

# Технология утилизации дымовых газов с помощью микроводорослей и их переработка в бioneфть

## Technology for flue gases utilization using microalgae and processing microalgae biomass into bio-oil

Ренат НУРГАЛИЕВ  
Генеральный директор ООО «РИТЭК»  
E-mail: Andrey.A.Kravchenko@lukoil.com

Renat NURGALIEV  
General Director of RITEK LLC.  
E-mail: Andrey.A.Kravchenko@lukoil.com

Ольга СЛАВКИНА  
Начальник отдела охраны окружающей  
среды ООО «РИТЭК», к. т. н.  
E-mail: Olga.V.slavkina@lukoil.com

Olga SLAVKINA  
Head of the Environmental Protection  
Department of RITEK LLC, Ph.D.  
E-mail: Olga.V.slavkina@lukoil.com

*Chlorella vulgaris* под микроскопом

Источник: *micropia.nl*



Аннотация. Задачи декарбонизации экономики диктуют необходимость поиска способов сокращения выбросов парниковых газов в окружающую среду, в том числе, углекислого газа, образующегося на объектах энергетики. В качестве одного из перспективных способов рассматривается поглощение  $\text{CO}_2$  растениями, причем не только наземными растениями, но и водными организмами, в том числе микроводорослями. Данная работа была посвящена подбору штаммов микроводорослей, устойчивых к дымовым газам энергоустановок, а также получению из биомассы микроводорослей бионефти и исследованию ее свойств. На основании полученных результатов экспериментальных исследований и предварительных расчетов материального баланса подготовлены исходные данные для проектирования пилотной установки утилизации  $\text{CO}_2$  из дымовых газов с помощью микроводорослей.

*Ключевые слова:* микроводоросли, дымовые газы,  $\text{CO}_2$ , биотопливо, бионефть, гидротермальное сжижение.

Abstract. The challenges of decarbonizing the economy dictate the need to find ways to reduce greenhouse gas emissions into the environment, including carbon dioxide generated at energy facilities. The absorption of  $\text{CO}_2$  by plants is considered as one of the promising methods, not only by terrestrial plants, but also by aquatic organisms, including microalgae. This work was devoted to the selection of strains of microalgae that are resistant to flue gases from power plants, as well as the production of bio-oil from microalgae biomass and the study of its properties. Based on the results of experimental studies and preliminary calculations of the material balance, initial data were prepared for the design of a pilot installation for the utilization of  $\text{CO}_2$  from flue gases using microalgae.

*Keywords:* microalgae, flue gases,  $\text{CO}_2$ , biofuel, bio-oil, hydrothermal liquefaction.



## Одним из основных препятствий получения биотоплива из микроводорослей является высокая влажность биомассы, составляющая около 90%

### Введение

Культивирование различных видов биомассы как способ снижения концентрации  $\text{CO}_2$  в воздухе и сокращения его содержания в выбросах промышленных объектов,

в первую очередь объектов энергетики, является перспективным, обеспечивающим кратко- или среднесрочное депонирование углерода через производство различных продуктов из биомассы. В связи с целым рядом преимуществ микроводорослей, таких как: высокая продуктивность, возможность выращивания с использованием территорий, непригодных для ведения сельского хозяйства, толерантность микроводорослей к качеству воды и способность расти на сточных водах хозяйственно-бытового и промышленного сектора, наличие разработанных и апробированных технологий преобразования биомассы в полезные продукты (биотоплива, кормовые и пищевые добавки, продукцию фармацевтики и т. д.), выдвигает их в ряд перспективных культур для выращивания и выведения из окружающей среды углекислого газа в составе дымовых газов энергетики и других источников.

В тоже время, для разработки технологий эффективного культивирования микроводорослей необходимо получить устойчивые штаммы, которые показывают высокую продуктивность при выращивании

их в атмосфере дымовых газов, в состав которых входит и  $\text{CO}_2$  в повышенных концентрациях, и ряд токсичных газовых примесей, в первую очередь оксиды азота и серы.

Биомасса микроводорослей может быть использована для производства различных продуктов с высокой добавленной стоимостью – это пищевые и кормовые добавки, медицинские препараты, удобрения, композитные материалы и др. Однако особый интерес вызывает получение из биомассы микроводорослей биотоплива, поскольку совмещение процессов утилизации  $\text{CO}_2$  и производства биотоплива из этой биомассы приводят к замкнутому по  $\text{CO}_2$  циклу использования такого источника энергии.



Сбор морских водорослей для утилизации после шторма

Источник: [overone.ru](http://overone.ru)

Одним из основных препятствий на пути получения биотоплива из биомассы микроводорослей является высокая влажность биомассы, обычно составляющая около 90% от общей массы. Существует два основных пути переработки биомассы в биотопливо: биохимический и термохимический. Для микроводорослей традиционным способом переработки биомассы является биохимический, заключающийся в выделении липидной части биомассы путем экстракции с дальнейшей переэтерификацией спиртами (в основном, метанолом). Однако, такой способ все меньше привлекает внимание ученых из-за существенных энергетических и экономических затрат, превышающих

стоимость конечного продукта. Кроме того, при данном способе используется только липидная часть биомассы, в то время как мономерные субъединицы белков и полисахаридов (аминокислоты и сахара) не подвергаются переработке, тем самым снижается выход конечного продукта. При термохимических способах переработки биотопливо производится из всех компонентов биомассы, однако из-за очень высокой влажности такие традиционные способы переработки, как пиролиз, газификация и торрификация требуют предварительной сушки, что также делает процесс получения биотоплива энергетически не выгодным. В связи с этим, вызывают интерес гидротермальные способы переработки биомассы микроводорослей, такие как гидротермальная карбонизация и сжижение [1]. Их основные преимущества заключаются в отсутствии необходимости в предварительной сушке биомассы и в образовании продукта с высокой теплотворной способностью, близкого по свойствам к ископаемым топливам.

Таким образом, работа была посвящена подбору штаммов микроводорослей, устойчивых к дымовым газам энергоустановок, а также получению из биомассы микроводорослей бионефти и исследованию ее свойств.

## Выбор штаммов микроводорослей

В таблице 1 приведена краткая сводка основных характеристик микроводорослей, которые были выбраны для исследования их устойчивости к дымовым газам. Эксперименты проводились со следующими штаммами микроводорослей: *Chlorella vulgaris*, *Chlorella ellipsoidea*, *Elliptochoris subsphaerica*, *Gloetila pulchra*, *Arthrospira platensis rsemsu P Bios*. Выбор данных штаммов был основан на предварительной работе по определению жизнеспособности при выращивании в газовой среде с высокими концентрациями  $\text{CO}_2$ .

Эксперименты проводились в фотобиореакторах (ФБР) объемом 5 л (рис. 1), которые освещались светодиодными светильниками, позволяющими достичь на внутренней стороне стенок ФБР освещенность до 15 кЛк (килоЛюкс). ФБР располагались в герметичной газовой камере (рис. 2), которая использовалась для создания смеси воздуха и дымовых газов и культивирова-

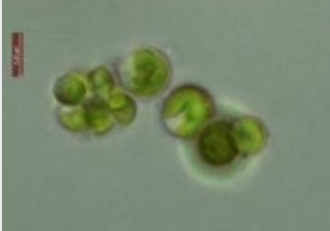
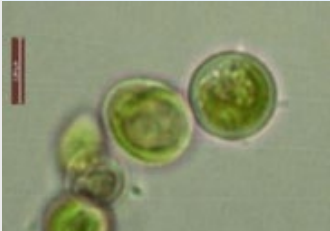
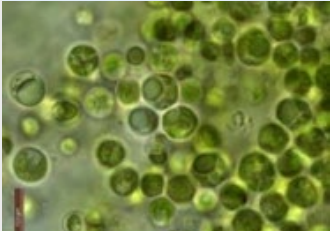

