

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ  
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ  
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ВДОВИЧЕНКО АЛЬОНА АНДРІЇВНА**

УДК 606:628;604

ДИСЕРТАЦІЯ  
**УТИЛІЗАЦІЯ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ МІКРОВОДОРОСТЯМИ**

162 Біотехнології та біоінженерія

16 Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ Альона ВДОВИЧЕНКО

Науковий керівник: Голуб Наталія Борисівна, доктор технічних наук, доцент

Київ – 2025

## Анотація

Вдовиченко А.А. Утилізація газових викидів мікроводоростями. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія за спеціальністю 162 Біотехнології та біоінженерія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2025.

Щороку нарастає проблема відходів у світі, зокрема, й газоподібних. Міжнародна спільнота прийняла Паризьку угоду (2015) щодо обмеження глобального потепління внаслідок щорічного зростання температури шляхом зменшення викидів парникових газів. Це є важливим кроком у глобальних зусиллях протидії зміні клімату та захисту довкілля. Згідно звіту Програми ООН з довкілля за 2024 рік, на сьогодні не вдалось досягти необхідного рівня скорочення газових викидів. Дві третини загального збільшення попиту на енергію у 2023 році було задоволено за рахунок викопного палива. Згідно даних Міжнародного енергетичного агентства пов'язані з енергетикою викиди вуглекислого газу досягли рекордного рівня в 37,4 мільярдів тон.

Розробка біотехнології утилізації газових викидів мікроводоростями є актуальним науково-технічним завданням, вирішення якого дозволить не лише зменшити антропогенне навантаження на довкілля та скоротити викиди парникових газів, але й отримати біомасу, багату на корисні речовини, для подальшого застосування в різних галузях промисловості та сільського господарства, зокрема і в біоенергетиці.

Дослідження поглинання газових викидів мікроводоростями набуває все більшого поширення серед науковців, зокрема, цією темою займаються Zieliński M., Dębowski M., Yadav G., Zhang X., Wang R., Голуб Н.Б., Дячок В.В. та інші. Ними розглядається необхідність зменшити шкідливий вплив високих концентрацій

токсичних речовин, що містяться у газових викидах, на мікроводорості, а також проводиться розробка технічних рішень для повної утилізації вуглекислого газу та інших домішок мікроводоростями. Розглядається можливість використання у різних галузях біомаси мікроводоростей, вирощеної з використанням газових викидів.

Не достатньо досліджено вплив концентрацій оксидів карбону, нітрогену і сульфору в газових викидах на розвиток мікроводоростей, не визначено співвідношення наявних оксидів та режими їх подачі, які не мають негативного впливу на розвиток клітин мікроводоростей та продукування ними цільового продукту. Також не досліджено зміну метаболізму при дії різних концентрацій оксидів та швидкості їх надходження до фотобіореактора.

**Метою** дослідження є розробка біотехнології утилізації газових викидів мікроводоростями.

**Методи дослідження.** В процесі досліджень використовувались теоретичні і емпіричні методи. Експериментальна частина включала використання гравіметричного методу для визначення вмісту сухих органічних, неорганічних речовин та біомаси, мікроскопіювання – для спостереження за розміром клітин, зміною забарвлення та візуального виявлення ліпідів у флуоресцентному опроміненні. Для визначення концентрації мікроводоростей і вмісту пігментів використовувався метод спектрофотометрії, для підрахунку клітин – автоматизований лічильник клітин. Для визначення змін кислотності у середовищі застосовувалась рН-метрія, для визначення вмісту йонів – фотоколориметрія, вмісту азоту, вуглецю та сірки – елементний аналіз складу біомаси. Склад газів вимірювався газоаналізаторами. Для руйнування клітин використовувалась ультразвукова обробка, виділення ліпідів з біомаси проводилось методом Сокслета, їх склад визначався методом газової хроматографії. Математична і статистична обробка результатів, узагальнення даних, графічне оформлення та побудова тривимірних моделей здійснювались за допомогою програмного забезпечення MSExcel.

**Практичне значення** отриманих результатів полягає в наступному:

Встановлено технологічні параметри біотехнологічної утилізації газових викидів мікроводоростями, які впливають на якісний та кількісний склад компонентів їх біомаси, що можна використовувати в різних галузях промисловості.

Утилізацію газових викидів мікроводоростями впроваджено на ТОВ «РОСТОК-ПРИЛАД ЛТД» (акт впровадження додаток А).

**Наукова новизна** отриманих результатів полягає в наступному:

*вперше:*

- встановлено максимальні граничні концентрації оксидів сульфуру та нітрогену в газових викидах, за яких не відбувається припинення розвитку мікроводоростей *Chlorella vulgaris*;

- визначено раціональний розмір отворів дифузора, за якого відбувається максимальний приріст біомаси в процесі барботування культурального середовища CO<sub>2</sub>;

*набуло подальшого розвитку:*

- встановлення залежності впливу газових викидів на якісний і кількісний склад мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

**В першому розділі** наведено передумови необхідності утилізації газових викидів та значення ролі мікроводоростей в цьому процесі. Встановлено вплив на культивування мікроводоростей таких компонентів газових викидів, як оксиди вуглецю, сірки, азоту. Визначено можливість використання газових викидів при культивуванні мікроводоростей *Chlorella sp.* Проаналізовано можливі перешкоди застосування газових викидів для культивування мікроводоростей. Визначено шляхи використання нарощеної біомаси мікроводоростей. Визначено завдання, які необхідно вирішити для створення технології утилізації газових викидів. **В другому розділі** наведено використані методи дослідження, опис установок, методику виконання експериментів, склад поживного середовища, використані культури, підготовку газових викидів до утилізації мікроводоростями. **В третьому розділі**

наведено результати досліджень впливу параметрів подачі вуглекислого газу на культивування мікроводоростей. Розглянуто ефективність використання дифузорів з різними параметрами для розчинення вуглекислого газу в середовищі. Визначено оптимальну швидкість подачі газу за заданої концентрації. Встановлено раціональну періодичність подачі газу. Проаналізовано застосування рециркуляції для ефективного поглинання вуглекислого газу мікроводоростями. **В четвертому розділі** наведено результати дослідження утилізації газових викидів мікроводоростями, вплив на культивування азотної та сульфатної кислот. Визначено вплив рециркуляції газових викидів на ефективність їх утилізації та склад біомаси мікроводоростей, зокрема, ліпідів. Досліджено використання газових викидів з вугільної ТЕЦ для культивування мікроводоростей. Визначено вплив на біомасу мікроводоростей та ціанобактерій газових викидів після спалювання біогазу. **В п'ятому розділі** наведено графічну модель залежності швидкості росту клітин від технологічних параметрів процесу утилізації газових викидів. Розроблено технологічну схему біотехнології утилізації газових викидів мікроводоростями. Наведено розрахунки собівартості роботи спроектованої установки для утилізації газових викидів.

**Особистий внесок здобувача.** Всі основні результати, відображені в дисертаційній роботі, отримано здобувачем особисто. Здобувачем проведено аналіз літературних даних, сконструйована лабораторна та промислово-дослідна установки для культивування мікроводоростей та утилізації газових викидів. Розроблено технологічну схему утилізації газових викидів. Аналіз результатів та підготовка публікацій за результатами цих досліджень виконані за участі співавторів.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі біоенергетики, біоінформатики та екобіотехнології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», під керівництвом д.т.н., доц. Голуб Н.Б. та на кафедрі інженерії навколишнього середовища Вармінсько-Мазурського університету в Ольштині (Республіка Польща) за наставництва д.т.н., проф.

Зелінського М. (в рамках *гранту №2022/01/4/NZ9/00019 для науковців з України, які не мають ступеня PhD* від Національного Наукового Центру (NCN, Республіка Польща) та Грантів Європейської Економічної Зони і Норвегії (EEA and Norway Grants)). Частина роботи, яка наведена в розділах 4.3 та 4.4 проведена разом з польськими колегами.

За темою дисертації опубліковано 11 наукових праць, в тому числі: 3 наукові статті, з яких 2 статті опубліковані в періодичних виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus, та відносяться до Q2 та Q4 SCImago Journal Rank, 2 статті в фахових періодичних виданнях, 8 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних науково-практичних конференціях.

**Ключові слова:** газові викиди, мікроводорості, утилізація, CO<sub>2</sub>, ліпіди, аерація, видалення поживних речовин, сульфати, нітрати, клімат, фотосинтез, *Chlorella vulgaris*, зелені водорості, біоплівка, біотехнологія.

## Summary

Vdovychenko A.A. Utilization of gaseous emissions by microalgae. – Qualifying scientific work, the manuscript.

PhD thesis for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge 16 Chemical and Bioengineering in the specialty 162 Biotechnology and Bioengineering. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2025.

The problem of waste in the world, including gaseous waste, is growing every year. The international community adopted the Paris Agreement (2015) to limit global warming due to the annual increase in temperature by reducing greenhouse gas emissions. This is an important step in global efforts to combat climate change and protect the environment. According to the 2024 United Nations Environment Program report, the required level of gas emission reductions has still not been achieved. Fossil fuels met two-thirds of the total increase in energy demand in 2023. According to the International Energy Agency, energy-related carbon dioxide emissions reached a record level of 37.4 billion tons.

The development of biotechnology for the utilization of gas emissions by microalgae is an urgent scientific and technical task, the solution of which will allow not only to reduce the anthropogenic load on the environment and greenhouse gas emissions but also to obtain biomass rich in valuable substances for further use in agriculture and various industries, including bioenergy.

Research into the absorption of gas emissions by microalgae is becoming increasingly popular among scientists, in particular, Zieliński M., Dębowski M., Yadav G., Zhang X., Wang R., Holub N.B., Dyachok V.V., and others. They consider the need to reduce the harmful effects of high concentrations of toxic substances in gas emissions on microalgae and develop technical solutions for completely utilizing carbon dioxide and other impurities by microalgae. The possibility of using microalgae biomass grown using gas emissions in various industries is considered.

The influence of concentrations of carbon, nitrogen, and sulfur oxides in gas emissions on the development of microalgae has not been sufficiently studied; the ratio of available oxides and their supply modes that do not harm the development of microalgae cells and their production of the target product has not been determined. Also, the change in metabolism under the influence of different concentrations of oxides and the rate of their entry into the photobioreactor has not been studied.

**The research aims** to develop biotechnology to utilize gases emissions by microalgae.

**Research methods.** Theoretical and empirical methods were used in the research process. The experimental part included using the gravimetric method to determine the content of dry organic and inorganic substances and biomass, microscopy - to observe cell size and color change, and visual detection of lipids in fluorescent irradiation. The spectrophotometry method was used to determine the concentration of microalgae and the content of pigments, and an automated cell counter was used to count cells. pH-metry was used to determine changes in acidity in the medium; photolorimetry was used to determine the content of ions, and elemental analysis of biomass composition was used to determine the content of nitrogen, carbon, and sulfur. Gas analyzers measured the composition of gases. Ultrasonic treatment was used to destroy cells, lipids were isolated from biomass by the Soxhlet method, and their composition was determined by gas chromatography. Mathematical and statistical processing of the results, data generalization, graphic design, and construction of three-dimensional models were carried out using MS Excel software.

**The practical value** of the obtained results is as follows:

Technological parameters for biotechnological utilization of gases emissions by microalgae have been established, affecting their qualitative and quantitative composition of components used in various industries.

Utilization of gas emissions by microalgae has been implemented at LLC "ROSTOK-PRYLAD LTD" (Implementation Act Appendix A).



**The scientific novelty** of the obtained results is as follows:

*for the first time:*

- the limiting concentrations of sulfur and nitrogen oxides in gas emissions were established, at which the development of the microalgae *Chlorella vulgaris* does not stop;
- the rational size of the diffuser openings was determined, at which the maximum increase in biomass occurs during the bubbling of the CO<sub>2</sub> culture medium;

*was further developed:*

- the dependence of the impact of gas emissions on the qualitative and quantitative composition of the microalgae *Chlorella vulgaris* was established.

**The first chapter** presents the prerequisites for the need to utilize gas emissions and the importance of the role of microalgae in this process. The impact of such components of gas emissions as carbon, sulfur, and nitrogen oxides on microalgae cultivation has been established. The possibility of using gas emissions in cultivating *Chlorella sp.* microalgae has been determined. Possible options were analyzed, such as obstacles of using gas emissions to cultivate microalgae. The ways of using the increased biomass of microalgae are determined. The tasks that must be solved to create a technology for utilizing gases emissions are determined. **The second chapter** presents the used research methods, a description of the installations, the methodology for conducting experiments, the composition of the nutrient medium, used cultures, and the preparation of gas emissions for utilization by microalgae. **The third chapter** presents the results of studies on the influence of carbon dioxide supply parameters on microalgae cultivation. The effectiveness of using diffusers with different parameters for dissolving carbon dioxide in the medium is considered. The optimal gas supply rate for a given concentration is determined. The rational periodicity of gas supply is established. The use of recirculation for microalgae's effective absorption of carbon dioxide is analyzed. **The fourth chapter** presents the study's results of utilizing gas emissions by microalgae and the effect of nitric and sulfuric acids on the cultivation. The influence of recycling gas emissions on the efficiency of their utilization and the composition of microalgae biomass, particularly

lipids, was determined. The use of gas emissions from a coal-fired thermal power plant (CHP) for microalgae cultivation was investigated, and the influence of gas emissions on the biomass of microalgae and cyanobacteria after biogas combustion was determined. **The fifth chapter** provides a graphical representation of the dependence of biomass yield on the technological parameters of the gas emissions utilization process. A technological scheme of gas emissions utilization biotechnology was developed. Calculations of the cost of operation of the designed gas emissions utilization plant are provided.

**Personal contribution of the PhD student.** All the main results reflected in the dissertation work were obtained personally by the student. The student analyzed literature data and designed a laboratory and industrial research facility for cultivating microalgae and utilizing gas emissions. A technological scheme for utilizing gas emissions was developed. Analysis of the results and preparation of publications based on the results of these studies were performed with co-authors' participation.

The dissertation work was carried out at the Department of Bioenergetics, Bioinformatics and Ecobiotechnology of the National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute," under the supervision of Doctor of Technical Sciences, Assoc. Prof. Holub N.B. and at the Department of Environmental Engineering of the University of Warmia and Mazury in Olsztyn (Republic of Poland) under the supervision of Doctor of Technical Sciences, Prof. Zelinski M. (under grant No. 2022/01/4/NZ9/00019 *for scientists from Ukraine who do not have a PhD degree* from the National Science Center (NCN, Republic of Poland) and the EEA and Norway Grants). Part of the work presented in sections 4.3 and 4.4 was done with Polish colleagues.

11 scientific works have been published on the topic of the dissertation, including 3 scientific articles, of which 2 articles are published in periodicals included in the Scopus scientometric database, belonging to Q2 and Q4 by SCImago Journal Rank, 2 articles in a professional periodical, 8 abstracts of reports at all-Ukrainian and international scientific and practical conferences.

**Keywords:** gases emissions, microalgae, utilization, CO<sub>2</sub>, lipids, aeration, nutrient removal, sulfates, nitrates, climate, photosynthesis, *Chlorella vulgaris*, green algae, biofilm, biotechnology.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації

*Публікацій у спеціалізованих виданнях України,  
у виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз:*

1. Вдовиченко, А. А., & Голуб, Н. Б. (2022). Вплив компонентів газових викидів на ріст мікроводоростей *Chlorella vulgaris*. Вісник Львівського університету (Серія біологічна), 86, 3-14. ISSN: 2075-5236 DOI: 10.30970/vlubs.2022.86.01 (*Фахове видання категорії Б*) (*Особистий внесок здобувача: опрацювання літературних даних, участь у написанні статті*)
2. Dębowski, M., Zieliński, M., Vdovychenko, A., Kazimierowicz, J. (2024). The use of the autotrophic culture of *Arthrospira platensis* for CO<sub>2</sub> fixation from biogas combustion. Processes, 12(2), 396. ISSN: 2227-9717 DOI: 10.3390/pr12020396 (*Scopus, Web of Science, SCImago Journal Rank – Q2*) (*Особистий внесок здобувача: проведення експериментального дослідження, участь в обговоренні результатів, участь у написанні статті*)
3. Vdovychenko, A., Golub, N., Zieliński, M., & Levtun, I. (2024). Effect of acids on biomass growth and development of *Chlorella vulgaris* culture. Innovative Biosystems and Bioengineering, 8(4), 39-47. e-ISSN 2616-177X DOI: 10.20535/ibb.2024.8.4.313941 (*Фахове видання категорії А, Scopus, SCImago Journal Rank – Q4*) (*Особистий внесок здобувача: опрацювання літературних даних, проведення експериментального дослідження, участь в обговоренні результатів та написанні статті*)

## Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

4. Вдовиченко А.А., «Перспективи використання газових викидів для вирощування мікроводоростей». Матеріали XV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Біотехнологія XXI століття» (Київ, 23 квітня 2021). – 2021 – С.137. *(Особистий внесок здобувача: опрацювання літературних даних можливості використання газових викидів, написання тез)*

5. Вдовиченко А.А., Голуб Н.Б., «Використання газових викидів для вирощування мікроводоростей в процесі виробництва біопалива». Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» (Київ, 20-21 травня 2021) – 2021 – С.807-809. *(Особистий внесок здобувача: опрацювання літературних даних, участь у написанні тез)*

6. Вдовиченко А.А., «Використання мікроводоростей для очищення газових викидів від сполук сульфуру». Матеріали XIV Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження» (Миколаїв, 17–19 вересня 2021) – 2021 – С.100-102. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментального дослідження, обробка результатів, написання тез)*

7. Вдовиченко А.А., Голуб Н.Б., «Залежність приросту біомаси мікроводоростей за використання дифузорів з різними параметрами розпилювання газових викидів.». Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» (Київ, 19–20 травня 2022) – 2022 – С.272-273. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментального дослідження, участь в обговоренні результатів та написанні тез)*

8. Вдовиченко А.А., «Використання дифузорів для вирощування мікроводоростей.». Матеріали XVI Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Біотехнологія XXI століття» (Київ, 3 червня

2022) – 2022 – С.124-125. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка результатів, написання тез)*

9. Vdovychenko A., Zieliński M., «Comparison of CO<sub>2</sub> utilization by microalgae during gas flow in single- and multi-bioreactor systems.». Materials of the 3rd International conference «Water Management and its Surroundings – Theoretical and Practical Aspects» (Olsztyn, Poland, 17-18 May 2023) – 2023 – P.126. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів та написанні тез)*

10. Вдовиченко А.А., «Модельовання впливу оксидів азоту і сульфору на мікрководорості для їх застосування в процесі утилізації газових викидів». IX Міжнародний молодіжний конгрес «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (28-29 березня 2024, Україна, Львів) – 2024 – С.81. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка результатів, написання тез)*

11. Вдовиченко А.А., «Періодична подача вуглекислого газу для культивування мікрководоростей з метою його переробки.». Матеріали XXIV Міжнародної науково-практичної конференції "Екологія. Людина. Суспільство" (5 червня 2024 р., м. Київ, Україна) – 2024 – С.88-90. ISSN (Online) 2710-3315 DOI: 10.20535/EHS2710-3315.2024.304177 *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка результатів, написання тез)*

## Зміст

ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. ВИКОРИСТАННЯ МІКРОВОДОРОСТЕЙ ДЛЯ УТИЛІЗАЦІЇ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ.....	23
1.1 Передумови необхідності утилізації газових викидів.....	23
1.2 Використання мікробіодоростей для утилізації газових викидів .....	25
1.3 Вплив компонентів газових викидів на мікробіодорості .....	29
1.3.1 Вплив діоксиду карбону на культивування мікробіодоростей .....	31
1.3.2 Вплив оксидів сульфору на культивування мікробіодоростей .....	38
1.3.3 Вплив оксидів нітрогену на культивування мікробіодоростей.....	40
1.4 Використання газових викидів при культивуванні мікробіодоростей <i>Chlorella sp.</i> .....	41
Висновки до 1 розділу та постановка завдань дослідження.....	46
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	48
2.1 Культивування мікробіодоростей.....	48
2.2 Дослідна установка та робочі параметри .....	50
2.3 Аналіз і показники досліджуваних газів .....	56
2.4 Дослідження отриманої біомаси .....	58
2.5 Статистичні методи і моделювання .....	62
Висновки до 2 розділу .....	62
3.1 Використання дифузорів для подачі вуглекислого газу .....	63
3.2 Швидкість подачі вуглекислого газу .....	67
3.3 Періодичність подачі вуглекислого газу .....	76
3.4 Рециркуляція вуглекислого газу.....	80
Висновки до 3 розділу .....	93
РОЗДІЛ 4. УТИЛІЗАЦІЯ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ МІКРОВОДОРОСТЯМИ .....	95

4.1 Вплив кислот, утворених з газових викидів на культивування мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i> .....	95
4.1.1 Вплив сульфатної кислоти на культивування мікроводоростей .....	97
4.1.2 Вплив азотної кислоти на культивування мікроводоростей .....	101
4.2 Рециркуляція газових викидів і її вплив на синтез ліпідів мікроводоростями .....	105
4.3 Вплив газових викидів з вугільної ТЕЦ .....	119
4.4 Утилізація мікроводоростями і ціанобактеріями газових викидів після спалювання біогазу .....	125
Висновки до 4 розділу .....	129
<b>РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЯ УТИЛІЗАЦІЇ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ</b>	
МІКРОВОДОРОСТЯМИ.....	131
5.1 Графічний опис процесу утилізації газових викидів .....	131
5.2 Технологічне рішення утилізації газових викидів мікроводоростями.....	137
5.3 Установка для утилізації газових викидів .....	144
Висновки до 5 розділу. ....	150
ВИСНОВКИ.....	151
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	153
Додаток А.....	166
Додаток Б.....	172



## ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

3-PGA – 3-фосфогліцерат

BOR-100 – дослідно-промислова установка, фотобіореактор

$C_xH_y$  - вуглеводні

FAME - метилові ефіри жирних кислот

G-3-P – гліцеральдегід-3-фосфат

MBS, multi-bioreactor system – мультибіореакторна система

МРЕС – Miejskie Przedsiębiorstwo Energetyki Ciepłej, Компанія комунального теплопостачання в Ольштині (ТЕЦ)

$NO_x$  – оксиди азоту ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ )

PBRCA-1 – лабораторна установка, фотобіореактор

ppm – parts per million, мільйонна доля

RuBisCo – 5-бісфосфаткарбоксилаза

RuBP – рибулоза-1 і 5-бісфосфат

SBS, single-bioreactor system – одnobіореакторна система

$SO_x$  – оксиди сірки ( $SO_2$ ,  $SO_3$ )

TOC – total organic carbon, загальний органічний карбон

АТФ – аденозинтрифосфат

ЖК – жирні кислоти

НАДФН – Нікотинамідаденіндинуклеотидфосфат

об. / об. – об'єм газу на одиницю об'єму культурального середовища

об.% - об'ємні відсотки

ТЕС /ТЕЦ– теплоелектростанція / теплоелектроцентрально

ХСК – хімічне споживання кисню

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Щороку нарастає проблема відходів у світі, зокрема, й газоподібних. Міжнародна спільнота прийняла Паризьку угоду (2015) щодо обмеження глобального потепління внаслідок щорічного зростання температури шляхом зменшення викидів парникових газів, що є важливим кроком у глобальних зусиллях протидії зміні клімату та захисту довкілля, проте світові все ще не вдалось досягти скорочення газових викидів до необхідного рівня [77]. Дві третини загального збільшення попиту на енергію у 2023 році було задоволено за рахунок викопного палива [36], а пов'язані з енергетикою викиди вуглекислого газу досягли рекордного рівня в 37,4 мільярдів тон (Гт) [37].

Розробка біотехнології утилізації газових викидів мікроводоростями є актуальним науково-технічним завданням, вирішення якого дозволить не лише зменшити антропогенне навантаження на довкілля та скоротити викиди парникових газів, але й отримати біомасу, багату на корисні речовини, для подальшого застосування в різних галузях промисловості та сільського господарства, зокрема і в біоенергетиці.

Дослідження утилізації газових викидів мікроводоростями набуває все більшого поширення серед науковців, зокрема, цією темою займаються Zieliński M., Dębowski M., Zhang X., Wang R., Yadav G., Голуб Н.Б., Дячок В.В., та інші. Ними розглядається необхідність зменшити шкідливий вплив високих концентрацій токсичних речовин, що містяться у газових викидах, на мікроводорості, а також проводиться розробка технічних рішень для повної утилізації вуглекислого газу та інших домішок мікроводоростями. Розглядається можливість використання у різних галузях біомаси мікроводоростей, вирощеної за використання газових викидів.

Загалом, практичне застосування утилізації вуглекислого газу і газових викидів в промислових масштабах за допомогою мікроводоростей знаходиться в зародковому стані, і багато проблем ще потрібно вирішити. Не достатньо

досліджено вплив концентрацій оксидів карбону, нітрогену і сульфуру в газових викидах на розвиток мікроводоростей, не визначено співвідношення наявних оксидів та режими їх подачі, які не мають негативного впливу на розвиток клітин мікроводоростей та продукування ними цільового продукту. Також не досліджено зміну метаболізму при дії різних концентрацій оксидів та швидкості їх надходження до фотобіореактора.

**Метою** дослідження є розробка біотехнології утилізації газових викидів мікроводоростями.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

1. Дослідити залежність розвитку культури від параметрів подачі CO<sub>2</sub> (розміру і кількості отворів дифузора, концентрації в газовій суміші, швидкості подачі, періодичності).
2. Визначити максимальні граничні концентрації сульфат та нітрат аніонів, які відповідають значенням оксидів сульфуру та нітрогену в газовій суміші, і не чинять негативного впливу на розвиток культури *Chlorella vulgaris*.
3. Дослідити ступінь утилізації CO<sub>2</sub> в залежності від рециркуляції в системі фотобіореакторів.
4. Встановити залежність приросту біомаси мікроводоростей від режиму подачі та складу газових викидів, що утворюються при згоранні різних видів сировини.
5. Розробити технологічну схему утилізації газових викидів мікроводоростями *Chlorella vulgaris*.

**Об'єкт дослідження.** Процес біотехнологічної утилізації газових викидів мікроводоростями.

**Предмет дослідження.** Параметри процесу утилізації газових викидів мікроводоростями.

## Методи дослідження.

В процесі досліджень використовувались теоретичні і емпіричні методи. Експериментальна частина включала використання гравіметричного методу для визначення вмісту сухих органічних, неорганічних речовин та біомаси, мікроскопіювання – для спостереження за розміром клітин, зміною забарвлення, візуального виявлення ліпідів у флуоресцентному опроміненні. Для визначення концентрації мікроводоростей і вмісту пігментів використовували метод спектрофотометрії, для підрахунку клітин – автоматизований лічильник клітин. Для визначення змін кислотності у середовищі застосовували рН-метрію, для визначення вмісту йонів – фотоколориметрію, вмісту азоту, вуглецю та сірки – елементний аналіз складу біомаси. Склад газів вимірювали газоаналізаторами. Для руйнування клітин використали ультразвукову обробку, виділення ліпідів з біомаси проводили методом Сокслета, визначали їх склад методом газової хроматографії. Математична і статистична обробка результатів, узагальнення даних, графічне оформлення та побудова тривимірних моделей здійснювались за допомогою програмного забезпечення MSExcel.

**Наукова новизна** отриманих результатів полягає в наступному:

*вперше:*

- встановлено максимальні граничні концентрації оксидів сульфуру та нітрогену в газових викидах, за яких не відбувається припинення розвитку мікроводоростей *Chlorella vulgaris*;
- визначено раціональний розмір і кількість отворів дифузора, за якого відбувається максимальний приріст біомаси в процесі барботування культурального середовища CO<sub>2</sub>.

*набуло подальшого розвитку:*

- встановлення залежності впливу газових викидів на якісний і кількісний склад мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

**Практичне значення** отриманих результатів полягає в наступному:

встановлено технологічні параметри біотехнологічної утилізації газових викидів мікроводоростями, які впливають на якісний та кількісний склад їх компонентів, що можна використовувати в різних галузях промисловості.

Результати роботи у вигляді технології утилізації газових викидів мікроводоростями впроваджено на ТОВ «РОСТОК-ПРИЛАД ЛТД» (акт впровадження додаток А).

Особистий внесок здобувача. Всі основні результати, відображені в дисертаційній роботі, отримано здобувачем особисто. Здобувачем проведено аналіз літературних даних, сконструйовано лабораторну та промислово-дослідну установки, призначені для дослідження мікроводоростей, утилізації ними газових викидів і обладнані світлодіодним освітленням і системою подачі газів. Розроблено технологічну схему утилізації газових викидів. Аналіз результатів та підготовка публікацій за результатами цих досліджень виконані за участі співавторів (список публікацій здобувача за темою дисертації додаток Б).

Дисертаційна робота виконана на кафедрі біоенергетики, біоінформатики та екобіотехнології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», під керівництвом д.т.н., доц. Голуб Н.Б. та на кафедрі інженерії навколишнього середовища Вармінсько-Мазурського університету в Ольштині (Республіка Польща) за наставництва д.т.н., проф. Зелінського М. (в рамках *гранту №2022/01/4/NZ9/00019 для науковців з України, які не мають ступеня PhD* від Національного Наукового Центру (NCN, Республіка Польща) та Грантів Європейської Економічної Зони і Норвегії (EEA and Norway Grants)). Частина роботи, яка наведена в розділах 4.3 та 4.4 проведена разом з польськими колегами (*Особистий внесок здобувача: опрацювання літературних даних, проведення експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів та написанні статті за результатами досліджень*).

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, що наведені в дисертації, були оприлюднені в рамках Міжнародних та Всеукраїнських наукових конференцій:

XV-XVI Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Біотехнологія XXI століття» (2021, 2022 рр., Київ);

XXII-XXIII Міжнародна науково-практична конференція «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» (2021, 2022 рр., Київ);

XIV Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми екології та енергозбереження» (2021 р., Миколаїв);

3rd International conference «Water Management and its Surroundings – Theoretical and Practical Aspects» (2023 р., Ольштин, Республіка Польща);

IX Міжнародний молодіжний конгрес «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (2024 р., Львів);

XXIV Міжнародна науково-практична конференція "Екологія. Людина. Суспільство" (2024 р., Київ).

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 174 сторінках машинописного тексту, складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та двох додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 135 сторінок друкованого тексту. Робота ілюстрована 37 таблицями та 54 рисунками. Список використаних джерел містить 96 найменувань, з них 89 латиницею.

# **РОЗДІЛ 1. ВИКОРИСТАННЯ МІКРОВОДОРОСТЕЙ ДЛЯ УТИЛІЗАЦІЇ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ**

## **1.1 Передумови необхідності утилізації газових викидів**

Сьогодні весь світ бере участь у дискусіях щодо екологічних, соціальних та економічних проблем, спрямованих на пом'якшення несприятливих наслідків антропогенної діяльності, завдяки чому міжнародними організаціями було розроблено Порядок денний до 2030 року. Згідно Цілей сталого розвитку, було особливо виділено доступну чисту енергію, стійкі громади та кліматичні заходи для обмеження глобального потепління на рівні 1,5 °C або нижче [10]. Тим не менш, рівень вуглекислого газу в атмосфері зростає з кожним роком. У травні 2023 року концентрація CO<sub>2</sub> досягла 424 ppm в атмосфері, що означає приголомшливе збільшення на 50% порівняно з рівнями, задокументованими на початку індустріальної ери [65].

Підхід, який використовується для зменшення забруднення повітря, залежить від конкретного типу забруднювача та стандартів, встановлених для контролю викидів. Більшість широко використовуваних методів зменшення забруднення повітря включають застосування систем очищення та поглинання, методів розділення та систем фільтрації. Зараз широко використовуються звичайні методи, наприклад, селективне каталітичне відновлення (SCR) для NO<sub>x</sub>, мокра десульфурація димових газів (wet FGD) для SO<sub>x</sub>, електрофільтри (ESP) для пилу і твердих часточок (PMs). Незважаючи на досягнення прийнятного рівня ефективності видалення, існують недоліки та перешкоди, які необхідно усунути, а саме: високу складність, низьку стабільність, проблеми, пов'язані зі зберіганням, керуванням витоками, заповненням мережевої інфраструктури, надмірні витрати на будівництво та експлуатацію, виробництво шкідливих побічних продуктів і споживання електроенергії. Зараз дослідники спрямовують свою увагу на пошук

кращих підходів до контролю та зменшення викидів забруднюючих речовин від горіння у відповідь на зростання екологічних проблем, забруднення повітря та суворіші стандарти якості повітря [50].

Триває пошук оптимальних рішень і застосування різних підходів, щодо вловлювання і зберігання вуглекислого газу, кожен з яких має свої переваги і недоліки. До процесів захоплення  $\text{CO}_2$  відносять біологічний, геохімічний і хімічний. Біологічне захоплення відбувається у процесі фотосинтезу:  $\text{CO}_2$  поглинається з атмосфери деревами, сільськогосподарськими культурами та водною біомасою. Геохімічне захоплення включає використання низки мінералів, які здатні зв'язувати атмосферний  $\text{CO}_2$  у формі твердого карбонату або розчиненого бікарбонату, обидва з яких є довговічними накопичувачами вуглецю. Хімічне захоплення дозволяє вловлювати вуглекислий газ безпосередньо з повітря за допомогою хімічних розчинників і сорбентів, призначених для повторного вивільнення його у вигляді концентрованого потоку  $\text{CO}_2$  для використання або зберігання [8, 22, 71, 87].

Що стосується процесів зберігання, то тут важливим фактором є тривалість зберігання і подальше використання вловленого вуглецю або його консервування. Вуглець може довго зберігатися в екосистемах, таких, як ліси, ґрунти, болота та морський осад. Будівельні матеріали та біовугілля виготовлені шляхом перетворення зібраної біомаси (у випадку біовугілля та деревини в будівництві), з концентрованих потоків  $\text{CO}_2$  або навіть з  $\text{CO}_2$  з навколишнього повітря, можуть зберігати вуглець протягом десятиліть. Геохімічне захоплення безпосередньо призводить до тривалого зберігання  $\text{CO}_2$  у формі карбонатних мінералів або бікарбонатів в океані, використання геологічних формацій, таких, як виснажені нафтові та газові родовища або соляні водоносні горизонти, або реактивні мінерали, зокрема, базальт [71].

Оскільки найбільшим джерелом викидів є спалювання викопного палива, а людство досі не врегулювало нарощування необхідного об'єму і повсюдне



застосування чистої енергії, при цьому, існуючі варіанти утилізації газових викидів ще не здатні опрацювати достатню кількість викидів за розумною ціною та без істотної ненавмисної шкоди [59], пошуки і оптимізація вже існуючих технологій тривають [8], а широке використання уловлювання і утилізації вуглекислого газу неминуче.

## **1.2 Використання мікроводоростей для утилізації газових викидів**

Біофіксація промислових димових газів за допомогою мікроводоростей та ціанобактерій широко обговорюється як чиста альтернатива для зменшення викидів парникових газів.

Фотосинтезуючі еукаріотичні мікроводорості та прокаріотичні ціанобактерії (синьо-зелені водорості), що зустрічаються як у прісній, так і в морській воді, є важливими для водних екосистем і глобального вуглецевого балансу, відіграють вирішальну роль у біофіксації CO<sub>2</sub>. Мікроводорості мають особливу характеристику коротших циклів росту, тобто час генерації від 4 до 10 днів, розмножуючись експоненціально за різних умов середовища [67]. Вони дуже різноманітні та містять значну кількість біоактивних сполук, включаючи біоактивні пептиди, поліненасичені жирні кислоти, вітаміни, фенольні сполуки, полісахариди, пігменти, стерини, фітогормони тощо [11, 20, 31, 85, 90]. В даний час проводяться дослідження їх застосування, спрямовані на харчову промисловість, аквакультуру, фармацевтичну, косметичну, сільськогосподарську та біопаливну промисловість, а також прагнуть застосовувати більше інгредієнтів мікроводоростей [11, 31, 85].

Після тривалої еволюції мікроводорості пристосувалися жити в різних середовищах (озера, річки та океани) і навіть можуть виживати в екстремальних умовах (стічні води, висока солоність, екстремальна температура тощо) [31, 85, 86]. Відоме їх застосування для очищення стічних вод від нітратної, нітритної та амонійної форм азоту та фосфатів [86, 94], важких металів [49], стійкі до

підвищеного вмісту NaCl в середовищі та до забруднення нафтопродуктами (до 40 г/л) [90, 94]. Мікрободорості мають здатність споживати CO<sub>2</sub> з повітря, з низькою концентрацією (0,03–0,06%), або з високою концентрацією CO<sub>2</sub> від стаціонарних джерел, таких, як вугільні електростанції (10-20%, в деяких дослідах, до 50 %) [38, 73, 81, 90], а також неорганічний та органічний вуглець у стічних водах [86].

Виходячи з використання джерела енергії та вуглецю, мікрободорості здатні до фотоавтотрофного, гетеротрофного, фотогетеротрофного або міксотрофного росту. Під час фотоавтотрофного росту водорості використовують світло як джерело енергії та неорганічний карбон як джерело вуглецю; при метаболізмі гетеротрофів джерелом енергії і вуглецю є органічні сполуки; зростання фотогетеротрофів дозволяє світлу бути джерелом енергії, а органічному карбону – джерелом вуглецю; і під час метаболізму міксотрофів водорості можуть використовувати як світло, так і органічні сполуки як джерело енергії, а також неорганічний і органічний вуглець як джерело вуглецю. Залежно від обраного режиму росту, склад біомаси водоростей буде відрізнятися, що слід враховувати, коли цільовими продуктами є специфічні макромолекули, такі як ліпіди або вуглеводи. Зазвичай для виробництва біодизеля необхідна велика кількість водоростевих ліпідів, тоді як біомаса з високим вмістом вуглеводів важлива для виробництва біоетанолу, біобутанолу та біоводню [49].

Через короткий життєвий цикл мікрободорості швидко ростуть і можуть накопичувати біомасу за короткий час. Крім того, різноманітні умови життя відіграють значну роль у метаболізмі мікрободоростей, а виробництво біологічно активних речовин різниться між видами і може залежати від умов культивування, доступності поживних речовин, температури, інтенсивності світла, рН і циклів темрява-світло[38, 51, 85, 90].

Піддавання клітин стресу виявилось дуже ефективним у збільшенні концентрації цільових макромолекул. Стрес може бути викликаний зміною хімічних або фізичних параметрів культури. Хімічні параметри зазвичай включають поживні

речовини середовища росту: вуглець, азот, фосфор, сірку, залізо або сольовий стрес (хлорид натрію); тоді як фізичні параметри включають світло або температуру [49].

Фотосинтез виробляє велику кількість АТФ і НАДФН, які необхідні для фіксації  $\text{CO}_2$  мікроводоростями. Цикл Кальвіна описує поглинання  $\text{CO}_2$ , яке відбувається за допомогою трьох стадій: карбоксилювання, відновлення та регенерації.  $\text{CO}_2$  поглинається 5-бісфосфаткарбоксилазою (RuBisCo), рибулозою-1 у рибулозу-1 і 5-бісфосфат (RuBP) під час фази карбоксилювання. Це генерує дві молекули 3-фосфогліцерату (3-PGA). Потім 3-PGA фосфорилується до гліцеральдегід-3-фосфату (G-3-P) за допомогою 3-фосфогліцераткінази та гліцеральдегідфосфатдегідрогенази шляхом хімічного відновлення відповідно. RuBP поповнюється серією хімічних реакцій, і цикл фіксації переходить до наступної стадії.  $\text{CO}_2$  переноситься на RuBisCo через послідовність: клітинна стінка, клітинна мембрана, цитоплазма, мембрана хлоропласта, строма та позаклітинний прикордонний шар. Опір транзиту та дифузія  $\text{CO}_2$  є ключовими обмежуючими змінними, що впливають на фіксацію  $\text{CO}_2$  протягом усього процесу перенесення. Однак  $\text{CO}_2$  може вироблятися карбоангідразою в деяких штаммах мікроводоростей, коли вони споживають  $\text{HCO}_3^-$  [38].

Мікроводорості використовують природне сонячне світло як енергію для ефективної фіксації  $\text{CO}_2$  і продуктивного фотосинтезу, що в 10-50 разів перевищує продуктивність вищих рослин [84, 86, 90]. Мікроводорості можуть поглинати розчинений неорганічний вуглець із водного середовища у формах  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2$  та  $\text{CO}_3^{2-}$ , його форми значно відрізняються залежно від рН, швидкості змішування, концентрації мікроводоростей тощо, а наземні рослини, навпаки, мають значно вужчий діапазон засвоєння [38]. Раціональними умовами для вирощування *Chlorella vulgaris* є: температура  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ , інтенсивність освітлення 2500-5000 Люкс, рН  $8,5 \pm 3$ , фотоперіод (режим світло:темрява) – від 16:8 до 24:0 годин [30, 90]. *C. vulgaris* віддає перевагу більш тривалому освітленню порівняно з темним циклом, для синтезу більшої кількості біомаси мікроводоростей [38]. На хімічний склад

мікробіодоростей впливає інтенсивність освітлення, температура і доступність поживних речовин [53, 90]. Наприклад, за малої кількості джерел нітрогену в середовищі, мікробіодорості активніше продукують запасні речовини – вуглеводи та ліпіди [9, 48], низька концентрація  $\text{CO}_2$  пригнічує синтез жирних кислот, тоді як висока сприяє їх накопиченню, незважаючи на гальмування десатурації та подовження вуглецевого ланцюга [86, 90]. Температура впливає на поглинання  $\text{CO}_2$  мікробіодоростями через зміну активності ферментів карбоксилази та RuBisCo, оскільки фермент є білковою одиницею, низька температура призводить до змін аміноструктур, тоді як висока температура розтягує та розриває поліпептидний ланцюг, що призводить до порушення секвестрації  $\text{CO}_2$  [38]. Нейтральний pH (від 6,5 до 8) пропонується як хороша умова для культивування мікробіодоростей, оскільки секвестрація  $\text{CO}_2$  пов'язана не лише зі зростанням біомаси мікробіодоростей, але також з поглинанням поживних речовин, фотосинтетичною активністю та декількома ферментативними реакціями, а кислий pH має переваги для поглинання  $\text{CO}_2$  через збільшення концентрації вільного  $\text{CO}_2$  [38]. Було досліджено вихідну щільність клітин: в діапазоні від  $1,775 \times 10^4$  до  $10^5$  клітин/см<sup>3</sup> [40] або 0,15 г/ дм<sup>3</sup> [82] для продуктивного поглинання газових викидів [90]. Таким чином інгібуючу дію чистого димового газу було зведено до мінімуму за допомогою різних стратегій, таких як використання високої початкової щільності клітин і серійних фотобіореакторів [82].

Необхідні для життєдіяльності речовини засвоюються клітинами у формі іонів неорганічних солей, що містять макро- та мікроелементи [7, 90]. Зазвичай карбон надходить у вигляді діоксиду, нітроген – у вигляді аніона  $\text{NO}_3^-$  або катіона  $\text{NH}_4^+$ , фосфор і сульфур — у вигляді аніонів  $\text{PO}_4^{3-}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ , метали — у формі катіонів  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  [90, 94]. Як джерела карбону та нітрогену можна використовувати газові викиди, які виділяються внаслідок спалювання палива в котлах теплоелектростанцій чи виробничих процесів [81, 86, 90], оскільки до основних компонентів таких газів належать водяна пара, оксиди карбону, нітрогену, сульфору

[4], але важливо враховувати їх температуру та концентрацію кислотних оксидів, та інших компонентів, які можуть чинити негативну дію на життєдіяльність мікроводоростей [72, 90].

Мікроводорості можна культивувати фотоавтотрофно в закритих фотобіореакторах або відкритих водоймах, використовуючи сонячне світло,  $\text{CO}_2$  і неорганічні поживні речовини для росту, виробництва біомаси та  $\text{O}_2$ . Однак звичайне великомасштабне фотоавтотрофне виробництво страждає від низької щільності біомаси через обмеження світла, які перешкоджають росту клітин, що різко збільшує вартість виробництва. Крім того, мікроводорості можна вирощувати в міксотрофних або гетеротрофних умовах, відповідно, за наявності та відсутності світла, додаючи органічний вуглець як поживну речовину, що стало звичайною практикою для комерційного виробництва, збільшуючи продуктивність біомаси водоростей. [20, 58]

В роботі [1] порівняли приріст біомаси в закритих системах безперервного газопостачання, в тому числі хлорели, за різної концентрації вуглекислого газу (0,04 % та 10 %) в різних типах фотобіореакторів (скляна колба і трубчаста вертикальна колонка). Цей експеримент показав, що параметри росту для всіх досліджених видів мікроводоростей суттєво зросли при харчуванні 10% вуглекислого газу порівняно з тими, хто отримував 0,04% вуглекислого газу, а також було виявлено в кілька разів більшу ефективність приросту в вертикальній колоні, максимальна кінетика росту спостерігалася у *Chlorella vulgaris*. Проте все ще існують перешкоди для комерційного застосування мікроводоростей через незрілість технології та високу вартість виробництва [85].

### **1.3 Вплив компонентів газових викидів на мікроводорості**

Димовий газ виходить із спалювальної установки та містить продукти реакції палива, а також повітря для згоряння та відпрацьовані речовини, включаючи

головним чином вуглекислий газ ( $\text{CO}_2$ ), азот ( $\text{N}_2$ ) і кисень ( $\text{O}_2$ ) і водяна пара ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Концентрація та профіль речовин в димовому газі залежать від спаленого палива та його якості, системи спалювання, використовуваного процесу та технологій, а також методів очищення, що застосовуються у випускному каналі.[67]

На додаток до  $\text{CO}_2$  димові газы можуть містити понад 140 різних сполук, у тому числі кілька шкідливих газів, таких як оксиди азоту ( $\text{NO}_x$ , з домінуючими оксидом азоту та діоксидом азоту) і  $\text{SO}_x$ , а також незгорілі вуглеводні ( $\text{C}_x\text{H}_y$ , такі як метан і бутан),  $\text{CO}$ , важкі метали, галогенові кислоти та тверді частинки. [49,67] Типовий склад димових газів наведено у таблиці 1.1 [39, 90].

Таблиця 1.1. Типові параметри димових газів вугільної ТЕС [39, 90]

Параметр	Показник
$\text{H}_2\text{O}$	20-23 об.%
$\text{CO}_2$	10-11 об.% (вологий) 12,5-14,5 об.%, 245-285 г/м <sup>3</sup> (сухий)
$\text{O}_2$	4,5-5 об.% (вологий) 5-6,5 об.%, 71-93 г/м <sup>3</sup> (сухий)
$\text{SO}_2$	0,012-0,02 об.% (вологий) 0,26-0,46 г/м <sup>3</sup> (сухий)
$\text{NO}_x$ (до 99% - $\text{NO}$ , решта - $\text{NO}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$ )	0,015-0,025 об.% (вологий), 0,24-0,41 г/м <sup>3</sup> (сухий)

Хоча в деяких димових газах концентрації певних сполук, наприклад,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  або важких металів, незначні, в інших концентрації перевищують токсичні межі, викликаючи підкислення середовища або екологічний стрес для мікроводоростей [60]. Концентрації оксиду азоту, коливаються від 50 мг Нм<sup>-3</sup> до 1500 мг Нм<sup>-3</sup>, діоксиду сірки від 0-1400 мг Нм<sup>-3</sup> і триоксиду сірки від 0-32 мг Нм<sup>-3</sup>. Відповідно, для

успішного культивування водоростей кількість  $\text{SO}_x$  і  $\text{NO}_x$  у димових газах має бути від низької до помірної (близько 150 ppm). [49]

Концентрація  $\text{CO}_2$  в димових газах різниться залежно від виду виробництва і становить від 3 до 25 % від загального об'єму газових викидів [4, 84, 90]. Зокрема, при спалюванні природного газу цей показник сягає 5-6%  $\text{CO}_2$  [84], а для вугілля цей показник становить 10-15% [49, 73, 74, 90].

Важкі метали з димових газів накопичуються в біомасі мікроводоростей, оскільки клітинні стінки водоростей є пористими і дозволяють вільно проходити молекулам та іонам важких металів, тобто поглинаються шляхом біосорбції (пасивного поглинання), де іон металу зв'язується з лігандами, присутніми в клітинних стінках, або шляхом АТФ-залежного активного поглинання через мембрану. Вибір транспорту зазвичай залежить від дози – низька доза сприяє активному транспорту. Важкі метали впливають як на біомасу, так і на продуктивність ліпідів, є потенційно токсичними для мікроводоростей, і їх накопичення в біомасі може в подальшому викликати канцерогенний, тератогенний і мутагенний вплив на здоров'я людини і тварин, тому накопичення важких металів мікроводоростями може обмежити сфери використання біомаси. [49]

### **1.3.1 Вплив діоксиду карбону на культивування мікроводоростей**

Найважливішим компонентом мінерального живлення є неорганічний карбон, який можна подавати до культурального середовища за допомогою барботування повітрям з додаванням вуглекислого газу [7], оскільки дифузія  $\text{CO}_2$  з атмосфери у водний розчин відбувається повільно через низький вміст діоксиду карбону в повітрі та високий поверхневий натяг води [75, 90]. Обмежувальним чинником фіксації діоксиду карбону мікроводоростями, як правило, є масообмін  $\text{CO}_2$  [93], і, загалом, зростання його концентрації також призводить до посилення масообміну [90]. Проте надлишок вуглекислого газу у культуральному середовищі

призводить до його закислення. Споживання  $\text{CO}_2$  мікрободоростями в процесі фотосинтезу знижує кислотність. Все це комплексно впливає на швидкість приросту біомаси мікрободоростей. При розчиненні  $\text{CO}_2$  у водному розчині з  $\text{pH} < 6$ , основним шляхом переведення його в розчин є пряма гідратація з утворенням вугільної кислоти, при  $\text{pH}$  від 6 до 10 домінуючою сполукою є бікарбонат [62]. Гідроксид-іони транспортуються за межі клітини під час фотосинтезу. Інші механізми підвищення  $\text{pH}$  зумовлені активністю ферменту рибулози-1,5-бісфосфат-карбоксилази, що зростає за вищих значень  $\text{pH}$ . При подачі підвищеної концентрації  $\text{CO}_2$  до культурального середовища, слід підбирати оптимальний для росту мікрободоростей лужно-кислотний баланс [62, 90].

Поширеним методом утилізації  $\text{CO}_2$  з димових газів є поглинання/адсорбція на основі використання розчинів алканоламінів – моноетаноламінів або диетаноламінів та ін [23, 62, 90]. Деякі дослідники пропонують використовувати методики, засновані на використанні розчину карбонатів натрію, калію і карбоангідрази [66], або амонію [23] для утилізації  $\text{CO}_2$  з димових газів та мембранного видалення діоксиду карбону з повітря [63] з подальшим його використанням мікрободоростями [90]. Перевагою таких методів є легкість масштабування та концентрування вуглекислоти. Але такі методи мають високу енергоємність і, як наслідок, призводять до здорожчання технологічного процесу порівняно зі звичайним вирощуванням за використання концентрованого  $\text{CO}_2$  [23, 84, 90]. До того ж, для прогресивного росту і розвитку мікрободоростей *Chlorella vulgaris* необхідні раціональні концентрації  $\text{CO}_2$ , оскільки в разі перевищення порогового рівня приріст біомаси буде уповільнюватись [90]. В роботі [35] показано, що за 10% діоксиду карбону ріст мікрободоростей гальмується, за 15% - приріст повністю інгібується на 4 день культивування. За використання даних методів пропонується використовувати штами культур, які зростають за лужних умов [66], а оскільки підвищений вміст  $\text{CO}_2$  призводить до закислення середовища, то використання таких мікрободоростей є проблемним. [90]



Для визначення максимальної швидкості фіксації діоксиду карбону за допомогою *Chlorella vulgaris* досліджено її культивування за різних концентрацій CO<sub>2</sub> (від 2% до 10%) та швидкості аерації (від 0,1 до 0,7 об./об.) та початкової концентрації мікроводоростей  $2 \times 10^7$  клітин/см<sup>3</sup> [90]. Встановлено, що максимум фіксації CO<sub>2</sub> (2,22 г /дм<sup>3</sup> на добу) отримано за використання 6,5% CO<sub>2</sub> та швидкості аерації 0,5 об./об. після 7 діб культивування при 30°C [90]. За таких умов істотних відмінностей у біохімічному складі клітин мікроводоростей не спостерігалось [3]. В роботах [57, 68] показано, що допустима концентрація вуглекислого газу може варіюватись від 14 до 100 %, хоча максимальний приріст спостерігали за концентрації 10% [90]. Початкова щільність 1 мкл щільноупакованих клітин на 1 мл культури була найкращою відправною точкою, щоб усі фотосинтетично активні клітини поглинали приблизно однакову кількість світла, уникаючи при цьому швидкого виснаження поживних речовин [57]. Для досягнення високої швидкості фіксації CO<sub>2</sub> з димових газів необхідні мікроводорості з високою толерантністю до них, саме тому увага приділена *Chlorella vulgaris*, як одному з можливих видів [84, 90].

Згідно висновків [75], швидкість поглинання діоксиду карбону клітинами мікроводоростей залежить від: швидкості аерації, концентрації CO<sub>2</sub>, спектру та інтенсивності освітлення, щільності клітин, рН, температури, фотоперіоду, типу, розміру і поверхневої площі реактора, вмісту поживних речовин, часу перебування газу в середовищі, часу змішування та балансу CO<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> [90]. Зависока концентрація вуглекислого газу може знижувати ефективність фотосистеми II і погіршувати активність карбоангідрази внаслідок закиснення середовища [33, 75, 90]. Підвищення рівня CO<sub>2</sub> знижує рН середовища з 6,8 (без додавання CO<sub>2</sub>) до 5,2 (при обробці 60% CO<sub>2</sub>) [57]. Якщо зниження рН середовища не критичне, то з часом відбувається стабілізація рН внаслідок споживання кислих газів і накопиченням біомаси мікроводоростей [33, 57, 90]. Найбільший приріст біомаси відбувається за

умов концентрації  $\text{CO}_2$  в газовій суміші 1-10%, проте інтенсивна короточасна дія, навіть за концентрації 5%, має токсичний вплив [33, 90].

На ріст та розвиток мікроводоростей за підвищеного вмісту  $\text{CO}_2$  впливає попередня адаптація культури [15, 30, 70, 82]. Виявлено, що коли культуру *Chlorella vulgaris* витримувати в умовах надходження повітря, то при зміні умов середовища, на барботування з 15% (об./об.) додаткового  $\text{CO}_2$ , приріст біомаси був нижчим на 5%. У випадку культивування з барботуванням повітрям з додаванням 5%  $\text{CO}_2$  приріст біомаси був вище на 13% на середовищі, що містить 15% додаткового  $\text{CO}_2$ , у порівнянні з вихідною культурою (5%  $\text{CO}_2$ ) [56].

Адаптивна еволюція, тобто одомашнення, використовується для культивування мікроводоростей у певних умовах (наприклад, висока концентрація  $\text{CO}_2$ , висока солоність) для отримання штамів із бажаними фенотипами, і має перевагу в тому, що дозволяє неінтуїтивним корисним мутаціям накопичуватися в різних генах паралельно. Дедалі більше зусиль докладається для одомашнення штамів мікроводоростей та ціанобактерій у толерантності до димових газів. Так, наприклад, *Arthrospira ZJU9000* не була толерантною до 10% і 15%  $\text{CO}_2$  із самого початку, але продемонструвала різке підвищення стійкості до нього після одомашнення внаслідок посилення метаболічних шляхів під час фотосинтезу. Коли клітини вперше піддалися впливу високого рівня вуглекислого газу, тиск  $\text{CO}_2$  всередині клітин раптово збільшився. Тому вирощені на повітрі клітини пожертвували швидкістю фотосинтезу, щоб адаптуватися до високої концентрації  $\text{CO}_2$ . Різниця тиску вуглекислого газу зовні та всередині клітини зменшувалася під час впливу 15%  $\text{CO}_2$  від покоління до покоління, сприяючи спадковій стабільності та стабільно високому виходу біомаси. [14]

В дослідженні [12] автори врахували як  $\text{CO}_2$ , так і домішки (200 ppm  $\text{NO}_x$  і 100 ppm  $\text{SO}_x$ ), і отримали *Chlorella sp. Cv* після приблизно 110 поколінь адаптивної еволюції, і цей штам мав підвищену регуляцію генів, пов'язаних з нітратредуктазою та позаклітинним транспортом сірки, що сприяло використанню нітратів і сульфатів

із розчинених  $\text{NO}_x$  і  $\text{SO}_x$ . Декілька генів, які беруть участь у фотосинтезі, окисному фосфорилуванні, фіксації  $\text{CO}_2$ , метаболізмі сірки та метаболізмі азоту, були активовані і ці результати підтвердили гіпотезу про те, що еволюціонований штам може краще переносити вплив димових газів, окрім швидкого зростання їх концентрації, а підвищена регуляція генів, відповідальних за позаклітинний транспорт сірки, була важливою для перенесення високої концентрації  $\text{SO}_2$  [12].

В роботах [35, 86] спостерігали приріст біомаси у деяких штамів *Chlorella vulgaris* за використання 20%  $\text{CO}_2$  [90]. При цьому кращу толерантність виявляли мікроводорості, взяті зі стічних вод [35], в той час, як інші штами потребували поступового нарощування концентрації діоксиду карбону від 2 до 20 % для адаптації культури до високих концентрацій [86, 90]. Дослідники пов'язують появу толерантності до високих концентрацій  $\text{CO}_2$  з пластохіноном A, який посилює активність фотосистеми I, запобігаючи фотоінгібуванню фотосистеми II [35]. Механізм інгібування, пов'язаний з низьким рН, можна пояснити тим, що активність фотосистеми I зростає при збільшенні кількості електронів, що використовуються при фотофосфорилуванні для виробництва АТФ [33]. Таким чином, більша кількість АТФ буде внесена в іонний насос для підтримки концентрації  $\text{H}^+$  та стабільності рН. Виходячи з цього автори [35] роблять висновок, що толерантність до високої концентрації  $\text{CO}_2$  призводить до пригнічення фотосинтезу, що підтверджується [33] збільшенням кількості вакуолей [90].

Було зазначено [4], що *Chlorella* має більшу потужність видалення вуглекислого газу і нижчу продуктивність за низьких концентрацій  $\text{CO}_2$  і зворотні показники за високих. Раціональна концентрація  $\text{CO}_2$  для максимального приросту біомаси і для його повної утилізації має становити близько 5 % [5, 82, 90]. При цьому ефективність приросту за використання вуглекислого газу була на 46 % більша (0,314 г/ дм<sup>3</sup> на добу) від контрольного зразку (0,214 г/ дм<sup>3</sup> на добу), де використовувалось повітря, за використання димових газів - на 26 % (0,273 г/ дм<sup>3</sup> на добу). Показники фіксації  $\text{CO}_2$  в цих випадках були аналогічні. За використання

первинного димового газу приріст був менший на 11 % (0,191 г/ дм<sup>3</sup> на добу) відносно контролю. При цьому синтез вуглеводів подвоївся, а ліпідів – зменшився в 3,5 рази (для порівняння – за використання 5 % суміші газів, вміст вуглеводів зріс в півтора рази, а ліпідів – зменшився вдвічі) [82, 90].

Кількість CO<sub>2</sub>, присутнього як неорганічного джерела вуглецю, впливає на концентрацію та клітинну локалізацію крохмалю; штам *Chlorella*, вирощений 3 % концентраціях CO<sub>2</sub>, зберігав крохмаль переважно в стромі, тоді як під час росту при низькому рівні CO<sub>2</sub> (рівень повітря) крохмаль зберігався в піреноїдах. Таким чином, водорості, вирощені в присутності димових газів, які містять високі кількості CO<sub>2</sub>, можуть постраждати від накопичення крохмалю в клітинах. [49].

В таблиці 1.2 наведено вплив різних концентрацій та умов подачі вуглекислого газу на приріст біомаси *Chlorella*. Як бачимо з відомих параметрів, найбільш сприятливим є вміст CO<sub>2</sub> на рівні 5-10 %, що підтверджує наведені вище дані. Проте, варто уточнювати загальний час подачі газової суміші в культуральне середовище, його періодичність та залежність періодичності подачі суміші повітря з CO<sub>2</sub> від його концентрації. [90]

За використання газових викидів від спалювання біогазу (вміст CO<sub>2</sub> близько 13%) виявлено [89], що вони не впливають на якісний склад біомаси мікроводоростей, проте важливий строгий контроль і моніторинг виробництва біомаси мікроводоростей, а також швидке реагування в разі зниження рН культурального середовища, оскільки досить швидко досягається фаза розпаду популяції.

Використання мікроводоростей *Chlorella* виявилось ефективним при очищенні біогазу від вуглекислого газу [16, 42, 90], оскільки високий вміст метану не чинив значної згубної дії на приріст біомаси, проте застосування такого методу потребує попередньої очистки біогазу від сірководню, або зменшення концентрації H<sub>2</sub>S < 100 ppm, оскільки вищі концентрації призводять до зменшення приросту

біомаси [42]. Також необхідно регулювати [16] інтенсивність освітлення і тривалість фотоперіоду на різних стадіях культивування [90].

Таблиця 1.2. Вплив вуглекислого газу на приріст біомаси *Chlorella sp.* [90].

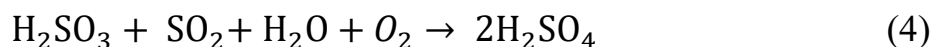
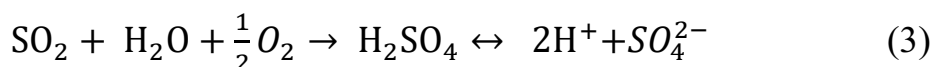
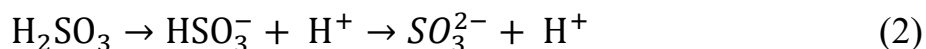
№	Вміст CO <sub>2</sub> , %	Початкова концентрація клітин, г/ дм <sup>3</sup>	Умови подачі газових викидів		Робочий об'єм реактора, дм <sup>3</sup>	Приріст біомаси, г/ дм <sup>3</sup> ·д.	Штам	Посилання
			Швидкість подачі об./об.·хв.	Час подачі хв./д.				
1	0,03	0,15	0,5	1440	0,5	0,214	<i>Chlorella sp.</i>	[82]
2	2,5	0,15	0,5	720	0,5	0,242	<i>Chlorella sp.</i>	[82]
3	4	-	0,0007	-	1,4	0,47	<i>Chlorella vulgaris</i>	[62]
4	5	1	0,25	-	4	0,2	<i>Chlorella sp. NTCU2</i>	[62]
5	5	2	0,5	-	40	-	<i>Chlorella sp MT-7</i>	[62]
6	5	2	0,5	-	40	-	<i>Chlorella sp MT-15</i>	[62]
7	5	0,15	0,5	720	0,5	0,314	<i>Chlorella sp.</i>	[82]
8	7,5	0,15	0,5	720	0,5	0,295	<i>Chlorella sp.</i>	[82]
9	10	0,15	0,5	720	0,5	0,271	<i>Chlorella sp.</i>	[82]
10	10	0,042	0,0125	90-120	30	0,07-0,1	<i>Chlorella sp.</i>	[81]
11	10	16	0,5 л/хв	-	-	0,43	<i>Chlorella sp.</i>	[62]
12	10-13	-	0,83	-	0,3	2,5	<i>Chlorella vulgaris</i>	[84]
13	23-27	-	0,2	-	1	0,528	<i>Chlorella sp. MTF-15</i>	[84]

Розглянуті дослідження свідчать про доцільність застосування мікроводоростей *Chlorella* для біосеквстрації газових викидів різного походження, оскільки вони здатні ефективно утилізувати діоксид карбону в концентраціях 1-10%. Використання адаптованих штамів мінімізує ефект інгібування за підвищених концентрацій (10-20%) CO<sub>2</sub> [90].

### 1.3.2 Вплив оксидів сульфуру на культивування мікробіодоростей

Частка різних типів  $\text{SO}_x$  в димових газах залежатиме головним чином від хімічного складу палива та температури згоряння, але загалом  $\text{SO}_x$  складається із суміші діоксиду сірки ( $\text{SO}_2$ ) і приблизно 2–4 % триоксиду сірки ( $\text{SO}_3$ ) [67]. Концентрація  $\text{SO}_2$  в димовому газі вугільних електростанцій після десульфурації складає 100 – 300 ppm. Треба зазначити, що за використання вапняково-гіпсової мокрої системи десульфурації димових газів (що ефективно застосовується на переважній більшості електростанцій) для видалення  $\text{SO}_2$ , середня вологість атмосфери зростає в 10-20 разів [69]. Така величезна кількість водяної пари внаслідок мокрої десульфурації димових газів вугільних котлів викинута в атмосферу призводить до підвищення відносної вологості, що посилює утворення смогу і парниковий ефект.

Як правило, мікробіодорості отримують сульфур, поглинаючи сульфат у цитоплазму за допомогою високоафінних транспортних систем. Однак, при барботуванні газовими викидами середовища культивування надмірна кількість  $\text{SO}_2$  може безпосередньо призвести до зниження pH через його високу розчинність у воді. [29] Так, в результаті реакції гідратації відразу після того, як  $\text{SO}_2$  розчиняється в культуральному середовищі утворюється сірчиста кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) (1). Після цього в результаті подальшої дисоціації на сульфіт-іони при pH більше 6 та бісульфіт-іони в середовищах, де pH залишається в діапазоні 2–6 (2) та реакцій окислення (3,4) накопичуються іони водню ( $\text{H}^+$ ), бісульфіт ( $\text{HSO}_3^-$ ), сульфіт ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), сульфат ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) [34, 45].



При закисленні середовища знижується розчинність та надходження  $\text{CO}_2$  у клітини мікроводоростей, що призводить до інгібування процесу фотосинтезу і зменшення накопичення біомаси [29]. На сьогодні в технологіях утилізації газових викидів пропонується послідовне використання *Galdieria sulphuraria* для підвищення рН за рахунок споживання сполук сульфуру та *Chlorella vulgaris* для утилізації  $\text{CO}_2$  [17].

В роботі [34] показано, що при постійному введенні  $\text{SO}_2$  при вирощуванні *Chlorella vulgaris* вміст оксиду впливає на розмноження водоростей, перешкоджаючи фіксації вуглецю. Так, швидкість фіксації  $\text{CO}_2$  знижується на 30% при дії 300 ppm  $\text{SO}_2$ , що призводить до зниження виходу біомаси на 58%. За дії концентрації оксиду у 400 ppm вже за добу рН знижується до 3 і культивування припиняється [34]. В інших роботах [88] зазначались допустимі концентрації  $\text{NO}$  100 ppm та  $\text{SO}_2$  60 ppm.

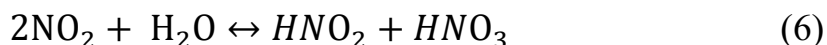
Оскільки розчинений  $\text{SO}_2$  утворює бісульфіт, який далі перетворюється на сульфїт ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) та сульфат ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) і незважаючи на те, що концентрація  $\text{SO}_x$  в димових газах невелика, його акумуляція протягом певного періоду призводить до зниження рН і посилення токсичності бісульфіту, який здатен пошкоджувати пігменти і білки, тому використання газів, що містять більше 60 ppm  $\text{SO}_2$ , радять уникати [33, 75, 90]. Використання вуглекислого газу водоростями повністю інгібується при зниженні рН і, як наслідок, відбувається пригнічення фотосинтезу за концентрації  $\text{SO}_2$  200 ppm і більше [33, 90]. Перевищення порогового рівня оксиду сульфуру призводить до зниження рН культурального середовища до 3-4 і, відповідно, до загибелі водоростей [7, 84, 90].

Було доведено зворотне інгібування діоксидом сульфуру процесу поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікроводоростями типу *Chlorella*, встановлено допустимі концентрації аніону  $\text{HSO}_3^-$  (0,00045 мг/см<sup>3</sup>), що не впливають на процес фотосинтезу [90, 91].  $\text{SO}_2$  призводить до зменшення рН нижче 4 в середовищі лише через 20 годин при концентрації діоксиду сульфуру 400 ppm

[84, 90, 91, 92]. Для утримання нейтральних показників рН [4, 33] пропонується додавання розчинів лугу. Проте за таких умов відбувається інгібування росту мікроводоростей [75, 90]. Окиснення бісульфіту киснем, що присутній у димових газах в невеликих концентраціях, може допомогти зменшити його токсичність. Але цей шлях може призвести до утворення високоокиснювальних продуктів, які викликають перекисне окиснення ліпідів у мембрані та пошкодження хлорофілу. Було також зазначено, що за високої щільності клітин (близько 0,5 г/ дм<sup>3</sup>) токсична дія оксидів сульфуру зменшується [75, 90].

### 1.3.3 Вплив оксидів нітрогену на культивування мікроводоростей

Мікроводорості зазвичай засвоюють неорганічні види азоту, такі як нітрати, нітрити та амоній [2]. Вміст оксидів нітрогену у викидах димових газів - 90–95% NO та 5–10% NO<sub>2</sub>, незалежно від процесу згоряння, і після процесу очищення димових газів від оксидів азоту, їх рівень все ще знаходиться на рівні 50–200 ppm [43]. NO за стандартних умов є малорозчинним у воді, проте згодом окислюється до NO<sub>2</sub><sup>-</sup> і поглинається мікроводоростями клітини шляхом прямої дифузії [84, 90], а коли рівень кисню перевищує 2% об./об., частина NO окиснюється до NO<sub>2</sub>. Подальше окиснення може відбуватись хімічним шляхом або за рахунок нітрифікації [21]. В роботі [17] досліджено вплив оксидів на розвиток штаму *Chlorella sp. ABC-001*, де автори прийшли до висновку, що NO не має значного впливу. Проте показано, що NO<sub>x</sub> за рахунок реакцій (5,6) [45] має шкідливий вплив на ріст клітин, спричиняючи зниження рН при концентрації 100-200 ppm.[17, 19, 21, 26, 41]



Отже, кількість NO<sub>x</sub>, що надходить в середовище культивування, має бути меншою, ніж діапазон толерантності мікроводоростей.



Водорості можуть ефективно рости, поглинаючи  $\text{NO}_x$  (5-10%  $\text{NO}_2$  і 90-95%  $\text{NO}$ ) під час стаціонарної фази росту [33, 90]. Однак додавання до культурального середовища  $\text{NO}$  та  $\text{NO}_2$  на початкових стадіях культивування фактично інгібує ріст. Цю проблему пропонується вирішити шляхом додавання хелатних комплексів, що здатні зв'язувати  $\text{NO}$  [4, 75, 84], проте, можлива деактивація хелатів киснем повітря чи тривалою дією сонячного світла [75, 90].

Встановлено явище активації поглинання вуглекислого газу внаслідок дії оксидів нітрогену: із зростанням концентрації  $\text{NO}_3^-$  до  $18 \text{ мг/м}^3$  збільшується приріст клітин мікроводоростей [28, 90]. Визначено [76], що нітроген краще засвоюється в темновій фазі, збільшуючи при цьому вміст вуглеводів у біомасі в 1,7 разів [90]. При цьому вміст кисню повинен бути більше 2% [33, 90]. Застосування повітря з доданим 15%  $\text{CO}_2$  зумовлює поглинання до 96%  $\text{NO}$  (за вихідної концентрації 100 ppm) [84, 90].

Для усунення інгібуючого ефекту оксиду нітрогену ( $\text{NO}$ ), який міститься у димових газах, його опромінювали ультрафіолетовими довжинами хвиль, пропускаючи крізь пероксид водню [13], отриманий нітрат ( $\text{NO}_3^-$ ) потім використовували як джерело нітрогену для мікроводоростей *Chlorella* [90]. Пікова продуктивність біомаси при цьому зросла на 96,7 % (до  $1,18 \text{ г/л}$  за добу), порівняно з використанням стандартного поживного середовища Брістоля, за об'ємної концентрації поданого  $\text{CO}_2$  15% в обох випадках [13, 90].

#### **1.4 Використання газових викидів при культивуванні мікроводоростей *Chlorella sp.***

Успішне культивування мікроводоростей у промислових масштабах з використанням газових викидів залежатиме від відбору витривалих і продуктивних штамів мікроводоростей шляхом природного відсіву або генної інженерії, наприклад, штами, виділені поблизу електростанцій, можуть бути більш

толерантними, ніж інші місцеві види. Крім використання стійких штамів, існують стратегії підтримання кислотного балансу шляхом додавання  $\text{CaCO}_3$  або  $\text{NaOH}$ , застосування періодичної подачі димових газів. [49]

Додаткові перешкоди в утилізації димових газів пов'язані з потребою в потужності через низький тиск, а також з вимогою до операцій охолодження через високу температуру. Підвищення температури ( $>20\text{ }^\circ\text{C}$ ) може спричинити значне зниження розчинності  $\text{CO}_2$ , що зрештою призводить до зниження ефективності фотосинтезу. [49, 95]

Враховуючи, що поглинання  $\text{CO}_2$  мікроводоростями коливається від 20% до 70%, щонайменше 1,3–2,4 кг  $\text{CO}_2$  потрібно на 1 кг сухих мікроводоростей; через високі витрати на додавання  $\text{CO}_2$ , барботування димовими газами є найкращою альтернативою та одночасно зменшує викиди парникових газів і витрати на хімічну та фізичну обробку димових газів. На додаток до того, що газові викиди служать джерелом  $\text{CO}_2$ , барботування димовими газами також забезпечує перемішування культури, уникаючи градієнтів концентрації поживних речовин і дозволяючи всім клітинам однаково піддаватися впливу джерела світла, так що самозатінення та фототоксичність зведені до мінімуму. Барботування димовим газом додатково запобігає зростанню рН культури, оскільки значення рН нижче восьми запобігає випаровуванню  $\text{NH}_4^+$  і випаданню в осад  $\text{PO}_4^{3-}$ . Крім того, це дозволяє видалити накопичений розчинений кисень, який є токсичним для мікроводоростей. Однак для прямого впорскування димових газів у культури мікроводоростей важлива відповідна конструкція та робота блоку системи карбонізації культури, інакше майже весь  $\text{CO}_2$  буде викинутий в атмосферу. [49]

При культивуванні хлорели за використання стічних вод було використано димові гази [46, 47, 86, 90]. Склад димових газів становив: 6%  $\text{CO}_2$ , 180 ppm  $\text{SO}_x$  та 250 ppm  $\text{NO}_x$ , при витраті 0,008 об./хв. В середовищі були присутні джерела органічного карбону, нітрогену, сульфуру та фосфору. Встановлено, що мікроводорості можуть зростати у стічних водах з високою врожайністю біомаси з

утилізацією димових газів з видаленням з них до 50-70% CO<sub>2</sub>, до 50-60% NO<sub>x</sub> та 45-60% SO<sub>x</sub> [46, 47, 86]. Було показано, що максимальна питома швидкість росту *C. vulgaris* становила 0,35 д<sup>-1</sup> за 0,038% CO<sub>2</sub> (максимальна швидкість фіксації 14,26 мг CO<sub>2</sub>/ дм<sup>3</sup>·д.) та 0,43 д<sup>-1</sup> при 10% CO<sub>2</sub> (максимальна швидкість фіксації 85,72 мг CO<sub>2</sub>/ дм<sup>3</sup>·д.) [90]. При цьому *C. vulgaris* показала хорошу ефективність видалення нітрогену і фосфору зі стічних вод при барботуванні 10% CO<sub>2</sub> з коефіцієнтами видалення 96,12% – 99,61%, а кількість утилізації сполук нітрогену досягала 41,86 мг/л за початкової концентрації – 60 мг/ дм<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>Cl протягом трьох тижнів [44, 90]. *C. vulgaris* показала більш високу здатність до видалення амонію (більше 99 %) порівняно з видаленням нітратів (81,05 %) та фосфатів (87,95 %) [5, 90].

За використання димових газів (10-13% CO<sub>2</sub>) мікробіодорості фіксують на 48% більше вуглекислого газу у порівнянні з контрольним зразком (11% CO<sub>2</sub>) [27]. Ці результати, на думку авторів, спричинені наявністю інших компонентів (NO<sub>x</sub> та SO<sub>x</sub>), які збільшують продуктивність біомаси мікробіодоростей, а також кількістю розчиненого кисню в середовищі – 4 мг за використання газових викидів та 8 мг/ дм<sup>3</sup> в контрольному варіанті [90]. Газ подавали зі швидкістю 15 дм<sup>3</sup>/год на об'єм колони в 300 см<sup>3</sup> (внутрішній діаметр 36 мм, висота 500 мм), t = 30 °C [27]. Одержані дані суперечать результатам роботи [82], де було показано перевагу чистого CO<sub>2</sub> над газовими викидами (рис. 1.1) [90].

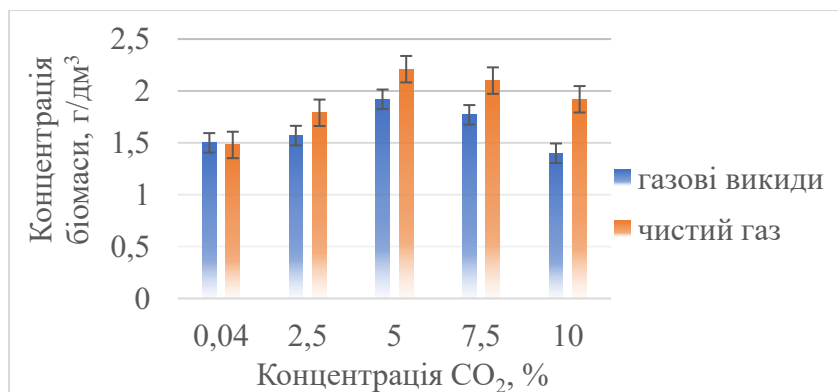


Рисунок 1.1. Залежність концентрації біомаси на 6 добу від концентрації та джерела CO<sub>2</sub> [82, 90].

Розбіжність одержаних даних приросту біомаси мікрowodоростей за використання газових викидів (табл. 1.3) може бути обумовлена різними параметрами процесу та складом газових викидів [90].

Таблиця 1.3. Вплив газових викидів на приріст біомаси *Chlorella* [90].

№	Початкова концен- трація клітин, г/ дм <sup>3</sup>	Умови подачі газових викидів, об./об. · хв	Робочий об'єм реакто- ра, дм <sup>3</sup>	Вміст CO <sub>2</sub> , %	Вміст SO <sub>2</sub> , %	Вміст NO <sub>x</sub> , %	Приріст біомаси, г/ дм <sup>3</sup> · д	Штам	Поси- лання
1	0,15	0,5	0,5	10±2	0,3	0,06	0,191	<i>Chlorella</i> <i>sp.</i>	[82]
2	0,15	0,5	0,5	7,5	0,225	0,045	0,258	<i>Chlorella</i> <i>sp.</i>	[82]
3	0,15	0,5	0,5	5	0,15	0,03	0,273	<i>Chlorella</i> <i>sp.</i>	[82]
4	0,15	0,5	0,5	2,5	0,075	0,015	0,228	<i>Chlorella</i> <i>sp.</i>	[82]
5	-	0,83	0,3	11	0,00034	0,013	2,5 (147%*)	<i>Chlorella</i> <i>vulgaris</i> <i>P12</i>	[27]
6	-	-	0,125	15	0,006	-	60%*	<i>Chlorella</i> <i>sp. KR-1</i>	[84]
					0,01		36,4%*		
					0,015		0%*		
7	-	-	1	25	0,008- 0,009	-	183%*	<i>Chlorella</i> <i>sp.</i>	[84]
					0,0015- 0,002		204%*		
					0,015- 0,019		160%*		
8	-	-	-	50	1	3	0,95	<i>Chlorella</i> <i>sp.</i>	[23]
9	-	-	-	15	3	0	1	<i>Chlorella</i> <i>sp.</i>	[23]
10	-	-	-	20	-	-	0,7	<i>Chlorella</i> <i>sp.</i>	[23]
11	-	-	-	10	-	-	0,27	<i>Chlorella</i> <i>sp.</i>	[23]

\*порівняно з контролем (за відсутності SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>).

Біомаса, отримана з мікроводоростей, вирощених у стічних водах і деяких димових газах, не може використовуватися як їжа, корм, а при сильному забрудненні, навіть як біодобрива. Отже, її слід використовувати як джерело біоенергії, де забруднювачі можуть бути зосереджені в золі або відокремлені після вилучення або перетворення багатих енергією сполук. Ось деякі шляхи переробки біомаси [6, 49]:

1. Хімічна конверсія
  - естерифікація (біодизель)
  - переестерифікація (біодизель)
2. Термохімічна конверсія
  - спалювання (електрика, центральне опалення)
  - газифікація (синтез-газ – метанол (етилен, формальдегід, оцтова кислота, метилацетат, диметиловий ефір), бензин, віск, нафта, гас, дизель)
  - піроліз (біонафта, біовугілля)
  - гідротермальне зрідження (біонафта)
3. Біохімічна конверсія
  - ферментативна переестерифікація (біодизель)
  - ферментація (біоетанол, біобутанол, біоводень)
  - анаеробне зброджування (біометан, біоводень)

Отже, мікроводорості давно визнані перспективною альтернативою для виробництва біопалива, спрямованої на заміну використання викопного палива, і служать основною сировиною для зменшення викидів парникових газів.

Однією з найбільших проблем, є індустріалізація і покращення швидкості росту та ефективності секвестрації вуглецю мікроводоростями. Крім того, оскільки димовий газ багатий на  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  і  $\text{SO}_x$ , пряме введення в систему культивування мікроводоростей може спричинити швидке підкислення розчину водоростей, а потім серйозно пригнічувати ріст мікроводоростей. Таким чином, мікроводорості, які використовуються для фіксації димового газу  $\text{CO}_2$ , повинні мати високу

кислотостійкість і високу толерантність CO<sub>2</sub>. Чистоту культури легко порушити, тому практичне застосування матиме обмеження. Штами мікроводоростей з високою ефективністю поглинання вуглецю та високим виходом біомаси можуть бути отримані шляхом скринінгу високопродуктивних видів мікроводоростей із високою толерантністю до навколишнього середовища та цінністю подальшого додаткового застосування або генною інженерією. З іншого боку, функція перетворення вуглекислого газу покращується завдяки глибшому розумінню механізму поглинання вуглецю мікроводоростями. Крім того, вдосконалення технології збору врожаю та технології екстракції вторинних продуктів, оптимізація процесу культивування, розширення режиму культивування та оптимізація виробничих витрат за рахунок покращення технологічного рівня процесу, також є проблемами для застосування секвестрації вуглецю мікроводоростями. У той же час експерти застерігають, що будь-яка окрема мета культивування мікроводоростей не є економічно життєздатним варіантом, і розробка інших технологій для поглинання вуглецю з димових газів мікроводоростями також визнається необхідною, оскільки ведеться пошук економічно життєздатних та екологічно стійких рішень. [80]

### **Висновки до 1 розділу та постановка завдань дослідження**

Використання мікроводоростей набуває дедалі більшого поширення, зокрема, для утилізації газових викидів, оскільки вони здатні поглинати вуглекислий газ внаслідок власної життєдіяльності, чому сприяє його хороша розчинність у воді, він є однією з рушійних сил фотосинтезу, що забезпечує нарощування біомаси. Також для свого існування вони потребують таких елементів живлення, як нітроген і сульфур, які у вигляді оксидів містяться у газових викидах. Використання мікроводоростей має численні переваги порівняно з іншими методами утилізації діоксиду вуглецю, включаючи інші шляхи біологічної фіксації вуглецю: високу фотосинтетичну активність, ефективність при низьких концентраціях вуглекислого

газу, вищу швидкість його поглинання і засвоєння, а також здатність до утилізації оксидів азоту та сірки, що перевершує можливості вищих рослин. Виходячи з наведених вище даних, немає однозначної відповіді стосовно ефективності поглинання газових викидів і їх впливу на приріст біомаси *Chlorella*. Тому визначення раціональних параметрів для утилізації газових викидів є завданням для подальших досліджень.

Аналіз літературних джерел, дозволяє сформулювати наступні завдання:

1. Дослідити залежність розвитку культури від параметрів подачі вуглекислого газу.
2. Визначити максимальні граничні концентрації сульфат та нітрат аніонів, які відповідають значенням оксидів сульфуру та нітрогену в газовій суміші, і не чинять негативного впливу на розвиток культури *Chlorella vulgaris*.
3. Встановити залежність приросту біомаси мікроводоростей від режиму подачі та складу газових викидів, що утворюються при згоранні різних видів сировини.

Результати першого розділу увійшли до наступних наукових праць:

Вдовиченко А.А., Голуб Н.Б. Вплив компонентів газових викидів на ріст мікроводоростей *Chlorella vulgaris* // Вісник Львівського університету. Серія біологічна. 2022. Випуск 86. С. 3–14. ISSN: 2075-5236 DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vlubs.2022.86.01>

Вдовиченко А.А., «Перспективи використання газових викидів для вирощування мікроводоростей». Матеріали XV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Біотехнологія XXI століття» (Київ, 23 квітня 2021). – 2021 – С.137.

Вдовиченко А.А., Голуб Н.Б., «Використання газових викидів для вирощування мікроводоростей в процесі виробництва біопалива». Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» (Київ, 20-21 травня 2021) – 2021 – С.807-809.

## РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для досягнення поставленої мети були застосовані матеріали та методи досліджень, розглянуті в цьому розділі. Також висвітлено основні фактори, що впливали на утилізацію газових викидів мікроводоростями, що дало подальші завдання дослідити параметри подачі газів та умови культивування. Представлено використовувані аналітичні прилади і описано фізико-хімічні методи аналізу.

### 2.1 Культивування мікроводоростей

Інокуляти мікроводоростей *Chlorella vulgaris* UTEX 2714 та синьо-зелених водоростей *Arthrospira platensis* UTEX 3086 були взяті із колекції культур кафедри інженерії навколишнього середовища Вармінсько-Мазурського університету в Ольштині (Республіка Польща) (які в свою чергу були отримані з колекції Техаського університету в Остіні, США), для більшості досліджень, описаних у розділах 3, 4, ще частина досліджень, описана в розділі 3.1 проводилась за використання культури *Chlorella vulgaris* з колекції Інституту ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України.

Вибір мікроводоростей для секвестрації вуглецю залежить від їх стійкості до високих концентрацій  $\text{CO}_2$  і токсичних речовин у димових газах. Багато попередніх досліджень вивчали високу толерантність до  $\text{CO}_2$  різних видів/штамів мікроводоростей, таких як *Nannochloropsis sp.*, *Chlorella sp.*, *Scenedesmus obliquus* і *Chlamydomonas sp.*, та інші. *Chlorella sp.* багаті білком, хлорофілом і ліпідами, які є основними кандидатами для виробництва екологічно чистої та здорової їжі та розробки нових джерел енергії. Що ще важливіше, численні види *Chlorella* показали високі темпи росту та здатність фіксувати вуглець за високих концентрацій  $\text{CO}_2$ , які вважалися одними з найбільш перспективних видів мікроводоростей для захоплення  $\text{CO}_2$  з димових газів. [52]



Основним об'єктом досліджень було обрано *Chlorella vulgaris*, оскільки ці мікроводорості мають величезний потенціал для утилізації забруднюючих речовин, включаючи газові викиди, оскільки до переваг цього виду можна віднести його високу пристосованість до різноманітних умов навколишнього середовища, еврибіонтність, стійкість до забруднення та швидкий темп росту, можливість накопичення корисних речовин.

Поживне середовище Тамія модифіковане [94] було обране як основне для *Chlorella vulgaris*, оскільки культура була попередньо до нього адаптована, склад компонентів якого був таким: дистильована вода,  $\text{KNO}_3$ —5,0 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —2,5 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ —1,25 г/ дм<sup>3</sup>, EDTA—0,037 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —0,009 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ —2,86 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —1,81 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —0,22 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{MnO}_3$ —0,018 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ —0,023 мг/ дм<sup>3</sup>. Початкове pH = 6.

Для здешевлення культивування мікроводоростей в пілотному проєкті на ТЕЦ було використано мінеральне добриво «Azofoska» (Grupa INCO, Польща) з таким складом (згідно виробника): 13,3% (N) загального азоту; 5,5% (N) нітратного азоту; 7,8% (N) амонійного азоту; 6,1% ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) пентаоксид фосфору, розчинний у нейтральному розчині цитрату амонію та воді; 4,0% ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) пентаоксиду фосфору, розчинного у воді; 17,1% ( $\text{K}_2\text{O}$ ) оксиду калію, розчинного у воді; 4,5% ( $\text{MgO}$ ) загальний оксид магнію; 21,0% ( $\text{SO}_3$ ) загальний триоксид сірки; 0,025% (B) загального бору; 0,090% (Cu) загальної міді; 0,14% (Fe) загального заліза; 0,14% (Mn) загального марганцю; 0,020% (Mo) загального молібдену; 0,025% (Zn) загального цинку.

Для *Arthrospira platensis* було створене поживне середовище на основі водопровідної води за складом:  $\text{NaHCO}_2$  —27 г/ дм<sup>3</sup>,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  —8 г/ дм<sup>3</sup>,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  —1 г/ дм<sup>3</sup>,  $\text{NaNO}_3$  —25 г/ дм<sup>3</sup>,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  —2 г/ дм<sup>3</sup>,  $\text{NaCl}$ — 2 г/ дм<sup>3</sup>.

Таксономічний аналіз і підрахунок кількості клітин водоростей в гемоцитометрі (камера Thoma, Німеччина) проводився за допомогою мікроскопа MF 346 з камерою Optech 3MP (Delta Optical, Варшава, Республіка Польща) при повному

збільшенні мікроскопа 1000× або 400×, або за допомогою лічильника клітин Countess II FL Hematocytometer (Life Technologies, США). Визначення концентрації біомаси протягом часу культивування проводилось шляхом визначення концентрації хлорофілу за допомогою аналізатора водоростей BBE (Moldaenke, Schwentinental, Німеччина). Питома швидкість росту в експоненційній фазі визначалась за формулою [54]:

$$\mu = (\ln N_t - \ln N_0) / t, \quad [\text{год}^{-1}], \quad (7)$$

де  $N_t$  – концентрація клітин в момент часу  $t$ ,  $N_0$  – початкова концентрація клітин.

Було поставлено завдання дослідити такі параметри подачі газових викидів, що можуть впливати на їх утилізацію мікрководоростями: швидкість потоку вуглекислого газу і його концентрація, періодичність, рециркуляція, вплив оксидів азоту і сульфору, джерело димового газу.

## 2.2 Дослідна установка та робочі параметри

Трубчасті фотобіореактори широко застосовуються для збільшення продуктивності водоростей, оскільки вони розроблені для ефективного забезпечення зовнішнього освітлення, необхідного для росту клітин, щоб уникнути накопичення кисню та покращити змішування, таким чином підвищуючи біодоступність поживних речовин [76]. Тому для проведення експериментів і створення технології використовувались саме трубчасті біореактори в різних конфігураціях.

Для проведення експериментів було створено пристрій дослідження мікрководоростей PBRCA-1 (PhotoBioReactor Clean Air – 1) (рис. 2.1), який є фотобіореактором, що працює в напівавтоматичному режимі з використанням вбудованого контролера, який формує програму роботи використовуючи годинник реального часу і обладнаний світлодіодним освітленням і системою подачі газів для кожної колби.

Об'єм культиваційного відділення пристрою 18 дм<sup>3</sup>, що складається з шести циліндричних колб з полівінілхлориду по 3 дм<sup>3</sup> кожна. Габаритні розміри пристрою не перевищують 90×52×52 см. Маса установки не перевищує 30 кг. Для контролю вхідної концентрації газів та якості вихідного повітря пристрій дозволяє визначати концентрацію CO<sub>2</sub> або інших газів в залежності від підключеного сенсора. Треба врахувати, що основний сенсор MQ-135 (для вимірювання концентрації CO<sub>2</sub>) може помилково реагувати на наявність придатних для виявлення NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, бензолу, ацетону, СО та алкоголю, що треба враховувати і не допускати наявності джерела відповідних сполук поблизу регенератора під час проведення вимірювання. Індикація показів якості повітря відбувається у відносних одиницях (су). Тривалість роботи пристрою – безперервна. Електроживлення пристрою забезпечується від мережі змінного струму напругою 85-242 В, частотою 50 ± 1 Гц. Споживана потужність не більше 75 В·А.



Рисунок 2.1. а) загальний вигляд дослідної установки PBRCА-1, б) установка під час роботи.

Частина експериментів проводилась на базі кафедри інженерії навколишнього середовища Вармінсько-Мазурського університету в Ольштині (Республіка Польща), де культивування мікрowodоростей проводилось в колонних фотобіореакторах (AB Aqua Medic GmbH, Germany) з поліметилметакрилату (рис. 2.2) з активним об'ємом колони 2 дм<sup>3</sup>, в кількості 5 штук, таким чином загальний об'єм культиваційного відділення 10 дм<sup>3</sup>, обладнаних системою освітлення та аерації. Культура *Chlorella sp.* освітлювалась в безперервному режимі (24 год/добу) світлодіодними лампами AquaEl Leddy Slim 650 люмен, 10 W (AQUAEL sp. zo.o., Республіка Польща), колірна температура складала 8000 К (синій і червоний діоди) і 6500 К (білий).

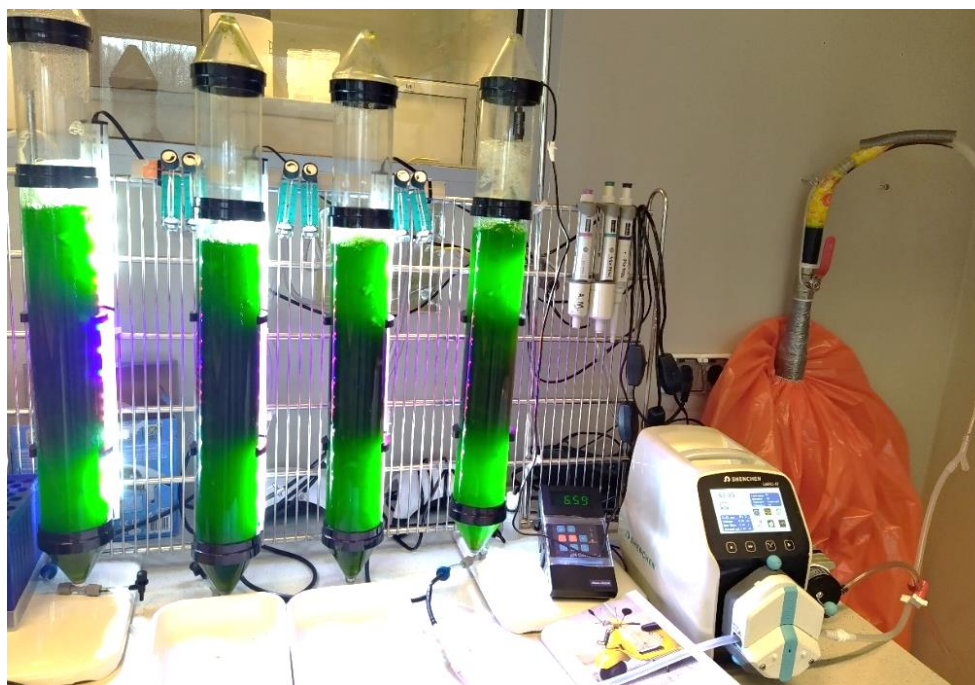


Рисунок 2.2. Загальний вигляд установки з фотобіореакторами Aqua Medic.

Для окремих дослідів, де вимагалась герметичність і послідовна подача досліджуваного газу використовувались скляні фотобіореактори (рис. 2.3), в яких культуральне середовище займало об'єм 1 дм<sup>3</sup>, а газоподібна фаза – 0,3 дм<sup>3</sup>, в кількості 5 штук, таким чином загальний об'єм культиваційного відділення складав

10 дм<sup>3</sup>. Освітлення проводилось в безперервному режимі (24 год/добу) світлодіодною лампою Aquael Leddy Slim Plant 2.0, 3250 люмен, 36 W (AQUAEL sp. zo.o., Республіка Польща), колірна температура складала 7000 К.

Перистальтичний насос (FASTLoad Programmable control peristaltic pump, VWR, Німеччина) забезпечував захист від зворотного потоку газу. Колби були оснащені клапанами для збору зразків біомаси мікроводоростей та культурального середовища, для контролю рН та газового складу. Вихідні гази збирались і зберігались в герметичних мішках Tedlar об'ємом 5 дм<sup>3</sup>.



Рисунок 2.3. Загальний вигляд установки зі скляними фотобіореакторами.

Вхід газів до фотобіореакторів знаходився безпосередньо в культуральному середовищі над дном у першому і третьому варіанті дослідних установок, або із самого конусоподібного дна з отвором у другому варіанті установки, тоді як гази виходили у верхній частині фотобіореакторів.

Температура у фотобіореакторах підтримувалась на рівні  $25 \pm 1,0$  °C. Значення рН визначалось потенціометричним методом за допомогою рН computer (AquaMedic GmbH , Bissendorf, Germany).



Для моделювання дії оксидів сульфуру та нітрогену було використано нітратну та сульфатну кислоти, що вносились за допомогою перистальтичних pomp Shenchen LabV1-III (Baoding Shenchen Precision Pump Co., Ltd., China) (рис. 2.4).



Рисунок 2.4. Експериментальна установка для дослідження впливу кислот.

Джерелом  $\text{CO}_2$  слугували атмосферне повітря, або газова суміш, або димові гази, які подавались компресором Hailea ACO-208 (Hailea group Co., Ltd., Китай). Потік повітря забезпечував перемішування культури і його швидкість регулювалась ротаметром Oxygen Air Flow Meter з діапазоном 0-1,5 LPM (Shanwen, China).

В експерименті з ціанобактеріями використовувались фотобіореактори з поліметилакрилату, робочим об'ємом  $10 \text{ дм}^3$ , газова фаза –  $5 \text{ дм}^3$ . Було організоване безперервне вимірювання pH, а результати сортувались, усереднювались та зберігались в пам'яті pH-метра (AquaMedic GmbH, Bissendorf, Germany). Реактори постійно освітлювалися люмінесцентними лампами (T8 Luxine Plus, Sylvania, United

Kingdom), колірна температура 6500 K, 900 люменів, 15 W. Температура введених вихлопних газів, повітря та температура культури становила  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

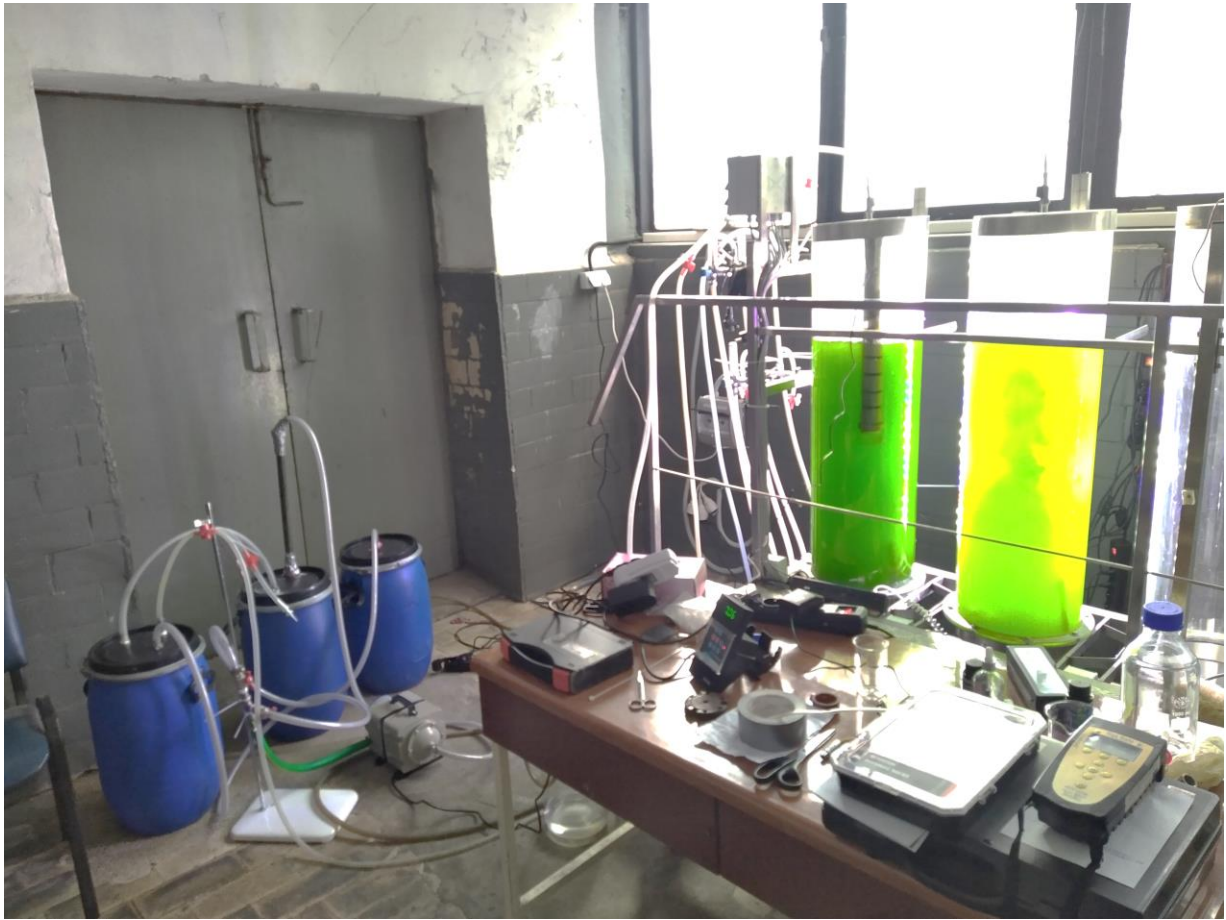
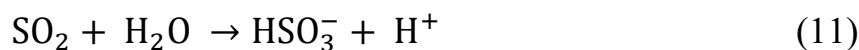
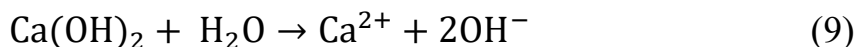


Рисунок 2.5. Експериментальна установка для дослідження газових викидів на ТЕЦ.

Фотобіореактори, встановлені в приміщенні Ольштинської теплоелектростанції (МРЕС) мали робочий об'єм  $100\text{ дм}^3$ . Рівень pH вимірювався безперервно за допомогою pH-комп'ютера (AquaMedic GmbH, Bissendorf, Germany). Безперервне освітлення здійснювалось світлодіодними лампами AquaEl Leddy Slim Plant 2.0, 3250 люмен, 36 W (AQUAEL sp. zo.o., Республіка Польща), колірна температура склала 7000 K. Температура введених вихлопних газів, повітря та температура культури становила  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для знешкодження дрібних частинок пилу і сажі у димовому газі, його охолодження застосовувались фільтрувальні

установки, наповнені скловатою та біокульками (EURONOVA POLSKA Sp. z o.o., Польща).

Для десульфуризації димових газів в установці використовувався вапняковий метод, який передбачає абсорбцію  $\text{SO}_2$  у вапняковій суспензії. Димовий газ реагує з суспензією, що містить  $\text{CaO}$  і  $\text{CaCO}_3$  з утворенням солей  $\text{CaSO}_3$  і  $\text{CaSO}_4$ , тобто гіпсу. Під час цих реакцій, які проводяться в рідкій фазі, (реакції 8-10), вапно перетворюється відповідно на  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ . Ці сполуки поглинають  $\text{SO}_2$ , попередньо розчиненим у воді (реакції 11-13) з утворенням  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  (реакції 14-15). [50]



Однією з переваг цієї технології є висока ефективність сепарації (90–98 %), крім того, ця система може збирати тверді часточки і пил [50]. Після попередньої механічної та хімічної очистки газові викиди подаються до фотобіореакторів.

### 2.3 Аналіз і показники досліджуваних газів

Для дослідження різних параметрів подачі газу до культурального середовища, готувалась газова суміш, що містила 5-10 % чистого вуглекислого газу і 90-95 % повітря, яка зберігалась в двошарових поліетиленових мішках Survival bag (Lifesystems, Великобританія), розміром 1050-750 x 2100 мм і приблизною ємністю



200 дм<sup>3</sup> з вмонтованою трубою і краном для під'єднання газового потоку до системи фотобіореакторів (рис. 2.6). Таким самим чином відбувався забір і доставка газових викидів з Ольштинської ТЕЦ (МРЕС) до лабораторії (рис.2.6). Вміст вуглекислого газу в газовій суміші вимірювався за допомогою газоаналізатора GFM 430 (Gas Data GFM series, Великобританія). Вміст досліджуваних сполук (оксидів вуглецю, азоту, сірки) у газових викидах – аналізатором Optima 7 (MRU, Німеччина). Склад біогазу і вихлопних газів у експерименті з ціанобактеріями — аналізатором Testo 340 (Testo Ltd., Alton, Великобританія)

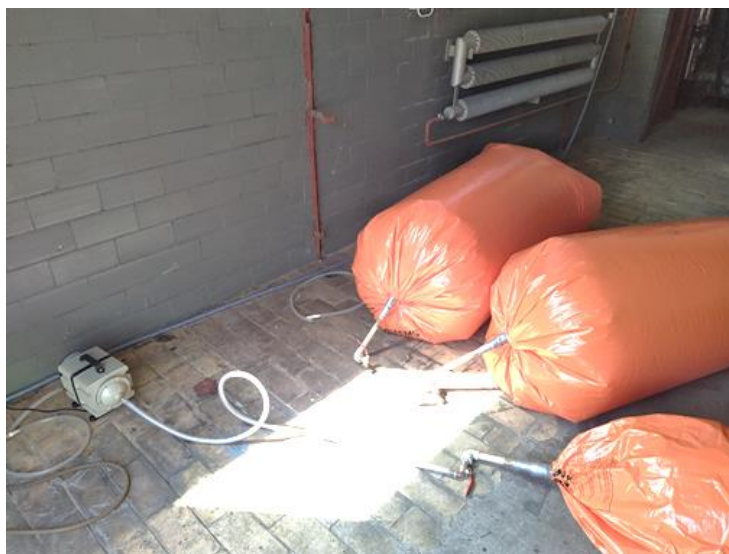


Рисунок 2.6. Процес забору газових викидів у мішки на ТЕЦ.

Вихлопні газы, охолоджені до 20 °С, що походять від спалювання біогазу, виробленого на сільськогосподарській біогазовій установці в технічному масштабі, збирались один раз на день і зберігались в герметичних мішках Tedlar об'ємом 70 дм<sup>3</sup>. Швидкість потоку CO<sub>2</sub> становила 8,0 мг/хв, подавався газ за допомогою перистальтичного насоса (FASTLoad Programmable Control Peristaltic Pump, VWR, Дармштадт, Німеччина) продуктивністю 28 см<sup>3</sup>/хв. Подачу атмосферне повітря до реакторів та рециркуляція газів здійснювалась за допомогою компресійного насоса (Mistral 200, Aqua Medic, Brentwood Essex, UK) з продуктивністю 10,8 дм<sup>3</sup>/хв.

## 2.4 Дослідження отриманої біомаси

Біомаса висушувалась до постійної маси в сушильній шафі (LabExpert 3050 MC, Китай) за температури  $105 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , зважувалась на електронних аналітичних вагах (SPU123 ScoutProOHAUS, Швейцарія). Оптична густина біомаси визначалась на спектрофотометрі (ULAB 102) за довжини хвилі 680 нм, також визначались пігменти за довжини хвилі, що відповідають їхнім пікам. Для визначення кислотності використовувався потенціометричний метод і рН-метр (рН-ОВП метр SX 811). Мікроскопія біомаси проводилась на мікроскопі (XSP-139TP Ulab TM, Китай). Метод Сокслета використовувався для виділення ліпідів з великої кількості біомаси, отриманої з всього об'єму реактора і включав використання апарату Сокслета, у якому ліпіди екстрагувались із біомаси шляхом виснажливого кипіння в органічному розчиннику н-гексані.

Відділення біомаси від культуральної рідини проводилось шляхом центрифугування 20-30 см<sup>3</sup> суспензії з триразовим промиванням клітин дистильованою водою (2 хв, 11000 об/хв) у лабораторній центрифугі 5804 R (Eppendorf, Hamburg, Germany).

Вміст сухої маси, органічної і мінеральної складової вимірювався гравіметричним методом з попереднім зневодненням за використання лабораторної сушарки FED (Binder, Німеччина) та лабораторної печі Carbolite ELF 11/14B (Furnace, Великобританія) висушування проводилось за температури  $105 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , озолювання – за  $550 \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Вміст загального азоту, загального карбону і органічного карбону визначався за допомогою аналізатора TOC (SHIMADZU, Японія), де для підкислювання середовища використовувалась HCl 0,2%, температуру печі було встановлено на  $720^{\circ}\text{C}$ , осушувача –  $1^{\circ}\text{C}$ , а недисперсійного інфрачервоного датчика –  $65^{\circ}\text{C}$ . Крім того, параметри подачі газу були такі: швидкість потоку газу-носія становила 150

см<sup>3</sup>/хв, швидкість потоку барботажного газу становила 80 см<sup>3</sup>/хв, а тиск озону становив 207 кПа.

У супернатанті визначався вміст загального азоту, аніонів NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, азоту аміачного, ортофосфату (P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), сульфату (-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) згідно з інструкціями Hach, по кожному окремому компоненту за допомогою спектрофотометра Hach DR5000 (Hach, Loveland, CO, USA) із застосуванням мінералізатора HT 200S (Hach-Lange, Germany).

Аналізатор елементів FLASH 2000 компанії Thermo Scientific™ (США) використовувався для елементного аналізу біомаси, щоб отримати чистий вміст, азоту, водню та сірки в біомасі. Температура печі підтримувалась на рівні 960°C, а швидкість потоку газу (газ-носії – гелій) була встановлена на рівні 140 см<sup>3</sup>/хв, швидкість потоку кисню становила 250 см<sup>3</sup>/хв.

Визначення концентрації хлорофілу *a* проводилось за допомогою аналізатора водоростей BBE (AlgaeOnlineAnalyser, Moldaenke, Schwentinental, Німеччина). 1 мл культурального середовища безпосередньо з реакторів збирався у скляні колби та об'єм доводився до 500 мл за допомогою дистильованої води. Приготована суспензія піддавалась аналізу, отримані результати перераховувались, враховуючи фактор розведення (k=500). Водорості даного таксономічного класу мають подібний склад фотосинтетичних пігментів і, таким чином, мають типовий спектр збудження флуоресценції *in vivo*, за яким довжини хвилі випромінювання виміряного флуоресцентного світла становлять від 680 до 700 нм. Таким чином, можна віднести вид водоростей до спектрального класу водоростей на основі його спектру флуоресценції. Щоб отримати значущий спектр збудження флуоресценції, використовувалось шість світлодіодів на частотах 370 нм, 430 нм, 470 нм, 525 нм, 590 нм і 610 нм відповідно. Довжини хвиль збудження світлодіодів були адаптовані до довжин хвиль поглинання світлозбиральних пігментів різних класів водоростей: фікоціаніну, фікоеритрину, фукоксантину, перидиніну та хлорофілу *a*. Збудження пігментів водоростей проводилось після темної адаптації шляхом вмикання

світлодіодів один за одним на високій частоті. Флуоресцентне випромінювання хлорофілу *a* в результаті збудження вимірювалось у фазах між цими імпульсами. Були записані спектри різних класів водоростей зразка, що складається з ціанобактерій, хлорофітів, діатомових водоростей, динофлагелят і криптофітів. Визначався середній спектр збудження, нормалізований вмістом хлорофілу *a* (відбитком пальця) класу водоростей. Використання цих «відбитків пальців» і математичної операції (процедура найкращого підходу) дозволило розрахувати концентрацію хлорофілу зразку. [89]

Флуоресцентна мікроскопія клітин проводилась таким чином: розчин барвника Нільського червоного готувався з використанням диметилсульфоксиду (Sigma Aldrich, США), потім 50 мм<sup>3</sup> розчину додавалось до 1 см<sup>3</sup> зразка біомаси і витримувалось в темряві протягом 2 годин. Зразки досліджувались на перевернутому флуоресцентному мікроскопі (DELTA Optical, Польща) з флуорисцентною насадкою FI-100 (Польща) і джерелом живлення AmScore NFP-1 для флуоресцентного освітлення зі збільшенням  $\times 500$  для виявлення внутрішньоклітинних ліпідних крапель. Зображення фіксувалось за допомогою камери DLT- Cam Viewer (DELTA Optical, Польща).

Вміст ліпідів у висушеній біомасі визначався методом екстракції розчинником. Використання органічних розчинників є добре відомим методом екстракції біомолекул мікрowodоростей, часто такий тип екстракції пов'язаний із попередньою стадією руйнування клітин, щоб полегшити доступ розчинника до внутрішніх сполук клітини, таким чином підвищуючи вихід екстракції [20].

Для аналізу якісного складу ліпідів використовувалась методика [78], відповідно до якої зразки у кількості 30 см<sup>3</sup> відбирались з реакторів і центрифугувались при 11000 об/хв протягом 2 хв, після видалення супернатанту промивались дистильованою водою. Біомаса була висушена до досягнення постійної ваги. До аналогічних зразків об'ємом 300 см<sup>3</sup>, відцентрифугованих, позбавлених супернатанту і промитих дистильованою водою, було додано 50 см<sup>3</sup> води і піддано

дії ультразвуку протягом 10 хвилин за допомогою ультразвукового процесора UP400S (Hielscher Ultrasonics, Німеччина) із 70% амплітудою для попередньої обробки. Після охолодження до кімнатної температури, в колбі для титрування було змішано оброблену ультразвуком біомасу і 10 см<sup>3</sup> гексану класу ВЕРХ (для високоефективної рідинної хроматографії) (Chempur, Польща) і, закривши колбу, було витримано добу у мішалці KS4000iControl (ІКА, Німеччина), за 150 обертів/хвилину для екстракції. Далі проводилось центрифугування при 11000 об/хв протягом 2 хв. і відібрано супернатант з гексаном піпеткою у випарні чашки, висушено протягом 15 хв. на водяній бані і ще 5 хв. в сушильній шафі до постійної маси, після чого зразки охолоджувались в ексікаторі і зважувались.

Після екстракції ліпідів проводилась переетерифікація відповідно до встановленого протоколу [78], з подальшим профілюванням метилових ефірів жирних кислот (FAME). В нашому випадку на кількість зважених ліпідів від 10 до 20 мг, застосовувалось 400 мм<sup>3</sup> суміші хлороформ-метанолу (2:1, об./об.), та 600 мкл суміші HCl-метанолу (0,6 М кислоти в метанолі, або 2,1%, об./об.), 25 мкл внутрішнього стандартованого метилового ефіру тридеканової кислоти (C 13:0 ME), після чого добре змішано та витримано протягом години за 85°C, після чого зразки було охолоджено до кімнатної температури і додано 2 мл гексану, після чого годину відстояно для розділення фаз. З огляду на те, що верхня фаза була світлого кольору (що свідчить про невисокий вміст олій), використовувався увесь її об'єм і така ж кількість гексану (мінімум по 150 мм<sup>3</sup>) та 25 мм<sup>3</sup> стандартованого метилового ефіру тридеканової кислоти (C 13:0 ME).

Профілювання FAME (метилових ефірів жирних кислот) проводилось на газовому хроматографі Bruker 450 (США), оснащеному капілярною колонкою CP-Sil 88 GC (50 м x 0,25 мм x 0,39 мм), з полум'яно-іонізаційним детектором (FID). Температура колонки спочатку підтримувалась при 60°C протягом 3 хвилин, потім піднімалась до 200°C зі швидкістю 15°C/хв, після чого температура далі зросла до 240°C зі швидкістю 5°C/хв. Температура інжектора (1177 Split/Spitless) була

встановлена на 250°C. Для колонної пневматики (Front EFC 21) було встановлено тиск 22 кПа з фактичним загальним потоком 5,0 см<sup>3</sup>/хв і лінійною швидкістю 37,5 см/с. Для детекторів, газ-носій (гелій), допоміжні гази (водень і повітря) швидкість підтримувалась на рівні 10 см<sup>3</sup>/хв, 30 см<sup>3</sup>/хв і 300 см<sup>3</sup>/хв відповідно, а задана температура підтримувалась на рівні 250 °С. Загальний час аналізу однієї проби тривав близько 30 хв.

## **2.5 Статистичні методи і моделювання**

Зразки для аналізу відбирались один раз на добу, розширений аналіз біомаси і культурального середовища проводився в кінці кожного експерименту. Випробування проводились в більш ніж трьох повторах для кожного з варіантів дослідження. Обробка даних, графічне представлення і моделювання процесів здійснювалося за допомогою програмного забезпечення MSExcel (Microsoft Corporation). Статистичний аналіз [24] проводився за допомогою методу найменших квадратів, результати вважались достовірними, якщо середнє значення випадкових величин не перевищувало 0,05, що відображено у поданні кінцевих результатів.

## **Висновки до 2 розділу**

Для дослідження утилізації газових викидів мікроводоростями, сконструйовано фотобіореактор, обладнаний світлодіодним освітленням і системою подачі газів для кожної колби. Використані в роботі обладнання і засоби, дозволили дослідити різні параметри культивування мікроводоростей при подачі газових викидів та їх компонентів. Запропоновані методи і аналітичні пристрої дають змогу розв'язати поставлені завдання і з'ясувати значимість впливу досліджуваних параметрів на культивування мікроводоростей.

### РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ПОДАЧІ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ НА КУЛЬТИВУВАННЯ МІКРОВОДОРОСТЕЙ

Біотехнологія утилізації газових викидів мікроводоростями багато в чому залежить від оптимально підібраних параметрів подачі газових викидів до культурального середовища. Для приросту мікроводоростей *Chlorella vulgaris* і активної утилізації ними газових викидів важливим є раціональне використання діоксиду вуглецю, оскільки в разі перевищення його порогового рівня, відбуватиметься токсичний вплив на клітини за рахунок закислення культурального середовища, а неспожитий і нерозчинений газ повертатиметься в атмосферу, а в разі нестачі CO<sub>2</sub> – уповільнюватиметься приріст біомаси.

Швидкість поглинання CO<sub>2</sub> клітинами мікроводоростей залежить від: швидкості аерації, концентрації газів, спектру та інтенсивності освітлення, щільності клітин, рН, температури, фотоперіоду, типу, розміру і поверхневої площі реактора, вмісту поживних речовин, часу перебування газу в середовищі, часу змішування та балансу CO<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> [75, 90].

#### 3.1 Використання дифузорів для подачі вуглекислого газу

Вуглекислий газ у водному середовищі добре розчиняється, а швидкість розчинення залежить, зокрема, від контактної площі бульбашки газу з водою. Використання розпилювачів з різним діаметром отворів дозволяє регулювати об'єм бульбашки і сприяти кращій розчинності газу в середовищі культивування. Слід зауважити, що великі бульбашки гірше розчиняються і швидше проходять дистанцію від отвору барботування на дні реактора до межі рідини з повітрям, в той час, як дрібні довше проходять цей шлях, внаслідок чого довше контактують з рідиною і краще розчиняються, до того ж, мають більшу контактну площу.

Було проведено дослідження залежності кислотності середовища і розчинності вуглекислого газу від часу барботування за використання дифузорів з різним розміром отворів та різним їх діаметром.

Метою цього дослідження було визначення впливу оптимальних параметрів дифузора для розпилювання вуглекислого газу в культуральному середовищі на інтенсивність приросту біомаси. Це дозволить визначити параметри процесу, за яких відбувається знешкодження оксиду карбону з одночасним утворенням корисного продукту, що в процесі подальшої переробки буде використаний для отримання біопалива, добрив, корму або біологічно активних речовин.

Використані дифузори відрізнялись кількістю отворів  $n$  (14, 18, 22, 45, 60 шт.) та їх діаметром  $d$  (0,11, 0,12, 0,15, 0,2, 0,25, 0,35, 0,45 мм) в різних комбінаціях, а для порівняння використовувався стандартний акваріумний пористий розпилювач ( $R_{\text{дифузора}} = 2$  см,  $d_{\text{отворів}} = 0,05\text{-}0,1$  мм). Дифузор складається з камери з кришкою, в якій лазером зроблено відповідну кількість отворів, порожнистого гвинта з отворами, що виходять в камеру, до якого під'єднується трубка по якій подають газу, і болта, який дозволяє зафіксувати зібрану конструкцію (рис. 3.1).

В табл.3.1 наведено порівняльну характеристику розмірів отворів та відповідний їм об'єм бульбашок. На рис.3.2 показана залежність концентрації вуглекислого газу в об'ємі культурального середовища в залежності від діаметру отворів та часу проходження через фотобіореактор.



Рисунок 3.1. Зовнішній вигляд дифузорів з різною кількістю отворів.



Таблиця 3.1. Відповідність об'єму утвореної бульбашки і тиску вуглекислого газу в ній, в залежності від діаметру отворів дифузора.

Діаметр отворів, мм	0,05 $\pm 0,003$	0,11 $\pm 0,006$	0,12 $\pm 0,006$	0,15 $\pm 0,008$	0,2 $\pm 0,01$	0,25 $\pm 0,01$	0,35 $\pm 0,02$	0,45 $\pm 0,02$
Об'єм бульбашок, $\times 10^3$ мм <sup>3</sup>	0,070 $\pm 0,004$	0,70 $\pm 0,04$	0,90 $\pm 0,05$	1,80 $\pm 0,09$	4,2 $\pm 0,2$	8 $\pm 0,4$	23 $\pm 1$	50 $\pm 2$
Тиск CO <sub>2</sub> у бульбашках, $\times 10^3$ Па	9,8 $\pm 0,5$	12,9 $\pm 0,6$	10,8 $\pm 0,5$	10,2 $\pm 0,5$	9,9 $\pm 0,5$	9,8 $\pm 0,5$	9,8 $\pm 0,5$	9,8 $\pm 0,5$

Як видно з рис.3.2. спостерігається швидше зростання концентрації вуглекислого газу в культуральному середовищі за використання дифузорів з отворами меншого діаметру. Найбільший вміст вуглекислого газу в середовищі характерний для зразка n – d = 14 - 0,12 мм, де концентрація вуглекислого газу за 300 секунд барботування досягає 0,59 г/дм<sup>3</sup>. Контрольний зразок і зразок n – d = 18 - 0,11 мм забезпечує такий же результат за вдвічі довший час, для інших дифузорів вміст вуглекислого газу варіювався в межах 0,34-0,39 г/дм<sup>3</sup>.

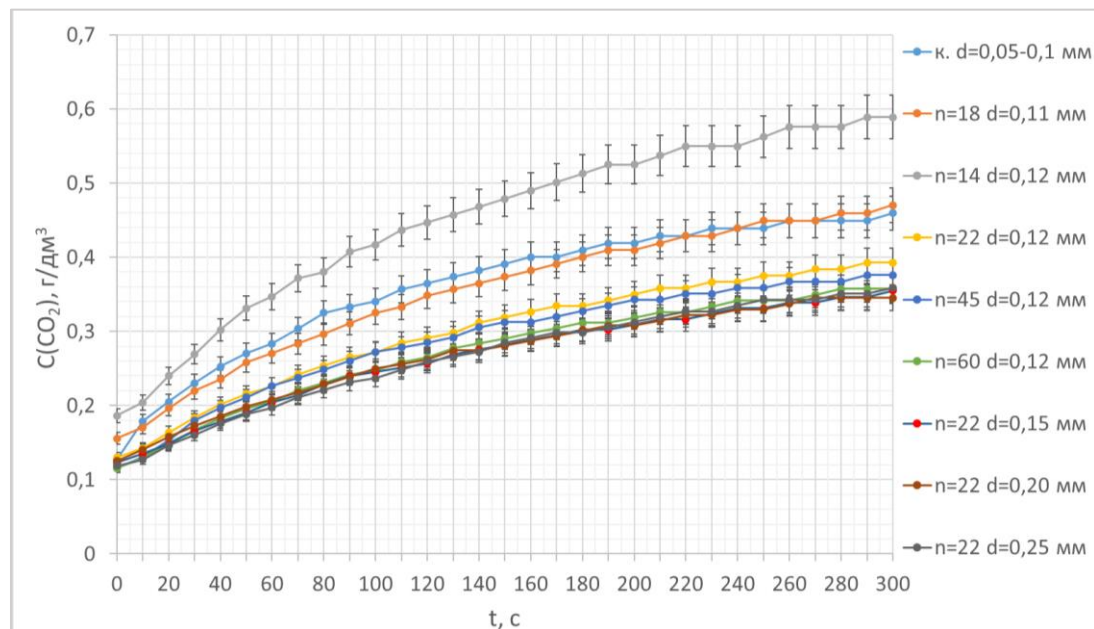


Рисунок 3.2. Залежність вмісту CO<sub>2</sub> в середовищі від часу та параметрів розпилювача

Варто зазначити, що згідно з рис.3.2. збільшення кількості отворів не призводить до більшої концентрації вуглекислого газу (зразки  $d = 0,12$  мм та  $n = 14/22/45/60$ ), що ймовірно спричинено злиттям бульбашок при збільшенні щільності їх утворення на поверхні дифузора, і, як наслідок, зменшення загальної площі контакту вуглекислий газ - культуральне середовище та, відповідно, меншої швидкості дифузії газу в середовище.

Тому подальші дослідження проводили з дифузором, який забезпечував найбільший вміст вуглекислого газу в середовищі, де кількість отворів дорівнювала 14, а діаметр – 0,12 мм.

На рис. 3.3. Наведено зміну рН в процесі барботування  $\text{CO}_2$  в залежності від початкової кількості клітин в середовищі. При підвищенні кількості клітин вдвічі, рН підвищується на 0,5 за однакової кількості  $\text{CO}_2$ . Більша концентрація клітин призводить до більшого споживання вуглекислого газу із середовища і, як наслідок, відбувається підвищення рН, що призводить до раціональних умов культивування.

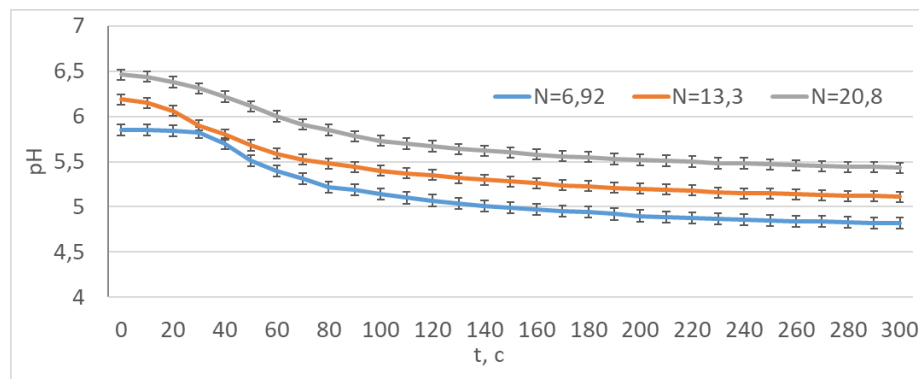


Рисунок 3.3. Залежність рН від часу пропускання  $\text{CO}_2$  (t) за різної концентрації біомаси  $N \cdot 10^6$  од./см<sup>3</sup> в культуральному середовищі

Таким чином встановлення раціональних параметрів дифузора дозволяє проводити ефективну утилізацію  $\text{CO}_2$  за рахунок збільшення його розчинності в культуральному середовищі, що дозволить підвищити приріст біомаси мікроводоростей за період культивування.

### 3.2 Швидкість подачі вуглекислого газу

Для визначення концентрації клітин (тут і в подальших дослідженнях) в культуральному середовищі, було побудовано калібрувальні криві (рис. 3.4, 3.5) залежності оптичної густини та концентрації хлорофілу *a* від числа клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

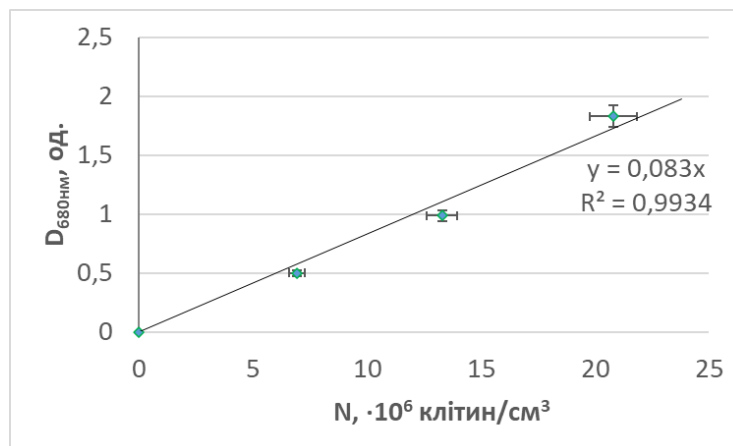


Рисунок 3.4 Відповідність кількості клітин їх оптичній густині.

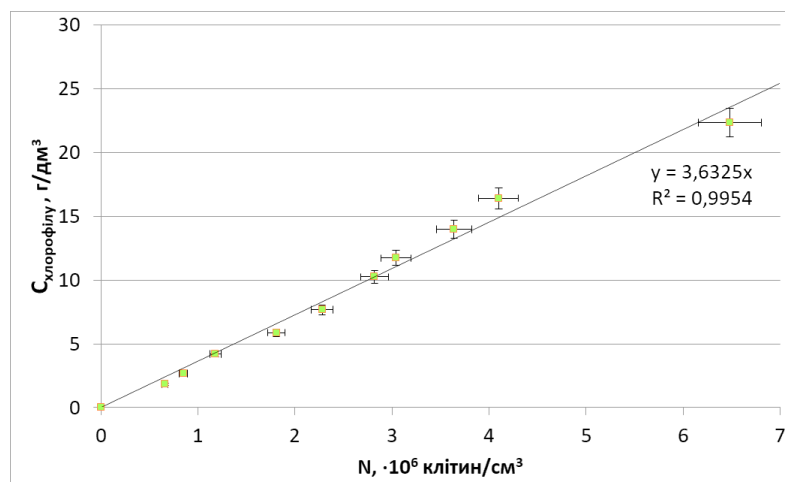


Рисунок 3.5. Калібрувальна крива залежності концентрації хлорофілу *a*, що відповідає оптичній густині середовища, від концентрації клітин.

Дослідження залежності приросту клітин від часу культивування при барботуванні вуглекислим газом з різною швидкістю і різним його вмістом можна розділити на дві частини:

а) порівняння приросту у реакторах з однаковою швидкістю подачі газу 1 дм<sup>3</sup>/хв і різним вмістом вуглекислого газу в газовій суміші: 0,04%, 2,5 %, 5%.

б) порівняння приросту у реакторах з різною швидкістю подачі газу: 0,5 дм<sup>3</sup>/хв., 1,0 дм<sup>3</sup>/хв., 1,5 дм<sup>3</sup>/хв. і однаковим усередненим вмістом вуглекислого газу в газовій суміші, 5%.

Нумерація зразків відповідно до швидкості подачі газової суміші та усередненого вмісту в ній вуглекислого газу:

- 1) 1 дм<sup>3</sup>/хв, вміст CO<sub>2</sub> 0% (мається на увазі доданий вуглекислий газ);
- 2) 0,5 дм<sup>3</sup>/хв, CO<sub>2</sub> 0% + 0,5 дм<sup>3</sup>/хв, CO<sub>2</sub> 5% = 1 дм<sup>3</sup>/хв, вміст CO<sub>2</sub> 2,5%;
- 3) 0,5 дм<sup>3</sup>/хв, вміст CO<sub>2</sub> 5%;
- 4) 1 дм<sup>3</sup>/хв, вміст CO<sub>2</sub> 5%;
- 5) 1,5 дм<sup>3</sup>/хв, вміст CO<sub>2</sub> 5%.

На рис. 3.6 наведена концентрація клітин (а) та швидкість росту клітин (б) за час культивування. Найбільший приріст клітин характерний для зразка 3, в який подавали повітря з вмістом діоксиду карбону 5 % та швидкістю подачі 0,5 дм<sup>3</sup>/хв. Найбільша швидкість росту клітин характерна для використання швидкості подачі повітря 1,5 дм<sup>3</sup>/хв та концентрації CO<sub>2</sub> 5 % (рис.3.6, б), що відповідало 0,75 об./об. біореактора. Проте таке інтенсивне барботування перешкоджає повноті засвоєння вуглекислого газу, що надходить в культуральне середовище і призводить до надмірного випаровування води з реактора. Тому для подальших досліджень застосовувався другий по ефективності варіант, де швидкість подачі газу становила 0,5 дм<sup>3</sup>/хв, тобто 0,25 об./об. біореактора. Треба відмітити, що у зразків зі швидкістю подачі газу 0,5 дм<sup>3</sup>/хв та 1 дм<sup>3</sup>/хв швидкість росту хоч і різнилася в першу добу (що пов'язано з більшим надходженням вуглекислого газу за більшої швидкості), проте вже на другу добу ставала однаковою. Стрибок швидкості росту в перші години

пов'язаний з високою концентрацією субстрату на початку культивування і відсутністю стресових факторів. Протягом культивування кількість поживних речовин в середовищі зменшується, відбувається накопичення метаболітів, тому швидкість в усіх зразках поступово спадає.

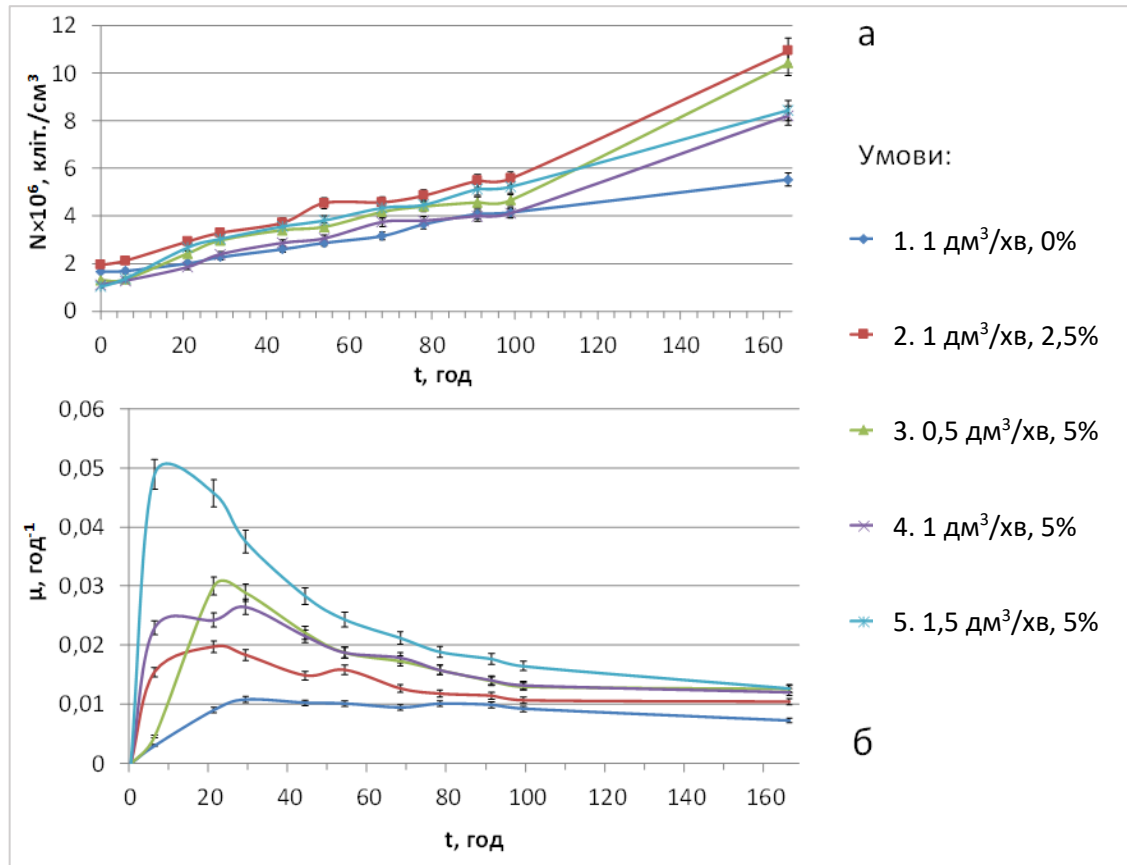


Рисунок 3.6. Зміна кількості клітин (а) та швидкості їх росту (б) протягом часу культивування після пропускання CO<sub>2</sub> з різною швидкістю і різним його вмістом.

В процесі культивування відбувалось підвищення рН середовища з 5,7 до 6,5 для всіх режимів подачі газу та вмісту CO<sub>2</sub> (рис. 3.7), що свідчить про раціональні умови для життєдіяльності мікробів.

Ефективність споживання вуглекислого газу (рис. 3.8) при цьому варіюється від 81% в першу добу, до 83% на четверту добу культивування для зразків, де

концентрація  $\text{CO}_2$  становила 5%, коли кількість клітин зросла приблизно в 2 рази (рис. 3.6 а). Менша ефективність утилізації діоксиду карбону у зразку з швидкістю подачі газової суміші 1  $\text{дм}^3/\text{хв}$  та концентрацією 2,5%  $\text{CO}_2$  пов'язана з тим, що швидкість потоку газу не створює умов для затримки і повного розчинення газу в культуральному середовищі, порівняно з 0,5  $\text{дм}^3/\text{хв}$ , 5%, де за одиницю часу надходить такий самий об'єм вуглекислого газу.

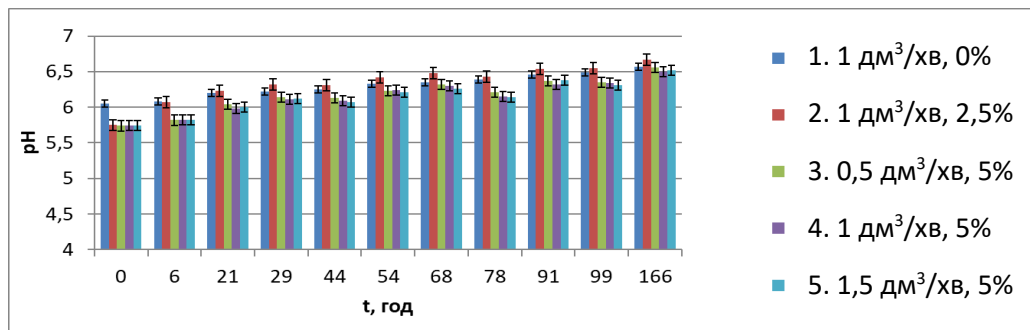


Рисунок 3.7. Залежність рН від часу культивування після барботування газовою сумішшю з різною швидкістю і різним вмістом  $\text{CO}_2$ .

Аналіз культурального середовища (табл. 3.2) на 3 і 5 добу культивування свідчить про загальне зростання концентрації органічного карбону внаслідок утворення метаболітів, і, зокрема, зниження кількості неорганічного карбону в 1 і 2 зразку (де вміст вуглекислого газу становив відповідно 0,04 та 2,5%), що свідчить про споживання його мікробактеріями, в той час, як у інших зразках такого зниження місту карбону не спостерігається. За концентрації  $\text{CO}_2$  5% в суміші газів культура за досліджуваної концентрації клітин не використовувала весь карбон, що надходив.

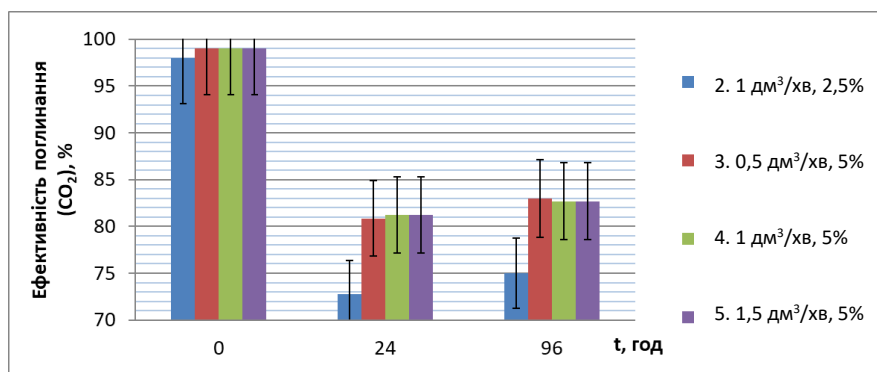


Рисунок 3.8. Ефективність поглинання вуглекислого газу культурою за різних умов подачі газової суміші на початку культивування та на 4 добу.

Таблиця 3.2. Вміст органічного та неорганічного карбону в культуральному середовищі на 3 і 5 добу культивування.

Зразок	Швидкість подачі, вміст CO <sub>2</sub>	Загальний органічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>		Загальний карбон, мг/дм <sup>3</sup>		Неорганічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	
		72 год	120 год	72 год	120 год	72 год	120 год
1	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 0%	38,58± 1,93	51,42± 2,57	53,10± 2,66	54,58± 2,73	14,51± 0,73	3,16± 0,1578
2	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 2,5%	43,80± 2,19	61,10± 3,06	55,38± 2,77	70,60± 3,53	11,58± 0,58	9,49± 0,4745
3	0,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	50,24± 2,51	71,38± 3,57	60,96± 3,05	83,18± 4,16	10,73± 0,54	11,81± 0,5903
4	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	42,02± 2,10	64,78± 3,24	51,46± 2,57	76,36± 3,82	9,44± 0,47	11,58± 0,579
5	1,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	51,38± 2,57	72,90± 3,65	59,62± 2,98	83,98± 4,20	8,23± 0,41	11,08± 0,5538

Також в середовищі культивування відбувається зниження вмісту загального азоту, нітратів, нітритів, фосфатів (табл. 3.3) внаслідок споживання сполук нітрогену клітинами протягом вирощування. Проте, як видно з табл.3.3, в процесі вирощування *Chlorella vulgaris* відбувається зниження вмісту амонію до 3 доби, а потім його поступове зростання, що пояснюється утворенням метаболітів і відмиранням старої культури. Про зниження активності і перехід до наступної стадії

росту свідчить зниження ХСК на 5 добу, після його попереднього зростання, що також пояснюється зростанням кількості метаболітів в середовищі.

Таблиця 3.3. Зміна вмісту сполук азоту та фосфору в культуральному середовищі при культивуванні *Chlorella vulgaris* за використання різної швидкості подачі газів та вмісту CO<sub>2</sub>.

Зразок	Умови: швидкість подачі, вміст CO <sub>2</sub>	Час експерименту			
		48 год	72 год	96 год	120 год
Загальний азот, мг/дм <sup>3</sup>					
1	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 0%	840,00±42,00	815,00±40,75	760,00±38,00	795,00±39,75
2	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 2,5%	928,00±46,40	845,00±42,25	790,00±39,50	730,00±36,50
3	0,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	914,00±45,70	840,00±42,00	705,00±35,25	695,00±34,75
4	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	872,00±43,60	795,00±39,75	925,00±46,25	670,00±33,50
5	1,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	897,00±44,85	880,00±44,00	730,00±36,50	735,00±36,75
к	Поживне середовище *	908,00±45,40			
Нітрати, мг/дм <sup>3</sup>					
1	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 0%	865,00±43,25	800,00±40,00	785,00±39,25	775,00±38,75
2	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 2,5%	870,00±43,50	815,00±40,75	780,00±39,00	730,00±36,50
3	0,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	875,00±43,75	705,00±35,25	670,00±33,50	660,00±33,00
4	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	905,00±45,25	685,00±34,25	665,00±33,25	645,00±32,25
5	1,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	885,00±44,25	780,00±39,00	730,00±36,50	730,00±36,50
к	Поживне середовище *	1305,00±65,25			
Нітриди, мг/дм <sup>3</sup>					
1	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 0%	0,42±0,02	0,22±0,01	0,12±0,01	0,11±0,01
2	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 2,5%	0,48±0,02	0,28±0,01	0,26±0,01	0,23±0,01
3	0,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	0,36±0,02	0,32±0,02	0,36±0,02	0,31±0,02
4	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	0,47±0,02	0,47±0,02	0,75±0,04	0,59±0,03
5	1,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	0,64±0,03	0,61±0,03	0,36±0,02	0,60±0,03
к	Поживне середовище	0,22±0,01			
Амоній, мг/дм <sup>3</sup>					
1	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 0%	3,14±0,16	0,080±0,004	0,25±0,01	3,12±0,16
2	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 2,5%	3,86±0,19	0,060±0,003	0,25±0,01	3,18±0,16
3	0,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	2,40±0,12	0,060±0,003	0,27±0,01	3,10±0,16
4	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	2,62±0,13	0,070±0,004	0,25±0,01	3,64±0,18



Зразок	Умови: швидкість подачі, вміст CO <sub>2</sub>	Час експерименту			
		48 год	72 год	96 год	120 год
5	1,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	2,95±0,15	0,050±0,003	0,26±0,01	4,81±0,24
к	Поживне середовище *	1,31±0,07			
Фосфати, мг/дм <sup>3</sup>					
1	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 0%	348,00±17,40	344,50±17,23	328,00±16,40	302,50±15,13
2	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 2,5%	328,00±16,40	338,50±16,93	324,50±16,23	280,00±14,00
3	0,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	371,00±18,55	315,00±15,75	284,50±14,23	257,00±12,85
4	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	352,00±17,60	316,50±15,83	291,50±14,58	254,00±12,70
5	1,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	385,50±19,28	338,00±16,90	317,00±15,85	286,50±14,33
к	Поживне середовище *	525,00±26,25			
Загальний фосфор, мг/дм <sup>3</sup>					
1	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 0%	331,00±16,55	347,50±17,38	336,00±16,80	298,00±14,90
2	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 2,5%	336,00±16,80	344,00±17,20	313,50±15,68	292,50±14,63
3	0,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	364,50±18,23	314,00±15,70	281,00±14,05	261,00±13,05
4	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	359,50±17,98	301,00±15,05	283,50±14,18	256,00±12,80
5	1,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	366,00±18,30	362,00±18,10	307,00±15,35	291,00±14,55
к	Поживне середовище *	474,00±23,70			
ХСК, мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>					
1	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 0%	86,00±4,30	91,40±4,57	118,00±5,90	87,20±4,36
2	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 2,5%	59,80±2,99	115,00±5,75	132,80±6,64	101,20±5,06
3	0,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	47,50±2,38	105,60±5,28	144,00±7,20	95,20±4,76
4	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	55,80±2,79	93,40±4,67	109,80±5,49	99,60±4,98
5	1,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	108,00±5,40	103,60±5,18	118,80±5,94	102,00±5,10
к	Поживне середовище *	35,90±1,80			

\* Для порівняння наведено вміст перерахованих вище речовин у поживному середовищі, без додавання суміші газів.

Аналіз виходу біомаси за сухою речовиною вказує на те, що при меншій швидкості надходження вуглекислого газу вміст сухої речовини на одиницю об'єму є вищим на 8%, що свідчить про ефективніше його засвоєння (табл.3.4).

Таблиця 3.4. Вміст сухої біомаси *Chlorella vulgaris* на 1 і 5 добу культивування.

Зразок	Швидкість подачі, вміст CO <sub>2</sub>	Концентрація біомаси в 1 добу, г/дм <sup>3</sup>			Концентрація біомаси на 5 добу, г/дм <sup>3</sup>		
		Сухої маси	Органічної маси	Мінеральної маси	Сухої маси	Органічної маси	Мінеральної маси
1	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 0%	5,76±0,29	4,52±0,23	1,24±0,06	7,47±0,37	5,92±0,30	1,56±0,08
2	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 2,5%	6,27±0,31	4,92±0,25	1,34±0,06	7,57±0,38	6,03±0,30	1,53±0,08
3	0,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	5,45±0,27	4,27±0,21	1,18±0,05	7,17±0,35	5,70±0,29	1,48±0,08
4	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	6,03±0,30	4,70±0,24	1,33±0,06	6,93±0,35	5,48±0,28	1,46±0,08
5	1,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	6,14±0,30	4,77±0,24	1,36±0,07	7,20±0,36	5,70±0,28	1,50±0,08

За вмістом елементів (табл. 3.5) можна відзначити достатню кількість нітрогену для синтезу амінокислот і білків клітиною. Зниження вмісту сульфуру призводить з часом до обмеження синтезу протеїнів, що позначається і на прирості сухої біомаси (рис. 3.9) після 5 доби культивування.

Таблиця 3.5. Вміст азоту, карбону, водню і сірки в біомасі на 5 добу культивування.

Зразок	Швидкість подачі, вміст CO <sub>2</sub>	N %	C %	H %	S %
1	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 0%	7,90±0,39	43,50±2,17	6,10±0,30	0,45±0,02
2	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 2,5%	5,70±0,29	45,31±2,27	6,18±0,31	0,30±0,01
3	0,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	6,78±0,34	44,55±2,23	6,15±0,31	0,41±0,02
4	1,0 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	5,64±0,28	43,40±2,17	6,05±0,30	0,44±0,02
5	1,5 дм <sup>3</sup> /хв, 5%	8,88±0,44	48,30±2,42	6,61±0,33	0,37±0,02

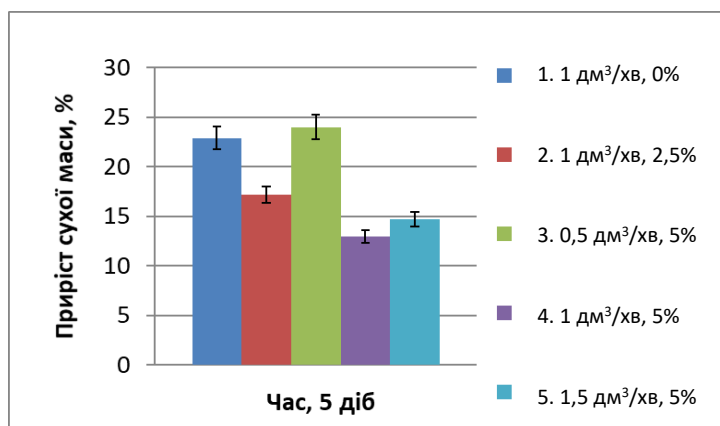


Рисунок 3.9. Приріст сухої маси за 5 діб культивування за різних умов подачі газової суміші.

З огляду на розмір клітин на 5 добу культивування (рис. 3.10) можна констатувати, що культура, яку вирощували за найвищою швидкістю барботування газовою сумішшю мала найменший розмір клітин.

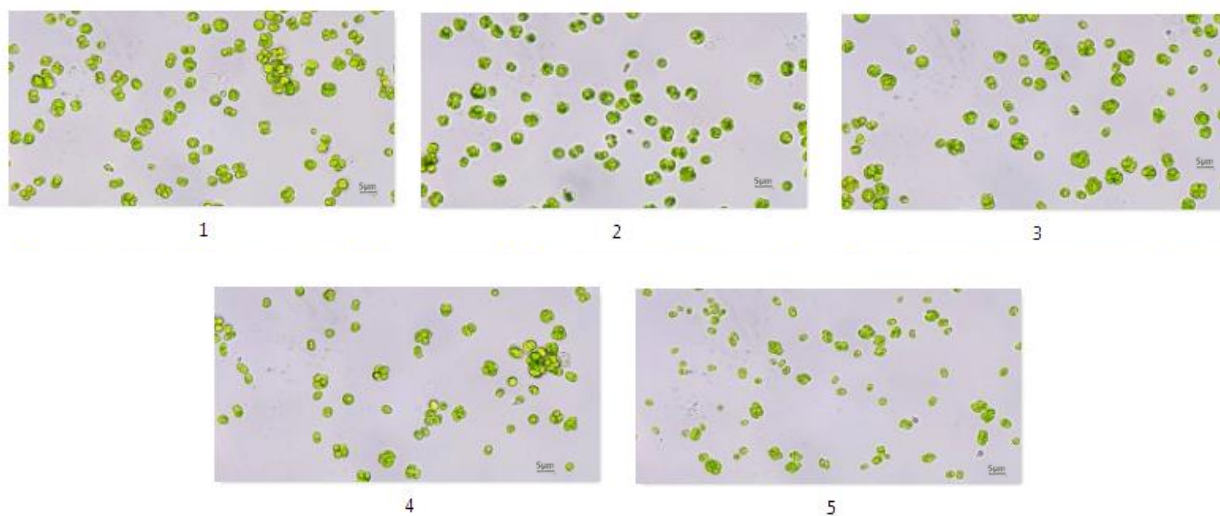


Рисунок 3.10. Клітини *Chlorella vulgaris* (збільшення 400×) за різних умов культивування: 1) 1 дм³/хв, вміст CO<sub>2</sub> 0%; 2) 1 дм³/хв, CO<sub>2</sub> 2,5 % ; 3) 0,5 дм³/хв, вміст CO<sub>2</sub> 5%; 4) 1 дм³/хв, вміст CO<sub>2</sub> 5%; 5) 1,5 дм³/хв, вміст CO<sub>2</sub> 5%.

Таким чином, для отримання більшого виходу біомаси мікродоростей необхідно використовувати швидкість подачі газової суміші 0,5 дм<sup>3</sup>/хв з вмістом CO<sub>2</sub> 5%.

### 3.3 Періодичність подачі вуглекислого газу

Оскільки CO<sub>2</sub> добре розчиняється у воді швидко закислюючи середовище, що є стресовим фактором для неадаптованих культур мікродоростей, то для розробки біотехнології утилізації газових викидів пропонується періодичність подачі вуглекислого газу. Тому метою цього дослідження було з'ясування дії різного часу періодичної подачі вуглекислого газу до культурального середовища на ріст мікродоростей за раціональної швидкості подачі та концентрації CO<sub>2</sub> (0,5 дм<sup>3</sup>/хв, 5 % CO<sub>2</sub>). Вміст 5% діоксиду карбону в суміші газів як раціональний параметр для вирощування мікродоростей *Chlorella vulgaris* підтверджується іншими дослідженнями [90].

Початкова концентрація *Chlorella vulgaris* становила 2,67 мг/дм<sup>3</sup>, і піддавалась почерговому періодичному впливу газової суміші (вуглекислого газу 5%, повітря 95%) і повітря (100%) в різних часових пропорціях відповідно: 1:1, 2:1, 1:2, 2:2 год:год, та постійною подачею лише газової суміші. У нічний час (10 годин) культуральне середовище барботували тільки повітрям. За такого графіку подачі загальнодобове надходження вуглекислого газу було різним в кожному випадку: 7, 10, 5, 8, 14 годин/добу відповідно.

Хронографія щогодинних підключень/відключень газової суміші до кожного з реакторів наведена у табл. 3.6, при цьому, в момент відключення газової суміші, культуральне середовище починали барботувати повітрям дотримуючись тої ж самої швидкості для уникнення осадження біомаси в фотобіореакторі. Так само чинили і під час нічних перерв в подачі газової суміші.

Таблиця 3.6. Хронографія підключень газової суміші/повітря

Зразок	Періоди CO <sub>2</sub> /повітря, год.	Час доби підключень вуглекислого газу/повітря														Загальний час на добу, год.
		8:00-9:00	9:00-10:00	10:00-11:00	11:00-12:00	12:00-13:00	13:00-14:00	14:00-15:00	15:00-16:00	16:00-17:00	17:00-18:00	18:00-19:00	19:00-20:00	20:00-21:00	21:00-22:00	
1	1:1	CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>		7
2	1:2	CO <sub>2</sub>			CO <sub>2</sub>			CO <sub>2</sub>			CO <sub>2</sub>			CO <sub>2</sub>		5
3	безперервно	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	14
4	2:1	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	10
5	2:2	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>			CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>			CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>			CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	8

В період культивування за п'ять діб рН середовища підвищувалось з 5,6 до  $6,5 \pm 0,2$  для усіх зразків. Кількість клітин та швидкість росту за цей період наведено на рис. 3.12, а та б.

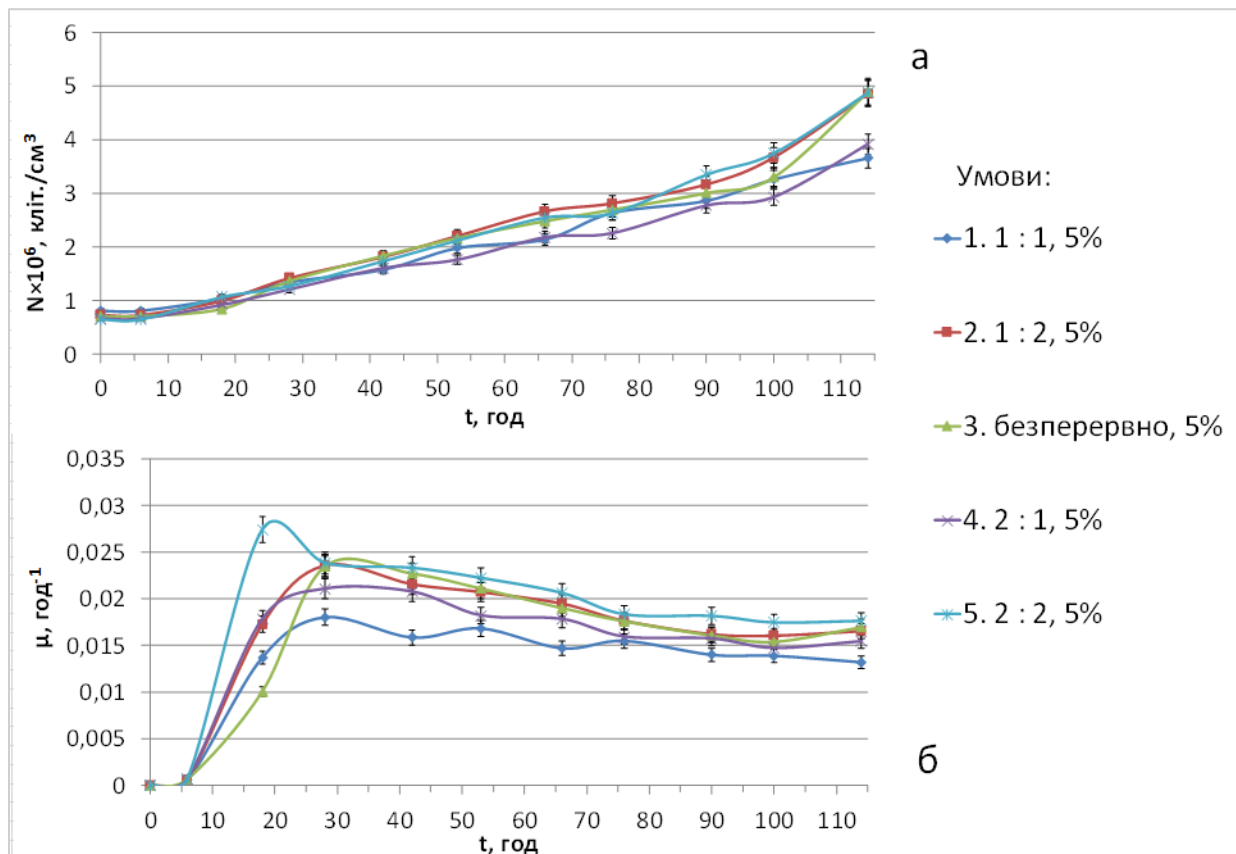


Рисунок 3.12. Зміна кількості клітин (а) та швидкості росту (б) протягом часу культивування за пропускання CO<sub>2</sub> з різною періодичністю.

Найвищий приріст біомаси характерний для варіанту, коли подача  $\text{CO}_2$  / подача повітря відповідає 2:2. За 5 діб швидкість росту коливалась від 0,027 до 0,018  $\text{мкг/дм}^3 \cdot \text{год}$ . Для варіантів 1:2 та з безперервною подачею газової суміші швидкість росту на 5 добу складала 0,017  $\text{мкг/дм}^3 \cdot \text{год}$ , для зразку 1:1 – 0,013  $\text{мкг/дм}^3 \cdot \text{год}$ .

З рисунку 3.13 видно, що різна періодичність подачі газової суміші не впливає на поглинання вуглекислого газу культурою мікроводоростей і коливається в межах  $79 \pm 2\%$  на 5 добу для усіх зразків.

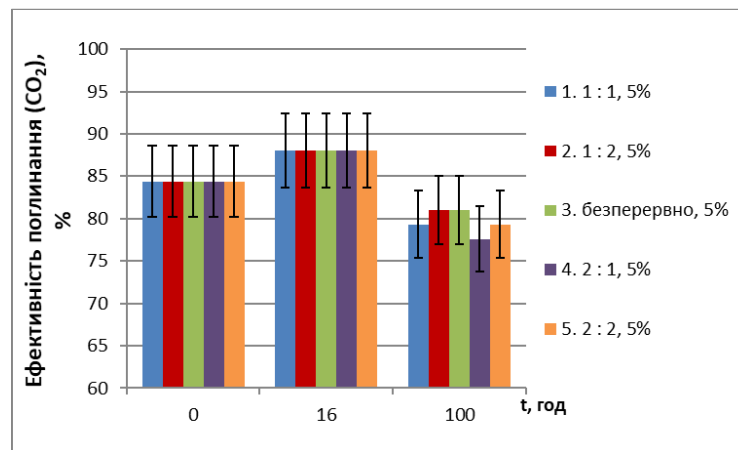


Рисунок 3.13. Ефективність поглинання  $\text{CO}_2$  на першу і 5 добу культивування при дії  $\text{CO}_2$  з різною періодичністю.

Аналіз вмісту карбону в культуральному середовищі (табл. 3.7) свідчить про винятково високий рівень споживання неорганічного вуглецю у зразку з періодичністю 2:2, порівняно з іншими зразками, що означає ефективне споживання вуглекислого газу з середовища та його засвоєння клітинами *Chlorella vulgaris*.

Таблиця 3.7. Вміст органічного та неорганічного карбону в культуральному середовищі на 5 добу культивування.

Зразок	Періоди CO <sub>2</sub> /повітря, год	Загальний органічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	Загальний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	Неорганічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>
1	1:1	36,62±1,83	44,95±2,25	8,33±0,42
2	1:2	41,25±2,06	48,99±2,45	7,73±0,39
3	безперервно	40,89±2,04	48,98±2,45	8,09±0,40
4	2:1	43,29±2,16	51,28±2,56	7,99±0,40
5	2:2	45,26±2,26	47,86±2,39	2,61±0,13

Вміст нітратів та фосфатів в культуральному середовищі (табл. 3.8) на 5 добу культивування свідчить про активніше їх споживання у зразках з більшим надходженням вуглекислого газу (3, 4, 5), в той час, як в кілька разів вища кількість амонію у 4 зразку свідчить про більшу кількість утворених метаболітів в цьому варіанті досліду. Аналіз елементарного складу біомаси (табл.3.9) свідчить про низьке співвідношення азоту і карбону, як і в попередніх дослідженнях, що сприятливий для синтезу білків і приросту біомаси.

Таблиця 3.8. Вміст сполук азоту та фосфату в культуральному середовищі на 5 добу культивування.

Зразок	Періоди CO <sub>2</sub> /повітря, год	Загальний азот, мг/дм <sup>3</sup>	Нітрати, мг/дм <sup>3</sup>	Фосфати, мг/дм <sup>3</sup>	Нітрити, мг/дм <sup>3</sup>	Амоній, мг/дм <sup>3</sup>	ХСК, мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>
1	1:1	746,0±37,3	662,0±33,1	276,0±13,8	0,030±0,002	0,040±0,002	89,10±4,46
2	1:2	748,0±42,4	676,0±33,8	286,0±14,3	1,07±0,05	0,030±0,002	89,60±4,48
3	безперервно	682,0±34,1	608,0±30,4	248,0±12,4	0,060±0,003	0,050±0,003	94,10±4,71
4	2:1	732,0±36,6	628,0±31,4	258,0±12,9	0,050±0,003	0,11±0,01	99,30±4,97
5	2:2	706,0±35,3	644,0±32,2	270,0±13,5	1,36±0,07	0,020±0,001	96,30±4,82

Таблиця 3.9. Вміст азоту, карбону, водню в біомасі на 5 добу культивування.

Зразок	Періоди CO <sub>2</sub> /повітря, год	N %	C %	H %
1	1:1	5,55±0,28	43,38±2,17	5,85±0,29
2	1:2	7,16±0,36	42,36±2,12	5,93±0,30
3	безперервно	8,74±0,44	42,99±2,15	6,03±0,30
4	2:1	6,12±0,31	43,91±2,20	6,01±0,30
5	2:2	6,03±0,30	42,72±2,14	5,85±0,29

Таким чином для використання мікроводоростей з метою утилізації газових викидів за умови 5% CO<sub>2</sub> в газовій суміші при швидкості подачі 0,5 дм<sup>3</sup>/хв і об'ємі культурального середовища 2 дм<sup>3</sup>, раціональним параметром подачі буде чергування годин «годування» та «спокою» 2:2, оскільки за такого надходження CO<sub>2</sub> швидкість росту клітин, а отже і засвоєння вуглекислого газу буде найвищою. Крім того, за перенасичення культурального середовища, невикористаний мікроводоростями вуглекислий газ потрапляє у навколишнє середовище і потребує повторного надходження у фотобіореактор для більш повної його утилізації. Тому задля уникнення додаткових витрат і досягнення поставленої мети доцільно використовувати періодичну подачу CO<sub>2</sub> з великими періодами «спокою».

### 3.4 Рециркуляція вуглекислого газу

В залежності від об'ємів газу, які слід утилізувати, та швидкості подачі і вихідної концентрації CO<sub>2</sub>, можливо неповне засвоєння його мікроводоростями. Для уникнення таких витоків CO<sub>2</sub> пропонується проводити рециркуляцію вихідних газів.

Дослідження проводили за наступних умов:

а) в колонних фотобіореакторах (робочим об'ємом 2 дм<sup>3</sup>) без рециркуляції (з використанням дифузора та без нього) та з одинарною природньою рециркуляцією газової суміші (рис. 3.14 а);



б) в колонних фотобіореакторах (робочим об'ємом 2 дм<sup>3</sup>) з рециркуляцією насосом та проміжним заміром концентрації CO<sub>2</sub> в газовій суміші в кожному реакторі рис. 3.14 б);

в) в скляних, герметично сполучених фотобіореакторах (робочим об'ємом 1 дм<sup>3</sup>) з рециркуляцією насосом і заміром концентрації CO<sub>2</sub> на вході і виході (рис. 3.14 в).

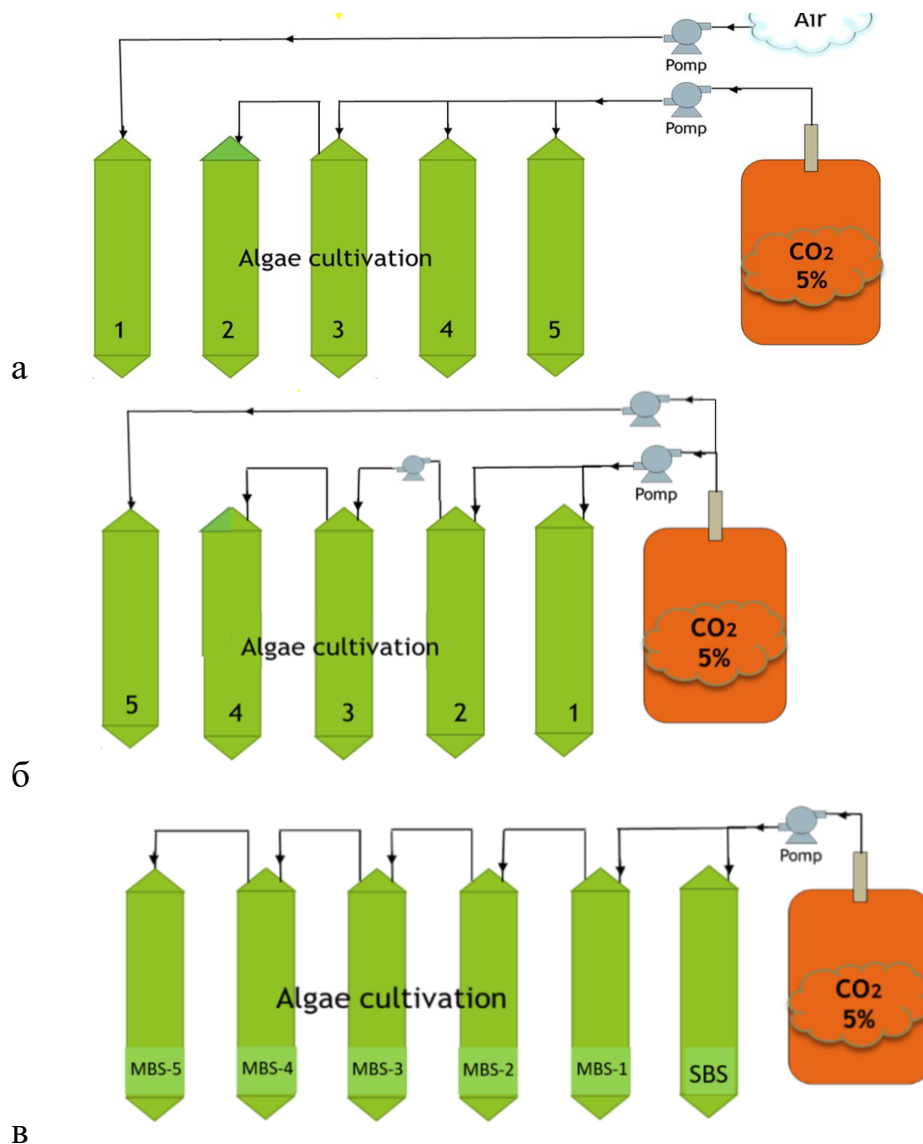


Рисунок 3.14. Загальні схеми з'єднання фотобіореакторів з рециркуляцією газової суміші.

Дослід проводився в колонних фотобіореакторах (рис. 3.14 а) без рециркуляції (з використанням дифузора, описаного раніше в розділі 3.1, що містить 14 отворів діаметром 0,12 мм та без нього) та з одинарною природньою рециркуляцією газової суміші, це означає, що газова суміш, що вийшла з реактора 3 надходить до реактора 2 і барботує культуральне середовище під власним тиском, не застосовуючи між цими реакторами роботу насоса, на відміну від варіанту (рис. 3.14 б), де власного тиску газу не вистачає і для подальшої циркуляції його в системі реакторів застосовувався додатковий насос між 2 і 3 реактором. Щоб уникнути цієї проблеми в майбутньому і було необхідне проведення серії «в» (рис. 3.14 в), де використовувався інший тип біореакторів і була можливість сполучати їх герметично, для руху газу від першого до останнього реактора без додаткових втручань.

Герметичне сполучення реакторів 3 та 2 створює ефект, за якого газ не може вільно виділятися до навколишнього середовища, а мусить долати тиск водяного стовпа наступного реактора 2, таким чином довший час контактує з культуральним середовищем 3 реактора, що і призводить до більшої швидкості росту клітин (рис. 3.15), порівняно з реакторами 4 та 5, де вихідна швидкість і концентрація потоку газової суміші були однаковими. Тобто, в 2 реактор  $\text{CO}_2$  надходить після 3 реактора і, відповідно концентрація в ньому діоксиду карбону менше 5%.

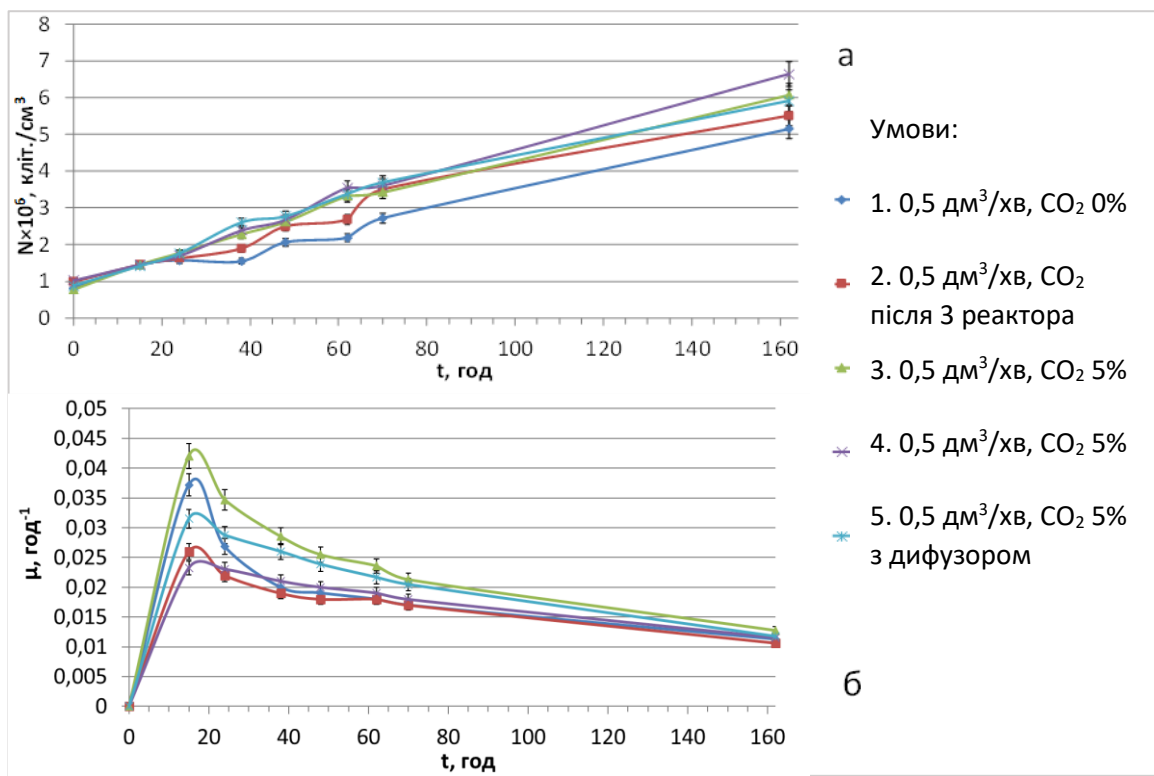


Рисунок 3.15. Зміна кількості клітин (а) та швидкості їх росту (б) протягом часу культивування в фотобіореакторах без рециркуляції (4 – без дифузора, 5 – з дифузореом) та з одинарною природньою рециркуляцією газової суміші (рециркуляція з 3 в 2 реактор). Контроль (1) барботувався повітрям з тою самою швидкістю.

Використання дифузора для збільшення швидкості росту клітин порівняно з відсутністю розпилювання також призводить до ефективності росту клітин (рис. 3.15) Кислотність середовища культивування була стабільною протягом експерименту в усіх зразках (рис. 3.16).

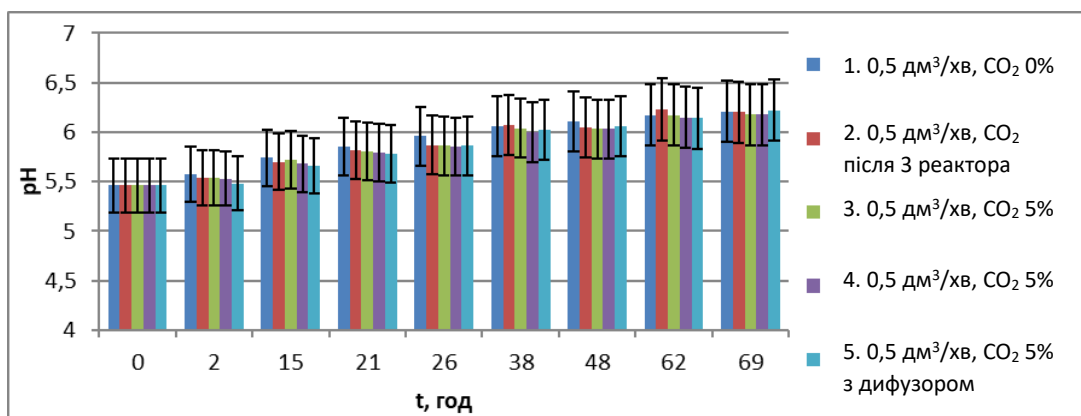


Рисунок 3.16. Залежність рН від часу культивування в фотобіореакторах без рециркуляції (з дифузором та без) та з одинарною природньою рециркуляцією газової суміші.

На рисунку 3.17 можна спостерігати, що рівень поглинання вуглекислого газу в реакторі 3 становив 78 % в першу добу і 84% в третю добу, а кінцева концентрація  $\text{CO}_2$  в газовій суміші на виході з 2 реактора була в межах похибки порівняно з реакторами 4, 5. Виходячи з вищенаведеного можна зробити висновок, що одноразової рециркуляції за таких параметрів швидкості подачі газової суміші і концентрації  $\text{CO}_2$  недостатньо для повної утилізації вуглекислого газу.

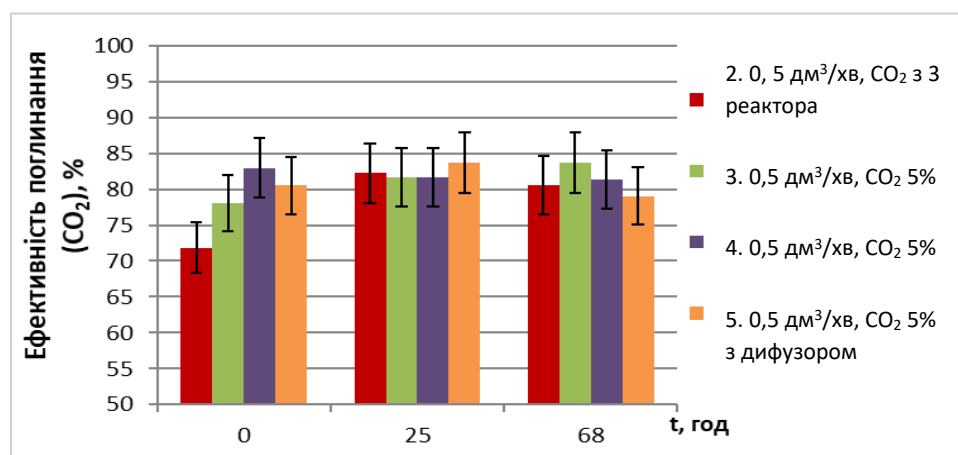


Рисунок 3.17. Ефективність поглинання  $\text{CO}_2$  на першу і 3 добу культивування, в фотобіореакторах без рециркуляції (з дифузором 5 та без 4) та з одинарною природньою рециркуляцією газової суміші (з реактора 3 у реактор 2).

Аналіз вмісту карбону (табл.3.10) показує, що в культуральному середовищі зразка 5 вміст неорганічного карбону є вищим, ніж в інших, що підтверджує попередні дослідження про ефективність застосування дифузорів для кращого розчинення вуглекислого газу в культуральному середовищі (розділ 3.1). Споживання азоту і фосфору у всіх зразках, крім контрольного було аналогічне, оскільки відбувається більше нарощування біомаси внаслідок споживання CO<sub>2</sub>, порівняно з контролем, де існує нестача вуглекислого газу (табл. 3.11).

Таблиця 3.10. Вміст органічного та неорганічного карбону в культуральному середовищі на 3 добу культивування.

Зразок	Загальний органічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	Загальний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	Неорганічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>
1	24,93±1,25	26,78±1,34	1,84±0,09
2	26,30±1,32	33,05±1,65	6,75±0,34
3	32,57±1,63	39,82±1,99	7,25±0,36
4	28,86±1,44	35,94±1,80	7,08±0,35
5	29,85±1,49	38,22±1,91	8,37±0,42

Таблиця 3.11. Вміст сполук азоту та фосфату в культуральному середовищі на 3 добу культивування.

Зразок	Загальний азот, мг/дм <sup>3</sup>	Нітрати, мг/дм <sup>3</sup>	Фосфати, мг/дм <sup>3</sup>	Нітрити, мг/дм <sup>3</sup>	Амоній, мг/дм <sup>3</sup>	ХСК, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>
1	744,0±37,2	760,0±38,0	290,0±14,5	0,27±0,01	0,010±0,001	53,40±2,67
2	676,0±33,8	638,0±31,9	264,0±13,2	0,59±0,03	0,030±0,002	48,40±2,42
3	704,0±35,2	678,0±33,9	282,0±14,1	0,57±0,03	0,020±0,001	44,80±2,24
4	752,0±37,6	660,0±33,0	278,0±13,9	0,41±0,02	0,020±0,001	45,40±2,27
5	646,0±32,3	664,0±33,2	284,0±14,2	0,49±0,02	0,020±0,001	50,30±2,52

Для з'ясування продуктивності поглинання  $\text{CO}_2$  в кожному реакторі та визначення необхідної кількості реакторів для повної утилізації діоксиду карбону мікроводоростями, а також визначення параметрів для максимального приросту біомаси використовували систему, що наведена на рис. 3.14, б. Найвищі показники швидкості росту культури спостерігались в реакторі № 5 (рис. 3.18), де не відбувалось рециркуляції. За таких умов культивування відбувалось підвищення рН культурального середовища від 5,5 до 6,5-7 в усіх фотобіореакторах (рис.3.19).

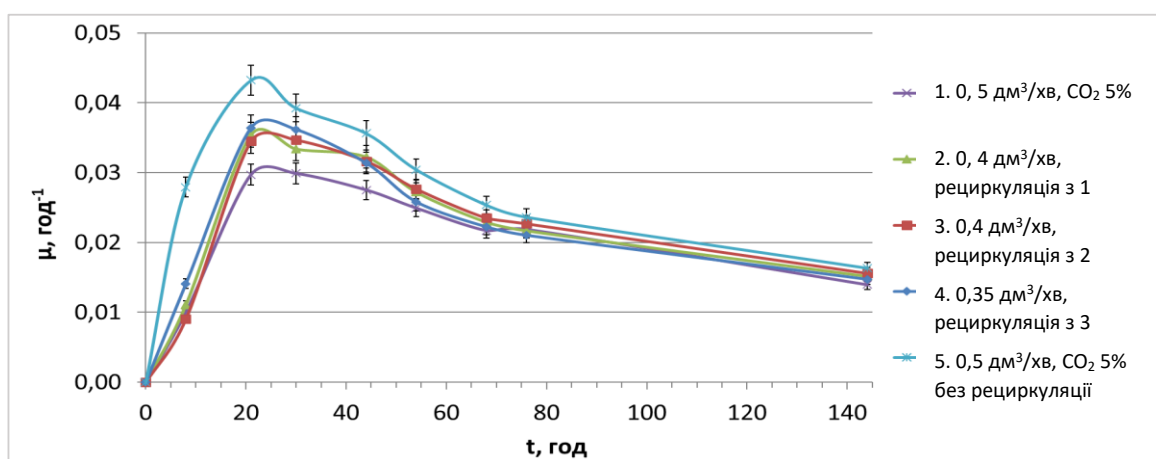


Рисунок 3.18. Залежність швидкості росту клітин протягом часу культивування в фотобіореакторах з рециркуляцією насосом.

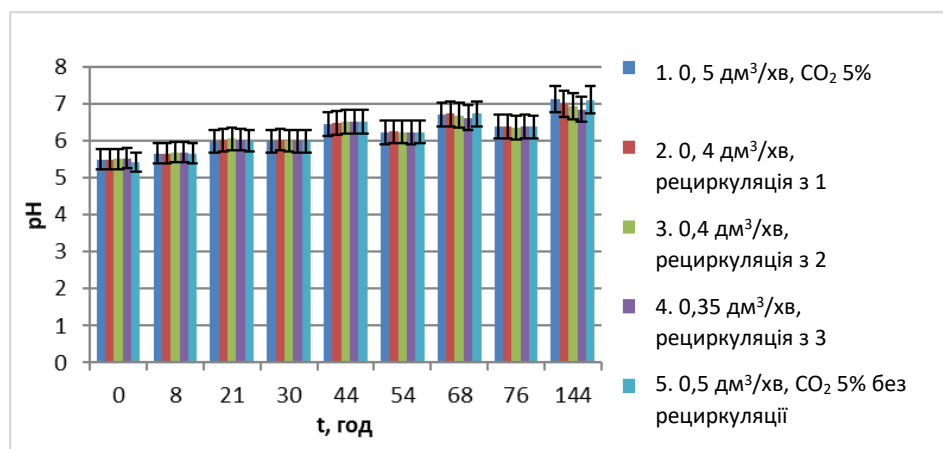


Рисунок 3.19. Залежність рН від часу культивування в фотобіореакторах з рециркуляцією насосом.

На рис. 3.20 наведено ступінь утилізації  $\text{CO}_2$  при рециркуляції за використання наносу. В першу добу культивування поглинання  $\text{CO}_2$  відбувалось більш інтенсивно, що пов'язано з ненасиченістю середовища культивування вуглекислим газом. Загалом, спостерігали нерівномірний розподіл ефективності поглинання  $\text{CO}_2$  з газової суміші, що пояснюється, зокрема, роботою насоса між 2 і 3 реактором, що порушує баланс рівномірної циркуляції і перешкоджає поглинанню вуглекислого газу мікробдоростями. Перекачування газової суміші за допомогою насоса впливає на ефективність поглинання  $\text{CO}_2$  у реакторах з рециркуляцією.

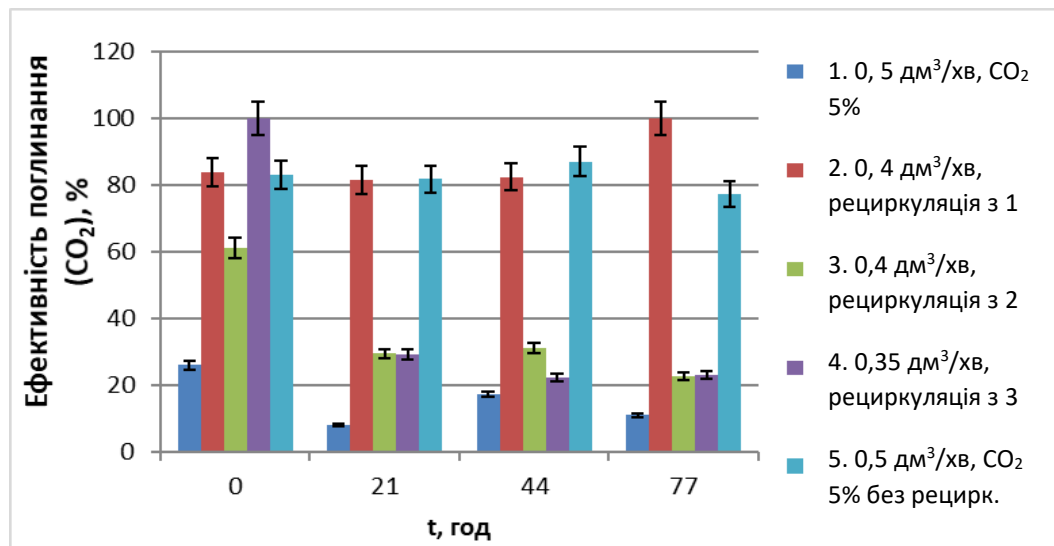


Рисунок 3.20. Ефективність поглинання  $\text{CO}_2$  протягом часу культивування в фотобіореакторах з рециркуляцією за допомогою насоса.

Вміст азоту на 3 день культивування знижувався в культуральних середовищах по ходу газової суміші в сполучених реакторах, тобто, від 1 до 4. В приймаючих першими суміш газу з вихідною концентрацією 5 %  $\text{CO}_2$ , тобто в 1 і в 5, був на такому ж рівні. (табл. 3.12). Вміст органічного карбону був найвищим в першому реакторі з рециркуляційних, а неорганічного – найнижчим, що свідчить

про руйнування клітин. Також в цьому реакторі отримали найвищі показники сухої маси на 3 добу (рис. 3.21).

Таблиця 3.12. Вміст азоту та карбону в культуральному середовищі на 3 добу культивування.

Зразок	Загальний нітроген, мг/дм <sup>3</sup>	Загальний органічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	Загальний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	Неорганічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>
1	697,9±34,9	46,70±2,34	50,32±2,52	3,62±0,18
2	686,0±34,3	25,83±1,29	34,26±1,71	8,43±0,42
3	680,10±34,0	26,09±1,30	35,32±1,77	9,23±0,46
4	679,8±34,0	23,94±1,20	31,18±1,56	7,24±0,36
5	694,2±34,7	26,77±1,34	35,97±1,80	9,20±0,46

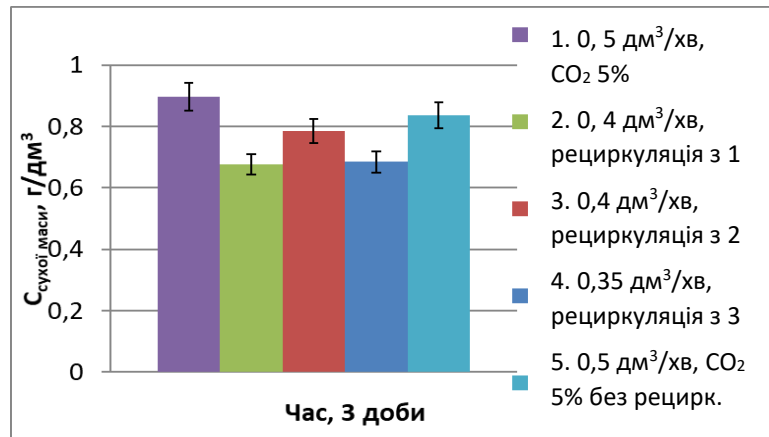


Рисунок 3.21. Концентрація сухої маси у зразках на третю добу культивування.

Для запобігання утворення надмірних тисків в системі в процесі використання насоса між реакторами, як відбувалось в попередньому досліді, досліджували процес рециркуляції газової суміші, використовуючи герметично сполучені скляні реактори за схемою, що наведена на рис. 3.14 в.



Для визначення параметрів перебігу процесу поглинання використовували однобіореакторну систему (SBS, single-bioreactor system), яка складалася з ємності об'ємом 1 л, з підведенням газу до середовища і перемішуванням за допомогою магнітної мішалки, а на виході газозбірник. Мультибіореакторна система (MBS, multi-bioreactor system) сконструйована аналогічно, але з 5 реакторів, з тією різницею, що газ з першого реактора циркулював до другого, з другого третього і так до п'ятого, на кінці якого містився газозбірник (рис. 3.14 в). Для барботування готували синтетичну суміш, яка за вмістом CO<sub>2</sub> подібна на газові викиди: вуглекислого газу (3-7%) і повітря (93-97%). Газова суміш безперервно подавалася в реакторні системи паралельно зі швидкістю 0,15 дм<sup>3</sup>/хв. Температура 26°C, цілодобове LED освітлення (кольорова температура 9000 К, світловий потік 3800 лм, потужність 36 Вт). Концентрація газової суміші вимірювалась на вході та виході з реакторних систем аналізатором Gas Data GFM430.

На рисунку 3.22 наведено концентрацію клітин та швидкість росту мікроводоростей *Chlorella*. Менша швидкість росту в MBS пов'язана з розподіленням того ж самого об'єму CO<sub>2</sub>, що надходить до SBS, по кільком реакторам MBS 1-5. Також спостерігаємо відмінність швидкості росту культури між фотобіореакторами. рН середовища знаходився в раціональних межах культивування *Chlorella vulgaris* з поступовим зростанням протягом культивування від 6,5 до 8,0 (рис. 3.23), що вказує на сприятливі умови для вирощування культури.

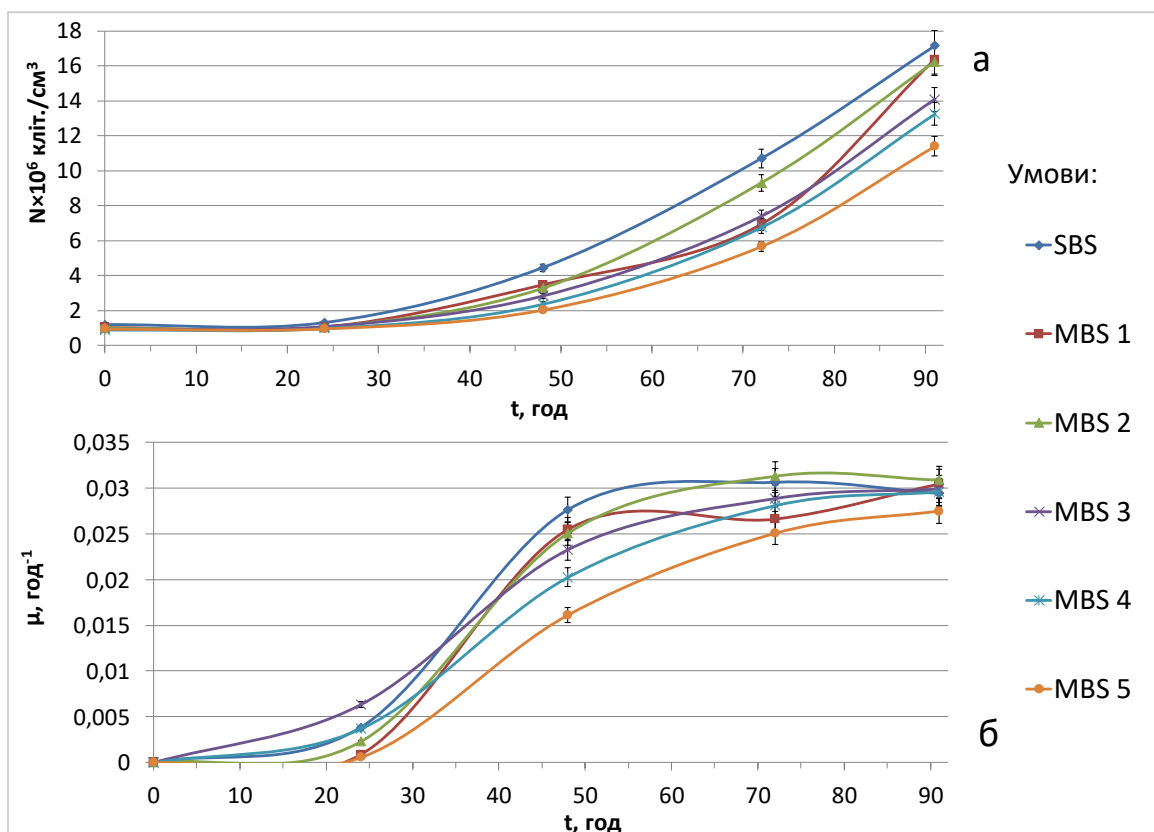


Рисунок 3.22. а) Зміна кількості клітин протягом часу культивування. б) Залежність швидкості росту клітин від часу культивування в герметично сполучених фотобіореакторах з рециркуляцією.

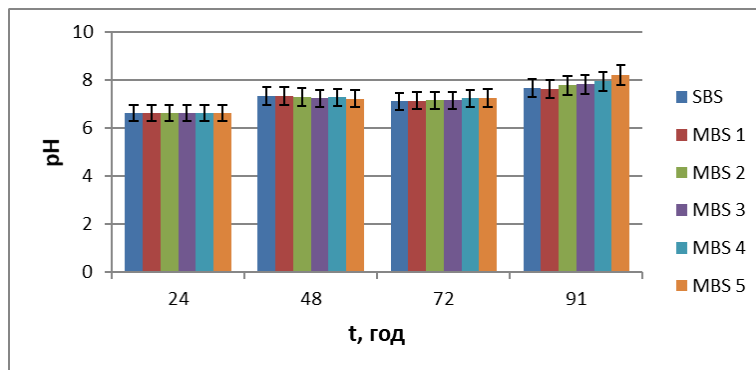


Рисунок 3.23. Залежність рН від часу культивування в герметично сполучених фотобіореакторах з рециркуляцією насосом.

На рисунку 3.24 наведені точкові вимірювання концентрації газу на вході та виході з біореакторних систем. Варто зауважити, що на початку культивування

ефективність поглинання вуглекислого газу в мільтибіореакторній системі (MBS) була вищою ніж в однобіореакторній (SBS), що пов'язано з початковою ненасиченістю середовища вуглекислим газом, і більшим об'ємом 5 фотобіореакторів, в середовищі яких розчиняється  $\text{CO}_2$ . Зрештою, ця різниця зникає через кілька діб культивування і ефективність поглинання вуглекислого газу в системах стає майже однаковою.

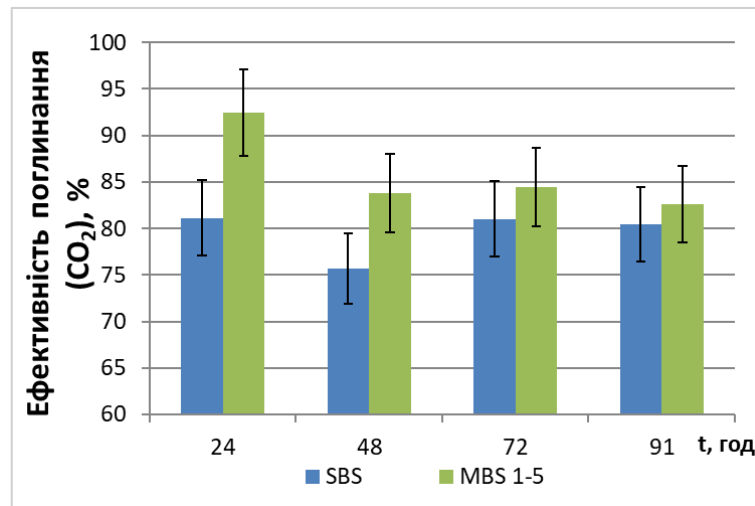


Рисунок 3.24. Вхідна та вихідна концентрація вуглекислого газу в газовій суміші, що пропускається в герметично сполучених фотобіореакторах з рециркуляцією.

Нижчий рівень загального азоту та винятково низький рівень неорганічного карбону у культуральному середовищі першого реактора мультібіореакторної системи (MBS 1) відносно інших зразків (табл. 3.13) та вищий вміст органічного карбону, свідчить про активний метаболізм культури *Chlorella vulgaris* та споживання нею поживних речовин. Це підтверджують дані таблиці 3.14, де показано співвідношення мінерального та органічного компонентів в сухій біомасі.

Таблиця 3.13. Вміст загального азоту, органічного та неорганічного карбону в культуральному середовищі на 4 добу культивування.

Зразок	Назва реактора	Загальний азот, мг/дм <sup>3</sup>	Загальний органічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	Загальний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	Неорганічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>
1	SBS	621,20±31,06	58,12±2,91	133,60±6,68	75,63±3,78
2	MBS 1	605,50±30,28	118,20±5,91	136,60±6,83	18,47±0,92
3	MBS 2	615,20±30,76	54,78±2,74	129,30±6,47	74,51±3,73
4	MBS 3	637,00±31,85	54,06±2,70	121,80±6,09	67,76±3,39
5	MBS 4	634,50±31,73	47,32±2,37	115,50±5,78	68,17±3,41
6	MBS 5	643,50±32,18	68,58±3,43	125,70±6,29	57,09±2,85

Таблиця 3.14. Концентрація сухої біомаси на 4 добу культивування.

Зразок	Назва реактора	Концентрація сухої біомаси, г/дм <sup>3</sup>	В тому числі, органічної маси, г/дм <sup>3</sup>	В тому числі, мінеральної маси, г/дм <sup>3</sup>
1	SBS	1,35±0,07	1,19±0,06	0,17±0,01
2	MBS 1	1,41±0,07	1,2±0,06	0,15±0,01
3	MBS 2	1,26±0,06	1,14±0,06	0,12±0,01
4	MBS 3	1,25±0,06	1,14±0,06	0,12±0,01
5	MBS 4	1,26±0,06	1,17±0,06	0,090±0,005
6	MBS 5	1,13±0,06	1,04±0,05	0,090±0,005

Таким чином, за використання газової суміші, що містить 3-5% вуглекислого газу, немає суттєвої різниці показників в продуктивності споживання вуглекислого газу та приросту біомаси при культивуванні більше 3 діб, тому раціональним рішенням є використання однобіореакторної системи. У той же час, збільшення концентрації діоксиду карбону в суміші газів призводить до необхідності його рециркуляції до повної утилізації. Тому при перевищенні концентрації 5% CO<sub>2</sub> варто розглянути використання мультибіореакторної системи.

### Висновки до 3 розділу

Встановлено, що дифузор з діаметром отворів 0,12 мм в кількості 14 шт. є ефективним для насичення культурального середовища джерелом карбону ( $\text{CO}_2$ ) – до 0,59 г/дм<sup>3</sup> за 5хв., і в першу добу сприяє на 40 % вищій швидкості росту, а в третю – на 20 %, порівняно з барботуванням без дифузора. Найвища швидкість росту клітин спостерігається за раціональних умов культивування: концентрації  $\text{CO}_2$  5%, швидкості подачі газової суміші 0,25 об./об., та періодичності 2:2 год. Показано, що ефективність поглинання вуглекислого газу в мультибіореакторних системах є вищою, особливо на початку процесу культивування: 12 % у першу добу, 4 % на третю добу.

Результати третього розділу увійшли до наступних наукових праць:

Вдовиченко А.А., Голуб Н.Б., «Залежність приросту біомаси мікроводоростей за використання дифузорів з різними параметрами розпилювання газових викидів.». Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» (Київ, 19–20 травня 2022) – 2022 – С.272-273.

Вдовиченко А.А., «Використання дифузорів для вирощування мікроводоростей.». Матеріали XVI Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Біотехнологія XXI століття» (Київ, 3 червня 2022) – 2022 – С.124-125.

Vdovychenko A., Zieliński M., «Comparison of  $\text{CO}_2$  utilization by microalgae during gas flow in single- and multi-bioreactor systems.». Materials of the 3rd International conference «Water Management and its Surroundings – Theoretical and Practical Aspects» (Olsztyn, Poland, 17-18 May 2023) – 2023 – P.126.

Вдовиченко А.А., «Періодична подача вуглекислого газу для культивування мікроводоростей з метою його переробки.». Матеріали XXIV Міжнародної науково-

практичної конференції "Екологія. Людина. Суспільство" (5 червня 2024 р., м. Київ, Україна) – 2024 – С.88-90. ISSN (Online) 2710-3315 DOI: 10.20535/EHS2710-3315.2024.304177

## РОЗДІЛ 4. УТИЛІЗАЦІЯ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ МІКРОВОДОРОСТЯМИ

Використання газових викидів, зокрема, вуглекислого газу, для вирощування біомаси різних видів мікроводоростей за умови попередньої адаптації до дії завищених концентрацій  $\text{CO}_2$  привертає широку увагу науковців. Проте, існують невирішені проблеми, оскільки в газових викидах крім вуглекислого газу присутні й інші компоненти, серед яких значний вплив на пригнічення росту клітин мають оксиди азоту та сірки, що викликає необхідність проведення досліджень їх впливу на культивування і визначення максимальних граничних концентрацій утворених кислот для створення біотехнології їх утилізації. Також необхідно визначити можливість використання димових газів для культивування мікроводоростей та ціанобактерій шляхом оцінки ефективності видалення  $\text{CO}_2$ , розвитку та складу біомаси мікроводоростей, а також зміни концентрації хлорофілу *a* та ефективність видалення поживних речовин із культурального середовища.

### 4.1 Вплив кислот, утворених з газових викидів на культивування мікроводоростей *Chlorella vulgaris*

Метою цього дослідження було визначення порогових концентрацій компонентів газових викидів, таких, як оксиди азоту і сульфору, що не чинять токсичної дії на культуру мікроводоростей і дозволяють використовувати мікроводорості для утилізації газових викидів за визначених параметрів.

Для моделювання дії оксидів сульфору та нітрогену було використано нітратну та сульфатну кислоти, що вносились в культуральне середовище за допомогою перистальтичних pomp з незначною швидкістю. Розрахунок за сульфуром вмісту сульфатної кислоти, яка могла б утворитись при надходженні різних концентрацій діоксиду сірки наведено в табл. 4.1, виходячи з умови швидкості подачі такого газу  $0,5 \text{ дм}^3/\text{хв}$  на робочий об'єм фотобіореактора  $2 \text{ дм}^3$ .

Перерахунок за нітрогеном вмісту оксидів азоту в газі на аналогічну кількість азотної кислоти наведено в табл. 4.2. Швидкість введення кислот в обох випадках становила  $0,03 \text{ см}^3/\text{хв}$ , що відповідає наведеній швидкості подачі газу і відповідній його концентрації.

Таблиця 4.1. Відповідність концентрацій оксидів сірки і сульфатної кислоти.

№	Концентрація $\text{SO}_x$ в димових газах, ppm	Концентрація $\text{H}_2\text{SO}_4$ , %
1	0	0
2	$15,00 \pm 0,08$	$0,100 \pm 0,005$
3	$30,0 \pm 1,5$	$0,20 \pm 0,01$
4	$45,0 \pm 2,3$	$0,30 \pm 0,02$
5	$50,0 \pm 2,5$	$0,33 \pm 0,02$
6	$60 \pm 3$	$0,4 \pm 0,02$
7	$100 \pm 5$	$0,73 \pm 0,04$
8	$150,0 \pm 7,5$	$1,1 \pm 0,06$
9	$200 \pm 10$	$1,5 \pm 0,08$

Таблиця 4.2. Відповідність концентрацій оксидів азоту і азотної кислоти.

№	Концентрація $\text{NO}_x$ в димових газах, ppm	Концентрація $\text{HNO}_3$ , %
1	0	0
2	$40 \pm 2$	$0,19 \pm 0,01$
3	$60 \pm 3$	$0,28 \pm 0,01$
4	$80 \pm 4$	$0,37 \pm 0,02$
5	$100 \pm 5$	$0,47 \pm 0,02$

Джерелом  $\text{CO}_2$  слугувало атмосферне повітря, яке подавалось компресором у вертикальні колонні фотобіореактори і забезпечувало перемішування культури. Початкова концентрація клітин в дослідженні з нітратною кислотою становила  $85 \pm 5 \cdot 10^4$  клітин/ $\text{см}^3$ , в дослідженні з сульфатною кислотою становила  $75 \pm 5 \cdot 10^4$  клітин/ $\text{см}^3$ .



#### 4.1.1 Вплив сульфатної кислоти на культивування мікроводоростей

Більшу частину  $\text{SO}_x$  (до 99%) в газових викидах складає діоксид сірки, ще може бути присутнім триоксид сірки у незначних кількостях. При надходженні газових викидів в культуральне середовище відбувається поступове окиснення  $\text{SO}_2$  у фотобіореакторі, а  $\text{SO}_3$  в свою чергу при контакті з водою утворює сульфатну кислоту [34, 45, 55]. Відповідно, при постійному барботуванні відбувається накопичення  $\text{SO}_4^{2-}$  у культуральному середовищі.

За постійного введення сульфатної кислоти у концентрації 0,1% протягом першої доби відбувається незначний приріст біомаси по відношенню до контролю (рис. 4.1). Протягом наступної доби приріст біомаси в контрольному зразку перевищує приріст при введенні будь якої концентрації сульфатної кислоти. При цьому рН набуває значення менше 4 для всіх зразків окрім зразків з введенням концентрації сульфатної кислоти 0,1 та 0,2% (рис. 4.2). За таких значень рН спостерігається різке зниження приросту біомаси. При досягненні  $\text{pH} = 3$  і менше розвиток культури припиняється, що спостерігається на третю добу культивування (рис. 4.1).

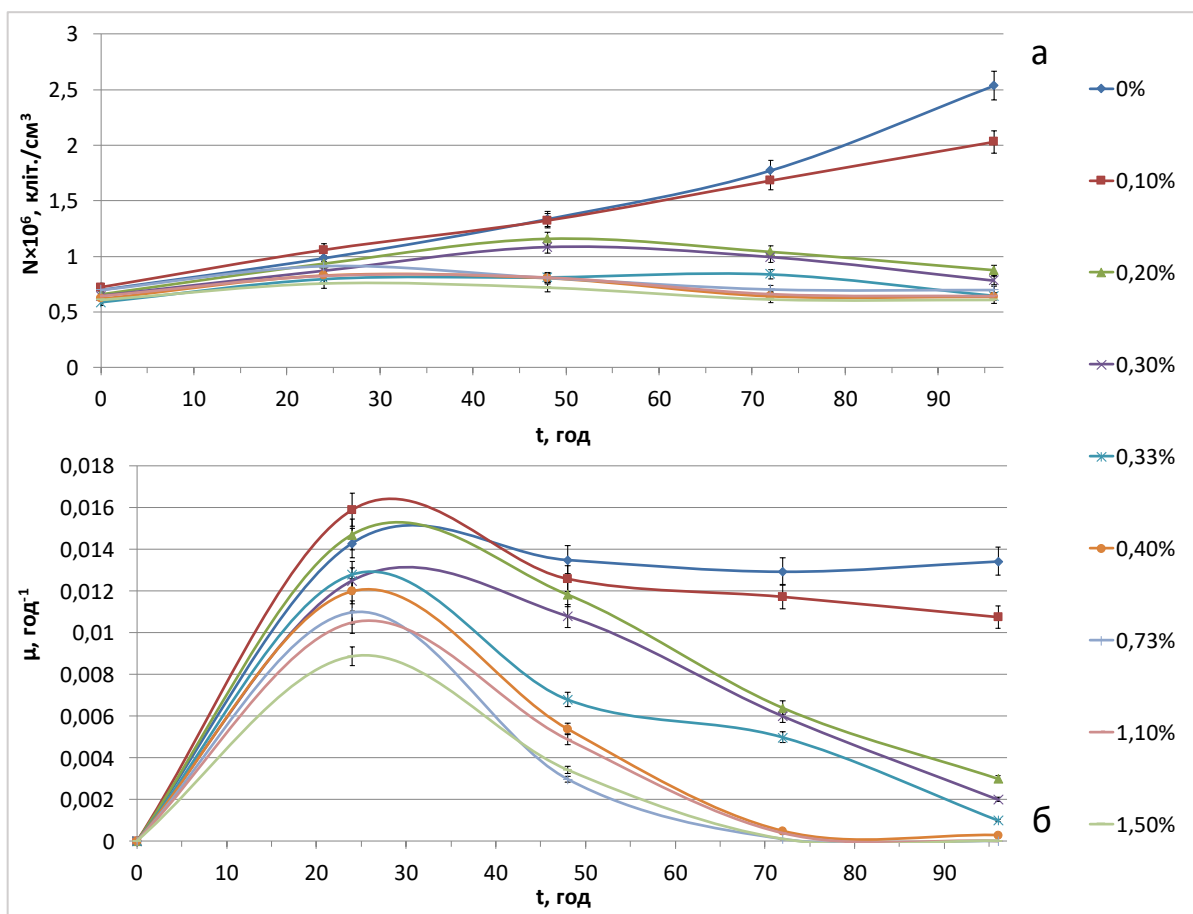


Рисунок 4.1. Зміна кількості клітин (а) та швидкості росту мікрободоростей (б) протягом часу культивування за різної концентрації сульфатної кислоти

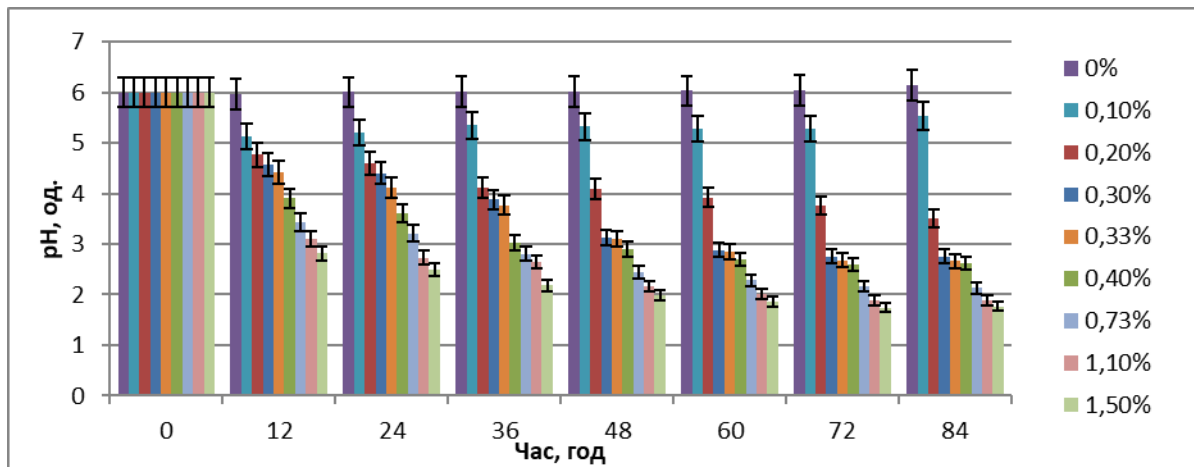


Рисунок 4.2. Зміна рН протягом часу культивування при постійному введенні сульфатної кислоти різної концентрації

Отримані значення рН, за якого відбувається загибель клітин, відповідають значенням, одержаним в роботі [18], де спостерігали поступове припинення дії фотосистеми II при низькому рН і можливе пошкодження клітин. Незначне підвищення рН з 5 до 5,5 протягом 3,5 діб культивування для зразка з введенням сульфатної кислоти 0,1 % (15 ppm SO<sub>2</sub>) відбувається внаслідок нарощування біомаси мікроводоростей.

За дії сульфатної кислоти концентрації вищих за 0,73% (100 ppm SO<sub>2</sub>) відбувається різке зниження кислотності. При підвищенні вмісту сульфатної кислоти знижується вихід метаболітів в культуральне середовище, що свідчить про зміну метаболізму клітин мікроводоростей (табл. 4.3). Підвищення вмісту карбону при збільшенні вмісту сульфатної кислоти можна пояснити лізисом клітин *Chlorella vulgaris* [29]. За постійного введення сульфатної кислоти у концентрації 0,4% коли значення рН досягали 3,5 відбувається втрата хлорофілів клітинами, про що свідчить їх знебарвлення (рис.4.3). Проте, при зупиненні подачі кислоти у концентрації, що не перевищувала 0,73% (100 ppm SO<sub>2</sub>) спостерігається регенерація культури через 7-10 діб.

Таблиця 4.3. Зміна компонентів культурального середовища після чотиридобового впливу сульфатної кислоти.

Концентрація H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Загальний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	Загальний органічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	Неорганічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	Сукупне внесення H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (4 д.), мг/дм <sup>3</sup>	Збільшення вмісту SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , %
0%	114,3±5,0	69,6±3,0	44,7±2	-	-
0,1%	56,2±2,0	28,9±1,5	27,2±1,3	86,3±4	8,8±0,4
0,2%	66,9±3,0	41,5±2,0	25,3±1,3	172,6±8	17,6±0,8
0,3%	71,8±3,0	37,8±2,0	33,9±1,6	258,9±12	26,3±1,2
0,4%	69,9±3,0	36,5±2,0	33,4±1,0	345,2±17	35,1±1,7

На рисунку 4.3 зображено візуальні зміни культури до та після впливу сульфатної кислоти, зокрема знебарвлення клітин (б) внаслідок руйнування хлорофілу. В роботі [83] спостерігали пошкодження хлорофілу *a* в *Botryococcus braunii*, що спричинене високими концентраціями бісульфітів концентрації 2 ммоль/дм<sup>3</sup>, і приписали цей токсичний ефект генерації активних радикалів кисню, які сприяють відбілюванню хлорофілу *a* та перекисному окисленню мембранних ліпідів.



Рисунок 4.3. Клітини культури *Chlorella vulgaris* до (а) та після (б) впливу сульфатної кислоти концентрації 0,4 % (збільшення 400×). Порівняння зовнішнього вигляду культур (в).

В таблиці 4.3 наведено зміну вмісту карбону при постійному внесенні сульфатної кислоти протягом 4 діб експерименту. Найбільшу концентрацію загального карбону має контрольний зразок, оскільки клітини не підпадали під стресову дію кислоти. В зразку з концентрацією 0,1% сульфатної кислоти зафіксована найменша концентрація карбону. За таких умов відбувається стабільний ріст культури (рис. 4.1).

Виходячи з даних таблиці 4.3, співвідношення частки неорганічного карбону до загального у культуральному середовищі є наступним:

- у контрольному зразку неорганічний карбон становить майже 40% від загального карбону;

- в зразках, що підлягали дії кислоти: 0,1% кислоти - 48% , 0,2% кислоти - 38% , 0,3% кислоти - 47%, 0,4% кислоти - 48%.

Вміст культурального середовища, в яке надходила 0,2% кислота (що відповідає 30 ppm SO<sub>2</sub>), відрізняється від інших, оскільки знаходиться на межі між розвитком та загибеллю культури. Вміст органічної речовини у сухій біомасі на 10% вищий, ніж у всіх інших зразках. Але при тривалому культивуванні відбувається зниження рН нижче 4. За таких умов відбувається процес руйнування хлорофілів, після чого приріст біомаси різко знижується.

Кислотність середовища безпосередньо впливає на різні фізіологічні та біохімічні процеси, що відбуваються в клітинах мікроводоростей, а також на розчинність і доступність CO<sub>2</sub> [64], тому підтримка оптимального діапазону рН має важливе значення для росту клітин, активності ферментів і засвоєння поживних речовин. Таким чином, для утилізації газових викидів за допомогою *Chlorella vulgaris* необхідно вводити оксид сульфуру в концентрації, яка не перевищує 15 ppm за початкової концентрації  $75 \pm 5 \cdot 10^4$  клітин/см<sup>3</sup>. Слід зазначити, що при збільшенні початкової концентрації клітин стійкість до незначного підвищення вмісту оксидів сульфуру в газових викидах зростає, що пояснюється кращою регуляцією кислотності середовища за рахунок життєдіяльності самої культури і підвищення її потреби в поживних компонентах [90].

#### **4.1.2 Вплив азотної кислоти на культивування мікроводоростей**

В складі оксидів азоту, що містяться у газових викидах, більше 90% припадає на монооксид азоту, решта включає здебільшого діоксид азоту, ще можлива присутність N<sub>2</sub>O у незначних кількостях [90]. NO окиснюється киснем до NO<sub>2</sub>, який

у водній фазі безперервно і необоротно реагує з водою з утворенням азотистої та азотної кислот [21].

Концентрація нітрат іонів, як джерела нітрогену, у живильному середовищі впливає як на приріст біомаси, так і біосинтез метаболітів [61]. У процесі засвоєння нітрату відбувається його перенесення через мембрану клітини, перетворення до нітриту і в подальшому до амонію, усі процеси – енерговитратні. Нітрат-редуктаза, що знаходиться в цитоплазмі і в піреноїді мікроводорості, активує відновлення нітрату до нітриту за використання піридинових нуклеотидів (АТФ, ГТФ) як донорів електронів. Нітрит редуктаза – фермент хлоропласту, використовує фередоксин як донор електронів в реакції передачі 6 електронів у процесі відновлення нітриту [28]. Саме значними енергетичними затратами на відновлення нітрогену можна пояснити нижчий приріст біомаси мікроводоростей за введення надлишкової кількості нітратної кислоти відносно використання як джерела азоту амонію. За підвищення вмісту нітратної кислоти в культуральному середовищі відбувається зниження приросту біомаси (рис. 4.4), що пояснюється закисненням середовища (рис.4.5).

Проте, за використання нітрат-йонів як джерела нітрогену в ненадмірних кількостях, при його споживанні відбувається підвищення значення рН живильного середовища. Це характерно для додаткового введення нітратної кислоти з концентрацією 0,19% (40 ppm оксидів азоту) на третю добу культивування (рис. 4.5).

Зниження значення рН середовища у перші дві доби при внесенні нітратної кислоти з концентраціями до 0,28% пояснюється адаптацією клітин мікроводоростей до таких умов середовища. Для всіх надлишкових кількостей нітратної кислоти, що вводиться, спостерігається її споживання, про що свідчить майже однаковий вміст нітрогену в культуральному середовищі на 4 добу культивування (табл. 4.4). Це не суперечить даним, отриманим в роботі [61].

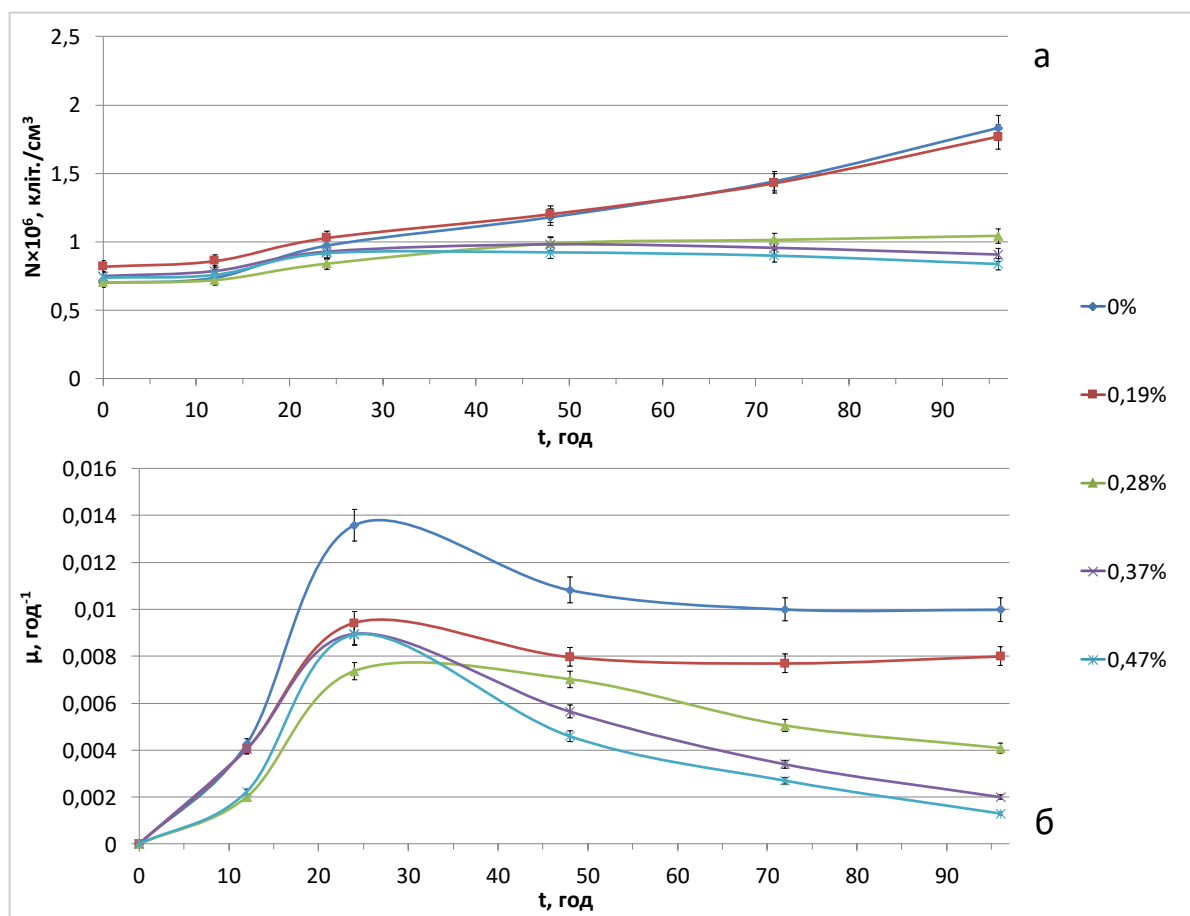


Рисунок 4.4. Зміна кількості клітин (а) та швидкості їх росту (б) протягом часу культивування за дії азотної кислоти різної концентрації

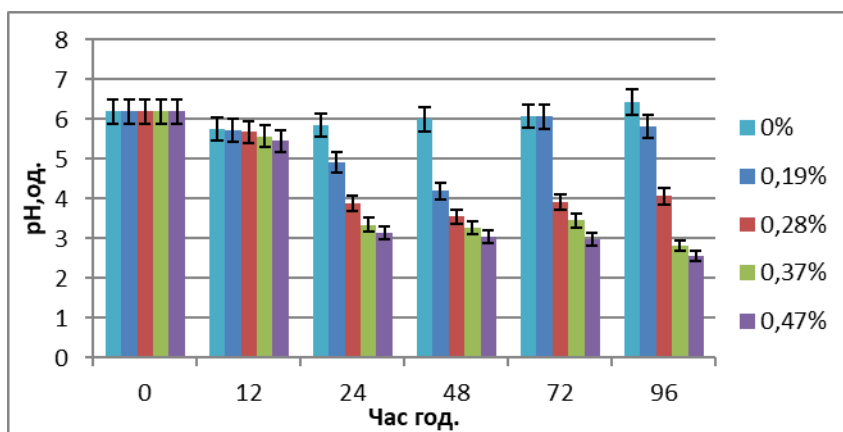


Рисунок 4.5. Зміна рН середовища протягом часу культивування за дії азотної кислоти різної концентрації

Таблиця 4.4. Показники культурального середовища за дії нітратної кислоти на 4 добу експерименту.

Концентрація $\text{HNO}_3$	Загальний карбон, $\text{мг/дм}^3$	Загальний органічний карбон, $\text{мг/дм}^3$	Неорганічний карбон, $\text{мг/дм}^3$	Початкове внесення нітратів $\text{NO}_3^-$ , $\text{мг/дм}^3$	Сукупне внесення $\text{HNO}_3$ (4 доби), $\text{мг/дм}^3$
0%	$33,7 \pm 1,6$	$23,5 \pm 1$	$10,2 \pm 0,5$	$690 \pm 34$	-
0,19%	$32,9 \pm 1,6$	$22,6 \pm 1$	$10,3 \pm 0,5$	$690 \pm 34$	$163 \pm 8$
0,28%	$31,2 \pm 1,5$	$21,4 \pm 1$	$9,8 \pm 0,5$	$690 \pm 34$	$240,2 \pm 10$
0,37%	$28,2 \pm 1,4$	$19,2 \pm 1$	$9,0 \pm 0,5$	$690 \pm 34$	$317,4 \pm 15$
0,47%	$23,6 \pm 1$	$14,8 \pm 0,7$	$8,9 \pm 0,5$	$690 \pm 34$	$403,2 \pm 20$

При збільшенні концентрації нітратної кислоти в середовищі змінюється метаболізм клітин, про що свідчить зниження вмісту карбону в культуральному середовищі (табл. 4.4). Тобто, при барботуванні середовища культивування газовими викидами з концентрацією оксидів нітрогену більше 0,28% (60 ppm) відбувається зниження синтезу і виходу метаболітів з клітини.

Відомо, що при високих концентраціях оксиди азоту та сірки негативно впливають на ріст мікробіодоростей, однак процеси попередньої десульфурації та денітрифікації, в тому числі біологічної, в місцях утворення газових викидів, можуть призвести до значного зниження  $\text{SO}_x$  і  $\text{NO}_x$  відповідно, в результаті чого негативний вплив забруднювачів на культивування мікробіодоростей можна мінімізувати.

Виходячи з наведеного можна констатувати, що на утилізацію газових викидів мікробіодоростями *Chlorella vulgaris* буде впливати вміст оксидів сульфуру та нітрогену. Максимальні граничні концентрації оксидів в газових викидах, які не призводять до зупинки розвитку клітин, є 15 ppm  $\text{SO}_2$  та 40 ppm оксидів азоту для початкової концентрації  $85 \pm 5 \cdot 10^4$  клітин/ $\text{см}^3$ . Підвищення вмісту оксидів в



середовищі культивування призводить до зниження приросту біомаси, зниженню швидкості очищення викидів, і, у випадку оксидів сульфуру, – до руйнування хлорофілу та загибелі клітин.

#### **4.2 Рециркуляція газових викидів і її вплив на синтез ліпідів мікроводоростями**

Газові викиди з з Ольштинської ТЕЦ вводили в фотобіореактори для утилізації оксидів в процесі рециркуляції за використання насосу. На вході і виході системи біореакторів відбувався замір концентрації  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ .

В однобіореакторну систему (SBS single-bioreactor system), об'ємом 1 дм<sup>3</sup> газові викиди надходили одноразово, а в мультибіореакторній системі (MBS multi-bioreactor system) газові викиди пропускали через увесь ланцюг з п'яти реакторів і досліджувалися на виході з останнього реактора MBS 5. Газові викиди відрізнялись за вмістом діоксиду карбону. Контрольний зразок безперервно аерували повітрям. Після проведення досліджень отриману біомасу збирали для подальшої обробки і отримання з неї ліпідів, які аналізували на вміст жирних кислот.

На рис. 4.7. наведено зміну кількості клітин та швидкості росту мікроводоростей за концентрації  $8 \pm 2\% \text{CO}_2$ . Барботування проводили безперервно. Приріст біомаси в мультибіореакторній системі був дещо вищий, ніж в однобіореакторній, що пов'язано з розподіленням газового впливу, що підтверджується і вищими значеннями рН в MBS протягом експерименту (рис. 4.8).

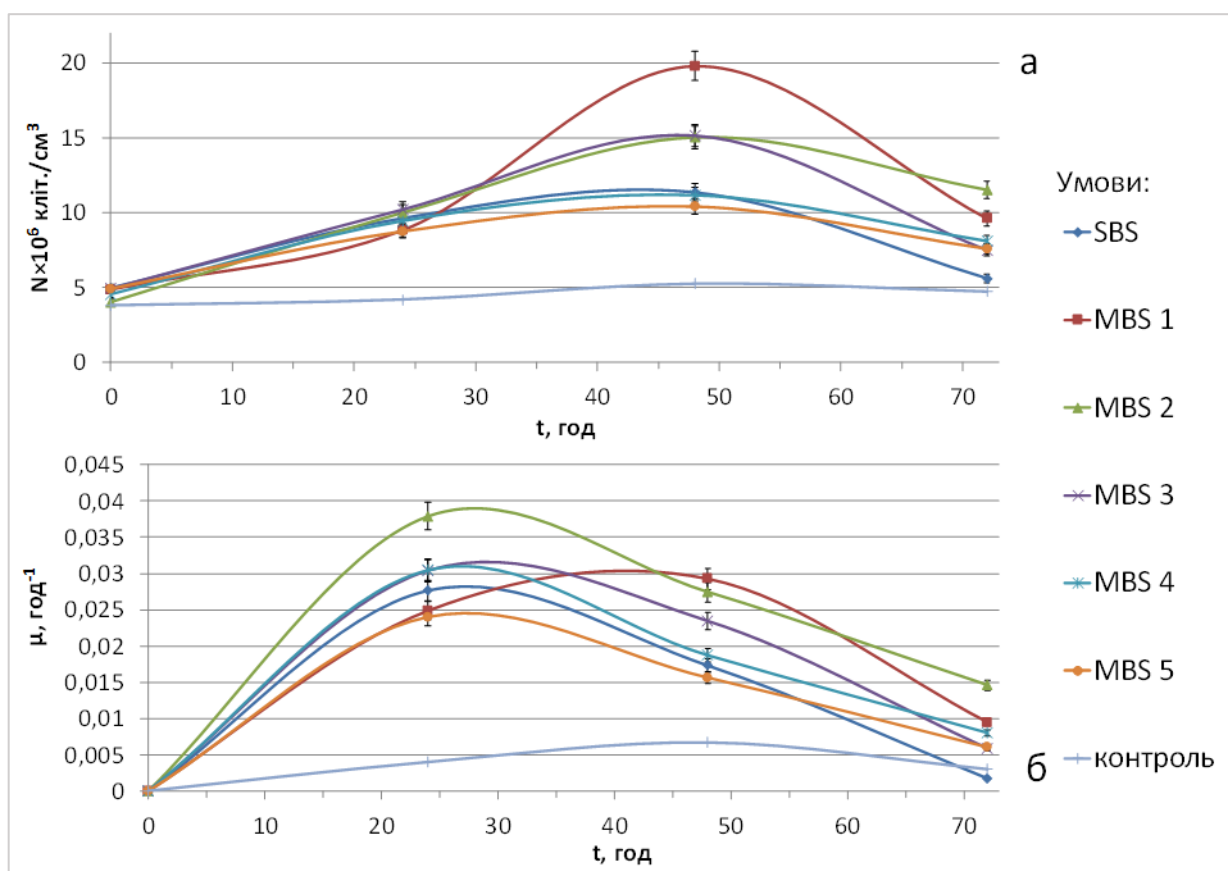


Рисунок 4.7. Зміна кількості клітин (а) та швидкості їх росту (б) протягом часу культивування в герметично сполучених фотобіореакторах з рециркуляцією газових викидів, що містять  $8 \pm 2\%$  CO<sub>2</sub>

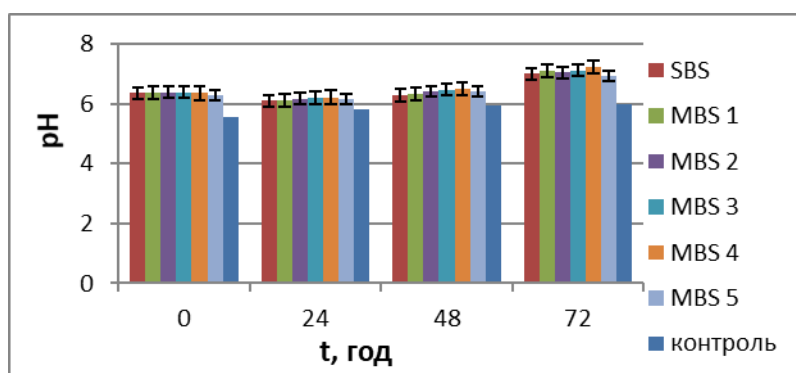


Рисунок 4.8. Залежність рН від часу культивування в герметично сполучених фотобіореакторах з рециркуляцією газових викидів, що містять  $8 \pm 2\%$  CO<sub>2</sub>.

Після першого дня, коли відбулось насичення культурального середовища вуглекислим газом, рівень його поглинання в SBS фотореакторі знижується, в той час як в MBS системі поглинання  $\text{CO}_2$  зберігало стабільніший рівень протягом дослідження. Також в MBS досить ефективно видаляється  $\text{NO}_2$  (рис.4.9, 4.10).

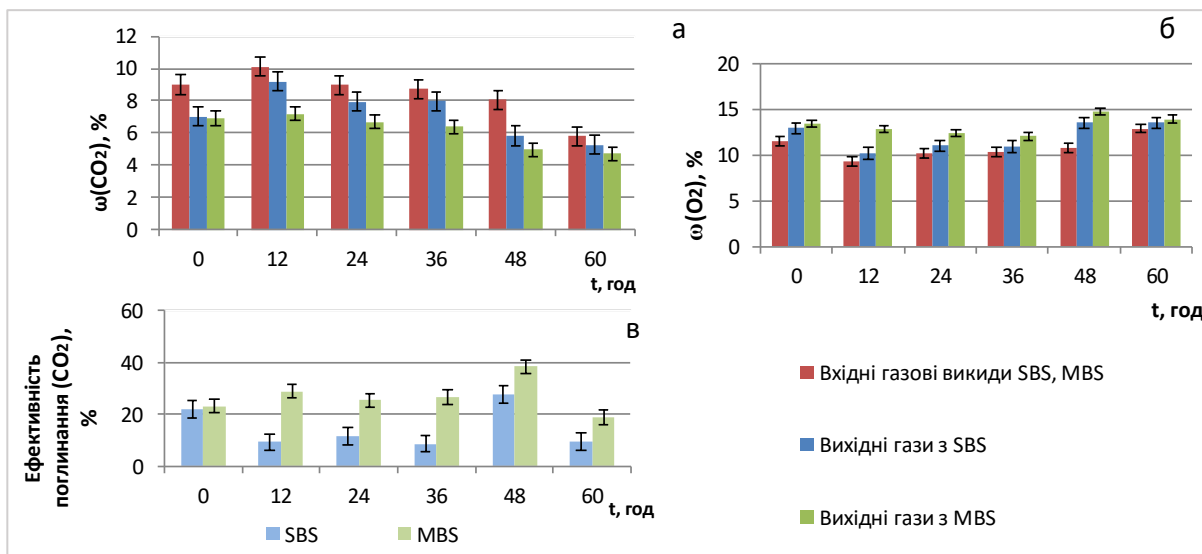


Рисунок 4.9. Вміст вуглекислого газу (а) і кисню (б) в газових викидах на вході і на виході однобіореакторної SBS та мультибіореакторної MBS системи. Ефективність споживання вуглекислого газу (в).

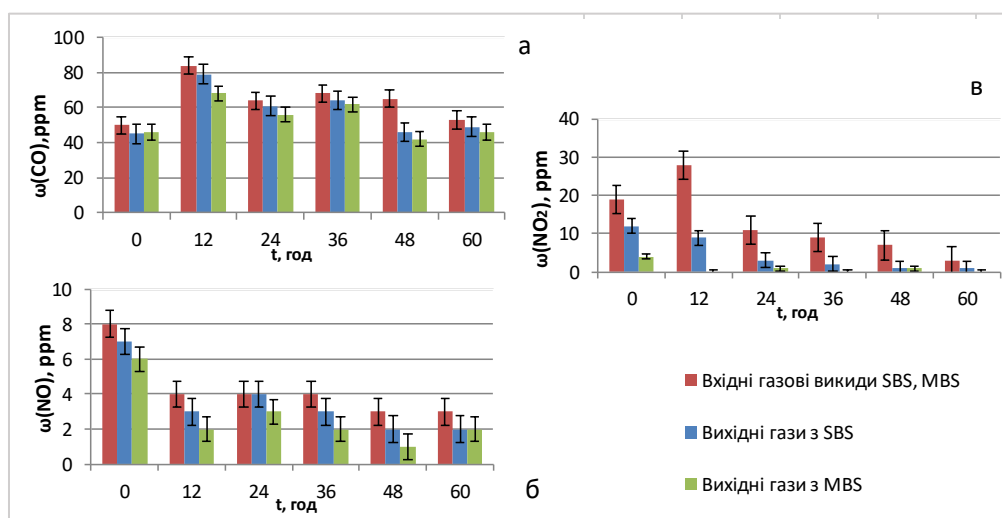


Рисунок 4.10. Склад компонентів газових викидів на вході і на виході однобіореакторної SBS та мультибіореакторної MBS системи.

Як видно з табл. 4.5 в середовищі культивування після дії газових викидів зменшується вміст нітрогену і збільшується вміст карбону по відношенню до контрольного зразка. Відповідно, відбувається зміна метаболізму клітин з біосинтезу білка на біосинтез багатих на енергію речовин – ліпідів. При цьому для всіх фотореакторів однобіореакторної SBS та мультибіореакторної MBS системи, зростає приріст біомаси, особливо в MBS 2 та 3 (табл. 4.6). Вихід біомаси для третього фотореактора в 3 рази більший, в порівнянні з контролем. Менша концентрація біомаси для SBS та MBS 1 фотореакторів, порівняно з MBS 2, 3, пояснюється негативним впливом підвищеної концентрації CO<sub>2</sub> в газових викидах (табл.4.6).

Таблиця 4.5. Вміст загального азоту, органічного та неорганічного карбону в культуральному середовищі на 4 добу культивування після обробки газовими викидами, що містять  $8 \pm 2\%$  CO<sub>2</sub>.

Зразок	Загальний нітроген, мг/дм <sup>3</sup>	Загальний органічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	Загальний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	Неорганічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>
SBS	601,3±30,1	77,48±3,87	140,3±7,0	62,82±3,14
MBS 1	596±29,8	70,29±3,51	145,0±7,3	74,72±3,74
MBS 2	584,9±29,3	96,36±4,82	173,5±8,7	77,1±3,9
MBS 3	585,7±29,3	84,52±4,23	162,5±8,1	77,96±3,90
MBS 4	576,1±28,8	79,45±3,97	164,6±8,2	85,13±4,26
MBS 5	597,1±29,9	65,21±3,26	127,8±6,4	62,62±3,13
контроль	671,3±33,6	25,3±1,3	43,9±2,2	18,6±0,9

Таблиця 4.6. Вміст сухої біомаси та ліпідів на 4 добу культивування після обробки газовими викидами, що містять  $8 \pm 2\%$  CO<sub>2</sub>

Зразок	Концентрація сухої біомаси, г/дм <sup>3</sup>			N, %	S, %	Вміст ліпідів	
	Сухої маси	Органічної маси	Мінеральної маси			г/дм <sup>3</sup>	%
SBS	0,40±0,02	0,36±0,02	0,043±0,002	7,91±0,40	0,12±0,01	0,037±0,02	9,2±0,5
MBS 1	0,50±0,02	0,45±0,02	0,047±0,002	5,49±0,27	0,11±0,01	0,057±0,03	11,4±0,6
MBS 2	0,72±0,04	0,68±0,03	0,049±0,002	2,55±0,13	0,06±0,01	0,074±0,04	10,2±0,5
MBS 3	0,85±0,04	0,73±0,04	0,121±0,006	7,98±0,40	0,10±0,01	0,081±0,04	9,5±0,5
MBS 4	0,40±0,02	0,35±0,02	0,052±0,003	3,11±0,16	0,07±0,01	0,043±0,02	10,5±0,5
MBS 5	0,59±0,03	0,52±0,03	0,071±0,004	4,14±0,21	0,09±0,01	0,053±0,03	8,9±0,4
контроль	0,28±0,01	0,25±0,01	0,023±0,001	6,0±0,3	0,29±0,1	0,012±0,01	4,3±0,2

Біомаса, вирощена в однобіореакторній системі, містила на 5 % більше ліпідів, ніж контрольний зразок (табл. 4.6). В мультибіореакторній системі, де потік газових викидів розподілявся по чергово між реакторами, різниця складає від 4% до 7%, порівняно з контролем. Враховуючи показники приросту для усіх зразків, можна відмітити, що дія більш високих концентрацій вуглекислого газу пригнічувала ріст і розвиток культури, що зрештою призводить до загибелі клітин. Використання мультибіореакторної системи для культивування *Chlorella vulgaris* за умови підвищеної концентрації CO<sub>2</sub> дає змогу утилізувати діоксид карбону та зменшити дію стресового фактору на культуру.

В табл. 4.7 наведено склад жирних кислот, які утворюються при дії підвищеної концентрації діоксиду карбону. На рис. 4.11 – наведений хроматографічний аналіз жирних кислот, які містяться в клітинах, де як стандарт використовували відому кількість ЖК C13.

Таблиця 4.7. Жирнокислотний склад мікроводоростей, після обробки газовими викидами, що містять  $8 \pm 2\% \text{ CO}_2$ .

Жирна кислота	SBS	MBS 1	MBS 2	MBS 3	MBS 4	MBS 5	контроль
C14:0	0,47±0,02	0,42±0,02	0,43±0,02	0,43±0,02	0,41±0,02	0,40±0,02	1,73±0,09
C14:1	0,26±0,01	-	-	-	-	-	1,93±0,10
C16:0	28,55±1,43	30,98±1,55	27,07±1,35	26,68±1,33	27,26±1,36	28,11±1,41	22,33±1,12
C16:1	5,52±0,28	3,39±0,17	4,36±0,22	4,69±0,23	4,09±,20	2,20±0,11	-
C17:0	-	-	-	-	-	-	2,19±0,11
C17:1	4,17±0,21	4,42±0,22	4,06±0,20	4,38±0,22	5,00±0,25	6,18±0,31	4,61±0,23
C18:0	0,62±0,03	-	0,53±0,03	0,53±0,03	0,47±0,02	-	0,68±0,03
C18:1 TRANS 9	3,51±0,18	2,43±0,12	2,91±0,15	3,01±0,15	2,63±0,13	2,19±0,11	1,86±0,09
C18:1 CIS 9	46,12±2,31	44,21±2,21	48,60±2,43	48,13±2,41	46,96±2,35	43,76±2,19	33,34±1,67
C18:2 CIS 9	10,78±0,54	14,15±0,71	12,02±0,60	12,15±0,61	13,19±0,66	17,16±0,86	32,01±1,60

Як видно з табл. 4.7 за дії підвищеного вмісту діоксиду карбону в газових викидах в клітинах підвищується вміст насичених жирних кислот (C16:0) і мононенасичених (C16:1, C18:1) і знижується вміст поліненасичених кислот (C18:2) в порівнянні з контролем.

Таким чином, змінюючи концентрацію  $\text{CO}_2$  в газових викидах можна впливати на метаболізм клітин мікроводоростей і відповідно на біосинтез жирних кислот.



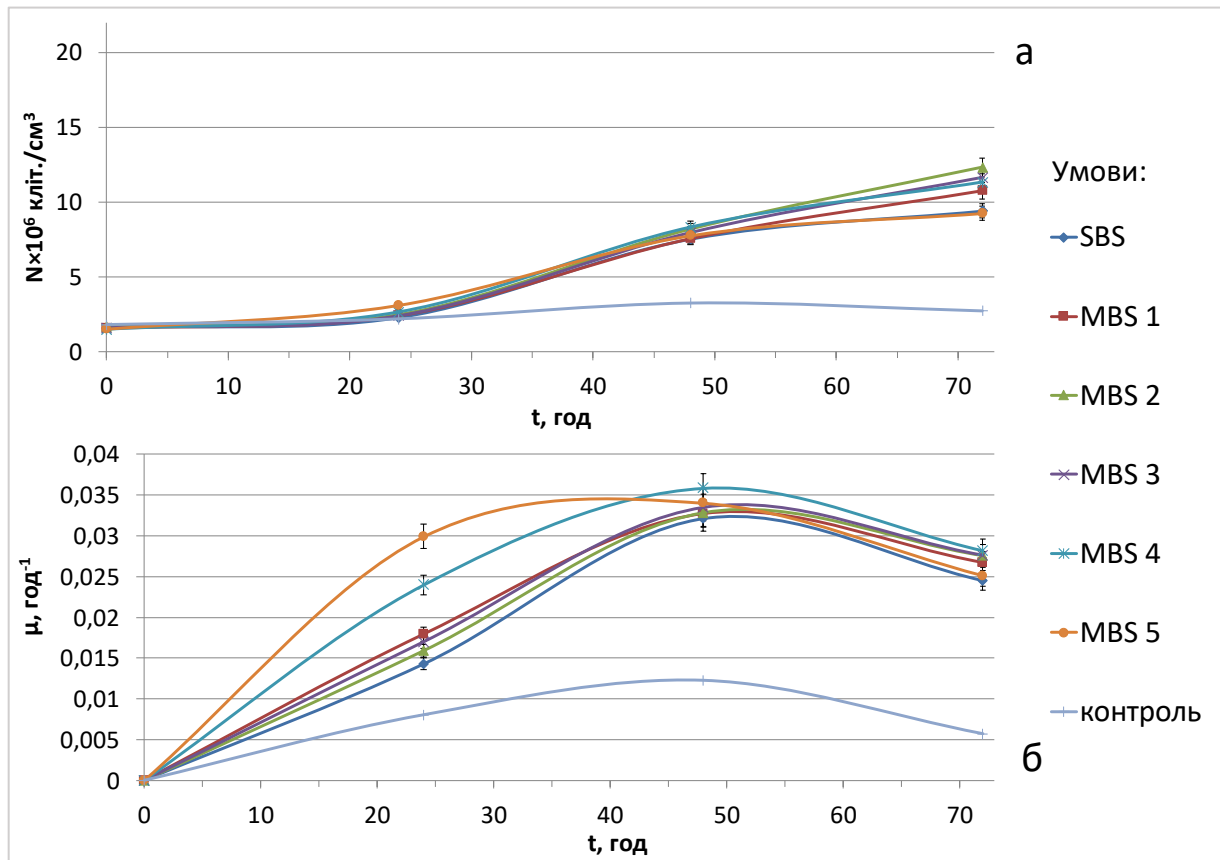


Рисунок 4.12. Зміна кількості клітин (а) та швидкості росту (б) протягом часу культивування в герметично сполучених фотобіореакторах з рециркуляцією газових викидів, що містять  $5 \pm 2\% \text{ CO}_2$ .

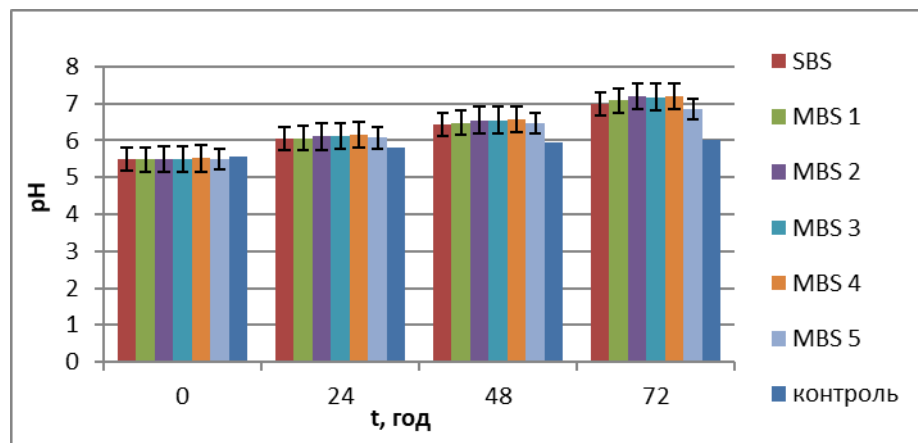


Рисунок 4.13. Зміна рН від часу культивування в герметично сполучених фотобіореакторах з рециркуляцією газових викидів, що містять  $5 \pm 2\% \text{ CO}_2$ .



На рис. 4.14 наведено вміст діоксиду карбону та кисню у газі, що надходить і виходить з фотореакторів. З рис. 4.14 видно, що використання мультибіореакторної системи зі збільшенням часу культивування дає змогу утилізувати більшу кількість вуглекислого газу порівняно з одnoreакторною.

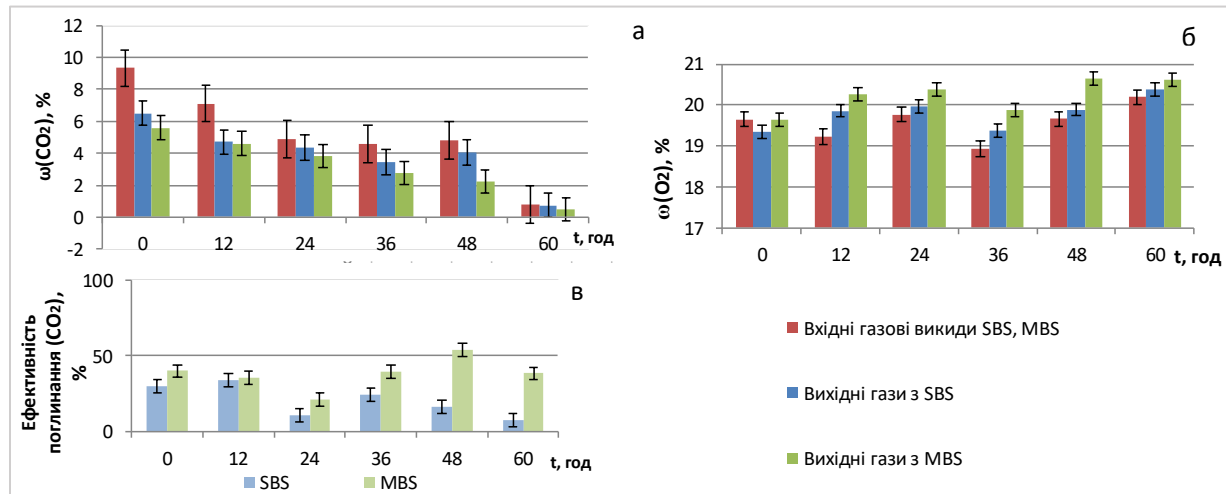


Рисунок 4.14. Вміст вуглекислого газу і кисню в газових викидах на вході і на виході одnobіореакторної SBS та мультибіореакторної MBS системи. Ефективність поглинання CO<sub>2</sub> протягом часу дослідження.

Порівняно з попередньою серією, де вміст вуглекислого газу у газових викидах становив  $8 \pm 2\%$ , при дії газових викидів з вмістом CO<sub>2</sub>  $5 \pm 2\%$ , спостерігається більше споживання азоту з середовища (табл. 4.5, 4.8), підвищення виходу сухої біомаси для всіх систем (табл. 4.6, 4.9). Вихід біомаси для всіх реакторів у 3 рази більше, ніж для контролю. Також біомаса характеризується вищим вмістом елементарного нітрогену (табл. 4.10), порівняно з контролем, що свідчить про відсутність стресових умов і біосинтез білків. Зміна метаболізму в бік біосинтезу білків також підтверджується зниженням вмісту ліпідів (табл. 4.9), значення яких наближається до вмісту ліпідів в контрольному зразку, крім одnobіореакторної системи.

Таблиця 4.8. Вміст загального азоту, органічного та неорганічного карбону в культуральному середовищі на 4 добу культивування після обробки газовими викидами, що містять  $5 \pm 2\%$  CO<sub>2</sub>.

Зразок	Загальний нітроген, мг/дм <sup>3</sup>	Загальний органічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	Загальний карбон, мг/дм <sup>3</sup>	Неорганічний карбон, мг/дм <sup>3</sup>
SBS	514,5±25,7	17,7±0,9	50,1±2,5	32,4±1,6
MBS 1	534,8±26,7	18,1±0,9	48,6±2,4	30,5±1,5
MBS 2	515,8±25,8	38,1±1,9	68,9±3,4	30,9±1,5
MBS 3	494,0±24,7	20,7±1,0	49,1±2,5	28,4±1,4
MBS 4	518,5±25,9	21,0±1,0	48,5±2,4	27,6±1,4
MBS 5	533,0±26,7	19,6±1,0	42,5±2,1	22,9±1,1
контроль	671,3±33,6	25,3±1,3	43,9±2,2	18,6±0,9

Таблиця 4.9. Концентрація сухої біомаси та ліпідів на 4 добу культивування після обробки газовими викидами, що містять  $5 \pm 2\%$  CO<sub>2</sub>.

Зразок	Концентрація сухої біомаси, г/дм <sup>3</sup>			Вміст ліпідів	
	Сухої маси	Органічної маси	Мінеральної маси	г/дм <sup>3</sup>	%
SBS	0,89±0,04	0,79±0,04	0,104±0,005	0,058±0,003	6,46±0,32
MBS 1	0,87±0,04	0,77±0,04	0,095±0,005	0,035±0,002	3,98±0,20
MBS 2	0,93±0,05	0,84±0,04	0,092±0,005	0,026±0,001	2,78±0,14
MBS 3	0,95±0,05	0,85±0,04	0,99±0,005	0,032±0,002	3,41±0,17
MBS 4	0,93±0,05	0,83±0,04	0,097±0,005	0,030±0,002	3,22±0,16
MBS 5	0,79±0,04	0,71±0,04	0,078±0,004	0,038±0,002	4,77±0,24
контроль	0,28±0,01	0,25±0,01	0,023±0,001	0,012±0,001	4,29±0,21

Концентрація ліпідів у біомасі, вирощеній в одноклітинній системі на 50 % більша (що пов'язано з одночасним впливом вуглекислого газу на одиничний об'єм культурального середовища SBS), ніж в контрольному зразку.

Таким чином, змінюючи концентрацію CO<sub>2</sub> в газових викидах можна впливати на метаболізм клітин мікроводоростей. При зниженні вмісту діоксиду карбону в газових викидах відбувається синтез білків, при підвищенні його концентрації – синтез запасних енергетичних речовин.

Хлорела, що піддавалась впливу димових газів, містить вищий вміст азоту, карбону та водню (табл. 4.10), порівняно з контролем, а отже багата пігментами та білком, які мають велике значення для розробки біотехнології отримання речовин для харчової, ветеринарної, сільськогосподарської промисловості. За умов підвищеного вмісту CO<sub>2</sub> в газових сумішах в клітинах підвищується вміст хлорофілу, що може забезпечити більше фотосинтетичних ділянок для поглинання світла. Це забезпечує більше енергії для фіксації CO<sub>2</sub> та споживання додаткового внутрішньоклітинного CO<sub>2</sub> [52].

Таблиця 4.10. Відсотковий склад азоту, карбону, водню та сірки в сухій біомасі.

Зразок	N %	C %	H %	S, %
SBS	8,5±0,4	49,1±2,5	6,7±0,3	0,31±0,2
MBS 1	8,1±0,4	49,2±2,5	6,8±0,3	0,22±0,1
MBS 2	8,6±0,4	48,8±2,4	6,8±0,3	0,22±0,1
MBS 3	8,4±0,4	49,5±2,5	6,9±0,3	0,25±0,1
MBS 4	8,6±0,4	49,2±2,5	6,8±0,3	0,27±0,1
MBS 5	8,5±0,4	49,6±2,5	6,9±0,3	0,26±0,1
контроль	6,0±0,3	28,7±1,4	4,5±0,2	0,29±0,1

В табл. 4.11 та рис. 4.15 наведено склад жирних кислот ліпідів мікроводоростей *Chlorella vulgaris*, що утворились при культивуванні за використання газових викидів з вмістом  $5 \pm 2\%$  CO<sub>2</sub>. Переважаючими жирними кислотами у складі ліпідів для однобіореакторної і мультибіореакторної систем є пальмітинова (C16:0), олеїнова (C18:1 CIS 9), лінолева (C18:2 CIS 9). По відношенню до контролю, збільшується частка C18:1 і зменшується частка C18:2. Також по відношенню до культивування клітин за дії газових викидів з концентрацією  $8 \pm 2\%$  CO<sub>2</sub> збільшується частка C18:2 кислот і знижується C16:0.

Таблиця 4.11. Жирнокислотний склад (%) мікроводоростей при культивуванні при дії газових викидів, що містять  $5 \pm 2\%$  CO<sub>2</sub>.

Жирна кислота	SBS	MBS 1	MBS 2	MBS 3	MBS 4	MBS 5	контроль
C14:0	1,41±0,07	1,16±0,06	2,56±0,13	1,70±0,09	1,42±0,07	1,21±0,06	1,73±0,09
C14:1	1,31±0,07	1,00±0,05	2,05±0,10	1,92±0,10	1,35±0,07	1,15±0,06	1,93±0,10
C15:0	1,04±0,05	-	-	-	-	-	-
C15:1	1,86±0,09	1,14±0,06	-	1,48±0,07	-	1,24±0,06	-
C16:0	18,87±0,94	23,12±1,16	22,02±1,10	20,27±1,01	20,94±1,05	19,49±0,97	22,33±1,12
C16:1	1,19±0,06	0,41±0,02	-	-	-	0,41±0,02	-
C17:0	-	-	-	-	3,45±0,17	-	2,19±0,11
C17:1	4,01±0,20	3,81±0,19	3,65±0,18	4,07±0,20	3,35±0,17	2,68±0,13	4,61±0,23
C18:1 TRANS 9	0,94±0,05	1,86±0,09	2,27±0,11	2,18±0,11	3,06±0,15	2,30±0,12	1,86±0,09
C18:1 CIS 9	44,65±2,23	44,71±2,24	44,58±2,23	44,37±2,22	44,63±2,23	51,38±2,57	33,34±1,67
C18:2 CIS 9	24,73±1,24	22,79±1,14	22,88±1,14	24,02±1,20	21,79±1,09	20,15±1,01	32,01±1,60

Насичені та ненасичені жирні кислоти становили відповідно 26,3 % та 73,3 % від загального вмісту ліпідів в умовах барботування повітрям. При культивуванні

мікроводоростей за дії газових викидів з вмістом  $8 \pm 2\%$  CO<sub>2</sub> частки насичених C16:0 кислот зросли на 5-9%, ненасичених жирних кислот C18:1 - на 11-16%, а C18:2 знизились на 15-22 %. Причому, в однобіореакторній системі, різниця між кількістю C16:0 та C18:1 більша, ніж в мультибіореакторній системі. При чому зі зменшення вмісту діоксиду карбону в газовій суміші при переході по фотобіореакторах різниця між вищенаведеними кислотами зменшується, що співпадає з більшим навантаженням вуглекислим газом перших реакторів (рис. 4.16, а).

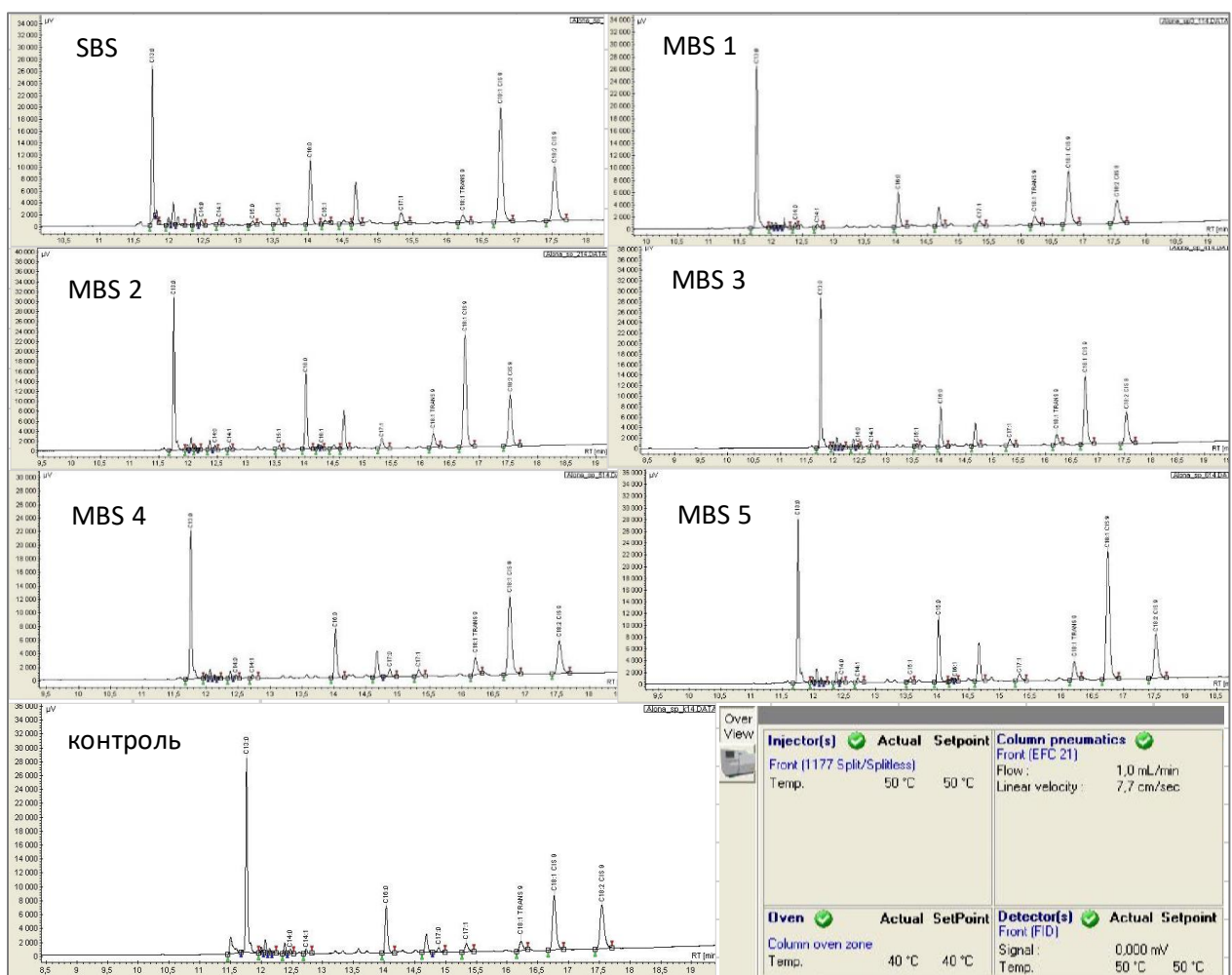


Рисунок 4.15. Хроматографічний аналіз жирних кислот клітин мікроводоростей, що утворились при культивуванні за використання газових викидів з вмістом діоксиду карбону  $5 \pm 2\%$ .

При барботуванні газовими викидами, що містять  $5 \pm 2\%$   $\text{CO}_2$  протягом 3 діб (рис. 4.16, б), частки ненасичених жирних кислот C18:1 зросли на 12-18%, ненасичених C18:2 – зменшились на 7-12%, тоді, як кількість насичених жирних кислот коливались в межах 2-3% відносно контролю (рис. 4.16, б).

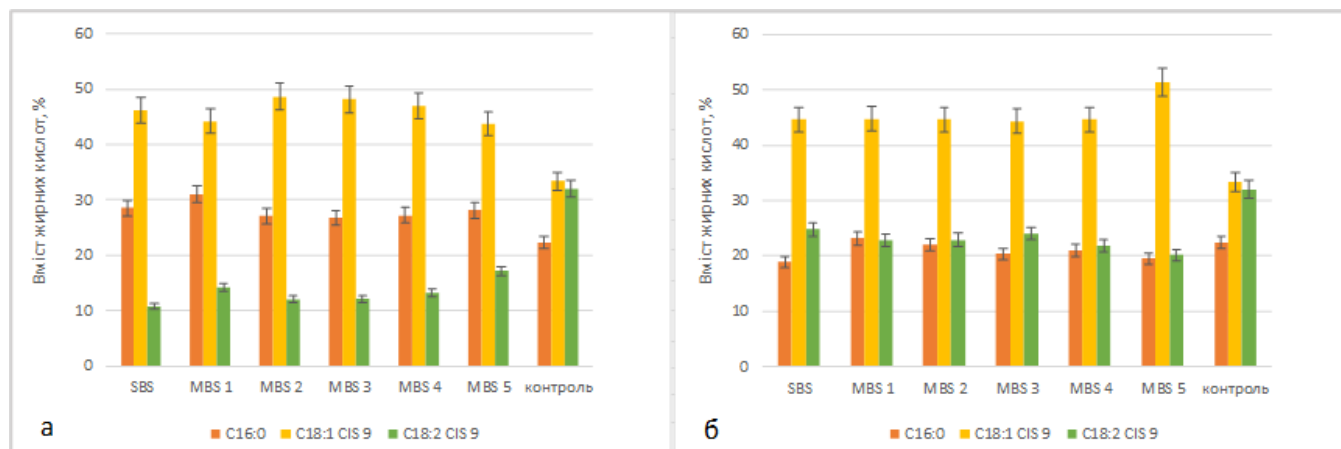


Рисунок 4.16. Вміст переважаючих видів жирних кислот в ліпідах мікроводоростей, після обробки газовими викидами, що містять (а) –  $8 \pm 2\%$   $\text{CO}_2$ , (б) –  $5 \pm 2\%$   $\text{CO}_2$ .

Серед усіх типів жирних кислот, C16-C18 ЖК були домінуючими за використання як джерела карбону повітря та димових газів і становили понад 85% загального вмісту ЖК. Пальмітинова кислота (C16:0) і ненасичені олеїнова та лінолева кислоти (C18:1 CIS 9, C18:2 CIS 9) були основними компонентами ліпідів (табл. 4.7 та 4.11). Варто зазначити, що хоча абсолютний вміст C18 збільшився при пропусканні газових викидів, але кількість C16 збільшилися у зразках, що вирощувались при більшій концентрації вуглекислого газу.

Виходячи з наведених даних можна констатувати, що підвищення вмісту  $\text{CO}_2$  в газових викидах в 1,6 разів (відносно 5%) призводить до підвищеного синтезу ліпідів в мікроводоростях в 2 рази, зниження біомаси в 2 рази для однобіореакторної системи. За використання мультибіореакторної системи підвищується вихід біомаси на 7-47% (третій реактор) по відношенню до однобіореакторної, в залежності від

концентрації вуглекислого газу (47% для вищої концентрації). За використання газових викидів з вмістом CO<sub>2</sub> 5% – підвищується біосинтез білків культурою мікроводоростей *Chlorella vulgaris*. Тобто використання газових викидів з різним вмістом CO<sub>2</sub> дає змогу впливати на метаболізм мікроводоростей і спрямовувати синтез на бажані продукти.

### 4.3 Вплив газових викидів з вугільної ТЕЦ

Масштабована пілотна установка для утилізації газових викидів робочим об'ємом 100 дм<sup>3</sup> була встановлена безпосередньо в приміщенні Ольштинської ТЕЦ. Було організоване безперервне барботування повітрям для перемішування і подача газових викидів. Час подачі і об'єм газів, які надходили до реактора, наведено в табл.4.12. Було організовано дві серії дослідів, перша – з додатковою фільтрацією/десульфуризацією газів (процес описаний в розділі 2.3), а друга – з безпосередньою подачею газових викидів до біореактора, але контролем рН, внаслідок чого подача газів припинялася при відхиленні кислотності в межах 0,2 (рН = 6,5). Також в обох випадках застосовувалась додаткова безперервна рециркуляція газів з реактора в темпі барботування для більш повної його утилізації.

Таблиця 4.12. Характеристики подачі газів з ТЕЦ в культуральне середовище

Барботування і час роботи	З додатковою фільтрацією	Пряме надходження газових викидів
Барботування повітрям (безперервне), дм <sup>3</sup> /хв	1200±60	1200±60
Подача газових викидів, дм <sup>3</sup> /хв	480±24	400±20
Час роботи насоса для подачі газових викидів, хв	1440±72	135±7
Сумарна кількість використаних газових викидів, дм <sup>3</sup>	11520±576 за 11 діб	900±45 за 9 діб

Барботування і час роботи	З додатковою фільтрацією	Пряме надходження газових викидів
Вміст CO <sub>2</sub> в газових викидах на вході в реактор, %	4,6±0,2	5,1±0,3
Вміст CO <sub>2</sub> після одноразового пропускання крізь колону реактора, %	3,5±0,2	4,6±0,2
Кількість поданого CO <sub>2</sub> за час дослідження, дм <sup>3</sup>	529,9±26,5 за 11 діб	45,9±2,3 за 9 діб

Усереднений склад газових викидів ТЕЦ, де проводився забір газів, протягом проведення експериментів був таким (дані надано МРЕС Sp. z o. в Ольштині): SO<sub>2</sub> – 16,15 ± 2 ppm, NO<sub>x</sub> (мається на увазі оксид і діоксид азоту в перерахунку на NO<sub>2</sub>) – 83,13 ± 10 ppm, CO – 154,59 ± 20 ppm, O<sub>2</sub> – 6,8 ± 1,2 %, пил – 5 ± 1 мг/м<sup>3</sup>, температура 107,2 ± 10 °C, середня вологість 11,9 ± 0,6 об.%. Варто зазначити, що на самому підприємстві газу проходили попередню фізико-хімічну очистку для дотримання норм і стандартів викидів в атмосферу.

З таблиці 4.12 видно, що ефективність поглинання CO<sub>2</sub> після одноразового пропускання за попередньої десульфуризації становить 24%, а використання періодичної подачі газових викидів з підтриманням сталого рН=6,5, складає 10 %.

Концентрації хлорофілу *a* наведено в табл. 4.13. За використання калібрувальної кривої (рис.3.5) було розраховано концентрацію клітин та швидкість росту культури мікроводоростей, графічне зображення яких наведено на рис. 4.16. Спостерігається ріст і розвиток культури мікроводоростей в перші 4 доби експерименту. Вищий приріст біомаси характерний для культивування при барботуванні фільтрованими газовими викидами, порівняно з контролем, оскільки середовище насичується поживними речовинами з газів. Проте далі відбувається пересичення середовища компонентами газових викидів, відбувається накопичення метаболітів і приріст знижується. В контрольному зразку приріст біомаси зберігається постійний. За тривалого культивування в при дії не очищених газових викидів (рис. 4.16, б) спостерігається вище значення приросту, порівняно зі зразком



(а), не зважаючи на відсутність фільтрації вхідних газових викидів, оскільки при досягненні гранично низьких меж кислотності середовища, подача газів припиняється до настання відновлення рН (дія відбувається щоразу автоматично, за допомогою рН-комп'ютера). Тому загальна кількість введених газових викидів різниться в понад десять разів (табл.4.12).

Таблиця 4.13. Загальна концентрація хлорофілу *a*, мкг/дм<sup>3</sup> на початку і в кінці експериментів.

Варіант досліджу	З додатковою фільтрацією				Прямий потік газу	
Час, годин	0	24	96	264	0	192
Хлорофіл (газові викиди), мкг/дм <sup>3</sup>	2065 ±103	3570 ±179	5090 ±255	7425 ±371	343±17	4570±229
Хлорофіл (контроль, повітря), мкг/дм <sup>3</sup>	1810 ±91	2675 ±134	4070 ±204	13160 ±658	220±11	7045±352

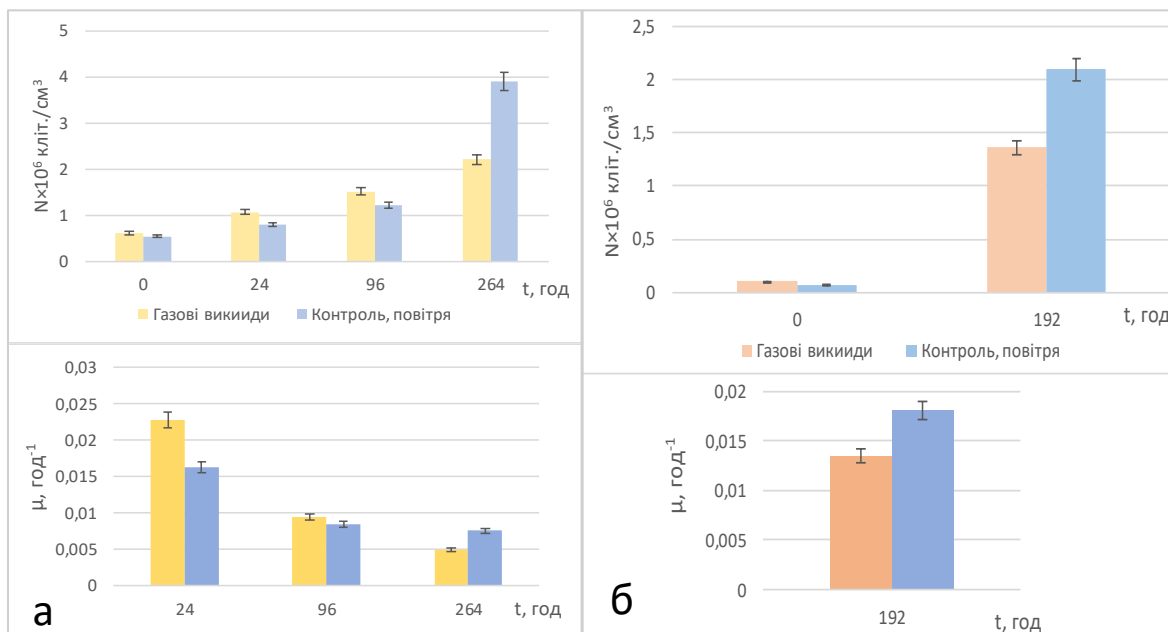


Рисунок 4.16. Концентрація клітин та швидкість росту протягом часу експериментів (а – з додатковою фільтрацією, б – прямий потік газових викидів).

В таблицях 4.14, 4.15 наведена динаміка змін поживних компонентів в культуральних середовищах з додатковою фільтрацією та з прямим потоком газових викидів протягом культивування, що свідчить не лише про поглинання їх мікрободоростями, але і про накопичення метаболітів в культуральному середовищі. Як видно з табл. 4.14, 4.15 мікрободорості надають перевагу амонію (що не потребує додаткових енергетичних витрат на хімічні перетворення) в якості джерела азоту і використовують його для синтезу амінокислот, а не нітрати, рівень яких лишається майже незмінним. Вміст сульфатів в культуральному середовищі в усіх варіантах пов'язаний з його початковим вмістом в розчинних добривах, що використовувались в якості поживного середовища. За однакові проміжки часу (7 та 8 діб культивування) спостерігається поглинання іонів сульфату за використання очищених газових викидів (табл. 4.14). За умов використання газових викидів поглинання сульфатів на 15 % нижче, ніж у контролі. Проте, в контрольному зразку міститься сульфат, внесений на початку культивування, в той час, як за використання газових викидів відбувається постійне надходження діоксиду сульфуру. В другому варіанті (табл. 4.15) різниця в поглинанні сульфатів складає 2%, що знаходиться в межах похибки. Рівень поглинання сульфат-іонів подібний до контрольного зразку першого варіанту. Тобто, за умов періодичної подачі газових викидів з дотриманням раціонального значення рН, діоксид сульфуру, який надходить з газовими викидами не чинить суттєвого впливу на лужно-кислотного баланс середовища і культивування мікрободоростей.

Таблиця 4.14. Динаміка зміни компонентів культурального середовища протягом вирощування культури при подачі газових викидів з додатковою фільтрацією. Умовні позначення: ГВ – газові викиди, К – контроль, повітря н/д – немає даних.

Умови культивування	Час, год.	Загальний азот, мг/дм <sup>3</sup>	Загальний фосфор, мг/дм <sup>3</sup>	Фосфати, мг/дм <sup>3</sup>	Нітрати, мг/дм <sup>3</sup>	Нітрити, мг/дм <sup>3</sup>	Амоній, мг/дм <sup>3</sup>	Сульфіти, мг/дм <sup>3</sup>
ГВ	0	155,4±7,8	25,4±1,3	24,8±1,2	67,4±3,4	1,00±0,05	82,6±4,1	н/д
К	0	155,4±7,8	9,0±0,5	9,0±0,5	63,8±3,2	3,1±0,2	75,0±3,8	н/д
ГВ	24	н/д	14,3±0,7	8,3±0,4	63,6±3,2	5,6±0,3	74,4±3,7	н/д
К	24	н/д	23,6±1,2	22,8±1,1	63,2±3,2	1,8±0,1	80,0±4,0	н/д
ГВ	96	165,0±8,3	16,4±0,8	н/д	70,6±3,5	31,6±1,6	34,0±1,7	322,0±16,1
К	96	188,5±9,4	21,0±1,1	н/д	67,0±3,4	11,6±0,6	61,0±3,1	346,0±17,3
ГВ	264	н/д	22,4±1,1	20,4±1,0	66,0±3,3	30,6±1,5	33,0±1,7	275,5±13,8
К	264	н/д	17,5±0,9	16,9±0,8	68,0±3,4	24,9±1,2	25,4±1,3	246,0±12,3

Таблиця 4.15. Вміст компонентів культурального середовища за періодичної подачі газових викидів в залежності від закислення. (ГВ – газові викиди, К – контроль, повітря).

Умови культивування	Час, год.	Загальний азот, мг/дм <sup>3</sup>	Загальний фосфор, мг/дм <sup>3</sup>	Фосфати, мг/дм <sup>3</sup>	Нітрати, мг/дм <sup>3</sup>	Нітрити, мг/дм <sup>3</sup>	Амоній, мг/дм <sup>3</sup>	Сульфіти, мг/дм <sup>3</sup>
ГВ	0	156,2±7,8	24,1±1,2	23,1±1,2	67,2±3,4	0,38±0,02	76,1±3,8	285,0±14,3
К	0	148,0±9,4	17,0±0,9	16,6±0,8	64,4±3,2	0,39±0,02	75,0±3,8	279,0±14,0
ГВ	192	121,2±6,1	19,0±1,0	18,9±0,9	67,4±3,4	31,7±1,6	24,4±1,2	228,5±11,4
К	192	112,0±5,6	15,5±0,8	15,6±0,8	59,8±3,0	30,4±1,5	19,1±1,0	229,0±15

Для визначення візуальних змін в культурах, що вирощували під впливом газових викидів та без такого впливу застосовували мікроскопіювання зразків, в тому числі з фарбуванням і спостереженням у флуорисцентному світлі для визначення накопичення ліпідів мікробами.

З рис. 4.17 бачимо, що клітини культури, яку вирощували під впливом газових викидів, внаслідок стресу зменшуються в розмірах, але містять дещо більше ліпідів. Світіння хлорофілу (помаранчевий) яскравіше виявляється в культурі, яка підлягала обробці газовими викидами, що можна пояснити активним процесом фотосинтезу в клітинах. Підвищений синтез хлорофілу в клітинах *Chlorella* було виявлено також іншими дослідниками [52] під час культивування за використання димового газу, що дозволяло ефективніше поглинати світло і, як наслідок, фіксувати більше CO<sub>2</sub>.

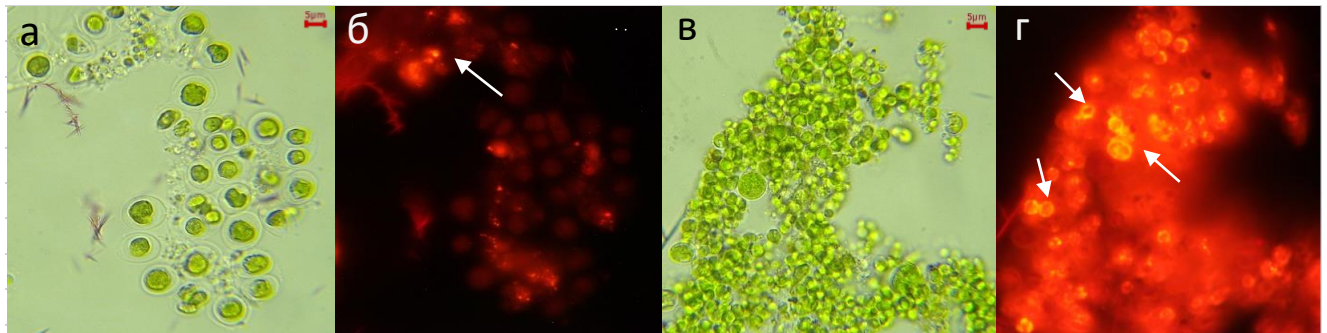


Рисунок 4.17. Мікроскопіювання (збільшення  $\times 500$ ) культури у денному (а, в) і флуоресцентному (б, г) світлі для виявлення вкраплень ліпідів (жовті). (а, б) – контроль, повітря, (в, г) – газові викиди.

Не зважаючи на нижчий приріст біомаси мікроводоростей за використання газових викидів, *Chlorella vulgaris* здатна до утилізації газових викидів з підвищеним вмістом CO<sub>2</sub>, при цьому відбувається накопичення ліпідів. Використання додаткового очищення газових викидів дозволяє підвищити їх утилізацію. Періодична подача викидів, за якої підтримується стаке рН, підвищує приріст біомаси в 2 рази.

#### 4.4 Утилізація мікроводоростями і ціанобактеріями газових викидів після спалювання біогазу

Звичайно, газові викиди не є стабільними за своїм складом, особливо це залежить від виду використовуваного палива. Всі розглянуті вище варіанти були досліджені за використання газових викидів, отриманих після спалювання вугілля. Тому було завдання дослідити, яким чином вплине на приріст мікроводоростей барботування газовими викидами, отриманими після спалювання біогазу.

В роботі [89] використовували *Chlorella vulgaris* для утилізації газових викидів після спалювання біогазу. За таких умов підвищувалась швидкість росту біомаси, досягнувши  $84,6 \pm 3,7$  мг/ дм<sup>3</sup>·добу, але культура виявилася високочутливою до зниження рН та відносно швидко досягала фази розпаду популяції *C. vulgaris*. При цьому мікроводорості ефективно засвоювали CO<sub>2</sub>, знижуючи його концентрацію з  $13 \pm 1\%$  до  $1,0 \pm 0,5\%$  на виході з фотобіореактора. [89]

Для з'ясування перспективності використання ціанобактерій *Arthrospira platensis* для утилізації газових викидів після спалювання біогазу. Для порівняння використовували культуру *Chlorella vulgaris*.

Вибір для дослідження *Arthrospira platensis* ґрунтувався на тому, що цей вид володіє толерантністю до мінливих умов середовища та має високу адаптивність до складних умов розвитку, характеризується відносно простим вирощуванням, а також швидким темпом росту, клітини можуть використовувати широкий спектр світла, стійкі до низьких рівнів кисню та витримують коливання рН та високих температур. Підтримувати чистоту культури легко, оскільки зростання біомаси викликає значне підвищення рН культурального середовища. Це ефективно пригнічує ріст інших конкуруючих організмів, включаючи мікроводорості, гриби та найпростіші. Наведені вище аргументи свідчать про значний потенціал для практичного застосування технологій утилізації газових викидів та інших забруднюючих речовин на основі використання біомаси *A. platensis*.

Було доведено, що лише деякі види мікроводоростей переносять високі рівні  $\text{SO}_x$  і  $\text{NO}_x$ . Тому відбір штамів є важливим для ефективності фіксації  $\text{CO}_2$  з газових викидів. Еврибіонтні та стійкі до суворих умов середовища види *Chlorella sp.* і ціанобактерії, включаючи *A. platensis*, також мають дуже високий потенціал у фіксації  $\text{CO}_2$  з газових викидів, тому вважаються дуже перспективними [25].

Початкова концентрація біомаси ціанобактерій становила близько 275 мг/дм<sup>3</sup>, атмосферне повітря подавалось з продуктивністю 10,8 дм<sup>3</sup>/хв, а газові викиди – 28 см<sup>3</sup>/хв, при цьому, робочий об'єм фотобіореактора складав 10 дм<sup>3</sup>. Для порівняння, у дослідженнях з хлорелою, початкова концентрація біомаси становила 40 мг/дм<sup>3</sup>, атмосферне повітря подавалось з продуктивністю 0,1 дм<sup>3</sup>/хв, а газові викиди – 0,3 см<sup>3</sup>/хв, при робочому об'ємі реактора 1 дм<sup>3</sup> [89]. Тобто за використання хлорели інтенсивність барботування була в десять разів меншою відносно об'єму, що компенсувалось майже в 7 разів меншою початковою концентрацією біомаси. Тривалість дослідів становила 20 та 19 діб відповідно.

Таблиця 4.16 Порівняння складу газів, що надходять до культурального середовища в залежності від використовуваної культури.

Культура	<i>Chlorella vulgaris</i> [89]				<i>Arthrospira platensis</i>			
Варіант дослідж.	Контрольний зразок з повітрям		Реактор з циркуляцією газу		Контрольний зразок з повітрям		Реактор з циркуляцією газу	
Компонент	вхід	вихід	вхід	вихід	вхід	вихід	вхід	вихід
CO <sub>2</sub> , %	0,039 ±0,001	0,031 ±0,001	13,0±1,0	1,0±0,5	0,040 ±0,002	0,031 ±0,002	15,7±1,9	1,3±0,7
N <sub>2</sub> , %	78,1±0,1	78,1±0,1	76,2±0,4	77,9±0,4	78,2±0,1	78,1±0,7	76,3±0,7	77,3±0,9
O <sub>2</sub> , %	20,9±0,1	21,2±0,1	9,2±0,3	21,4±0,1	20,9±0,1	21,4±0,2	7,1±1,5	21,2±0,3
CO, ppm	-	-	1,4±0,2	-	-	-	112±21	-
NO <sub>x</sub> , ppm	42±3	-	150±20	-	22,0±2	-	130±17	-
SO <sub>x</sub> , ppm	19±2	-	1200±70	-	19,0±2	-	91±2	-

З таблиці 4.16 видно, що утилізація вуглекислого газу становила  $92,3 \pm 4,6$  % культурою *C. vulgaris*, а у випадку *A. platensis* –  $91,7 \pm 4,6$  %. При цьому, кислотність середовища в обох випадках варіювалась від  $7,0 \pm 0,2$  на початку до  $9,2 \pm 0,2$  на десятий день дослідження, що свідчить про відсутність надмірного постачання газів, що призводять до закислення середовища і вони засвоювались клітинами.

Аналіз вмісту хлорофілу *a* (табл. 4.17) у випадку культивування *A. platensis* показав, що використання газових викидів є рентабельним у короткостроковій перспективі. Однак, культура, що живиться газовими викидами, швидко переходить у фазу відмирання популяції *A. platensis* лише через три дні стабільного росту, що вимагає ретельного моніторингу концентрації ціанобактерій. В основному це визначається швидким переходом до фази загибелі та динамічним зниженням біомаси після проходження стабільної фази на 12-15 день культивування. Аналогічна ситуація спостерігалась і у дослідженні з культурою *C. vulgaris* [89].

Таблиця 4.17. Склад сухої біомаси *Chlorella vulgaris* та *Arthrospira platensis*

Культура	<i>Chlorella vulgaris</i> [89]		<i>Arthrospira platensis</i>	
Параметри	Контроль-ний зразок з повітрям	Реактор з циркуляцією газу	Контроль-ний зразок з повітрям	Реактор з циркуляцією газу
Вміст хлорофілу <i>a</i> на початку/на піку культивування, мг/дм <sup>3</sup>	$0,20 \pm 0,01$ / $7,1 \pm 0,4$	$0,20 \pm 0,01$ / $6,9 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,05$ / $6,7 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,05$ / $6,6 \pm 0,3$
Тверді летючі речовини, % сухої маси	$90,6 \pm 2,0$	$91,1 \pm 1,2$	$93,4 \pm 0,9$	$92,9 \pm 1,3$
Тверді мінеральні речовини, % сухої маси	$9,4 \pm 0,6$	$8,9 \pm 1,2$	$6,6 \pm 1,0$	$7,1 \pm 1,5$

Культура	<i>Chlorella vulgaris</i> [89]		<i>Arthrospira platensis</i>	
Параметри	Контроль-ний зразок з повітрям	Реактор з циркуляцією газу	Контроль-ний зразок з повітрям	Реактор з циркуляцією газу
Загальний азот, мг/г сухої маси	50,7±3,5	49,4±3,1	59,2±2,3	57,9±2,7
Загальний фосфор, мг/г сухої маси	19,9±2,3	18,7±1,7	14,1±1,1	12,9±2,5
Загальний карбон, мг/г сухої маси	504,8±52,4	511,2±39,2	643,2±27,8	631,8±46,7
Загальний органічний карбон, мг/г сухої маси	455,2±19,6	469,5±11,9	563,1±31,0	555,9±31,2
Білки, % сухої маси	29,1±1,0	30,6±1,4	37,1±1,1	36,6±1,4
Ліпіди, % сухої маси	18,9±0,9	19,4±1,7	11,4±0,7	10,9±1,9
Вуглеводи, % сухої маси	36,6±3,3	37,2±2,6	26,3±3,3	25,9±3,0

Біомаса *A. platensis* ефективно фіксувала вуглекислий газ від спалювання біогазу, його концентрація була знижена з  $15,7 \pm 1,9\%$  до  $1,3 \pm 0,7\%$  за 20 діб. Також спостерігали вищу швидкість росту біомаси в логарифмічній фазі росту та вищі концентрації ціанобактерій у фотобіореакторах відносно контролю. Приріст в експоненціальній фазі росту становив  $230 \pm 17$  мг/ дм<sup>3</sup>·день. Досягнення порогових концентрацій і значне підвищення меж рН зрештою пригнічують ріст популяції ціанобактерій. Подача газових викидів після спалювання біогазу у фотобіореактор не має значного впливу на склад біомаси з огляду на вміст твердих летючих речовин, включаючи ліпіди, білки та вуглеводи, що показано в табл. 4.17. Отже, суттєвого впливу таке джерело газових викидів на характеристики біомаси не має, оскільки вміст основних компонентів, що характеризують біомасу, був подібним до контролю.



Варто зазначити, що спалювання біогазу є менш шкідливим, ніж спалювання викопних видів палива, оскільки при спалюванні вивільняється менше токсичних сполук, що дає більше можливостей для застосування мікроводоростей в утилізації таких газових викидів.

## Висновки до 4 розділу

Вміст оксидів нітрогену і сульфуру у газових викидах чинить значний вплив на утилізацію газових викидів мікроводоростями *Chlorella vulgaris*. У водному середовищі оксиди утворюють кислоти, що призводить до зниження рН ( $\leq 4$ ). Токсична дія кислот на клітини знижує приріст біомаси і унеможлиблює ефективне споживання вуглекислого газу. Визначено максимальні граничні концентрації кислотних оксидів 15 ppm SO<sub>2</sub> та 40 ppm NO<sub>2</sub> за вмісту клітин в культуральному середовищі не менше  $85 \pm 5 \cdot 10^4$  клітин/см<sup>3</sup> на початку культивування.

Підвищення вмісту вуглекислого газу ( $>5\%$ ) у газових викидах призводить до підвищення біосинтезу ліпідів вдвічі, зниженню швидкості росту біомаси до 2 разів для однобіореакторної системи та на 10-50% у мультибіореакторній системі. Попередня десульфуризація дозволяє утилізувати газові викиди в 10 разів більших об'ємах, при цьому, ефективність поглинання CO<sub>2</sub> після одноразового пропускання становить 24%. Періодична подача газових викидів з ТЕЦ за підтримання сталого рН підвищує швидкість росту біомаси в 2 рази, порівняно з попереднім варіантом, в цьому випадку ефективність поглинання CO<sub>2</sub> складає 10 %.

Біомаса *A. platensis*, як і хлорела, ефективно поглинає газові викиди після спалювання біогазу (92% після багаторазової рециркуляції), при цьому не відбувається значних змін в її якісному складі. Показано необхідність сталого значення рН $>5$  при культивуванні за використання газових викидів, оскільки їх компоненти здатні до закислення середовища, що спричиняє зупинку росту і розвитку культури мікроводоростей та ціанобактерій.

Результати четвертого розділу увійшли до наступних наукових праць:

Dębowski, M., Zieliński, M., Vdovychenko, A., Kazimierowicz, J. (2024). The use of the autotrophic culture of *Arthrospira platensis* for CO<sub>2</sub> fixation from biogas combustion. Processes (Section Biological Processes and Systems, Special Issue Biomass Resource/Energy Utilization and Microbial Transformation Technology), 12(2), 396. <https://doi.org/10.3390/pr12020396>

Vdovychenko, A., Golub, N., Zieliński, M., & Levkun, I. (2024). Effect of Acids on Biomass Growth and Development of *Chlorella vulgaris* Culture. Innovative Biosystems and Bioengineering, 8(4), 39–47. <https://doi.org/10.20535/ibb.2024.8.4.313941>

Вдовиченко А.А., «Використання мікроводоростей для очищення газових викидів від сполук сульфуру». Матеріали XIV Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження» (Миколаїв, 17–19 вересня 2021) – 2021 – С.100-102.

Вдовиченко А.А., «Моделювання впливу оксидів азоту і сульфуру на мікроводорості для їх застосування в процесі утилізації газових викидів». IX Міжнародний молодіжний конгрес «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (28-29 березня 2024, Україна, Львів) – 2024 – С.81.

## **РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЯ УТИЛІЗАЦІЇ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ МІКРОВОДОРОСТЯМИ**

### **5.1 Графічний опис процесу утилізації газових викидів**

Алгоритм здійснення графічного опису процесу утилізації газових викидів мікроводоростями включає:

- 1) визначення швидкості росту біомаси мікроводоростей в залежності від вмісту діоксиду карбону в суміші газів, швидкості та періодичності його подачі.
- 2) визначення швидкості росту біомаси мікроводоростей в залежності від вмісту сульфатної кислоти в культуральному середовищі.
- 3) визначення швидкості росту біомаси мікроводоростей в залежності від вмісту азотної кислоти в культуральному середовищі.
- 4) врахування впливу зниження кислотності середовища на приріст біомаси мікроводоростей.

Параметри подачі газових викидів грають важливу роль в культивуванні мікроводоростей, що відображається на динаміці росту. На рис. 5.1 відображено узагальнюючу зміну швидкості росту культури з урахуванням досліджуваних параметрів: швидкості подачі, концентрації  $\text{CO}_2$  в газовій суміші та періодичності подачі газової суміші. Кольором позначена швидкість росту культури в експотенціальній фазі  $\mu$  (t) ( $\text{год}^{-1}$ ) за час експерименту t.

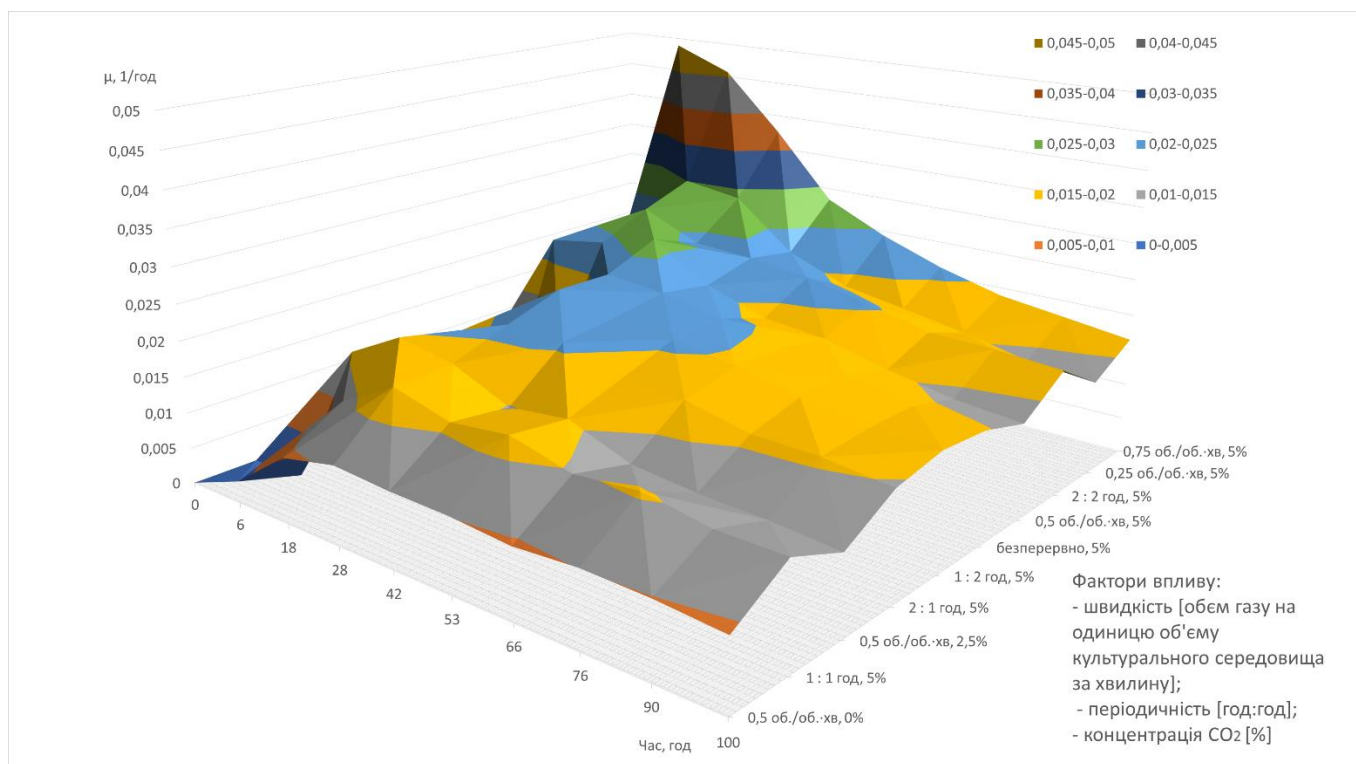


Рисунок 5.1. Залежність швидкості росту мікробіодоростей від швидкості, періодичності подачі газу, концентрації CO<sub>2</sub>, протягом часу культивування. Кольором позначена швидкість росту [год<sup>-1</sup>].

Також, розглядаючи узагальнюючий опис швидкості росту в одно- та мультиреакторних системах (SBS та MBS), спостерігаємо рівномірний розподіл в усіх реакторах, з незначним зниженням швидкості росту в однореакторних системах, що свідчить про більше їх навантаження вуглекислим газом на одиницю об'єму (рис.5.2).

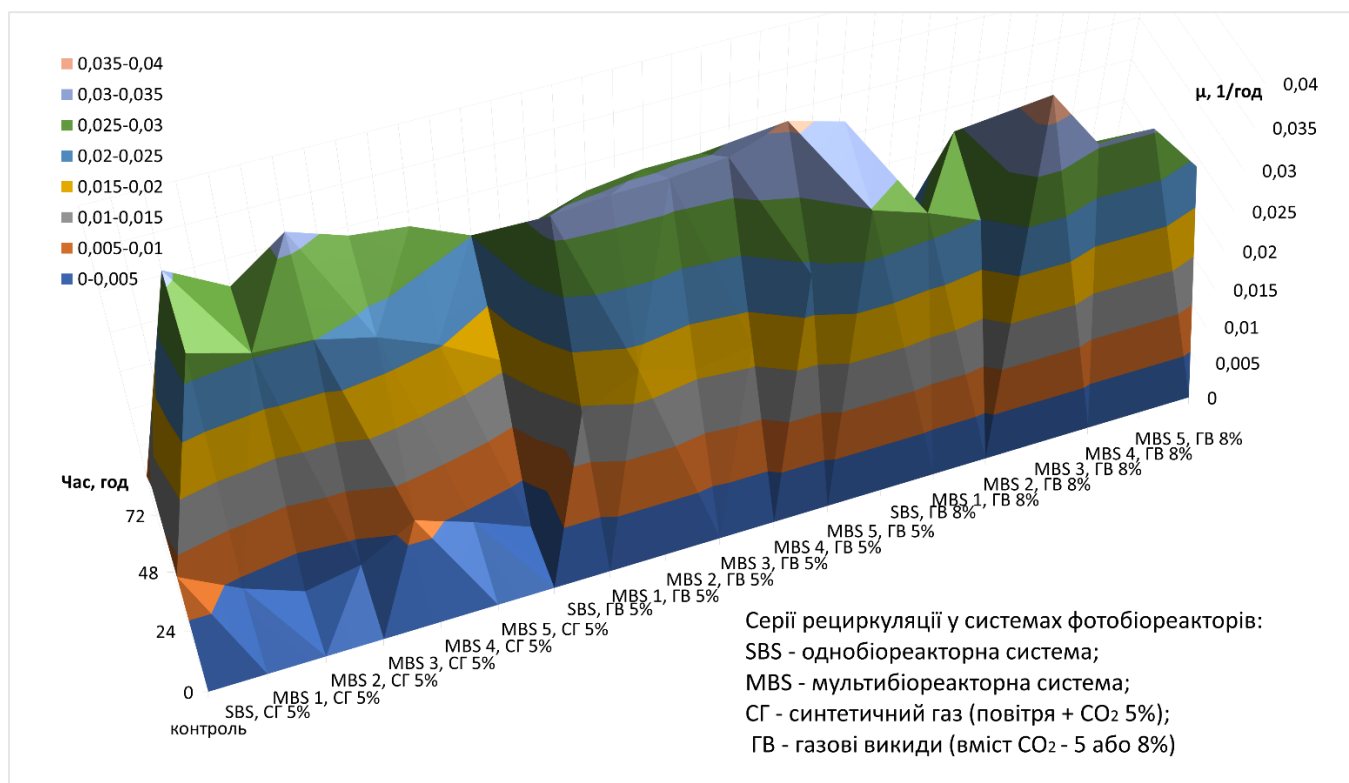


Рисунок 5.2. Залежність швидкості росту мікробіодоростей при культивуванні в одnobіореакторних (SBS) та мультибіореакторних (MBS) системах протягом часу дослідження за використання синтетичного газу та газових викидів зрізним вмістом вуглекислого газу. Кольором позначена питома швидкість росту [год<sup>-1</sup>].

Дія азотної та сульфатної кислот, при недотриманні максимально граничних меж їх вмісту в культуральному середовищі, є інгібуючою для розвитку клітин мікробіодоростей. Загальний опис швидкості росту культури за дії кислот зображено на рис. 5.3. Дія сульфатної кислоти призводила до більшої швидкості росту, порівняно з азотною, в перший день для більшості концентрацій. Але вже наступного дня при постійному введенні сульфатної кислоти відбувається різкий спад швидкості росту, що було обумовлено зниженням кислотності. За концентрацій сульфатної кислоти, коли зниження рН не перевищує 4 культура здатна витримувати токсичну дію кислоти. Згідно отриманих даних такою концентрацією для сульфатної кислоти є 0,1%, а для азотної 0,19%, при швидкості

подачі  $0,015 \text{ см}^3/\text{хв} \cdot \text{дм}^3$  культурального середовища з початковою концентрацією біомаси  $85 \pm 5 \cdot 10^4 \text{ клітин}/\text{см}^3$ .

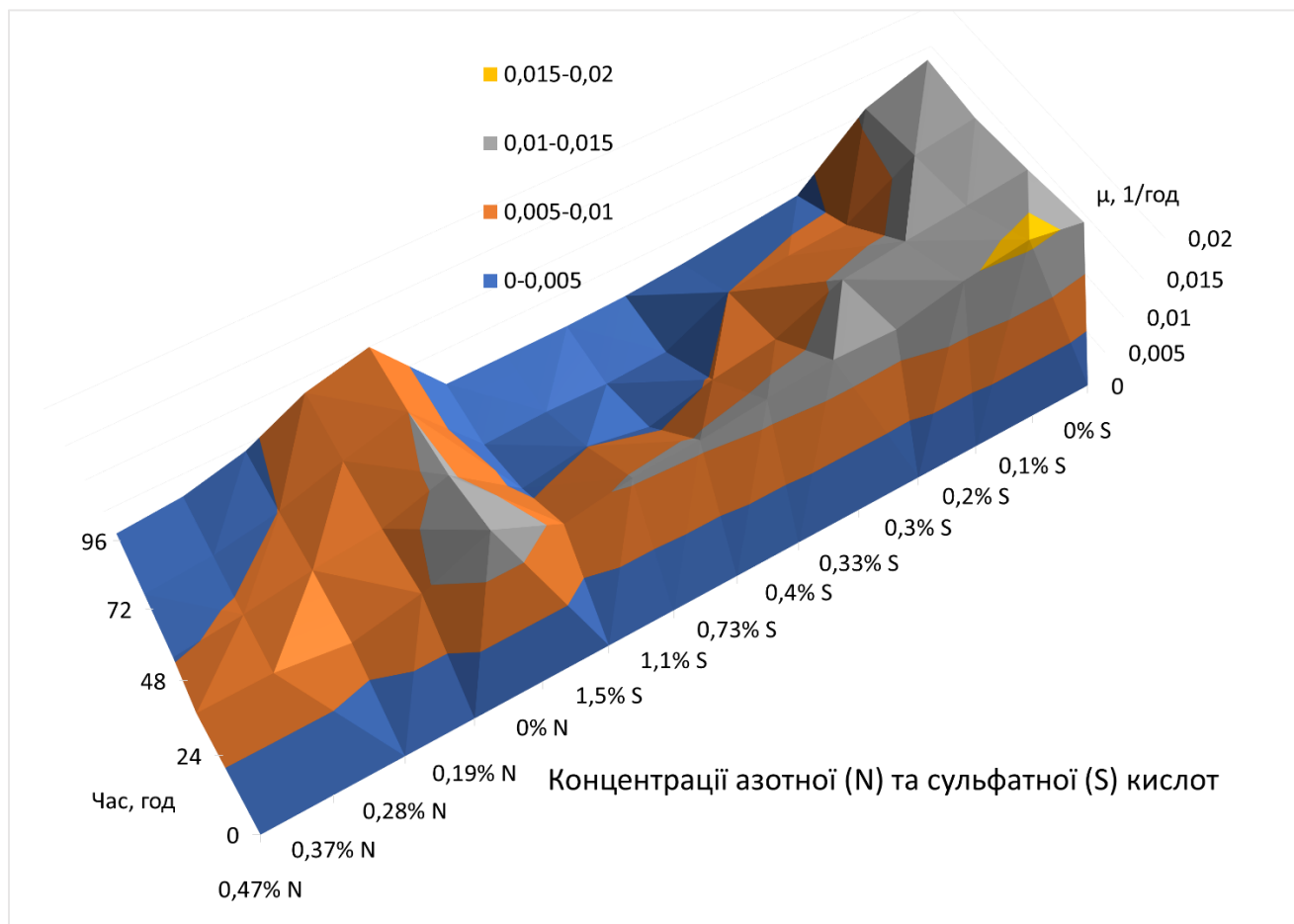


Рисунок 5.3. Залежність швидкості росту мікроводоростей від впливу концентрацій азотної (N) та сульфатної (S) кислот протягом часу культивування. Кольором позначена питома швидкість росту  $[\text{год}^{-1}]$ .

Для опису характеристик швидкості росту мікроводоростей після першої доби культивування використовувались функції, які відповідають поліномам другого ступеня, що враховують отримані дані впливу раціональної швидкості подачі газу, концентрації  $\text{CO}_2$  та періодичності (рис.5.4).

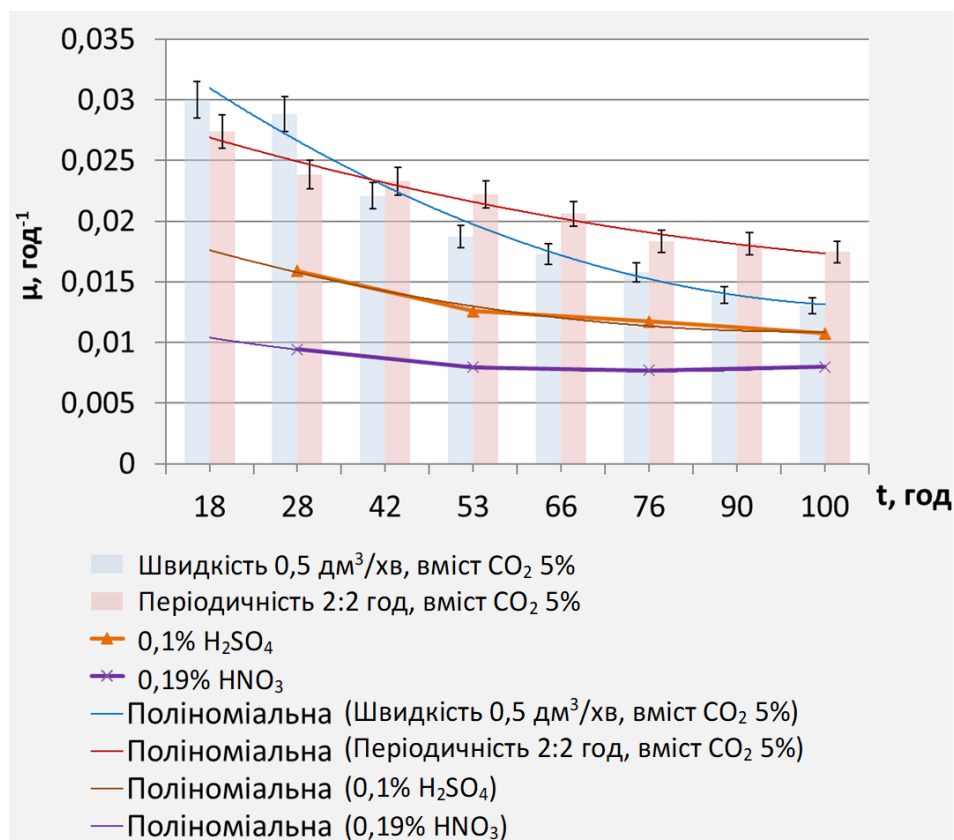


Рисунок 5.4. Графічні результати апроксимації кривих питомої швидкості росту  $\mu(t)$  від часу  $t$  за дії різних умов.

Для обраної раціональної концентрації вуглекислого газу в газових викидах, що становить 5%, і раціональної швидкості подачі газу 0,5 дм³/хв, що становить 0,25 об./об.·хв. рівняння апроксимації швидкості росту  $\mu(t)$  від часу  $t$  виглядає наступним чином:

$$\mu(t) = 0,0003t^2 - 0,0052t + 0,0359 \quad (16)$$

при цьому коефіцієнт детермінації  $R^2=0,97$ .

Для періодичності подачі газових викидів 2:2 год., апроксимація відбувається за таким законом:

$$\mu(t) = 0,0001t^2 - 0,0023t + 0,0291 \quad (17)$$

при  $R^2=0,97$

Аналогічно квадратичним рівнянням описуються і закони апроксимації за впливу кислот з заданими концентраціями:

Сульфатна кислота 0,1 %:

$$\mu(t) = 0,0001t^2 - 0,0023t + 0,0197 \quad (18)$$
$$R^2=0,98$$

Азотна кислота 0,19 %:

$$\mu(t) = 0,0001t^2 - 0,0013t + 0,0116 \quad (19)$$
$$R^2=0,99$$

Високі показники коефіцієнта детермінації ( $>0,95$ ) свідчать про велику вірогідність апроксимації, оскільки відображають ступінь відповідності між теоретичною моделлю і реальними спостереженнями, що в нашому випадку становила 97-99 % в даному часовому проміжку  $t$ .

Слід враховувати, що при досягненні  $\text{pH}=4$ , культура *Chlorella vulgaris* різко знижує швидкість росту і відмирає. Тому невід'ємною частиною технологічних рішень утилізації газових викидів мікроводоростями є дотримання оптимального рівня кислотності.

За такої швидкості росту, в максимальних ( $0,028 \text{ год}^{-1}$ ) і мінімальних ( $0,008 \text{ год}^{-1}$ ) межах, і заданих раціональних параметрах: концентрація  $\text{CO}_2$  5%, швидкість подачі газової суміші 0,25 об./об.·хв, періодах «годування» і «спокою» 2:2 год, використання дифузора, дотримання  $\text{pH} \geq 5$ , цілодобового освітлення, початкової концентрації клітин не менш, як  $85 \pm 5 \cdot 10^4$  клітин/см<sup>3</sup>, ефективність поглинання вуглекислого газу становить  $80 \pm 10$  % після одноразового пропускання газової суміші через культуральне середовище. Для повної утилізації  $\text{CO}_2$  виникає необхідність рециркуляції газових викидів для їх доочистки в другому реакторі. При значному зниженні ефективності очищення газових викидів від вуглекислого газу, вихідний потік можна направити на повторну очистку, забезпечуючи таким чином повну утилізацію газових викидів.



## 5.2 Технологічне рішення утилізації газових викидів мікроводоростями

Використання мікроводоростей для утилізації газових викидів після спалювання різних видів палива можливе за врахування наведених вище параметрів подачі газів. Технологічні рішення (рис. 5.5, 5.6) включають: доведення газових викидів до раціональних параметрів культивування мікроводоростей за максимальним граничним значенням концентрацій оксидів карбону, сульфору та нітрогену, утилізація оксидів, та, у випадку необхідності, проведення доочищення викидів.

Опис технологічних стадій:

### ДР 1 Підготовка води

Підготовка води включає фільтрування води зі свердловини від надмірної кількості мінеральних солей для запобігання утворення осадів. Допускається використання водопровідної води.

### ДР 2 Підготовка повітря

Підготовка повітря здійснюється шляхом забору повітря з атмосфери і його фільтрування (рис. 5.6-2) від частинок більших 0,4 мкм. В разі виникнення закислення середовища на стадіях ДР 5, ТП 6, повітря може замінити газову суміш для барботування до стабілізації процесу.

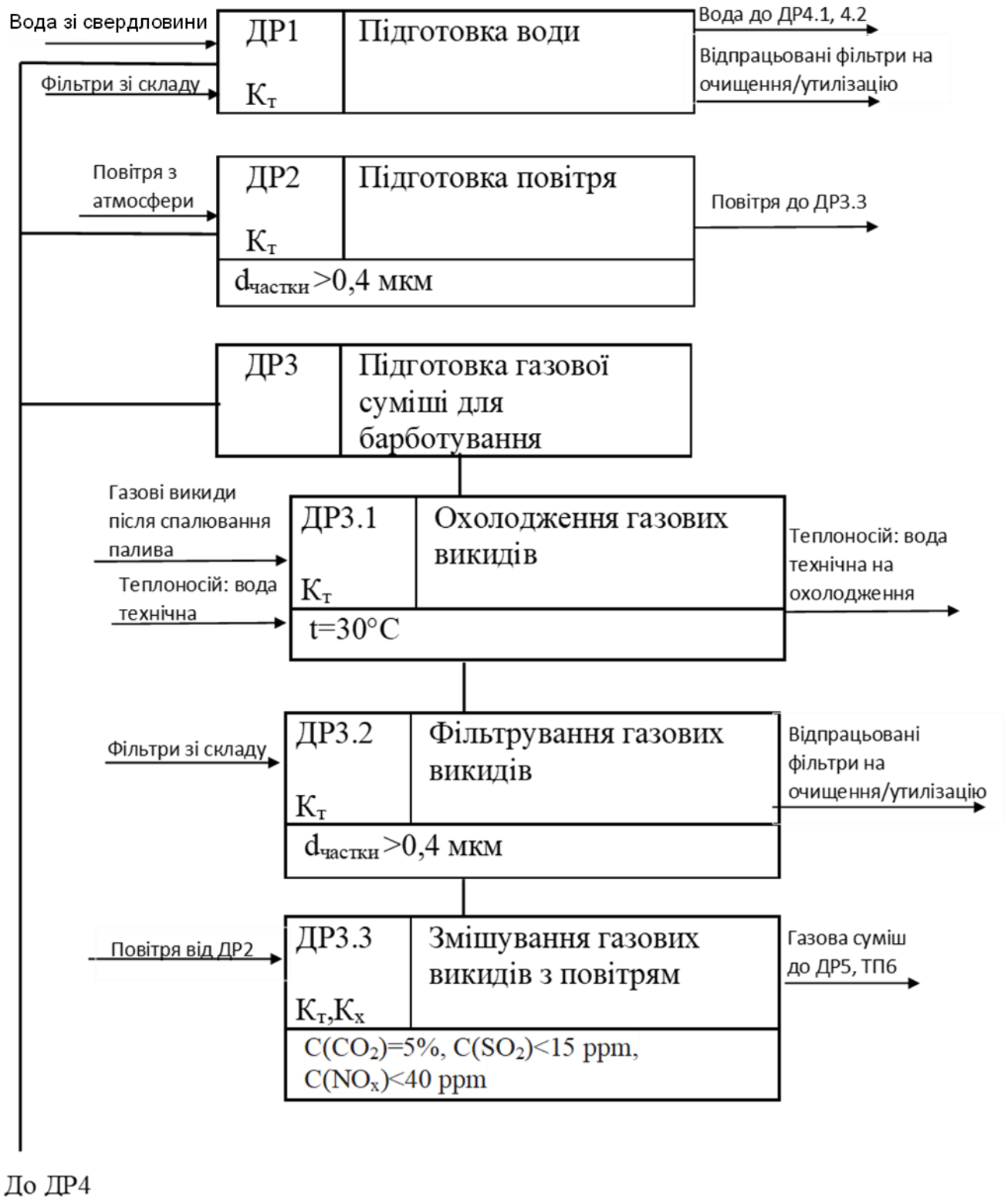
### ДР 3 Підготовка газових викидів для барботування

На даному етапі відбувається забір газових викидів, що пройшли попередню очистку і десульфуризацію, згідно вимог щодо викидів у навколишнє середовище.

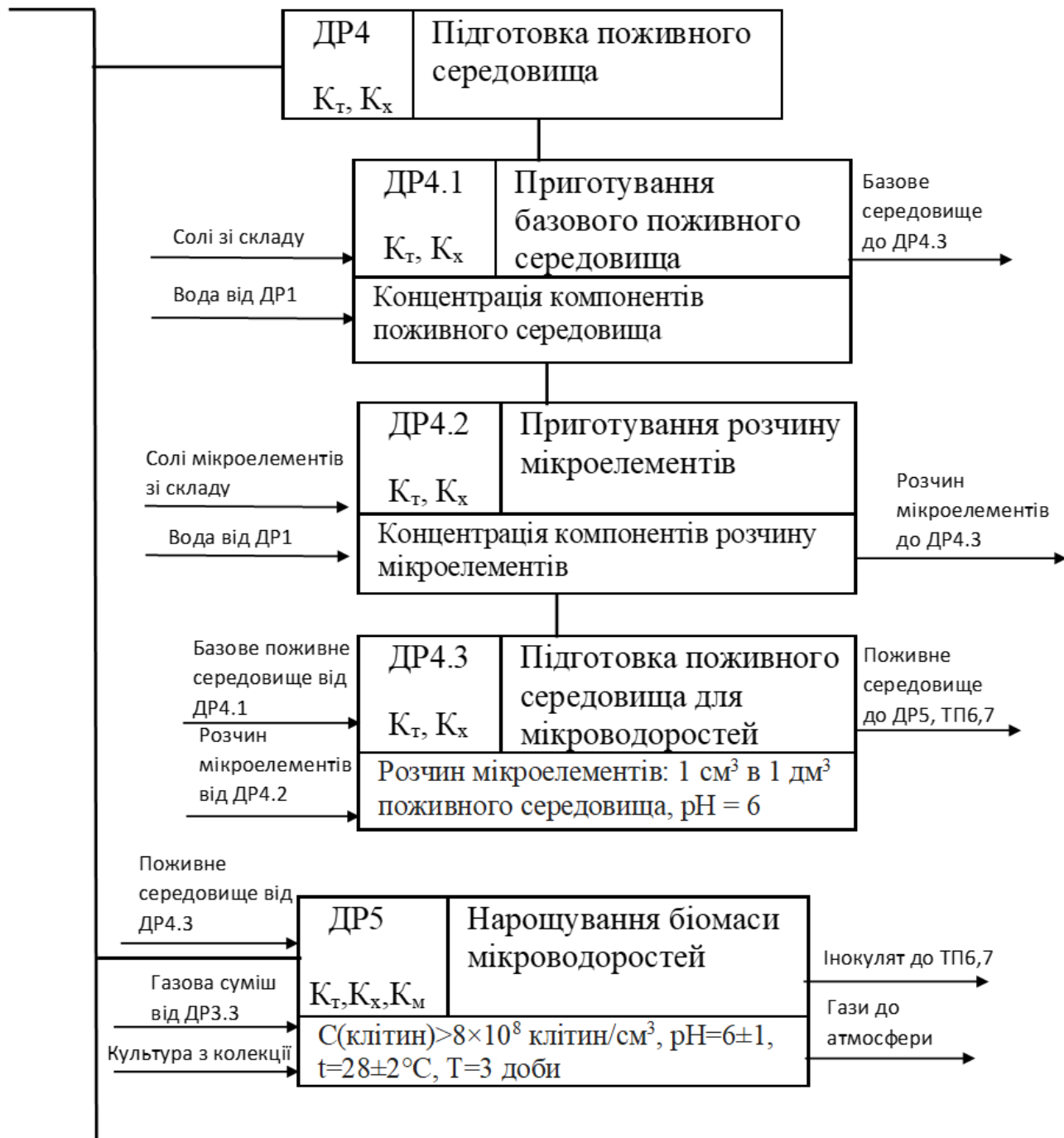
#### ДР 3.1 Охолодження газових викидів

Охолодження газових викидів до 30°C здійснюється шляхом їх пропускання через теплообмінник (рис. 5.6-1). Теплоносієм служить вода технічна, яка після охолодження може повторно використовуватись у теплообміннику для охолодження газових викидів.

Продовження рисунку 5.5.



Від ДР3.3



До ТП6



Рисунок 5.5. Фрагмент технологічної схеми утилізації газових викидів мікроводоростями.

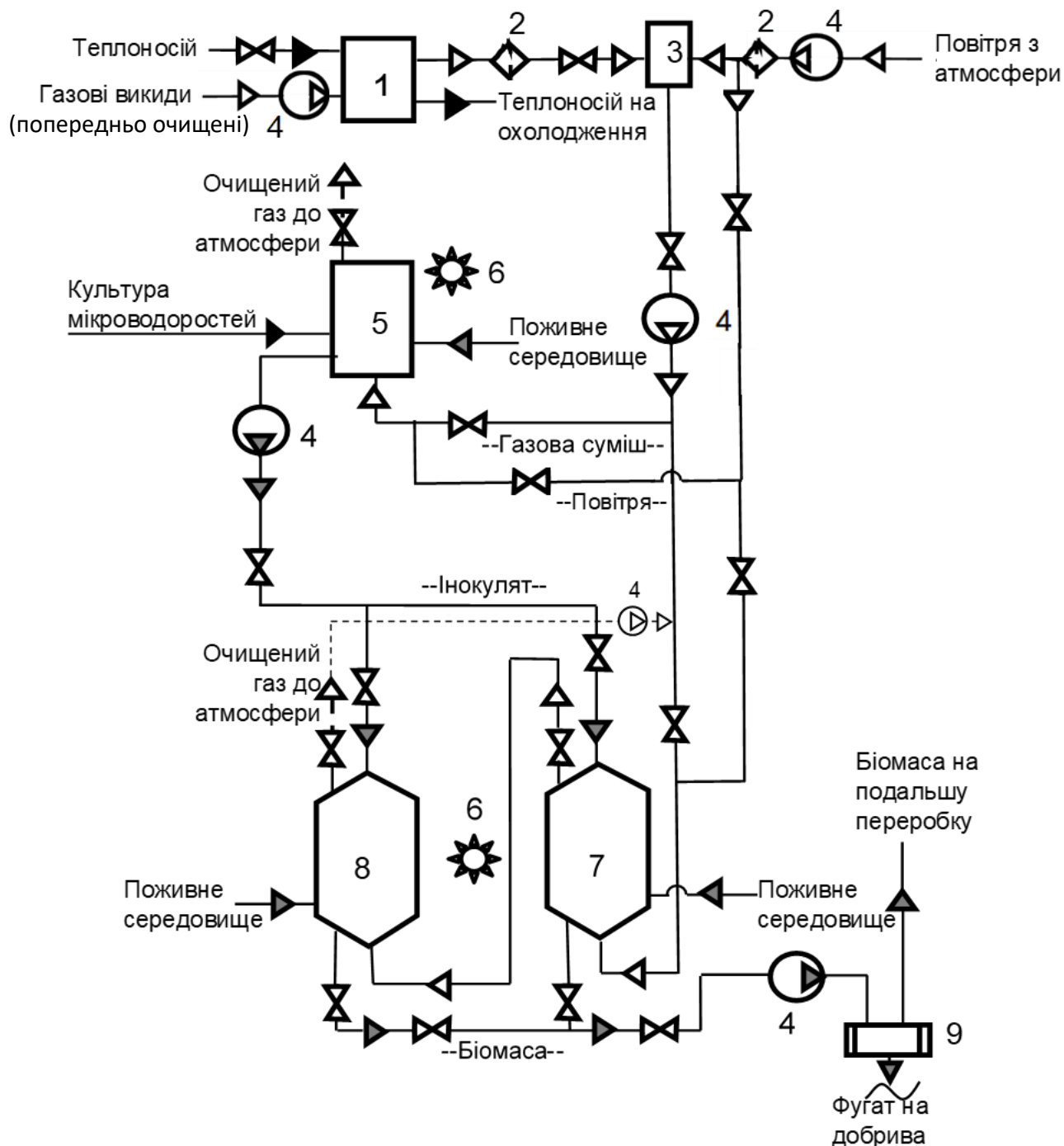


Рисунок 5.6. Фрагмент схеми утилізації газових викидів мікроводоростями: 1 – теплообмінник для охолодження газових викидів, 2 – фільтр, 3 – змішувач газових викидів з повітрям, 4 – насос, 5 – фотобіореактор для нарощування інокуляту, 6 – освітлення світлодіодами, 7, 8 – фотобіореактори для культивування мікроводоростей (первинний і вторинний), 9 – осадження біомаси.

### ДР 3.2 Фільтрування газових викидів

Фільтрування (рис. 5.6-2) димових газів здійснюється для запобігання потрапляння в середовище культивування твердих часточок сажі, пилу, розміром більше 0,4 мкм.

### ДР 3.3 Змішування газових викидів з повітрям

На цій стадії газові викиди оцінюють за їх складом і змішують (рис. 5.6-3) з повітрям у пропорціях, що дозволить дотримуватись максимальних граничних значень оксидів нітрогену та сульфуру у газовій суміші, які підтримують умови культивування мікроводоростей.

### ДР 4 Підготовка поживного середовища

Підготовка поживного середовища включає стадії приготування базового поживного середовища, приготування розчину мікроелементів та подальшого змішування цих розчинів.

#### ДР 4.1 Приготування базового поживного середовища

Базове поживне середовище включає розчини відповідних солей у заданих концентраціях відповідно до складу модифікованого середовища Тамія:  $\text{KNO}_3$ —5,0 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —2,5 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ —1,25 г/дм<sup>3</sup>, EDTA—0,037 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —0,009 г/дм<sup>3</sup>. Готове середовище направляється на стадію ДР 4.3.

#### ДР 4.2 Приготування розчину мікроелементів

Розчин мікроелементів готується відповідно до такого складу:  $\text{H}_3\text{BO}_3$ —2,86 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —1,81 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —0,22 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{MnO}_3$ —0,018 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ —0,023 г/дм<sup>3</sup>. Готовий розчин направляється на стадію ДР 4.3.

#### ДР 4.3 Підготовка поживного середовища для мікроводоростей

Розчин мікроелементів додають у базове поживне середовище в кількості 1 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>, перемішують, готове поживне середовище частково переходить до наступної стадії нарощування біомаси мікроводоростей ДР 5, а основна частина направляється безпосередньо в технологічний процес культивування мікроводоростей на стадії ТП 6, ТП 7.

## ДР 5 Нарощування біомаси мікроводоростей

Для запуску технологічного процесу культуру мікроводоростей вносять у фотобіореактор (рис. 5.6-5), де відбувається нарощування необхідної кількості біомаси з освітленням (рис. 5.6-6). Для адаптації клітин до умов підвищеного вмісту оксидів карбону, сульфуру та нітрогену культуральне середовище барботується сумішшю газових викидів у невеликій кількості, дотримуючись раціональних значень  $pH = 6 \pm 1$ . В разі зниження  $pH$  менше 5 – барботується повітрям від ДР 2.

## ТП 6 Утилізація газових викидів

Утилізація газових викидів відбувається шляхом пропускання їх крізь культуральне середовище в фотобіореакторі (рис. 5.6-7) і поглинання їх компонентів мікроводоростями в процесі життєдіяльності за участі світла (рис. 5.6-6). Далі газова суміш направляється на стадію ТП 7 для повної утилізації газових викидів. Нарощена біомаса направляється на стадію фільтрації ТП 8, де відбувається відділення біомаси від культурального середовища. Частина культури застосовується як інокулят. Надходження газової суміші відбувається в періодичному режимі 2 години подача, 2 години барботування повітрям. При перевищенні порогових значень кислотності  $pH \leq 5$  важливо призупинити подачу суміші газових викидів до відновлення лужно-кислотного балансу, але продовжити барботування культури повітрям з ДР 2. Для безперервної подачі газових викидів використовується 2 фотобіореакторі.

## ТП 7 Доочищення газових викидів

Газові викиди з ТП 6 проходять процес доочищення мікроводоростями за участі світла (рис. 5.6-6) у фотобіореакторі (рис. 5.6-8). При неефективному процесі утилізації газових викидів необхідно збільшити концентрацію біомаси в фотобіореакторах, або знизити швидкість подачі газових викидів.

## ТП 8 Виділення біомаси мікроводоростей від культурального середовища

На даній стадії відбувається осадження (рис. 5.6-9) клітин мікроводоростей, їх відділення від культурального середовища та направлення на подальше використання.

#### ТП 8.1 Осадження біомаси

Суспензія мікроводоростей з ТП 6 та ТП7 осаджується у збірнику під дією ультразвукового опромінення частотою 50 кГц. Отриманий фугат можна використовувати як добриво. Біомаса за використання трубопроводів направляється на стадію фільтрування для відокремлення від культурального середовища

#### ТП 8.2 Фільтрування біомаси

Після осадження біомасу відфільтровують від культурального середовища і направляють на подальшу переробку з метою отримання з неї кінцевого продукту – сушка, отримання біопалива, виділення ліпідів та інших біологічно активних речовин, тощо. Вибір методу і обладнання залежить від виду і призначення кінцевого продукту. Відфільтроване культуральне середовище використовується в якості добрив.

Таким чином відбувається утилізація газових викидів і одночасно, отримання корисного продукту у вигляді біомаси мікроводоростей.

### 5.3 Установа для утилізації газових викидів

Проаналізувавши отримані в цій роботі дані, з метою впровадження (додаток А) біотехнології утилізації газових викидів мікроводоростями, з подальшим отриманням біомаси, була розроблена дослідно-промислова установка BOR-100 (рис. 5.7). Установка є фотобіореактором з робочим модулем, що вміщує в собі компресор і блок керування, вбудованим освітленням всередині ємності для культивування і подачею газів за використання дифузорів. Час роботи – безперервний. Електроживлення забезпечується від мережі змінного струму



напругою 100-240 В, частотою  $50 \pm 1$  Гц, споживана повна потужність не більше 75 В·А, активна потужність споживання 60 Вт.

Конструкція установки передбачає занурення гідроізовованого світлового модулю і газопроводів з дифузорами до середовища культивування, внаслідок чого ця конструкція обростає біоплівкою мікрководоростей і потребує періодичного очищення для запобігання перешкоджанню рівномірного освітлення фотобіореактора. Тому раз на два тижні передбачено заміну середовища, миття головної ємності і очищення внутрішньої конструкції від біоплівки.

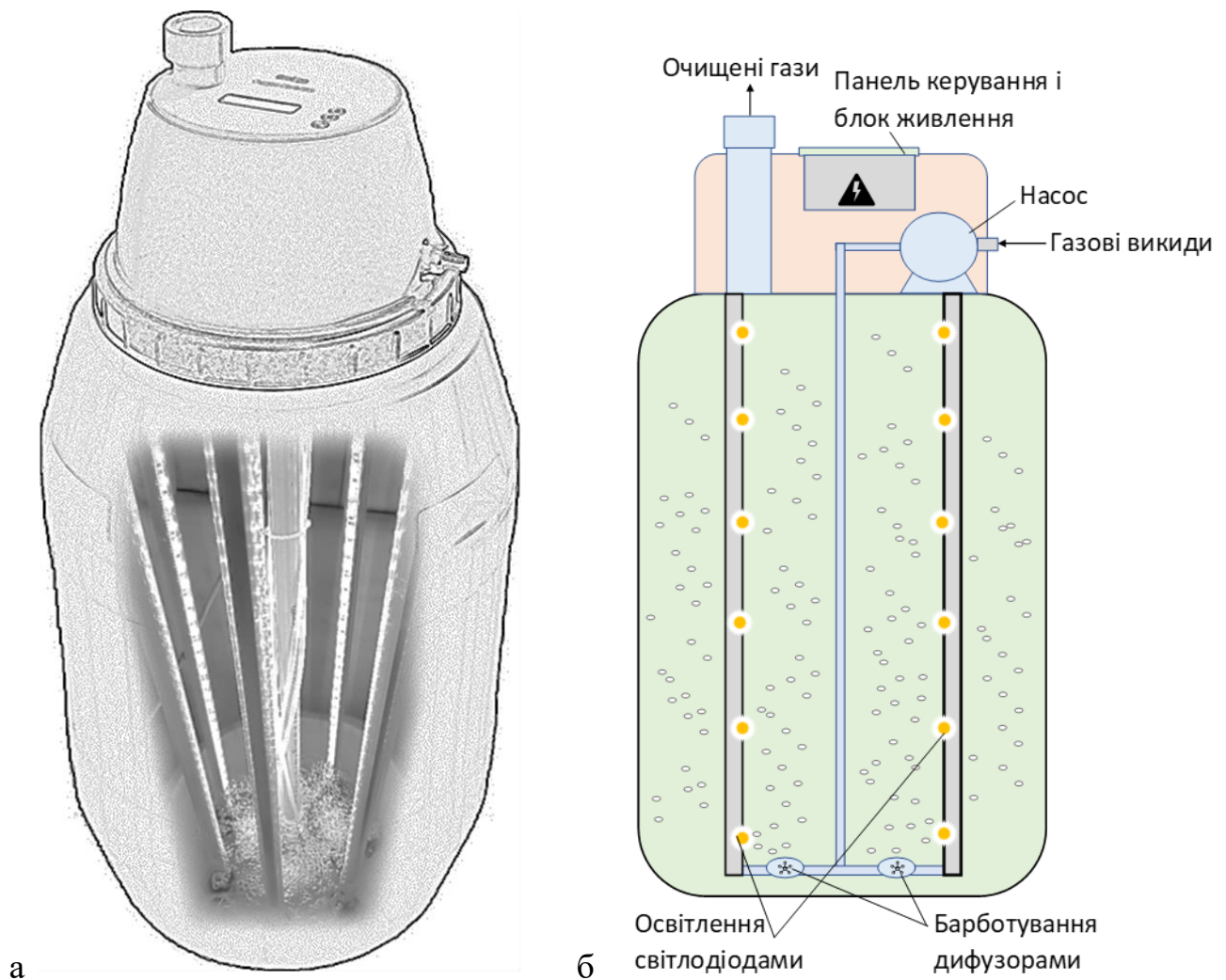


Рисунок 5.7. Загальний вигляд (а) та схема (б) дослідно-промислової установки BOR-100.

Установка BOR-100, ємністю 100 дм<sup>3</sup>, за дві години роботи здатна обробити 3 м<sup>3</sup> газових викидів, підготовлених до параметрів, наведених в розділі 5.1 (C(CO<sub>2</sub>) = 5%, швидкість потоку газів 25 дм<sup>3</sup>/хв., періодичність 2:2 год.). За ефективності 80% кількість утилізованого за цей час вуглекислого газу складе 120 дм<sup>3</sup>. Вага сухої біомаси, яка поглинула таку кількість вуглецю становитиме 128,8 г, оскільки відомо, що на нарощування 1 кг біомаси споживається 1,83 кг CO<sub>2</sub> [34].

Для розрахунку вартості утилізації газових викидів на створеній установці проведено розрахунок економічних показників [96].

*Розрахунок калькуляції:*

Основні фонди:

Повна початкова вартість матеріалів і виконання установки становить:

$\Phi_{п.п.} = 10\,000$  грн.

Термін експлуатації –  $T_{експл.} = 5$  років.

Амортизаційні відрахування за рік:

$$A = \sum \left( \frac{\Phi_{п.п.}}{T_{експл.}} \right) = \frac{10000}{5} = 2000 \text{ (грн./рік)} \quad (20)$$

Оборотні фонди:

1) Сировина: розрахунок вартості солей для приготування поживного середовища наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1. Розрахунок вартості сировини.

Найменування	Витрати, кг/рік	Ціна, грн./кг	Річна вартість, грн./рік
KNO <sub>3</sub>	12	170	2040
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	6	45	270
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3	200	600
EDTA	0,09	364	32,76
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,02	70	1,40
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,007	150	1,05

Найменування	Витрати, кг/рік	Ціна, грн./кг	Річна вартість, грн./рік
MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,004	360	1,44
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,0005	95	0,05
MnO <sub>3</sub>	0,00004	80	0,01
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	0,00006	1800	0,11
Всього = 2 946,81 грн			

2) Суспензія мікробіодоростей – 80 грн/рік.

3) Вода – 121,86 грн./рік.

Вартість 40,62 грн./м<sup>3</sup>, потреби: приготування поживного середовища – 2,4 м<sup>3</sup>/рік, промивка реактора двічі на місяць – 0,6 м<sup>3</sup>/рік, сумарно – 3 м<sup>3</sup>/рік.

4) Електроенергія – 4 415,04 грн./рік.

Вартість 8,4 грн./kW, потреби – 60 W/h – 525,6 kW/рік, за умови безперервної роботи реактора.

5) Інші невиробничі витрати – 1000 грн./рік.

Витрати на технічне обслуговування та ремонт – 1000 грн.

Оборотні фонди = 2 946,81 + 80,00 + 121,86 + 4 415,04 + 1 000,00 = 8 563,71 грн./рік.

Таблиця 5.2. Калькуляція за статтями.

Калькуляція річної роботи установки	
Назва	Сума, грн
Прямі витрати:	
Амортизація	2 000,00
Сировина	2 946,81
Суспензія мікробіодоростей	80,00
Електроенергія	4 415,04
Вода	121,86

Непрямі витрати:	
Інші невиробничі витрати	1 000
Всього: 10 563,71 грн	

*Розрахунок техніко-економічних показників:*

Оборотний капітал = Розрахунки + Оборотні фонди = 0 + 8 563,71 = 8 563,71 грн/рік

Капіталовкладення:

- всього: Капіталовкладення = Основні фонди + Оборотний капітал = 10 000 + 8 563,71 = 18 563,71 грн.

- на одиницю продукції (1 м<sup>3</sup> газових викидів):  
Капіталовкладення/Утилізація = 18 563,71 / 6 570 = 2,83 грн/од.

Повна собівартість продукції:

- всього: Собівартість = Амортизація + Оборотний капітал = 2 000 + 8 563,71 = 10 563,71 грн.

- на одиницю продукції: Собівартість/Утилізація = 10 563,71 / 6 570 = 1,61 грн/од.

Відносний прибуток:

- всього: Прибуток = Ціна – Собівартість = 20 000 – 10 563,71 = 9 436,29 грн.

- за одиницю продукції: Прибуток/Утилізація = 9 436,29 / 6 570 = 1,44 грн/од.

Рентабельність:

$R = (\text{Прибуток} / \text{Собівартість}) \cdot 100\% = (9\,436,29 / 10\,563,71) \cdot 100\% = 89,3\%.$

Період повернення капіталовкладень:

$T_{\text{пов}} = \text{Капіталовкладення} / \text{Прибуток} = 18\,563,71 / 9\,436,29 = 1,97 \text{ роки}.$

Фондовіддача виробничих фондів:

$ФВ = (\text{Ціна} \cdot \text{Утилізація}) / \text{ОФ} = (20\,000 \cdot 6\,570) / 10\,000 = 13\,140 \text{ грн./грн}.$

Фондосмність:

$$\Phi\epsilon = 1/\Phi B = 1/13\,140 = 0,00007 \text{ грн./грн.}$$

Коефіцієнт економічної ефективності:

$$E = \text{Прибуток/Капіталовкладення} = 9\,436,29 / 18\,563,71 = 0,51 \text{ (грн./грн.)}$$

Таблиця 5.3. Основні техніко-економічні показники установки BOR-100.

№ п/п	Показники	Значення
1	Річна утилізація газових викидів	6 570 м <sup>3</sup>
2	Капіталовкладення	
	- всього	18 563,71 грн.
	- на одиницю продукції	2,83 грн/од.
3	Повна собівартість продукції:	
	- всього	10 563,71 грн.
	- на одиницю продукції	1,61 грн.
4	Відносний прибуток	
	- за рік	9 436,29 грн.
	- за одиницю продукції	1,44 грн./од.
5	Рентабельність продукції	89,3 %
6	Період повернення капіталовкладень	1,97 роки
7	Фондовіддача виробничих фондів	13 140 грн./грн.
8	Фондоємність	0,00007 грн./грн.
9	Коефіцієнт економічної ефективності	0,51 грн/грн

Собівартість утилізації вуглекислого газу з газових викидів залежить від ефективності його утилізації на одній установці, що варіюється в межах 20-40%, таким чином, щоб досягнути належного рівня ефективності у 80-100%, необхідно застосувати одночасно до 5 установок.

Кількість поглинутого вуглекислого газу з газових викидів (5% CO<sub>2</sub>) за ефективності 100% складатиме 328,50 м<sup>3</sup>/рік. Розрахункова кількість утвореної за цей період біомаси мікроводоростей складе 352,63 кг сухої маси/рік. За сьогоднішньої ринкової вартості хлорели в формі порошку біля 1 300 грн./кг, або суспензії для годівлі тварин – 80 грн/л, біомаса може бути хорошим джерелом прибутку, за умови проведення аналізу на токсичність, або використовуватись у біоенергетиці.

Розрахункова собівартість утилізації газових викидів з заданими параметрами на одній установці BOR-100 складає 1,61 грн/м<sup>3</sup>, при продуктивності роботи установки 18 м<sup>3</sup> газів/добу, становитиме 10577,70 грн/рік.

### **Висновки до 5 розділу.**

З врахуванням отриманих даних було створено графічну модель, що описує процес культивування мікроводоростей з використанням газових викидів за таких параметрів їх подачі: оптимальна концентрація вуглекислого газу в газових викидах становить 5%, раціональна швидкість подачі газу становить 0,25 об./об.·хв., а також періодичність 2:2 год. В моделі враховано дію кислот, утворених з оксидів азоту і сірки, що не спричиняють падіння рН менше 4 і, як наслідок, зупинку приросту: такою концентрацією для сульфатної кислоти є 0,1%, а для азотної 0,19%, при швидкості подачі 0,015 см<sup>3</sup>/хв·дм<sup>3</sup> культурального середовища з початковою концентрацією біомаси  $85 \pm 5 \cdot 10^4$  клітин/см<sup>3</sup>.

За експериментальними даними запропоновано технологічну схему утилізації газових викидів мікроводоростями. Розроблено дослідно-промислову установку об'ємом 100 дм<sup>3</sup>, яку впроваджено на ТОВ «РОСТОК-ПРИЛАД ЛТД» (акт впровадження додаток А), собівартість утилізації газових викидів в якій складає 1,61 грн за м<sup>3</sup>, продуктивність – 18 м<sup>3</sup> газів/добу.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що дифузор з діаметром отворів 0,12 мм в кількості 14 шт. призводить до насичення культурального середовища джерелом карбону ( $\text{CO}_2$ ) до  $0,59 \text{ г/дм}^3$  за 5хв., і в першу добу сприяє на 40 % вищій швидкості росту мікроводоростей порівняно з барботуванням без дифузора. Найвища швидкість росту клітин спостерігається за визначених раціональних параметрів подачі діоксиду карбону: концентрації  $\text{CO}_2$  5%, швидкості подачі газової суміші 0,25 об./об., та періодичності 2:2 год.

2. Визначено максимальні граничні концентрації вмісту в культуральному середовищі сульфатної (0,1%) та азотної (0,19%) кислот при швидкості подачі  $0,015 \text{ см}^3/\text{хв} \cdot \text{дм}^3$ , які відповідають значенням оксидів сульфуру 15 ppm та нітрогену 40 ppm в газовій суміші, і не чинять негативного впливу на розвиток культури *Chlorella vulgaris* за початкової концентрації біомаси  $85 \pm 5 \cdot 10^4$  клітин/ $\text{см}^3$ .

3. Показано, що ефективність поглинання вуглекислого газу з газової суміші ( $\text{CO}_2 = 5 \pm 2 \%$ ) в мультибіореакторних системах в першу добу є вищою, порівняно з однобіореакторними, на 12%, з тенденцією до спадання цієї різниці, причому, швидкість росту клітин на 3 добу культивування становила  $0,028 \pm 0,003 \text{ год}^{-1}$  для всіх систем. Різниця ступеню утилізації вуглекислого газу з газових викидів з аналогічною концентрацією була подібна: 11% в першу добу, але зі зростаючою тенденцією, а швидкість росту на третю добу не перевищувала  $0,026 \pm 0,002 \text{ год}^{-1}$  для всіх систем.

4. Встановлено, що за концентрації  $\text{CO}_2$  в газових викидах  $> 5\%$  вдвічі підвищується синтез ліпідів в клітинах *Chlorella vulgaris*. Зростає вміст насичених жирних кислот на 10%, кількість поліненасичених ЖК знижується на 2-15%, порівняно з контролем, при цьому вдвічі знижується швидкість росту за використання однобіореакторної системи та на третину у мультибіореакторній

системі на другу добу культивування з тенденцією до подальшого падіння швидкості росту.

5. Встановлено, що ефективність поглинання *Chlorella vulgaris* вуглекислого газу з газових викидів ТЕЦ без рециркуляції після попередньої десульфуризації становить 24 %, а за періодичної подачі газів без десульфуризації, ефективність поглинання  $\text{CO}_2$  – 10%, при цьому вдвічі більша швидкість росту клітин на 9 добу культивування. Показано, що за використання газових викидів після спалювання біогазу для культивування ціанобактерій, з застосуванням багаторазової рециркуляції, ефективність поглинання вуглекислого газу досягає 92 % за 20 діб. При цьому, приріст *Arthrospira platensis* досягав  $230 \text{ мг/дм}^3 \cdot \text{день}$  в експоненціальній фазі росту.

6. Розроблено технологічну схему утилізації газових викидів мікроводоростями *Chlorella vulgaris*. Собівартість утилізації газових викидів на одній промислово-дослідній установці об'ємом  $100 \text{ дм}^3$ , з продуктивністю роботи  $18 \text{ м}^3 \text{ газів/добу}$ , складає  $1,61 \text{ грн/м}^3$ .



## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Aghaalipour, E., Akbulut, A., & Güllü, G. (2020). Carbon dioxide capture with microalgae species in continuous gas-supplied closed cultivation systems. *Biochemical Engineering Journal*, 163, 107741. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107741>
2. Ajala, S.O., Alexander, M.L. Assessment of *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus*, and *Oocystis minuta* for removal of sulfate, nitrate, and phosphate in wastewater. *Int J Energy Environ Eng* 11, 311–326 (2020). <https://doi.org/10.1007/s40095-019-00333-0>
3. Anjos, M., Fernandes, B. D., Vicente, A. A., et al. (2013). Optimization of CO<sub>2</sub> bio-mitigation by *Chlorella vulgaris*. *Bioresource Technology*, 139, 149-154. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.032>
4. Aslam, A., & Mughal, T. A. (2016). A review on microalgae to achieve maximal carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) mitigation from industrial flue gases. *Int J Res Advent Technol*, 4(9), 1-18.
5. Ayatollahi, S. Z., Esmailzadeh, F., & Mowla, D. (2021). Integrated CO<sub>2</sub> capture, nutrients removal and biodiesel production using *Chlorella vulgaris*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 104763. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104763>
6. Bajpai, R., Prokop, A., & Zappi, M. (2014). *Algal Biorefineries. Volume 1: Cultivation of Cells and Products*. Springer Heidelberg London. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7494-0>
7. Becker, E. W. (1994). *Microalgae: biotechnology and microbiology* (Vol. 10). Cambridge University Press.
8. Bhattacharyya, D., & Miller, D. C. (2017). Post-combustion CO<sub>2</sub> capture technologies—a review of processes for solvent-based and sorbent-based CO<sub>2</sub> capture.

Current Opinion in Chemical Engineering, 17, 78-92.  
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2017.06.005>

9. Chandra, R., Rohit, M. V., Swamy, Y. V., & Mohan, S. V. (2014). Regulatory function of organic carbon supplementation on biodiesel production during growth and nutrient stress phases of mixotrophic microalgae cultivation. *Bioresource technology*, 165, 279-287. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.102>

10. Chen, L., Msigwa, G., Yang, M., Osman, A. I., Fawzy, S., Rooney, D. W., et al. (2022). Strategies to achieve a carbon neutral society: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(4), 2277-2310. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01435-8>

11. Chen, Z., Wu, W., Wen, Y. *et al.* Recent advances of natural pigments from algae. *Food Prod Process and Nutr* 5, 39 (2023). <https://doi.org/10.1186/s43014-023-00155-y>

12. Cheng, D., Li, X., Yuan, Y., Yang, C., Tang, T., Zhao, Q., & Sun, Y. (2019). Adaptive evolution and carbon dioxide fixation of *Chlorella* sp. in simulated flue gas. *Science of the Total Environment*, 650, 2931-2938. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.070>

13. Cheng, J., Huang, Y., Lu, H., et al. (2014). The oxidation product ( $\text{NO}_3^-$ ) of NO pollutant in flue gas used as a nitrogen source to improve microalgal biomass production and  $\text{CO}_2$  fixation. *RSC Advances*, 4, 42147–42154. <https://doi.org/10.1039/C4RA05491A>

14. Cheng, J., Zhu, Y., Zhang, Z., & Yang, W. (2019). Modification and improvement of microalgae strains for strengthening  $\text{CO}_2$  fixation from coal-fired flue gas in power plants. *Bioresource Technology*, 291, 121850. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121850>

15. Cheng, L., Zhang, L., Chen, H., & Gao, C. (2006). Carbon dioxide removal from air by microalgae cultured in a membrane-photobioreactor. *Separation and Purification Technology*, 50, 324–329. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.006>

16. Cheng, Y., Liandong, Z., & Yanxin, W. (2016). Photosynthetic CO<sub>2</sub> uptake by microalgae for biogas upgrading and simultaneously biogas slurry decontamination using a microalgae photobioreactor under various light wavelengths, light intensities. *Applied Energy*, 178(C), 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.012>
17. Cho, J. M., Oh, Y. K., Lee, J., Chang, Y. K., & Park, W. K. (2024). Development of dual strain microalgae cultivation system for the direct carbon dioxide utilization of power plant flue gas. *Bioresource Technology*, 393, 130051. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.130051>
18. Chorvatova, A. M., Uherek, M., Mateasik, A., & Chorvat, D. (2020). Time-resolved endogenous chlorophyll fluorescence sensitivity to pH: study on *Chlorella* sp. algae. *Methods and Applications in Fluorescence*, 8(2), 024007. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/ab77f4>
19. Chou, HH., Su, HY., Song, XD. *et al.* Isolation and characterization of *Chlorella* sp. mutants with enhanced thermo- and CO<sub>2</sub> tolerances for CO<sub>2</sub> sequestration and utilization of flue gases. *Biotechnol Biofuels* 12, 251 (2019). <https://doi.org/10.1186/s13068-019-1590-9>
20. Corrêa, P. S., Morais Junior, W. G., Martins, A. A., Caetano, N. S., & Mata, T. M. (2020). Microalgae biomolecules: Extraction, separation and purification methods. *Processes*, 9(1), 10. <https://doi.org/10.3390/pr9010010>
21. Cubides, D., Guimerà, X., Jubany, I., & Gamisans, X. (2023). A review: Biological technologies for nitrogen monoxide abatement. *Chemosphere*, 311, 137147. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137147>
22. Cuccia, L., Dugay, J., Bontemps, D., Louis-Louisy, M., & Vial, J. (2018). Analytical methods for the monitoring of post-combustion CO<sub>2</sub> capture process using amine solvents: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 72, 138-151. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.03.014>
23. Cuellar-Bermudez, S., Garcia-Perez, J., Rittmann, B., & Parra-Saldivar, R. (2015). Photosynthetic bioenergy utilizing CO<sub>2</sub>: an approach on flue gases utilization for

third generation biofuels. *Journal of Cleaner Production*, 98, 53–65.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.034>

24. De Muth, J. E. (2006). Basic Statistics and Pharmaceutical Statistical Applications (2nd ed.). Taylor & Francis.

25. Dębowski, M., Zieliński, M., Vdovychenko, A., & Kazimierowicz, J. (2024). The use of the autotrophic culture of *Arthrospira platensis* for CO<sub>2</sub> fixation from biogas combustion. *Processes* (Section Biological Processes and Systems, Special Issue: Biomass Resource/Energy Utilization and Microbial Transformation Technology), 12(2), 396.  
<https://doi.org/10.3390/pr12020396>

26. Dianursanti, D., Nasikin, M., & Wijanarko, A. (2010). NO<sub>x</sub> Enriched Flue Gas Fixation for Biomass Production of *Chlorella Vulgaris* Buitenzorg. *ASEAN Journal of Chemical Engineering*, 10(1), 14-20. Доступ за посиланням:  
<https://journal.ugm.ac.id/v3/AJChE/article/view/8062>

27. Douskova, I., Doucha, J., Livansky, K., et al. (2009). Simultaneous flue gas bioremediation and reduction of microalgal biomass production costs. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82(1), 179–185. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1630-3>

28. Dyachok, V., Mandry, S., Katysheva, V., & Huhlych, S. (2019). Effect of fuel combustion products on carbon dioxide uptake dynamics of chlorophyll synthesizing microalgae. *Journal of Ecology and Engineering*, 20(6), 18–24.  
<https://doi.org/10.12911/22998993/108695>

29. Fu, J., Huang, Y., Xia, A., Zhu, X., Zhu, X., Chang, J. S., & Liao, Q. (2022). How the sulfur dioxide in the flue gas influence microalgal carbon dioxide fixation: From gas dissolution to cells growth. *Renewable Energy*, 198, 114-122.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.08.057>

30. Gaikwad, R. W., Gudadhe, M. D., & Bhagat, S. L. (2016). Carbon dioxide capture, tolerance and sequestration using microalgae-a review. *Int J Pharm Chem Biol Sci [Internet]*, 6(3), 345-349. <https://www.researchgate.net/publication/306359310>

31. Gonçalves, A. L. (2021). The use of microalgae and cyanobacteria in the improvement of agricultural practices: A review on their biofertilising, biostimulating, and biopesticide roles. *Applied Sciences*, 11(2), 871. <https://doi.org/10.3390/app11020871>
32. Guieysse, B., Plouviez, M., Coilhac, M., & Cazali, L. (2013). Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O) production in axenic *Chlorella vulgaris* microalgae cultures: evidence, putative pathways, and potential environmental impacts. *Biogeosciences*, 10(10), 6737-6746. <https://doi.org/10.5194/bg-10-6737-2013>
33. Huang, G., Chen, F., Kuang, Y., et al. (2016). Current techniques of growing algae using flue gas from exhaust gas industry: A review. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 178(6), 1220–1238. <https://doi.org/10.1007/s12010-015-1940-4>
34. Huang, Y., Fu, J., Xia, A., Zhu, X., Zhu, X., & Liao, Q. (2023). Step-wise SO<sub>2</sub>-feeding strategies for microalgae-based CO<sub>2</sub> fixation from flue gas and bioenergy production. *Chemical Engineering Journal*, 468, 143646. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143646>
35. Hussain, F., Shah, S. Z., Zhou, W., & Iqbal, M. (2017). Microalgae screening under CO<sub>2</sub> stress: Growth and micro-nutrients removal efficiency. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 170, 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.03.021>
36. IEA (2024), CO<sub>2</sub> Emissions in 2023, IEA, Paris Доступ за посиланням: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2023>, Licence: CC BY 4.0
37. IEA (2024), *World Energy Outlook 2024*, IEA, Paris Доступ за посиланням: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024>, Licence: CC BY 4.0 (report); CC BY NC SA 4.0
38. Ighalo, J. O., Dulta, K., Kurniawan, S. B., Omoarukhe, F. O., Ewuzie, U., Eshiemogie, S. O. & Abdullah, S. R. S. (2022). Progress in microalgae application for CO<sub>2</sub> sequestration. *Cleaner Chemical Engineering*, 3, 100044. <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100044>

39. Ismaël, A., Alain, L., Lionel, E., & Soazic, M. (2014). Pilot plant studies for CO<sub>2</sub> capture from waste incinerator flue gas using MEA-based solvent. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, 69(6), 1091–1104. <https://doi.org/10.2516/ogst/2013205>
40. Jeong, M. L., Gillis, J. M., & Hwang, J. Y. (2003). Carbon dioxide mitigation by microalgal photosynthesis. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 24(12), 1763–1766. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2003.24.12.1763>
41. Kao, C. Y., Chen, T. Y., Chang, Y. B., Chiu, T. W., Lin, H. Y., Chen, C. D., ... & Lin, C. S. (2014). Utilization of carbon dioxide in industrial flue gases for the cultivation of microalga *Chlorella* sp. *Bioresource technology*, 166, 485–493. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.094>
42. Kao, C.-Y., Chiu, S.-Y., Huang, T.-T., et al. (2012). Ability of a mutant strain of the microalga *Chlorella* sp. to capture carbon dioxide for biogas upgrading. *Applied Energy*, 93, 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.12.082>
43. Klinthong, W., Yang, Y. H., Huang, C. H., & Tan, C. S. (2015). A review: microalgae and their applications in CO<sub>2</sub> capture and renewable energy. *Aerosol and Air Quality Research*, 15(2), 712–742. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2014.11.0299>
44. Kong, W., Kong, J., Ma, J., et al. (2021). *Chlorella vulgaris* cultivation in simulated wastewater for the biomass production, nutrients removal, and CO<sub>2</sub> fixation simultaneously. *Journal of Environmental Management*, 284, 112070. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112070>
45. Kroumov, A. D., Módenes, A. N., Trigueros, D. E. G., Espinoza-Quiñones, F. R., Borba, C. E., Scheufele, F. B., & Hinterholz, C. L. (2016). A systems approach for CO<sub>2</sub> fixation from flue gas by microalgae—Theory review. *Process Biochemistry*, 51(11), 1817–1832. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.05.019>
46. Kumar, P. K., Krishna, S. V., Naidu, S. S., et al. (2019). Biomass production from microalgae *Chlorella* grown in sewage, kitchen wastewater using industrial CO<sub>2</sub>

emissions: A comparative study. *Carbon Resources Conversion*, 2(2), 126–133.  
<https://doi.org/10.1016/j.crcon.2019.06.002>

47. Kumar, P. K., Krishna, S. V., Verma, K., et al. (2018). Phycoremediation of sewage wastewater and industrial flue gases for biomass generation from microalgae. *South African Journal of Chemical Engineering*, 25, 133–146.  
<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2018.04.006>

48. Kumari, K., Samantaray, S., Sahoo, D., & Tripathy, B. C. (2021). Nitrogen, phosphorus and high CO<sub>2</sub> modulate photosynthesis, biomass and lipid production in the green alga *Chlorella vulgaris*. *Photosynthesis Research*, 148, 17–32.  
<https://doi.org/10.1007/s11120-021-00828-0>

49. Lage, S., Gojkovic, Z., Funk, C., & Gentili, F. G. (2018). Algal biomass from wastewater and flue gases as a source of bioenergy. *Energies*, 11(3), 664.  
<https://doi.org/10.3390/en11030664>

50. Larki, I., Zahedi, A., Asadi, M., Forootan, M. M., Farajollahi, M., Ahmadi, R., & Ahmadi, A. (2023). Mitigation approaches and techniques for combustion power plants flue gas emissions: A comprehensive review. *Science of The Total Environment*, 166108. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166108>

51. Lee, J. M.-J., Gillis, J. M., & Hwang, J.-Y. (2003). Carbon dioxide mitigation by microalgal photosynthesis. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 24(12), 1763–1766. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2003.24.12.1763>

52. Li, J., Tang, X., Pan, K., Zhu, B., Wang, Z., & Zhao, Y. (2024). Application study for the high CO<sub>2</sub> tolerant *Chlorella* strain by flue gas culture: Evaluation of growth performance and adaptive mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 479, 147700. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147700>

53. Li, X., Xu, H., & Wu, Q. (2007). Large-scale biodiesel production from microalga *Chlorella protothecoides* through heterotrophic cultivation in bioreactors. *Biotechnology and bioengineering*, 98(4), 764–771.  
<https://doi.org/10.1002/bit.21489>

54. Metsoviti, M. N., Papapolymerou, G., Karapanagiotidis, I. T., & Katsoulas, N. (2019). Effect of light intensity and quality on growth rate and composition of *Chlorella vulgaris*. *Plants*, 9(1), 31. <https://doi.org/10.3390/plants9010031>
55. Molitor, H. R., & Schnoor, J. L. (2020). Using simulated flue gas to rapidly grow nutritious microalgae with enhanced settleability. *ACS omega*, 5(42), 27269-27277. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03492>
56. Morais, M. C., & Alberto, J. (2007). Isolation and selection of microalgae from coal-fired thermoelectric power plants for biofixation of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 48, 2169–2173. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.12.011>
57. Mountourakis, F., Papazi, A., & Kotzabasis, K. (2021). The microalga *Chlorella vulgaris* as a natural bioenergetic system for effective CO<sub>2</sub> mitigation: New perspectives against global warming. *Symmetry*, 13(6), 997. <https://doi.org/10.3390/sym13060997>
58. Nagy, B. J., Nagy, K., Ivanics, B., Fózer, D., Balogh, I., & Németh, Á. (2022). Effect of fed-batch culturing on the growth and lipid production of *Chlorella vulgaris* fo. tertia applying pH-auxostat acetic acid and predefined exponential glucose feeding. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 66(2), 218-227. <https://doi.org/10.3311/PPch.19093>
59. National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. (2019). Negative emissions technologies and reliable sequestration: A research agenda. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/25259>
60. Porcelli, R., Dotto, F., Pezzolesi, L., et al. (2020). Comparative life cycle assessment of microalgae cultivation for non-energy purposes using different carbon dioxide sources. *Science of the Total Environment*, 721, 137714. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137714>
61. Pozzobon, V., Cui, N., Moreaud, A., Michiels, E., & Levasseur, W. (2021). Nitrate and nitrite as mixed source of nitrogen for *Chlorella vulgaris*: Growth, nitrogen



uptake and pigment contents. *Bioresource Technology*, 330, 124995. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124995>

62. Raeesossadati, M. J., Ahmadzadeh, H., McHenry, M. P., & Moheimani, N. R. (2014). CO<sub>2</sub> bioremediation by microalgae in photobioreactors: Impacts of biomass and CO<sub>2</sub> concentrations, light, and temperature. *Algal Research*, 6(A), 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.09.007>

63. Rahaman, M. S. A., Cheng, L.-H., Xu, X.-H., et al. (2011). A review of carbon dioxide capture and utilization by membrane-integrated microalgal cultivation processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 4002–4012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.031>

64. Razzak, S. A., Bahar, K., Islam, K. O., Haniffa, A. K., Faruque, M. O., Hossain, S. Z., & Hossain, M. M. (2024). Microalgae cultivation in photobioreactors: Sustainable solutions for a greener future. *Green Chemical Engineering*, 5(4), 418-439. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2023.10.004>

65. Scapini, T., Woiciechowski, A. L., Manzoki, M. C., Molina-Aulestia, D. T., Martinez-Burgos, W. J., Fanka, L. S., ... & Soccol, C. R. (2024). Microalgae-mediated biofixation as an innovative technology for flue gases towards carbon neutrality: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management*, 363, 121329. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121329>

66. Schipper, K., van der Gijp, S., van der Stel, R., & Goetheer, E. (2013). New methodologies for the integration of power plants with algae ponds. *Energy Procedia*, 37, 6687–6695. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.601>

67. Severo, I. A., Porto-Hernández, L. Á., Balmant, W., Mariano, A. B., Ordonez, J. C., & Vargas, J. V. (2024). Flue gas capture using microalgae cultivated in photobioreactors. In *Sustainable Industrial Processes Based on Microalgae* (pp. 131-156). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-19213-5.00007-8>

68. Shabani, M., Sayadi, M. H., & Rezaei, M. R. (2016). CO<sub>2</sub> bio-sequestration by *Chlorella vulgaris* and *Spirulina platensis* in response to different levels of salinity and

CO<sub>2</sub>. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 6(2), 53–61.

69. Shuangchen, M., Jin, C., Kunling, J., Lan, M., Sijie, Z., & Kai, W. (2017). Environmental influence and countermeasures for high humidity flue gas discharging from power plants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 225-235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.143>

70. Singh Chauhan, D., Sahoo, L., & Mohanty, K. (2022). Maximize microalgal carbon dioxide utilization and lipid productivity by using toxic flue gas compounds as nutrient source. *Bioresource Technology*, 348, 126784. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126784>

71. Smith, S. M., Geden, O., Nemet, G. F., Gidden, M., Lamb, W. F., Powis, C., ... Minx, J. (2023, February 8). State of Carbon Dioxide Removal - 1st Edition. <https://doi.org/10.17605/OSF.IO/W3B4Z>

72. Sudhakar, K., Suresh, S., & Premalatha, M. (2011). An overview of CO<sub>2</sub> mitigation using algae cultivation technology. *Int J Chem Res*, 3(3), 110-117. <https://doi.org/10.9735/0975-3699.3.3.110-117>

73. Sung, Y. J., Lee, J. S., Yoon, H. K., et al. (2021). Outdoor cultivation of microalgae in a coal-fired power plant for conversion of flue gas CO<sub>2</sub> into microalgal direct combustion fuels. *Systems Microbiology and Biomanufacturing*, 1, 90–99.

74. Suresh, S., Sudhakar, K., & Premalatha, M. (2011). An overview of CO<sub>2</sub> mitigation using algae cultivation technology. *International Journal of Chemical Research*, 3(3), 110–117.

75. Thomas, D. M., Mechery, J., & Paulose, S. V. (2016). Carbon dioxide capture strategies from flue gas using microalgae: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 16926-16940. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7158-3>

76. Toledo-Cervantes, A., Morales, T., González, Á., Muñoz, R., & Lebrero, R. (2018). Long-term photosynthetic CO<sub>2</sub> removal from biogas and flue-gas: Exploring the

potential of closed photobioreactors for high-value biomass production. *Science of the Total Environment*, 640, 1272-1278. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.270>

77. United Nations Environment Programme (2024). *Emissions Gap Report 2024: No more hot air ... please! With a massive gap between rhetoric and reality, countries draft new climate commitments.* Nairobi. <https://doi.org/10.59117/20.500.11822/46404>

78. Van Wychen, S., Ramirez, K., & Laurens, L. M. (2016). *Determination of total lipids as fatty acid methyl esters (FAME) by in situ transesterification: laboratory analytical procedure (LAP)* (No. NREL/TP-5100-60958). National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States). <https://doi.org/10.2172/1118085>

79. Vdovychenko, A., Golub, N., Zieliński, M., & Levkun, I. (2024). Effect of Acids on Biomass Growth and Development of *Chlorella vulgaris* Culture. *Innovative Biosystems and Bioengineering*, 8(4), 39–47. <https://doi.org/10.20535/ibb.2024.8.4.313941>

80. Wang, R., Wang, X., & Zhu, T. (2024). Research progress and application of carbon sequestration in industrial flue gas by microalgae: A review. *Journal of Environmental Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2024.04.018>

81. Yadav, G., Dubey, B. K., & Sen, R. (2020). A comparative life cycle assessment of microalgae production by CO<sub>2</sub> sequestration from flue gas in outdoor raceway ponds under batch and semi-continuous regime. *Journal of cleaner production*, 258, 120703. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120703>

82. Yadav, G., Karemore, A., Dash, S. K., & Sen, R. (2015). Performance evaluation of a green process for microalgal CO<sub>2</sub> sequestration in closed photobioreactor using flue gas generated in-situ. *Bioresource Technology*, 191, 399-406. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.040>

83. Yang, Y., & Gao, K. (2003). Effects of CO<sub>2</sub> concentrations on the freshwater microalgae, *Chlamydomonas reinhardtii*, *Chlorella pyrenoidosa* and *Scenedesmus*

obliquus (Chlorophyta). *Journal of Applied Phycology*, 15, 379-389. <https://doi.org/10.1023/A:1026021021774>

84. Yen, H. W., Ho, S. H., Chen, C. Y., & Chang, J. S. (2015). CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> removal from flue gas via microalgae cultivation: A critical review. *Biotechnology journal*, 10(6), 829-839. <https://doi.org/10.1002/biot.201400707>

85. Zhou, L., Li, K., Duan, X., Hill, D., Barrow, C., Dunshea, F., ... & Suleria, H. (2022). Bioactive compounds in microalgae and their potential health benefits. *Food Bioscience*, 49, 101932. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.101932>

86. Zhou, W., Wang, J., Chen, P., et al. (2017). Bio-mitigation of carbon dioxide using microalgal systems: Advances and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1163–1175. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.065>

87. Zhu, Q. (2019). Developments on CO<sub>2</sub>-utilization technologies. *Clean Energy*, 3(2), 85-100. <https://doi.org/10.1093/ce/zkz008>

88. Zieliński, M., Dębowski, M., Kazimierowicz, J., & Świca, I. (2023). Microalgal carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture and utilization from the European Union perspective. *Energies*, 16(3), 1446. <https://doi.org/10.3390/en16031446>

89. Zieliński, M., Kazimierowicz, J., & Dębowski, M. (2023). The possibility of deploying CO<sub>2</sub> from biogas combustion to improve the productivity of a periodical *Chlorella vulgaris* culture. *Frontiers in Bioscience (Elite Ed.)*, 15(1), 3. <https://doi.org/10.31083/j.fbe1501003>

90. Вдовиченко, А.А., & Голуб, Н.Б. (2022) Вплив компонентів газових викидів на ріст мікроводоростей *Chlorella Vulgaris*. Вісник Львівського університету. Серія біологічна, (86), 3-14. <http://dx.doi.org/10.30970/vlubs.2022.86.01>

91. Дячок, В. В., & Катишева, В. В. (2018). Встановлення виду інгібування біохімічного процесу поглинання вуглекислого газу. *Науковий вісник НЛТУ України*, 28(5), 61–64. . <https://doi.org/10.15421/40280513>

92. Дячок, В. В., Гуглич, С. І., & Катишева, В. В. (2017). Дослідження впливу діоксиду сульфуру на динаміку приросту хлорофілсинтезуючих мікроводоростей. *Наукові праці*, 81(1), 59–65.

93. Дячок, В. В., Гуглич, С. І., & Левко, О. Б. (2014). Вивчення процесів масообміну під час реалізації біологічних методів очищення газових викидів від вуглекислого газу. *Вісник НУ "Львівська політехніка", Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 787, 313–319.

94. Золотарьова, О. К., Шнюкова, Є. І., Сиваш, О. О., & Михайленко, Н. Ф. (2008). Перспективи використання мікроводоростей у біотехнології. К.: Альтерпрес, 234 с. Доступ за посиланням: [https://www.botany.kiev.ua/doc/zolot\\_monog\\_2008.pdf](https://www.botany.kiev.ua/doc/zolot_monog_2008.pdf)

95. Пальчик, А. О., Бурега, Н. В., & Фендьо, О. М. (2014). Утилізація діоксиду вуглецю шляхом промислового вирощування мікроводоростей в енергосистемі на базі паливного елементу. *Енергетика і автоматика*, (4), 80–89.

96. Підлісна, О. А., Янковий, В. В., & Дорошенко, М. П. (2002). Методичні вказівки до виконання організаційно-економічної частини дипломних проектів для студентів хіміко-технологічних спеціальностей усіх форм навчання. ІВЦ «Видавництво «Політехніка»».

**АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ**



**ПрАТ “Компанія РОСТОК”**  
**ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ**  
**“РОСТОК-ПРИЛАД ЛТД”**

Адреса: 6.Вацлава Гавела, 4, м.Київ, 03124, УКРАЇНА  
Телефон/факс: (044) 408-03-31, (044) 454-06-90, E-mail rostok@rostok-pribor.com  
Р/р № UA423808050000000026009124071 АТ “Райффайзен Банк АВАЛЬ” в м.Києві  
МФО 380805, Код ЄДРПОУ 21513258, ІПН 215132526581

№ \_\_\_\_\_

**ЗАТВЕРДЖУЮ**



Директор  
ТОВ «РОСТОК-ПРИЛАД ЛТД»

Токовенко С.О.

«24» лютого 2025 р.

**АКТ**

впровадження технології  
утилізації газових викидів мікроводоростями  
на виробництві ТОВ «Росток Прилад ЛТД»

У період з 01.11.2024 року по 25.12.2024 року Товариством «РОСТОК-ПРИЛАД ЛТД» були проведені дослідження технології утилізації газових викидів мікроводоростями з подальшим використанням біомаси в якості добрив, створеної на основі дисертаційних досліджень Вдовиченко Альони Андріївни.

Газові викиди після виконання технологічних операцій підприємства і процесів по забезпеченню обігріву приміщень, містили в собі концентрації вуглекислого газу, що можуть чинити згубну дію на здоров'я та життєдіяльність і працездатність персоналу, а також інші токсичні домішки. З метою забезпечення здорового мікроклімату було впроваджено технологію по очищенню повітря і збагаченню його киснем.

Дана технологія передбачає попередню фільтрацію газових викидів від часток пилу, охолодження, змішування з повітрям і подачу їх до середовища культивування мікроводоростей *Chlorella vulgaris* компресором через трубки з дифузорами для покращення їх розчинності і розподілу в середовищі культивування, а також рівномірне освітлення клітин. Таким чином здійснювалось їх перемішування в фотобіореакторі, а освітлення відбувалось за рахунок світлодіодних панелей в середині реактора у спектрах білого світла. Поживне середовище доповнювалось по мірі його виснаження, а на початку нового циклу культивування- раз на два тижні - повністю оновлювалось. Нарощена біомаса відбиралась з реактора і в подальшому використовували в якості добрива. Охолоджені до температури 30°C газові викиди здійснювали обігрів фотобіореактора. Порція газових викидів, що надходила до реактору, забиралась

на виході і була повторно направлена до системи забору газів і повторного пропускання через культуральне середовище для більш повної утилізації токсичних складових. Чергування подачі газів і повітря відбувалось кожні дві години, проводились контроль рН середовища, концентрації біомаси, концентрації CO<sub>2</sub> на вході і виході з системи, температури в культивацийному відділенні.

Результати впровадження технології утилізації газових викидів мікроводоростями полягають в наступному:

1. Розроблена і впроваджена технологія забезпечує ефективне поглинання компонентів газових викидів мікроводоростями, продуктивність очищення газів від CO<sub>2</sub> після рециркуляції становить  $95 \pm 5$  %. Крім того відбувається збагачення навколишнього середовища киснем, що виділяється мікроводоростями в процесі фотосинтезу, а отже забезпечує здоровий для людини склад повітря в місці використання і зменшення забруднення атмосфери.

1. Запропонована технологія утилізації газових викидів мікроводоростями дозволяє отримати багату на корисні речовини біомасу, яка в подальшому може використовуватись як добриво, корм для тварин, отримання біологічно активних речовин, або піддаватись додатковій обробці для отримання енергоносіїв таких, як біодизельне паливо, біогаз та ін.

Провідний інженер  
ТОВ «РОСТОК ПРИЛАД ЛТД»



Старенький С.А.

Зав.кафедри ББЕ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Голуб Н.Б.

Аспірант кафедри ББЕ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Вдовиченко А.А.





**ПрАТ “Компанія РОСТОК”**  
**ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ**  
**“РОСТОК-ПРИЛАД ЛТД”**

Адреса: 6.Вацлава Гавела, 4, м.Київ, 03124, УКРАЇНА  
Телефон/факс: (044) 408-03-31, (044) 454-06-90, E-mail rostok@rostok-pribor.com  
Р/р № UA423808050000000026009124071 АТ “Райффайзен Банк АВАЛЬ” в м.Києві  
МФО 380805, Код ЄДРПОУ 21513258, ІПН 215132526581

№ \_\_\_\_\_



**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Директор

ТОВ «РОСТОК-ПРИЛАД ЛТД»

Токовенко С.О.

« 24 » лютого 2025 р.

**АКТ**

випробувань дослідно-промислової установки  
для утилізації газових викидів мікроводоростями

У період з травня 2021 року по лютий 2022 року на території ТОВ «РОСТОК-ПРИЛАД ЛТД» з метою впровадження біотехнології утилізації газових викидів мікроводоростями з подальшим отриманням біомаси і застосування її в якості добрив були проведені випробування дослідно-промислової установки BOR-100 (Bioreactor Oxygen Regenerator).

Дослідно-промислова установка BOR-100 є фотобіореактором з використанням мікроводоростей, призначена для поглинання вуглекислого газу (CO<sub>2</sub>) з навколишнього середовища, з наступним зворотнім виділенням кисню шляхом культивування мікроводоростей в напів-автоматичному безперервному режимі з використанням вбудованого контролера, який формує програму роботи використовуючи годинник реального часу.

Робочий модуль вміщує в собі компресор і блок керування, що дозволяє регулювати режим освітлення і подачу газових викидів з навколишнього середовища. В культивацийному відділенні розташований блок освітлення із світлодіодними модулями і блок газопроводів, на кінці яких розташовані дифузори, що дозволяють ефективно розсіювати газові викиди і насичувати ними середовище культивування. Подача газів також дозволяє здійснювати барботування середовища для уникнення осадження біомаси під час роботи установки та рівномірного доступу до освітлення клітин культури, оскільки ефективний процес фотосинтезу дозволяє утилізувати більші об'єми вуглекислого газу. Вимірювання прозорості робочого середовища відбувається шляхом переведення одного із світлодіодних модулів в режим детектора освітленості, з одночасним освітленням його всіма іншими модулями. Калібрування системи відбувається при відсутності середовища в неосвітленому приміщенні. Система

дозволяє визначати рівень зовнішнього освітлення, для цього один із світлодіодних модулів переводиться в режим детектора освітленості, з одночасним відключенням всіх інших модулів.

Освітлення світлодіодними модулями здійснюється за рахунок комбінації світлодіодів різних кольорів, пропорції яких формують спектр, наближений до пропорцій спектру природнього освітлення, що максимально відповідає потребам клітин мікроводоростей у світловій енергії. Пристрій BOR-100 дозволяє оцінювати зміну концентрації вуглекислого газу в приміщенні та рівень зміни біомаси мікроводоростей шляхом визначення прозорості поживного середовища, що прямо пропорційна рівню поглинутого вуглецю. Прозорість середовища визначається у відсотках відносно внутрішнього освітлення в сухому і чистому культивацийному відділі, що прийнято за 100%. Діапазон вимірювання складає від 1 до 200% (100-200% за рахунок зовнішніх джерел світла). Для контролю якості повітря установка BOR-100 дозволяє визначати концентрацію CO<sub>2</sub>, індикація показів якості повітря відбувається у відносних одиницях (cu), верхня межа виміру становить 1200 ppm CO<sub>2</sub>.

Для запуску установки готується поживне середовище Тамія і вноситься культура *Chlorella vulgaris*. Оновлення середовища відбувається раз на місяць, при цьому нарощена біомаса і використане культуральне середовище використовується в якості біодобрива для збагачення ґрунтів і збільшення врожайності плодів культур. Установка проходить процес очищення і профілактики і перезапускається за використання нової порції поживного середовища та інокуляту з попереднього запуску у кількості 2 л.

Електроживлення проводиться від мережі змінного струму напругою 100-240 V, частотою  $50 \pm 1$  Hz, споживана повна потужність не більше 75 V·A, активна потужність споживання 60 W. Габаритні розміри установки 90 см×42 см×42 см. Маса установки не перевищує 10 кг. Об'єм культивацийного відділу дослідно-промислової установки становить 100 л.

Результати випробувань дослідно-промислової установки для утилізації газових викидів мікроводоростями дозволили зробити наступні висновки:

1. Спостереження за роботою дослідно-промислової установки BOR-100, що включало, зокрема, контроль складу вхідних і вихідних параметрів газових викидів, фіксування щоденного рівня зміни концентрації біомаси мікроводоростей, контроль складу культурального середовища, зміни кислотності показали стабільну роботу установки.

2. Ефективність утилізації вуглекислого газу, що надходив до установки у складі газових викидів з навколишнього середовища, сягала  $95 \pm 5$  %, якщо концентрація їх не перевищувала верхню межу виміру даної установки.

3. Програмування необхідних параметрів роботи дозволяло проводити утилізацію газових викидів без додаткового втручання з боку персоналу в безперервному режимі, обслуговування установки досить просте.

4. Робота установки була безвідходною, оскільки отримана біомаса і відпрацьоване культуральне середовище є цінними продуктами для сільського господарства і були використані за таким призначенням.

Провідний інженер  
ТОВ «РОСТОК ПРИЛАД ЛТД»



Старенький С.А.

Зав.кафедри ББЕ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Голуб Н.Б.

Аспірант кафедри ББЕ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Вдовиченко А.А.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації

*Публікації у спеціалізованих виданнях України,  
у виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз:*

1. Вдовиченко, А. А., & Голуб, Н. Б. (2022). Вплив компонентів газових викидів на ріст мікроводоростей *Chlorella vulgaris*. Вісник Львівського університету (Серія біологічна), 86, 3-14. ISSN: 2075-5236 DOI: 10.30970/vlubs.2022.86.01 (*Фахове видання категорії Б*) (*Особистий внесок здобувача: опрацювання літературних даних, участь у написанні статті*)
2. Dębowski, M., Zieliński, M., Vdovychenko, A., Kazimierowicz, J. (2024). The use of the autotrophic culture of *Arthrospira platensis* for CO<sub>2</sub> fixation from biogas combustion. Processes, 12(2), 396. ISSN: 2227-9717 DOI: 10.3390/pr12020396 (*Scopus, Web of Science, SCImago Journal Rank – Q2*) (*Особистий внесок здобувача: проведення експериментального дослідження, участь в обговоренні результатів, участь у написанні статті*)
3. Vdovychenko, A., Golub, N., Zieliński, M., & Levkun, I. (2024). Effect of acids on biomass growth and development of *Chlorella vulgaris* culture. Innovative Biosystems and Bioengineering, 8(4), 39-47. e-ISSN 2616-177X DOI: 10.20535/ibb.2024.8.4.313941 (*Фахове видання категорії А, Scopus, SCImago Journal Rank – Q4*) (*Особистий внесок здобувача: опрацювання літературних даних, проведення експериментального дослідження, участь в обговоренні результатів та написанні статті*)



### **Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації**

4. Вдовиченко А.А., «Перспективи використання газових викидів для вирощування мікроводоростей». Матеріали XV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Біотехнологія XXI століття» (Київ, 23 квітня 2021). – 2021 – С.137. (Очна участь в онлайн форматі) *(Особистий внесок здобувача: опрацювання літературних даних можливості використання газових викидів, написання тез)*

5. Вдовиченко А.А., Голуб Н.Б., «Використання газових викидів для вирощування мікроводоростей в процесі виробництва біопалива». Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» (Київ, 20-21 травня 2021) – 2021 – С.807-809. (Заочна участь) *(Особистий внесок здобувача: опрацювання літературних даних, участь у написанні тез)*

6. Вдовиченко А.А., «Використання мікроводоростей для очищення газових викидів від сполук сульфуру». Матеріали XIV Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження» (Миколаїв, 17–19 вересня 2021) – 2021 – С.100-102. (Заочна участь) *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментального дослідження, обробка результатів, написання тез)*

7. Вдовиченко А.А., Голуб Н.Б., «Залежність приросту біомаси мікроводоростей за використання дифузорів з різними параметрами розпилювання газових викидів.». Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» (Київ, 19–20 травня 2022) – 2022 – С.272-273. (Заочна участь) *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментального дослідження, участь в обговоренні результатів та написанні тез)*

8. Вдовиченко А.А., «Використання дифузорів для вирощування мікроводоростей.». Матеріали XVI Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Біотехнологія XXI століття» (Київ, 3 червня

2022) – 2022 – С.124-125. (Заочна участь) *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка результатів, написання тез)*

9. Vdovychenko A., Zieliński M., «Comparison of CO<sub>2</sub> utilization by microalgae during gas flow in single- and multi-bioreactor systems.». Materials of the 3rd International conference «Water Management and its Surroundings – Theoretical and Practical Aspects» (Olsztyn, Poland, 17-18 May 2023) – 2023 – P.126. (Очна участь в онлайн форматі) *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів та написанні тез)*

10. Вдовиченко А.А., «Модельювання впливу оксидів азоту і сульфуру на мікрководорості для їх застосування в процесі утилізації газових викидів». IX Міжнародний молодіжний конгрес «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (28-29 березня 2024, Україна, Львів) – 2024 – С.81. (Очна участь в онлайн форматі) *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка результатів, написання тез)*

11. Вдовиченко А.А., «Періодична подача вуглекислого газу для культивування мікрководоростей з метою його переробки.». Матеріали XXIV Міжнародної науково-практичної конференції "Екологія. Людина. Суспільство" (5 червня 2024 р., м. Київ, Україна) – 2024 – С.88-90. ISSN (Online) 2710-3315 DOI: 10.20535/EHS2710-3315.2024.304177 (Заочна участь) *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка результатів, написання тез)*