

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему Совершенствование технологии получения альтернативной
энергии из растительного сырья

Студент

К. А. Прудко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент, В.С. Гончаров

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Консультант

И.Ю. Усатова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Аннотация

Бакалаврская работа посвящена разработке технологии получения биодизеля из сине-зеленых водорослей.

Бакалаврская работа состоит из пояснительной записки на 57 страницах, введения, теоретической и технологической частей, включающих 20 рисунков, 4 таблиц, списка из 38 ссылок, включающего 12 иностранных источников.

Объектом бакалаврской работы является установка переработки микроводорослей в биодизель.

В первом разделе рассмотрены существующие технологии получения альтернативных источников энергии из растительного сырья. Представлены основные виды растительного сырья, используемые для получения источников энергии. Проведен патентный поиск по существующим технологиям использования растительного сырья в производстве топлив.

Втором разделе посвящена возможностям использования сине-зеленых микроводорослей в процессе получения биодизеля. Описано негативное влияние сине-зеленых водорослей на объекты окружающей среды. Проведен патентный поиск по методам улавливания и сбора сине-зеленых водорослей, а также способов переработки их в биодизель.

В третьем разделе предложена установка улавливания сине-зеленых водорослей на р. Волга г.о. Тольятти. Также предложена технологическая схема установки переработки масла водорослей в биодизель. Произведен расчет материального баланса. Подобран основной аппарат переэтерификации.

Abstract

Bachelor's work is devoted to the development of technology for producing biodiesel from blue-green algae. The graduation work consists of an explanatory note on 57 pages, an introduction, theoretical and technological parts including 20 figures, 4 tables, a list of 38 references including 12 foreign sources.

The object of bachelor's work is the installation of processing microalgae into biodiesel.

The first chapter deals with the existing technologies for obtaining alternative energy sources from plant raw materials. The main types of plant raw materials used for obtaining energy sources are presented. The patent search on the existing technologies of plant raw materials use in fuel production is carried out.

The second chapter is devoted to the possibilities of using blue-green microalgae in the process of biodiesel production. The negative influence of blue-green algae on environmental objects is described. The patent search on methods of capture and collection of blue-green algae, and also ways of their processing into biodiesel is carried out.

In the third chapter, a blue-green algae capture facility is proposed on the Volga River, Togliatti. The technological scheme of the algae oil processing plant into biodiesel has also been proposed. The calculation of material balance has been made. The main unit of reheterification has been selected.

Содержание

Введение.....	5
1. Анализ технологий получения альтернативной энергии.....	7
1.1. Альтернативная энергетика.....	7
1.2. Растительное сырьё.....	14
1.3. Патентный поиск.....	24
2 Использование сине-зеленых водорослей в качестве альтернативного источника энергии.....	27
2.1 Отрицательное влияние сине-зеленых водорослей на окружающую среду.....	27
2.2 Возможность использования сине-зеленых водорослей в качестве сырья процесса получения биотоплива.....	30
2.3 Преимущество получения биодизельного топлива перед традиционным топливом.....	35
2.4 Патентный поиск.....	38
3 Технологическая часть.....	44
3.1 Выбор и описание технологии очистки водоемов от сине-зеленых водорослей.....	44
3.2 Выбор технологической схемы процесса получения биотоплива из водорослей.....	46
3.3 Материальный баланс стадии переэтерификации.....	48
3.4 Расчет основных размеров переэтерификации.....	50
Заключение.....	52
Список используемых источников.....	53

Введение

Актуальность работы. Альтернативная энергетика включает в себя сельскохозяйственное и лесохимическое сырье. К его достоинству можно отнести возобновляемость. Процессы переработки растительного сырья имеют глубокие исторические корни. Огромное значение для развития человечества сыграло использование древесного угля для производства металлов, выделение смол.

С химической точки зрения растения являются углеродсодержащим сырьем. Кроме того, в них содержатся как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные органические соединения.

Низкомолекулярные соединения называются экстрактивными, т.к. могут быть выделены с помощью растворителей без особых изменений структуры. Их делят на две группы:

1. Липофильные соединения, обладающие свойствами, которые обеспечивают гидрофобность/растворимость в неполярных органических адсорбентах. Вместе с тем они крайне сложно растворяются в воде. К ним относятся изопреноиды и жиры. К изопреноидам относят соединения, предшественником которых при биосинтезе является производное изопрена (изопентенилпирофосфат).
2. Гидрофильные вещества, т. е. растворимые в полярных органических растворителях и воде.

Основными высокомолекулярными соединениями растений являются: целлюлоза, гемицеллюлоза, крахмал, пектин, лигнин, дубильные вещества, белки.

Преимущества растительного сырья: доступность и низкая цена; экологически безопасное производство; цикличность, небольшой процент отходов; несложная и менее материалоёмкая технология изготовления; биоразлагаемость и лёгкая утилизация промежуточных и готовых продуктов.

И это не весь список преимуществ, которыми обладает растительное сырьё и производство, основанное на нём.

Цель работы – совершенствование технологии получения альтернативной энергии из растительного сырья.

Задачи:

- изучить существующие технологии получения альтернативных источников энергии из растительного сырья;
- рассмотреть возможность использования сине-зеленых микроводорослей в производстве биодизеля;
- представить патентный поиск;
- предложить технологию улавливания сине-зеленых водорослей с поверхности водоемов;
- разработать технологию переработки водорослей в биодизель;
- произвести технологические расчеты.

1. Анализ технологий получения альтернативной энергии

1.1. Альтернативная энергетика

Гипотетически источником энергии является чистый в экологическом смысле восполняемый запас, позволяющий при его превращениях добывать тепло, либо электроток, которые крайне необходимы всему человечеству на ежедневной основе. К числу таких запасов исследователи относят все хорошо знакомые в современных условиях формы природных водосборников, солнце и ветер, тепло из недр планеты, биотопливо и обогащенное вторичное сырье. Гипотетические запасы энергии отличаются от традиционных энергоресурсов великолепным потенциалом самообновления. Кроме того их эффективность значительно выше, а стоимость меньше. К тому же экологический аспект не нуждается в пристальном внимании [1].

Биотопливо необходимо подвергнуть классификации. Однако, перед этим важно учесть агрегатное пребывание и соотнесение данного вида сырья с одной из трех групп.

Материалы 1 группы включают представителей классического сельского хозяйства. В качестве пример можно отметить сахарную свеклу [2].

Специфика материалов 1 группы заключается в максимальном содержании крахмала, сахара и жира в их представителях. Стоит заметить, что крахмал и сахар в процессе многоуровневого обогащения трансформируются в этиловый биоспирт и жидкое моторное биотопливо (биодизель).

Материалы 2 группы включают представителей растительного мира, таких как лесоматериалы, трава и несъедобные отходы культурных саженцев, в которых содержатся целлюлоза либо лигнин.

В качестве ярких представителей материалов 2 группы выступают самые древние растения планеты Земля – водоросли, которые обладают максимальной концентрацией масла. Культивация материалов 2 группы нуждается в гораздо меньших усилиях и затратах в отличие от рассмотренных выше материалов 1 группы. Данные материалы обладают крайне высокой эффективностью, поскольку, например, при их сжигании образуется биологический газ. Несоввершенством материалов 2 группы является потребность в большом количестве земляных ресурсов [3].

Материалы 3 группы включают стремительно формирующиеся водоросли с максимальной концентрацией масла. Подобные представители в основном насаждаются в искусственных водосборниках [4].

Касательно агрегатного состояния биологического топлива стоит отметить, что он помимо жидкого состояния, также может принимать твердое, либо газообразное.

Часто встречающейся формой биологического топлива являются традиционные дрова.

Твердое биологическое топливо также может быть представлено горючим торфом или биологическим углем или топливными гранулами и брикетами.

Классическое моторное топливо – это жидкий продукт, полученный в результате обогащения растительного сырья, на котором основан функционал двигателей внутреннего сгорания [5]. Представителями моторного топлива являются: биоспирты (биометанол и биоэтанол, а также биобутанол), биодизель, диметиловый эфир.

В качестве газообразного биологического топлива необходимо рассматривать биологический газ и биологический водород.

С целью получения биологических топливных брикетов задействуется методика обогащения каловых масс птиц и животных. Необходимая масса подсушивается и комплектуется в брикеты. Далее в результате процесса

подготовки указанные материалы применяются в качестве обогревателей жилых площадей и заводских территорий [6].

Готовые топливные гранулы содержат древесные щепки, ореховую скорлупу, лузгу семян подсолнечника, опилки и древесную кору. Первый этап обработки заключается в измельчении указанных ингредиентов до состояния муки и подсушивании, после чего осуществляется прессование. Для достижения гранулирования нужно применить сжатие массы посредством повышенного давления и высоких температур. При сжатии выделяется лигнин, имеющий клеевую природу. В результате формируются топливные брикеты долей зольности менее 3%.

Методика добывания горючего торфа достаточно проста: сначала торф перевозится на перерабатывающее предприятие, далее просеивается, затем осуществляется его сушка, а финальной стадией является прессование торфяной массы. Брикеты из горючего торфа с успехом применяются для обогрева жилых площадей и производственных территорий [7].

Страны Европы производят древесную щепу, сжигаемую на ТЭЦ, по отлаженной методике. Для этого применяются лесозаготовительные шредеры. Основным материалом выработки щепы являются лесозаготовительные отходы: кора, сучья деревьев, пни и мелкие ветви.

Биологический уголь образуется путем подогрева древесных и растительных отходов без применения кислорода [8]. Методика химического отжига древесных материалов принято обозначать классическим названием пиролиз. Страны Запада успешно применяют методику торрефакции, где производится отжиг древесины. В результате формируются гранулы биологического топлива с максимальной объемной долей теплосодержания.

Наиболее популярный вид биологического топлива в современных условиях – дрова. Их получают из вырубки быстрорастущих лесов и кустарников, а также таких порослевых трав, тополя, кукурузы и акации. Важно отметить специфику посадки лесных массивов, предназначенных для получения дров: при высадке практикуется шахматная, междурядная либо

квадратно-гнездовая технология распределения саженцев деревьев и кустарников. Срок подготовки лесного массива для вырубki составляет до 6 лет в среднем. Развитые страны практикуют обслуживание огромных территорий быстрорастущих тополевых и ивовых деревьев. Вместе с тем, например, в Северной Индии, под вырубку отводятся большие площади земли, где высаживаются в основном эвкалипт и тополь.

Биологический этиловый спирт представляет собой пример классического биологического топлива, аналогичного бензину. Данный продукт является лидером в списке моторного топлива биологического свойства. В основном биологический этиловый спирт необходим для функционала автомобильного двигателя, хотя в 21 в. данный продукт успешно применяется в качестве каминного топлива [9].

При смешивании бензина и биоэтанола образуется смесь, обладающая рядом уникальных характеристик. Главным образом, такая смесь увеличивает мощность автомобильного мотора, при этом, не перегревая его и не образуя копоти и дыма.

Применение биоэтанола в виде каминного топлива отражает высокие экологические коэффициенты по сравнению с обычными дровами. Это выражено в выделении минимального количества углекислоты и отсутствии копоти и дыма. В указанном качестве биоэтанол применяется даже в квартирах многоэтажных зданий.

Чтобы выделить этанол, необходим крахмалосодержащий, целлюлозосодержащий либо сахаросодержащий продукт.

Сахар или крахмал, очевидно, присутствует в плодах и стеблях кукурузы, картофеля, батата, ячменя, различных зерновых, а также в сахарной свекле и сахарном тростнике. При этом, необходимо заметить, что получение этилового спирта из сахарного тростника наиболее выгодно.

В современных условиях биологический этиловый спирт выделяют посредством спиртового брожения в микробиологии и расщеплением этилена в синтетической методике.

