

На правах рукописи

Рындин Кирилл Георгиевич

**Получение бионефти методом гидротермального сжижения из биомассы
Arthrospira platensis, выращенной при высокой концентрации CO₂**

Специальность 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Объединенном институте высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН).

Научный руководитель:

Власкин Михаил Сергеевич

кандидат технических наук, заведующий
лабораторией энергоаккумулирующих веществ
ОИВТ РАН.

Официальные оппоненты:

Ковалев Андрей Александрович

доктор технических наук, главный научный
сотрудник лаборатории биоэнергетических и
сверхкритических технологий ФГБНУ
Федерального научного агроинженерного центра
ВИМ.

Габриелян Давид Александрович

кандидат технических наук, старший научный
сотрудник, заведующий лабораторией
биотехнологии микроводорослей ФГБУН
Института физиологии растений им. К.А.
Тимирязева РАН

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО Тверской государственный
технический университет

Защита состоится **день месяц** 2024 г. в **время** часов на заседании диссертационного совета
24.1.193.01 при ОИВТ РАН по адресу: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, строение 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИВТ РАН

Автореферат разослан **день месяц** 2024 г

Ученый секретарь диссертационного совета

24.1.193.01 (Д 002.110.02)

кандидат физико-математических наук

А.В. Тимофеев

Актуальность темы исследования

Разработка методов захвата и утилизации парниковых газов, в особенности 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 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 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 CO_2 [3, 4]. Особый интерес вызывает использование в качестве источника CO_2 для роста микроводорослей именно дымовых газов, преимущество которых заключается в том, что это источник бросового углерода с высокой концентрацией CO_2 .

Однако, использование дымовых газов в качестве источника CO_2 в процессе культивирования микроводорослей сопряжено с рядом трудностей. В частности, микроводоросли должны быть толерантны к высоким концентрациям CO_2 в дымовом газе. Задача извлечения 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 CO_2 .

Другой немаловажной задачей является переработка биомассы микроводорослей, получаемой в процессе утилизации 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 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 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.

Цель работы

Целью данной работы является разработка научно-технических основ конверсии биомассы микроводорослей *Arthrospira platensis*, выращенных в условиях высоких концентраций CO_2 , в бионефть методом гидротермального сжижения (ГТС).

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

1. Культивирование микроводорослей *Arthrospira platensis* при высоких концентрациях CO_2 (соответствующих концентрациям в дымовых газах) и исследование эффективности биофиксации CO_2 .
2. Исследование влияния температуры процесса ГТС на выход и свойства бионефти, получаемой из биомассы *Arthrospira platensis*.
3. Исследование влияния концентрации CO_2 в процессе культивирования микроводорослей *Arthrospira platensis* на выход и свойства бионефти, получаемой методом ГТС.

Научная новизна работы

1. Показано, что *Arthrospira platensis* успешно адаптируется к высоким концентрациям CO_2 , соответствующим концентрации CO_2 в дымовых газах (6-8 об. %). Определены

значения скорости роста биомассы *Arthrospira platensis* при высоких концентрациях CO₂. Определена максимальная скорость роста биомассы микроводорослей 0.139 г/л·сут (в эксперименте с концентрацией CO₂ 6 об. %). Установлена эффективность поглощения CO₂ микроводорослями *Arthrospira platensis*, как по результатам определения продуктивности микроводорослей по биомассе, так и по результатам прямого измерения концентрации CO₂ 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 CO₂ 0.04 об. %, увеличивается от 27.3 до 35.1 масс. %, а для биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной при концентрации CO₂ 6 об. %, увеличивается от 13.1 до 17.1 масс. %.
3. Впервые проведено исследование влияния концентрации CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ при культивировании *Arthrospira platensis* (от 0.04 до 8 об. %).

Практическая значимость работы.

Результаты работы могут быть использованы при создании биоэнергетического комплекса по утилизации CO₂, производству микроводорослей и их переработки в конкурентное биотопливо. Разработанная методика адаптации микроводорослей *Arthrospira platensis* к высоким концентрациям CO₂ 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.

Положения, выносимые на защиту

1. Эффективность поглощения CO_2 микроводорослями *Arthrospira platensis* в процессе их культивирования в газовой среде с концентрацией CO_2 6 об. % (по результатам прямого измерения концентрации CO_2 внутри замкнутой газовой камеры, где располагается фтобиореактор с микроводорослями) составляет 0.235 г(CO_2)/л·сут.
2. Оптимальная температура для проведения процесса ГТС биомассы *Arthrospira platensis*, в том числе выращенной при высоких концентрациях CO_2 (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_2 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.

Апробация работы. 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), International webinar “Waste into energy” (Dehradun, India, 2021), Международной научной конференции студентов и молодых ученых “В целях устойчивого развития цивилизаций: сотрудничество, наука, образование технологии” (Москва, 2022).

Публикации. Автором совместно с соавторами опубликовано 6 работ, входящих в реферативные базы данных Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора. 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 бионефти для дальнейших исследований. Принимал участие в разработке и создании нескольких лабораторных установок по гидротермальному сжижению. Проводил эксперименты по гидротермальному сжижению.

Содержание работы

Во введении (раздел 1) обоснована актуальность темы работы, сформулированы ее цели и задачи, научная новизна и практическая значимость.

В разделе 2 приводится обзор литературы по теме исследования, в котором обсуждаются следующие вопросы: методы улавливания и утилизации CO₂; поколения биотоплива; микроводоросли, применяемые для улавливания CO₂; способы получения биотоплива из микроводорослей; метод гидротермальной переработки микроводорослей; опыт использования *Arthrospira platensis* для утилизации CO₂ и получения бионефти.

Раздел 3 посвящен материалам и методам работы. **Раздел 3.1.1.** посвящен описанию выбранного штамма микроводоросли/цианобактерии *Arthrospira Platensis rsemsu 1/02-P*. Инокулят получали при атмосферной концентрации газов в культиваторе открытого типа на среде Заррука.

Раздел 3.1.2 посвящен описанию установки по культивированию микроводорослей в газовой среде с высоким содержанием CO₂, принципиальная схема которой представлена на Рис.1.

Фотобиореактор (ФБР) – прозрачный цилиндр из акрилового оргстекла объемом 100 л, с диаметром 30 см. Параллельно вертикальной оси ФБР по всей длине на расстоянии 20 см на внешней стороне цилиндра расположены светодиодные ленты, которые поддерживали освещенность в процессе экспериментов от 12.1 до 14.4 кЛк. Газовоздушная смесь подается в ФБР снизу с помощью распылителя, нагнетание газовой смеси в который осуществляется с помощью компрессора.

ФБР помещен в герметично закрываемую атмосферную газовую камеру объемом 12 м³. Ее особенностью является возможность контролировать концентрации газов в газовой среде. Концентрации газов, давление, влажность и температуры записываются автоматически с помощью системы контроля и управления.

Раздел 3.1.3. посвящен методике адаптации микроводорослей *Arthrospira platensis* к высоким концентрациям CO₂. Микроводоросли, последовательно выращивались в ФБР,

помещенном в газовую камеру, при заданной начальной концентрации CO_2 в камере: 1, 5 и 8 об. % (по 15 суток при каждой концентрации). Каждый раз в качестве питательной среды использовалась среда Заррука, приготовленная на дистиллированной воде. Начальный объем суспензии микроводорослей в ФБР составлял 90 л.

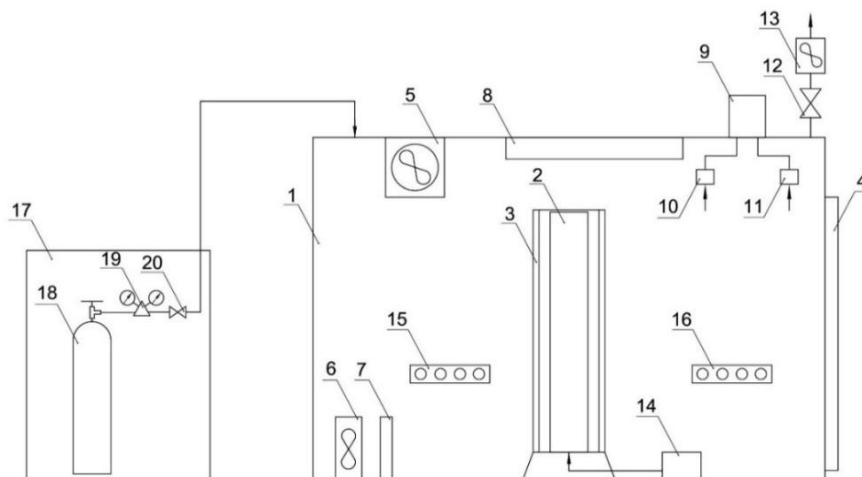


Рис.1. Принципиальная схема экспериментальной установки по культивированию микроводорослей в среде с высоким содержанием CO_2 . 1 – камера; 2 – фотобиореактор; 3 – светильник на основе светодиодной ленты; 4 – дверь камеры; 5 – вентилятор верхний; 6 – вентилятор нижний; 7 – нагреватель; 8 – охладитель; 9 – система контроля параметров установки; 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.

Раздел 3.1.4. посвящен методике проведения экспериментов по культивированию микроводорослей в полунепрерывном режиме. Данная серия экспериментов проводилась при концентрации CO_2 в камере 6 об.% с уже адаптированными к высокой концентрации CO_2 микроводорослями *Arthrospira platensis*. Было проведено 4 эксперимента длительностью 14 суток каждый. Первый эксперимент был проведен на среде Заррука, приготовленной на дистиллированной воде. Следующий эксперимент был осуществлен на среде Заррука, приготовленной на водопроводной воде. В последующих двух экспериментах в качестве культуральной среды использовался фильтрат, который получался после отделения микроводорослей в конце эксперимента. Начальный объем суспензии микроводорослей в ФБР составлял 70 л.

Раздел 3.1.5. посвящен методам анализа микроводорослей, с помощью которых определялись следующие параметры: pH среды культивирования; биохимический состав

микроводорослей; оптическая плотность суспензии микроводорослей; состав среды культивирования.

Раздел 3.2. посвящен описанию установки для гидротермального сжижения (ГТС). Установка представляет собой реактор-автоклав объемом 0.9 л, сделанный из нержавеющей стали 12х18н10т (Рис.2). Реактор рассчитан на температуры до 400 °С, давление до 250 атм.

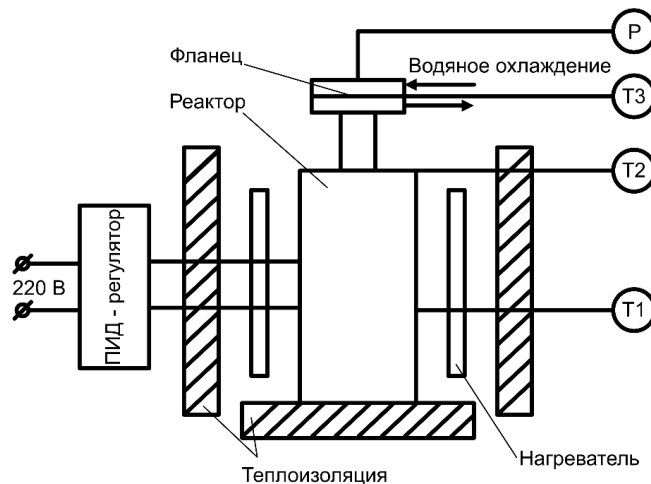


Рис.2. Принципиальная схема реактора для гидротермального сжижения микроводорослей, Р – манометр, Т1, Т2, Т3 – термопары.

Раздел 3.2.2. посвящен методике проведения гидротермального сжижения микроводорослей.

Перед каждым экспериментом реактор-автоклав два раза чистили по следующей методике: несколько раз промывали дихлорметаном, далее наливали в него 330 г дистиллированной воды, закрывали и нагревали до 330 °С с временем выдержки на максимальной температуре в 1 час. После нагрев отключали, по остыванию реактора его содержимое сливали и повторно несколько раз промывали его дихлорметаном.

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 (270, 300 или 330 °С), время выдержки на которой – 60 мин. По завершении данного времени нагрев реактора-автоклава прекращался, после чего он 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 этого из реактора-автоклава извлекаются остальные продукты ГТС: бионефть, водная фаза 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 на дне емкости для сбора продуктов. Поэтому отделение бионефти от водной фазы проводится механически. Отделение биоугля от водной фазы осуществляется фильтрованием. Далее производится сушка отфильтрованного влажного биоугля в сушильном шкафу Binder VD53 при температуре 100 °С в течение 24 часов.

Раздел 3.2.3. посвящен методам анализа бионефти; были проведены следующие анализы: CHNS анализ бионефти; ТГА анализ; ИК; ГХ-МС.

В **разделе 4** представлены результаты исследования адаптации *Arthrospira platensis* к высоким концентрациям CO₂. В ходе каждого эксперимента концентрация CO₂ в атмосферной газовой камере изменялась линейно, без скачков от начального значения. Типичный график изменения концентрации CO₂ в атмосферной газовой камере представлен на Рис.3.

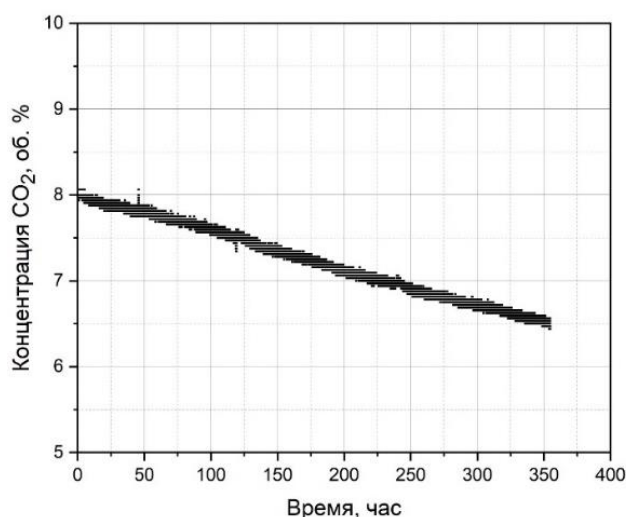


Рис.3. Изменение концентрации CO₂ в атмосферной газовой камере при 15-дневном культивировании *Spirulina platensis* от начальной концентрации CO₂ 8 об.%.

В Таблице 1 представлены результаты определения скорости роста биомассы, скорости поглощения CO₂, а также начальное и конечное значение pH среды

культивирования. Значение рН в процессе культивирования было в диапазоне от 9.0 до 9.7, что является оптимальным для культивирования *Arthrospira platensis*.

В Таблице 2 представлены результаты измерения плотности суспензии биомассы в процессе культивирования *Arthrospira platensis* при высоких концентрациях CO₂ (в экспериментах по адаптации *Arthrospira platensis* к высоким концентрациям CO₂). Можно видеть, что микроводоросли показали высокую скорость роста при концентрациях CO₂ 1, 5 и 8 об. %. Средняя скорость роста микроводорослей в последнем эксперименте была сопоставима со средней скоростью роста в экспериментах с начальной концентрацией CO₂ 1 и 5 об. %.

Раздел 5 посвящен культивированию *Arthrospira platensis*, уже адаптированной к высокой концентрации CO₂, в полунепрерывном режиме при концентрации CO₂ 6 об. %. В Таблице 3 приведены результаты определения плотности суспензии биомассы в ходе исследования, а на Рис. 4 представлены средние скорости роста биомассы.

Предполагается, что уменьшение скорости роста биомассы связано с нехваткой компонентов питательной среды (Рис.4). Далее следуют результаты биохимического анализа микроводорослей. Так как они будут использоваться для интерпретации свойств, полученной из них бионефти, то предварительно стоит привести обозначения, которые будут использоваться в остальной работе (см. Таблицу 4).

На Рис.5 представлены результаты определения биохимического состава микроводорослей *Arthrospira platensis*, полученных в экспериментах по культивированию при различных концентрациях CO₂. Установлено, что при увеличении концентрации CO₂ в процессе культивирования *Arthrospira platensis*, содержание белков и липидов в биомассе уменьшается, а содержание углеводов увеличивается. Так, если изначально в биомассе микроводорослей *Arthrospira platensis*, которые выращивались при атмосферной концентрации CO₂ (0.04 об.%), содержание белков было около 69.0±1.5 масс. %, то в биомассе микроводорослей, выращенных при 8 об. % CO₂, содержание белков снизилось до 37.4±0.7 масс. %. При этом содержание углеводов увеличилось с 15.4±1.0 до 38.3±0.9 масс. %. В целом, полученные результаты согласуются с результатами других работ, в которых исследовался биохимический состав микроводорослей, выращенных при повышенных концентрациях CO₂.

Таблица 1. Скорости роста биомассы, скорости снижения CO₂ в камере, начальное и конечное значения pH среды культивирования в процессе культивирования *Arthrospira platensis* при высоких концентрациях CO₂ (в экспериментах по адаптации *Arthrospira platensis* к высоким концентрациям CO₂).

Начальная концентрация CO ₂ при культивировании, об. %	Скорость роста биомассы, (мг/л)/сутки	Скорость снижения концентрации CO ₂ , об. %/сутки	pH начальная	pH конечная
1	79.4	0.06	9.2	9.7
5	76.3	0.10	9.0	9.0
8	82.0	0.07	9.2	9.1

Таблица 2. Изменение плотности суспензии биомассы в процессе культивирования *Arthrospira platensis* при высоких концентрациях CO₂ (в экспериментах по адаптации *Arthrospira platensis* к высоким концентрациям CO₂).

Начальная концентрация CO ₂ при культивировании, об. %	Плотность суспензии биомассы в день эксперимента, г/л			
	0-й день	5-й день	10-й день	15-й день
1	0.12	0.58	0.97	1.22
5	0.15	0.46	0.67	1.28
8	0.15	0.4	0.92	1.25

Таблица 3. Изменение плотности суспензии биомассы в экспериментах в полунепрерывном режиме культивирования микроводорослей *Arthrospira platensis* при высокой (6 об. %) концентрации CO₂.

Начальная концентрация CO ₂ при культивировании, об. %	Номер эксперимента (для Рис. 4)	Вода	Плотность суспензии биомассы в день эксперимента, г/л		
			1	7	14
6					
		Дистиллированная	0.12	0.96	1.07
6	1	Водопроводная	0.16	0.86	1.83
6	2		0.16	0.73	1.31
6	3		0.26	0.97	1.07

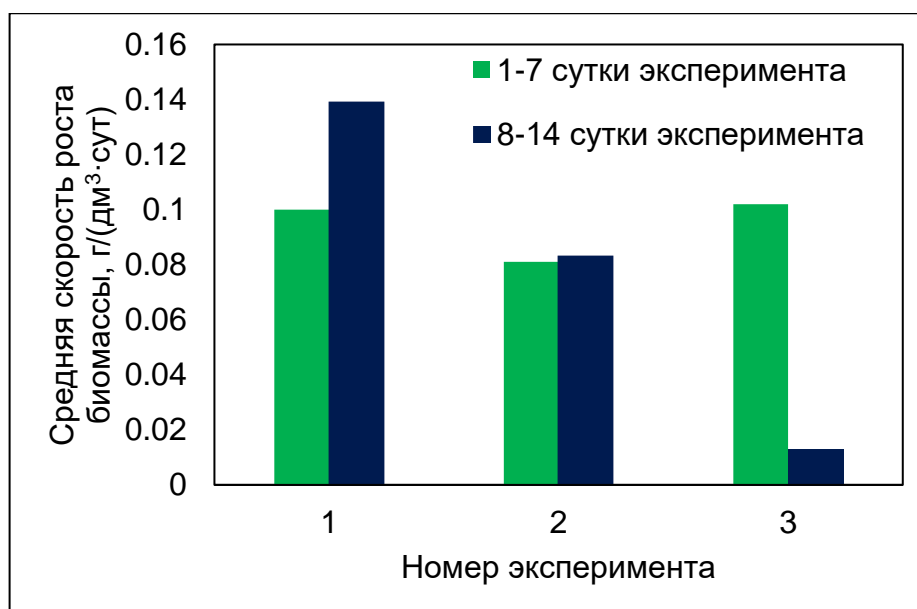


Рис. 4. Средние скорости роста биомассы в экспериментах в полунепрерывном режиме культивирования микроводорослей *Arthrospira platensis* при высокой (6 об. %) концентрации CO₂.

Таблица 4. Обозначения проб микроводорослей *Arthrospira platensis* и бионефти.

Обозначения для раздела 6		
Начальная концентрация CO ₂ при культивировании, об. %	Температура проведения ГТС, °С	Обозначения проб бионефти
0.04	330	ВО330
0.04	300	ВО300
0.04	270	ВО270
6	330	ВО-CO ₂ 330
6	300	ВО-CO ₂ 300
6	270	ВО-CO ₂ 270
Обозначения для раздела 7		
Начальная концентрация CO ₂ при культивировании, об. %	Температура проведения ГТС, °С	Обозначения проб микроводорослей и бионефти
0.04	330	0.04
1	330	1
5	330	5
6	330	6
8	330	8

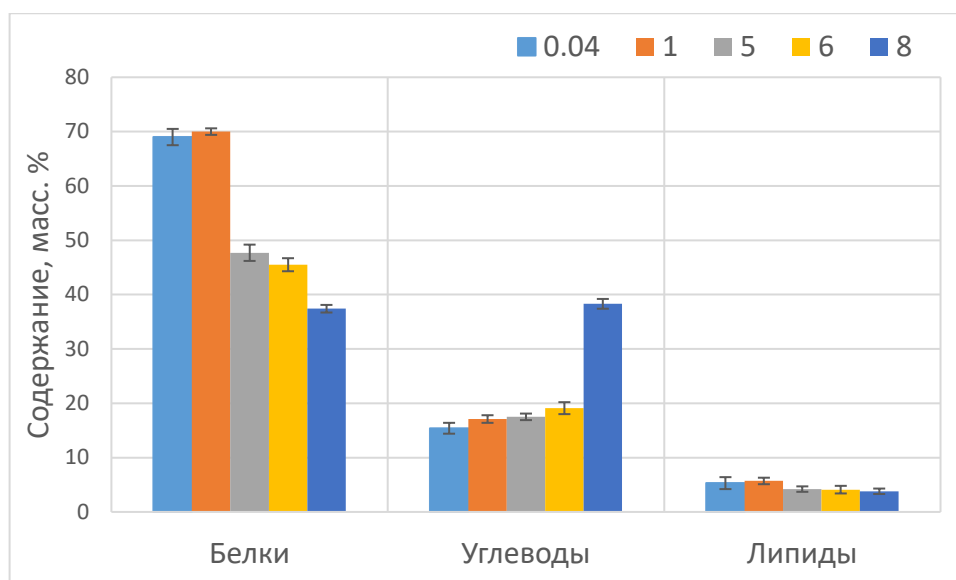


Рис.5. Биохимический состав микроводорослей *Arthrospira platensis*, выращенных при различных концентрациях CO₂: 0.04, 1, 5, 6 и 8 об. %.

Раздел 6 посвящен исследованию влияния температуры на выход и свойства бионефти, получаемой из биомассы *Arthrospira platensis*.

На Рис.6 представлены значения выходов продуктов ГТС. В пробах ВО-CO₂270, ВО-CO₂300, ВО-CO₂330 наблюдались аналогичные тенденции, что и в случае микроводорослей, полученных при атмосферной концентрации CO₂. Однако при сравнении значений выходов бионефти для *Arthrospira platensis*, выращенных при различной концентрации CO₂, примечательно следующее: выход бионефти и водной фазы значительно отличается в абсолютном значении для одинаковых температур проведения ГТС. Возможно, такое различие в абсолютных значениях выходов бионефти и водной фазы при одинаковых температурах может быть обусловлено различным биохимическим составом микроводорослей.

В Таблице 5 представлены значения элементного состава бионефти. При сравнении проб бионефти из *Arthrospira platensis*, культивированной при различных начальных концентрациях CO₂ стоит отметить следующее. Изменение состава *Arthrospira platensis*, 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). Также стоит отметить, что температура ГТС практически не оказала влияние на CHNS состав бионефти.

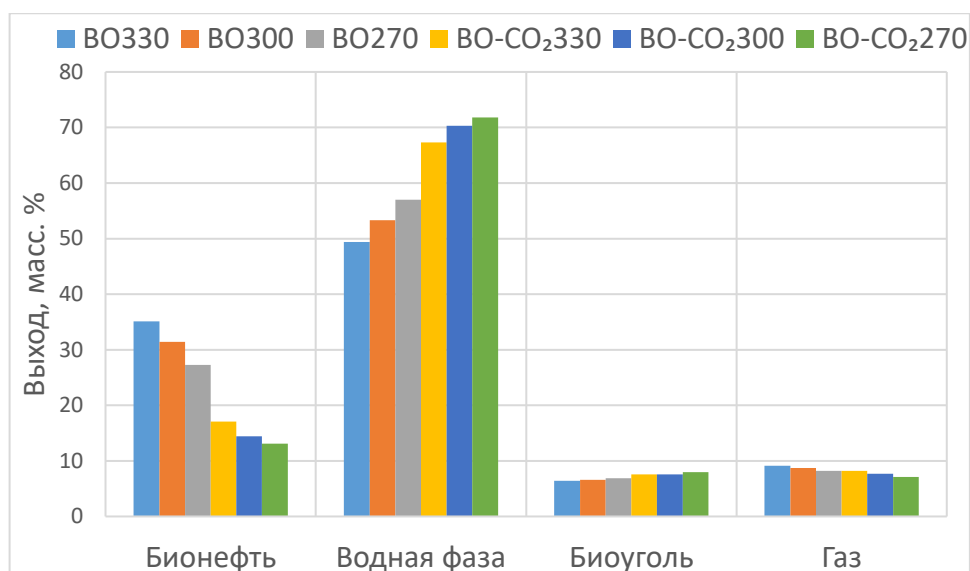


Рис.6. Значения выходов продуктов гидротермального сжижения *Arthrospira platensis*, выращенной при атмосферной концентрации CO₂ (BO270, BO300, BO330) и при начальной концентрации CO₂ 6 об. % (BO-CO₂270, BO-CO₂300, BO-CO₂330).

Таблица 5. Содержание C, H, N, S элементов в бионефти, полученной из *Arthrospira platensis*, выращенной при атмосферной концентрации CO₂ и при начальной концентрации CO₂ 6 об. %.

Обозначение образца бионефти	C, масс. %	H, масс. %	N, масс. %	S, масс. %
BO-CO ₂ 330	75.89±0.82	9.49±0.11	6.15±0.13	0.43±0.07
BO-CO ₂ 300	75.50±0.74	9.50±0.23	6.24±0.12	0.60±0.08
BO-CO ₂ 270	75.10±0.56	9.39±0.16	6.13±0.09	0.55±0.06
BO330	74.47±1.10	9.93±0.29	5.99±0.17	0.55±0.08
BO300	74.00±0.90	9.71±0.31	5.94±0.11	0.55±0.10
BO270	73.54±0.59	9.59±0.44	5.91±0.19	0.51±0.13

Результаты ТГА бионефти представлены на Рис.7. Установлено, что при увеличении температуры ГТС в получаемой бионефти уменьшается содержание бензиновой фракции, увеличивается содержание керосиновой фракции, а дизельная фракция, мазутная фракция и остаток изменяются 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-CO₂270, ВО-CO₂300, ВО-CO₂330, а содержание мазутной фракции и остатка оказалось ниже в пробах микроводорослей, которые культивировали при атмосферной концентрации газов.

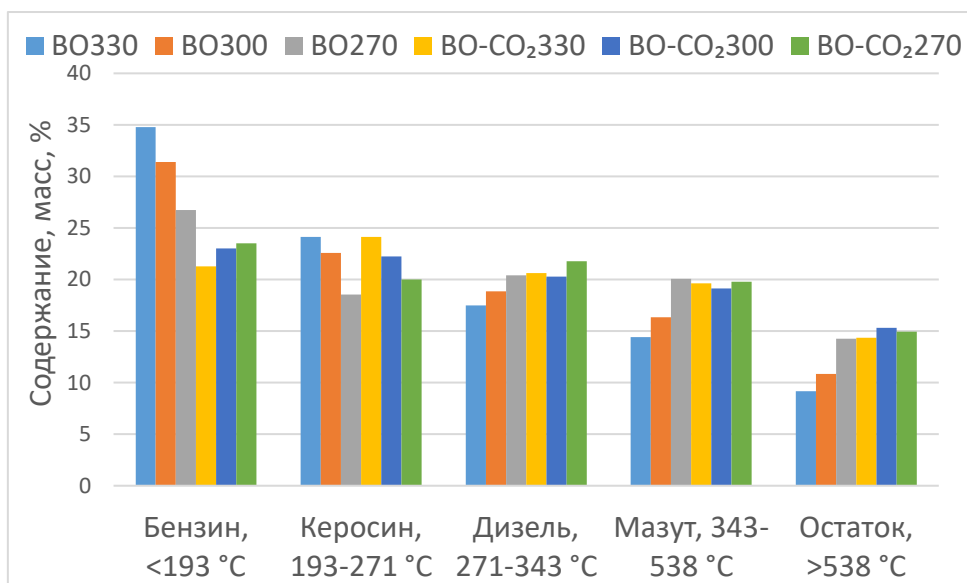


Рис.7. Фракционный состав бионефти (по результатам ТГА бионефти), полученной из *Arthrospira platensis*, выращенной при атмосферной концентрации CO₂ (ВО270, ВО300, ВО330) и при начальной концентрации CO₂ 6 об.% (ВО-CO₂270, ВО-CO₂300, ВО-CO₂330).

Результаты ГХ-МС анализа показали следующее. В бионефти содержится большое количество амидов, которые оказывают сильное влияние на качество бионефти. Азотсодержащие и кислородсодержащие гетероциклические соединения оказывают негативный эффект на качестве бионефти, так как удаление азота или кислорода является сложной задачей. Содержание ациклических соединений увеличивалось при увеличении температуры ГТС, что согласуется с результатами ранее выполненных работ.

Раздел 7 посвящен исследованию выхода и свойств бионефти, полученной из биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной при различных концентрациях CO₂.

Выход продуктов ГТС представлен на Рис.8. При увеличении концентрации CO₂ при культивировании *Arthrospira platensis* наблюдается уменьшение содержание липидов и белков, а также увеличение содержание углеводов (Рис.5). Предполагается, что уменьшение содержания липидов приводит к меньшему выходу бионефти, так как

значительный вклад в выход бионефти дают липиды, что и наблюдается на Рис.8. Выход бионефти изменялся от 34.6 до 13.8 масс. % при изменении концентрации CO_2 при культивировании *Arthrospira platensis* от 0.04 до 8 об. %. При этом выход водной фазы изменялся от 49.3 до 67.6 масс. %, а выход биоугля находился в диапазоне от 9.5 до 7.7 масс. %. При этом, выход газовой фазы изменялся от 18.5 до 8.0 масс. %. При увеличении концентрации CO_2 происходит уменьшение количества бионефти за счет увеличения количества водной и газообразных фаз продуктов ГТС.

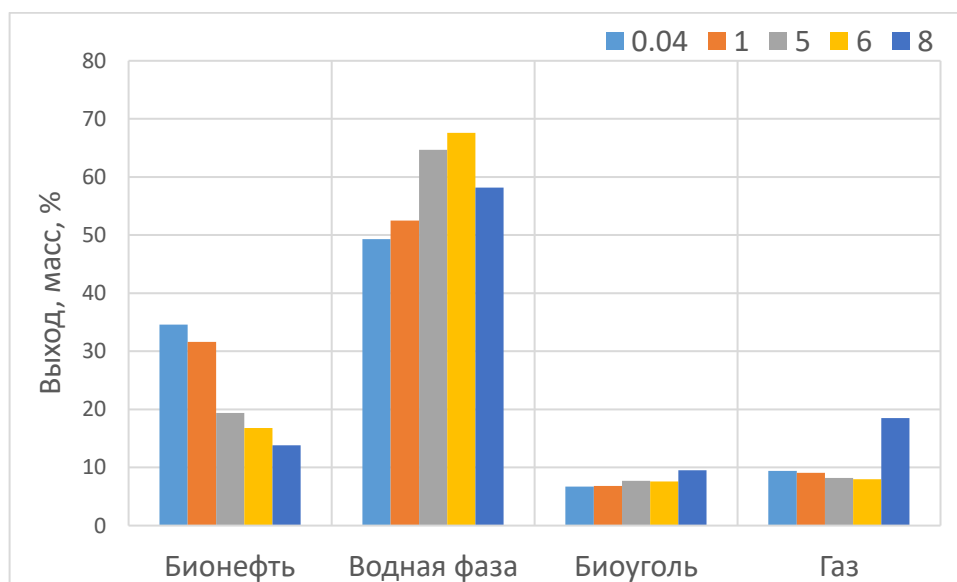


Рис.8. Выходы продуктов гидротермального сжижения *Arthrospira platensis*, выращенной при различных концентрациях CO_2 : 0.04, 1, 5, 6 и 8 об.%. Температура ГТС – 330 °С.

В Таблице 6 представлены значения содержания С, Н, N, S в бионефти. Получено 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. % при изменении концентрации CO_2 при культивировании от 0,04 до 6 об. %. Содержание углерода и содержание серы важны для бионефти, так как содержание углерода определяет теплотворную способность бионефти, поэтому его высокое значение является положительным фактором, а 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 %). В настоящей работе содержание серы получилось относительно небольшим. Увеличение

концентрации CO₂ при культивировании *Arthrospira platensis* положительно сказалось на содержании серы (ее уменьшении) в получаемой бионефти.

Таблица 6. Элементный состав бионефти, полученной методом ГТС при температуре 330 °С из *Arthrospira platensis*, выращенной при различных концентрациях CO₂: 0.04, 1, 5 и 6 об. %.

Начальная концентрация CO ₂ при культивировании, 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

На Рис.9 представлены результаты ТГА бионефти. В бионефти высокое содержание бензиновой фракции (20-30 %), но оно все еще ниже, чем в традиционной нефти, значение бензиновой фракции в которой составляет 48.6 масс. %. Последнее – это общая проблема для бионефти, так как в бионефти содержание бензиновой и керосиновых фракций традиционно ниже, чем в традиционной нефти. Содержание керосиновой, дизельной, мазутной фракций в настоящей работе получилось примерно таким же, что и в других работах, посвященных получению биотоплива из *Arthrospira platensis*, культивированной при атмосферной концентрации газов. Значение остатка получилось достаточно низким. Это значение соответствует ископаемой нефти.

На Рис.10 представлены результаты FTIR анализа для образцов бионефти. Так как в полученных спектрах пики получились примерно при одних и тех же обратных сантиметрах, то приведем анализ спектра для образца бионефти, полученного из *Arthrospira platensis*, выращенной при 6 об. % CO₂. Для остальных образцов анализ аналогичный. Так как бионефть из микроводорослей представляет смесь из большого количества соединений, то однозначно для всех пиков правее 1700 см⁻¹ 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. По результату анализа спектра было определено наличие алканов, алкенов, а также ароматических соединений, спиртов, фенолов, кетонов, сложных эфиров, аминов, амидов.

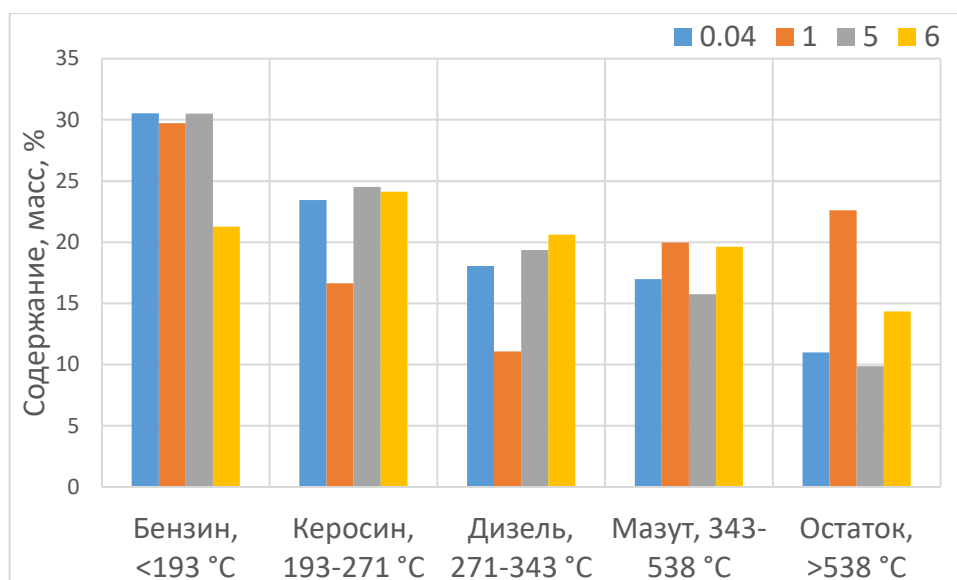


Рис.9. Фракционный состав бионефти (по результатам ТГА бионефти), полученной методом ГТС при температуре 330 °C из *Arthrospira platensis*, выращенной при различных концентрациях CO₂: 0.04, 1, 5 и 6 об.%.

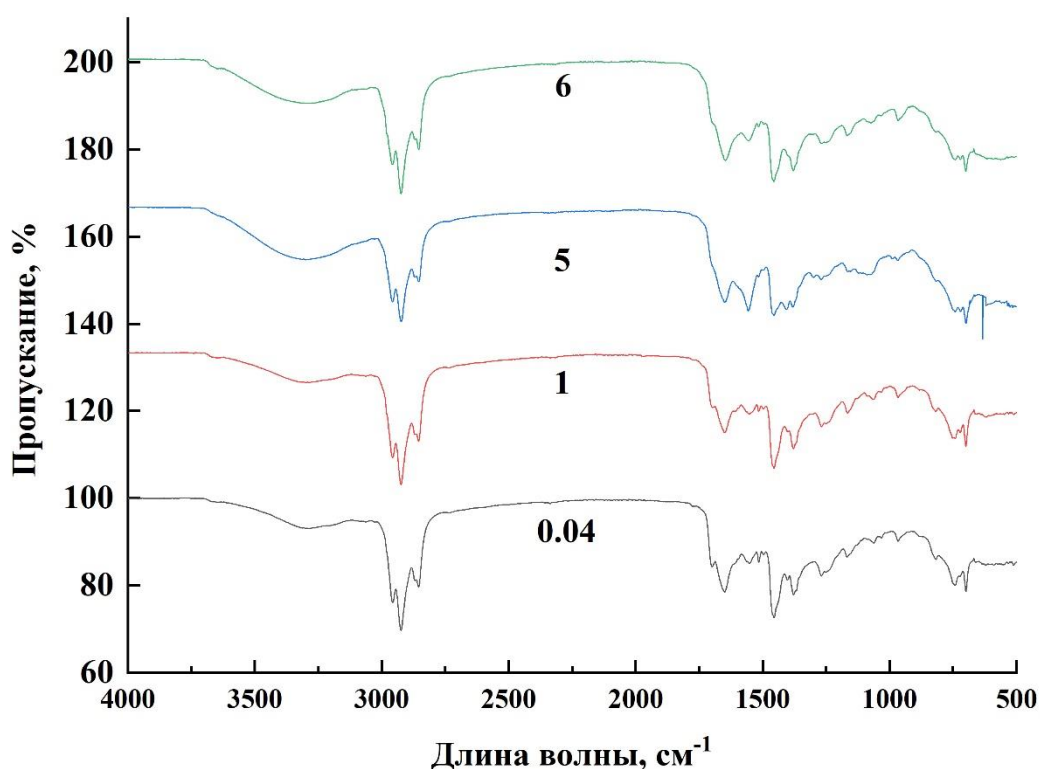


Рис.10. Результаты FTIR анализа образцов бионефти, полученных методом ГТС из *Arthrospira Platensis*, выращенной при различных концентрациях CO₂: 0.04, 1, 5, 6 об. %.

Результаты ГХ-МС анализа бионефти представлены в Таблице 7. 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. % CO₂, соответственно. Было установлено, что в образцах бионефти содержатся органические соединения серы, кетоны, фенолы, амины, амиды, карбоновые кислоты, эфиры, сложные эфиры, гетероциклические соединения, ароматические соединения, предельные и непредельные углеводороды. 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. Большое количество азотсодержащих связано с большим содержанием азота в пробах бионефти, что подтверждает проведенный CHNS анализ. При этом резкое изменение азотсодержащих соединений в образце 6, 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 CO₂, 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 CO₂ при культивировании микроводорослей приводит к резкому росту ациклических соединений. Рост ациклических соединений, который в пике достиг 87.72 %, положительно сказывается на потенциальном облагораживании бионефти путем удаления азота и кислорода. При этом, рост длинноцепочечных ациклических соединений приводит к увеличению вязкости бионефти. При увеличении концентрации CO₂ при культивировании микроводорослей в образцах полученной бионефти наблюдалась следующая тенденция: азотсодержащие ароматические соединения были заменены на цепные азотсодержащие соединения, что способствует потенциально упрощает очистку бионефти от азота. При этом, содержание азота имеет обратную к кислороду тенденцию, что может быть связано с уменьшением содержания белков в биомассе микроводорослей.

Таблица 7. Результаты проведения ГХ-МС анализа бионефти, полученной методом ГТС из *Arthrospira Platensis*, выращенной при различных концентрациях CO₂: 0.04, 1, 5, 6 и 8 об. %.

Соединения	Площади пиков, % (для различных концентраций CO ₂ : 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

В заключении сформулированы основные выводы работы.

1. Показано, что *Arthrospira platensis* успешно адаптируется к высоким концентрациям CO₂, соответствующим концентрации CO₂ в дымовых газах (6-8 об. %).
2. Определены значения скорости роста биомассы *Arthrospira platensis* при высоких концентрациях CO₂. Установлено, что максимальная скорость роста биомассы микроводорослей составляет 0.139 г/л·сут (в эксперименте с концентрацией CO₂ 6 об. %).
3. Установлена эффективность поглощения CO₂ микроводорослями *Arthrospira platensis*: по результатам определения продуктивности микроводорослей по

- биомассе она составила 0.219 г(CO₂)/л·сут, по результатам прямого измерения концентрации CO₂ в камере – 0.235 г(CO₂)/л·сут.
4. Установлено, что при увеличении концентрации CO₂ 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 CO₂, 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 CO₂ 0.04 об. %, увеличивается от 27.3 до 35.1 масс. %, а для биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной при концентрации CO₂ 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 CO₂ 0.04 об. %, увеличивается от 73.5 до 74.5 масс. %, а для биомассы *Arthrospira platensis*, выращенной при концентрации CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂, увеличивается при увеличении начальной концентрации CO₂ при культивировании микроводорослей. Показано, что содержание серы в бионефти не превышало 1 масс. %.
 11. Показано, что с увеличением начальной концентрации CO₂ 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 углеводов.
14. Результаты ГХ-МС показали следующую динамику при увеличении начальной концентрации CO₂ при культивировании микроводорослей: увеличение содержания длинноцепочечных углеводов, 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.

Публикации автора

1. **Ryndin, K. G.**, Butyrin, A. V., Grigorenko, A. V., Chunzhuk, E. A., Chernova, N. I., Kiseleva, S. V., ... & Vlaskin, M. S. (2023). From the Cultivation of *Arthrospira platensis* at an Increased CO₂ Concentration to the Bio-Oil Production by Hydrothermal Liquefaction. *Applied Sciences*, 13(17), 9950.
2. Vlaskin, M. S., Kiseleva, S. V., Chernova, N. I., Grigorenko, A. V., **Ryndin, K. G.**, Popel', O. S., ... & Kumar, V. (2023). Effectiveness of CO₂ Capture by *Arthrospira platensis* Microalgae from a Mixture Simulating Flue Gases. *Thermal Engineering*, 70(5), 370-383.
3. Chunzhuk, E. A., Grigorenko, A. V., Chernova, N. I., Kiseleva, S. V., **Ryndin, K. G.**, Popel, O. S., ... & Vlaskin, M. S. (2023). Direct Study of CO₂ Capture Efficiency during Microalgae *Arthrospira platensis* Cultivation at High CO₂ Concentrations. *Energies*, 16(2), 822.
4. Chunzhuk, E. A., Grigorenko, A. V., Kiseleva, S. V., Chernova, N. I., **Ryndin, K. G.**, Kumar, V., & Vlaskin, M. S. (2023). The influence of elevated CO₂ concentrations on the growth of various microalgae strains. *Plants*, 12(13), 2470.
5. Chunzhuk, E. A., Grigorenko, A. V., Kiseleva, S. V., Chernova, N. I., Vlaskin, M. S., **Ryndin, K. G.**, ... & Dudoladov, A. O. (2023). Effects of Light Intensity on the Growth and Biochemical Composition in Various Microalgae Grown at High CO₂ Concentrations. *Plants*, 12(22), 3876.
6. Kostyukevich, Y., Osipenko, S., **Rindin, K.**, Zherebker, A., Kovaleva, O., Rumiantseva, L., ... & Nikolaev, E. (2021). Analysis of the Bio-oil Produced by the Hydrothermal Liquefaction

of Biomass Using High-Resolution Mass Spectrometry and Isotope Exchange. *Energy & Fuels*, 35(15), 12208-12215.

Литература

1. *Onyeaka H., Miri T., Obileke K., Hart A., Anumudu C., Al-Sharif 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 - CO₂ 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 CO₂ and flue gas-containing CO₂ 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.S., Grigorenko A.V., Chernova N.I., Kiseleva S.V., Lipatova I.A., Popel O.S., Dombrovsky L.A.* 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. 49. № 4. 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.C.J., 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. vol. 9. № 8. p. 1333.