

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А.Д. Кустовська
«_____» _____ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології альтернативних
енергоресурсів»

**Тема: « Виробництво біопалива на основі водоростей роду *Zostera* та
Chlorella шляхом переестерифікації тригліцеридів»**

Виконавець: Шипілова А.Ю. студентка групи АП 203 М _____

Керівник: Матвєєва О. Л. к.т.н., проф., _____

Консультант розділу «Охорона праці»: _____ Леонов В.І.

Консультант розділу

«Охорона навколишнього середовища» _____ Тихенко О.М.

Нормоконтролер: _____ Максимюк М.Р.

КИЇВ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А.Д. Кустовська

« _____ » _____ 2021р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Шипілової Анастасії Юріївни

1. Тема роботи: «**Виробництво біопалива на основі водоростей роду *Zostera* та *Chlorella* шляхом переестерифікації тригліцеридів**» затверджена наказом ректора від 08 жовтня 2021 р. № 2189/ст

2. Термін виконання роботи: з 11.10. 2021 року по 21.12.2021 року.

3. Вихідні дані до роботи: літературні відомості про біопалива третього покоління, досвід їх виробництва в країнах світу, технології та методи переробки біомаси водоростей з подальшим одержанням палива методом переестерифікації.

4. Зміст пояснювальної записки:

Вступ.

Розділ 1. АНАЛІЗ АКТУАЛЬНОСТІ ПРОБЛЕМИ.

Розділ 2. ОБ'ЄКТИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.

Розділ 3. СИНТЕЗ БОПАЛИВНОГО КОМПОНЕНТУ З БІОМАСИ

ВОДРОСТЕЙ *CHLORELLA VULGARIS* ТА *ZOSTERA MARINA* ТА ЙОГО ДОСЛІДЖЕННЯ.

Розділ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.

Розділ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ.

Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу - робота містить 27 рис., 26 табл.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	11.10-12.10.2021	Виконано
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	13.10-15.10.2021	Виконано
3.	Узгодження змісту дипломної роботи	15.10.2021	Виконано
4.	Підбір літератури за темою " Аналіз актуальності проблеми"	18.10.2021	Виконано
5.	Написання першого розділу дипломної роботи	18.10-21.10.2021	Виконано
6.	Опис методів та методик дослідження, створення матриці експерименту	22.10-25.10.2021	Виконано
7.	Підготовка до експерименту – збір сировини, приготування розчинів і тд.	26.10.2021	Виконано
8.	Екстрагування олії з біомаси водоростей	27.10-05.11.2021	Виконано
9.	Переестерифікація тригліцеридів	08.11-11.11.2021	Виконано
10.	Обробка експериментальних даних	12.11-17.11.2021	Виконано
11.	Проведення аналізу отриманих біопалив та дослідження показників якості	18.11-22.11.2021	Виконано
12.	Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці.	23.11-29.11.2021	Виконано

13.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	30.11- 6.12.2021	Виконано
14.	Попередній захист роботи.	07.12.2021	Виконано
15.	Захист дипломної роботи	24.12.2021	Виконано

7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	к.т.н., доцент, Тихенко О.М.		
Охорона праці	асистент Леонов В.І.		

Дата видачі завдання: 11 жовтня 2021 р.

Керівник дипломної роботи _____ к.т.н., проф. Матвеева О.Л.

Завдання прийняла до виконання _____ Шипілова А.Ю.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Виробництво біопалива на основі водоростей роду *Zostera* та *Chlorella* шляхом переестерифікації тригліцеридів»: містить 91 с., 27 рис., 26 табл., 48 літературних джерел.

Об'єкт дослідження: виробництво біопалива на основі біомаси водоростей роду *Zostera* та *Chlorella* з попереднім екстрагуванням олії.

Предмет дослідження: процес переестерифікації водоростевої олії на основі біомаси водоростей.

Мета роботи: виробництво біопалива шляхом переестерифікації тригліцеридів водоростей роду *Zostera* та *Chlorella*.

Методи дослідження: при підготовці роботи використані наступні методи дослідження:

- аналітичний, порівняння, систематизація та узагальнення теоретичної частини роботи;
- дослідження фізико-хімічних показників отриманих палив у експериментальній частині.

У роботі було досліджено та показано технологію отримання біопалива на основі біомаси водоростей роду *Zostera* та *Chlorella* шляхом переестерифікації ліпідної фракції отриманої попереднім процесом екстрагування олії. Отримані біопаливні продукти було досліджено за показниками якості та порівняно з дизельним паливом. Висунено пропозиції та розраховано економічну доцільність впровадження виробництва з можливістю отримання декількох продуктів.

БІОПАЛИВО, БІОДИЗЕЛЬ, МЕТИЛОВІ ЕСТЕРИ ЖИРНИХ КИСЛОТ,
ПАЛИВО З ВОДОРОСТЕЙ, ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЯ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ АКТУАЛЬНОСТІ ПРОБЛЕМИ.....	12
1.1 Актуальність створення виробництва біопалива з біомаси водоростей в Україні.....	12
1.2 Біохімічна характеристика водоростей та фактори впливу на жирно-кислотний склад біомаси.....	15
1.2.1 Біохімічна характеристика водоростей <i>Zostera marina</i>	18
1.2.2 Біохімічна характеристика водоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	20
1.2.3 Фактори впливу на жирно-кислотний склад водоростей	22
1.3 Оцінка можливостей впровадження виробництва біопалива з водоростей в Україні.....	23
1.4 Постановка задач магістерської роботи.....	26
Висновки до розділу 1.....	27
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	28
2.1 Об'єкти дослідження.....	28
2.2. Структура проведення досліджень.....	28
2.3 Фактори експерименту та чорний ящик дослідження.....	31
2.4 Методика процесу екстракції та переестерифікації.....	36
2.4.1 Методика екстракції біомаси водоростей.....	36
2.4.2. Синтез метилових ефірів жирних кислот.....	37
2.5 Методика визначення фізико-хімічних показників якості біопаливного продукту.....	39
2.5.1. Вміст механічних домішок у рослинній біомасі.....	39
2.5.2 Визначення густини палива пікнометричним методом.....	40
2.5.3. Визначення показника заломлення палива.....	41
Висновки до розділу 2.....	43

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ БОПАЛИВНОГО КОМПОНЕНТУ З БІОМАСИ ВОДРОСТЕЙ <i>CHLORELLA VULGARIS</i> ТА <i>ZOSTERA MARINA</i> ТА ЙОГО ДОСЛІДЖЕННЯ	44
3.1 Одержання біопаливного компонента з біомаси водоростей <i>Chlorella vulgaris</i> та <i>Zostera Marina</i>	44
3.1.1 Збір та підготовка біомаси водоростей.....	44
3.1.2 Підбір екстрагенту для подальшої екстракції ліпідів.....	46
3.1.3. Екстракція ліпідів з біомаси водоростей та очищення виділеної олії.....	48
3.1.4 Очистка ліпідної фракції підготовка до процесу переестерифікації.....	55
3.1.5 Синтез метилових естерів жирних кислот.....	56
3.2 Визначення та порівняння показників якості біопаливного компонента з біомаси водоростей <i>Chlorella vulgaris</i> та <i>Zostera Marina</i> з дизельним паливом.....	59
3.3. Опис технології виробництва біодизелю з екстрактів водних рослин.....	62
3.4 Розрахунок техніко-економічних показників виробництва біопалива з біомаси <i>Chlorella vulgaris</i> та <i>Zostera Marina</i>	65
3.5 Рекомендацій щодо впровадження виробництва біопалива з водоростей в Україні.....	68
Висновки до розділу 3.....	71
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....	72
4.1. Вплив на атмосферу.....	72
4.2. Вплив на гідросферу.....	73
4.3.Розрахунок забруднення атмосфери викидами групи джерел з урахуванням сумачії їх впливу	74
Висновки до розділу 4.....	75
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	76
5.1 Аналіз умов праці.....	76

5.1.1	Організація робочого місця.....	76
5.1.2	Мікроклімат виробничих приміщень.....	76
5.1.3.	Шкідливі речовини в повітрі робочої зони.....	77
5.1.4.	Освітлення.....	78
5.1.5.	Шум, вібрація, ультразвук, інфразвук.....	78
5.1.6	Виробничі випромінювання.....	79
5.1.7	Небезпека ураження електричним струмом.....	79
5.2	Розробка заходів з охорони праці.....	79
5.2.1	Нормалізація повітря робочої зони.....	79
5.2.2.	Захист від виробничого шуму.....	80
5.3.	Пожежна безпека.....	81
5.4.	Розрахунок ступеня шкідливої дії кількох шкідливих речовин в повітрі робочої зони.....	81
	Висновки до розділу 5.....	83
	ВИСНОВКИ.....	84
	СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	86

ВСТУП

Актуальність теми. З кожним роком світові потреби в енергії зростають з шаленою швидкістю. Наразі викопне паливо вважається провідним джерелом енергії для транспортного сектору, що значно зменшує його кількість. Очікується, що до 2025 [1] року попит на нафту може зрости на 60%, а це приведе до стрімкого зменшення її запасів та підвищення пошуку й розробки інноваційних технологій виробництва біопалива з поновлюваної сировини.

Водна біомаса може бути використана в якості сировини для виробництва палива різного спрямування. Разом з цим водорості не вибагливі до умов культивування [2], і вважаються кращим джерелом виробництва біодизелю ніж культури, що використовуються у харчовій промисловості [3].

У якості сировини можна розглядати як морські водорості так і прісноводні керуючись вмістом ліпідів у їх складі та бажаним кінцевим продуктом. В якості сировини для виробництва можна розглядати як мікрowodорості (*Chlorella*) базуючись на дослідженнях вчених [3-12], так і багаторічні водорості (*Zostera*). Наявність сировинної бази України, а саме популяція водоростей різних видів дозволяє розглядати виробництва біопалива на їх основі як перспективний напрям, що матиме позитивний вплив на економічну та екологічну складові.

Мета роботи. Виробництво біопалива шляхом переестерифікації тригліцеридів водоростей роду *Zostera* та *Chlorella*.

Предмет дослідження. Процес переестерифікації водоростевої олії на основі біомаси водоростей.

Об'єкт дослідження. Виробництво біопалива на основі біомаси водоростей роду *Zostera* та *Chlorella* з попереднім екстрагуванням олії.

Методи дослідження. При підготовці роботи були використані наступні методи дослідження:

- аналітичний, порівняння, систематизація та узагальнення теоретичної частини роботи;
- дослідження фізико-хімічних показників отриманих палив у експериментальній частині.

Новизна роботи отриманих результатів полягає у розробці удосконаленої технологічної схеми отримання біопаливного продукту шляхом переестерифікації з попереднім екстрагуванням ліпідної фракції із використанням додаткових методів обробки сировини.

Практичне значення роботи: можливість реалізації результатів дослідження у масштабуванні виробництва палива на потужностях вітчизняних підприємств із використанням водоростевої сировини.

Особистий внесок автора полягає у постановці та обґрунтуванні задач дослідження, у критичному аналізі науково-технічної літератури з питань використання та застосування біомаси мікрводоростей в Україні та світі, модернізації технологічного процесу переробки біомаси, розрахунку економічної доцільності виробництва, узагальнені результатів та формулюванні висновків.

Апробація отриманих результатів. участь у Х Ювілейній Міжнародній науково-практичній конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених "Хімія та сучасні технології" (Україна, Дніпро, 24 листопада 2021 року).

Публікації:

- 1) Shypilova A.Y., Matvyeyeva O.L. The prospect of using algae of the zostera marina 1. Type to produce 3 rd generation biofuels/ A.Y. Shypilova, O.L. Matvyeyeva // Polit. Challenges of science today. Environmental safety, engineering and technologies: Abstracts of XX International conference of higher education students and young scientists, Kyiv, 2020, National Aviation University/ Editorial board: Isaienko V. [and others]. – K.: NAU, 2020. – 73-74 p.

- 2) Шипілова А.Ю., Матвєєва О.Л./ Перспективи впровадження мікрководоростевого палива на вітчизняному виробництві / А. Ю. Шипілова, О.Л. Матвєєва // матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції «Новітні досягнення біотехнології», присвяченої 15-річчю кафедри біотехнології Національного авіаційного університету, 23 вересня 2020р., Національний авіаційний університет /ред.кол.:Барановський М. М., Гаркава К.Г .та ін.—Київ,2020.— 59-60 с.
- 3) Shypilova A.Y., Matvyeyeva O.L. The prospect of using algae of the *Zostera marina* L. type to produce 3rd generation biofuels// XX Міжнародна науково-практична конференція молодих учених і студентів «Політ. Сучасні проблеми науки. Екологічна безпека», 2020 р.: тези доповідей – К.: НАУ, 2020
- 4) Shypilova Anastasia, Matnyeyeva Olena / Microalgae fuel: opportunities and recommendations for production in Ukraine / Anastasia Shypilova, Olena Matvyeyeva // Abstracts of Eighth World Congress “AVIATION IN THE XXI-st CENTURY” – “Safety in Aviation and Space Technologies”, National Aviation University, Kyiv, Ukraine, September 22-24, 2020. (International Symposium on Electric Aviation and Autonomous Systems).
- 5) Матвєєва, О. Л.; Кустовська, А. Д.; Шипілова, А. Ю. / потенціал та перспективи вітчизняного виробництва біопалива на основі біомаси мікрководоростей. / О.Л. Матвєєва, А.Д. Кустовська, А.Ю. Шипілова// Science-Based Technologies . 2021, Vol. 49 Issue 1, p84-91. 8p.
- 6) Шипілова А.Ю. / Виробництво біодизелю шляхом переестерифікації біомаси водоростей роду *Zostera* та *Chlorella* / А.Ю. Шипілова // X Ювілейній Міжнародній науково-практичній конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених "Хімія та сучасні технології" (Україна, Днепр 24 листопада 2021 року).

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ АКТУАЛЬНОСТІ ПРОБЛЕМИ

1.1 Актуальність створення виробництва біопалива з біомаси водоростей в Україні

Вже декілька років поспіль в світовій енергетиці прослідковується загальний напрям – зменшення використання традиційних енергетичних ресурсів та заміна їх на аналоги рослинного походження. Цей тренд відображає прагнення всіх країн працювати в напрямку зменшення викидів парникових газів, забруднення навколишнього середовища та підвищення рівня екологічної відповідальності серед своїх громадян.

Україна теж підтримала даний напрям та відповідно до Державної цільової економічної програми з енергоефективності та розвитку відновлюваних джерел енергії на 2022-2026 роки пошук та впровадження технологій переробки біомаси є перспективним та економічно вигідним напрямком [1,13].

Аналізуючи обсяг глобального споживання енергії станом на 2011 рік викопне паливо залишається основним джерелом первинної енергії в світі.



Рис. 1.1. Структура споживання енергії в світі у 2011 р, %

Нафта, газ та вугілля забезпечують разом більше 80% енергії від загальної кількості. Тоді як альтернативні джерела енергії займають 1 %, що є майже нічого у порівнянні з нафтою. В подальшому спостерігається зміна

паливного балансу протягом останнього десятиріччя. Основні зміни відбуваються в сегменті поновлювальних джерел енергії і темп зростання очікується на рівні 8,2 % в рік в період з 2010 по 2030 роки [13]. Діаграма наведена на рис 1.1 та рис 1.2 демонструє відсотковий розподіл споживання енергії у 2011 році та прогноз розподілу споживання у 2050 році.

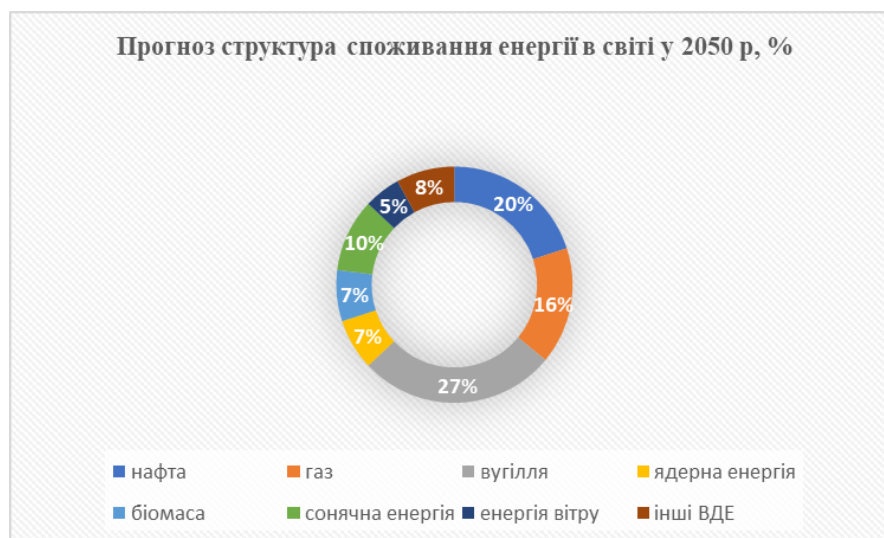


Рис. 1.2. Прогноз структура споживання енергії в світі у 2050 р, %

За аналізом складових, що входять до загального обсягу теплової енергії в країнах ЄС на рослинну біомасу припадає близько 15%. Наявний фонд виснажених земель України, що наразі непридатні для культивування продукції сільського господарства та сприятливі умови кліматичного розташування можуть стати підґрунтям до впровадження виробництва біопалив з поновлюваної сировини із застосування наявних ресурсів. У якості біомаси частіше за все розглядають ріпак, сою, кукурудзу, соняшник, ріжій та інші культури, що частіш за все не вибагливі до вирощування та дають високий вихід продукту. Недоліком цих культур є здатність виснажувати посівні площі, що призводить до так званого «простоя» для їх повного відновлення. Це може тривати від двох до п'яти років, що в свою чергу негативно впливає на економічну складову даних земель [14].

Альтернативним рішенням в якості сировини для виробництва палива можуть стати водні рослини, зокрема водорості. У порівнянні з іншими джерелами біомаси, вони не потребують прісної води чи

сільськогосподарських угідь, а потреби в поживних середовищах можна задовільними за допомогою стічних вод деяких підприємств та морською водою. Водорості здатні виробляти цілий ряд органічних речовин, зокрема вуглеводів та ліпідів які є основними компонентами при виробництві палива.

Географічне розташування України, а саме те що південна її частина омивається Чорним та Азовським морями дає змогу розглядати використання водоростей в якості перспективної сировини. Щороку на узбережжі поруч із відпочивальниками можна спостерігати накопичення великих «водоростевих» гір, що спричинено їх активним періодом росту та культивуванням.



Рис. 1.3. «Водоростеві» гори на курорті Лазурне, Херсонської області

Наразі цю проблему вирішують за допомогою використання водоростей в якості утеплювачів. Однак існує й інша проблема пов'язана з водоростями – цвітіння води, що спричинене появою синьо-зелених водоростей. Це явище спричинене бурхливим розвитком рослинних організмів, що знаходяться у так званому завислому стані в товщі води. В Україні це здебільшого викликано синьо-зеленими водоростями які фарбують воду у зелений чи зелено-блакитний колір. Утворення їх є наслідком впливу діяльності людини, а саме – потрапляння у водойму значної кількості органічних і біогенних речовин.