Процесс брожения обеспечивает 15% концентрацию биологического этанола, который затем подвергается очищению и обогащению путем дистилляции [10].

В промышленности биологический спирт выделяется путем гидролиза из целлюлозы. Далее применяется спиртовое брожение.

Далее будет описана методика использования биологического метанола в виде моторного топлива в моторах внутреннего сгорания. Общий объем применения материала в указанном качестве для автомобилей легкового и грузового профиля ориентировочно равен 20%. Благодаря манипуляциям с биометанолом стала возможна реализация оригинального жидкостного угля «метакол», являющегося гипотетическим вариантом топочному мазуту. Однако, в отличие от него, метакол вмещает больше энергии и не нуждается в применении специфичных котлов. Яркими преимуществами метакола являются минимальные выбросы в атмосферу CO_2 , а также потенциал утилизации органических остатков. Отрицательными характеристиками использования метакола является бесцветный огонь, опасный в аварийном ключе, а также ввиду травления внутренних карбюраторных и алюминиевых резервуаров.

Методика выделения биологического спирта на сегодняшний день достаточно нестройна. Крайне выгодным направлением производства биометанола является биохимическая трансформация фитопланктона, включающая 2 основные стадии: брожение и окисление.

Плюсы указанной методики очевидны: отсутствует необходимость в использовании пресной воды и земли.

Области использования биологического метанола: автомобильная отрасль, химические предприятия.

Биодизель – это материал, выделенный из биологических материалов на базе животного и растительного масла и его производных[11].

Важно отметить, что биодизель имеет массу преимуществ [12]:

- а) оптимальную смазку, что крайне важно для срока функциональной службы мотора внутреннего сгорания;
- б) утилизируется без вреда окружающей среде;
- в) в составе отсутствует сера;
- г) не имеет зависимости от качества почвы;
- д) отходы биологического дизеля успешно применяются в кормлении скота.

Во всех уголках мира биодизель производят из рапса, а также сои, масел (касторового, кокосового и пальмового), ятрофы.

В 21 в. исследователи беспрестанно совершенствуют методику выделения биодизеля из простейших и быстрорастущих водорослей. Ученые утверждают, что 1 акр почвы обеспечивает около 2500 литрами пальмового масла, а водная гладь в этом смысле дает более 3500 баррелей биологической нефти.

Диметиловый эфир соотносится с биотопливом, которое имеет самые благоприятные экологические прогнозы в смысле отсутствия дополнительных очищающих процессов [13]. Автомобильный двигатель внутреннего сгорания, запускаемый с помощью диметилового эфира, выпускается передовиками отечественного автомобильного производства на предприятии «КАМАЗ», китайцам на «SAIC Motor» и европейцами на «Nissan» и «Volvo».

Биологический газ зачастую применяется в качестве альтернативы природному газу. Это соединение CH_4 и CO_2 . Из биологического газа успешно можно выделять электротоки либо применять его для замены топлива. Методика выделения биологического газа заключается в распаде сложных органических продуктов путем бактериального воздействия. Такая методика называется метановым брожением. Финальным продуктом указанной методики выступает биологический газ и органическое удобрение.

Сырьевая основа для получения биологического газа включает список следующих органических продуктов [14]:

- молочная сыворотка (сладкая либо соленая);
- остатки от выделения биодизеля;
- продукт виноградного отжима, а также продукция овощного и фруктового отжима;
- картофельные очистки;
- остатки от выделения крахмала и патоки;
- остатки на производственном предприятии чипсов;
- рыбные и скотные остатки на забойных предприятиях;
- пивная дробина;
- фекальные осадки;
- зерновая барда;
- птичий помёт и навоз.

Биологический газ выделяется, в том числе, из силоса и водорослей. Вместе с тем биологический газ производят путем сбора мусорного газа. Верная расстановка приоритетов при сборе мусорного газа позволяет освобождать крупные города от скопления нечистот, что в значительной мере улучшает экологический фон регионов.

Основополагающей задачей предприятий биологического газа представляется нормализация экологии. И уже затем специалисты производства биологического газа работают в ключе выработки электротоков и тепловой энергии [15, 16].

В современных условиях около 50% европейских птицефабрик обогреваются биологическим газом. Важно отметить, что 1 т. навоза КРС дает более 65 м³ биологического газа. Имеют место факты производства автобусов, работающих на биологическом газе.

Биологический водород – это газообразное вещество, выделенное путем биохимической или термохимической реакции из биологического продукта [17].

Биохимическая реакция представляет собой процедуру распада биологического продукта путем воздействия специфических бактерий.

Термохимическая реакция осуществляется в условиях высокотемпературного нагревания биомассы, исключая кислород. В процессе выделяется водород, углекислый газ и метан.

Одна из методик выделения водорода основана на канализационных нечистотах или морских вод, воздействие на которые осуществляют, например, такие водоросли, как *Chlamydomonas reinhardtii*.

Водород крайне осторожно используется в промышленности. Причина – формирование взрывоопасной гремучей смеси.

Воздействие биологического топлива на экологию неоднозначно. Разумеется, наличествуют критические замечания «зеленых». Однако, вместе с тем, с каждым годом спрос вырастает. Применение биологического газа выгодно многим. Поэтому основные поставщики деревянных брикетов и гранул увеличивают торговые обороты, что ведет к росту погубленных деревьев, кустарников и зелени [18]- [19].

Главным интригующим моментом стоит отметить споры вокруг отсутствия углекислого газа в биоэнергетике.

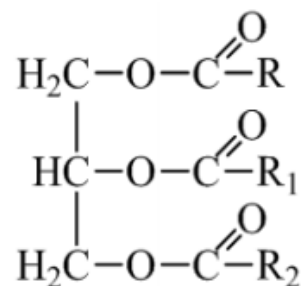
В данном исследовании будет рассматриваться преимущественно растительное сырьё.

1.2. Растительное сырьё

Жиры (триглицериды) – это природные органические соединения, которые представляют собой полные сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина и одноосновных высших / средних кислот [20].

Масла – это жиры растительного происхождения, представляющие собой сложные эфиры глицерина, а также непредельных карбоновых кислот.

Основными компонентами жиров и масел являются смешанные триглицериды жирных кислот C_{16} и C_{18} общей формулы (рисунок 1):



R, R₁, R₂ – радикалы жирных кислот

Рисунок 1 - Общая формула триглицеридов жирных кислот

Растительные масла используются преимущественно в пищу. В производстве повсеместно проводят гидролиз жиров; используется перегретый пар при температурах, равных 200 – 225 градусам и давлении от 20 до 25 атмосфер.

В случае гидролиза щелочей – омылении – получают соли кислот, именуемые мылами, соли натрия – твёрдые мыла, соли калия – жидкие.

Самым большим источником по запасам сырья считается лес. Большую часть древесины потребляет, конечно же, строительная промышленность. Помимо этого, лес используется и как топливо.

Путём переработки веществ из древесины можно получить самые разные продукты (рисунок 2).

По примерным оценкам мировые разведанные запасы нефти приблизительно эквивалентны запасам древесины нашей планеты, но нельзя забывать, что ресурсы нефти быстро истощаются, в то время как запасы древесины возможно восполнить в результате естественного прироста.



Рисунок 2 - Общая схема химической переработки древесины в целлюлозно-бумажном производстве [18]

Древесина состоит по большей части из органических веществ (99 % общей массы). Результатом отжига является зола, как известно, имеющая кластер химических элементов.

Кальций, калий, магний и натрий образуют:

- 1) целлюлозу;
- 2) лигнин;
- 3) гемицеллюлозу.

Целлюлоза - важнейший полисахарид и природный полимер. Альдегидные и спиртовые гидроксильные группы образуют гликозидную связь [9].

Формула целлюлозы – $(C_6H_{10}O_5)_n$, где n – степень полимеризации, принимающая любое значение от 6000 до 14000 (рисунок 3).

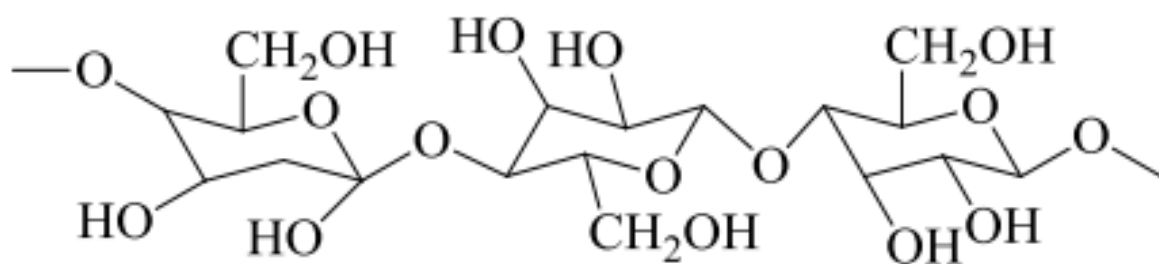


Рисунок 3 - Структурная формула целлюлозы [9]

Ряд конкретных химических веществ (к примеру, простые эфиры, сложные эфиры) позволяет получить химическая переработка.

Для целлюлозы характерна способность к размолу, развитию в ходе процесса размола механических прочностных характеристик листа бумаги [6].

Лигнин же – это ароматическая часть древесины, это смесь полимеров близкого строения ароматической (фенольной) природы; мономерные звенья образуют макромолекулы, название этих звеньев – фенилпропановые структурные единицы. Если обратиться к цифрам, то содержание лигнина колеблется в среднем от двадцати до тридцати процентов [11].

Лигнин содержит гораздо больше углерода и гораздо меньше кислорода, нежели сама целлюлоза. Лигнин не отличается химической устойчивостью, для него характерно растворение при нагревании в щелочах, в водных растворах сернистой кислоты [5].

Приблизительная брутто-формула лигнина – $(C_{31}H_{34}O_{11})_n$.

Ценным продуктом химической переработки лигносульфонатов (водорастворимых сульфопроизводных лигнина) считается ванилин. Он нашёл применение в пищевой промышленности, при приготовлении медицинских препаратов и при производстве парфюмерии. В настоящее время мировое производство ванилина составляет примерно 2 миллиона английских фунтов, причём около 70 процентов его получают из лигнина.

На основе ванилина и ванилиновой кислоты синтезируется много ценных производных, сложных эфиров и других органических продуктов. Было определено, что этилванилат, к примеру, менее токсичен для человеческого организма, чем известный бензоат натрия, но в то же время весьма токсичен для микроорганизмов. Он нашёл применение в качестве консерванта для пищевых продуктов и в медицине в качестве профилактического средства от солнечных ожогов и при лечении грибковых заболеваний кожи. В дальнейшем из ванилина были получены сотни родственных соединений, например, такие как ацетованиллон, сириновый альдегид, сириновая кислота, 5-карбоксиванилин и ещё целый ряд соединений.

В Австрии налажено производство новых фармацевтических препаратов из ванилина, например, диэтиламид ванилиновой кислоты, который в пятнадцать раз активнее «найстемайда» по своему действию на дыхание и кровяное артериальное давление. Диэтиламид ванилиновой кислоты успешно использовали многие страны Европейского союза в случаях с острым нарушением кровообращения, отравлениями барбитуратами и при необходимости вывода человек из состояния наркоза. Этот препарат особенно активен при общих нарушениях кровообращения при преждевременных родах [9].

Гемицеллюлоза – это, по сути, целая группа полисахаридов, в которую входят пентозаны $(C_5H_8O_4)_n$, а также такие соединения, как гексозаны $(C_5H_{10}O_5)_n$ [1].

Нецеллюлозные полисахариды клеточных стенок также принадлежат группе гемицеллюлозы. Они способны расщепляться в водном растворе щелока и без труда подвергаются гидролизу [12].

