

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ МИХАЙЛА ОСТРОГРАДСЬКОГО**

**ЕКОЛОГІЧНА БІОТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ
СИНЬО-ЗЕЛЕНИХ ВОДОРОСТЕЙ**
монографія

**КРЕМЕНЧУК
2017**

УДК 577.2:582.232+502.174.2

ББК 20.1

Е 45

Рекомендовано до друку вченою радою
Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського
(Протокол № 4 від 24 листопада 2016 року)

Рецензенти: Грицан Ю. І. д-р біол. наук, проф. кафедри екології та охорони навколишнього середовища, проректор з наукової роботи Дніпропетровського державного аграрно-економічного університету; Дмитриков В. П. д-р техн. наук, проф. кафедри біотехнології та екології Полтавської державної аграрної академії.

Е 45 Екологічна біотехнологія переробки синьо-зелених водоростей : монографія / Загірняк М. В., Никифоров В. В., Мальований М. С., Самешова Д., Козловська Т. Ф., Єлізаров М. О., Штрбова Е., Шлик С. В., Дігтяр С. В. – Кременчук: ПП Щербатих О. В., 2017. – 104 с.

ISBN 978-617-639-134-0

Для фахівців у галузі біотехнології, біоенергетики та гідроекології. Викладено результати науково-прикладних досліджень з уперше розробленої екологічної біотехнології виробництва метану із синьо-зелених водоростей (СЗВ), що масово розвиваються влітку у водосховищах дніпровського каскаду, який забезпечує питною водою понад 80 % населення України. Досліджено фізико-механічні та фізико-хімічні механізми утворення метану із синьо-зелених водоростей з наступним створенням математичних моделей біологічної продуктивності СЗВ і процесу біометаногенезу їх біомаси. Апробовано експериментальну модель стаціонарного комплексу для виробництва метану із синьо-зелених водоростей. Установлено, що супутнім продуктом розробленої біотехнології є мінералорганічні добрива, упровадження яких до сільського, лісового господарства та національної економіки забезпечуватиме три функції – енергетичну, екологічну й аграрну.

Вивчено та досліджено специфіку ферментативних реакцій біометаногенезу фітомаси синьо-зелених водоростей, визначено видовий склад ціанобактерій і мікроорганізмів, які беруть участь у деградації та біоконверсії органічної речовини (фіто- і зоогенного субстрату).

Створено та обґрунтовано технологічну схему отримання біогазу на комплексному субстраті. Це дозволить забезпечити дешевим метаном і добривом фермерські господарства та поліпшити екологічний стан р. Дніпро, прибережних населених пунктів і місць відпочинку, збільшити продуктивність риби, а також знизити витрати на очищення питної води.

Монографія призначена для спеціалістів-екологів, науковців, що займаються дослідженнями з питань біоенергетики, біотехнології, комплексної переробки відходів різноманітних видів виробництв і технологічних процесів, а також для аспірантів і студентів, що навчаються за спеціальністю 162 «Біотехнології та біоінженерія» галузі знань «Хімічна та біоінженерія».

УДК 577.2:582.232+502.174.2

ББК 20.1

ISBN 978-617-639-134-0

© Загірняк М. В., Никифоров В. В., Мальований М. С.,
Самешова Д., Козловська Т. Ф., Єлізаров М. О.,
Штрбова Е., Шлик С. В., Дігтяр С. В., 2017

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1 СПОСОБИ ВИЛУЧЕННЯ БІОМАСИ СИНЬО-ЗЕЛЕНИХ ВОДОРОСТЕЙ З ВОДОЙМИ...	7
1.1 Механічне вилучення синьо-зелених водоростей як спосіб боротьби з наслідками евтрофікації водойм.....	7
1.2 Принципи вилучення поверхневого шару насиченої синьо-зеленими водоростями води та влаштування біогазової станції для переробки зібраної біомаси.....	8
1.3 Збирання синьо-зелених водоростей зі стаціонарних берегових станцій.....	9
1.4 Збирання синьо-зелених водоростей за допомогою спеціально обладнаних суден..	13
1.5 Вилучення біомаси з використанням переливного порогу.....	13
2 ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБҐРУНТУВАННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ОТРИМАННЯ БІОГАЗУ ПІД ЧАС ЕВТРОФІКУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД.....	18
2.1 Причини виникнення евтрофікації Кременчуцького та Дніпродзержинського водосховищ.....	18
2.2 Хіміко-кінетичні закономірності одержання метану з біомаси синьо-зелених водоростей.....	24
2.3 Математичне моделювання біологічної продуктивності синьо-зелених водоростей.....	31
2.4 Математичне моделювання біометаногенезу.....	40
2.5 Шляхи комплексної переробки синьо-зелених водоростей.....	44
3 БІОКОНВЕРСІЯ СИНЬО-ЗЕЛЕНИХ ВОДОРОСТЕЙ ТА РЕЗУЛЬТАТИ БІОТЕСТУВАННЯ ВІДПРАЦЬОВАНОГО СУБСТРАТУ.....	52
3.1 Отримання метану із біомаси синьо-зелених водоростей.....	53
3.2 Наукове обґрунтування використання відпрацьованого субстрату як біодобрива...	54
3.3 Результати біотестування отриманого добрива.....	58
4 ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ СИНЬО-ЗЕЛЕНИХ ВОДОРОСТЕЙ ЯК СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА БІОДИЗЕЛЯ.....	63
4.1 Інтенсифікація процесів біорозкладу синьо-зелених водоростей шляхом збільшення поверхні масообміну.....	63
4.2 Експериментальні дослідження отримання енергоносіїв із синьо-зелених водоростей.....	67
4.2.1 Вилучення ліпідів.....	69
4.2.2 Дослідження ефективності отримання біогазу.....	69
4.3 Стратегія мінімізації екологічної небезпеки евтрофікації водойм шляхом використання розробленої біотехнології.....	71
5 РЕТРОПЕРСПЕКТИВА ВИРОБНИЦТВА БІОГАЗУ В НІМЕЧЧИНІ, СЛОВАЧЧИНІ ТА УКРАЇНІ.....	76
ВИСНОВКИ.....	94
ДОДАТКИ.....	96
ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ.....	103

ВСТУП

Україна є енергодефіцитною країною та імпортує близько 70 % обсягу природного газу власного споживання. Водночас енергоємність вітчизняної економіки в 3–4 рази перевищує відповідні показники економічно розвинутих країн, що робить Україну надзвичайно чутливою до умов імпортування природного газу та унеможливорює гарантування нормальних умов життєдіяльності громадян та установ бюджетної сфери.

Використання відновлюваних джерел енергії є одним із найбільш важливих напрямів енергетичної політики України, спрямованої на заощадження традиційних паливно-енергетичних ресурсів і поліпшення стану оточуючого природного середовища. Збільшення обсягів використання відновлюваних джерел енергії в енергетичному балансі України дасть змогу підвищити рівень диверсифікації джерел енергоносіїв, що сприятиме зміцненню енергетичної незалежності держави.

На сьогодні річний технічно досяжний енергетичний потенціал відновлюваних джерел енергії в Україні, за підрахунками Інституту відновлюваної енергетики Національної академії наук України, досягає 68,6 млн тонн нафтового еквіваленту, що становить близько 50 % загального енергоспоживання в Україні. Основними напрямками використання відновлюваних джерел енергії в Україні є: вітрова енергія, сонячна енергія, енергія річок, енергія біомаси, геотермальна енергія, енергія навколишнього природного середовища з використанням теплових насосів.

Галузь біоенергетики в Україні має чи не найбільший потенціал розвитку. Це обумовлено особливостями клімату, потенціалом аграрного сектору і наявністю необхідної робочої сили. Найбільший енергетичний потенціал в Україні мають такі види біомаси, як сільськогосподарські культури, відходи деревини, рідкі види палива з біомаси, біологічна складова твердих побутових відходів, біогаз. За різними оцінками потенційна встановлена потужність у сегменті біоенергетики становить 15 ГВт.

Проте реалізація наявного потенціалу біоенергетики ускладнюється тим, що не розвинуті інфраструктура та сировинна база, які необхідні для забезпечення безперебійних поставок сировини, низький рівень розвитку галузей - постачальників устаткування, а також малий обсяг генерації кожного окремого об'єкта. У зв'язку з цим динаміка виробництва електричної енергії з біомаси відстає від електрогенерації на базі інших відновлюваних джерел енергії. Однак використання біомаси може стати важливою складовою у балансі виробництва теплової енергії.

У зв'язку з вищезазначеним актуальною проблемою та перспективним напрямом науково-практичних досліджень стало вивчення можливості розробки та впровадження в національну економіку екологічної біотехнології виробництва метану із синьо-зелених водоростей.

У *першому розділі* розглянуто та проаналізовано проблему евтрофікації поверхневих природних вод, визначено роль кліматичних чинників у проявах зазначеного процесу. Показано, що головною проблемою забруднення водойм є неконтрольований розвиток синьо-зелених водоростей, що пов'язано зі значним хімічним забрудненням вод хімічними речовинами техногенного і природного походження. Запропоновані як спосіб боротьби з наслідками евтрофікації водойм механічні методи вилучення біомаси синьо-зелених водоростей: збирання синьо-зелених водоростей зі стаціонарних берегових станцій, збирання за допомогою спеціально обладнаних суден, вилучення біомаси з використанням

переливного порогу. Обґрунтовані та описані принципи вилучення поверхневого шару насиченої синьо-зеленими водоростями води задля наступного влаштування біогазової станції для переробки зібраної біомаси.

У *другому розділі* описано проведення фізико-хімічних досліджень та обґрунтування закономірностей отримання біогазу під час евтрофікації поверхневих вод. Показано, що зміна гідрохімічного, гідробіологічного та гідрологічного режимів р. Дніпро пов'язана з будівництвом каскаду водосховищ як специфічних водних об'єктів.

Вивчені хіміко-кінетичні закономірності утворення біогазу задля подальшого технологічно-конструкторського розв'язання зазначеної проблеми. Установлено, що наявність аліфатичних органічних речовин у біомасі СЗВ типу оцтової, пропіонової, фенілоцтової та інших кислот збільшує вихід клар-газу, а ароматичні речовини типу фенолу, похідні толуолу, ксилолу є лімітувальними чинниками у процесі отримання клар-газу. Знайдена кінетична схема конверсії біомаси на метан у присутності природного консорціуму із синьо-зелених водоростей.

Створена математична модель продукційного процесу утворення біомаси синьо-зелених водоростей, що включає модель фізичної складової біопродуктивності (описує процеси перенесення речовини й енергії у водному середовищі) і модель біологічної складової біопродуктивності (описує визначальні процеси асиміляції і дисиміляції вуглекислоти синьо-зеленими водоростями та динаміку біомаси).

Розроблено технологічний опис процесу, створена загальна схема комплексної переробки синьо-зелених водоростей та галузі застосування її продуктів, а також технологічна схема отримання біогазу із застосуванням комплексного субстрату різної природи та джерел утворення. Доведено, що за своїми фізико-хімічними властивостями отриманий біогаз наближається до природного газу (пропан-бутанової суміші).

У *третьому розділі* розглянуто та науково обґрунтовано можливості збільшення виходу біогазу за рахунок зростання поверхні масообміну із застосуванням гідродинамічної кавітації. У результаті встановлений якісно-кількісний склад біогазу, отриманого з біомаси синьо-зелених водоростей.

Показано, що біогазова технологія дозволяє отримати в найкоротші терміни за допомогою анаеробного зброджування натуральне біодобриво, яке містить біологічно активні речовини та мікроелементи. Основною перевагою біодобрив перед традиційними є форма, доступність і збалансованість усіх елементів живлення, високий рівень гуміфікації органічної речовини, яка слугує потужним енергетичним матеріалом для ґрунтових мікроорганізмів, тому після внесення в ґрунт відбувається активізація азотофіксуючих та інших мікробіологічних процесів. Це створює позитивний вплив на ґрунтову родючість і поліпшення фізико-механічних властивостей ґрунту.

Біотестування отриманного біодобрива за стандартною методикою показало відсутність гострої та хронічної токсичності, і оптимальним для використання як біоорганічного добрива є розведення відпрацьованого субстрату 1:500 для обох сільськогосподарських культур.

Четвертий розділ присвячений перспективам використання синьо-зелених водоростей як сировини для виробництва біодизеля із застосуванням процесів біорозкладу шляхом збільшення поверхні масообміну. Показано, що вилучення ліпідів з біомаси синьо-зелених водоростей із застосуванням кавітації збільшує вихід біогазу за рахунок руйнації мембран клітин водоростей.

На підставі отриманих даних створено умови для розроблення раціональної стратегії уникнення екологічної небезпеки від неконтрольованого розвитку ціанобактерій та їх негативного впливу на довкілля. Суттю стратегії є збір ціанобактерій з наступним їх використанням у енергетичних (отримання ліпідів – сировина для виробництва біодизеля, та біогазу) та сільськогосподарських технологіях. Слід зауважити, що стратегія передбачає як отримання (за потреби) цих двох енергоносіїв, так і отримання тільки біогазу, що простіше в технологічному плані.

У *п'ятому розділі* наведено ретроспективу виробництва біогазу в Німеччині, Словаччині та в Україні, проведено порівняльний аналіз щодо можливостей виробництва біогазу в Україні.

Доведено, що виробництво біометану в Україні має ґрунтовні передумови й перспективи, що зумовлено такими чинниками:

а) висока енергетична інтенсивність економіки України порівняно зі світовими показниками та високе споживання природного газу, у тому числі на потреби відсталих промислових підприємств;

б) критична залежність України від нестабільних поставок газу з зовнішніх ринків, у тому числі з РФ;

в) високі та нестабільні ціни на природний газ, тенденції до їх збільшення для всіх категорій споживачів;

г) великий потенціал виробництва біогазу з відходів агропромислового комплексу;

д) великий потенціал виробництва біогазу/біометану з використанням вільних орних родючих земель для вирощування сировинних енергетичних культур за їх потенційно меншої собівартості (порівняно з виробництвом західних країн);

е) розвиток транспортної інфраструктури природного газу, яка включає у себе магістральні трубопроводи, що з'єднують Україну з країнами Європи, а також мережі розподільних трубопроводів, які забезпечують велику частину населення України природним газом;

ж) традиції використання природного газу на транспорті, розвинута мережа газових заправних станцій.

Висловлюємо щиру вдячність рецензентам Грицану Ю. І., докт. біол. наук, професору кафедри екології та охорони навколишнього середовища, проректору з наукової роботи Дніпропетровського державного аграрно-економічного університету; Дмитрикову В. П., докт. техн. наук, проф. кафедри біотехнології та екології Полтавської державної аграрної академії за слушні зауваження та рекомендації під час роботи над рукописом монографії; Мінько Т. О., Остапченко М. В. – за роботу з редагування тексту монографії.

1 СПОСОБИ ВИЛУЧЕННЯ БІОМАСИ СИНЬО-ЗЕЛЕНИХ ВОДОРОСТЕЙ З ВОДОЙМИ

1.1 Механічне вилучення синьо-зелених водоростей як спосіб боротьби з наслідками евтрофікації водойм

Проблема надмірної евтрофікації водойм становить на сьогодні значну і складну екологічну проблему [1–12]. Її спричиняє надмірне надходження поживних речовин, головним чином, фосфатів, у водойми, що викликає вибухове розмноження ціанобактерій і водоростей. На стадії розкладання вони поглинають кисень з води, нестача якого у водоймі викликає масову загибель риби та інших водних істот. Як правило, основним джерелом надходження фосфатів є стоки із сільськогосподарських полів, де дощова/снігова вода вбирає в себе фосфатомісткі добрива, та стоки з очисних станцій населених пунктів, у яких присутні фосфатомісткі миючі засоби [13].

Дослідження показують, що проблема евтрофікації актуальна для 54 % прісноводних водойм в Азії, 53 % – у Європі, 48 % – у Північній Америці; 41 % – у Південній Америці, 28 % – в Африці. У випадку штучних водойм – водосховищ, що не мають налагоджених природних механізмів для самоочищення, проблема евтрофікації є ще гострішою, ніж у випадку природних озер.

Водосховища, утворені через будівництво гідроелектростанцій, займають тепер у світі площу понад 600 000 км² (що приблизно дорівнює площі України). 2005 року у світі було понад 8 тисяч великих гідроелектростанцій (з висотою греблі понад 15 м), що забезпечували 19 % світового виробництва електроенергії [14]. Постійно зростаючі потреби людства в енергії і прагнення перейти на використання відновлюваних джерел енергії спричиняють будівництво нових гідроелектростанцій і утворення нових і нових водосховищ.

Звичайно на берегах таких водосховищ ведеться інтенсивне сільське господарство (через наявний доступ до води для зрошування), зводяться великі промислові об'єкти, що потребують для своєї роботи багато води і/або електричної енергії (такі, як атомні станції, хімічні, металургійні підприємства, тощо), проживає значна кількість людей.

Так у XX ст. в Україні виник каскад дніпровських водосховищ, що перетворило Дніпро – одну з найбільших річок Європи і головну водну артерію України – у систему слабопроточних озер, на берегах яких проживає велика кількість (близько 7 млн) населення, ведеться інтенсивне сільське господарство і промислове виробництво. Надмірне надходження поживних речовин разом зі стоками із промислових об'єктів, водоочисних станцій міст, а також стікання снігових і дощових вод з полів, де вони вбирають у себе добрива, є головною причиною евтрофікації дніпровських водосховищ і щорічного цвітіння води в них у літній період.

Існують і деякі додаткові чинники, що сприяють евтрофікації дніпровських водосховищ. Так, значна водна ерозія неприродно утворених і належно неукріплених берегів спричиняє, по-перше, пряме потрапляння поживних речовин у воду, а по-друге, веде до зміління і так досить мілких водосховищ. У результаті в літню спеку водосховища починають прогріватися ще дужче, що стимулює розмноження ціанобактерій.

Домінування ціанобактерій у водній системі Дніпра має виключно негативні наслідки. Упродовж періоду свого розмноження й розкладання, що триває із середини червня до кінця вересня, ціанобактерії перетворюють дніпровську воду на брудну й смердючу рідину. Це надзвичайно ускладнює очищення води на водоканалах прибережних міст до стандартів питної води. Також вони поглинають кисень з води, що регулярно спричиняє замори риби. Загибла риба спливає на поверхню води і, розкладаючись під гарячим сонцем, робить повітря над Дніпром ще нудотнішим.

У роботі [15] автори визначали склад повітря над Рибінським водосховищем під час цвітіння води та виявили серед його компонентів метан. Останній, як відомо, утворюється в процесі анаеробної ферментації. Отже можна зробити висновок, що нестача кисню у воді під час розкладання ціанобактерій є настільки значною, що в поверхневому шарі води виникають умови для анаеробного гниття.

Часті підйоми й опускання рівня води на нижніх б'єфах гідроелектростанцій призводять до того, що насичена ціанобактеріями дніпровська вода заходить у дніпровські плавні, рукави і стариці, регулярно затоплюючи їх береги. Це призвело до замулення і фактично загибелі чудових дніпровських пляжів – улюблених місць відпочинку й купання для населення.

Щороку в літній період дніпровська вода перетворюється на джерело небезпечного бактерицидного забруднення [16–18]. У ситуації, що склалась, коли ми не можемо усунути надмірне надходження поживних речовин у дніпровські водосховища, лише щорічне вилучення основної маси ціанобактерій разом із поживними речовинами, що вони увібрали, може поліпшити незадовільний екологічний стан Дніпра.

Як показують дані [21], цю біомасу можна прямо використовувати як ефективне сільськогосподарське добриво. Проте наші попередні дослідження [19, 20] довели, що якщо біомасу ціанобактерій піддати анаеробній ферментації, то з неї можна одержати суттєвий вихід біогазу з високим вмістом метану, а рештки біомаси можуть бути успішно використані як сільськогосподарське добриво.

Таким чином, регулярне вилучення ціанобактерій із дніпровських водосховищ у літній період приносить не лише екологічну, а й економічну користь. Проведені авторами даного дослідження спостереження за цвітінням води у Кременчуцькому водосховищі показують, що маса ціанобактерій вільно переміщується по всій поверхні водойми, дрейфуючи за напрямом вітрів і хвиль (с. 11: рис. 1.1). У перші ж дні періоду тихої погоди вздовж берегів, до яких перед цим інтенсивно дули вітри і до яких принесло основну масу ціанобактерій з водойми, відбувається таке явище: у спокійній воді маса ціанобактерій спливає вгору, формуючи в такий спосіб дуже насичений ціанобактеріями поверхневий шар води.

Зазначена періодична природна локалізація біомаси ціанобактерій у певних місцях водойми дозволяє запропонувати різні методи механічного вилучення всього насиченого ними поверхневого шару води в якості ефективного способу очищення водойми від ціанобактерій.

Проведені дослідження свідчать, що збирання й обробка таких об'ємів води не становитиме технічно складної проблеми. Уявімо, що всі ціанобактерії рівномірно розподілились по поверхні всіх шести дніпровських водосховищ у поверхневому шарі води завтовшки 5 см. Якщо припустити вилучення всього цього поверхневого шару разом із ціанобактеріями, то об'єм води, яку потрібно буде піддати подальшій обробці, складе $0,35 \text{ км}^3$, що співмірно з річним об'ємом стоків з очисних споруд великого міста. Наприклад, річний об'єм стоків з міста Києва становить $0,44 \text{ км}^3$.

1.2 Принципи вилучення поверхневого шару насиченої синьо-зеленими водоростями води та влаштування біогазової станції для переробки зібраної біомаси

Як основний конструкційний елемент пристрою для викачування поверхневого шару води вбачається притоплена на глибину 30–40 см горизонтальна платформа, призначення якої – підрізати поверхневий шар води таким чином, щоб викачувальну трубу потрапляла лише насичена ціанобактеріями маса води. Принципову схему конструкції такої платформи показано на рис. 1.2. Платформа оснащена системою поплавків, що мають подвійне призначення: 1) не дати платформі затонути, і 2) забезпечити горизонтальне позиціонування платформи на заданій глибині під рівнем поверхні водойми. Остання функція забезпечується тим, що поплавки являють собою надувні камери, напускання чи випускання повітря з яких і дозволяє регулювати глибину занурення платформи і її горизонтальність. Конфігурація і розміри платформи можуть змінюватись і вибираються залежно від конкретної технічної задачі. У тексті цей конструкційний елемент (притоплена платформа разом з викачувальною трубою) фігуруватиме під назвою «колектор».

Викачаний поверхневий шар води доцільно потім помістити в високу вертикальну ємність – концентраційну колону. Відстоявшись певний час (приблизно добу) у концентраційній колоні, зібрана маса розділяється: угору підіймається біомаса ціанобактерій, унизу зосереджується чиста вода. Кількість чистої води, що відділиться, залежить, звісно, від концентрації ціанобактерій в зібраній масі. Непотрібна чиста вода зливається через кран у нижній частині концентраційної колони (через що її доцільно розташовувати на самому березі водойми для мінімізації транспортних затрат на переміщення маси), після чого біомаса ціанобактерій уміщується в метантенк (с. 11: рис. 1.3).

Підземне розташування метантенка доцільне для забезпечення його роботи і в зимовий час, точно так, як працює біостанція, побудована на сміттєзвалищі. Робота станції в зимово-весняний період, як і компенсація можливого недозавантаження метантенка масою ціанобактерій, може бути забезпечена за рахунок завантаження в метантенк біомаси іншого походження.

Поруч зі станцією доцільно поставити також вітрогенератор. Він міг би забезпечувати біогазову станцію енергією для власних потреб, зокрема на підігрівання та періодичне перемішування біомаси.

Електроенергія, одержана від роботи вітрогенератора, може мати і незалежне від роботи біостанції спрямування. Оскільки субстрат і після ферментації перебуває в рідкому стані, звільнення метантенку від переробленої біомаси здійснюється простим її відкачуванням гідропомпою з подальшим використанням як органічного добрива. Побудова поруч зі станцією тепличного господарства може зробити проект ще рентабельнішим – теплиці можуть брати від станції як біогаз для опалення, так і добрива для підживлення рослин.

Можливі способи збирання ціанобактерій в цілому можна поділити на такі дві групи: 1) збирання їх зі стаціонарних берегових станцій, та 2) збирання їх за допомогою спеціально обладнаних суден. Розглянемо потенційні можливості, переваги й недоліки цих способів.

1.3 Збирання синьо-зелених водоростей зі стаціонарних берегових станцій

Улаштовувати стаціонарні берегові станції для збирання ціанобактерій доцільно лише біля тих місць водойми, де вони щороку регулярно збираються у великій кількості в період цвітіння води. Проведені нами спостереження за Кременчуцьким водосховищем показують, що такі скупчення ціанобактерій відбуваються в наступних місцях:

а) у природних затоках, особливо якщо вони вузькі і видовжені, як, наприклад, затока поблизу м. Світловодська (рис. 1.4), де ціанобактерії щоліта збираються у великій кількості, і де зібрано 2 м³ біомаси ціанобактерій для експериментів у 2016 р.;

б) на верхньому б'єфі гідроелектростанції, безпосередньо перед турбінами (рис. 1.5).

Під час збирання ціанобактерій з берега в затоках чи інших місцях колектор стаціонарно встановлюється біля берега, і викачування біомаси відбувається у розташовану на березі поряд із колектором концентраційну колону. Для поступового підведення до колектора саме насиченого біомасою поверхневого шару води вбачаємо за доцільне застосування наступного методу.

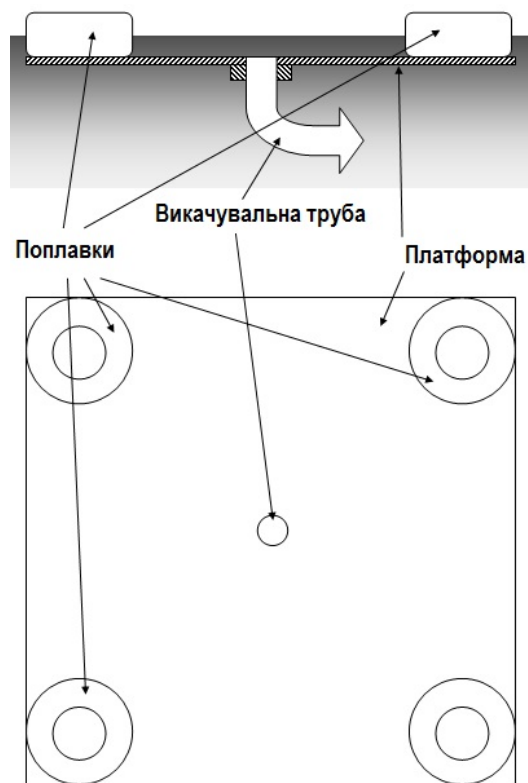


Рисунок 1.2 – Принципова схема колектора; вертикальний розріз по викачувальній трубі (угорі) та вигляд зверху (унизу)

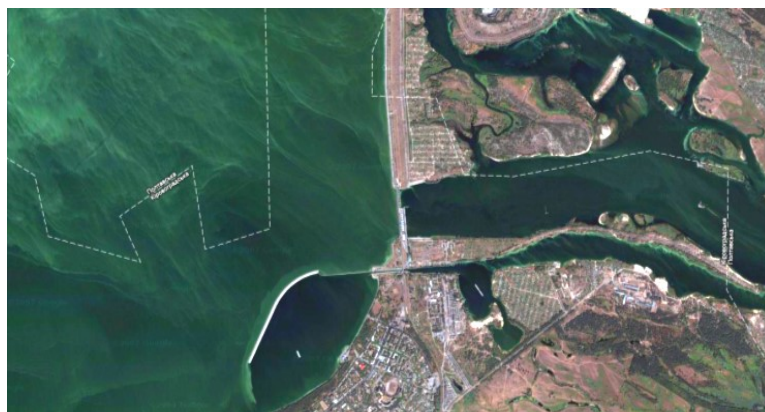


Рисунок 1.1 – Вигляд з космосу на частину Кременчуцького водосховища і греблю Кременчуцької ГЕС (біомаса ціанобактерій зеленого кольору)

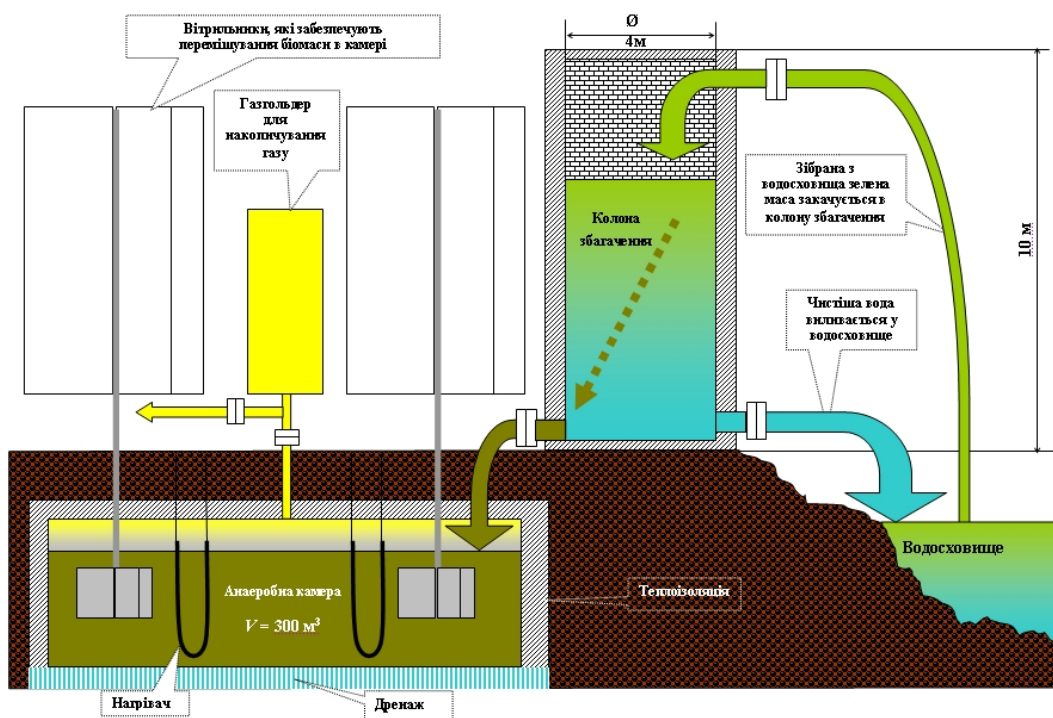


Рисунок 1.3 – Принципова схема стаціонарного комплексу (концентраційна колона й анаеробна камера) для переробки ціанобактерій на біогаз



Рисунок 1.5 – Біомаса ціанобактерій біля турбін Кременчуцької ГЕС (липень)

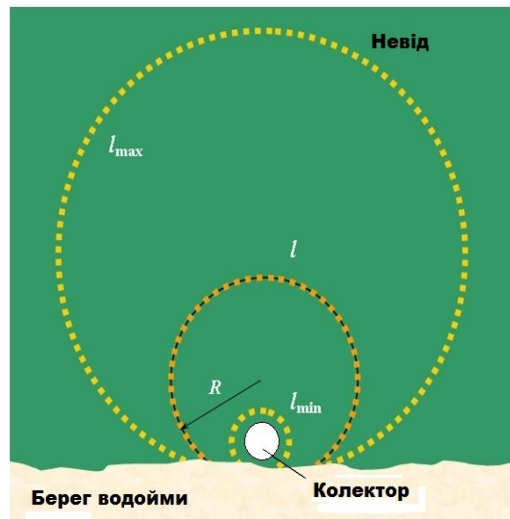


Рисунок 1.6 – Збирання ціанобактерій з берега з використанням невода

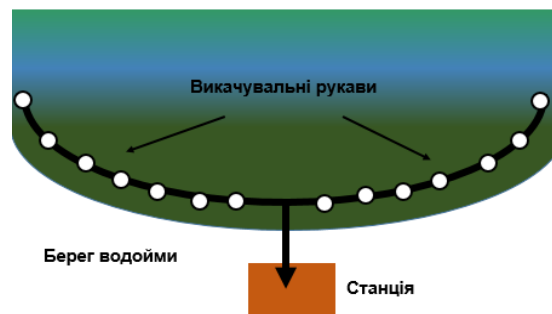
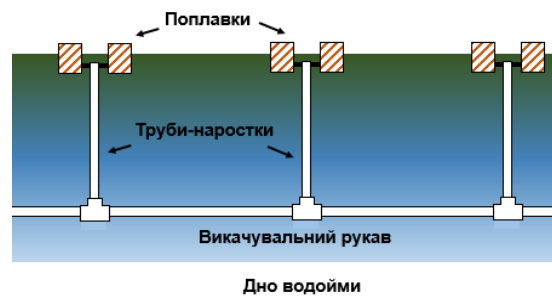


Рисунок 1.7 – Збирання ціанобактерій з берегової станції за допомогою системи викачувальних рукавів, прокладених по дну водойми

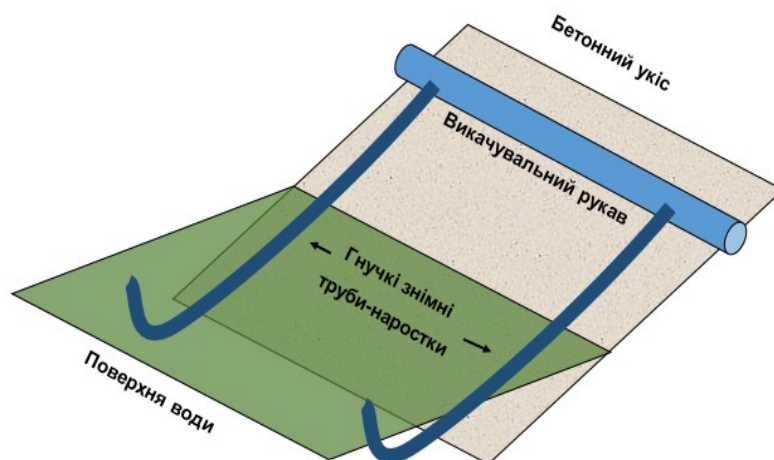


Рисунок 1.8 – Берегові викачувальні рукави для збирання ціанобактерій



Рисунок 1.4 – Вузька (≈ 100 м) і видовжена (≈ 700 м) природна затока Кременчуцького водосховища на околиці міста Світловодськ щороку інтенсивно заповнюється ціанобактеріями

Прибережна ділянка водойми оточується неводом, верхній край якого тримається на поверхні води завдяки системі поплавків, а нижній край занурюється у воду на глибину 40–50 см (ширина невода). Полотно невода може бути суцільне або з дуже дрібної сітки. Невід заводиться так, щоб колектор знаходився всередині охопленої ним ділянки водойми (с. 12: рис. 1.6). Далі впродовж усього процесу викачування біомаси невід повільно вибирається, підводячи таким чином насичений біомасою поверхневий шар води до колектора. Недоліками такого методу є потреба у спеціальному судні для заведення невода та потреба в узгодженні швидкості вибирання невода і швидкості викачування біомаси колектором.

Можливий і інший спосіб викачування. З урахуванням того, що ціанобактеріям властиво скупчуватися вздовж берега, перспективною може бути наступна система викачування. В обидва боки від берегової станції вздовж берега, повторюючи його контур, у воді прокладаються дві труби – два викачувальні рукави. Довжина рукавів – від десятків до 2–3 сотень метрів – визначається конкретними умовами місця розташування станції. Рукави заводяться настільки далеко у воду від кромки берега, наскільки це доцільно з урахуванням можливих коливань рівня води у водоймі. Через певні відстані (наприклад, 5 м) у цих трубах умонтовані трійники, у кожен із яких одним кінцем монтуються гнучкі труби-наростки такої довжини, щоб другий їхній кінець міг діставати до поверхні води (знову таки, з урахуванням можливих коливань рівня води). Цей другий кінець обладнується поплавком, так що верхній край труби-наростка постійно тримається на певній відстані (наприклад, 5–10 см) нижче поверхні водойми (с. 12: рис. 1.7), функціонуючи як міні-колектор.

На зимовий період таку систему, звісно, потрібно буде забезпечити від можливих пошкоджень від льодового покриву. Для цього її буде необхідно всю вибирати на берег, або певним чином затоплювати труби-наростки на зимовий період. Окрім того, система має бути настільки надійно зроблена, щоб багатократно витримувати руйнівну дію штормів, тим паче з урахуванням, що коливання хвиль біля берега особливо сильне і хаотичне. Варіацією цієї системи може бути наступна. Значні ділянки берега водосховищ рукотворні – це широкий забетонований укіс, де лінія берега майже скрізь пряма. Якщо берегова станція міститься на такому березі, то в обидва боки від неї по забетонованому укосу вище від найвищого можливого рівня води дуже просто прокласти стаціонарно дві труби, до яких і кріпити гнучкі труби-наростки, вільні кінці яких будуть занурені у поверхневий шар води біля берега (с. 12: рис. 1.8). На зимовий період труби-наростки від'єднуватимуться від стаціонарних рукавів. Перед штормовою погодою їх можна просто вибирати на берег.

Для водосховищ найефективнішим, на нашу думку, місцем для спорудження стаціонарної станції для збирання ціанобактерій є місце безпосередньо перед турбінами

гідроелектростанції, куди ціанобактерії затягує течією. Спостереження за Кременчуцьким водосховищем підтверджують часті скупчення ціанобактерій перед турбінами ГЕС (рис. 1.5) Саме там, на верхньому б'єфі, має бути розміщений стаціонарний колектор. Перепад висот між верхнім і нижнім б'єфами дозволяє розмістити концентраційну колону і саму станцію на березі нижнього б'єфу, нижче від греблі, таким чином колектор опиняється вище від концентраційної колони, і біомаса може текти в колону просто під дією гравітації (с. 15: рис. 1.9).

1.4 Збирання синьо-зелених водоростей за допомогою спеціально обладнаних суден

Залежно від погодних умов, великі скупчення ціанобактерій можуть формуватися на самих різних частинах водойми. У таких випадках для їх збирання можуть бути використані спеціально обладнані судна. Окрім колектора, таке судно має бути обладнане місткостями для збирання біомаси. Після заповнення місткостей ціанобактеріями судно доправлятиме їх до берегової станції, де вони будуть перекачані в концентраційну колону. У принципі, концентраційна колона може бути встановлена на самому судні задля того, щоб доправляти до берегової станції мінімум зайвої води. Але в такому випадку процес збирання буде суттєво уповільнений, бо судно буде вимушене щоразу після заповнення концентраційної колони зупинятися, чекати, поки зібрана біомаса відстоїться в колоні і можна буде злити зайву чисту воду, перекачувати відстояну біомасу з колони в місткості і лише потім вирушати на збирання нової порції біомаси. Таке судно-збирач може бути спроектоване і побудоване спеціально, або це може бути плавуча система, схематично показана на рисунку 1.10 (с. 15), яку переміщуватиме звичайний буксир.

На наш погляд, збирання ціанобактерій за допомогою спеціально обладнаних суден є менш перспективним порівняно зі збиранням з берегових станцій. Попри очевидну перевагу – рухомість збирального пристрою і можливість збирати ціанобактерії будь-де, де вони скупчилися в достатній кількості, – цей спосіб має суттєві недоліки. По-перше, спорудження плавучої системи, а тим більше, спеціально спроектованого судна, потребуватиме суттєвих початкових капіталовкладень. По-друге, найгустіші скупчення ціанобактерій утворюються зазвичай попід берегом, тобто в місцях, досить мілких, незручних і небезпечних для плавання судном. Окрім того, плавання судна, енергозатрати на пересування в товщі води підрізної платформи та великих місткостей потребуватиме значних витрат палива, що може виявитись економічно неприйнятним.

1.5 Вилучення біомаси з використанням переливного порога

Результати проведених досліджень переконливо доводять необхідність введення стадії попередньої обробки в полі кавітаційних сил уже перед стадією концентрування біомаси синьо-зелених водоростей. Це сприятиме інтенсифікації процесу розділення фаз біомаса–освітлена вода на стадії її згущення, а в подальшому буде позитивно впливати на збільшення маси екстрагованих ліпідів із збільшення об'єму синтезованого біогазу.

Для збору біомаси ціанобактерій неефективно застосовувати відкачку насиченої ними води з подальшою їх фільтрацією. Такий процес був би енергозатратним, а то і взагалі неможливим з огляду на досягнення екологічної безпеки. Найпростішим, на нашу думку, варіантом, що дозволив би зібрати великі об'єми СЗВ, було б застосування зануреного збірника будь-якої конструкції з переливним порогом, який мав би бути розташованим у місцях концентрування ціанобактерій (біля дамб, берегових ліній і т.п.).

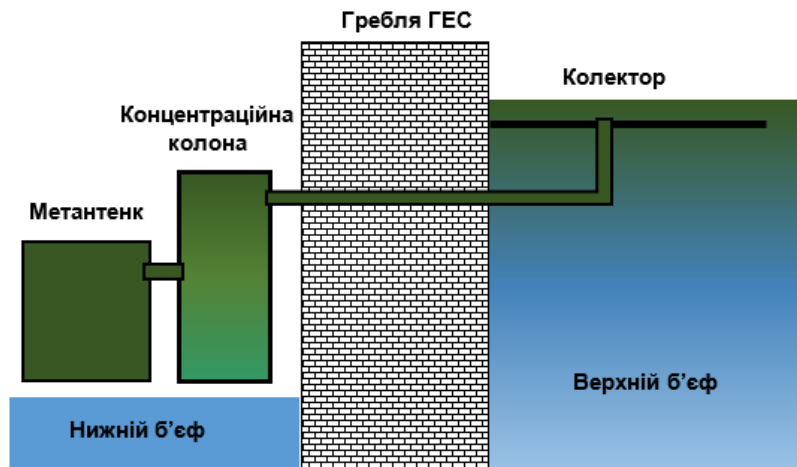


Рисунок 1.9 – Збирання ціанобактерій з верхнього б'єфу гідроелектростанції

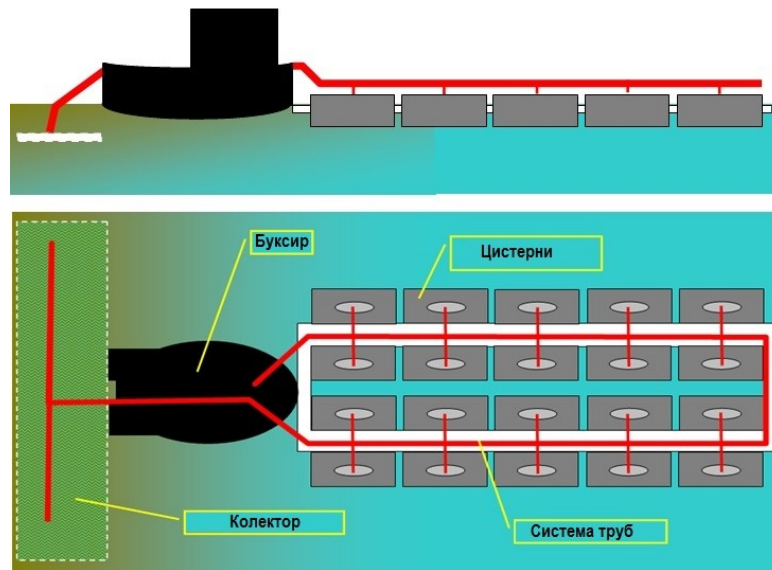


Рисунок 1.10 – Плавуча збиральна система, яку переміщує буксир

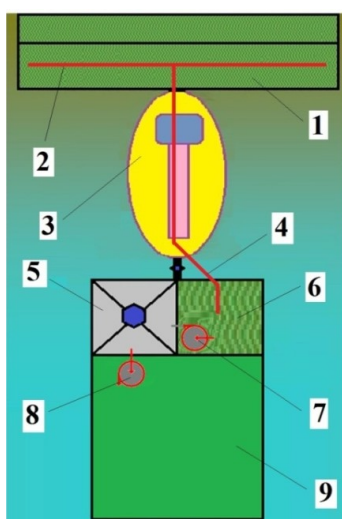


Рисунок 1.11 – Схема збирання приповерхневого шару води, насиченого синьо-зеленими водоростями, з акваторій та його попередньої кавітаційної обробки

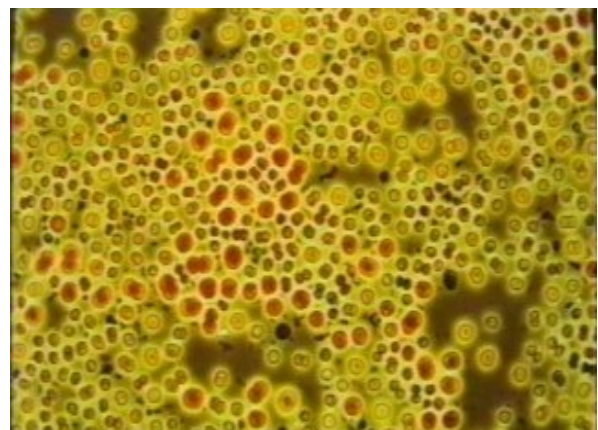


Рисунок 2.2 – Домінуючий у Кременчуцьком водосховище збудник «цвітіння» води *Microcystis aeruginosa* (світлова мікрофотографія, 900^x): помітні некротовані після біометаногенезу клітини коричневого кольору і живі – зеленого



Рисунок 2.9 – Середовище відбору проб води



Рисунок 2.10 – біомаса синьо-зелених водоростей після центрифугування

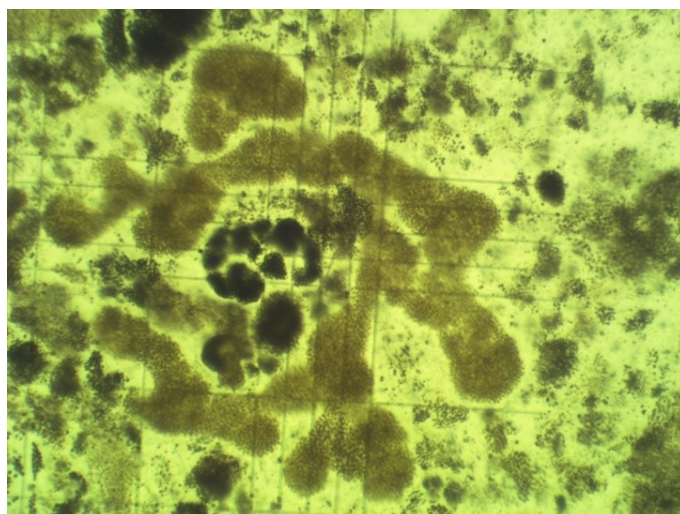


Рисунок 3.1 – Світлова мікрофотографія колоній *M. aeruginosa* на камері Горяєва (160^x)

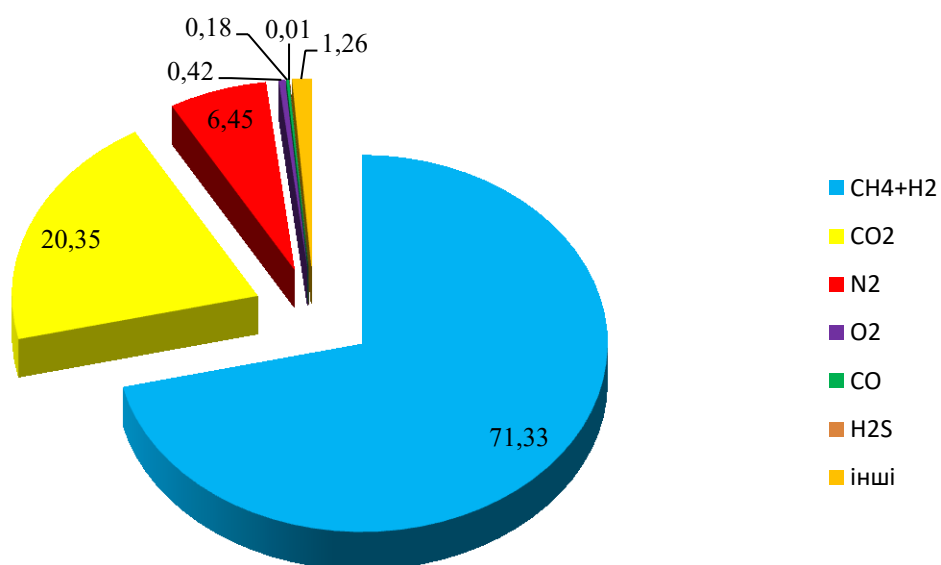


Рисунок 3.2 – Кругова діаграма вмісту компонентів біогазу (%), отриманого із синьо-зелених водоростей

Одна з можливих схем такого збирання полягає у тому, що за допомогою будь-якого річкового транспортного засобу в місцях скупчення біомаси повільно пересувається приймач насиченого водоростями поверхневого шару води 1 (с. 15: рис. 1.11). У приймачі облаштована переливна перегородка, завдяки якій проводиться додаткове концентрування біомаси, яка збирається в приймачі 1 системою збору 2 і через систему перекачки 4 направляється в камеру попереднього накопичення біомаси 6. У міру заповнення камери 6 біомаса періодично перекачується насосом 7 у кавітаційну камеру 5, де протягом певного часу проходить обробку у кавітаційному полі. Після закінчення обробки біомаса насосом 8 направляється в ємність збору 9.

Після завантаження зібрана біомаса доставляється до місця її переробки. Уже за час транспортування відбувається додаткове концентрування біомаси за рахунок розділу фаз, яке інтенсифікується попередньою стадією кавітаційної обробки. На установці утилізації біомаси відбувається відкачування біомаси на стадію екстрагування ліпідів, а пізніше – на стадію виробництва біогазу.

Отже, вилучення ціанобактерій з водойми разом з поверхневим шаром води може бути дієвим заходом для послаблення негативних наслідків цвітіння води у водоймах, евтрофікації яких неможливо запобігти. Можливі різні способи збирання біомаси ціанобактерій: зі стаціонарних берегових станцій та за допомогою спеціально обладнаних суден, причому останні є менш перспективними і більш енерговитратними. Зібрана біомаса після видалення зайвої води в концентраційній колонії може бути успішно піддана анаеробній ферментації в метантенку з одержанням високоякісного біогазу та ефективного органічного добрива. У майбутньому запропоновані методи планується протестувати в акваторії Кременчуцького водосховища для експериментального визначення їх ефективності.

Список літератури

1. Smith, Val H. (2003), «Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem», *Environmental Science and Pollution Research*, 10.2, pp. 126–139.
2. Smith, Val H., and David W. Schindler (2009), «Eutrophication science: where do we go from here?», *Trends in Ecology & Evolution*, 24.4, pp. 201–207.
3. Schindler, David and Vallentyne, John R. (2004), «Over fertilization of the World's Freshwaters and Estuaries», *University of Alberta Press*, p. 1, ISBN 0–88864–484–1.
4. Nasir M. Khan and Mohammad F., «Eutrophication of Lakes», Date: 19 Nov 2013; eds. in A.A. Ansari, S.S. Gill, *Eutrophication: Challenges and Solutions*; Vol. II of «Eutrophication: Causes, Consequences and Control», Springer Science+Business Media Dordrecht, 2014.
5. Anderson, Donald M., Patricia M. Glibert, and Joann M. Burkholder (2002), «Harmful algal blooms and eutrophication: nutrient sources, composition, and consequences», *Estuaries* 25.4, pp. 704–726.
6. Sellner, Kevin G., Gregory J. Doucette, and Gary J. Kirkpatrick (2003), «Harmful algal blooms: causes, impacts and detection», *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30.7, pp. 383–406.
7. Oliver, Roderick L., and George G. Ganf (2000), «Freshwater blooms», *The ecology of cyanobacteria*, Springer Netherlands, pp. 149–194.
8. Paerl, Hans W., et al. (2001), «Harmful freshwater algal blooms, with an emphasis on cyanobacteria», *The Scientific World Journal*, 1, pp. 76–113.
9. Zingone, Adriana, and Henrik Oksfeldt Enevoldsen (2000), «The diversity of harmful algal blooms: a challenge for science and management», *Ocean & Coastal Management*, 43.8, pp. 725–748.
10. Smayda, Theodore J. (2008), «Complexity in the eutrophication–harmful algal bloom relationship, with comment on the importance of grazing», *Harmful Algae*, 8.1, pp. 140–151.
11. Heisler, John, et al. (2008), «Eutrophication and harmful algal blooms: a scientific consensus», *Harmful algae*, 8.1, pp. 3–13.

12. Landsberg, Jan H. (2002), «The effects of harmful algal blooms on aquatic organisms», *Reviews in Fisheries Science*, 10.2, pp. 113–390.
13. Carpenter, Stephen R. (2008), «Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication», *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105.32, pp. 11039–11040.
14. Soumis, N., Lucotte, M., Canuel, R., Weissenberger, S., Houel, S., Larose, C. and Duchemin, Q. (2005), «Hydroelectric Reservoirs as Anthropogenic Sources of Greenhouse Gases», *Water Encyclopedia*, 3, pp. 203–210.
15. Дзюбан А.Н. Сезонная динамика микробиологического цикла метана в воде прибрежных мелководий Рыбинского водохранилища // Гидробиологический журнал. – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 47–51.
16. Codd, Geoffrey A. (2000), «Cyanobacterial toxins, the perception of water quality, and the prioritisation of eutrophication control», *Ecological engineering*, 16.1, pp. 51–60.
17. Bell, S. G., and G. A. Codd (1994), «Cyanobacterial toxins and human health», *Reviews in Medical Microbiology*, 5.4, pp. 256–264.
18. Granéli, Edna (2006), [Ecology of harmful algae], ed. Jefferson T. Turner, vol. 189, Springer, Berlin, Germany.
19. Nykyforov, V.V., Yelizarov, O.I., Lugovoy, A.V., Kozlovskaya, T.F. et al. (2011), «Nature protection and energy-resource saving technology of green-blue algae utilization in Dnieper reservoirs», *Transactions of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University*, iss. 1, no. 66, pp. 115–117.
20. Никифоров В.В., Козловская Т.Ф., Дегтярь С.В. Химическая биология метаногенеза сине-зеленых водорослей и положительные эффекты их утилизации // Екологічна безпека. – 2008. – № 2/2008 (2). – С. 83–91.
21. Паршикова Т. В., Пацко Е. В., Сиренко Л. А. Использование микроскопических водорослей эвтрофных вод для поддержания плодородия почв и повышения урожайности сельскохозяйственных растений // Альгология. – 2007. – Т. 17, № 2. – С. 262–272.

2 ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБҐРУНТУВАННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ОТРИМАННЯ БІОГАЗУ ПІД ЧАС ЕВТРОФІКУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД

2.1 Причини евтрофікації Кременчуцького та Дніпродзержинського водосховищ

Евтрофікування поверхневих вод є причиною сукцесії – природного (ювенільний біогідроценоз поступово перетворюється на синільний) або антропогенного процесу зміни одного типу екосистеми на інший. Основні хімічні елементи, що сприяють евтрофікації, – фосфор і азот, проте наявність і інших хімічних елементів має величезне значення в процесах, що відбуваються у водоймах. Тому доцільно розглянути гідрохімічний і гідробіологічний режими як такі, від яких залежить якість поверхневих вод [1].

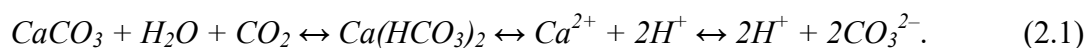
Формування гідрохімічного, гідробіологічного та гідрологічного режимів Дніпра можна поділити на два періоди: 1) річка Дніпро до створення водосховищ; 2) будівництво каскаду водосховищ як специфічних водних об'єктів – виділяються за комплексом гідробіологічних, гідрохімічних і гідрологічних характеристик від річок, на базі яких вони утворюються, і водойм, які виділяються за сукупністю своїх властивостей.

Слід зазначити, що водосховища на Дніпрі створювалися більше 60 років, починаючи з 1931 р. (спорудження дамби Дніпрогесу ім. В. І. Леніна), включаючи 1976 г. (заповнення Канівського водосховища) і завершуючи 1990–1995 рр. перекриттям Дніпровсько-Бузького лиману морезахисною дамбою. Будівництво кожного з дніпровських водосховищ, яке належить згідно з прийнятою класифікацією Фортунатова М. А. до гігантського, істотно впливало на формування гідробіологічного, гідрохімічного і гідрологічного режимів не тільки на території його утворення, а й на функціонування розташованих нижче за течією ділянок річки і створених раніше водосховищ.

Гідрохімічний режим. По всій протяжності річки вода Дніпра суттєво відрізняється граничними значеннями хімічних інгредієнтів, що обумовлюється низкою чинників. Значно впливає відмінність складу вод основних джерел живлення річки – талих вод у період весняної повені, меншою мірою – літніх і осінніх дощів, ґрунтових вод. Не менш впливає розташування басейну річки у різних фізико-географічних зонах. Відмінності складу вод на різних ділянках річки обумовлюється також сезоном року, хімічним складом донних відкладень (по всьому руслу річки підзолисті ґрунти змінюються чорноземами, а потім – каштановими ґрунтами; зустрічаються солончаки, крейдиані утворення та інше), відмінною якістю водних мас, що впадає в притоки, впливом території водозбору і розташованих на ній ландшафтів, міст і населених пунктів.

Дніпро поділяється на три частини: 1) верхня течія – від витoku до Києва (1320 км); 2) середня – від Києва до Запоріжжя (555 км); 3) нижня – від Запоріжжя до гирла (325 км). Живлення річки Дніпро змішане. Основний стік формується вище від м. Київ. Головне джерело живлення – снігові води; у верхній течії вони складають близько 50 %, підземні – 27 % і дощові – понад 23 %. Нижче вплив снігових вод зростає, а дощових – різко зменшується. Середня витрата вод у м. Київ 7000 м³/с, найбільша – 25 000 м³/с, найменша – 200 м³/с. Середній річний стік у гирлі 53 км³, у багатоводний рік – 73 км³, маловодний – 24 км³, середня витрата складає 1670 м³/с. За період весняного водопілля проходить 60–70 %, а іноді і 80 % річного стоку; улітку низька межень; восени (з випадінням дощів) і взимку (з відлигою) паводки. Замерзає Дніпро в грудні; середні терміни розтину: для верхнього Дніпра – початок квітня, для середнього – середина березня, для нижнього – початок березня [2, 3].

Для прісних природних вод карбонатно-кальцієва система – найважливіший чинник, який формує хімічний склад води. Процеси розчинення або накопичення карбонатних порід у водовмісних товщах залежать від стану рівноваги між елементами вищевказаної системи та характеризується реакцією:



Основні властивості карбонатно-кальцієвої системи природного лісостепової зони визначаються зміною позитивного балансу вологи негативним, континентальним характером клімату, різноманітністю рельєфу з глибокими ерозійними врізами великими ухилами, чорноземними, багатими гумусом і мінеральними солями ґрунтами, інтенсивним поверхневим і підземним стоком зі строкатою мінералізацією і хімічним складом води, кальцієвим або содовим класом водної міграції, незначною кількістю промитих ґрунтів і порід зони аерації, інтенсивністю ерозійних процесів, господарською діяльністю тощо. У поверхневих річкових водах рівновагу карбонатно-кальцієвої системи зрушено вліво, дефіцит CO_2 , порівняно з рівноважною у середньому змінюється від 5,72 до 22,00 мг/дм³, води неагресивні.

Нестача вуглекислоти зростає в східному напрямку. Основні причини цього явища, зумовлені особливостями ландшафту: відносна бідність вод на вуглекислоту, яка поглинається у результаті інтенсивного фотосинтезу (середній діапазон 0,01–15 мг/дм³); бідність вод на органічні речовини (середній діапазон 7–10 мгО/дм³); насиченість кальцієм, а на Лівобережжі України – і натрієм. Максимальний зсув рівноваги на терасах лівобережжя Дніпра викликаний майже повною відсутністю у водах H_2CO_3 (2,2 мг/дм³) у результаті її нейтралізації іонами натрію і кальцію, надлишок яких обумовлений інтенсивним содовим засоленням водозбірних площ.

Для річкових вод лісостепової зони характерне збільшення дефіциту CaSO_4 на північний схід. Максимального значення – 1733 мг/дм³ – дефіцит сягає на лівобережжі Дніпра. У водах дочетвертинних відкладень, як і в водах четвертинних відкладень, спостерігається зрушення рівноваги у бік збільшення дефіциту CaSO_4 , так, у правобережному Придніпров'ї максимальний дефіцит CaSO_4 становить 1892 мг/дм³.

Для річкових вод лісостепової зони відзначено збільшення схильності до відкладення CaCO_3 і відбувається із заходу на схід із 13 до 50 мг/дм³. У степовій зоні спостерігається максимальний надлишок у водах четвертинних відкладень карбонату кальцію. На лівобережжі Дніпра значення абсолютних величин CaCO_3 у водах менше, ніж на правобережжі. Лівобережжі Дніпра степової частини України багатше надлишком у водах дочетвертинних відкладень карбонату кальцію, ніж правобережжя.

У межах України усереднений хімічний склад розчинених у річкових водах мінеральних речовин, що формуються за рахунок антропогенних чинників, має характерний хлоридно-сульфатний натрієво-магнієвий склад із мінералізацією 105 мг/дм³. Розроблено методику [1, 2] прогнозу зміни якості річкових вод з використанням тимчасових гідрохімічних рядів, що характеризують процес формування хімічного складу вод у часі.

Кременчуцьке водосховище має протяжність 165 км, площа водного дзеркала 2252 км², об'єм – 13,5 км³, середня ширина – 15 км, найбільша – 28 км, середня глибина – 6 м, максимальна – 21 м. Наповнення водосховища відбувається в період паводків на р. Дніпро. У літній період рівень води стабільний. Велике зниження рівня спостерігається в осінній і зимовий періоди.

Хімічний склад вод водосховища залежить, переважно, від вод верхнього і середнього Дніпра. При цьому, у результаті акумуляції вод весняної повені, сезонні коливання іонно-сольового складу води тут відбуваються в більш вузьких межах, ніж у річці. Одночасно відзначається нерівномірна зміна мінералізації води по акваторії. За даними авторів [3] мінералізація води у водосховищі коливається навесні у межах 120–260 мг/дм³ у верхній частині водосховища і 130–140 м – у пригреблевій його частині.

У літньо-осінній період мінералізація води у верхній частині водосховища сягає 250–310 мг/дм³; у пригреблевій частині, у результаті доповнення паводковими водами, вона зменшується до 143–235 мг/дм³, а взимку досягає 250–390 мг/дм³. У верхній частині водосховища мінералізація води змінюється у річному циклі в тих же межах, що і в річці; у пригреблевій частині вона дещо зменшується. Зміна складу води зі збільшенням глибини зазвичай не спостерігається, тільки у період інтенсивного «цвітіння» під час зсуву карбонатної рівноваги і випадання CaCO_3 відбувається незначне зниження мінералізації у верхніх шарах води. У

пригреблевій частині водосховища відзначається стратифікація мінералізації води у результаті неповного перемішування паводкових вод з рештою маси води.

Вплив приток на склад води у водосховищі переважно незначний. Серед приток найзначніше впливає стік р. Сула, яка вливається у Сулинську затоку і позначається на збільшенні мінералізації та загальної жорсткості. Наприклад, у лютому 1994 р. мінералізація води в Сулинській затоці досягала 800 мг/дм³, а 1995 р. – 812 мг/дм³. Екстремальні величини концентрації іонів сольового складу змінюються зі зміною величин загальної мінералізації води. Співвідношення головних іонів води практично постійне; вода у водосховищі так само, як і в річці, належить до гідрокарбонатного класу, до групи кальцію, другого типу (HCO_3^- – 40,6 % екв., Ca^{2+} – 3,67 % екв.). Незначне коливання у співвідношенні Ca^{2+} і Mg^{2+} спостерігається на різних ділянках акваторії через припливи. Наприклад, у Сульській затоці незначно збільшується відносний вміст Mg^{2+} і HCO_3^- і зменшується Ca^{2+} .

У загальному вигляді залежність мінералізації від вмісту домінуючих іонів описується рівняннями карбонатності:

$$\sum_{120-400} i = 1,46(\text{HCO}_3^-) + 20, \quad (2.2)$$

$$\sum_{120-400} i = 5,9(\text{Ca}^{2+}) - 20 \quad (2.3)$$

Значно більшою мірою зарегулювання стоку позначається на зміні газового режиму водосховища і на концентрації у воді органічних і біогенних речовин. На розподіл розчиненого у воді кисню, двооксиду вуглецю і рівня рН у водосховищі значно впливає масовий розвиток і відмирання синьо-зелених водоростей. У період «цвітіння» у верхньому шарі води (до глибини 1 м) насичення киснем досягає 150–250 %, водночас у придонному шарі воно не більше 50–60 %, а в придонних шарах пригреблевої частини – 10–20 %. У період масового відмирання синьо-зелених водоростей в результаті накопичення продуктів розпаду, які легко окислюються, концентрація кисню у воді зменшується до повного зникнення.

У результаті виникають умови для замору і масової загибелі риби (липень–серпень 2001–2004 років, 2013–2016 роки). Дефіцит кисню, який раніше відзначався в річці дуже рідко, після зарегулювання стоку набуває величезних масштабів на значній території водосховища. Кислотність води в період «цвітіння» у верхньому шарі збільшується до 9,6. Двооксид вуглецю влітку зазвичай у поверхневих шарах відсутній, водночас, у придонних шарах води на глибині 15–20 м його концентрація досягає 19,0 мг/дм³ [3, 4]. Вміст біогенних елементів у воді водосховища коливається в різні сезони року в широких межах (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Вміст біогенних елементів у Кременчуцькому водосховищі

Біогенні елементи	Весна	Літо	Осінь	Зима
NH_4^+ , мг N/дм ³	0,14–1,33	0,01–3,35	0,10–1,47	0,13–2,49
NO_2^- , мг N/дм ³	0–0,09	0–0,08	0–0,08	0,01–0,37
NO_3^- , мг N/дм ³	0–0,61	0–0,60	0,01–1,00	0,03–1,40
PO_4^{3-} , мг P/дм ³	0,03–0,35	0,02–0,60	0,02–0,17	0,03–0,33
Fe загальне, мг/дм ³	0–1,27	0–0,84	0–1,20	0,04–1,88
Mn, мг/дм ³	0–1,01	0–0,47	0–0,22	0–1,00
Si, мг/дм ³	0,94–7,95	1,13–8,05	1,20–5,12	1,70–12,50
Біхром. окиснення, мгО/дм ³	20,7–53,5	22,30–63,60	16,20–47,10	18,6–47,80
Органічн. нітроген, мг N/дм ³	0,91–2,17	0,88–3,24	0,84–2,18	0,69–1,56
C : N	6,60–10,00	5,50–9,70	5,90–9,40	6,60–11,00
Органічн. фосфор, мгP/дм ³	0,04–0,10	0,04–0,33	0,02–0,07	0,02–0,07

Високий ступінь накопичення у воді водосховища сполук нітрогену та фосфору суттєво впливає на інтенсивний розвиток синьо-зелених планктонних водоростей. Після відмирання цих водоростей на поверхні водойми утворюються величезні скупчення біогенних речовин і бактеріальних агломерацій з характерним запахом скатолу (рис. 2.1).

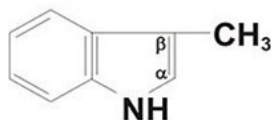


Рисунок 2.1 – Структурна формула скатолу

Останній є продуктом розкладу триптофану, що міститься у біомасі синьо-зелених водоростей, причому додатково утворюються індол зі специфічним запахом і амінокислота серин, яка під дією сульфатредуючих ферментів розкладається до відповідних толових етерів з неприємним запахом метилмеркаптану, що й надає природним водам запаху гниття.

За результатами відбору проб протягом 2015–2016 років визначені концентрації органічних речовин різних продуктів обміну синьо-зелених водоростей: спирти, альдегіди, аміносполуки, продукти розпаду білкових комплексів (табл. 2.2, додаток 1 – табл. А.1, А.2) [5–7], що сприяє різкому погіршенню якості води.

Таблиця 2.2 – Вміст аміносполук техногенно-природного походження у водах Кременчуцького та Дніпродзержинського водосховищ

№ п/п	Інгредієнт	Кількість проб, мг/дм ³				
		1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6	7
Амінофеноли (гідроксіаніліни)						
1	о-Амінофенол	0,00025	0,00018	0,00028	0,00012	0,00008
2	м-Амінофенол	0,00023	0,00016	0,00016	0,00014	0,00012
3	п- Амінофенол	0,00018	0,00025	0,00012	0,00022	0,00007
Аліфатичні аміни						
4	Аміламін	0,00032	0,00026	0,00019	0,00025	0,00028
5	н-Бутиламін	0,00024	0,00022	0,00025	0,00031	н/о
6	Діаміламін	0,00038	0,00036	0,00029	0,00031	0,00025
7	Дибутиламін	н/о	0,00012	н/о	0,00014	н/о
8	Диетилнітрозамін	0,00027	0,00027	0,00009	0,00019	0,00014
9	Диетилетаноламін	0,00025	0,00032	0,00007	0,00025	0,00016
10	Метиламін	0,00045	0,00042	0,00048	0,00034	0,00042
11	н-Пропіламін	0,00032	0,00026	0,00035	0,00038	0,00031
12	Етиламін	0,00019	0,00024	0,00021	0,00014	0,00012
13	Етилетаноламін	0,00012	0,00005	0,00005	0,00015	0,00015
14	Трибутиламін	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005
15	Етилендіамін	0,000025	0,000025	0,000025	0,000025	0,000025
Ароматичні аміни						
16	м-Толуїлендіамін	0,00012	0,00014	0,00016	0,00012	0,00012
17	о-Толуїдин	0,00005	0,00012	0,00021	0,00018	0,00014
18	Анілін	0,0009	0,0008	0,0005	0,00025	0,00014
19	β-Нафтиламін	0,00025	н/о	0,00014	0,00022	н/о
Аміноспирти						

20	Етаноламін	0,00025	0,00028	0,00026	0,00035	0,00036
1	2	3	4	5	6	7
21	Диетаноламін	0,00022	0,00026	0,00026	0,00042	0,00024
22	Триетаноламін	0,00025	0,00025	0,00018	0,00028	0,00026
23	Холін	0,00035	0,00042	0,00052	0,00058	0,00025
Амінокислоти						
24	Амінооцтовакислота	0,00025	0,00026	0,00026	0,00021	0,00022
25	2-Аміно-3-метилпентановакислота	0,000025	0,000018	0,000022	0,000014	0,000012

Для Кременчуцького водосховища «цвітіння» є одним з головних чинників, що визначають екологічну ситуацію. Особливості морфометричних, гідравлічних, гідрологічних параметрів Кременчуцького водосховища, його внутрішньокаскадне розташування, а також специфіка природних характеристик і господарського використання водозбірної території зумовили високу схильність до «цвітіння» [8, 9].

Загалом, формування гідрохімічного режиму незарегульованих ділянок Дніпра та його водосховищ як найважливішої передумови якості води і біопродуктивності – процес складний, який залежить від комплексу природних, біологічних і антропогенних чинників. Однак головним є те, що у водосховищі порівняно з річкою, змінений тип кругообігу речовин: у річці – транзитний стік, у водосховищі – майже замкнутий кругообіг. Унаслідок цього виникли суттєві зміни гідрологічних і хімічних показників водних мас, а також гідробіологічного режиму, глибокі порушення функціонування водних екосистем і створеної в річці екологічної рівноваги.

Найнебезпечним наслідком негативного впливу на вкрай чутливі водні екосистеми є антропогенна евтрофікація (підвищення рівня трофей). Сама по собі невелика кількість антропогенних забруднюючих речовин не завжди викликає погіршення стану водойм, оскільки їх властивість до самоочищення здатна нейтралізувати цю кількість органічних сполук шляхом мінералізації за рахунок гідробіоценозів. Однак масове антропогенне забруднення водойм протягом тривалого періоду завжди призводить до зміни їх трофічного стану. У результаті антропогенної евтрофії, надлишкового надходження у водойми біогенних речовин первинна продукція за рахунок планктонних форм починає превалювати над деструкцією аллохтонної органічної речовини [8, 9].

Аеробні процеси змінюються на анаеробні, що погіршує гігієнічні показники якості води та негативно впливає на санітарний і рекреаційний стан водойм. Головним чинником зростання евтрофії водойми є вихід сольового фосфору із донних відкладень у біопродукційні шари води водойм (епілімніон), а також потрапляння фосфору за рахунок поверхневого стоку і стічних вод. При цьому, використовуючи низку фізіологічних особливостей (фіксацію атмосферного азоту з атмосферного повітря і сольового азоту в різних формах, що потрапляє до водойм, фотосинтез і пряме споживання вуглецю), планктонні фотосинтезуючі форми отримують можливість домінувати над іншими формами мікрофлори, беруть участь у процесах самоочищення водойм.

Таким чином, надмірне рекреаційне навантаження на водні ресурси за відсутності достатньо розвиненої інфраструктури збільшує антропогенне навантаження на водойму, що призводить до підвищення рівня трофності, а на найближчу перспективу – до високотрофних і гіпертрофних рівнів трофності.

Гідробіологічний режим. Під час «цвітіння» поверхня води нерідко вкрита слизькою на дотик, зеленого кольору тванню. Це не що інше, як зелені водорості, головним чином види *Spirogyra*. Часто зустрічається також *Zygnema*, *Mougeotia*, *Vaucheria*. Біля берегів річок у воді, а часто і на березі, можна побачити водорості роду *Cladophora*, їх неважко впізнати за наявністю розгалужених ниток. Основними збудниками «цвітіння» є представники трьох родів синьо-зелених водоростей – *Microcystis* (переважно *M. aeruginosa*) (с. 16: рис. 2.2), *Aphanizomenon* (переважно *A. flos-aquae*), *Anabaena* (переважно *A. flos-aquae*). У період

«цвітіння» води чисельність і біомаса водоростей значно збільшується: на окремих ділянках водосховища їх біомаса може досягати 70–100 г/м³, а в місцях вітрових скупчень водоростей і плямах «цвітіння» – десятків кілограмів в 1 м³.

Скадовським С. Н., Федоровим В. Д., Максимовим В. Н. свого часу було виявлено і доведено, що під час лагфази зростання кількості біомаси СЗВ несуттєво знижується, відсоток умісту живих клітин підвищується. Під час мікроскопування культури, що знаходиться на початку лагфази зростання, спостерігаються скупчення деструктурованих, які втратили контури, автолізуємих клітинних злиплених залишків, що нагадують виноградні грони, тобто в лагфазу зростання автолізується тільки мертві клітини, які далі розпливаються, що негайно викликає падіння біомаси і підйом процентного вмісту живих клітин у культурах водоростей. При цьому на тлі зростання біомаси водоростей відсоток живих клітин спадає за параболічною залежністю: у кожену генерацію розмноження у культурах СЗВ відмирає приблизно постійний відсоток клітин. Окрім макроскопічних, видимих неозброєним оком водоростей, у всіх водоймах мешкає безліч мікроскопічних видів водоростей.

Вони слугують кормом для дрібних водних тварин, а ті, у свою чергу, – для риб і птахів. Отже, водорості – це початкова ланка харчового ланцюга водних організмів. Багато з них виростають на дні, інші завислі у товщі води і можуть пасивно або активно в ній пересуватися. Забруднюючі речовини призводять до кількісних і якісних змін у складі біоценозів: одні види зникають, інші розвиваються з високим ступенем їх продуктування. Видовий склад реагує на досить слабе забруднення води, що не завжди визначається хімічними методами.

Біоту зарегульованих річок слід розглядати у трьох основних аспектах: як природний ресурс, як індикатор екологічного стану і як чинник формування якості води. Згідно з даними сайту Dniereg.org, фітобентос Дніпра та його водосховищ характеризується значною різноманітністю як за кількістю представників видів, так і за показниками їх кількісного розвитку. У складі водоростей, що розвиваються на межі поділу вода/донні відкладення, залежно від водосховища і сезону, виявляється різна кількість їх видів і внутрішньовидових таксонів: у Київському – 181, у Кременчуцькому та Дніпродзержинському – 128, у Каховському – 88. Разові запаси перифітона вельми істотні. У Кременчуцькому водосховищі влітку вони досягають близько 5000 т у сухій речовині.

Зі зростанням рівня трофності відбувається збагачення складу водної флори β-мезосапробними видами. У природних рослинних угрупованнях домінуючими стають так звані Елодеїди: *Elodea canadensis*, *Potamogeton amplifolius*, *Ceratophyllum demersum*. У високоевтрофних озерах переважає надводна і поверхнева рослинність, в якій широко представлені рослини з плаваючим листям. Загальна кількість видів зменшується до 20–30.

Зоопланктон водосховищ переважно представлений *Infusoria*, *Rotatoria*, *Cladocera*, *Copepoda* і личинками молюсків (*Dreissena* та ін.). У планктоні Кременчуцького водосховища виявлено 75 видів *Infusoria*, а також 79 таксономічних одиниць інших безхребетних, у тому числі *Rotatoria* складають 47 %, *Copepoda* – 17 %, *Cladocera* – 36 %.

Фауна заростей представлена як мікроскопічними формами (*Nematoda*, *Rotatoria*, *Crustacea* і ін.), так і макроскопічними організмами (*Mollusca*, *Hydrachnidae*, *Asellusaquaticus*, *Amphipoda*, личинки *Ephemeroptera*, *Oligochaeta*, *Chironomida* та ін.).

За даними Зімбалевої Л.Н., цих організмів у дніпровських водосховищах налічується 360 видів. Іхтіолог Новицький Р.В. визначив, що за останні 10–15 років з'явилися види риб, які раніше не реєструвалися й їх чисельність постійно зростає.

На сьогодні в басейні Дніпра наоічується 61 вид риб, до яких належать як аборигенні види, так й інтродуковані: *Eudontomyzon mariae*, *Acipenser gueldenstaedti*, *Acipenser ruthenus*, *Clupeonella cultriventris*, *Abramis brama*, *Alburnus alburnus*, *Ballerus ballerus*, *Barbus borysthenicus*, *Blicca bjoerkna*, *Carassius carassius*, *Chondrostoma nasus*, *Ctenopharyngodon idella*, *Cyprinus carpio*, *Hypophthalmichthys molitrix*, *Rhodeus amarus*, *Tinca tinca*, *Esox lucius*,

Gasterosteus aculeatus, *Perca fluviatilis*, *Sander lucioperca*. На межі зникнення виявились *Acipenser gueldenstaedtii*, *Acipenser stellatus*, *Acipenser sturio*, *Anguilla anguilla*.

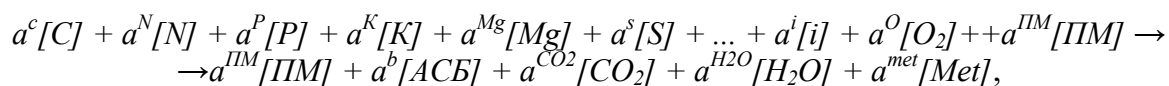
Отже, при порушенні екологічної рівноваги в гідробіоценозах під впливом антропогенних чинників істотно змінюються процеси авторегуляції їх формування, найбільш збалансовані в урівноважених наземних фітоценозах, що впливає на рівень накопичення біологічно активних речовин у водному середовищі та позначається на формуванні якості води і функціональній активності гідробіонтів [10, 11].

2.2 Хіміко-кінетичні закономірності одержання метану з біомаси синьо-зелених водоростей

У зв'язку із зазначеним набуває актуальності вивчення можливостей зниження техногенно-природного навантаження на водойми за рахунок залучення біомаси синьо-зелених водоростей, що формується під час «цвітіння» природних вод [10, 11], у різних біотехнологічних процесах, у тому числі отримання біогазу для сільськогосподарських і комунальних потреб. Тому вивчення хіміко-кінетичних закономірностей утворення біогазу стає важливим задля подальшого технологічно-конструкторського розв'язання зазначеної проблеми [12, 13].

Послідовності анаболітичних і катаболітичних процесів енергетичного та конструктивного метаболізму, в одній ланці яких може бути до 20 реакцій, тісно пов'язані між собою в живому організмі. Урахувати їх у матеріальному балансі немає можливості навіть із застосуванням сучасної обчислювальної техніки. Але наближені, орієнтовні, достатньо точні з інженерної точки зору дані, можна отримати, складаючи і розв'язуючи інтегральні стехіометричні рівняння процесів ферментації. Використовувати їх у спрощеному вигляді пропонувалося раніше у [14], але у практичній діяльності немає жодного прикладу їх застосування.

Інтегральне стехіометричне рівняння будь-якого процесу ферментації записують у вигляді



де a – стехіометричні коефіцієнти, у квадратних дужках – брутто-формули речовин, що беруть участь у метаболічних процесах (C – вуглецевмісний субстрат; N , P , K , Mg , S , i – неорганічні джерела азоту, фосфору, калію, магнію, сірки, i -го елементу; O – кисень для аерації; $ПМ$ – абсолютно суха біомаса посівного матеріалу; $АСБ$ – емпірична формула новосинтезованої абсолютно сухої біомаси; Met – емпірична формула продукту метаболізму (ферменту, антибіотика тощо).

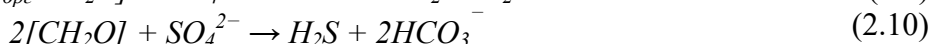
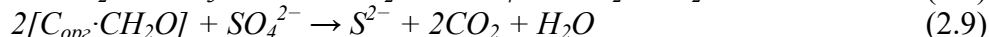
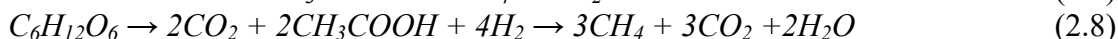
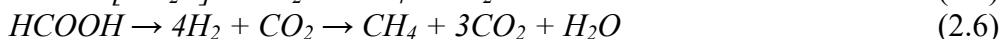
Емпіричні брутто-формули бактеріальної або грибової біомас приблизно однакові для всіх видів мікроорганізмів. Якщо немає спеціальних вказівок, то цю формулу можна прийняти як $C_{3,89}H_{6,9}N_{0,8}O_{1,9}K_{0,05}P_{0,05}Mg_{0,01}S_{0,006}$.

Слід зазначити, що за біомасою мікроорганізмів, що викликають «цвітіння», визначають наступні види: слабке – 0,5–0,9 мг/дм³, помірне – 1,0–9,9 мг/дм³, інтенсивне – 10,0–99,9 мг/дм³, гіперцвітіння – понад 100 мг/дм³. З концентрацією водоростей близько 1 г/м³ уже спостерігається помітне забарвлення води, що відповідає кольору ціанобактерій. Зазвичай максимальна концентрація їх у поверхневому шарі води відкритих ділянок Кременчуцького водосховища сягає 1,5–2 кг/м³. Ще більша концентрація біомаси ціанобактерій відзначається в місцях згонів у навітряних берегах, у бухтах, затоках – до 5–7 кг/м³, маса сестону може доходити до 35–40 кг/м³ [15].

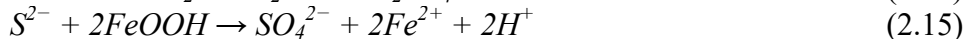
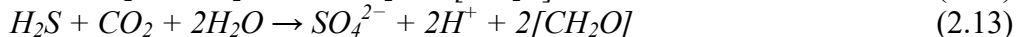
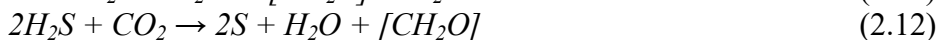
Утворення біогазу з біомаси синьо-зелених водоростей відбувається за відсутності кисню, тобто анаеробно як фізико-хімічний процес метаногенезу. При цьому, процес перебігає у двох напрямках – мезо- та термофільно. Необхідно зазначити, що в мезофільній зоні метаногенезу первинні анаеробні бактерії піддають ферментативному гідролізу і

бродінню білки, ліпіди і полісахариди з утворенням нижчих карбонових кислот, спиртів, альдегідів, кетонів, CO_2 і H_2 [16]. Усі продукти первинного перетворення, включаючи нижчі карбонові кислоти, добре розчинні у воді, що дозволяє не враховувати стадії глибокого окислення специфічних мікрокомпонентів біомаси СЗВ.

Метаболіти первинних анаеробів слугують субстратами метаноутворюючих гетеротрофів, хемоавтотрофів (2.4)–(2.8) і сульфатредуючих бактерій (вторинні анаероби). При цьому сульфатредукція – (2.9), (2.10) – це основний процес не тільки анаеробної мінералізації біомаси СЗВ, але й метаморфізації донних відкладень Кременчуцького і Дніпродзержинського водосховищ [10].



Бактеріальному розпаду піддаються низькомолекулярні карбонові кислоти, прості цукри, спирти, ацетати, а виділення H_2S відбувається тільки після того, коли в донних відкладеннях відновлено все реакційноздатне залізо. Фіксація вуглекислоти (2.11) енергетично на два порядки більше вигідна, ніж у процесі фотосинтезу. Дифузія газів з донних відкладень у придонні шари води та існування на поверхні біомаси нейтральних або слабо відновлювальних умов сприяють розвитку фотоавтотрофів, а в більш глибоководних частинах водойм – хемоавтотрофів – тіонових (2.12)–(2.15) і метанокислюючих (2.16) бактерій:



З літературних даних відомо, що переносником електронів у процесі метаногенезу виступає чинник F_{420} (модифікований флавін) – рибофлавінаденінодіфосфат (РАДФ), що сприяє окисленню біогенних амінів, спиртів, альдегідів, α -кетоглутарової кислоти, пірувату і є додатковим переносником водню: $\text{X-COOH} \dots \text{X-CHO} \dots \text{X-CH}_2\text{OH} \dots \text{X-CH}_3 \dots \text{CH}_3\text{-S-CoM, CH}_4$.

Встановлено, що: а) наявність аліфатичних органічних речовин у біомасі СЗВ типу оцтової, пропіонової, фенілоцтової та інших кислот збільшує вихід клар-газу; б) гетероциклічні неароматичні сполуки, до складу яких входять азот і сірка, є джерелом утворення у клар-газі сірководню і невеликих кількостей аміаку; в) ароматичні речовини типу фенолу, похідні толуолу, ксилолу є лімітуючими чинниками у процесі отримання клар-газу; г) сумарний метаногенез відбувається за експоненціальним законом з оптимальним виходом клар-газу при $t = 35\text{--}37^\circ\text{C}$. Підвищення температури збільшує вміст побічних домішок (CO , H_2S , NH_3) і ненасичених вуглеводнів типу етилену, пропілену.

У цьому випадку реальну ефективність метаногенезу можна визначити з математичного рівняння [17]:

$$E = (V_{\text{CH}_4 p} / V_{\text{CH}_4 m. \text{max}}) \cdot 100 \%, \quad (2.17)$$

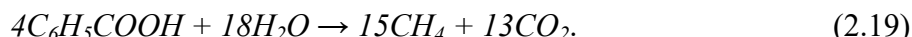
де $V_{\text{CH}_4 p}$ – об'єм метану, що реально утворюється в метантенку з досліджуваної проби біомаси СЗВ, cm^3 :

$$V_{\text{CH}_4} = \left(\frac{N_{\text{CH}_4} p T_o V_{\text{газ.фазы}}}{T_1 p_o} \right), \quad (2.18)$$

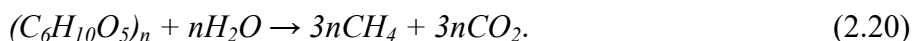
де N_{CH_4} – вміст метану в газовій фазі, %; $V_{газ.фази}$ – об'єм газової фази в метантенку, dm^3 ; T_o – температура за н.у. (298 K); T_l – температура, за якої відбувається метаногенез, K; p_o – тиск за н.у., 105 Па; p – тиск у реакторі, Па; V_{CH_4max} – теоретичний розрахований максимально можливий обсяг метану, cm^3 (за рівнянням Клапейрона).

У природних умовах утворення біогазу забезпечується завдяки життєдіяльності мезофільної мікрофлори метантенків. Оптимальний температурний режим відносно легко може бути забезпечений виключно за рахунок сонячної радіації без застосування додаткових джерел тепла на більшій території України в літні місяці [15]. У суворо анаеробних умовах, які можуть бути забезпечені в технологічному процесі біоконверсії органічної маси ціаней, метан можна отримати з ароматичних сполук, що є проміжними продуктами розпаду більш складних сполук [18, 19].

Сумарне рівняння реакції при цьому має наступний вигляд:



Набір амінокислот у складі білків водоростей не змінюється протягом усього періоду вегетації. Старіння культури водоростей супроводжується змінами в кількісному співвідношенні амінокислот. Згодом різко зменшується вміст лейцину, фенілаланіну, тирозину і аланіну. Стехіометрія загального процесу описується наступним спрощеним рівнянням реакції [20]:



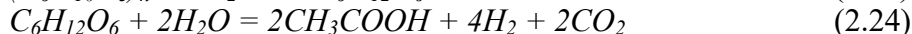
При цьому похідні пропілового спирту і пропіонової кислоти уповільнюють виділення метану, також відзначено зниження реакції на стадії утворення оцтової кислоти:



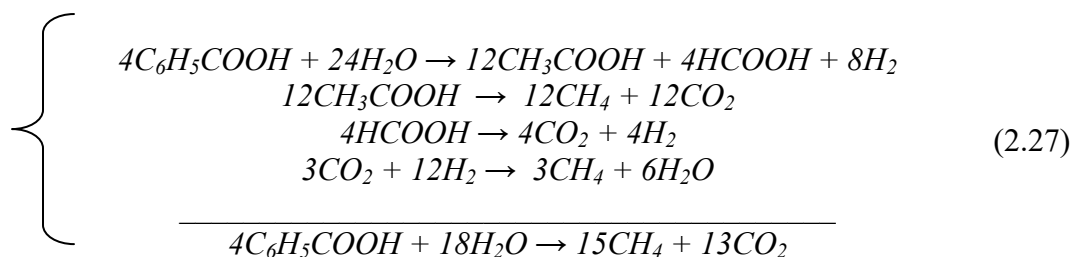
Азотовмісні сполуки додатково утворюють оксид азоту, хоча і в невеликих кількостях [21]:



Реально ж утворення метану відбувається за такою схемою [22–25]:

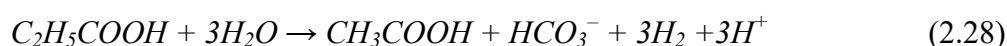


Оскільки в природних і стічних водах міститься досить багато ароматичних сполук, то в процесі метаногенезу беруть участь кілька видів мікробів, відповідальних за різні стадії деградації ароматичних кілець до ацетату, який є одним із субстратів для метанобактерій, тобто в процесі беруть участь електрони, що вимагає відновлення двооксиду вуглецю на метан:



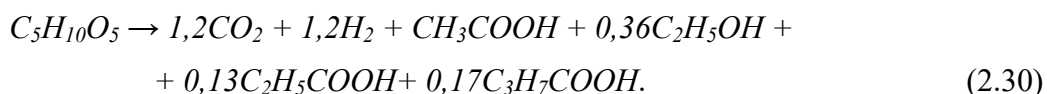
Слід зазначити, що метаногенезу піддаються і бензол, ксилол, толуол і їх похідні, наявність яких була виявлена у поверхневих природних водах як Кременчуцького, так і Дніпродзержинського водосховищ (табл. 2.2, додаток А, табл. А1, А2).

Необхідно підкреслити, що на процес метаногенезу впливає наявність не тільки ароматичних сполук, але й ациклічних карбонових кислот типу пропіонової, оцтової, масляної кислот. Їх анаеробне зброджування також дає додаткову кількість водню, що в кінцевому підсумку збільшує вихід метану:





Дослідження анаеробної конверсії бутирату показало, що утворення метану в системі відбувається після накопичення ацетату, який постійно використовується в процесі метаногенезу. При цьому джерелом ацетату є й полісахариди, які в достатній кількості містяться в ціанобактеріях:



Отже, у результаті експериментально-аналітичних досліджень знайдена кінетична схема конверсії біомаси на метан у присутності природного консорціуму із синьо-зелених водоростей [26]. Подібні кінетичні експерименти проведено й для глюко- і галактоманатів, а також малокристалічних целюлози і лігніну. Отримані кінетичні схеми конверсії органічних субстратів різного виду були практично аналогічні схемам конверсії ксилену і ксилолів, відомих у літературі. Стехіометричні коефіцієнти з рівняння (2.24) і табл. 2.3 змінюються залежно від певного полі- або моносахариду. Основні зміни відбуваються за наявності ацетату, при цьому для пентози і пентодних полімерів він близький до 0,1, а для гексози і гексозних полімерів – знаходиться в діапазоні 1,36–1,56.

Таблиця 2.3–Стехіометричні коефіцієнти в рівняннях ацетогенної фази
($X_1H_2 + X_2CO_2 + X_3C_2H_5OH + X_4CH_3COOH + X_5C_2H_5COOH + X_6C_3H_7COOH$)

Моно- або полісахарид	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
Ксилоза	1,20	1,20	0,36	1,00	0,13	0,17
Арабіноза	1,20	1,20	0,40	1,00	0,20	0,09
Глюкоза	1,14	1,14	0,29	1,45	0,19	0,19
Леаноза	1,15	1,15	0,25	1,36	0,29	0,20
Галактоза	1,20	1,20	0,41	1,56	0,22	0,04
Ксилан	1,20	1,20	0,36	1,00	0,13	0,17
Глюкоманат	1,14	1,14	0,27	1,41	0,24	0,19
Галактоманат	1,17	1,17	0,35	1,46	0,25	0,12

Процес метаногенезу найчастіше здійснюють три етапи [26]:

– *перший етап* – вуглекислий газ зв'язується з переносником вуглецю з утворенням карбоксіпохідного (X_1-COOH), яке відновлюється до формільпохідного (X_1-CHO);

– *другий етап* – відбувається перенесення формільної групи на другий переносник (X_2). Це проводить C_1 -групу через дві послідовні відновлювальні реакції до утворення метилпохідних (X_2-CH_3). На другому етапі розгалужуються також анаболічні і катаболічні напрямки реакцій.

– *третій етап* – метильні групи з переносника надходять на кофермент М (КоМ-SH). Надалі утворений метил-КоМ відновлюється, внаслідок цього відбувається розпад комплексу та вивільнення метану (CH_4).

Слід зазначити, що на останній стадії метаногенезу використовуються наступні коферменти: коензим А, який за структурою схожий на каталізуючий третій етап метаногенного циклу кофермент В (рис. 2.3) [27].

Обидва коферменти за структурою віддалено схожі на фосфоліпіди клітинної мембрани, здатні утворювати аналоги тіолів, що часто є каталізаторами реакцій, які сприяють поєднанню молекул у лінійні ланцюжки. Відомо, що в реакціях метаногенезу, крім двооксиду вуглецю (CO_2), утворюється також монооксид вуглецю (СО), який за наявності сполук сірки може утворювати в таких умовах метантиол CH_3SH з подальшим перетворенням на кетотіоестер $CH_3-CO-SCH_3$. Енергетично вигідним за таких умов стає перебіг реакції

синтезу ацетату, необхідного для отримання метану із біомаси синьо-зелених водоростей (рис. 2.4) [27].

За наявності зовнішнього джерела енергії, (енергія Сонця), у при поверхневих шарах води водойм утворюється оцтова кислота – $2CO + 2H_2 \rightarrow CH_3COOH$, а розчинений у воді ортофосфат PO_4^{3-} може утворювати молекулу ацетилфосфату – $CH_3-CO-PO_4$, яка є джерелом внутрішньоклітинної енергії під час метаногенезу.

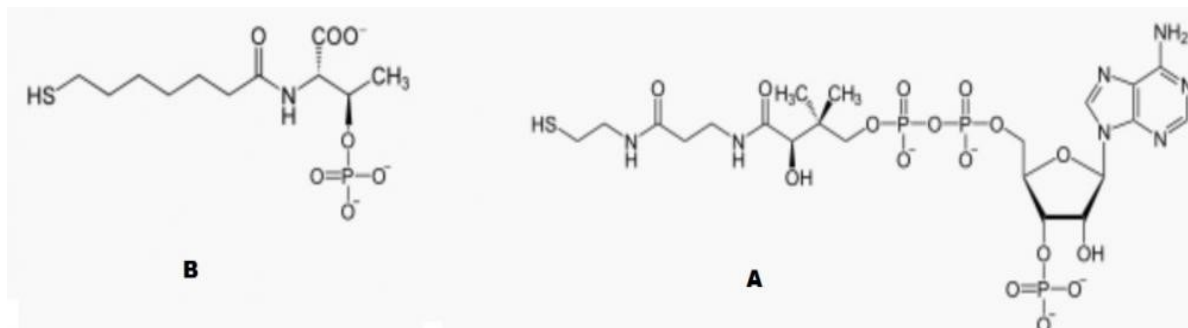


Рисунок 2.3 – Кофермент А (CoA) – обов'язковаскладова основного метаболічного шляху ацетогенів (А); кофермент В – один із основних каталізаторів метаболічного ланцюга метаногенезу (В)

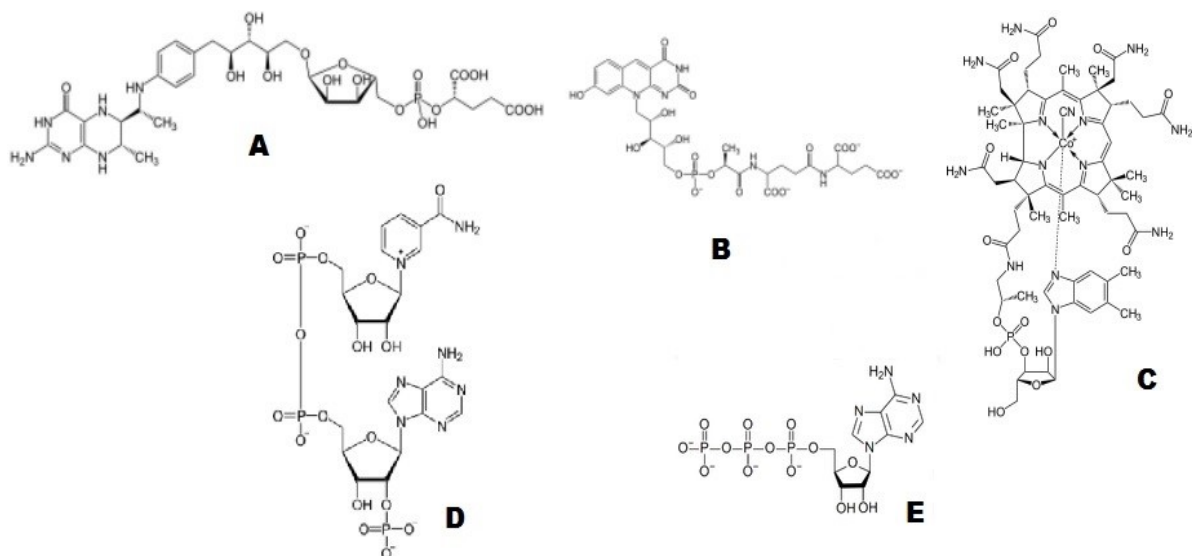


Рисунок 2.4 – Основний кофермент метаногенів тетрагідрометаноптерин (А); кофермент F_{420} (В); кофермент B_{12} , який каталізує передачу металічної групи у ацетогенів (С); кофермент NADP – один з основних переносників протонів і електронів в Ox-Red реакціях (D); АТФ – основна універсальна енергетична молекула будь-якої живої клітини (Е)

З урахуванням припущення, що лімітуючою стадією ферментативної реакції є розпад фермент-субстратного комплексу на вільний фермент і продукт, Міхаеліс і Ментен вивели рівняння, що описує гіперболічну криву залежності початкової швидкості від концентрації субстрату. Залежність часто використовують для опису кінетики ферментативних реакцій, проте складність інтерпретації даних з використанням цієї моделі полягає у визначенні значення константи Міхаеліса, яка включається до рівняння, або для опису з використанням чисельних методів нелінійної регресії для прямого рівняння Міхаеліса–Ментена.

На нашу думку, перспективно проводити опис процесу синтезу біогазу з позиції аналізу ланцюгових реакцій методами фізичної хімії, відповідно яких кінетика синтезу біогазу із СЗВ може бути подана як взаємозв'язок між такими параметрами: V_0 – швидкість зародження активних центрів процесу синтезу газу, A , $кг/см^3$; n – концентрація активних центрів анаеробного метанового зброджування, $кг/см^3$; V_1 – константа швидкості

продовження ланцюгового процесу, с^{-1} ; V_2 – константа швидкості обриву ланцюгового процесу, с^{-1} ; V_3 – константа швидкості стадії розгалуження ланцюгового процесу, с^{-1} .

За такої схеми V_1 і n визначають швидкість реакції продовження ланцюгового процесу біохімічних перетворень, яка дорівнює швидкості накопичення продукту В (тобто швидкості ланцюгового процесу). V_1 залежить від концентрації компонентів у суміші, яка піддається зброджуванню. V_2 і n – визначають швидкість обриву ланцюгового процесу. Залежність V_2 від концентрації інших речовин визначається механізмом обриву. V_3 і n – визначають швидкість стадії розгалуження ланцюгового процесу [28].

Згідно зі схемою, диференціальні рівняння, що описують зміни концентрації А і накопичення В запишуться в такий спосіб:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= V_0 + (V_1 + aV_3) \times n - (V_1 + V_2 + V_3) \times n \\ V &= \frac{dB}{dt} \end{aligned} \quad (2.31)$$

де t – час від початку біохімічного процесу; a – стехіометричний коефіцієнт ($a \geq 2$).

Якщо припустити, що за час t величини V_1 , V_2 , V_3 змінюються несуттєво, то для їх інтегрування можна з достатнім ступенем достовірності вважати зазначені величини постійними, що важливо для реалізації біохімічних процесів. Пропорційну концентрацію активних центрів позначимо як

$$r = V_1 + aV_3; \quad S = V_1 + V_2 + V_3, \quad (2.32)$$

де r і S для зазначених умов можна розглядати як константи швидкості реакцій псевдопершого порядку, а це призводить до регенерації (r) і реагування (S) активних центрів.

Позначимо $\varphi = r - s$, де φ – має назву константи наростання активних центрів. З урахуванням (2.33) рівняння (2.34) набуває вигляду:

$$\frac{dr}{dt} = V_0 + \varphi \times n \quad (2.33)$$

Розділивши змінні, отримаємо:

$$\frac{dn}{V_0 + \varphi \times n} = dt \quad (2.34)$$

Інтегрування виразу (2.36) дозволяє отримати:

$$\ln(V_0 + \varphi \times n) - \ln V_0 = \varphi \times t \quad (2.35)$$

$$n = \frac{V_0}{\varphi} [\exp(\varphi \times t) - 1] \quad (2.36)$$

Тоді

Якщо припустити, що вихід біогазу в системі V_{bio} (кг/м^3) прямо пропорційний концентрації активних центрів біохімічних реакцій $-V_{bio} = \varepsilon \cdot n$, де ε – константа пропорційності між концентрацією активних центрів біохімічних реакцій і виходом біогазу, то:

$$V_{bio} = \Psi \times \phi(t), \quad (2.37)$$

$$\Psi = \frac{\varepsilon \times V_0}{\varphi};$$

$$\phi(t) = \exp(\varphi \times t) - 1, \quad (2.38)$$

де Ψ – комплексна кінетична константа синтезу біогазу, $\phi(t)$ – функція часу.

Отже, отримані рівняння за структурою аналогічні рівнянням Міхаеліса–Ментена, що ще раз підтверджує підпорядкованість процесу дослідження загальновідомим біологічним законам [28].

Поки $t \leq 1/\varphi$, швидкість біохімічних перетворень і вихід біогазу нарастають поступово. Якщо $t \leq 1/\varphi$, то і швидкість біохімічних перетворень і вихід біогазу зростають за експоненціальним законом, досягаючи великих значень аж до повного використання сировини в формі, доступній для біохімічних перетворень. Період часу $t \leq 1/\varphi$ від початку біохімічних перетворень, за аналогією до кінетики автокаталітичних хімічних реакцій [32], можна назвати періодом індукції [28].

Таким чином, для ланцюгового процесу біохімічних перетворень характерна наявність трьох періодів (рис. 2.5), що є присутнім і для кінетичних кривих синтезу біогазу із ціанобактерій. Координата переходу кінетики із 1 періоду в 2 визначається точкою перетину дотичних до відрізків кінетичної кривої 1 і 2 періодів. Установлення координат t_φ для досліджуваного процесу показано на рис. 2.5; $t_{\varphi 1} = 10,9$ діб (для кінетики утворення біогазу із біомаси СЗВ, яку оброблено в полі гідродинамічної кавітації); $t_{\varphi 2} = 12$ діб (для кінетики утворення біогазу в біомасі ціанобактерій без обробки та оброблених ультразвуком).

Із визначенням значень τ_φ з'явилась можливість перевірки адекватності розробленої математичної моделі реальному процесу. Перевірку проведено для процесу біорозкладу проби, яка перебувала в полі гідродинамічної кавітації і для об'єднаного масиву проб без обробки і з обробкою в полі ультразвуку, кінетичні криві для яких практично ідентичні. Перевірку проводили для даних, які відповідають розвинутому процесу біохімічних перетворень.

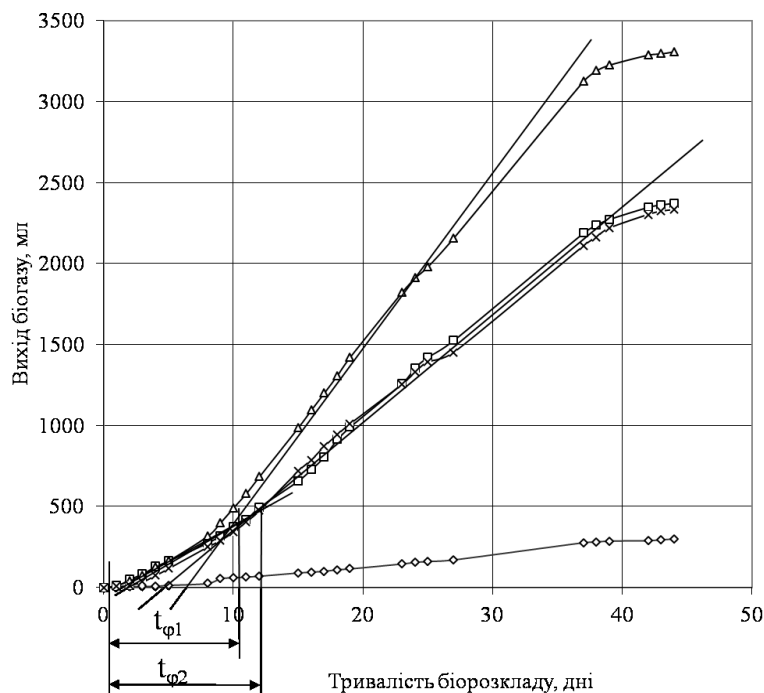


Рисунок 2.5 – Графічний метод визначення t_φ для кінетичних кривих синтезу біогазу із СЗВ: 1 – період індукції активних центрів біохімічних реакцій; 2 – період розвинутого процесу біохімічних перетворень; 3 – період закінчення процесу біохімічних перетворень через повного вичерпання сировини у формі, доступній для біохімічних перетворень

Для досліджуваних залежностей це відповідало 19 дню досліджень. Оскільки в подальшому на процес біохімічних перетворень накладався процес гальмування процесу через витрати здатного до бродіння матеріалу, використання даних перебігу процесу, за яких зазначене вище випадає із загальної концепції його дослідження, неминуче погіршувало б опис отриманих кінетичних кривих за запропонованою математичною моделлю. Результати перевірки показані на рис. 2.6, 2.7.

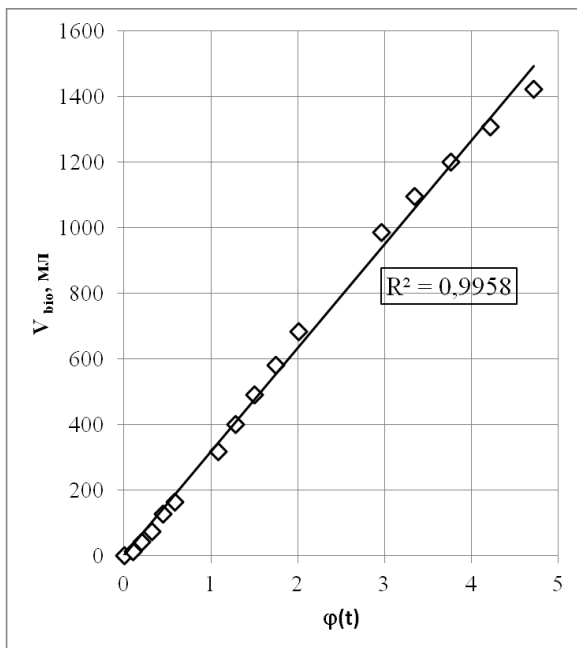


Рисунок 2.6 – Перевірка адекватності рівняння 2.37 для проби, яка перебувала в полі гідродинамічної кавітації

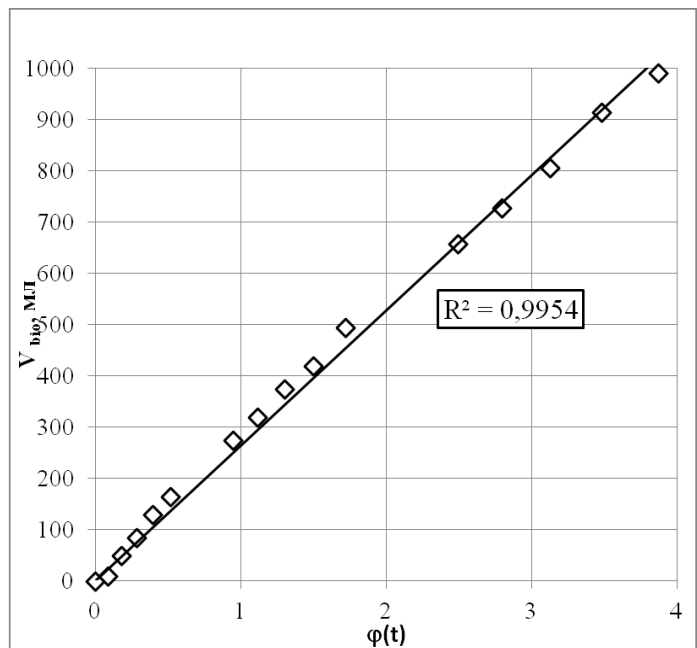


Рисунок 2.7 – Перевірка адекватності рівняння 2.37 для об'єднаного масиву проб (без обробки та з обробкою в полі ультразвуку)

Із наведених ілюстрацій видно, що залежність рівняння 2.37 між V_{bio} та $\phi(t)$ для обох досліджуваних масивів описується прямою лінією, а коефіцієнти детермінації цієї лінійної залежності, які встановлені з використанням програми Microsoft Excel (0,9958 і 0,9954) підтверджують лінійність отриманої залежності. Лінійність отриманих залежностей (рис. 2.6, 2.7) дозволяє стверджувати про коректність розробленої математичної моделі і дає можливість визначити комплексні кінетичні константи синтезу біогазу, значення яких для досліджуваних масивів становлять: $\Psi_1 = 316,25$ мл – для біомаси ціанобактерії, оброблених у полі гідродинамічної кавітації та $\Psi_2 = 263,95$ мл – для об'єднаного масиву проб (без обробки і з обробкою в полі ультразвуку).

Встановлені значення кінетичних констант можуть бути використані для розрахунків реальних процесів. Слід зазначити, що в замкнутих анаеробних системах органічні речовини за відсутності кисню розкладаються і взаємоперетворюються без окислювальних реакцій, при цьому загальне значення хімічного споживання кисню (ХСК) має залишатися незмінним.

Проте у водному залишку після відділення біомаси ціанобактерій, що містить органічні сполуки перетворені на біогаз, ХСК знижується за рахунок утворення метану. Тоді 1 моль метану $V = 22,4$ л відповідає 64 г кисню (необхідність), тобто $0,350 \text{ N м}^3 \text{ метану} = 1 \text{ кг ХСК}$. У зв'язку з цим, органічні речовини в процесі метаногенезу повністю на біогаз не перетворюються. Менша частина утворює біомасу – 5–15 % від загальної кількості активної маси. Від 0 до 5 % метану втрачається або залишається розчиненим у воді, що витікає із реактора (від 30 до 50 $\text{см}^3/\text{дм}^3$). Отже, швидкість приросту концентрацій мікроорганізмів, залежно від концентрації субстрату, може бути описана моделями Моно, Мозера, Ієрусалимського, Конто та ін.

2.3 Математичне моделювання біологічної продуктивності синьо-зелених водоростей

Докорінні зміни у видовому складі мікрофлори та мезофауни ріки призвели до заміщення багатьох автохтонних видів гідробіонтів видами-прибульцями. У цілому спостерігається чітка тенденція до спрощення дніпровської гідроекосистеми і скорочення кількості видів, що, безсумнівно, робить її більш уразливою для зовнішніх стресових

чинників. За біомасою мікроорганізмів, що викликають «цвітіння», визначають такі його види: слабке – 0,5–0,9 мг/дм³, помірне – 1,0–9,9 мг/дм³, інтенсивне – 10,0–99,9 мг/дм³ і гіперцвітіння – понад 100 мг/дм³.

При концентрації водоростей близько 1 г/м³ уже спостерігається помітне забарвлення води, що відповідає кольору ціанобактерій. Зазвичай максимальна концентрація їх у поверхневому шарі води відкритих ділянок Кременчуцького водосховища сягає 1,5–2 кг/м³. Ще більша концентрація біомаси ціанобактерій відзначається в місцях згонів біля навітряних берегів, у бухтах, затоках – до 5–7 кг/м³, маса сестону може доходити до 35–40 кг/м³ [32]. У зв'язку з цим необхідний аналіз впливу екологічних чинників на процес продукції синьо-зелених водоростей у водоймах і розробка основних засад щодо створення математичної моделі біологічної продуктивності фітопланктону гідроекосистеми в умовах інтенсивної евтрофікації.

На сьогодні відомо близько 40 видів токсигенних ціанобактерій, у тому числі *Microcystis*, *Anabaena*, *Nodularia*, *Nostoc*, *Aphanizomenon*, *Oscillatoria*, *Cylindrospermopsis*. Однак, головним акумулятором органічної речовини в період «цвітіння» Дніпра є представник фотосинтезуючих ціанобактерій – *Microcystis aeruginosa*. Саме на нього припадає до 90 % біомаси в плямах цвітіння – місцях найбільшого скупчення клітин ціаней у водоймі. Найбільш чітко вплив екологічних чинників на продукційний процес водойм простежується на прикладі водосховищ як свого роду замкнених гідроекосистем.

У водосховищах спостерігається вплив швидкості течії на біомасу і видовий склад фітопланктону. У міру зниження швидкості течії від верхньої частини до греблі відбувається зміна домінант серед фітопланктону від діатомових у річковій частині до протококкових – у середній і синьо-зелених водоростей у пригреблевій частині. Характер гідродинаміки водних мас у незарегульованих річках вважається основним чинником, що стримує розвиток синьо-зелених водоростей [33].

Установлено, що збільшення швидкості течії призводить до зростання первинної продукції у окремих видів водоростей і до зниження чисельності синьо-зелених водоростей як у натурних, так і в лабораторних умовах. Зростання чисельності *Microcystis aeruginosa* корелює не стільки зі швидкістю, скільки з гідромеханічним станом течії – турбулентністю. Діапазон значень турбулентності (числа Рейнольдса) $Re = 21$ –36 тисяч має стимулювальну, а $Re = 50$ –55 тисяч – інгібуючу дію на розвиток і розмноження клітин водорості.

Під час ламінарного плину швидкість метаболізму в клітині лімітована швидкістю молекулярної дифузії біогенів до клітини, а під час турбулентного перебігу збільшується швидкість обміну речовин навколо клітини, що створює оптимальні умови для її харчування. Безпосередній вплив турбулентності полягає в зміні колоїдного стану протоплазми клітин. Руйнування агрегатів міцел сприяє збільшенню швидкості метаболізму в клітині і, тим самим, її росту.

Утворені під впливом вітру турбулентні течії призводять до перемішування поверхневих шарів води. Це найбільш важливо для функціонування фітопланктону, оскільки течії викликають розсіювання клітин водоростей у перемішуваному шарі, глибина якого залежить від сили вітру [34].

Підчас слабого вітру неглибоке перемішування сприяє стриманню осідання водоростей в освітленому поверхневому шарі, уразі посилення вітру клітини водоростей захоплюються в більш глибокі шари, де можуть відчувати світлове голодування. У період «цвітіння» води вітрове перемішування призводить до розосередження їх поверхневих скупчень, що утворюються за штильової погоди, до підвищення прозорості та збільшення товщини фотичного шару. В умовах штилю у водоймах, схильних до «цвітіння», скупчення ціанобактерій виявлено в приповерхневому шарі на глибині 0,25–3 м, що знижує освітленість для інших видів, що мешкають у товщі води. У деяких водосховищах вітрове перемішування водних шарів вважається основною причиною припинення «цвітіння». У модельних і натурних дослідженнях було визначено критичну швидкість вітру, за якої відбувається

перемішування плаваючих ціанобактерій – 2–3 м/с. Після шторму ціанобактерії концентруються в глибинних шарах.

Емпірично встановлено зв'язок між біомасою ціанобактерій у поверхні зі швидкістю вітру [32]:

$$B_w = B_0(0,89 - 0,12 \cdot W), \quad (2.39)$$

де B_w – біомаса водоростей (г/м³); W – швидкість вітру на висоті 2 м (м/с).

Особливо важливо відстежувати розподіл ціанобактерій у період цвітіння, оскільки вони впливають на якість вод і життєдіяльність інших організмів. У поєднанні з освітленістю і вмістом біогенних речовин товщина перемішаного шару визначає біомасу і первинну продукцію фітопланктону.

Товщина перемішаного шару (епілімніон) залежить від ступеня стратифікації й інтенсивності вітрового впливу. Але розростання водоростей обмежене фотичною зоною, глибина якої визначається каламутністю води і кількістю проникаючої сонячної радіації і, як правило, не збігається з товщиною епілімніона [32]. У високопродуктивних водоймах зазвичай велика біомаса підтримується тільки в тонкому шарі:

$$ze < zm, \quad (2.40)$$

де ze і zm – відповідно товщина фотичного і перемішаного шарів. Співвідношення ze/zm відіграє важливу роль для водоростей, визначаючи величину відносин продукції (P) і деструкції (R).

У результаті порівняння величин ze/zm і P/R встановлено, що оптимальне відношення P/R досягається у діатомових водоростей при відношенні ze/zm , 0,15–0,20, а у зелених – від 0,5 до 1,0. Зі збільшенням товщини перемішаного шару збільшується тривалість послідовних флуктуацій світла, що може впливати на фотосинтез фітопланктону. Якщо товщина евфотичної зони менше глибини, до якої поширюється турбулентність і вертикальна циркуляція, винос клітин за межі зони фотосинтезу буде призводити до зменшення об'єму фітопланктону [32]. Уважається, що СЗВ домінують у водоймах з високим рН і низьким утворенням CO_2 завдяки здатності використовувати такі концентрації CO_2 , за яких у інших водоростей припиняється фотосинтез. Наприклад, для *Anabaena* оптимальна величина рН становить 7–8, для *Aphanizomenon* – 8,1–8,45, для *Microcystis* – 9–10 (Приймаченко, 1968; Jacoby, 2000).

Дослідження впливу карбон (IV) оксиду на СЗВ показало, що низька концентрація CO_2 не є чинником ініціювання «цвітіння». Швидше навпаки – СЗВ, поглинаючи CO_2 , створюють несприятливі умови для інших водоростей за рахунок піддування середовища. Справа в тому, що в лужному середовищі підвищується частка HCO_3^- , а для низки СЗВ, зокрема для *Microcystis* і *Anabaena*, показана здатність засвоювати як джерело CO_2 переважно іони HCO_3^- у результаті утворення CO_2 за рахунок дегідратаційної активності карбонатгідрози. Тим не менш, на сьогодні відомо, що в еукаріотичних клітинах мікрободоростей активність карбонатгідрози значно вища, ніж у клітинах синьо-зелених водоростей. Можливий також опосередкований вплив CO_2 на СЗВ через зміну рН, результатом якого може бути зміна розчинності металів, форм фосфату, швидкості перемішування ціанофагів і хвороботворних бактерій, активності ферментів СЗВ [32].

Уважається, що у разі нестачі світла ціанобактерії можуть споживати екзогенні органічні речовини, тому високі концентрації легкоокислюваних органічних речовин також належать до чинників, сприятливих для їх розвитку. Існує думка, що фітопланктон може навіть створювати конкуренцію бактеріопланктону в споживанні легкозасвоюваних розчинних органічних речовин. Гідробіологічні спостереження підтверджують, що інтенсивний розвиток водоростей найчастіше відбувається в водоймах, збагачених органічними речовинами. Різноманіття проявів впливу органічних речовин на різні боки життєдіяльності водоростей (зростання, розмноження, накопичення біомаси, інтенсивність фотосинтезу, синтез білка, освітлення й утримання пігментів) і їх морфогенез указує, що їх

функції не вичерпуються лише трофічним чинником. Існує гіпотеза, що діатомові і зелені водорості, що передують у водоймі розвитку синьо-зелених водоростей, продукують органічні сполуки, тим самим, покращуючи трофічні умови в водоймі для розвитку синьо-зелених водоростей. Окрім того, існує припущення, що наявність гумінових речовин у водоймі гальмує розвиток синьо-зелених водоростей.

Щодо Кременчуцького та Дніпродзержинського водосховищ, то у слизових утвореннях синьо-зелених водоростей, а також на їх гетероцистах мешкають бактерії-супутники, біомаса яких зазвичай становить 10 % від загальної біомаси бактерій, але в деяких випадках може досягати 50–60 %. Фактично кожна колонія синьо-зелених водоростей є альгобактеріальним угрупованням. Супутні бактерії поставляють синьо-зеленим водоростям до 17 % CO_2 і за допомогою каталази руйнують гідроген пероксид, який накопичується в процесі росту СЗВ. Вони також синтезують і виділяють у середовище вітаміни групи В. Показано, що за наявності супутніх мікроорганізмів у культурах синьо-зелених водоростей більш інтенсивно перебігає гідроліз сечовини. Мікроорганізми, що мешкають у колоніальному слизі бентосних колоній *Microcystis* у процесі метаболізму можуть пов'язувати фосфор донних відкладень і екскретувати його, роблячи доступним для водоростей. Окрім того, вони можуть змінювати фізико-хімічні умови в середині седиментів, стимулюючи також вивільнення фосфору. Відомо, що бактерії-супутники метаболізуються інтенсивніше.

Припускають, що вселення у водойми *Dreissena polymorpha* може стимулювати розвиток «цвітіння» *Microcystis aeruginosa*. Молюск засвоює дрібні водорості, а більші колонії *Microcystis* не споживає та відкидає їх із псевдофекаліями. СЗВ здатні продукувати також нейротоксини (анатоксини, саксітоксин) (рис. 2.8), гепатотоксин (мікроцистин і нодулярін) і циліндропермопсин, що формує хронічну токсичність природних вод водойм [32]. Токсини виявлені в 70 % «квітучих» водойм по всьому світу. Дані про токсичність тих чи інших видів частіш за все суперечливі, що, можливо, пов'язано з впливом на продукцію токсинів фізіологічного стану клітин, фази зростання, штаму і різних зовнішніх умов.

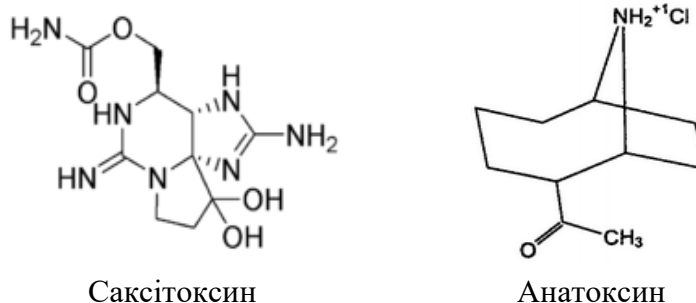


Рисунок 2.8 – Основні токсини синьо-зелених водоростей

Передбачається, що СЗВ виділяють токсини для захисту від поїдання їх зоопланктоном. Однак в експерименті *Daphnia* з однаковою швидкістю поглинала колонії дикого (токсичного) штаму *Microcystis* і мутантного штаму, що не виробляє мікроцистин. Інша можлива роль токсинів – пригнічення росту водоростей-конкурентів. Відомо, що в водоймах, що заросли вищою водною рослинністю, «цвітіння», як правило, не відбувається. Це може пояснюватися конкуренцією за біогенні елементи і мікроелементи, які макрофіти поглинають у великій кількості. Крім того, макрофіти в процесі фотосинтезу насичують воду киснем, а також затіняють нижче розташовані шари води, що створює несприятливі умови для життєдіяльності синьо-зелених водоростей. Важливу роль відіграють метаболіти вищих водних рослин, що проявляють фітонцидні властивості і пригнічують розвиток водоростей.

Узимку *Microcystis* («спороутворювальна» колонія) складається з одиничних живих клітин, які оточені масою мертвих, укладених у товстостінну оболонку-капсулу. Їх кількість збільшується до осені. Переважно вони концентруються на поверхні розділу вода–мулові відкладення, а активна вегетація *Microcystis* починається під час весняного прогрівання води

до 10–15 °С [32]. Жива клітина починає ділитися, використовуючи в якості органічних речовин продукти розкладання мертвих клітин. Коли цей ресурс повністю утилізований, клітина осмотично поглинає з навколишнього середовища поживні речовини, а потім спливає в товщу води. Інші автори вважають, що *Microcystis* зимує на дні у вигляді вегетативних колоній. Існують дані про зимівлю й інших видів синьо-зелених водоростей на дні у вигляді вегетативних клітин, що було виявлено у *Microcystis aeruginosa*, *Aphanizomenon flos-aquae* і різних видів роду *Anabaena* [35]. Проте, за даними Сіренко Л. А. [11] у процесі зимівлі колонії *Aphanizomenon* руйнуються дуже швидко. Уважають, що періодичне опускання на дно (період «спокою») – закономірне, фізіологічно зумовлене явище. Узимку, навіть за ідентичних сприятливих умов, культури або різко уповільнюють зростання, або взагалі не ростуть, концентруючись на дні водойм, і не фотосинтезують. Це дає підставу припускати, що розмноження *Microcystis* контролюється не тільки чинниками середовища, а й певною генетичною програмою. Максимальний відсоток тих колоній, що вижили, спостерігається в мулі. У травні водорості піднімаються з дна і їх чисельність у придонному шарі зростає.

Підйом водоростей починається ще під льодом, і в місцях масового скупчення йде не одночасно, а окремими партіями, що, імовірно, пов'язано з різною підготовленістю окремих колоній до зимового спокою. По акваторії водосховища спливання відбувається одночасно. На мілководдях підйом іде швидше, а біля гребель процес розтягнутий в часі, але рівень «цвітіння» там такий же через велику масу водоростей. Клітини зберігають здатність до поділу і фотосинтетичний апарат з мінімальними змінами, перебудова процесів метаболізму під час переходу в планктон здійснюється досить швидко. Активний розподіл колоній синьо-зелених відбувається в товщі води, що пояснює деякий розрив у часі спливання колоній і початку «цвітіння». У зв'язку з періодичною зміною рівня води у водосховищах Дніпра значна кількість синьо-зелених водоростей залишається на березі, висихаючи без води з утворенням щільних плівок. Навесні їх плівки, зволожені талими водами, покриваються молодими колоніями *Microcystis* і слугують однією з причин раннього весняного «цвітіння» мілководних заток і замкнутих водойм. Окрім того, сухі колонії можуть переноситися на великі відстані і відновлювати життєдіяльність під час попадання у воду інших водойм [32].

Авторами даного дослідження для визначення структурних характеристик фітопланктону відбирались проби води об'ємом 500 мл (с. 16: рис. 2.9), які консервували розчином формальдегіду з розрахунку 1:100. Згущення проб проводили методом седиментації. Біомасу фітопланктону визначали розрахунково-об'ємним методом (г/м³) [32, 36]. Для цього чисельність конкретного виду водорості множили на об'єм його клітин. Визначення об'єму клітин проводили за загальноприйнятими геометричними формулами на основі отриманих за допомогою окуляр-мікрометра лінійних розмірів конкретної водорості. Відносну щільність (до води) прісноводних водоростей приймали за 1,00 [17].

Під час досліджень було встановлено, що органічна речовина, яка відбиралася безпосередньо із плям цвітіння, на 99 % складається із біомаси виду *Microcystis aeruginosa*. Ці дані візуально підтверджуються центрифугуванням концентрованої органічної речовини з плям цвітіння протягом 40 хв (с. 16: рис. 2.10) [32]. За вегетаційний період (70–120 днів) одна початкова клітина СЗВ може призвести 10²⁰ дочірніх, що і призводить до їх масового розвитку – «цвітіння» води. Результатами оригінальних досліджень протягом 2002–2016 рр. встановлено, що домінуючим агентом «цвітіння» Кременчуцького та Дніпродзержинського водосховищ у період з другої половини липня до початку жовтня є *Microcystis aeruginosa* (Kützing) Kützing (рис. 2.11).

Під час мікроскопування був визначений середній діаметр клітин цього виду СЗВ, який склав 3,14 мкм. Отримані результати мікроскопування дозволили визначити, що 95–99 % біомаси СЗВ, характерної для Кременчуцького та Дніпродзержинського водосховищ, становить *Microcystis aeruginosa* масою 4,14·10⁷ т за вегетаційний період. Розмір середньостатистичної клітини *Microcystis aeruginosa*, що має кулясту форму, дорівнює близько 15 мкм³, а її маса відповідно 15 мкг. Результати мікроскопування зразків показали концентрацію в них клітин *Microcystis aeruginosa* понад 1 млн/см³ [17].

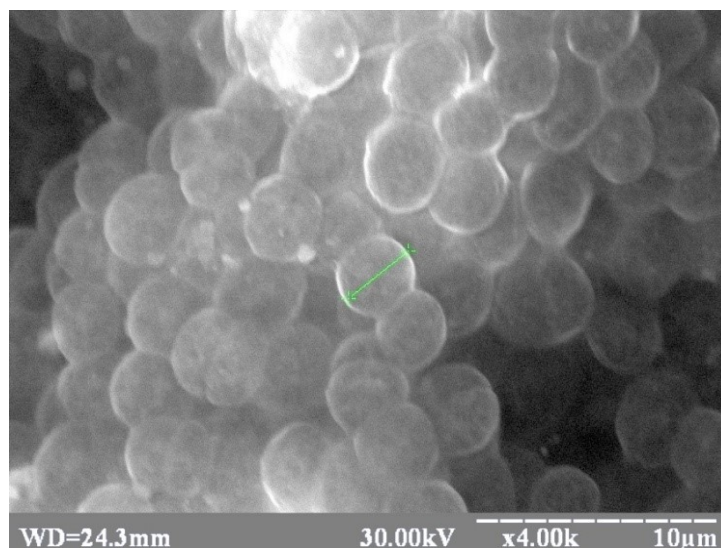


Рисунок 2.11 – Скановане зображення поверхні колонії *Microcystis aeruginosa* (електронний мікроскоп РЕМ–106-И, 4000^x)

Узагалі, продукційний процес є унікальним явищем, у якому тісно переплітаються взаємодія природних і антропогенних чинників. Відповідно до сучасних уявлень, продуктивність екосистеми визначається процесами енерго- і масообміну між біотичною компонентою і навколишнім середовищем. В евтрофованій водоймі СЗВ розглядаються як центральна ланка системи «абіотичне середовище–біотична компонента» і моделюється як біохімічна машина, що засвоює з навколишнього середовища енергію та необхідні субстрати і продукує органічні речовини.

Відповідна цьому продукційному процесу математична модель включає дві складові – пов’язані між собою рівняння [32]: 1) модель фізичної складової біопродуктивності, яка описує процеси перенесення речовини й енергії у водному середовищі; 2) модель біологічної складової біопродуктивності, яка описує визначальні процеси асиміляції і дисиміляції вуглекислоти синьо-зеленими водоростями, динаміку біомаси. Перша система рівнянь задає умови роботи фотосинтезуючої системи, а друга – описує динаміку продуктивності біологічної системи.

Отже, підґрунтям математичної моделі є динамічний підхід для рішення важливої задачі гідро екології та екологічної біотехнології – вивчення причинно-наслідкових зв’язків між екологічними умовами та продуктивністю фітопланктону. Імітаційні моделі продукційного процесу реалізовані на ПЕОМ як динамічні балансові структури блокового типу [37]. Блокова структура моделі відображає скоріше особливості її реалізації на ПЕОМ, ніж сутність процесів, що відбуваються в гідроекосистемі. Уся сукупність процесів розбивається на групи, у яких зв’язки усередині групи є більш тісними, ніж міжгрупові. Події в моделі мають часову спрямованість. При цьому слід урахувати дискретно-безперервний характер природних явищ у водоймі. Так, процеси, які відбуваються з фітопланктоном у водоймі протягом теплого літнього сезону року, мають, як правило, безперервний у часі характер. У той же час, можна виділити низку «критичних точок» у холодні пори року, у яких ця безперервність порушується, або, принаймні, змінює свій характер.

Кінцевий урожай (біомаса) СЗВ є результатом сукупності складних і взаємозалежних процесів, які перебігають у водному середовищі. При цьому різні процеси перебігають зі швидкостями, які відрізняються одна від одної на два і більше порядки. До найбільш швидких процесів належать теплоперенесення, дифузія CO₂, що відбуваються мить. Інша група процесів відбувається в деякому «середньому» темпі, маючи постійний час – приблизно декілька годин. Це, наприклад, час появи нової генерації клітин у процесі

розмноження. Нарешті, нарощування біомаси, динаміка сапробності водойми спостерігається протягом декількох діб і належить до групи повільних процесів. Тому підґрунтям опису динаміки продуктивності стало інтегрування рівнянь «середньої» групи, що моделюють процеси протягом кожної доби при «заморожених» параметрах, які описують зміну сапробності водойми.

Під час моделювання динаміки біосистем використовують два типи моделей: емпіричні і функціональні [38–40]. Головне завдання емпіричних моделей – описати, запропонувати аналітичне наближення до експериментальних даних. Такий опис виявляється корисним у багатьох ситуаціях, однак, він не містить ніякої інформації понад ту, що була отримана під час досліду, тоді як функціональне моделювання, яке засноване на уявленнях про способи функціонування об'єкта, пов'язане зі спробою дати пояснення описуваному біооб'єкту. Опис поведінки підсистеми рівня $i-1$ може бути чисто емпіричним, тобто не містити жодного елемента, який належить до підсистеми рівня $i-2$, а може бути і змішаним – емпірико-функціональним, отже, може містити в собі параметри, властиві підсистемам рівня $i-2$ і нижче. Емпірична модель майже вільна від обмежень, у той час як можливості функціональної моделі (навіть якщо вона містить добре регульовані параметри) обмежуються покладеними в її основу допущеннями [32].

У динамічних моделях значення змінних є функціями часу. Це змінні стану, змінні швидкості, допоміжні і керуючі змінні. Під час моделювання динамічних систем повний набір рівнів кожного блоку має назву його стану, оскільки цей набір дійсно вичерпно характеризує чисельні значення всіх змінних блоку на цей час. Упорядкована певним чином сукупність станів усіх блоків утворює вектор стану моделі в цілому. Якщо модель містить m блоків, то цей вектор у момент часу t_k має вигляд:

$$x(k) = \begin{pmatrix} x^1(k) \\ \vdots \\ x^m(k) \end{pmatrix}. \quad (2.41)$$

Зокрема, на момент початку розрахунку, тобто при $t = t_0$, значення всіх складових вектора $x(0)$ становлять початковий стан моделі. Він має бути заданий перед початком прогону моделі. Для здійснення прогону моделі необхідно задати наступні масиви даних [32]: а) вектор параметрів моделі, який характеризує дане водне середовище, означену культуру ціаней; б) вектор початкового стану; в) набір екологічних елементів, які визначають реалізацію умов продукційного процесу; г) набір констант, які визначають регулювання фізичних і хімічних параметрів водного об'єкта.

Продукційний процес – це сукупність окремих взаємопов'язаних процесів, з яких фундаментальними є фотосинтез, дихання і ріст, під час яких відбувається формування урожаю клітин фітопланктону. Продукційний процес залежить від умов зовнішнього середовища і сам перетворює навколишнє природне середовище через наступні фундаментальні біологічні процеси:

1) фотосинтез – під час поглинання CO_2 під впливом сонячної радіації ціаней створюють органічну речовину у вигляді асимілянтів. Залежно від інтенсивності інсоляції, гідродинамічного та температурного режимів водного об'єкта, концентрації CO_2 у середовищі, видових особливостей ціаней процес фотосинтезу може йти з більшою або меншою швидкістю;

2) дихання – забезпечує постачання енергією різних біохімічних процесів синтезу, пов'язаних з ростом, побудовою нових структурних елементів гідробіонтів, з транспортуванням речовин, а також з підтримкою життєдіяльності клітинних структур ціаней;

3) ріст, який безпосередньо взаємопов'язаний з фотосинтезом. Енергетичне забезпечення ростової функції з боку фотосинтезу є неодмінною умовою росту. Ріст є складовою частиною продукційного процесу, який супроводжується збільшенням маси і розмірів органел і клітини в цілому.

Найбільш елементарний показник росту фітопланктону – це приріст за певний проміжок часу:

$$\Delta M = M_2 - M_1 \quad (2.42)$$

Приріст сухої фітомаси не є вичерпною характеристикою під час оцінювання росту, оскільки не враховує хімічний склад фітомаси. Приріст сухої маси відбувається за якийсь інтервал часу Δt , тому вживається поняття абсолютної швидкості росту:

$$\Delta M / \Delta t = (M_2 - M_1) / (t_2 - t_1), \quad (2.43)$$

відносного приросту:

$$R_r = (M_2 - M_1) / [\bar{M} \cdot (t_2 - t_1)], \quad (2.44)$$

де $\bar{M}$ – середня суха маса за період часу $t_2 - t_1$.

Згідно з роботами Тоомінга Х. Г. [41] найвища продуктивність може бути досягнута за таких умов: формування оптимального фотосинтетичного апарату; досягання найкраща за інтенсивністю і за якісною спрямованістю його робота; забезпечення якісного використання продуктів фотосинтезу з найменшими їх витратами на процеси загального метаболізму і росту; підтримання оптимального співвідношення чинників середовища: світла, тепла, вуглекислого газу і елементів мінерального живлення.

Передумовою для створення математичної моделі продукційного процесу є знання закономірностей залежності вищеназваних фундаментальних процесів від чинників зовнішнього середовища і від внутрішніх біологічних, видових та адаптивних особливостей ціаней у взаємозв'язку і в динаміці онтогенезу. Розглянемо процес накопичення загальної біомаси фітопланктону на одиницю об'єму водного середовища [32]:

$$\frac{dM}{d\tau} = k(\tau, \bar{v}_p, \bar{X}_q), \quad (2.45)$$

де $\frac{dM}{d\tau}$ – суха біомаса фітопланктону; k – швидкість накопичення біомаси; τ – час; $\bar{v}_p$ – вектор біологічних властивостей фітопланктону, що мають вплив на швидкість накопичення біомаси; $\bar{X}_q$ – вектор чинників зовнішнього середовища, що має вплив на швидкість накопичення біомаси.

Поряд з процесом накопичення біомаси в популяції СЗВ частина біомаси відмирає і тому не може бути врахована під час вимірювання сухої біомаси у будь-який момент часу. З балансових міркувань суха вага біомаси фітопланктону на одиницю об'єму водного середовища в момент часу $(\tau + \Delta\tau)$ може бути записана у вигляді:

$$M(\tau + \Delta\tau) = M(\tau) + \Delta\mu - \Delta\Omega, \quad (2.46)$$

де $\Delta\mu$ – суха вага біомаси, що сформувалася за час $\Delta\tau$; $\Delta\Omega$ – суха вага відмерлої біомаси за час $\Delta\tau$.

Приріст нової біомаси відбувається, переважно, за рахунок фотохімічних процесів, які перебігають у пластидах, що містять пігментний апарат, і супроводжується поглинанням вуглекислоти із середовища. При цьому швидкість проходження процесу фотосинтезу значною мірою залежить від площі фотосинтезуючої поверхні та умов зовнішнього середовища, у яких відбувається процес, тобто:

$$\Delta\mu = m[L(\tau), \bar{X}_q(\tau)]\Delta\tau, \quad (2.47)$$

де m – приріст сухої біомаси за одиницю часу; $L(\tau)$ – площа поверхні фотосинтезуючого апарату за будь-який момент часу τ .

Щодо відмерлої біомаси, то її зручно подати у вигляді добутку деякої функції ω – відносної швидкості відмирання – на суху вагу біомаси. ω – це функція часу і залежить від віку організму та умов зовнішнього середовища. Функція ω визначається експериментально і стабільна для кожного виду. Тому

$$\Delta\Omega = \omega M \Delta\tau, \quad \omega = (\Delta\Omega / \Delta\tau) M^{-1}. \quad (2.48)$$

Отже, суха вага біомаси дорівнює:

$$M(\tau + \Delta\tau) = M(\tau) + \{m[L(\tau), \bar{X}_q(\tau)] - \omega[\tau, \bar{X}_q(\tau)] \cdot M(\tau)\} \Delta\tau. \quad (2.49)$$

Із фізіологічної точки зору процес накопичення біомаси є результатом двох процесів: фотосинтезу – утворення органічної маси під впливом фотосинтетичної активної радіації і дихання – витрати цієї біомаси на підтримку життєвих процесів в організмі. Інтенсивність процесу фотосинтезу залежить від низки чинників зовнішнього середовища: інтенсивності фотосинтетично активної радіації, концентрації CO_2 у середовищі, температури середовища, ступеня забезпеченості організму основними біогенними елементами живлення.

Дихання, відповідно до сучасних уявлень, складається з двох складових: дихання росту і дихання підтримки структурної біомаси. При цьому дихання росту залежить від інтенсивності фотосинтезу, а дихання підтримки пов'язане з біомасою організму. Отже, величина добового приросту біомаси складає [32]:

$$m = \varepsilon(\tilde{\Phi} - \bar{R}_1) - \bar{R}_2, \quad (2.50)$$

де m – добовий приріст біомаси на одиницю об'єму водного середовища за рахунок фотосинтезу; $\tilde{\Phi}$ – добова величина істинного фотосинтезу на одиницю об'єму водного середовища; $\bar{R}_1$ – добова величина дихання росту на одиницю об'єму водного середовища; $\bar{R}_2$ – добова величина дихання підтримки на одиницю об'єму водного середовища; ε – коефіцієнт, що показує, скільки одиниць сухої речовини можна отримати з вагової одиниці CO_2 , засвоєної фітопланктоном (теоретично приймається рівним $\varepsilon=0,67$).

Інтенсивність видимого фотосинтезу виражається залежністю:

$$F = \Phi - R = (1 - c_1)\Phi, \quad (2.51)$$

де Φ – інтенсивність істинного фотосинтезу одиниці площі поверхні фотосинтезуючого апарату; R – інтенсивність дихання росту одиниці площі поверхні фотосинтезуючого апарату, $R = c_1\Phi$; c_1 – коефіцієнт дихання росту.

Апроксимація функції, що описує зв'язок інтенсивності видимого фотосинтезу з інтенсивністю потрапляючої на фотосинтетичний апарат фотосинтетично активної радіації, має вигляд:

$$F = \frac{kbQ}{k+bQ}, \quad (2.52)$$

де Q – фотосинтетично активна радіація; k – максимально можлива інтенсивність фотосинтезу при $Q \rightarrow \infty$; b – квантовий вихід, тобто кількість квантів світла, що необхідне для асиміляції однієї молекули CO_2 .

Добова величина видимого фотосинтезу дорівнює:

$$\tilde{F} = \int_{\theta_c}^{\theta_z} F' d\theta, \quad (2.53)$$

де F' – миттєве значення видимого фотосинтезу на одиницю об'єму водного середовища; θ – часовий кут Сонця; z, c – відповідно момент заходу і сходу Сонця.

Як було сказано вище, у результаті процесу фотосинтезу утворюється органічна речовина, насамперед, у вигляді вуглеводів. Фонд вільних вуглеводів на кожному часовому кроці продукційного процесу являє собою баланс продуктів фотосинтезу і продуктів розпаду клітин (у результаті перенесення стресу або старіння), а також витрат на дихання:

$$\frac{dC_{lab}}{dt} = \Phi_0 + C_{hydr} - R_0, \quad (2.54)$$

де C_{lab} – фонд вільних вуглеводів; Φ_0 – маса продуктів фотосинтезу; C_{hydr} – маса вуглеводів, що утворюються під час розпаду речовини клітин; R_0 – витрати вуглеводів на дихання; t – час.

Витрати на дихання росту і підтримки моделюються з використанням концепції Мак-Крі [41] і з урахуванням зміни інтенсивності дихання в онтогенезі та під впливом температури середовища:

$$\frac{dR}{dt} = \alpha_R \left[C_G \frac{dm}{dt} + C_m m \varphi_R \right], \quad (2.55)$$

де C_G – коефіцієнт витрат на дихання росту; C_m – коефіцієнт витрат на дихання підтримки; α_R – онтогенетична крива дихання; $\frac{dm}{dt}$ – приріст біомаси фітопланктону; m – маса фітопланктону; φ_R – температурна крива дихання.

Отже, на сьогодні моделювання продукційних процесів гідроекосистем є важливою складовою прикладного аспекту – впровадження екологічних технологій щодо врегулювання евтрофікації водойм. Загалом, розробка технологічних рішень зі зниження біологічної продуктивності водних об'єктів залишається надзвичайно актуальним завданням екологічної безпеки.

2.4 Математичне моделювання біометаногенезу

Під час дослідженні процесів отримання біогазу з біомаси синьо-зелених водоростей слід розглядати процеси, що базуються на моделі росту популяції бактерій Моно, з урахуванням процесу відмирання, що задається рівнянням Колпікова [29, 30]. Швидкість утворення біогазу задавалася прямо пропорційною концентрації бактерій. Відповідна математична модель має вигляд:

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = \left(\frac{\mu_1 L}{a + L} - \frac{\mu_2 b}{b + L} - p \right) X \\ \frac{dL}{dt} = pL_o - pL - \frac{\beta \mu_1 L}{a + L} X \\ \frac{dV}{dt} = \gamma X(t) \end{cases} \quad (2.56)$$

із початковими умовами $X(0)=X_0$, $L(0)=L_0$, $V(0)=V_0=0$,

де X – концентрація бактерій, $\text{кг}/\text{м}^3$; L – концентрація поживних речовин субстрату, що засвоюються бактеріями, $\text{кг}/\text{м}^3$; V – вихід біогазу, м^3 ; μ_1 і μ_2 – максимально можливі відносні швидкості приросту та відмирання бактерій, сут^{-1} ; β – безрозмірний коефіцієнт засвоєння субстрату; p – відносна швидкість надходження субстрату, сут^{-1} ; γ – коефіцієнт швидкості перетворення поживних речовин субстрату на біогаз, $\text{м}^3/(\text{кг}/\text{м}^3 \text{ за добу})$; a і b – емпіричні коефіцієнти, $\text{м}^3/\text{кг}$.

При цьому передбачається, що інтенсивність перемішування дозволяє знехтувати просторовою неоднорідністю концентрацій, а також, що концентрація відповідних бактерій у вступнику-субстраті несуттєва. Тому третє рівняння можна розглядати незалежно від інших. Зручно ввести величину швидкості виходу біогазу [29, 30]:

$$w = \frac{dV}{dt} = \gamma X \quad (2.57)$$

Біогазова установка може працювати в різних режимах. У періодичному режимі відбувається одноразове наповнення метантенка і його повне спорожнення після завершення періоду ферментації. У безперервному режимі здійснюється безперервна подача нової порції субстрату і одночасно видалення переробленої порції субстрату.

У моделі (2.56) умова періодичного режиму подачі субстрату відповідає $p=0$, а безперервного режиму – $p > 0$. Відносна швидкість надходження субстрату визначається виразом:

$$p = \frac{1}{Q} \cdot \frac{dQ}{dt}, \quad (2.58)$$

де Q – об'єм субстрату в метантенку (з повним завантаженням метантенка об'єм субстрату дорівнює об'єму метантенка); dQ/dt – абсолютна швидкість надходження субстрату.

Отже, вихід біогазу слід обчислювати з урахуванням співвідношення $(0,30-0,33)N \text{ м}^3$ метану на 1 кг зниження значення ХСК. Оскільки біогаз містить частіш за все $\approx 60-70 \%$ метану і біля 25% оксиду вуглецю, то вихід біогазу можна розрахувати наступним чином – $0,5N \text{ м}^3$ метану = 1 кг ХПК. Як видно з усього вищеприведеного, CO_2 слугує не тільки джерелом вуглецю, але і кінцевим акцептором електронів при окисленні H_2 . Близько 90% використаного CO_2 відновлюється до CH_4 , що супроводжується синтезом АТФ, і тільки 10% або менше включається до речовин клітин. Фіксація CO_2 у автотрофних метаногенів відбувається за нециклічним ацетил-КоА-шляхом, що функціонує у ацетогенних еубактерій. Ключовою проміжною речовиною цього шляху є ацетил-КоА, який синтезується з двох молекул CO_2 [17].

Карбоксильна група утворюється в результаті відновлення фрагмента $-\text{COO}$ до CO , каталізованого СО-дегідрогеназою. Метильні і карбоксильні групи зв'язуються в реакціях трансметилування і транскарбоксилування з утворенням активованої оцтової кислоти. З ацетил-КоА в результаті відновного карбоксилування утворюється піруват і далі фосфоенолпірвіноградна і щавлевооцтова кислоти, які є попередниками амінокислот і цукрів. Шляхи фіксації CO_2 ацетогенними еубактеріями і метаногенів архей відрізняються коферментами і деякими проміжними реакціями. Екзогенний ацетат включається в конструктивний метаболізм через ацетил-КоА і далі до серії реакцій, що функціонують у відновлювальному циклі трикарбонових кислот. Замкнутості циклу перешкоджає відсутність ізоцитратдегідрогенази. Слід зазначити, що відновлення CO_2 до CH_4 вимагає перенесення восьми електронів. Утворені при цьому проміжні продукти залишаються пов'язаними з переносниками [17, 29, 31]. Відповідно, на *першому етапі* CO_2 зв'язується з переносником вуглецю з утворенням карбоксіпохідного (X_1-COOH), що відновлюється до формільпохідного (X_1-CHO).

Другий етап метаногенезу включає перенесення формільної групи на інший переносник (X_2), який проводить C_1 -групу через дві послідовних відновлювальних реакції до утворення метилпохідного (X_2-CH_3). На стадії утворення метиленпохідного (X_2-CH_2) до процесу метаногенезу включається екзогенний формальдегід. Речовини з метильними групами (CH_3OH , CH_3COOH , CH_3NH_2 й інші метиламіни – табл. 2.2), підключаються на рівні метилпохідних. У цей же момент відбувається розподіл напрямків анаболічних і катаболічних процесів. Функція X_2 у метаногенів подібна до функції тетрагідрофолату у лужних еубактерій.

На *третьому* – останньому – етапі метаногенезу метильні групи з переносників надходять на кофермент М (CoM-SH) з утворенням метил-КоМ. Далі відбувається його відновлення, що супроводжується розпадом комплексу і вивільненням CH_4 . Обидві реакції каталізуються метилредуктазою системою, яка є складним мультиферментним комплексом, до складу якого, крім ферменту, включається кофермент М і фактор F_{420} . Крім того, для активності такої системи необхідні АТФ, іони Mg^{2+} .

Один вуглецевий залишок приєднується до тетрагідрометаноптерину, після чого дегідратується і відновлюється до рівня формальдегіду або за участі F_{420} до молекулярного водню. Після цього відбувається ще одне відновлення, і отримана метильна група переноситься на СоМ. Метил-S-СоМ відновлюється коферментом В до метану за участі метил-СоМ-редуктази з утворенням метану, а також гетеросульфід коферментів В і М. Усі перелічені реакції є незворотними. Енергія накопичується при відновленні гетеросульфід мембранним ферментативним комплексом гідрогенази і гідродисульфід-редуктази [27].

Експериментальна установка для імітації процесу метаногенезу в дослідно-лабораторних умовах була змонтована і апробована в лабораторії біоенергетики кафедри природничих наук, удосконалена і запущена в експлуатацію на базі лабораторії кафедри біотехнології і здоров'я людини Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. У результаті проведення метаногенезу протягом 37 діб із 1 дм^3 неактивованого субстрату отримано $1,72 \text{ дм}^3$ біогазу (рис. 2.12) [17].

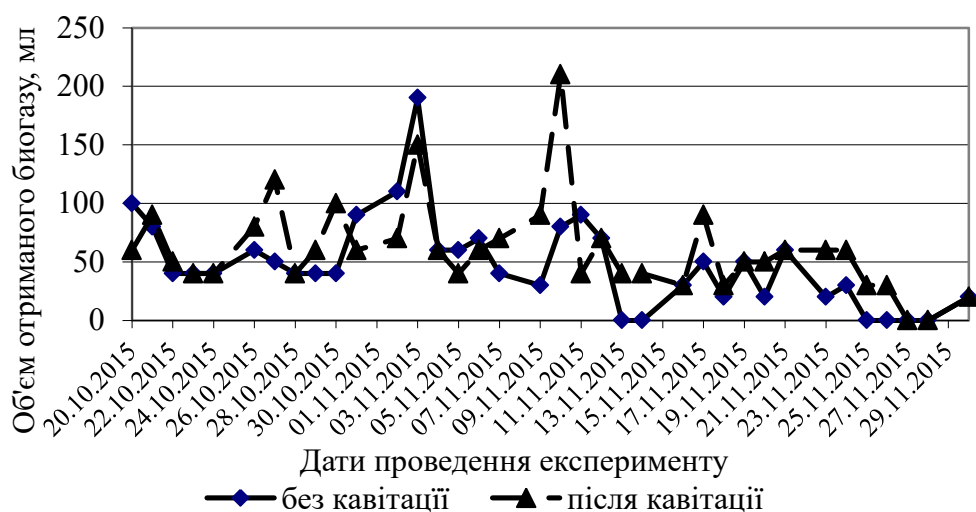


Рисунок 2.12 – Динаміка утворення біогазу із ціанобактерій

Установлено, що попередня кавітація сприяє збільшенню обсягу виділеного біогазу на 21,5 %. Ці зразки були проаналізовані на газовому хроматографі Кристал–2000 М (табл. 2.4) [17].

Таблиця 2.4 – Хімічний склад біогазу (%), утвореного з ціаней протягом листопада 2015 р.

№ п/п	Дата	CH ₄ +H ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	CO	H ₂ S	Інші
1	02.11	70,10	20,05	8,15	0,36	0,15	0,04	1,15
2	03.11	72,00	19,07	7,05	0,49	0,22	–	1,17
3	04.11	71,75	20,77	6,75	0,73	–	–	–
4	05.11	71,90	20,00	7,23	0,43	0,22	–	0,22
5	06.11	70,14	22,04	7,34	0,34	0,11	0,03	–
6	07.11	71,15	21,05	7,30	0,33	0,12	–	0,05
7	09.11	73,09	20,14	6,13	–	0,54	–	0,10
8	10.11	72,05	19,05	7,02	0,03	0,02	0,09	1,74
9	11.11	70,30	21,05	7,25	0,80	0,60	–	–
10	12.11	71,11	20,01	6,30	0,55	–	–	2,03
11	13.11	73,00	19,11	5,98	0,30	0,29	–	1,32
12	14.11	71,15	20,05	5,41	0,18	0,10	–	3,11
13	16.11	71,56	20,28	6,02	0,42	0,16	–	1,56
14	17.11	71,74	19,95	7,31	0,59	0,27	–	0,14
15	18.11	70,25	20,21	5,47	0,85	0,15	0,07	3,00
16	19.11	72,77	19,18	6,12	0,27	0,13	–	1,53
17	20.11	70,26	21,09	6,54	0,21	0,23	–	1,67
18	21.11	72,05	19,54	7,00	0,48	0,25	–	0,68
19	23.11	69,78	22,87	5,97	0,35	–	–	1,03
20	24.11	67,99	24,14	6,18	0,30	0,18	–	1,21
21	25.11	72,54	19,91	5,11	0,41	0,09	–	1,94
22	26.11	70,97	20,10	7,00	0,43	0,11	–	1,39
23	27.11	73,25	18,88	5,01	0,55	–	–	2,31
24	28.11	72,14	19,14	6,05	0,61	0,21	–	1,85
25	30.11	70,23	21,13	5,55	0,40	0,24	0,05	2,40
Σсеред.	–	71,33	20,35	6,45	0,42	0,18	0,01	1,26

У потоках газів або рідин перенесення речовини здійснюється як за рахунок безпосереднього зіткнення молекул і їх взаємодії (молекулярний перенос, який визначається законами мікрокінетики), так і за рахунок перенесення речовини частинками рідини – конгломератами молекул, – переміщаються від однієї точки середовища до іншої (вихрове перенесення, яке визначається законами макрокінетики).

Переважає вплив того чи іншого механізму визначається гідродинамічною обстановкою процесу. Механізм перенесення в межах кожної фази безпосередньо пов'язаний з гідродинамікою однофазного потоку, а механізм перенесення через поверхню розділу фаз – із гідродинамікою двофазного потоку. Тому під час макрперенесення речовини важливого значення набуває вихровий рух рідини, оскільки вихори є переносниками енергії і речовини в потоці. У процесі руху рідини відбувається зміна деяких фізичних величин, за якими можна оцінювати сам процес руху. Зміна фізичної величини в загальному випадку може відбуватися як у визначеній точці з часом (локальна зміна), так і під час переходу від однієї точки простору в іншу (конвективна зміна) [30, 40]. Якщо за зміну фізичної величини прийняти лінійну швидкість рідини і розглядати її в напрямку осі x , то локальна зміна

швидкості за проміжок часу $d\tau$ опишеться як $\frac{\partial w_x}{\partial \tau} d\tau$, а конвективна – при відстані dx як $\frac{\partial w_x}{\partial x} dx$. Похідна цієї фізичної величини за часом, яка одночасно враховує як локальну зміну за часом, так і конвективну за часом, має назву повної або субстанальної похідної цієї величини, яка визначає і форму запису:

$$\frac{Dw}{d\tau} = \frac{\partial w_x}{\partial \tau} \cdot \frac{d\tau}{d\tau} + \frac{\partial w_x}{\partial x} \cdot \frac{dx}{d\tau} + \frac{\partial w_x}{\partial y} \cdot \frac{dy}{d\tau} + \frac{\partial w_x}{\partial z} \cdot \frac{dz}{d\tau}, \quad (2.59)$$

або

$$\frac{Dw_x}{d\tau} = \frac{\partial w_x}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z}. \quad (2.60)$$

Перший доданок правої частини останнього рівняння є локальною похідною швидкості, взятої щодо осі x , сума інших трьох описує конвективну похідну швидкості. Рівняння, аналогічні рівнянню (2.60), можуть бути прописані для інших осей координат (y і z). Так, наприклад, якщо в потоці рідини відбувається зміна концентрації речовини, то відповідно вираз для повної похідної концентрації набуде вигляду [30, 40]:

$$\frac{Dc}{d\tau} = \frac{\partial c}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial c}{\partial x} + w_y \frac{\partial c}{\partial y} + w_z \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (2.61)$$

Під час несталоного руху швидкість і тиск у будь-якій точці залежать не тільки від координат, але і від часу. Залежність між силами, що діють у рідині, встановлюється у формі рівнянь руху рідини. Спочатку встановимо цей зв'язок для рідини, що рухається без тертя (ідеальна рідина) і знаходиться під дією сил тяжіння і тиску [30, 40]. Для осей x , y , z можна записати наступні рівняння Ейлера:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial p_x}{\partial x} &= \frac{\partial w_x}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} \\ -\frac{\partial p_y}{\partial y} &= \frac{\partial w_y}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_y}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_y}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_y}{\partial z} \\ -\gamma - \frac{\partial p_z}{\partial z} &= \frac{\partial w_z}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_z}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_z}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_z}{\partial z} \end{aligned} \quad (2.62)$$

У випадку метаногенезу або в придонному прошарку природних вод, або у відповідному метантенку під час отримання біогазу із біомаси синьо-зелених водоростей можна застосовувати для моделювання процесів рівняння Нав'є-Стокса для рідин, що не стискаються за умови неусталеного руху в'язкої рідини за всіма напрямками об'єму:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial p_x}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} \right) &= \rho \frac{Dw_x}{d\tau} \\ -\frac{\partial p_y}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 w_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_y}{\partial z^2} \right) &= \rho \frac{Dw_y}{d\tau} \\ -\gamma - \frac{\partial p_z}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 w_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2} \right) &= \rho \frac{Dw_z}{d\tau} \end{aligned} \quad (2.63)$$

Ці рівняння є математичною моделлю руху біомаси ціанобактерій або в товщі природних вод, або у метантенку. Утворену культуральну рідину інтенсивно перемішують. Однак, незважаючи на перемішування, культуральна рідина не є однорідною. По-перше, клітини мікроорганізмів можуть об'єднуватися, утворюючи агломерати; по-друге, неоднорідною є саме живильне середовище – у ньому можуть міститися дисперговані краплі погано розчинних вуглеводнів і бульбашки газу. Окрім того, неоднаковими можуть бути і розміри клітин. Під час моделювання періодичного процесу біосинтезу за неоднорідної біомаси вважається, що лімітуючий субстрат знаходиться в живильному середовищі в розчиненому вигляді, а біомаса, що завантажувється в апарат, є сукупністю окремих агломератів різної маси [30, 40].

2.5 Шляхи комплексної переробки синьо-зелених водоростей

Проблему якості природних вод, а, відповідно, і якості води, яка подається в системи водопостачання населених місць, можна розв'язати з одного боку, на рівні зміни загальної схеми водопідготовки в точках водозабору і розширення номенклатури параметрів, що підлягають контролю з боку санепідемстанцій, з іншого боку – на рівні регулювання режиму скиду вод з Кременчуцького водосховища (рис. 2.13).

Перспективним методом боротьби з «цвітінням» природних вод є використання різного роду біологічних препаратів, одним з яких є біопрепарат ПондТріт, вироблений у США компанією «Biogreen-planet», ефективний у процесі експлуатації. ПондТріт є концентратом бактерій, які також включають азот і фосфор до свого харчового циклу подібно СЗВ.

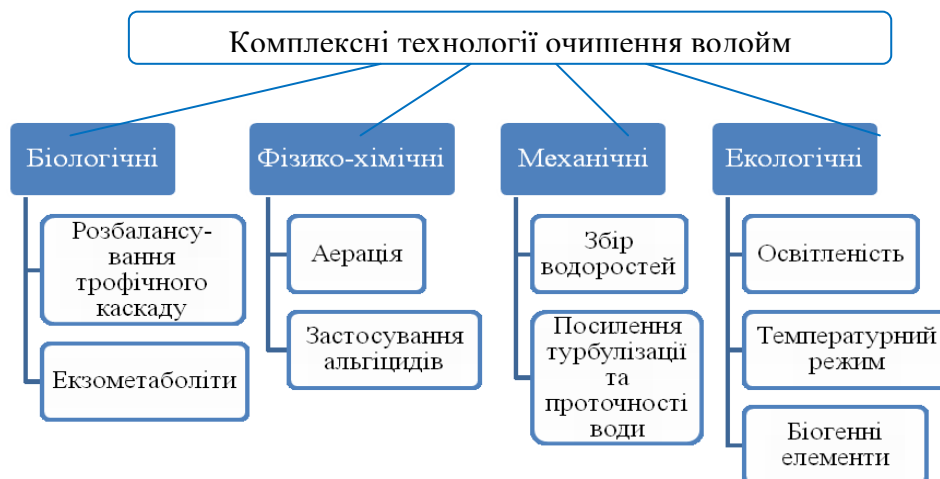


Рисунок 2.13 – Методи зниження «цвітіння» води

Активно поглинаючи ці елементи, бактерії, що входять до складу ПондТріт, переробляють ще й аміак, сечовину, нітрити та нітрати, позбавляючи, тим самим, поживних речовин своїх конкурентів. У процесі застосування цього біопрепарату нормалізується біохімічний склад води, зникає неприємний запах, блокується, а потім знижується розмноження синьо-зелених водоростей, ряски і твані, вода стає прозорою, і в ній знижується кількість токсичних речовин, шкідливих для мешканців водойми.

Окрім того, на світовому ринку відомий препарат компанії BioPools для знищення СЗВ. Доведено, що в процесі водопідготовки з використанням озонування і хлорування СЗВ гинуть, але вони викидають в воду діоксин, 90 % якого надходить в організм з їжею і водою. Сполуки фосфору у воді мають бути відсутніми. Однак з нинішніми засобами очищення відпрацьованих вод до них додаються СПАР, що містять у своїй структурі фосфор. Тому очищення вод можливе лише біотехнологічним шляхом.

Проблему звільнення водойм від надлишку СЗВ слід розглядати з утилітарною точки зору, тобто як природний продуцент біомаси, що містять цінні речовини для галузей: харчової, кормової, медичної, фармацевтичної, парфумерної, сільсько- і лісгосподарської [17], технічної. Однак необхідно зазначити, що однією з причин різкого погіршення якості води штучних водойм, особливо під час їх «цвітіння», є токсична дія СЗВ, викликана їх токсинами, – це алкалоїди, поліпептиди і птеридин. Їх вплив сприяє масовій загибелі гідробіонтів, водоплавної птиці і домашніх тварин [43–47].

Головним із чинників, що обумовлюють «цвітіння» водойм, є активність Сонця. Зв'язування сонячної енергії в біомасі під час рослинного фотосинтезу є одним з найважливіших джерел енергії, що самовідтворюється. Із використанням енергії, що отримана в процесі фотосинтезу, рослини як продукт обміну речовин синтезують макромолекули. До продуктів вторинного біологічного забруднення води в результаті біодеградації фітомаси СЗВ відносять також парникові гази – карбон (IV) оксид і метан.

Відомо [17], що в закритій літоралі виділяються два літніх максимуми утворення CH_4 , обумовлені сезонними потоками органічної речовини. Перший спостерігається під час літніх спалахів масового розвитку фітопланктону, а другий – наприкінці вегетації вищих водних рослин у межах $(1,17-5,21) \cdot 10^{-6} \text{ дм}^3 \text{ CH}_4/\text{дм}^3$ за добу. У цей період водна товща збагачується метаном у кількості $(0,9-12,6) \cdot 10^{-6} \text{ дм}^3 \text{ CH}_4/\text{дм}^3$ [17]. Мікробіологічні процеси метаноутворення у водосховищах відбуваються повсюдно, але з різкими просторово-часовими коливаннями, з продуктивністю $0,01-24 \cdot 10^{-6} \text{ дм}^3 \text{ CH}_4/\text{дм}^3$ за добу. Витрата кисню при цьому досягає 10 % БПК₁, а органічного карбону – $(3,5-9,7) \cdot 10^{-6}/\text{дм}^3$ за добу [17].

Отже, вилучення біомаси СЗВ з водосховищ дніпровського каскаду, які «цвітуть», забезпечить виконання Україною умов Кіотського протоколу Рамкової конвенції ООН зі зміни клімату (Ріо-де-Жанейро, 1992) [48], а також приєднання до Директиви 2000/60/ЄС Європейського Парламенту і Ради «Про встановлення рамок діяльності Співтовариства у сфері водної політики» (Брюссель, 2000) [49]. З цієї точки зору є досить ефективною в масштабах України реалізація цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Біомаса як паливна сировина» [50]. З цієї точки зору ефективною в масштабах України є реалізація цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Біомаса як паливна сировина» [50]. Під час анаеробного розпаду в біогазових установках біомаса СЗВ може з високою ефективністю перетворюватися в метан і карбон (IV) оксид так, що до 80 % енергії, що знаходиться в рослинах, переводиться в метан.

Процес отримання біогазу, за різними літературними джерелами, розбивають на 3–5 стадій. У природних водах є певна кількість органічних речовин. Так, наприклад, виявлено [26] вміст аміносполук техногенно-природного походження у водах Кременчуцького та Дніпродзержинського водосховищ. В анаеробних умовах, що створені для біоконверсії біомаси синьо-зелених водоростей, кооперація мікроорганізмів є однією з найважливіших умов тому, що окремі члени асоціації мікроорганізмів не можуть використовувати хімічно стійкі речовини саме внаслідок неможливості здолати енергетичні бар'єри.

Аміноароматичні речовини можуть використовуватися мікроорганізмами як джерело Карбону та енергії [51–53]. Зазвичай, використання аміноароматичних речовин у класичній схемі розкладу буде містити певні зміни на початкових стадіях. Установлено [5], що цей процес включає наступні стадії: стадії трансформації, деароматизації, зброжування лінійних

продуктів, стадія споживання жирних кислот і спиртів синтрофними мікроорганізмами, облігатними відновниками протонів гідрогену з утворенням ацетату та водню і стадія утворення біогазу. Із метаногенного співтовариства, яке активно розкладає аміноароматичні сполуки, були виділені мікроорганізми, що стоять на різних етапах трофічного ланцюга використання аміноароматичних речовин [5]. Зі стабільних метаногенних асоціацій були виділені чисті культури бактерій, що беруть участь у перших стадіях розкладу аміноароматики метаногенним співтовариством (рис. 2.14): штам WA₁ належить до виду *Citrobacter freundii* і штам *Pseudomonas aeruginosa* ASA₂ [5, 7].

Загальний процес біотрансформації ароматичних аміносполук можна подати у такому вигляді:

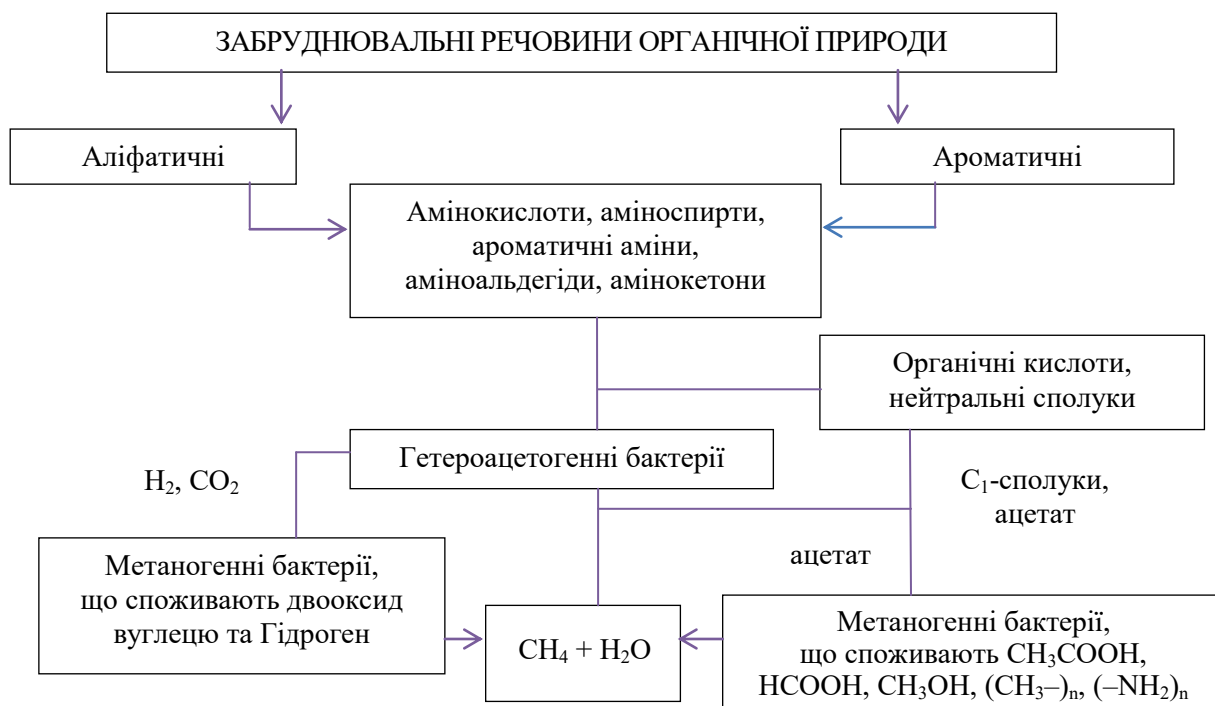


Рисунок 2.14 – Шляхи біодеградації субстрату синьо-зелених водоростей у процесі метаногенеза

Таким чином, з'являється можливість отримання з біомаси СЗВ (і/або інших гідробіонтів) максимально можливої кількості енергії, корисних для людини речовин, і таким способом вирішити проблему негативних наслідків «цвітіння» поверхневих водосносних горизонтів. Шляхи вирішення цього завдання в цілому приведені на схемі комплексної переробки водоростевої біомаси (рис. 2.15).

Кожен із запропонованих етапів є способом або методом, що належить до екологічної або енергетичної галузей біотехнології, мікробіологічної або хімічної промисловості, лісового та сільського господарства. Слід зазначити, що СЗВ становлять інтерес для медицини, фармакології, косметології та парфумерної промисловості, оскільки є потенційним джерелом хромопротеїдів (складних забарвлених білків, що змінюють свій колір залежно від спектра поглинання), в тому числі фікобіліпротеїдів (червоних і синіх пігментів).

Із СЗВ можна виділити також гемопротеїди, флавопротеїди і фікобіліни. Пігменти, що додаються до косметичних композицій, покращують тканинне дихання шкіри, сприяючи її омолодженню. Особливу увагу привертають гіалуронова і глюкоуронова кислоти. Їх синтез є дуже складним з хімічної точки зору, тому СЗВ є цінним джерелом цих сполук. Їх легко виділити із залишкової сухої біомаси водно-спиртовою екстракцією з наступною перекристалізацією при температурах не вище 40–50 °С.

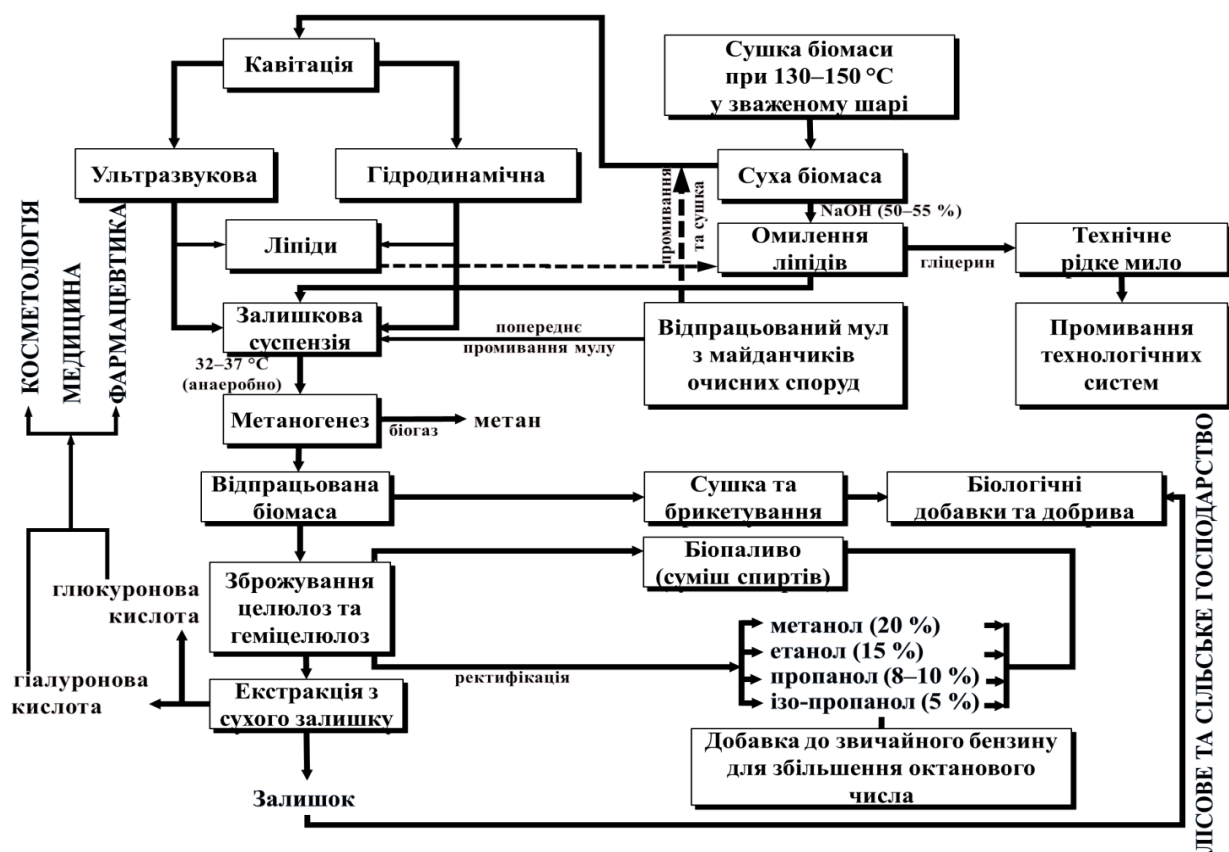


Рисунок 2.15 – Біотехнологічні шляхи комплексної переробки синьо-зелених водоростей та галузі застосування її продуктів

Таким чином, вивчення фізико-хімічних закономірностей утворення біогазу із синьо-зелених водоростей та побічних процесів дозволяє розробити технологічні описи процесу, вибрати конструкційне обладнання та шляхом розрахунків матеріального та теплового балансів оптимізувати процес загалом.

Протягом 2015–2016 рр. у Кременчуцькому національному університеті імені Михайла Остроградського було технологічно досліджено можливості одночасної переробки біомаси з різних природних джерел утворення (рис. 2.16). Запропонована схема передбачає періодично-безперервне отримання біогазу як із біомаси СЗВ, так і з твердих і рідких відходів техно- й агрогенної діяльності, зокрема зі стічних вод підприємств кондитерської, м'ясо-молочної, фармацевтичної, хімічної, нафтохімічної галузей промисловості. За необхідності, до рідких відходів або біомаси ціанобактерій можна додавати восени сухе опале листя, зібране з озелених територій населених пунктів, яке заборонено зпалювати, що сприятиме збільшенню об'ємів отримання біогазу під час застосування не тільки мезофільних, але й термофільних метаногенних співтовариств.

Список літератури

1. Горев Л. Н. Естественнo-экономические основы оптимизации экосред: в 3-х кн. Кн. 2 / Горев Л. Н., Дорогунцов С. И., Хвесик М. А. – К. : Лыбидь, 1994. – 240 с.
2. Алмазов А. М. Гидрохимия Днепра, его водохранилищ и притоков / Алмазов А. М., Денисова А. И., Майстренко Ю. Г. [и др.]. – К. : Наукова думка, 1967. – 210 с.
3. Владимирова К. С. Мелководья Кременчугского водохранилища / Владимирова К. С., Зимбалева Л. Н., Пикуш Н. В. [и др.]. – К. : Наукова думка, 1979. – 284 с.
4. Дубняк С. С. Аналіз існуючих підходів до районування водосховищ та пропозиції по його удосконаленню / С. С. Дубняк // Гідрологія, гідрохімія, гідроекологія : науковий збірник. – К. : Ніка-Центр, 2001. – Т. 2. – С. 295–302.
5. Литовченко И. В. Проблемы и перспективы анаэробной микробиологической конверсии аминокислот в биогаз / Литовченко И. В., Макаренко К. В., Стручалина Т. И. – Фрунзе : Илим, 1990. – 20 с.
6. Никифоров В. В. Химическая биология метаногенеза синезеленых водорослей и положительные эффекты их утилизации / В. В. Никифоров, Т. Ф. Козловская, С. В. Дегтярь // Екологічна безпека. – 2008. – № 2/2008 (2). – С. 83–91.
7. Таштаналиев А. С. Биodeградация отходов микробиологического синтеза аминокислот в анаэробных условиях / А. С. Ташналиев, Т. И. Стручалина // Проблемы и перспективы развития химии и химических технологий в Кыргызстане. – Бишкек : Илим, 2001. – С. 260–265.
8. Приймаченко А. Д. Фитопланктон и первичная продукция Днепра и днепровских водохранилищ / А. Д. Приймаченко. – К. : Наукова думка, 1981. – 278 с.
9. Сиренко Л. А. Биологически активные вещества водорослей и качество воды / Сиренко Л. А., Козицкая В. Н. – К. : Наукова думка, 1988. – 256 с.
10. Никифоров В. В. Гидробионты как новый субстрат для получения клар-газа / В. В. Никифоров, Т. Ф. Козловская, С. В. Дегтярь // Екологічна безпека. – 2008. – № 3 (3). – С. 28–30.
11. Сиренко Л. А. «Цветение» воды и евтрофирование / Сиренко Л. А., Гавриленко М. Я. – К. : Наук. думка, 1978. – 232 с.
12. МакКинерни М. Основные принципы анаэробной ферментации с образованием метана / МакКинерни М., Брайант М. // Биомасса как источник энергии. – М. : Мир, 1985. – С. 246–265.
13. Панцхава Е. С. Биохимия метаногенеза / Е. С. Панцхава // Успехи биологической химии. – 1985. – Т. 26. – 169 с.
14. Безматерных Д. М. Водные экосистемы : состав, структура, функционирование и использование : учебное пособие / Безматерных Д. М. – Барнаул : Издательство Алтайского государственного университета, 2009. – 97 с.
15. Сиренко Л. А. Активность солнца и «цветение» воды / Л. А. Сиренко // Гидробиологический журнал. – 2002. – Т. 38. – № 4. – С. 3–9.
16. Гусев М. В. Микробиология / Гусев М. В., Минеева Л. А. – М. : Изд-во МГУ, 1985. – С. 352–360.
17. Nykyforov V. The biotechnological ways of blue-green algae complex processing / Nykyforov V., Malovanyu M., Kozlovs'ka T., Novokhatko O., Digtar S. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – No. 5/10 (83). – PP. 11–18.
18. Линькова Ю. В. Деструкция аминокислотных веществ анаэробными сообществами : дисс. ... канд. биол. наук : 03.02.03 / Линькова Юлия Валерьевна. – М. : МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. – 170 с. – Режим доступа : <http://www.dissercat.com/content/destruktsiya-aminoaromaticheskikh-veshchestv-anaerobnymi-mikrobnymi-soobshchestvami#ixzz4WsEmTp-wU>.
19. Литовченко И. В. Проблемы и перспективы анаэробной микробиологической конверсии аминокислот в биогаз / Литовченко И. В., Макаренко К. В., Стручалина Т. И. – Фрунзе : Илим, 1990. – 20 с.
20. Хмеленина В. Н. Синтез полисахаридов *Methylococcus capsulatus* в различных условиях культивирования / Хмеленина В. Н., Гаязов Р. Р., Сузина Н. Е. [и др.]. // Микробиология. – 1992. – № 61. – С. 404–410.

21. Ратушная М. Я. О химическом составе некоторых синезелёных водорослей / М. Я. Ратушная, Л. В. Косенко, А. С. Кириллов, В. С. Сокода // Микробиология. – 1967. – Т. 29, № 1. – С. 3–33.
22. Чань Динь Тоай, Биогенез метана : Итоги науки и техники. Биотехнология / Чань Динь Тоай, Хлудова М. С., Панцхава Е. С. – М. : ВИНТИ, 1983. – С. 151–194.
23. Мальованый М. Природоохранные и энергетические аспекты биотехнологии утилизации цианобактерий как эколого-экономический императив устойчивого развития / М. Мальованый, В. Никифоров, Е. Харламова, А. Синельников // The international journal Sustainable development. – Varna, 2015. – No. 1 (22). – PP. 4–9.
24. Дігтяр С. В. Фізико-хімічні умови процесу переробки органічної маси ціаней / Дігтяр С. В., Пасенко А. В., Шлик С. В. // XXIII Міжнародна науково-практична конференція молодих учених і спеціалістів «Актуальні проблеми життєдіяльності суспільства». – Кременчук, 2016. – С. 357.
25. Дігтяр С. Експериментальний синтез біогазу на основі біомаси ціаней / С. Дігтяр, А. Пасенко, Д. Пасенко // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства». – Тернопіль, 2016. – С. 262.
26. Фізико-хімічна біологія метаногенезу гідробіонтів на прикладі ціанобактерій : звіт про НДР, № держреєстрації 0108U002170 / Никифоров В. В., Луговой А. В., Елизаров А. И., Елизаров М. А., Козловська Т. Ф., Дігтяр С. В. – Кременчук : КНУ, 2010. – 94 с.
27. Никитин М. Возможный сценарий происхождения жизни от органического бульона до современной клетки. Часть 3 / Никитин М. – Режим доступа : http://scorcher.ru/theory_publisher/show_art.php?id=577
28. Malovanyy, M., Nykyforov, V., Kharlamova, O., Synelnikov, O. (2015), «Mathematical model of the process of synthesis of biogas from blue-green algae», *Ecological Safety*, no. 1 (19), pp. 58–63.
29. Королев С. А. Исследование стационарных решений и оптимизации параметров математической модели метаногенеза / С. А. Королев, Д. В. Майков, И. Г. Русяк // Вестник Томского государственного университета. Серия Математика и механика. – 2012. – № 3 (19). – С. 15–21.
30. Дворецкий Д. С. Компьютерное моделирование биотехнологических процессов и систем / Дворецкий Д. С., Дворецкий С. И., Муратова Е. И., Крамов А. А. – Тамбов : Издательство Томского государственного технического университета, 2005. – 80 с.
31. Gerber, M. (2008), «An analysis of available mathematical models for anaerobic digestion of organic substances for production of biogas», Ruhr-Universitat Bochum. – URL: http://www.ruhr-uni-bochum.de/thermo/Forschung/pdf/IGRC_Full_Paper_Paris.pdf
32. Пасенко А. В. Основні підходи до математичного моделювання біологічної продуктивності ціаней як сировинної бази біоконверсії / А. В. Пасенко, О. В. Новохатько, Т. Ф. Козловська, С. В. Дігтяр, О. О. Никифорова // Екологічна безпека. – 2016. – № 2/2016 (22). – С. 118–127.
33. Шарафутдинова Г. Ф. Первичная продукция, как важный параметр мониторинга поверхностных вод, на примере озер Карельского перешейка / Г. Ф. Шарафутдинова // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. – СПб. : РГПУ им. А.И. Герцена, 2012. – № 153 (2). – С. 129–134.
34. Трифонова И. С. Влияние климатических изменений и эвтрофирования на динамику планктонных популяций мезотрофного озера / И. С. Трифонова. – СПб., 2003. – 123 с.
35. Щербак В. І. Методи досліджень фітопланктону / В. І. Щербак // Методичні основи гідробіологічних досліджень водних екосистем. – К., 2002. – С. 41–47.
36. Хижняк М. І. Методологія вивчення угруповань водних організмів / М. І. Хижняк, М. Ю. Євтушенко. – К. : Український фітосоціологічний центр, 2014. – 269 с.
37. Шелутко В. А. Методы обработки и анализа гидрологической информации / В. А. Шелутко. – СПб., 2007. – 192 с.

38. Лаврик В. І. Методи математичного моделювання в екології / В. І. Лаврик. – К. : Видавничий дім «КМ Академія», 2002. – 203 с.
39. Авдин В. В. Математическое моделирование экосистем / В. В. Авдин. – Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 80 с.
40. Меншуткин, В. В. Искусство моделирования (экология, физиология, эволюция) / В. В. Меншуткин. – Петрозаводск–Санкт-Петербург, 2010. – 416 с.
41. (1981), «Sahm: Biologieder Methanbildung», *Chem.-Ing. Tech.*, vol. 53, no. 11, s. 854–863.
42. Digtar, S. (2016), «Qualitative and quantitative characteristics of biogas of cyanea organic mass», *Environmental Problems*, Lviv Polytechnic Publishing House, Lviv, vol. 1, no. 2 (2), pp. 149–153.
43. Rajeshwari, K.R., Rajashekhar, M. (2011), «Biochemical composition of seven species of cyanobacteria isolated from different aquatic habits of Western Ghats, Southern India», *Brazilian archives of biology and technology*, vol. 54, no. 5, pp. 1–8.
44. Musssnug, J.H., Klassen, A., Schluter, A., Kruse, O. (2010), «Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept», *J. Biotechnol.*, vol. 150, pp. 51–56.
45. Hoiczyk, E., Hansel, A. (2000), «Cyanobacterial cell walls: news from an unusual prokaryotic envelope», *Journal of bacteriology*, vol. 82, no. 5, pp. 1191–1199.
46. Da Ros, P.C.M., Silva, C.S.P., Silva-Stenico, M.E. et al. (2013), «Assessment of chemical and physico-chemical properties of cyanobacterial lipids for biodiesel production», *Marine drugs*, no. 11 (7), pp. 2365–2381.
47. Ehimen, E.A., Sun, Z.F., Carrington, C.G. et al. (2011), «Anaerobic digestion of microalgae residues resulting from the biodiesel production process», *Appl. Energ.*, vol. 88, no. 10, pp. 3454–3463.
48. Рамочная конвенция ООН по изменению климата (Рио-де-Жанейро, 1992) [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/climate_framework_conv.shtml
49. Директива 2000/60/ЕС Европейского Парламента и Совета «Об установлении рамок деятельности Сообщества в области водной политики» (Брюссель, 2000) – Режим доступа : http://search.ligazakon.ua/l_doc2.nsf/link1/MU00298.html
50. Целевая комплексная программа научных исследований НАН Украины «Биомасса как топливное сырье». – Режим доступа: http://search.ligazakon.ua/l_doc2.nsf/link1/MU00298.html
51. Титко Р. Відновлювальні джерела енергії / Р. Титко, В. Калініченко. – Варшава-Краків-Полтава, 2010. – 533 с.
52. The Kingfisher Science Encyclopedia Kingfisher Kingfisher Publication Plc New Penderel House 283–288 High Holborn London WC1V7HZ.
53. Magdalena Rogulska (2005), «Stan obecny i kierunki rozwoju energetycznego wykorzystania biomasy w Polsce», referat z konferencji «Zrównoważone systemy energetyczne», October 12–14, Zakopane.

3 БІОКОНВЕРСІЯ СИНЬО-ЗЕЛЕНИХ ВОДОРОСТЕЙ ТА РЕЗУЛЬТАТИ БІОТЕСТУВАННЯ ВІДПРАЦЬОВАНОГО СУБСТРАТУ

Процеси евтрофікації в каскаді дніпровських водосховищ набули останнім часом загрозливих масштабів. Зокрема це стосується і Дніпродзержинського водосховища – найменшого з розташованих на Дніпрі. Прямим наслідком надмірної евтрофікації можна вважати так зване «цвітіння» води – інтенсивний розвиток мікрроводоростей, що відбувається за певних сприятливих умов і має вибухоподібний характер. Разом з тим зростає сапробність водойми, тобто ступінь насиченості води продуктами розкладу органічних речовин. Основна частка надлишкової біомаси у верхів'ї Дніпродзержинського водосховища при цьому припадає на типовий α -мезосапробний вид синьо-зелених водоростей (ціанобактерій) – *Microcystis aeruginosa* Kütz. Kütz. Улітку ним може бути охоплено до 85–90 % акваторії. Про це свідчать як результати останніх оригінальних мікробіологічних досліджень [1, 2], так і огляд низки літературних джерел, із яких видовий склад місцевої мікроальгофлори та зміни в ньому можна простежити із часів побудови водосховища до наших днів [3–5].

Посилення темпів евтрофікації тісно пов'язане з інтенсифікацією сільського господарства. Як відомо, цей процес зумовлений підвищенням норм і об'єму добрив, що вносяться. Разом із цим посилюється й приток біогенних елементів у водні об'єкти [6]. Огляд літературних джерел дозволяє дійти висновку, що найінтенсивніші та найфундаментальніші біологічні дослідження акваторії Середнього Дніпра та прилеглих територій проводилися в період 1950–60-х років ХХ століття. Цей факт легко пояснюється будівництвом на зазначеній території протягом цього періоду часу потужного каскаду водосховищ. Так, спостереження за сезонною динамікою чисельності і біомаси водоростей у Дніпродзержинському та Кременчуцькому водосховищі свідчать, що середня чисельність водоростей у різні сезони 1966–1979 рр. коливалася у межах 2–160 млн кл./л, а біомаса – 6–137 г/м² чи 1,4–25 г/м³, причому з 1963 по 1969 р. біомаса фітопланктону у водосховищі збільшилася приблизно у 4–5 разів – з 5,3 до 18–20 г/м³.

За вегетаційний період 1980–1987 рр. середня чисельність водоростей коливалася від 1,2 до 210 млн кл./л, а біомаса – від 0,9 до 30 г/м³. Найнижчі показники характерні для весни й осені, найвищі – для літа. Так, наприклад, середня по водосховищу біомаса водоростей восени 1986 р. складала 1–3 г/м³, весною 1987 р. – 2–3, улітку – 12–17 г/м³. У плямах «цвітіння» синьо-зелених водоростей їх біомаса збільшувалася до 40–125 г/м³, а іноді й вище. Улітку 1986 р. на верхній ділянці водосховища, у районі водозабору каналу Дніпро–Донбас, у плямах «цвітіння» середня біомаса водоростей коливалася від 50 до 250 г/м³.

Багаторічні спостереження за біомасою фіто- та зоопланктону дозволили деяким авторам вивести пряму залежність її коливання від кліматичних чинників, серед яких перше місце посідають кількість опадів і температурний режим. Саме таких висновків дішли у своїх роботах А. І. Денисова й А. Д. Приймаченко [7]. Отже, розповсюдження фітопланктону по горизонталі й вертикалі водосховища нерівномірне і залежить від пори року, ділянки, метеорологічних умов і біологічних особливостей домінуючої групи водоростей. Улітку чисельність і біомаса фітопланктону помітно збільшуються від верхніх ділянок водосховища до греблі: від 0,063 до 45,500 млн. кл./л й від 0,6 до 23,0 г/м³ відповідно. На частину синьо-зелених водоростей, які за штильових умов концентруються у поверхневому горизонті води, припадає 80–90 % біомаси. Сумарна продукція фотосинтезу фітопланктону у стовпі води визначена за 1966–1979 рр. складає 3,5 г О₂/м². Сумарна за вегетаційний період валова первинна продукція складає близько 2500 ккал/м², що характерно для евтрофних водойм.

Багаторічний скид забруднюючих речовин у водосховища Дніпровського каскаду, зокрема у Дніпродзержинське, призвів до незворотних змін у цих екосистемах. Токсичні речовини техногенного походження у значних кількостях сконцентрувалися у донних відкладеннях, що спричинило вторинне забруднення водоймищ, сприяло зміні органолептичних властивостей води, видового складу альгофлори, у якій почали домінувати

СЗВ. Продукти їх життєдіяльності також зробили свій внесок у погіршення здатності до самоочищення водоймища та у перевищення рівнів забруднення гранично допустимих значень [8]. Так, у літній період 2001 року у верхів'ї Дніпродзержинського водосховища, зокрема в околицях міста Кременчука, спостерігалися до того не властиві для даної екосистеми зміни якості води, що спричинили масову загибель гідробіонтів та суттєве погіршення якості вихідної води [9].

Регіон, де розташований каскад Дніпровських водосховищ, за своїм промислово-індустріальним потенціалом можна охарактеризувати як досить потужний та з відносно високим рівнем урбанізації. Це, з одного боку, створює потребу великої кількості людей у водопостачанні належної якості, а з іншого – загострює проблему забруднення навколишнього середовища, зокрема гідросфери. Побутові каналізаційні та промислові стоки підприємств таких крупних населених пунктів, як Світловодськ, Комсомольськ і Кременчук, що розміщуються на берегах цього водосховища, постійно роблять свій «внесок» токсичних речовин у води Дніпра. Час від часу ускладнюють екологічну ситуацію і промислові осередки, що розташовані вище за течією на берегах Кременчуцького та інших водосховищ.

3.1 Отримання метану з біомаси синьо-зелених водоростей

Частково розв'язати чи хоча б знизити гостроту екологічних проблем, пов'язаних із «цвітінням» водосховищ, може примусове вилучення зайвої органічної речовини з водних екосистем з подальшою її біоконверсією. Широкий спектр застосування надлишкової біомаси ціанобактерій, що утворюється під час «цвітіння» водойм, зумовлений головним чином наявністю в її хімічному складі компонентів, які можуть бути використані як безпосередньо у багатьох галузях промисловості, так і задіяні у біотехнологічних процесах. Зокрема, перспективним убачається залучення концентрованої органічної речовини для отримання біогазової суміші та інших енергетичних продуктів.

Відповідні технології вже пройшли апробацію в лабораторних умовах, що підтверджено відповідними патентами та рядом публікацій у вітчизняних і закордонних наукових виданнях [10, 11]. Наразі розробляються проекти впровадження промислового виробництва енергетичних газових і рідких сумішей в умовах підприємств сільськогосподарської та переробної галузі, а також приватних фермерських господарств. У межах програми комплексних досліджень щодо перспектив використання органічної речовини ціанобактерій у біоенергетиці було проведено аналіз хімічного складу первинної біомаси, суміші газів, отриманої в результаті її анаеробного зброджування, а також кінцевого відпрацьованого субстрату.

Для дослідження властивостей органічної речовини ціаней у верхів'ї Дніпродзержинського водосховища в межах міста Кременчук було проведено відбір водяного концентрату загальною масою близько 10 кг. Видовий склад і чисельність клітин у відібраному субстраті визначався за допомогою камери Горяєва, світлового мікроскопа Ningbo Shengheng XS–3330 з відеонасадкою *micro med* і комп'ютерної програми для обробки зображень «ISCapture». Для цього краплину з клітинами ціаней із згущення розміщували в центрі камери і накривали спеціальним покривним склом, ретельно притираючи його по краях камери до появи ньютонівських кілець. При цьому товщина шару рідини у камері над сіткою відповідала 0,1 мм, а об'єм камери близько 1 мм³. Кожен дрібний квадрат обмежує об'єм рідини в 1/4000 мм³.

Підрахунок клітин у камері починався через 3–5 хвилин після її заповнення, коли клітини осідали і розташовувалися в одній площині. Після цього здійснювали підрахунок у 20 малих квадратах, переміщуючи їх по діагоналі. Для досягнення результату з достатнім ступенем достовірності з досліджуваної наважки мікроорганізмів брали по 3–4 проби для монтажу камери. Мікроскопіювання водоростевих колоній зі збільшенням у 160 разів

показало, що чисельність *Microcystis aeruginosa* в зразках перевищує 1 млн кл./см³ (с. 16: рис. 3.1).

Для отримання сухого залишку рідкий концентрат експонувався протягом 96 годин за середньодобової температури +28°C. Сушка здійснювалася у неглибоких плоскодонних кюветах об'ємом від 0,5 до 1,5 дм³. В результаті були отримані наважки сухої маси в середньому 18 г із 1 дм³ природного концентрату, що дозволяє віднести ділянку водойми, де були відібрані проби, до п'ятого класу цвітіння, як гіперцвітучу [2]. З метою визначення вмісту мінеральних речовин наважки масою 10 г в отриманій сухій масі було здійснено спалювання трьох наважок масою 10 г у муфельній печі ПМ-8 за температури 800 °C протягом 40 хвилин. Після повного згоряння органічних речовин маса наважок склала 1,7, 2,0 і 2,0 г відповідно (у середньому 19 % сухої маси).

Дослідна установка для імітації процесу метаногенезу в промислових умовах уперше була змонтована і апробована в лабораторії біоенергетики кафедри природничих наук, змодельована і запущена в експлуатацію на базі лабораторії кафедри біотехнології і здоров'я людини КрНУ. Експеримент проводився в термостаті електричному сухоповітряному ТС-80М за температури +30°C.

Під час експерименту були використані дві проби біомаси ціаней (V=0,5 л), відібрані в межах міста у Дніпродзержинському водосховищі (біля басейну «Нептун») у вересні 2015 року. Спираючись на дані цілого ряду досліджень [13, 14], якими встановлено ефективність застосування попередньої обробки біомаси ціанобактерій за допомогою гідромеханічних методів, одна із проб спочатку була піддана процедурі механічної кавітації протягом 7,5 хвилин. За добу після початку експерименту була зафіксована емісія перших об'ємів біогазу, який збирався у відповідних мірних циліндрах способом «водяного затвору». Насамкінець, за весь час експерименту, поки виділявся газ, із 1 дм³ некавітованого субстрату було отримано 3,44 дм³ біогазової суміші (протягом 37 діб), а з такого самого об'єму субстрату, але підданого кавітації – відповідно 4,38 дм³ (42 діб), що більше на 21,5 %. Ці зразки були піддані аналізу за допомогою газового хроматографа Кристал-2000М, на підставі чого був визначений хімічний склад газової суміші, а також її густина і теплота згоряння. Якісно-кількісні характеристики газових сумішей, які утворилися в результаті біоконверсії органічної речовини ціанобактерій, не залежно від того, чи піддавалася вона попередній кавітації чи ні, принципових відмінностей не мали.

Абсорбційний аналіз отриманих зразків біогазу виявив наявність середньоарифметичних кількостей сум метану (CH₄) і водню (H₂) – 71,33 % (табл. 2.4, с. 16: рис. 3.2, с. 57: рис. 3.3), діоксиду вуглецю (CO₂) – 20,35 %, азоту (N₂) – 6,45 %, кисню (O₂) – 0,42 %, сірководню (H₂S) – сліди (0,01 %), монооксиду вуглецю (CO) – 0,18 %, а також інших газів – 1,26 %, які входять до складу біогазу, отриманого із ціанобактерій (с. 16: рис. 3.2, с. 57: 3.4). Густина газу склала 0,915–0,925 кг/м³ з теплотою згоряння Q = 5100–5200 кДж/м³, що за своїми параметрами наближається до природного газу (пропан-бутанової суміші) [15].

3.2 Наукове обґрунтування використання відпрацьованого субстрату як біодобрива

Біогазова технологія дозволяє отримати в найкоротші терміни за допомогою анаеробного зброджування натуральне біодобриво, яке містить біологічно активні речовини та мікроелементи. Основною перевагою біодобрив перед традиційними є форма, доступність і збалансованість усіх елементів живлення, високий рівень гуміфікації органічної речовини, яка слугує потужним енергетичним матеріалом для ґрунтових мікроорганізмів, тому після внесення в ґрунт відбувається активізація азотофіксуючих та інших мікробіологічних процесів. Це створює позитивний вплив на ґрунтову родючість і поліпшення фізико-механічних властивостей ґрунту. Використання біодобрив для вирощування

сільськогосподарських культур дозволить знизити використання хімічних добрив, які негативно впливають на якість і родючість ґрунтів.

Експериментальні дані свідчать про практичну можливість і економічну доцільність використання органічної маси ціаней, яка вилучається із плям цвітіння в акваторії дніпровських водосховищ для промислового виробництва біогазу з подальшим застосуванням відпрацьованого субстрату як збалансованого мінералорганічного добрива в лісовому і сільському господарстві. Результати досліджень у цілому підтверджують здійснені раніше розрахунки середнього виходу біогазу за тиждень в об'ємі близько 0,7 дм³ із 1 дм³ концентрованого субстрату за оптимальної температури 20–30 °С [16] і дані про перспективність попередньої обробки біологічного субстрату в кавітаційному полі як підготовчого процесу для його подальшої біоконверсії [17].

Окремо було досліджено зразки відпрацьованого субстрату, що залишився після припинення процесу метаногенезу. За даними рентгенівського мікроструктурного аналізу він не містить у своєму складі важких металів (табл. 3.1), а отже може використовуватися як біодобриво для підживлення будь-яких рослин, включаючи продовольчі культури.

Таблиця 3.1 – Елементний склад решток ціанобактерій після анаеробного бродіння

Елементи	C	O	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cu
Вага, %	54,66	37,81	0,61	1,34	0,69	0,22	2,14	1,92	0,6

Важливим є елементний склад відпрацьованої біомаси, що визначає ефективність добрива, міру збалансованості у ньому макроелементів живлення рослин, мікроелементний склад. Для встановлення можливості використання відпрацьованої біомаси після синтезу з неї біогазу як органічних добрив, визначався елементний склад висушеної відпрацьованої біомаси на рентгенофлуоресцентному аналізаторі EXPERT 3L (табл. 3.2). Вміст основних компонентів біомаси перерахований і порівняний з лімітованим вмістом важких металів і небезпечних сполук у сировині для виробництва добрив, які визначаються чинними в Україні ТУ 24.1–14005076–065–2003 «Закордонні фосфорити» (табл. 3.3).

Таблиця 3.2 – Елементний склад висушеної відпрацьованої біомаси ціанобактерій

Елемент	Кількість, %	Елемент	Кількість, %	Елемент	Кількість, %
¹⁴ Si	4,432±0,086	²² Ti	0,081±0,019	³⁴ Se	0,007±0,002
¹⁵ P	7,160±0,131	²⁵ Mn	1,139±0,017	³⁵ Br	0,053±0,002
¹⁶ S	11,713±0,101	²⁶ Fe	1,492±0,015	³⁸ Sr	0,029±0,002
¹⁷ Cl	8,461±0,079	²⁸ Ni	0,023±0,002	⁴⁰ Zr	0,004±0,002
¹⁹ K	20,197±0,060	²⁹ Cu	0,006±0,001	⁴⁶ Pd	0,008±0,002
²⁰ Ca	45,131±0,112	³⁰ Zn	0,024±0,001	⁵¹ Sb	0,0250±0,004

Таблиця 3.3 – Порівняння вимог до вмісту важких металів і небезпечних сполук у сировині для виробництва добрив з елементним складом відпрацьованого субстрату

Вимоги згідно з ТУ У 24.1–14005076–065–200				Вміст у біомасі
Назва показників і одиниця вимірювання	Норма для марок			
	А	Б	В	
масова частка кадмію, мг/кг, не більше	18	18	18	відсутній
масова частка свинцю, мг/кг, не більше	15	15	15	відсутній
масова частка арсену, мг/кг, не більше	12	12	12	відсутній

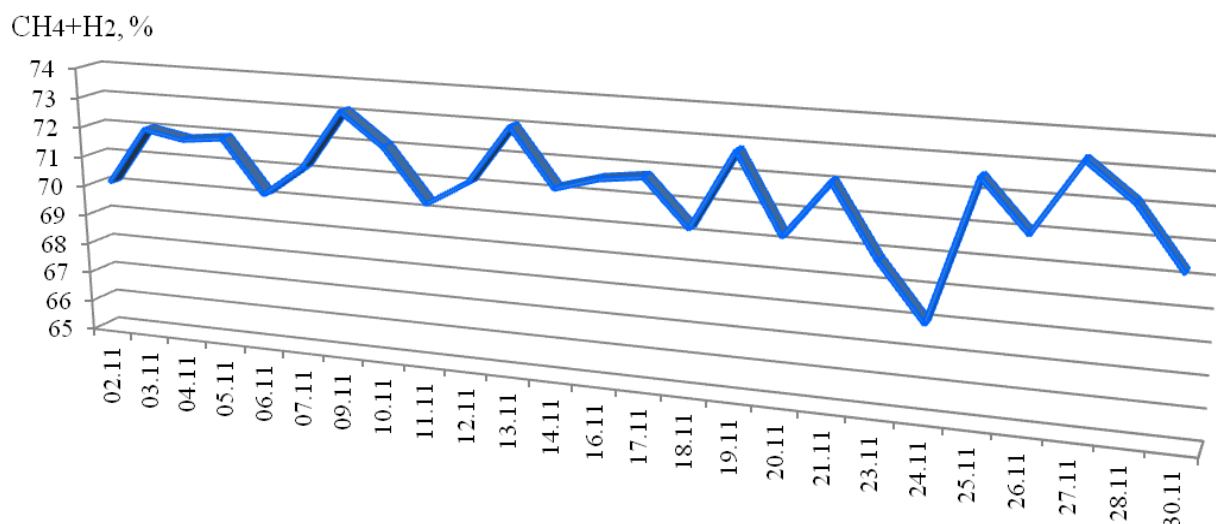


Рисунок 3.3 – Динаміка утворення метану і водню (%) із СЗВ протягом листопада 2015 року

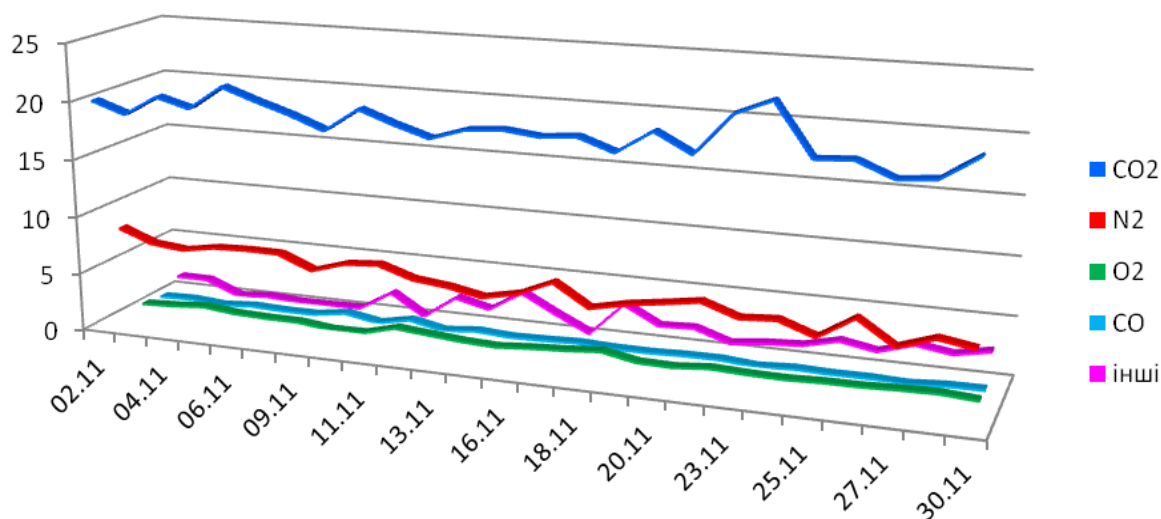


Рисунок 3.4 – Динаміка складу негорючих інгредієнтів біогазу (%), утвореного із СЗВ протягом листопада 2015 року

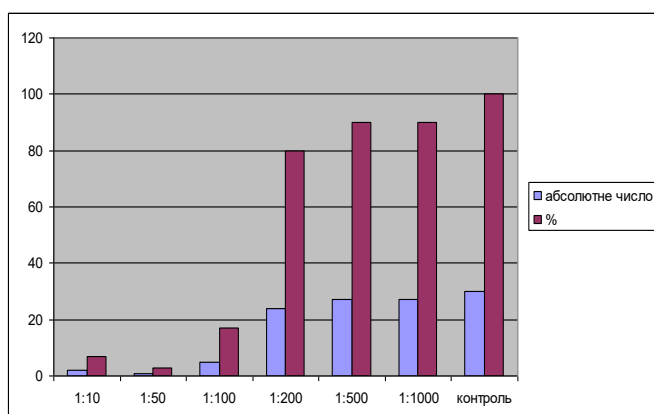


Рисунок 3.5 – Виживаність дафній за різного розведення відпрацьованого субстрату (біодобрива)

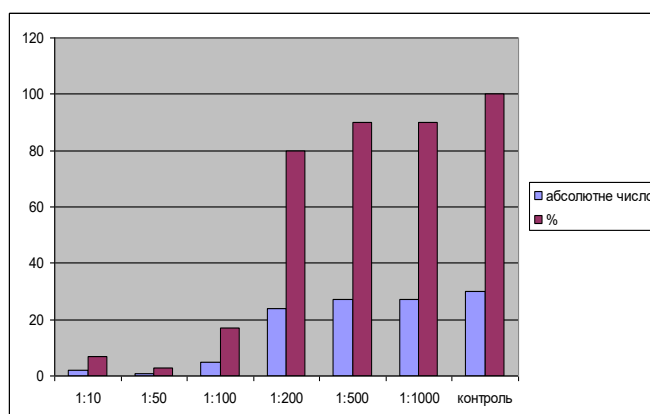


Рисунок 3.6 – Виживаність дафній за різних розведень свіжого субстрату

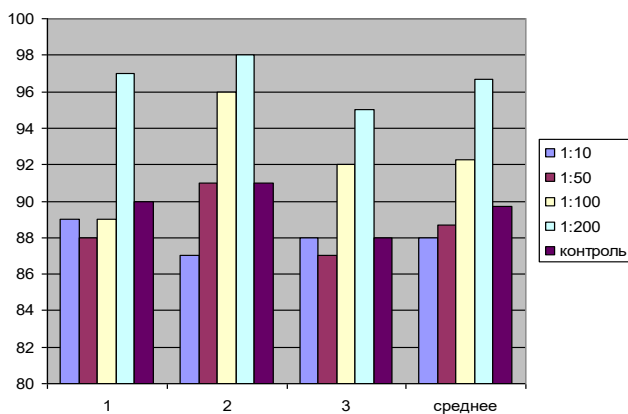


Рисунок 3.7 – Схожість (%) пшениці за різного розведення відпрацьованого субстрату (біодобрива)

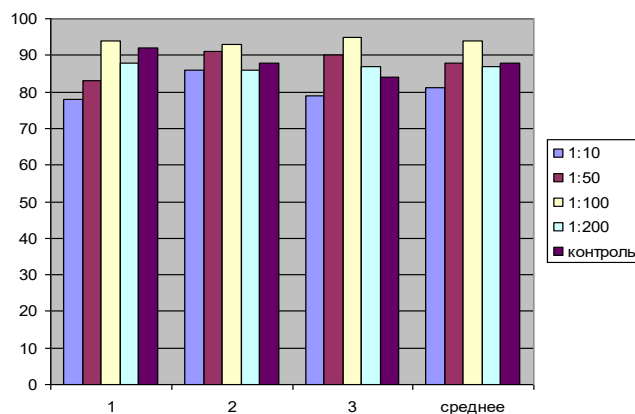


Рисунок 3.8 – Схожість (%) гороху за різного розведення відпрацьованого субстрату (біодобрива)

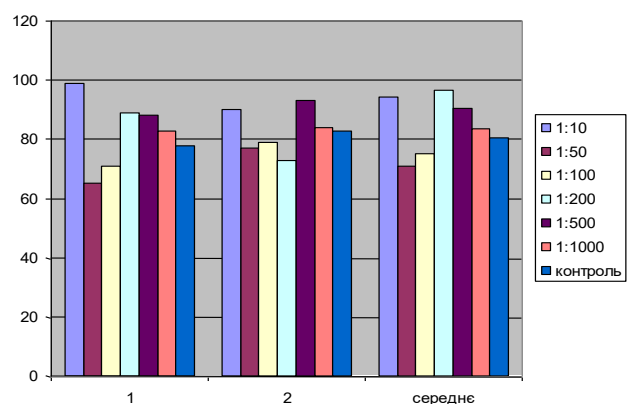


Рисунок 3.9 – Схожість (%) пшениці за різних розведень відпрацьованого субстрату (біодобрива)

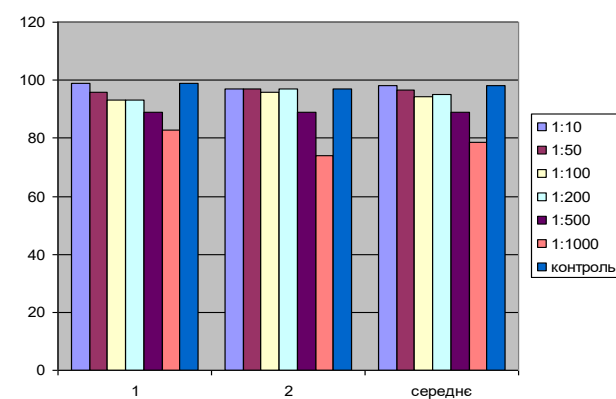


Рисунок 3.10 – Схожість (%) гороху за різних розведень відпрацьованого субстрату (біодобрива)



Рисунок 4.3 – Світлина лабораторної робочої установки (кавітатора)



Рисунок 4.4 – Світлина екстрагування ліпідів із синьо-зелених водоростей

Отже, жодного з елементів, вміст яких у сировині для виробництва добрив лімітований (кадмію, свинцю та арсену), у висушеній відпрацьованій біомасі ціанобактерій не виявлено. Відпрацьований субстрат переважно містить кальцій і сірку (ці елементи є олігоелементами, необхідними для збалансованого живлення рослин), внесення яких у складі добрив є доцільним. Уміст фосфору і калію – основних біогенних елементів живлення рослин – знаходяться на рівні кращих сортів мінеральних добрив.

Негативним чинником є значний вміст хлору, але він часто входить у вигляді хлоридів у калійні добрива, які масово застосовуються в сільському господарстві, тому вміст його в органічному добриві з відпрацьованої біомаси є допустимим. І, окрім невеликої кількості баластного кремнію, нове потенційне добриво додатково містить мікроелементи – залізо і марганець, які необхідні для забезпечення збалансованого розвитку рослин. Такий склад прийнятний для використання відпрацьованої біомаси ціанобактерій як добрива.

На нашу думку, слід провести подальші дослідження оптимальних умов використання нового виду добрива для різних сільськогосподарських культур у спеціалізованих науково-дослідних установах аграрного профілю. Зокрема, необхідними є дослідження задля визначення оптимального товарного вигляду добрив, для якого відсутня здатність до налипання та злежування, відсутні різкі запахи, зручна для транспортування та внесення в ґрунти форма. На нашу думку, це можливо у випадку комбінування відпрацьованої біомаси з природними дисперсними сорбентами (природними цеолітами, глауконітами чи палигорськітами).

3.3 Результати біотестування отриманого добрива

Отримане таким чином біодобриво перебуває в рідкому стані, в якому його технічно і фізіологічно зручніше використовувати. Невід’ємною складовою системи оцінювання якості і контролю водних розчинів різного призначення, у тому числі відпрацьованого, після отримання біогазу, субстрату СЗВ є біотестування. Для визначення ступеня токсичності субстрату як одного з критеріїв оцінки можливості використання синьо-зелених водоростей після метаногенезу добрив як тест-об’єкт було використано *Daphnia magna* Straus.

Методика біотестування із використанням дафній заснована на визначенні змін виживаності та плодючості дафній під дією токсичних речовин, що містяться в тестованих субстратах, порівняно з контролем. Короткочасне біотестування (24 години) дозволяє визначити гостру токсичну дію аналізованого розчину на дафній. Показником виживаності є середня кількість тест-об’єктів, що вижили в тестованому субстраті. Критерієм токсичності є загибель 50 і більше відсотків дафній за добу в тестованих розведеннях у порівнянні з контролем.

Біотестування проводилося в пробірках з використанням субстрату в різних розведеннях (1:10, 1:50, 1:100, 1:200, 1:500, 1:000) за кімнатної температури. Кількість пробірок і використаних дафній під час проведення біотестування кожного з розведень складала 30 шт. Результати досліджень наведено в таблиці 3.4 та на рис. 3.5 і 3.6 (с.57). Протягом біотестування температура зразків складала +19 °С, а рН=6,0.

Таблиця 3.4 – Виживаність дафній за різних концентрацій біодобрива

Розведення	Виживаність, %	
	абсолютне число	%
1:10	3	10
1:50	24	80
1:100	30	100
1:200	30	100
1:500	30	100
1:1000	30	100
контроль	30	100

Детальний аналіз результатів досліджень дозволив дійти наступних висновків:

- виживаність тест-об'єктів у контролі є стовідсотковою;
- виживаність дафній при розведенні 1:10 і 1:50 зменшилась на 90 і 20 % відповідно;
- при розведеннях 1:100, 1:200, 1:500, 1:1000 виживаність дафній залишилась стовідсотковою.

Таким чином, у результаті біотестування було встановлено, що оптимальними для використання відпрацьованого субстрату як біоорганічного добрива є його розведення, починаючи з 1:100, що повністю відповідає результатам раніше проведеного біотестування, що ґрунтується на визначенні пророщуваності насіння гороху та пшениці.

Біогазова технологія дозволяє отримати в найкоротші терміни за допомогою анаеробного зброджування натуральне біодобриво, яке містить біологічно активні речовини і мікроелементи. Основною перевагою біодобрив порівняно з традиційними добривами, є форма, доступність і збалансованість всіх елементів живлення, високий рівень гуміфікації органічної речовини. Органічна речовина слугує потужним енергетичним матеріалом для ґрунтових мікроорганізмів, тому після внесення в ґрунт відбувається активізація азотофіксуючих і інших мікробіологічних процесів.

Це позитивно впливає на ґрунтову родючість і поліпшення фізико-механічних властивостей ґрунту. Біодобрива можна використовувати на полях. Так само їх можна вигідно продавати. Ці добрива за якістю кращі за мінеральні, а їх собівартість практично дорівнює нулю. Також це дозволить знизити використання хімічних добрив, які негативно впливають на якість і родючість ґрунтів.

Для визначення ступеня проростання насіння як одного з критеріїв оцінювання можливості використання решток СЗВ після метаногенезу як добрива використано два види культурних рослин: пшениця тверда – *Triticum durum* L. (однодольні) і горох посівний – *Pisum sativum* L. (дводольні).

Під час досліджень також визначено найбільш сприятливу концентрацію відпрацьованого субстрату, отриманого після біометаногенезу СЗВ, для пророщування гороху і пшениці за різних погодних умов. Для досягнення цієї мети розв'язано наступні завдання:

- підготовлено водні розчини субстрату різних концентрацій (1:10, 1:50, 1:100, 1:200);
- виявлено вплив відпрацьованого субстрату на швидкість проростання гороху і пшениці;
- розраховано проростання гороху і пшениці при різних розведеннях субстрату і температурах.

Пророщування проводилося в чашках Петрі з використанням субстрату в різних розведеннях (1:10, 1:50, 1:100, 1:200). Схожість визначалася у відсотках пророслих з 100 насінин в порівнянні з контролем (бідистилат) у трьох повторюваностях. Результати досліджень наведено в табл. 3.5, 3.6 і на рис. 3.7, 3.8 (с. 58). Протягом цього періоду температура складала +25 °С, а рН=6,0.

Таблиця 3.5 – Схожість (%) пшениці за різного розведення відпрацьованого субстрату (біодобрива)

Розведення	1	2	3	Середнє
1:10	89	87	88	88,0
1:50	88	91	87	88,7
1:100	89	96	92	92,3
1:200	97	98	95	96,7
Контроль	98	99	98	98,3

Таблиця 3.6 – Схожість (%) гороху за різного розведення відпрацьованого субстрату (біодобрива)

Розведення	1	2	3	Середнє
1:10	78	86	79	81,0
1:50	83	91	90	88,0
1:100	94	93	95	94,0
1:200	88	86	87	87,0
Контроль	97	98	99	98,0

Детальний аналіз результатів досліджень проростання гороху і пшениці під впливом субстратів з різною концентрацією дозволив виявити причини, які впливають на швидкість розвитку даних тест-об'єктів:

- схожість досліджуваних культурних рослин у бідистильованій воді (контроль) становить – 90 і 88 % для пшениці та гороху відповідно;
- схожість пшениці при розведеннях субстрату 1:10 і 1:50 зменшується на 1,7 і 1,0 %, а при 1:100 і 1:200 – збільшується на 5,6 і 7,0 % відповідно;
- схожість гороху при розведеннях субстрату 1:10 зменшується на 7 %, 1:50 – не змінюється, 1:100 і 1:200 – збільшується на 6,0 та 1,0 % відповідно;
- оптимальними для використання як біоорганічного добрива є розведення відпрацьованого субстрату 1:200 для пшениці та 1:100 для гороху.

Під час другого пророщування умови було змінено: температура складала 26,5 °С, а рН=8,0. Пророщування проводилося в чашках Петрі з використанням субстрату за різного розведення (1:10, 1:50, 1:100, 1:200), а також додатково – 1:500 і 1:1000. Схожість визначалася у відсотках пророслих зі 100 насінин порівняно з контролем (бідистилат) у двох повторюваностях. Результати досліджень наведено в табл. 3.7, 3.8 і на рис. 3.9–3.10 (с. 58).

Таблиця 3.7 – Схожість (%) пшениці за різних розведень відпрацьованого субстрату (біодобрива)

Розведення	1	2	Середнє
1:10	99	90	94,5
1:50	65	77	71
1:100	71	79	75
1:200	89	73	81
1:500	88	93	90,5
1:1000	83	84	83,5
Контроль	98	99	98,5

Таблиця 3.8 – Схожість (%) гороху за різних розведень відпрацьованого субстрату (біодобрива)

Розведення	1	2	Середнє
1:10	99	97	98
1:50	96	97	96,5
1:100	93	96	94,5
1:200	93	97	95
1:500	89	89	89
1:1000	83	74	78,5
Контроль	100	100	100

Детальний аналіз результатів досліджень проростання тест-культур під впливом субстратів з різною концентрацією дозволив виявити причини, які впливають на швидкість росту рослин:

- схожість пшениці при розведеннях субстрату 1:10 і 1:200 є вищою порівняно з контролем;

- схожість гороху при розведенні 1:50 зменшується на 1,5 %, а при 1:200 – на 3 % порівняно з контролем;

- оптимальними для використання як біоорганічного добрива є розведення відпрацьованого субстрату 1:200 – для пшениці, та 1:100 – для гороху.

На завершальному етапі біотестування було зареєстровано, що схожість тест-об'єктів при менших концентраціях субстрату (1:500, 1:1000) для пшениці збільшилась на 10 і 3 % відповідно, порівняно з бідистилатом, а для гороху зменшилась на 9 і 19,5 % відповідно, порівняно з контролем. Таким чином? встановлено, що оптимальним для використання як біоорганічного добрива є розведення відпрацьованого субстрату 1:500 для обох модельних культур.

Список літератури

1. Дігтяр С. В. Проблема «цвітіння» верхів'я Дніпродзержинського водосховища та шляхи її вирішення / С. В. Дігтяр // Вісник проблем біології і медицини. – 2006/07. – № 4. – С. 28–30.

2. Digtiar, S. (2016), «Qualitative and quantitative characteristics of biogas of cyanea organic mass», *Environmental Problems*, Lviv Polytechnic Publishing House, vol. 1, no. 2 (2), pp. 149–153.

3. Топачевский А. В. Антропогенное евтрофирование водохранилищ, «цветение» воды и методы его регулирования / А. В. Топачевский, Л. А. Сиренко, Я. Я. Цееб // Водные ресурсы. – 1975. – № 1. – С. 46–80.

4. Вишневський В. І. Річки і водойми України. Стан і використання : монографія / Вишневський В. І. – К. : Віпол, 2000. – 376 с.

5. Никифоров В. В. Экологическая сеть Среднего Приднепровья: современное состояние и пути оптимизации : монографія / Никифоров В. В. – Д. : Вид-во ДНУ, 2003. – 188 с.

6. Сиренко Л. А. «Цветение» воды и евтрофирование / Л. А. Сиренко, М. Я. Гавриленко. – К. : Наукова думка, 1978. – 232 с.

7. Денисова А. И. Формирование гидрохимического режима водохранилищ Днепра и методы его прогнозирования / Денисова А. И. – К. : Наукова думка, 1979. – 290 с.

8. Шмандій В. М. Підвищення рівня техногенної безпеки в територіально-виробничому комплексі Середнього Придніпров'я шляхом оптимізації стану штучно створених об'єктів гідросфери / В. М. Шмандій // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету : наукові праці КДПУ. – Кременчук : КДПУ, 2002. – Вип. 6/2002 (17). – 128 с.

9. Никифоров В. В. Химико-биологические причины ухудшения качества природной воды / В. В. Никифоров, Т. Ф. Козловская // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету : наукові праці КДПУ. – Кременчук : КДПУ, 2002. – Вип. 6/2002 (17). – С. 82–85.

10. Патент на корисну модель № 24106 Спосіб отримання біогазу із синьозелених водоростей / Луговий А. В., Єлізаров О. І., Никифоров В. В., Дігтяр С. В.; опубл. 25.06. 2007, Бюл. № 9.

11. Патент на корисну модель № 104743 Спосіб виробництва метану та добрива / Никифоров В. В., Єлізаров М. О., Дігтяр С. В., Пасенко А. В., Шлик С. В.; опубл. 10.02.2016, Бюл. № 3.

12. Экология человека: Словарь-справочник / Авт.-сост. Н. А. Агаджанян, И. Б. Ушаков, В. И. