

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНИКИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ
В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ»
(ФГБНУ ВНИИТ_иН)

На правах рукописи



МЕЩЕРЯКОВА ЮЛИЯ ВЛАДИМИРОВНА

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
БИОДОБАВОК ИЗ ЛИПИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ МИКРОВОДОРОСЛИ
ХЛОРЕЛЛА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Специальность 05.20.01 – Технологии и средства механизации
сельского хозяйства

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель – доктор технических наук,
профессор Нагорнов С.А.

Тамбов 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 АНАЛИЗ СПОСОБОВ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МИКРОВОДОРΟΣ- ЛЕЙ И ЭКСТРАКЦИИ ЛИПИДОВ. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ ..	13
1.1 Анализ факторов, обуславливающих необходимость применения ди- зельного топлива с биодобавками в двигателях внутреннего сгорания.....	13
1.2 Микроводоросли – сырье для производства биодобавок к дизельному топливу.....	15
1.3 Условия и фотобиореакторы для культивирования микроводорослей.....	19
1.4 Способы извлечения липидов из биомассы микроводорослей.....	31
1.5 Выводы. Цель и задачи исследований.....	42
2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕС- СА ПОЛУЧЕНИЯ БИОДОБАВОК ИЗ ЛИПИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ МИКРОВОДОРΟΣЛИ ХЛОРЕЛЛА.....	45
2.1 Стадии получения биодобавок из микроводоросли	45
2.2 Математическое моделирование процесса экстракции липидных компо- нентов микроводоросли хлорелла.....	46
2.3 Расчет индексов реакционной способности компонентов липидной фрак- ции микроводоросли.....	55
2.4 Выбор технологического процесса получения биодобавок из микроводо- росли хлорелла к дизельному топливу.....	61
2.5 Выводы.....	64
3 ПРОГРАММА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВА- НИЙ.....	65
3.1 Общая методика исследований.....	65
3.2 Методика культивирования микроводоросли.....	67
3.3 Методики определения продуктивности микроводоросли и концентриро- вания биомассы.....	69
3.4 Методика сушки, экстракции и дезинтеграции биомассы микроводоросли.	71

3.5 Методика получения биодобавки к дизельному топливу.....	74
3.6 Методика анализа экстракта микроводорослей, методика определения метиловых эфиров жирных кислот.....	75
3.7 Методика определения функциональных групп.....	77
3.8 Методики определения физико-химических свойств масел и топлив.....	78
3.9 Методики проведения стендовых испытаний работы дизельного двигателя.....	80
3.10 Методики проведения экспериментальных испытаний работы дизельного двигателя в полевых условиях.....	84
3.11 Выводы.....	88
4 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	89
4.1 Исследование продуктивности микроводоросли в трубчатом фотобиореакторе.....	89
4.2 Исследование условий экстракции липидных компонентов микроводоросли хлорелла.....	96
4.3 Анализ жирнокислотного состава и физико-химических характеристик липидной фракции	100
4.4 Исследование содержания липидов в клетках хлореллы.....	103
4.5 Совершенствование технологии синтеза биодобавки из микроводоросли хлорелла к дизельному топливу.....	106
4.6 Физико-химический и хроматографический анализ топлив.....	110
4.7 Стендовые исследования работы дизельного двигателя.....	117
4.8 Исследование работы дизельного двигателя в полевых условиях.....	121
4.9 Выводы.....	125
5 ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	133
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	137
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	157

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительное сокращение парка машин, имеющих в наличии, суммарные энергетические мощности обеспечили дизельному топливу одно из ведущих мест как в структуре используемых в агропромышленном производстве энергоносителей (в растениеводстве – до 80 %), так и по конечным потребителям страны в целом (на АПК (агропромышленный комплекс) РФ приходится свыше 25 %). По экспертным оценкам к 2030 году потребление дизельного топлива в сельском хозяйстве должно увеличиться в 4 раза. Удельные затраты на приобретение моторных топлив в общей себестоимости продукции выросли за последние годы до 18-25 %, а в некоторых регионах до 30 % и имеют устойчивую тенденцию к росту [1]. С учетом того, что дешевая легкая нефть подходит к своему истощению, а разведка с последующей переработкой труднодоступных тяжелых высокосернистых и высоковязких нефтей требуют больших капиталовложений, прогнозируется неизбежный рост цен на моторное топливо. Энергетические и экологические проблемы производства продукции растениеводства взаимосвязаны. С ужесточением требований к защите окружающей среды от вредных выбросов с отработавшими газами ДВС возникла серьезная проблема с обеспечением качества моторного топлива. Процесс обессеривания дизельных топлив привел к потере ряда потребительских свойств. Для улучшения смазывающих свойств экологически чистых дизельных топлив необходимо добавлять в них противоизносные присадки. Современная потребность в противоизносных присадках в России составляет свыше 6200 т/год [2]. До сих пор на рынке присадок к топливам господствуют зарубежные фирмы. Поэтому расширение ассортимента присадок отечественного производства, позволяющих улучшить качество дизельных топлив, относится к наиболее важным задачам импортозамещения.

Таким образом, сегодня имеется многогранная актуальная проблема удовлетворения растущей потребности сельского хозяйства в качественном и экологически чистом дизельном топливе. Одним из главных направлений решения этой

проблемы, как подчеркнуто в «Энергетической стратегии России на период до 2030 года», является «использование возобновляемых источников энергии из растительной биомассы». Вместе с тем, бурный рост производства и потребления биодизельного топлива из растительных масел пищевого назначения во многих странах мира привел к нарушению баланса в структуре агропромышленного производства, порождая проблемы социально-этического и экологического плана. Дальнейший путь развития биодизельного топлива по прогнозам экспертов связан с использованием биомассы микроводорослей, которая как энергетическое сырье по своим характеристикам превосходит другие сырьевые биоресурсы. Однако широкому внедрению в практику биотоплива из микроводорослей как биодобавки, улучшающей качество дизельного топлива до европейского уровня, препятствует недостаточная изученность целенаправленного управления продуктивностью и химическим составом фитомассы микроводорослей биотопливного назначения, отсутствие эффективных систем культивирования и методов экстракции липидов. Поэтому, диссертационное исследование технологического процесса получения биодобавок из липидных компонентов микроводоросли хлорелла для улучшения свойств дизельного топлива является своевременным и весьма актуальным.

В этой связи задачей диссертационной работы является совершенствование технологии получения и использования биодобавок из энергонасыщенной биомассы высокой продуктивности, к которой относят штаммы микроводорослей, продуктивность которых по липидам в 100 раз превышает аналогичные показатели масличных культур. Выполнение поставленной задачи имеет существенное значение в области использования биодобавок из энергонасыщенной биомассы для повышения качества моторных топлив и снижения вредного воздействия на окружающую среду.

Диссертационная работа выполнялась в ФГБНУ ВНИИТиН в 2012-2015 гг. в соответствии с Межведомственным координационным планом фундаментальных и приоритетных прикладных исследований по научному обеспечению развития АПК РФ на 2011-2015 годы по проблеме IX.03.08.03 «Разработать методы и

процессы, обосновать параметры и состав оборудования приготовления биотоплив на основе микроводорослей и карбамидов для теплоэлектрогенерирующих систем», Планом фундаментальных и приоритетных исследований Россельхозакадемии по научному обеспечению развития АПК РФ на 2011-2015 годы по заданию 09.04.07 «Разработать технологии, новые материалы, приборы и оборудование для хранения и эффективного использования моторного топлива и смазочных материалов», планом ФГБНУ ВНИИТиН по темам 09.03.07.02 «Разработать научную концепцию сохранения качества моторных топлив, включая биотопливо, используемых в АПК» и 0648-2014-0023 «Разработать улучшенную инновационную технологию получения биодизельного топлива», а также в соответствии с планом по программе У.М.Н.И.К. «Разработка экспериментального образца лабораторной установки по культивированию микроводоросли хлорелла» 600ГУ1/2013 от 19.11.2013.

Степень разработанности темы. Проблеме выращивания и использования хлореллы (как кормовой белковой добавки) посвящены труды отечественных (Богданов Н.И., Бояринцев Г.Г., Владимирова М.Г., Гафаров Ш.С., Мелихов В.В., Музафаров А.М., Таубаев Т.Т., Упитис В.В., Шацких Е.В., и др.) и зарубежных (S. Guo, T. Kamezaki, F. Takahashi, H. Wang, X. Zeng, H. Tamiya, и др.) исследователей. Существенный вклад в изучение проблемы использования биомассы микроводорослей, которая как энергетическое сырье по своим характеристикам превосходит другие сырьевые биоресурсы, внесли Дворецкий Д.С., Иванникова Е.М., Киселева С.В., Колчанов Н.А., Кукушкин Р.Г., Марков В.А., Пармон В.Н., Пельтек С.Е., Пилигаев А.В., Попель О.С., Семенов В.Е., Систер В.Г., Стребков Д.С., Улюкина Е.А., Чернова Н.И., Щекочихин Ю.М., Яковлев В.А. и другие. Данные, накопленные указанными авторами в ходе многочисленных теоретических и экспериментальных исследований, несомненно, имеют важное хозяйственное значение, и внесли большой вклад в теорию создания фотобиореакторов для отдельных видов и штаммов микроводорослей, показали, что выращивание микроводорослей является менее затратным, а их высокая продуктивность позволяет получить с единицы площади значительно больше запасенной химической энер-

гии, нежели при культивировании традиционных наземных сельскохозяйственных культур.

Вместе с тем, проблема выбора режимов технологического процесса непрерывного выращивания в фотобиореакторах микроводорослей с требуемым химическим составом биомассы для получения биодобавок (биодизельного топлива) и методов эффективной экстракции липидов из клеток микроводорослей остаются нерешенными. Поэтому разработка научно обоснованной технологии получения биодобавок из липидных компонентов микроводоросли хлорелла в фотобиореакторах для улучшения свойств дизельного топлива представляет перспективное направление повышения эффективности использования топливно-энергетических ресурсов и приобретает в настоящее время особую значимость.

Цель исследований: улучшение эксплуатационных и экологических показателей работы двигателя внутреннего сгорания за счет использования биодобавок к дизельному топливу, получаемых из липидных компонентов микроводоросли хлорелла.

Задачи исследований:

1. На основании анализа литературных данных и результатов патентного поиска обосновать наиболее перспективные культуры микроводорослей с наибольшим содержанием липидов, энергоэффективные способы их культивирования и научно обоснованные методы извлечения из них липидов.

2. Обосновать технологический процесс получения биодобавок из биомассы микроводоросли, разработать математическую модель процесса экстракции липидов и механизм протекания синтеза биодобавок.

3. Определить закономерности высокопродуктивного управляемого культивирования микроводоросли и обосновать конструкцию фотобиореактора, позволяющих обеспечивать интенсивный прирост биомассы микроводоросли с высоким содержанием липидов. Разработать способ извлечения липидов из полученной биомассы, исследовать их состав и физико-химические характеристики.

4. Сравнить свойства дизельного и смесового (дизельного с биодобавками) топлива. Провести испытания тракторного дизеля и экспериментально определить мощностные, топливно-экономические и экологические показатели при работе на дизельном и смесовом топливе.

Объект исследований. Технологический процесс получения биодобавок к дизельному топливу из липидных компонентов микроводоросли хлорелла.

Предмет исследования. Закономерности технологического процесса управляемого культивирования микроводоросли хлорелла, извлечения из нее липидов и синтеза на их основе биодобавок к дизельному топливу.

Научная новизна результатов исследования:

- закономерности изменения прироста биомассы и липидов при разных условиях культивирования;
- математическая модель процесса экстракции липидов из биомассы микроводоросли;
- усовершенствованный механизм протекания синтеза биодобавок из липидов микроводоросли;
- разработан технологический процесс получения биодобавок из липидных компонентов микроводоросли.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы. Теоретическая значимость заключается в разработке механизма процесса, непрерывного управляемого выращивания микроводорослей с требуемым составом биомассы, разработке конструкции фотобиореактора, обеспечивающего интенсивный прирост биомассы микроводоросли с высоким содержанием липидов, разработке способа извлечения липидов из биомассы микроводоросли и эффективного аппарата для его осуществления. Техническая новизна предложенных решений подтверждена патентом РФ на изобретение № 2555554 «Способ извлечения липидов из биомассы». Подана заявка на патент «Установка для культивирования микроводорослей».

Практическую значимость имеет разработанный технологический процесс управляемого культивирования микроводоросли хлорелла, извлечения из нее липидов и переработка их в биодобавки к дизельному топливу.

На основе результатов испытаний тракторного дизеля определено рациональное соотношение биодобавки и дизельного топлива в смесевом топливе. Результаты теоретических и экспериментальных исследований имеют практическую значимость для научно-исследовательских, конструкторских и проектных организаций, предприятий автотранспорта и автобусных перевозок, мобильной и стационарной энергетики для сельского хозяйства и МЧС.

Методика исследования. Теоретические исследования выполнялись с использованием основных положений теории двигателей внутреннего сгорания, законов классической механики жидкости и газа, гидро- и термодинамики, тепло- и массообмена. Экспериментальные исследования выполнялись с использованием методов культивирования микроводоросли с требуемым химическим составом биомассы, извлечения из нее липидной фракции, тонкого органического синтеза, квантово-химических расчетов в программе HgiperChem 7, исследования качества топлива, стендовых и полевых испытаний тракторного двигателя. Все исследования проводились с использованием стандартных (ГОСТ 17.2.2.02-98; ГОСТ 30418-96; ГОСТ 2177-99; ГОСТ 33-2000; ГОСТ 6370-83; ГОСТ 6307-75; ГОСТ 1461-75; ГОСТ Р 51069-97; ГОСТ 2477-65; ГОСТ 7057-2001; ГОСТ 20915-2011) и частных методик. Использовались современные приборы и оборудование. Результаты экспериментов обрабатывались методами математической статистики, с применением пакета прикладных программ Microsoft Excel и Mathcad.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

- установленная тенденция снижения смазывающей способности дизельного топлива, приводящая к выходу из строя топливных насосов и к увеличению коррозионной агрессивности экологически чистого дизельного топлива;
- обоснование наиболее перспективной культуры микроводорослей для получения биодобавок, установленные закономерности изменения прироста биомассы и липидов при различных условиях культивирования;
- математическая модель и установленные закономерности процесса экстракции липидов из биомассы микроводоросли;
- технологический процесс получения биодобавок из липидных компонентов микроводоросли хлорелла, обоснование механизма протекания синтеза биодобавок и их физико-химические свойства;
- эксплуатационные показатели дизельного двигателя при работе на смешанном топливе.

Степень достоверности и апробация результатов исследования подтверждается достаточным количеством выполненных экспериментов, использованием современных общепризнанных методик ГОСТов и частных методик разработанных на их основе, современных приборов и оборудования, совпадением результатов теоретических и экспериментальных исследований и результатами, полученными другими авторами по данной тематике, наличием актов внедрения результатов исследований, выступлением с докладами на международных конференциях, одобрением и публикацией результатов исследованием в открытой печати. Основные положения диссертационной работы доложены, обсуждены и получили положительную оценку: на научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки в студенческих исследованиях» (2013 г., г. Альметьевск); на международных научных конференциях «Молодежь и наука: модернизация и инновационное развитие страны» (2012 г., г. Пенза), «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (2012 г., 2015 г., г. Тамбов), «Наука и образование для устойчивого развития экономики, природы и общества» (2013 г., г. Тамбов), «Актуальные проблемы естественных наук» (2013

г., г. Тамбов), «Актуальные проблемы научно-технического прогресса в АПК» (2015 г., г. Ставрополь), «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки» (2015 г., г. Владикавказ), «Нефть и газ» (2015 г., г. Москва), «Актуальные проблемы современных наук» (2015 г., г. Пшемсль), «Тенденции современной науки» (2015 г., г. Шеффилд), «Повышение эффективности использования ресурсов при производстве сельскохозяйственной продукции - новые технологии и техника нового поколения для растениеводства и животноводства» (2015 г., г. Тамбов); на заседании Ученого Совета ФГБНУ ВНИИТиН (2015 г.).

Соответствие паспорту специальности. Диссертационные исследования соответствуют паспорту специальности 05.20.01 «Технологии и средства механизации сельского хозяйства», п. 2 «Разработка теории и методов технологического воздействия на среду и объекты (почва, растение, животное, зерно, молоко и др.) сельскохозяйственного производства)», п. 6 «Исследование условий функционирования сельскохозяйственных и мелиоративных машин, агрегатов, отдельных рабочих органов и других средств механизации технологических процессов в сельскохозяйственном производстве, в т.ч. с применением альтернативных видов топлива», п. 11 «Разработка инженерных методов и технических средств обеспечения экологической безопасности в сельскохозяйственном производстве», и п. 9 Положения о присуждении ученых степеней – изложены новые, научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны.

Реализация результатов работы. Результаты работы используются в КФХ «Наседкин» (Тамбовская область), ЗАО «АгроГард» (Тамбовская область), ООО «КИЦЭМ» (г. Калуга). Практическое использование результатов позволило уменьшить затраты энергоресурсов, сократить выход из строя топливных насосов (из-за снижения смазывающей способности дизельных топлив) и получить положительный экологический эффект. Материалы исследования используются кафедрой «Технологии и оборудование пищевых и химических производств» с целью обучения студентов ФГБОУ ВПО «ТГТУ» г. Тамбов при подготовке дипломных и курсовых проектов.

Публикации. По результатам выполненной работы опубликовано 33 печатные работы, в том числе 9 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Получен 1 патент на изобретение. Объем публикаций составляет 15,39 печ. л., из них автору принадлежит – 6,8 печ. л..

Личный вклад автора состоит в проведении анализа литературных и патентных источников по теме диссертации, в проведении теоретических и экспериментальных исследований, обработке результатов исследований, разработке и обосновании технологической схемы получения биодобавок из липидов микроводоросли, обосновании технико-экономической эффективности предложенных технических решений, а также в личном участии в апробации результатов исследования на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Работа изложена на 174 страницах машинописного текста, содержит 95 рисунков, 27 таблиц, приложения на 20 страницах. Список использованной литературы включает 173 наименования, из них 30 на иностранном языке.

1 АНАЛИЗ СПОСОБОВ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ И ЭКСТРАКЦИИ ЛИПИДОВ. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Анализ факторов, обуславливающих необходимость применения дизельного топлива с биодобавками в двигателях внутреннего сгорания

Основным энергетическим средством являются двигатели внутреннего сгорания, которые производят до 80 % энергии. Дизельные двигатели находят более широкое применение, чем карбюраторные, так как они более экономичны. Одним из главных потребителей дизельного топлива в России является сельское хозяйство (рисунок 1.1). К 2030 году в сельском хозяйстве прогнозируется увеличение потребление дизельного топлива в 4 раза [1]. В то же время удельные затраты на приобретение моторных топлив в общей себестоимости продукции выросли за последние годы до 18-25 %, а в некоторых регионах до 30 % и имеют устойчивую тенденцию к росту.

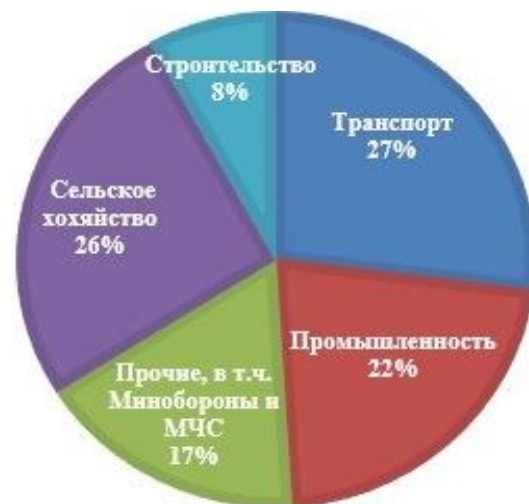


Рисунок 1.1 – Структура потребления дизельного топлива по отраслям экономики России

Нефтепродукты, в том числе и дизельное топливо, относятся к невозобновляемым источникам энергии. В последнее время темпы прироста запасов нефти существенно уменьшились, а объем открываемых геологоразведкой новых нефтяных месторождений значительно меньше объема добываемой нефти. Кроме того,

открываемые новые месторождения нефти находятся в труднодоступных местах (например, за полярным кругом), а добываемая нефть более тяжелая и высокосернистая, что требует дополнительной очистки.

Дизельные двигатели выбрасывают отработанные газы, что неблагоприятно сказывается на состоянии окружающей среды. С отработанными газами дизельных двигателей выбрасываются загрязняющие вещества такие как: оксиды углерода (0,2%), углеводороды (0,01%), оксиды азота (0,25%), альдегиды (0,002%), диоксид серы (0,03%), сажа, бенз- α -пирен [3 – 5]. Ежегодно в атмосферу Земли выбрасывается до 8 млрд т. углекислого газа. Основным источником выбросов углекислого газа является транспорт. За последнее десятилетие выбросы углекислого газа увеличились более чем на 20%, а к 2040 году прогнозируется повышение до 50%. В 1997 году был подписан Киотский протокол, который ориентирован на ограничение этих выбросов.

Отработанные газы оказывают негативное влияние на здоровье человека. Согласно статистике, 8% смертности обусловлено неблагоприятными условиями окружающей среды, возникшими по причине загрязнения атмосферного воздуха [6].

Европейские стандарты качества топлива регулируют содержание вредных веществ в отработанных газах (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Европейские стандарты качества топлива

Показатель качества топлива	Стандарты				
	Евро 1	Евро 2	Евро 3	Евро 4	Евро 5
Монооксид углерода, %	2,72	1	0,64	0,5	0,5
Углеводороды, %	0,97	0,9	0,56	0,3	0,23
Сера, мг/кг		500	350	50	10
Оксиды азота, %			0,5	0,25	0,18

Тенденция изменения качества топлива направлена на сокращение массовой доли монооксида углерода, углеводородов, серы, оксидов азота в отработанных газах дизельного топлива. Тенденция сокращения серы вызывает снижение смазы-

вающей способности дизельного топлива, приводящая к выходу из строя топливных насосов и к увеличению коррозионной агрессивности дизельного топлива.

Сокращение легкодоступных месторождений, ухудшение качества нефти, рост цен на нефтепродукты, увеличение выбросов загрязняющих веществ в отработанных газах, увеличение выбросов углекислого газа, глобальное изменение климата, парниковый эффект, ужесточение требований к дизельному топливу, рост смертности - все эти факторы повышают спрос на топливо с низким содержанием углеводородов, например, биотопливо.

В современных технологиях биотопливо получают из растительных масел по реакции переэтерификации. Реакция переэтерификации не требует сложного оборудования и высоких температур, а полученная смесь сложных эфиров по строению отличается от углеводородов нефтяного топлива, и обладает лучшими экологическими и смазывающими характеристиками.

При использовании биодизельного топлива установлено значительное снижение выбросов твёрдых частиц (дыма), монооксида углерода, углеводородов (в том числе канцерогенных) и углекислого газа, чем при использовании нефтяного топлива. Высокая температура воспламенения (более 120 °С), делает использование, транспортировку и хранение биодизельного топлива более безопасным по сравнению с нефтяным топливом. Ещё одно ключевое преимущество биодизельного топлива – способность к биологическому разложению. Биотопливо из растительного сырья может быть использовано в существующих двигателях, продлевает срок службы двигателей, имеет высокое цетановое число [5, 7 – 17]. Использование биотоплива в качестве биодобавки к нефтяному дизельному топливу позволит улучшить его экологические и противозносные свойства.

1.2 Микроводоросли – сырье для производства биодобавок к дизельному топливу

Выделяют три поколения биотоплива в зависимости от используемого масляного сырья [7 – 9, 12 – 18]: биотопливо на основе пищевых масло- и сахаросо-

держащих растений, на основе непищевых и целлюлозосодержащих растений, и непищевых водных растений (микроводоросли) [19].

Применение и внедрение биотоплива первого поколения оказалось нецелесообразным ввиду того, что это масличное сырье относится к пищевому ресурсу, и оно необходимо для удовлетворения пищевых потребностей человечества. В связи с этим, для производства биотоплива, необходимо увеличивать посевные площади, проводить полив и обработку сельскохозяйственной продукции. Сырьем для производства биотоплива второго поколения являются долго растущие непищевые растения: ива, эвкалипт. Использование биотоплива третьего поколения наиболее перспективное направление, так как микроводоросли обладают рядом преимуществ.

Основные преимущества микроводорослей [7 – 13, 18, 20 – 22]:

- для выращивания микроводорослей можно использовать не пригодные для сельского хозяйства площади;
- микроводоросли в процессе роста поглощают до 90% углекислого газа с выделением кислорода;
- продуктивность микроводорослей по биомассе и липидам превышает продуктивность наземных растений [10,11];
- микроводоросли растут круглый год;
- для культивирования микроводорослей можно использовать сточные, загрязненные, соленые и другие воды;
- микроводоросли наряду с липидами продуцируют белки и углеводы поэтому являются источником для производства различных продуктов (корма, удобрения);
- при сжигании биотоплива из микроводорослей в атмосферу выделяется на 78% меньше углекислого газа, на 98% меньше серосодержащих соединений и на 50% меньше твердых частиц, чем при использовании нефтяного топлива [11].

Все эти преимущества ставят микроводоросли над остальными растениями при производстве моторных топлив.

Микроводоросли – группа фототрофных организмов, представленная многочисленными видами и широким ареалом распространения в природе (моря, реки, озера, почва). Самой распространенной одноклеточной микроводорослью является хлорелла. Хлорелла – одноклеточная зеленая водоросль, один из простейших фотосинтезирующих микроорганизмов. Клетки шаровидные, размером 2 – 12 мкм, но в зависимости от вида, условий и возраста могут достигать 50 мкм. Как и у всех высших растений, в пластидах хлореллы содержатся хлорофиллы форм а и b, функция которых состоит в аккумуляции энергии солнечного света и использовании ее для образования органических веществ. Одна микроскопическая клетка выполняет все жизненные функции. Для роста и развития хлореллы необходимы вода, минеральные вещества, углекислый газ и кислород. Размножение хлореллы бесполое, идет за счет возникновения автоспор в четном количестве в материнской клетке [23]. Хлорелла обитает преимущественно в естественных пресных водоемах и способна к развитию и в морской воде. Для микроводоросли хлореллы можно получить прирост биомассы в 200 раз больший, чем у высших растений [24]. Наибольшее количество работ посвящено исследованию культивирования именно этой водоросли [7 – 10, 23 – 30].

В хлорелле содержатся ценные биологические вещества. Так, например, белков 51 – 58 %, углеводов 12 – 17%, липидов 14 – 22% (таблица 1.2) [31].

Таблица 1.2 – Содержание органических веществ в различных видах водорослей, % (масс.)

Вид водорослей	Содержание органических веществ		
	Белки	Углеводы	Липиды
Спирулина	46 – 63	8 – 14	4 – 9
Хлорелла	51 – 58	12 – 17	14 – 22
Анабена	45 – 56	25 – 30	4 – 7
Эвглена	39 – 61	14 – 18	14 – 20

В клетке содержатся и витамины, такие как С, РР, Е, каротин и микроэлементы фосфор, магний, йод, бром и другие [30]. Белки и углеводы могут служить источником для получения биодобавок для корма сельскохозяйственным животным, либо использоваться для получения биогаза, жидких и твердых удобрений, липиды являются сырьем для производства биотоплива [31]. Выявлено, что содержание липидов в клетке хлореллы может составлять до 80 % в расчете на сухую массу клеток [32]. Культивирование хлореллы в определенных условиях составляет около 9 часов, в тех же условиях для других видов этот показатель выше - 24 часа. Таким образом, одной из наиболее подходящих культур для получения биотоплива является микроводоросль хлорелла.

В работе использован штамм протококковой микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР № С – 111. Морфологические признаки штамма *Chlorella vulgaris* ИФР № С –111: молодые клетки слабоэллипсоидные их размер составляет 1,5 –2,0 мкм; взрослые клетки шаровидные, диаметром 6 – 9 мкм. Хлоропласт незамкнутый широкопоясковидный зеленого цвета [33 – 35].

Chlorella vulgaris ИФР № С–111 способна к свободному парению и равномерному распределению в культуральной среде, в момент культивирования клетки хлореллы не осаждаются. Лишь через 6 – 15 дней начинается их осаждение. Цикл развития клетки: динамичный процесс фотосинтеза идет при освещении (преимущественно в светлый период суток) и клетки набирают биомассу; с 6 до 21 часа увеличиваются в размере с 1,5 до 9 мкм; с 22 до 4 часов идет активное деление; к 5 часам утра молодые клетки готовы к фотосинтезу. Изменить жизненный цикл клеток возможно за счет изменения искусственного освещения [16 – 18]. По данным [36 – 37] продуктивность штамма *Chlorella vulgaris* ИФР № С – 111 в стеклянных емкостях составляет 30 – 60 г абсолютно сухого веса с м² в сутки.

Штамм *Chlorella vulgaris* ИФР № С – 111 обладает рядом необходимых для наших целей свойств: планктонность – возможность свободного парения в воде; способность накапливать триацилглицерины; равномерное распределение клеток в культуральной среде; отсутствие склеивания и выпадения в осадок из однород-

ной взвеси клеток; невозможность развития прочих микроорганизмов за счет создания специальных условий; проявляет стойкость к вирусам и бактериями; способность нахождения в состоянии длительного анабиоза.

1.3 Условия и фотобиореакторы для культивирования микроводорослей

Биопродуктивность микроводорослей, а конкретно хлореллы, зависит от следующих условий культивирования: питательной среды, концентрации углекислого газа, рН, температуры, светового режима, конструкции фотобиореактора.

При культивировании хлореллы используют стандартные и модифицированные питательные среды: Тамия, Пратта, Бенеке, Кнопа, сбалансированная среда №3 и другие [24, 38 – 39]. При культивировании на этих средах хлорелла преимущественно синтезирует белки, составляющие 51-54% сухого вещества клеток, 12-17% приходится на углеводы и 14-22 % на липиды. Однако обмен веществ лабилен и при создании определенных условий (стрессовых условий) хлорелла способна к синтезу определенных веществ, например, липидов. Так, изменяя условия культивирования микроводорослей можно повысить их продуктивность и содержание ценных веществ: белка от 8 до 60% и более, углеводов от 6 до 37 %, жиров от 5 до 85% [38, 40 – 41].

Питательные среды содержат макро- и микроэлементы (азот, фосфор, калий, магний, сера, кальций, натрий, железо, марганец, цинк, медь, бор, кобальт, молибден) которые необходимы для нормальной жизнедеятельности клеток (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Основные макро-и микроэлементы, необходимые для нормальной жизнедеятельности клетки хлореллы

Элемент	Назначение элемента
Азот	Участвует в синтезе белка, необходим для роста клеток
Фосфор	Участвует в синтезе белка, необходим для роста клеток, входит в состав клеточных мембран
Магний	Участвует в аэробном распаде углеводов и липидов входит в состав хлорофилла
Сера	Участвует в окислительно-восстановительных реакциях, метаболизме

Продолжение таблицы 1.3

Калий	Влияет на водно-солевой баланс клеток и осмотическое давление
Цинк	Участвует в процессе дыхания и белкового обмена
Марганец	Необходим для процесса фотосинтеза, поддерживает структуру фто-ропластов
Медь	Участвует реакциях фотосинтеза

Наиболее концентрированной средой, пригодной для интенсивного выращивания микроводорослей считается среда Тамия [38]. *Chlorella vulgaris*, как микроводоросль с белковой направленностью биосинтеза, характеризуется высокими потребностями в азоте. В среде Тамия концентрация азота несколько повышена и культивирование хлореллы возможно при более низких концентрациях азота в среде [23, 38]. Предлагается модифицированная питательная среда по азоту, где концентрация азота ниже, чем в среде Тамия [42].

Однако установлено, что культивирование на среде Тамия способствует возникновению недостатка азота и накоплению калия, что сопровождается подщелачиванием среды [43]. Для устранения избытка калия предлагается использовать в качестве источника азота мочевины. Установлено, что основным недостатком среды с нитратным азотом (Тамия) являются завышенные в несколько раз концентрации серы и магния. Поэтому была создана новая сбалансированная питательная среда № 3, прирост биомассы на которой был одинаков по сравнению со средой Тамия с нитратным азотом, и ниже на 1% по сравнению со средой Тамия с мочевиной. В таблице 1.4 приводится сравнительная характеристика основных питательных сред по содержанию азота [21].

Таблица 1.4 – Содержание азота в питательных средах, мг/л

Среда	Азот
Тамия	700
Пратта	14
Бенеке	60
Кнопа	152
Сбалансированная среда №3	1400
Среда по Садиковой	1600

Предлагается среда А-5П которая может быть применена для культивирования без регуляции уровня рН, при этом добавление в процессе истощения элементов производится путем внесения в суспензию раствора минеральных солей с концентрацией в 100 раз больше, чем в исходной среде [39]. При наличии мочевины в качестве источника азота наблюдалось снижение роста клеток на 30%, при этом создавались условия для производства белка до 0,54 г/г биомассы.

Повышение в известных пределах уровня азотного питания не снижает продуктивности микроводоросли [39]. Недостаток азота не вызывает немедленного подавления процессов ассимиляции в клетках водорослей, но замедляет деление и останавливает развитие. В результате клетка увеличивается в размерах, накапливает органические вещества и увеличивает свой вес. Поскольку при недостатке азота происходит полное подавление синтеза белка, то клетки накапливают безазотистые соединения (липиды) [44 - 45]. В результате содержание липидов может увеличиваться в два и более раз [44, 46].

Дефицит азота вызывает накопление липидов, их количество увеличивается в 15 раз [47]. Культивировали штамм *Chlorella pyrenoidosa* на питательной среде Тамия без азота [48]. Установлено, что клетки, лишенные азотсодержащих веществ, сохраняли фотосинтетическую активность, наблюдалось увеличение сухого веса биомассы за счет синтеза липидов, при этом около 75% из них составляли жирные кислоты. Использовали нитрат калия при культивировании *Chlorella vulgaris* на среде Бенеке. Установлено, что на такой среде накопление липидов идет до 0,42 г/г биомассы.

Избыток и дефицит фосфора отрицательно сказывается в первую очередь на процессах ассимиляции, тогда как деление клеток происходит обычно нормально. Следствием этого является замедление темпов роста и накопления сухого вещества в клетках: средний размер и средний вес одной клетки при этом не увеличивается или даже уменьшается по сравнению с контролем. При недостатке фосфора у хлореллы наблюдается увеличение содержания углеводов [39]. При высокой концентрации в среде фосфора в клетках обнаружено увеличение содержания рибофлавина, тиамина, биотина.

В основном все питательные среды были предложены еще в 50-80 - е годы XX века, когда занимались изучением условий культивирования микроводорослей с целью получения белка, необходимого для корма животным [46]. В последние пятнадцать лет микроводоросли стали рассматривать как сырье для получения биотоплива, а их культивирование направлено на получение липидов.

Так, культивирование на стандартных питательных средах необходимо для накопления биомассы, а создание стрессовых условий, например, недостаток азота в питательной среде, позволит накапливать липиды.

Концентрация углекислого газа в газовой смеси при культивировании микроводорослей должна составлять 0,8 % – 5% [49], однако этот предел может составлять 1,6 % – 1,7% [50]. При концентрации клеток хлореллы $100 \cdot 10^6$ – $150 \cdot 10^6$ кл/мл углекислотное насыщение фотосинтеза происходит при концентрации углекислого газа в газовой смеси 0,2 %, а при концентрации $4000 \cdot 10^6$ – $5000 \cdot 10^6$ кл/мл 4-5,5 % [40]. Значение необходимой концентрации углекислого газа в газовой смеси зависит от используемого штамма, конструкции фотобиореактора и режима культивирования. Углекислый газ вводится в фотобиореакторы с воздухом [25] или в чистом виде из баллонов [40].

Штамм *Chlorella vulgaris* ИФР № С – 111 растет при температуре в пределах 26 – 36°C [33 – 35]. Однако в работе [51 – 52], указывается, что переменный температурный режим 25 – 30°C более благоприятен для роста микроводорослей в культуре, чем постоянная температура. По исследованиям [53 – 54] изменение температуры связано с изменениями в составе количества мембранных липидов и меньше касается содержания и состава клеточных липидов - триацилглицеринов (ТАГ). Зависимость прироста биомассы микроводоросли от температуры характеризуется колокообразной кривой.

Рост хлореллы возможен в щелочной среде (pH 7 – 9). В качестве титрующих агентов чаще всего используют HNO_3 и KOH для поддержания pH на уровне 6,5 – 7,5. Известно, что изменение pH среды также влияет на содержание липидов. Например, щелочная или кислая среда вызывает накопление клеточных липидов – ТАГ [55].

Биопродуктивность хлореллы и ее липидный состав зависят от освещенности фотобиореактора и источника освещения [25, 44, 56]. Известно, что недостаток и избыток освещенности замедляет процесс фотосинтеза отрицательно сказывается на приросте биомассы [57 – 58].

Освещенность суспензии хлореллы составляет $0,7 \cdot 10^3$ – $20 \cdot 10^3$ лк, а порог светового насыщения находится в пределах $1 \cdot 10^3$ – $90 \cdot 10^3$ лк [35]. Значение необходимой освещенности для хлореллы и составляет $50 \cdot 10^3$ – $60 \cdot 10^3$ лк [59]. В серии экспериментов освещенность хлореллы составила $17 \cdot 10^3$ – $20 \cdot 10^3$ лк [38]. Такой разброс данных в освещенности обусловлен различными конструкциями используемых фотобиореакторов для культивирования хлореллы. Кроме того, хлорелла может привыкать к изменению освещенности [56].

Высокая освещенность способна вызывать накопление клеточных липидов, ТАГ [26]. Однако, например, в совокупности с дефицитом азота способна и снижать накопление клеточных липидов [44, 60].

Наиболее распространенными источниками освещения для фотобиореактора являются: лампы накаливания, галогенные лампы, люминесцентные лампы, натриевые лампы, светодиоды [61 – 62].

При выборе источника освещения необходимо учитывать срок их службы, светоотдачу, КПД ФАР (КПД излучения в области фотосинтетической активной радиации, фотосинтетическая активная радиация – часть солнечной энергии, которая может использоваться растениями для фотосинтеза). Рост хлореллы стимулируется светом длиной волны 380-710 нм (фотосинтетически активная радиация). У большинства микроводорослей световое насыщение наступает в области 30% от полной солнечной радиации.

В таблице 1.5 представлены основные показатели источников освещения.

Для ламп накаливания характерен низкий КПД ФАР, небольшой срок службы и небольшая светоотдача [61], что не позволяет применять их при культивировании микроводорослей.

У галогеновых ламп КПД ФАР выше, чем у ламп накаливания, для них характерна большая светоотдача и срок службы, но они выделяют значительное количество тепла, что отрицательно сказывается на росте микроводорослей

Таблица 1.5 – Основные показатели источников освещения

Источник освещения	КПД ФАР, %	Светоотдача, лм/Вт	Срок службы, часов
Лампы накаливания	3	10-15	1 000
Галогенные лампы	16-20	80-100	10 000
Люминесцентные лампы	20-22	50-80	10 000
Натриевые лампы высокого давления	26-30	150	20 000
Светодиоды	99	105	100 000

Для люминесцентных и натриевых ламп характерен высокий КПД ФАР, большая светоотдача и срок службы. Натриевые лампы также выделяют значительное количество тепла.

По сравнению со всеми источниками освещения у светодиодов все показатели значительно выше. Для них характерен высокий КПД ФАР (до 99 %), большая светоотдача и длительный срок службы [63 – 64]. Современные светодиоды покрывают весь видимый диапазон оптического спектра.

Микроводоросли потребляют свет в красном и синем диапазоне. Именно эти цвета способствуют фотосинтезу и росту микроводорослей. Установлено, что светодиоды в красном и синем диапазоне обеспечивают более высокую продуктивность при культивировании микроводорослей *Chlorella* [65].

Перемешивание суспензии интенсифицирует теплообменные процессы, препятствует образованию клеточных агломератов, содействует транспортировке питательных веществ, а также движению клеток в освещенную зону реактора и из нее [66-67]. Перемешивание суспензии хлореллы может осуществляться пропеллером, мешалкой, центробежным насосом. Перемешивание суспензии при помощи пропеллеров, лопастных мешалок эффективно только в бассейнах небольшого объема. Недостатком барботажного перемешивания в открытых фото-

биореакторах является то, что с поверхности суспензии интенсивно испаряется вода.

От типа движения суспензии зависит урожайность микроводорослей. Установлено, что создание турбулентного движения суспензии [38] повышает урожайность микроводорослей на 20-22% по сравнению с ламинарным типом движения суспензии.

Для получения высокой продуктивности микроводоросли важную роль играет совместное действие факторов среды. Изучалось изменение продуктивности с одновременным изменением концентрации углекислого газа и освещенности. Установлено, что повышение концентрации углекислоты с 2 до 20 % и освещенности с $8 \cdot 10^3$ до $20 \cdot 10^3 - 60 \cdot 10^3$ лк привело к увеличению выхода биомассы до 3 г/л [68].

Микроводоросли культивируются в фотобиореакторах.

Все фотобиореакторы делятся на два типа: открытые и закрытые [55-56, 69–71]. Открытые в свою очередь подразделяются на глубинные и неглубинные, закрытые на глубинные и циркулирующие (рисунок 1.2).

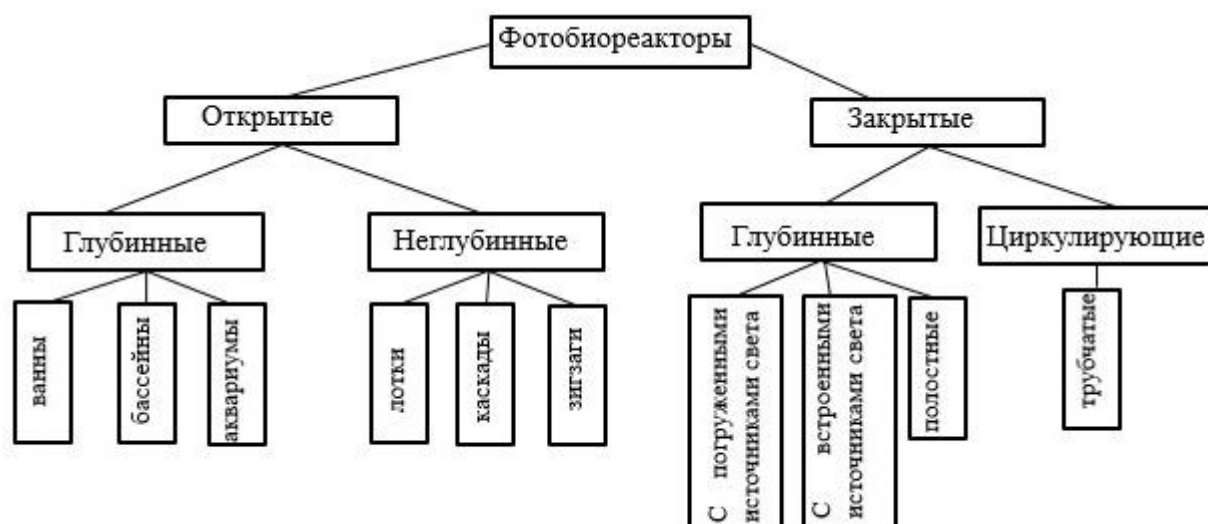


Рисунок 1.2 – Классификация фотобиореакторов

Открытые глубинные – это открытые емкости, естественные водоемы, пруды, искусственные бассейны, где глубина слоя суспензии составляет 25-50 см.

Открытые глубинные фотобиореакторы представляют собой аквариумы из органических полимеров (полиметилметакрилат, поликарбонат, полиэтилен), ванны и бассейны различной формы, расположенные под открытым небом и использующие естественное освещение (рисунок 1.3). Продуктивность бассейнов при культивировании хлореллы составляет 0,2 г/л/сут. [23].



Рисунок 1.3 – Открытые глубинные фотобиореакторы

Перемешивание либо не осуществляется, либо используются лопастные мешалки. Лопастные мешалки равномерно перемещают микроводоросли ближе к свету на поверхность [11, 24, 40,]. Преимуществами открытых глубинных фотобиореакторов простота изготовления и масштабирования. Недостатки: для повышения продуктивности необходимо, чтобы толщина слоя суспензии в бассейне не превышала 15 см [72]. Иначе это приводит к значительному увеличению занимаемых площадей.

Открытые неглубинные – это открытые фотобиореакторы, где глубина слоя суспензии составляет 5 мм-25 см. Они имеют форму лотков, зигзагов, каскадов. Перемешивание в основном осуществляется насосами. Каскадная установка состоит из наклонных желобов. По желобам стекает тонкий слой суспензии, освещаемый солнечным или искусственным светом. Толщина слоя суспензии составляет 5 мм. По конструкции они разнообразны. В основном, суспензия подается в верхнюю часть аппарата по напорной, а затем стекает в нижнюю часть по наклонным поверхностям [72]. Продуктивность таких установок при культивировании хлореллы 6 г/л/сут. [23, 73].

Общими недостатками открытых фотобиореакторов являются:

- зависимость от сезонов года, исключается круглогодичное культивирование микроводоросли;
- невозможность поддержания температуры на определённом уровне (резкие суточные колебания недопустимы);
- необходимость контроля над содержанием углекислого газа и условий освещенности;
- испарение воды с поверхности открытых фотобиореакторов;
- возможность заражения культивируемого штамма различными микроорганизмами.

Закрытые фотобиореакторы – закрытые емкости различного вида, в которых необходимые условия культивирования (температура, освещенность, газообмен, подвод питательных веществ) строго соблюдаются. Фотобиореакторы закрытого типа изготавливаются из стекла, плексигласа и других прозрачных материалов. Чаще всего закрытые фотобиореакторы представлены достаточно сложными конструкциями из стеклянных или прозрачных пластиковых труб, плексигласовых плоских камер.

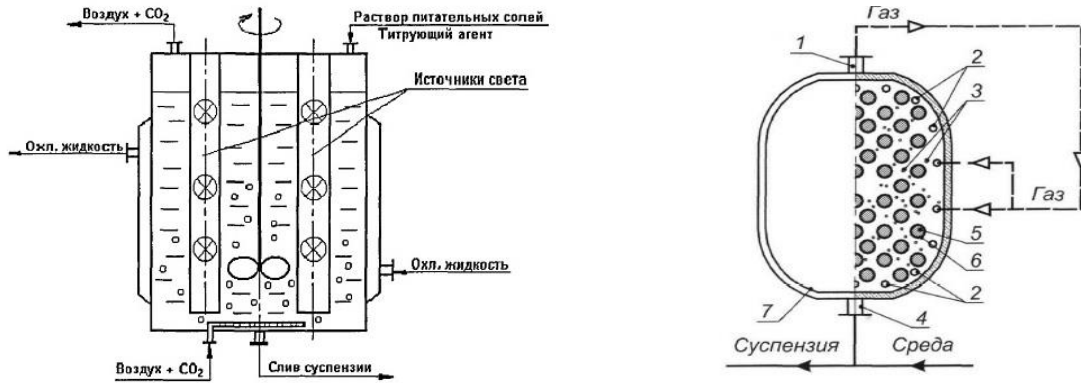
Глубинные фотобиореакторы – фотобиореакторы, где толщина освещенного слоя суспензии микроводорослей значительно меньше общей толщины слоя суспензии микроводорослей (рисунок 1.4) [56]. Глубина слоя суспензии составляет 1 -1,5 м.



Рисунок 1.4 – Закрытый глубинный фотобиореактор

В закрытых глубинных фотобиореакторах суспензия обрабатывается в замкнутом объеме. Применяются различные способы перемешивания (мешалки,

пропеллеры, барботирование и т.д.) и освещения. Глубинные фотобиореакторы представлены следующими конструкциями: фотобиореактор с погруженными источниками света (рисунок 1.5а), фотобиореактор со встроенными источниками света (рисунок 1.5б), глубинный фотобиореактор со световодами, полостные фотобиореакторы.



1, 4 – штуцеры; 2 – барботер; 3 – теплообменные устройства;
5 – люминесцентные лампы; 6 – трубы; 7 – корпус.

а) с погруженным источником света б) с встроенным источником света

Рисунок 1.5 – Схемы фотобиореакторов

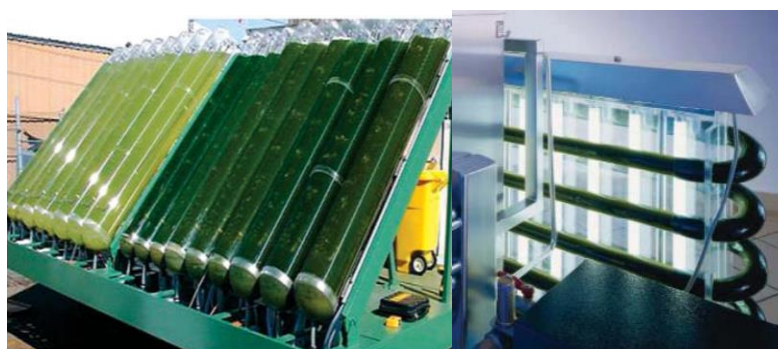
Заметное распространение получили полостные фотобиореакторы с гибкими мешалками [56, 74 – 75]. Например, отечественный аппарат, разработанный под руководством В.А. Жаворонкова [76]. Его особенностью является использование гибких мешалок, закрепленных между двумя горизонтально расположенными дисками. Вращение такого устройства обеспечивает образование воздушной полости в центре емкости аппарата за счет усиления центробежного перемещения суспензии микроводоросли [75 – 76].

Для всех фотобиореакторов глубинного культивирования характерен существенный общий недостаток – длительное пребывание микроводорослей в неосвещенной зоне их реакционного объема. Клетки микроводорослей не получают необходимого освещения. По данным [59, 77-79] продуктивность глубинных фотобиореакторов колеблется, в зависимости от конструкции от 0,5 до 10 г/л/сут. При этом глубинные полостные применялись в основном при культивировании спирулины.

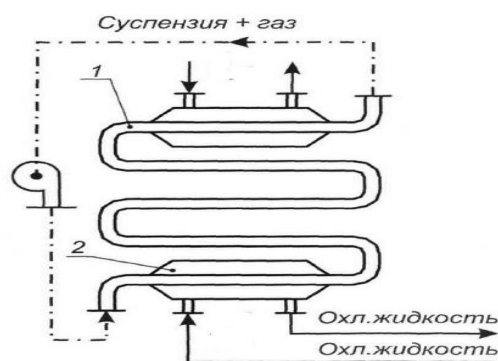
Закрытые циркулирующие фотобиореакторы представлены трубчатыми, пленочными конструкциями. В них перемешивание и циркуляция суспензии осуществляется с помощью насосов. Глубина слоя суспензии составляет 5 мм - 150 мм. Продуктивность таких установок при культивировании хлореллы 3 - 40 г/л/сут. [70].

Трубчатые фотобиореакторы.

Особенность конструкции (рисунок 1.6) заключается в использовании труб, внутри которых осуществляется перемешивание и циркуляция суспензии с помощью центробежных насосов. Освещение может быть, как естественное, так и искусственное. Суспензия снабжается углекислым газом перед входом в реакционную зону. В промышленных масштабах используют многоярусные установки, трубы в которых располагаются друг над другом в несколько слоев [72, 77, 80].



а) общий вид



б) схема

1 – трубы; 2 – теплообменник.

Рисунок 1.6 – Общий вид и схема трубчатого фотобиореактора

Преимущества трубчатого по сравнению с открытыми и закрытыми глубинными установками: улучшен температурный и гидродинамический режим; занимают меньшую площадь, чем бассейны; не зависят от природных условий.

Недостатки: налипание отмерших клеток на их внутреннюю поверхность; удельные энергозатраты на установку насосов для циркулирования суспензии микроводорослей.

Примером использования трубчатых фотобиореакторов является установка для культивирования микроводорослей представленная в работе [81]. Недостатками этой установки являются: ламинарный режим течения суспензии в рабочей

емкости; неэффективная подача углекислого газа и питательной среды; отсутствие подачи кислорода для процесса дыхания клетки микроводоросли. В связи с этим питательная среда и углекислый газ не могут равномерно распределиться по всей массе суспензии. При такой организации движения в нижней зоне рабочей емкости всегда будет находиться слой осажденных клеток микроводорослей.

Продуктивность микроводорослей в том числе и хлореллы по разным данным различна. Это объясняется особенностями штаммов микроводорослей, условиями культивирования и типом фотобиореактора. Культивирование в открытых фотобиореакторах, несмотря на высокие показатели продуктивности неглубинных установок (например, лотковых), не целесообразно в нашей широте, так как в них исключается круглогодичное культивирование микроводоросли, невозможно поддерживать необходимую температуру, необходим контроль над содержанием углекислого газа и условием освещенности, возможно заражение культивируемого штамма различными микроорганизмами. Повышение продуктивности достигается за счет увеличения площадей.

В отличие от открытых, закрытые фотобиореакторы позволяют управлять условиями культивирования, что дает возможность расти намного интенсивнее и позволяет добиться более высокой продуктивности микроводоросли. Значительный прирост биомассы характерен для трубчатых циркулирующих фотобиореакторов.

Таким образом, для достижения высокой продуктивности, необходимо выбрать конструкцию фотобиореактора, которая должна соответствовать следующим требованиям:

- закрытая непрерывного действия (необходимо для того, чтобы система могла работать в течение длительных периодов времени);
- размер не ограничен (возможность масштабирования фотобиореактора);
- максимально использовать освещенность (необходимо, чтобы толщина культивируемого слоя была минимальная);
- компактная (занимать как меньше площади);

– возможность самоочистки (создание перемешивающих устройств, что бы культура не оседала на стенках реактора);

– автоматически освобождала газовоздушную смесь.

Этим требованиям удовлетворяют закрытые циркулирующие трубчатые фотобиореакторы.

1.4 Способы извлечения липидов из биомассы микроводорослей

Перед извлечением липидов из биомассы необходимо провести ее концентрирование. Концентрирование биомассы – отделение биомассы от культуральной среды. К методам концентрирования относят [82 – 84]: центрифугирование, фильтрация, седиментационное осаждение, флокуляция, флотация и ультразвуковая обработка. Каждый из этих методов имеет свои недостатки. При центрифугировании потребляется большое количество энергии [85]. Недостатками фильтрации являются: частая замена фильтров и длительность проведения процесса. Для седиментационного осаждения характерна длительность процесса и низкая степень разделения [86]. Электрофлотация сопряжена с частой заменой электродов и большими затратами энергии [87].

Широко применяется метод флокуляции для концентрирования биомассы микроводоросли. В качестве коагулянтов используют различные химические реактивы: соли цинка и железа, тетрахлорид титана, гашеная известь [87]. Однако при использовании химических реактивов снижается качество продуктов. Химические реактивы вызывают флокуляцию клеток, и при этом большая часть клеточного содержимого переходит в культуральную жидкость. Химические вещества снижают качество биомассы и имеют низкую эффективность при осаждении клеток. Для полного осаждения клеток в технологическую схему при использовании этого метода необходимо вводить дополнительную стадию осаждения.

Плотная клеточная оболочка микроводоросли рода хлорелла складывается из трех слоев: целлюлозоподобные углеводы, белки и пигменты-каротиноиды. Такая клеточная оболочка является серьезным препятствием для извлечения цен-

ных веществ из клетки, в том числе и липидов. Использование методов дезинтеграции позволяет разрушать клеточную оболочку хлореллы и извлекать из нее необходимый компонент. Процесс должен быть одновременно достаточно жестким, чтобы разрушить клеточную стенку и мягким для исключения денатурации белка.

Известен способ, позволяющий выделить из хлореллы липиды и белки с помощью органического растворителя (в качестве растворителя используется смесь этанола и бензина) без разрушения клеточной оболочки [88]. Однако, выход липидов в таком случае не высок.

В настоящее время известно несколько способов разрушения клеточных оболочек, которые можно разделить на три группы (рисунок 1.7).

К физическим способам относится – механическое воздействие (растирание, измельчение, раздавливание, гомогенизация), ультразвуковые колебания, низкие и высокие температуры, осмотический шок [89].

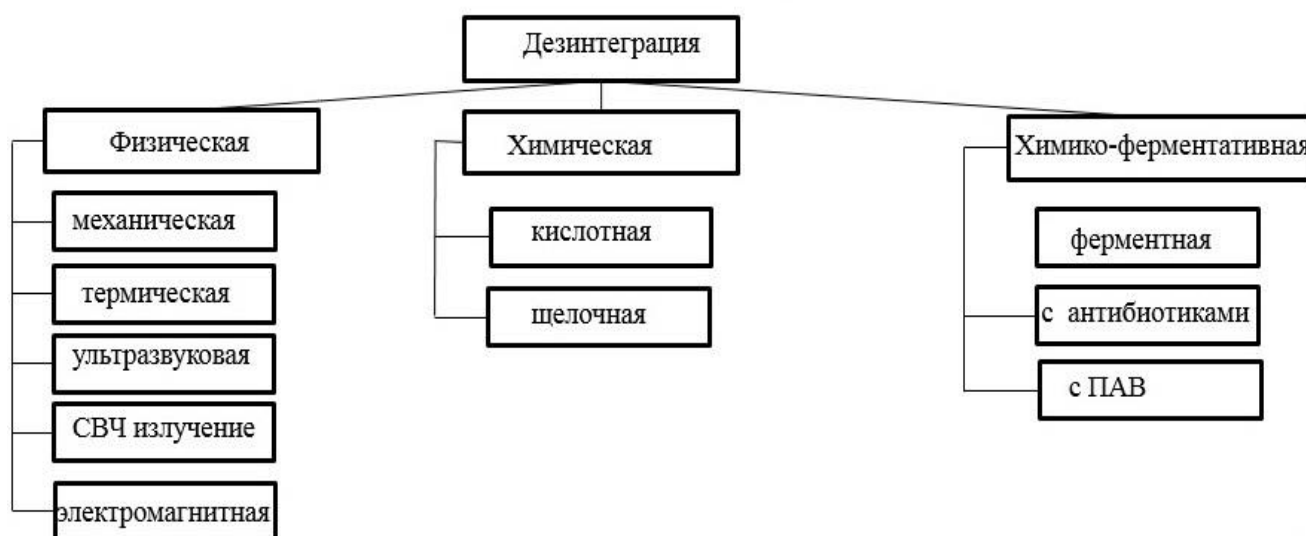


Рисунок 1.7 – Классификация способов дезинтеграции

Химические способы основаны на воздействии химических веществ на клеточную оболочку. В качестве химических реактивов используются щелочи, кислоты, детергенты.

Химико-ферментативные методы разрушают клеточную оболочку с применением антибиотиков, ферментов, ПАВ [90 – 91].

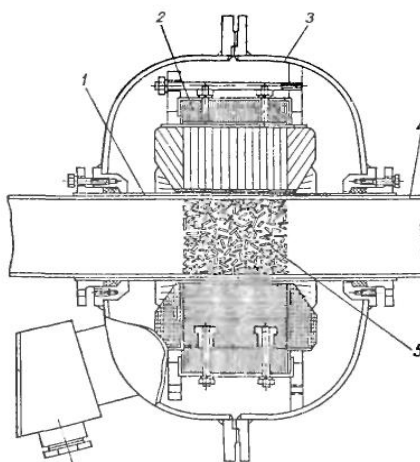
Физические способы более экономичны, по сравнению с другими, так как не используются дорогостоящие и дефицитные реактивы.

Одной из целей представленной работы является выбор метода дезинтеграции. Химико-ферментативное воздействие используют для получения клеточных структур, протопластов. Для получения внутриклеточных веществ (в том числе липидов) наиболее приемлемы физические методы. Механическую дезинтеграцию применяют для крупных частиц, для термической требуются дополнительные затраты тепла.

Изучали влияние предварительного разрушения клеток биомассы на эффективность процесса экстракции липидов микроводоросли *Chlorella vulgaris*. В результате было установлено, что дезинтеграция позволяет извлечь максимальное количество липидов. Использовались такие способы дезинтеграции как замораживание размораживание в жидком азоте, гомогенизация в среде метанола с помощью шариковой мельницы в течение 30 с при частоте 60 Гц, обработка ультразвуком в течение 15 минут в среде метанола, хлороформа и воды; обработка СВЧ [92 – 93].

Были предприняты попытки разрушить клеточную стенку с помощью обработки биомассы ультразвуком и СВЧ излучением. Использование ультразвука и СВЧ излучения не безопасно, кроме того эти методы применялись на лабораторном уровне и не имели промышленного использования [94].

Электромагнитная дезинтеграция проводится в аппаратах с вращающимся электромагнитным полем, в объеме которого расположены ферромагнитные частицы [95 – 97]. Аппарат с вращающимся электромагнитным полем изображен на рисунке 1.8 [95, 97]. Основные элементы аппарата: рабочая камера, индуктор, создающий вращающееся электромагнитное поле, ферромагнитные частицы. Для таких аппаратов характерно применение цилиндрических наружных индукторов. В пазах магнитопровода расположена многофазная система обмоток. Ферромагнитные частицы вращаются с переменной угловой скоростью и равномерно распределяются по всему объему. В связи с этим исключается проскок непрореагировавших веществ.



1 – корпус; 2 – индуктор; 3 – охлаждающая рубашка; 4 – рабочая камера;
5 – ферромагнитные частицы

Рисунок 1.8 – Схема аппарата с вращающимся электромагнитным полем

Извлечение липидов осуществляют прессованием и экстракцией. Прессование заключается в отжиме липидов из измельченного сырья на шнековых прессах. Примером такого способа получения липидов из семян разных растений представлена в работе [98]. Однако, при прессовании происходит не полное извлечение липидов, на жмыхе часть липидов остается и удерживается поверхностными силами.

Более эффективным, по сравнению с прессованием является более экономичный способ – экстракция. Экстракция – это процесс извлечения компонентов из твердых или жидких веществ с помощью растворителя (экстрагента), способного избирательно извлекать только нужные компоненты [98, 137].

Основные факторы, влияющие на процесс экстракции: поверхность раздела фаз, время, вязкость экстрагента, температура, добавка поверхностно-активных веществ (ПАВ), пористость и порозность сырья, коэффициент вымывания, воздействие вибраций, пульсаций, измельчение и деформация сырья в среде экстрагента, воздействие электроимпульсных разрядов, выбор экстрагента.

Механизм экстракции органическим растворителем можно разделить на несколько стадий: проникновение органического растворителя через мембрану клетки; взаимодействие органического растворителя с липидами клетки с использованием взаимодействий, аналогичных силам Ван дер Вальса;

образование комплекса между органическим растворителем и липидами; диффузия образовавшегося комплекса по градиенту концентраций; диффузия комплекса органический растворитель – липиды через статическую пленку органического растворителя в объем органического растворителя. В результате нейтральные липиды экстрагируются из клеток и растворяются в неполярных органических растворителях [98].

Для экстракции нейтральных липидов (триацилглицеринов) используют неполярные растворители (гексан, петролейный эфир). Более сложные и более полярные липиды (фосфолипиды, липопротеины, гликолипиды) и свободные жирные кислоты требуют более полярных растворителей (метанол или ацетонитрил).

В качестве экстрагентов для извлечения липидов были предложены различные растворители или их комбинации, но наиболее частое сочетание растворителей – смесь хлороформа и метанола в двухстадийной экстракции. Этот подход был разработан в конце 1950-х Фолчем и использует систему хлороформ–метанол в соотношении 2:1 и большие объемы солевого раствора для вымывания нелипидных компонентов. Для максимальной степени извлечения липидных компонентов используют модификации метода Фолча, например, метод Блайя и Дайера [99 – 101, 138 – 139].

Экстракция с использованием смеси хлороформ – метанол является быстрой и количественной. Однако хлороформ обладает высокой токсичностью и его использование нежелательно. Гексан – изопропанол как смесь растворителей с низкой токсичностью была предложена в качестве замены смеси хлороформ – метанол. Смесь работает аналогичным образом смеси хлороформ – метанол [82, 102].

Для извлечения липидов можно применять и более полярные органические растворители. Полярный растворитель способен разрывать связь липидов с белками и другими соединениями, присутствующими в клетке, но липиды плохо растворимы в таких растворителях, образуя эмульсии. В качестве полярного растворителя при экстракции липидов как сырья для синтеза биодизельного топлива целесообразно было бы использовать метанол, который является

реагентом в реакции переэтерификации. Однако его нельзя использовать сразу после разрушения клеточных стенок микроводорослей, так как он прежде всего будет экстрагировать полярные соединения, присутствующие в клетке.

Предложен способ экстракции этанолом для извлечения липидов из микроводоросли *Picochlorum Sp.* Экстракцию проводили этанолом, отделяли биомассу и использовали, как корм для сельскохозяйственных животных, а в мисцеллу добавляли гексан, где растворяются неполярные липиды. Результаты показали, что время экстракции и температура, а также отношение растворителя к биомассе оказывали влияние на эффективность экстракции липидов. При экстракции из влажной биомассы при соотношении экстрагент:биомасса 5 : 1 в течение 37 мин при слабом перемешивании и комнатной температуре выход липидов составил 33% от сухого веса [103].

Предложили обрабатывать влажную биомассу *Chlorella vulgaris* в дезинтеграторе со стеклянными бусами и одновременно проводили экстракцию с использованием смеси растворителей изопропанол – хлороформ (1:1). Выход липидов составил 99% от общего количества находившихся в клетке [104].

В исследовании, проведенном в [105], в качестве экстракционных растворителей использовались терпены.

Предлагается использовать в качестве экстрагентов: диметилсульфоксид, а также вещества, относящиеся к следующим классам органических соединений: карбоновые кислоты, амиды, спирты, кетоны, алкилгалогениды, сложные эфиры и амины [106]. Однако, остаточное содержание растворителя в экстракте затрудняет его дальнейшее использование.

Таким образом, для экстракции нейтральных липидов необходимо использовать неполярные растворители или полярные, но без предварительной дезинтеграции. После экстракции очищенный от экстрагента шрот может быть использован в качестве кормовой добавки для животных. Остаточное содержание растворителей в шроте затрудняет его дальнейшую переработку. Поэтому продолжают работы по поиску безопасных растворителей.

На рисунке 1.9 представлена схема классификации способов экстракции. Экстракция бывает статическая и динамическая.

При статической экстракции сырье заливают экстрагентами и настаивают, в динамических происходит постоянная смена экстрагента или сырья. В статической экстракции периодически осуществляется подача сырья. Периодическая статическая экстракция в свою очередь подразделяется на одноступенчатую (мацерация) и многоступенчатую (ремацерация). Многоступенчатые бывают прямоточные и противоточные. Динамическая экстракция бывает периодическая и непрерывная. Периодическая одноступенчатая (перколяция) и многоступенчатая (реперколяция). Среди динамических способов особо выделяют непрерывную (непрерывная подача сырья), которая в свою очередь бывает прямоточная (экстрагент и сырье движутся в одном направлении) и противоточная (экстрагент и сырье движутся навстречу друг другу).

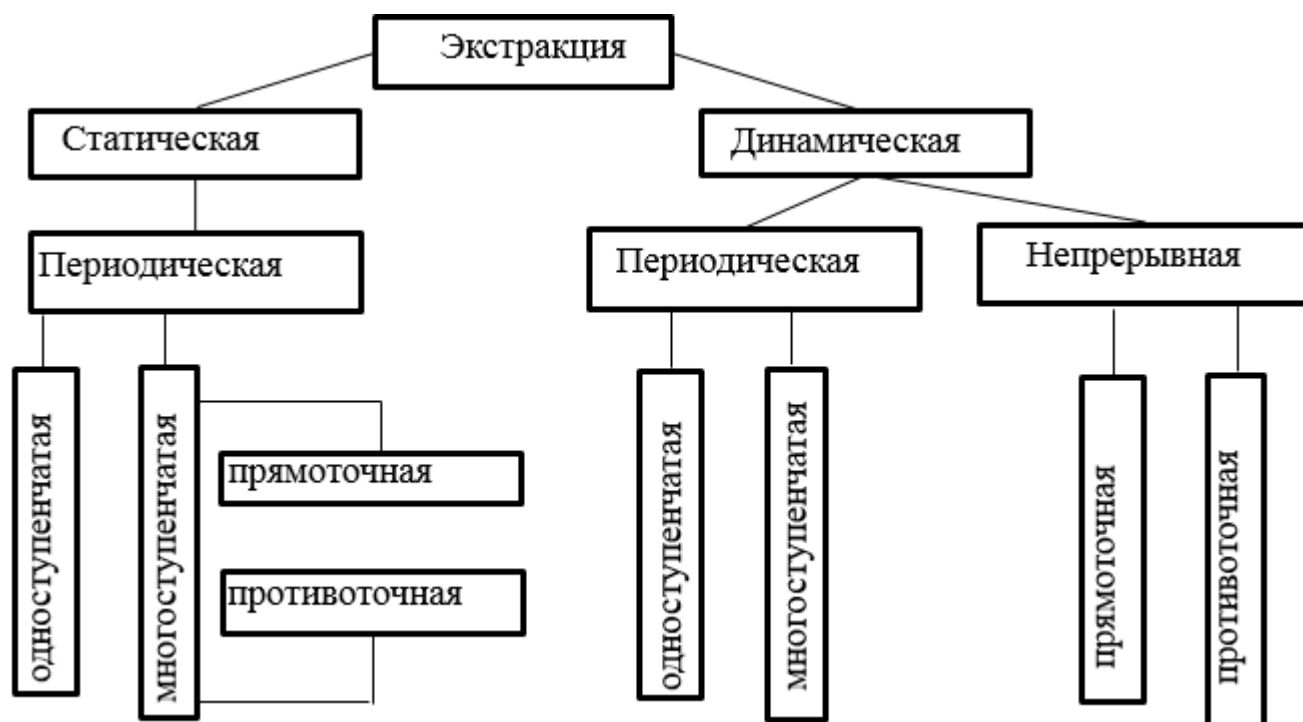


Рисунок 1.9 – Классификация способов экстракции растительного сырья

Метод мацерации применяется при изготовлении настоек. Ремацерация (неоднократное настаивание) применяется при производстве густых и сухих экстрактов. Мацерация используется в основном в лабораторных условиях и не подходит

для промышленного производства, так как не отвечает требованиям интенсификации процесса. Достоинствами можно считать простоту метода и оборудования. Недостатки: неполнота экстракции (менее 90%), длительность и трудоемкость процесса.

Статическая многоступенчатая экстракция (ремацерация) предусматривает изменение разности концентраций на границе раздела фаз за счет обновления экстрагента. При этом экстрагент разделяется на порции и время настаивания. Из статических многоступенчатых методов в производстве используется метод Н.А. Чулкова – противоточная ремацерация с незаконченным циклом.

Динамическая периодическая одноступенчатая экстракция (перколяция) заключается в процеживании экстрагента сквозь слой сырья. Перколирование ведется в емкостях в виде цилиндра с краном внизу. Перколирование проводят до того момента, когда перколят обесцвечивается. Или с помощью качественных реакций определяют полноту истощения.

Динамическая периодическая многоступенчатая (реперколяция) проводится в специальных аппаратах перколяторах (батареи диффузоров). Смысл работы перколяторов заключается в переходе экстрагента из одного в другой, где насыщается действующими веществами в необходимом количестве. Батарейные экстракторы, наряду с положительными качествами (получение концентрированной вытяжки, непрерывность процесса) имеют и существенные недостатки: большая затрата рабочей силы, громоздкость оборудования, невозможность автоматизации процесса. Большее преимущество перед этим способом имеют способы непрерывного экстрагирования в аппаратах с активным (прямоточным или противоточным движением сырья и экстрагента) противотоком [99, 107– 108].

Растительный материал при непрерывном экстрагировании поступающий в специальные барабаны, постоянно перемещается с помощью шнеков, скребков, транспортных, лент и т.п. С противоположного конца экстрактора поступает экстрагент, который движется навстречу растительному материалу. При соприкосновении и перемешивании сырья и экстрагента происходит экстрагирование целе-

вых продуктов. Таким образом, образуется с одной стороны экстракт, а с другой истощенный растительный материал.

Интенсификация процесса экстракции ведется за счет усовершенствования действующих и создания принципиально новых технологий, процессов и аппаратов [109]. Среди многих факторов, в основном, интенсификация экстракции осуществляется за счет изменения температуры, давления, времени экстракции. Сейчас используются новые способы экстракции с максимальной динамизацией всех видов диффузии. Например, вихревая, акустическая, электроимпульсная, центробежная экстракции и множество других.

Широко исследуется сверхкритическая экстракция с целью сохранения энергетических ресурсов и развития безотходного производства. Такая технология безвредна и не загрязняет окружающую среду, подходит для получения высокочистых продуктов высокого качества, обеспечивает высокую скорость процесса и отсутствие остаточных органических соединений. Удобны физические свойства сверхкритического флюида (низкая вязкость, высокие диффузионные свойства, сильный растворитель). Однако осуществление такой экстракции требует использования дорогостоящего оборудования, способного работать при высоких давлениях.

Выделяют несколько видов экстракторов [110]:

1. Аппараты без ввода внешней энергии (гравитационные колонны): с орошаемыми стенками (пленочные); распылительные; с перегородками; насадочные; с перфорированными тарелками (ситчатые и др. колонны) (рисунок 1.10). Гравитационные экстракторы характеризуются невысокой эффективностью из-за малой поверхности контакта фаз, вызванной большими размерами капель. Кроме этого, в аппаратах размерами более 1,5 метров возникают значительные поперечные неравномерности (масштабные эффекты), что снижает эффективность разделения смеси.

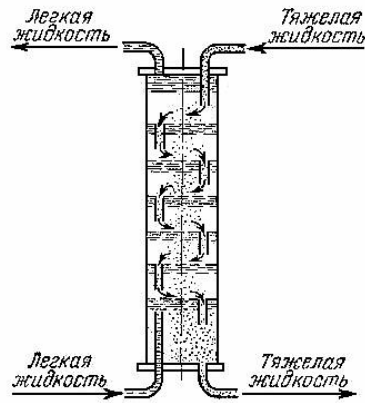


Рисунок 1.10 – Схема ситчатого экстрактора

2. Аппараты с вводом внешней энергии: колонны с вращающимися перемешивающими устройствами; пульсационные колонны; вибрационные экстракторы, центробежные. В экстракторах с подводом энергии – роторных, пульсационных, вибрационных – капли дробятся, и удельная поверхность контакта фаз возрастает, так же может уменьшаться поперечная неравномерность. Однако это достигается путем снижения удельной производительности, т.е. при одинаковых нагрузках аппарат с вводом внешней энергии будет несколько больше в диаметре, чем гравитационный. Использование центробежных сил является эффективным средством улучшения не только смешения, но и разделения фаз при экстракции. Недостатками экстракторов является энергозатратность и длительность процесса.

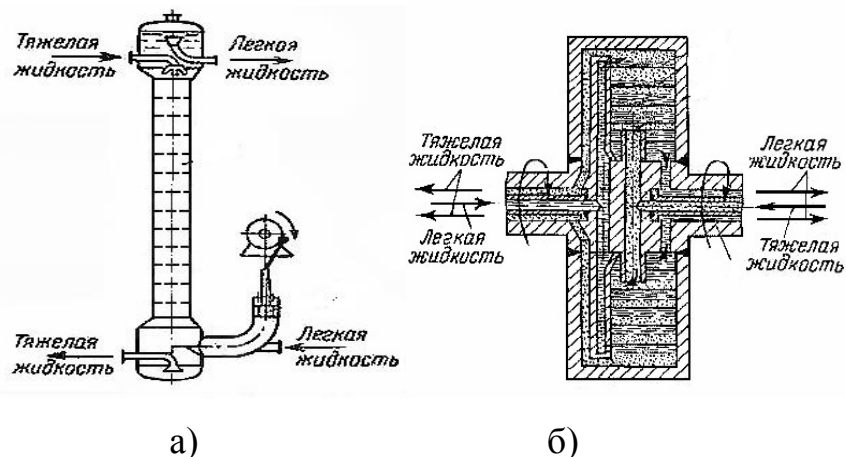


Рисунок 1.11 – Схема пульсационного (а) и центробежного экстрактора (б)

Для интенсификации процесса экстракции, равномерного распределения экстрагента в биомассе, для получения максимального коэффициента массоотда-

чи возможно использование закрученного потока. Существует два способа создания вихревого потока за счет движущихся частей аппарата и подачи исходного потока по касательной.

В основном применение вихревого потока организовано в смесителях [111 – 112]. Для этих аппаратов характерны следующие достоинства: простота конструкции, отсутствие подвижных частей, надежность, долговечность, отсутствие потребления энергии, отсутствие необходимости в подводе внешней дополнительной энергии. Данные качества способствовали широкому распространению вихревых смесительных аппаратов в различных областях науки и технике. Так, известны вихревые смесители для приготовления суспензий, вихревой смеситель для перемешивания сухих материалов, вихревое устройство для смешивания различных жидкостей и газов. Недостатками установок являются: сложность изготовления закручивающих устройств, двухступенчатый способ проведения смешивания негативно сказывается интенсификации процесса, за счет применения закручивающих устройств с разным направлением вращения; применение подвижных частей, необходимости в подводе энергии.

После извлечения липиды направляются на синтез биодизельного топлива. Известны следующие технологии получения биодизельного топлива: традиционная технология [113, 156], многореакторная непрерывная технология [113], технология, разработанная ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии [114].

Технология производства биодизельного топлива остается практически неизменной по отношению к разработанной в XX веке. Однако за последнее столетие модернизация этой технологии привела к возможности непрерывного получения биодизельного топлива, более высокому выходу метиловых эфиров растительного масла (98%), сокращению времени реакции, небольшому размеру технологического оборудования. В технологиях синтеза биодизельного топлива используют: реакторы с механической лопастной мешалкой [115], реакторы роторного типа [116], реакторы вихревого типа [117], реакторы с вращающимся электротромагнитным полем [95, 118].

1.5 Выводы. Цель и задачи исследований

Сокращение легкодоступных месторождений, ухудшение качества нефти, рост цен на нефтепродукты, увеличение выбросов загрязняющих веществ в отработанных газах, увеличение выбросов углекислого газа, глобальное изменение климата, парниковый эффект, ужесточение требований к дизельному топливу, рост смертности все это приводит к необходимости поиска новых источников энергии. Использование биотоплива на основе маслосодержащих растений одно из многообещающих направлений, так как оно менее опасно для окружающей среды, продлевает срок службы автомобильных двигателей.

Наиболее перспективным источником растительного сырья для производства биотоплива являются микроводоросли, в которых содержатся липиды (в том числе триацилглицерины (ТАГ), необходимые для синтеза биодизельного топлива). Микроводоросли не вступают в конкуренцию за посевные площади с другими масличными растениями и обладают высокой продуктивностью. Использование микроводорослей позволит сократить потребление водных ресурсов, так как для их выращивания можно использовать сточные воды.

Однако для создания технологии производства биодизельного топлива из такого возобновляемого энергетического ресурса, как микроводоросли, требуется решение целого комплекса задач.

1. Необходимо выбрать штамм микроводорослей – гиперпродуцентов липидов с высокой скоростью роста. Для культивирования подобран штамм микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР № С – 111, способный продуцировать большее количество липидов чем другие рассмотренные, пригодный для выращивания практически в любых условиях.

2. Необходимо подобрать условия культивирования (температуру, освещенность, питательную среду, конструкцию фотобиореактора и другое) обеспечивающие активацию так называемого «липидного триггера» – комплекса факторов, обеспечивающих максимальный выход биомассы, обогащённой липидами. Для накопления биомассы микроводоросль необходимо культивировать на пита-

тельных средах, содержащих азотный компонент, необходимо обеспечить освещением и подачей углекислого газа, а создание стрессовых условий, позволит накапливать липиды.

3. Разработка фотобиореактора для получения высокой продуктивности. Для интенсивного роста культуры необходимо, чтобы все условия культивирования строго соблюдались и поддерживались на определенном уровне. В связи с этим, микроводоросли необходимо культивировать в закрытых фотобиореакторах, что дает возможность добиться более высокой продуктивности. Одна из проблем эффективного функционирования фотобиореактора – обеспечение равномерного освещения биомассы путём перемешивания суспензии микроводорослей.

4. Максимальное извлечение липидов (путём экстракции) требует разрушения клеточной стенки микроводорослей, подбора экстрагента и создания условий для его эффективного перемешивания с биомассой микроводорослей.

Таким образом, на проведённого анализа целью исследования является улучшение эксплуатационных и экологических показателей работы двигателя внутреннего сгорания за счет использования биодобавок к дизельному топливу, получаемых из липидных компонентов микроводоросли хлорелла.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие **задачи**:

1. На основании анализа литературных данных и результатов патентного поиска обосновать наиболее перспективные культуры микроводорослей с наибольшим содержанием липидов, энергоэффективные способы их культивирования и научно обоснованные методы извлечения из них липидов.

2. Обосновать технологический процесс получения биодобавок из биомассы микроводоросли, разработать математическую модель процесса экстракции липидов и механизм протекания синтеза биодобавок.

3. Определить закономерности высокопродуктивного управляемого культивирования микроводоросли и обосновать конструкцию фотобиореактора, позволяющих обеспечивать интенсивный прирост биомассы микроводоросли с высоким содержанием липидов. Разработать способ извлечения липидов из полученной биомассы, исследовать их состав и физико-химические характеристики.

4. Сравнить свойства дизельного и смесового (дизельного с биодобавками) топлива. Провести испытания тракторного дизеля и экспериментально определить мощностные, топливно-экономические и экологические показатели при работе на дизельном и смесовом топливе.

2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БИОДОБАВОК ИЗ ЛИПИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ МИКРОВОДОРОСЛИ ХЛОРЕЛЛА

2.1 Стадии получения биодобавок из микроводоросли

На базе анализа литературных данных разработана общая схема получения биодобавок из микроводоросли хлорелла к дизельному топливу (рисунок 2.1). Технологический процесс получения смешанного топлива на основе биодобавки из микроводоросли хлорелла состоит из отдельных взаимозависимых стадий: культивирование микроводорослей, концентрирование биомассы, дезинтеграция клеток микроводорослей, сушка биомассы микроводоросли хлорелла, получение липидов, синтез биодизельного топлива, дистилляция экстрагента, синтез биодобавки, получение смешанного топлива.

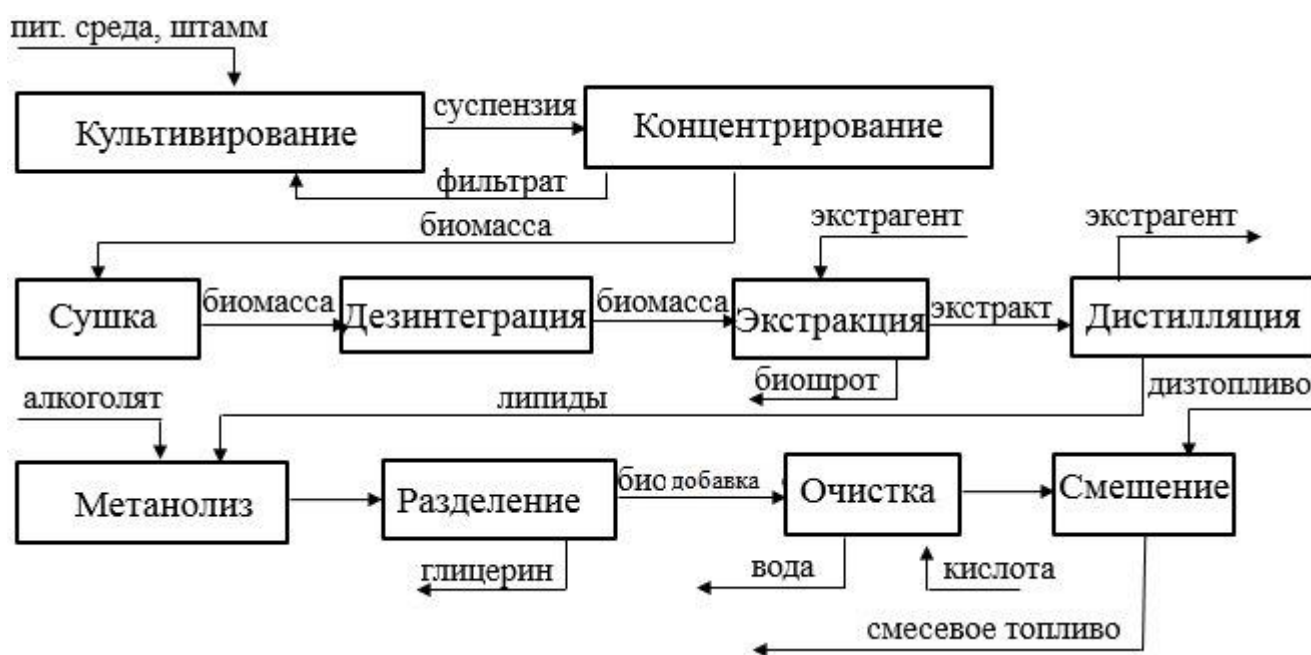


Рисунок 2.1 – Общая схема получения биодобавки из микроводоросли хлорелла к дизельному топливу

Первая стадия включает: культивирование микроводорослей и концентрирование биомассы. На основании анализа литературных источников для экспериментов был выбран штамм *Chlorella vulgaris* ИФР № С – 111, способный продуцировать

большее количество липидов, чем другие рассмотренные, пригодный для выращивания практически в любых условиях. Для получения растительной биомассы из микроводорослей, необходимо их выращивать в фотобиореакторах. В фотобиореакторах создаются условия культивирования для каждого штамма микроводорослей. Условия культивирования определяются особенностями штамма, конструкцией фотобиореактора. Выбрана конструкция закрытого циркулирующего трубчатого фотобиореактора. Для концентрирования выбран метод осаждения под действием центробежных сил.

Вторая стадия включает: дезинтеграцию клеток микроводорослей, сушку биомассы микроводоросли хлорелла, экстракцию липидов из них, дистилляцию экстрагента. Для извлечения липидов из микроводоросли хлорелла необходимо разрушение клеточных оболочек. Согласно анализу литературных источников, для дезинтеграции выбран физический электромагнитный способ разрушения в аппарате с вращающимся электромагнитным полем, где под действием ферромагнитных частиц должна произойти дезинтеграция клеточных оболочек хлореллы. Сушка осуществляется в аппарате циркулирующего слоя. Для извлечения липидов необходимо использовать непрерывную многоступенчатую экстракцию в закрученном потоке, что позволит интенсифицировать процесс экстракции.

Третья стадия включает: синтез биодобавки по реакции метанолиза липидов в присутствии гомогенного катализатора и его очистку. Для синтеза биодизельного топлива используется реактор с вращающимся электромагнитным полем с тремя индукторами. Четвертая стадия: смешение биодобавки с нефтяным дизельным топливом в смесителях.

2.2 Математическое моделирование процесса экстракции липидных компонентов микроводоросли хлорелла

Объектом математического моделирования является процесс противоточной многоступенчатой экстракции в аппарате с закрученным потоком инертных тел, предназначенная для экстракции липидов из микроводоросли *Chlorella*

vulgaris. На рисунке 2.2 обозначено \mathcal{E}_i - \mathcal{E}_n – экстракторы ($i=1, \dots, n$); O_i - O_n – отстойники ($i=1, \dots, n$); L – массовый расход экстрагируемого раствора (биомасса), кг/ч; x_i – концентрация липидов в L_i , масс. доли; G_i – массовый расход экстрагента (растворителя), кг/ч; y_i – концентрация липидов в G_i , масс. доли [119, 120].

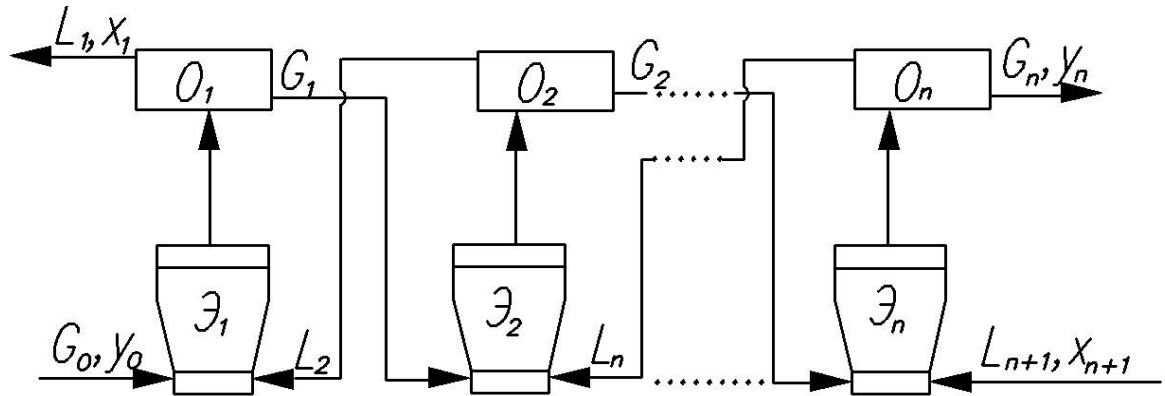


Рисунок 2.2 – Структура потоков при экстракции липидов из биомассы

При построении модели были приняты следующие допущения:

1. Гидродинамический режим экстракции близок к режиму идеального перемешивания;
2. Растворитель и фаза биошрота взаимно нерастворимы;
3. Значение коэффициента массопередачи усреднено для всех n аппаратов;
4. Удерживающая способность биошрота по растворителю одинакова для всех аппаратов.

С учетом принятых допущений уравнения математического описания процесса экстракции в аппарате с закрученным потоком имеют вид:

$$L_i + G_i = G_{i-1} + L_{i+1}, \quad (2.1)$$

$$L_i x_i + G_i y_i = G_{i-1} y_{i-1} + L_{i+1} x_{i+1}, \quad (2.2)$$

Для n -го аппарата:

$$G_n = G_{n-1} + J_n - L_{n+1} \cdot \phi, \quad (2.3)$$

$$L_n = L_{n+1} - J_n + L_{n+1} \cdot \phi \quad (2.4)$$

Для 1-го аппарата:

$$L_{n+1} - L_{n+1} x_{n+1} = L_1 - L_1 x_1 - L_{n+1} \cdot \phi, \quad (2.5)$$

$$L_1 = \frac{L_{n+1}(1 - x_{n+1}) + L_{n+1} \cdot \phi}{1 - x_1} \quad (2.6)$$

Материальный баланс изменения расходов фаз для i -го аппарата:

$$G_i = G_{i-1} + J_i, \quad (2.7)$$

$$L_i = L_{i+1} - J_i, \quad (2.8)$$

$$L_i x_i = L_{i+1} x_{i+1} - J_i \quad (2.9)$$

$$G_i y_i = G_{i-1} y_i + J_i \quad (2.10)$$

где J – экстракционный поток липидов из одной фазы в другую.

ϕ – удерживающая способность.

$$J_i = K \cdot (y^*(x_i)_r - y_i) \quad (2.11)$$

где $y^*(x_i)$ – концентрация липидов в растворителе равновесная с концентрацией липидов в биомассе x_i , определена в результате лабораторных исследований экстракции липидов из биомассы микроводоросли *Chlorella vulgaris*;

K – коэффициент массопередачи;

Из уравнения математического баланса всей установки концентрация липидов в растворителе на выходе по формуле:

$$y_n^{\delta} = \frac{L_{n+1} x_{n+1} + G_0 y_0 - L_1 x_1}{G_n} \quad (2.12)$$

2.2.1 Определение равновесных фаз

В таблице 2.1 приведены значения лабораторного эксперимента, выход липидов при экстракции биомассы микроводоросли *Chlorella vulgaris*. Выход липидов (% , масс.), вычисляется как отношение массы экстракта после удаления экстрагента к биомассе, взятой для анализа. Культивирование микроводоросли осуществляли на стандартной среде Тамия в трубчатом фотобиореакторе. Экстрагирование проводили методом Блайя-Дайера в аппарате с мешалкой. Концентрация липидов в растворителе, равновесная с концентрацией липидов в биомассе определялась как отношение концентрации липидов в экстракте к концентрации липи-

дов в биошроте. Содержание липидов в биошроте рассчитывается как разница между содержанием липидов в исходном сырье (содержание липидов в исходном сырье по [30] составляет 22%) и в полученном экстракте (выход липидов). Выход липидов при экстракции биомассы микроводоросли *Chlorella vulgaris* меняется незначительно и в среднем составляет 12,5% (таблица 2.1). При расчете равновесных фаз приняли, что 20% растворителя остается в биошроте.

Таблица 2.1 – Выход липидов при экстракции биомассы микроводоросли *Chlorella vulgaris*

Биомасса сухая, г/л	0,1735	0,705	1,2055	1,9095	2,6
Выход липидов, %	11,7	12,6	12,4	12,5	13,3

Концентрация липидов в растворителе равновесная с концентрацией липидов в биомассе может быть вычислена следующим образом: $y^* = x_i \cdot 1,527$.

2.2.2 Алгоритм решения уравнений модели

Уравнения (2.1 – 2.11) позволяют рассчитать концентрацию x_{i+1} , y_{i+1} и расходы L_{i+1} , G_{i+1} на следующей ступени разделения. Алгоритм решения уравнений математического описания (2.1 – 2.12) сводится к определению такого значения x_1 на выходе из O_1 , при котором совпадут значения $y_n(x_1)$ полученного из последовательного расчета по уравнениям (2.1–2.11) и $y_n^{\delta}(x_1)$ полученного из уравнения (2.12). $y_n = y_n^{\delta}$.

Геометрическая интерпретация решения приведена на рисунке 2.3. Точка пересечения O , есть решение. В работе для решения уравнений (2.1-2.12) использовали метод половинного деления, гарантирующий решение за конечное число шагов.

Разработана программа на языке С для решения уравнений математического описания модели (приложение А). На рисунке 2.4 представлена блок-схема программы.

Исходными данными являются: число аппаратов (n), расход растворителя (G_0), расход биомассы (L_{n+1}), содержание липидов в исходной биомассе (x_{n+1}).

Результатами работы программы являются значения: концентрация липидов в биошроте (x_n) для каждого аппарата, концентрация липидов в растворителе (y_n) для каждого аппарата, массовый расход биомассы (L_n) и растворителя (G_n) для каждого аппарата.

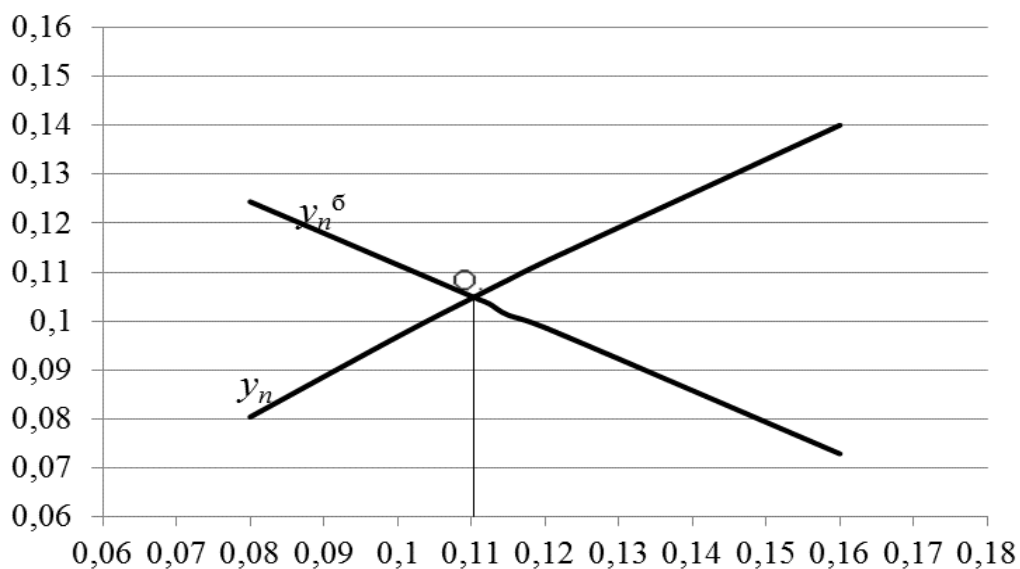
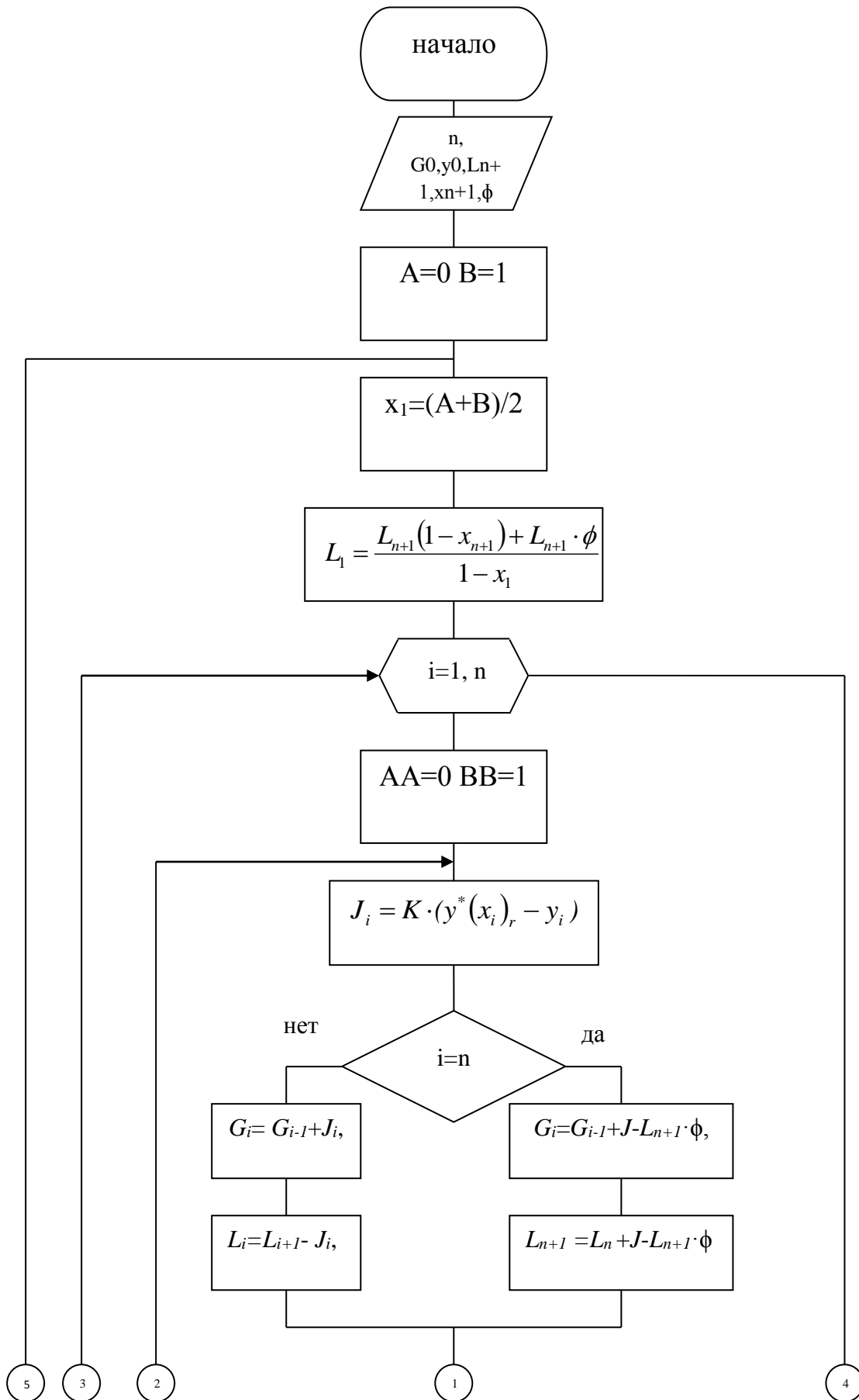


Рисунок 2.3 – Геометрическая интерпретация решения

Далее приведены результаты расчетов концентраций липидов на выходе из экстракционной установки при изменении значений входных параметров и их обсуждение.



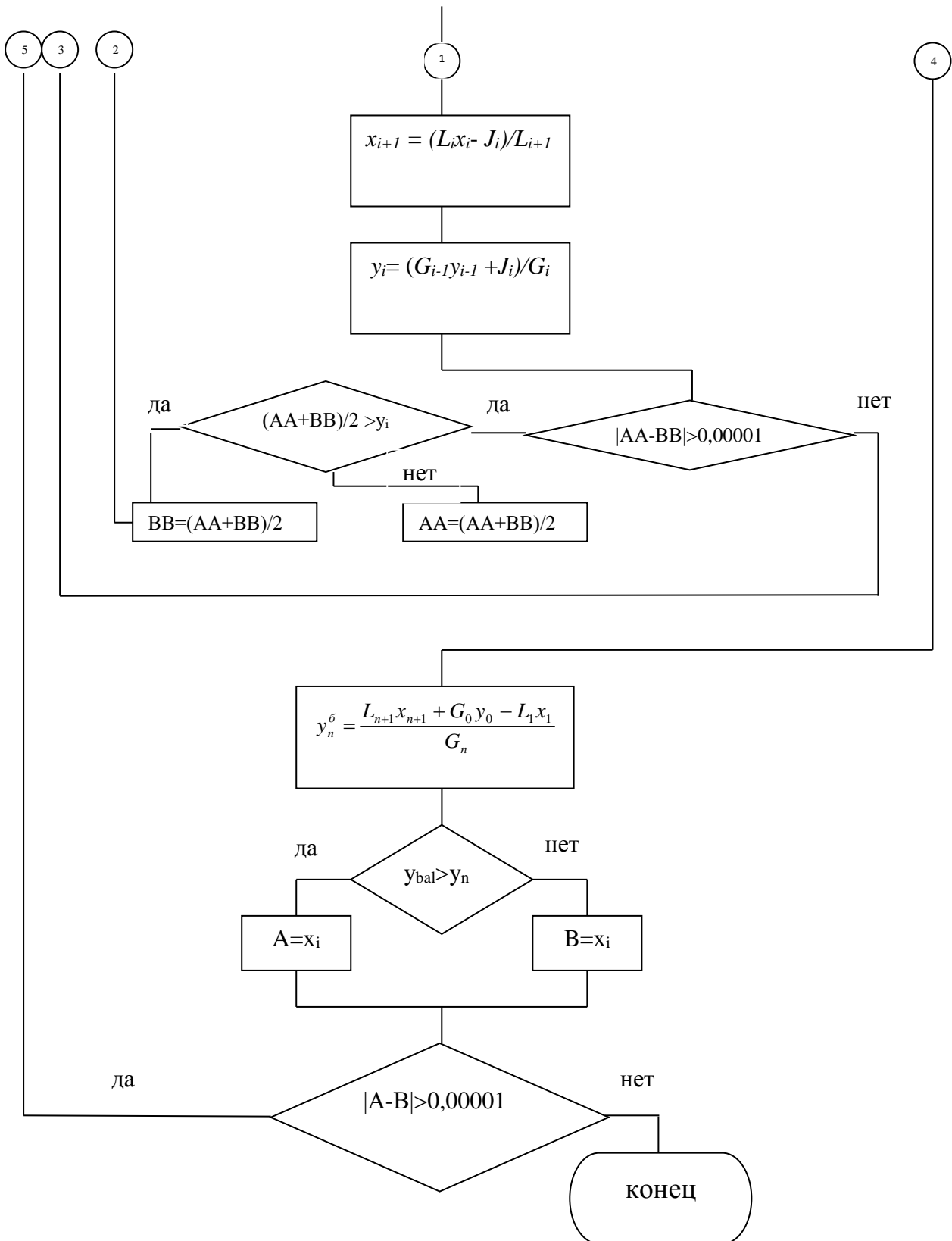
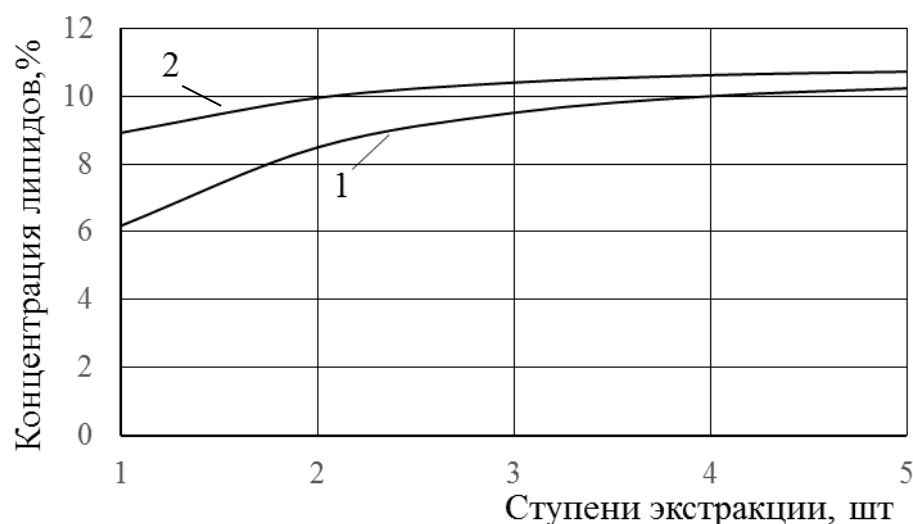


Рисунок 2.4 – Блок – схема программы

2.2.3 Исследование математической модели

1. Исследование влияния количества ступеней экстракции (количество экстракторов) на концентрацию липидов в растворителе (рисунок 2.5).



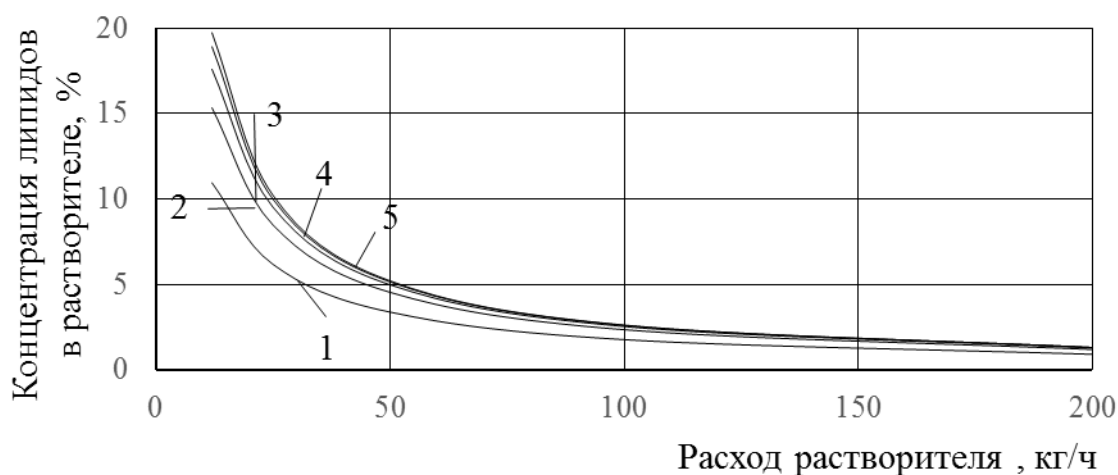
1 – концентрация липидов в растворителе y_n ; 2 – концентрация липидов в биошроте x_l

Рисунок 2.5 – Выход липидов при разном количестве экстракторов

С увеличением количества аппаратов n увеличивается концентрация липидов в растворителе y_n . На первых трех ступенях наблюдается самый высокий выход липидов, дальнейшее увеличение числа ступеней не приводит к значительному изменению концентрации липидов в растворителе. Это обусловлено достижением наилучшего совпадения между временем экстракции и временем прохождения биомассы и растворителя через экстракторы.

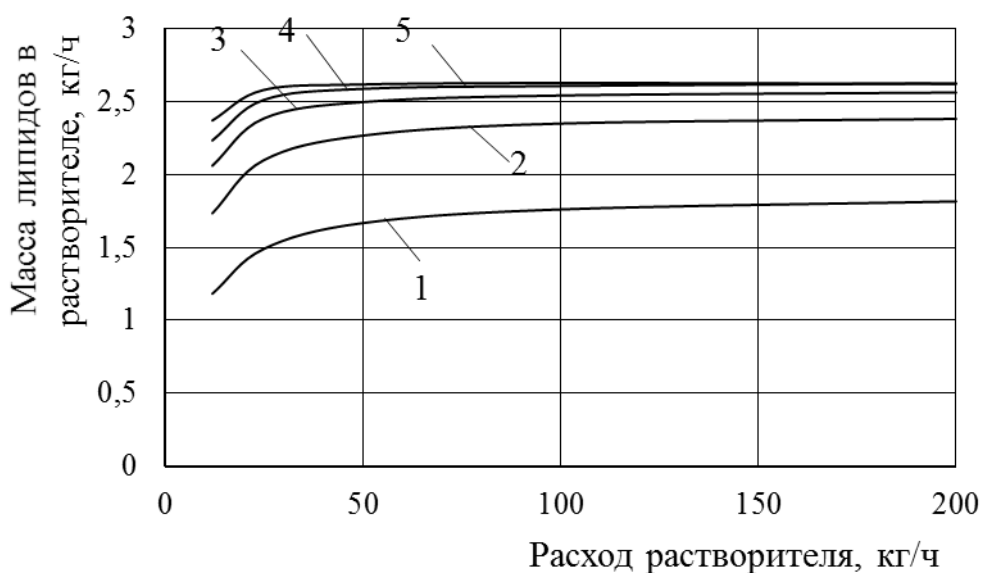
2. Исследование влияния расхода растворителя на концентрацию липидов в растворителе ($L_{n+1}=0,012$; $x_{n+1}=0,22$) (рисунок 2.6 – 2.7) для разного количества ступеней экстракции.

С увеличением расхода растворителя G , масса липидов в растворителе увеличивается (рисунок 2.7), несмотря на то, что значения концентраций снижаются (рисунок 2.6). С увеличением растворителя выход липидов увеличивается. При достижении некоторого порогового значения G (100 кг/ч) концентрация липидов в растворителе практически не изменяется.



1 – одна ступень экстракции; 2 – две ступени экстракции; 3 – три ступени экстракции; 4 – четыре ступени экстракции; 5 – пять ступеней экстракции.

Рисунок 2.6 – Влияние расхода растворителя на концентрацию липидов в растворителе



1 – одна ступень экстракции; 2 – две ступени экстракции; 3 – три ступени экстракции; 4 – четыре ступени экстракции; 5 – пять ступеней экстракции.

Рисунок 2.7 – Влияние расхода растворителя на массу липидов

Таким образом, для разделения исходной биомассы на липиды и биошрот необходимо использовать три ступени экстракции при соотношении экстрагируемого материала (биомассы) и экстрагента 1:8. Полученные результаты могут быть использованы для решения задач оптимизации извлечения липидов из биомассы в экстракторах с закрученным потоком инертных тел.

2.3 Расчет индексов реакционной способности компонентов липидной фракции микроводоросли

Биодобавка, улучшающая свойства дизельного топлива, синтезируется по реакции алкоголиза. По механизму реакции алкоголиз можно отнести к реакциям нуклеофильного замещения, атакующей частицей в которых является анион спирта (алкоголят-ион). Для более подробного рассмотрения механизма реакции алкоголиза строение реагентов уточняли с помощью квантово-химического расчёта не только молекулы субстрата – триацилглицерина, в молекуле которого присутствуют радикалы олеиновой, а также линоленовой и линолевой кислот (они наиболее часто встречаются в растительных маслах); но и возможных реагентов – метилатов калия и натрия, метилового спирта.

Известно, что при использовании метилового спирта и его алкоголятов в качестве нуклеофильных реагентов, наибольшая скорость алкоголиза наблюдается при использовании метилата калия, наименьшая – в случае применения метанола [121, 157]. Расчёт электронных структур молекул метанола и его алкоголятов (рисунок 2.8) показал, что пространственная конфигурация этих молекул практически одинакова. Электронная плотность в молекулах реагентов распределяется неравномерно (рисунок 2.9).

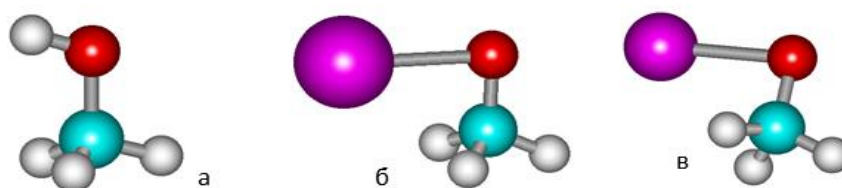


Рисунок 2.8 – Шаростержневые модели метанола (а), метилата калия (б), метилата натрия (в). Синий цвет соответствует атомам углерода, красный – кислорода, серый – водорода, фиолетовый – металлам

Молекула спирта имеет самый маленький заряд на кислородном атоме (-0,326). В молекулах алкоголятов этот заряд выше из-за большей разности в электроотрицательности связи кислород - металл по сравнению со связью кислород - водород. В молекуле метилата калия (по сравнению с метилатом натрия) на атоме

кислорода наблюдается большой отрицательный заряд (соответственно, $-0,732$ и $-0,709$), что объясняет большую активность метилата калия как нуклеофильного реагента в реакции алкоголиза.

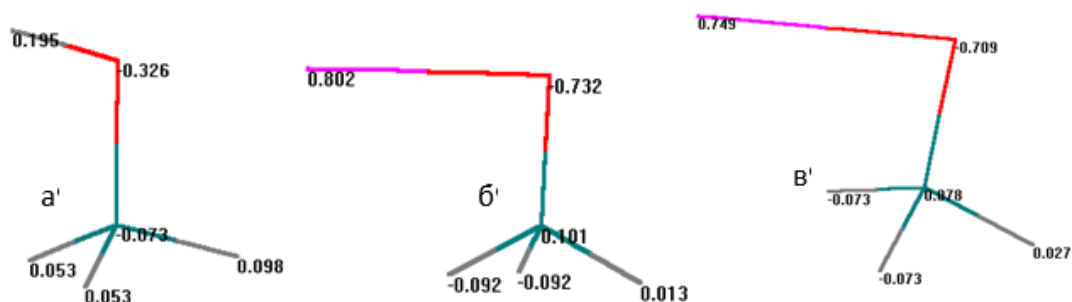


Рисунок 2.9 – Вероятность локализации электронов в молекулах метанола (а), метилата калия (б), метилата натрия (в). Синий цвет соответствует атомам углерода, красный – кислорода, серый – водорода, фиолетовый – металлам

При моделировании молекулы субстрата – 1-олеил-2-линолеил-3-линоленилглицерина программа по умолчанию представляет радикалы непредельных кислот в транс-конфигурации. Шаростержневая модель транс-триацилглицерина представлена на рисунке. 2.10а. Однако известно [120], что в природных жирах непредельные кислоты находятся, преимущественно, в цис-конфигурации. Пространственная конфигурация молекулы представлена на рисунке. 2.10б.

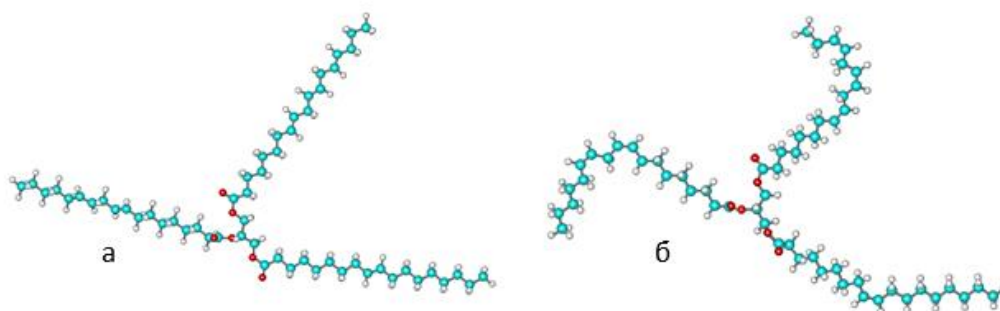


Рисунок 2.10 – Шаростержневые модели 1-олеил-2-линолеил-3-линоленилглицерина в транс- и цис-конфигурации

Цис-конфигурация алифатических радикалов приводит к укорачиванию углеводородных радикалов кислот и уменьшению размеров молекулы. Так, максимальная длина молекулы в транс-конфигурации составляет $46,18 \text{ \AA}$, в цис-конфигурации – $39,57 \text{ \AA}$. В молекуле цис-триацилглицерина углеводородные радикалы имеют изогнутую форму, при образовании кристаллов они не могут упа-

ковываться так же плотно, как радикалы в составе транс-изомера. Поэтому различаются температуры плавления (а часто и агрегатное состояние) триацилглицеринов. Так, жидкие растительные масла, в основном содержат, радикалы непредельных кислот (прежде всего, олеиновой) в цис-конфигурации [122].

По результатам расчёта видно, что молекула триацилглицерина не является симметричной. По пространственным соображениям для атаки нуклеофила более доступен атом углерода в β -положении (на рисунке 2.10 слева), что не совпадает с некоторыми литературными данными. Так, известно, что атака нуклеофильных частиц при ферментативном гидролизе триацилглицеринов в организме (*in vivo*) происходит в первую очередь по атому углерода, находящемуся в α -положении [122]. Поэтому и при описании механизма алкоголиза *in vitro* (без участия ферментов) часто считают, что атака нуклеофила направлена в первую очередь на 1-й и 3-й атомы углерода (α -положения) глицеринового фрагмента.

Распределение зарядов в активном центре молекулы субстрата позволяет более точно судить о направлении атаки нуклеофила (рисунок. 2.11). На рисунке 2.11 представлены только атомы углерода и кислорода, так как заряды на атомах водорода не значительны и не имеют значения для реакции, протекающей по механизму нуклеофильного замещения.

В молекуле субстрата присутствуют как sp^3 -, так и sp^2 -гибридные атомы углерода. К атомам в состоянии sp^2 -гибридизации относятся атомы углерода карбонильных групп (3 атома) и атомы углерода, которые связаны двойной связью (12 атомов). Такие атомы углерода имеют несколько большую электроотрицательность, чем sp^3 -гибридные. Однако эта разница невелика ($\Delta = 0,08$ ед. по Поллингу) и значительного смещения электронной плотности связи $C(sp^3) \rightarrow C(sp^2)$ не происходит. Как показывают данные квантово-химического расчёта, заряд на sp^2 -гибридном атоме углерода кислотного радикала несколько выше (в среднем -0,170 по сравнению с -0,157) за счёт сдвига электронной плотности, в основном, от связанного с ним атома водорода. Таким образом, углеводородные радикалы

высших алифатических кислот представляют собой малополярную часть молекулы триацилглицерина.

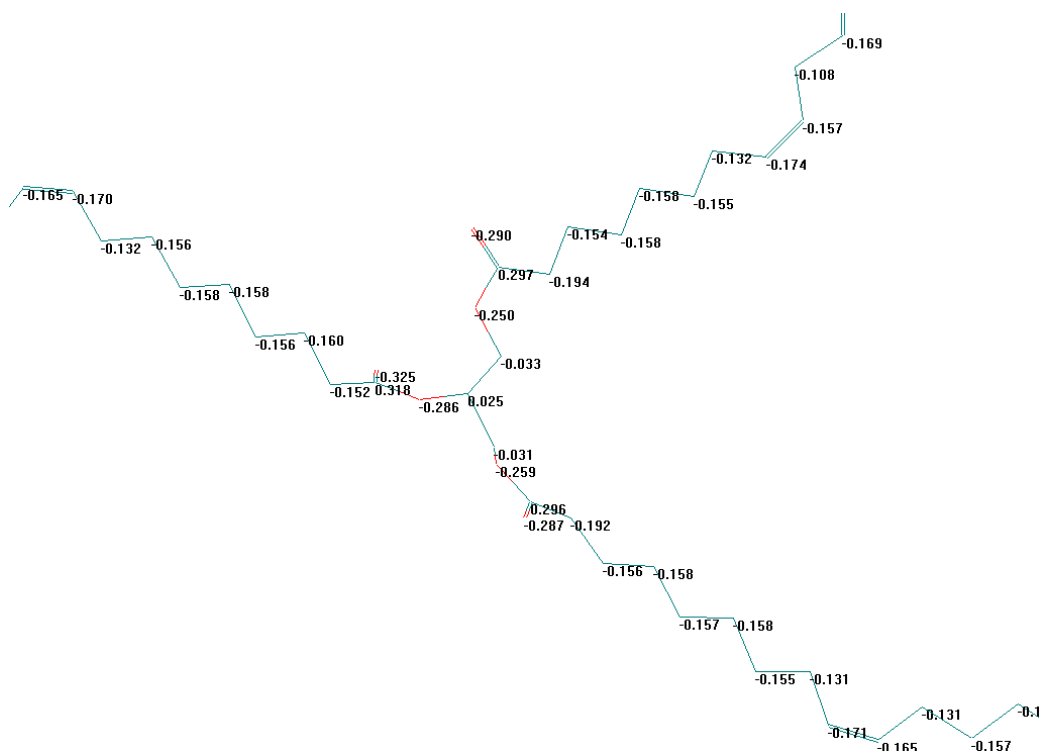


Рисунок 2.11 – Вероятность локализации электронов в молекуле 1-олеил-2-линолеил-3-линоленилглицерина

Более полярной частью молекулы является её центральная часть, содержащая атомы углерода глицерина и три сложноэфирные группы. Так, заряд на атоме углерода карбонильных групп варьируется от + 0,296 до + 0,318, на связанных с ними атомах кислорода он может меняться от $-0,287$ до $-0,325$; на атоме кислорода эфирной группы (не связанном двойной связью) заряд несколько меньше: от $-0,250$ до $-0,286$. При этом самый высокий положительный заряд приходится на карбонильный атом углерода в β -положении молекулы триацилглицерина (+0,32 на рисунке 2.12 – слева), что облегчает атаку нуклеофила именно по этому положению. Наиболее заметно различие в зарядах на глицериновые атомы углерода. Так, если на атомах в α -положениях присутствует небольшой отрицательный заряд (соответственно $-0,033$ и $-0,032$), то в β -положении, напротив, наблюдается недостаток электронной плотности (+0,025). Нуклеофильная частица (алкоголят-ион) заряжена отрицательно, поэтому в реакции алкоголиза в первую очередь

должна атаковать атомы углерода, с наибольшим положительным зарядом. Расчет показывает, это β -положение молекулы триацилглицерина как по пространственным соображениям, так и по величине заряда на атомах углерода.

Таким образом, механизм реакции алкоголиза в присутствии щелочного катализатора можно изобразить в виде схемы, представленной на рисунке 2.12.

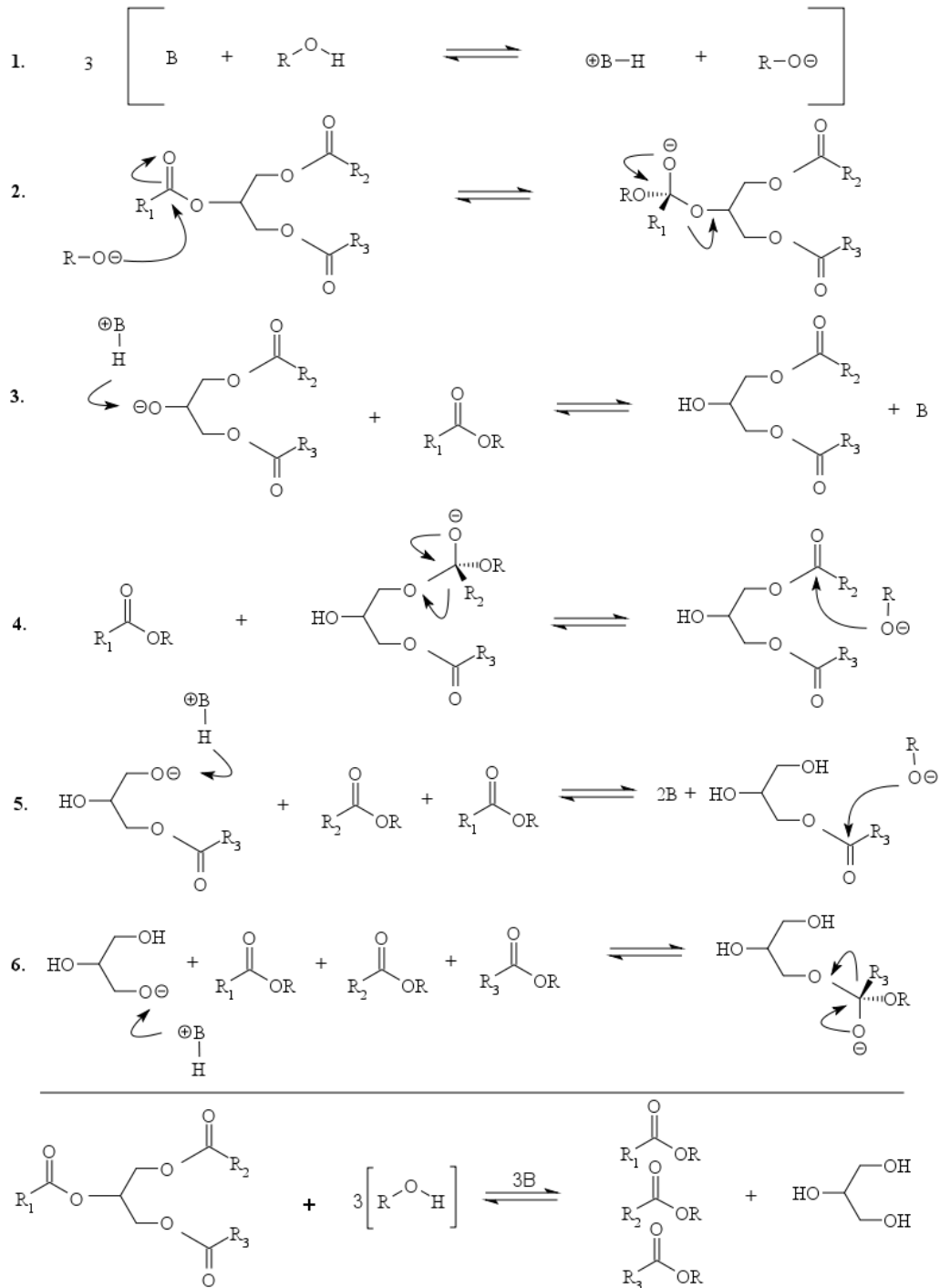


Рисунок 2.12 – Общий механизм процесса переэтерификации (алкоголиза) в присутствии основного катализатора в гомогенной среде

В результате протекания реакции алкоголиза образуется смесь метилатов высших алифатических кислот, которые и представляют собой биодизельное топливо.

В процессе переработки растительных жиров химическими способами могут протекать реакции изомеризации, в результате которых углеводородные радикалы кислот могут переходить из *цис*-формы в более стабильную *транс*- конфигурацию. Так, при каталитическом гидрировании растительных масел в процессе производства саломаса увеличение температуры плавления вещества происходит не только в результате реакции гидрирования (присоединения водорода), но и в результате *цис-транс*- изомеризации углеводородных радикалов триацилглицеринов [123 – 124].

Большая стабильность *транс*-изомеров подтверждается квантово- химическими расчётами, в том числе компонентов биодизельного топлива.

Как видно из данных расчета по оптимизации геометрической структуры молекул, длина молекулы метилолеата в *транс*- конфигурации составляет 25,25 Å, в *цис*- конфигурации 22,61 Å.

Для эфиров линолевой и, особенно, линоленовой кислоты различие в длине молекул *цис*- и *транс*-изомеров ещё заметнее: 25,18 и 18,1 Å; 24,78 и 16,85 Å соответственно (рисунке 2.13 – 2.14).

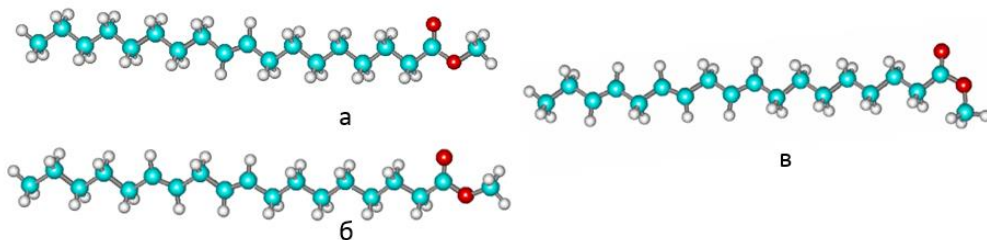


Рисунок 2.13 – Молекулы *транс*- изомеров метилолеата (а), метиллинолеата (б) и метиллинолената (в) (шаростержневые модели)

Как показывают результаты квантово-химического расчёта, значение энергии *цис*- и *транс*- метилолеата почти не отличаются: -5418,39 эВ и -5418,04 эВ. Для метиллинолеата разница в энергиях более заметна и составляет для *транс*- изомера -5284,85 эВ, а для *цис*- изомера -4997,31 эВ. Разница остается значитель-

ной и для сложного эфира метанола и линоленовой кислоты: -5145,93 эВ для *транс*-изомера и -4863,63 эВ для *цис*-изомера.

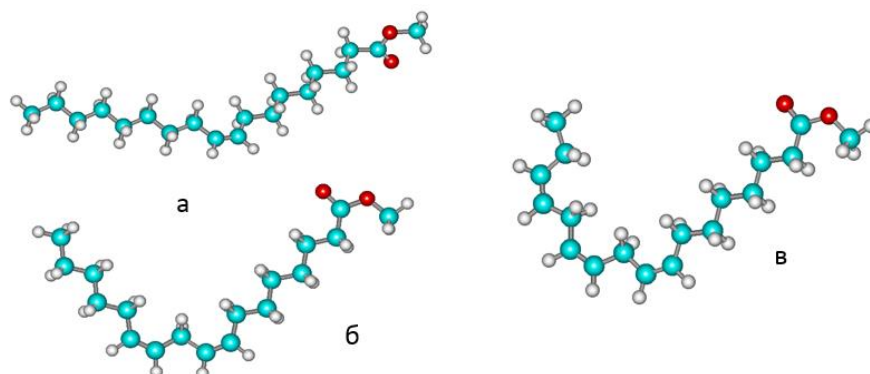


Рисунок 2.14 – Молекулы *цис*- изомеров метилолеата (а), метиллинолеата (б) и метиллинолената (в) (шаростержневые модели)

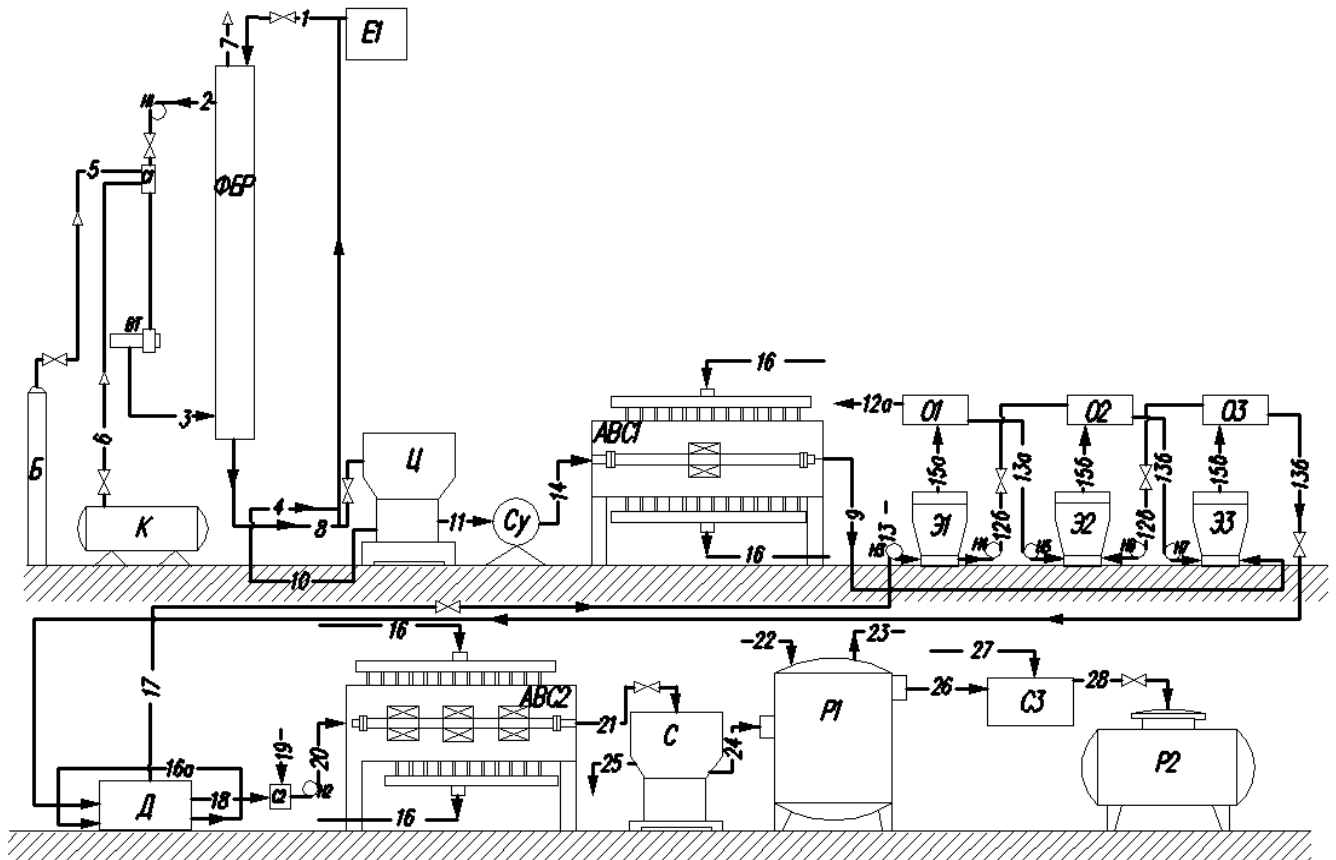
Определить, протекает ли наряду с процессом метанолиза реакция изомеризации можно с помощью спектральных методов анализа, в частности ИК-спектроскопии.

Рассмотрен механизм реакции алкоголиза. С помощью квантово-химического расчета определено основное направление атаки нуклеофильного реагента (алкоголят-иона) на молекулу субстрата (триацилглицерина) в реакции алкоголиза. Предложена схема механизма реакции алкоголиза в присутствии основного катализатора в гомогенной среде.

2.4 Выбор технологического процесса получения биодобавки к дизельному топливу из микроводоросли хлорелла

При разработке технологии непрерывного получения дизельного смесового топлива из микроводорослей за основу взята разработанная в ГНУ ВИИТиН общая структурная схема. В результате изучения и анализа литературных источников, математической модели отдельных стадий разрабатываемой технологии, была предложена технологическая схема получения биодобавок из липидных компонентов микроводоросли хлорелла к дизельному топливу представленная на ри-

сунке 2.15 [125 – 128]. Материальный баланс отдельных стадий представлен в приложении Б.



ФБР – фотобиореактор; Н1 – Н7– насос; Е1 – емкость с питательной средой Тамия; С1-С3 – смеситель; К – компрессор; Б – баллон с углекислым газом; АВС 1, АВС 2 – аппарат с вращающимся электромагнитным полем; Э1-Э3 –экстрактор с закрученным потоком инертных тел; Ц- центрифуга; Су – сушка; О1-О2 – отстойник; Р1-Р2- резервуар; С – сепаратор; Д – дистиллятор; ВТ – вихревая труба. 1 – среда Тамия; 2 – суспензия микроводорослей; 3 – насыщенная газовойздушной смесью суспензия микроводорослей; 4 – посевной материал; 5 – углекислый газ; 6 – воздух; 7 – отработанная газовойздушная смесь; 8 – итоговая суспензия микроводорослей; 9 – суспензия микроводорослей с раздробленными оболочками; 10 – культуральная жидкость; 11 – влажная биомасса; 12а-12в– биошрот; 13 – экстрагент, 13а-13в – экстракт после I, II и III ступени экстракции соответственно; 14 – сухая биомасса; 15а-15в – смесь биомассы и экстрагента I, II и III ступени экстракции соответственно; 16-16а – охлаждающая жидкость; 17 – использованный экстрагент; 18 – липидная фракция; 19 – раствор гидроксида калия в метиловом спирте; 20 – смесь липидной фракции с раствором гидроксида калия; 21 – биодизельное топливо и глицерин; 22 – раствор ортофосфорной кислоты; 23 – вода 24 – биодизельное топливо неочищенное; 25 –глицерин; 26 – биодизельное топливо; 27 – дизельное топливо; 28 – смесевое топливо.

Рисунок 2.15 – Технологическая схема получения биодобавки к дизельному топливу

Из емкости (*E1*) питательная среда Тамия 1 подается в фотобиореактор (*ФБР*) для культивирования. Через входной патрубок суспензию микроводоросли 3 тангенциально с помощью центробежного насоса (*H*) вводят в *ФБР*. Через выходной патрубок суспензия микроводоросли 2 под углом 45 ° отправляется в смеситель газов (*C*), где происходит ее насыщение газовой смесью. Газовоздушная смесь, (воздух 6 и углекислый газ 5) подается компрессором (*K*) и углекислотным баллоном (*B*). Для освещения используются светодиодные ленты. Для обогрева суспензии используется вихревая труба (*BT*).

Часть итоговой суспензии микроводорослей 4 используется как посевной материал для последующего культивирования. Отработанные газы 7 через штуцер удаляются в верхней части реактора. Для циркуляции и перемешивания служит насос. Перемешивание суспензии осуществляется за счет барботирования газовой смесью и создания закрученного потока суспензией. Затем происходит отделение суспензии 8 от культуральной жидкости 10 в центрифуге (*Ц1*). Влажная биомасса 11 направляется на сушку (*Cy*). Сухая биомасса 14 подвергается дезинтеграции в аппарате с электромагнитным полем (*ABC1*), с хаотически движущимися ферромагнитными частицами, воздействующими на сырье, в результате чего происходит разрушение клеточных оболочек. Далее проводят экстракцию биомассы 9 в трехступенчатом экстракторе (*Э1-Э3*) с закрученным потоком инертных тел экстрагентом 13. В отстойниках (*O1-O3*) полученная смесь 15а-15в расслаивается на биошрот 12а-12в и экстракт 13а-13в. Удаление органического растворителя 17 осуществляют в дистилляторе (*D*). Смесь 20 липидной фракция 18 и спиртового раствора алкоголята 19 направляются в аппарат для синтеза биодизельного топлива (*ABC2*). В аппарате (*ABC2*) под действием электромагнитного поля ферромагнитные частицы интенсивно перемешивают продукты реакции. Далее реакционную массу 21 отделяют от глицерина 25 в сепараторе (*C*) и очищают ортофосфорной кислотой 22 в резервуаре (*P1*). Полученный метиловый эфир липидной фракции 26 направляют на смешение с дизельным топливом 27. Полученное дизельное топливо с биодобавками (смесевое топливо) 28 хранится в резервуаре (*P2*).

2.5 Выводы

1. Разработана математическая модель экстракции липидной фракции из микроводоросли хлорелла в аппаратах с закрученным потоком инертных тел. Математическая модель позволяет подобрать число ступеней экстракции ($n=3$), рассчитать концентрацию липидов на каждой ступени разделения, подобрать соотношение экстрагента и экстрагируемого материала (1:8).

2. Рассмотрен механизм реакции алкоголиза. С помощью квантово-химического расчета определено основное направление (β -положение) атаки нуклеофильного реагента (алкоголят-иона) на молекулу субстрата (триацилглицерина) в реакции алкоголиза. Предложена схема механизма реакции алкоголиза в присутствии основного катализатора в гомогенной среде.

3. Разработана технологическая схема получения биодобавок на основе липидных компонентов микроводоросли хлорелла к дизельному топливу, способствующая улучшению его эксплуатационных и экологических свойств.

Позволенные результаты позволяют провести эксперименты по синтезу биодобавки из микроводоросли хлорелла и получению дизельного топлива с биодобавками.

3 ПРОГРАММА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Работа проводилась с использованием материально-технических и лабораторных баз ФГБНУ ВНИИТиН, ФГБУ ВПО ТГТУ, и в сотрудничестве с сельскохозяйственными организациями Тамбовской области.

3.1 Общая методика исследований

Разработана программа для проведения теоретических и экспериментальных исследований (рисунок 3.1). Программа состояла из следующих разделов:

- 1) изучение состояния проблемы;
- 2) постановка цели и задачи исследований;
- 3) теоретическое обоснование процесса получения дизельного смесового топлива;
- 4) разработка методик экспериментальных исследований;
- 5) проведение экспериментальных исследований;
- 6) оценка экономической эффективности и внедрение результатов исследований в производство.



Рисунок 3.1 – Алгоритм проведения исследований

3.2 Методика культивирования микроводоросли

Исходный штамм *Chlorella vulgaris* ИФР № С – 111 (рисунок 3.2) использовали для посева в стеклянные сосуды со средой Тамия. Засеянные чашки освещали люминесцентными лампами, затем постепенно пересевали в фотобиореактор. Посевной материал для фотобиореактора составлял 20 % от общего объема. Фотопериод составлял 24 часа. рН=7,5. В таблице 3.1 приведены используемые реактивы для среды Тамия.



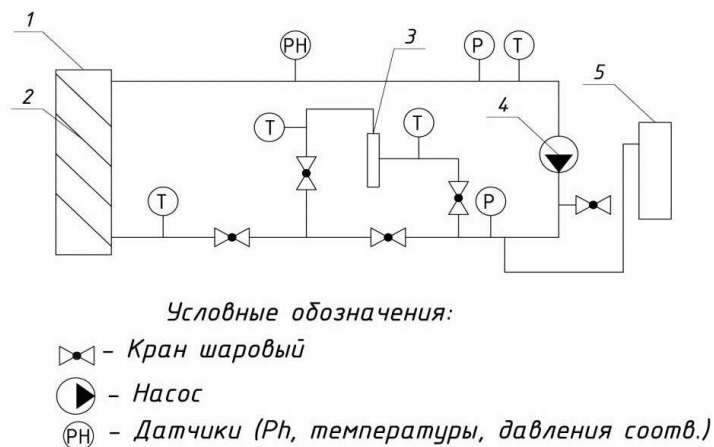
Рисунок 3.2 – Исходный штамм микроводоросли (слева), штамм микроводоросли в стеклянном сосуде (в центре вверху), в фотобиореакторе глубинного типа (в центре внизу), в фотобиореакторе трубчатого типа (справа)

Таблица 3.1 – Питательная среда Тамия

Соль	Концентрация, г/л
KNO_3	5
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	2,5
KH_2PO_4	1,25
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,003
ЭДТА	0,044
H_3BO_3	2,86
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	1,81
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0,222
MoO_3	0,01764
NH_4VO_3	0,0226

Для культивирования микроводоросли применяли закрытый циркулирующий трубчатый фотобиореактор с искусственным освещением (рисунок 3.3 – 3.4), ко-

торый изготовлен из прозрачного оргстекла. Микроводоросль культивируется в фотобиореакторе объемом 10 литров на питательной среде Тамия в течение 20 суток. В фотобиореактор подается газозвдушная смесь с помощью компрессора и углекислотного баллона в размере 2 м³/ч (углекислый газ 5%). Регулирование расходов газов осуществляется по давлению, измеряемого установленными на компрессоре и баллоне манометрами. Внутри фотобиореактора за счет тангенциального ввода создается вихревое движение, с помощью которого и осуществляется перемешивание. Для освещения используются светодиодные ленты, излучающие свет в красном и синем диапазоне. Для обогрева суспензии используется вихревая труба. На рисунке 3.5 изображен внешний вид сухой биомассы микроводоросли.



1 – фотобиореактор; 2 – светодиодные ленты; 3 – вихревая труба;
4 – насос циркуляционный; 5 – баллон с углекислотой.

Рисунок 3.3 – Схема экспериментального закрытого циркулирующего трубчатого фотобиореактора



Рисунок 3.4 – Общий вид экспериментального закрытого циркулирующего трубчатого фотобиореактора для культивирования микроводорослей



Рисунок 3.5 – Внешний вид сухой биомасса микроводоросли

Определение расхода газов для установки.

Расход газов (углекислого газа и воздуха) определяли по формуле (3.1):

$$P = \left(\frac{V}{0,785} \right)^2 \cdot \frac{\rho}{2}, \quad (3.1)$$

где P – давление газов, Па; V – расход газов, м³/с; d – внутренний диаметр трубопровода, по которому осуществляется подвод газов к фотобиореактору, м; ρ – плотность газов, кг/м³. Плотность газов ρ определяли по уравнению Менделеева-Клапейрона.

Из формулы (3.1) расход газов, получим (3.2):

$$V = 1,11 \cdot d^2 \cdot \sqrt{\frac{P}{\rho}} \quad (3.2)$$

В работе использованы аппаратура, материалы и реактивы: питательная среда Тамия; аналитические весы марки АВ 210-0А; светодиодная лента SMD2835, 300 Led, IP65, 12V, LUX; баллон с углекислым газом (объемом 40 л); редуктор углекислотный УР-6-6; безмасляный компрессор; циркуляционный центробежный насос типа RS 25/4-1; манометры образцовые; вихревая труба (диаметр вихревой зоны – 19,3 мм); расходомер марки СГБМ-1,6Д для газа; рН метр серии АП-430.

3.3 Методики определения продуктивности микроводоросли и концентрирования биомассы

Предварительную оценку продуктивности микроводоросли осуществляли методом прямого подсчета клеток в камере Горяева (рисунок 3.6) по методике, описанной в [129].

Количество клеток (на 1 мл суспензии) в исходном штамме и в полученной суспензии рассчитывали по формуле (3.3):

$$x = \frac{a \cdot 1000}{h \cdot S} \cdot n, \quad (3.3)$$

где a – сумма клеток, подсчитанная в 5 больших квадратах или 20 малых квадратах сетки камеры Горяева; h – глубина камеры, $h=0,1$ мм; S – площадь малого квадрата, мм², n – разведение суспензии.



а)

б)

а) определение количества клеток в камере Горяева б) фотографии под микроскопом суспензии хлореллы

Рисунок 3.6 – Определение количества клеток

Продуктивность микроводоросли при культивировании в ФБР оценивали по оптической плотности на фотоэлектроколориметре КФК-2 [130] (рисунок 3.7).



Рисунок 3.7 – Фотоэлектроколориметр КФК-2

Концентрирование биомассы осуществляли фильтрованием под вакуумом на бумажных фильтрах в колбе Бунзена и воронке Бюхнера (рисунок 3.8). Определение массы ($m_{\text{сух.в.}}$) сухой микроводоросли проводили по разнице масс сухих фильтров до и после фильтрования определяли сухую массу микроводорослей ($m_{\text{сух.в.}}$).

Методом наименьших квадратов (3.4) определяли коэффициент светопоглощения ε :

$$\varepsilon = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n D_i m_i - \sum_{i=1}^n D_i \cdot \sum_{i=1}^n m_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n m_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n m_i \right)^2}, \quad (3.4)$$

где ε – коэффициент светопоглощения (дм³/(моль·см));

m – масса сухих водорослей, г/л;

n – количество опытов;

D – оптическая плотность.

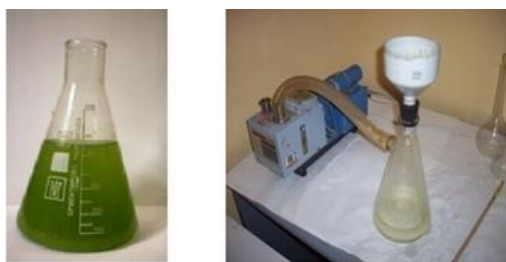


Рисунок 3.8 – Получение биомассы хлореллы с помощью фильтрования

Так же концентрирование биомассы проводили центрифугированием, при вращении центрифуги 3000 мин⁻¹ в течении 5 минут.

В работе использованы аппаратура, материалы и реактивы: микроскоп "Биомед 3"; камера Горяева; воронка Бюхнера и колба Бунзена; фильтровальная бумага; центрифуга лабораторная ОПн-8УХЛ4; шкаф сушильный тип 2 В-151 электронные аналитические весы АВ 210-0А; фотоэлектроколориметр КФК-2.

3.4 Методика сушки, экстракции и дезинтеграции биомассы микроводоросли

Сушку биомассы проводят в сушильном шкафу до влажности 10%, затем разрушают клетки в аппарате с вращающимся электромагнитным полем. Экстракцию липидов из биомассы микроводоросли осуществляют методом Блайя-Дайера, в экстракторе Сокслета, в аппарате с мешалкой и в аппарате с закручен-

ным потоком. Полученные липиды высушивают в сушильном шкафу при 100°C до постоянного веса. Удаление экстрагента проводят на ротационном испарителе ИР-1МЗ при температуре 85°C и скорости вращения колбы 65 мин⁻¹.

Экстракцию липидов проводили по методу Блайя-Дайера в аппарате с мешалкой [99, 159] смесью гексан-изопропанол (1:1) из расчета 2 части смеси на 1 часть ткани. Сухую массу микроводоросли заливают растворителями, и перемешивают. В результате образуется двухфазная система, нижний слой которой состоит из гексана, а верхний - из смеси изопропанола и воды. Водорастворимые нелипидные примеси переходят в изопропанольный, тогда как в гексановом слое остаются липиды, практически свободные от загрязнений. Выход липидов (% масс.) вычисляется как отношение массы экстракта после удаления экстрагента к биомассе, взятой для анализа.

Экстракцию проводили в аппарате Сокслета (рисунок 3.9) [131]. Пасту микроводорослей массой 10 г загружают в экстрактор, в колбу заливают экстрагент объемом 80 мл. Полученную мисцеллу переносят во взвешенную колбу и удаляют растворитель.



Рисунок 3.9 – Экстракция биомассы в аппарате Сокслета

На рисунке 3.10 представлен внешний вид экстракта и липидной фракции микроводоросли. Для дезинтеграции использовали аппарат с вращающимся электромагнитным полем (рисунок 3.11). Экстракцию проводили в аппарате с закрученным потоком инертных тел. Жидкостной поток в количестве 12 кг/ч биомассы и экстрагент 25 кг/ч по тангенциальным патрубкам вводится в аппарат, закручи-

валяется и подается в коническую часть аппарата, в котором находится закрученный слой инертных частиц (рисунок 3.12).



а)

б)

а) экстракт биомассы микроводоросли б) липидная фракция

Рисунок 3.10 – Внешний вид экстракта

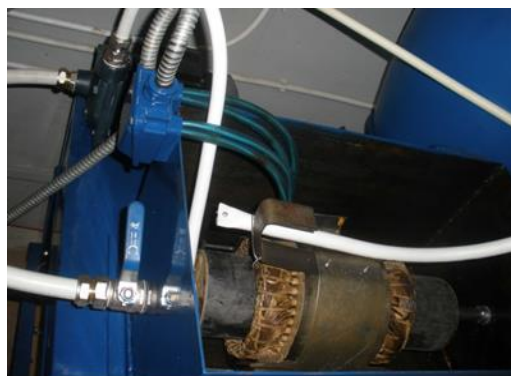
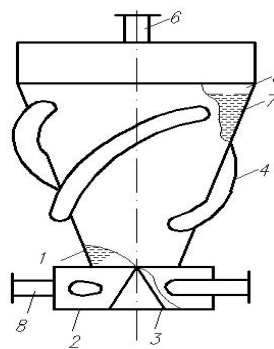


Рисунок 3.11 – Фото аппарата с вращающимся электромагнитным полем



1 – корпус; 2 – барабан; 3 – конус; 4 – трубчатые каналы; 5 – сетка;
6 – штуцер для отвода экстракта; 7 – инертные тела, 8 – входные патрубки.
Рисунок 3.12 – Фото и схема аппарата с закрученным потоком инертных тел

После окончания экстрагирования осуществляют разделение экстракта от обезжиренной биомассы и отгонку экстрагента. В работе использованы аппаратура, материалы и реактивы: сушильный шкаф тип 2 В-151; аппарат с мешалкой;

метанол, хлороформ, нефрас, гексан, вода; лабораторная посуда; аппарат Сокслета; ротационный испаритель ИР-1М3; аппарата с закрученным потоком инертных тел; аппарат с вращающимся электромагнитным полем.

3.5 Методика получения биодобавки к дизельному топливу

Получали биодобавку по реакции метанолиза растительных масел в присутствии гомогенного катализатора. На рисунке 3.13 показан общий вид установки для получения биодобавки, а на рисунке 3.11 общий вид аппарата с вращающимся электромагнитным полем. Полученную биодобавку смешивали с нефтяным дизельным топливом.



Рисунок 3.13 – Установка для получения биодобавки

Предварительно был подготовлен спиртовой раствор алкоголята. Для его приготовления использовали метиловый спирт в количестве 3,713 л и гидроксид калия в количестве 166,6 г. Затем приготовленный раствор и липидные компоненты микроводоросли хлорелла из резервуаров насосами подавались в аппарат с вращающимся электромагнитным полем, где происходил синтез биодобавки. Ферромагнитные частицы интенсивно перемешивали продукты реакции. Далее реакционную массу отделяют в сепараторе от глицерина. Полученную биодобавку очищают от примесей водным раствором ортофосфорной кислоты, остатки воды выпаривают.

При проведении метанолиза на исходные продукты реакции и на растительную биомассу налагалось вращающееся электромагнитное поле, характеризующееся магнитной индукцией 0,12-0,15 Тл и скоростью вращения 30 с^{-1} . В качестве ферромагнитных частиц использованы стальные гвозди. Коэффициент заполнения ферромагнитными частицами составлял 0,12, размеры цилиндрических ферромагнитных частиц: $l = 12 \text{ мм}$; $d = 1-1,1 \text{ мм}$, время реакции – 13 с.

В работе использованы аппаратура, материалы и реактивы: установка для получения биодобавки; расходомер жидкости ОСВ – 32; манометр образцовый; аналитические весы марки АВ 210-0А; хромель-копелевые термопары; центробежный насос типа К45/30; шестиренчатый насос типа НШ 32 УЗ; расходомер марки УВК 32; емкость для хранения и транспортирования биодизельного топлива; термометр ТЛ-50; спирт метиловый по ГОСТ 6995-77; гидроксид калия по ГОСТ 24363 – 80; ортофосфорная кислота H_3PO_4 ; вода дистиллированная; ваттметр Н 348; 12-точечный потенциометр типа КСП 4 (класс точности 0,25).

3.6 Методика анализа экстракта микроводорослей, методика определения метиловых эфиров жирных кислот

Используется газожидкостной хроматограф «Кристалл 2000М» с пламенно-ионизационным детектором, с делением потока 1:30, диапазоном формируемых давлений 20-250 кПа (рисунок 3.14).



Рисунок 3.14 – Фото хроматографа «Кристалл 2000М»

Технические данные аппаратно-программного комплекса «Кристалл 2000М». Температура колонки: 170-280 °С со скоростью подъёма 15 °С/мин. Температура детектора: 290 °С. Температура испарителя: 280 °С. Количество изотерм – 1. Скорость охлаждения: от 280 до 50 °С за 16 мин. Температурная стабильность: 0,1 °С. Газ-носитель: расход от 10 до 100 мл/мин.

Жирнокислотный состав растительных масел определялся на основании [132]. Сначала проводят метилирование (этилирование) пробы масла, которую предварительно перемешивают. В стеклянную пробирку помещаются 3 капли масла (пипеткой $2\frac{1}{4}$), которые растворяются в 1,9 см³гексана. В раствор вводится 0,1 см³ раствора метилата натрия в метаноле (этилата натрия в этаноле) концентрации 2 моль/дм³. После интенсивного перемешивания в течение 2 минут реакционная смесь отстаивается 5 минут и фильтруется через бумажный фильтр. На хроматографе фиксируются условия анализа масел, не содержащих низкомолекулярных кислот.

Анализ метиловых эфиров жирных кислот, входящих в состав биодобавки проводили по методике, разработанной в ГНУ ВИИТиН.

Пробу анализируемого биотоплива тщательно перемешивали. В стаканчик для взвешивания брали пипеткой 0,1 см³ биотоплива. Взвешивали на аналитических весах с точностью до 4-го знака и добавляли 1,9 см³гексана. Раствор взвешивали, к нему добавляли 0,1 см³ раствора гексадекана в гексане в качестве внутреннего стандарта. Образовавшийся раствор снова взвешивали и тщательно перемешивали, давали отстояться в течение 5 мин.

Приготовление внутреннего стандарта.

Взвешивали 2000 мг гексадекана и переносили в мерную колбу объёмом 25 см³ и добавляли 10 - 12 см³гексана. Пробу тщательно перемешивали и доводили гексаном до метки. Хранили в холодильнике не более 3-х суток.

Обработка результатов хроматографического анализа производится с использованием программного обеспечения «Хроматэк-Аналитик». При расчете состава метиловых (этиловых) эфиров жирных кислот масла используется метод

внутренней нормализации. Площадь пика компонента S_i , мм², вычисляется по формуле:

$$S_i = h_i \times a_i \quad (3.6)$$

где h_i – высота пика, мм;

a_i – ширина, измеренная на половине высоты, мм.

Сумму площадей всех пиков на хроматограмме S_i принимали за 100 %. Массовую долю каждой кислоты масла X_i вычисляли по формуле:

$$X_i = \frac{S_i \cdot 100}{\sum S_i} \quad (3.7)$$

где S_i – площадь пика метилового (этилового) эфира, мм²;

S_i – сумма площадей всех пиков на хроматограмме, мм².

В работе использованы аппаратура, материалы и реактивы: хроматограф «Кристалл 2000М»; мерный стакан, палочка и др.; гексан; метилат натрия.

1.7 Методика определения функциональных групп

Для установления класса липидов и проведения сравнительного исследования пользовались методом молекулярной спектроскопии в области инфракрасного излучения, с использованием ИК-Фурье спектрометра «*Infracum FT-801*» (рисунок 3.15).

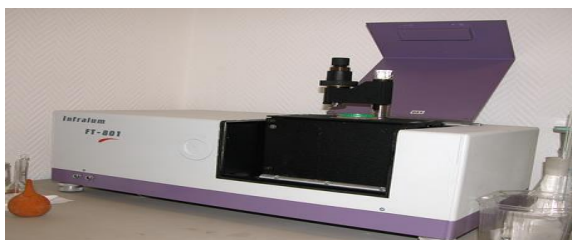


Рисунок 3.15 – Спектрометр *Infracum FT-801*

Регистрация спектров производилась по лицензионной программе «ZaIR3.5» заложенной в память компьютера прибора, количество сканов 16, разрешение – 4см⁻¹, усиление -1.

3.8 Методики определения физико-химических свойств масел и топлив

Фракционный состав топлив определяют методом перегонки, представляющей собой процесс их разделения на компоненты по разнице температур кипения. Этот метод заключается в нагревании топлив до кипения с последующей конденсацией паров в холодильнике [133].

Определение плотности дизельного топлива и биодобавки производили с помощью ареометров или пикнометров [134].

Кинематическая вязкость служит мерой сопротивления жидкости течению под влиянием гравитации. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости заключается в измерении времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под действием силы тяжести при постоянной температуре [135].

Количественное определение воды проводят методом азеотропной перегонки. Этот метод заключается в отгонке воды и растворителя от топлива с последующим их разделением в градуированном приемнике на два слоя – водный и органический (топливный) [136].

Количественное определение механических примесей проводят в соответствии с [140]. Для этого навеску испытуемого нефтепродукта растворяют в толуоле. Полученный раствор фильтруют через сухой бумажный фильтр, который сушат и взвешивают. По привесу фильтра находят количество механических примесей.

Наличие водорастворимых кислот и щелочей определяют в соответствии с [141]. Сущность метода заключается в извлечении водорастворимых кислот и щелочей из нефтепродуктов водой и определении реакции водной вытяжки с помощью индикаторов или рН-метра.

Определение зольности в соответствии с [142]. Метод определения зольности состоит в сжигании навески нефти или нефтепродуктов с последующим прокаливанием при 650 °С полученного сухого остатка до полного озоления.

Определение температуры помутнения и застывания топлива проводится в соответствии с [143] в специальной стеклянной пробирке, которая после охлаждения с нефтепродуктом вставляется в гнездо прибора, через смотровые окна которого можно легко наблюдать появление мути или кристаллов в освещенной пробирке.

За температуру застывания условно принимают ту температуру, при которой налитое в пробирку стандартных размеров дизельное топливо при охлаждении застывает настолько, что при наклоне пробирки с испытуемой жидкостью под углом 45° уровень жидкости остается неподвижным в течение 1 мин.

Для определения кислотности топлив из определенного объема анализируемого нефтепродукта кипящим этиловым спиртом экстрагируют органические кислоты, которые затем нейтрализуют прямым титрованием спиртовым раствором гидроксида калия [144].

Испытание на медную пластинку — качественная проба на свободную серу и активные серосодержащие соединения. Это испытание на коррозию медной пластинки должны выдерживать дизельные топлива. Испытание проводят по [145]. Коррозионную активность определяют по потере массы металлической пластинки, находящейся в топливе в течение 4 ч при насыщении топлив водой и конденсации ее на пластинке.

Сущность метода определения температуры вспышки в закрытом тигле заключается в определении самой низкой температуры топлива, при которой в условиях испытания над его поверхностью образуется смесь паров и газов с воздухом, способная вспыхивать в воздухе от источника зажигания, но скорость её образования еще недостаточна для последующего горения [146].

Определение смазывающих свойств топлив проводилось с использованием четырехшариковой машины трения КТ-2 (изготовленной в ГНУ ВНИИТиН в соответствии с конструкторской документацией разработчика). В качестве рабочих элементов использовались 4 стальных шарика, расположенных пирамидой. Верхний шарик вращается и прижимается под действием нагрузки к

трем неподвижным нижним. Испытание проводится в течение 3-х часов при нагрузке 200 Н. В процессе трения на нижних шариках образуются пятна, которые квалифицируются как пятна износа. Диаметр пятна износа измеряется с помощью окулярного микрометра МОВ–1–15^х. Среднее арифметическое значение из всех измерений принимается за величину диаметра пятна износа.

3.9 Методики проведения стендовых испытаний работы дизельного двигателя

Испытания проводились на тракторном дизеле 4Ч11/12,5 (Д-243) в штатной комплектации (рисунок 3.16). Экспериментальная установка включала: тракторный дизель 4Ч11/12,5 (Д-243) с системой отвода отработанных газов (ОГ), динамометрическую машину КS-56/4 со штатными контрольно-измерительными приборами, а также скомплектованный измерительно-регистрационный комплекс (ИРК). Измерение дымности отработавших газов при различных нагрузочно-скоростных режимах дизеля осуществлялось дымомером КИД-2. Для определения содержания в отработавших газах углеводородов и оксида углерода (СО) используется газоанализатор АВТОТЕСТ.



Рисунок 3.16 – Фото стендового дизельного двигателя 4Ч11/12,5 (Д-243)

Определение коэффициента избытка воздуха α выражение (3.8):

$$\alpha = G_{вд} / G_{вт} \quad (3.8)$$

где $G_{вд}$ - действительное количество воздуха м³;

$G_{вт}$ - теоретическое количество воздуха, м³.

Действительный расход воздуха определялся по выражению (3.9):

$$G_{\text{вд}} = 3600 \cdot c \cdot f \cdot \varphi \cdot \sqrt{2g \cdot H \cdot \rho_{\text{в}}}, \quad (3.9)$$

где c – коэффициент согласования единиц измерения;

f – площадь проходного сечения сопла, м^2 ,

φ – коэффициент расхода воздуха через сопло;

g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$;

H – перепад давлений в сопле, Па;

$\rho_{\text{в}}$ – плотность воздуха, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Плотность воздуха определяется по формуле (3.10).

$$\rho_{\text{в}} = \rho \cdot \frac{273 \cdot B_0}{760 \cdot T_0} \quad (3.10)$$

где ρ – плотность воздуха при нормальных условиях, $\text{кг}/\text{м}^3$, ($\rho = 1,293 \text{ кг}/\text{м}^3$);

B_0 – барометрическое давление окружающего воздуха, МПа;

T_0 – температура окружающего воздуха, К, ($T_0 = t_0 + 273$).

Теоретический расход воздуха определялся по выражению (3.11)

$$G_{\text{вт}} = \ell_0 \cdot G_{\text{т}} \cdot 10^{-2} \quad (3.11)$$

где ℓ_0 – теоретически необходимое количество воздуха для сгорания 1 кг топлива, $\text{кг воздуха}/\text{кг топлива}$;

$G_{\text{т}}$ – часовой расход топлива, $\text{кг}/\text{ч}$.

Для анализа показателей рабочего процесса дизеля на дизельном топливе и дизельном смесевом топливе на установившихся нагрузочно-скоростных и тепловых режимах работы снимаются развёрнутые индикаторные диаграммы.

Скоростные режимы работы дизеля из диапазона от максимальной частоты вращения холостого хода ($n_{\text{хх}} = 2320 \text{ мин}^{-1}$) до частоты вращения, соответствующей минимально устойчивой частоте вращения ($n_{\text{м}} = 800 \text{ мин}^{-1}$) задаются вручную путем установки рычага РЧВ в требуемое положение. Перед измерениями параметров и регистрацией электрических сигналов в условиях стабильного протекания рабочего процесса в цилиндре двигатель на заданном режиме работает не менее 5 мин. Результаты измерений заносятся в протокол испытаний с трехкрат-

ным повтором на данном режиме работы дизеля. Обработка развернутых индикаторных диаграмм производится по методике ЦНИДИ.

За оценочные показатели рабочего процесса дизеля приняты: максимальное давление в цилиндре (P_z), среднее индикаторное давление (P_i), индикаторная мощность (N_i), индикаторный КПД (η_i) и удельный индикаторный расход топлива (g_i). Определение оценочных показателей рабочего процесса дизеля осуществляется в условиях регуляторной характеристики (при нагрузке на тормозе $P_T = 100, 90$ и 80% от номинальной) и характеристик холостого хода.

Условия снятия регуляторной характеристики дизеля:

- основные регулировки двигателя нормальные (в соответствии с рекомендациями завода-изготовителя);
- температурный режим двигателя нормальный (температура охлаждающей жидкости $t_{ж} = 85-90$ °С, $t_M = 90-95$ °С);
- рычаг управления РЧВ установлен на максимум подачи топлива и закреплён;
- изменение нагрузки на тормоз и частоты вращения коленчатого вала.

Последовательность снятия регуляторной характеристики дизеля:

- 1) установить требуемую частоту вращения коленчатого вала;
- 2) замерить (в трехкратной повторности) расход дизельного топлива и нагрузку на тормозе при данной частоте вращения (перед замером дизель должен проработать на заданном режиме не менее 5 мин, продолжительность измерения расхода топлива - не менее 30 с) и занести результаты в протокол испытаний;
- 3) установить следующую частоту вращения коленчатого вала и повторить операцию 2.

Условия снятия характеристики холостого хода:

- основные регулировки двигателя нормальные (в соответствии с рекомендациями завода-изготовителя);
- температурный режим двигателя нормальный;
- нагрузка на тормозе равна 0;
- изменяется частота вращения коленчатого вала путем перемещения рычага РЧВ.

Последовательность снятия характеристики холостого хода:

- 1) установить требуемую частоту вращения коленчатого вала;
- 2) замерить троекратно расход дизельного топлива при данной частоте вращения (перед замером дизель должен проработать на заданном режиме не менее 5 мин, продолжительность измерения расхода топлива - не менее 30 с) и занести результаты в протокол испытаний;
- 3) установить следующую частоту вращения коленчатого вала и повторить операцию 2.

Последовательность расчета индикаторных показателей рабочего цикла дизеля в условиях регуляторной характеристики.

Максимальное давление цикла определяется как среднее арифметическое значение (не менее чем из 15 значений) ординат индикаторных диаграмм формула (3.12):

$$P_z = \frac{M_p \cdot \sum_{i=1}^{m_p} P_{zi}}{m_p}, \quad (3.12)$$

где M_p – масштаб диаграммы по оси ординат, МПа/мм,

P_{zi} – величина i -й ординаты, мм;

m_p – число ординат индикаторных диаграмм.

Среднее индикаторное давление для четырехтактного двигателя (3.13):

$$P_i = \pi \left(B_2 + \frac{\lambda}{2} \cdot B_4 \right), \quad (3.13)$$

где B_2, B_4 – коэффициенты разложения тригонометрического ряда Фурье (рассчитываются разложением кривой изменения давления в цилиндре методом Рунге);

$\lambda = R/L$ – постоянная двигателя, равная отношению радиуса кривошипа (R) к длине шатуна (L) (для дизеля Д-243 $\lambda=0,26$).

Индикаторные значения мощности, удельного расхода топлива и индикаторного КПД определяются по формулам (3.14-3.16):

$$N_i = \frac{P_i \cdot V_h \cdot n \cdot z}{30 \tau}, \quad (3.14)$$

$$q_i = \frac{G_T}{N_i} \cdot 10^3, \quad (3.15)$$

$$\eta_i = \frac{P_i \cdot V_h}{Q_H \cdot q_i} \cdot 10^3, \quad (3.16)$$

где V_h – рабочий объем цилиндра (для дизеля Д-243 $V_h = 1,1875$ л), л;

n – частота вращения коленчатого вала, мин^{-1} ,

z – число цилиндров;

τ – тактность двигателя ($\tau = 4$);

Q_H – низшая теплота сгорания биотопливной композиции, МДж/кг;

G_T – часовой расход топлива, кг/ч.

Часовой расход топлива определяется по выражению (3.17)

$$G_T = 3,6 \cdot \frac{\Delta m_T}{\Delta \tau}, \quad (3.17)$$

где Δm_T – навеска топлива, г;

$\Delta \tau$ – время, за которое расходуется навеска топлива, с.

3.10 Методики проведения экспериментальных испытаний работы дизельного двигателя в полевых условиях

Испытания дизельного и смесового дизельного топлива проводили на тракторе ЮМЗ-6Л с двигателем марки Д – 65Н по параметрам рабочего цикла, мощностным, экономическим и экологическим показателям.

3.10.1 Методика измерения дымности отработанных газов

Осуществляли измерение дымности отработанных газов [147]. Основным нормируемым показателем дымности является коэффициент поглощения света k , вспомогательным – коэффициент ослабления света N .

Перерасчет значений N в k проводят по формуле (3.18):

$$k = -\frac{1}{L} \ln \left(1 - \frac{N}{100} \right) \quad (3.18)$$

где k – коэффициент поглощения света, м^{-1} ;

L – эффективная база дымомера, м;

N – коэффициент ослабления света, %.

Для измерения дымности отработанных газов дизельных двигателей использовали дымомер Инфракар Д (рисунок 3.17). Дымомер состоит из оптического блока, пульта управления и пробоотборного устройства.



Рисунок 3.17 – Измерение дымности отработанных газов на тракторе ЮМЗ

Газовый тракт состоит из газозаборного зонда с пробоотборным шлангом, входного штуцера, переключающего клапана и вентилятора. Газозаборный зонд с пробоотборным шлангом устанавливали в выхлопную трубу трактора. Измерение производили в режиме свободного ускорения. Педаль подачи топлива перемещали равномерно за 0,5- 1 с до упора и держали педаль в этом положении 2-3 с, отпускали педаль и через 8-9 с приступали к новому измерению. На дисплее пульта управления отображалась бегущая линия для выдержки времени цикла измерения. Циклы свободного ускорения появляются 6 раз.

В работе использованы аппаратура, материалы и реактивы: смесевое дизельное топливо; трактор ЮМЗ-6Л; дымомер Инфракар Д. Дизельный двигатель на 60 лошадиных сил с четырьмя цилиндрами, расположенными в ряд, не имеет турбонаддува. Общие характеристики: число цилиндров двигателя 4 шт., объем бака для горючего 90 л, скорость движения вперед рабочая (максимум) 11,1 км/ч, радиус поворота 5 м, размер передней колеи 1,36-1,86 м, размер задней колеи 1,4-1,8 м, колесная база 2,45 м, просвет (под передним мостом) 0,45 м, просвет (под

задним мостом) 0,645 м, вес (эксплуатационный, с дополнительными грузами) 3,895 т, масса трактора 2,895 т, вес (конструкционный, с рабочим оборудованием) 3,35 т. Тип двигателя Д - 65Н. Мощность двигателя 45,6 кВт, частота вращения (номинальная) 1750 об/мин, крутящий момент (максимум) 270 Н·м, расход топлива 245 г/кВт·ч, рабочий объем 4,94 л.

3.10.2 Методика измерения токсичности отработанных газов

Для определения токсичности отработанных газов осуществляли замеры объемной доли оксида углерода (СО), углеводородов (СН) прибором Инфракар М.

Устанавливается прибор на горизонтальной поверхности. К разъему на задней панели подключить кабель питания. Устанавливается пробозаборник прибора в выхлопную трубу и закрепить зажимом. Производится настройка нулей всех каналов. Должно быть обеспечено поступление чистого воздуха, не загрязненного выбросами. Включается кнопка «Насос. После окончания режима настройки газоанализатор переходит в режим измерения концентраций всех каналов, производится расчет коэффициента k . Показания следует фиксировать через 40-60 с после начала измерения. В работе использованы аппаратура, материалы и реактивы: смесевое дизельное топливо; трактор ЮМЗ-6Л; газоанализатор Инфракар М.

3.10.3 Методика измерения тягово-скоростных и топливно-экономических показателей при нагрузке в полевых условиях

Проводили измерения максимальной тяговой мощности, скорости движения при максимальной тяговой мощности, расхода топлива и удельного часового расхода (рисунок 3.18). Полевые испытания проводились в сухую ясную погоду на горизонтальном поле. Вспашка производилась плугом ПН-3-35. Предварительно плуг прошел наладку на глубину 0,22 м, припашку и контрольную проверку регулировки навесного оборудования для пахоты на заданную глубину. В топливный бак заливали определенное количество топлива, после окончания эксперимента

остатки топлива сливали, по разнице определяли расход топлива в текущем эксперименте. Перед заливкой образца топлива в бак проводили замену фильтров трактора грубой и тонкой очистки. Измерение и регистрацию параметров осуществляли после прокачки всей топливной системы. Двигатель проработал под нагрузкой в течении 2 минут и в транспорте в течении 10 минут. Заправленный трактор пахал поле. В качестве нагрузки использовался плуг ПН-3-35. Время пахоты составило 1 минуту.



Рисунок 3.18 – Испытание дизельного двигателя в полевых условиях

Результаты измерений заносились в протокол испытаний в трехкратной повторности на данном виде топлива. Усилие на крюке определяли с помощью динамометра РТТК-АФИ.

Расход топлива G_T , кг/ч определялся по формуле (3.19):

$$G_T = \frac{\Delta G_T}{\Delta \tau}, \quad (3.19)$$

где ΔG_T – навеска топлива, кг;

$\Delta \tau$ – время, за которое расходуется навеска топлива, ч.

Удельный часовой расход топлива q , кг/(кВт·ч) определялся по формуле (3.20):

$$q = \frac{G_T}{N_{кр}}, \quad (3.20)$$

где $N_{кр}$ – мощность двигателя на крюке, кВт;

$$N_{кр} = \frac{P_{кр} \cdot v}{3600}, \quad (3.21)$$

где v – скорость движение, км/ч;

$P_{кр}$ – усилие на крюке, кН.

Среднюю скорость трактора рассчитывают по формуле (3.22):

$$v_{cp} = \frac{S}{t}, \quad (3.22)$$

где S – путь пройденный трактором км;

t – время опыта, ч.

Условный тяговый КПД η трактора рассчитывают по формуле (3.23):

$$\eta = \frac{N_{кр\ max}}{N_{0\ max}}, \quad (3.23)$$

где $N_{кр\ max}$ – максимальная тяговая мощность на данной передаче, кВт;

$N_{0\ max}$ – максимальная мощность двигателя, кВт.

В работе использованы аппаратура, материалы и реактивы: дизельное топливо с биодобавками; трактор ЮМЗ-6Л; Плуг ПН-3-35. Плуг навесной ПН-3-35 предназначен для пахоты почв, с оборотом пласта на глубину до 30 см. Технические характеристики: агрегируется с тракторами класса 1,4 (МТЗ-80, МТЗ-82, ЮМЗ-6Л); производительность, га/ч до 1,0; рабочая скорость до 10 км/ч; глубина обработки, до 30 см; ширина захвата 1,05.

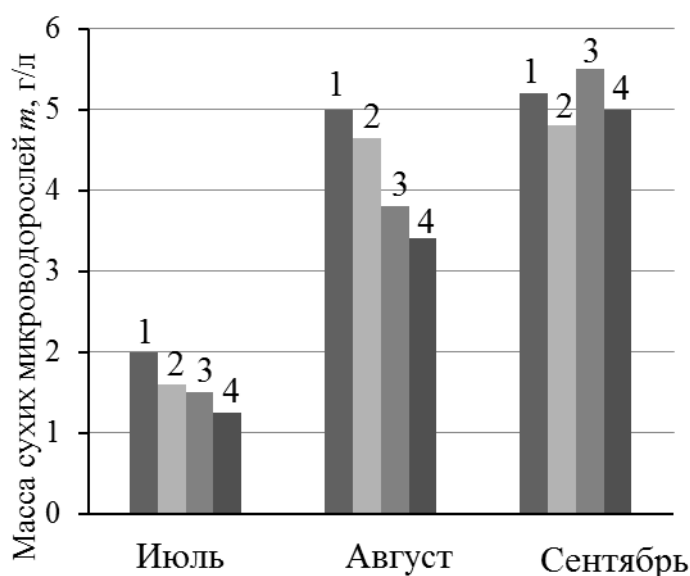
3.11 Выводы

Разработана программа и общая методика исследований. Использование методик и набора современного лабораторного оборудования позволили провести культивирование микроводоросли хлорелла, экстракцию липидных компонентов микроводоросли, синтез биодобавки, оценку эксплуатационных свойств полученного дизельного топлива с биодобавками, выявить ряд их свойств, которые отсутствовали в научной литературе.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

4.1 Исследование продуктивности микроводоросли в трубчатом фотобиореакторе

Культивирование штамма микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР № С – 111 проводилось в стеклянных емкостях – фотобиореакторах глубинного и тонко-слойного типа при солнечном и искусственном освещении [148, 158] (рисунок 4.1).

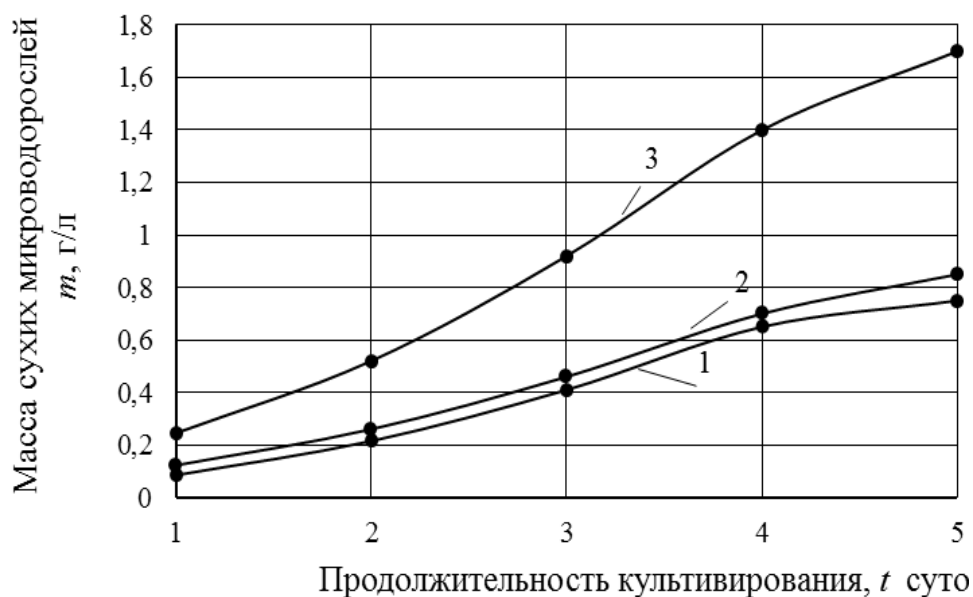


1 – солнечное, трубчатый; 2 – солнечное, глубинный;

3 – искусственное, трубчатый; 4 – искусственное, глубинный

Рисунок 4.1 – Зависимости накопления биомассы от типа освещенности и конструкции фотобиореактора

Установлено, что в климатических условиях Тамбова культивировать хлореллу можно при солнечном освещении в летний период, а в остальное время желательно ее выращивать в помещении с использованием искусственного освещения. Проводилось культивирование в трубчатых фотобиореакторах разного радиуса. На рисунке 4.2 представлена зависимость изменения прироста биомассы во времени при разных радиусах фотобиореактора и одинаковых источниках освещения.



1 – 40 мм; 2 – 160мм; 3 – 80 мм;

Рисунок 4.2 – Динамика накопления биомассы микроводоросли при разных радиусах фотобиореактора

Наибольший прирост биомассы наблюдается при культивировании в фотобиореакторе радиусом 80 мм. При увеличении радиуса реактора уменьшается значение освещенности суспензии, что вызывает замедление роста хлореллы, а при меньшем значении радиуса фотобиореактора уровень освещенности растет, что так же неблагоприятно сказывается на росте микроводоросли. Для получения высоких урожаев необходимо, что бы все клетки находились в области освещения. Для этого был сконструирован трубчатый фотобиореактор с искусственным освещением [149 – 150] радиусом 80 мм и перемешиванием за счет тангенциального ввода суспензии. Установка работала в накопительном (периодическом) режиме, т.е. без отбора биомассы и добавления питательной среды, в течение 20 суток на среде Тамия. На рисунке 4.3 показана полученная зависимость накопления биомассы (m , г/л) от оптической плотности (D , ед.опт. плотности).

Зависимость концентрации микроводоросли в суспензии хлорелла от оптической плотности – линейная. В течение некоторого времени прослеживается фаза роста клеток, затем дальнейшего роста не наблюдается. Рассчитан коэффициент светопоглощения $\epsilon=0,36\text{дм}^3/(\text{моль}\cdot\text{см})$. Он позволяет определить сухой вес

микроводорослей по показаниям оптической плотности, без использования гравиметрического метода.

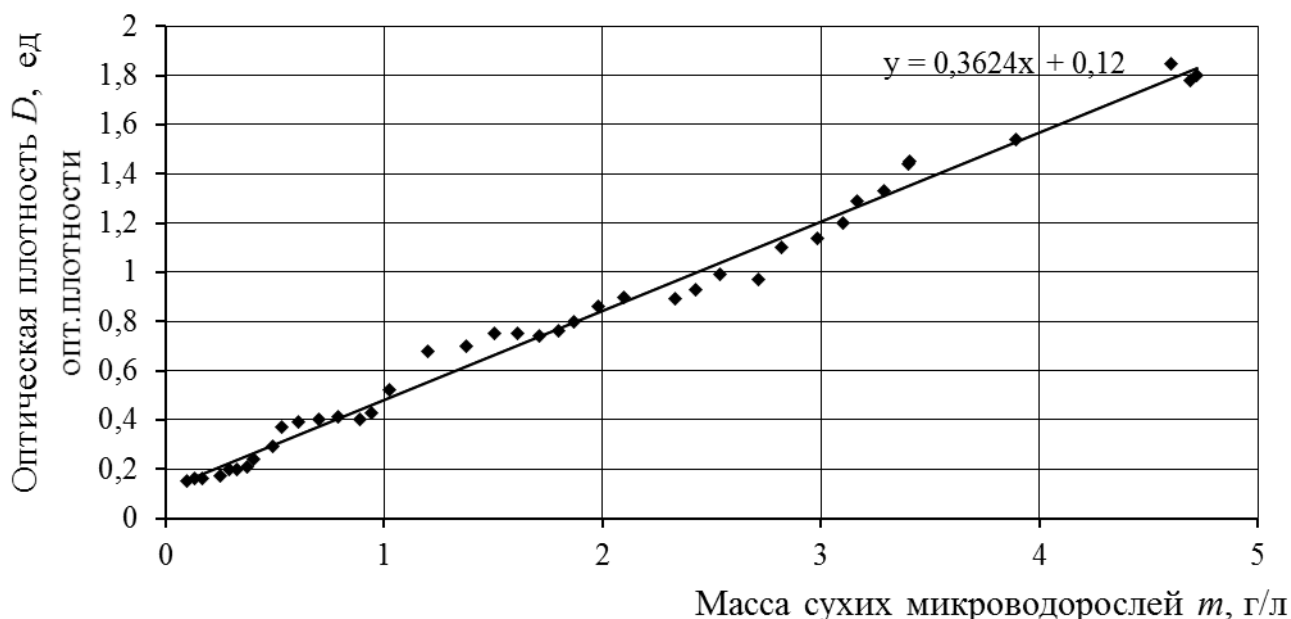


Рисунок 4.3 – Калибровочный график для определения сухой массы хлореллы

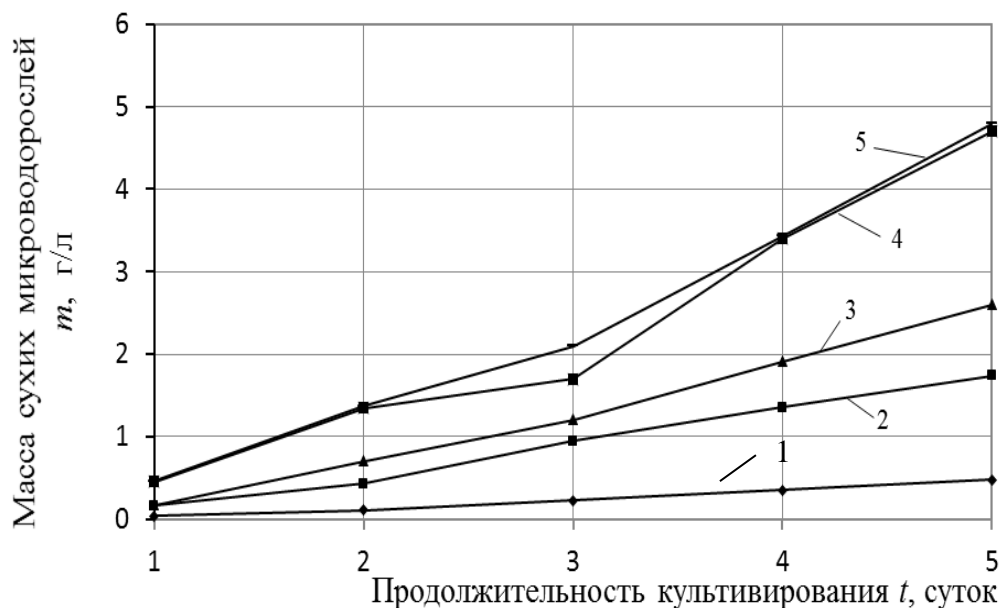
Вместе с тем, с технологической точки зрения накопительное культивирование не выгодно, поэтому для дальнейших экспериментов стали использовать непрерывный процесс культивирования, при котором постоянно подается питательная среда и удаляется часть биомассы [127, 151-154].

Для увеличения прироста биомассы важную роль играют вещества с содержанием азота.

Проводилось непрерывное культивирование на питательной среде Тамия. Основным азотным компонентом в питательной среде является нитрат калия. Культивировали хлореллу при различной концентрации нитрата калия в растворе (рисунок 4.4).