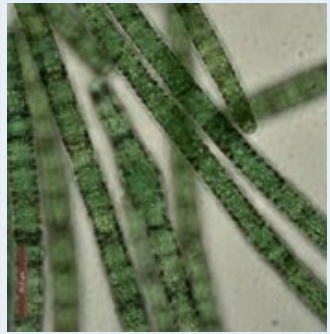
Название штамма	<i>Chlorella vulgaris</i>	<i>Chlorella ellipsoidea</i>	<i>Elliptochloris subsp. haerica</i>	<i>Gloeotila pulchra</i>	<i>Arthrospira platensis</i> rsemsu P Bios
Ботанический код	<p>Empire <i>Eukaryota</i>, Царство <i>Plantae</i>, Отдел <i>Chlorophyta</i>, класс <i>Trebouxiophyceae</i>, порядок <i>Chlorellales</i>, семейство <i>Chlorellaceae</i>, род <i>Chlorella</i>, виды <i>Chlorella vulgaris</i>, <i>Chlorella ellipsoidea</i>.</p>	<p>Empire <i>Eukaryota</i>, Царство <i>Plantae</i>, Отдел <i>Chlorophyta</i>, subclass <i>corechlorophytes</i>, класс <i>Trebouxiophyceae</i>, <i>Elliptochlorisclade</i>, род <i>Elliptochloris</i>, вид <i>Elliptochloris subsp. haerica</i> (базисим: <i>Pseudochlorell</i> <i>asubsp. haerica</i> Reising, 1964).</p>	<p>Empire <i>Eukaryota</i>, Царство <i>Plantae</i>, Отдел <i>Chlorophyta</i>, класс <i>Trebouxiophyceae</i>, Подкласс <i>Chlorophytina</i>, Порядок <i>Chlorellales</i>, Семейство <i>Chlorellaceae</i>, Род <i>Gloeotila</i>, Вид <i>Gloeotila pulchra</i></p>	<p><i>Bacteria</i>, <i>Cyanobacteriota</i>; Класс <i>Cyanophyceae</i>; <i>Oscillatoriorhynchidae</i>; Порядок <i>Oscillatoriales</i>; Отдел <i>Cyanobacteria</i>; Класс <i>Cyanophyceae</i>; Порядок <i>Oscillatoriales</i>; Род <i>Arthrospira</i> (<i>Spirulina</i>); Вид <i>A. platensis</i></p>	
Микрофотографии					

Таблица 1. Перечень штаммов микроводорослей, выбранных для культивирования в среде дымовых газов



(а) В центре на полу – воздушные компрессоры, справа на стенде – диммеры, блоки питания и клеммные коробки.

(б) ФБР со светодиодными светильниками и отражателями вокруг стеклянной колбы – вид сверху

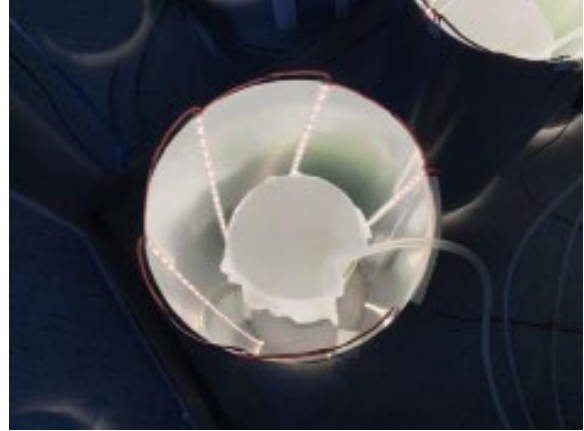


Рис. 1



Рис. 2. Общий вид газовой камеры с размещенными в ней ФБР и местом оператора (справа). Слева вне камеры расположены элементы системы подготовки дымовых газов