Гемицеллюлозы в отличие от целлюлозы не нашли широкого обширного использования, поскольку их выделение в чистом виде весьма осложнено. Основная масса полисахаридов гемицеллюлоз будет использована опосредованно без предварительного выделения.

Главные способы применения гемицеллюлозы:

- 1) получение моносахаридов в результате химической переработки;
- 2) микробиологическая переработка получаемых моносахаридов с получением дрожжей для корма, этанола, ацетона, лимонной кислоты, а также ряда других;
- 3) механико-химическая переработка с применением гемицеллюлоз и продуктов их неполного гидролиза в качестве связующих материалов при синтезе древесных пластиков или же плит;
- 4) гумификация всех отходов лесопиления и обработки деревьев культурами грибов и термофильными бактериями для создания гумусообразных материалов;
- 5) повышение питательности грубых растительных кормов;
- 6) совместное выделение с техническими целлюлозами (целлюлоза высокого выхода, полуцеллюлоза).

Сахаристые вещества – представители самого важного класса органических веществ – речь идёт об углеводах. Углеводы представляют собой первичные продукты фотосинтеза и иные исходные продукты биологического синтеза других веществ в растениях (органические кислоты, а также аминокислоты). В животной клетке содержание углеводов обычно находится в пределах одного – двух процентов, в растительной же клетке оно может достигать в некоторых случаях 85 % и даже 90 % от общей массы сухого вещества.

Моно- и полисахариды составляют две основные группы углеводов. Общая формула и тех, и других – $C_m(H_2O)_n$. Если речь идёт о моносахаридах, то нужно понимать, что соотношение между «m» и «n» будет следующим: $m = n$. Если же речь идёт о полисахаридах, то соотношение уже будет $m > n$ [5].

Моносахариды – это простые углеводы, не способные подвергаться гидролизу. Они могут иметь четыре, пять, шесть и даже более атомов углерода.

По характеру имеющихся функциональных групп моносахариды можно разделить на альдозы (рис. 4, а) или кетозы (рис. 4, б), в то же время и те, и другие являются многоатомными спиртами. Самые важные из них – это рибоза, ксилоза, глюкоза, фруктоза, галактоза.

Структурные формулы многоатомных спиртов на рисунке 5.

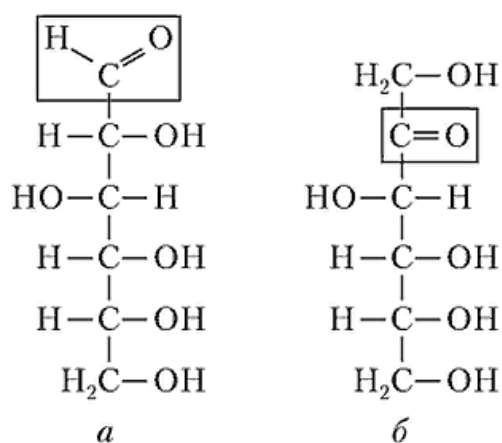


Рисунок 4 - Структурные формулы глюкозы (а) и фруктозы (б)

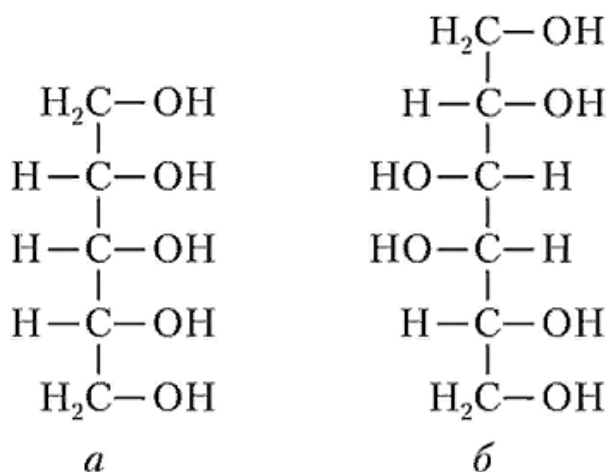


Рисунок 5 - Структурные формулы многоатомных спиртов: рибитол (а) и галактитол (б)

В медицине моносахаридам нашлось широкое применение. Глюкозу применяют и для получения аскорбиновой кислоты (широко известной как витамин «С»).

Полисахариды по своей структуре делятся на две группы. К первой группе относятся сахараиды, состоящие из малого количества фрагментов моносахаридов, – олигосахариды [5].

Олигосахариды будут составлять промежуточную группу между моносахаридами и полисахаридами.

Димеризация моносахаридов при участии глюкозид-группы приводит к образованию дисахаридов. «Голова к хвосту» или «голова к голове» – это способы связывания моносахаридных остатков.

Мальтоза образована из двух остатков D-глюкопиранозы (рисунок 6):

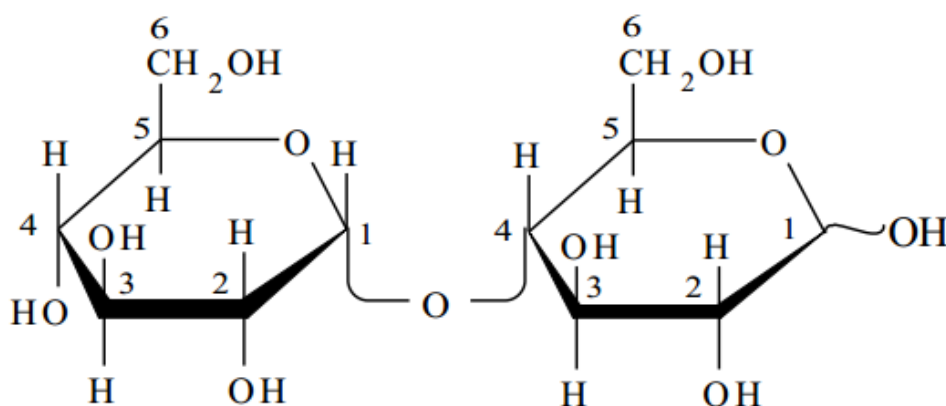


Рисунок 6 - Структурная формула мальтозы [18]

Сахароза состоит из остатков α -D-глюкопиранозы и β -D-фруктофуранозы, соединённых полуацетальными гидроксилами (рисунок 7):

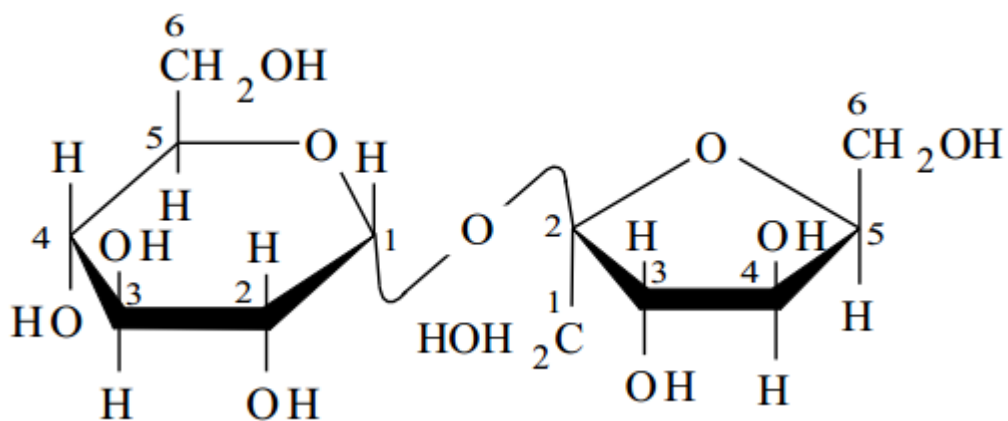


Рисунок 7 - Структурная формула сахарозы

Дисахариды используются как наполнитель на фармацевтических предприятиях.

Дисахариды применяются и для изготовления питательных сред, например, при производстве пенициллина.

Высокомолекулярные полисахариды составляют вторую группу полисахаридов. Их также именуют полиозами.

Полиозы – высокомолекулярные соединения, которые состоят из большого количества моносахаридных остатков, соединённых гликозидными связями. Общая формула всех без исключения полисахаридов – $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Порядок моносахаридных звеньев, а также длина и степень разветвления цепей определяют устройство макромолекул. Молекулярная масса полисахаридов принимает значения в широких диапазонах: несколько 1 000 – несколько 1 000 000. Подавляющее число полисахаридов составляет надмолекулярные структуры.

Полисахариды, которые образованы из моносахаридных звеньев одного типа, называются гомогликаны, а те, что образованы из разных – гетерогликаны. Оба полимера могут быть как линейными, так и разветвлёнными (рисунок 8, 9).

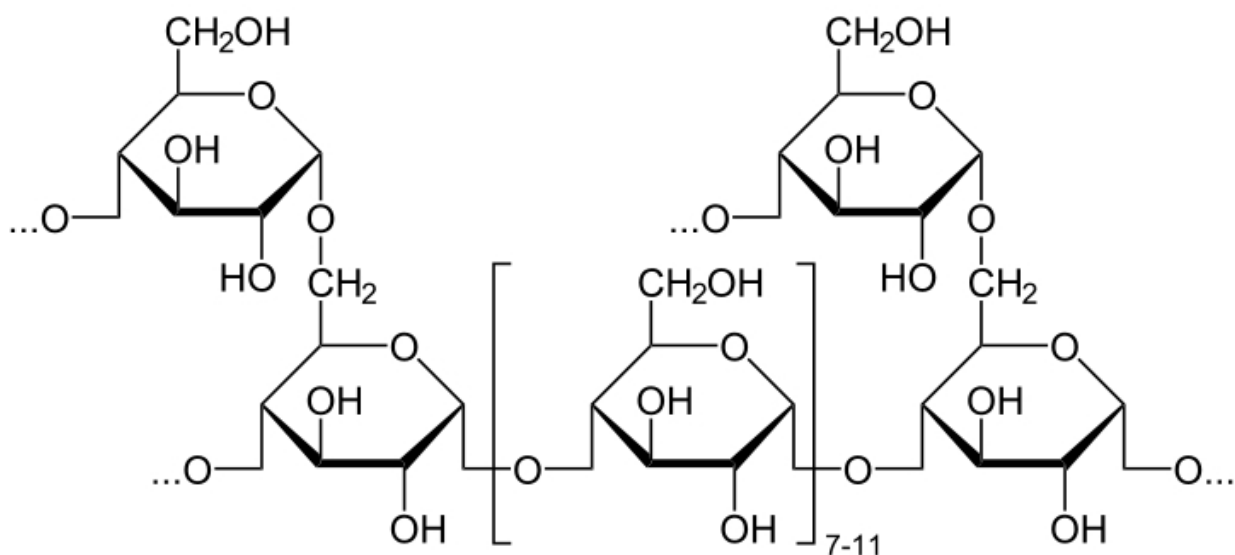


Рисунок 8 - Структурная формула гликогена (гомогликана)

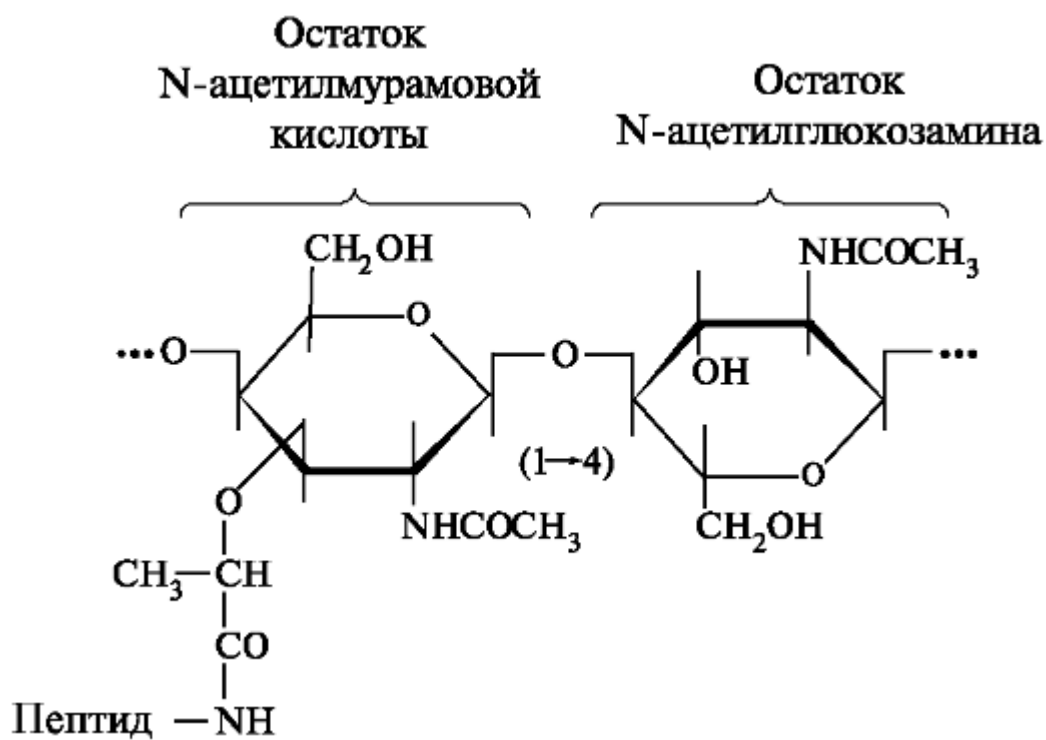


Рисунок 9 - Структурная формула муреина (гетерогликана)

Полисахариды нашли применение не только в медицине. Крахмал, к примеру, очень часто применяется в пищевой промышленности.

Ещё одна группа полисахаридов – это камеди. С их помощью удаётся бороться с повреждениями растений, деревьев, а также кустарников в садоводстве. Они обладают высокими бактерицидными свойствами.

1.3. Патентный поиск

Осуществлён поиск патентов по использованию растительного сырья с целью получения альтернативной энергии.

21.03.2013. Данное изобретение относится к переработке органического сырья в биотехнологии. Микроорганизмы и соединения, расцениваемые как доноры водорода, перерабатывают измельчённое исходное сырьё. Эйхорния выступает основным источником сырья наряду с торфом, лигнином и содержимым желудка животных.

Изобретение призвано повысить эффективность получения биологического вида топлива. Изобретение относят к способам переработки органического сырья, в том числе и отходов производств с целью получения биотоплив, используя микроорганизмы, и решает проблему, повышения степени переработки сырья, выхода самого продукта и улучшения показателей качества. Агропромышленные комплексы коммунальные хозяйства – отрасли, обеспечивающие применение изобретению [18].

21.08.2017. Изобретение определяет альтернативное твёрдое топливо, содержащее растительные материалы и связующие соединения. Растительными материалами являются отходы от зерновых культур, измельченные стебли кукурузы и подсолнечника, древесные ветви тополей, ольх, верб. Связующие компоненты – лузга подсолнечника/жмых. Соотношение компонентов (указаны массовые проценты): материал растительного происхождения 75% - 95%; жмых 5% – 25%, причём стебли кукурузы и древесные ветки измельчаются до размера частиц равных 10 мм, а стебли подсолнечников – даже до размера 3 мм, при этом оно выполнено в виде пеллет.

Результатом композиции будет твёрдое и экологически чистое топливо высочайшего качества абсолютно без использования каких-либо химических добавок благодаря улучшению структурно-механических свойств, исключены крошения и деформации при перевозке [15].

08.08.2014. Данное изобретение описывает получение биотоплива из растительного сырья, включающем обработку смесей растительных масел, спиртов и щелочей физическим воздействием, при этом обработка проводится потоком СВЧ-энергии. В качестве же спирта используют изопропанол, при этом смесь помещается в резонатор, который выполняет функцию реакционной ёмкости. Над резонатором размещён магнетрон, между резонатором и магнетроном установлен с возможностью перемещения по вертикали волновод, и непосредственно в ходе процесса получения биотоплива обрабатываемая смесь перекачивается в замкнутом контуре.

Техническим результатом будет ускорение процесса с одновременным улучшением потребительских характеристик продукта и исключением из синтеза метилового спирта [19].

10.11.2016. Изобретение относится к способам синтеза водорода из биологической массы и может быть применено для получения водородосодержащих продуктов благодаря получению водорода из конечных продуктов пиролиза растительного биологического топлива, также в системах аккумуляирования и транспортировки энергии, в системах синтеза топлива для транспортных средств и в стационарных энергетических установках. Способ получения включает измельчение и сушение биомасс. Далее осуществляется пиролиз.

Твердым теплоносителем для пиролиза выступают карбонаты, которые образуют оксиды при высокотемпературной газификации, нагрев твёрдых теплоносителей производится путём сжигания всей пиролизной массы в кислороде, получаемом при электролизе воды, синтезируемой в процессе сушки биологической массы.

Технический результат описанного изобретения заключается в снижении тепловых затрат, и получении возможности производить разные энергоносители из различных биомасс без потребления кислорода из атмосферы.

Выводы по разделу 1

В современных условиях неумолимого падения запасов нефти, природного газа и угля ввиду массового потребления нельзя недооценивать повсеместное явление парникового эффекта. Стоит подчеркнуть, что большинство государств реализуют попытки налаживания непрерывного производства энергоносителей. При этом требования к ним достаточно фиксированные: благоприятный экологический фон и самообновление. Гипотетическими основными источниками энергии являются, прежде всего, энергия ветра и солнца, функционал водостоков, тепло поверхности планеты и биотопливо.

2 Использование сине-зеленых водорослей в качестве альтернативного источника энергии

2.1 Отрицательное влияние сине-зеленых водорослей на окружающую среду

Сине-зеленые водоросли, или цианобактерии, представляют собой группу фотосинтезирующих бактерий, которые могут выделять вредные токсины и раздражители кожи. Естественно присутствуя в очень низких концентрациях в озерах и ручьях, сочетание ключевых факторов окружающей среды и погодных условий может способствовать росту сине-зеленых водорослей и образованию цветов и поверхностных скоплений, в которых токсины могут концентрироваться в достаточной степени, чтобы стать угрозой для здоровья.

Для цветения водорослей необходимо наличие ряда экологических условий. К ним относятся солнечный свет, питательные вещества, а также погодные условия и условия течения, которые приводят к расслоению воды на слои, в т.ч. слоя теплой поверхностной воды, которая не смешивается с более холодным более глубоким слоем.

Сине-зеленые водоросли процветают в теплом поверхностном слое водоема, который формируется, как правило, с весны до осени во внутренних водоемах. Сине-зеленые водоросли имеют газовые карманы, которые препятствуют их потоплению, так что они остаются в поверхностном слое и могут получить доступ к обильному свету вблизи поверхности воды, что приводит к быстрому росту.

Некоторые виды сине-зеленых водорослей не нуждаются в большом количестве питательного азота, присутствующего в воде, потому что для роста они используют газ азота из воздуха. Эти водоросли, "фиксирующие азот", фактически увеличивают уровень азота в воде.

Если сине-зеленые водоросли размножаются до большого количества, могут вырабатываться токсины, вызывающие проблемы со здоровьем у людей, домашних животных и поголовья, которые вступают в контакт с водорослями.

Контакт с водорослями рекреационных пользователей может быть вредным. Поступали сообщения о раздражениях кожи и глаз, тошноте, рвоте, мышечной слабости или спазмах от некоторых людей, которые проглотили водорослевые отбросы или проглотили их.

Цветение сине-зелёных водорослей может вызвать:

вредные последствия для здоровья человека

- гибель скота, домашних животных и диких животных
- неприятные запахи;
- смерть обитателей водоема;
- закрытие водохранилищ для питьевого или рекреационного использования;
- более высокие затраты на водоподготовку.

Воздействие водорослей может вызывать заболевания у людей и животных, которые могут проявляться при плавании, вдыхании водяных брызг (например, при катании на лодках или водных лыжах) или при глотании загрязненной воды. Цветение также может оказать негативное воздействие на озеро, обесцвечивая воду и создавая неприятные запахи в результате разложения клеток сине-зеленых водорослей.

Возможные симптомы у людей после контакта с водорослями:

- Сыпь и волдыри;
- Лихорадка;
- Головная боль;
- Раздражение глаз/носа/горла;
- Боль в мышцах и слабость;
- Трудности с дыханием;
- Рвота, понос и боли в животе;

- Сухой кашель.

Более низкие уровни питательного фосфора в воде обычно ограничивают рост сине-зеленых водорослей. Поэтому снижение уровня фосфора в водоемах является наиболее эффективным средством предотвращения цветения сине-зеленых водорослей. Цветение сине-зеленых водорослей может быть вредным для экосистем толерантности. Планктон является основой пищевой цепочки в открытых водоёмах; водоросли (фитопланктон) используют солнечный свет для приготовления пищи и питания микроскопических животных (зоопланктон). Маленькая рыба съедает зоопланктон, а большая рыба и другие крупные животные едят мелкую рыбу. Однако сине-зеленые водоросли часто являются токсичными, их трудно есть или они имеют низкую питательную ценность для зоопланктона. Следовательно, зоопланктон, особенно те виды, которые являются самым лучшим кормом для рыб, часто уменьшается во время цветения.

За этим снижением следует уменьшение количества маленьких рыбных рыб, а затем более крупных рыб, и замена диких рыб (рыб, имеющих высокую рекреационную или экономическую ценность) на грубых рыб (рыб, имеющих низкую ценность). Не менее важно и то, что стойкое цветение блокирует солнечный свет, который питает растения, растущие на дне озер, что приводит к потере корневой водной растительности, являющейся ценной средой обитания. Мертвые водорослевые клетки оседают на дне водных объектов, создавая слои мягких отложений.

Хотя токсины из сине-зеленых водорослей имеют водное происхождение, они, похоже, более опасны для наземных млекопитающих. Основные проблемы, связанные с токсинами из сине-зеленых водорослей, включают в себя повреждение нервной системы или печени животных, которые принимают токсины. Токсины водорослей высвобождаются, когда клетка умирает или попадает в организм. Большинство токсичных явлений, приписываемых сине-зеленым водорослям, связано с эволюционным

животноводством, когда животные вынуждены пить воду из озера, где большое количество водорослей сконцентрировано вдоль береговой линии из-за преобладающих ветров [21, 22].

2.2 Возможность использования сине-зеленых водорослей в качестве сырья процесса получения биотоплива

Микроводоросли являются своего рода клеточной фабрикой, преобразующей путем фотосинтеза диоксид углерода в биотопливо, пищевые продукты и биоактивные добавки. Кроме этого, микроводоросли, представляющие собой фотосинтезирующие микроорганизмы (фототрофы), могут найти применение в процессах биоремедиации сточных вод.

Биомасса микроводорослей, в которой фиксируется содержащийся в субстрате азот, может найти применение в качестве удобрений.

Из микроводорослей на сегодняшний день существуют методики получения многих видов самообновляемого биологического топлива. Это, прежде всего, метан, получаемый путем анаэробного сбраживания. Биологический дизель получают непосредственно из жиров, содержащихся в микроводорослях, и получаемый в фотобиологическом процессе биоводород.

Чтобы произвести биотопливо, требуется уменьшить вязкость масла из микроводорослей [2]. Для этого из него удаляют глицерин, и вместо него вводят в масло спирт. Этот процесс требует нескольких filtrаций, чтобы удалить воду и различные примеси. Для фильтрации примесей в водорослях производят центрифугирование массы водорослей вместе с водой при скоростях не более 1000 об/мин. После воздействуют на массу водорослей светодиодным устройством, включающим излучатели синего, зеленого и красного света. Излучатели света устанавливают на расстоянии не более 50 см от поверхности центрифугированной массы водорослей. Чтобы ускорить процесс, в масло добавляется катализатор. Затем в смесь вводят спирт. Для

получения метилового эфира в масло добавляют метанол, для получения этилового эфира – этанол. В качестве катализатора используют кислоты.

Все компоненты перемешиваются, затем необходимо время на отслоение. Верхний слой емкости – это и есть биотопливо. Средний слой – мыло. Нижний слой – глицерин. Все слои идут в дальнейшее производство. И глицерин, и мыло – это необходимые в народном хозяйстве составы. Биотопливо проходит несколько очисток, осушается, фильтруется. На рисунке 10 показан схема превращения жирных кислот водорослей в биодизельное топливо.

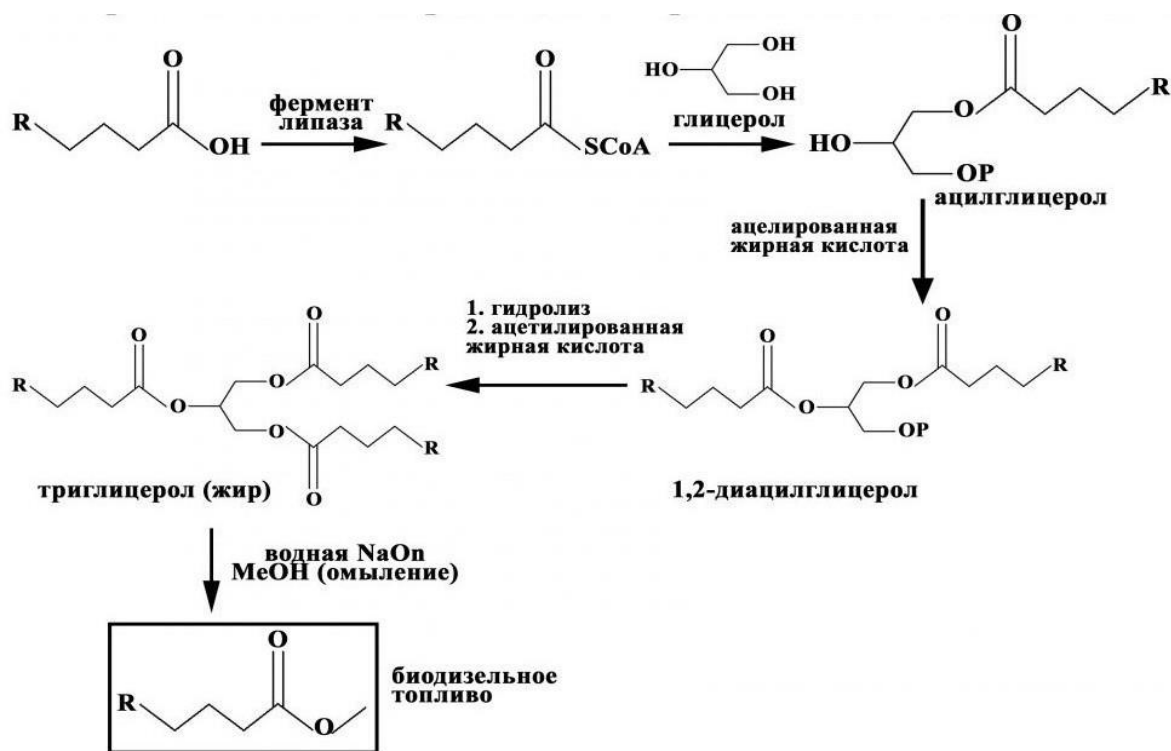


Рисунок 10 - Схема превращения жирных кислот водорослей в биодизельное топливо

Довольно интересны цифры данного производства: при переработке водорослей получается топлива в 3,5 раза больше, чем из пальмового масла, в 5 раз больше, чем из сахарного тростника, в 8 раз больше, чем из кукурузы, и в 40 раз больше, чем из сои. В биотопливе хорошего качества не должно

быть никаких примесей, частиц, взвесей. Для постоянного контроля качества при использовании биотоплива необходимо проверять автомобильные топливные фильтры.

Для получения биотоплива из микроводорослей используют специальные аппараты и мини-комплексы. Например, на рисунке 11 показан мини-комплекс по производству биодизеля «Биодон-1», а на рисунке 12 – сам аппарат.



Рисунок 11 – Мини-комплекс по производству биодизеля «Биодон-1»



Рисунок 12 – Аппарат по производству биотоплива из микроводорослей

В принципе, идея использования микроводорослей в качестве энергетического сырья практически стала традиционной в современных условиях [22, 23].

В табл. 1 представлены сведения об источниках биологического дизеля в США.

Таблица 1 - Сравнительные характеристики источников для биологического дизеля в США

Кукуруза	180	1550	850
Соевые бобы	450	600	300
Канола	1200	200	100
Кокосовое масло	2700	100	50
Пальмовое масло	6000	50	50
Ятрофа	1900	150	100
Микроводоросли	137000	5	5
Микроводоросли	58650	5	5

Согласно данным табл. 5 необходимо отметить, что микроводоросли наделены способностью полноценного аналога «подземному» топливу в США. Вместе с тем микроводоросли чрезвычайно быстро растут. Известно,

что за сутки они способны удвоить свой объем. Концентрация масел в микроводорослях варьируется от 20% до 50%. Исключение составляют некоторые микроводоросли с концентрацией масел до 85% [2].

Процедура выделения биологического топлива базируется на использовании водорослей с очень высокой концентрацией масел. Выращивание водорослей благоприятно осуществлять в естественных и специальных водосборниках. В качестве специфики разведения микроводорослей стоит отметить необходимость высокого температурного режима [16].

Чем больше масел содержится в водорослях, тем быстрее синтезируется биологический дизель. Пример того, как предприятие «Биодизель Днипро» наладило успешную методику получения микроводорослей биомассы за короткие сроки [14]: насыщенные диоксидом углерода II семена водорослей попадают в фотобиореакторы, заполненные при этом водой с конкретным химическим составом, которые требуются для оптимальной скорости роста массы микроводорослей с возможностью высокой концентрации масел. Высокая скорость роста водорослей обусловлена ещё и тем, что выбрано оптимальное освещение, способствующее эффективному процессу фотосинтезу. После всего вышеуказанного синтезированная смесь отделяется от воды, высушивается и отжимается до получения чистого масла (рисунок 13).

Полученную в этом процессе биологическую массу смешивают с мелкоизмельчённой ряской и подают в ёмкость с катализатором, о специально разработанном компанией. Массу и катализатор далее подают в кавитатор, где происходит крайне тщательное перемешивание. Полученная смесь углеводородов близка по структуре к петролеумной нефти. После смесь проходит стадию биокаталитического крекинга, затем – разделение на топливные фракции. На финальной стадии формируется 80 % синтетического дизеля, 10 % бензина и 10 % керосина.

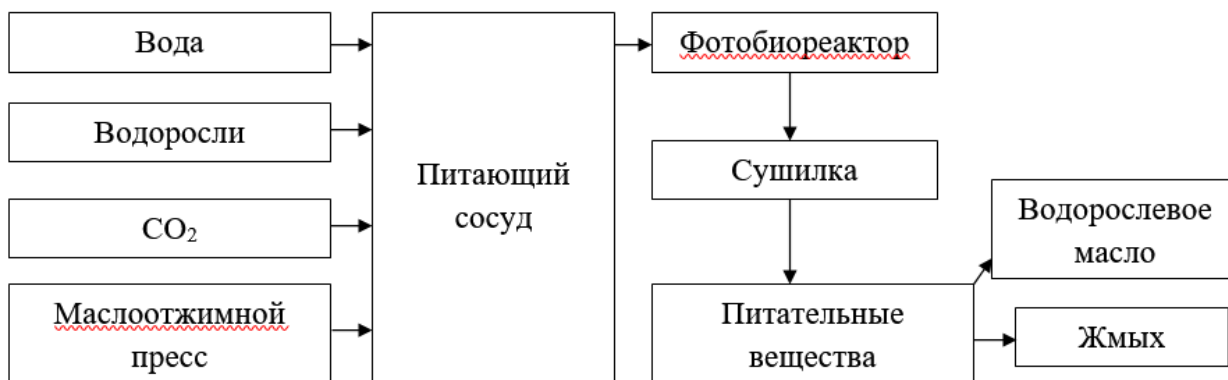


Рисунок 13 - Технологическая схема процесса получения масла из микроводорослей

Подобный вид топлива применяется и в чистом виде в двигателях внутреннего сгорания, и в виде его примесей.

2.3 Преимущество получения биодизельного топлива перед традиционным топливом

В современных условиях повсеместной трансформации систем производственной энергетики доля биологического топлива к общему показателю энергии равна около 15%.

По оценкам ученых, производство биотоплива обязано, прежде всего, сельскому хозяйству, которое направляет до 18% кукурузы, 20% сахарного тростника и около 14% масла семян подсолнечника на выработку биодизеля. Биотопливо — продукт с высокой добавленной стоимостью. Его выпуск решает сразу несколько задач, стоящих перед сельхозтоваропроизводителями:

- позволяет повысить общую рентабельность производства;
- расширяет рынок сбыта;
- позволяет осуществлять качественную переработку отходов;

- в производстве биотоплива отсутствует риск для здоровья людей при использовании культур, полученных с использованием генноинженерных технологий.

Производители биотоплива – эффективный канал внедрения передовых научных разработок, важная часть общей системы поддержки прорывных научных исследований в области биотехнологии.

С точки зрения глобального устойчивого развития, главное преимущество биотоплива в том, что это возобновляемый ресурс. Кроме того, использование биотоплива нейтрально по выбросам CO₂. В отличие от ветроэнергетики, дополнительная инфраструктура, необходимая для производства и использования биотоплива, минимальна.

Системные преимущества биотоплива и поддержка этого направления обеспечили, начиная с 2000 года, быстрый рост производства моторного биотоплива – биоэтанола и биодизеля.

В дальнейшем прогнозируется снижение темпов роста производства биотоплива. Главные факторы, обуславливающие этот тренд:

- сокращение программ поддержки и рост конкурентоспособности традиционного минерального топлива;
- ожидание широкого внедрения гибридных и полностью электрических решений на транспорте;
- переориентация производства с биотоплива на продукты питания.

Как следствие, основной тенденцией отрасли будет снижение использования кукурузы и растительных масел для производства биотоплива. Доля сахарного тростника, направляемого на производство биоэтанола, как ожидается, незначительно возрастет.

Мировым лидером по производству биотоплива являются США – почти 36 миллионов тонн в нефтяном эквиваленте за 2019 год. Ближайшего конкурента – Бразилию – США опережают почти в 2 раза.

Производство биотоплива привязано не только к крупным сельскохозяйственным странам: США, Бразилия, Китай и Индонезия.

Большую роль также играют национальные программы поддержки (европейские страны).

Общая доля биотоплива в мировом потреблении энергии – 14%, из них только 4% приходится на современные виды - биоэтанол, биодизель, топливные пеллеты. Остальное – это традиционные дрова, древесный уголь и др. В некоторых регионах, к примеру, в Центральной Африке, - доля традиционного биотоплива в общем энергетическом балансе превышает 60%, а в странах Юго-Восточной Азии остается на уровне 20% - 25%. Для сравнения, доля таких источников энергии в Европе составляет лишь 0,3%, в США – стремится к 0.

Мировым лидером по использованию биологических источников энергии является Швеция. Доля различного биотоплива в общем объеме производства энергии составляет около 35%. Из них более трети – промышленное использование.

Для России использование мирового опыта развития производства энергии на основе биологического сырья, биотоплива позволяет существенно расширить рынок сбыта и возможности сельскохозяйственного производства, увеличить рентабельность АПК.

Биоэнергетика – крупномасштабное производство, в котором ключевую роль играет доступ к пахотным землям. Здесь у России очень сильная конкурентная позиция. Важную роль также играет развитие связанных технологий – микробиологические производства для биоэтанола, совместное сжигание для использования отходов сельского хозяйства в производстве энергии и др. Это эффективный инструмент развития целого кластера инновационных технологий, ориентированных как на внутренний, так и мировой рынки.

Биодизель является разновидностью биотоплива. Поскольку сырье для производства биотоплива классифицируется на сырье 1, 2 и 3 поколения, то и биодизель соответственно бывает 1-го (из сельскохозяйственных культур), 2-

го (из жиросодержащих отходов) и 3-его (из липидов микроводорослей) поколения.

Характеристикой воспламеняемости и дизельного топлива, и биодизеля служит цетановое число. По сути цетановое число – это аналог октанового числа, используемого для бензинов.

Для дизтоплива, получаемого из нефти, цетановое число составляет 50-52 %, для биодизеля 56-58 %. Это означает, что его можно использовать в двигателях внутреннего сгорания в качестве топлива без изменения конструкции и без каких-либо добавок [24, 25].

Срок хранения биодизеля – не более 3 месяцев.

Преимущества биодизеля:

- отсутствие серосодержащих соединений;
- полноценный распад при попадании в почву;
- сокращение выбросов углекислого газа, поскольку при сгорании образуется столько же углекислого газа, сколько растения потребили из атмосферы;
- жмых, как производственный отход биологического дизеля, также можно полноценно использовать, например, в корм скоту и птице;
- высокая температура воспламенения, которая превышает 150 °С,
- введение в эксплуатацию обедненных земель;
- высокое качество биологического дизеля продлевает срок функциональной службы автомобильных двигателей на более чем 50%;
- нет необходимости модернизировать двигатель;
- глицерин, как побочный производственный продукт биологического дизеля, используется в промышленных целях.

2.4 Патентный поиск

Результаты патентного поиска представлены в таблице 2.

Изобретение [25] относится к сельскохозяйственной технике, в частности, к созданию технических средств для очистки водоемов от сине-зеленых водорослей. Устройство содержит ведро для улавливания водорослей, делители потока, двухбарабанную лебедку. Устройство предназначено для работы в стационарных условиях с возможностью использования воздушных потоков для перемещения водорослей. Устройство выполнено в виде делителя потока в двух направлениях. В основании конусообразных элементов находится общая шлюзовая камера с ковшами - ловушками морской воды с вогнутой мелкоячеистой поверхностью с приводом от двухбарабанной лебедки. Для сушки водорослей используются стеллажи с сетчатой поверхностью [27].

Таблица 2 – Патентный поиск

Номер патента	Название	Авторы	Ссылка на источник
RU2668324C1	Устройство для очистки водоемов от сине-зеленых водорослей	В.А. Милюткин, Бородули Б. И., Стребков Н. Ф.	[25]
CN101139113B	Высокоэффективный метод удаления водорослей и очистки воды	李贵生 段天行	[26]
CN102674517A	Метод быстрого флокулирования сине-зеленых водорослей в водном объекте	自俊青 黄毕生 杨晓霞 李珍贵	[27]
EP2430175A1	Производство биотоплива из водорослей	Christopher Don Lane, Andrew Keith Swanson, Aaron Bradford Brister	[28]
WO2008083352A1	Производство биотоплива с использованием водорослей	James R. Oyler	[29]
US20090071064A1	Непрерывное производство водорослевого биодизеля	Mark T. Machacek Thomas Gordon Smith	[30]

Продолжение таблицы 2

Номер патента	Название	Авторы	Ссылка на источник
WO2009073816A1	Оптимизация производства биотоплива	Richard T. Sayre	[31]

На рисунке 14, 15 схематически показано устройство для очистки прудов от сине-зеленых водорослей с последующим их применением.

Устройство содержит понтоны 1, на которых с обеих сторон установлены сепараторы потока 2, у их основания установлена общая шлюзовая камера 3, с каждой стороны которой установлены ведра - улавливатели 4 водорослей, приводимые в действие двойной барабанной лебедкой 5.

Устройство оснащено контейнерами 6 и стеллажами 7 для сушки водорослей.

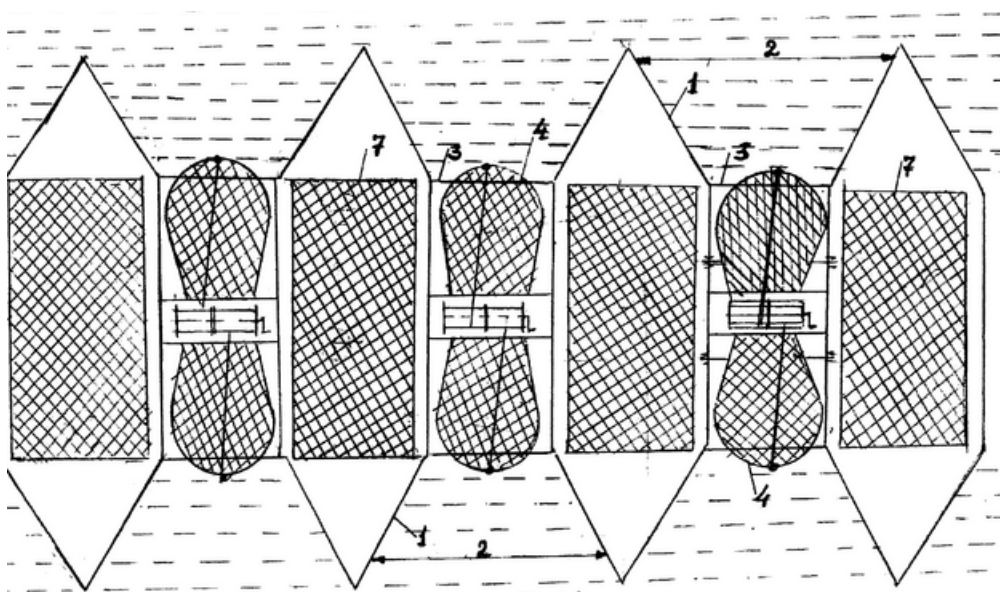


Рисунок 14 – Устройство улавливания водорослей

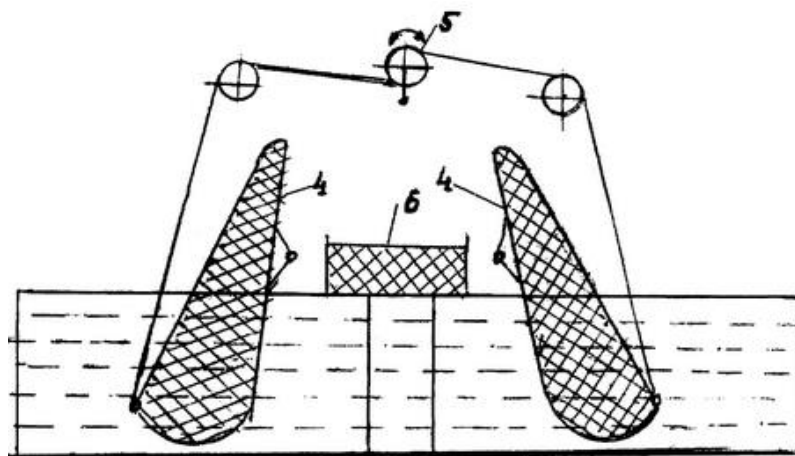


Рисунок 15 – Устройство улавливания водорослей

Изобретение [26, 28] относится к методу высокоэффективного удаления сине-зеленых водорослей и снижения степени ополаскивания. Настоящее изобретение относится к решению проблемы загрязнения водной среды, в частности, к методу удаления сине-зеленых водорослей в озерных зонах, загрязненных сине-зелеными водорослями. Способ настоящего изобретения заключается в том, что приготовление раствора для зачистки, каждый компонент смешивается в соответствии с соотношением массы, при котором оксид кальция составляет 3-6 процентов, хлорид натрия - 10-15 процентов, а остальное - сульфат алюминия, после чего в раствор для зачистки добавляется вода; отслоение синих зеленых водорослей, каждый килограмм синих зеленых водорослей добавляется с коэффициентом 0. 1-2 грамма раствора для зачистки смешивают, а затем статически помещают в течение 5-30 минут, чтобы синие зеленые водоросли всплыли на поверхность; зачистка синих зеленых водорослей, промывка в нижнем слое отправляется обратно в область воды, а оставшийся концентрированный раствор синих зеленых водорослей фильтруют, обезвоживают и перерабатывают. Метод удаления сине-зеленых водорослей имеет преимущества быстрой скорости, хорошего эффекта, низких инвестиций и стоимости.

Изобретение [27] раскрывает метод быстрого флокулирования сине-зеленых водорослей в водном объекте, в частности, относится к методу быстрого флокулирования сине-зеленых водорослей, агрегации сине-зеленых водорослей в флок и отделения флок от воды таким образом, чтобы быть удобным для механического или ручного экранирования и флокулирования, относящемуся к технической области предотвращения и контроля загрязнения воды. Согласно методу, в качестве основного флокулянта используется семя (плод) натурального растения (*MoringaoleiferaLam*), чтобы не загрязнять водоем и флокулянт рефлоцировался вместе с быстрым агрегатированием сине-зеленых водорослей. Метод имеет научное значение и социальную пользу для предотвращения и контроля загрязнения воды озера Эрхай и других бытовых озер. В работе [28] описывается использование акустического фокусирования вместе с неразрушающим процессом экстракции для получения липидов из олеиновых водорослей. Акустическая фокусировка может быть использована для концентрирования маслянных водорослей до того, как они будут подвергнуты неразрушающему извлечению, или акустическая фокусировка может быть использована как часть самого процесса неразрушающего извлечения путем перемещения водорослей из культуры водорослей в экстрактирующий растворитель. Описывается также использование акустической фокусировки для удаления посторонних частиц из водорослевых культур, а также использование неразрушающего извлечения для контроля уровня вредных водорослей.

Процесс [29] производства биотоплива из водорослей может включать выращивание маслообразующих водорослей путем содействия последовательному фотоаутотрофному и гетеротрофному росту. Этот метод может также включать производство масла путем гетеротрофного роста водорослей, при котором рост гетеротрофных водорослей достигается путем введения сахара в маслообразующие водоросли. Из водорослей, производящих масло, можно извлечь водорослевое масло и преобразовать его в биодизельное топливо.

В основе изобретения [30] лежат методы, составы и аппаратура для непрерывного преобразования липидов водорослей в биодизельное топливо. В некоторых воплощениях биодизель образуется в многоступенчатой последовательности, первые шаги происходят в присутствии воды и сильной кислоты, при этом липиды высвобождаются из водорослей с помощью механического и химического воздействия и затем гидролизуются до свободных жирных кислот. На следующем этапе эта смесь свободных жирных кислот вступает в реакцию с метанолом, в результате которой образуются метиловые эфиры жирных кислот (также известные как биодизель). Такие методы производят биодизель из липидов водорослей без необходимости отдельного лизиса водорослевых клеток или экстракции или очистки липидов до последовательности кислотного катализа. В других воплощениях последовательность многоэтапного кислотного катализа происходит при 100°C. при двух атмосферах давления

В состав изобретения [31] входят аппараты, составы и методы, использующие механические и химические инженерные стратегии для достижения еще большей эффективности в производстве биотоплива из олеиновых организмов. Повышение эффективности может быть достигнуто за счет применения целенаправленных и хорошо продуманных химических и машиностроительных методов, раскрытых в настоящем документе, для достижения неразрушающего процесса экстракции.

Выводы по разделу 2

Таким образом, применение сине-зеленых водорослей в процессе получения биотоплива позволит не только получить дополнительное количество дизельного топлива, способного смешиваться с товарным в любых соотношениях, но и снизить вредное воздействие водорослей на окружающую среду.

Патентный поиск, выполненный данной главой, отражает актуальность проблемы распространения сине-зеленых водорослей в водоемах, поиска способов улавливания водорослей и переработки их в биотопливо.

3 Технологическая часть

3.1 Выбор и описание технологии очистки водоемов от сине-зеленых водорослей

На сегодняшний день чаще всего для сбора водорослей применяют плавучие средства.

В качестве автономного комплекса сбора сине-зеленых водорослей на реке Волга г.о. Тольятти предлагаем плавучее средство, представленное на рисунке 16.



Рисунок 16 – Плавучий автономный комплекс

Комплекс состоит из энергетической части, представленной установкой в виде солнечной батареи; установки для сбора водорослей, состоящих из разряженных понтонов, в промежутках которых на специальных плавающих средствах закрепляются водо-водорослезаборные устройства и сплошные ограничивающие понтоны; установки для сбора, переработки и транспортировки водорослей в специальные средства, состоящей из водяного насоса, фильтра-сборника сине-зеленых водорослей,

работающего по принципу обратного осмоса, сушилки сине-зеленых водорослей.

В зависимости от поставленной задачи водоросли после фильтра-сборника поступают в цистерну для сбора сине-зеленых водорослей с дальнейшим их использованием в зависимости от цели (в качестве удобрения, в качестве сырья для получения биодизеля и т.д.) [32].

3.2 Выбор технологической схемы процесса получения биотоплива из водорослей

Принципиальная схема получения биотоплива из микроводорослей представлена на рисунке 17 [33].

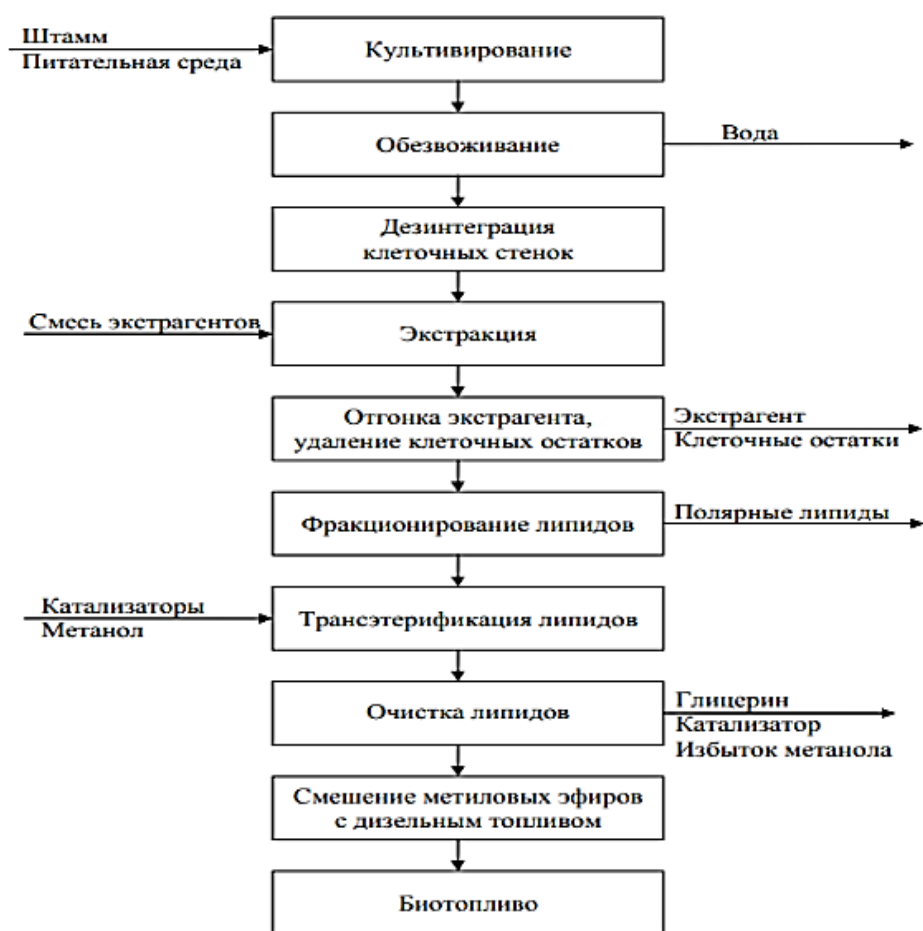


Рисунок 17 – Схема получения биотоплива

Культивирование осуществляется путем накопления культуры при требуемых условиях до достижения стационарной стадии роста, затем создание стрессовых условий, путем дефицита азотсодержащих веществ для стимулирования накопления внутриклеточных нейтральных липидов.

Сбор урожая состоит из восстановления микроводородной биомассы из среды обогащения. Данная стадия является дорогостоящим процессом и составляет 20-30% от общей себестоимости биомассы. Сбор урожая может осуществляться путем флокуляции, осаждения, фильтрации и центрифугирования. За сбором урожая следует сушка для удаления воды, пока не будет достигнута сухая масса.

Для производства биодизеля требуется экстракция липидов и жирных кислот. Экстракция растворителями обычно применяется для извлечения липидов и жирных кислот из микроводородной биомассы, так как это быстрый и эффективный метод. Для этой цели обычно используют смесь гексана, этанола (96%) или гексаноэтанола (96%). Липиды микроводорослей подвергаются переэтерификации в соответствии с химической реакцией, показанной на рисунке 18, при которой масло смешивается со спиртом для получения эфира и глицерина, а этанол регенерируется.

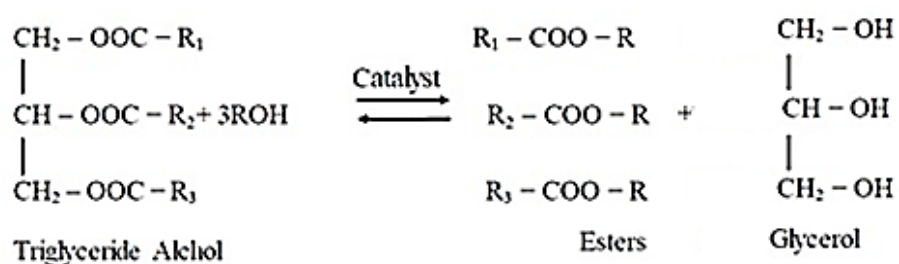


Рисунок 18 – Переэтерификация

На рисунке 19 представлена предлагаемая схема этерификации микроводорослей в биодизельное топливо.

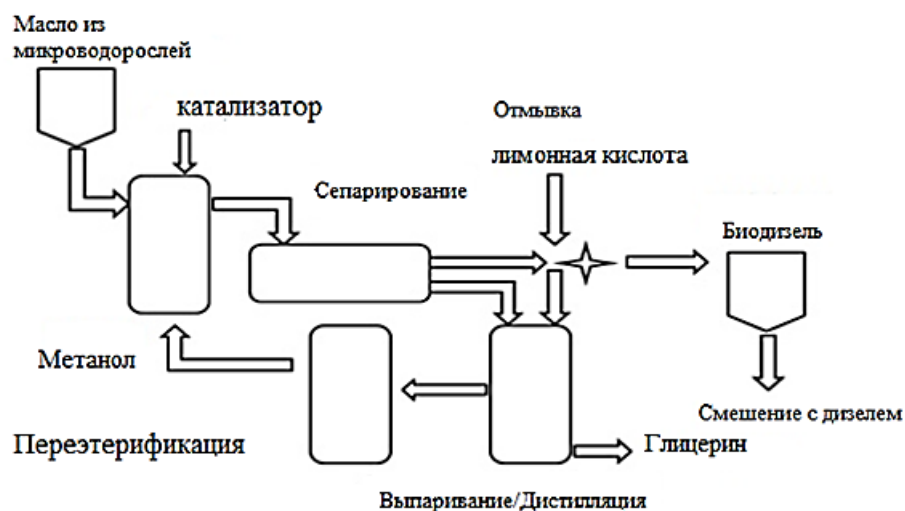


Рисунок 19 – Предлагаемая технология синтеза биодизеля

В процессе переэтерификации в смесь липидов микроводорослей добавляется катализатор и спирт (предпочтительно метанол). Реакция уменьшает молекулярную массу, вязкость и увеличивает летучесть липидов микроводорослей.

Оптимальное соотношение метанол : масло составляет 6 : 1. В качестве катализатора используется гидроксид калия, т.к. использование кислотных катализаторов экономически невыгодно.

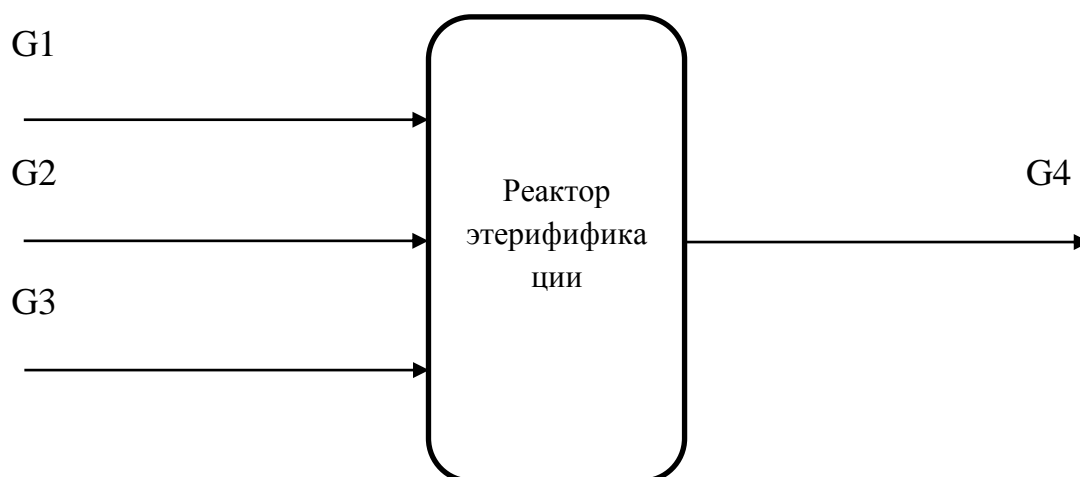
Температура процесса составляет 40°C, что обеспечивает выход биодизеля около 60%. Повышение температуры процесса более 50°C нежелательно, т.к. особо не влияет на выход целевого продукта [34].

Таким образом, оптимальными параметрами ведения процесса являются:

1. Мольное соотношение метанол : масло равное 6 : 1;
2. Атмосферное давление;
3. Температура процесса 40°C;
4. Перемешивание реакционной массы;
5. Время пребывания смеси в зоне реакции 1 ч.

3.3 Материальный баланс стадии перэтерификации

Схема материальных потоков представлена на рисунке 20.



G1 – Масло водорослей; G2 – Метанол; G3 – Катализатор (NaOH); G5 – Биодизель на очистку

Рисунок 20 – Схема материальных потоков

Производительность аппарата примем равной 5 т/ч.