Анализ графика (рисунок 4.4) позволяет установить, что при увеличении содержания азотных компонентов в 2 раза в среде наблюдается прирост биомассы в среднем на 45 %, а при сокращении рост хлореллы замедляется, поскольку именно дефицит азота обуславливает снижение количества хлорофилла, наруше-

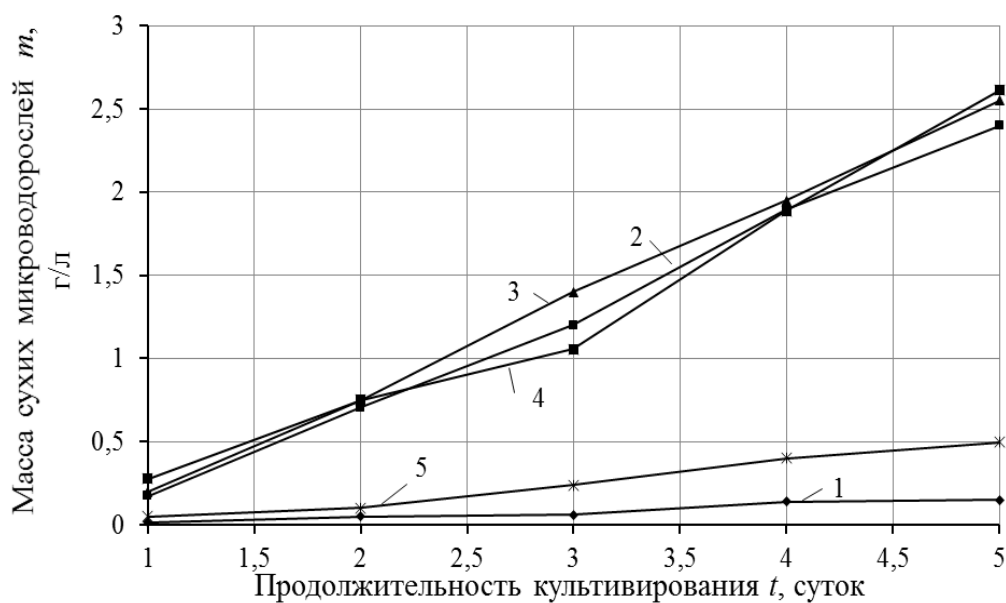
ние синтеза белка и переключение метаболизма на накопление запасных веществ в форме углеводов или липидов.



1 – 1,25 г/л; 2 – 2,5 г/л; 3 – 5 г/л; 4 – 10 г/л; 5 – 20 г/л.

Рисунок 4.4 – Динамика накопления биомассы микроводоросли при различной концентрации нитрата калия

Культивировали хлореллу при различной температуре (рисунок 4.5).



1 – 20°C; 2 – 26°C; 3 – 31°C; 4 – 36°C; 5 – 50°C.

Рисунок 4.5 – Динамика накопления биомассы микроводоросли при различной температуре культивирования

На основании полученных данных (рисунок 4.5) можно сделать вывод, что наиболее благоприятным температурным режимом для роста штамма является интервал 26-36°C. Увеличение и снижение температуры отрицательно влияет на урожайность. Это связано с метаболизмом клеток микроводоросли.

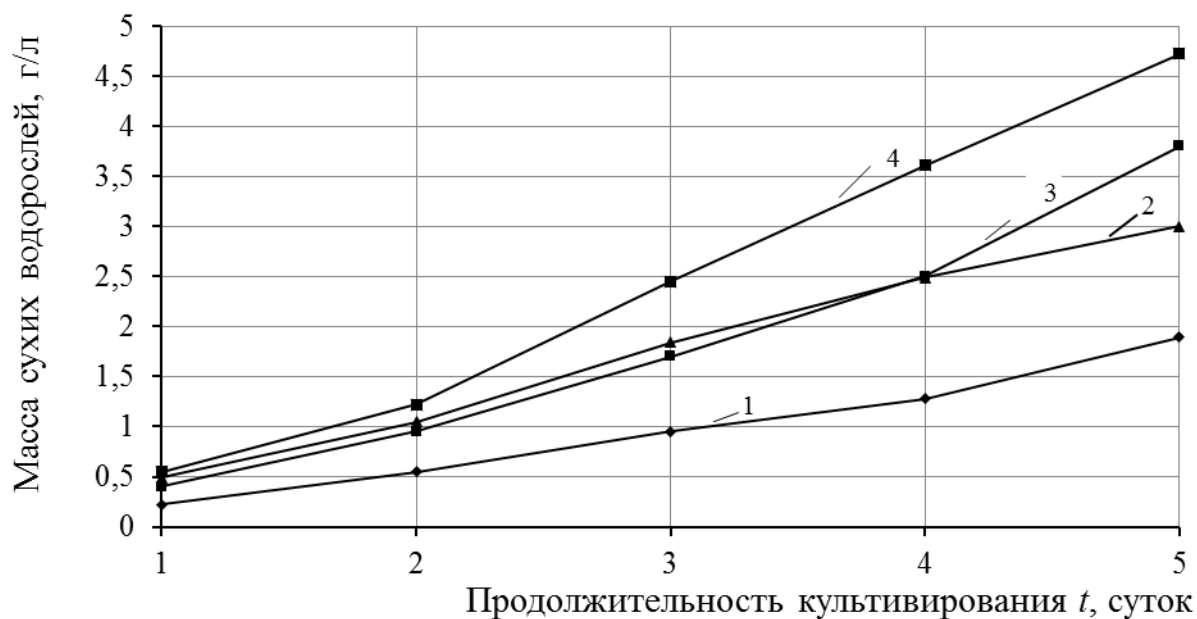


1 – 1%; 2 – 4%; 3 – 7%; 4 – 10%.

Рисунок 4.5 – Динамика накопления биомассы микроводоросли при различной концентрации углекислого газа в смеси

Культивировали хлореллу при разной концентрации углекислого газа в смеси (рисунок 4.6). Анализ графика (рисунок 4.6) позволяет установить, что наибольший прирост биомассы наблюдается при 4-7% концентрации углекислого газа. Дальнейшее увеличение расхода углекислого газа в данной конструкции нецелесообразно, прирост биомассы практически не отличается. Это происходит из-за перерасхода углекислого газа, клетки не успевают использовать весь углекислый газ в процессе фотосинтеза.

На рисунке 4.7 представлено изменение массы микроводорослей при различной освещенности фотобиореактора.



1 – $5 \cdot 10^3$ лк; 2 – $7 \cdot 10^3$ лк; 3 – $10 \cdot 10^3$ лк; 4 – $20 \cdot 10^3$ лк.

Рисунок 4.7 – Динамика накопления биомассы микроводоросли при различной освещенности суспензии

Анализ графика показывает, что при увеличении освещенности увеличивается прирост биомассы. Наибольший прирост биомассы составил при освещенности $20 \cdot 10^3$ лк – $10 \cdot 10^3$ лк. Однако, увеличение освещенности в 2 раза ($20 \cdot 10^3$ лк) не привело к увеличению биомассы в 2 раза.

Установлены условия культивирования микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР № С – 111 в трубчатом фотобиореакторе: питательная среда Тамия с увеличенным в 2 раза содержанием азотного компонента, температура 36°C , концентрация углекислого газа 7 %, интенсивность освещения $10 \cdot 10^3$ лк. Максимальный урожай хлореллы составил 40 г/л.

С целью организации непрерывного получения большой урожайности биомассы предлагается следующая конструкция фотобиореактора (рисунок 4.8).

Установка состоит из фотобиореактора выполненного в виде труб 1, светодиодных модулей 2, поршневого дозатора суспензии 3, насоса для подачи питательного раствора 4, баллона с углекислым газом 5, компрессора для подачи воздуха 6, емкостей для питательного раствора 7 и суспензии 8, микроконтроллера 9 для управления, барботажной трубки 10, регулирующих вентилях 12, единичной

секции *11* в которой расположен закручивающийся элемент, вихревой трубы *13*. Закручивающийся элемент содержит обратный клапан *14* и отверстия *15* для перетока избыточной газовой фазы (рисунок 4.9).

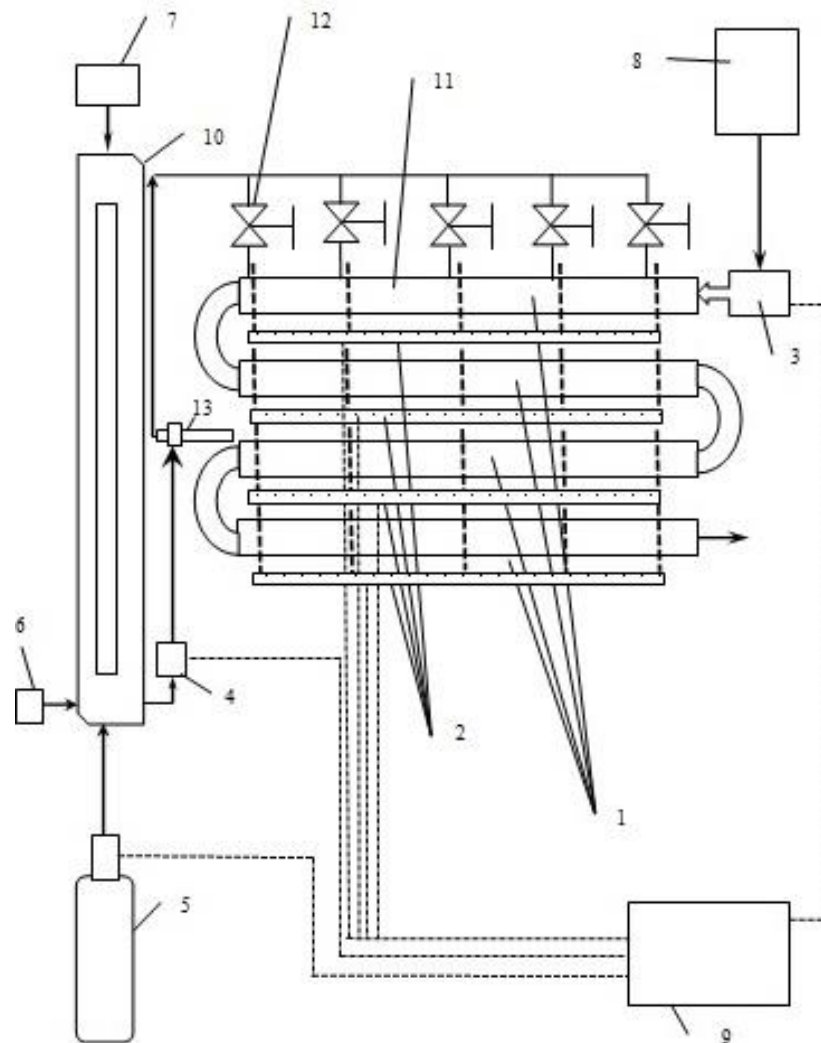
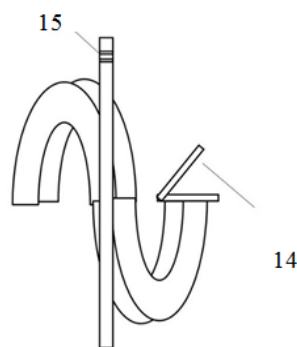


Рисунок 4.8 – Схема установки для непрерывного культивирования

Установка для культивирования микроводорослей работает следующим образом. Из емкости *7* питательный раствор поступает в барботажную трубку *10*, где за счет компрессора *6* насыщается воздухом и углекислым газом из баллона *5*. Газовоздушная смесь с помощью насоса *4* подается в единичную секцию *11*. Регулирующие вентили *12* позволяют дозировать питательный раствор в каждую секцию. Избыточная газовая фаза удаляется из отверстий *15* секционной перегородки (рисунок 4.9). Трубы *1* освещаются светодиодными модулями *2*. В момент перемещения суспензии в последующие секции *11* дозатором *3* исходная суспензия из емкости *8* инъецируется в единичную секцию *11*. С этой целью одновре-

менно включается дозатор суспензии 3 и насос 4 в систему питания. Поршневой дозатор 3 с линейным двигателем и точно регулируемым объемом подачи (как правило, 1-2 объема единичной секции) осуществляет циклическое перемещение суспензии (цикл 10-20 мин. в зависимости от технологии процесса) в трубах 1. При движении суспензии по трубам 1 через секционную перегородку обратный клапан 14 открывается и закрывается при остановке жидкости. Обратный клапан 14 выполнен из полимерного материала с плотностью 1050 кг/м³ (полипропилен, полистерол и т.д.). Это обеспечивает полную изоляцию секций и протекания индивидуального процесса культивирования при оптимальных концентрациях питательного раствора. Для регулирования процесса культивирования установлен микроконтроллер 9.



14 – обратный клапан; 15 – отверстия.

Рисунок 4.9 – Схема завихрителя

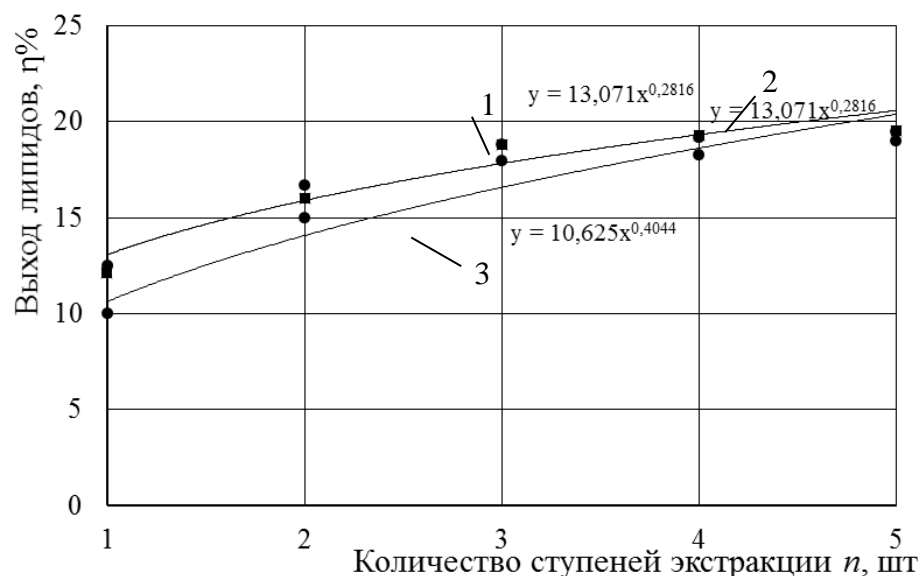
4.2 Исследование условий экстракции липидных компонентов микроводоросли хлорелла

Проводили экстракцию липидов из биомассы микроводоросли хлорелла с предварительным разрушением клеточных оболочек и без него. Исследования микрофотографий под микроскопом после дезинтеграции биомассы микроводоросли показали разрушение клеток хлореллы. В таблице 4.1 представлено содержание липидов в полученном экстракте. Использование предварительной дезинтеграции позволило извлечь большее количество липидов в среднем на 18,5 %.

Таблица 4.1 – Содержание липидов в полученном экстракте, г/л

Биомасса сухая, г/л	Масса липидов после экстракции без дезинтеграции, г/л	Масса липидов после экстракции с дезинтеграцией, г/л
0,1735	0,016	0,02
0,705	0,073	0,089
1,2055	0,123	0,149
1,9095	0,198	0,239
2,6	0,277	0,346

На рисунках 4.10 – 4.14 представлены результаты экстракции биомассы микроводоросли хлорелла, в которой предварительно разрушены клеточные оболочки.

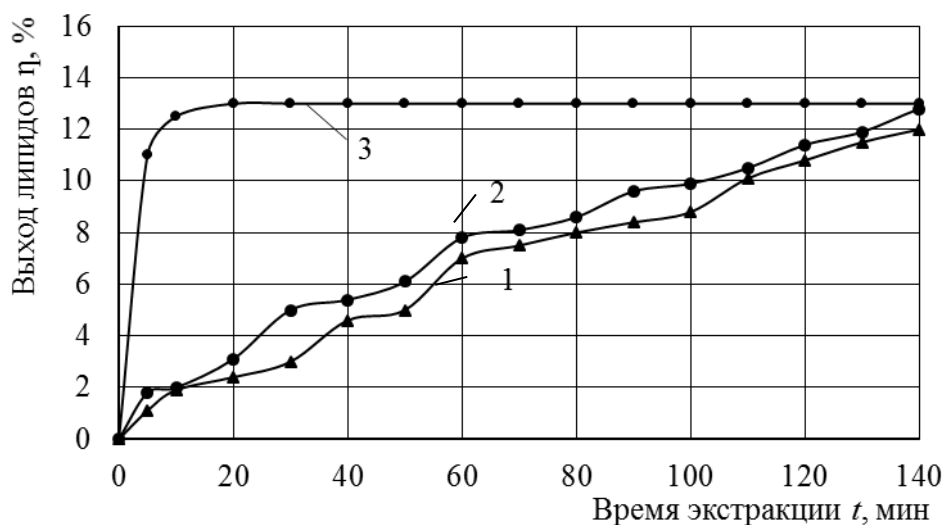


1 – метанол - хлороформ; 2 – гексан - изопропанол; 3 – нефрас.

Рисунок 4.10 – Влияние ступеней экстракции на выход липидов в лабораторных условиях разными растворителями

С увеличением числа стадий увеличивается выход липидов (рисунок 4.10). Наибольший выход липидов наблюдается на первых 3-х ступенях, при увеличении свыше трех существенного прибавления не замечено. При извлечении липидов использовали неполярные растворители (нефрас) и их смеси с полярными растворителями (хлороформ-метанол, гексан-изопропанол) [154-155, 160 – 161]. Выход липидов практически одинаковый при использовании всех видов экстрагентов. Однако метанол и хлороформ относятся к III

(умеренноопасные) и II (высокоопасные) классу опасности соответственно. А гексан и изопропанол – IV (малоопасные) и III (умеренноопасные). Нефрас также малоопасное вещество (IV класс опасности веществ).



1 – аппарат с мешалкой; 2 – аппарат Сокслета; 3 – аппарат с закрученным потоком.

Рисунок 4.11 – Влияние времени экстракции на выход липидов

Экстракцию проводили в аппарате с мешалкой, в аппарате Сокслета, аппарате с закрученным потоком инертных тел (рисунок 4.11). При использовании экстрактора с закрученным потоком время экстракции сократилось до 5 минут, по сравнению с экстрактором с мешалкой и аппаратом Сокслета.

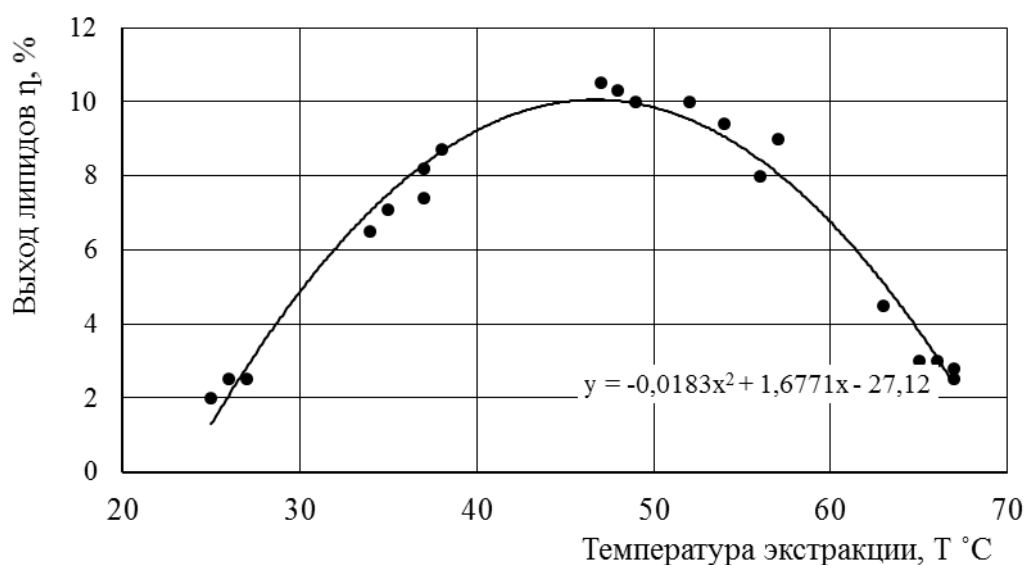
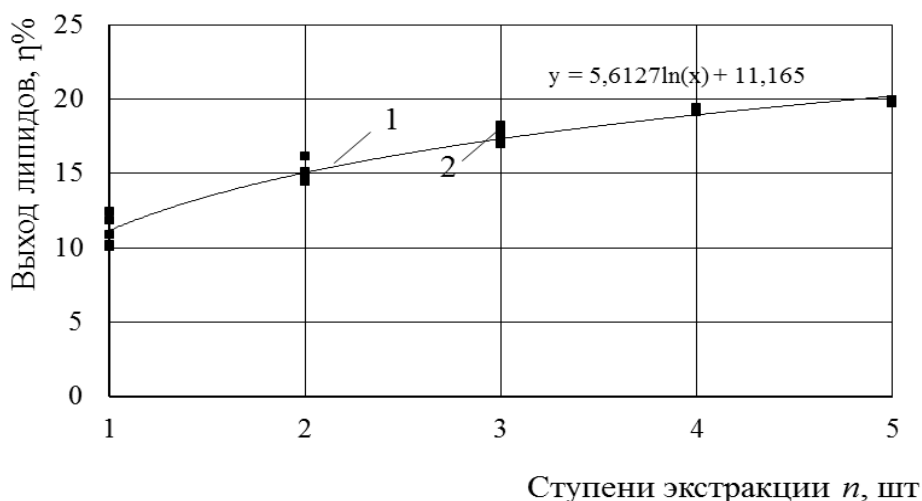


Рисунок 4.12 – Влияние температуры экстракции на выход липидов

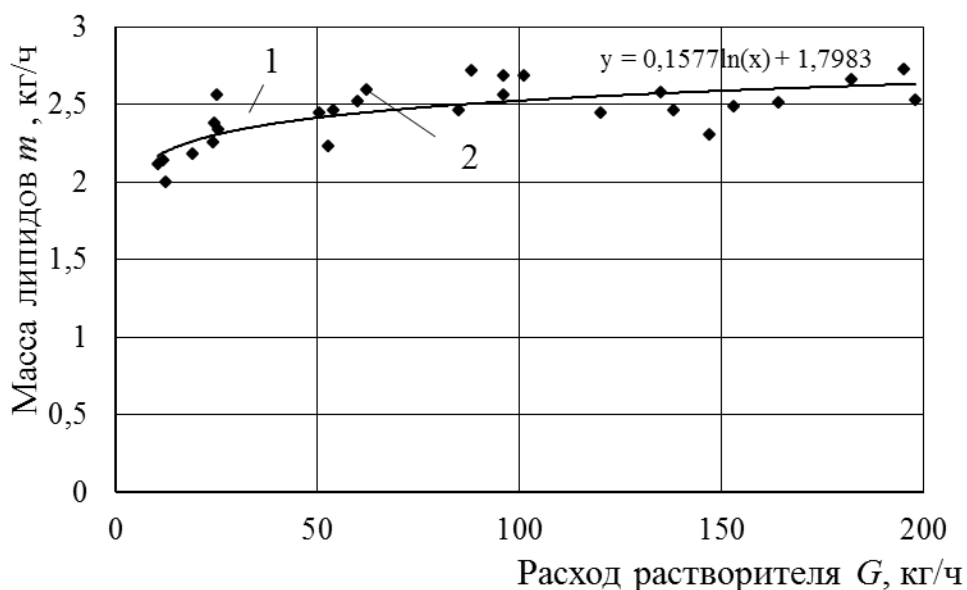
С увеличением температуры выход липидов увеличивается. Однако, после 47 °С рост прекращается. Это происходит из-за разрушения термолабильных компонентов клетки, в частности, термолабильных антиоксидантов и жирных кислот с относительно длинными цепями или высоким уровнем ненасыщенности.

На рисунке 4.13 приведены результаты экстракции биомассы микроводоросли в экстракторах с закрученным потоком.



1 – результаты математического моделирования; 2 – экспериментальные данные

Рисунок 4.13 – Влияние ступеней экстракции на выход липидов в экстракторах



1 – результаты математического моделирования; 2 – экспериментальные данные

Рисунок 4.14 – Влияние расхода растворителя на выход липидов

Полученные экспериментальные данные коррелируют с результатами математического моделирования. С увеличением количества ступеней увеличивается выход липидов. Так при переходе от одной ступени к двум выход липидов увеличивается в среднем на 25%, а от двух до трех на 11%.

Таким образом, для разделения исходной биомассы на липиды и биошрот необходимо использовать три ступени экстракции при соотношении экстрагируемого материала (биомассы) и экстрагента 1:8, а в качестве экстрагента использовать неполярные растворители и их смеси с полярными растворителями.

4.3 Анализ жирнокислотного состава и физико-химических характеристик липидной фракции

Так как понятие липиды очень широкое, проведен спектроскопический анализ полученной липидной фракции (рисунок 4.15-4.16) [162 - 163].

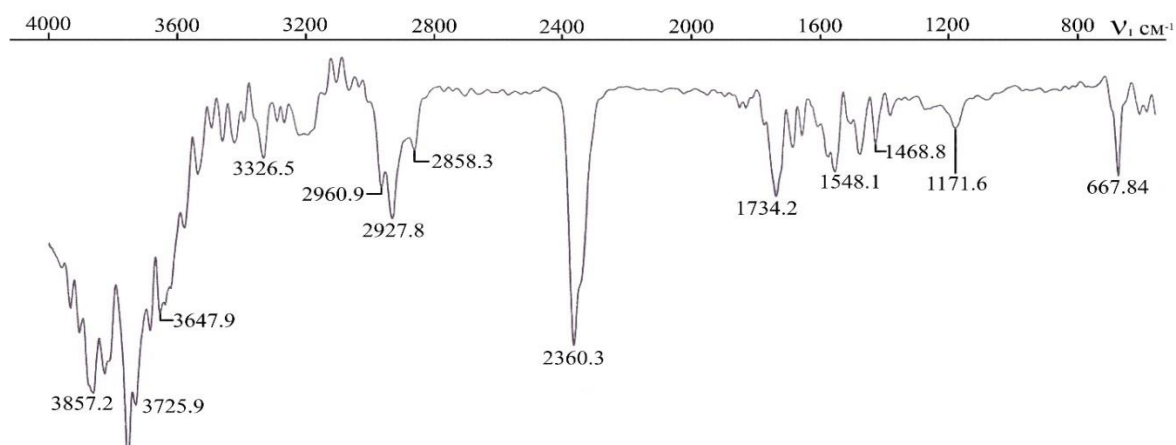


Рисунок 4.15 – ИК-спектр липидной фракции без использования дезинтеграции

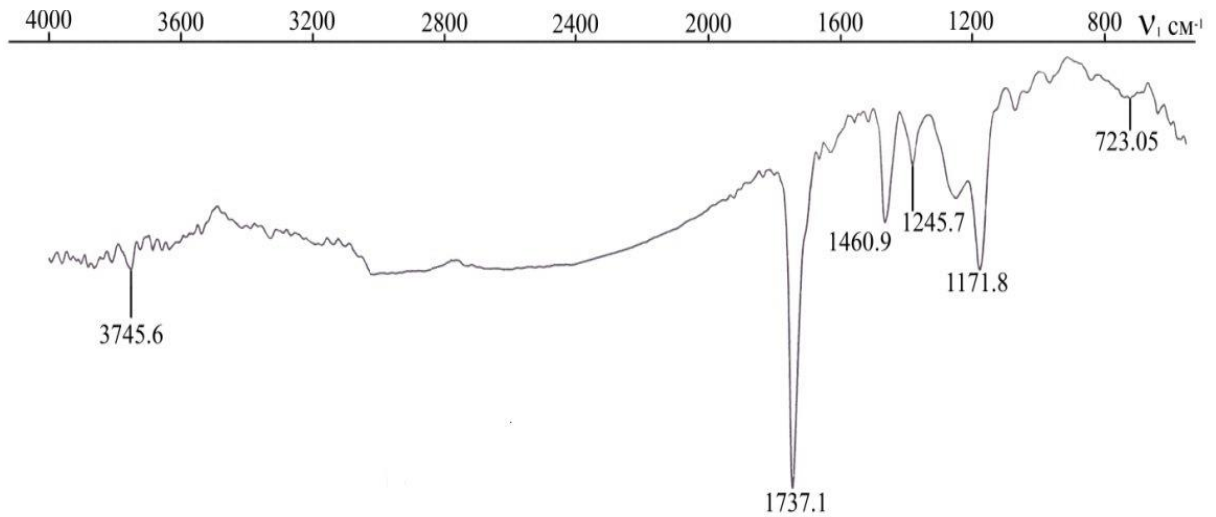


Рисунок 4.16 – ИК-спектр липидной фракции после дезинтеграции

Наиболее характерными для сложных эфиров можно считать валентные колебания карбонильной группы (связи C=O). В спектрах хорошо видна соответствующая удлиненная полоса при 1734 и 1737 см⁻¹. Триацилглицерины по своему строению являются сложными эфирами высших алифатических кислот, для которых характерными являются валентные колебания эфирной связи –C–O– в интервале частот 1200-1170 см⁻¹ [121]. Таким колебаниям в рассматриваемом спектре липидной фракции микроводоросли соответствует полоса 1171 см⁻¹.

В спектрах липидной фракции микроводоросли в области 1468 (1460), 2858 и 2960 (2958) см⁻¹ соответствуют ножничным, симметричным и асимметричным валентным колебаниям многочисленных метиленовых групп (–CH₂–). После дезинтеграции получена более узкая липидная фракция. В спектре липидной фракции, полученной без использования дезинтеграции, присутствуют дополнительные полосы в области 3300-37800 см⁻¹, которые могут принадлежать другим классам липидов.

Проведен хроматографический анализ полученной липидной фракции (рисунки 4.17 – 4.18).

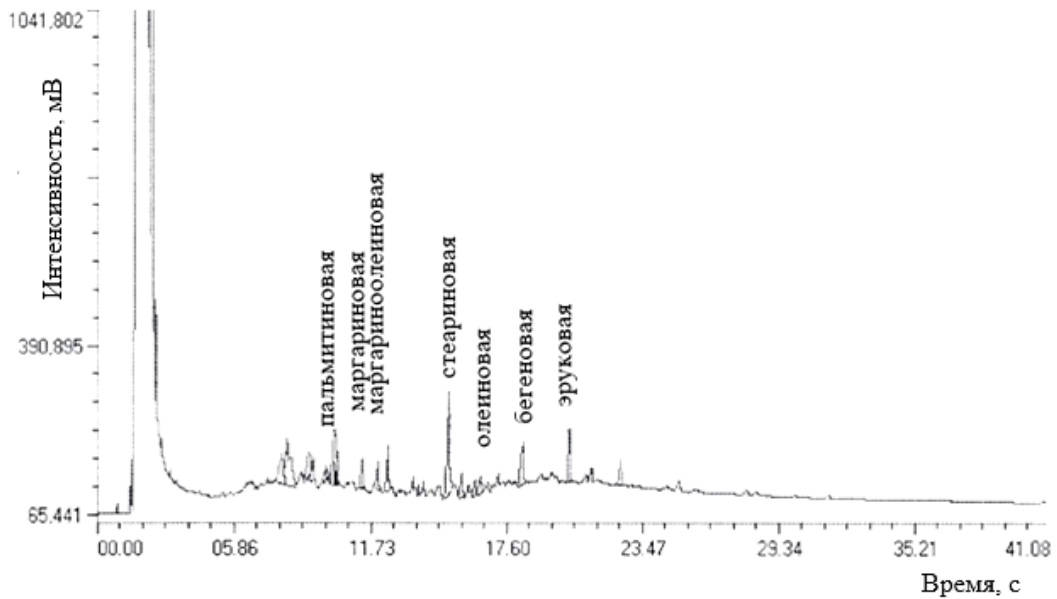


Рисунок 4.17 – Хроматограмма липидной фракции микроводоросли *Chlorella vulgaris* без использования дезинтеграции

По данным хроматографического анализа (рисунок 4.17) можно сделать вывод, что жирнокислотный состав липидных фракций представлен, в основном, олеиновой, бегеновой и эруковой кислотами, несколько меньше в составе триацилглицеринов пальмитиновой, маргариновой кислот [164 – 165].

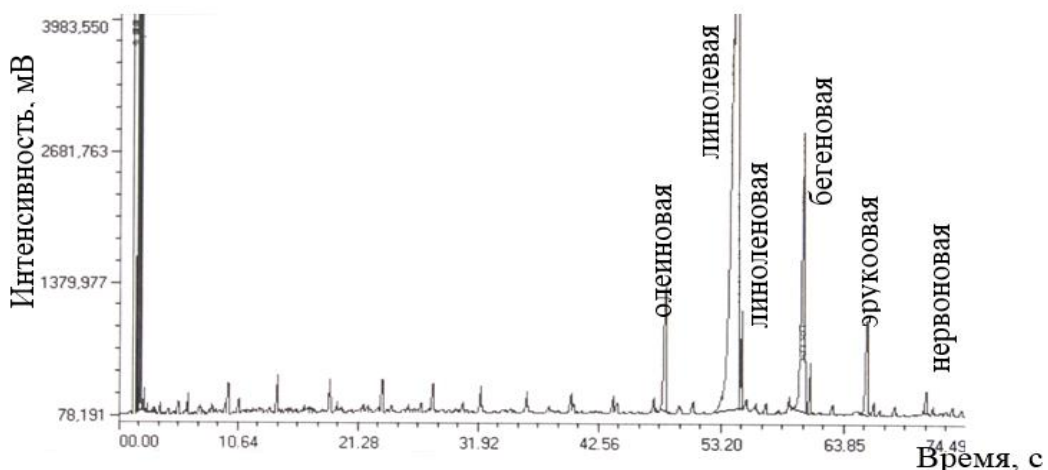


Рисунок 4.18 – Хроматограмма липидной фракции микроводоросли *Chlorella vulgaris* после дезинтеграции

При дезинтеграции клеточных (рисунок 4.18) оболочек наблюдается увеличение количества кислот в составе триацилглицеринов (появляются, например,

линолевая 52,44 % и леноленовая кислоты, нервоновая) и их содержание, что объясняется более полной экстракцией. Так, например, содержание олеиновой кислоты увеличивается с 2,84% до 18,69%, эруковой – с 3,03% до 3,29%, бегеновой – с 10,26% до 16,48%.

В таблице 4.2 представлены физико-химические характеристики полученных липидов.

Таблица 4.2 – Физико-химические характеристики липидной фракции

Показатели	Липиды из микроводоросли
Прозрачность	прозрачное
Содержание твердых частиц	отсутствие
Плотность при $t=20^{\circ}\text{C}$ кг/м ³	915
Кинематическая вязкость $t=25^{\circ}\text{C}$ мм ² /с	57,02
Йодное число г, I ₂ /100 г масла	123
Кислотное число мг КОН/г	0,2
Температура застывания °C	-9
Температура вспышки °C	160

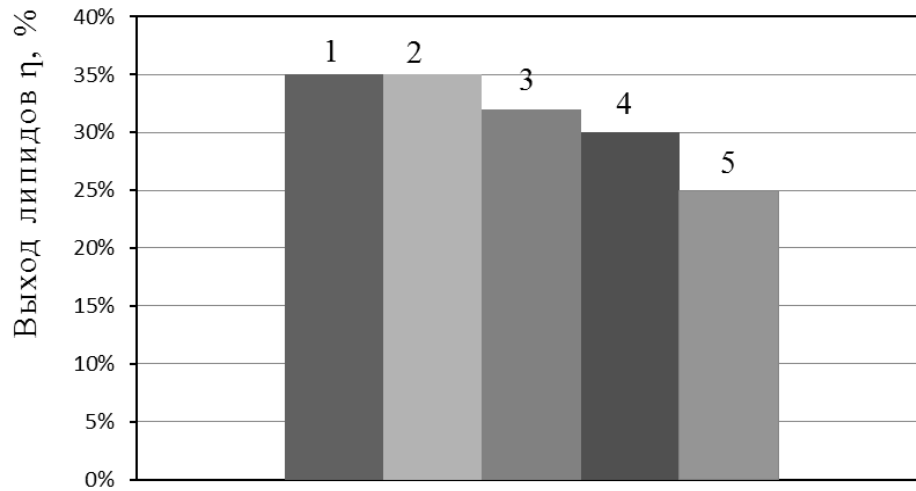
По результатам спектроскопического и хроматографического исследования можно утверждать, что основную часть липидной фракции, полученной путём экстракции после дезинтеграции клеток микроводоросли *Chlorella vulgaris*, составляют триацилглицерины, которые и необходимы для синтеза биодизельного топлива, который осуществляется по реакции переэтерификации.

4.4 Исследование содержания липидов в клетках хлореллы

Проведено исследование содержания липидов при разных условиях культивирования, результаты которых представлены на рисунках 4.19 – 4.22 [16, 125, 166].

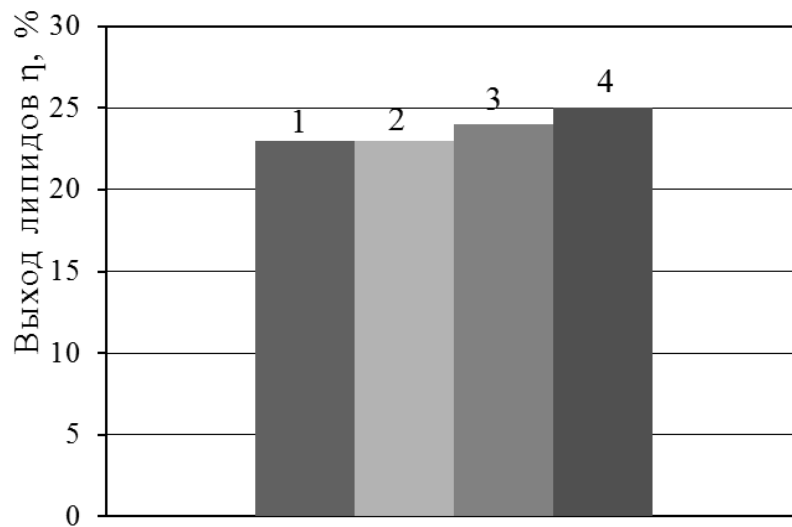
Анализ графика (рисунок 4.19) позволяет сделать вывод о том, что с уменьшением концентрации азотных компонентов в питательной среде наблюдается увеличение содержания липидов. Однако прирост биомассы при таком усло-

вии несколько ниже (см. рисунок 4.4). В связи с этим в конструкции фотобиореактора предусмотрено несколько секций, выполняющих разную функцию.



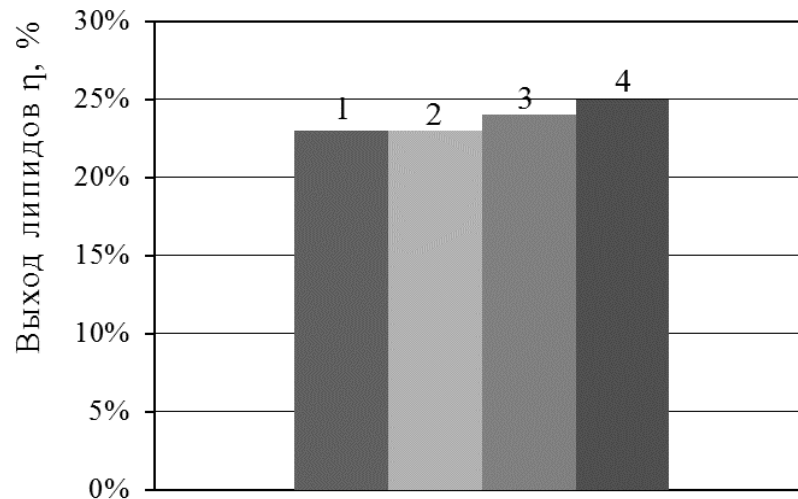
1 – 0,3 г/л; 2 – 0,65 г/л; 3 – 1,25 г/л; 4 – 2,5 г/л; 5 – 5 г/л.

Рисунок 4.19 – Выход липидов при различной концентрации азотных компонентов питательной среды



1 – 20°C; 2 – 26°C; 3 – 31°C; 4 – 36°C.

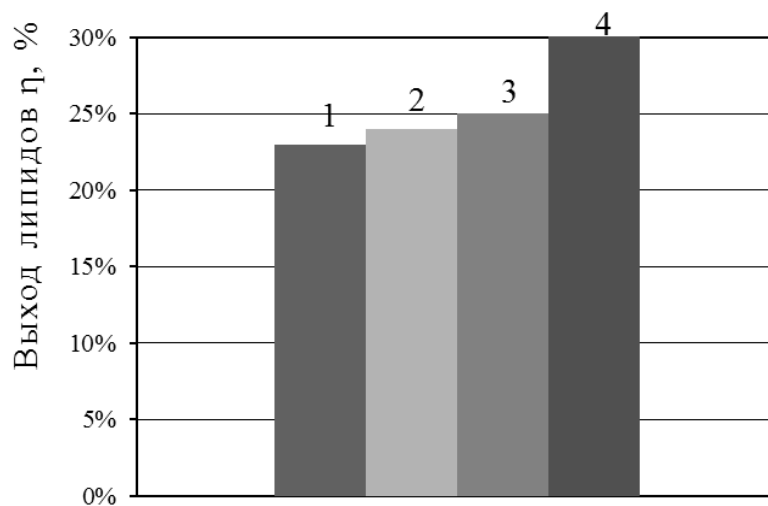
Рисунок 4.20 – Выход липидов при различной температуре культивирования



1 – 1%; 2 – 4%; 3 – 7%; 4 – 10%.

Рисунок 4.21 – Выход липидов при различной концентрации углекислого газа в газовой смеси

При изменении температуры, концентрации углекислого газа в газовой смеси концентрация липидов в клетке меняется незначительно (рисунок 4.20, 4.21).



1 – $5 \cdot 10^3$ лк; 2 – $7 \cdot 10^3$ лк; 3 – $10 \cdot 10^3$ лк; 4 – $20 \cdot 10^3$ лк

Рисунок 4.22 – Выход липидов при различной интенсивности освещения

При интенсивности освещения $5 \cdot 10^3$ – $10 \cdot 10^3$ лк концентрация липидов приблизительно одинаковая (рисунок 4.22). Однако замечено, что значительное увеличение интенсивности освещения вызывает накопление липидов.

Для увеличения содержания в клетках липидов создаются стрессовые условия: в 7,5 раза снижается концентрация азотных компонентов, увеличивается интенсивность освещения до $20 \cdot 10^3$ лк.

Для получения биодобавок из микроводорослей необходимо соблюдать условия культивирования, обеспечивающие максимальный прирост биомассы и максимальное накопление липидов. В связи с этим на первой стадии выращиваются микроводоросли при условиях необходимых для максимального прироста биомассы, а на второй стадии создаются стрессовые условия, с целью накопления липидов в клетках микроводоросли. Используя оптимальное соотношение макро- и микроэлементов [39] был рассчитан состав модернизированной среды Тамия, необходимый для интенсивного роста и накопления липидов клетками микроводоросли хлорелла (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Состав модифицированной питательной среды Тамия для интенсивного роста и накопления липидов микроводоросли хлорелла

Соль	Концентрация солей, необходимых для интенсивного роста хлореллы	Концентрация солей, необходимых для накопления липидов
KNO_3	0,65 г/л	10 г/л
KH_2PO_4	0,049 г/л	0,76 г/л
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,0392 г/л	0,603 г/л
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,011 г/л	0,17 г/л
ЭДТА	0,044 г/л	0,044 г/л
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0,913 мг/л	
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0,18 мг/л	
MoO_3	0,03 мг/л	
H_3BO_3	0,56 мг/л	
NH_4VO_3	0,046 мг/л	

4.5 Совершенствование технологии синтеза биодобавки

Проводили синтез биодобавки в аппаратах с вращающимся электромагнитным полем [172]. На рисунке 4.23 представлена зависимость выхода биодобавки от количества используемых индукторов в аппарате с вращающимся электромагнитным полем.

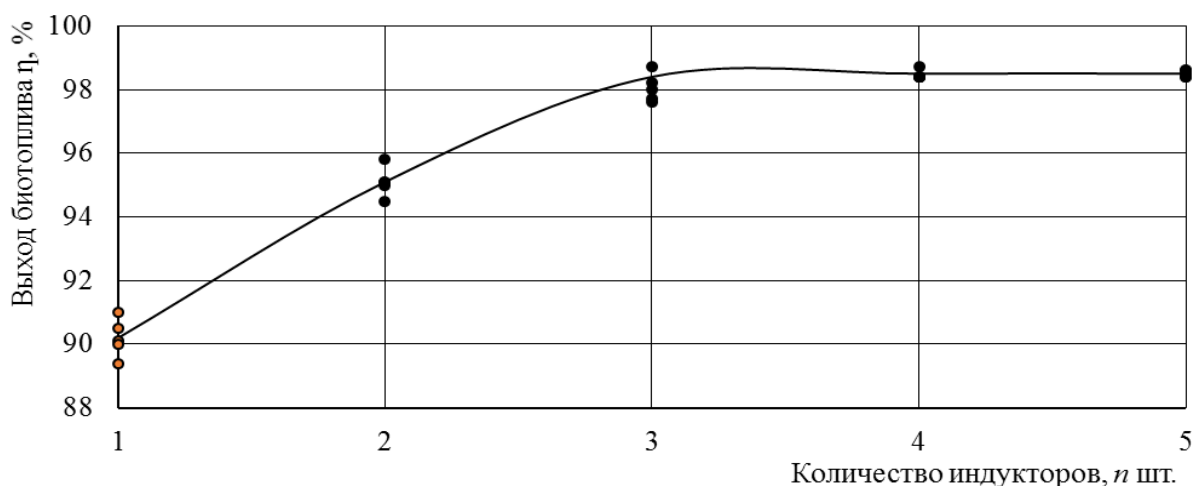
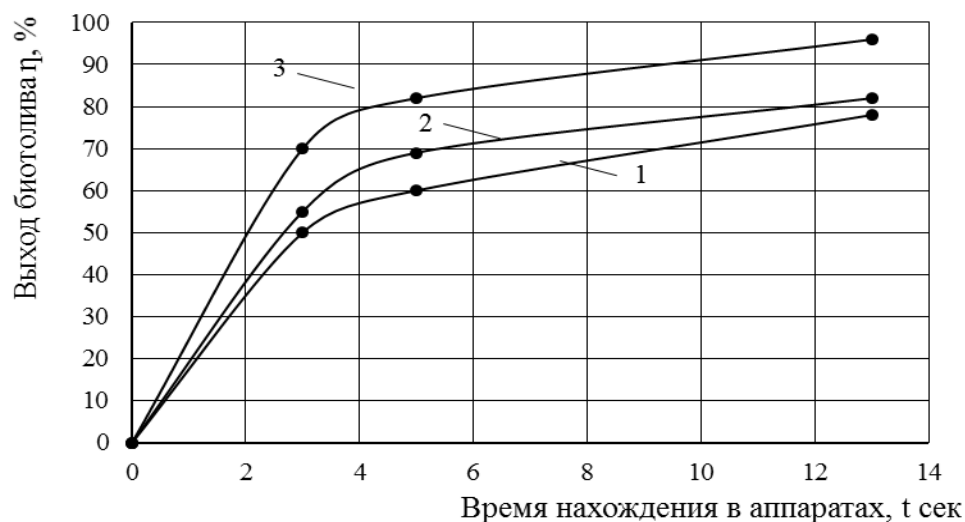


Рисунок 4.23 – Зависимость выхода биодобавки от количества индукторов

С увеличением числа индукторов повышается выход биодобавки (рисунок 4.23). Наибольший выход липидов наблюдается при использовании 3-х индукторов, при увеличении свыше трех существенного прибавления не замечено. Это обусловлено достижением наилучшего совпадения между временем синтеза и временем прохождения липидов и спирта через индукторы.

