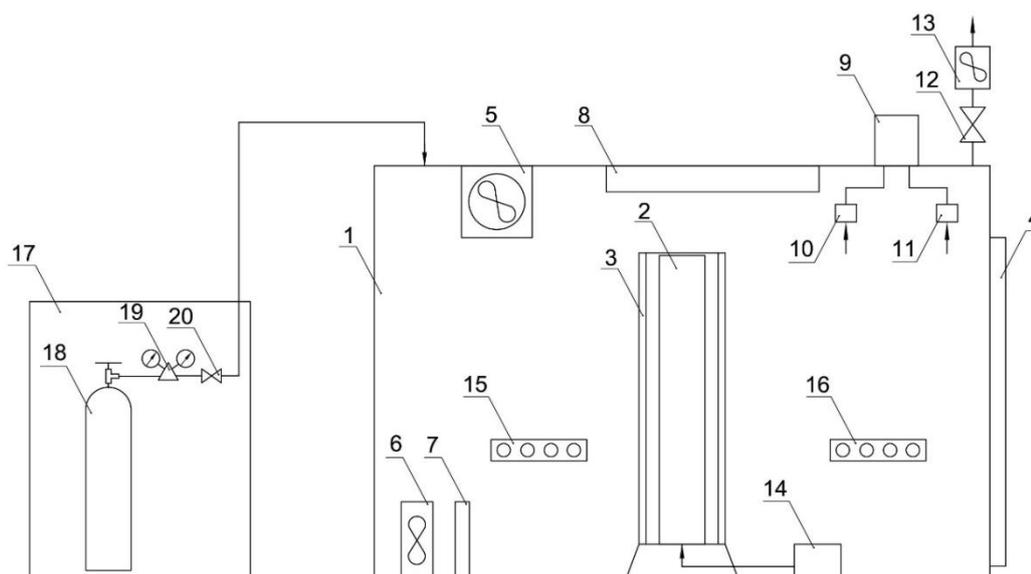


Рисунок 3.1 – Схема экспериментальной установки: камеры и фотобиореактора внутри нее. 1 – камера; 2 – фотобиореактор; 3 – светильник на основе светодиодной ленты; 4 – дверь камеры; 5 – вентилятор верхний; 6 – вентилятор нижний; 7 – нагреватель; 8 – охладитель; 9 – система контроля; 10 – газоанализатор; 11 – измеритель температуры, влажности и давления; 12 – задвижка; 13 – вентилятор вытяжной; 14 – компрессор; 15, 16 – розетки для питания оборудования внутри камеры; 17 – рампа; 18 – баллон с  $CO_2$ ; 19 – редуктор; 20 – вентиль.

### 3.1.3. Методика адаптации микроводорослей *Arthrospira platensis* к высоким концентрациям $CO_2$

Для адаптации микроводорослей *Arthrospira platensis* к высоким концентрациям  $CO_2$  было проведено три эксперимента при следующих условиях:

- Начальный объем суспензии микроводорослей в ФБР — 90 л.
- Питательная среда — среда Заррука, приготовленная на дистиллированной воде.
- Продолжительность экспериментов — 15 суток.
- Начальная концентрация  $CO_2$  в экспериментах: 1 об.%, 5 об.%, 8 об.%.
- В камере поддерживалась постоянная температура  $27 \pm 1$  °С.

Каждый из экспериментов при определенной начальной концентрации  $CO_2$  проводился следующим образом: в чистый фотобиореактор заливалась подготовленная питательная среда

Заррука, затем добавлялась концентрированная суспензия микроводорослей. Затем камера закрывалась и с помощью открытой вытяжной трубы нагнетался углекислый газ до определенной концентрации. После достижения определенной концентрации CO<sub>2</sub> вытяжная труба закрывалась, а камера герметично закрывалась.

Освещение фотобиореактора было непрерывным. Газ из камеры подавался в ФБР через пористое дно также непрерывно в течение всего эксперимента с помощью компрессора. Внутри камеры газовоздушная среда перемешивалась с помощью двух нагнетателей.

Эффективность захвата CO<sub>2</sub> микроводорослями из атмосферы камеры исследовалась в течение 15 дней. Каждые пять дней, т.е. на 0, 5, 10 и 15 день, отбирались пробы суспензии из ФБР для определения концентрации, скорости роста биомассы, pH среды культивирования. На момент отбора проб камера разгерметизировалась, но после этого устанавливались те же значения концентрации CO<sub>2</sub>, что и до открытия камеры. Проба суспензии фильтровалась, а фильтрат отправлялся на анализ.

На 15-й день эксперимент был завершен, и часть биомассы микроводорослей была извлечена путем фильтрации. Для фильтрации использовались сетчатые фильтры из нержавеющей стали с размером ячеек 100 мкм.

### **3.1.4. Методика проведения экспериментов по культивированию *Arthrospira platensis* в полунепрерывном режиме в среде, имитирующей дымовые газы**

После адаптации микроводорослей *Arthrospira platensis* к высоким концентрациям CO<sub>2</sub> были проведены эксперименты в полунепрерывном режиме (когда культуральная среда, полученная после отделения микроводорослей в конце эксперимента, использовалась в следующем эксперименте). Подробные условия проведения данных экспериментов представлены в Таблице 3.1. Культивирование микроводорослей проводилось в полунепрерывном режиме, причем, через каждые 7 суток проводился отбор проб с целью определения концентрации и скорости роста биомассы, а также содержания питательных веществ. Каждые 14 суток проводился отбор части биомассы микроводорослей. После отбора биомассы культуральная среда с микроводорослями вновь загружалась в ФБР и устанавливалась начальная концентрация CO<sub>2</sub> в газовоздушной смеси камеры 6 об. %. В таком режиме было проведено 4 эксперимента, каждый из которых начинался при одной и той же исходной концентрации биомассы микроводорослей в культуральной среде объемом 70 дм<sup>3</sup>. Эксперимент № 1 был проведен на среде Заррука, приготовленной на дистиллированной воде. Эксперимент № 2 осуществлен на среде Заррука, приготовленной на водопроводной воде. В эксперименте № 3 и в последующих экспериментах в качестве культуральной среды использовался фильтрат, полученный после отделения микроводорослей в конце

эксперимента № 2. На 7 сутки эксперимента № 3 в ФБР были добавлены биогенные элементы в количестве, соответствующем половинной среды Заррука. Продолжительность каждого из экспериментов составила 14 суток.

Эксперименты проводились следующим образом. В ФБР со средой Заррука заливали концентрированную суспензию микроводоросле до начальной концентрации около 0.12 г/л по сухому веществу. Затем камера закрывалась, и в нее закачивался углекислый газ до заданной концентрации газовой среды при открытой выхлопной трубе. После достижения определенной концентрации CO<sub>2</sub> выхлопная труба перекрывалась, в результате чего камера полностью герметизировалась. По показаниям датчика газоанализатора отслеживалось изменение концентрации углекислого газа в ходе эксперимента.

С использованием автоматизированной системы контроля и управления в камере поддерживалась постоянная температура 27±1°C. Освещение в ходе эксперимента было непрерывным на максимальной мощности светодиодной ленты. Газ из камеры с помощью компрессора подавался в ФБР через пористое дно также непрерывно в ходе всего эксперимента. Внутри камеры воздух перемешивался с помощью двух вентиляторов, установленных в верхней и нижней частях камеры, которые создавали потоки воздуха перпендикулярно относительно друг друга.

В экспериментах № 1–4 на 7 сутки производилась разгерметизация камеры и отбор пробы суспензии из ФБР, после чего камера возвращалась к тем же значениям, что и до разгерметизации. Проба суспензии фильтровалась, а затем фильтрат отправлялся на анализ.

Для фильтрации микроводорослей использовались сетчатые фильтры из нержавеющей стали с размером ячейки 100 мкм. В эксперименте № 2 фильтрация производилась на бумажном фильтре ФС-3 с помощью нутч-фильтра (Русредмет) с водоструйным вакуумным насосом SHZ-D.

Таблица 3.1. Условия проведения экспериментов по культивированию *Arthrospira platensis* в полунепрерывном режиме в среде, имитирующей дымовые газы.

Условия	Эксперимент № 1	Эксперимент № 2	Эксперимент № 3	Эксперимент № 4
Начальный объем суспензии микроводорослей в фотобиореакторе, дм <sup>3</sup>	70	70	70	70
Вода для приготовления среды	Дистиллированная	Водопроводная	Водопроводная	Водопроводная
Среда	Среда Заррука	Среда Заррука	Фильтрат эксперимента № 2 после отбора части биомассы путем фильтрования. Объем суспензии микроводорослей доведен до 70 дм <sup>3</sup> добавкой водопроводной воды. Добавка реактивов среды Заррука на 8 день культивирования.	Фильтрат эксперимента № 3 после отбора части биомассы путем фильтрования с доливкой воды. Объем суспензии микроводорослей доведен до 70 дм <sup>3</sup> добавкой водопроводной воды.

Начальная концентрация CO <sub>2</sub> , %	6.00	6.01	6.00	6.00
Продолжительность, сут	14	14	14	14
Начальная концентрация микроводорослей в суспензии, г/дм <sup>3</sup>	0.12	0.16	0.16	0.26
Сбор биомассы	Биомасса отфильтрована на сетчатых фильтрах с размером ячейки 100 мкм. Оставшаяся культуральная жидкость слита, далее не использовалась.	Биомасса отфильтрована на бумажных фильтрах. Культуральная жидкость использована повторно. 10 дм <sup>3</sup> культуральной жидкости не фильтровались, использовались для засева в эксперименте № 3.	Биомасса отфильтрована на сетчатых фильтрах с размером ячейки 100 мкм. Культуральная жидкость использована повторно. 10 дм <sup>3</sup> культуральной жидкости не фильтровались, использовались для засева в эксперименте № 4.	Биомасса отфильтрована на сетчатых фильтрах с размером ячейки 100 мкм. Культуральная жидкость использована повторно. Оставшаяся культуральная жидкость слита, далее не использовалась.
Вес собранной биомассы, г (по сухому веществу)	77.5	120.0	109.7	130.0

#### **3.1.4.1. Выбор концентрации CO<sub>2</sub>**

Для выбора концентрации CO<sub>2</sub> в экспериментальной газовой смеси были проведены замеры состава дымовых газов от газопоршневых электростанций на базе мотор-генераторов Caterpillar G3520C (объект компании ЛУКОЙЛ). Анализ состава дымовых газов был проведен с помощью газоанализатора АГМ510 на пяти газопоршневых установках. Результаты определения компонентного состава дымовых газов представлены в Таблице 3.2. Из таблицы видно, что концентрация CO<sub>2</sub> в дымовых газах составляет 6.00–6.47 об. %, поэтому для экспериментов на ФБР начальная концентрация CO<sub>2</sub> была выбрана на уровне 6 об. %.

#### **3.1.5. Методы анализа микроводорослей и питательной среды**

##### **3.1.5.1. Биохимический анализ микроводорослей**

Экстракцию микроводорослей проводили по методике Фолча для определения количества липидов [253]. После экстракции липидов оставшийся осадок высушивали в сушильном шкафу Binder VD53 при температуре 50 °С в течение 20 ч. Содержание белка определяли с помощью метода, описанного в [254]. Осадок биомассы, оставшийся после экстракции белка, затем высушивали в эксикаторе Binder VD53 при температуре 60 °С в течение 20 ч. Для определения количества углеводов использовали метод фенол-серной кислоты [255]. Все образцы анализировали дважды.

##### **3.1.5.2. Оптическая плотность биомассы микроводорослей**

Оптическую плотность суспензии измеряли на фотоколориметре КФК-2УХЛ 4.2 (Россия) при 670 нм. Анализ проб проводили 2 раза.

##### **3.1.5.3. pH среды культивирования**

pH образцов измеряли напрямую с помощью pH-метра (Shindengen Electric Mfg. Co., Ltd., Токио, Япония), с предварительной калибровкой pH-метра перед каждым измерением. Образцы анализировали 2 раза.

Таблица 3.2. Компонентный состав дымовых газов на пяти установках на базе газопоршневых мотор-генераторов Caterpillar G3520C.

Номер установки	Т, °С	Коэффициент избытка воздуха	Концентрации компонентов, ppm					
			O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	NO	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
1	489.1	1.74	9.59	6.36	655	283	6	0
2	485.4	1.71	9.38	6.47	716	357	32	2
3	475.3	1.72	9.39	6.47	651	253	10	0
4	473.0	1.85	10.25	6.00	440	239	46	0
5	488.4	1.74.	9.55	6.38	579	151	38	7

#### **3.1.5.4. Микроскопический контроль культуры микроводорослей**

Микроскопический контроль за состоянием культуры микроводорослей проводился с использованием оптического микроскопа AxioPlan 2 Imaging с камерой AxioCam MB и модульной системой обработки и анализа изображений AxioVision 3.1 (Carl Zeiss). Осуществлялся визуальный контроль состояния клеток микроводорослей: однородность состава микроводорослей, интенсивность пигментации, подвижность, наличие мертвых клеток, теряющих свое содержимое.

#### **3.1.5.5. Определение компонентов и характеристик питательной среды**

Химическое потребление кислорода (ХПК), биохимическое потребление кислорода (БПК), содержание бикарбонатов и карбонатов определяли титрованием. Количество магния и калия определяли с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 720 ICP-OES, США. Для определения содержания фосфатов, нитратов и сульфатов использовали ионный хроматограф с детектором по проводимости ICS-1600 (США).

### **3.2 Конверсия биомассы *Arthrospira platensis* в бионефть методом гидротермального сжижения**

#### **3.2.1. Установка для гидротермального сжижения микроводорослей**

На Рис. 3.2 показана схема установки для ГТС микроводорослей. Установка для ГТС представляет собой реактор-автоклав, изготовленный из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Характеристики реактора-автоклава: объем - 0.9 л, максимальное давление – 40 МПа, максимальная температура - 400 °С, нагрев электрический. Подача электроэнергии на реактор-автоклав осуществлялась с помощью ПИД-регулятора. Температура реактора-автоклава контролировалась с помощью трех термопар: одна термопара подключалась к корпусу реактора, вторая – к верхней крышке реактора, третья термопара подключалась к водоохлаждаемому фланцу реактора. Давление в реакторе-автоклаве измерялось с помощью подключенного манометра.

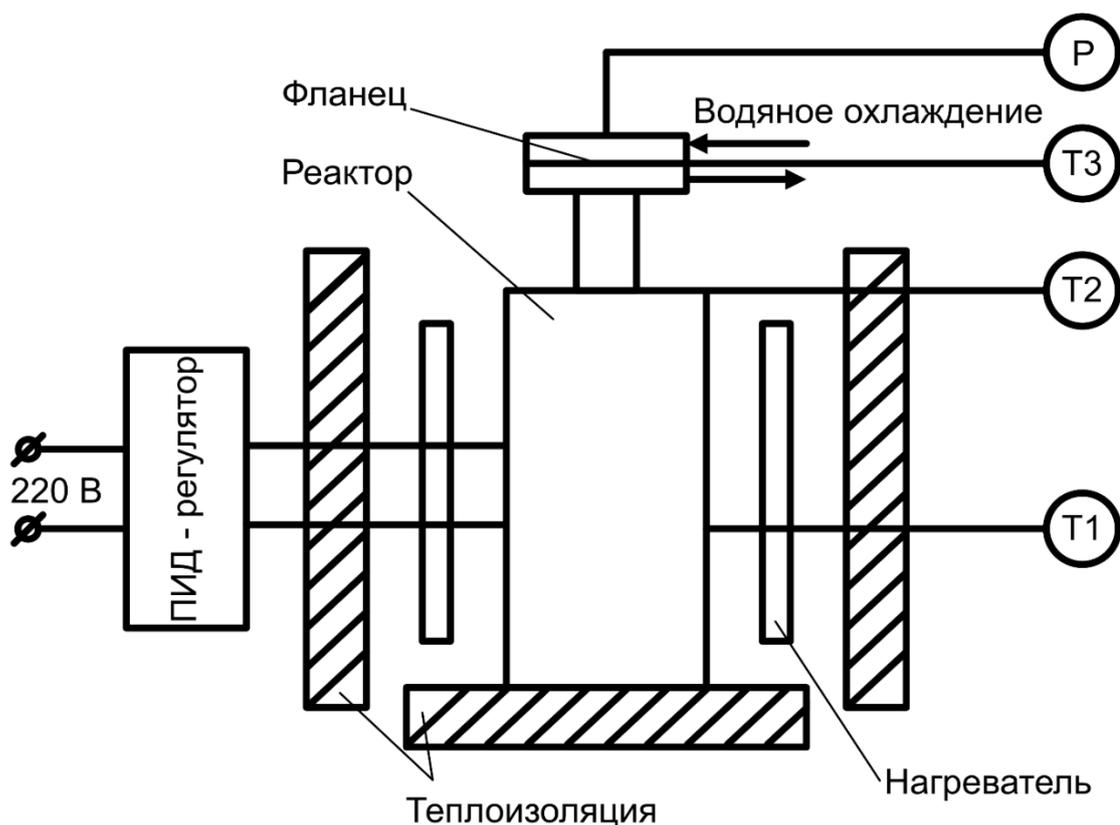


Рисунок 3.2 – Схема установки по гидротермальному сжижению. T1, T2, T3 – термопары, P – манометр.

### 3.2.2. Методика проведения гидротермального сжижения

Для проведения ГТС биомассы микроводорослей с водой в реактор-автоклав загружаются микроводоросли и дистиллированная вода в количестве: 100 г сухих микроводорослей и 330 мл дистиллированной воды. Далее измеряется масса реактора-автоклава вместе с исходными веществами, после происходит герметизация реактора-автоклава, подключение к нему термопар, электронагревателя и манометра. Далее запускается подача на реактор-автоклав с помощью ПИД-регулятора электроэнергии для проведения ГТС. Нагрев реактора-автоклава производится до заданной на ПИД-регуляторе температуре, которая составила 330 °С, время выдержки на которой – 60 мин. Выбор максимальной температуры и времени выдержки обусловлен предыдущими работами с данным штаммом [209, 211]. Что также согласуется с другими работами (например, [139]).

По завершении данного времени электронагрев реактора-автоклава прекращался, после чего реактор-автоклав охлаждался естественным образом до комнатной температуры. После производится его разгерметизация. На стадии разгерметизации из реактора-автоклава выпускаются в атмосферу газообразные продукты ГТС. Далее производится измерение массы реактора-автоклава с целью измерения массы газообразных продуктов и оценки

герметичности реактора-автоклава в процессе проведения ГТС (учитывая, что масса реактора-автоклава в процессе проведения ГТС не меняется, либо изменяется незначительно). После нужно извлечь из реактора-автоклава остальные продукты ГТС. Данные продукты представляют собой бионефть, водную фазу и биоуголь. Они совместно извлекаются в стеклянную емкость для сбора продуктов. Бионефть и водная фаза представляют собой несмешивающиеся жидкости с различными плотностями, а биоуголь представляет собой небольшие твердые частицы, которые оседают под силой тяжести на дне емкости для сбора продуктов. Поэтому отделение бионефти от водной фазы проводится механически. Отделение биоугля от водной фазы осуществляется фильтрованием на фильтровальной бумаге. Далее производится сушка отфильтрованного влажного биоугля в сушильном шкафу Binder VD53 при температуре 1 °С в течение 24 часов.

### **3.2.3. Методы анализа бионефти**

#### **3.2.3.1. CHNS анализ**

Анализ проводился с помощью элементного анализатора Flash 2000, (Thermo, UK). Анализ проводился в 3 повторностях для определения среднего значения, погрешность не более 3 %.

#### **3.2.3.2. Термогравиметрический анализ**

Термогравиметрический анализ был проведен на термическом анализаторе STA RT1600 (Linseis Messgeraete GmbH) для получения оценки по фракционному составу бионефти. Опыт проводился с 50 мг бионефти в среде аргона, помещенного в корундовый тигель, нагрев осуществлялся со скоростью 2.5 °С/мин до 500 °С и 5 °С/мин при дальнейшем нагреве до 800 °С.

#### **3.2.3.3. Определение функциональных групп бионефти методом ИК-Фурье спектроскопии**

Функциональные группы определяли методом ИК Фурье-спектроскопии. ИК-Фурье спектроскопию в режиме нарушенного полного внутреннего отражения регистрировали с использованием спектрометра Spectrum Two FTIR (PerkinElmer, Waltham (HQ), MA, USA) в диапазоне 4000–600 см<sup>-1</sup>.

#### **3.2.3.4. Качественный и количественный анализ бионефти методом ГХ-МС**

Углеводородный состав бионефти был получен методом пиролитической ГХ с масс селективным детектором. Анализ образцов бионефти проводился на газовом хроматографе

Маэстро ГХ (ООО Интерлаб, Россия) с масс-спектрометрическим детектором МаэстроАльфа МС (ООО Интерлаб, Россия), а также пиролизическим устройством печного типа Multi-Shot Pyrolyzer PY-3030D (Frontier Lab, Япония). Температурный режим работы пиролизической печи при газохроматографическом исследовании образцов бионефти – 300 °С.

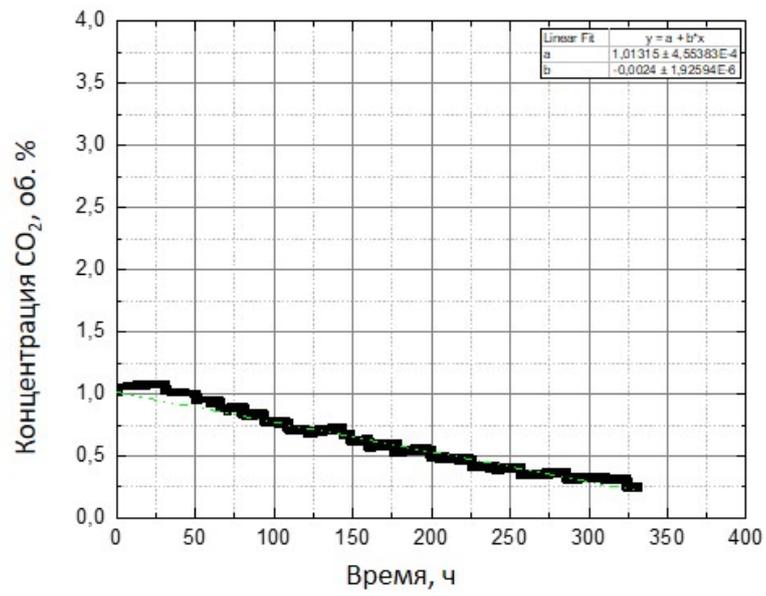
## 4. Исследование процесса адаптации *Arthrospira platensis* к высоким концентрациям CO<sub>2</sub>

### 4.1. Эффективность поглощения CO<sub>2</sub>

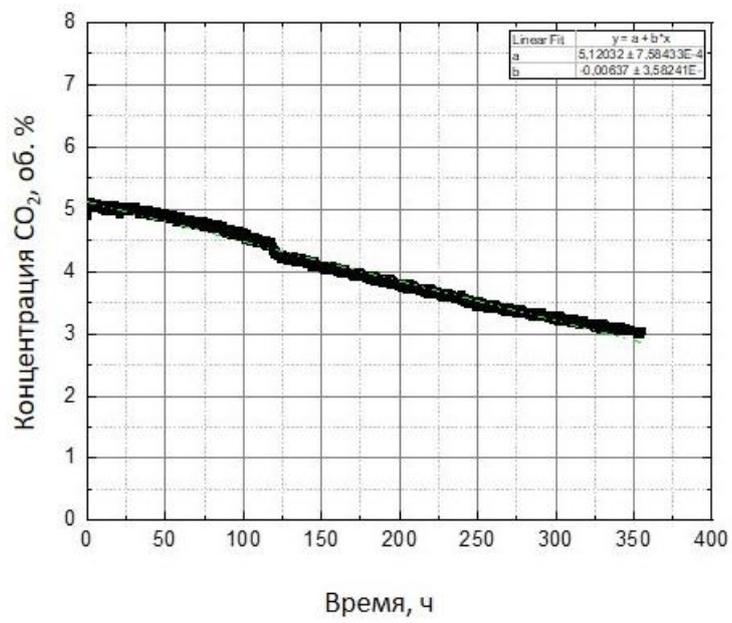
В эксперименте с начальной концентрацией CO<sub>2</sub> 1 об. % наблюдалось наименьшее падение концентрации CO<sub>2</sub> в течение 15 суток (Рис.4.1(а)) среди всех проведенных экспериментов. Концентрация углекислого газа в газовой смеси снизилась с 1.01 до 0.24 об. %, что означает, что падение составило примерно 0.06 об.%(CO<sub>2</sub>)/сут.