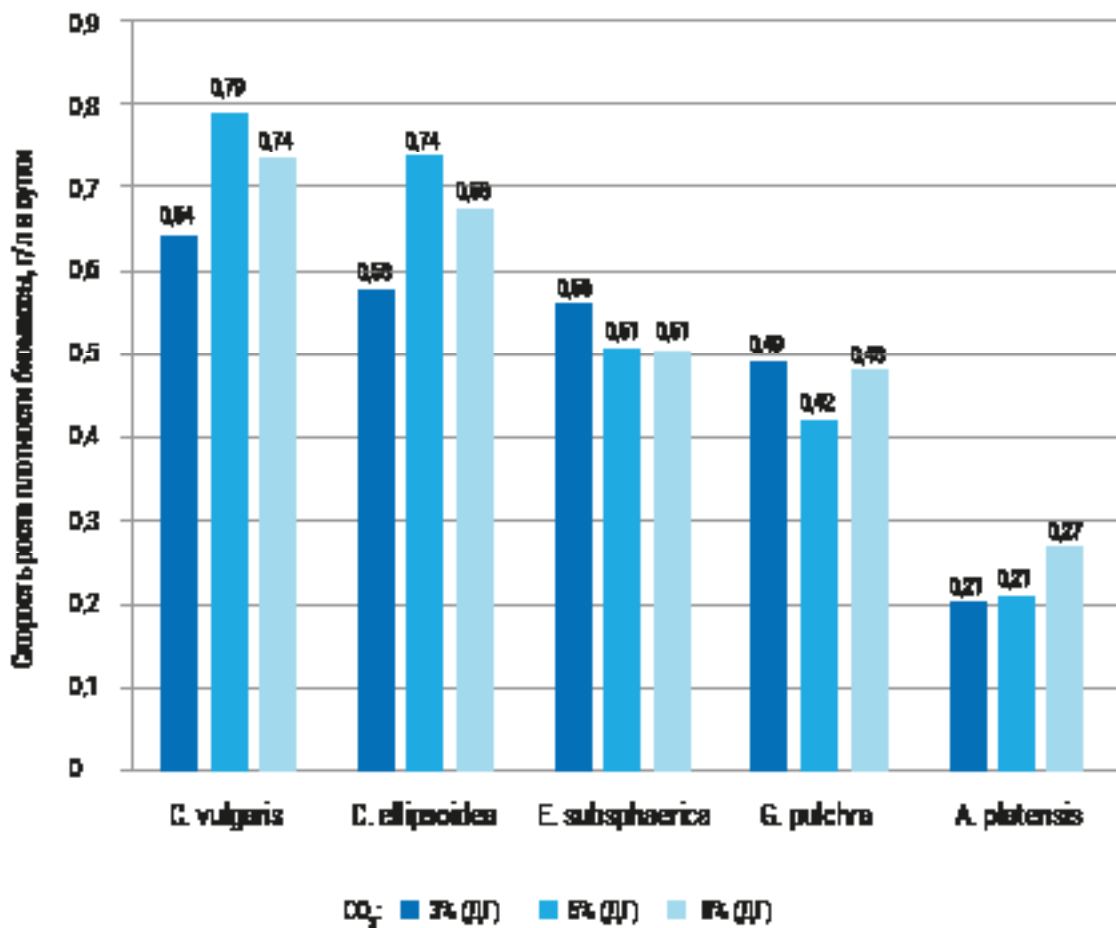
ния микроводорослей в атмосфере этих газов. Каждый ФБР закрывался марлевой крышкой для предотвращения выноса клеток микроводорослей в окружающую среду и предотвращения взаимной контаминации (загрязнения) выращиваемых культур микроводорослей нецелевыми штаммами. Смеси дымовых газов с воздухом готовились в установке по генерации дымовых газов, которая располагалась рядом с газовой камерой и была соединена с ней системой подачи газов.

Для оценки жизнеспособности клеток микроводорослей использовался комплексный показатель, учитывающий как скорость роста биомассы в каждом эксперименте, так и результаты микрофотографирования клеток, а именно, удельное количество живых клеток в поле зрения микроскопа (количественная характеристика), морфологическое состояние клеток (экспертная количественная оценка) при барботаже газоздушными смесями (дымовыми газами с высокими концентрациями  $\text{CO}_2$ ).

Проведены эксперименты по культивированию штаммов микроводорослей в атмосфере дымовых газов с концентрацией  $\text{CO}_2 = 3, 6, 8\%$  и определены характеристики их жизнеспособности. По результатам экспериментов получена скорость роста плотности биомассы микроводорослей, находящаяся на уровне средних показателей, представленных в научных публикациях по теме проекта: максимальная у штаммов *Chlorella vulgaris*, *Chlorella ellipsoidea* (до 0,8 г/л в сутки), минимальная – у *Arthrospira platensis* (до 0,27 г/л в сутки). При этом ни в одном эксперименте за 12 суток не достигнуто выхода на нулевую скорость роста (постоянное значение плотности биомассы).

Во всех экспериментах был зафиксирован рост плотности биомассы всех штаммов микроводорослей, что подтверждает жизнеспособность микроводорослей при выращивании их в атмосфере дымовых газов. Однако, скорость роста была различна (рис. 3). Это позволяет предположить нали-

Рис. 3. Скорость роста биомассы штаммов микроводорослей в зависимости от концентрации  $\text{CO}_2$  в смеси дымовых газов и воздуха



чие оптимальных концентраций дымовых газов в газоздушных смесях, которыми проводился барботаж культуральных жидкостей.

Видно, что максимальная скорость роста наблюдалась у штаммов *Chlorella*, причем для обоих штаммов наибольшая скорость роста биомассы наблюдалась при  $\text{CO}_2 = 6\%$  (максимум выражен четко). Штаммы *E. subsphaerica* и *G. Pulchra* показали более низкие и близкие между собой значения скорости роста, при этом с незначительным максимумом при  $\text{CO}_2 = 3\%$  для штамма *E. subsphaerica*. с постепенным снижением по мере роста концентрации  $\text{CO}_2$  в дымовых газах. Скорость роста штамма *A. Platensis* была минимальной из всех рассмотренных штаммов, при этом наблюдалась практически равная скорость роста при  $\text{CO}_2 = 3$  и  $6\%$  и некоторое увеличение при  $\text{CO}_2 = 8\%$ . Микроводоросли штамма *G. Pulchra* показали примерно постоянную скорость роста при различных концентрациях дымовых газов с незначительными колебаниями значений.

Результаты микроскопирования и прижизненного окрашивания штаммов микроводорослей показали отсутствие или минимальное количество мертвых клеток штаммов при всех условиях проведения экспериментов в атмосфере дымовых газов (как в начале, так и по окончании культивирования). Таким образом, практически вся масса клеток штаммов микроводорослей, выращенных при высоких концентрациях ДГ ( $\text{CO}_2 = 3, 6$  и  $8\%$ ), в ходе экспериментов длительностью 12 суток остаются живыми, что свидетельствует о сохранении жизнеспособности культур. В то же время в эксперименте с дымовыми газами и концентрацией  $\text{CO}_2 = 8\%$  обнаруживается повышенный процент мертвых



Лабораторные исследования водорослей

Источник: [traveltimes.ru](http://traveltimes.ru)

клеток, что свидетельствует о возможном запуске в этих условиях клеточного механизма апоптоза.

При оценке жизнеспособности микроводорослей учитывалась скорость роста плотности биомассы штаммов микроводорослей, результаты оценки доли живых клеток с помощью метода прижизненного окрашивания, а также морфологические характеристики микроводорослей на основе микроскопирования. Штаммы микроводорослей показали разную устойчивость к дымовым газам, что отразилось в комплексном показателе жизнеспособности: максимальный показатель (и, следовательно, устойчивость и адаптация) клеток был получен для штаммов хлореллы (*C. vulgaris* и *C. ellipsoidea*). Далее по этой характеристике идут *E. Subphaerica* и *G. pulchra*. Наименьший показатель жизнеспособности показали клетки *A. platensis*.

---

**Экономический эффект от внедрения комплексов по утилизации  $\text{CO}_2$  на основе использования микроводорослей может достигаться за счет реализации продуктов, полученных из микроводорослей**

---

## Разработка фотобиореактора

Для наработки биомассы микроводорослей для последующего получения биотоплива был разработан и создан ФБР объемом 90 л (рис. 4). Данный ФБР представляет вертикальную трубу из акрилового оргстекла с внутренним диаметром 30 см и высотой 150 см. По периметру ФБР параллельно его оси и на расстоянии 20 см от внешней стороны ФБР расположены светодиодные ленты, закрепленные на зер-



кальном светоотражателе цилиндрической формы. Описание данного ФБР можно найти в работах [2, 3].

Освещенность на внешней поверхности ФБР при максимальной мощности светодиодной ленты составляет 14–14,4 кЛк. Газовоздушная смесь подается в ФБР снизу и распыляется на дне с помощью керамического распылителя. ФБР закрыт сверху крышкой, закрепленной двумя штуцерами диаметром 10 мм, при этом в крышке имеются отверстия для выхода газовоздушной смеси. Для подачи газа в ФБР используется компрессор Hailea V30. Расход компрессора без сопротивления составляет 26,6 л/мин, расход компрессора через заполненный ФБР составляет 13 л/мин.

С использованием данного ФБР в условиях высокой концентрации  $\text{CO}_2$  была наработана биомасса микроводорослей, которая затем была подвергнута гидротермальному сжижению для получения бионефти.

### Получение бионефти

Для пробного получения бионефти была наработана биомасса *Arthrospira*

*platensis*. Полученную биомассу вначале концентрировали, после чего она подвергалась гидротермальному сжижению в герметичном автоклаве: температуру повышали до 330 °С, и выдерживали в этих условиях в течение 40 минут. Описание установки гидротермального сжижения представлена в работе [4].

Влажная термическая обработка при такой высокой температуре вызывает пиролиз биомассы: органические соединения, из которых состоит биомасса, распадаются на более короткоцепочечные молекулы. Часть вещества уходит в твердую фазу, превращаясь в биоуголь, часть – в газообразное состояние. Другая часть сжигается до состояния маслянистой фракции – бионефти.

В результате гидротермального сжижения биомассы *Arthrospira platensis* выход бионефти составил около 20%, а величина теплоты ее сгорания около 34 МДж/кг. В таблице 2 представлено сравнение элементных составов и теплоты сгорания полученной бионефти и традиционной нефти. По сравнению с исходной биомассой в бионефти наблюдается более высокое содержание углерода и более низкое содержание

Рис. 4. ФБР объемом 90 л для наработки биомассы микроводорослей в условиях высокой концентрации  $\text{CO}_2$  (в атмосферной газовой камере)





	Содержание элементов, масс. %					Теплота сгорания, МДж/кг
	C	H	N	O	S	
Традиционная нефть	84,5	12,6	-	1,6	1,3	42,99
Бионефть	72,6	9,8	6,3	10,5	0,8	34,4

Таблица 2. Элементный состав и теплота сгорания бионефти и традиционной нефти

кислорода и азота. Это объясняется тем, что кислород и азот частично переходят в газообразные продукты гидротермального сжигания и водорастворимые соединения. При этом содержание углерода в бионефти значительно меньше содержания углерода в обычной нефти, а содержание кислорода в бионефти значительно превышает аналогичный показатель для традиционной нефти. Это приводит к относительно невысокой удельной теплоте сгорания бионефти (34,4 МДж/кг) по сравнению с традиционной нефтью (43 МДж/кг). Однако это существенно выше удельной теплоты сгорания сухих микроводорослей, которая составляла 20,9 МДж/кг.

Результаты исследования бионефти говорят о необходимости поиска решений по ее дальнейшему использованию. Для улучшения свойств бионефти могут быть использованы последующая каталитическая постобработка. Одним из вариантов использования бионефти может стать ее смешения в определенном соотношении с традиционной нефтью и последующая переработка. Данные вопросы требуют дополнительных исследований в будущем.

### Расчет показателей эффективности пилотной установки по утилизации дымовых газов с помощью микроводорослей и последующей переработки биомассы в бионефть

Технология утилизации дымовых газов с помощью микроводорослей и последующей переработки биомассы в бионефть может быть использована в промышленных масштабах. Проведем оценку показателей эффективности пилотной установки по утилизации дымовых газов с помощью микроводорослей и последующей переработки биомассы в бионефть с производительностью по дымовым газам 50 000 м<sup>3</sup>/сут.

По результатам собственных замеров содержание CO<sub>2</sub> в дымовых газах газопоршневых установок, эксплуатируемых в компании, составляет около 6 об.%. Тогда объемный расход CO<sub>2</sub> в составе дымовых газов составляет: 50 000 · 0,06 = 3 000 м<sup>3</sup>/сут.

Производство пищевых добавок из водорослей

Источник: [triptonkosti.ru](http://triptonkosti.ru)



С учетом того, что плотность углекислого газа составляет  $1,98 \text{ кг/м}^3$ , массовый расход  $\text{CO}_2$  составит:  $3\,000 \text{ м}^3/\text{сут} \cdot 1,98 \text{ кг/м}^3 = 5\,940 \text{ кг/сут} = 247\,500 \text{ г/час}$ .

Производительность микроводорослей обычно составляет  $0,3\text{--}1 \text{ г/л/сут}$  [5]. Примем для дальнейших расчетов скорость роста биомассы, равную  $0,5 \text{ г/л/сут}$ , что также подтверждается и результатами собственных исследований. В  $1 \text{ кг}$  биомассы водорослей может быть утилизировано более  $1,8 \text{ кг CO}_2$  [6]. Тогда производительность по поглощению  $\text{CO}_2$  микроводорослями составит:  $0,5 \text{ г/л/сут} \cdot 1,8 = 0,9 \text{ г/л/сут} = 0,0375 \text{ г/л/час}$ .

Тогда для  $100\%$  утилизации  $\text{CO}_2$  в дымовых газах нужен следующий объем водной суспензии микроводорослей:  $247\,500 \text{ г/час} / 0,0375 \text{ г/л/час} = 6\,600\,000 \text{ л} = 6\,600 \text{ м}^3$ .

Объем получаемой при этом биомассы составит:  $5\,940 \text{ кг/сут} / 1,8 = 3\,300 \text{ кг/сут}$ .

Данная биомасса может быть переработана в продукты с высокой добавленной стоимостью. Если биомасса будет переработана в бионефть, то при условии выхода бионефти в  $20\%$ , производительность по бионефти составит:  $3\,300 \text{ кг/сут} \cdot 0,2 = 660 \text{ кг/сут}$ .

Экономический эффект от внедрения комплексов по утилизации  $\text{CO}_2$  на основе использования микроводорослей может достигаться за счет реализации продуктов, полученных из микроводорослей. Такими продуктами помимо биотоплива могут являться пищевые и кормовые добавки, удобрения и др. Кроме того, экономический эффект может быть связан с введением углеродного налога. При

наличии авторизованной системы учета единиц углерода данные комплексы могут быть использованы для секвестрации углерода из атмосферы. Как следует из вышеприведенных расчетов, пилотная установка на основе микроводорослевой технологии утилизации  $\text{CO}_2$  может поглощать более  $2\,168 \text{ т(CO}_2\text{)/год}$ .

## Заключение

Предложена новая комплексная технология утилизации дымовых газов с помощью микроводорослей и переработки биомассы микроводорослей в бионефть.

Впервые проведены исследования устойчивости к реальным дымовым газам различных штаммов микроводорослей. Показано, что все выбранные штаммы жизнеспособны при выращивании их в атмосфере дымовых газов. Максимальный показатель жизнеспособности был получен для штаммов хлореллы (*C. vulgaris* и *C. ellipsoidea*), далее по этой характеристике идут *E. Subsphaerica* и *G. Pulchra*, наименьший – *A. platensis*.

Впервые из биомассы микроводорослей, выращенных при повышенных концентрациях  $\text{CO}_2$ , была получена бионефть методом гидротермального сжижения. Выход бионефти составил около  $20\%$ , теплоты сгорания бионефти –  $34 \text{ МДж/кг}$ .

На основании полученных результатов экспериментальных исследований и предварительных расчетов материального баланса ООО «РИТЭК» подготовлены исходные данные для проектирования пилотной установки утилизации  $\text{CO}_2$  из дымовых газов с помощью микроводорослей.

## Использованные источники

1. Vlaskin M.S., Chernova N.I., Kiseleva S.V., Popel' O.S., Zhuk A.Z. Hydrothermal liquefaction of microalgae to produce biofuels: state of the art and future prospects // *Thermal Engineering*. 2017. Vol. 64. № 9. p. 627–636.
2. Vlaskin M.S., Kiseleva S.V., Chernova N.I., Grigorenko A.V., Ryndin K.G., Popel' O.S., Malanii S.Y., Slavkina O. V., de Farias Neves F., Kumar, V. Effectiveness of  $\text{CO}_2$  Capture by *Arthrospira platensis* Microalgae from a Mixture Simulating Flue Gases // *Thermal Engineering*. 2023. Vol. 70. № 5. p. 370–383.
3. Chunzhuk E.A., Grigorenko A.V., Chernova N.I., Kiseleva S.V., Ryndin K.G., Popel O.S., Malaniy S.Y., Slavkina O.V., de Farias Neves F., Leng L., Kumar V., Vlaskin M.S. Direct Study of  $\text{CO}_2$  Capture Efficiency during Microalgae *Arthrospira platensis* Cultivation at High  $\text{CO}_2$  Concentrations // *Energies*. 2023. Vol. 16. № 2. p. 822.
4. Ryndin K.G., Butyrin A.V., Grigorenko A.V., Chunzhuk E.A., Chernova N.I., Kiseleva S.V., Malaniy S.Y., Bakumenko E.A., Slavkina O.V., Ossipov K., Maryutina T.A., Kumar V., Vlaskin M.S. From the Cultivation of *Arthrospira platensis* at an Increased  $\text{CO}_2$  Concentration to the Bio-Oil Production by Hydrothermal Liquefaction // *Applied Sciences*. 2023. Vol. 13. № 17. p. 9950.
5. Hempel N., Petrick I., Behrendt F. Biomass productivity and productivity of fatty acids and amino acids of microalgae strains as key characteristics of suitability for biodiesel production // *J Appl Phycol*. 2012. Vol. 24. № 6. p. 1407–1418.
6. Cheah W.Y., Show P.L., Chang J.-S., Ling T.C., Juan J.C. Biosequestration of atmospheric  $\text{CO}_2$  and flue gas-containing  $\text{CO}_2$  by microalgae // *Bioresour Technol*. 2015. Vol. 184. p. 190–201.