На рисунке 4.24 представлена зависимость выход биодобавки от времени синтеза при использовании разного количества индукторов.

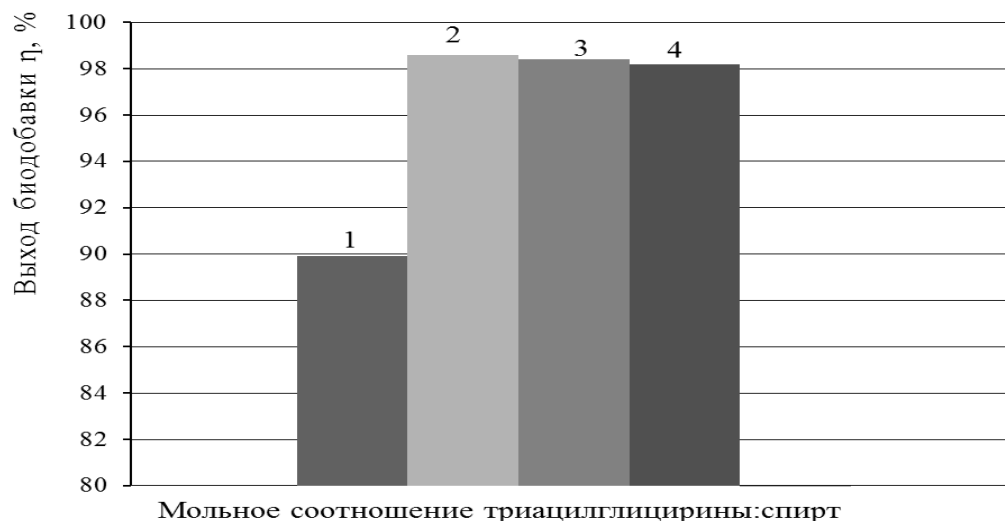


1 – один индуктор, 2 – два индуктора, 3 – три индуктора

Рисунок 4.24 – Зависимость выхода биодобавки от времени нахождения в аппаратах

При увеличении количества индукторов выход биодобавки увеличивается при этом время синтеза не изменяется.

На рисунке 4.25 представлена зависимость выхода биодобавки от мольного соотношения триацилглицерины – спирт.



1 – 1:2; 2 – 1:4; 3 – 1:6; 4 – 1:9

Рисунок 4.25 – Зависимость выхода биодобавки от мольного соотношения триацилглицерины – спирт

Установлено рациональное мольное соотношение триацилглицерины – спирт равно 1:4. При увеличении доли спирта выход эфирной фазы несколько повышается, но при этом увеличивается её вязкость (следовательно, в биотопливе присутствует нежелательный компонент – глицерин), заметно больше содержание спирта в эфирной фазе, что увеличивает энергетические затраты на удаление непрореагировавшего метанола. Если реакция протекает с меньшим выходом, значит в эфирной фазе остаются непрореагировавшие моно- и диацилглицерины, что приводит к увеличению плотности и вязкости компонентов биодизельного топлива, а значит, к ухудшению его эксплуатационных характеристик.

На рисунке 4.26 показана зависимость выхода биодобавки от концентрации катализатора.

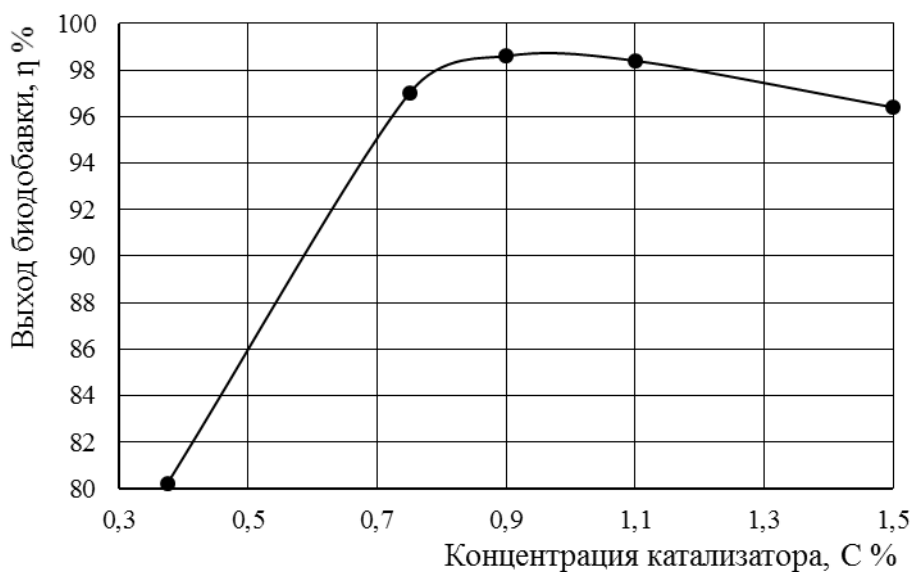


Рисунок 4.26 – Зависимость выхода биодобавки от концентрации катализатора

С повышением концентрации гидроксида калия (до 0,9 %) выход эфиров сначала увеличивается, а затем несколько снижается.

На рисунке 4.27 показана зависимость выхода биодобавки от температуры.

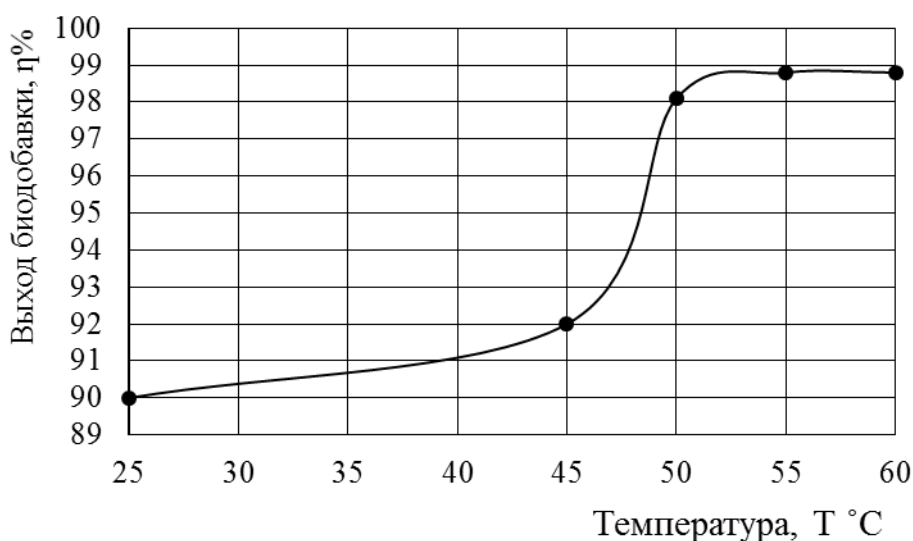


Рисунок 4.27 – Зависимость выхода биодобавки от температуры

При температуре синтеза 60 °С выход эфиров максимален, а вязкость при этом значении имеет минимальное значение. Однако снижение температуры на 10 °С приводит к незначительному изменению выхода и вязкости. Дальнейшее снижение температуры уменьшает выход почти на 9 %, наблюдается увеличение

вязкости. При 50 °С наблюдается максимальная кинетическая энергия молекул, следовательно, увеличивается выход биодобавок, дальнейшее увеличение температуры не сказывается на энергии активации и на выход биодобавок.

Анализ графиков 4.23 - 4.27 позволяет установить следующие условия синтеза биодобавки: аппарат с вращающимся электромагнитным полем с 3-мя индукторами, время синтеза 13 сек, температура синтеза 50 °С, концентрация катализатора 0,9% мольное соотношение триацилглицерины: метанол 1:4.

4.6 Физико-химический и хроматографический анализ топлив

В таблице 4.4 представлены основные физико-химические показатели используемых дизельного топлива и полученной биодобавки.

Таблица 4.4 – Физико-химические показатели топлив

Показатель	Дизельное топливо	Биодобавка
Плотность при 20°С, кг/м ³	860	875
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2,5	4,3
Коксуемость 10 %-го остатка, %	0,3	0,3
Цетановое число	48	58
Сульфатная зольность, % (масс.)	0,01	0,01
Содержание воды, мг/кг	200	400
Содержание серы, мг/кг	400	менее 10
Температура вспышки, °С	50	130

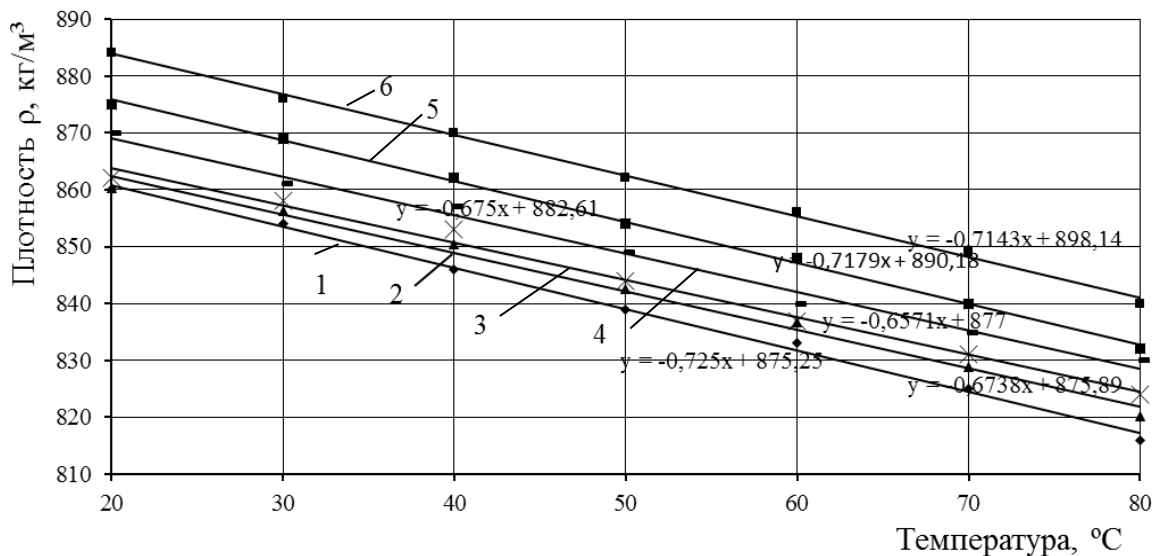
Анализ полученных данных свидетельствует о различии физико-химических показателей дизельного топлива и биодобавки, обуславливаемых существенным различием их состава. В состав биодобавки входят сложные эфиры, а в дизельное топливо преимущественно входят предельные и непредельные углеводороды. Показатели плотности, вязкости и цетанового числа полученной биодобавки выше, чем у нефтяного дизельного топлива, а содержание серы намного ниже у биодобавки.

В таблице 4.5 представлены смазывающая способность топлив. Смазывающие свойства биодобавки лучше, чем у дизельного топлива, по мере увеличения биодобавок к дизельному топливу его смазывающие свойства улучшаются.

Таблица 4.5 – Смазывающая способность топлив

Вид топлива	Диаметр пятна износа, мм	
	при 20 °С	при 60 °С
Дизельное	0,65	0,70
Дизельное и 5% биодобавка	0,51	0,55
Дизельное и 10% биодобавка	0,44	0,45
Дизельное и 20% биодобавка	0,41	0,43
Дизельное и 40% биодобавка	0,38	0,39
Биодобавка	0,33	0,35

На рисунках 4.28 и 4.29 приведены экспериментально полученные закономерности изменения плотности и кинематической вязкости исследуемого дизельного топлива и дизельного топлива с биодобавками от температуры соответственно.

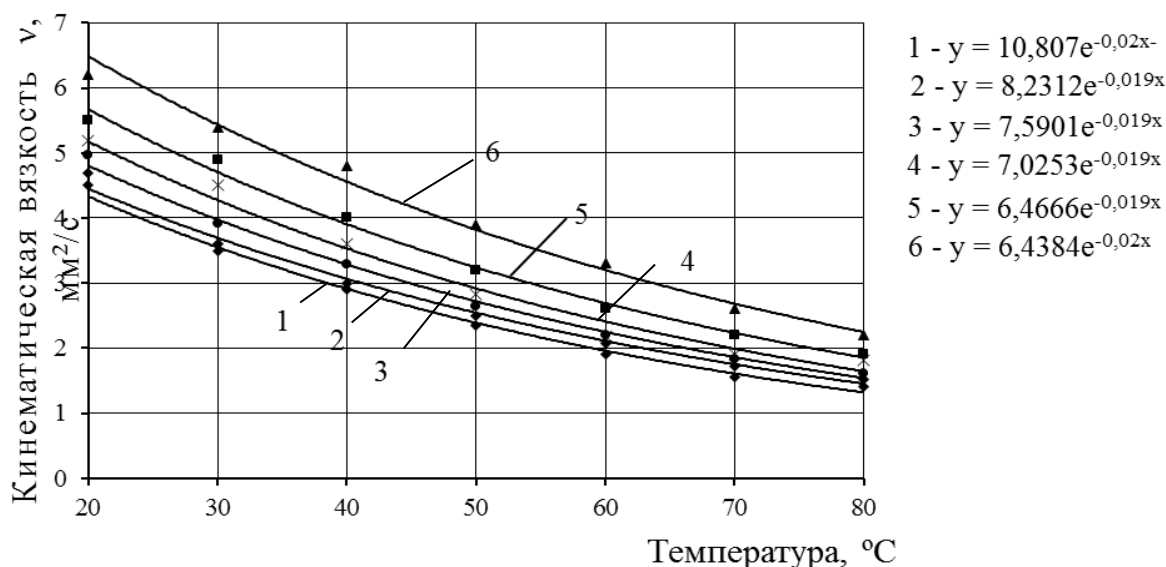


1 – дизельное топливо; 2 – дизельное топливо и 5% биодобавка;
3 – дизельное топливо и 10% биодобавка; 4 – дизельное топливо и 20% биодобавка; 5 – дизельное топливо и 40% биодобавка;
6 – биодизельное топливо.

Рисунок 4.28 – Зависимость плотности от температуры нагрева дизельного топлива и дизельного топлива с биодобавками

Зависимость (рисунок 4.28) плотности от температуры дизельного топлива аналогичен зависимости плотности от температуры дизельного топлива с биодобавками на основе метиловых эфиров высших кислот липидной фракции микроводоросли и носит линейный характер, с увеличением температуры значения плотности уменьшается. Плотность дизельного топлива с введением биодобавок увеличивается.

Зависимость (рисунок 4.29) кинематической вязкости от температуры дизельного топлива аналогичен зависимости кинематической вязкости от температуры дизельного топлива с биодобавками на основе метиловых эфиров липидной фракции микроводоросли и носит экспоненциальный характер.



1 – дизельное топливо; 2 – дизельное топливо и 5% биодобавка;
 3 – дизельное топливо и 10% биодобавка; 4 – дизельное топливо и 20% биодобавка; 5 – дизельное топливо и 40% биодобавка;
 6 – биодизельное топливо.

Рисунок 4.29 – Зависимость кинематической вязкости от температуры нагрева дизельного топлива и дизельного топлива с биодобавками

Таким образом, вязкостно-температурные свойства дизельного топлива с биодобавками аналогичны свойствам нефтяного дизельного топлива.

Получен ИК-спектр биодобавки, полученной по реакции метанолиза триацилглицеринов липидной фракции микроводоросли *Chlorella vulgaris* (рисунок 4.30). Функциональные группы триацилглицеринов растительных масел и моле-

кул биодобавки идентичны (это сложные эфиры), поэтому спектры масел и компонентов биодобавки очень похожи. Характерные для сложных эфиров валентные колебания карбонильной группы (связи C=O) представлены сильной полосой при 1744 см^{-1} , полоса при частоте 1173 см^{-1} в спектре биодобавки соответствует валентным колебаниям эфирной группы (–C–O–).

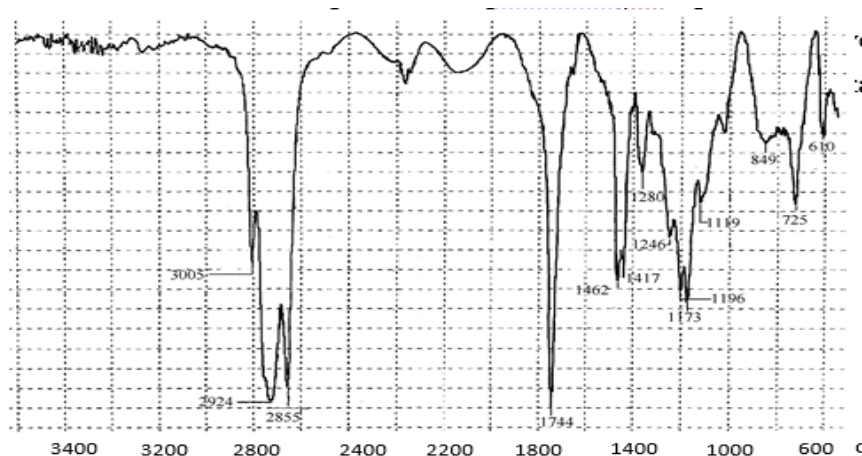


Рисунок 4.30 – ИК-спектр компонентов биодобавки

В спектре компонентов биодизельного топлива при 2855 см^{-1} присутствуют симметричные валентные колебания метоксигруппы (–OCH₃).

Слабые полосы при 3676 и 3464 см^{-1} (характерные для колебаний свободных гидроксильных групп) могут возникать вследствие наличия в биодобавке моно- и диглицеридов в небольших количествах. Поскольку широкая полоса в интервале от 3400 до 3200 см^{-1} , которую обычно дают колебания ассоциированных групп –OH [167], в спектре отсутствует, можем сделать вывод об отсутствии в биодобавке молекул глицерина.

В спектре биодобавки присутствуют полосы при следующих частотах: 725 , 1417 и 3009 см^{-1} . Это может служить подтверждением преимущественной *цис*-конфигурации неконцевых двойных связей (CHR = CHR'). Для колебаний двойных связей в транс-форме в ИК-спектре характерны полосы в интервале частот 980 - 960 см^{-1} . В спектре биодобавки, синтезированного из триацилглицеринов липидной фракции микроводорослей, они отсутствуют. Следовательно, в процессе алкоголиза в молекулах триацилглицеринов и компонентов биодобавки не проис-

ходит реакция *цис-транс*-изомеризации.

На рисунках 4.31 – 4.35 представлены хроматограммы исследуемой биодобавки, дизельного топлива и его композиций с биодобавками.

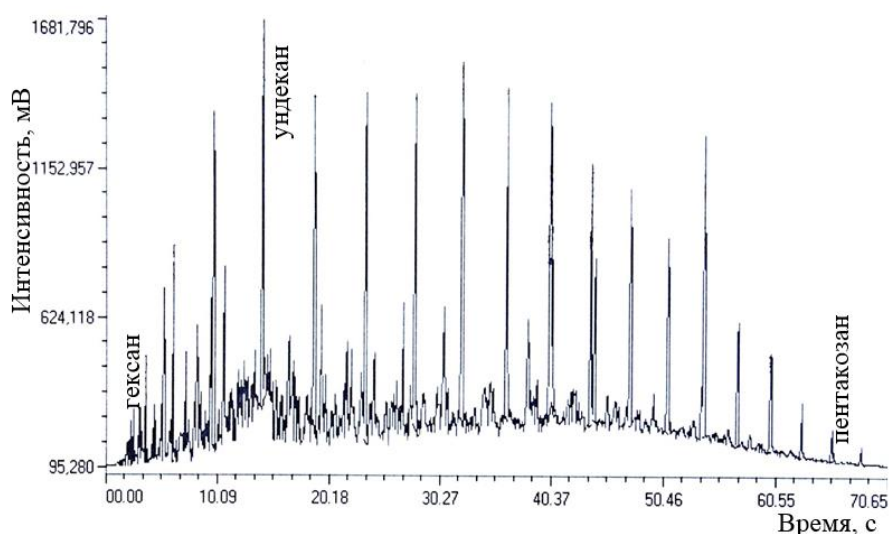


Рисунок 4.31 – Хроматограмма летнего дизельного топлива

Результаты исследований углеводородного состава показали (рисунке 4.31), что суммарное содержание *n*-парафиновых углеводородов от гексана (C_6H_{14}) до пентакозана ($C_{25}H_{52}$) в дизельном топливе составило 16,8%. Основная масса *n*-парафиновых углеводородов (более 75%) в летнем топливе приходилась на углеводороды с числом атомов углерода в молекуле от 10 до 25. Характерной особенностью хроматограммы является наличие области сначала резко возрастающих, затем постепенно убывающих пиков - содержания углерода в дизельном топливе, т.е. имеется своеобразный максимум содержания углеводородов с постепенным снижением его количества. Максимум приходился на ундекан ($C_{11}H_{24}$).

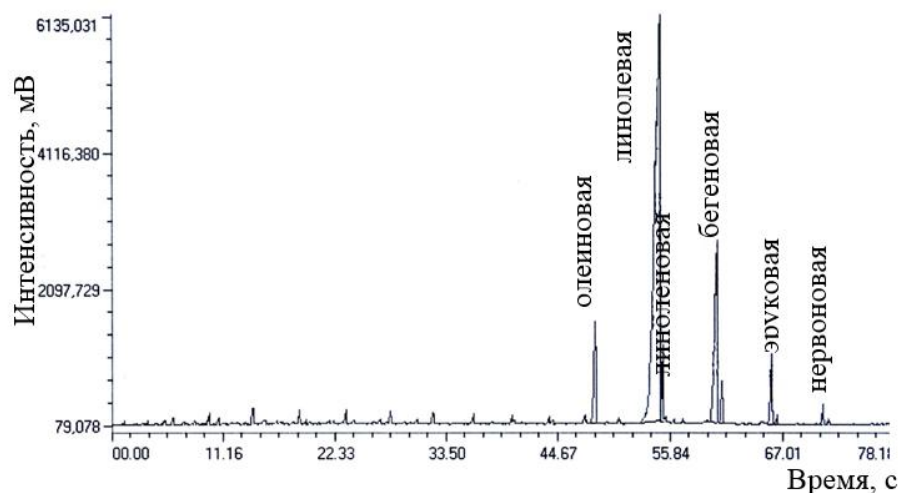


Рисунок 4.32 – Хроматограмма полученного биодизельного топлива

Хроматографический анализ (рисунок 4.32) полученной биодобавки показал практически полное соответствие количественному и качественному составу исходных липидов (см. рисунок 4.18).

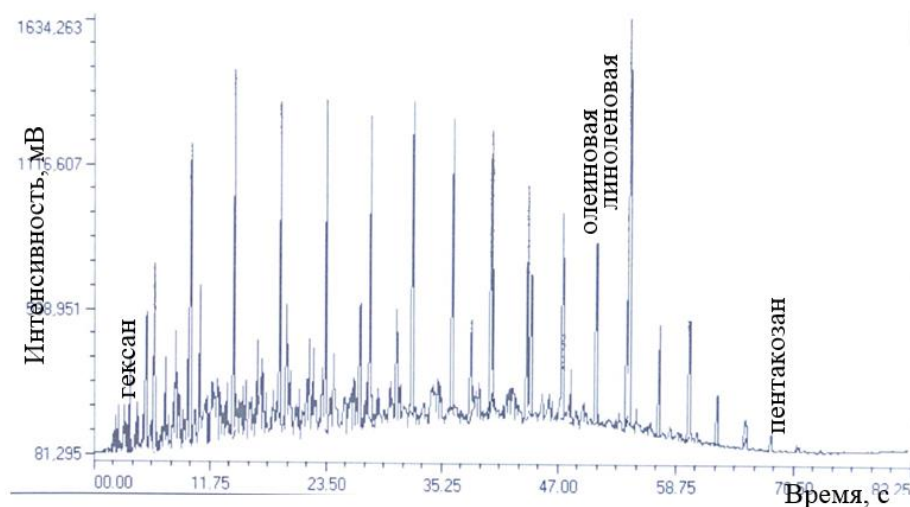


Рисунок 4.33 – Хроматограмма дизельного топлива и 5 % биодобавка

При внесении 5% биодобавки в дизельное топливо на хроматограмме появляются характерные для эфиров кислотные остатки: олеиновый, линоленовой, линолевой и другие. Число пиков уменьшается, что свидетельствует об изменении состава смесового топлива (рисунок 4.33) [168].

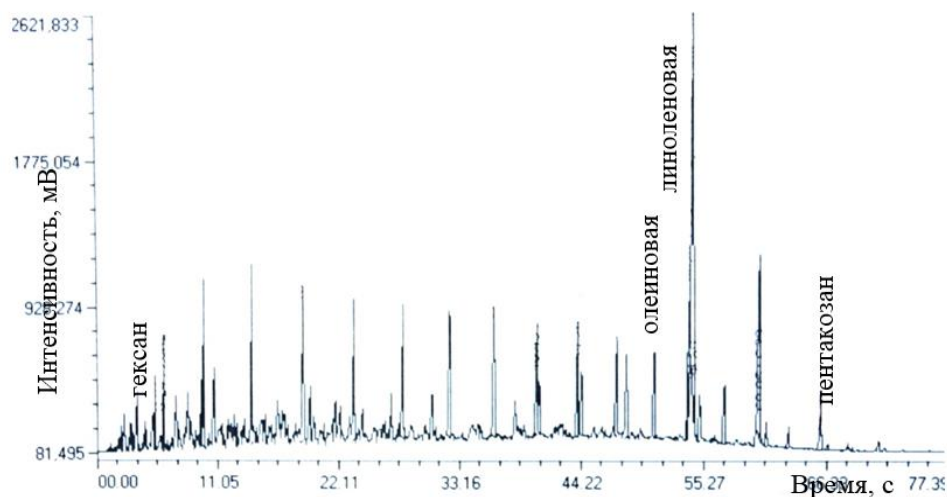


Рисунок 4.34 – Хроматограмма дизельного топлива и 20 % биодобавка

По мере дальнейшего увеличения процентного состава биодобавки до 20% наблюдается уменьшение характерных пиков и максимумов на кривой изменения сигнала детектора записи хроматограмм со временем (рисунок 4.34). Количество пиков уменьшается, и они ниже по сравнению с товарным дизельным топливом.

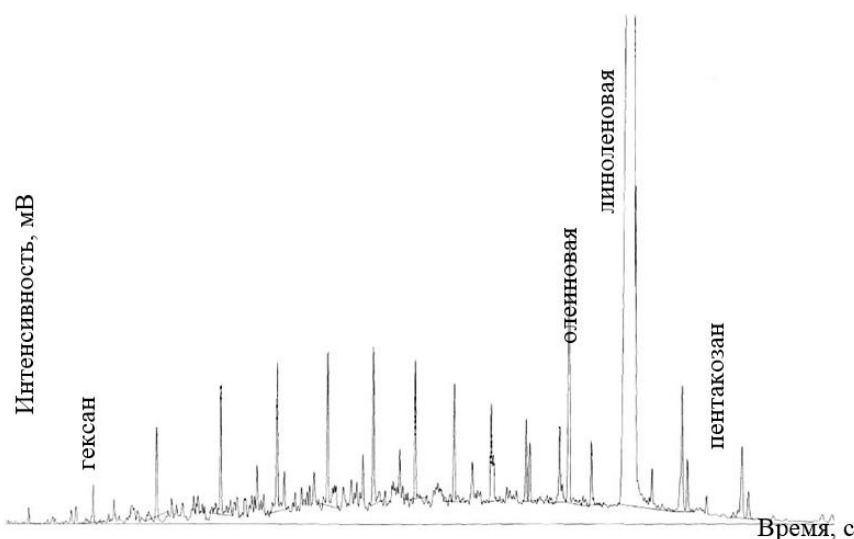


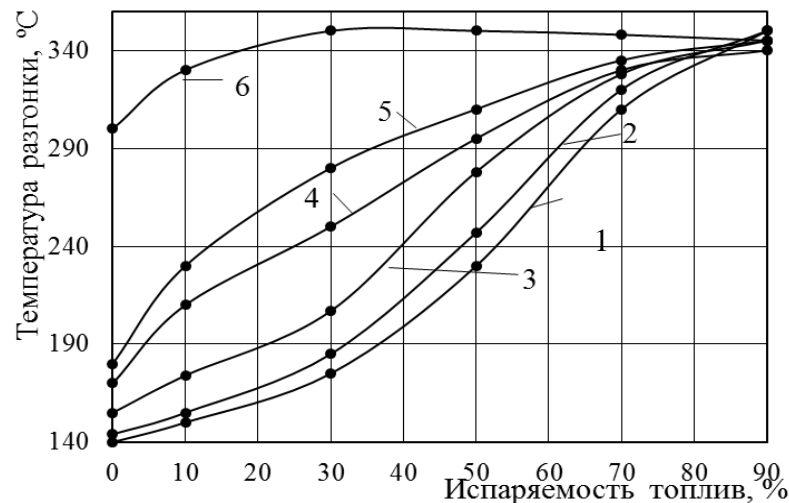
Рисунок 4.35 – Хроматограмма дизельного топлива и 40 % биодобавка

Указанная тенденция сохраняется и при увеличении отношения до 40%. При увеличении содержания биотоплива до 40% наблюдается снижение количества легких фракций с 34% до 18% и рост высококипящих соединений до 72% (рисунок 4.35).

На рисунке 4.36 изображены графики изменения фракционного состава исследуемых топлив. Полученные данные полностью подтверждают приведенные выше хроматографические и спектроскопические исследования биодобавок и смесового топлива.

Температура начала кипения у биодобавки очень высокая 300 °С, 10% кипит при 330 °С, что указывает на отсутствие легколетучих соединений и будет затруднять запуск двигателя при пониженных температурах. У смесевых топлив температура разгонки ниже и ближе к дизельному топливу.

Температура выкипания 50% топлива оказывает решающее влияние на быстроту прогрева работающего двигателя и на расход топлива для этой цели.

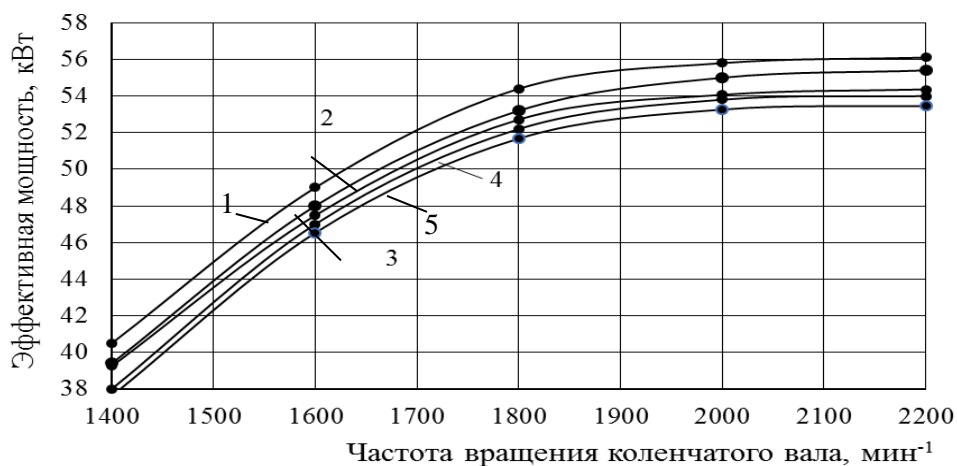


1 – дизельное топливо; 2 – дизельное топливо и 5% биодобавка; 3 – дизельное топливо и 10% биодобавка; 4 – дизельное топливо и 20% биодобавка; 5 – дизельное топливо и 40% биодобавка; 6 – биодизельное топливо.

Рисунок 4.36 – Фракционная разгонка исследуемых топлив

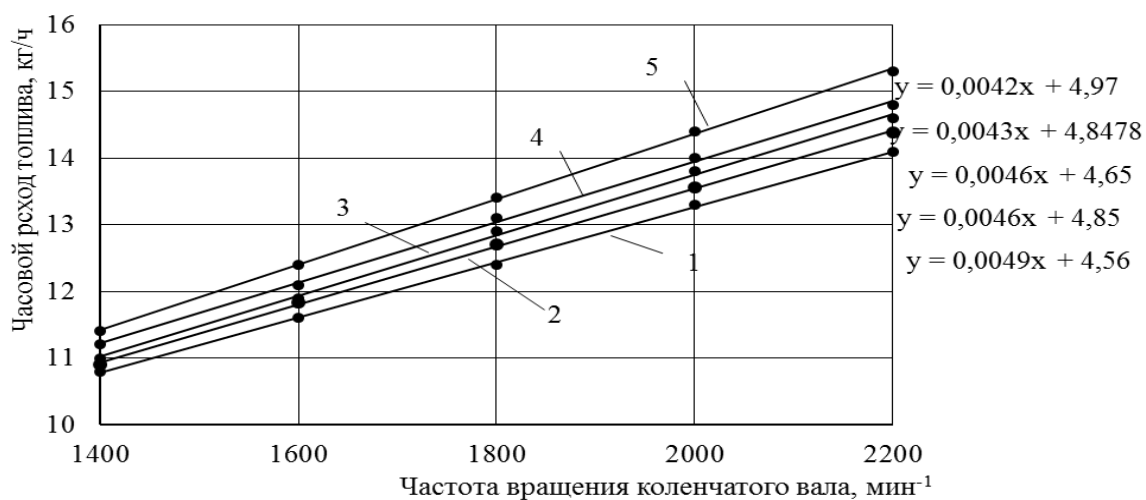
4.7 Стендовые исследования работы дизельного двигателя

Стендовые исследования проводили на экспериментальной установке, включающей серийный дизель 4С11,0/12,5 (Д-243) (рисунки 4.37 – 4.42). Использовали дизельное топливо и дизельное топливо с биодобавками на основе метиловых эфиров липидной фракции микроводоросли.



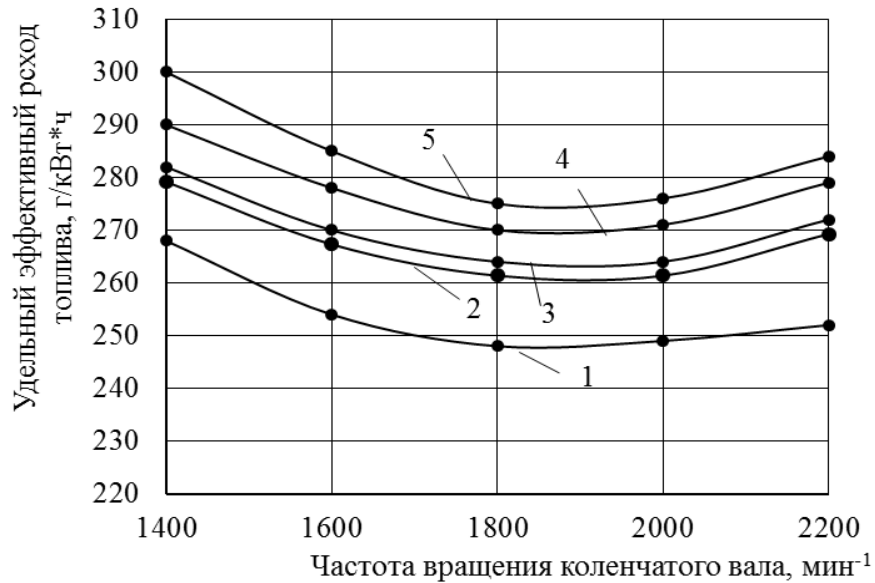
1 – дизельное топливо; 2 – дизельное топливо и 5% биодобавка; 3 – дизельное топливо и 10% биодобавка; 4 – дизельное топливо и 20% биодобавка; 5 – дизельное топливо и 40% биодобавка.

Рисунок 4.37 – Зависимость эффективной мощности от частоты вращения коленчатого вала (нагрузка номинальная) при различном включении биодобавок



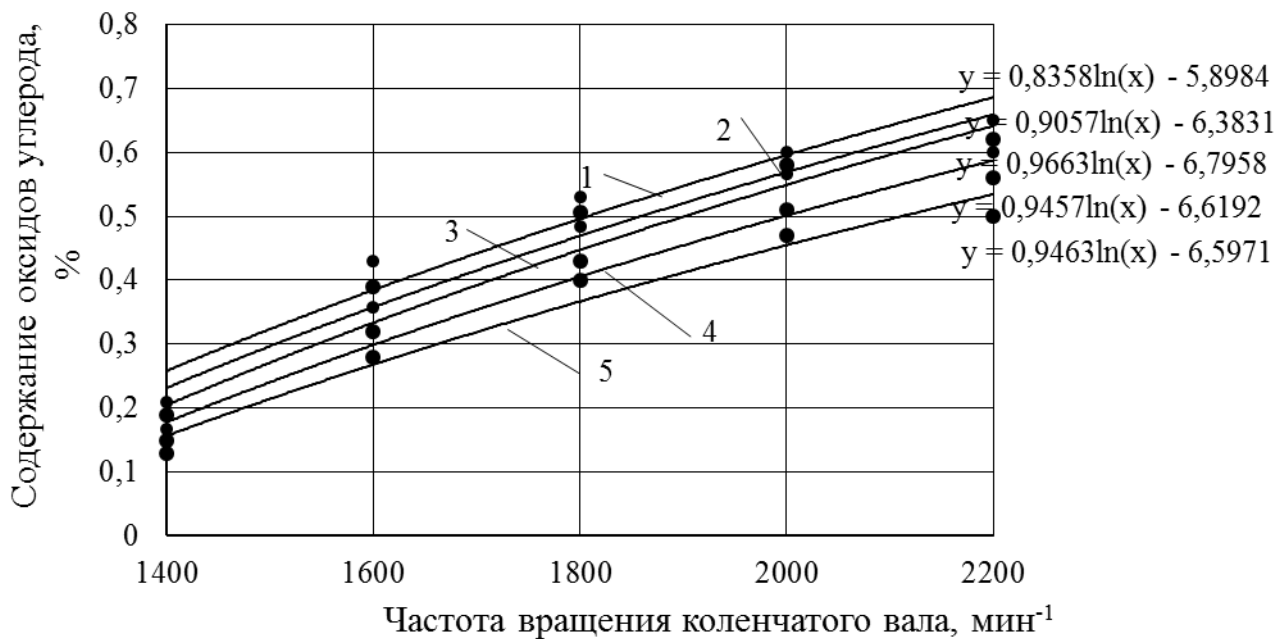
1 – дизельное топливо; 2 – дизельное топливо и 5% биодобавка; 3 – дизельное топливо и 10% биодобавка; 4 – дизельное топливо и 20% биодобавка; 5 – дизельное топливо и 40% биодобавка

Рисунок 4.38 – Зависимость часового расхода топлива от частоты вращения коленчатого вала (нагрузка номинальная) при различном включении биодобавок



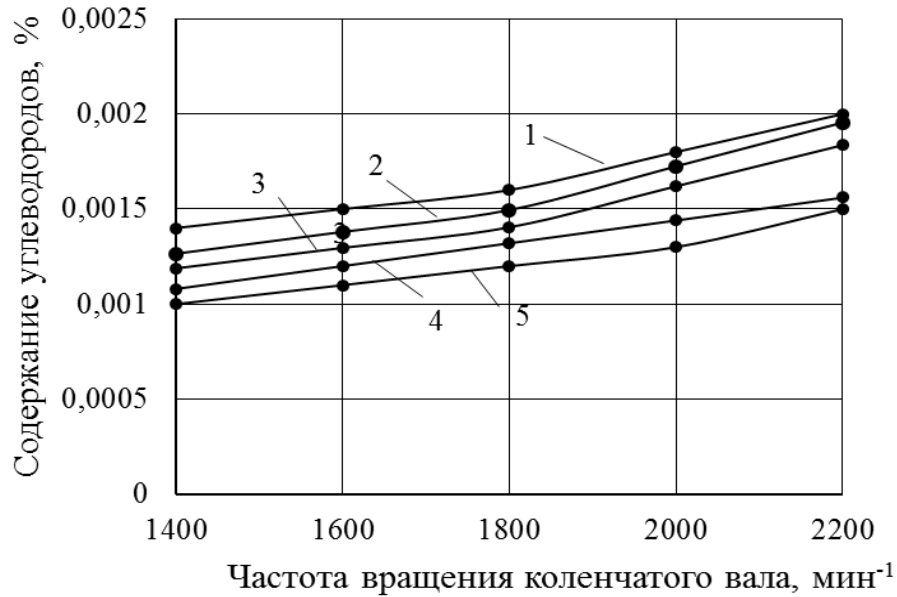
1 – дизельное топливо; 2 – дизельное топливо и 5% биодобавка; 3 – дизельное топливо и 10% биодобавка; 4 – дизельное топливо и 20% биодобавка; 5 – дизельное топливо и 40% биодобавка

Рисунок 4.39 – Зависимость удельно эффективного расхода топлива от частоты вращения коленчатого вала (нагрузка номинальная) при различном включении биодобавок



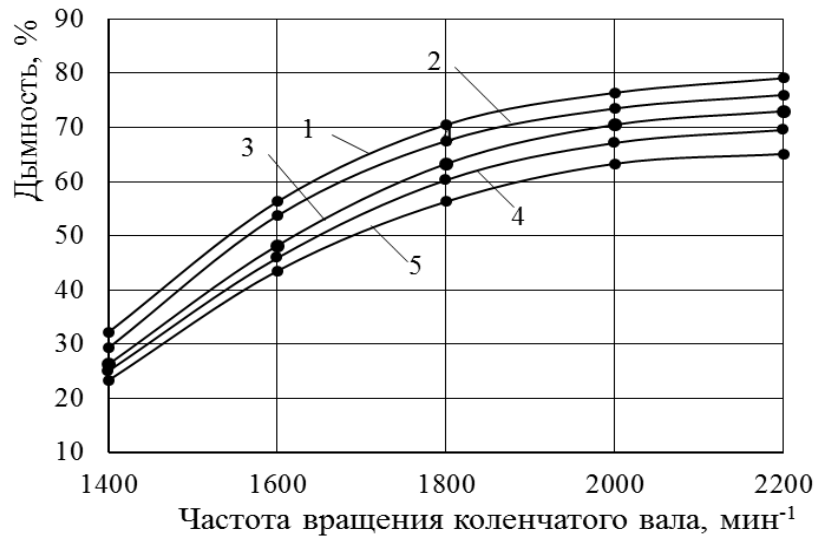
1 – дизельное топливо; 2 – дизельное топливо и 5% биодобавка; 3 – дизельное топливо и 10% биодобавка; 4 – дизельное топливо и 20% биодобавка; 5 – дизельное топливо и 40% биодобавка

Рисунок 4.40 – Зависимость содержания оксидов углерода от частоты вращения коленчатого вала (нагрузка номинальная) при различном включении биодобавок



1 – дизельное топливо; 2 – дизельное топливо и 5% биодобавка; 3 – дизельное топливо и 10% биодобавка; 4 – дизельное топливо и 20% биодобавка; 5 – дизельное топливо и 40% биодобавка

Рисунок 4.41 – Зависимость содержания углеводов от частоты вращения коленчатого вала (нагрузка номинальная) при различном включении биодобавок



1 – дизельное топливо; 2 – дизельное топливо и 5% биодобавка; 3 – дизельное топливо и 10% биодобавка; 4 – дизельное топливо и 20% биодобавка; 5 – дизельное топливо и 40% биодобавка.

Рисунок 4.42 – Зависимость дымности от частоты вращения коленчатого вала (нагрузка номинальная) при различном включении биодобавок

По мере увеличения биодобавки в смесевом топливе эффективная мощность дизельного двигателя при номинальном режиме уменьшается на 1,4% (рисунок 4.37). Данное уменьшение обусловлено снижением теплоты сгорания. Часовой расход топлива по мере увеличения биодобавки возрастает на 5,2 – 7,8% (рисунок

4.38). Удельный эффективный расход топлива понижается в 1,1 раза (рисунок 4.39).

Содержание углеводородов, оксидов углерода и дымности отработанных газов при различных частотах вращения коленчатого вала (нагрузка номинальная) уменьшается по отношению к работе двигателя на дизельном топливе. Самые низкие показатели дымности и токсичности отработанных газов зафиксированы при использовании дизельного топлива с 40% биодобавкой. Наилучшие результаты по часовому и удельному расходам топлива были получены при работе дизельного двигателя на смесевом топливе, содержащем 20% биодобавки.

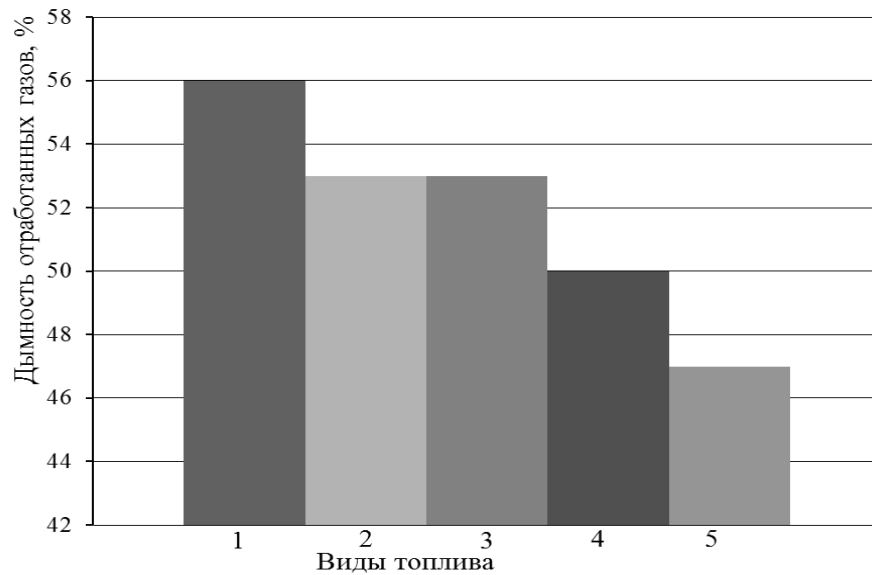
Проведенные стендовые исследования позволяют сделать вывод, что при работе двигателя на дизельном смесевом топливе с биодобавками экологические показатели улучшаются при незначительном снижении эффективной мощности и ухудшении топливной экономичности.

4.8 Исследование работы дизельного двигателя в полевых условиях

Исследования проводили на тракторе ЮМЗ-6Л с двигателем марки Д – 65Н. Осуществляли измерения тягово-скоростных и топливно-экономических показателей при нагрузке в полевых условиях, а также дымности и токсичности отработанных газов [126, 169- 173]. Результаты измерения дымности и состава отработанных газов представлены в таблице 4.6, рисунках 4.43 – 4.45.

Таблица 4.6 – Экологические показатели двигателя Д-65Н

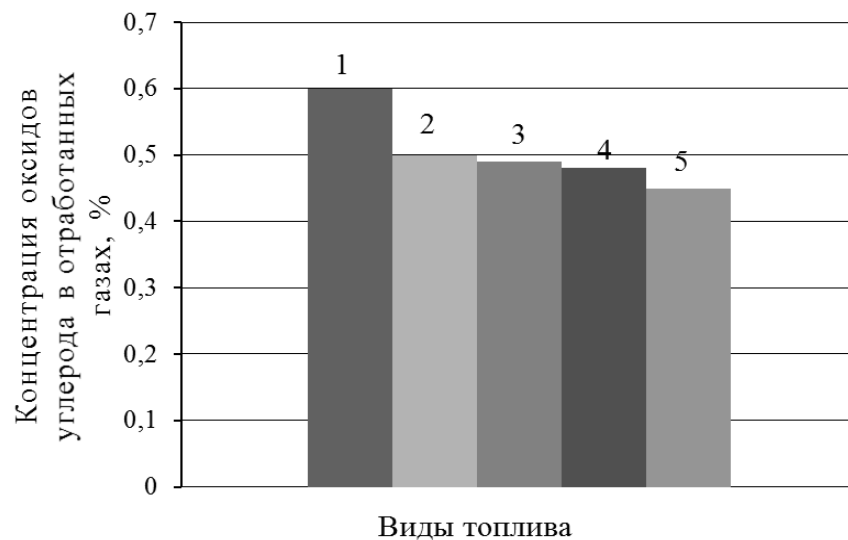
Показатель	Виды топлива				
	дизельное топливо	дизельное топливо и 5% биодобавка	дизельное топливо и 10% биодобавка	дизельное топливо и 20% биодобавка	дизельное топливо и 40% биодобавка
Дымность, $N, \%$	56	53	53	50	47
k^{m-1}	1,90	1,75	1,80	1,64	1,50
$C_xO_y, \%$	0,60	0,50	0,49	0,48	0,45
$C_xH_y, \%$	0,0017	0,0015	0,0015	0,0014	0,0012



1 – дизельное топливо; 2 – дизельное топливо и 5% биодобавка; 3 – дизельное топливо и 10% биодобавка; 4 – дизельное топливо и 20% биодобавка; 5 – дизельное топливо и 40% биодобавка.

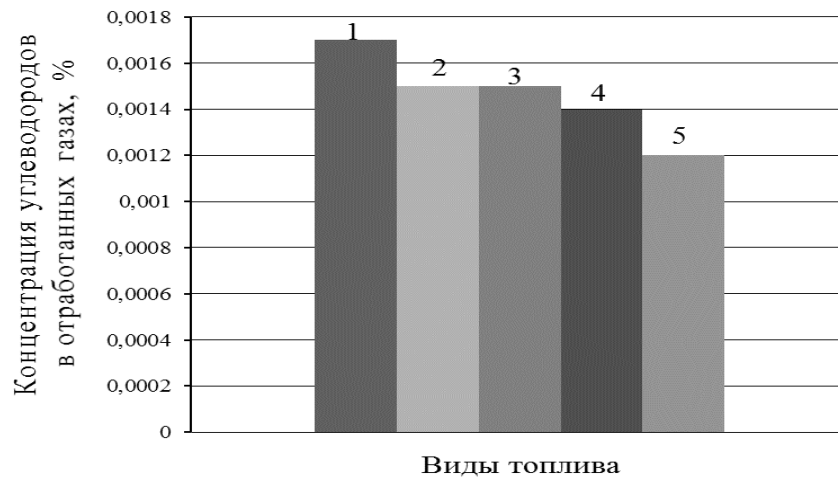
Рисунок 4.43 – Изменение дымности отработанных газов

Дымность дизельного топлива с биодобавками на основе микроводорослей ниже на 16 %.



1 – дизельное топливо; 2 – дизельное топливо и 5% биодобавка; 3 – дизельное топливо и 10% биодобавка; 4 – дизельное топливо и 20% биодобавка; 5 – дизельное топливо и 40% биодобавка.

Рисунок 4.44 – Изменение содержания оксидов углерода в отработанных газах



1 – дизельное топливо; 2 – дизельное топливо и 5% биодобавка; 3 – дизельное топливо и 10% биодобавка; 4 – дизельное топливо и 20% биодобавка; 5 – дизельное топливо и 40% биодобавка.

Рисунок 4.45 – Изменения содержания углекислого газа в отработанных газах

Содержание оксидов углерода и углеводородов в отработанных газах дизельного топлива с биодобавками ниже на 25 и 29 % соответственно. По мере увеличения биодобавок дымность и токсичность отработанных газов снижаются по сравнению с нефтяным дизельным топливом. Самые низкие показатели дымности и токсичности зафиксированы при использовании дизельного топлива с 40% биодобавкой.

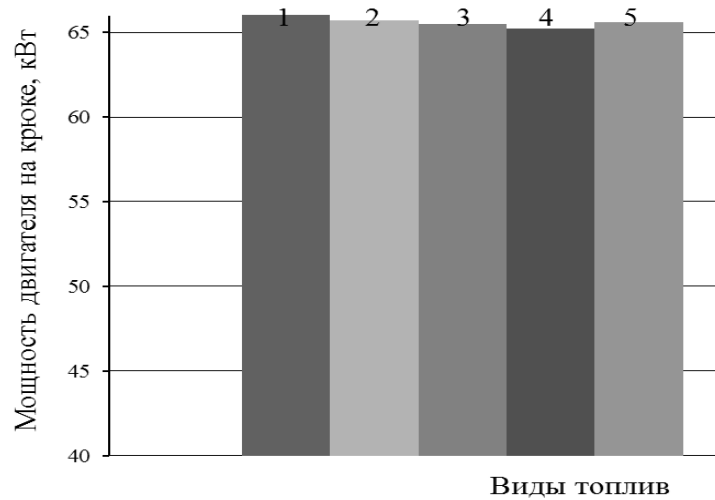
В таблице 4.7 и рисунках 4.46-4.47 представлены основные тягово-скоростные и топливно-экономические показатели работы двигателя при нагрузке в полевых условиях.

Таблица 4.7 – Тягово-скоростные и топливно-экономические показатели работы двигателя Д-65Н

Показатель	Виды топлива				
	дизельное топливо	дизельное топливо и 5% биодобавка	дизельное топливо и 10% биодобавка	дизельное топливо и 20% биодобавка	дизельное топливо и 40% биодобавка
G_T , л/ч	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
$P_{кр}$, кН	9,19	9,19	9,19	9,19	9,19
$v_{ср}$, км/ч	7,2	7,15	7,1	7,09	7,1

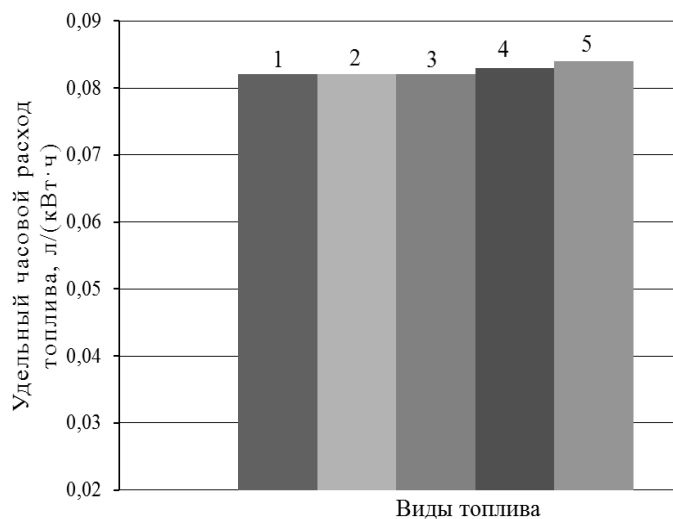
Продолжение таблицы 4.6

$N_{кр}$, кВт	66,2	65,7	65,5	65,2	65,6
q , л/(кВт·ч)	0,082	0,082	0,082	0,083	0,082
η	0,86	0,85	0,85	0,85	0,85



1 – дизельное топливо; 2 – дизельное топливо и 5% биодобавка; 3 – дизельное топливо и 10% биодобавка; 4 – дизельное топливо и 20% биодобавка; 5 – дизельное топливо и 40% биодобавка

Рисунок 4.46 – Изменение мощностных показателей работы двигателя



1 – дизельное топливо; 2 – дизельное топливо и 5% биодобавка; 3 – дизельное топливо и 10% биодобавка; 4 – дизельное топливо и 20% биодобавка; 5 – дизельное топливо и 40% биодобавка

Рисунок 4.47 – Изменение скоростных показателей работы двигателя

При испытании трактора на разных видах смесевых топлив и дизельном топливе существенной разницы в мощностных и топливно-экономических

показателей не наблюдается. За одно и тоже время при одинаковой нагрузке трактор вспахал одинаковое расстояние, при этом мощностные характеристики не изменились. На рисунке 4.48 представлено фото форсунок после работы дизельного двигателя на дизельном топливе (справа) и дизельном смесевом топливе (слева). При работе дизельного двигателя на дизельном смесевом топливе нагар на форсунках значительно уменьшился.



Рисунок 4.48 – Фото форсунок после работы дизельного двигателя на дизельном топливе (справа) и дизельном смесевом топливе (слева)

Таким образом, результаты проведенных стендовых и полевых исследований подтверждают возможность использования в дизельных двигателях смесевых топлив, получаемых с использованием биодобавки на основе липидной фракции микроводоросли *Clorella vulgaris* ИФР С-111. При этом мощностные и топливно-экономические показатели не изменяются, а экологические показатели улучшаются, по сравнению с дизельным топливом без добавок.

4.9 Выводы

1. Показана возможность интенсификации процесса культивирования микроводорослей путем использования трубчатых фотобиореакторов усовершенствованной конструкции. Подобраны условия культивирования микроводоросли в трубчатом фотобиореакторе, позволяющие обеспечивать прирост биомассы микроводорослей: питательная среда Тамия с увеличенным в 2

раза содержанием азотного компонента, температура 36 °С, освещенность $10 \cdot 10^3$ лк, 7 % углекислого газа. Для увеличения содержания в клетках липидов создаются стрессовые условия: в 7,5 раз снижается концентрация азотных компонентов, увеличивается интенсивность освещения до $20 \cdot 10^3$ лк.

2. Так как, клетки *Chlorella vulgaris* ИФР № С-111, имеют достаточно прочную оболочку, для интенсификации процесса извлечения липидов разработан способ предварительного разрушения клеток, по которому готовую биомассу микроводорослей подвергают физическому воздействию в аппарате вихревого слоя, создающем вращающееся электромагнитное поле с хаотически движущимися ферромагнитными частицами, который позволяет увеличить выход липидов в среднем на 18 %.

3. Показано, что в многоступенчатом экстракционном аппарате с закрученным потоком инертных тел в качестве экстрагента целесообразно использовать неполярные растворители использовать неполярные растворители и их смеси с полярными растворителями. Необходимое количество стадий экстракции – 3, что позволяет проводить непрерывный процесс с временем пребывания биомассы в экстракционных аппаратах не более 5 минут при соотношении экстрагируемого материала (биомассы) и экстрагента 1:8.

4. Проведен анализ физико-химических характеристик и состава получаемых липидов, жирнокислотный состав липидной фракции представлен, в основном, линолевой (52,44%), олеиновой (18,69%), бегеновой (16,48%) и эруковой (3,29%) кислотами.

5. Анализ синтезированных на основе липидов микроводорослей метиловых эфиров липидной фракций и показал практически полное соответствие количественному и качественному составу исходной липидной фракции.

6. Усовершенствован технологический процесс получения биодобавки из липидных компонентов микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР № С-111 за счет применения реактора с вращающимся электромагнитным полем с тремя индукторами, интенсифицирующий процесс метанолиза (13 сек) и увеличивающий выход метиловых эфиров (98,9%) Установлены условия синтеза биотоплива температура

- 50 °С, концентрация катализатора 0,9%, мольное соотношение липиды: метанол 1:4.

7. Синтезированный метиловый эфир липидной фракции применялся в качестве добавки 5 – 40 % к обычному дизельному топливу. В процессе эксплуатационных испытаний установлено, что на разных видах смесевых топливах и дизельном топливе существенной разницы мощностных и топливно-экономических показателей не наблюдается. В тоже время, с увеличением количества биодобавки в смесевом топливе улучшаются экологические показатели работы двигателей – дымность, содержание несгоревших углеводородов и оксидов углерода. Дымность биотопливных композиций на основе микроводорослей ниже на 16 %. Содержание оксидов углерода и углеводородов в дизельном топливе с биодобавками на основе микроводорослей ниже на 25 % и 29 % соответственно. Самые низкие показатели зафиксированы при использовании биотопливной композиции с 40 % биодобавки.

5 ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Приведен расчет экономического эффекта от применения дизельного топлива с биодобавками на основе липидных компонентов микроводоросли хлорелла.

Получение биотоплива рассмотрено на примере установки производительностью 20 кг/ч биотоплива (или 175,2 т/год), годовой фонд времени 8760 часов (непрерывная работа установки). Для производства 20 кг/ч биотоплива потребуются экстракционная установка производительностью 5 кг/ч липидных компонентов, производительность установки для культивирования составит 15,6 кг/ч сухой биомассы. В данном случае взят минимум оборудования для оптимальной работы установки.

Смета затрат на оборудование представлена в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Смета затрат на комплектацию оборудования

Наименование	Кол-во, шт.	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Установка для культивирования производительностью 15,6 кг/ч сухой биомассы: – светопрозрачные трубы; – штамм микроводоросли; – углекислотный баллон; – газовоздушный компрессор; – емкости; – насосы; – вихревая труба; – центрифуга; – сушильная установка; – смесители.	1	150 000	150 000
Установка экстракционная 5 кг/ч: - трехступенчатый экстрактор; - аппарат с электромагнитным полем; - отстойники; - насосы; - дистиллятор.	1	200 000	200 000

Продолжение таблицы 5.1

Установка для синтеза биотоплива 20 кг/ч: - аппарат с электромагнитным полем; - емкости; - резервуары; -насосы; -смесители; -сепараторы.	1	300 000	300 000
Итого:			650 000

В таблице 5.2 представлена калькуляция годовых расходов сырья и электричества.

Таблица 5.2 – Смета затрат на сырье и электричество

Наименование	Кол-во, ед./год	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб./год.
Питательная среда	85 тонн	от 10 000 до 1 000 000 в зависимости от реактива	500 000
Углекислый газ	1 411 кг	14	19 745
Экстрагент	50 тонн	16 000	800 000
Метанол	131 тонна	15 000	1 971 000
Катализатор	5 тонн	10 000	4 400
Фосфорная кислота	300 кг	26	78 000
Вода	10 000 м ³	12	12 000
Электричество	35 040 кВт	5	175 200
Итого			3 560 345

Для обслуживания установки для получения биотоплива производительностью 20 кг/ч, потребность трудового ресурса составит - 2 человека.

Суммарная заработанная плата в зоне ежедневного обслуживания (5.1):

$$ЗП = \frac{N \cdot C_{cp} \cdot T}{\eta} \quad (5.1)$$

$C_{cp,чи}$ – средняя часовая тарифная ставка рабочих, руб./ч;

η – коэффициент, учитывающий рост производительности труда рабочих;

T – фонд рабочего времени, ч;

N – кол-во рабочих, чел.

$$ЗП = \frac{2 \cdot 89 \cdot 8760}{1,05} = 1485029 \text{ руб.}$$

Отчисления от фонда заработной платы в виде единого социального налога (5.2).

$$ЕСН = \frac{ЗП \cdot П_{есн}}{100} \quad (5.2)$$

где $П_{есн}$ – процент обязательных отчислений во внебюджетные фонды ($П_{есн} = 26,2 \%$); ЕСН= 389 078 руб.

Расчет амортизационных отчислений по основным производственным фондам (5.4).

Затраты на содержание оборудования (5.3).

$$З_{сод} = C_{об} \cdot 0,1 \quad (5.3)$$

$C_{об}$ — стоимость вводимой в эксплуатацию установки и дополнительного оборудования.

Амортизация основных производственных фондов.

$$A_{онф} = \frac{З_{содер} \cdot H_{ам}}{100} \quad (5.4)$$

$H_{ам}$ – норма амортизационных отчислений по производственному оборудованию (5.5).

$$H_{ам} = \left(\frac{1}{n} \right) \cdot 100\% \quad (5.5)$$

n - срок использования производственных фондов (в среднем составляет 9 лет)

$$H_{ам} = 11,1$$

$$A_{онф} = \frac{65000 \cdot 7,2}{100} = 4680 \text{ руб.}$$

Прочие расходы принимают равными 3% от суммы заработной платы.

$$З_{проч} = 50057 \text{ руб.}$$

Все затраты после внедрения установок формируются в смету затрат таблица 5.3.

Таблица 5.3 – Смета затрат после внедрения установок

Наименование статей затрат	Сумма, руб./год	Затраты на 1 тонну, руб.
Заработанная плата рабочих	1 485 029	8 746
Единый соц.налог	389 078	2 220
Затраты на материалы	3 560 345	20 344
Амортизационные отчисления	4680	26,7
Затраты на ремонт оборудования	65 000	371
Прочие затраты	44 550	254
Итого затрат		31 962

Выручка от реализации продукции представлена в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Основные экономические показатели комплекса за год

Наименование статьи	Количество, т/год	Цена за единицу, руб.	Общая сумма, руб.
Биодизельное топливо	175,2	31 962	5 599 742
Глицерин	17,52	55 000	963 600
Биошрот	92,9	3 500	325 150
Итого:			6 888 492

Расчет экономического эффекта применения дизельного топлива с биодобавками определяли по формуле (5.6):

$$\mathcal{E} = W_{\text{б}} \cdot C_{\text{б}} - W_{\text{н}} \cdot C_{\text{н}} \quad (5.6)$$

где $W_{\text{б}}$ – годовой расход базового топлива;

$W_{\text{н}}$ – годовой расход нового топлива;

$C_{\text{б}}$ – цена базового топлива, руб.;

$C_{\text{н}}$ – цена нового топлива, руб..

Годовой расход топлива рассчитывается по следующей формуле:

$$W_{\text{T}} = Q_{\text{T}} \cdot K_{\text{N}} \cdot K_{\text{T}} \cdot T_{\text{Г}} \quad (5.7)$$

где K_{N} , K_{T} - коэффициенты загрузки двигателя по мощности и времени ($K_{\text{N}}=0,86$; $K_{\text{T}}=0,75$);

Q_{T} – часовой расход топлива, кг;

$T_{\text{Г}}$ – годовая наработка, ч.

Подставив в формулу (5.6) зависимости для расчета годового расхода базового и нового топлива, получим:

$$\mathcal{E} = Q_{T_6} \cdot K_N K_\tau T_G C_6 - Q_{T_n} K_N K_\tau T_G C_n \quad (5.8)$$

или

$$\mathcal{E} = K_N \cdot K_\tau \cdot T_G \cdot (Q_{T_6} \cdot C_6 - Q_{T_n} C_n) \quad (5.9)$$

Для получения 1 тонны эфиров требуется материалов: 31 962 руб. Стоимость базового (дизельного) топлива составляет 34 000 руб./т.

Для получения дизельного топлива с 20% биодобавкой (6 392 руб./т.) и 80 % дизельного топлива (27 200 руб./т.):

Итого: 6 392 + 27 200 = 33 592 руб./т.

Себестоимость нового топлива составила 33 592 руб./кг. Годовую наработку трактора примем равной 1200 часов.

Подставив в формулу (5.9) исходные данные, получим значение годового экономического эффекта от применения дизельного топлива с биодобавками на один дизель Д-65Н (таблица 5.5).

$$\mathcal{E} = 0,86 \cdot 0,75 \cdot 1200 \cdot (5 \cdot 34 - 5 \cdot 33,592) = 1\,579 \text{ руб.}$$

В расчете не учтено, что экономический эффект при использовании нового топлива может существенно возрасти за счет снижения антропогенного воздействия на окружающую среду эмиссией двигателя (в 1,3 раза) и изменения уровня шума (на 27 %). Срок окупаемости составляет 10,5 месяцев.

Выводы.

1. Результаты исследований показали, что производство дизельного смешанного топлива является экономически оправданным, так как часть затрат на производство покрывается прибылью, полученной от реализации побочной продукции.

2. Экономическая эффективность от использования дизельного топлива с 20% биодобавкой на одном тракторе составляет 1 579 рублей в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных источников показал, что в условиях ужесточения экологических требований к качеству дизельных топлив четко прослеживается тенденция к снижению содержания серы на фоне ухудшения сырьевой базы нефтеперерабатывающих заводов, обусловленной увеличением доли тяжелых нефтей в общем объеме перерабатываемого сырья. Выявлено, что наряду со снижением вредных выбросов в выхлопных газах, применение экологически чистых дизельных топлив привело к целому ряду проблем: выходу из строя топливных насосов из-за снижения смазывающей способности дизельных топлив и увеличению коррозионной агрессивности дизельных топлив, связанному с удалением в процессе гидроочистки нативных поверхностно-активных веществ, способных образовывать защитную пленку.

Установлено, что получить товарное дизельное топливо без вовлечения в его состав противоизносных присадок невозможно. Перспективная стоимость противоизносных присадок для России составляет 200–300 млн. руб./год. В России в настоящее время отечественных противоизносных присадок нет, используются только шесть импортных присадок. Поэтому в данной диссертации приводятся результаты теоретических и экспериментальных исследований, обосновывающих технологический процесс получения биодобавок из липидных компонентов микроводоросли для улучшения свойств дизельного топлива.

Присадки представляют наиболее экономичный и надежный путь достижения требуемого уровня эксплуатационных характеристик топлив и обеспечивают получение дизельных топлив европейского уровня. Объем рынка присадок в России составляет до 50 тыс. т/год, а в денежном выражении – около 3 млрд руб.

1. Обоснован выбор штамма микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР № С-111, способный накапливать триацилглицерины, разработан энергоэффективный способ его культивирования в закрытом трубчатом фотобиореакторе и метод многоступенчатой противоточной экстракции в аппарате с закрученным потоком инертных тел для извлечения из него липидов.

2. Разработан технологический процесс получения биодобавок из липидных компонентов микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР № С-111. Предложен механизм протекания синтеза биодобавок. Разработан реактор для получения биодобавок за счет применения вращающегося электромагнитного поля, снижающий время синтеза до 13 с, увеличивающий выход метиловых эфиров до 98,7%. Установлены условия синтеза биодобавок: температура - 50 °С, концентрация катализатора 0,9%, мольное соотношение триацилглицерина: метанол 1:4. Впервые получен жирнокислотный состав липидной фракции микроводоросли, включающий линолевую (52,44%), олеиновую (18,69%), бегеновую (16,48%) и эруковую (3,29%) кислоты.

3. Предложен трубчатый фотобиореактор, позволяющий на первой стадии обеспечивать прирост биомассы микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР № С-111 в 8 раз при следующих условиях: питательная среда Тамия с увеличенным в 2 раза содержанием азотного компонента, температура 36 °С, освещенность $10 \cdot 10^3$ лк, 7 % углекислого газа. На второй стадии увеличивается содержание липидов до 35% при создании стрессовых условий: в 7,5 раза снижена концентрация азотных компонентов, увеличена интенсивность освещения до $20 \cdot 10^3$ лк.

4. Разработана новая математическая модель противоточной многоступенчатой экстракции, описывающая протекание процесса в трех аппаратах с закрученными потоками, снижающими время экстракции до 5 минут. Предварительное разрушение клеточных стенок хлореллы в аппарате с вращающимся электромагнитным полем позволило увеличить выход липидов на 18 %. В качестве экстрагента использованы неполярные растворители и их смеси с полярными растворителями при соотношении биомасса: экстрагент 1:8. Приоритет на оригинальность подтвержден патентом РФ на изобретение № 2555554.

5. Проведен анализ физико-химических характеристик и состава получаемых липидов. Установлено наличие триацилглицеринов, необходимых для синтеза биодизельного топлива. Установлен жирнокислотный состав полученной липидной фракции микроводоросли. Жирнокислотный состав липидной фракции представлен, в основном, линолевой (52,44%), олеиновой (18,69%), бегеновой

(16,48%) и эруковой (3,29%) кислотами.

6. Использование смесевых топлив улучшает эксплуатационные и экологические характеристики дизельных двигателей: тягово-скоростные и топливно-экономические показатели практически не изменяются, а дымность, содержание оксидов углерода и углеводородов в отработанных газах снижаются по сравнению с нефтяным дизельным топливом, соответственно, на 16, 25 и 29 %. Установлено рациональное соотношение биодобавки и дизельного топлива: 20% и 80%. Улучшение смазывающих свойств смесевого топлива привело к увеличению срока службы прецизионных пар топливных насосов в 2,5 раза.

7. Установлено, что использование дизельного топлива с биодобавками только на одном тракторе ЮМЗ-6Л в течение 240 мото-часов экономит 1 579 рублей в год.

Рекомендации к производству.

Результаты исследований можно использовать при производстве экологически чистых дизельных топлив, для улучшения свойств моторных топлив, для создания энергоавтономных региональных пунктов по культивированию микроводорослей, извлечению из них липидов, для производства дизельного смесевого топлива. Результаты могут быть использованы профильными НИИ при создании комплекса оборудования для улучшения качества моторных топлив и ВУЗаами для чтения лекций студентам. Дизельное смесевое топливо может быть использовано предприятиями автотранспорта и автобусных перевозок, мобильной и стационарной энергетики для сельского хозяйства и МЧС.

Дальнейшая разработка темы.

В дальнейшей перспективе научных исследований необходимо уделить внимание разработке технологий и технических средств, направленных на комплексное использование всех получаемых побочных продуктов переэтерификации и дезинтеграции клеток микроводоросли, с целью удешевления процесса и создания замкнутой безотходной технологии получения биодобавок. Совершен-

ствование технологического процесса получения биодобавок из растительной биомассы микроводорослей к дизельному топливу планируется проводить за счет культивирования штаммов на сточных водах, разработке способа очистки биотоплива от щелочного катализатора углекислотой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года [Текст]: офиц. текст утвержден Правительством РФ 13.11. 2009 г. № 1715-р) – М., 2012. – 120 с.
2. Данилов, А.М. Применение присадок в топливах. Справочник [Текст] / А.М. Данилов. – М.: Химиздат, 2010. – 368 с.
3. Казанцева, Л.К. Современная экологическая ситуация в России [Текст] / Л.К. Казанцева, Т.О Тагаева // ЭКО. – 2005. – № 9. – С.30 – 45.
4. Данилов, А.М. Альтернативные топлива: достоинства и недостатки. Проблемы применения [Текст] / А.М. Данилов, Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин // Российский химический журнал. – 2003. – Т. XLVII. – № 6. – С. 4 – 11.
5. Платэ, Н.А. Топливная промышленность на рубеже перемен [Текст] / Н.А. Платэ, А.Я. Юффа // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47. – № 6. – С. 3.
6. Проект реализации технологической платформы «Технологии экологического развития» [Текст]: офиц. текст утвержден Первый вице-президент РГО, академик РАН Н.С. Касимов – М., 2011– 92 с.
7. Назаренко, Л.В. Биотопливо: история и классификация видов биотоплива [Текст] / Л.В. Назаренко // Вестник МГПУ. Серия Естественные науки. – 2012. – № 2 (10). – С. 16 – 32.
8. Варфоломеев, С.Д. Биотоплива [Текст] / С.Д. Варфоломеев, Е.Н. Ефременко, Л.П. Крылова // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 6. – С. 544 – 564.
9. Митусова, Т.Н. Перспективы использования биодизельного топлива [Текст] / Т.Н. Митусова, М.В. Калинина // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2005. – № 5. – С. 20–23.
10. Ключ, В.П. Перспективы производства жидкого биотоплива второго поколения [Текст] / В.П. Ключ // IX международная научно-практическая конференция «Возобновляемая энергетика XXI столетия» Украина. – 2008 – С. 294–296.

11. Росс, М.Ю. Биодизельное топливо из водорослей [Текст] / М.Ю. Росс, Д.С. Стребков; под ред. д-ра хим. наук, проф. Ю.М. Щекочихина. – М., 2008. – 252 с.
12. Моисеев, И. Эволюция биоэнергетики. Время водорослей [Текст] / И. Моисеев, В. Тарасов, Л. Трусов // *The Chemical Journal*. – 2009. – декабрь. – С. 24–29.
13. Минюк, Г.С. Одноклеточные водоросли как возобновляемый биологический ресурс [Текст] / Г.С. Минюк, И.В. Дробецкая, И.Н. Чубчикова // *Морской экологический журнал*. – 2008. – Т. 7, № 2. – С. 5–23.
14. Улюкина, Е.А. Свойства биотоплив растительного происхождения [Текст] / Е.А. Улюкина, С.В. Романцова, С.А. Нагорнов // *Наука в центральной России*. – 2014. – №2 – С.62 – 69.
15. Огурлиев, А.М. Физико-химические показатели биотоплива для дизелей [Текст] / *Механизация и электрификация сельского хозяйства*. – 2005. – № 4. – С. 108.
16. Мещерякова, Ю.В. Подбор оптимальных условий культивирования и состав липидов микроводоросли *Clorella vulgaris* beij для получения биотоплива третьего поколения [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.В. Романцова, С.С. Павлов [и др.] // *Международная заочная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы естественных наук» г. Тамбов*. – 2013. – С.119 –123.
17. Мещерякова, Ю.В. Пути улучшения технологии получения смесового топлива для дизелей [Текст] / Ю.В. Мещерякова, И.В. Ерохин // *Сборник тезисов 69 молодежной конференции «Нефть и газ» г. Москва*. – 2015. – Т.2. – С. 150.
18. Коробкова, Т.П., Биомасса как источник энергии [Текст] / Т.П. Коробкова, Н.И. Чернова, С.В. Киселева // *Вестник российской академии естественных наук*. – 2010. – №1. – С.54 – 60.
19. Мещерякова, Ю.В. Биотопливо нового поколения [Текст] // Ю.В. Мещерякова, А.Г. Мещеряков [и др.] / *VIII Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» 28-29 октября Тамбов*. – 2015. – С 336–339.

20. Мещерякова, Ю.В. Культивирование микроводоросли хлорелла с целью получения биодизельного топлива [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов // IV Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», 24-26 октября г. Тамбов. – 2012. – С.229 – 231.

21. Мещерякова, Ю.В. Микроводоросли хлорелла как сырье для производства биотоплива третьего поколения [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов, А.Ю. Корнев // XI Международная научно-практической конференция «Актуальные проблемы научно-технического прогресса в АПК» г. Ставрополь. – 2015. – С. 286 – 289.

22. Мещерякова, Ю.В. Биохимические особенности отдельных представителей диатомей [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.С. Павлов, И.В. Ерохин // IV международная научно-практическая конференция «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки»: сб. тр. г. Владикавказ. – 2013. – С.70 – 73.

23. Сальникова, М.Я. Хлорелла – новый вид корма [Текст]: монография / М.Я. Сальникова. – М.: Колос, 1977. – 96 с.

24. Дилов, Х. Массовое культивирование и переработка микроводорослей в Болгарии [Текст] / Х. Дилов, Д. Георгиев, С. Фурнаджиева и др // Физиология растений. – 1987. – Вып. 5. – С.1030-1035.

25. Жизнь растений. Т 3. Водоросли. Лишайники [Текст] / М.М. Голлербах, А.М. Матвиенко, Н. И. Николаев и др.: под ред. М.М. Голлербаха. – М.: Просвещение, 1977. – 488 с.

26. Roessler, P.G. Environmental Control of Glycerolipid Metabolism in Microalgae [Text]: Commercial Implications and Future Research Directions / P.G. Roessler // J. Phycol. – 1990. – V. 26. – P. 393 – 399.

27. Иванникова, Е.М. Барычева А.А. Использование микроводорослей для производства биодизеля [Текст] // в сборнике: международная научно-практическая конференция «биотехнология и качество жизни». 2014. - С. 485-486.

28. Уфимцев, Д.М. Использование суспензии микроводоросли штамма ИФР № С-111 в рационах молодняка свиней [Текст]: автореф. дисс. канд.... биол. наук: 06.02.02 / Уфимцев Дмитрий Константинович – М., 2009 – 24 с.
29. Пилигаев, А.В. Исследование биоразнообразия микроводорослей западной Сибири для применения в процессах получения биотоплива третьего поколения [Текст] / А.В. Пилигаев, К.Н. Сорокина, А.В. Брянская, Е.А. Демидов, Р.Г. Кукушкин, Н.А. Колчанов, В.Н. Пармон, С.Е. Пельтек // Вавиловский журнал генетики и селекции. – 2013. – Том 17. – № 2. – 357–364.
30. Shaishow, S. Biohydrogen from algae: fuel of the future [Text] / S. Shaishow // Int. Res. J. of Environment Sci. – 2013. – V.2 (4). – P. 44 – 47.
31. Кричевский, Г.Е. Волокна из водорослей. Часть 1. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.rusnor.org/pubs/articles/10752.htm>.
32. A green light for engineered algae: redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution / J.N. Rosenberg, A.G. Oyler, L. Wilkinson, M.J. Betenbaugh // Curr. Opin. Biotechnol. – 2008. – V. 19. – P. 430 – 436.
33. Пат. 2176667 Российская Федерация, МПК С12N1/12С12M3/00С12M3/04. Способ культивирования микроводорослей на основе штамма "Chlorella vulgaris ИФР С-11" [Текст] / Богданов Н.И., Куницын М.В.; заявитель и патентообладатель Богданов Н.И., Куницын М.В. – № 2000110425/13; заявл. 21.04.2000; опубл. 10.12.2001, Бюл. № 3. – 3 с.
34. Богданов, Н. И. Суспензия хлореллы в рационе сельскохозяйственных животных [Текст]: монография / Н. И. Богданов. – Волгоград: Здоровье и экология, 2007. – 48 с.
35. Богданов, Н. И. Хлорелла повышает продуктивность птицы [Текст] / Н. И. Богданов // Птицеводство. – 2002. – № 3. – С. 31 – 33.
36. Пат. 2176667 С12N1/12, С12M3/04, С12M3. Способ культивирования микроводорослей на основе штамма "Chlorella vulgaris ИФР № С-111" [Текст] / Богданов Н.И., Куницын М.В.; заявитель и патентообладатель Богданов Н.И., Куницын М.В. - № 2000110425/13; заявл. 21.04.2000; опубл. 10.12.2001; Бюл. № 31. – 4 с.

37. А. с. SU 1751981 C12N1/12. Штамм микроводоросли *Chlorella vulgaris* – продуцент биомассы [Текст] / Богданов Н.И.; заявитель Институт зоологии и паразитологии им. Е. Н. Павловского. – № 4378916/13, 14.12.1987; опубл. 10.02.97.
38. Музафаров, А.М. Культивирование и применение микроводорослей [Текст]: монография / А.М. Музафаров, Т.Т. Таубаев. – УзССР: Фан, 1984. – 136 с..
39. Упитис, В.В. Макро- и микроэлементы в оптимизации минерального питания микроводорослей [Текст]: монография / В.В. Упитис. – Рига: Зинатне. 1983. — 239 с.
40. Гончаров, А.Ю. Зависимость удельной продукции микроводорослей от обеспеченности поверхности клеток биогенными элементами [Текст] / А.Ю. Гончаров, А.Б. Зотов // Экология моря. – 2003. – Вып. 64. – С. 51-55.
41. Munk, W.H. Fbsorption of nutrients by aquatic plants [Text] / W.H. Munk, G.A. Riley // J. Mar. Res. – 1952. – 11. – P. 215 – 240.
42. Таубаев, Т.Т. О методах выделения новых штаммов водорослей из природы и их хранения в коллекционных культурах [Текст] / Т.Т. Таубаев, Р. Худайбердыева, Х.В. Я кубов // Споровые растения Средней Азии. – 1969. – С. 99–103.
43. Кузнецов, Е.Д. Сбалансированные среды и перспектива их использования для стабилизации условий минерального питания одноклеточных водорослей при длительном интенсивном культивировании [Текст] / Е.Д. Кузнецов, В.Е. Семенов // Управляемый биосинтез. – 1966. – С. 105–110.
44. Соловченко, А.Е. Физиологическая роль накопления нейтральных липидов эукариотическими микроводорослями при стрессах [Текст] / А.Е. Соловченко // Журнал физиология растений. – 2012. – Т. 59, № 2. – С.192 – 202.
45. Мещерякова, Ю.В. Триацилглицерины отдельных представителей микроводорослей как первичный продукт в производстве биотоплива [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.В. Романцова, С.С. Павлов [и др.] // Международная заочная

научно-практическая конференция «Актуальные проблемы естественных наук» г. Тамбов. – 2013. – С.114 – 118.

46. Сифери, О. Удивительная водоросль – перспективный источник белка [Текст] / О. Сифери // За рубежом. – 1981. – № 49 (1118). – С. 21

47. Ауджанова, В.К. Морфологические и систематические характеристики хлореллы. Ее производство и применение [Текст] / В.К. Ауджанова // Научный вестник. – 2014. № 1(1). – С.113 – 126.

48. Клячко-Гуревич, Г.Л. Физиолого-биохимические аспекты направленного получения ценных метаболитов в условиях интенсивной культуры водорослей [Текст] / Г.Л. Клячко-Гуревич, В.Е. Семенко // Биология автотрофных микроорганизмов. Труды МОИП. – 1966. – Т. XXIV. – С. 154-159.

49. Грачева, И.М. Технология микробных белковых препаратов, аминокислот и биоэнергия [Текст] / И.М. Грачева, Л.А. Иванова, В.М. Кантере. – М.: Колос, 1992. – 383 с.

50. Жислин, Я.М. Оборудование для производства комбикормов и обогачительных смесей [Текст] / Я.М. Жислин. – М.: Колос, 1976. – 160 с.

51. Скотникова, Г.С. Некоторые особенности культивирования микроводорослей в условиях солнечного освещения [Текст] / Г.С. Скотникова, А.В. Пискунова // Культивирование и применение микроводорослей в народном хозяйстве: материалы конф. – 1984. – С. 21.

52. Константинов, А.С. Влияние колебаний температуры на скорость роста и размножение пресноводных планктонных водорослей [Текст] / А.С. Константинов, В.Я. Пушкарь, В.В. Зданович, Е.А. Соловьёва // Вестн. Моск. ун-та Серия 16, биология. – 1998. – № 1. – С. 47–50.

53. Adaptation and Acclimation of Photosynthetic Microorganisms to Permanently Cold Environments [Text]/ R. Morgan-Kiss, J. Priscu, T. Pockock, L. Gudynaite-Savitch, N. Huner // Microbiol. Mol. Biol. Rev. – 2006. – V. 70. – P. 222–252.

54. Guschina, I.A. Algal Lipids and Effect of the Environment on Their Biochemistry [Text] / I.A. Guschina, J.L. Harwood // *Lipids in Aquatic Ecosystems* New York: Springer-Verlag. – 2009. – P. 1 – 24.
55. Guckert, J.B. Triglyceride Accumulation and Fatty Acid Profile Changes in *Chlorella* (Chlorophyta) during High pH Induced Cell Cycle Inhibition¹ [Text] / J.B. Guckert, K.E. Cooksey // *J. Phycol.* – 1990. – V. 26. – P. 72–79.
56. Гладышев, П. А. Разработка фотобиореакторов для замкнутых экологических систем жизнеобеспечения [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.00.23 / Гладышев Павел Александрович. – М., 2007. – 18 с.
57. Гайсина, Л.А. Современные методы выделения и культивирования водорослей [Текст] / Л.А. Гайсина, А.И. Фазлутдинова, Р.Р. Кабиров. – Уфа: БГПУ, 2008. –152с.
58. Транкеншу, Р.П. Одноклеточные водоросли: массовое культивирование и практическое использование [Текст] / Р.П. Транкеншу // *Прикладная альгология.* – 1999. – № 13. – С. 7 – 10.
59. Жаворонков, В.А. Разработка фотобиореакторов для интенсивного культивирования микроорганизмов [Текст]: – дис. ...канд. техн. наук: 03.00.23 / Жаворонков Владимир Александрович. – М., 1987. – 130с.
60. Cohen, Z. Effect of Environmental Conditions on Fatty Acid Composition of the Red Alga *Porphyridiumcruentum* [Text]: Correlation to Growth Rate / Z. Cohen, A. Vonshak, A. Richmond // *J. Phycol.* – 1988. – V. 24. – P. 328 – 332.
61. Справочная книга по светотехнике / под. ред. А.Б. Айзенберга // М.: Энергоатомиздат, 1983. – 472 с.
62. Протасова, Н.Н. Спектральные характеристики источников света и особенности роста растений в условиях искусственного освещения [Текст] / Н.Н. Протасова, Дж.М. Уэллс, М.В. Добровольский // *Физиология растений.* – Т. 37. Вып. 2. – 1990. – С. 386-396.
63. Радомский, Н.В. Сравнительный анализ продукции ведущих производителей белых светодиодов [Текст] / Н.В. Радомский // *Полупроводниковая светотехника,* 2010. – №3. – С.14-20.

64. Золотухин, И.А. Светодиоды как источники света для микроводорослевых биофильтров [Текст] / И.А. Золотухин // *Modern problem sofscien ceandeducation*. – 2011. – №1. – С. 40 – 44.
65. Мальцевская, Н.В. Энергосберегающие режимы освещения при культивировании светозависимых микроорганизмов [Текст]: автореф. дисс. канд.... техн. наук: 03.01.06 / Мальцевская Надежда Владиславовна – М., 2012 – 18 с.
66. Ogbonna, J.C. Industrial size photobioreactors [Text] / J.C. Ogbonna, H. Tanaka // *Chemtech*. – 1997. – 27(7). – P. 43 – 49.
67. Биотопливо третьего поколения из микроводорослей: проблемы получения производственных штаммов и технологии выращивания [Текст] / Чернова Н.И., Коробкова Т.П., Киселева С.В., Зайцев С.И. // *Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве*. – 2010. – Ч. 4. – С. 307–312.
68. Пат. 2128701 Российская Федерация, МПК, С12М 3/02, А01G 33/00, С12N 1/12. Способ получения биомассы фотоавтотрофных микроорганизмов и установка для его осуществления [Текст] / Ашмаров В.В., Баум И.Ф., Баум Р.Ф.; заявитель и патентообладатель Ашмаров В.В., Баум И.Ф., Баум Р.Ф. - № 97106209/13; заявл. 17.04.1997; опубл. 10.04.1999; Бюл. № 9 – 4 с.
69. Петров, И.А. Культивирование фототрофов в аппаратах с гибкими перемешивающими устройствами [Текст]: дис. ...канд. техн. наук: 05.17.08 / Петров Игорь Алексеевич. – М., 2006. – 111 с.
70. Глушук, Л.П. Аппаратурно-технологическое оформление процесса культивирования спирулины [Текст]: дис. ...канд. техн. наук: 03.00.23 / Глушук Леонид Павлович. – М., 2000. – 130 с.
71. Перт, С. Дж. Основы культивирования микроорганизмов и клеток [Текст] / С. Дж. Перт; перевод с англ. Т.А. Петровой, И.Н. Позмоговой под ред. И.Л. Работновой – М.: Мир, 1978. – 332 с.
72. Miranda, M. S. Antioxidant activity of the microalga *Chlorella vulgaris* cultered on special conditions [Text] / M.S. Miranda, S. Sato, J. Mancini-Filho // *Boll. Chim. Farmaceut.* – 2001. – № 140. – P. 165 – 168.

73. Ward, C.H. Agal systems for biological food synthesis [Text] / C.H. Ward, R.L. Miller // The Closed Life Support Sistem, NASA Scientific Publication. – 1967. – P. 213 – 224.

74. Бондаренко, Е.В. Перспективы использования полостных фотобиореакторов в замкнутых системах жизнеобеспечения [Текст] / Е.В. Бондаренко, П.А. Гладышев, В.А. Жаворонков, Д.А. Казенин // Новые информационные технологии в медицине, биологии, фармакологии и экологии: Материалы 11-й Междунар. конф. – Ялта, 2003. – С. 225 – 226.

75. Жаворонков, В.А. Особенности светоподвода при культивировании микроорганизмов в аппаратах с «демпферными мешалками» [Текст] / В.А. Жаворонков, Д.А. Казенин, И.А. Петров // Материалы III-ей международной конференции «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». – Донецк, 2004. – С. 152 – 153.

76. Жаворонков, В.А. К вопросу расчета демпферных перемешивающих в фотобиореакторах [Текст] / В.А. Жаворонков, Д.А. Казенин, И.А. Петров, В.В. Мальцевский // Успехи современного естествознания. – 2004. – Т.1 – № 6. – С. 119 -121.

77. Штоль, А.А. Расчет и конструирование культиваторов для одноклеточных водорослей [Текст] / А.А. Штоль, Е.С. Мельников, Б.Г. Ковров. – Красноярск: Красноярское книжное издательство, 1976. – 96 с.

78. Mori K. Photoautotrophic Bioreactor [Text] / K. Mori // Using Visible Solar Rays in Biotech & Biting Symp. – 1985, 15. – P. 321–345.

79. Oguchi, M. Utilization of algae for celss [Text] / M. Oguchi. – Biosphere-CELSS Symposium in Krasnoyarsk. 1991. – 9 p.

80. Аманов, Ч.А. Температурный и радиационный режим промышленных фотореакторов по производству хлореллы [Текст] / Ч.А. Аманов. – Д.: Ылым, 1989. – 308 с.

81. Полезная модель 139711 Российская Федерация, МПК А01G. Установка для культивирования микроводорослей [Текст] / С.В. Чирков, В.Г. Чирков, Ю.М. Щекочихин, Ю.А. Кожевников, Н.Н. Исакова, Н.А. Барсук, Е.Н. Терехова,

В.Н. Борзенков, Г.В. Борзенкова; заявитель и патентообладатель ГНУ ВИЭСХ Россельхозакадемии. - № 2013149334/13; заявл. 07.11.2013; опубл.20.04.2014, Бюл. № 11. – 2 с.

82. Flocculation of microalgae using cationic starch [Text] / D. Vandamme, Foubet, B. Meesschaert, K. Muylaert // J Appl Phycol. –2010. – № 22. – P. 525 – 530.

83. Poelman, E. Potential of electrolytic flocculation for recovery of microalgae [Text] / E. Poelman, N. De Pauw, B. Jeurissen // Resources, Conservation and Recycling. – 1997 – № 19. – P. 1 – 10.

84. Lee, A. K. Microbial flocculation, a potentially low-cost harvesting technique for marine microalgae for the production of biodiesel [Text] / A. K. Lee, D. M. Lewis, P. J. Ashman // J Appl Phycol. – 2009. – № 21. – P. 559 – 567.

85. Production of microalgal concentrates by flocculation and their assessment as aquaculture feeds [Text] / R.M. Knuckey, M.R. Brown, D.M.F. Frampton // Aquacultural Engineering. – 2006. – № 35. – P. 300-313.

86. Marine microalgae flocculation and focused beam reflectance measurement [Text] / N. Uduman, Y. Qi, M.K. Danquah, A.F.A. Hoadley // Chemical Engineering Journal. – 2010. – № 162. – P. 935-940.

87. Papazi, A. Harvesting *Chlorella minutissima* using cell coagulants [Text] / A. Papazi, P. Makridis, P. Divanach // J Appl Phycol. –2010. – N 22. – P. 349 – 355.

88. Пат. 2044770 Российская Федерация, МПК, С1, С12N 1/12, С12P 21/00, А23J 3/20, А23К 1/00. Способ извлечения биологически активных веществ из биомассы микроводоросли рода *Chlorella* [Текст] / О.Н. Альбицкая, Н.Н. Задорин, В.Г. Масленникова, А.Л. Мещерякова, А.В. Пискунова; заявитель и патентообладатель А.Л. Мещерякова. – № 92015390/13; заявл. 29.12.1992опубл. 27.09.1995.

89. Пат. 2256700 Российская Федерация, МПК, С12N1/12, А23К1/00, А23J3/20, С12Н1/00 С12N1/12. Способ получения комплекса биологически активных веществ [Текст] / Мелихов В.В., Богданов Н.И., Каренгина Т.В., Бутенко В.И.; заявитель и патентообладатель Государственное научное учреждение Все-

российский научно-исследовательский институт орошаемого земледелия. - №2004104029/13; заявл. 11.02.2004опубл. 20.07.2005; Бюл. № 9. – 3 с.

90. Enhanced Lipid Extraction from Unbroken Microalgal Cells Using Enzymes [Text] / A. Zuorro, R. Lavecchia, G. Maffei [et al.] // Chemical engineering transactions. – 2015. – Vol. 43. – P. 211 – 216.

91. Effects of enzymatic hydrolysis on lipid extraction from *Chlorella vulgaris* [Text] / Hyeon-Soo Cho, You-Kwan Oh, Soon-Chul Park [et al.] // Renewable Energy. – 2013. – Vol. 54. – P. 156 – 160.

92. Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae [Text] / Lee Jae-Yon [et al.] // Bioresource Technology. – 2010. – Vol. 101. – P. 575 – 577.

93. Optimization of an Analytical Procedure for Extraction of Lipids from Microalgae [Text] / E. Ryckebosch [et al.] // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2012. – Vol. 89. – P. 189 – 198.

94. Prommuak, C. Microalgal Lipid Extraction and Evaluation of Single-Step Biodiesel Production [Text] / C. Prommuak [et al.] // Engineering Journal. – 2012. – Vol. 16. – P. 157 – 166. № 7. – P. 39 – 41.

95. Пат. 2388812 Российская Федерация, МПК, C1, C12N 1/12, C12P 7/64. Способ извлечения липидов из биомассы [Текст] / С.А. Нагорнов, О.А. Клейменов, С.В. Романцова, О.В. Матвеев, Рязанцева И.А.; заявитель и патентообладатель ГНУВИИТиН. – №2008137841/13; заявл. 22.09.2008опубл. 10.05.2010, Бюл. № 3. – 3 с.

96. Field Endurance Test of Diesel Engines Fueled with Sunflower Oil [Text] / T.J. German, K.R. Kaufman, G.L. Pratt, J. Derry // Diesel Fuel Blends: SAE Technical Paper Series. – 1985. – № 850239. – P. 1–13.

97. Малахов, К.С. Технология непрерывного получения дизельного смешанного топлива с улучшенными свойствами [Текст]: – дис. ...канд. техн. наук: 05.20.03 / Малахов Константин Сергеевич. - Мичуринск, 2010. - 180 с.

98. Техника и технологии производства и переработки растительных масел [Текст]: учебное пособие / С.А. Нагорнов, Д.С. Дворецкий, С.В. Романцова, В.П. Таров. – Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. – 96 с.

99. Леонова, М.В. Экстракционные методы изготовления лекарственных средств из растительного сырья [Текст] / М.В. Леонов, Ю.Н. Климович. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т., 2012. – 118 с.

100. Lin, J.T. Ethyl acetate ethyl alcohol mixtures as an alternative to Folch reagent for extracting animal lipids [Text] / J.T. Lin, D.Y. Liu, M.H. Yang // J. Agric. Food Chem. – 2004. V. 52. – P. 4984–4986.

101. Кейтс, М. Техника липидологии [Текст] / М. Кейтс перевод с англ. д.х. н. В.А. Вавера. – М., 1975. – 324 с.

102. Fangfang, Y. A novel lipid extraction method from wet microalga *Ricochlorum* sp. at room temperature [Text] / Y. Fangfang, X. Wenzhou. – Japan, 2014. – 14 p.

103. Yang F. A Novel Lipid Extraction Method from Wet Microalga *Picochlorum* sp at Room Temperature [Text] / F. Yang, W. Xiang, X. Sun // Marine Drugs. – 2014. – N 12. – P. 1258 – 1270.

104. Клячко-Гурвич, Г. Л. О количественной экстракции нативных липидов из клеток хлореллы [Текст] / Г. Л. Клячко-Гурвич, В. Е. Семенов // Физиология растений. – 1978. – № 25[2]. – С. 412 – 417.

105. Terpenes as Green Solvents for Extraction of Oil from Microalgae / D. T. Céline [et al.] [Text] // Molecules. – 2012. – Vol. 17. – P. 8196 – 8205.

106. Пат. № 8598378 US 12/404,176. Methods and compositions for extraction and transesterification of biomass components [Text] / Cooney Michael J., Young Gregory; заявитель и патентообладатель University Of Hawaii. – № 61/036,913; appl. 13.03.09; publ.17.09.09. – 9с.

107. Isaac, G. Development of enhanced analytical methodology for lipid analysis from sampling to detection. A targeted lipidomics approach [Text] / G. Isaac. – Sweden: Uppsala University, 2005. – 230 p.

108. Акмурзина, В.А. От анализа липидов к липидомике [Текст] / В.А. Акмурзина, А.А. Селищева, В.И. Швец // Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений. Вестник МИТХТ. – 2012. – Т. 7 – № 6 – С. 3–21.

109. Малюсов, В.А. Новые процессы и аппараты для разделения и очистки веществ [Текст] / В.А. Малюсов // ТОХТ. – 1987. – Т. 21. – № 1. – С. 26-34.

110. Лаптев, А.Г. Модели переноса и эффективность жидкостной экстракции [Текст: монография] / А.Г. Лаптев под ред. А.И. Гурьянова. – Казань: Казан. гос. энерг.ун-т, 2005. – 229 с.

111. А. с. SU 1720700 A2, В 01 F11/02. Вихревой гомогенизатор-смеситель [Текст] / Б. В. Завгородний; заявитель Завгородний Борис Васильевич. № 4816050, заявл. 02.03.1990, опубл. 23.03.1992

112. А. с. SU 759114, В01F 5/06. Смеситель [Текст] / Бляхер Е.С., Литовко В.И., Петрович В.А., Шумель В.И., Дробыш Н.М., Афанасенко А.С., Дерюгин С.В. заявитель Минское экспериментально-конструкторское бюро машиностроения для мясной и молочной промышленности. № 2627684, заявл.08.08.1978, опубл. 30.08.1980

113. Биоэнергетика: мировой опыт и прогноз развития: Науч. аналит. обзор [Текст] / под ред. д.э.н. С.Г. Митина – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2007. – 204 с.

114. Нагорнов, С.А. Технологический процесс получения биодизельного топлива из растительных масел [Текст] / С.А. Нагорнов, О.В. Матвеев, А.П. Ликсутина // Сб. научн. тр. ГНУ ВИИТиН. Вып. № 12. – Тамбов: ГНУ ВИИТиН. – 2006. – С. 91–98.

115. Ликсутина, А.П. Улучшение качества и экологических свойств дизельного топлива за счет использования биологического компонента [Текст]: автореф. дисс. канд. ... техн. наук: 05.20.01 и 05.20.03 / Ликсутина Анна Павловна. – Мичуринск, 2006. – 23 с.

116. Фокин, Р.В. Разработка интегрированной технологии получения смешанного топлива, улучшающего эксплуатационные показатели автотракторных ди-

зелей [Текст]: автореф. дисс. канд.... техн. наук: 05.20.03 / Фокин Роман Владимирович – Мичуринск, 2008. – 23 с.

117. Павлов, С.С. Улучшение качества нефтяного дизельного топлива за счет применения биодобавок [Текст]: – дис. ...канд. техн. наук: 05.20.03 / Павлов Сергей Сергеевич. – Мичуринск, 2013. – 171 с.

118. Мещерякова, Ю.В. Синтез бифункциональных кислородсодержащих соединений [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов // Наука в центральной России. – 2014. – №1 – С.69 – 78.

119. Мещерякова, Ю.В. Математическое моделирование процесса экстракции растительного сырья [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов, В.А. Лузгачев, А.Г. Мещеряков // Наука в центральной России. – 2015. – №6. – С. 40 –48.

120. Мещерякова, Ю.В. Методология математического моделирования движения реакционной смеси в аппарате вихревого слоя [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов // Наука в центральной России. – 2014. – №1. – С.63 – 69.

121. Тютюнников, Б.Н. Химия жиров [Текст]: учеб. / Б.Н. Тютюнников. – М.: Пищевая промышленность, 1965. – 632с.

122. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия [Текст]: учебник / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков, С.Э. Зурабян. – М.: Дрофа, 2010. – 416 с.

123. Березов, Т.Т. Биологическая химия [Текст]: учебник / Т.Т. Березов, Б.Ф. Коровкин. – М.: Медицина, 2008. – 704 с.

124. Арутюнян, Н.С. Технология переработки жиров [Текст] / Н.С. Арутюнян, Е.А. Аришева, Л.Н. Янова. – М.: Агропромиздат, 1985. – 368 с.

125. Мещерякова, Ю.В. Получение биодизельного топлива из микроводорослей [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов // Тракторы и сельхозмашины. – 2015. – № 10. – С.3–5.

126. Мещерякова, Ю.В. Улучшение свойств дизельного топлива за счет применения биодобавок [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов, И.В. Ерохин // Инновации и инвестиции. – 2015. – №9. – С 186-187.

127. Мещерякова, Ю.В. Технология получения биодизельного топлива третьего поколения [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов // III Всероссийский

ская студенческая научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки в студенческих исследованиях», г. Альметьевск. – 2013. С.74 – 75.

128. Мещерякова, Ю.В. Технология получения биодизельного топлива из биомассы микроводоросли [Текст] / Ю.В. Мещерякова // Наука в центральной России. – 2013. – №3. – 76 – 79.

129. Методы физиолого-биологического исследования водорослей в гидробиологической практике [Текст] / Л.А. Сиренко и др. – М.: Киев, 1975. – 247 с.

130. Лебедева, М.И. Практикум по аналитической химии [Текст] / М.И. Лебедева, Б.И. Исаева, И.В. Якунина. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2002. – 80 с.

131. ГОСТ Р 53153 – 2008 «Жмыхи и шроты. Определение содержания жира» [Текст]: Принят Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации протокол № 11 от 29 ноября 2009 г. Издание официальное. М.: Стандартинформ, 2013. – 23 с.

132. ГОСТ 30418-96 «Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава» [Текст]: Принят Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации протокол № 10 от 4 октября 1996 г. Издание официальное. – 7 с.

133. ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава» [Текст]: Принят Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации протокол №15 от 28 мая 1999 г. Издание официальное. – М.: Стандартинформ, 2006. – 24 с.

134. ГОСТ Р 51069-97 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром» [Текст]: Принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 3 июля 1997 г. № 238 – М.: Стандартинформ, 2008. – 12 с.

135. ГОСТ 33-2000 «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости» [Текст]: Принят Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации протокол №18 от 18 октября 2000 г. Издание официальное. – М.: Стандартинформ, 2008. – 23 с.

136. ГОСТ 2477-65 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды» [Текст]: Изменен Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации протокол №5 от 1 июля 2002 г. Издание официальное. – М.: Стандартинформ, 2008. – 7 с.
137. Бирюков, В.В. Основы промышленной биотехнологии [Текст] / В.В. Бирюков. – М.: КолосС, Химия, 2004. – 261с.
138. Ronald, H. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production [Text]: A review/ H. Ronald. – Australia, 2012. – 80 p.
139. Folch, J. Preparation of lipid extracts from brain tissue [Text] / J. Folch, I. Ascoli, M. Lees // J. Biol. Chem. – 1951. – V. 191. – P. 833 – 841.
140. ГОСТ 6370-83 «Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей» [Текст]: Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 12 апреля 1983 г. № 1708. Издание (январь 2007 г.) с Изменением № 1, утвержденным в июле 1988 г. Издание официальное. – М.: Стандартинформ, 2008. – 7 с.
141. ГОСТ 6307-75 «Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей» [Текст]: Введен Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 30 июля 1975 г. № 2001. Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта СССР от 28.11.91 № 1834. – 7 с.
142. ГОСТ 1461-75 «Нефть и нефтепродукты» [Текст]: Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 25.06.75 № 1933. ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1, 2 и 3, утвержденными в декабре 1981 г., марте 1984 г., сентябре 1988 г. – 5 с
143. ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации» [Текст]: Утвержден и введен в действие постановлением комитета стандартизации и метрологии СССР от 28.12.91 № 2261.Переиздание июль 2001 г. – М.: Издательство стандартов, 2001. – 12 с.

144. ГОСТ 5985-79 «Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа» [Текст]: Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартизации от 30.03.79 1167. Издание (июнь 2009 г.) с Изменениями 1, 2, утвержденными в апреле 1984 г., декабре 1991 г. Издание официальное. – М.: Стандартиформ, 2009. – 8 с.

145. ГОСТ 6321-92 «Топливо для двигателей. Метод испытания на медной пластине» [Текст]: Утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта от 30.03.92 № 342 – М.: Издательство стандартов, 2004. – 11 с.

146. ГОСТ 6356-75 «Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле» [Текст]: Утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта от 03.09.75 № 2321 – М.: Стандартиформ, 2006. – 11 с.

147. ГОСТ 17.2.2.02-98 «Атмосфера Нормы и методы определения дымности отработавших газов дизелей, тракторов и самоходных сельскохозяйственных машин» [Текст]: Принят Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 13-98 от 28 мая 1998 г.) Издание официальное. – 13 с.

148. Мещерякова, Ю.В. Культивирование микроводоросли хлорелла / Ю.В. Мещерякова [Текст] // Наука в центральной России. 2013. - №2. - С.56-59.

149. Мещерякова, Ю.В. Накопительное культивирование микроводоросли хлорелла в закрытом фотобиореакторе [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов, И.В. Ерохин // Наука в центральной России. – 2015. – № 2 – С. 93 – 100.

150. Мещерякова, Ю.В. Культивирование хлореллы в циркулирующем фотобиореакторе [Текст] / Ю.В. Мещерякова, И.В. Ерохин // VI международная научно-практическая конференция «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки»: сб. тр. г. Владикавказ. –2015. – С.73–77

151. Мещерякова, Ю.В. Исследование условий культивирования микроводоросли хлорелла в трубчатом фотобиореакторе [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов // Вестник ТГТУ. Т.21. – 2015. – №4. – С.653 – 659.

152. Мещерякова, Ю.В. Культивирование микроводоросли *Clorella Vulgaris* ИФР С-111 и исследование содержания липидов [Текст] / Ю.В. Мещеря-

кова, С.А. Нагорнов // II Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Молодежь и наука: модернизация и инновационное развитие страны», 26 - 27 октября г. Пенза. – 2012. – С.593 – 596.

153. Мещерякова, Ю.В. Экспериментальное исследование роста микроводоросли хлорелла в трубчатом фотобиореакторе [Текст] / Ю.В. Мещерякова, А.Н. Зазуля, С.А. Нагорнов // Наука в центральной России. – 2015. – № 4– С.69-76.

154. Мещерякова, Ю.В. Условия культивирования и экстракции триацилглицеридов микроводоросли *Clorella vulgaris* [Текст] / С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, Ю.В. Мещерякова [и др.] // XI международная научно-практическая конференция «Тенденции современной науки» г. Шеффилд. Великобритания. –2015. – С.65 – 67.

155. Пат. 2555554 Российская Федерация, МПК, C1, C12N 1/10, C12P 7/64. Способ извлечения липидов из биомассы [Текст] / С.А. Нагорнов, В.М. Дмитриев, Ю.В. Мещерякова, А.П. Ликсутина; заявитель и патентообладатель ГНУ ВИИТиН - №2014133194/10; заявл. 12.08.2014; опубл. 10.07.2014; Бюл. № 19.

156. Федоренко, В.Ф. Состояние и развитие производства биотоплива: науч. аналит. обзор [Текст] / В.Ф. Федоренко, Ю.Л. Колчинский, Е.П. Шилова. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2007. – 131 с.

157. Стопский, Н.А. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья: Учеб. [Текст] / Н.А. Стопский. – М.: Колос, 1992. – 285с.

158. Мещерякова, Ю.В. Культивирование микроводоросли хлорелла с целью получения биотоплива [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов // Вопросы современной науки и практики. Университет имени В.И. Вернадского. – 2012. – №12. – С.33 – 36.

159. Паронян, В.Х. Технология жиров и жирозаменителей [Текст] / В.Х. Паронян. – М.: ДеЛипринт, 2006. – 760 с.

160. Мещерякова, Ю.В. Извлечение фракции триацилглицеридов микроводорослей как сырья для производства биотоплива [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов, С.В. Романцова [и др.] // XI международно-практическая конфе-

ренция «Актуальные проблемы современных наук» г. Пшемсль, Польша. – 2015. – С.50 – 52.

161. Мещерякова, Ю.В. Извлечение и анализ липидов из биомассы микроводорослей хлорелла [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов, В.М. Дмитриев [и др.] // Наука в центральной России. – 2015. – № 3 – С. 11 – 17.

162. Мещерякова, Ю.В. Экстракция и анализ липидов из растительного сырья для получения биодизельного топлива [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов, С.В. Романцова // Наука в центральной России. – 2015. – №6. – С. 33-40.

163. Мещерякова, Ю.В. Спектральный анализ и расчет индексов реакционной способности компонентов липидной фракции микроводорослей [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, А.Ю. Корнев // Наука в центральной России. – 2016. – №1. – С. 45 – 49.

164. Мещерякова, Ю.В. Исследование и анализ липидной фракции микроводоросли хлорелла [Текст] / Ю.В. Мещерякова // Международная научно-практическая конференция «Наука и образование для устойчивого развития экономики, природы и общества», 6 - 8 июня г. Тамбов. – 2013. – С.159 – 163.

165. Мещерякова, Ю.В. Получение сырья для биодизельного топлива на основе масла микроводоросли хлорелла [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов // II-ая конференция молодых ученых и специалистов отделения механизации, электрификации и автоматизации «Научное обеспечение инновационных процессов в агропромышленной сфере», 15 - 16 мая г. Москва. – 2013. – С.33 – 35.

166. Мещерякова, Ю.В. Увеличение содержания липидных компонентов в микроводоросли хлорелла за счет изменения условий культивирования [Текст] / Ю.В. Мещерякова // Наука в центральной России. – 2013. – № 4. – С.77 – 80.

167. Казицына, Л.А. Применение ИК-, УФ- и ЯМР- спектроскопии в органической химии [Текст]: учебник / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М: Высшая школа, 1971. – 246 с.

168. Мещерякова, Ю.В. Синтез биодобавки к дизельному топливу [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов, И.В. Ерохин, А.Ю. Корнев, А.Г. Мещеряков // Наука в центральной России. – 2016. – №1. – С. 15 – 22.

169. Мещерякова, Ю.В. Экспериментальное исследование работы дизельного двигателя на смесевом топливе [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов, А.Г. Мещеряков // Тракторы и сельхозмашины. – 2016. – № 1. С.9 – 11.

170. Мещерякова, Ю.В. Получение и испытание смесевое дизельного топлива [Текст] / Ю.В. Мещерякова, А.Н. Зазуля, С.А. Нагорнов // Наука в центральной России. – 2015. – №4 – С. 62 – 69.

171. Мещерякова, Ю.В. Исследование работы дизеля на смесевом биодизельном топливе [Текст] / А.Ю. Корнев, Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов // XVIII Международная научно-практическая конференция «Повышение эффективности использования ресурсов при производстве сельскохозяйственной продукции - новые технологии и техника нового поколения для растениеводства и животноводства» 23 сентября г. Тамбов. – 2015. – С.240 – 243.

172. Мещерякова, Ю.В. Экспериментальное исследование внутреннего температурного разделения в трубке Ранка [Текст] / Ю.В. Мещерякова, С.В. Романцова, С.С. Павлов [и др.] // Международная заочная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы естественных наук» г. Тамбов. – 2013 – С.106 – 109.

173. Мещерякова, Ю.В. Основные этапы получения биодизельного топлива из микроводорослей [Текст] // А.Ю. Корнев, Ю.В. Мещерякова, С.А. Нагорнов / XVIII Международная научно-практическая конференция «Повышение эффективности использования ресурсов при производстве сельскохозяйственной продукции - новые технологии и техника нового поколения для растениеводства и животноводства» 23 сентября г. Тамбов. – 2015. – С.243 – 246.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

А.1 Программа для решения уравнений математического описания

А.1.1 Внешний вид программы для решения уравнений математического описания

```

c:\ BC
E File Edit Search Run Compile Debug Project Options Window Help
JULA2.C
int main (<
<
int i;
double G[n+2], L[n+2], x[n+2], y[n+2], J;

double AA,BB,A,B,Ln1,xn1, nu,yi,K,ybal;
clrscr();

G[0]=0.05;
y[0]=0;
Ln1=0.1;
xn1=0.32;
K=0.02;
nu=0.2;

A=0; B=xn1;
m1:
x[1]=(A+B)/2;
// printf("\nx1=%g",x[1]); getch();
L[1]=(Ln1*(1-xn1)+Ln1*nu)/(1-x[1]);
// printf("\nL1=%g",L[1]); getch();
5:1
F1 Help F2 Save F3 Open Alt-F9 Compile F9 Make F10 Menu

```

А.1.2 Текст программы

```

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#define n 3 /* kol-vo ja4eek */
double YR( double x)
{
    return (1.5*x);
}
int main ()
{
int i;
double G[n+2], L[n+2], x[n+2], y[n+2], J;
double AA,BB,A,B,Ln1,xn1, nu,yi,K,ybal;
clrscr();
G[0]=0.05;
y[0]=0;
Ln1=0.012;
xn1=0.22;
K=0.02;
nu=0.2;
A=0; B= xn1;
m1:

```

```

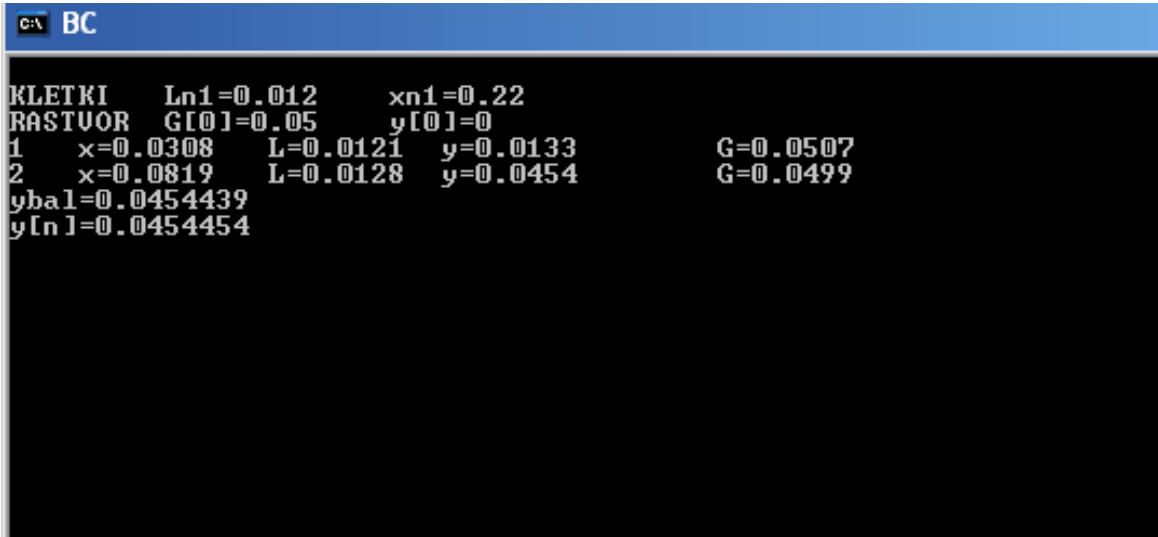
x[1]=(A+B)/2;
    printf("\nx1=%g",x[1]); getch();
L[1]=(Ln1*(1-xn1)+Ln1*nu)/(1-x[1]);
//    printf("\nL1=%g",L[1]); getch();
for (i=1;i<=n;i++)
{
//    printf("\n\nI=%i",i);
    AA=0; BB=1;
m2:
    y[i]=(AA+BB)/2;
//
//                                printf("\ny[i]=%g",y[i]);
getch();
    J=K*(YR(x[i])-y[i]);
//
//                                printf("\nJ=%g",J); getch();
    if(i<n) { G[i]=G[i-1]+J; L[i+1]=L[i]+J; }
    else { G[i]=G[i-1]+J-Ln1*nu; L[i+1]=L[i]+J-Ln1*nu; }
//
printf("\nG[i]=%g",G[i]);
//
printf("\nL[i+1]=%g",L[i+1]); getch();
    x[i+1]=(L[i]*x[i]+J)/L[i+1];
    if(x[i+1]<0) x[i+1]=0;
    if(x[i+1]>1) x[i+1]=1;
    yi=(G[i-1]*y[i-1]+J)/G[i];
//
//    if(yi<0) yi=0;
//
//    if(yi>1) yi=1;
//
printf("\nx[i+1]=%g",x[i+1]); getch();
    if(y[i]>yi) BB=y[i]; else AA=y[i];
    if(fabs(AA-BB)>1e-6) goto m2;
}
    ybal=(Ln1*xn1+G[0]*y[0]-L[1]*x[1])/G[n];
printf("\nybal=%g",ybal);

    printf("\ny[n]=%g",y[n]);
    if(ybal>y[n]) A=x[1]; else B=x[1];
    if(fabs(A-B)>1e-8) goto m1;
    printf("\nKLETKI Ln1=%g",Ln1); printf(" xn1=%g",xn1);
    printf("\nRASTVOR G[0]=%g",G[0]); printf(" y[0]=%g",y[0]);
for(i=1;i<=n;i++) {
    printf("\n%d x=%6.4lf L=%6.4lf y=%6.4lf
G=%6.4lf",i,x[i],L[i],y[i],G[i]);
}
printf("\nybal=%g",ybal); printf("\ny[n]=%g",y[n]);

```

```
    getch();  
    return 0;  
}
```

A.1.3 Результаты математического моделирования в программе



```
C:\> BC  
KLETKI Ln1=0.012 xn1=0.22  
RASTVOR G[0]=0.05 y[0]=0  
1 x=0.0308 L=0.0121 y=0.0133 G=0.0507  
2 x=0.0819 L=0.0128 y=0.0454 G=0.0499  
ybal=0.0454439  
y[n]=0.0454454
```


Приложение Б

Б.1 Общая характеристика производства.

Полное наименование: получение дизельного топлива с биодобавками

Мощность производства: 200 кг/ч

Метод производства. Технологический процесс получения смесового топлива на основе биодобавки из микроводоросли хлорелла состоит из следующих стадий: культивирование микроводорослей, концентрирование биомассы, дезинтеграцию клеток микроводорослей, сушку биомассы микроводоросли хлорелла, получение липидов, синтез биодизельного топлива, дистилляцию экстрагента, синтез биотоплива, получение смесового топлива.

Область применения: двигатели внутреннего сгорания, работающие на дизельном топливе.

Б.2 Общая характеристика получаемого топлива

Дизельное смесовое топливо состоит из смеси метиловых эфиров растительных масел с нефтяным дизельным топливом в соотношении 5:95. Топливо предназначено для использования в дизельных двигателях мобильной техники.

Б.3 Технологическая схема и описание технологического процесса (рисунок А3.1)

Спецификация и технологические потоки:

Из емкости (Е1) питательная среда Тамия 1 подается в фотобиореактор (ФБР) для культивирования. Через входной патрубок суспензию микроводоросли 3 тангенциально с помощью центробежного насоса (Н) вводят в ФБР. Через выходной патрубок суспензия микроводоросли 2 под углом 45 ° отправляется в смеситель газов (С), где происходит ее насыщение газовой смесью. Газовоздушная смесь, (воздух 6 и углекислый газ 5) подается компрессором (К) и углекислотным баллоном (Б). Для освещения используются светодиодные ленты. Для обогрева суспензии используется вихревая труба (ВТ).

Часть итоговой суспензии микроводорослей 4 используется как посевной материал для последующего культивирования. Отработанные газы 7 через штуцер

удаляются в верхней части реактора. Для циркуляции и перемешивания служит насос. Перемешивание суспензии осуществляется за счет барботирования газовой воздушной смесью и создания закрученного потока суспензией. Затем происходит отделение суспензии 8 от культуральной жидкости 10 в центрифуге (Ц1). Влажная биомасса 11 направляется на сушку (Су). Сухая биомасса 14 подвергается дезинтеграции в аппарате с электромагнитным полем (ABC1), с хаотически движущимися ферромагнитными частицами, воздействующими на сырье, в результате чего происходит разрушение клеточных оболочек. Далее проводят экстракцию биомассы 9 в трехступенчатом экстракторе (Э1-Э3) с закрученным потоком инертных тел экстрагентом 13. В отстойниках (О1-О3) полученная смесь 15а-15в расслаивается на биошрот 12а-12в и экстракт 13а-13в. Отгонку органического растворителя 17 осуществляют в дистилляторе (Д). Смесь 20 липидной фракция 18 и спиртового раствора алкоголята 19 направляются в аппарат для синтеза биодизельного топлива (ABC2). В аппарате (ABC2) под действием электромагнитного поля ферромагнитные частицы интенсивно перемешивают продукты реакции. Далее реакцию массу 21 отделяют от глицерина 25 в сепараторе (С) и очищают ортофосфорной кислотой 22 в резервуаре (Р1). Полученный метиловый эфир липидной фракции 26 направляют на смешение с дизельным топливом 27. Полученное дизельное топливо с биодобавками (смесевое топливо) 28 хранится в резервуаре (Р2).

Б.4 Материальный баланс основных стадий и нормы расхода основных видов сырья.

На стадию культивирования микроводоросли приходит: питательная среда (3 кг/ч), посевной материал (273,8 кг/ч), газозвудушная смесь (24,6 кг/ч), фильтрат (273,8 кг/ч). Материальный баланс и нормы расхода остальных стадий представлены в таблицах Б4.1 – Б.4.10.

Таблица Б 4.1 – Материальный баланс стадии дезинтеграции

Вход на стадию		Выход со стадии	
Состав, кг/ч	%, масс.	Состав, кг/ч	%, масс.

Суспензия микроводорослей 1369	100	Суспензия микроводорослей 1369	100
Всего: 1369	100	Всего: 1369	100

Таблица Б.4.2 – Материальный баланс стадии концентрирования

Вход на стадию		Выход со стадии	
Состав, кг/ч	%, масс.	Состав, кг/ч	%, масс.
Суспензия микроводорослей 1369	100	Влажная биомасса 1095	80
		Фильтрат 274	20
Всего: 1369	100	Всего: 1369	100

Таблица Б.4.3 – Материальный баланс стадии сушки

Вход на стадию		Выход со стадии	
Состав, кг/ч	%, масс.	Состав, кг/ч	%, масс.
Влажная биомасса 1095	100	Сухая биомасса 109,5	10
		985,5	90
Всего: 1095	100	Всего: 1095	100

Таблица Б.4.4 – Материальный баланс стадии экстракции

Вход на стадию		Выход со стадии	
Состав, кг/ч	%, масс.	Состав, кг/ч	%, масс.
Экстрагент 219	66,6	Экстракт 208,1	63,33
Биомасса 109,53	33,3	Биошрот 120,5	36,67
Всего: 328,6	100	Всего: 328,6	100

Таблица Б.4.5 – Материальный баланс стадии дистилляции

Вход на стадию		Выход со стадии	
Состав, кг/ч	%, масс.	Состав, кг/ч	%, масс.
Экстракт	100	Липиды 32,86	
		Экстрагент	
Всего:	100	Всего:	100

Таблица Б.4.6 – Материальный баланс стадии приготовления алкоголята

Вход на стадию		Выход со стадии	
Состав, кг/ч	%, масс.	Состав, кг/ч	%, масс.

Метанол 102,4	96,8	Спиртовой рас- твор алкоголята 105,78	100
Гидроксид калия 3,38	3,2		
Всего: 105,78	100	Всего: 105,78	100

Таблица Б.4.7 – Материальный баланс стадии метанолиза

Вход на стадию		Выход со стадии	
Состав, кг/ч	%, масс.	Состав, кг/ч	%, масс.
Спиртовой рас- твор алкоголята 105,78	76,3	Метиловые эфиры высших алифатиче- ских кислот (с гли- церином не очи- щенные) 138,64	100
Растительное масло 32,86	23,7		
Всего: 138,64	100	Всего: 138,64	100

Таблица Б.4.8 – Материальный баланс стадии разделения

Вход на стадию		Выход со стадии	
Состав, кг/ч	%, масс.	Состав, кг/ч	%, масс.
Метиловые эфиры высших алифатиче- ских кислот (с гли- церином не очи- щенные) 138,64	100	Метиловые эфиры высших алифатиче- ских кислот (не очи- щенные) 107,2	77,3
		Метанол 20,25 Глицерин 10,5 Гидроксид калия 0,69	14,60 17,60 0,50
Всего: 138,64	100	Всего: 138,64	100

Таблица Б.4.9 – Материальный баланс стадии очистки

Вход на стадию		Выход со стадии	
Состав, кг/ч	%, масс.	Состав, кг/ч	%, масс.
Метиловые эфиры высших алифатиче- ских кислот (не очи- щенные) 107,2	47,35	Метиловые эфиры высших алифатиче- ских кислот 200	46,9
		Ди- и моноацилгли- церины 1,28	0,30
Водный раствор фос- форной кислоты (0,1 н): Вода 118,86	52,50	Дигидрофосфат ка- лия 1,28 Вода 223,89	0,30 52,50

фосфорная кислота 0,339	0,15		
Всего: 226,4	100	Всего: 226,44	100

Таблица Б.4.10 – Материальный баланс стадии получения смесового топлива

Вход на стадию		Выход со стадии	
Состав, кг/ч	%, масс.	Состав, кг/ч	%, масс.
Метилловые эфиры высших алифатических кислот 200	5	Смесовое биодизельное топливо 4200	100
Нефтяное дизельное топливо 4000	95		
Всего: 4200	100	Всего: 4200	100

Б.5 Контроль и управление технологическим процессом получения дизельного смесового топлива

Б.5.1 На трех стадиях технологического процесса осуществляется контроль показателей качества соответствующих видов топлива:

1) биодизельного топлива – по EN 14214-2003

Таблица Б.5.1 – Требования Европейского стандарта EN 14214-2003

Параметры	Требования по стандарту DIN EN 14214	Методы испытаний топлива
Плотность при 15°C, г/см ³	0,860 - 0,900	EN ISO 3675
Температура вспышки, °C	не ниже 120	prEN ISO 2679
Температура замерзания, °C	-20	EN116
Сульфатная зольность, % (масс.)	0,02	ISO 3987
Содержание воды, мг/кг	500	EN ISO 12937
Содержание механических примесей, % (масс.)	24	EN 12662
Кислотное число, мг КОН/г	0,5	EN 14104
Содержание метанола, % (масс.)	0,2	EN14110
Содержание моноглицеринов, % (масс.)	0,8	EN 14105
Содержание диглицеринов, % (масс.)	0,2	EN 14105

Продолжение таблицы А.5.1

Содержание триглицеринов, % (масс.)	0,2	EN 14105
Содержание свободного глицерина, % (масс.)	0,02	EN 14105

Общее содержание глицерина, % (масс.)	0,25	EN 14105
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	3,5 – 5,0	EN ISO 3104
Содержание серы, мг/кг	не более 10	prEN ISO 20846
Йодное число, г I ₂ /100 г	не более 120	DIN EN 14214
Коксуемость 10 %-го остатка, %	0,3	EN ISO 10370
Цетановое число	не менее 51	EN ISO 5165
Окислительная стабильность при 110 °С, ч	не менее 6	EN 14103

2) нефтяного дизельного топлива – по ГОСТ Р 52368-2005

Таблица Б.5.2 – Требования к качеству нефтяного дизельного топлива по ГОСТ Р 52368-2005

Показатели по стандарту, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели
1. Фракционный состав – 96 % (об.) перегоняется при температуре не выше, °С	360
2. Цетановое число, не менее	48
3. Смазывающая способность, не более, мкм	460
4. Массовая доля серы, не более, мг/кг	350
5. Температура вспышки в закрытом тигле, не ниже, °С	40
6. Плотность, кг/м ³	840

3) дизельного смесового топлива

Таблица Б.5.3 – Требования к дизельному смесовому топливу

Наименование показателя	Вид топлива	
	В5	В20
Плотность при 15 °С, кг/м ³	830	840
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2,2	2,6
Содержание механических примесей	отс.	отс.
Температура вспышки, °С,	79	79
Температура застывания, °С,	-13	-8
Температура помутнения, °С,	-10	-6
Содержание воды	отс.	отс.
96 % перегоняется при температуре (конец перегонки), не выше, °С	335	331
Содержание серы, мг/кг	31,3	25,5

Приложение В

В.1 Эффективность работы (патенты, дипломы, акты внедрения)

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"КАЛУЖСКИЙ ИННОВАЦИОННЫЙ ЦЕНТР
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ"
(ООО «КИЦЭМ»)

248010, Калужская область, г. Калуга, ул. Комсомольская Роща, д. 39.
ИНН 4028051122, КПП 402801001, ОГРН 1124028002295, ОКПО 37829408

Для представления в диссертационный совет
ДМ 220.041.03 при ФГБОУ ВПО МичГАУ

А К Т

о внедрении результатов диссертационного исследования

Настоящим удостоверяется, что рекомендации, содержащиеся в диссертационном исследовании Мещеряковой Юлии Владимировны «Разработка технологического процесса получения биодобавок из липидных компонентов микроводоросли хлорелла для улучшения свойств дизельного топлива», использованы в ООО «КИЦЭМ» при совершенствовании опытно-промышленной установки для получения биодизельного топлива производительностью 600 кг/ч по исходному сырью, что позволило повысить уровень надежности работы устройства для промывки сырого биодизеля и довести его показатели качества до требуемого уровня, соответствующего нормативно-техническим документам.

Генеральный директор ООО "КИЦЭМ"

И.А. Кузнецов



Научный руководитель работы

С.А. Нагорнов

Разработчик аспирант ФГБНУ ВНИИТиН

Ю.В. Мещерякова


УТВЕРЖДАЮ
 Проректор по научно-инновационной деятельности
 федерального государственного бюджетного
 образовательного учреждения
 высшего профессионального образования
 «Тамбовский государственный технический университет»,
 Заслуженный деятель науки, д.т.н., профессор
 Дворецкий С. И.
 «17» марта 2015 г.




АКТ
 внедрения результатов исследований диссертационной работы
 на соискание ученой степени кандидата технических наук
 Мещеряковой Юлии Владимировны

Настоящий акт составлен в том, что материалы исследований Мещеряковой Юлии Владимировны «Разработка технологического процесса получения биодобавок из липидов компонентов микроводоросли хлорелла для улучшения свойств дизельного топлива», в частности, зависимости накопительного культивирования микроводоросли хлорелла в трубчатом фотобиореакторе; оптимальные условия культивирования микроводоросли *Chlorella vulgaris* ИФР № С-111; подбор питательной среды Тамийя с увеличенным содержанием нитрата калия, температуры 31-36°C при концентрации углекислого газа 4-7% и освещенности 10·10³лк, используются кафедрой «Технологии и оборудование пищевых и химических производств» с целью обучения студентов ФГБОУ ВПО «ТГТУ» в г. Тамбове по направлению подготовки 240700 «Биотехнологии».

Зав. кафедрой «Технологии и оборудование
 пищевых и химических производств», д.т.н.,
 доцент

 Дворецкий Д. С.

Аспирант ФГБНУ ВНИИТиН

 Мещерякова Ю.В.

Утверждаю
 Директор
 ФГБНУ ВНИИТиН
 А.Н. Зазуля
 _____ 2015 г.



Утверждаю
 Директор Тамбовского филиала
 ЗАО «АгроГард»
 С.В. Левченко
 «29» _____ 2015 г.



АКТ

О ВНЕДРЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Мы, нижеподписавшиеся представители ФГБНУ ВНИИТиН – и.о. заведующего лабораторией организации нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов к.т.н. Корнев А.Ю., старший научный сотрудник к.т.н. Бусин И.В., младший научный сотрудник Мещерякова Ю.В. с одной стороны и представители Тамбовского филиала ЗАО «АгроГард» ООО «Никольское» – главный инженер Гриднев С.А., заместитель главного инженера Кузнецов А.Н., ведущий инженер отделения Шиленин В.В. составили настоящий акт о том, что в 2015 году в ООО «Никольское» проходили эксплуатационные испытания смесового дизельного топлива, полученного сотрудниками ФГБНУ ВНИИТиН в рамках выполнения исследований по заданию **«Разработать инновационную технологию получения биодизельного топлива из возобновляемых энергетических ресурсов, включая микроводоросли».**

Проведенные наблюдения показали снижение дымности и токсичности отработанных газов в среднем на 9 %. Поломок и простоев техники, связанных с использованием испытуемого смесового топлива не зафиксировано. Результаты испытаний свидетельствуют о перспективности использования смесового дизельного топлива, получаемого по технологии, разработанной в ФГБНУ ВНИИТиН.

Представители ФГБНУ ВНИИТиН

_____ Корнев А.Ю.
 _____ Бусин И.В.
 _____ Мещерякова Ю.В.

Представители ООО «Никольское»

_____ Гриднев С.А.
 _____ Кузнецов А.Н.
 _____ Шиленин В.В.

КРЕСТЬЯНСКО-ФЕРМЕРСКОЕ
ХОЗЯЙСТВО «Наседкин Сергей
Анатольевич»

393293, Российская Федерация,
Тамбовская область, Рассказовский район,
с. Телешовка
тел. 8(47531)63-043/факс или e-mail
от _____ № _____

А К Т
внедрения результатов исследований
Мещеряковой Юлии Владимировны

Настоящий акт составлен в том, что материалы исследований Мещеряковой Юлии Владимировны «Разработка технологического процесса получения биодобавок из липидных компонентов микроводоросли хлорелла для улучшения свойств дизельного топлива», используются на протяжении 2014-2015 гг. в КФХ «Наседкин Сергей Анатольевич» (393293, Тамбовская область, Рассказовский район, с. Телешовка), где проходили испытания дизеля 4Ч 11/12,5 и его модификаций (Д-240, Д-242, Д-243), при их эксплуатации на дизельном смесевом топливе, полученном из липидов микроводоросли хлорелла, технологию производства которого разработала Ю.В. Мещерякова. Исследование таких характеристик дизеля, как максимальная тяговая мощность на различных передачах, скорость движения при максимальной тяговой мощности и при холостом ходе на различных передачах, способность преодолевать кратковременные перегрузки без перехода на пониженную передачу, характер изменения тяговой мощности в области ее максимума на каждой передаче, дымности отработавших газов в производственных условиях показали вполне удовлетворительные результаты, свидетельствующие о перспективности использования дизельного топлива, полученного по технологии, разработанной Ю.В. Мещеряковой, при эксплуатации автотракторной техники.

И.П. Глава КФХ «Наседкин Сергей Анатольевич» _____ С.А. Наседкин
« 15 » _____ июля 2015 г.



Соискатель ФГБНУ ВНИИТиН

_____ Ю.В. Мещерякова



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2555554

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИПИДОВ ИЗ БИОМАССЫ

Патентообладатель(ли): *Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014133194

Приоритет изобретения **12 августа 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **08 июня 2015 г.**

Срок действия патента истекает **12 августа 2034 г.**

Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 555 554** (13) **C1**

(51) МПК

C12P 7/64 (2006.01)

C12N 1/10 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014133194/10, 12.08.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.08.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.08.2014

(45) Опубликовано: 10.07.2015 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2388812 C1, 10.02.2010. SU 1586771
A1, 23.02.1990. RU 2177356 C2, 27.12.2001. WO
2010045392 A1, 22.04.2010

Адрес для переписки:

392022, г. Тамбов, пер. Ново-Рубежный, 28, ГНУ
ВНИИТиН Россельхозакадемии, Зазуле А.Н.

(72) Автор(ы):

Нагорнов Станислав Александрович (RU),
Дмитриев Вячеслав Михайлович (RU),
Мещерякова Юлия Владимировна (RU),
Ликсутина Анна Павловна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное научное учреждение
Всероссийский научно-исследовательский
институт использования техники и
нефтепродуктов Российской академии
сельскохозяйственных наук (ГНУ
ВНИИТиН Россельхозакадемии) (RU)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИПИДОВ ИЗ БИОМАССЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области переработки биомассы. Предложен способ извлечения липидов из биомассы. Способ включает разрушение клеточных оболочек микроводорослей *Chlorella* в вихревом электромагнитном поле ферромагнитными частицами с последующей экстракцией липидной фракции. Экстрагирование

липидной фракции осуществляют в многоступенчатом экстракционном аппарате с закрученным потоком инертных тел, с использованием органического растворителя. Изобретение позволяет сократить время экстракции и увеличить выход липидной фракции из биомассы микроводорослей. 2 табл.

RU 2 555 554 C 1

RU 2 555 554 C 1



ДИПЛОМ

НАГРАЖДАЕТСЯ
 ПОБЕДИТЕЛЬ КОНКУРСА ДОКЛАДЧИКОВ
 VII Международной научно-инновационной
 молодежной конференции
 «Современные твердофазные технологии:
 теория, практика и инновационный менеджмент»

Мещерякова Юлия Владимировна

Ректор
 ФГБОУ ВПО «ИТМО»



М.Н. Краснянский

Шамбов 2015



**Участника
международной научной
конференции**

AKTUALNE PROBLEMY
NOWOCZESNYCH NAUK

Przemysl, Poland

07 - 15 июня
2015

Секция:
Химия

Авторы:

Нагорнов С.А., Романцова С.В., Корнев
А.Ю., Мещерякова Ю.В., Ерохин
И.В.

Доклад на тему:

Извлечение фракции триацилглицеринов
микроводорослей как сырья для
производства биотоплива

Председатель оргкомитета
dr hab. Jerzy Ciborowski

J. Ciborowski

NAUKA I STUDIA SpA z o.o.
ul. Krakowska 7, 37-710 Przemysl
NIP 736320485 PL, tel. 016 476 10 19

СЕРТИФИКАТ № 5029

Настоящий сертификат подтверждает, что

Белова Юлия Владимировна

с 24 по 26 августа 2011 года прошла обучение

в Международном инновационном лагере

по направлению

“Биоэнергетика и экоинновации”

Директор НОУ «РЦУК»



О.И. Лаптева

г. Премисль - 2011