Массовое соотношение исходных компонентов [35]:

$$G_{\text{масло}} : G_{\text{метанол}} : G_{Kt} = 13 : 1 : 0,1$$

Рассчитаем количество компонентов, подаваемых в реактор по формуле:

$$G_i = \frac{\Pi \cdot x_i}{\sum x_i} \quad (1)$$

где G – производительность аппарата, кг/ч;

x_i – количество массовых частей i -го компонента;

$\sum x_i$ – суммарное количество массовых частей компонентов.

$$G_{\text{масло}} = \frac{5000 \cdot 13}{13 + 1 + 0,1} = 4\,609,93 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{метанол}} = \frac{5000 \cdot 1}{13 + 1 + 0,1} = 354,61 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{NaOH}} = \frac{5000 \cdot 0,1}{13 + 1 + 0,1} = 35,46 \text{ кг/ч}$$

Поток на выходе из реактора содержит компоненты в массовом соотношении [3]:

$$G_{\text{биодизель}} : G_{\text{глицерин}} : G_{\text{Kt}} = 13 : 1 : 0,1$$

Тогда:

$$G_{\text{биодизель}} = 4\,609,93 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{глицерин}} = 354,61 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{NaOH}} = 35,46 \text{ кг/ч}$$

Состав продукта биодизеля представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Состав биодизеля [36]

Компонент	W, % мас.
Биодизель (БД)	99,9
Свободный глицерин	0,033
Вода	0,001
Метанол	0,066

Рассчитаем количество продуктов в готовом биодизеле по формуле:

$$G_i = \frac{G_{\text{биодизель}} \cdot W_i}{100} \quad (2)$$

$$G_{\text{БД}} = \frac{4\,609,93 \cdot 99,9}{100} = 4\,605,32 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{глицерин}} = \frac{4\,609,93 \cdot 0,033}{100} = 1,52 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{вода}} = \frac{4\,609,93 \cdot 0,001}{100} = 0,05 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{метанол}} = \frac{4\,609,93 \cdot 0,066}{100} = 3,04 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс процесса переэтерификации представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Материальный баланс процесса

Приход			Расход		
Компонент	кг/ч	% мас.	Компонент	кг/ч	% мас.
Масло водорослей	4 609,93	92,199	Биодизель, в т.ч.	4 609,93	92,199
Метанол	354,61	7,092	- Биодизель	4609,93	92,199
NaOH	35,46	0,709	- Глицерин	1,52	0,030
			- Вода	0,05	0,001
			- Метанол	3,04	0,061
			Глицерин	354,61	7,092
			NaOH	35,46	0,709
Итого:	5000	100	Итого:	5000	100

3.4 Расчет основных размеров переэтерификации

Объем реактора рассчитывается по формуле [37-38]:

$$V_p = \frac{V_{\text{см}} \cdot \tau}{\varphi}, \quad (3)$$

где $V_{\text{см}}$ – объем реакционной смеси, м^3 ;

$\tau = 1\text{ч}$ – условное время пребывания смеси в реакторе;

$\varphi = 0,75$ – коэффициент запаса.

Объем реакционной смеси найдем по формуле:

$$V_{\text{см}} = \frac{M_{\text{см}}}{\rho_{\text{см}}} \quad (4)$$

где $\rho_{\text{см}}$ – плотность смеси.

Плотность смеси примем равной средней плотности биодизеля, равной 860 кг/м³. Тогда:

$$V_{\text{см}} = \frac{5000}{860} = 5,81 \text{ м}^3$$

Объем реактора:

$$V_p = \frac{5,81 \cdot 1}{0,75} = 7,74 \text{ м}^3$$

Принимаем объем реактора равным 8 м³.

Согласно существующим типоразмерам выбираем реактор со следующими параметрами [37]:

1. Диаметр аппарата 2000 мм;
2. Площадь поверхности теплообмени рубашки 17м²;
3. Диаметр вала мешалки 80 мм;
4. Высота уровня реакционной смеси 2,08 м;

Вывод по разделу 3.

Предложена технология улавливания сине-зеленых водорослей с поверхности реки Волги г.о. Тольятти. Предложена технология переработки масла водорослей в биодизель. Рассчитан материальный баланс процесса. Определены основные размеры реактора переэтерификации.

Заключение

В результате проделанной работы решены следующие задачи: рассмотрена альтернативная энергетика; описано растительное сырьё; представлен патентный поиск; описаны технологические цепочки производства биодизельного топлива; показано производство сульфатной целлюлозы; проанализировано получение биодизеля из масла микроводорослей; показано преимущество получения биодизельного топлива перед традиционным топливом.

Важнейшим фактором при производстве биодизельного топлива является восстанавливаемость ресурсов. При попадании на почву продукт полностью перерабатывается анаэробными бактериями в течение месяца, поэтому экологичность топлива высокая. При переработке используются энергоэффективные технологии, что выгодно влияет на стоимость биодизеля.

Под рапс, являющийся одним из основных источников сырья, используются свободные агроресурсы, в России наблюдается высокая урожайность данной культуры. Рапс экономически выгоден, поскольку, его масло является на данный момент самым дешевым. При сгорании килограмма биодизеля выделяется 9 500 000 калорий. Конструкция двигателя при использовании этого топлива не претерпевает изменений.

Предложена технология и устройство для сбора сине-зеленых водорослей с поверхности водоемов. Предложена технология переработки масла водорослей в биодизель.

Рассчитан материальный баланс процесса и выбран основной аппарат получения биодизеля – реактор переэтерификации.

Список используемых источников

1. Иванов Ю. С. Сульфатная целлюлоза: учебное пособие. Часть 1. / Ю. С. Иванов. – ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2017. – 477 с.
2. Кукурина О. С. Химия и технология сырья и мономеров: учебное пособие. Часть 1. углеводородное сырьё / О. С. Кукурина. – Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 104 с.
3. Гальбрайх Л. С. Целлюлоза и её производные / Л. С. Гальбрайх. – Московская государственная текстильная академия, 1996. – 145 с.
4. Голицын М. В. Альтернативные энергоносители / М. В. Голицын. – М.: Наука, 2004. – 159 с.
5. Вавилова Т. П. Биохимия тканей и жидкостей полостей рта: учебное пособие. Второе издание, исправленное и дополненное, / Т. П. Вавилова, 2008. – 208 с.
6. Терентьева Э. П. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие / Э. П. Терентьева. – СПбГТУРП. – Спб., 2015. – 483 с.
7. Рыженков А. В. Химическая технология лигнина и перспективные материалы на его основе. / А. В. Рыженков. – ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов», 2015. – 220 с.
8. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Т. 2. Производство сульфатной целлюлозы.- М.: Лесная промышленность, 1990. - 597 с.
9. Шелгаев В. Н. Углеводы. Олигосахариды и полисахариды. / В. Н. Шелгаев – Московский государственный медико-стоматологический университет имени А. М. Евдокимова, 2013. – 417 с.
10. Чудаков М. И. Промышленное использование лигнина. Издание второе, исправленное и дополненное. / М. И. Чудаков – «Лесная промышленность», 1972. – 216 с.

11. Терентьева Э. П. Основы химии целлюлозы и древесины: учебно-методическое пособие. / Э. П. Терентьева. – ГОУВПО СПбГТУ РП. – СПб., 2010. – 423 с.
12. Альтернативное твёрдое топливо. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://patentscope.wipo.int/> (дата обращения: 08.03.2020).
13. Что такое альтернативная энергетика, её основные виды и сферы применения. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://cleanbin.ru/> (дата обращения: 08.03.2020).
14. Углеводы. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://infourok.ru/> (дата обращения: 08.03.2020).
15. Способ получения биотоплива. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://findpatent.ru/> (дата обращения: 08.03.2020).
16. Строение и свойства моносахаридов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://studme.org/> (дата обращения: 08.03.2020).
17. Способ получения водорода из биомассы. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www1.fips.ru/> (дата обращения: 08.03.2020).
18. Растительное сырьё как основа полимерных волокон. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.ultratkan.ru/> (дата обращения: 08.03.2020).
19. Способ получения биодизельного топлива из сырья растительного происхождения. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://yandex.ru/patents/> (дата обращения: 08.03.2020).
20. Полисахариды. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://yanko.lib.ru/> (дата обращения: 08.03.2020).
21. Information about Blue-Green algae. URL: <http://desc.ca/web/sites/default/files/LPP/Blue%20Green%20Algae%20%28Information%20Sheet%29.pdf> (Дата обращения 13.04.2020)
22. Blue-green algae in Florida waters / URL: http://www.pinellas.wateratlas.usf.edu/upload/documents/Blue_Green_Algae.pdf (Дата обращения 13.04.2020)

23. Мазанов С. В. Изобарная теплоёмкость реакционной смеси и технологические закономерности получения биодизельного топлива в субкритических и сверхкритических флюидных условиях в проточном реакторе в присутствии гетерогенного катализатора: дис., канд. тех. наук: Мазанов Сергей Владимирович – М., 2015. – 170 с.
24. Иванов Ю. С. Производство сульфатной целлюлозы. Часть 1: учебное пособие / Ю. С. Иванов – ГОУВПО СПбГТУРП. – СПб., 2010. – 279 с.
25. Patent RU2551172C1. Device for cleaning water bodies from blue-green algae / В.А. Милюткин, Бородули Б. И., Стребков Н. Ф. – 2014.
26. Patent CN101139113B. High-efficiency algae-removing and clean water reduction method / 李贵生 段天行. – China, 2007.
27. Patent CN102674517A. Method for rapidly flocculating blue-green algae in water body / 自俊青 黄毕生 杨晓霞 李珍贵. – China, 2012.
28. Patent EP2430175A1. Biofuel production from algae / Christopher Don Lane, Andrew Keith Swanson, Aaron Bradford Brister, F.C. Thomas Allnutt. – Germany, 2010.
29. Patent WO2008083352A1. Production of biofuels using algae / James R. Oyler. – French, 2007.
30. Patent US20090071064A1. Continuous algal biodiesel production facility / Mark T. Machacek, Thomas Gordon Smith. – USA, 2008.
31. Patent WO2009073816A1. Optimization of biofuel production / Richard T. Sayre. - French, 2008.
32. Милюткин В.А. Технология и оборудование для сбора сине-зеленых водорослей и локальной очистки мест водозаборов и пляжей на реках / URL: <https://watermagazine.ru/nauchnye-stati2/novye-stati/22577-tekhnologiya-i-oborudovanie-dlya-sbora-sine-zelenykh-vodoroslej-i-lokalnoj-ochistki-mest-vodozaborov-i-plyazhej-na-rekakh.html> (Дата обращения 15.05.2020)

33. Шмойлова А.А. Биотопливо из микроводорослей как возобновляемый источник энергии / Международный науч. журнал «Научные вести». - №6(11), 2019. – С. 244-251.

34. Adil Malik, Asad A Zaidi, Kashif Mushtag. Progress of Microalgal Biodiesel Research in Pakistan / Journal of Plant Science Current Research. URL: <http://www.heraldopenaccess.us/openaccess/progress-of-microalgal-biodiesel-research-in-pakistan> (Дата обращения 15.04.2020)

35. Ch. Lohrey. Biodiesel production from microalgae: co-location with sugar mills / LSU Master's Theses. – USA: Lousiana, 2012. – 80 p.

36. W. Arnold, K. Chawla, M. Haas. Evaluation of Algae Biodiesel Production by Transesterification / WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE. – 2012. – 130 p.

37. Волжинский А. И. Химические реакторы в примерах и задачах учебное пособие / А. И. Волжинский Н. Н. Смирнов - Л.: Химия, -1986. -224с.

38. Бутов Г.М. Расчеты химических реакторов: Учебное пособие. / Г.М. Бутов, Г. Р. Гаджиев, К.Р. Саад. -Волгоград: ВолгГТУ, 2007.- 54 с.