В эксперименте с начальной концентрацией CO<sub>2</sub> 5 об. % наблюдалось более интенсивное падение концентрации CO<sub>2</sub> в течение 15 суток эксперимента, при сравнении с двумя другими экспериментами (Рис.4.1(б)). Концентрация углекислого газа в газовой смеси снизилась с 5.10 до 3.03 об. %, то есть падение составило примерно 0.14 об.%(CO<sub>2</sub>)/сут. Часть этого падения обусловлена потерями CO<sub>2</sub> через неплотности в камере, оцененными ранее и равными примерно 0.04 об.%(CO<sub>2</sub>)/сут, другая часть обусловлена захватом CO<sub>2</sub> в процессе фотосинтеза микроводорослями. Уменьшение концентрации CO<sub>2</sub>, связанное с процессом фотосинтеза, составляет примерно 0.10 об.%(CO<sub>2</sub>)/сут. Поэтому стоит отметить, что при рассмотрении средней скорости поглощения CO<sub>2</sub> необходимо учитывать потери CO<sub>2</sub> из камеры в атмосферу, что в работах делается не всегда. Потери газа в камере уменьшаются в относительном выражении в зависимости от начальных объемных процентов исследуемой газовой среды в камере. Кроме того, потери могут быть обусловлены методикой проведения эксперимента, способом подачи газа в ФБР, длительностью поддержания газовой среды в ФБР и т. д.

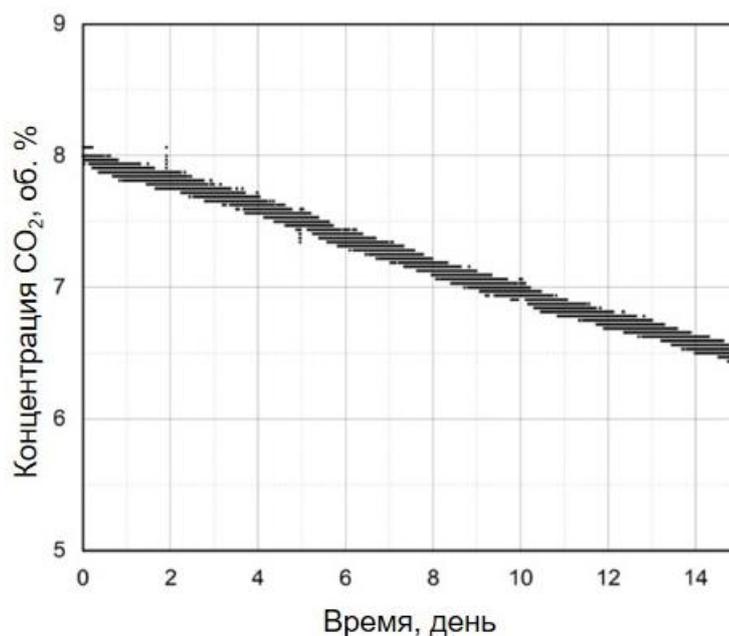
Данные по изменению концентрации CO<sub>2</sub> в атмосферной газовой камере при культивировании *Arthrospira platensis* при начальной концентрации CO<sub>2</sub> 8 об. % представлены на (Рис.4.1(в)). Отношение объема газовой среды к рабочему объему суспензии микроводорослей составило 120 (12 м<sup>3</sup>/0.1 м<sup>3</sup>). Значение CO<sub>2</sub> изменялось от 8 об. % в начале эксперимента до 6.47 об. % в конце эксперимента. Средняя скорость изменения CO<sub>2</sub> за весь эксперимент составила 0.109 об.%(CO<sub>2</sub>)/сут; средняя скорость за первую половину эксперимента составила 0.107 об.%(CO<sub>2</sub>)/сут, тогда как во второй половине эксперимента она составила 0.110 об.%(CO<sub>2</sub>)/сут. Потери составили 0.67 об.%(CO<sub>2</sub>)/сут или 0.04 об.%(CO<sub>2</sub>)/сут, что также было получено прямым путем. Следовательно, поглощение CO<sub>2</sub> в атмосферной газовой камере в процессе фотосинтеза занимает в среднем  $0.11 - 0.04 = 0.07$  об.%(CO<sub>2</sub>)/сут.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 4.1 – Изменение концентрации CO<sub>2</sub> в атмосферной газовой камере в течение 15-и дневного культивирования *Arthrospira platensis* при начальной концентрации CO<sub>2</sub> 1 об. % (а), 5 об.% (б), 8 об. % (в).

Стоит отметить, что разброс между средними скоростями поглощения диоксида углерода первой и второй половины эксперимента был не значительными в каждом из экспериментов, что может быть обусловлено адаптацией *Arthrospira platensis* к повышенным концентрациям углекислого газа в газовой среде.

В настоящей работе показано, что *Arthrospira platensis* адаптируется к новым экстремальным условиям в кратчайшие сроки. Скорость роста биомассы оказалась линейной, причем средняя скорость роста биомассы в первой половине эксперимента (первые 7 суток эксперимента) практически идентична скорости роста биомассы во второй половине эксперимента (вторые 7 суток эксперимента).

#### 4.2. Скорость роста биомассы микроводорослей

Согласно результатам первого эксперимента, скорость роста биомассы составила 79.4 мг/(л\*день) что было максимальной скоростью роста в проведенных экспериментах. Наблюдение за состоянием культуры (методом микроскопии) показало, что клетки микроводорослей находились в жизнеспособном состоянии на всех этапах эксперимента и постоянно делились. Биомассу собирали путем фильтрации, и вес высушенной биомассы через 15 дней эксперимента составил 160 г. Во втором эксперименте плотность биомассы также увеличивалась, при этом активный рост ее величины попал на период с 10-го по 15-й

день эксперимента. Можно предположить, что первые десять дней были периодом адаптации к высокой концентрации CO<sub>2</sub>, а затем начался период активного роста микроводорослей. Следует отметить, что значение плотности биомассы составило 1.28 г/л. Скорость роста плотности биомассы составила 76.3 мг/(л\*день). Наблюдение за состоянием культуры (микроскопированием) показало, что клетки микроводорослей находились в жизнеспособном состоянии на всех стадиях эксперимента и постоянно делились. Вес высушенной биомассы составил 165 г. В третьем эксперименте плотность биомассы росла более равномерно, достигнув 1.31 г/л. А скорость роста плотности биомассы составила 82 мг/(л\*день). Всего было получено 103 г высушенной биомассы в результате третьего эксперимента.

В Таблице 4.1 и Таблице 4.2 приведены сводные результаты экспериментов. Стоит учесть, что на скорость роста биомассы влияют различные факторы (Раздел 2.3). Поэтому сравнение результатов различных работ стоит проводить с точки зрения оценки результатов (часть из которых приведена в Таблице 2.10), учитывая также возможное различие в составе микроводорослей (Таблица 2.9). Например, в работе [192] биофиксация *Arthrospira platensis* изучалась при концентрации CO<sub>2</sub> 10 об. % в течение четырех периодов культивирования в открытом ФБР в условиях окружающей среды. Периоды культивирования были с января по март, с апреля по июнь, с июля по сентябрь и с октября по декабрь. Было обнаружено, что скорость роста биомассы для каждого периода культивирования была следующей: 40, 32, 28, 48 мг/(л\*день) соответственно. Поглощение *Arthrospira platensis* LEB 18 при начальной концентрации CO<sub>2</sub> 12 об. % изучалось в ФБР в течение 10 дней; было показано, что скорость биомассы составила 80±10 мг/(л\*день) [256]. В [257] девять штаммов *Arthrospira platensis* культивировались в колончатом фотобиореакторе при 10 об. % CO<sub>2</sub>. Был обнаружен большой разброс скоростей роста между различными штаммами *Arthrospira platensis*, что было связано с самими штаммами *Arthrospira platensis*, поскольку условия культивирования были схожи.

При этом, в настоящей работе достигнутая продуктивность при различных концентрациях CO<sub>2</sub> в атмосферной газовой камере далека от рекордных значений продуктивности *Spirulina platensis*, приведенных в [190-192, 258], для сравнения ниже приводятся некоторые из таких работ. В [190] штаммы *Spirulina* (LAMB171, LAMB172 и LAMB220) культивировались в трубчатом фотобиореакторе. Концентрации CO<sub>2</sub> составляли 2, 5, 10 и 15 об. %. Начальная плотность инокулята составляла 0.3±0.02 г/л для каждого трубчатого фотобиореактора объемом 650 мл. Было проведено три параллельных эксперимента, культивирование длилось 12 дней. На основании результатов наилучшие показатели биомассы и самая высокая скорость фиксации CO<sub>2</sub> были получены при 10 об. % CO<sub>2</sub> для всех трех протестированных штаммов *Spirulina*. Максимальная продуктивность биомассы составила 272.12 мг/л в день для штамма *Spirulina* LAMB171. *Spirulina platensis*

РСС9108 культивировали в модифицированной питательной среде [191]. Все эксперименты проводили с рабочим объемом 400 мл в колбах Эрленмейера объемом 500 мл и концентрацией CO<sub>2</sub> от 0.04 до 10 об. %. Начальная концентрация биомассы составляла 0.1 г/л. Прерывистое освещение с фотопериодом 16 ч света-8 ч темноты обеспечивалось с помощью четырех люминесцентных ламп мощностью 40 Вт, обеспечивающих интенсивность света 3200 лк на поверхности сосуда. На основании результатов максимальная продуктивность биомассы была зафиксирована при 8 об. % CO<sub>2</sub> и составила 163 мг/л в день. Один штамм *Spirulina platensis* из коллекции культур Техасского университета, США, а также смешанная культура местных микроводорослей культивировались в пилотной установке объемом 250 л [192]. Концентрации CO<sub>2</sub> выбирались в диапазоне 2.5–20 об. %, использовалась питательная среда Заррука. Согласно результатам, оптимальная производительность наблюдалась при 10 об. % CO<sub>2</sub>.

Таблица 4.1. Значения средних скоростей роста плотности биомассы *Arthrospira platensis*, средней скорости снижения концентрации CO<sub>2</sub> в атмосферной газовой камере за счет фотосинтеза и количество собранной сухой биомассы *Arthrospira platensis* в течение 15-и дневного культивирования при начальной концентрации CO<sub>2</sub> 1, 5 и 8 об. %.

Начальная концентрация CO <sub>2</sub> , об. %	Скорость роста плотности биомассы, (мг/л)/день	Снижение концентрации CO <sub>2</sub> , об.%(CO <sub>2</sub> )/сутки	Количество собранной сухой биомассы микроводорослей, г
1	79.4	0.06	160
5	76.3	0.10	165
8	82	0.11	103

Дальнейшая работа требует тщательного сравнительного анализа экспериментальных условий с целью поиска путей повышения продуктивности консорциума микроорганизмов *A. platensis* *rsemsu* P (Bios).

Таблица 4.2. Изменение плотности биомассы и рН культуральной среды в течение 15-и дневного культивирования *Arthrospira platensis* при начальной концентрации CO<sub>2</sub> 1, 5 и 8 об. %.

Начальная концентрация CO <sub>2</sub> , об. %	Параметр	0 день	5 день	10 день	15 день
1	Плотность биомассы, г/л	0.12	0.58	0.97	1.22
	рН	9.2	9.4	9.8	9.7
5	Плотность биомассы, г/л	0.15	0.46	0.67	1.28
	рН	9.0	9.2	9.3	9.4
8	Плотность биомассы, г/л	0.15	0.40	0.92	1.31
	рН	9.1	9.0	8.9	9.1

#### 4.3. рН среды культивирования

В Таблице 4.2 приведены результаты изменения рН среды культивирования в процессе экспериментов. В эксперименте с 1 и 5 об. % начальной концентрации CO<sub>2</sub> рН увеличивался в процессе культивирования, находясь в диапазонах 9.2-9.8 и 9.0-9.4 соответственно. Это свидетельствует о более щелочной среде культивирования, что может быть объяснено свойством *Arthrospira platensis* преимущественного физиологического поглощения анионов по сравнению с катионами. Особенно это касается преимущественного поглощения анионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> по сравнению с катионами Na<sup>+</sup> из NaHCO<sub>3</sub>, в результате чего по мере роста клеток и повышения рН происходит накопление катионов Na<sup>+</sup>. Значения рН в 3 эксперименте было практически постоянным на протяжении всего эксперимента; оно составило около рН = 9, что является оптимальным значением при культивировании *Arthrospira platensis* [190, 259, 260].

#### 4.4. Биохимический состав микроводорослей

В конце каждого эксперимента (на 15-й день) получали биомассу, которую собирали, а также проводили биохимический анализ, результаты которого приведены в Таблице 4.3, в качестве контрольного образца при анализе биохимического состава использовали *Arthrospira*

*platensis*, культивируемую при барботаже воздуха с концентрацией CO<sub>2</sub> 0.04 об. %. При сравнении результатов 3 экспериментов с значениями контрольного образца по биохимическому составу наблюдается тенденция к увеличению количества углеводов и уменьшению количества липидов и белков, что свидетельствует об изменении метаболизма *Arthrospira platensis* при высоких концентрациях CO<sub>2</sub> [260]. В контрольном образце содержание липидов составило 5.3±1.1 масс. %. При концентрации 1 об. % CO<sub>2</sub> содержание липидов составило 5.7±0.6) масс. %. При более высоких концентрациях углекислого газа (5 об. %) содержание липидов снизилось до 4.2±0.5) масс. %, а при самой высокой начальной концентрации CO<sub>2</sub> (8 об. %) содержание липидов составило 3.8±0.5 масс. %. Следует отметить, что *Arthrospira platensis*, вообще говоря, не является источником липидов, если не использовать двухстадийные методы его культивирования со стрессом (азотным голоданием) на втором этапе культивирования. Что касается содержания белков, продуцируемых *Arthrospira platensis*, то во всех проанализированных образцах (контрольный образец и биомасса, культивируемая при высоких концентрациях CO<sub>2</sub>) содержание белков остается высоким. Содержание белков уменьшалось от контрольного образца к образцам, культивируемым при 5 и 8 об. %. Диапазон изменения содержания белков составил от 37.7±0.7 до 70.0±0.6 масс. %. А содержание углеводов увеличивалось при увеличении начальной концентрации диоксида углерода при культивировании. Содержание углеводов находилось в диапазоне от 15.4±1.0 до 38.3±0.9 масс. %. Эти результаты могут свидетельствовать о влиянии высокой концентрации CO<sub>2</sub> в газовой смеси на метаболизм микроводорослей. Стоит отметить, что биохимический состав *Arthrospira platensis* (Таблица 2.9) изменяется при различных условиях (Таблица 2.10, Раздел 2.3).

Таблица 4.3. Биохимический состав *Arthrospira platensis*, полученной при различных начальных концентрациях CO<sub>2</sub>.

Начальная концентрация CO <sub>2</sub> , об. %	Содержание белков, масс. %	Содержание углеводов, масс. %	Содержание липидов, масс. %
0.04	69.0±1.5	15.4±1.0	5.3±1.1
1	70.0±0.6	17.1±0.7	5.7±0.6
5	47,7±1.5	17.5±0.6	4.2±0.5
8	37.4±0.7	38.3±0.9	3.8±0.5

#### 4.5. Выводы по разделу 4

Показано, что *Arthrospira platensis* хорошо адаптируется к высоким концентрациям диоксида углерода в газовой среде по предложенной методике (с постепенным увеличением концентрации CO<sub>2</sub> сначала до 1, а затем до 5 и 8 об.% через каждые 15 дней). Скорости поглощения CO<sub>2</sub> в первой и второй половине экспериментов были практически идентичны друг другу и скорости поглощения CO<sub>2</sub> в процессе всего эксперимента. Быструю адаптивность *Arthrospira platensis* также демонстрируют практически постоянное значение pH, средние скорости роста биомассы, средние скорости снижения концентрации CO<sub>2</sub> в газовой смеси (хоть последние далеки от максимальных, представленных в литературе).

При этом результаты биохимического анализа показали тенденцию к уменьшению содержания белков и липидов при увеличении концентрации CO<sub>2</sub> в газовой смеси, а содержание углеводов наоборот увеличивалось. Можно предположить, что высокие концентрации CO<sub>2</sub> в газовой смеси могут оказывать влияние на метаболизм микроводорослей. Возможно, стоит провести дополнительные исследования при высоких концентрациях CO<sub>2</sub> для более детального изучения влияния диоксида углерода в газовой среде в процессе культивирования *Arthrospira platensis* на биохимический состав микроводорослей.

## 5. Исследование процесса культивирования *Arthrospira platensis* в полунепрерывном режиме в газовой среде, имитирующей дымовые газы

### 5.1. Скорость роста биомассы микроводорослей

Изменение концентрации биомассы *Arthrospira platensis* в суспензии в ходе экспериментов показано на Рис. 5.1 и в Таблице 5.1. Как видно из рисунка, максимальная скорость роста концентрации была достигнута в течение первых 7 суток только в эксперименте № 1 (с дистиллированной водой). В экспериментах № 2 и 3 концентрация биомассы изменялась в период с восьмых по четырнадцатые сутки практически также, как и в первые 7 суток. В этих экспериментах не было недостатка в питательных веществах для роста биомассы (эксперимент № 2 проводили на свежеприготовленной полной среде Заррука, а компоненты среды Заррука добавляли в культуральную жидкость в середине эксперимента № 3). В эксперименте № 4 прирост концентрации в период с восьмых по четырнадцатые сутки был заметно меньше, чем в первые 7 суток. Это может быть обусловлено истощением питательных веществ во второй половине эксперимента № 4; после 7 дней эксперимента питательные вещества не добавлялись.

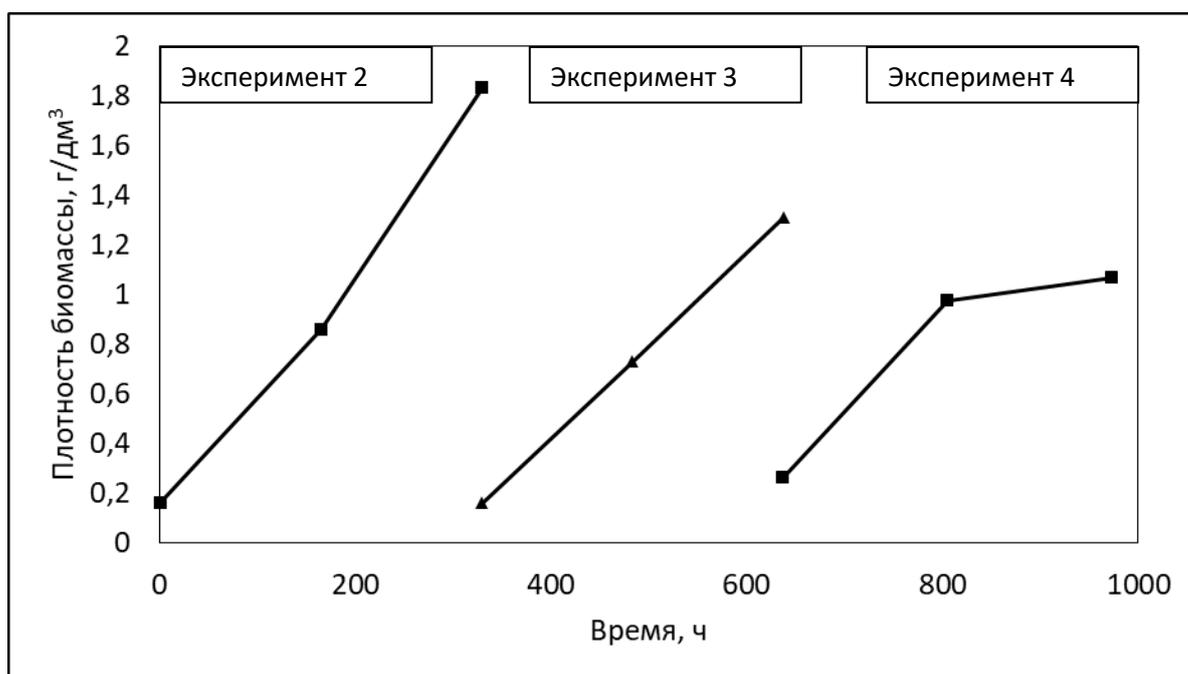


Рисунок 5.1 – Изменение концентраций биомассы микроводорослей *Arthrospira platensis* в суспензии в экспериментах с водопроводной водой № 2–4.

Таблица 5.1. Значения концентраций биомассы микроводорослей *Arthrospira platensis* в суспензии в экспериментах № 1–4, г/дм<sup>3</sup>.

Сутки	Эксперимент №1 Дистиллированная вода	Эксперимент №2 Водопроводная вода	Эксперимент №3 Водопроводная вода	Эксперимент №4 Водопроводная вода
1	0.12	0.16	0.16	0.26
7	0.96	0.86	0.73	0.967
15	1.07	1.83	1.31	1.07

Данные по скорости роста биомассы представлены на Рис. 5.2. Видно, что ее максимальное значение 0.139 г/(дм<sup>3</sup>\*сут) достигается во второй половине эксперимента № 2. Скорость роста биомассы на протяжении всего эксперимента № 3 была практически одинаковой и составляла около 0.08 г/(дм<sup>3</sup>сут). Во второй половине эксперимента № 4 этот показатель снизился почти в восемь раз, с 0.102 до 0.013 г/(дм<sup>3</sup>сут), по сравнению с первой половиной. Это может быть обусловлено снижением концентрации биогенных элементов в среде культивирования, способствующих росту микроводорослей, накоплением метаболитов и другими факторами.

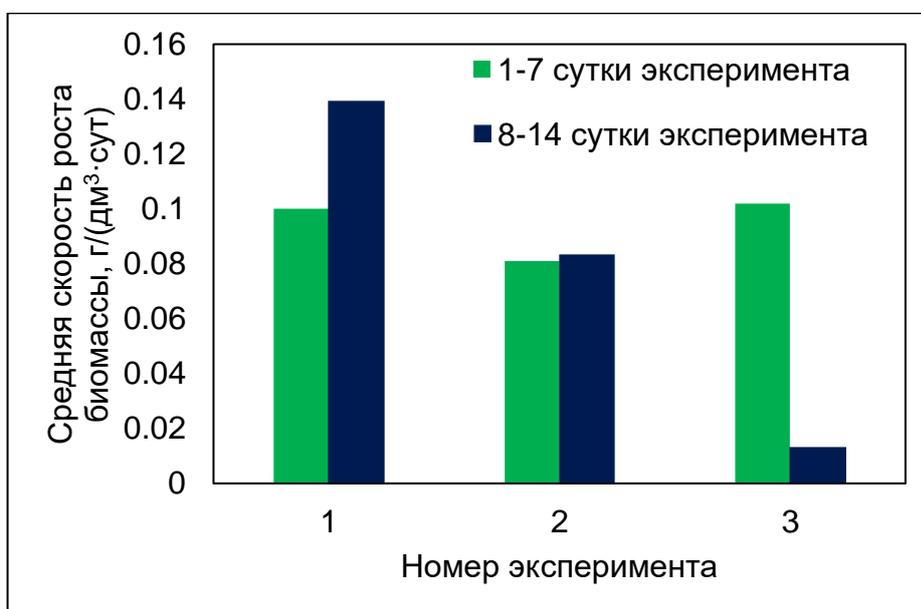


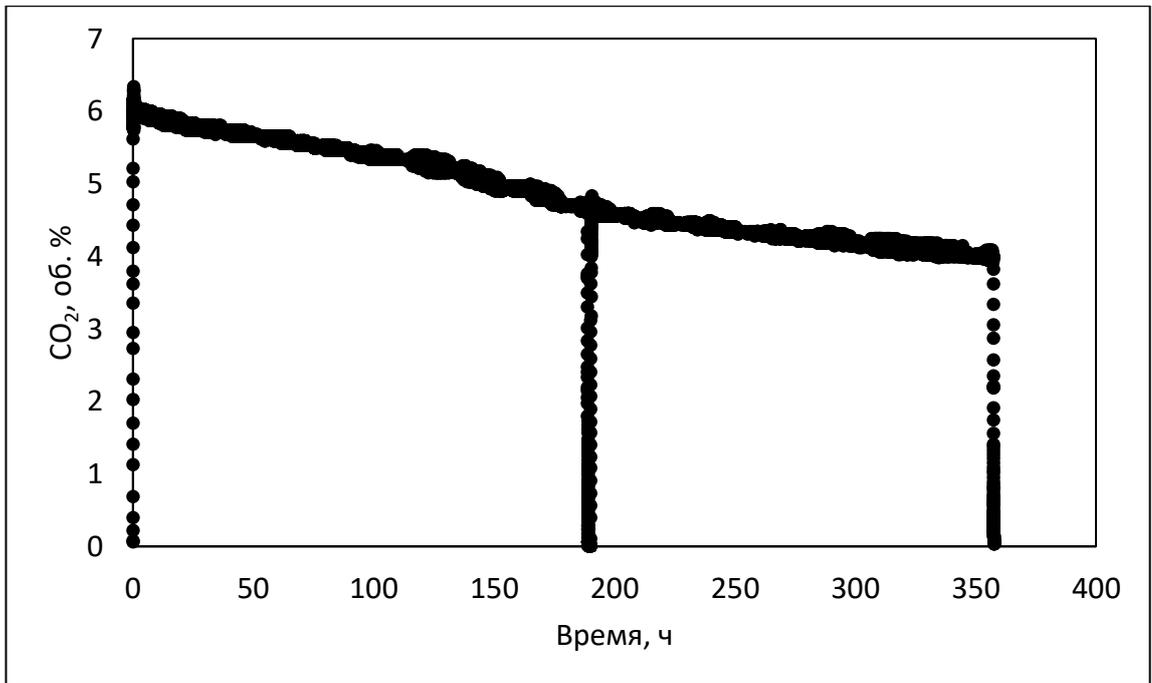
Рисунок 5.2 – Оценка скорости роста биомассы *Arthrospira platensis* в экспериментах № 2-4 по полунепрерывному культивированию.

## 5.2. Эффективность поглощения CO<sub>2</sub>

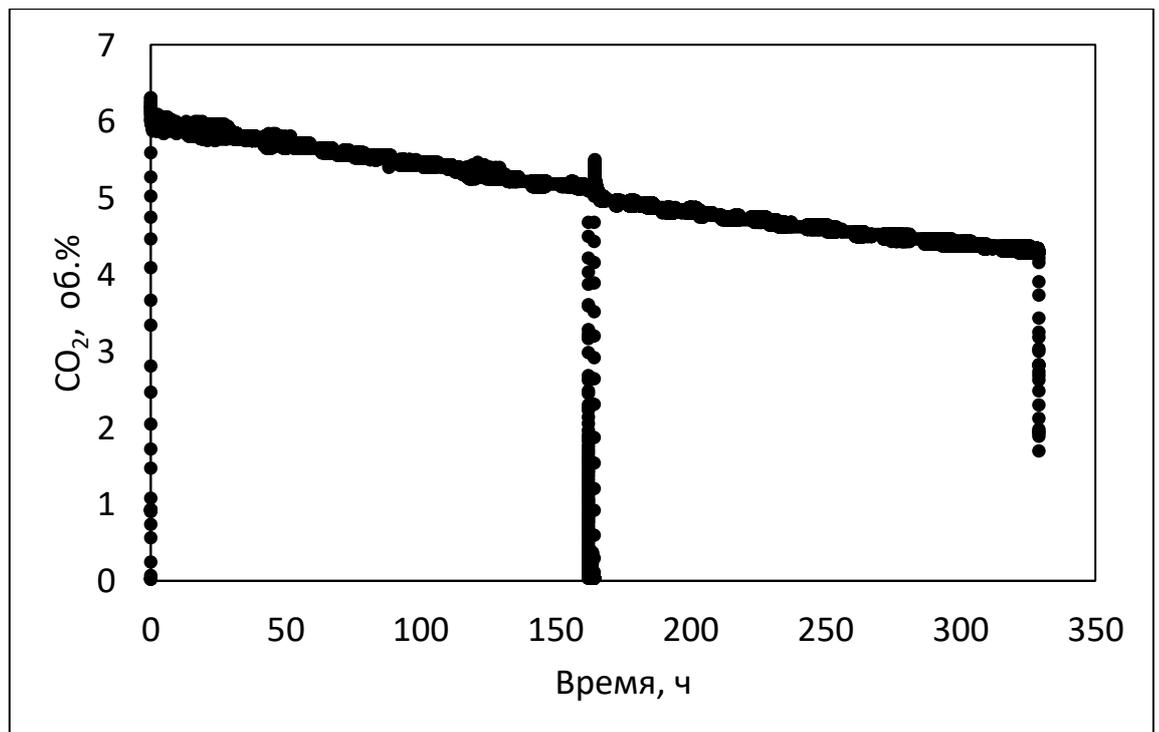
Для оценки эффективности поглощения CO<sub>2</sub> из газовой смеси при культивировании микроводорослей было определено фоновое изменение концентрации углекислого газа, которое учитывало как растворение его в объеме питательной среды (без микроводорослей), так и диффузию газов через неплотности камеры. ФБР заполнялся культуральной жидкостью со средой Заррука в том же объеме, что и в экспериментах. Фоновое падение концентрации диоксида углерода в камере составило в среднем около 0.05 об. %(CO<sub>2</sub>)/сут.

На Рис. 5.3 (а) показан график изменения концентрации CO<sub>2</sub> в камере в эксперименте № 1 (с дистиллированной водой). Падение концентрации CO<sub>2</sub> до нулевых значений в середине эксперимента связано с открытием камеры для отбора пробы суспензии из ФБР. По изменению наклона кривой можно отметить, что во второй половине эксперимента скорость падения концентрации CO<sub>2</sub> уменьшается. Это соответствует результатам определения изменения оптической плотности в ходе эксперимента № 1, из которых следует, что во второй половине изменение концентраций биомассы микроводорослей в суспензии существенно меньше, чем в первой половине эксперимента.

На Рис. 5.3 (б) показан график изменения концентрации CO<sub>2</sub> в камере в эксперименте № 2 (с водопроводной водой). Наклон кривой падения концентрации CO<sub>2</sub> в камере в первой и второй половине эксперимента № 2 примерно одинаковый. Это соответствует результатам определения изменения оптической плотности в ходе эксперимента № 2. Разница в приросте концентрации биомассы микроводорослей в суспензии в первой и второй половинах эксперимента № 2 относительно невелика.



a)



б)

Рисунок 5.3 – Графики изменения концентрации CO<sub>2</sub> в камере в эксперименте № 1 (а) и № 2 (б).

В Таблице 5.2 представлены данные по изменению концентрации CO<sub>2</sub> в камере в экспериментах № 1–4. В ней представлены средняя скорость падения концентрации CO<sub>2</sub> в камере в течение всего эксперимента, а также в его первой и второй половинах. Из результатов

видно, что в первой половине эксперимента № 1 достигается максимальная скорость падения концентрации CO<sub>2</sub> в камере – 0.16 %/сут. Во второй половине эксперимента № 1, скорость падения концентрации CO<sub>2</sub> в камере снижается до 0.13 %/сут. Замедление падения концентрации CO<sub>2</sub> в камере согласуется с данными по концентрации биомассы микроводорослей в суспензии, из которых следует замедление роста микроводорослей во второй половине эксперимента № 1. В эксперименте № 2 скорость падения концентрации CO<sub>2</sub> в камере в первой и второй половинах эксперимента была практически одинаковой и составляла около 0.13 %/сут. В первой половине эксперимента № 3, который являлся продолжением эксперимента № 2, скорость падения концентрации CO<sub>2</sub> в камере увеличивается до 0.15 %/сут. Во второй половине эксперимента № 3 заметна тенденция снижения скорости поглощения CO<sub>2</sub> по сравнению с первой половиной. Однако из данных по концентрации биомассы микроводорослей в суспензии следует, что скорость роста биомассы была примерно одинаковой, как в первой, так и во второй половине эксперимента. Это может быть связано с тем, что после добавки питательных веществ в середине эксперимента № 3, микроводоросли стали больше использовать углерод, растворенный в составе питательных веществ, а не CO<sub>2</sub>, в качестве источника углерода для своего роста. Минимальная скорость падения концентрации CO<sub>2</sub> в камере наблюдается во второй половине эксперимента № 4, что, в целом, согласуется с данными по изменению концентрации биомассы микроводорослей в суспензии в ходе экспериментов.

Таблица 5.2. Изменение концентрации CO<sub>2</sub> в камере в экспериментах № 1–4.

№ Эксперимента	Средняя скорость падения концентрации CO <sub>2</sub> , %/сут		
	Первая половина эксперимента	Вторая половина эксперимента	Весь эксперимент
1	0.16	0.13	0.14
2	0.13	0.13	0.13
3	0.15	0.11	0.13
4	0.14	0.10	0.12

Для оценки эффективности поглощения CO<sub>2</sub> из газовой среды были проведены оценки как по результатам определения продуктивности микроводорослей по биомассе, так и по результатам прямого измерения концентрации CO<sub>2</sub> в камере. По результатам эксперимента № 2 плотность биомассы микроводорослей увеличилась на 1.67 г/ дм<sup>3</sup>. При объеме культуральной жидкости 70 дм<sup>3</sup> количество выращенной биомассы составило 117 г по сухому весу. Эта величина согласуется с экспериментальным значением полного сбора сухой

биомассы как на промежуточных этапах эксперимента, так и после окончания эксперимента (120 г). В предположении, что в 1 кг биомассы микроводорослей аккумулируется 1.83 кг CO<sub>2</sub> [3, 4], получаем массу поглощенного CO<sub>2</sub> 214 г.

Из данных по изменению концентрации CO<sub>2</sub> в камере в ходе эксперимента № 2 следует, что за период 14 суток концентрация CO<sub>2</sub> в газовой смеси уменьшилась с 6.01 до 4.21 об. %. Таким образом, падение концентрации CO<sub>2</sub> в камере составило в среднем около 0.13 об.%(CO<sub>2</sub>)/сут. Часть этого падения связана с потерями CO<sub>2</sub> через неплотности в камере, другая часть с поглощением CO<sub>2</sub> в процессе фотосинтеза микроводорослей. Уменьшение концентрации CO<sub>2</sub>, связанное с фотосинтезом, определяется аддитивным способом и составляет 0.08%(CO<sub>2</sub>)/сут. Поскольку свободный объем газовой камеры составляет порядка 11700 дм<sup>3</sup>, то объем поглощенного в процессе роста микроводорослей CO<sub>2</sub> составляет 11700 дм<sup>3</sup>×(0.08%(CO<sub>2</sub>)/сут/100%)×14сут=131 дм<sup>3</sup>, что в пересчете на массу (с учетом плотности CO<sub>2</sub> 1.77 кг/м<sup>3</sup> при температуре 27°C и давлении 101 кПа) дает 231 г.

Таким образом, выполненные различным способом оценки поглощенного в процессе роста микроводорослей CO<sub>2</sub> достаточно близки. Эффективность поглощения CO<sub>2</sub> микроводорослями в ФБР составила (по результатам определения продуктивности микроводорослей по биомассе) 15.3 г(CO<sub>2</sub>)/сут, а по результат прямого измерения концентрации CO<sub>2</sub> в камере – 16.5 г(CO<sub>2</sub>)/сут. В пересчете на 1 дм<sup>3</sup> суспензии микроводорослей эффективность поглощения CO<sub>2</sub> по результатам определения продуктивности микроводорослей по биомассе составила 0.219 г(CO<sub>2</sub>)/(л·сут) и по результат прямого измерения концентрации CO<sub>2</sub> в камере – 0.235 г(CO<sub>2</sub>)/(л·сут).

### 5.3. Определение компонентов и характеристик питательной среды

В ходе проведения экспериментов проводилось измерение концентрации биогенных веществ, входящих в состав питательных сред. Следует отметить, что при культивировании без добавления CO<sub>2</sub> в культуральную жидкость по мере роста биомассы должно сокращаться общее содержание растворенного в воде углерода, поглощаемого биомассой, и, одновременно, вследствие изменения рН, часть углерода должна переходить из формы HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. В результате должно наблюдаться сокращение абсолютных значений HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и повышение CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Из результатов определения концентраций данных компонентов выявлено умеренное уменьшение содержания HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (на 0.85 – 1 масс. % от исходной концентрации реактива в сутки) при практически постоянном уровне CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Значения концентрации CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> после первоначального повышения остаются практически на одном уровне. Вероятно, содержание HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> восполняется в ходе экспериментов за счет растворения газообразного углерода.

Проведение анализа состава питательной среды по завершению экспериментов дали итоговые результаты изменения концентрации важнейших компонентов среды: произошло закономерное снижение содержания основных питательных веществ (гидрокарбонатов, фосфатов и нитратов) в среде на 25–50 масс. %. Отсутствие заметного осадка (нерастворенные неорганические компоненты среды, отмершие клетки микроводорослей) в ФБР, а также отсутствие резкого защелачивания (увеличения pH до 12 и более) указывают на эффективность режима культивирования с барботажем объема культуральной среды газовой воздушной смесью, а также отсутствие ингибирования роста микроводорослей значительной (6 об. %) концентрацией CO<sub>2</sub> в этой смеси.

#### 5.4. Микроскопирование микроводорослей

Микроскопическое наблюдение за состоянием культуры показало, что клетки *Arthrospira platensis* были жизнеспособны и непрерывно делились на всех этапах эксперимента. На Рис. 5.4 представлены типичные снимки микроводоросли *Arthrospira platensis*, сделанные в световом микроскопе при разном увеличении. В поле зрения присутствовало много коротких фрагментов *Hormogonales*, трихомы были окрашены в интенсивный сине-зеленый цвет. Контаминации культуры посторонней микрофлорой на всех этапах эксперимента не наблюдалось.

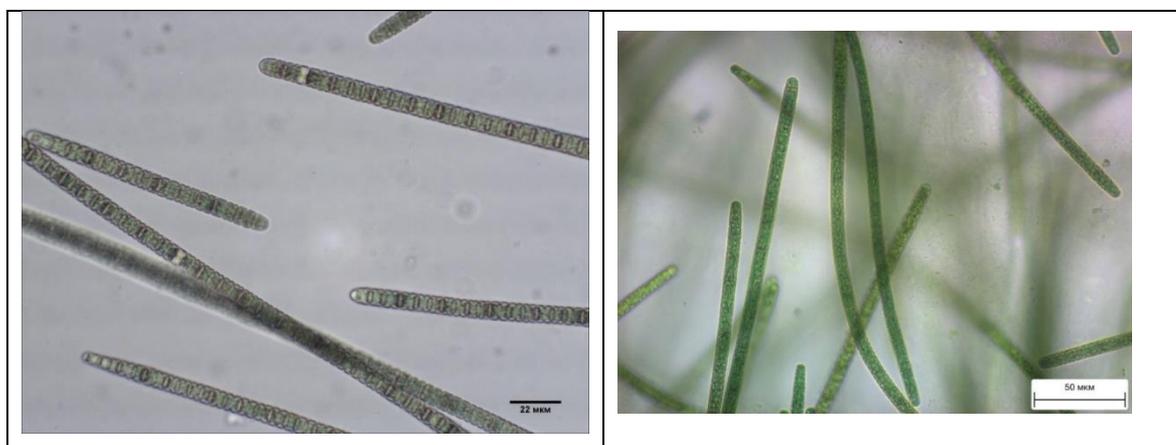


Рисунок 5.4 – Фото микроводоросли *Arthrospira platensis* в световом микроскопе.

#### 5.5. Выводы по разделу 5

Химический анализ состава культуральной среды позволил рассчитать захват компонентов среды (кроме углерода) биомассой, определить балансы масс, а также оценить эффективность процесса поглощения углекислого газа из газовой фазы посредством культивирования *Arthrospira platensis*. Показано, что содержание основных питательных веществ в культуральной среде снизилось на 25–50 масс. % за весь период эксперимента.

Использование  $\text{NaHCO}_3$  в качестве основного источника углерода при культивировании *Arthrospira platensis* с постоянным барботированием культуральной жидкости углекислым газом с концентрацией 6 об.% более эффективно, чем культивирование при концентрации  $\text{CO}_2$  0,04 об.% (концентрация углекислого газа в атмосфере). В экспериментах наблюдалось умеренное снижение содержания  $\text{HCO}_3^-$  (на 0.85–1.00 масс. % от исходной концентрации реагента в сутки), а также наблюдалось повышение уровня  $\text{CO}_3^{2-}$  при культивировании *Arthrospira platensis* при высокой концентрации  $\text{CO}_2$ . При культивировании в среде с концентрацией  $\text{CO}_2$  6 об. % микроводоросль *Arthrospira platensis* имеет надлежащую жизнеспособность (и отличается высоким качеством биомассы и достаточной скоростью ее роста).

Дальнейшие действия в этом направлении должны включать проверку новых штаммов и консорциумов микроорганизмов на толерантность к высоким концентрациям  $\text{CO}_2$ . Разработка систем улавливания  $\text{CO}_2$  из дымовых газов требует отбора и адаптации штаммов-кандидатов микроорганизмов к их росту непосредственно в дымовых газах.

## 6. Исследование влияния температуры на выход и свойства бионефти, получаемой из биомассы *Arthrospira platensis*

Данная часть работы была выполнена с целью определения оптимальной температуры проведения ГТС.

### 6.1. Выбор условий проведения серии экспериментов по определению оптимальной температуры гидротермального сжижения

На основе анализа литературных данных для выбора оптимальной температуры ГТС *Arthrospira platensis* были проведены эксперименты при температурах 270, 300 и 330 °С. При больших температурах было принято решение не проводить эксперименты, так как при этих температурах в реакторе образуется суммарное давление около или выше 200 бар, что потенциально создает определённые трудности при масштабировании технологии сжижения. Эксперименты проводились как с биомассой *Arthrospira platensis*, выращенной при атмосферной концентрации CO<sub>2</sub>, так и при концентрации CO<sub>2</sub> 6 об.% (полученной в ходе предыдущей части работы). Обозначения полученных образцов бионефти, а также условия проведения ГТС приведены в Таблице 6.1. Состав микроводорослей, участвовавших в данной серии экспериментов, приведен в Таблице 6.2.

Таблица 6.1. Обозначения образцов бионефти и условия проведения ГТС в серии экспериментов по определению оптимальной температуры гидротермального сжижения *Arthrospira platensis*.

Микроводоросль	Общие условия проведения гидротермального сжижения	Температура, °С	Начальная концентрация CO <sub>2</sub> при культивировании микроводорослей, об. %	Обозначение пробы бионефти
<i>Arthrospira platensis</i>	Реактор-автоклав объемом 30 мл, масса загруженных сухих микроводорослей: 3 г; масса	270	0.04	BO270
		300		BO300
		330		BO330

дистиллированной воды: 9 г; скорость нагрева: 4 °С/мин; время выдержки: 60 мин; охлаждение реактора-автоклава с помощью воздуха до комнатной температуры; бионефть отделяли механически	270	6	ВО-CO <sub>2</sub> 270
	300		ВО-CO <sub>2</sub> 300
	330		ВО-CO <sub>2</sub> 330

Таблица 6.2. Состав микроводорослей *Arthrospira platensis* в серии экспериментов по определению оптимальной температуры гидротермального сжижения.

Концентрация CO <sub>2</sub> при культивировании, об. %	Белки, масс. %	Углеводы, масс. %	Липиды, масс. %	С, масс. %	Н, масс. %	N, масс. %	S, масс. %
0.04	67.0±1.3	14.8±0.5	5.9±0.7	60.25±1.12	6.42±0.29	8.71±0.10	0.36±0.07
6	46.4±1.7	20.4±0.9	3.8±0.8	39.10±0.56	6.09±0.18	7.45±0.15	0.29±0.03

## 6.2. Выход продуктов гидротермального сжижения

Изучению влияния температуры в докритических условиях на протекание ГТС *Arthrospira platensis* посвящено большое количество работ [139, 165, 167, 202, 203, 212, 214-218, 261]. В большинстве работ при увеличении температуры проведения ГТС наблюдались следующие закономерности: увеличение температуры положительно сказывалось на выходе бионефти, также при увеличении температуры увеличивался выход газовой фазы, уменьшались выходы биоугля и водной фазы. Аналогичная тенденция наблюдалась в настоящей работе для проб ВО270, ВО300, ВО330.

Но основной интерес настоящая работа представляет в вопросе анализа выходов бионефти для *Arthrospira platensis*, культивированной при концентрации диоксида углерода 6 об. %. Для данных микроводорослей выход бионефти также увеличивался при увеличении температуры (Рис.6.1), значения которого составили 13.1, 14.4, 17.1 масс. % для 270, 300, 330

°С соответственно. Выход газовой фазы также увеличивался (7.1, 7.7, 8.2 масс. % соответственно), выход биоугля практически не менялся (7.6, 7.6, 8.0 масс. % соответственно), а выход водной фазы уменьшался незначительно (71.8, 70.3, 67.3 масс. % соответственно). Таким образом, в пробах ВО-СО<sub>2</sub>270, ВО-СО<sub>2</sub>300, ВО-СО<sub>2</sub>330 наблюдались аналогичные тенденции, что и в случае микроводорослей, полученных при атмосферной концентрации СО<sub>2</sub>. Однако при сравнении выходов для *Arthrospira platensis*, выращенных при различной концентрации СО<sub>2</sub>, примечательно следующее: выход бионефти и водной фазы значительно отличается в абсолютном значении для одинаковых температур проведения ГТС. Предполагается, что такое различие в абсолютных значениях выходов бионефти и водной фазы при одинаковых температурах может быть обусловлено различным составом микроводорослей (Таблица 6.2). Для сравнения, ранее нами [75] было проведено ГТС *Arthrospira platensis*, культивированной при начальной концентрации СО<sub>2</sub> 8 об. %. Получили, что выход бионефти: 13.8 масс. %, выход водной фазы: 58.2 масс. %, выход биоугля: 9.5 масс. %, выход газовой фазы: 18.5 масс. %.

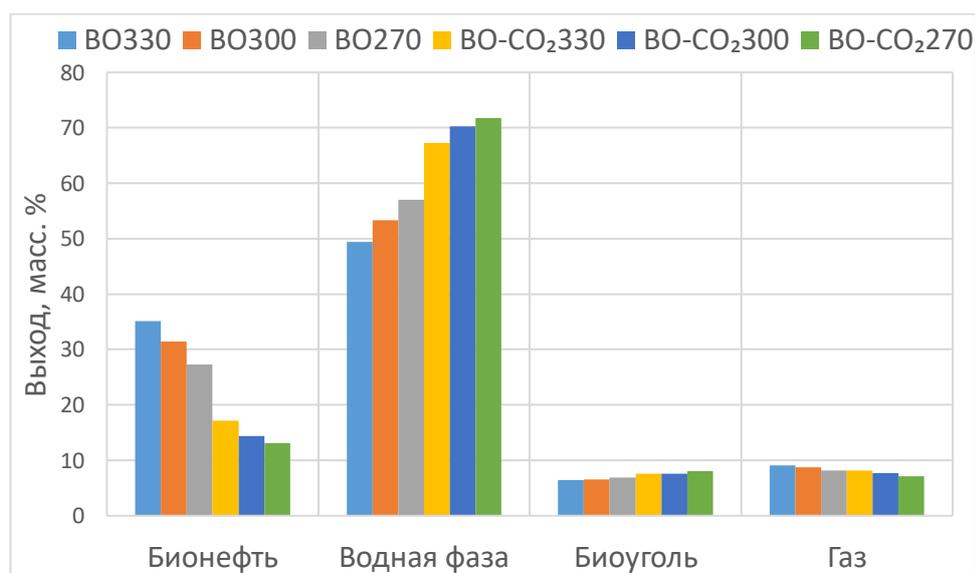


Рисунок 6.1 – Значения выходов продуктов гидротермального сжижения *Arthrospira platensis*, выращенной при атмосферной концентрации СО<sub>2</sub> (ВО270, ВО300, ВО330) и при начальной концентрации СО<sub>2</sub> 6 об. % (ВО-СО<sub>2</sub>270, ВО-СО<sub>2</sub>300, ВО-СО<sub>2</sub>330).

### 6.3. CHNS анализ бионефти

В Таблице 6.3 представлены данные по содержанию С, Н, N, S элементов в пробах бионефти. В работах [139, 165, 167, 202, 203, 212, 214-218, 261] исследовали CHNS состав для *Arthrospira platensis*, культивированной при атмосферной концентрации газов. В основном, в

данных работах содержание углерода, водорода и азота в бионефти увеличивалось при увеличении температуры в докритических условиях.

Содержание углерода в настоящей работе оказалось выше среднего по работам [139, 165, 167, 202, 203, 212, 214-218, 261]. Считается, что увеличение содержания углерода – это один из основных показателей качества нефти: большее содержание углерода благотворно сказывается на качестве нефти. Содержание серы в пробах бионефти не превышало  $0.60 \pm 0.08$  масс. %, что также положительно сказывается на качестве бионефти. Содержание азота оказалось ниже среднего значения по работам [139, 165, 167, 202, 203, 212, 214-218, 261], а содержание водорода чуть выше. Более низкое содержание азота благотворно сказывается на качестве бионефти, так как, например, при сгорании данной бионефти будет меньше выделяться  $\text{NO}_x$  газов.

Таблица 6.3. Содержание С, Н, N, S элементов в бионефти.

	С, масс. %	Н, масс. %	N, масс. %	S, масс. %
ВО-СО <sub>2</sub> 330	$75.89 \pm 0.82$	$9.49 \pm 0.11$	$6.15 \pm 0.13$	$0.43 \pm 0.07$
ВО-СО <sub>2</sub> 300	$75.50 \pm 0.74$	$9.50 \pm 0.23$	$6.24 \pm 0.12$	$0.60 \pm 0.08$
ВО-СО <sub>2</sub> 270	$75.10 \pm 0.56$	$9.39 \pm 0.16$	$6.13 \pm 0.09$	$0.55 \pm 0.06$
ВО330	$74.47 \pm 1.10$	$9.93 \pm 0.29$	$5.99 \pm 0.17$	$0.55 \pm 0.08$
ВО300	$74.00 \pm 0.90$	$9.71 \pm 0.31$	$5.94 \pm 0.11$	$0.55 \pm 0.10$
ВО270	$73.54 \pm 0.59$	$9.59 \pm 0.44$	$5.91 \pm 0.19$	$0.51 \pm 0.13$

При сравнении проб бионефти из *Arthrospira platensis*, культивированной при различных начальных концентрациях СО<sub>2</sub> стоит отметить следующее. Изменение состава *Arthrospira platensis* (Таблица 6.2), который сильно изменился при культивировании при высокой концентрации диоксида углерода, значительно не сказался на элементном составе бионефти, что может свидетельствовать о перспективности применения *Arthrospira platensis* в борьбе с декарбонизацией (с последующей переработкой биомассы микроводорослей в бионефть методом ГТС). А при оценке проб бионефти, полученных при одинаковых температурах, стоит отметить, что температура практически не оказала влияние на CHNS состав бионефти. При этом, при сравнении данных проб бионефти с ископаемой нефтью [166, 229] видно, что содержание углерода в ископаемой нефти выше (содержание углерода в ископаемой нефти: 84.47 масс. % [166], 85 масс. % [229]), а также сильно ниже содержание азота (содержание азота в ископаемой нефти: 0.3 масс. % [229]). Последнее объясняется тем, что *Arthrospira platensis* содержит большое количество белков.

#### 6.4. ТГА бионефти

С помощью ТГА можно получить распределение по температурам кипения, что важно, когда речь заходит о нефти: при анализе различных нефтей важно знать скорость извлечения нефти, то есть понимать в каких диапазонах температур какое количество нефти вскипит. Разделение на данные диапазоны в различных работах [144, 165, 166, 230, 232, 261] проводится по различным температурным диапазонам. В настоящей работе будет использоваться следующий метод разделения: бензиновая фракция определяется до 193 °С, керосиновая фракция - 193-271 °С, дизельная фракция - 271-343 °С, мазутная фракция - 343-538 °С, остаток – выше 538 °С [144]. По данным диапазонам температур было оценено содержание соответствующих фракций для проб бионефтей (результаты представлены на Рис.6.2). Для проб ВО270, ВО300, ВО330, при сравнении с работами [166, 232, 261], видно, что в пробах достаточно высокий выход низкокипящих соединений, а также значение остатка невелико (работа [165] посвящена поиску оптимальных условий проведения ГТС *Arthrospira platensis*, только для оптимальной пробы значение остатка уменьшилось до 11.92 масс. %). Уменьшение значения остатка является важной задачей при оценке фракционного состава. В работе [165] сообщается, что большее содержание остатка приводит к увеличению кинематической вязкости.

При анализе проб ВО-СО<sub>2</sub>270, ВО-СО<sub>2</sub>300, ВО-СО<sub>2</sub>330 видно, что при увеличении температуры уменьшилось содержание бензиновой фракции, но увеличилось содержание керосиновой фракции, а дизельная фракция, мазутная фракция и остаток изменились незначительно. Данный результат (изменение бензиновой и керосиновой фракций) может быть объяснен следующим (также стоит учесть различное содержание воды при определении бензиновой фракции): увеличение средней температуры кипения (для смеси из бензиновой и керосиновых фракций) может являться следствием увеличения содержания в бионефти ациклических соединений. Данное предположение можно проверить по результатам проведения ГХ-МС анализа бионефти.

При сравнении всех 6 проб бионефти видно, что в пробах ВО270, ВО300, ВО330 больший выход бензиновой фракции, выход керосиновой фракции практически не изменился. Выход дизельной фракции оказался немного меньшим, чем в пробах ВО-СО<sub>2</sub>270, ВО-СО<sub>2</sub>300, ВО-СО<sub>2</sub>330. А содержание мазутной фракции и остатка оказалось ниже в пробах микроводорослей, которые культивировали при атмосферной концентрации газов.

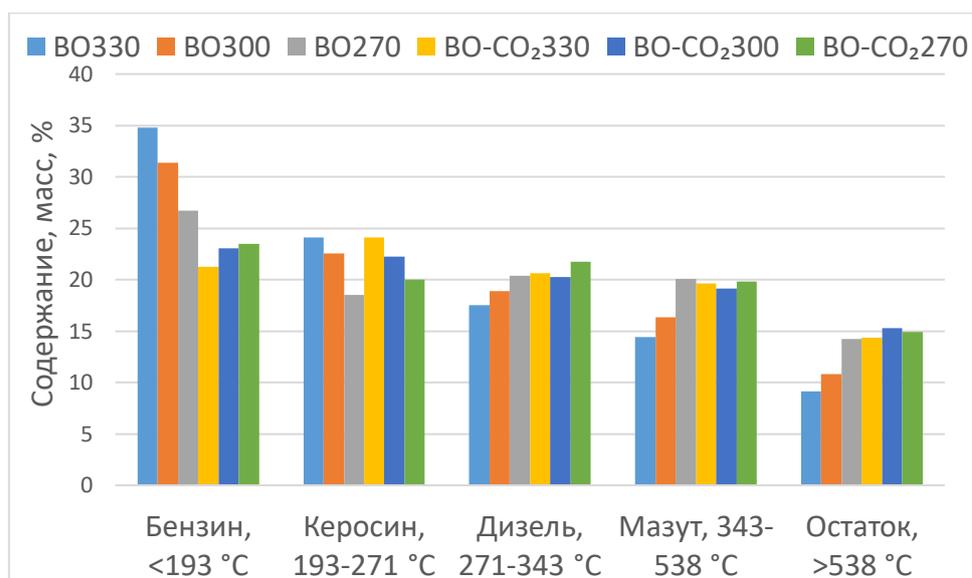


Рисунок 6.2 – Фракционный состав бионефти (по результатам ТГА бионефти), полученной из *Arthrospira platensis*, выращенной при атмосферной концентрации CO<sub>2</sub> (BO270, BO300, BO330) и при начальной концентрации CO<sub>2</sub> 6 об.% (BO-CO<sub>2</sub>270, BO-CO<sub>2</sub>300, BO-CO<sub>2</sub>330).

### 6.5. FTIR бионефти

Хроматограммы для всех 6 образцов бионефти схожи: многие пики расположены примерно в одних и тех же обратных сантиметрах. Но различны в спектрах амплитуда и ширина пиков. Предположительно, полученные пробы бионефтей являются смесью из большого количества соединений (например, в работе идентифицировали 1357 соединения в пробе бионефти [261]). Так как методом FTIR детектируются только те сигналы, которые сопровождаются изменением дипольного момента, а также с учетом наложения сигналов, то методом FTIR, применительно к бионефти, можно только вынести предположения о наличии в пробе бионефти каких-либо функциональных групп.

Так как хроматограммы проб бионефти схожи, то приведем анализ хроматограммы для BO330, анализ проведем слева направо, результаты анализа приведены в Таблице 6.4. Область с пиками в 3644 см<sup>-1</sup> и 3287 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям О-Н связи, также предполагается, что в области 3600-3050 см<sup>-1</sup> присутствует пик аминогруппы. Пик 3012 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям С-Н связи в sp<sup>2</sup> гибридизации. Группа пиков 2956 см<sup>-1</sup>, 2924 см<sup>-1</sup>, 2854 см<sup>-1</sup> соответствует асимметричным и симметричным колебаниям С-Н в sp<sup>3</sup> гибридизации. Пик 1698 см<sup>-1</sup> соответствует обертонам С=С связи. Предполагается, что пик 1649 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям С=С связи, ножничным колебаниям N-H связи и колебаниям С=О связи. Деформационным колебаниям С-Н связи соответствует 1455 см<sup>-1</sup>, 1377 см<sup>-1</sup> пики. Предполагается, что пики 1268 см<sup>-1</sup> и 1167 см<sup>-1</sup> соответствуют ароматическому кольцу. Пик 1061 см<sup>-1</sup> пик соответствует асимметричным колебаниям С-О связи. 818 см<sup>-1</sup> соответствует С-

О симметричным колебаниям и внеполосным деформационным колебаниям двойной С=C связи, а пик 699 см<sup>-1</sup> соответствует маятниковым дифракционным колебаниям метиленовых групп и деформационным колебаниям N-H<sub>2</sub>.

Таблица 6.4. Расшифровка FTIR бионефти.

Пик, см <sup>-1</sup>	Связь
3644-3287	O-H
3012	C-H
2956, 2924, 2854	C-H
1698	C=C
1649	C=C, N-H, C=O
1455, 1377	C-H
1061	C-O
818	C-O, C=C
699	N-H <sub>2</sub> , C-H

### 6.6. ГХ-МС бионефти

В пробах бионефти отмечено высокое содержание кислородсодержащих соединений (в основном это карбонильные и карбоксильные группы), что обусловлено разложением белков и углеводов в процессе ГТС [203]. *Arthrospira platensis* содержит большое количество белков, что в бионефти проявляется в большем содержании азотсодержащих соединений. Предполагается, что белки подвергались следующим стадиям в процессе ГТС: так как белки получаются из аминокислот (аминокислоты содержат аминогруппы и карбоксильные группы) за счет соединения пептидных связей, то на первом этапе белки гидролизуются до аминокислот. Далее аминокислоты участвуют в реакциях дезаминирования и декарбоксилирования, что приводит к образованию соответствующих кислот, а также альдегидов и аммиака. Данные соединения являются промежуточными (не стабильными [214]), поэтому далее эти соединения участвовали в образовании соединений с большей молекулярной массой за счет полимеризации, конденсации, циклизации. Сообщается, что углеводы в *Arthrospira platensis* гидролизуются быстрее, чем белки [214]. Но углеводы подвергаются широкому спектру реакций, что приводит к широкому спектру получаемых из них продуктов [214]. При этом, также стоит учитывать обратные реакции, происходящие в процессе проведения ГТС, а также реакции разложения.

Основное содержание соединений в бионефти (среди идентифицированных с помощью ГХ-МС) относится к амидам. Поэтому они оказывают сильное влияние на качество бионефти, ведь многих идентифицированных в настоящей работе амидов можно с помощью гидрогенизации получить алканы. При этом, азотсодержащие и кислородсодержащие гетероциклические соединения оказывают негативный эффект на качестве бионефти, так как удаление из них азота или кислорода является более сложной задачей. При этом содержание ациклических соединений увеличивалось при увеличении температуры, что согласуется с результатами работы [212].

### 6.7. Выводы по разделу 6

Установлено, что выход бионефти в процессе ГТС с увеличением температуры от 270 до 330 °С для биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной при концентрации CO<sub>2</sub> 0.04 об. %, увеличивается от 27.3 до 35.1 масс. %, а для биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной при концентрации CO<sub>2</sub> 6 об. %, увеличивается от 13.1 до 17.1 масс. %.

Установлено, что с увеличением температуры ГТС от 270 до 330 °С содержание углерода в бионефти, полученной в процессе ГТС биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной при концентрации CO<sub>2</sub> 0.04 об. %, увеличивается от 73.5 до 74.5 масс. %, а для биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной при концентрации CO<sub>2</sub> 6 об. %, содержание углерода в бионефти увеличивается от 75.1 до 75.9 масс. %.

По результатам данной серии экспериментов выбрана оптимальная для проведения процесса ГТС биомассы *Arthrospira platensis* температура T= 330 °С, которая, с одной стороны, обеспечивает высокий выход и качество бионефти, с другой не приводит к образованию экстремально высоких давлений (свыше 20 МПа).

## 7. Исследование влияния концентрации CO<sub>2</sub> в процессе культивирования микроводорослей *Arthrospira platensis* на выход и свойства бионефти, получаемой методом гидротермального сжижения

### 7.1. Выход продуктов гидротермального сжижения

Исследование влияния концентрации CO<sub>2</sub> в процессе культивирования микроводорослей *Arthrospira platensis* на выход и свойства бионефти, получаемой методом ГТС, проводилось с использованием биомассы, выращенной при следующих концентрациях CO<sub>2</sub>: 0,04, 1, 5, 6, 8 об.%. Сводная таблица с биохимическим анализом из Таблицы 4.3, биохимическим анализом для *Arthrospira Platensis*, культивированной при начальных концентрациях CO<sub>2</sub> 6 и 8 об. % и обозначения проб представлены на Рис.7.1.

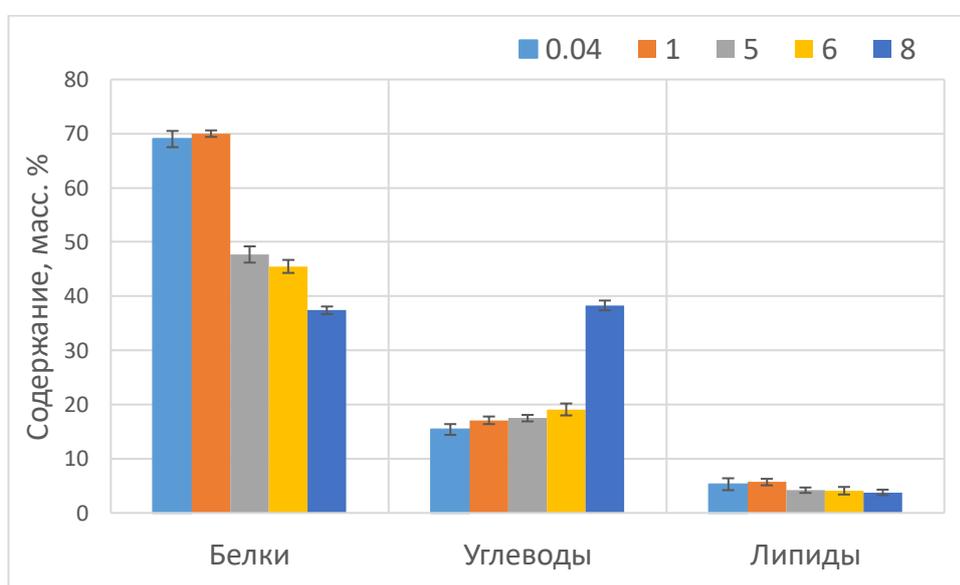


Рисунок 7.1 – Биохимический состав микроводорослей *Arthrospira platensis*, выращенных при различных концентрациях CO<sub>2</sub>: 0.04, 1, 5, 6 и 8 об. %.

При увеличении концентрации CO<sub>2</sub> при культивировании *Arthrospira Platensis* наблюдается уменьшение содержание липидов и белков, а также увеличение содержание углеводов. Уменьшение содержания липидов приводит к меньшему выходу бионефти, так как основной вклад в выход бионефти дают липиды [75], что и наблюдается в данной работе. На Рис.7.2 представлены выходы продуктов ГТС *Arthrospira Platensis*, культивированной при различных концентрациях CO<sub>2</sub>. Выход бионефти составил 34.6, 31.6, 19.4 и 16.8 масс. % для проб 0.04, 1, 5, 6 соответственно. Выход водной фазы также непрерывно увеличивался при увеличении концентрации CO<sub>2</sub> от 49.3 до 67.6 масс. %. Выход биоугля также увеличивался при увеличении концентрации CO<sub>2</sub>, находясь в диапазоне от 6.7 до 7.7 масс. %. При этом, выход газовой фазы уменьшался непрерывно от 9.4 до 8.0 масс. %. Видно, что при увеличении

концентрации  $\text{CO}_2$  происходит уменьшение количества бионефти за счет увеличения количества водной фазы и газа. По значениям выходов бионефти и водной фазы можно провести аналогию с проведением ГТС при различных температурах для одного штамма и всех остальных прочих равных условиях: значения выходов бионефти и водной фазы при увеличении концентрации  $\text{CO}_2$  при культивировании *Arthrospira Platensis* сопоставимы по значениям и динамике со значениями выходов при уменьшении максимальной температуры проведения ГТС [165, 216, 217].

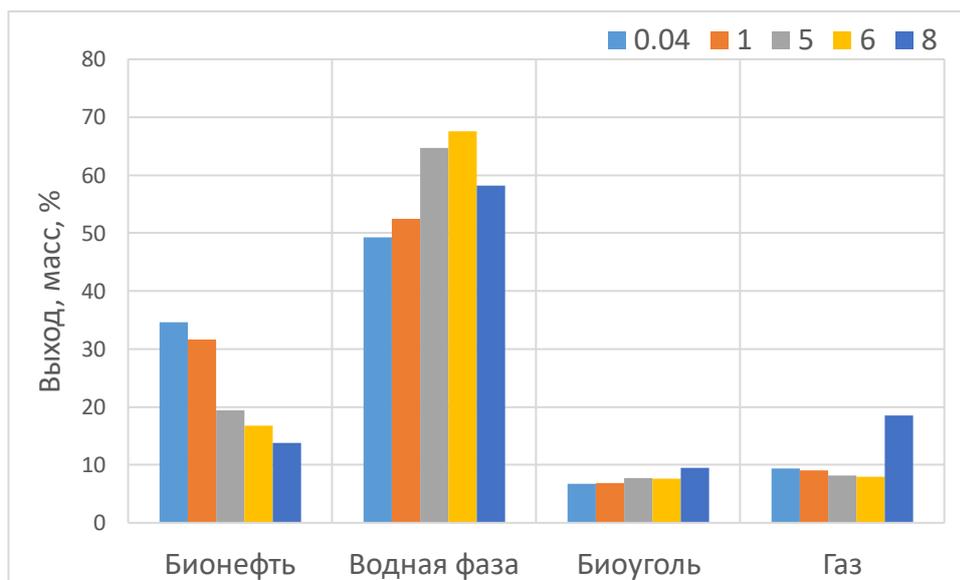


Рисунок 7.2 – Выходы продуктов гидротермального сжижения *Arthrospira platensis*, выращенной при различных концентрациях  $\text{CO}_2$ : 0.04, 1, 5, 6 и 8 об.%. Температура ГТС – 330 °С.

Целевым продуктом процесса ГТС является бионефть. В настоящей работе установлено уменьшение количества бионефти при росте концентрации  $\text{CO}_2$  при культивировании микроводорослей, что, с одной стороны, объясняется изменением биохимического состава микроводоросли, с другой стороны нужно искать пути по увеличению выхода бионефти. При получении бионефти из *Arthrospira Platensis* методом ГТС на ее значение влияют время выдержки на максимальной температуре [165, 216, 218], значение максимальной температуры [165, 212, 215-218], катализаторы [219], выбор и состав растворителей [162, 165, 216], соотношение масса микроводорослей/масса растворителя/свободный объем реактора [210, 211], предварительная обработка биомассы и ее состав [210, 211], конструкция и принципы работы реактора для ГТС [165, 213, 218].

Считается, что водная фаза содержит химические соединения, которые в процессе ГТС могут стать компонентами бионефти. Так как в настоящей работе выход водной фазы

увеличивался при увеличении концентрации CO<sub>2</sub> при культивировании микроводорослей, то, возможно, стоит искать пути по увеличению выхода бионефти за счет уменьшения выхода водной фазы, что важно, так как в водной фазе накапливается до 40 % углерода и до 50 масс. % азота [152], а удельная теплота сгорания водной фазы составляет 8.5, 9.3, 10.0 кДж/г при температуре проведения ГТС 270, 300, 330 °С соответственно [167]. Данную задачу можно решать, например, за счет применения различных растворителей при экстракции бионефти от водной фазы по извлечению продуктов ГТС (бионефть, водная фаза, биоуголь) в одну емкость для сбора продуктов ГТС. В работе [262] провели исследование по влиянию различных полярных растворителей (гексан, дихлорметан, ацетонитрил) при экстракции бионефти из емкости для сбора продуктов ГТС. Пришли к заключению, что применение полярных растворителей при экстракции бионефти положительно сказывается на выходе бионефти. В [162] также показан положительный эффект с точки зрения выхода бионефти от использования растворителей для экстракции. Данную задачу также решают за счет методов, описанных в абзаце выше. Также перспективными направлениями по использованию водной фазы являются рециркуляция водной фазы при проведении ГТС; применение водной фазы при культивировании микроводорослей; в качестве добавки к удобрениям [263-265].

Перспективными направлениями использования биоугля являются применение в качестве биоудобрения для почвы [155], его повторное использование в качестве питательной среды для выращивания микроводорослей или его использование в очистке сточных вод [169, 266]. Основным компонентом газовой фазы является CO<sub>2</sub> [155]. Перспективным направлением его применения является использование диоксида углерода в качестве питательной среды при выращивании микроводорослей [155]. Экономический потенциал переработки микроводорослей методом ГТС изучен еще недостаточно [267-269]. Возможно, при оценке экономического потенциала основные исследования должны быть сосредоточены на следующих моментах: определение себестоимости продукции, изменяющейся в зависимости от объемов производства и физико-химических характеристик продукции.

## 7.2. CHNS бионефти

В Таблице 7.1 представлены значения содержания элементов C, H, N, S в бионефти, полученной методом ГТС из *Arthrospira Platensis*, выращенной при различных концентрациях CO<sub>2</sub>. Получили высокое содержание углерода, которое находится в диапазоне от 74.14±1.27 до 76.05±0.45 масс. %. Значение водорода практически не менялось, находясь в диапазоне от 9.55±0.08 до 10.08±0.08 масс. %. Аналогично было практически постоянным содержание азота: от 6.02±0.07 до 6.23±0.02 масс. %. Также содержание серы уменьшалось непрерывно от 0.78±0.11 до 0.58±0.09 масс. %.

Содержание углерода и содержания серы важны в бионефти. Высокое значение углерода является благотворным фактором. Большое содержание серы является проблемой, так как оно приводит к необходимости проведения стадий очистки бионефти (многие методы по облагораживанию традиционной нефти на нефтеперерабатывающих заводах применяются только для нефти, содержание серы в которой менее 1 масс. %). В настоящей работе полученные значения серы сильно ниже среднего значения серы бионефти из *Arthrospira Platensis*, а также ниже некоторых сортов традиционной нефти [148, 162, 165-167, 205, 210, 211, 213-215, 217, 219, 220, 227-229, 270]. Примечательно, что увеличение концентрации CO<sub>2</sub> при культивировании *Arthrospira platensis* положительно сказалось на содержании серы (уменьшению ее содержания). Аналогично видно положительное влияние увеличения концентрации CO<sub>2</sub> на содержание углерода (увеличению его содержания). При этом, содержание углерода остается ниже содержания углерода в традиционной нефти (84.47 масс. %, [166], 85 масс. % [229]), что является обычным явлением для бионефти из *Arthrospira platensis* [148, 162, 165-167, 205, 210, 211, 213-215, 217, 219, 220, 227, 228, 270]. При этом полученные значения содержания углерода в бионефти выше значений, полученных в ряде других работ [148, 162, 165-167, 205, 210, 211, 213-215, 217, 219, 220, 227, 228, 270].

Содержание водорода в настоящей работе ниже содержания водорода в традиционной нефти (12.62 масс. % [166], 11 масс. % [229]), при этом оно чуть выше среднего значения содержания водорода в бионефти из *Arthrospira Platensis* в ряде других работ [148, 162, 165-167, 205, 210, 211, 213-215, 217, 219, 220, 227, 228, 270], что может быть объяснено более высоким содержанием простых углеводородных цепей (например, большим содержанием пальмитиновой кислоты или гептадекана [75]). В настоящей работе не измерялась кинематическая вязкость, однако было замечено, что полученная бионефть обладает большой вязкостью.

Содержание азота в бионефти, полученной в данной работе, остается ниже среднего содержания азота в бионефти из *Arthrospira Platensis* в ряде других работ [148, 162, 165-167, 205, 210, 211, 213-215, 217, 219, 220, 227, 228, 270]. При этом оно намного выше содержания азота в традиционной нефти (0.3 масс. % [229]). Данное различие в содержании азота в сравнении с традиционной нефтью объясняется особенностями микроводоросли *Arthrospira Platensis*: *Arthrospira Platensis* является микроводорослью с высоким содержанием белка, содержание которого достигает до 70 масс. %. В бионефти этот азот часто переходит в азотистые гетероциклические соединения, содержание которых доходит до 10-15 масс. % [75, 141].

Таблица 7.1. CHNS анализ бионефти, полученной методом ГТС из *Arthrospira Platensis*, выращенной при различных концентрациях CO<sub>2</sub>.

Концентрация CO <sub>2</sub> , об. %	C, масс. %	H, масс. %	N, масс. %	S, масс. %
0.04	74.14±1.27	9.83±0.10	6.02±0.14	0.78±0.11
1	75.98±0.75	10.02±0.14	6.18±0.06	0.67±0.16
5	74.80±1.25	10.08±0.08	6.02±0.07	0.65±0.11
6	76.05±0.45	9.55±0.08	6.23±0.02	0.58±0.09

Уменьшение или увеличение содержания каких-либо элементов в бионефти обычно достигается за счет применение различных растворителей [162, 219] или катализаторов [165, 219] при проведении ГТС, а также за счет различных времен выдержки на максимальной температуре [165, 213, 214], либо проведение ГТС на различных температурах [165, 214], либо различных соотношений масса *Arthrospira Platensis*/масса растворителя [165], либо проведение ГТС в бескислородной среде [166, 210, 217].

### 7.3. ТГА бионефти

На Рис.7.3 представлены результаты ТГА бионефти, полученной методом ГТС из *Arthrospira Platensis*, выращенной при различных концентрациях CO<sub>2</sub>. Результаты показывают разно распределённую динамику. При этом, можно отметить следующее. В бионефти высокое содержание бензиновой фракции, которое сильно превышает среднее значение [165, 166, 210, 226, 229, 231, 232, 236]. Но оно все равно ниже при сравнении с традиционной нефтью, значение бензиновой фракции в которой составляет 48.6 масс. % [166]. Последнее – это общая проблема для бионефти, так как в бионефти содержание бензиновой и керосиновых фракций традиционно ниже по сравнению с традиционной нефтью. Содержание керосиновой, дизельной, мазутной фракций в настоящей работе получилось примерно таким же, что и в других работах, в которых получали бионефть из *Arthrospira Platensis* [165, 166, 210, 226, 229, 231, 232, 236]. Важно отметить, что значение остатка (residue) при ТГА в данной работе получилось достаточно низким [165, 166, 210, 226, 229, 231, 232, 236]. Это значение соответствует ископаемой нефти [226].

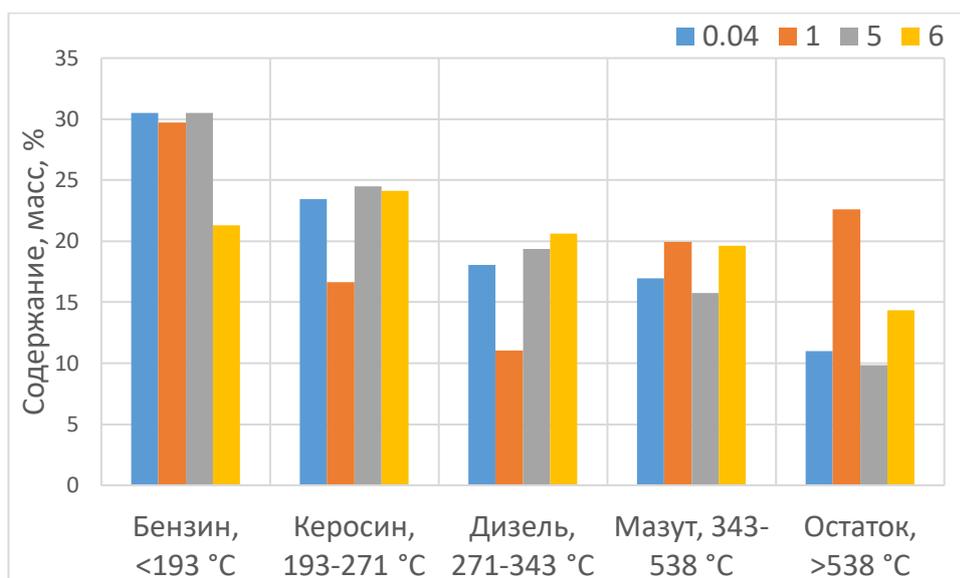


Рисунок 7.3 – Фракционный состав бионефти (по результатам ТГА бионефти), полученной методом ГТС при температуре 330 °C из *Arthrospira platensis*, выращенной при различных концентрациях CO<sub>2</sub>: 0.04, 1, 5 и 6 об.%.

Также содержание воды в настоящей работе оказалось достаточно низким, что важно для определения бензиновой фракции методом [144], так как в определяемую таким методом бензиновую фракцию входит испарение воды и сгорание низколетящих компонентов [231]. Вообще, для определения фракционного состава важен метод по его определению. Например, в работе определяли фракционный состав бионефти из *Arthrospira Platensis* по распределению атомов углерода [232]. Также провели сравнение с определением фракционного состава по ТГА. Методы дали различное значение бензиновой фракции (различие было практически в 1.5 раза). Также важно правильно выбрать скорость нагрева при проведении ТГА [229, 236]. В работе [236] провели ТГА бионефти из *Arthrospira Platensis* при 3 скоростях нагрева: 100 °C/мин, 300 °C/мин, 500 °C/мин. Пришли к заключению, что скорость нагрева приводит к увеличению максимальной температуры разложения бионефти с 359.96 °C до 373.81 °C. А в работе [229] для скоростей нагрева 10, 20, 30 и 40 мин/°C пики скоростей нагрева получились 303.1, 302.1, 315.5 и 333 °C соответственно.

Для увеличения содержания низкокипящих компонентов применяют катализаторы [231]. Для увеличения выхода бензиновой фракции можно использовать Ni катализаторы [165, 231]. В работе [165] провели ГТС *Arthrospira Platensis* при 270 °C с временем выдержки 30 мин. Дистиллированная фракция (от 50 до 550 °C) составила 86.8 масс. %, применение катализатора на основе Ni привело к ее росту до 88.08 масс. % за счет увеличения бензиновой фракции, так как катализатор на основе Ni способствует реакциям крекинга мазута. Фракции выше 550 °C составили 13.2 и 11.92 масс. % соответственно, что показывает высокую долю

смола и крупномолекулярных асфальтенов. Высокое содержание тяжелой фракции приводит к увеличению кинематической вязкости бионефти, что указывает на необходимость проведения дополнительных операций по уменьшению ее доли [165].

#### 7.4. FTIR бионефти

На Рис.7.4 представлены результаты FTIR анализа для образцов бионефти, полученной методом ГТС из *Arthrospira Platensis*, выращенной при различных концентрациях CO<sub>2</sub>: 0,04, 1, 5, 6 об.%. Так как в полученных спектрах пики получились примерно при одних и тех же обратных сантиметрах, то приведем анализ спектра для образца бионефти, полученного при 6 об. % CO<sub>2</sub>. Для остальных образцов анализ будет аналогичным. Так как бионефть из микроводорослей представляет смесь из большого количества соединений, то однозначно для всех пиков правее 1500 см<sup>-1</sup> определить принадлежность к конкретной функциональной группе не всегда представляется возможным. Также из-за малого содержания различных соединений в исходной пробе бионефти некоторые важные критерии для детектирования конкретных классов соединений могут не быть выражены, либо быть мало выражены, либо могут накладываться на другие пики.

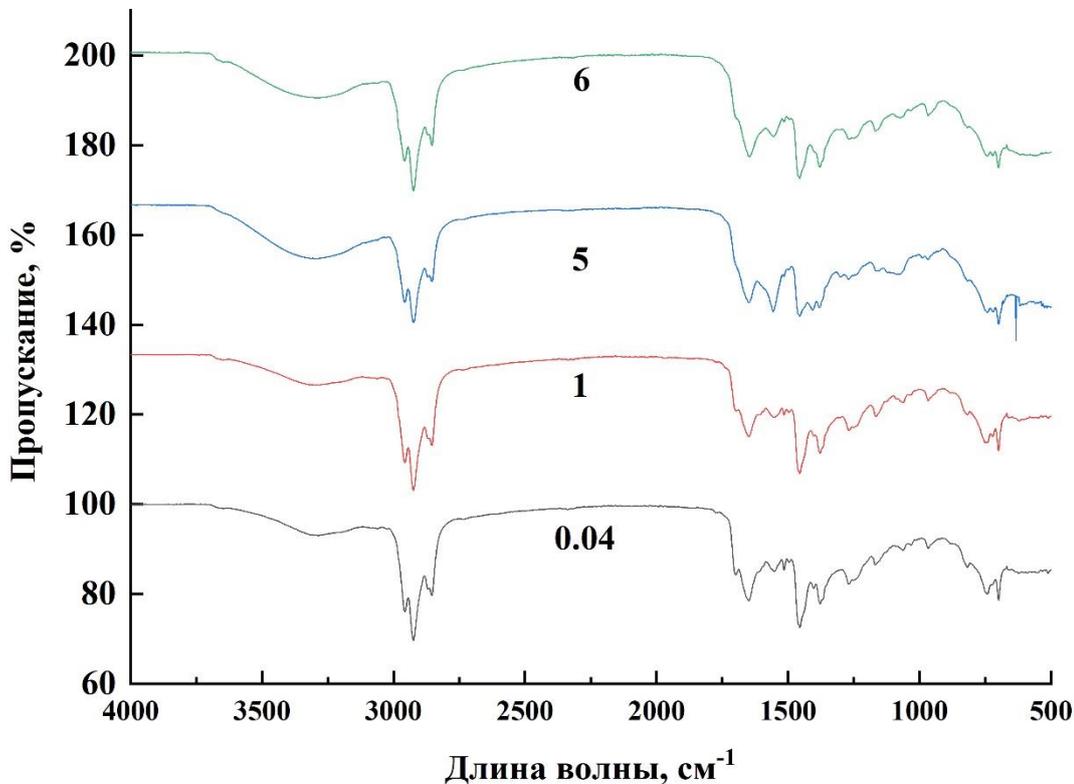


Рисунок 7.4 – FTIR анализ образцов бионефти, полученной методом ГТС из *Arthrospira Platensis*, выращенной при различных концентрациях CO<sub>2</sub>: 0,04, 1, 5, 6 об.%.

Алканы.  $2957\text{ см}^{-1}$ ,  $2923\text{ см}^{-1}$ ,  $2854\text{ см}^{-1}$  - это асимметричные и симметричные С-Н в  $sp^3$ .  $1454\text{ см}^{-1}$ ,  $1378\text{ см}^{-1}$  - это деформационное колебание С-Н, самый левый минимум – это ножничные колебания: расщепление колебания метильных и метиленовых групп. Детектирование двух областей, описанных выше – это важный критерий при определении алканов. Эти области обязательно должны быть в спектре алканов. Далее идут две области, которые также проявляются в спектрах алканов, но они традиционно обладают малой интенсивностью поглощения, поэтому в смесях часто их определить не удастся.  $1100\text{-}900\text{ см}^{-1}$  - это С-С связи.  $700\text{ см}^{-1}$  соответствует маятниковым дифракционным колебаниям метиленовых групп.

Алкены.  $3015\text{ см}^{-1}$  - это валентные колебания С-Н связи в  $sp^2$  гибридизации. Тут также есть. В районе  $1797\text{ см}^{-1}$  наблюдается обертоном С=С связи. При  $1648\text{ см}^{-1}$  наблюдается пик кратной С=С связи (валентное колебание).  $816\text{ см}^{-1}$  - это внеполосное деформационное колебание двойной С=С связи.

Ароматические соединения с одним ароматическим кольцом. Важным критерием является наличие в области  $3015\text{ см}^{-1}$  СН в  $sp^2$ . При этом, в области  $2000\text{-}1650\text{ см}^{-1}$  практически не видны обертоны ароматического кольца, хоть этот критерий является важным при определении аренов, но в пробах с малым содержанием данных соединений эта область может не проявляться. В бионефти из микроводорослей традиционно ароматических соединений с одним ароматическим кольцом мало, поэтому они могут быть в данной пробе бионефти. Пики  $1648\text{ см}^{-1}$  и  $1454\text{ см}^{-1}$  соответствуют С=С связи. Предполагается, что  $741\text{ см}^{-1}$  и  $700\text{ см}^{-1}$  соответствуют вне плоскостным колебаниям ароматического кольца С-Н.

Спирты, фенолы. Области с пиковыми значениями в  $3647\text{ см}^{-1}$  и  $3284\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям О-Н связи.  $1072\text{ см}^{-1}$  соответствует асимметричным колебаниям С-О.  $816\text{ см}^{-1}$  соответствует С-О симметричным колебаниям.

Кетоны, сложные эфиры.  $1648\text{ см}^{-1}$  соответствует С=О.  $1265\text{ см}^{-1}$  и  $1167\text{ см}^{-1}$  соответствуют С-О.

Амины, амиды. В области  $3500\text{-}3100\text{ см}^{-1}$  в чистых соединениях наблюдаются колебания аминогруппы средней интенсивности. Предполагается, что они наложились на колебания О-Н от спиртов, фенолов.  $1648\text{ см}^{-1}$  - это ножничные колебания N-H.  $817\text{ см}^{-1}$  соответствуют маятниковым колебаниям N-H. А  $700\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям N-H<sub>2</sub>.

## 7.5. ГХ-МС бионефти

В Таблице 7.2 представлены результаты проведения ГХ-МС анализа для образцов бионефти, полученной методом ГТС из *Arthrospira Platensis*, выращенной при различных концентрациях CO<sub>2</sub>: 0,04, 1, 5, 6 об.%. Для каждого образца были определены площади пиков, далее площади пиков для каждого соединения были просуммированы, после провели нормировку на эту сумму, чтобы оценить содержание каждого соединения в пробе. Всего было определено 37, 16, 22, 18, 19 соединений для образцов бионефти, полученной из *Arthrospira Platensis*, культивированной при 0.04, 1, 5, 6, 8 об. % CO<sub>2</sub> соответственно. Для простоты чтения таблицы из нее были убраны те группы соединений, для которых для каждой пробы доля составила менее 1%.

Таблица 7.2. Результаты проведения ГХ-МС анализа бионефти, полученной методом ГТС из *Arthrospira Platensis*, выращенной при различных концентрациях CO<sub>2</sub>: 0.04, 1, 5, 6 и 8 об.%.

Соединения	Содержание, % (для различных концентраций CO <sub>2</sub> : 0,04, 1, 5, 6 и 8 об.%)				
	0.04	1	5	6	8
Спирты	0.78	0.53		2.12	
Сульфиды		1.80			
Ароматические соединения	2.39	1.04	2.46		2.32
Гетероциклические соединения	18.99	12.29	9.72	8.34	3.95
Фенолы	3.90			14.69	5.18
Кетоны	5.03			6.36	
Амины	16.20			1.10	
Карбоновые кислоты	3.81	17.32	0.44	39.25	21.26
Амиды	41.39	48.37	76.21	17.22	51.10
Эфиры	1.36		0.59		
Сложные эфиры	2.85		0.63		
Алканы	7.39	14.93	10.45	12.49	15.36
Серосодержащие соединения	0.82	1.80			
Азотсодержащие соединения	78.20	63.65	85.79	30.70	55.06
Кислородсодержащие соединения	56.70	66.22	78.00	78.56	78.38
Циклические соединения	50.12	21.60	12.30	31.24	12.28
Ациклические соединения	49.88	78.40	87.70	68.76	87.72

Было установлено, что в образцах содержатся органические соединения серы, кетоны, фенолы, амины, амиды, карбоновые кислоты, эфиры, сложные эфиры, гетероциклические соединения, ароматические соединения, предельные и непредельные углеводороды. Аналогичные классы соединений были также получены в работах [75, 141, 167, 271]. Серосодержащие соединения для образца 0.04 составили 0.82 %, для образца 1 составили 1.8 %, для остальных образцов серосодержащие соединения не были обнаружены. Малое количество серосодержащих соединений может быть связано с их нестабильностью при проведении ГХ-МС [261]. Большое количество азотсодержащих соединений связано с большим содержанием азота в пробах бионефти, что подтверждает проведенный CHNS анализ. При этом резкое изменение азотсодержащих соединений в образце 4, возможно, показывает более простую потенциальную обработку бионефти от азотсодержащих соединений. Содержание кислородсодержащих соединений росло от образца 0.04 к образцу 8. Высокое содержание кислородсодержащих соединений в образцах 1, 5, 6, 8 может быть объяснено условиями культивирования микроводорослей: при культивировании микроводорослей подавалось большое количество  $\text{CO}_2$ , кислород от этого соединения усваивался микроводорослями в процессе их роста.

Под циклическими соединениями подразумеваются любые соединения, которые включают в себя циклическую часть. Например, соединение phenethyl palmitate отнесено к этой группе несмотря на длинную ациклическую часть. Изменение циклических соединений вместе с динамикой ациклических соединений в образцах 0.04, 1, 5, 6, 8 показывают, что даже незначительная концентрация  $\text{CO}_2$  при культивировании микроводорослей (считаем 1 об. %  $\text{CO}_2$  незначительным количеством при сравнении с тем, что микроводоросли уже научились культивировать при концентрациях  $\text{CO}_2$  20 об. % и выше) приводит к резкому росту ациклических соединений. Рост ациклических соединений, который в пике достиг 87.72 %, положительно сказывается на потенциальном облагораживании бионефти путем удаления азота, кислорода. При этом, рост длинноцепочечных ациклических соединений (их в пробах большинство) приводит к увеличению вязкости бионефти. В настоящей работе вязкость бионефти не измерялась, но в процессе получения бионефти было замечено, что в образцах 1, 5, 6, 8 бионефть получалась намного более вязкой, чем в пробе 0.04. Считается, что содержание гексадекановой кислоты и гептадекана приводят к увеличению вязкости бионефти [271]. Увеличение содержания этих соединений наблюдалось при увеличении концентрации  $\text{CO}_2$  при культивировании микроводорослей. Также наблюдается увеличение содержания других длинноцепочечных углеводов, что может быть связано с увеличением концентрации в микроводоросли углеводов [235]. Также наблюдается большое содержание гетероциклических соединений. В бионефти из микроводорослей обычно содержится 10-15 %

гетероциклических соединений [141]. При увеличении концентрации CO<sub>2</sub> при культивировании микроводорослей в образцах полученной бионефти наблюдалась следующая тенденция: азотсодержащие ароматические соединения были заменены на цепные азотсодержащие соединения, что способствует потенциальному упрощению очистки бионефти от азота [228]. При этом, содержание азота имеет обратную к кислороду тенденцию, что связано с уменьшением содержания белков в микроводоросли.

## 7.6. Выводы по разделу 7

Было проведено ГТС 5 образцов микроводоросли *Arthrospira Platensis*, культивированной при 0.04, 1, 5, 6, 8 об. % CO<sub>2</sub>. Для образцов 0.04, 1, 5, 6 были определены выходы продуктов ГТС, проведены CHNS, ТГА, FTIR, ГХ-МС анализы, а для образца 8 были определены значения выходов и проведен ГХ-МС анализ. Также для каждого образца микроводоросли был определен биохимический состав. Выход бионефти в ряде 0.04, 1, 5, 6, 8 образцов уменьшался от 34.6 до 13.8 масс. %, выход водной фазы для этого ряда увеличивался от 49.3 до 67.6 масс. %. Такая динамика выходов бионефти связана с уменьшением содержания липидов в соответствующих образцах микроводоросли. Результаты CHNS анализа показали рост содержания углерода от 74.14±1.27 до 76.05±0.45 масс. % в ряду 0.04, 1, 5, 6, содержание серы наоборот уменьшалось от 0.78±0.11 до 0.58±0.09 масс. %, содержание азота и водорода практически не менялись в образцах. ТГА анализ показал рост перегоняемых фракций бионефти от 57.44 до 74.39 масс. %, что сопоставимо с некоторыми ископаемыми нефтями, аналогичное заключение насчет содержания остатка. Анализ FTIR был осложнен содержанием в пробах большого количества различных соединений и функциональных групп, что типично для бионефтей из микроводорослей. По результатам FTIR было сформулировано предположение о наличии в пробах следующих функциональных групп: алканы, алкены, ароматические соединения, спирты, фенолы, кетоны, сложные эфиры, амины и амиды. Данные предположения были подтверждены результатами ГХ-МС, который также показал наличие гетероциклических соединений. Также было обнаружено увеличение содержания ациклических соединений, кислородсодержащих соединений и уменьшение азотсодержащих соединений в образцах 1, 5, 6, 8 при сравнении с образцом 0.04. При этом, в образцах 1, 5, 6, 8 азотсодержащие соединения были в основном в составе ациклических соединений, а в образце 0.04 в основном в соединениях, которые включали циклическую часть.

## 8. Заключение

Основные результаты работы:

1. Показано, что *Arthrospira platensis* успешно адаптируется к высоким концентрациям CO<sub>2</sub>, соответствующим концентрации CO<sub>2</sub> в дымовых газах (6-8 об. %).
2. Определены значения скорости роста биомассы *Arthrospira platensis* при высоких концентрациях CO<sub>2</sub>. Установлено, что максимальная скорость роста биомассы микроводорослей составляет 0.139 г/л·сут (в эксперименте с концентрацией CO<sub>2</sub> 6 об. %).
3. Установлена эффективность поглощения CO<sub>2</sub> микроводорослями *Arthrospira platensis*: по результатам определения продуктивности микроводорослей по биомассе она составила 0.219 г(CO<sub>2</sub>)/л·сут, по результатам прямого измерения концентрации CO<sub>2</sub> в камере – 0.235 г(CO<sub>2</sub>)/л·сут.
4. Установлено, что при увеличении концентрации CO<sub>2</sub> в процессе культивирования *Arthrospira platensis* содержание липидов и белков в биомассе уменьшается, а содержание углеводов увеличивается.
5. В целом, продемонстрирована высокая скорость роста микроводорослей *Arthrospira platensis* при культивировании ее в атмосфере с повышенной концентрацией CO<sub>2</sub>, вплоть до 6-8 об. %.
6. Установлено, что выход бионефти в процессе ГТС с увеличением температуры от 270 до 330 °С для биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной при концентрации CO<sub>2</sub> 0.04 об. %, увеличивается от 27.3 до 35.1 масс. %, а для биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной при концентрации CO<sub>2</sub> 6 об. %, увеличивается от 13.1 до 17.1 масс. %.
7. Установлено, что с увеличением температуры ГТС от 270 до 330 °С содержание углерода в бионефти, полученной в процессе ГТС биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной при концентрации CO<sub>2</sub> 0.04 об. %, увеличивается от 73.5 до 74.5 масс. %, а для биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной при концентрации CO<sub>2</sub> 6 об. %, содержание углерода в бионефти увеличивается от 75.1 до 75.9 масс. %.
8. Выбрана оптимальная для проведения процесса ГТС биомассы *Arthrospira platensis* температура T=330 °С, которая, с одной стороны, обеспечивает высокий выход и качество бионефти, с другой не приводит к образованию экстремально высоких давлений (свыше 20 МПа).
9. Установлено, что выход бионефти в процессе ГТС (при температуре 330 °С) биомассы *Arthrospira platensis* при увеличении начальной концентрации CO<sub>2</sub> при культивировании микроводорослей от 0.04 до 8 об. % уменьшается от 34.6 до 13.8 масс. %.

10. Установлено, что содержание углерода в бионефти, полученной в результате ГТС биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной при высоких концентрациях CO<sub>2</sub>, увеличивается при увеличении начальной концентрации CO<sub>2</sub> при культивировании микроводорослей. Показано, что содержание серы в бионефти не превышало 1 масс. %.
11. Показано, что с увеличением начальной концентрации CO<sub>2</sub> при культивировании *Arthrospira platensis*, содержание бензиновой и керосиновых фракций в получаемой из биомассы бионефти уменьшается.
12. Результаты FTIR бионефти показали наличие в бионефти алканов, алкенов, а также ароматических соединений, спиртов, фенолов, кетонов, сложных эфиров, аминов, амидов.
13. По результатам ГХ-МС подтверждено содержание в образцах бионефти органических соединений серы, кетонов, спиртов, фенолов, аминов, амидов, гетероциклических соединений, предельных и непредельных углеводородов.
14. Результаты ГХ-МС показали следующую динамику при увеличении начальной концентрации CO<sub>2</sub> при культивировании микроводорослей: увеличение содержания длинноцепочечных углеводородов, увеличение концентрации кислородсодержащих органических соединений; уменьшение содержания азотсодержащих соединений, замещение азотсодержащих гетероциклических соединений на цепные азотсодержащие соединения; увеличение содержания ациклических соединений, уменьшение содержания циклических соединений.

## 9. Список литературы

1. *Onyeaka H., Miri T., Oibileke K., Hart A., Anumudu C., Al-Sharify Z.T.* Minimizing carbon footprint via microalgae as a biological capture // *Carbon Capture Science & Technology*. 2021. vol. 1. № p. 100007.
2. *Vale M.A., Ferreira A., Pires J.C.M., Gonçalves A.L.* Chapter 17 - CO<sub>2</sub> capture using microalgae. In: Rahimpour MR, Farsi M, Makarem MA, editors. *Advances in Carbon Capture*: Woodhead Publishing; 2020. p. 381-405.
3. *Cheah W.Y., Show P.L., Chang J.-S., Ling T.C., Juan J.C.* Biosequestration of atmospheric CO<sub>2</sub> and flue gas-containing CO<sub>2</sub> by microalgae // *Bioresour Technol*. 2015. vol. 184. № p. 190-201.
4. *Zhao B., Su Y.* Process effect of microalgal-carbon dioxide fixation and biomass production: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. vol. 31. № p. 121-132.
5. *Vlaskin M., Grigorenko A., Chernova N., Kiseleva S., Lipatova I., Popel' O., Dombrovsky L.* The hydrothermal liquefaction as a promising procedure for microalgae-to-biofuel conversion: A general review and some thermophysical problems to be solved // *High Temperatures-High Pressures*. 2019. vol. 48. № p. 309-351.
6. *Elliott D.C.* Review of recent reports on process technology for thermochemical conversion of whole algae to liquid fuels // *Algal Research*. 2016. vol. 13. № p. 255-263.
7. *Guidi F., Gojkovic Z., Venuleo M., Assunção P.A., Portillo E.* Long-Term Cultivation of a Native *Arthrospira platensis* (Spirulina) Strain in Pozo Izquierdo (Gran Canaria, Spain): Technical Evidence for a Viable Production of Food-Grade Biomass. *Processes*2021.
8. //!!! INVALID CITATION !!! [1-3]. vol. № p.
9. *van Asselt H.* Governing fossil fuel production in the age of climate disruption: Towards an international law of 'leaving it in the ground' // *Earth System Governance*. 2021. vol. 9. № p. 100118.
10. *Rothenberg G.* A realistic look at CO<sub>2</sub> emissions, climate change and the role of sustainable chemistry // *Sustainable Chemistry for Climate Action*. 2023. vol. 2. № p. 100012.
11. *de Araujo M.S.M., de Campos C.P., Rosa L.P.* GHG historical contribution by sectors, sustainable development and equity // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007. vol. 11. № 5. p. 988-997.
12. *Karakurt I., Aydin G.* Development of regression models to forecast the CO<sub>2</sub> emissions from fossil fuels in the BRICS and MINT countries // *Energy*. 2023. vol. 263. № p. 125650.
13. *Rosa L.P., Ribeiro S.K., Muylaert M.S., Pires de Campos C.* Comments on the Brazilian Proposal and contributions to global temperature increase with different climate responses—CO<sub>2</sub> emissions due to fossil fuels, CO<sub>2</sub> emissions due to land use change // *Energy Policy*. 2004. vol. 32. № 13. p. 1499-1510.

14. *Hannah Ritchie P.R.a.M.R.* CO<sub>2</sub> and Greenhouse Gas Emissions. Our World in Data; 2024.
15. *Commission E.* European Green Deal: Commission proposes transformation of EU economy and society to meet climate ambitions. EC; 2021.
16. *Rashidi N.A., Yusup S.* An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2016. vol. 13. № p. 1-16.
17. *Su D., Zhang Q., Xie S.* Target Segmentation in Complex Environment Using Fractal Features. 2006 5th IEEE International Conference on Cognitive Informatics 2006. p. 79-83.
18. *Sarker A.I., Aroonwilas A., Veawab A.* Equilibrium and Kinetic Behaviour of CO<sub>2</sub> Adsorption onto Zeolites, Carbon Molecular Sieve and Activated Carbons // *Energy Procedia*. 2017. vol. 114. № p. 2450-2459.
19. *Serafin J., Ouzzine M., Cruz O.F., Sreńscek-Nazzal J., Campello Gómez I., Azar F.-Z., Rey Mafull C.A., et al.* Conversion of fruit waste-derived biomass to highly microporous activated carbon for enhanced CO<sub>2</sub> capture // *Waste Management*. 2021. vol. 136. № p. 273-282.
20. *Dantas T.L.P., Luna F.M.T., Silva I.J., de Azevedo D.C.S., Grande C.A., Rodrigues A.E., Moreira R.F.P.M.* Carbon dioxide–nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed // *Chemical Engineering Journal*. 2011. vol. 169. № 1. p. 11-19.
21. *Pereira A., Ferreira A.F.P., Rodrigues A.E., Ribeiro A.M., Regufe M.J.* Additive manufacturing for adsorption-related applications—A review // *Journal of Advanced Manufacturing and Processing*. 2022. vol. 4. № 1. p. e10108.
22. *Verdegaal W.M., Wang K., Sculley J.P., Wriedt M., Zhou H.-C.* Evaluation of Metal-Organic Frameworks and Porous Polymer Networks for CO<sub>2</sub>-Capture Applications // *ChemSusChem*. 2016. vol. 9. № 6. p. 636-643.
23. *Li J.-L., Chen B.-H.* Review of CO<sub>2</sub> absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors // *Separation and Purification Technology*. 2005. vol. 41. № 2. p. 109-122.
24. *Godin J., Liu W., Ren S., Xu C.C.* Advances in recovery and utilization of carbon dioxide: A brief review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. vol. 9. № 4. p. 105644.
25. *Siegelman R.L., Kim E.J., Long J.R.* Porous materials for carbon dioxide separations // *Nature Materials*. 2021. vol. 20. № 8. p. 1060-1072.
26. *Kárászová M., Zach B., Petrusová Z., Červenka V., Bobák M., Šyc M., Izák P.* Post-combustion carbon capture by membrane separation, Review // *Separation and Purification Technology*. 2020. vol. 238. № p. 116448.
27. *Safdarnejad S.M., Hedengren J.D., Baxter L.L.* Plant-level dynamic optimization of Cryogenic Carbon Capture with conventional and renewable power sources // *Applied Energy*. 2015. vol. 149. № p. 354-366.

28. *Olajire A.A.* CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review // *Energy*. 2010. vol. 35. № 6. p. 2610-2628.
29. *Moreira M.A., Ribeiro A.M., Ferreira A.F.P., Rodrigues A.E.* Cryogenic pressure temperature swing adsorption process for natural gas upgrade // *Separation and Purification Technology*. 2017. vol. 173. № p. 339-356.
30. *Zheng J., Bhatnagar K., Khurana M., Zhang P., Zhang B.-Y., Linga P.* Semiclathrate based CO<sub>2</sub> capture from fuel gas mixture at ambient temperature: Effect of concentrations of tetra-n-butylammonium fluoride (TBAF) and kinetic additives // *Applied Energy*. 2018. vol. 217. № p. 377-389.
31. *Bai J., Zhen X., Yan K., Li P., Fang S., Chang C.* The effect of additive molecular diameters on the hydrate-based CO<sub>2</sub> capture from simulated biogas // *Fuel*. 2020. vol. 278. № p. 118370.
32. *Wang X., Zhang F., Lipiński W.* Research progress and challenges in hydrate-based carbon dioxide capture applications // *Applied Energy*. 2020. vol. 269. № p. 114928.
33. *Wang Y., Zhong D.-L., Li Z., Li J.-B.* Application of tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate for CO<sub>2</sub> capture from unconventional natural gases // *Energy*. 2020. vol. 197. № p. 117209.
34. *Cai J., Zhang Y., Xu C.-G., Xia Z.-M., Chen Z.-Y., Li X.-S.* Raman spectroscopic studies on carbon dioxide separation from fuel gas via clathrate hydrate in the presence of tetrahydrofuran // *Applied Energy*. 2018. vol. 214. № p. 92-102.
35. *Anand A., Raghuvanshi S., Gupta S.* Trends in Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) Fixation by Microbial Cultivations // *Current Sustainable/Renewable Energy Reports*. 2020. vol. 7. № 2. p. 40-47.
36. *Song C., Xie M., Qiu Y., Liu Q., Sun L., Wang K., Kansha Y.* Integration of CO<sub>2</sub> absorption with biological transformation via using rich ammonia solution as a nutrient source for microalgae cultivation // *Energy*. 2019. vol. 179. № p. 618-627.
37. *Wang L., Chen D., Hu Y., Ma Y., Wang J.* Towards enabling Cyberinfrastructure as a Service in Clouds // *Computers & Electrical Engineering*. 2013. vol. 39. № 1. p. 3-14.
38. *Zhang Z., Pan S.-Y., Li H., Cai J., Olabi A.G., Anthony E.J., Manovic V.* Recent advances in carbon dioxide utilization // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020. vol. 125. № p. 109799.
39. *Liu W., Teng L., Rohani S., Qin Z., Zhao B., Xu C.C., Ren S., et al.* CO<sub>2</sub> mineral carbonation using industrial solid wastes: A review of recent developments // *Chemical Engineering Journal*. 2021. vol. 416. № p. 129093.
40. *Xu X., Martin G.J.O., Kentish S.E.* Enhanced CO<sub>2</sub> bio-utilization with a liquid–liquid membrane contactor in a bench-scale microalgae raceway pond // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2019. vol. 34. № p. 207-214.

41. *Ahmad A.L., Yasin N.H.M., Derek C.J.C., Lim J.K.* Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. vol. 15. № 1. p. 584-593.
42. *.iea.* World Energy Outlook 2007. *iea*.
43. *Homsy S.L.* Processing Algal Biomass to Renewable Fuel: Oil Extraction and Hydrothermal Liquefaction: University of Dayton; 2012.
44. *Brennan L., Owende P.* Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. vol. 14. № 2. p. 557-577.
45. *Wehr J.* Algae: Anatomy, Biochemistry, and Biotechnology by Barsanti, L. & Gualtieri, P // *Journal of Phycology*. 2007. vol. 43. № p.
46. *Pinzi S., Garcia I.L., Lopez-Gimenez F.J., Luque de Castro M.D., Dorado G., Dorado M.P.* The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications // *Energy & Fuels*. 2009. vol. 23. № 5. p. 2325-2341.
47. *Singh S.P., Singh D.* Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. vol. 14. № 1. p. 200-216.
48. *Abdel-Raouf N., Al-Homaidan A.A., Ibraheem I.B.M.* Microalgae and wastewater treatment // *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2012. vol. 19. № 3. p. 257-275.
49. *Balat M., Balat H.* Progress in biodiesel processing // *Applied Energy*. 2010. vol. 87. № 6. p. 1815-1835.
50. *Singh R., Pandey A., Gnansounou E.* Biofuels: Production and Future Perspectives // 2017.
51. *Mata T.M., Martins A.A., Caetano N.S.* Microalgae for biodiesel production and other applications: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. vol. 14. № 1. p. 217-232.
52. *Rodolfi L., Chini Zittelli G., Bassi N., Padovani G., Biondi N., Bonini G., Tredici M.R.* Microalgae for oil: Strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor // *Biotechnology and Bioengineering*. 2009. vol. 102. № 1. p. 100-112.
53. *Danquah M.K., Gladman B., Moheimani N., Forde G.M.* Microalgal growth characteristics and subsequent influence on dewatering efficiency // *Chemical Engineering Journal*. 2009. vol. 151. № 1. p. 73-78.
54. *Sydney E.B., Novak A.C., de Carvalho J.C., Soccol C.R.* Chapter 4 - Respirometric Balance and Carbon Fixation of Industrially Important Algae. In: Pandey A, Lee D-J, Chisti Y, Soccol CR, editors. *Biofuels from Algae*. Amsterdam: Elsevier; 2014. p. 67-84.

55. Zou S., Wu Y., Yang M., Li C., Tong J. Bio-oil production from sub- and supercritical water liquefaction of microalgae *Dunaliella tertiolecta* and related properties // *Energy & Environmental Science*. 2010. vol. 3. № 8. p. 1073-1078.
56. Anastasakis K., Ross A.B. Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria Saccharina*: Effect of reaction conditions on product distribution and composition // *Bioresource Technology*. 2011. vol. 102. № 7. p. 4876-4883.
57. Razzak S.A., Hossain M.M., Lucky R.A., Bassi A.S., de Lasa H. Integrated CO<sub>2</sub> capture, wastewater treatment and biofuel production by microalgae culturing—A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. vol. 27. № p. 622-653.
58. Xu X., Gu X., Wang Z., Shatner W., Wang Z. Progress, challenges and solutions of research on photosynthetic carbon sequestration efficiency of microalgae // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. vol. 110. № p. 65-82.
59. Milano J., Ong H.C., Masjuki H.H., Chong W.T., Lam M.K., Loh P.K., Vellayan V. Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. vol. 58. № p. 180-197.
60. Sharma K.K., Schuhmann H., Schenk P.M. High Lipid Induction in Microalgae for Biodiesel Production. *Energies*2012. p. 1532-1553.
61. Chowdury M.K., Nahar N., Deb U.K. The Growth Factors Involved in Microalgae Cultivation for Biofuel Production: A Review // *Computational Water, Energy, and Environmental Engineering*. 2020. vol. 9. № p. 185-215.
62. Saeid A., Chojnacka K. Toward production of microalgae in photobioreactors under temperate climate // *Chemical Engineering Research and Design*. 2015. vol. 93. № p. 377-391.
63. George B., Pancha I., Desai C., Chokshi K., Paliwal C., Ghosh T., Mishra S. Effects of different media composition, light intensity and photoperiod on morphology and physiology of freshwater microalgae *Ankistrodesmus falcatus* – A potential strain for bio-fuel production // *Bioresource Technology*. 2014. vol. 171. № p. 367-374.
64. Ragaza J., Hossain M., Meiler K., Velasquez S., Kumar V. A review on *Spirulina*: alternative media for cultivation and nutritive value as an aquafeed // *Reviews in Aquaculture*. 2020. vol. 12. № p.
65. Liu W., Wang J., Liu T. Low pH rather than high CO<sub>2</sub> concentration itself inhibits growth of *Arthrospira* // *Sci Total Environ*. 2019. vol. 666. № p. 572-580.
66. Pumas P., Pumas C. Cultivation of *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis* using low cost medium supplemented with Lac wastewater // 2016. vol. 43. № p. 1037-1047.

67. *Sukumaran P., Nulit R., Halimoon N., Simoh S., Omar H., Ismail A.* Formulation of Cost-effective Medium Using Urea as a Nitrogen Source for *Arthrospira platensis* Cultivation under Real Environment // *Annual Research and Review in Biology*. 2018. vol. 22. № p. 1-12.
68. *Pandey J., Tiwari A., Mishra R.* Evaluation of Biomass Production of *Spirulina maxima* on Different Reported Media // *Journal of Algal Biomass Utilization* 2229-6905. 2010. vol. 1. № p. 70-81.
69. *Chunzhuk E.A., Grigorenko A.V., Kiseleva S.V., Chernova N.I., Ryndin K.G., Kumar V., Vlaskin M.S.* The Influence of Elevated CO<sub>2</sub> Concentrations on the Growth of Various Microalgae Strains. *Plants*2023.
70. *Chandra N., Mallick N.* Co-production of bioethanol and commercially important exopolysaccharides from the marine cyanobacterium *Synechococcus elongatus* BDU 10144 in a novel low-cost seawater-fertilizer-based medium // *International Journal of Energy Research*. 2022. vol. 46. № p.
71. *Arata S., Strazza C., Lodi A., Del Borghi A.* *Spirulina platensis* Culture with Flue Gas Feeding as a Cyanobacteria-Based Carbon Sequestration Option // *Chemical Engineering & Technology*. 2013. vol. 36. № p.
72. *Chisti Y.* Large-Scale Production of Algal Biomass: Raceway Ponds. In: Bux F, Chisti Y, editors. *Algae Biotechnology: Products and Processes*. Cham: Springer International Publishing; 2016. p. 21-40.
73. *Novoveská L., Zapata A.K.M., Zabolotney J.B., Atwood M.C., Sundstrom E.R.* Optimizing microalgae cultivation and wastewater treatment in large-scale offshore photobioreactors // *Algal Research*. 2016. vol. 18. № p. 86-94.
74. *Sung K.D., Lee J.S., Shin C.S., Park S.C.* Isolation of a new highly CO<sub>2</sub> tolerant fresh water Microalga *Chlorella* sp. KR-1 // *Renewable Energy*. 1999. vol. 16. № 1. p. 1019-1022.
75. *Ryndin K.G., Butyrin A.V., Grigorenko A.V., Chunzhuk E.A., Chernova N.I., Kiseleva S.V., Malaniy S.Y., et al.* From the Cultivation of *Arthrospira platensis* at an Increased CO<sub>2</sub> Concentration to the Bio-Oil Production by Hydrothermal Liquefaction. *Applied Sciences*2023.
76. *Cheng L., Zhang L., Chen H., Gao C.* Carbon dioxide removal from air by microalgae cultured in a membrane-photobioreactor // *Separation and Purification Technology*. 2006. vol. 50. № 3. p. 324-329.
77. *Lee J.-S., Kim D.-K., Lee J.-P., Park S.-C., Koh J.-H., Cho H.-S., Kim S.-W.* Effects of SO<sub>2</sub> and NO on growth of *Chlorella* sp. KR-1 // *Bioresource Technology*. 2002. vol. 82. № 1. p. 1-4.
78. *Chiu S.-Y., Kao C.-Y., Huang T.-T., Lin C.-J., Ong S.-C., Chen C.-D., Chang J.-S., et al.* Microalgal biomass production and on-site bioremediation of carbon dioxide, nitrogen oxide and

- sulfur dioxide from flue gas using *Chlorella* sp. cultures // *Bioresource Technology*. 2011. vol. 102. № 19. p. 9135-9142.
79. *Rawat I., Ranjith Kumar R., Mutanda T., Bux F.* Dual role of microalgae: Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production // *Applied Energy*. 2011. vol. 88. № 10. p. 3411-3424.
80. *Amer L., Adhikari B., Pellegrino J.* Technoeconomic analysis of five microalgae-to-biofuels processes of varying complexity // *Bioresource Technology*. 2011. vol. 102. № 20. p. 9350-9359.
81. *Zamalloa C., Vulsteke E., Albrecht J., Verstraete W.* The techno-economic potential of renewable energy through the anaerobic digestion of microalgae // *Bioresource Technology*. 2011. vol. 102. № 2. p. 1149-1158.
82. *Molina Grima E., Belarbi E.H., Ación Fernández F.G., Robles Medina A., Chisti Y.* Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics // *Biotechnology Advances*. 2003. vol. 20. № 7. p. 491-515.
83. *Demirbas A.* Use of algae as biofuel sources // *Energy Conversion and Management*. 2010. vol. 51. № 12. p. 2738-2749.
84. *Ho S.-H., Chen C.-Y., Lee D.-J., Chang J.-S.* Perspectives on microalgal CO<sub>2</sub>-emission mitigation systems — A review // *Biotechnology Advances*. 2011. vol. 29. № 2. p. 189-198.
85. *Dassey A.J., Theegala C.S.* Harvesting economics and strategies using centrifugation for cost effective separation of microalgae cells for biodiesel applications // *Bioresource Technology*. 2013. vol. 128. № p. 241-245.
86. *Pahl S.L., Lee A.K., Kalaitzidis T., Ashman P.J., Sathe S., Lewis D.M.* Harvesting, Thickening and Dewatering Microalgae Biomass. In: Borowitzka MA, Moheimani NR, editors. *Algae for Biofuels and Energy*. Dordrecht: Springer Netherlands; 2013. p. 165-185.
87. *Mo W., Soh L., Werber J.R., Elimelech M., Zimmerman J.B.* Application of membrane dewatering for algal biofuel // *Algal Research*. 2015. vol. 11. № p. 1-12.
88. *Babel S., Takizawa S.* Chemical pretreatment for reduction of membrane fouling caused by algae // *Desalination*. 2011. vol. 274. № 1. p. 171-176.
89. *Chen C.-Y., Yeh K.-L., Aisyah R., Lee D.-J., Chang J.-S.* Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review // *Bioresource Technology*. 2011. vol. 102. № 1. p. 71-81.
90. *Lee A.K., Lewis D.M., Ashman P.J.* Microbial flocculation, a potentially low-cost harvesting technique for marine microalgae for the production of biodiesel // *Journal of Applied Phycology*. 2009. vol. 21. № 5. p. 559-567.
91. *Garg S., Wang L., Schenk P.M.* Flotation separation of marine microalgae from aqueous medium // *Separation and Purification Technology*. 2015. vol. 156. № p. 636-641.

92. *Hanotu J., Bandulasena H.C.H., Zimmerman W.B.* Microflotation performance for algal separation // *Biotechnology and Bioengineering*. 2012. vol. 109. № 7. p. 1663-1673.
93. *Phoochinda W., White D.A.* Removal of algae using froth flotation // *Environmental Technology*. 2003. vol. 24. № 1. p. 87-96.
94. *Loke Show P.* Global market and economic analysis of microalgae technology: Status and perspectives // *Bioresource Technology*. 2022. vol. 357. № p. 127329.
95. *Onay M.* Microalgae-Based Systems
- Chapter 2 Scope of the microalgae market: a demand and supply perspective. In: *Jacob-Lopes E, Dias RR, Zepka LQ*, editors. *Process Integration and Process Intensification Approaches*: De Gruyter; 2023. p. 19-40.
96. *Vázquez-Romero B., Perales J.A., Pereira H., Barbosa M., Ruiz J.* Techno-economic assessment of microalgae production, harvesting and drying for food, feed, cosmetics, and agriculture // *Science of The Total Environment*. 2022. vol. 837. № p. 155742.
97. *Vieira de Mendonça H., Assemany P., Abreu M., Couto E., Maciel A.M., Duarte R.L., Barbosa dos Santos M.G., et al.* Microalgae in a global world: New solutions for old problems? // *Renewable Energy*. 2021. vol. 165. № p. 842-862.
98. *Nguyen D.B., Doan T.T.Y., Phi T.C.M., Ngo T.A., Vu L.D.H., Dang D.K.* Arthrospira production in Vietnam: Current status and prospects // *Bioresource Technology Reports*. 2021. vol. 15. № p. 100803.
99. *Olabi A.G., Shehata N., Sayed E.T., Rodriguez C., Anyanwu R.C., Russell C., Abdelkareem M.A.* Role of microalgae in achieving sustainable development goals and circular economy // *Science of The Total Environment*. 2023. vol. 854. № p. 158689.
100. *Sathasivam R., Radhakrishnan R., Hashem A., Abd\_Allah E.F.* Microalgae metabolites: A rich source for food and medicine // *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2019. vol. 26. № 4. p. 709-722.
101. *Wang Y., Ho S.-H., Cheng C.-L., Guo W.-Q., Nagarajan D., Ren N.-Q., Lee D.-J., et al.* Perspectives on the feasibility of using microalgae for industrial wastewater treatment // *Bioresource Technology*. 2016. vol. 222. № p. 485-497.
102. *Li J., Liu Y., Cheng J.J., Mos M., Daroch M.* Biological potential of microalgae in China for biorefinery-based production of biofuels and high value compounds // *New Biotechnology*. 2015. vol. 32. № 6. p. 588-596.
103. *Venkata Subhash G., Rajvanshi M., Raja Krishna Kumar G., Shankar Sagaram U., Prasad V., Govindachary S., Dasgupta S.* Challenges in microalgal biofuel production: A perspective on

- techno economic feasibility under biorefinery stratagem // *Bioresource Technology*. 2022. vol. 343. № p. 126155.
104. *El-Dalatony M.M., Kurade M.B., Abou-Shanab R.A.I., Kim H., Salama E.-S., Jeon B.-H.* Long-term production of bioethanol in repeated-batch fermentation of microalgal biomass using immobilized *Saccharomyces cerevisiae* // *Bioresource Technology*. 2016. vol. 219. № p. 98-105.
105. *de Farias Silva C.E., Bertucco A.* Bioethanol from microalgae and cyanobacteria: A review and technological outlook // *Process Biochem*. 2016. vol. 51. № 11. p. 1833-1842.
106. *Aditiya H.B., Mahlia T.M.I., Chong W.T., Nur H., Sebayang A.H.* Second generation bioethanol production: A critical review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. vol. 66. № p. 631-653.
107. *Anastopoulos G., Zannikou Y., Stournas S., Kalligeros S.* Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters. *Energies* 2009. p. 362-376.
108. *Solé-Bundó M., Passos F., Romero-Güiza M.S., Ferrer I., Astals S.* Co-digestion strategies to enhance microalgae anaerobic digestion: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. vol. 112. № p. 471-482.
109. *Jung S., Kim H., Tsang Y.F., Lin K.-Y.A., Park Y.-K., Kwon E.E.* A new biorefinery platform for producing (C2-5) bioalcohols through the biological/chemical hybridization process // *Bioresource Technology*. 2020. vol. 311. № p. 123568.
110. *Passos F., Hom-Diaz A., Blanquez P., Vicent T., Ferrer I.* Improving biogas production from microalgae by enzymatic pretreatment // *Bioresource Technology*. 2016. vol. 199. № p. 347-351.
111. *Kumar L., Koukoulas A.A., Mani S., Satyavolu J.* Integrating Torrefaction in the Wood Pellet Industry: A Critical Review // *Energy & Fuels*. 2017. vol. 31. № 1. p. 37-54.
112. *Nath K., Das D.* Hydrogen from biomass // *Current Science*. 2003. vol. 85. № 3. p. 265-271.
113. *Chakinala A.G., Brilman D.W.F., van Swaaij W.P.M., Kersten S.R.A.* Catalytic and Non-catalytic Supercritical Water Gasification of Microalgae and Glycerol // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010. vol. 49. № 3. p. 1113-1122.
114. *McKendry P.* Energy production from biomass (part 1): overview of biomass // *Bioresource Technology*. 2002. vol. 83. № 1. p. 37-46.
115. *Sutton D., Kelleher B., Ross J.R.H.* Review of literature on catalysts for biomass gasification // *Fuel Processing Technology*. 2001. vol. 73. № 3. p. 155-173.
116. *Corella J., Aznar M.P., Caballero M.A., Molina G., Toledo J.M.* 140gH<sub>2</sub>/kg biomass d.a.f. by a CO-shift reactor downstream from a FB biomass gasifier and a catalytic steam reformer // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. vol. 33. № 7. p. 1820-1826.

117. *Grierson S., Strezov V., Ellem G., McGregor R., Herbertson J.* Thermal characterisation of microalgae under slow pyrolysis conditions // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009. vol. 85. № 1. p. 118-123.
118. *Wu Q., Dai J., Shiraiwa Y., Sheng G., Fu J.* A renewable energy source — hydrocarbon gases resulting from pyrolysis of the marine nanoplanktonic alga *Emiliana huxleyi* // *Journal of Applied Phycology*. 1999. vol. 11. № 2. p. 137-142.
119. *Bennion E.P., Ginosar D.M., Moses J., Agblevor F., Quinn J.C.* Lifecycle assessment of microalgae to biofuel: Comparison of thermochemical processing pathways // *ApEn*. 2015. vol. 154. № p. 1062-1071.
120. *Chiaramonti D., Prussi M., Buffi M., Rizzo A.M., Pari L.* Review and experimental study on pyrolysis and hydrothermal liquefaction of microalgae for biofuel production // *ApEn*. vol. № p.
121. *Chiaramonti D., Prussi M., Buffi M., Casini D., Rizzo A.M.* Thermochemical Conversion of Microalgae: Challenges and Opportunities // *Energy Procedia*. 2015. vol. 75. № p. 819-826.
122. *Byrappa K., Yoshimura M.* Handbook of Hydrothermal Technology // Norwich, NY:William Andrew Publishing. 2001. 870 p.
123. *Jazrawi C., Biller P., Ross A.B., Montoya A., Maschmeyer T., Haynes B.S.* Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae // *Algal Research*. 2013. vol. 2. № 3. p. 268-277.
124. *Zepka L.Q., Jacob-Lopes E., Goldbeck R., Souza-Soares L.A., Queiroz M.I.* Nutritional evaluation of single-cell protein produced by *Aphanothece microscopica* Nägeli // *Bioresource Technology*. 2010. vol. 101. № 18. p. 7107-7111.
125. *Enyidi U.D.* *Chlorella vulgaris* as Protein Source in the Diets of African Catfish *Clarias gariepinus*. *Fishes*2017.
126. *Oliveira M.A.C.L.d., Monteiro M.P.C., Robbs P.G., Leite S.G.F.* Growth and Chemical Composition of *Spirulina Maxima* and *Spirulina Platensis* Biomass at Different Temperatures // *Aquaculture International*. 1999. vol. 7. № 4. p. 261-275.
127. *Idrissi A., Bouriou M., Mohammed A.-M.* Growth performance and biochemical composition of nineteen microalgae collected from different Moroccan reservoirs // *Mediterranean Marine Science*. 2016. vol. 171. № p. 321-330.
128. *Jeon S.-M., Kim J.H., Kim T., Park A., Ko A.-R., Ju S.-J., Heo S.-J., et al.* Morphological, Molecular, and Biochemical Characterization of Monounsaturated Fatty Acids-Rich *Chlamydomonas* sp. KIOST-1 Isolated from Korea // *Journal of microbiology and biotechnology*. 2015. vol. 25. № p.

129. *Guccione A., Biondi N., Sampietro G., Rodolfi L., Bassi N., Tredici M.R.* Chlorella for protein and biofuels: from strain selection to outdoor cultivation in a Green Wall Panel photobioreactor // *Biotechnology for Biofuels*. 2014. vol. 7. № 1. p. 84.
130. *Dahmen I., Chtourou H., Jebali A., Daassi D., Karray F., Hassairi I., Sayadi S., et al.* Optimisation of the critical medium components for better growth of *Picochlorum* sp and the role of stressful environments for higher lipid production // *Journal of the science of food and agriculture*. 2014. vol. 94. № p.
131. *Metzger P., Largeau C.* *Botryococcus braunii*: a rich source for hydrocarbons and related ether lipids // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2005. vol. 66. № 5. p. 486-496.
132. *Ho S.-H., Chen C.-Y., Chang J.-S.* Effect of light intensity and nitrogen starvation on CO<sub>2</sub> fixation and lipid/carbohydrate production of an indigenous microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N // *Bioresource Technology*. 2012. vol. 113. № p. 244-252.
133. *Ho S.-H., Huang S.-W., Chen C.-Y., Hasunuma T., Kondo A., Chang J.-S.* Characterization and optimization of carbohydrate production from an indigenous microalga *Chlorella vulgaris* FSP-E // *Bioresource Technology*. 2013. vol. 135. № p. 157-165.
134. *Kim E.J., Kim S., Choi H.-G., Han S.J.* Co-production of biodiesel and bioethanol using psychrophilic microalga *Chlamydomonas* sp. KNM0029C isolated from Arctic sea ice // *Biotechnology for Biofuels*. 2020. vol. 13. № 1. p. 20.
135. *Jena U., Das K.C.* Comparative Evaluation of Thermochemical Liquefaction and Pyrolysis for Bio-Oil Production from Microalgae // *Energy & Fuels*. 2011. vol. 25. № 11. p. 5472-5482.
136. *Leow S., Witter J., Vardon D., Sharma B., Guest J., Strathmann T.* Prediction of microalgae hydrothermal liquefaction products from feedstock biochemical composition // *Green Chem*. 2015. vol. 17. № p.
137. *Bühler W., Dinjus E., Ederer H.J., Kruse A., Mas C.* Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2002. vol. 22. № 1. p. 37-53.
138. *Brown T.M., Duan P., Savage P.E.* Hydrothermal Liquefaction and Gasification of *Nannochloropsis* sp // *Energy & Fuels*. 2010. vol. 24. № 6. p. 3639-3646.
139. *Jena U., Das K.C., Kastner J.R.* Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis* // *Bioresour Technol*. 2011. vol. 102. № 10. p. 6221-6229.
140. *Shuping Z., Yulong W., Mingde Y., Kaleem I., Chun L., Tong J.* Production and characterization of bio-oil from hydrothermal liquefaction of microalgae *Dunaliella tertiolecta* cake // *Energy*. 2010. vol. 35. № 12. p. 5406-5411.

141. Guo Y., Yeh T., Song W., Xu D., Wang S. A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. vol. 48. № p. 776-790.
142. Biswas B., Arun Kumar A., Bisht Y., Singh R., Kumar J., Bhaskar T. Effects of temperature and solvent on hydrothermal liquefaction of Sargassum tenerrimum algae // Bioresource Technology. 2017. vol. 242. № p. 344-350.
143. Villaver W., Carpio R., Yap K., de Leon R. Effects of temperature and reaction time on yield and properties of biocrude oil produced by hydrothermal liquefaction of Spirulina platensis // International Journal of Smart Grid and Clean Energy. 2018. vol. 7. № p. 32-41.
144. Shakya R., Adhikari S., Mahadevan R., Shanmugam S.R., Nam H., Hassan E.B., Dempster T.A. Influence of biochemical composition during hydrothermal liquefaction of algae on product yields and fuel properties // Bioresource Technology. 2017. vol. 243. № p. 1112-1120.
145. Eboibi B.E., Lewis D.M., Ashman P.J., Chinnasamy S. Effect of operating conditions on yield and quality of biocrude during hydrothermal liquefaction of halophytic microalga Tetraselmis sp // Bioresource Technology. 2014. vol. 170. № p. 20-29.
146. Ross A.B., Biller P., Kubacki M.L., Li H., Lea-Langton A., Jones J.M. Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids // Fuel. 2010. vol. 89. № 9. p. 2234-2243.
147. Alba L., Torri C., Samorì C., Spek J., Fabbri D., Kersten S., Brilman W. Hydrothermal Treatment (HTT) of Microalgae: Evaluation of the Process As Conversion Method in an Algae Biorefinery Concept // Energy & Fuels. 2011. vol. 26. № p.
148. Biller P., Ross A.B., Skill S.C., Lea-Langton A., Balasundaram B., Hall C., Riley R., et al. Nutrient recycling of aqueous phase for microalgae cultivation from the hydrothermal liquefaction process // Algal Research. 2012. vol. 1. № 1. p. 70-76.
149. Pauline A.L., Joseph K. Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel – A review of mechanisms and process parameters // Fuel. 2020. vol. 279. № p. 118472.
150. Toor S.S., Rosendahl L., Rudolf A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies // Energy. 2011. vol. 36. № 5. p. 2328-2342.
151. Shakya R., Whelen J., Adhikari S., Mahadevan R., Neupane S. Effect of temperature and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalyst on hydrothermal liquefaction of algae // Algal Research. 2015. vol. 12. № p. 80-90.
152. Biller P., Riley R., Ross A.B. Catalytic hydrothermal processing of microalgae: Decomposition and upgrading of lipids // Bioresour Technol. 2011. vol. 102. № 7. p. 4841-4848.
153. Saber M., Golzary A., Hosseinpour M., Takahashi F., Yoshikawa K. Catalytic hydrothermal liquefaction of microalgae using nanocatalyst // ApEn. 2016. vol. 183. № p. 566-576.
154. Xu Y., Zheng X., Yu H., Hu X. Hydrothermal liquefaction of Chlorella pyrenoidosa for bio-oil production over Ce/HZSM-5 // Bioresour Technol. 2014. vol. 156. № p. 1-5.

155. *López Barreiro D., Prins W., Ronsse F., Brilman W.* Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects // *Biomass Bioenergy*. 2013. vol. 53. № p. 113-127.
156. *López Barreiro D., Gómez B.R., Ronsse F., Hornung U., Kruse A., Prins W.* Heterogeneous catalytic upgrading of biocrude oil produced by hydrothermal liquefaction of microalgae: State of the art and own experiments // *Fuel Process Technol.* 2016. vol. 148. № p. 117-127.
157. *Huang Y., Chen Y., Xie J., Liu H., Yin X., Wu C.* Bio-oil production from hydrothermal liquefaction of high-protein high-ash microalgae including wild Cyanobacteria sp. and cultivated Bacillariophyta sp // *Fuel*. 2016. vol. 183. № p. 9-19.
158. *Yu G., Zhang Y., Schideman L., Funk T.L., Wang Z.* Hydrothermal Liquefaction of Low Lipid Content Microalgae into Bio-Crude Oil // *Transactions of the ASABE*. 2011. vol. 54. № 1. p.
159. *Vo T.K., Lee O.K., Lee E.Y., Kim C.H., Seo J.-W., Kim J., Kim S.-S.* Kinetics study of the hydrothermal liquefaction of the microalga *Aurantiochytrium* sp. KRS101 // *Chem Eng J*. 2016. vol. 306. № p. 763-771.
160. *Faeth J.L., Savage P.E.* Effects of processing conditions on biocrude yields from fast hydrothermal liquefaction of microalgae // *Bioresour Technol.* 2016. vol. 206. № p. 290-293.
161. *Mathanker A., Das S., Pudasainee D., Khan M., Kumar A., Gupta R.* A Review of Hydrothermal Liquefaction of Biomass for Biofuels Production with a Special Focus on the Effect of Process Parameters, Co-Solvents, and Extraction Solvents. *Energies*2021.
162. *Jena U., Eboibi B.E., Das K.C.* Co-Solvent Assisted Hydrothermal Liquefaction of Algal Biomass and Biocrude Upgrading. *Fuels*2022. p. 326-341.
163. *Elliott D.C., Biller P., Ross A.B., Schmidt A.J., Jones S.B.* Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process // *Bioresource Technology*. 2015. vol. 178. № p. 147-156.
164. *Xu C., Lancaster J.* Conversion of secondary pulp/paper sludge powder to liquid oil products for energy recovery by direct liquefaction in hot-compressed water // *Water Research*. 2008. vol. 42. № 6. p. 1571-1582.
165. *Tian W., Liu R., Wang W., Yin Z., Yi X.* Effect of operating conditions on hydrothermal liquefaction of *Spirulina* over Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst // *Bioresource Technology*. 2018. vol. 263. № p. 569-575.
166. *Grigorenko A.V., Kostyukevich Y.I., Chernova N.I., Kiseleva S.V., Kiseleva E.A., Popel O.S., Vladimirov G.N., et al.* Hydrothermal Liquefaction of *Arthrospira platensis* for Bio-Oil Production and Study of Chemical Composition for Bio-Oil and Its Gasoline Fraction // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019. vol. 92. № 11. p. 1480-1486.

167. *Vlaskin M.S., Grigorenko A.V., Kotelev M.S., Kopitsyn D.S., Mazurova K.M., Ivanov E.V.* Composition and Properties of microalgae Biomass Hydrothermal Liquefaction Products // *Chem Technol Fuels Oils*. 2019. vol. 55. № 4. p. 373-377.
168. *Swetha A., ShriVigneshwar S., Gopinath K.P., Sivaramakrishnan R., Shanmuganathan R., Arun J.* Review on hydrothermal liquefaction aqueous phase as a valuable resource for biofuels, bio-hydrogen and valuable bio-chemicals recovery // *Chemosphere*. 2021. vol. 283. № p. 131248.
169. *Law X.N., Cheah W.Y., Chew K.W., Ibrahim M.F., Park Y.-K., Ho S.-H., Show P.L.* Microalgal-based biochar in wastewater remediation: Its synthesis, characterization and applications // *Environmental Research*. 2022. vol. 204. № p. 111966.
170. *Valdez P.J., Dickinson J.G., Savage P.E.* Characterization of Product Fractions from Hydrothermal Liquefaction of *Nannochloropsis* sp. and the Influence of Solvents // *Energy & Fuels*. 2011. vol. 25. № 7. p. 3235-3243.
171. *Sili C., Torzillo G., Vonshak A.* *Arthrospira* (Spirulina). In: Whitton BA, editor. *Ecology of Cyanobacteria II: Their Diversity in Space and Time*. Dordrecht: Springer Netherlands; 2012. p. 677-705.
172. *Pehlivanov I., Gentscheva G., Nikolova K., Andonova V.* Some Applications of *Arthrospira platensis* and Algae in Pharmaceutical and Food Technologies // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2024. vol. 14. № p. 32.
173. *Rout N.P., Khandual S., Gutierrez-Mora A., Ibarra-Montoya J.L., Vega-Valero G.* Divergence in three newly identified *Arthrospira* species from Mexico // *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2015. vol. 31. № 7. p. 1157-1165.
174. *Mavrommati M., Daskalaki A., Papanikolaou S., Aggelis G.* Adaptive laboratory evolution principles and applications in industrial biotechnology // *Biotechnology Advances*. 2022. vol. 54. № p. 107795.
175. *Hafidh Al M., Vega J., Dobretsov S., Abdala Díaz R.T.* The Effect of Medium Concentration and Nitrogen Source on the Productivity and Biochemical Composition of *Arthrospira platensis* // *Biology Bulletin*. 2022. vol. 49. № 2. p. 75-84.
176. *Markou G., Kougia E., Kefalogianni I., Tzagou V., Arapoglou D., Chatzipavlidis I.* Effect of Glycerol Concentration and Light Intensity on Growth and Biochemical Composition of *Arthrospira* (Spirulina) *Platensis*: A Study in Semi-Continuous Mode with Non-Aseptic Conditions. *Applied Sciences* 2019.
177. *Kougia E., Ioannou E., Roussis V., Tzovenis I., Chentir I., Markou G.* Iron (Fe) biofortification of *Arthrospira platensis*: Effects on growth, biochemical composition and in vitro iron bioaccessibility // *Algal Research*. 2023. vol. 70. № p. 103016.

178. *Mary Leema J.T., Kirubakaran R., Vinithkumar N.V., Dheenan P.S., Karthikayulu S.* High value pigment production from *Arthrospira (Spirulina) platensis* cultured in seawater // *Bioresource Technology*. 2010. vol. 101. № 23. p. 9221-9227.
179. *Aouir A., Amiali M., Bitam A., Benchabane A., Raghavan V.G.* Comparison of the biochemical composition of different *Arthrospira platensis* strains from Algeria, Chad and the USA // *Journal of Food Measurement and Characterization*. 2017. vol. 11. № 2. p. 913-923.
180. *Markou G., Mitrogiannis D., Çelekli A., Bozkurt H., Georgakakis D., Chrysikopoulos C.V.* Biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  by *Arthrospira platensis* with different biochemical compositions // *Chemical Engineering Journal*. 2015. vol. 259. № p. 806-813.
181. *Hidasi N., Belay A.* Diurnal variation of various culture and biochemical parameters of *Arthrospira platensis* in large-scale outdoor raceway ponds // *Algal Research*. 2018. vol. 29. № p. 121-129.
182. *Milia M., Corrias F., Addis P., Chini Zitelli G., Cicchi B., Torzillo G., Andreotti V., et al.* Influence of Different Light Sources on the Biochemical Composition of *Arthrospira* spp. Grown in Model Systems. *Foods*2022.
183. *Phéllipé M., Gonçalves O., Thouand G., Cogne G., Laroche C.* Characterization of the polysaccharides chemical diversity of the cyanobacteria *Arthrospira platensis* // *Algal Research*. 2019. vol. 38. № p. 101426.
184. *Ljubic A., Safafar H., Holdt S.L., Jacobsen C.* Biomass composition of *Arthrospira platensis* during cultivation on industrial process water and harvesting // *Journal of Applied Phycology*. 2018. vol. 30. № 2. p. 943-954.
185. *Chunzhuk E.A., Grigorenko A.V., Chernova N.I., Kiseleva S.V., Ryndin K.G., Popel O.S., Malaniy S.Y., et al.* Direct Study of  $\text{CO}_2$  Capture Efficiency during Microalgae *Arthrospira platensis* Cultivation at High  $\text{CO}_2$  Concentrations. *Energies*2023.
186. *Cheng D., Li X., Yuan Y., Yang C., Tang T., Zhao Q., Sun Y.* Adaptive evolution and carbon dioxide fixation of *Chlorella* sp. in simulated flue gas // *Science of The Total Environment*. 2019. vol. 650. № p. 2931-2938.
187. *Rosa G.M.d., Moraes L., Cardias B.B., Souza M.d.R.A.Z.d., Costa J.A.V.* Chemical absorption and  $\text{CO}_2$  biofixation via the cultivation of *Spirulina* in semicontinuous mode with nutrient recycle // *Bioresource Technology*. 2015. vol. 192. № p. 321-327.
188. *Sassano C.E.N., Gioielli L.A., Ferreira L.S., Rodrigues M.S., Sato S., Converti A., Carvalho J.C.M.* Evaluation of the composition of continuously-cultivated *Arthrospira (Spirulina) platensis* using ammonium chloride as nitrogen source // *Biomass and Bioenergy*. 2010. vol. 34. № 12. p. 1732-1738.

189. Kim S.-G., Park C.-S., Park Y.-H., Lee S.-T., Oh H.-M. Effect of CO<sub>2</sub> Concentration on Growth and Photosynthesis of *Spirulina platensis* // Studies in Surface Science and Catalysis - STUD SURF SCI CATAL. 2004. vol. 153. № p. 295-298.
190. Zhu B., Xiao T., Shen H., Li Y., Ma X., Zhao Y., Pan K. Effects of CO<sub>2</sub> concentration on carbon fixation capability and production of valuable substances by *Spirulina* in a columnar photobioreactor // Algal Research. 2021. vol. 56. № p. 102310.
191. Hoseini S.M., Almodarres A., Afsharzadeh S., Hatamipur M., Montazeri F. Growth response of *Spirulina platensis* PCC9108 to elevated CO<sub>2</sub> levels and flue gas // 2013. vol. № p.
192. Almomani F., Al Ketife A., Judd S., Shurair M., Bhosale R.R., Znad H., Tawalbeh M. Impact of CO<sub>2</sub> concentration and ambient conditions on microalgal growth and nutrient removal from wastewater by a photobioreactor // Science of The Total Environment. 2019. vol. 662. № p. 662-671.
193. Ramirez-Perez J.C., Janes H. Impact of salinity on the kinetics of CO<sub>2</sub> fixation by *Spirulina platensis* cultivated in semi-continuous photobioreactors // Eclética Química Journal. 2021. vol. 46. № p. 21-34.
194. Baohua Z., Shen H., Li Y., Liu Q., Jin G., Han J., Zhao Y., et al. Large-Scale Cultivation of *Spirulina* for Biological CO<sub>2</sub> Mitigation in Open Raceway Ponds Using Purified CO<sub>2</sub> From a Coal Chemical Flue Gas // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. 2020. vol. 7. № p. 441.
195. Kim Y., Lee S.-H. Quantitative analysis of *Spirulina platensis* growth with CO<sub>2</sub> mixed aeration // Environmental Engineering Research. 2018. vol. 23. № p.
196. Liu W., Wang J., Liu T. Low pH rather than high CO<sub>2</sub> concentration itself inhibits growth of *Arthrospira* // Science of The Total Environment. 2019. vol. 666. № p.
197. Iamtham S., Sornchai P. Biofixation of CO<sub>2</sub> from a power plant through large-scale cultivation of *Spirulina maxima* // S Afr J Bot. 2022. vol. 147. № p. 840-851.
198. Setiawan Y., Asthary P., Saepulloh. CO<sub>2</sub> flue gas capture for cultivation of *Spirulina platensis* in paper mill effluent medium // 2019. 040005 p.
199. Chen H.-W., Yang T.-S., Chen M.-J., Chang Y.-C., Lin C.-Y., Wang I.C., Chen-Lung H., et al. Application of power plant flue gas in a photobioreactor to grow *Spirulina* algae, and a bioactivity analysis of the algal water-soluble polysaccharides // Bioresource technology. 2012. vol. 120. № p. 256-263.
200. Kim Y.S., Lee S.-H. Quantitative analysis of *Spirulina platensis* growth with CO<sub>2</sub> mixed aeration // Environmental Engineering Research. 2018. vol. 23. № 2. p. 216-222.
201. Matsudo M.C., Bezerra R.P., Sato S., Converti A., de Carvalho J.C.M. Photosynthetic efficiency and rate of CO<sub>2</sub> assimilation by *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis* continuously cultivated in a tubular photobioreactor // Biotechnology Journal. 2012. vol. 7. № 11. p. 1412-1417.

202. *Feng H., Zhang B., He Z., Wang S., Salih O., Wang Q.* Study on co-liquefaction of *Spirulina* and *Spartina alterniflora* in ethanol-water co-solvent for bio-oil // *Energy*. 2018. vol. 155. № p. 1093-1101.
203. *Ji C., He Z., Wang Q., Xu G., Wang S., Xu Z., Ji H.* Effect of operating conditions on direct liquefaction of low-lipid microalgae in ethanol-water co-solvent for bio-oil production // *Energy Conversion and Management*. 2017. vol. 141. № p. 155-162.
204. *Biller P., Ross A.B.* Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content // *Bioresource Technology*. 2011. vol. 102. № 1. p. 215-225.
205. *Liu H., Zhu Y., Yang W., Li Y., Yang H., Chen Y., Wang X., et al.* Valorization of the microalgae fixing CO<sub>2</sub> from flue gas by co-hydrothermal liquefaction with high-protein microalgae: Denitrogenation of bio-oil by ash and high energy recovery // *Fuel*. 2023. vol. 340. № p. 127566.
206. *Chernova N.I., Grigorenko A.V., Kiseleva S.V., Larina O.M., Kumar V., Vlaskin M.S.* Comparative Evaluation of Pyrolysis and Hydrothermal Liquefaction for Obtaining Biofuel from a Sustainable Consortium of Microalgae *Arthrospira platensis* with Heterotrophic Bacteria. *Processes* 2022.
207. *Chernova N., Kiseleva S., Vlaskin M., Grigorenko A., Rafikova Y.* Hydrothermal liquefaction of microalgae for biofuel production: the recycling of nutrients from an aqueous solution after HTL // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. vol. 564. № p. 012112.
208. *Vlaskin M., Grigorenko A., Kotelev M., Kopitsyn D., Mazurova K., Ivanov E.* Composition and Properties of microalgae Biomass Hydrothermal Liquefaction Products // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2019. vol. 55. № p.
209. *Vlaskin M., Kostyukevich Y., Vladimirov G., Chernova N., Kiseleva S., Grigorenko A., Nikolaev E., et al.* Chemical Composition of Bio-oil Obtained via Hydrothermal Liquefaction of *Arthrospira platensis* Biomass // *High Temperature*. 2018. vol. 56. № p. 915-920.
210. *Vlaskin M., Grigorenko A., Ambaryan G., Chernova N., Kiseleva S., Kostyukevich Y., Vladimirov G., et al.* Chemical and fractional composition of bio-oil obtained from *Arthrospira platensis* by hydrothermal liquefaction // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2018. vol. 168. № p. 012039.
211. *Grigorenko A., Vlaskin M., Kotelev M., Ivanov E.* Two-step separation of bio-oil from condensed products of hydrothermal liquefaction of microalgae // *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. vol. 1111. № p. 012057.

212. Gai C., Zhang Y., Chen W.-T., Zhang P., Dong Y. An investigation of reaction pathways of hydrothermal liquefaction using *Chlorella pyrenoidosa* and *Spirulina platensis* // *Energy Convers Manage.* 2015. vol. 96. № p. 330-339.
213. Li H., Zhu Z., Lu J., Watson J., Kong D., Wang K., Zhang Y., et al. Establishment and performance of a plug-flow continuous hydrothermal reactor for biocrude oil production // *Fuel.* 2020. vol. 280. № p. 118605.
214. Toor S.S., Reddy H., Deng S., Hoffmann J., Spangsmark D., Madsen L.B., Holm-Nielsen J.B., et al. Hydrothermal liquefaction of *Spirulina* and *Nannochloropsis salina* under subcritical and supercritical water conditions // *Bioresource Technology.* 2013. vol. 131. № p. 413-419.
215. Dong S., Liu Z., Yang X. Exploration of hydrothermal liquefaction of multiple algae to improve bio-crude quality and carbohydrate utilization // *Applied Energy.* 2024. vol. 361. № p. 122861.
216. Feng H., He Z., Zhang B., Chen H., Wang Q., Kandasamy S. Synergistic bio-oil production from hydrothermal co-liquefaction of *Spirulina platensis* and  $\alpha$ -Cellulose // *Energy.* 2019. vol. 174. № p. 1283-1291.
217. Tang X., Zhang C., Li Z., Yang X. Element and chemical compounds transfer in bio-crude from hydrothermal liquefaction of microalgae // *Bioresource Technology.* 2016. vol. 202. № p. 8-14.
218. He Z., Wang B., Zhang B., Feng H., Kandasamy S., Chen H. Synergistic effect of hydrothermal Co-liquefaction of *Spirulina platensis* and Lignin: Optimization of operating parameters by response surface methodology // *Energy.* 2020. vol. 201. № p. 117550.
219. Wang H., Tian W., Zeng F., Du H., Zhang J., Li X. Catalytic hydrothermal liquefaction of *Spirulina* over bifunctional catalyst to produce high-quality biofuel // *Fuel.* 2020. vol. 282. № p. 118807.
220. Chen H., He Z., Zhang B., Feng H., Kandasamy S., Wang B. Effects of the aqueous phase recycling on bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of *Spirulina Platensis*,  $\alpha$ -cellulose, and lignin // *Energy.* 2019. vol. 179. № p. 1103-1113.
221. Vlaskin M.S., Grigorenko A.V., Kostyukevich Y.I., Nikolaev E.N., Vladimirov G.N., Chernova N.I., Kiseleva S.V., et al. Influence of solvent on the yield and chemical composition of liquid products of hydrothermal liquefaction of *Arthrospira platensis* as revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *European Journal of Mass Spectrometry.* 2018. vol. 24. № 5. p. 363-374.
222. Obeid R., Lewis D.M., Smith N., Hall T., van Eyk P. Reaction kinetics and characterisation of species in renewable crude from hydrothermal liquefaction of monomers to represent organic fractions of biomass feedstocks // *Chemical Engineering Journal.* 2020. vol. 389. № p. 124397.
223. Kumar R. A review on the modelling of hydrothermal liquefaction of biomass and waste feedstocks // *Energy Nexus.* 2022. vol. 5. № p. 100042.

224. *Hietala D.C., Savage P.E.* A molecular, elemental, and multiphase kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae // *Chemical Engineering Journal*. 2021. vol. 407. № p. 127007.
225. *Obeid R., Smith N., Lewis D.M., Hall T., van Eyk P.* A kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae, sewage sludge and pine wood with product characterisation of renewable crude // *Chemical Engineering Journal*. 2022. vol. 428. № p. 131228.
226. *Wang Y., Zhang Y., Yoshikawa K., Li H., Liu Z.* Effect of biomass origins and composition on stability of hydrothermal biocrude oil // *Fuel*. 2021. vol. 302. № p. 121138.
227. *Zhang C., Tang X., Sheng L., Yang X.* Enhancing the performance of Co-hydrothermal liquefaction for mixed algae strains by the Maillard reaction // *Green Chemistry*. 2016. vol. 18. № 8. p. 2542-2553.
228. *Han J., Li X., Kong S., Xian G., Li H., Li X., Li J., et al.* Characterization of column chromatography separated bio-oil obtained from hydrothermal liquefaction of *Spirulina* // *Fuel*. 2021. vol. 297. № p. 120695.
229. *Jamilatun S., Budiman A., Budhijanto B., Rochmadi R.* Non-catalytic slow pyrolysis of spirulina platensis residue for production of liquid biofuel // *International Journal of Renewable Energy Research*. 2017. vol. 7. № p. 1901-1908.
230. *Xu Y., Hu Y., Peng Y., Yao L., Dong Y., Yang B., Song R.* Catalytic pyrolysis and liquefaction behavior of microalgae for bio-oil production // *Bioresource Technology*. 2020. vol. 300. № p. 122665.
231. *Xu Y., Liu K., Hu Y., Dong Y., Yao L.* Experimental investigation and comparison of bio-oil from hybrid microalgae via super/subcritical liquefaction // *Fuel*. 2020. vol. 279. № p. 118412.
232. *Li L., Huang J., Almutairi A.W., Lan X., Zheng L., Lin Y., Chen L., et al.* Integrated approach for enhanced bio-oil recovery from disposed face masks through co-hydrothermal liquefaction with *Spirulina platensis* grown in wastewater // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2023. vol. 13. № 12. p. 11109-11120.
233. *Liu Y., Du H., Meng Y., Lu S., Zhang J., Wang H.* Catalytic hydrothermal liquefaction of microalgae over reduced graphene oxide support Ni catalyst // *Fuel Processing Technology*. 2023. vol. 242. № p. 107653.
234. *Jafarian S., Tavasoli A.* A comparative study on the quality of bioproducts derived from catalytic pyrolysis of green microalgae *Spirulina (Arthrospira) platensis* over transition metals supported on HMS-ZSM5 composite // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. vol. 43. № 43. p. 19902-19917.
235. *Nagarajan R., Dharmaraja J., Shobana S., Sermarajan A., Nguyen D.D., Murugavelh S.* A comprehensive investigation on *Spirulina platensis* – Part I: Cultivation of biomass, thermo-kinetic

- modelling, physico-chemical, combustion and emission analyses of bio-oil blends in compression ignition engine // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. vol. 9. № 3. p. 105231.
236. *Li J., Tian Y., Zong P., Qiao Y., Qin S.* Thermal cracking behavior, products distribution and char/steam gasification kinetics of seawater *Spirulina* by TG-FTIR and Py-GC/MS // *Renewable Energy*. 2020. vol. 145. № p. 1761-1771.
237. *Hu M., Zhang H., Ye Z., Ma J., Chen Z., Wang J., Wang C., et al.* Thermogravimetric kinetics and pyrolytic tri-state products analysis towards insights into understanding the pyrolysis mechanism of *Spirulina platensis* with calcium oxide // *Renewable Energy*. 2022. vol. 184. № p. 498-509.
238. *Demirbas A., Alidrisi H., Balubaid M.A.* API Gravity, Sulfur Content, and Desulfurization of Crude Oil // *Petroleum Science and Technology*. 2015. vol. 33. № 1. p. 93-101.
239. *Han Y., Hoekman K., Jena U., Das P.* Use of Co-Solvents in Hydrothermal Liquefaction (HTL) of Microalgae. *Energies*2020.
240. *Saral J.S., Ranganathan P.* A hydrothermal co-liquefaction of *spirulina platensis* with rice husk, coconut shell and HDPE for biocrude production // *Bioresource Technology*. 2022. vol. 363. № p. 127911.
241. *Wang S., Zeng F., Liu Y., Meng Y., Wang W., Liu C., Zhang J., et al.* Preparation and application of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> complex oxide for efficient biocrude generation by hydrothermal liquefaction of *Spirulina* // *Fuel*. 2022. vol. 317. № p. 123325.
242. *Xu D., Wei N., Liang Y., Wang H., Liu L., Wang S.* Biocrude Upgrading in Different Solvents after Microalgae Hydrothermal Liquefaction // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. vol. 60. № 21. p. 7966-7974.
243. *Maia M., Figueiredo A., Cordeiro C., Silva M.* FT-ICR-MS-based metabolomics: A deep dive into plant metabolism // *Mass Spectrometry Reviews*. 2021. vol. 42. № p.
244. *Rojas-Ruiz F.A., Orrego-Ruiz J.A.* Distribution of Oxygen-Containing Compounds and Its Significance on Total Organic Acid Content in Crude Oils by ESI Negative Ion FT-ICR MS // *Energy & Fuels*. 2016. vol. 30. № 10. p. 8185-8191.
245. *Gaspar A., Zellermann E., Lababidi S., Reece J., Schrader W.* Impact of Different Ionization Methods on the Molecular Assignments of Asphaltenes by FT-ICR Mass Spectrometry // *Analytical Chemistry*. 2012. vol. 84. № 12. p. 5257-5267.
246. *Rodgers R.P., Marshall A.G.* *Petroleomics: Advanced Characterization of Petroleum-Derived Materials by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS)*. In: Mullins OC, Sheu EY, Hammami A, Marshall AG, editors. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. New York, NY: Springer New York; 2007. p. 63-93.

247. Kohoutek K., Harrington P. Electrospray Ionization Ion Mobility Mass Spectrometry // Critical reviews in analytical chemistry. 2021. vol. 53. № p. 1-15.
248. Romanczyk M. Chemical compositional analysis of jet fuels: Contributions of mass spectrometry in the 21st century // Mass Spectrometry Reviews. 2022. vol. 43. № p.
249. Shi Q., Zhang Y., Chung K.H., Zhao S., Xu C. Molecular Characterization of Fossil and Alternative Fuels Using Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: Recent Advances and Perspectives // Energy & Fuels. 2021. vol. 35. № 22. p. 18019-18055.
250. Hertzog J., Mase C., Hubert-Roux M., Afonso C., Giusti P., Barrère-Mangote C. Characterization of Heavy Products from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis by Chromatography and Fourier Transform Mass Spectrometry: A Review // Energy & Fuels. 2021. vol. 35. № 22. p. 17979-18007.
251. Gosset-Erard C., Aubriet F., Leize-Wagner E., François Y.-N., Chaimbault P. Hyphenation of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) with separation methods: The art of compromises and the possible - A review // Talanta. 2023. vol. 257. № p. 124324.
252. Qi Y., Xie Q., Wang J.-J., He D., Bao H., Fu Q.-L., Su S., et al. Deciphering dissolved organic matter by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS): from bulk to fractions and individuals // Carbon Research. 2022. vol. 1. № 1. p. 3.
253. Folch J., Lees M., Stanley G.H.S. A SIMPLE METHOD FOR THE ISOLATION AND PURIFICATION OF TOTAL LIPIDES FROM ANIMAL TISSUES // Journal of Biological Chemistry. 1957. vol. 226. № 1. p. 497-509.
254. Revin V., Novokuptsev N., Red'kin N. Optimization of Cultivation Conditions for Azotobacter vinelandii D-08, Producer of the Polysaccharide Levan, for Obtaining Biocomposite Materials // BioResources. 2016. vol. 11. № p.
255. DuBois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances // Analytical Chemistry. 1956. vol. 28. № 3. p. 350-356.
256. Radmann E.M., Camerini F.V., Santos T.D., Costa J.A.V. Isolation and application of SOX and NOX resistant microalgae in biofixation of CO<sub>2</sub> from thermoelectricity plants // Energy Conversion and Management. 2011. vol. 52. № 10. p. 3132-3136.
257. Zhu B., Shen H., Li Y., Liu Q., Jin G., Han J., Zhao Y., et al. Large-Scale Cultivation of Spirulina for Biological CO<sub>2</sub> Mitigation in Open Raceway Ponds Using Purified CO<sub>2</sub> From a Coal Chemical Flue Gas // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. 2020. vol. 7. № p.

258. *Ramirez-Perez J.C., Janes H.* Impact of salinity on the kinetics of CO<sub>2</sub> fixation by *Spirulina platensis* cultivated in semi-continuous photobioreactors // *Eclética Química*. 2021. vol. 46. № 1. p. 21-34.
259. *Ganesh Saratale R., Ponnusamy V.K., Jeyakumar R.B., Sirohi R., Piechota G., Shobana S., Dharmaraja J., et al.* Microalgae cultivation strategies using cost-effective nutrient sources: Recent updates and progress towards biofuel production // *Bioresource Technology*. 2022. vol. 361. № p. 127691.
260. *Braga V.d.S., Moreira J.B., Costa J.A.V., Morais M.G.d.* Enhancement of the carbohydrate content in *Spirulina* by applying CO<sub>2</sub>, thermoelectric fly ashes and reduced nitrogen supply // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. vol. 123. № p. 1241-1247.
261. *Vlaskin M.S., Kostyukevich Y.I., Vladimirov G.N., Chernova N.I., Kiseleva S.V., Grigorenko A.V., Nikolaev E.N., et al.* Chemical Composition of Bio-oil Obtained via Hydrothermal Liquefaction of *Arthrospira platensis* Biomass // *High Temperature*. 2018. vol. 56. № 6. p. 915-920.
262. *Vlaskin M., Grigorenko A., Kostyukevich Y., Nikolaev E., Vladimirov G., Chernova N., Kiseleva S., et al.* Influence of solvent on the yield and chemical composition of liquid products of hydrothermal liquefaction of *Arthrospira platensis* as revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *European Journal of Mass Spectrometry*. 2018. vol. 24. № p. 146906671877120.
263. *Leng S., Leng L., Chen L., Chen J., Chen J., Zhou W.* The effect of aqueous phase recirculation on hydrothermal liquefaction/carbonization of biomass: A review // *Bioresource Technology*. 2020. vol. 318. № p. 124081.
264. *Watson J., Wang T., Si B., Chen W.-T., Aierzhati A., Zhang Y.* Valorization of hydrothermal liquefaction aqueous phase: pathways towards commercial viability // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2020. vol. 77. № p. 100819.
265. *SundarRajan P., Gopinath K.P., Arun J., GracePavithra K., Adithya Joseph A., Manasa S.* Insights into valuing the aqueous phase derived from hydrothermal liquefaction // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. vol. 144. № p. 111019.
266. *Kandasamy S., Zhang B., He Z., Bhuvanendran N., El-Seesy A.I., Wang Q., Narayanan M., et al.* Microalgae as a multipotential role in commercial applications: Current scenario and future perspectives // *Fuel*. 2022. vol. 308. № p. 122053.
267. *Wang S., Mukhambet Y., Esakkimuthu S., Abomohra A.E.L.F.* Integrated microalgal biorefinery – Routes, energy, economic and environmental perspectives // *Journal of Cleaner Production*. 2022. vol. 348. № p. 131245.

268. *Moshood T.D., Nawanir G., Mahmud F.* Microalgae biofuels production: A systematic review on socioeconomic prospects of microalgae biofuels and policy implications // *Environmental Challenges*. 2021. vol. 5. № p. 100207.
269. *Goswami R.K., Agrawal K., Upadhyaya H.M., Gupta V.K., Verma P.* Microalgae conversion to alternative energy, operating environment and economic footprint: An influential approach towards energy conversion, and management // *Energy Conversion and Management*. 2022. vol. 269. № p. 116118.
270. *Sharma N., Jaiswal K.K., Kumar V., Vlaskin M.S., Nanda M., Rautela I., Tomar M.S., et al.* Effect of catalyst and temperature on the quality and productivity of HTL bio-oil from microalgae: A review // *Renewable Energy*. 2021. vol. 174. № p. 810-822.
271. *Duan P., Savage P.E.* Hydrothermal Liquefaction of a Microalga with Heterogeneous Catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011. vol. 50. № 1. p. 52-61.