Звичайно на процес розмноження та поширення водоростей будуть впливати й екологічні та кліматичні умови. Це інтенсивність сонячного випромінювання, швидкість течії та вітру, опади, температура води та повітря, активність інших водних рослин та інші фактори.

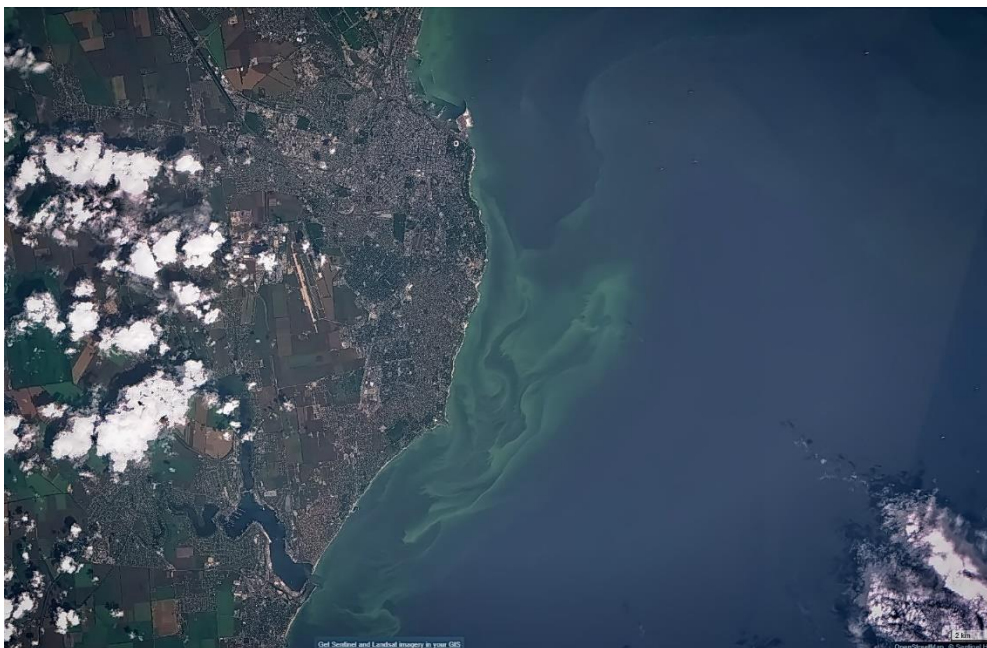


Рис.1.4. Супутникове фото Чорного моря поблизу Одеси, Чорноморська та Коблево, 2019 рік [15]

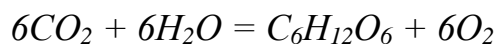
Нині в якості методів боротьби запроваджено зменшення використання фосфатів при виробництві миючих засобів, адже доведено, що вони підвищують ріст та розвиток синьо-зелених водоростей. Як альтернатива цьому процесу є використання водоростей в якості сировини для виробництва біодобавки з подальшим компаундуванням з наявними паливами або ж виробництво палива на самостійній основі використання.

Флора Чорного та Азовського морів, а також наявні водні рослини річок та водосховищ можуть стати сировиною для виробництва з нанесенням мінімального впливу на ланцюги живлення живих організмів та на водний баланс водойм в цілому.

1.2 Біохімічна характеристика водоростей та фактори впливу на жирно-кислотний склад біомаси

Під терміном «*Algae*» розуміємо групу еукаріотів, що охоплює декілька різних підгруп відносно простих за своєю структурою живих організмів. Вони утворюються та продовжують своє існування переважно у водному

середовищі, але деякі представники пристосувались до життя в ґрунті чи інших місцях наземного зростання. Для росту та розвитку вони засвоюють енергію за рахунок фотосинтезу який проходить під впливом фотосинтетичної активної радіації. Узагальнене рівняння фотосинтезу (брутто-формула) має вигляд:



Традиційно водорості розглядають як нижчі рослини, а деякі представники (зелені водорості) близько спорідненні з вищими рослинами. Усі ж інші належать до групи найпростіших.

Найціннішим компонентом водоростей вважають саме залишки жирних кислот, а їх природа є надзвичайно важливою для подальшого використання ліпідами у їх функціях. Саме тому важливим є дослідження жирно-кислотного складу з точки зору виробництва, а також комерційного застосування водоростей. У таблиці 2.1 наведено порівняння вмісту жирних кислот деяких рослинних олій та мікроводоростей.

Таблиця 2.1

Порівняння вмісту жирних кислот деяких рослинних олій та мікроводоростей (% сумарної кількості жирних кислот) [16]

<i>Жирні кислоти</i>	<i>Соева олія</i>	<i>Пальмова олія</i>	<i>Водоростева олія</i>
<i>Каприлова (8:0)</i>		9,7	
<i>Капринова (10:0)</i>		7,5	
<i>Лауринова (12:0)</i>		42,1	
<i>Міристинова (14:0)</i>		22,4	9,1
<i>Пальмітинова (16:0)</i>	14,69	18,2	36,6
<i>Пальмітоолеїнова (16:1)</i>			11,9
<i>Маргарінова (17:0)</i>			0,89
<i>Стеаринова (18:0)</i>			2,7

Продовження табл. 2.1

<i>Жирні кислоти</i>	<i>Соева олія</i>	<i>Пальмова олія</i>	<i>Водоростева олія</i>
<i>Олеїнова (18:1)</i>	5,4		6,7
<i>Лінолева (18:2)</i>	26,8		7,4
<i>Ліноленова (18:3)</i>	44,4		22,3
<i>Арахінова (20:0)</i>	8,0		
<i>Арахідонова (20:4)</i>	0,35	0,14	0,65
<i>Ейкозапентаєнова (20:5)</i>			0,08
<i>Бегенова (22:0)</i>	0,33		
<i>Насичені</i>	20,77		49,29
<i>Ненасичені</i>	52,4	100,04	30,43

У порівнянні з вмістом ліпідів вищих рослин, які містять переважно невелику кількість жирних кислот (в діапазоні 6-8) мікрободорості мають більш ширший вибір насичених й ненасичених карбонових кислот з довжиною ланцюгів - від 12 до 28 атомів Карбону.

Як видно з таблиці у жирно-кислотному складі водоростей переважає вміст ненасичених жирних кислот в якості пальмітоолеїнової (16:1) та лінолевої (18:3) кислот, а з насичених - пальмітинова кислота. Залежно від виду мікрободоростей їх якісний та кількісний склад жирних кислот може значно відрізнятись. Так, наприклад, червоні водорості багаті на насичені довголанцюгові жирні кислоти (головним чином C₂₀ - ейкозапентаєнову та арахідонову). Зелені водорості подібно до вищих рослин містять кислоти складу C₁₆ і C₁₈ причому як насичені, так і ненасичені. У складі діатомових водоростей можна зустріти міристинову, пальмітинову, пальмітоолеїнову та ейкозапентаєнову кислоти.

Прісноводні водорості містять підвищений склад C₁₆ жирних кислот і нижчий C₁₈ кислот (особливо α -ліноленової), у порівнянні з вищими

рослинами. Тоді як, морські види переважно мають більш широкий спектр жирних кислот.

Для виробництва палив можна використовувати водорості різних типів та різного жирно-кислотного складу з урахуванням географічного розташування виробництва, умов культивування та енерговитрат на їх переробку.

Водорості можуть бути представлені різними представниками – одноклітинними водоростями, такими як *Chlorella* до багатоклітинних макроводоростей таких як *Zostera*.

1.2.1. Біохімічна характеристика водоростей *Zostera marina*

Макроводорості це великі та багатоклітинні організми, нагадують великі рослини в морі та їх можна побачити без допомоги мікроскопа. Одним з таких представників може бути *Zostera marina*.

Морська камка або зостера морська є видом морської трави, що поширена в морському середовищі на прибережних ділянках уздовж північних берегів Євразії. Вона є найпоширенішою рослиною, період росту припадає на прохолодну пору року, а у тепліших регіонах відмирає з настанням теплого періоду. Часто трапляється в бухтах, лиманах та пляжах адже викидається на пісок під час штормів.

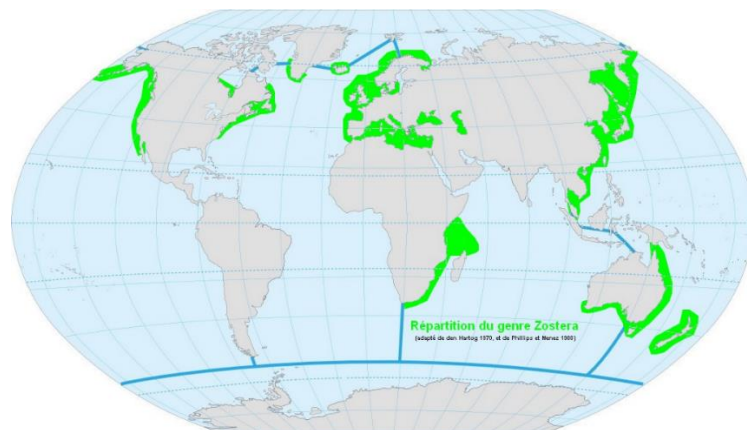


Рис.2.1. Глобальна мапа поширення водоростей роду *Zostera marina* [17]



Рис. 2.2. а) Зостера морська. Ботанічна ілюстрація з книги К. А. М. Ліндемана Bilder ur Nordens Flora, 1917-1926 [18], б) Репродуктивний пагін зостери, праворуч фрагмент суцвіття з віддаленим покривалом. Приморський край, затока Петра Великого[19]

Біомасу зостери можна розглядати як сировину для різних виробництв, що пояснюється її хімічним складом – на білки припадає близько 40-45%, вуглеводи займають 30-35 % та на ліпіди (жирову складову) 20%. Більш детальний хімічний склад біомаси морської трави *Zostera marina* наведений у таблиці 2.1 [20].

Таблиця 2.1.

Хімічний склад біомаси морської трави *Zostera marina*
(вміст у % по відношенню до сухої біомаси)

	Вода	Мінеральні речовини	Орг. речовини	Нітро-сполуки	Кліткови на	Пектин
Z. marina	9,7-11,3	15,9-16,7	83,3-84,1	8,4-9,7	12,6-12,9	11,7-12,4

1.2.2. Біохімічна характеристика водоростей *Chlorella vulgaris*

Іншими представниками водоростей є мікрводорості - це одноклітинні організми, що мешкають у річках, морі, ставках та озера. Деякі з них утворюють колонії, а деякі пристосувались до життя самотійно. Мікрводорості можуть бути фотоавтотрофними тобто використовуючи світло як джерело енергії здатні синтезувати органічні речовини з неорганічних та фотогетеротрофні не можуть використовувати вуглекислий газ як джерело вуглецю.

Мікрводорості можна побачити лише за допомогою мікроскопа, але при цьому їх клітина може містити до 80 % ліпідів в залежності від виду, умов росту та культивування, рН середовища та інших факторів. При виборі мікрводоростей для виробництва палива вміст ліпідів є важливим показником у випадку коли процес буде заснований на перетворенні ліпідної маси в естери шляхом переестерифікації. У таблиці 2.2 наведено різноманітність мікрводоростей та вміст ліпідів у 100 г сухої біомаси.

Дуже невибагливим представником типу мікрводоростей є *Chlorella vulgaris* – це представник зелених водоростей, що за виглядом нагадує кульку діаметром від 2 до 10 мкм. Хлорела може бути поширена у водоймах, річках, ґрунті та навіть калюжі. Клітина хлорели здатна ділитись на 4,8,16 частин утворюючи при цьому маленькі кульки – спори. Вони плавають у воді та з часом розривають оболонку материнської клітини і починають самотійне життя . У порівнянні з іншими квітковими рослинами Хлорела використовує в 4 рази більше сонячної енергії, що пояснюється швидким ростом та розвитком новоутворених клітин.

Метою дослідної роботи є виробництво біопалива на основі біомаси водоростей двох видів *Chlorella vulgaris* та *Zostera marina*, а тому є необхідність порівняння їх хімічного складу та висунення припущень щодо подальшого використання.

За своїм біохімічним складом представники обох видів мають приблизно однаковий вміст ліпідів у межах 10 – 20%, а ось у порівнянні кількості вуглеводів та білків водорості мають досить специфічні значення. Це

пов'язано з будовою самих водоростей, їх способом існування та розмноження. Порівняльний аналіз хімічного складу наведений у таблиці 2.3.

Таблиця 2.2

Порівняння вмісту ліпідів у 100 г сухої біомаси мікрowodоростей

<i>Вид водорості</i>	<i>Chlorella vulgaris</i>	<i>Amphidimium Carteri</i>	<i>Tetraselmis</i>	<i>Dunaliella primolecta</i>	<i>Isochrysis sp</i>	<i>Thalassiosira Pseudonana</i>	<i>Nannochlorosis oculata</i>	<i>Porphyridium cruentum</i>	<i>Schizochytrium sp</i>
Середовище існування	Прісна вода	Морська вода	Морська вода	Морська вода	Морська вода	Морська вода	Морська вода	Морська вода	Морська вода
Вміст ліпідів, г	28-32	>20	15-23	23	25-33	>30	31-68	>40	50-77

Таблиця 2.3.

Порівняльний аналіз хімічного складу водоростей *Chlorella vulgaris* та *Zostera marina*

	Білки,%	Вуглеводи,%	Ліпіди,%	Нуклеїнові кислоти,%
<i>Zostera marina</i>	40-44	38-46	10-19	-
<i>Chlorella vulgaris</i>	51-58	12-17	14-22	4-5

1.2.3 Фактори впливу на жирно-кислотний склад водоростей

Майбутній вихід продукту, а й відповідно його собівартість напряду будуть залежати від продуктивності виробництва біопалива на основі

водоростей, а тому необхідно врахувати всі можливі проблеми використання біомаси водоростей в якості сировини.

Основним компонентом який цікавить дослідників – вміст ліпідів. Зазвичай накопичення жирних компонентів у водоростей відбувається під час звичайного циклу свого життя. Однак для масштабного виробництва існує потреба підвищити кількість продукованих ліпідів в біомасі з метою збільшення об'ємів продукту. Згідно досліджень Cooksey K.E. і Guckert J.V [21] водорості здатні виробляти більшу кількість ліпідів при дії так званих « стресових факторів». Наприклад, дефіцит поживних речовин, збільшення кислотності середовища (рН), нестача азоту або ж збільшення освітленості. Вплив факторів та їх наслідки детально наведено в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

Вплив змінних факторів на жирно-кислотний склад

<i>Фактор</i>	<i>Критерій впливу</i>	<i>Наслідок впливу на жирно-кислотний склад</i>
<i>Вміст Нітрогену</i>	Нестача	Підвищення вмісту жирних кислот
	Надлишок	Зниження вмісту C ₂₂ кислот
<i>Інтенсивність освітлення</i>	Підвищена	Підвищення вмісту жирних кислот
	Знижена	Зниження вмісту ненасичених жирних кислот
<i>Температура</i>	Низька	Підвищення вмісту ненасичених жирних кислот
	Висока	Часткове вмирання клітин, зниження вмісту жирних кислот
<i>Концентрація CO₂</i>	Підвищення	Підвищення вмісту ненасичених жирних кислот
<i>співвідношення N : P</i>	Зниження	Підвищення вмісту жирних кислот
	Дефіцит P	Підвищення вмісту жирних кислот

Інтерес до дослідження впливу факторів виявили багато вчених, серед яких Brown L.M., Velasquez-Orta, S. B, FuIs H., Guo, Y., Темнов М. С., Мещерякова Ю. В.[22-26], у роботах яких розглядаються проблеми виділення ліпідів з водоростей, способи збільшення виходу олії, специфічні умови проведення переестерифікації. У якості сировини часіше за все використовують біомасу мікрводоростей родів *Chlorella sp*, *Spirulina Platensis*, *Dunaliella*, *Scenedesmus*.

Використовуючи в якості сировини в даній роботі біомасу водоростей роду *Chlorella vulgaris* та *Zostera marina* слід звернути увагу саме на нюанси для цих видів водоростей. Для хлорели, як мікрводорості, факторами впливу на кількість ліпідів може бути збільшення інтенсивності освітлення, інтенсифікація біомаси нітрогеном. Тоді як для зостери ці фактори можуть не бути вирішальними адже *Zostera marina* не є мікрводоростою.

1.3 Оцінка можливостей впровадження виробництва біопалива з водоростей в Україні.

Розглядаючи виробництво палива на основі біомаси водоростей слід врахувати не лише його рентабельність та енергозатрати, а й наявність технологічного обладнання та його доступність.

З біомаси водоростей *Chlorella vulgaris* та *Zostera marina* є можливість отримувати декілька видів біопалива, серед яких основними та найбільш рентабельними з нашої точки зору є біоетанол та біодизель.

Оцінивши потенціал вітчизняних потужностей можна сказати, що обидна напрямки переробки можуть бути реалізовані з точки зору наявного обладнання. Нині в Україні налічується близько 20-ти виробників біоетанолу, але лише 8 з них діють на даний момент та загальна потужність цих підприємств складає 128 тис. т/рік. У випадку діяльності всіх 20-ти підприємств з виробництва біоетанолу загальна потужність може становити понад 300 тис. т/рік.

Щодо потужностей для виробництва біодизельного палива варто сказати, що вони теж є, але на даний момент більшість в режимі «простою». Загальна потужність 14-ти побудованих біодизельних заводів в Україні становить 300 тис. т/рік. Окрім них є близько 50-ти менших за продуктивність підприємств, але їх потужність може становити до 25 тис. т/рік, що є досить вражаючою кількістю. Не враховуючи індивідуальні виробництва біодизелю для власних цілей можна говорити про потужний потенціал підприємств України з виробництва біодизелю.

Частіш за все в якості сировини для виробництва біоетанолу використовуються цукровмісні культури, такі як буряк, цукрове сорго, а також час від часу під сировину підпадає й зернова культура – кукурудза.

Сировиною для отримання біодизелю слугую олія ріпаку, сої, ріжю та соняшнику. Також зустрічається використання в якості сировини відпрацьованих олії та харчових жирів.

Товариство з обмеженою відповідальністю "НДІ альтернативних палив" провело оцінку об'ємів виробництва біопалива Україною результат становить мінімум по 0,5 млн т біодизеля і біоетанолу в рік. Питання виробництва біопалива та підтримки виробників було оприлюднено у 2017 р законопроектом № 7348 про стимулювання виробництва рідкого біопалива виданий Верховною Радою України. Передбачалось, що починаючи з 1 січня 2019 року у бензині та дизпаливі є обов'язковим вміст домішок біопалива. Станом на 2019 рік вміст у відсотках від загальної маси має становити не менше 3,4%, а у 2020 – 4,8% для бензину. Для дизпалива вміст складав 2,7%. За попередніми розрахунками авторів законопроекту дані правила мали б призвести до зростання щорічного споживання біопалива – до 2020р до 390 тис. т.

На жаль, нинішнє споживання біопалива в Україні у шість разів нижче, що не дивно адже наразі ми майже не виробляємо біопалива. Невелику кількість біоетанолу виробляють на потужностях заводів ДП "Укрспирт" - Зарубінському і Гайсинському. Тоді як при повному завантаженні

потужностей підприємств ДП "Укрспирт" обсяги виробленого біоетанолу можна було б оцінити 123 тис. т в рік.

Наразі одною з основних перешкод для виробництва біопалива в Україні є акцизний збір, який фактично дорівнює традиційному пальному. Згідно з умовами Податкового кодексу акцизний збір на біодизель становить 106 євро за 1 тис. л, але це за умови утримання менше 70% нафтопродуктів. Тоді як для палив з вмістом біодобавок до 5% (європейських стандартів) акциз становить - 213 євро за 1 тис. л.

Економісти та енергетики притримуються думки, що саме введення акцизного збору у 2013 році й спровокувало майже повне зупинення вітчизняного виробництва.

За оцінкою незалежної урядової структури України BRDO (Better Regulation Delivery Office), для розвитку біопаливної галузі необхідно створити чітке і прозоре законодавство, що передбачатиме, зокрема:

1. Підтримку виробників біопалив впровадженням фінансово-економічних інструментів:
 - Зниження акцизного податку або ж повне його скасування;
 - Надання державної підтримки (субсидій, розстрочок і тд) суб'єктам, що працюють в цій галузі.
2. Залучення українських виробників та споживачів до концепції сталого розвитку, що дозволить привернути увагу до підвищення екологічності палива та зменшення викидів парникових газів.
3. Створення системи контролю переміщення та виробництва загальних об'ємів альтернативних палив в Україні з метою моніторингу та оцінки продуктивності їх роботи.

Враховуючи вище перераховані фактори залучення біомаси водоростей до виробництва біопалива є перспективними та необхідним напрямком. Це вирішує ряд проблем, а саме зменшення відходів водоростей на узбережжях Чорного та Азовського морів, зменшення площ цвітіння водоймищ та можливість виробництва власного конкурентоспроможного виду палива.

1.4 Постановка задач магістерської роботи

Підводячи підсумок, на основі аналізу водоростей продуцентів ліпідів для виробництва біодизелю було обрано водорості *Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina*. Відомо, що на загальний склад ліпідів з *Chlorella vulgaris* суттєво впливає температура, тоді як *Zostera* може вирощуватись у більш холодних широтах.

Водорості роду *Zostera Marina* можуть бути використанні в повному обсязі для виробництва палива в Україні, що значно економить витрати на вирощування та культивування, а також вирішує проблему забруднення морської зони в теплий період часу.

Для підтвердження чи навпаки спростування висуненої гіпотези необхідно виконати наступні завдання:

1. Визначити план експерименту, а також основні фактори впливу ;
2. Отримати паливо з біомаси водоростей шляхом переестерифікації;
3. Визначити показники якості отриманих палив на основі біомаси водоростей двох типів.
4. Порівняти та проаналізувати отримані показники з наявним паливом на ринку.
5. Обґрунтувати з економічної та технологічної точки зору рентабельність виробництва палива з біомаси водоростей в Україні.

Висновки до розділу 1

Проведений аналіз показав, що серед існуючих поколінь біопалив значний інтерес привертає виробництво біопалива на основі водоростей. На сьогодні відсутній ґрунтовний аналіз можливостей впровадження такого виробництва в Україні, що є предметом досліджень даної роботи.

Визначено біохімічний склад водоростей роду *Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina*, показано основні фактори впливу на збільшення вмісту ліпідів.

Наведені дані, щодо виробничого потенціалу підприємств України які спеціалізуються на виробництві біодизелю та проаналізовано можливі об'єми виробництва та перешкоди його впровадження.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

У даній роботі об'єктами дослідження виступають прісноводна водорість *Chlorella vulgaris* та морська водорість *Zostera Marina*. Зразки водорості *Zostera Marina* збирали на узбережжі Чорного моря біля селища Лазурне у Херсонській області у 2020 році.

Водорості роду *Chlorella vulgaris* були вирощені на ТОВ "Хлорелла Україна" у місті Біла Церква у 2021 році та доставлені для експерименту у вигляді порошку – подрібненої сировини, що пройшла етап очистки та сушіння.

Для видалення вологи з водоростей їх просушили під сонячним світлом протягом 48 годин після чого перешли до етапу очистки за допомогою просіювання. Водорості зберігались при відносній вологості 75% та мали залишковий вміст води 10-12%. Для подальших досліджень використовували саме висушену біомасу зостери та порошок *Chlorella vulgaris*.

2.2. Структура проведення досліджень

Дослідна робота виконувалась на кафедрі хімії і хімічної технології Національного авіаційного університету (НАУ) у жовтні-листопаді 2021 року.

Враховуючи необхідність створення рентабельного та ефективного виробництва варто врахувати всі можливі варіанти раціональної переробки сировини, а саме біомаси водоростей *Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina* тому дослідження проводились в декілька етапів.

На першому етапі постановки експерименту було визначено органолептичні показники якості, обрано розчинник для процесу екстракції та висунено гіпотезу щодо доцільного методу обробки біомаси водоростей.

Вибір екстрагенту базувався на зміні його маси після контакту з сировиною протягом 72 годин за температури 18-20 °С. Аналіз показав зміну забарвлення у деяких екстрагентів, що пов'язано з сильним переходом природних барвників та зміну маси.

Другий етап – екстракція олії з біомаси водоростей. Проведено процес екстрагування олії із застосуванням одного розчинника, обраного на попередньому етапі дослідження із використанням змінних факторів експерименту (ступінь розкриття пор, температура та час контакту). Отриману олію піддали процесу переестерифікації для отримання біопалива. Базуючись на отриманих результатах попередніх досліджень умови проведення процесу та співвідношення між реагентами було сталим, але подальші дослідження мають на меті відтворення усіх факторних експериментів для визначення оптимальних умов процесу та встановлення чинників, що найбільш впливають на вихід продукту.

Останній етап дослідження включає в себе аналіз отриманих палив та формування обґрунтувань щодо вибору рослинної сировини, екстрагенту та умов проведення процесу переестерифікації. За результатами проведених досліджень була запропонована технологічна схема комплексної переробки *Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina* з врахуванням наявних потужностей вітчизняних виробництв. Складено економічну оцінку виробництва біопаливного продукту із використанням заявленої сировини та визначено рентабельність даного виробництва.

Модель схеми проведення наукових досліджень з отриманням біопаливного продукту з водних рослин (*Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina*) наведено на рисунку 2.1.

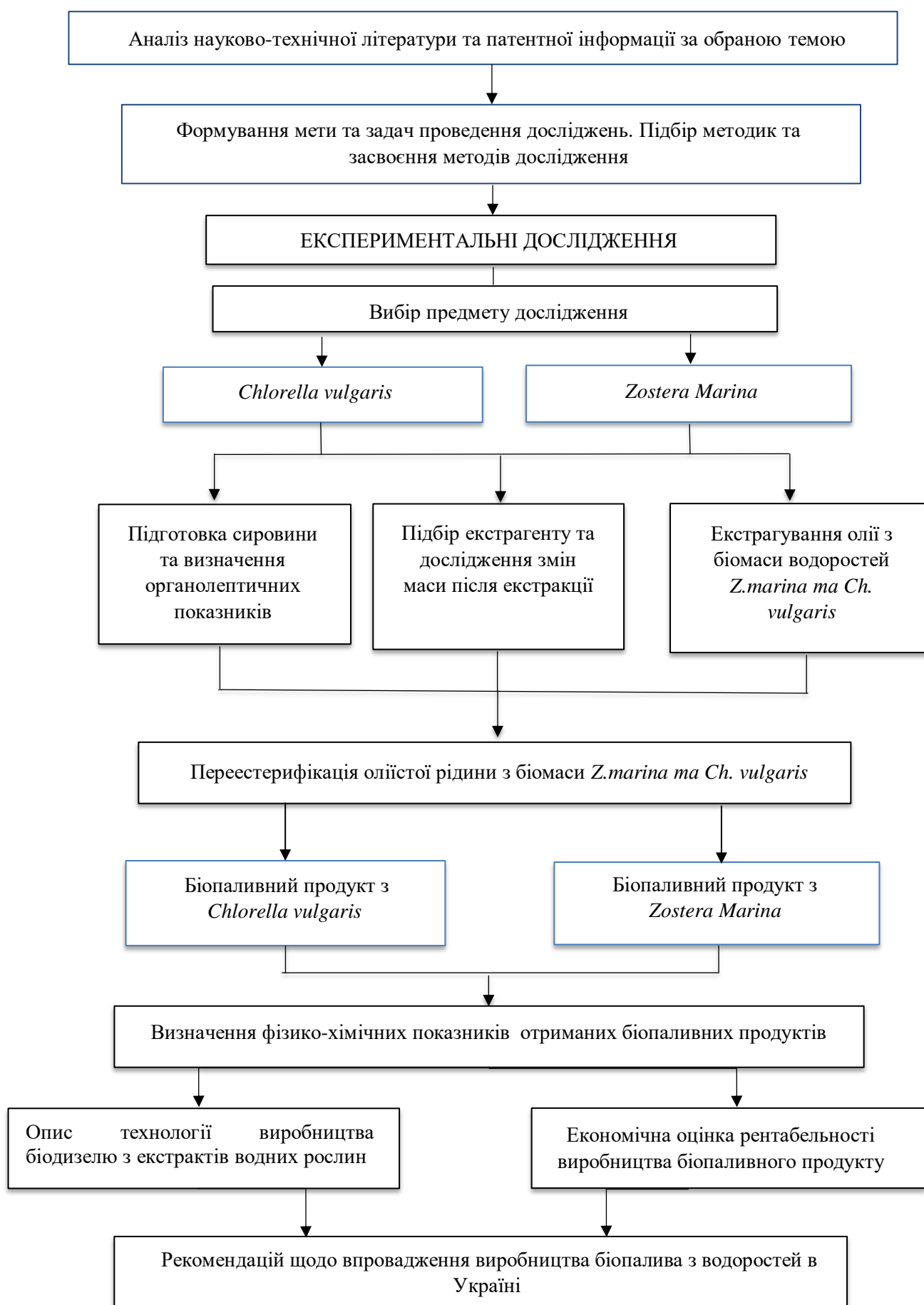


Рис. 2.1. Схема проведення досліджень

2.3 Фактори експерименту та чорний ящик дослідження

Планування експерименту може мати різноманітні завдання, за допомогою яких можна його вирішити. До них можна віднести пошук оптимальних умов, побудова інтерполяційних формул, вибір істотних факторів, оцінка та уточнення констант теоретичних моделей, вибір найбільш поширених науково-технічних завдань.

Найпростішою моделлю системи є так звана модель «чорного ящика», в якій акцент робиться на призначенні та поведінці системи, а про її будову є тільки опосередкована інформація, що відображається у зв'язку із зовнішнім середовищем.

Процес отримання біодизельного палива включає в себе два етапи: екстрагування олії з біомаси водоростей та безпосередній процес переестерифікації. Враховуючи, що ступінь конверсії біомаси в якості палива напряму залежить від завантаженого об'єму олії доцільним є визначення сталих та змінних факторів не лише для процесу переестерифікації, а й для етапу екстрагування.

У даній роботі для процесу екстракції було запропоновано наступну модель чорної скрині. На рисунку 2.2. зображено зовнішній вигляд чорної скрині. У таблиці 2.1 наведені сталі та змінні параметри для процесу екстракції.

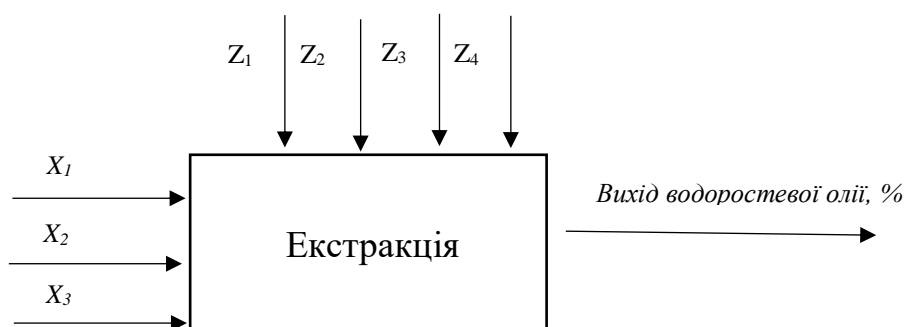


Рис. 2.2. Чорний ящик процесу екстракції

Таблиця 2.1

Сталі та змінні фактори процесу екстракції

Фактори	Розшифровка змінних
Сталі параметри	
Z_1	маса сировини, (г);
Z_2	тиск робочий, (атм.) та температура процесу, ($^{\circ}\text{C}$).
Z_3	Тип екстрагенту
Z_4	Об'єм екстрагенту (300 мл)
Змінні параметри	
X_1	тип сировини (біомаса водоростей роду <i>Zostera ma Chlorella</i>);
X_2	Час контакту, хв
X_3	Температура для розкриття пор водоростей, $^{\circ}\text{C}$

Аналогічні фактори впливу варто визначити й для процесу переестерифікації олії. Серед змінних можна виділити вміст каталізатору, тривалість контактної взаємодії та сип сировини, адже безпосередньо вихід буде залежати від попередньо отриманої кількості олії. На рисунку 2.3. зображено модель чорного ящика процесу переестерифікації водоростевої олії, а у таблиці 2.2 наведено характеристику факторів.

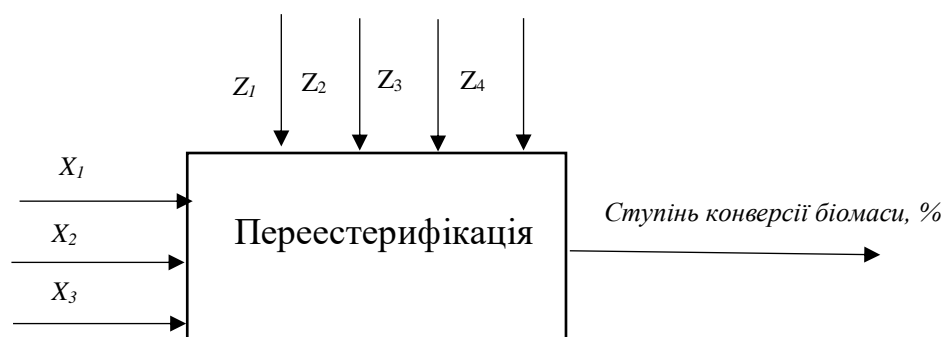


Рис. 2.3. Чорний ящик процесу переестерифікації

Таблиця 2.2

Сталі та змінні фактори процесу переестерифікації

Фактори	Розшифровка змінних
Сталі параметри	
Z_1	маса сировини, (г);
Z_2	тиск робочий, (атм.)
Z_3	Вид спирту для процесу переестерифікації
Z_4	температура процесу, ($^{\circ}\text{C}$).
Змінні параметри	
X_1	тип сировини (біомаса водоростей роду <i>Zostera ma Chlorella</i>);
X_2	Вміст каталізатору, (мг).
X_3	тривалість контактної взаємодії, (сировина, реагентів), (хв).

Базуючись на результатах, що були одержані вченими у попередніх дослідженнях нами було вирішено обрати в якості умов проведення процесу стандартні температури та тиск, прийняти тип екстрагенту та спирту для процесу переестерифікації як сталі чинники для підтвердження можливості виробництва біопалива з водоростей. Подальші дослідження вимагають більш поглиблене вивчення процесу, а також варіювання різними чинниками для встановлення оптимальних умов.

Для цього є необхідним створення матриці варійованих чинників яка дасть змогу критично оцінити масштаби майбутнього дослідження та показати реальну картину впливу декількох факторів на один продукт реакції.

Для дослідження дії кожного чинника необхідно провести 27 дослідів, з частотою відтворюваності мінімум 3 рази для визначення абсолютної похибки. Загальна кількість дослідів для двох визначальних чинників становитиме 54, а з урахуванням проведення кожного в кількості 3 рази – 162.

У таблиці 2.3 наведена матриця планування експерименту, а таблиці 2.4-2.5 демонструють масштаб досліджень синергетичного ефекту факторів для процесу екстракції.

Таблиця 2.3

Матриця планування варійованих чинників процесу екстракції

Інтервал варіювання і рівень факторів	Позначення	Час контакту, хв	Температура для розкриття пор водоростей, °С
		X_1	X_2
Нульовий рівень	0	30	60
Інтервал варіювання	δi	15	10
Нижній рівень	-1	15	50
Верхній рівень	+1	45	70

Таблиця 2.4

Матриця планування для фактора X_3 (*Zostera*) з факторами X_2 та X_1

Номер дослідів	$X_3(1)$ <i>Zostera</i>	X_1 30	$X_1(-1)$ 15	$X_1(+1)$ 45	X_2 60	$X_2(-1)$ 50	$X(+1)$ 70
1	+	+			+		
2	+	+				+	
3	+	+					+
4	+		+		+		
5	+		+			+	
6	+		+				+
7	+			+	+		
8	+			+		+	
9	+			+			+

Таблиця 2.5

Матриця планування для фактора X_3 (*Chlorella*) з факторами X_2 та X_1

Номер дослідів	$X_3(1)$ <i>Chlorella</i>	X_1 30	$X_1(-1)$ 15	$X_1(+1)$ 45	X_2 60	$X_2(-1)$ 50	$X(+1)$ 70
1	+	+			+		
2	+	+				+	
3	+	+					+
4	+		+		+		
5	+		+			+	
6	+		+				+
7	+			+	+		
8	+			+		+	
9	+			+			+

Аналогічну матрицю було створено й для процесу переестерифікації з урахуванням паралельного впливу різних факторів, що наведено у таблицях 2.6 – 2.8.

Таблиця 2.6

Матриця планування варійованих чинників процесу переестерифікації

Інтервал варіювання і рівень факторів	Позначення	Час контакту, хв	Каталізатор, мг
		X_1	X_2
Нульовий рівень	0	30	5
Інтервал варіювання	δi	15	5
Нижній рівень	-1	15	0
Верхній рівень	+1	45	10

Таблиця 2.7

Матриця планування для фактора X_3 (*Zostera*) з факторами X_2 та X_1

Номер дослідів	$X_3(1)$ <i>Zostera</i>	X_1 30	$X_1(-1)$ 15	$X_1(+1)$ 45	X_2 5	$X_2(-1)$ 0	$X(+1)$ 10
1	+	+			+		
2	+	+				+	
3	+	+					+
4	+		+		+		
5	+		+			+	
6	+		+				+
7	+			+	+		
8	+			+		+	
9	+			+			+

Таблиця 2.8

Матриця планування для фактора X_3 (*Chlorella*) з факторами X_2 та X_1

Номер дослідів	$X_3(1)$ <i>Chlorella</i>	X_1 30	$X_1(-1)$ 15	$X_1(+1)$ 45	X_2 5	$X_2(-1)$ 0	$X(+1)$ 10
1	+	+			+		
2	+	+				+	
3	+	+					+
4	+		+		+		
5	+		+			+	
6	+		+				+
7	+			+	+		
8	+			+		+	
9	+			+			+

2.4 Методика процесу екстракції та переестерифікації

2.4.1 Методика екстракції біомаси водоростей

Виділення ліпідів з біомаси водоростей *Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina* проводили в ексикаторі Сокслету за допомогою петролейного ефіру (40-65 °С) протягом 40-60 хвилин при співвідношенні сировина : петролейний ефір – 1:9.

Попередньо підготовлену біомасу водоростей поміщають в екстрактор проклавши попередньо на дно патрон з фільтрувального паперу або ж марлевий фільтр для запобігання потрапляння частинок біомаси в паропровід. При цьому висота заповнення екстрактора не має перевищувати верхньої межі сифонної трубки.

Колбу наповнюють на 2/3 об'єму обраним екстрагентом та ставлять на водяну/пісочну баню. До неї приєднують екстрактор Сокслету та холодильник. Температура процесу екстракції має забезпечувати від п'яти до семи циклів «набору - зливу» екстрагенту в екстракторі за годину. Процес проводили протягом однієї години. По завершенню залишки екстрагенту відганяли за допомогою процесу перегонки та випарювання. Вихід ліпідної фракції (%, масових) розраховують за формулою (1) як відношення маси екстрагенту після видалення до маси, що була взята для аналізу.

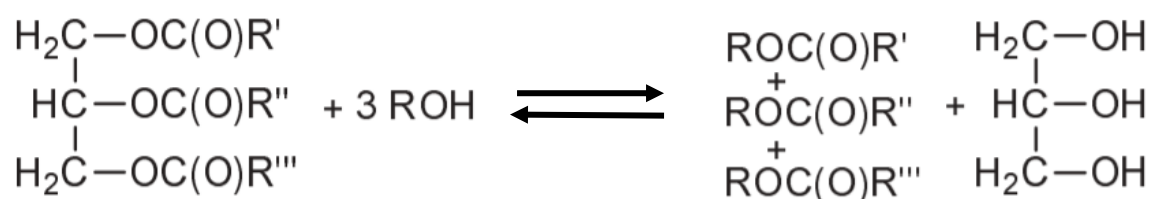
$$\omega_{\text{лф}} = \frac{m_{\text{екс2}}}{m_{\text{екс1}}} \cdot 100\% \quad , \quad (1)$$

де $m_{\text{екс2}}$ – маса екстрагенту після реакції, г, $m_{\text{екс1}}$ – маса, що була взята для екстракції олії, г.

Виділені ліпіди в подальшому використовуються для синтезу метилових ефірів жирних кислот (біодизельного палива) шляхом переестерифікації із застосуванням лужних чи кислотних каталізаторів.

2.4.2. Синтез метилових ефірів жирних кислот

Синтез метилових ефірів жирних кислот проводили за методом переестерифікації олії з використанням каталізатора. Процес переестерифікації може бути міжмолекулярний та внутрішньо молекулярний. Переестерифікація між молекулами складних естерів багатоатомних спиртів та молекулами одноатомного спирту (метанолу) може бути представлена схемою:



де, R' R'' R''' - алкільний залишок жирної кислоти , R – алкільний залишок спирту.

В якості каталізатору реакції переестерифікації часто використовують луги – KOH, NaOH.

Загальна методика може бути наступною - колбу вносять розраховану кількість спирту (етилового, метилового, бутилового) та стехіометричну йому кількість гідроксиду калію. Далі в цю ж колбу вносять 100-150 г олії та закріплюють на водяній бані. Суміш починає кипіти із цього моменту почалась реакція яку проводять протягом години після чого суміші дають трохи охолонути, а згодом переносять у попередньо підготовлену ділільну воронку. Суміш залишають на добу для повного розшарування гліцеринового та естерового шарів. Схематично можна зобразити наступним чином (рисунок 2.4).

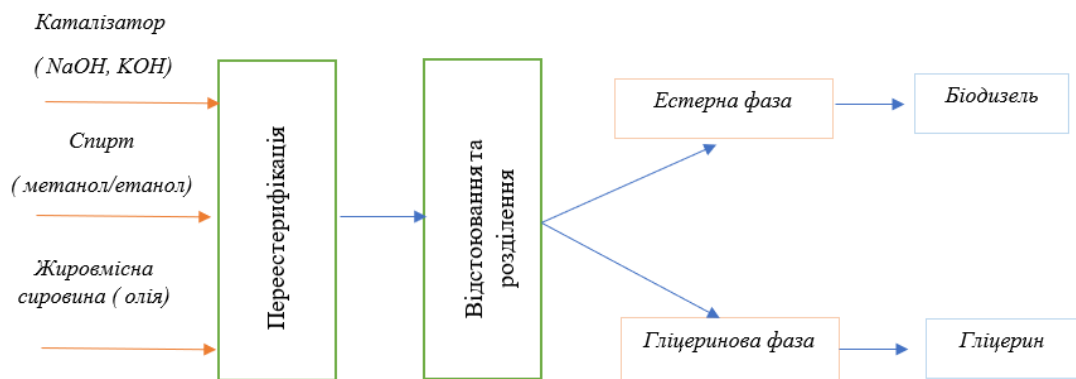


Рис. 2.4 Схема проведення процесу переестерифікації

Наступним етапом є розрахунок ефективності процесу переестерифікації за виходом естерового шару (2) та ефективним виходом естерів(3):

$$\omega_{\text{ЕШ}} = \frac{m_{\text{ЕШ}}}{m_{\text{олії}}} \cdot 100\% , \quad (2)$$

де $m_{\text{ЕШ}}$ – маса естерового шару, г, $m_{\text{олії}}$ – маса взятої для переестерифікації олії, г.

$$\omega_{\text{естерів}} = \frac{(m_{\text{ЕШ}} \cdot 0,95)}{m_{\text{олії}} \cdot 1,005} \cdot 100\% , \quad (3)$$

де $m_{\text{ЕШ}}$ – маса естерового шару, г, 0,95 -теоретичний вміст метилових естерів у естеровому шарі, $m_{\text{олії}}$ – маса взятої для переестерифікації олії, г, 1,005 – коефіцієнт перерахунку максимальної кількості метилових естерів на 1 г олії.

Отриманий біопаливний продукт підлягає подальшому дослідженню на фізико-хімічні показники якості. Серед методів які були використанні для аналізу біопалива є пікнометричний методом, визначення показника заломлення та корозія на мідній пластинці.

2.5 Методика визначення фізико-хімічних показників якості біопаливного продукту

У роботі досліджували біомасу водоростей, їх екстракти та продукти переестерифікації. Методи аналізу та відповідні їх ГОСТи [27-30] наведені у таблиці 2.6.

Таблиця 2.6

№ п/п	Метод аналізу	Об'єкт дослідження	Нормативна документація
1	Органолептичні показники	Рослинна біомаса, екстракти та біопаливні продукти	ГОСТ 31413-2010 ГОСТ 13496.0-80
2	Фізико-хімічні показники	Біопаливний продукт	ГОСТ 3900-85 ГОСТ 18995.2-73

2.5.1. Вміст механічних домішок у рослинній біомасі

Для визначення вмісту механічних домішок наважку водоростей поміщували на чистому аркуші та струшують, після чого водорості пісок та інші домішки відбирають в ручну. Відібрані домішки сортують за однаковими показниками (пір'я, пісок, інші види водоростей і т.д.) Масу кожної групи домішок зважили та розрахували за формулою (4) їх вміст у вихідній біомасі.

$$\omega_{\text{домішок}} = \frac{m_{\text{домішок}}}{m_{\text{загальна}}} \cdot 100\% , \quad (4)$$

де $m_{\text{домішок}}$ — маса виділених домішок із зразку, г, $m_{\text{загальна}}$ — маса водоростей взятих для аналізу, г.

2.5.2 Визначення густини палива пікнометричним методом

Вимірювання густини нафтопродуктів проводять згідно ГОСТ 3900- (СТ СЭВ 6754-89) «Нафта і нафтопродукти. Методи визначення щільності». Для проведення вимірювання густини за допомогою пікнометра необхідно підготувати пікнометр для аналізу, а саме ретельно промити його хромовою сумішшю, потім водою, спиртом та ацетоном. Ці етапи необхідні для точної калібровки або ж у випадку якщо досліджувана речовина нерівномірно змащує стінки пікнометру. Попередньо підготовлений пікнометр зважують з похибкою не більше 0,0002 г, а після наповнюють дистильованою водою та занурюють в термостат чи баню з температурою 20 °С де витримують його протягом 30 хвилин. Спостерігають за зміною рівня води, у випадку надлишку її відбирають піпеткою або фільтрувальним папером так аби рівень води був виведений по верхньому краю меніска.

Після чого з встановленим рівнем води при температурі 20 °С пікнометр ретельно протирають та знову зважують з похибкою не більше 0,0002 г. За результатами двох зважувань розраховують водне число пікнометра ($m_{\text{водне}}$) за формулою (5):

$$m_{\text{водна}} = m_2 - m_1 , \quad (5)$$

де m_2 – маса пікнометру з водою, г, m_1 – маса пікнометру порожнього, г.

Для розрахунку водного числа необхідно провести не менше трьох вимірювань, а результат вимірювань приймають як середньоарифметичне значення трьох вимірювань.

Наступним етапом є визначення маси пікнометру з досліджуваним продуктом. Для цього пікнометр з встановленим водним числом заповнюють біопаливом за допомогою піпетки намагаючись уникати утворення пухирців повітря. Після цього з ним проводять такі ж самі операції як і з заповненим водою – завантажують в термостат та витримують протягом 30 хвилин за

температури 20 °С. Після протирають та зважують. Густина досліджуваного нафтопродукту визначають за формулою (6) :

$$\rho_t = \frac{(m_t - m_0) \cdot \rho_c}{(m_c - m_0)} + C , \quad (6)$$

де ρ_t – густина зразку за температури визначення, кг/м³; ρ_c – густина води за температури визначення водного числа; m_0 – маса порожнього пікнометру, г; m_c – маса пікнометру з водою на повітрі при температурі визначення водного числа, г; m_1 – маса пікнометру із досліджуваним зразком на повітрі при температурі випробування, г; C – поправка на тиск повітря, кг/м³ [29].

2.5.3. Визначення показника заломлення палива

Вимірювання показника заломлення нафтопродуктів проводять згідно ГОСТ 18995.2-73 «Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления».

Під визначенням показника заломлення розуміють відношення швидкості проходження світла у вакуумі до швидкості проходження світла в речовині, яка досліджується.

Перед початком визначення показника заломлення палива необхідно перевірити прилад на встановлення нульової точки. Для цього на поверхню виміральної призми піпеткою наносять 1-2 краплі дистильованої води та опускають верхню призму. Окуляр приладу встановлюють на різкість, при чіткому встановленні нульової точки показник заломлення становитиме 1,3330 при 20°С. Нижню призму ретельно протирають фільтрувальним папером та наносять на неї таку ж кількість досліджуваної речовини та визначають показник заломлення направляючи окуляр рефрактометра таким чином, щоб видима межа розподілу між світлою та темною частинами поля зору співпала з трьома мітками які нанесені по діаметру окуляра. У випадку

розмитої лінії межі або ж появи райдужки визначення за шкалою приладу робити не можна. Зняття показника зі шкали проводиться до четвертого знаку після коми (який визначається інтерполяцією в межах одної поділки). При вимірюванні фіксують температуру вимірювання та у випадку якщо при визначенні показника заломлення температура середовища не відповідає 20°C необхідно провести перерахунок за формулою (7):

$$n_D^{20} = n_D^t + (t - 20) \cdot 0,00035 , \quad (7)$$

де n_D^{20} – показник заломлення, при 20°C, n_D^t – показник заломлення, при t °C, t – температура рідини, що вимірюється.

Висновки до розділу 2

У розділі 2 розглянуто схему проведення експерименту, визначено фактори впливу для двох процесів дослідження та відповідні матриці планування експерименту, що дозволяють оцінити масштабність. Було вирішено розділити експеримент на два етапи для раціональності та можливості критичної оцінки рентабельності даного виробництва.

Наведено та описано процеси екстракції та переестерифікації, що застосовані в даній роботі, а також основні методики досліджень.

У розділі 3 наведено детальний описані результатів та висунені рекомендації щодо впровадження даного виробництва.

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ БОПАЛИВНОГО КОМПОНЕНТУ З БІОМАСИ ВОДРОСТЕЙ *CHLORELLA VULGARIS* ТА *ZOSTERA MARINA* ТА ЙОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Одержання біопаливного компоненту з біомаси водоростей *Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina*

3.1.1 Збір та підготовка біомаси водоростей

Зразки водоростей збирали на узбережжі Чорного моря біля селища Лазурне у Херсонській області, що були викинуті на берег під час шторму. Вони мали вигляд клубків, сплутаних джгутів з іншими видами водоростей та забруднені піском й іншими домішками. На рисунку 3.1 наведено зображення зібраних водоростей.



Рис. 3.1 Зовнішній вигляд висушених водоростей роду *Zostera Marina*

Промиті та висушені водорості не володіють еластичними властивостями, легко піддаються механічному впливу. За зовнішнім виглядом мають від сіро-зеленого (більш свіжі водорості) до світло коричневого (викинуті на берег давно) кольору. Для видалення вологи з водоростей їх просушили під сонячним світлом протягом 48 годин після чого перешли до етапу очистки за допомогою просіювання. Це дозволяє видалити з маси водоростей залишків пір'я, мушлей, степових рослин та піску. Органолептичні показники водорості *Zostera Marina* наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Органолептичні показники висушених водоростей *Zostera Marina*

№ n/n	Показник	Характеристика водорості <i>Zostera Marina</i>
1	Зовнішній вигляд	Клубки та джгути, утворені сплутаними листями, нееластичні
2	Колір	Від сіро-зеленого до світло-коричневого
3	Запах	Специфічний, характерний висушеним морським травам, ледь відчутний запах йоду
4	Пліснява	Не виявлена
5	Утворення на листі	На деяких листках було зафіксовано утворення невеликих молюсків

Як зазначалось вище біомаса була піддана процесу очищення від механічних домішок, що дозволяє підготувати її до подальших етапів дослідження. Зовнішній вигляд домішок, що були видалені з сухих водоростей роду *Zostera Marina* наведений на рисунку 3.2.



Рис. 3.2. Домішки, що було видалено з біомаси водоростей роду *Zostera Marina*

Пісок у більшій кількості був видалений промивкою водоростей, а залишкові піщані часточки видалили струшування сухої біомаси над аркушем паперу. Інші домішки було відділено вручну та визначено їх вміст в біомасі. Результати розрахунків наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2.

Вміст домішок в сухій біомасі водорості *Zostera Marina*

№ п/п	Назва домішок	Вміст, %
1.	Механічні домішки (залишковий пісок на листі після промивки)	0,5
2.	Водорості інших видів	0
3.	Пір'я птахів	0,1
4.	Мушлі	3,2
5.	Гілки, суцвіття степових рослин	2,4
	Всього	6,2

За даними таблиць 3.1. та 3.2 можна зробити висновок, що біомаса водоростей роду зостера очищена та підготовлена до подальших етапів дослідження. Вміст домішок знайдених у біомасі становить 6,2% від загальної маси.

Водорості роду *Chlorella vulgaris* були вирощені на ТОВ "Хлорелла Україна" у місті Біла Церква та доставлені для експерименту у вигляді порошку – подрібненої сировини, що пройшла етап очистки та сушіння. Цей фактор дає можливість виключити наявність домішок у вихідній сировині.

3.1.2 Підбір екстрагенту для подальшої екстракції ліпідів

Висушена біомаса водоростей *Zostera Marina* та *Chlorella vulgaris* піддавалась процесу екстракції для виділення ліпідної фракції. Для проведення екстракції були враховані наступні фактори: вологість сировини та тип екстрагенту.

Екстрагентами було обрано метиловий спирт, петролейний ефір та етиловий спирт, як найбільш поширені види для виділення ліпідів з біомаси рослин. Водорості помістили в шар екстрагенту та залишили на 72 години, після чого профільтрувавши екстрагенти від біомаси водоростей провели зважування та розрахунки зміни маси. Зовнішній вигляд екстрагенту до (а) та після (б) екстракції зображені на рисунку 3.3.

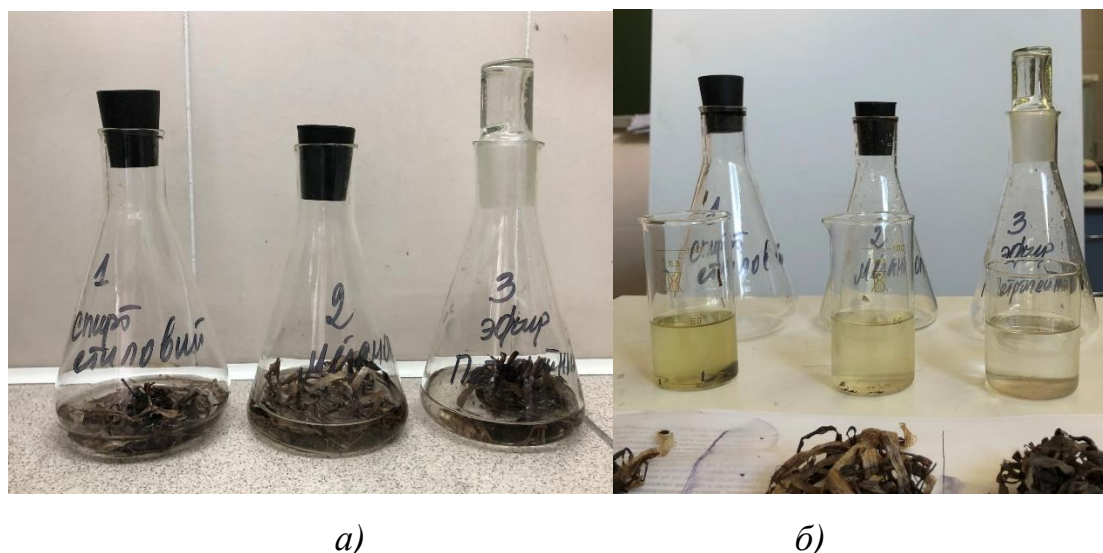


Рис. 3.3. Зовнішній вигляд водоростей роду *Zostera Marina* : а) одразу після замочування в екстрагентах; б) після 72 годин у контакті з біомасою.

За забарвленням розчинів після контакту з біомасою видно, що при замочуванні водоростей у етиловому спирті помітний значний перехід природних барвників у розчин. Після 72 годин з розчинів було відділено водорості, а після профільтровано для видалення дрібних частинок. Масу розчинників зважили та провели розрахунок екстрагованих речовин. Результати наведені в таблиці 3.3.

Як бачимо з таблиці, при застосуванні петролейного ефіру в якості розчинника для водоростей роду *Zostera* спостерігається збільшення маси розчинника на 6,95%. Схожа картина й у водоростей роду *Chlorella* – 6.13% збільшення маси про використанні петролейного ефіру та 6.99% при застосуванні етилового спирту. Це дає можливість стверджувати, що для

проведення екстракції олії з біомаси водоростей роду *Chlorella* та *Zostera* доцільним є використання петролейного ефіру в якості розчинника.

Таблиця 3.3

Порівняння виходу екстрагенту при екстракції олії з водоростей роду *Zostera* та *Chlorella*

№	Сировина	$m_{с-нв}$, г	Розчинник	$m_{р-ка 1}$, г ($V = 50$ мл)	$m_{р-ка 2}$, г	Ступінь виділення, %
1	<i>Zostera</i>	1,5	Етиловий спирт	41,04	43,14	5,07
2	<i>Zostera</i>	1,5	Метиловий спирт	39,53	40,95	3,59
3	<i>Zostera</i>	1,5	Петролейний ефір (40-65 °С)	35,92	38,42	6,95
4	<i>Chlorella</i>	1,5	Етиловий спирт	41,04	43,91	6,99
5	<i>Chlorella</i>	1,5	Метиловий спирт	39,53	41,48	4,93
6	<i>Chlorella</i>	1,5	Петролейний ефір (40-65 °С)	35,92	37,95	6,13

3.1.3. Екстракція ліпідів з біомаси водоростей та очищення виділеної олії

Виділення олії з водоростей проводили в апараті Сокслету за допомогою петролейного ефіру (40-65 °С) протягом 40-60 хвилин при співвідношенні сировина : петролейний ефір – 1:9. Зовнішній вигляд установки для екстракції наведений на рисунку 3.4.

Попередньо підготовлену біомасу водоростей поміщають в екстрактор проклавши попередньо на дно марлевий фільтр для запобігання потрапляння частинок біомаси в паропровід. При цьому висота заповнення екстрактора не має перевищувати верхньої межі сифонної трубки.

Колбу наповнюють на 2/3 об'єму обраним екстрагентом та ставлять на водяну/пісочну баню. До неї під'єднують екстрактор Сокслету та холодильник. Температура процесу екстракції має забезпечувати від п'яти до

семи циклів «набору - зливу» екстрагенту в екстракторі за годину. Процес проводили протягом однієї години. По завершенню залишки екстрагенту відганяли за допомогою процесу перегонки та випарювання.

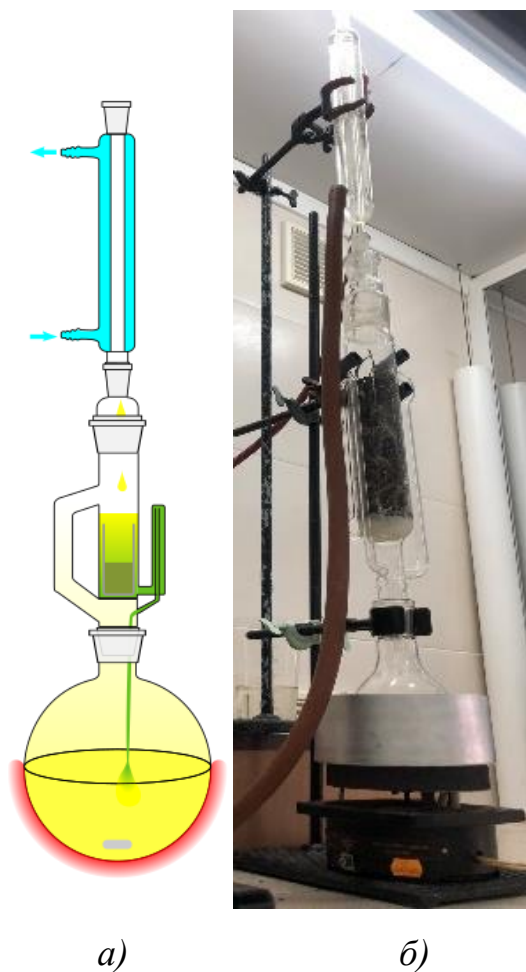


Рис. 3.4. Установка для екстракції водоростевої олії: *а)* - схема установки [31]; *б)* – зовнішній вигляд в лабораторії.

При проведенні процесу екстракції з використанням висушеної біомаси виділити ліпідну фракцію з біомаси майже не вдавалось. При контакті сухої біомаси водоростей роду *Zostera* з петролейним ефіром в апараті Сокслета вихід отриманого продукту становив 0,85%. Це може бути пов'язано з особливістю будови клітинної стінки рослини. За рахунок своєї міцності вона дозволяє водорості тримати форму протягом довгого часу і не піддаватись процесам розкладу. Попередня обробка біомаси дозволяє частково зруйнувати клітину стінку.

При попередньому замочуванні біомаси в воді температурою 14 °С вихід продукту збільшився на 17,65 %, що свідчить про певну залежність між ступенем розкриття пор та продуктивністю екстракції. На рисунку 3.5. зображено кількість екстрагованих ліпідів з сухої біомаси (зразок №1) та з етапом попереднього замочування біомаси (зразки №2 – 3).

Наступні процеси екстрагування олії проводились з додатковим етапом попереднього замочування у воді різної температури для підтвердження висуненої гіпотези про взаємозв'язок ступеня екстракції та розкриття пор водоростей. У таблиці 3.4 наведено розрахунки виходу продукту екстракції із застосуванням різного часу замочування біомаси та температури.



№1

№2

№3

Рис. 3.5 Кількість екстрагованих ліпідів з біомаси водоростей *Zostera* (% від маси): № 1 – 0,85%, № 2 – 18,5%, № 3 – 56%.

Таблиця 3.4

Порівняльна характеристика виходу олії з біомаси водоростей роду *Zostera* з різним ступенем розкриття пор

№ п/п	$m_{1\text{водоростей}}$, г	$m_{2\text{водоростей}}$, г	$m_{\text{ефіру}}$, г	$t_{\text{води}}$, °С	$\tau_{\text{водорості:вода}}$, хв	$m_{\text{продукту}}$, %
1	20	95,3	189,7	60	15	56
2	20	98,6	188,2	60	60	78,5

3	20	98,6	191,5	100	45	46
4	20	96,5	190,3	100	30	39

За даними таблиці прослідковується пряма залежність від часу контакту та температури замочування сировини й кінцевим виходом ліпідної фракції (рисунок 3.6).

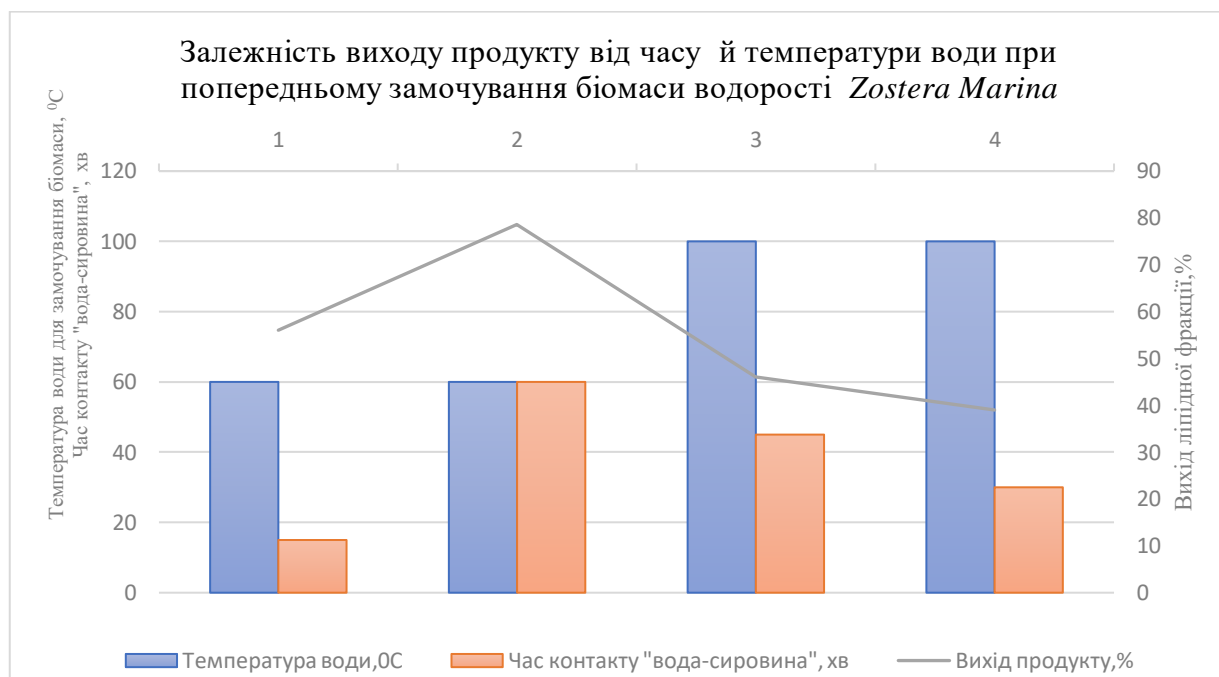


Рис. 3.6. Залежність виходу продукту від часу й температури води при попередньому замочуванні біомаси водорості *Zostera Marina*

При температурі 60 °C та різному часі контакту «вода-сировина» отримуємо виходи продукту 56 та 78,5%. Тоді як при підвищенні температури води до 100°C та контакті «вода-сировина» протягом 30-45 хвилин помітно зниження виходу продукту на 32,5-39,5%. Використовуючи замість замочування процес обробки водяною парою біомаси можна отримати кращі результати екстракції ліпідної фракції та зменшити витрати на попередню підготовку.

Водорості після екстракції доставали з екстрактору та висушували при кімнатній температурі. Зовнішній вигляд водоростей після процесу зображений на рисунку 3.7.

Як видно з рисунку не зважаючи на проведений процес зовнішній вигляд водоростей не відрізняється від початкового. Одним із методів утилізації відходів після екстракції є виробництво пакувального паперу з волокон відпрацьованих водоростей.

Використання відпрацьованої біомаси водоростей в якості сировини для виробництва паливних брикетів чи пелет є неможливим через нездатність зостери підтримувати горіння. Так як кількість тепла при згоранні є основною вимогою для паливних брикетів та пелет це унеможлиблює її використання у чистому вигляді в даному напрямку утилізації.



Рис. 3.7. Зовнішній вигляд водоростей після процесу екстракції

Екстрагування ліпідів з біомаси водоростей роду *Chlorella* проводили також у апараті Сокслету з використанням петролейного ефіру (40-65 °C) протягом 40-60 хвилин при співвідношенні сировина : петролейний ефір – 1:9.

Біомаса водорості *Chlorella* на відміну від зостери знаходилась у вигляді дрібнодисперсного порошку, що в свою чергу має свої позитивні та негативні сторони. Такий подрібнений стан вихідної сировини забезпечує кращу ступінь змочування та взаємодії з парами екстрагенту, що є плюсом для кількості екстрагованих ліпідів з такої ж самої кількості біомаси, що й для зостери. Зовнішній вигляд порошку зображено на рисунку 3.8.

Проблема виникає в тому, що через малі розміри частинок відбувається часткове перекривання трубки для парів розчинника. Це створює

надлишковий тиск парів у трубі та апараті, що може призвести до підняття парів розчинника у верх холодильника.



Рис. 3.8 Зовнішній вигляд подрібненої водорості *Chlorella vulgaris*

Уникнути цього можна за рахунок декількох факторів – періодичного розгерметизування установки та механічного впливу на шар водоростей або ж використовувати фільтрувальний паперу циліндричної форми, що зменшує можливість потрапляння біомаси в парову трубку та збільшує площу контакту сировини з парами розчинника. Перший варіант є не раціональним з точки зору великих втрат від випаровування розчинника. А ось заміна марлевого фільтру на паперовий може знизити ризик утворення надлишкового тиску та забезпечити ефективне проходження процесу.

Зовнішній вигляд установки та кількість виділеної ліпідної фракції з водоростей роду *Chlorella* зображено на рисунку 3.9. На відміну від біомаси водорості *Zostera Marina* для хлорели кількість екстрагованої ліпідної фракції є значно вищою, а саме було виділено 39,5% речовини. У порівнянні з виходом ліпідів з біомаси зостери ступінь екстракції з порошку хлорели є більшим у 46 разів з урахуванням того, що обидні вихідні сировини знаходяться у сухому стані (рисунок 3.10).

З урахуванням попереднього замочування біомаси *Zostera* можна отримувати більший вихід ліпідів, що в свою чергу підвищує в подальшому й кількість біопалива отриманого під час переестерифікації.



а)

б)

Рис. 3.9. Екстракція ліпідної фракції з водоростей роду *Chlorella*: а) зовнішній вигляд установки; б) кількість виділеної олії.

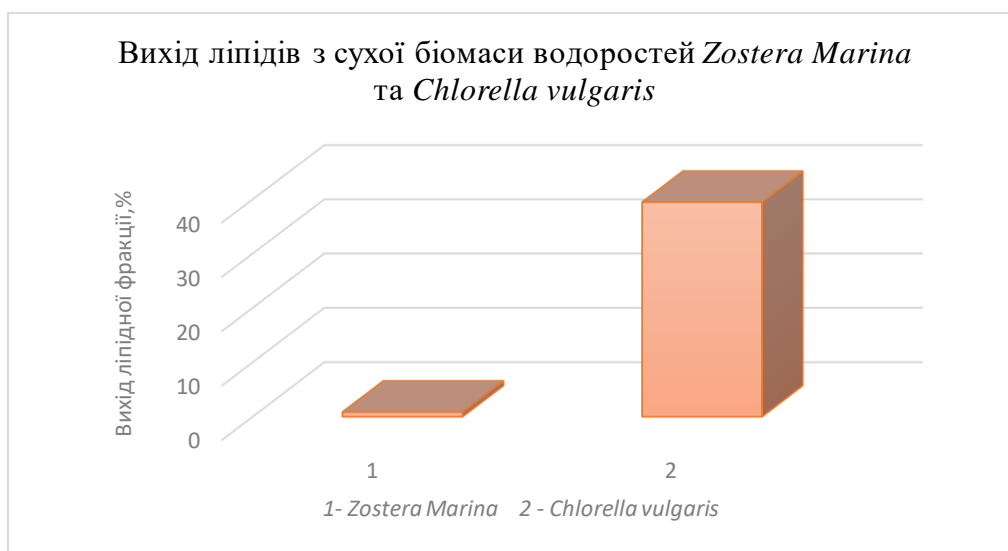


Рис. 3.10. Вихід ліпідів з сухої біомаси водоростей *Zostera Marina* (1) та *Chlorella vulgaris* (2)

3.1.4 Очистка ліпідної фракції підготовка до процесу переестерифікації

Отриману ліпідну фракції з двох видів водоростей (рисунок 3.11) очищували за допомогою перегонки, що дозволяє вилучити залишки розчинника та інших домішок у вигляді речовин утворених побічними реакціями. Перегонку проводили два рази задля чистоти отриманого продукту. Зовнішній вигляд установки для перегонки зображений на рисунку 3.10. Після перегонки отриману фракцію профільтрували та зважили.

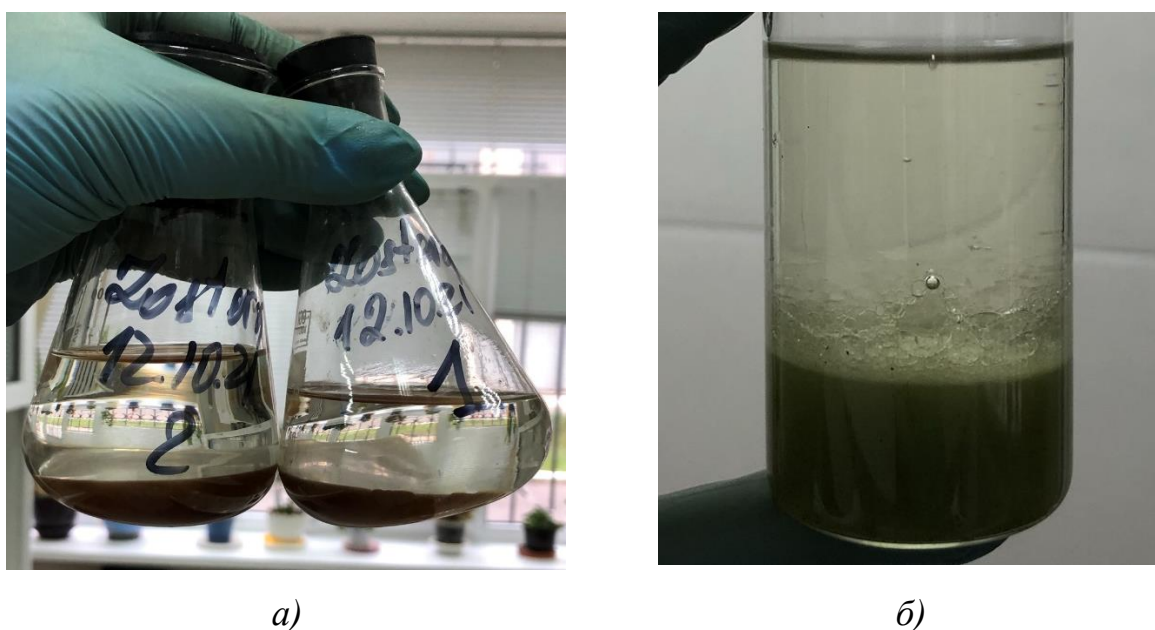


Рис. 3.11. Ліпідна фракції отримана з біомаси водоростей: а) - *Zostera Marina*, б) - *Chlorella vulgaris*.

Очищену оліїсту рідину профільтрували, а після із застосуванням випарювання виділили олію яку в подальшому використали у процесі переестерифікації. Таким чином з 20 г вихідної сировини водоростей *Zostera Marina* та *Chlorella vulgaris* було отримано відповідно 0,9 г та 7,9 г олії. Зовнішній вигляд олії (рисунок 3.12) та оцінка органолептичний показників (таблиця 3.5) наведено нижче. Обидні виділені олії мають схожий з вихідною сировиною колір та запах, що дозволяє ідентифікувати їх серед інших рослинних олій.

Таблиця 3.5

Органолептичні показники отриманої олії з біомаси водоростей

Zostera Marina та *Chlorella vulgaris*

№ n/n	Показник	<i>Zostera Marina</i>	<i>Chlorella vulgaris</i>
1	Зовнішній вигляд	Однорідна речовина	Однорідна речовина
2	Колір	Світло-коричневий	Насичено зелений
3	Запах	Запах рослини в природніх умовах	Болотний, схожий на запах під час цвітіння води
4	Температура застигання, °С	16 °С	13 °С



а)

б)

Рисунок 3.12. Зовнішній вигляд олії отриманої з 20 г біомаси водоростей: : а) - *Chlorella vulgaris*, б) - *Zostera Marina*.

3.1.5 Синтез метилових естерів жирних кислот

У колбу вносять розраховану кількість гідроксиду калію та додають до нього метиловий спирт. Колбу закривають пробкою та починають струшувати для розчинення гідроксиду калію час від часу відкриваючи пробку для

вивільнення надлишкового тиску. Після повного розчинення у колбу додають водоростеву олію. Колбу закріплюють на штативі та опускають у водяну баню. Потім приєднують зворотній холодильник та перевіряють з'єднання установки після чого вмикають плитку й починають нагрів суміші. Процес проводять протягом години і відлік часу починають з моменту початку кипіння суміші. Через годину реакційну суміш виймають з водяної бані не припиняючи подачу води в холодильник.

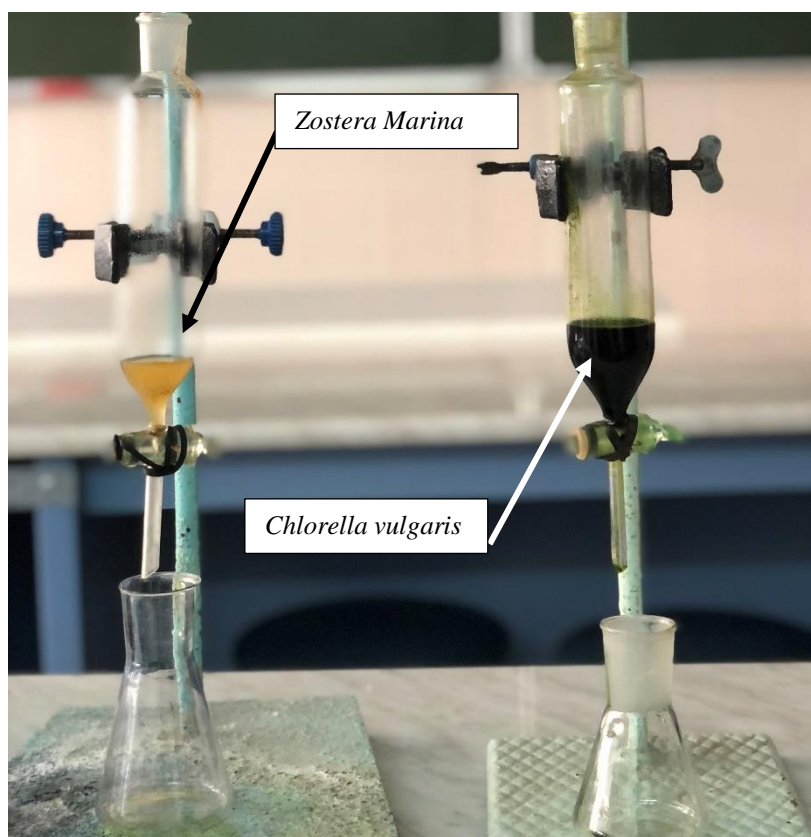


Рис. 3.13. Ділильні воронки з отриманими метиловими ефірами жирних кислот з біомаси водоростей *Zostera Marina* та *Chlorella vulgaris*

Після охолодження до температури близько 40 °С реакційну суміш переносили в ділильну воронку для розділення шарів утворених продуктів. Зовнішній вигляд воронок з продуктами переестерифікації наведений на рисунку 3.13. В результаті проведеного процесу було отримано метилові естери жирних кислот з біомаси водоростей *Zostera Marina* та *Chlorella vulgaris* у кількості відповідно 0,7522 г та 7,1255 г. Отримані ефіри профільтрували та зважили, зовнішній вигляд наведений на рисунку 3.14.

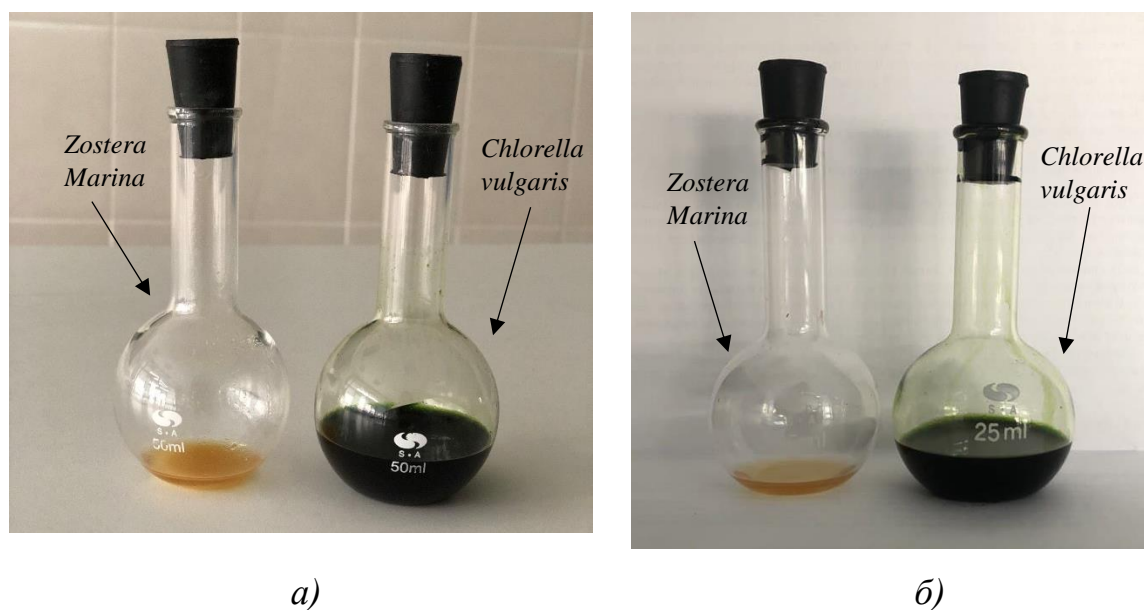


Рис. 3.14. Зовнішній вигляд отриманих метилових ефірів з олій водоростей: а) до фільтрування, б) після фільтрування.

Наступним етапом є розрахунок ефективності процесу переестерифікації за виходом естерового шару та ефективним виходом естерів застосувавши формули (2 та 3) наведені вище у розділі 2. Результати розрахунків наведені у порівняльній таблиці 3.6.

Таблиця 3.6

Вихід естерів з біомаси водоростей *Zostera Marina* та *Chlorella vulgaris*

№ n/n	Показник	<i>Zostera Marina</i>	<i>Chlorella vulgaris</i>
1	$m_{EШ}$	0,7522	7,1255
2	$m_{олії}$	0,9741	7,9532
3	$\omega_{EШ}$	77,21%	89,59%
4	$\omega_{естерів}$	72,99%	84,69%

Після проведення процесу переестерифікації ліпідної фази виділеної з біомаси водоростей роду *Zostera Marina* та *Chlorella vulgaris* було отримано метилові естери жирних кислот вихід яких становить **72,99%** та **84,69%** відповідно.

3.2 Визначення та порівняння показників якості біопаливного компоненту з біомаси водоростей *Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina* з дизельним паливом

Для повного аналізу отриманого палива необхідно провести ряд досліджень для визначення основних показників якості до яких відносимо густину, в'язкість, кислотне та йодні числа, вміст води, температуру спалаху та інші. Враховуючи отриманий об'єм метилових естерів жирних кислот (МЕЖК) проведення повного аналізу показників є неможливим. Саме тому було вирішено визначити органолептичні показники, а також виміряти густину й показник заломлення світла згідно з ГОСТ 3900-85 та 18995.2-73 відповідно та в подальшому порівняти їх з показниками дизельного палива.

Визначення густини проводили пікнометричним методом за методикою, що описана у розділі 2. Зразки було витримано у термостаті протягом 30 хвилин і після зважено для розрахунку густини досліджуваного паливного продукту.

Для метилових естерів жирних кислот на основі біомаси водоростей *Chlorella vulgaris* густина становить 922 кг/м^3 , а ось для отриманого біопалива на основі водоростей роду *Zostera Marina* визначити густину неможливо через дуже малий об'єм отриманого продукту.

Показник заломлення досліджуваних палив вимірювали на приладі УРЛ-1. Зразок палива кількістю 1-2 краплі поміщали на скло вимірювальної призми за допомогою піпетки та фіксували отримане значення попередньо налаштувавши рефрактометр по воді. Так як вимірювання проводили за температури 18°C то отримане значення було перераховано для 20°C .

Згідно стандарту (EN14214) який опублікований Європейським комітетом зі стандартизації та ДСТУ 6081:2009 «Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги» отриманий біодизель має відповідати наведеним нижче показникам [32-33]:

Таблиця 3.9

Фізико-хімічні властивості біодизельного палива

Показник	Одиниці виміру	Значення
Вміст ефіру	%	96,5
Густина при 20 °С	кг/м ³	875-900
В'язкість	мм ² /с	3,5-5,0
Октанове число	-	20-25
Цетанове число	-	50-55
Теплоємність	кДж/(кг*град)	1,9
Коефіцієнт теплопровідності	Вт/(м*К)	0,3

Одним із завдань дослідної роботи було порівняти отримані паливні компоненти з наявним паливом, а саме з дизельним. Враховуючи, що для отриманих метилових естерів жирних кислот було визначено густина та показник заломлення відповідно доцільним є визначення саме цих показників для дизелю.

На основі наведених даних в таблиці 3.10 та атласу показників заломлення було встановлено, що значенню показника заломлення 1,4150 (20°C) який був визначений для біопалива на основі біомаси *Chlorella vulgaris* відповідає речовині складу C₈H₁₆O₂ що є метиловим ефіром гептанової кислоти. Тоді як для біопалива на основі *Zostera Marina* показник заломлення становить 1,404 (20°C), що в свою чергу відповідає речовині складу C₄H₆O₂ яка являє собою метиловий ефір пропенової кислоти [34]. Однак стверджувати, що саме ці продукти були отримані в кінцевому етапі не можна адже для цього необхідно провести спектрометричний аналіз.

За отриманими показниками важко сказати чи отримане паливо буде задовольняти вимоги до біодизельного палива у вигляді самостійного палива чи навпаки його можна буде використовувати виключно у якості добавки до

основного палива. Доцільним є проведення більш широкого спектру досліджень показників якості, а для цього необхідним є отримання біопалива у достатній кількості.

Таблиця 3.10

Порівняння показників якості біопаливного компоненту з біомаси водоростей *Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina* з дизельним паливом

№ n/n	Показник	Паливо на основі <i>Zostera Marina</i>	Паливо на основі <i>Chlorella vulgaris</i>	Дизельне паливо
1	Органолептичні показники			
1.1	Зовнішній вигляд	Однорідна прозора рідина, масляниста на дотик	Однорідна рідина, непрозора	Однорідна рідина, непрозора
1.2	Колір	Світло жовтий	Насичено зелений	Світло коричневий
1.3	Запах	Запах рослини в природніх умовах	Різкий, болотний, схожий на запах гнилі	Рослинної олії
2	Фізико-хімічні показники			
2.1	Густина, кг/м ³ (ГОСТ 3900-85)	Не визначено	860	884
2.2	Показник заломлення (ГОСТ 18995.2-73)	1,4040	1,4150	1,4632

3.3. Опис технології виробництва біодизелю з екстрактів водних рослин

Враховуючи сучасний стан виробництв біопалив в Україні та імпортозалежність від традиційних видів палив створення виробництва на основі комплексного використання вищих водних рослин басейнів Азовського та Чорного морів зокрема водорості роду *Zostera Marina* та водоростей виду *Chlorella vulgaris* зібраних з водосховищ та інших водойм, які утворюються

внаслідок цвітіння води дозволить в одному технологічному процесі отримати ряд корисних продуктів.

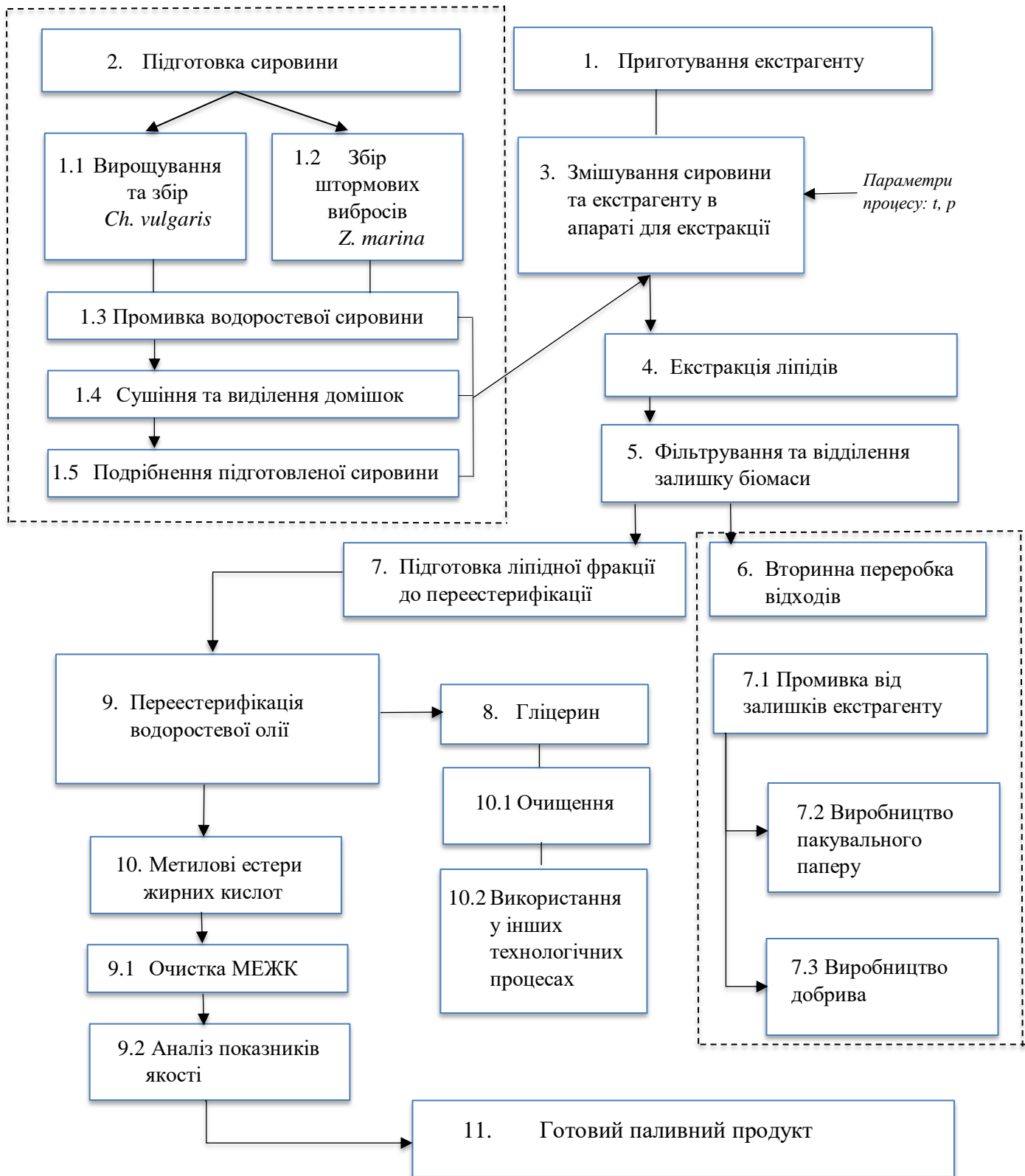


Рис. 3.16. Структурна схема виробництва біопалива з біомаси водоростей

Опис структурної схеми виробництва біопалива з біомаси водоростей:

1. Підготовка сировини.

1.1 Збір біомаси хлорели проводять з поверхні води у водосховищ, озер, ставків за допомогою насосів- вловлювачів, які дозволяються вилучити верхній шар води, що містить найбільшу концентрацію водорості.

1.2 Сировину для виробництва збирають на прибережних зонах Чорного та Азовського морів. Вилучення штормових вибросів морської трави зостери проводять з поверхні води біля берега та вздовж узбережжя.

1.3 Зібрану біомасу зостери промивають водою декілька разів, можливе промивання у чанах з водою для раціонального використання водних ресурсів. Тривалість промивки складає до 5 хвилин. Хлорела промивається за необхідності.

1.4 Сушку біомаси проводять в природних умовах на великих сонячних ділянках, які дозволятимуть розкласти сировину шарами (ширина 0,7-0,9 м та висотою 10-15 см). Рекомендована температура сушіння не вище 30 °С. Для досягнення ефективного просушування біомаси її слід перевертати протягом доби близько 2-3 разів. Після висушування сировини з неї необхідно видалити можливі домішки. Транспортування сировини до місця виробництва забезпечується за рахунок транспортних засобів. Враховуючи стійкість сировини до зберігання протягом тривалого часу біомаса може зберігатись на складах з підтриманням відповідної вологості та температури.

1.5 Подрібнення сировини здійснюється перетиранням біомаси до розміру частинок приблизно 5,0-7,0 мм.

2. Приготування екстрагенту. В якості екстрагенту було обрано петролейний ефір (40-60) CAS 8032-32-4.

3. Змішування сировини та екстрагенту у апараті для проведення екстракції. В ємність апарату завантажують розраховану попередньо кількість сировини та екстрагенту.
4. Екстракція ліпідів. Після запуску апарату та витримують суміш протягом 1-2 годин підтримуючи температуру процесу – 40-60⁰С. По завершенню процесу екстракції апарат розвантажують та відділяють отримані продукти.
5. Фільтрування та відділення залишку біомаси. Отриману масу після екстракції фільтрують відділяючи ліпідну фракцію й залишок екстрагенту від біомаси. Далі кожен з отриманих компонентів направляється на наступний етап обробки.
6. Підготовка ліпідної фракції до переестерифікації. Рідку фракцію отриману після екстракції очищують за допомогою перегонки в результаті чого отримують чистий екстрагент який повертають на етап екстракції та ліпідну фракцію, що направляється на етап переестерифікації.
7. Вторинна переробка відходів.
 - 7.1 Біомаса після процесу екстракції направляється на етап промивки для видалення залишків екстрагенту, а після просушується, фасується у контейнери та відвантажується на інші підприємства для повторного використання відходів у виробництві іншої продукції.
 - 7.2 Біомаса зостери направляється на паперове виробництво в якості сировини для виробництва пакувального паперу з якого в подальшому буде вироблено паперові пакети чи іншу продукцію.
 - 7.3 Біомаса хлорели в якості сировини направляється на виробництва добрив де буде використана як основний чи допоміжний компонент для регенерації ґрунтів та збільшення врожайності сільськогосподарських культур.
8. Переестерифікація ліпідної фракції. У реактор поміщається олія отримана на попередньому етапі екстрагування та реагенти – спирт,

каталізатори. Суміш нагрівається та витримується в реакторі протягом 1 години, після чого суміш охолоджують та розділяють.

9. Метиллові естери жирних кислот.

9.1 Естеровий шар очищують, фільтрують та направляють на аналіз показників.

9.2 Аналіз показників якості проводять згідно з стандарту (EN14214) та ДСТУ 6081:2009 «Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги» [32-33]. У разі невідповідності показників отриманий продукт направляють на додаткове дослідження та усунення невідповідності показників після чого він може бути відправлений на реалізацію.

10. Гліцерин.

10.1 Отриманий гліцерин у якості побічного продукту реакції переестерифікації метилових ефірів жирних кислот направляється на етап очищення.

10.2 Після очищення гліцерин перевіряється на відповідність фізико-хімічних показників та може бути використаний у інших технологічних процесах.

11. Готовий паливний продукт. Являє собою біокомпонент який може бути використаний у якості добавки до паливно-мастильних матеріалів або ж як самостійне пальне. Розливається у пластикову тару та зберігається протягом 3х місяців.

3.4 Розрахунок техніко-економічних показників виробництва біопалива з біомаси *Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina*.

Згідно літературними даним [35] середня потужність біодизельного підприємства складає 10 000 т біодизелю на рік. В перерахунку на густину 900 кг/м³ кількість виробленого біодизелю має становити 10 864 м³/рік.

Для розрахунку продуктивності підприємства з урахуванням часу на культивування біомаси (в середньому 10-12 днів для водоростей), а також кількості днів закладених на зупинки, ремонт, очищення обладнання і тд, проектна продуктивність становитиме:

$$Q_{\text{пр}} = \frac{V}{T} \cdot t = \frac{10864}{335} \cdot 12 = 389 \text{ м}^3/\text{партію}$$

де $Q_{\text{пр}}$ – проектна продуктивність підприємства, м³/партію; V – загальна запланована потужність підприємства на рік, м³/рік; T – тривалість календарного року; t – час культивування, днів.

Продуктивність виробництва за 1 день:

$$Q_1 = \frac{Q_{\text{пр}}}{t} = \frac{389}{12} = 32,41 \text{ м}^3/\text{день}$$

Виходячи з того, що за стандартною технологією одержання біодизелю вміст метилових естерів жирних кислот складає 95%, а кількість ліпідів, яка необхідна для виробництва палива такої кількості складатиме:

$$m_{\text{ліп}} = \frac{m_{\text{бд}}}{\omega_{\text{ліп} \rightarrow \text{бд}}} = \frac{32,41}{0,95} = 34 \text{ т}$$

де $m_{\text{ліп}}$ – маса ліпідної фракції, $m_{\text{бд}}$ – маса біодизелю яку необхідно одержати, т; $\omega_{\text{ліп} \rightarrow \text{бд}}$ – відсоток переходу ліпідів до естерів.

У роботі розглядався процес отримання ліпідів з біомаси водоростей *Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina* для яких було встановлено, що вихід ліпідів складає 39,4% та 0,85% відповідно від сухої біомаси.

Тому кількість біомаси, яку необхідно виростити для водоростей *Chlorella vulgaris* складає:

$$m_{\text{ліп}} = \frac{m_{\text{бд}}}{\omega_{\text{ліп} \rightarrow \text{бд}}} = \frac{32,41}{0,394} = 82 \text{ т}$$

Кількість біомаси, яку необхідно наростити для водоростей *Zostera Marina* складає:

$$m_{\text{ліп}} = \frac{m_{\text{бд}}}{\omega_{\text{ліп} \rightarrow \text{бд}}} = \frac{32,41}{0,085} = 381 \text{ т}$$

де $m_{\text{бм}}$ – суха біомаса мікробіодоростей, т; $m_{\text{ліп}}$ – маса ліпідів, яку необхідно одержати, т; $w_{\text{бм} \rightarrow \text{ліп}}$ – вміст ліпідів у біомасі водоростей *Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina*.

Концентрація біомаси становить 2 кг/м^3 . Загальний об'єм виробництв для двох видів водоростей складатиме:

$$V_{\text{заг}} (\text{Chlorella vulgaris}) = \frac{m_{\text{бм}}}{C_{\text{бм}}} = \frac{84}{2} = 42 \text{ 000 м}^3$$

$$V_{\text{заг}} (\text{Zostera Marina}) = \frac{m_{\text{бм}}}{C_{\text{бм}}} = \frac{390}{2} = 195 \text{ 000 м}^3$$

Місячна продуктивність виробництва біопалива становить – 845 м^3 . Вартість 1000 літрів готового продукту становитиме 15 000 грн.

Розрахунок валового щомісячного доходу:

$$Q_{\text{м}} = 18 \text{ год} \cdot 22 \text{ дні} \cdot 1,80 \frac{\text{м}^3}{\text{год}} \cdot 15 \text{ 000 грн} = 10 \text{ 692 000 грн}$$

До розрахунку прийнята робота по виробництву продукції 18 годин враховуючи, що інші 6 годин займає технологічне обслуговування основного обладнання та перезмінка. Приймаємо щомісячні витрати на основі проведених попередніх розрахунків, а саме:

Щомісячні поточні витрати:

1. Витрати на закупівлю сировини $\approx 1 \text{ 740 480}$ грн.
2. Витрати на електроенергію $\approx 130 \text{ 632}$ грн.
3. Витрати на транспорт $\approx 34 \text{ 600}$ грн.

4. Витрати на заробітну плату $\approx 200\,000$ грн.
5. Амортизаційні відрахування $\approx 75\,000$ грн.
6. Упаковка готової продукції $\approx 16\,500$ грн.

Разом прями витрати щомісячні витрати становитимуть 2 197 212 грн. Прибуток за місяць без урахування податків і ПДВ становитиме: $10\,692\,000 - 2\,197\,212 = 8\,494\,788$ грн.

Рентабельність виробництва біодизелю з біомаси водоростей складає:

$$R_{\text{вир}} = \frac{8\,494\,788 - 2\,197\,212}{8\,494\,788} = 74,13\%$$

3.5 Рекомендацій щодо впровадження виробництва біопалива з водоростей в Україні

Відповідно до концепції Державної цільової економічної програми з енергоефективності та розвитку відновлюваних джерел енергії на 2022-2026 роки пошук та впровадження технологій переробки водоростевої біомаси є перспективним та економічно вигідним напрямком. Як альтернатива рідкому органічному паливу можуть розглядатися ефіри жирних кислот (ЕЖК), одержувані з рослинної сировини, а саме з біомаси водоростей.

Оцінивши потенціал вітчизняних потужностей можна сказати, що виробництво біодизелю може бути реалізовані з точки зору наявного обладнання. Загальна потужність 14-ти побудованих біодизельних заводів в Україні становить 300 тис. т/рік. Окрім них є близько 50-ти менших за продуктивність підприємств, але їх потужність може становити до 25 тис. т/рік, що є досить вражаючою кількістю. Не враховуючи індивідуальні виробництва біодизелю для власних цілей можна говорити про потужний потенціал підприємств України з виробництва біодизелю.

Сировинна база, а саме біомаса вищих водних рослин басейнів Азовського та Чорного морів зокрема водорості роду *Zostera Marina* та

водоростей воду *Chlorella vulgaris* зібраних з водосховищ та інших водойм, які утворюються внаслідок цвітіння води дозволяє розглядати виробництво паливних продуктів на постійній основі використовуючи різну сировину в залежності від сезону.

Наприклад, період цвітіння води припадає на теплу пору року, що створює необхідність збору та обробки біомаси з перетворенням її у порошок який може зберігатись протягом довгого періоду не змінюючи своїх властивостей. Тоді як біомаса водорості зостера протягом року утворюється у водному середовищі та викидається на берег під час штормів. У період з травня по вересень кількість викинутої біомаси зостери зростає у зв'язку з теплою порою року та активною стадією розмноження та росту нових водоростей.

Якщо розглядати реалізацію виробництва біопалива з використанням біомаси водоростей саме з природних джерел культивуації то варто зазначити, що об'єми такого виробництва не будуть перевищувати 10 000 т/рік за умови, що кількість зібраної біомаси буде забезпечувати розраховану кількість виходячи з продуктивності підприємства. За інформаційними даними середня кількість викидів водоростей на берег під час штормів становить від 10 до 30 тисяч тон на рік. Кількість залежить від кліматичних умов, морських течій та фази росту водоростей.

У разі переведення виробництва на більш масштабний рівень слід створювати спеціальні морські ферми для вирощування водоростей по аналогії морських ферм для вирощування мідій, креветок і тд. Це дозволить контрольовано вирощувати необхідну кількість водоростей на декількох квадратних метрах та збирати за допомогою зрізання, що не завдає великої шкоди рослині і дає можливість росту далі.

Аналогічно для водоростей роду хлорела культивуацію можна проводити у фотобіореакторах, які детально були розглянуті у попередніх дослідженнях[37-40] тоді як культивувати її у відкритих водоймах неможливо через кліматичні умови та географічне розташування України.

Економічні та політичні аспекти доцільності будівництва чи запуску об'єкта з виробництва біопалива з біомаси водоростей обумовлено наступним:

- Зменшення імпортозалежності біопалива, що виробляється на потужностях інших країн-виробників;
- Необхідність створення нових робочих місць та розвиток регіональних виробництв;
- Раціональне використання природних відходів без порушення циклу харчування та розвитку інших живих організмів.

Техніко-економічні розрахунки виробництва біопаливних компонентів з комплексною переробкою біомаси водоростей *Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina* наведені у таблиці 3.11.

Таблиця 3.11

Основні техніко-економічні показники виробництва біопалива з біомаси водоростей

№ п/п	Назва показника	Одиниці виміру	Значення показника
1.	Виробнича потужність	м ³ /рік.	10 864
2.	Вартість 1000 л готового продукту	Грн	15 000
3.	Дохід чистий	Грн/міс	8 494 788
4.	Термін окупності	роки	4
5.	Рентабельність виробництва	%	74,13

Проведені дослідження та розрахунок очікуваного економічного ефекту дозволяє зробити висновок про технологічну доцільність та економічну ефективність переробки біомаси водоростей водних басейнів України.

Висновки до розділу 3.

Описано процес переестерифікації біомаси водоростей з попереднім етапом екстрагування ліпідів. Висунено та підтверджено гіпотезу щодо залежності виходу ліпідної фракції від ступеня розкриття пор, що досягалось попереднім замочуванням біомаси.

Отримано метилові естери жирних кислот з біомаси водоростей роду *Zostera Marina* та *Chlorella vulgaris* у кількості **72,99%** та **84,69%** відповідно. Досліджено основні показники якості отриманих біопаливних компонентів та порівняно їх з показниками якості для дизельного палива.

Запропоновано та описано структурну схему виробництва біопалива з водоростей водних басейнів України.

Розраховано рентабельність виробництва та висунено основні рекомендації щодо його впровадження.

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Для підприємств хімічного сектору дуже важливим є враховувати вплив речовин на навколишнє середовище. Він може поширюватись на гідросферу, атмосферу та літосферу.

Істотна загроза здоров'ю та безпеці місцевого населення пов'язана з підприємствами з виробництва продуктів переробки олій та частіше ці загрози виникають на етапі експлуатації. До них можна віднести:

- Раптові вибухи та пожежі, що можуть бути великих масштабів та мати серйозні наслідки;
- Випадкові витоки реагентів та сировини під час технологічних процесів;
- Витоки готової продукції при транспортуванні за межами технологічних ліній.
-

5.1 Вплив на атмосферу

В залежності від складу вуглеводневого палива у атмосферу можуть потрапляти оксиди нітрогену (NO_x), оксиди вуглецю (CO_x), оксиди сірки (SO_x) та інші речовини у твердому, рідкому і газоподібному станах.

Під час спалювані альтернативного палива кількість викидів значно зменшується, що в свою чергу не завдає шкідливого впливу на атмосферу.

Під час виробництва біопалива шляхом переестерифікації водоростевої олії з попереднім етапом екстрагування ліпідів використовуються різні види розчинників, що є леткими а небезпечними для людини та навколишнього середовища у разі перевищення їх гранично допустимої концентрації в повітрі робочої зони.

Оцінка величини викидів шкідливих речовин в атмосферне повітря здійснюється відповідно до ГОСТ17.2.3.02 чинного законодавства в галузі охорони атмосферного повітря [41].

У якості розчинників у роботі були використані метанол, етанол та петролейний ефір (таблиці 4.1.). Робота з цими речовинами має проводитись у приміщенні з постійною циркуляцією повітря або ж у разі відсутності таких умов виключно під витяжними шафами.

Під час процесу переестерифікації реагентами виступали метиловий спирт та калій гідроксид у якості каталізатора. Гідроксид калію належить до речовин 4-го класу небезпеки та його ГДК $0,5 \text{ мг/м}^3$.

Таблиця 4.1.

Характеристика шкідливих речовин, що були застосовані у роботі

Речовина	Клас небезпеки	ГДК у повітрі робочої зони
Метанол	3-й	5 мг/м^3
Етанол	4-й	1 г/м^3 .
Петролейний ефір	4-й	$60-100 \text{ мг/м}^3$.

5.2 Вплив на гідросферу

У будь-якому процесі виробництва наявний етап із застосуванням води в якості реагенту чи речовини яка забезпечує промивання технологічного обладнання. Під час лабораторного дослідження також утворюється деяка кількість стічних вод, що можуть містити в собі залишки реагуючих речовин. Тому розробка заходів утилізації чи додаткової очистки води та повторне направлення її у якості теплоносія для опалення чи рідини для промивки обладнання забезпечить раціональне використання водних ресурсів та зменшить вплив на навколишнє середовище.

Надзвичайно небезпечними для водних ресурсів є стічні промислові води, що утворюються під час роботи хімічних підприємств. Підприємства нафтової промисловості забруднюють гідросферу насамперед унаслідок витоку нафти і нафтопродуктів на всіх її виробничих етапах, зокрема, втрати під час видобутку, при транспортуванні, розвантаженні і перевантаженні.

Негативний вплив на гідросферу можливий також при транспортуванні товарної продукції. Згідно ДСТУ 8606-1:2015 при попаданні розливів нафтопродуктів в стічні води необхідно провести їх аналіз на вміст шкідливих домішок. Для екологічної безпеки існує встановлена норма вмісту забруднень у стоках -0,1 мг/л [42]. Охорона поверхневих та стічних вод від забруднення здійснюється відповідно до ДСТУ 8606-1 та СанПіН 4630.

4.3 Розрахунок забруднення атмосфери викидами групи джерел з урахуванням сумації їх впливу

Концентрацію забруднюючих речовин у будь-якій точці C (мг/м³) визначають як суму концентрацій від окремих джерел викидів :

$$C = C_1 + C_2 + \dots + C_n, \quad (8)$$

де C_1, C_2, \dots, C_n - концентрації забруднюючих речовин від 1,2,..., n-го джерела відповідно, які розташовані з підвітряної сторони при даному напрямку вітру.

Якщо кілька забруднюючих речовин знаходяться в атмосферному повітрі одночасно і володіють ефектом сумації, то сумарна безрозмірна концентрація q (мг/м³) розраховується за формулою:

$$q = \frac{C_1}{ГДК_1} + \frac{C_2}{ГДК_2} + \dots + \frac{C_n}{ГДК_n}, \quad (9)$$

де C_1, C_2, \dots, C_n - концентрації викидів з джерела кожної речовини, мг/м³; ГДК₁, ГДК₂, ..., ГДК_n – максимальні разові граничнодопустимі концентрації відповідних джерел.

Розрахуємо концентрацію забруднюючих речовин у повітрі робочої зони з використанням невеликих об'ємів:

$$q = \frac{0,00125}{5} = + \frac{0,00043}{100} + \dots \frac{0,0027}{60} = 0,0002993 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$$

Під час проектування виробництва необхідно розрахувати кількість викидів у атмосферу та передбачити подачу свіжого повітря у робочу зону за допомогою циркуляційних систем вентиляцій. Доцільним також є перегляд реагентів та заміна їх іншими речовинами уразі великого впливу на здоров'я працівників та навколишнє середовище.

Висновки до розділу 4.

Виробництво альтернативних палив сприяє раціональному використанню відходів навколишнього середовища, зменшенню кількості викидів парникових газів за рахунок використання його в якості фактору росту біомаси. Та попри це, сама переробка біомаси включає застосування хімічних речовин, що завдають вплив навколишньому середовищу.

У розділі розглянуто основні напрямки впливу виробництва біопалива з біомаси водоростей та описано варіанти мінімізації впливу.

Розраховано концентрацію забруднюючих речовин – метанол, етанол, петролейний ефір, що використовуються під час процесу екстракції ліпідів з урахуванням їх сумарного впливу на атмосферу.

РОЗДІЛ 5. ХОРОНА ПРАЦІ

Вимоги до охорони праці, а також можливі загрози, що можуть виникнути під час виробництва мають бути враховані та базуватись на аналізі виробничої безпеки розрахованих на основі відповідних методик.

Основним завданням є розробка заходів та способів дотримання умов які відповідають встановленим нормативним документам, що діють на території України. Виходячи з того, що експериментальна частина виконувалась на базі лабораторій Національного авіаційного університету оцінку дотримання умов праці проводили в цих лабораторіях.

5.2 Аналіз умов праці

5.1.1 Організація робочого місця

Організація робочого місця регулюється вимогам ДСТУ 8604:2015 «Дизайн і ергономіка. Робоче місце для виконання робіт у положенні сидячи. Загальні ергономічні вимоги» [43] та ДБН В.2.2-28:2010 «Будинки і споруди. Будинки адміністративного та побутового призначення» тощо [44].

Виконання експерименту проводили у лабораторії 111, що розташована в 12 навчальному корпусі Національного авіаційного університету. Згідно планування загальна площа робочого місця лабораторії становить 45 м², що в перерахунку на одну людину становить 4,5 - 6 м² та відповідає вимогам стандарту [45].

Робоче місце лаборанта хімічної лабораторії має загальні розміри: ширина 120 см, висота столу 70 см, що дозволяє комфортно працювати стоячи та сидячи. Стільці стаціонарні, без спинок на чотирьох ніжках. Для виконання сидячої роботи є некомфортним з точки зору навантаження спини та швидкого втомлення працюючого. Доцільніше використовувати стільці з регулюванням висоти та невеликою спинкою для зменшення навантаження на опорний апарат.

5.1.2 Мікроклімат виробничих приміщень

Згідно з ДСН 3.3.6.042-99 [46] роботи, що виконувались під час проведення експерименту можна віднести до категорії Іа, температура повітря 22- 24 °С, відносна вологість 60-40%. Мікроклімат робочої зони під час виконання роботи мав температуру 20 °С та вологість 40%, що лягає в нормові межі.

5.1.3. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

При роботі з небезпечними речовинами можливе потрапляння їх в дихальні шляхи під час процесу екстракції та на шкіру при проведенні зважувальних робіт. У таблиці 5.1 наведені основні небезпечні речовини, їх ГДК та дія на організм людини.

Таблиця 5.1

Санітарна характеристика шкідливих речовин, що були застосовані у роботі

Речовина	Клас безпеки	ГДК у повітрі робочої зони	Дія на організм
Метанол	3-й	5 мг/м ³	Діє на нервову й судинну систему
Етанол	4-й	1 г/м ³ .	Ураження легень, а саме розвиток бронхолегеневої інфекції
Петролейний ефір	4-й	60- 100 мг/м ³ .	Головокружіння, сонливість, нудота, можлива втрата свідомості.
Калій гідроксид	4-й	0,5 мг/м.	У вигляді розчину та пилу потрапляючи на шкірні покриви та слизові оболонки залишає хімічні опіки.

5.1.4. Освітлення

Освітлення лабораторії представлено природним освітленням (вікна у кількості 4 шт.), а також штучним - 12 люмінесцентних ламп, розміром 0,5x0,5 м. Витяжні шафа оснащена додатковим освітленням (люмінесцентна лампа розміром 0,5 м), що забезпечує кращі умови для виконання та спостереження роботи.

Проблемою недостатньої освітленості приміщення може бути некоректне розташування робочого місця, перекриття світла через природні джерела освітлення (квіти, жалюзі, фольговані завіси і т.д).

5.1.5. Шум, вібрація, ультразвук, інфразвук

Шум у приміщенні лабораторії де проводилось виконання дослідної роботи може бути зумовлений роботою витяжної системи та роботою експериментальних установок. Даний вид шуму можна віднести до переривчастих у яких рівень шуму змінюється ступінчасто на і більше при вимірюваннях на часовій характеристиці «повільно» шумоміра по шкалі «А», при цьому довжина інтервалів, під час яких рівень залишається сталим, становить 1 с і більше.

Наявність ультразвуку та інфразвуку у лабораторіях не виявлено, атому вимірювання його частоти є недоцільним.

5.1.6 Виробничі випромінювання

Робота проводилась без використання приладів, що можуть задавати рентгенівське випромінювання. Серед наявних приладів у навчальній лабораторії Національного авіаційного університету даних приладів виявлено не було.

5.1.7 Небезпека ураження електричним струмом

Електротравми можуть виникати у працівників на робочому місці при недотриманні ним правил поведінки з електроприладами. Електрична мережа живлення у лабораторії має напругу 220 В та представлена у вигляді розеток, що забезпечують безпечне користування електричною енергією. Кожна лабораторія містить електролічильник із запобіжниками, що запобігає виникненню перенавантаження мережі та створення короткого замикання.

5.2 Розробка заходів з охорони праці

5.2.1 Нормалізація повітря робочої зони

У роботі розглядається процеси із застосуванням небезпечних речовин таких як метанол, етанол, петролейний ефір та гідроксид калію. Робота з цими

речовинами має проводитись виключно в захисних рукавицях та під витяжною шафою для запобігання забруднення повітря виробничих приміщень та особистої безпеки. Для даної галузі також додатковими рекомендаціями можуть бути:

- Навчання співробітників наданню першої допомоги, контроль та підтримка знань з специфікації безпеки матеріалів й міжнародних карт хімічної безпеки;
- Забезпечення працівників необхідними засобами індивідуального захисту (ЗІЗ) й одягом, якщо це передбачено висуненими вимогами на основі аналізу виробничої безпеки;
- Забезпечення достатньої циркуляції повітря в ділянках проведення екстрагування, для зменшення концентрації розчинників.

Для зменшення та запобігання забруднення повітря виробничих приміщень варто забезпечити герметичність ємностей, обладнання, засобів вибирання згідно вимог ДСТУ 4488:2005[47].

5.2.2. Захист від виробничого шуму

Процес екстракції та переестерифікації має проводитись під витяжними шафами із забезпеченням витягування та надходження чистого повітря у робочу зону працівника. Робота у зоні витяжної шафи проводиться протягом двох годин, що створює виробничий шум від роботи витяжної системи.

Для зменшення впливу рекомендується використовувати витяжну ситсему під час роботи з особливо небезпечними речовинами, а під час роботи з менш небезпечними речовинами використовувати природній процес зменшення концентрації у повітрі – провітрювання робочого приміщення після годинної роботи.

5.3. Пожежна безпека

Речовини, що використовуються у роботі відносяться до пожежонебезпечних тому робота з ними має проводитися з дотриманням всіх норм. При роботі з нагрівними пристроями (електричні плитки, пальники і тд) уникати знаходження цих речовин поруч.

Приміщення у яких проводяться роботи з паливом та паливно-мастильними матеріалами відповідно за ступенем вибухонебезпечності та пожежної безпеки мають відповідати вимогам ДСТУ Б В.1.1-36. [48].

До них можна віднести вогнегасники, ящики з піском, азбестові ковдри (кошми). План евакуації у випадку виникнення пожежної ситуації наведений на рисунку 5.1.

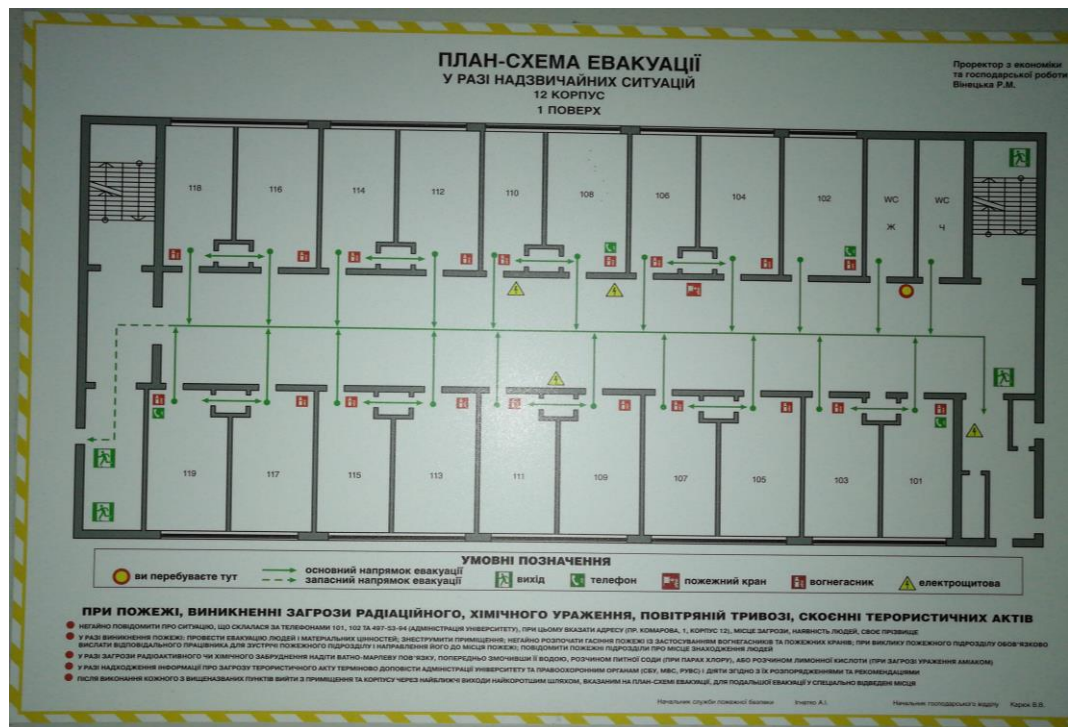


Рис.5.1. План-схема евакуації

5.4. Розрахунок ступеня шкідливої дії кількох шкідливих речовин в повітрі робочої зони

Відповідно до міждержавного стандарту ГОСТ 12.1.007-76 ССБП. «Шкідливі речовини. Класифікація і загальні вимоги безпеки» шкідливі речовини за ступенем дії на організм поділяються на 4 класи небезпеки. Під час проведення досліджень використовували речовини, що належать до третього та четвертого класу небезпеки. За наявності в повітрі робочої зони декількох шкідливих речовин односпрямованої дії, ступінь їх шкідливої дії визначається таким чином:

$$q = \frac{C_1}{ГДК_1} + \frac{C_2}{ГДК_2} + \dots + \frac{C_n}{ГДК_n}, \quad (9)$$

де C_1, C_2, \dots, C_n - концентрації викидів з джерела кожної речовини, мг/м³; ГДК₁, ГДК₂, ..., ГДК_n – максимальні разові граничнодопустимі концентрації відповідних джерел.

Розрахуємо концентрацію забруднюючих речовин у повітрі робочої зони з використанням невеликих об'ємів:

$$\begin{aligned} q &= \frac{C_{\text{метанол}}}{ГДК_{\text{метанол}}} + \frac{C_{\text{етанол}}}{ГДК_{\text{етанол}}} + \frac{C_{\text{петролейний ефір}}}{ГДК_{\text{петролейний ефір}}} = \\ &= \frac{0,00125}{5} + \frac{0,00043}{100} + \dots + \frac{0,0027}{60} = 0,0002993 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3} \end{aligned}$$

Отримане значення значно ≤ 1 , а отже можна сказати, що дана суміш речовин не шкідлива.

Висновок до розділу 5

Умови праці в хімічній лабораторії Національного авіаційного університету відповідають нормам встановленим нормативно-правовими актами з охорони праці. Було проведено аналіз виробничих факторів впливу - аналіз умов праці, вплив шкідливих речовин, освітлення, вплив шуму та вібрацій, а також електробезпека.

Запропоновано заходи зменшення забруднення повітря виробничого приміщення, а також шуму під час роботи з урахуванням впливу небезпечних речовин, що використанні у роботі.

За розрахунком ступеня шкідливої дії декількох речовин у повітрі робочої зони було встановлено вміст $0,0002993 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$, що відповідає нормі.

ВИСНОВКИ

Згідно з метою дипломної роботи було досліджено та отримано біопаливо шляхом переестерифікації тригліцеридів водоростей роду *Zostera* та *Chlorella*.

Проведений аналіз показав, що серед існуючих поколінь біопалив значний інтерес привертає виробництво біопалива на основі водоростей. На сьогодні відсутній ґрунтовний аналіз можливостей впровадження такого виробництва в Україні, що є предметом досліджень даної роботи. Визначено біохімічний склад водоростей роду *Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina*, показано основні фактори впливу на збільшення вмісту ліпідів.

Експериментально отримано ліпідну фракцію з біомаси водоростей роду *Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina* у кількості 39,5 та 0,85% відповідно. Висунено на доведено гіпотезу про залежність виходу ліпідів від ступеня розкриття пор для водорості роду *Zostera Marina* – при попередньому замочуванні сировини вихід зростає на 30-40% в залежності від часу замочування та температури води.

За результатами даної роботи показано, що вихід естерів після процесу переестерифікації водоростевої олії становить **72,99%** (*Zostera Marina*) та **84,69%** (*Chlorella vulgaris*). За визначеними показниками якості було встановлено якісний склад отриманих метилових естерів за показником заломлення світла.

Запропоновано схему виробництва біопалива з попереднім етапом обробки біомаси та шляхами утилізації отриманих відходів. Проведено економічну оцінку рентабельності даного виробництва з урахуванням середньої потужності підприємства. Рентабельність виробництва біопалива на основі біомаси водоростей роду *Chlorella vulgaris* та *Zostera Marina*, що утворюються в водних басейнах України становить 74,13%.

Висунено пропозиції щодо впровадження даного виробництва на потужностях наявних заводів та описано основні рекомендації щодо вирощування та збору біомаси.

Подальші роботи мають на меті провести другий етап досліджень з більш глибоким аналізом впливу факторів на вихід ліпідів та ступінь перетворення естерів, а також удосконалення та реалізація технологічної схеми виробництва в Україні.

СПИСОК БІБЛОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Державна цільова економічна програма з енергоефективності та розвитку відновлюваних джерел енергії на 2022-2026 роки [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.kmu.gov.ua/news/pidvishchennya-energoefektivnosti-nacionalnoyi-ekonomiki-koncepciya-novoyi-cilovoyi-programi-na-2022-2026-roki>
2. Brown L.M. Biodiesel from aquatic species, Project Report: FY 1993/ L.M. Brown, S. Sprague, E.E. Jarvis, T.G. Dunahay, P.G. Roessler, K.G. Zeiler// National Renewable Energy Laboratory. – Colorado. – 1994
3. Velasquez-Orta, S. B., J. G. M. Lee, and A. Harvey. 2012. Alkaline in situ transesterification of *Chlorella vulgaris*. *Fuel* 94: 544-550.
4. Guo, Y., T.Yeh, W.Song, D.Xu, and S. Wang. 2015. A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 48:776-790.
5. Khan, S. A., Rashmi., Hussain M. Z., Prasad, S., and Banerje, U. C. (2009). “Prospects of biodiesel production from microalgae in India,” *Renew. Sust. Energy Rev.* 13, 2361- 2372
6. G.W. Roberts, M.O.P. Fortier, B.S. Sturm, S.M. Stagg-Williams // Promising pathway for algal biofuels through wastewater cultivation and hydrothermal conversion / *Energy & Fuels*, 27 (2) (2013), pp. 857-867
7. V. Patil, K.Q. Tran, H.R. Giselrød // Towards sustainable production of biofuels from microalgae / *International Journal of Molecular Sciences*, 9 (7) (2008), pp. 1188-1195.
8. J.K. Pittman, A.P. Dean, O. Osundeko // The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources / *Bioresour Technol*, 102 (1) (2011), pp. 17-25.

9. D.C. Kligerman, E.J. Bouwer // Prospects for biodiesel production from algae-based wastewater treatment in Brazil: a review / Renewable and Sustainable Energy Reviews, 52 (2015), pp. 1834-1846.
10. M.K. Lam, K.T. Lee // Microalgae biofuels: a critical review of issues, problems and the way forward / Biotechnology Advances, 30 (3) (2012), pp. 673-690.
11. M.K. Lam, K.T. Lee / Renewable and sustainable bioenergies production from palm oil mill effluent (POME): win-win strategies toward better environmental protection / Biotechnology Advances, 29 (1) (2011), pp. 124-141.
12. D.C. Kligerman, E.J. Bouwer // Prospects for biodiesel production from algae-based wastewater treatment in Brazil: a review / Renewable and Sustainable Energy Reviews, 52 (2015), pp. 1834-1846.
13. Державна цільова економічна програма енергоефективності і розвитку сфери виробництва енергоносіїв з відновлюваних джерел енергії та альтернативних видів палива на 2010-2020 роки [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/243-2010-%D0%BF>
14. Биотопливо, информационное агентство [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://biotoplivo.info>
15. Супутникове фото Чорного моря поблизу Одеси, Чорноморська та Коблево, 2019 рік [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://uc.od.ua/>
16. Becker E. W. Microalgae: Biotechnology and Microbiology / E. W. Becker – Cambridge University Press – 1994. – P. 295
17. Global distribution map of *Zostera*. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:World_map_ocean_genus-Zostera.jpg

18. Взморник морской. Ботаническая иллюстрация из книги К. А. М. Линдмана *Bilder ur Nordens Flora*, 1917—1926 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://runeberg.org/nordflor/491.html>
19. Репродуктивный побег зостеры, справа фрагмент соцветия с удаленным покрывалом [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.plantarium.ru/page/image/id/23141.html>
20. О. А. Кушева, И.А. Кадникова, А.В. Подкорытова, Т.В. Шапошникова Химический состав морской травы *Phyllospadix iwatensis* Makino (Zostereaceae) и свойства ее полисахаридов // Изв. ТНИРЦ. – 2001. – Т.129. – С. 9-13.
21. Guckert J.B. Triglyceride accumulation and fatty acid profile changes in *Chlorella* (Chlorophyta) during high pH-induced cell cycle inhibition / J.B. Guckert, K.E. Cooksey // *J. Phycol.* – 1990. – Vol. 26. – p. 72-79.
22. Brown L.M. Biodiesel from aquatic species, Project Report: FY 1993/ L.M. Brown, S. Sprague, E.E. Jarvis, T.G. Dunahay, P.G. Roessler, K.G. Zeiler// National Renewable Energy Laboratory. – Colorado. – 1994
23. Velasquez-Orta, S. B., J. G. M. Lee, and A. Harvey. 2012. Alkaline in situ transesterification of *Chlorella vulgaris*. *Fuel* 94: 544-550.
24. Guo, Y., T.Yeh, W.Song, D.Xu, and S. Wang. 2015. A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 48:776-790.
25. Темнов М. С. Кинетика и аппаратурнотехнологическое оформление процессов получения эфиров жирных кислот : дис. канд. техн. наук : 05.17.08 / Темнов Михаил Сергеевич – Москва, 2017. – 223 с.
26. Мещерякова Ю. В. Разработка технологического процесса получения биодобавок из липидных компонентов микроводоросли хлорелла для улучшения свойств дизельного топлива : дис. канд. техн. наук : 05.20.01 / Мещерякова Юлия Владимировна – Мичуринск, 2016. – 174 с.

- 27.ГОСТ 31413-2010 Водоросли, травы морские и продукция из них. Правила приемки и методы отбора проб. – Введ. 2011.07.01. – М.: Изд-во стандартов, 2011. – 10 с.
- 28.ГОСТ 13496.0-80 Комбикорма, сырье. Методы отбора проб – Введ. 1981-07-01. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 8 с.
- 29.ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. - Введ. 1987-01-01. - М.: Изд-во стандартов, 1985. - 36 с
- 30.ГОСТ 18995.2-73 Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления . - Введ. 06.30.1974. - М.: Изд-во стандартов, 1974. - 3 с
31. Апарат Сокслета [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Soxhlet_extractor.svg
32. EN 14214:2003 Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications - Requirements and test methods (includes Amendment :2019
- 33.ДСТУ 6081:2009 Топливо моторное. Эфиры метиловые жирных кислот масел и жиров для дизельных двигателей. Технические требования. - - Введ. 01.03.2010. - К.: Государственный Стандарт Украины, 2010. - 18 с
- 34.Показатели преломления веществ для D-линии натрия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chemister.ru/Database/Tables/refraction.php?pageNum=2>
- 35.Оржель О., Зоркін А., Кикоть К., Нечитайло О., Регелюк С., Регулювання виробництва рідких моторних біопалив / Оржель О. та ін. – Київ:Офіс ефективного регулювання. – 2019. – 109 с.
- 36.Pavliukh, L., Shamanskyi, S., Boichenko, S. and Jaworski, A. (2020). "Evaluation of the potential of commercial use of microalgae in the world and in Ukraine", Aircraft Engineering and Aerospace Technology, Vol. ahead-of-print No. ahead-of-print. <https://doi.org/10.1108/AEAT-08-2020-0181> .
- 37.Shypilova A.Y., Matvyeyeva O.L. The prospect of using algae of the zostera marina l. Type to produce 3 rd generation biofuels/ A.Y. Shypilova, O.L.

- Matvyeyeva // Polit. Challenges of science today. Environmental safety, engineering and technologies: Abstracts of XX International conference of higher education students and young scientists, Kyiv, 2020, National Aviation University/ Editorial board: Isaienko V. [and others]. – K.: NAU, 2020. – 73-74 p.
38. Шипілова А.Ю., Матвєєва О.Л./ Перспективи впровадження мікробродоростевого палива на вітчизняному виробництві / А. Ю. Шипілова, О.Л. Матвєєва // матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції «Новітні досягнення біотехнології», присвяченої 15-річчю кафедри біотехнології Національного авіаційного університету, 23 вересня 2020р., Національний авіаційний університет /ред.кол.:Барановський М. М., Гаркава К.Г .та ін.—Київ,2020.— 59-60 с.
39. Shypilova Anastasia, Matnyeyeva Olena / Microalgae fuel: opportunities and recommendations for production in Ukraine / Anastasia Shypilova, Olena Matvyeyeva // Abstracts of Eighth World Congress “AVIATION IN THE XXI- st CENTURY” – “Safety in Aviation and Space Technologies”, National Aviation University, Kyiv, Ukraine, September 22-24, 2020. (International Symposium on Electric Aviation and Autonomous Systems).
40. Матвєєва, О. Л.; Кустовська, А. Д.; Шипілова, А. Ю. / потенціал та перспективи вітчизняного виробництва біопалива на основі біомаси мікробродоростей. / О.Л. Матвєєва, А.Д. Кустовська, А.Ю. Шипілова// Science-Based Technologies . 2021, Vol. 49 Issue 1, p84-91. 8p.
41. ГОСТ 17.2.3.02-78 «Охорона природи. Атмосфера правила встановлення допустимих викидів шкідливих речовин промисловими підприємствами»
42. ДСТУ 8606-1:2015 «Вода природних джерел. Захист від забруднювання. Частина 1. Основні положення»
43. ДСТУ 8604:2015 «Дизайн і ергономіка. Робоче місце для виконання робіт у положенні сидячи. Загальні ергономічні вимоги»

- 44.ДБН В.2.2-28:2010 «Будинки і споруди. Будинки адміністративного та побутового призначення»
- 45.НПАОП 73.1-1.11-12. Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях (32348).
- 46.ДСН 3.3.6.042-99 Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.
- Київ, 2000.
- 47.ДСТУ 4488:2005 Нафта і нафтопродукти. Методи відбирання проб
- 48.ДСТУ Б В.1.1-36:2016 Визначення категорій приміщень, будинків, установок за вибухо-пожежною та пожежною безпекою.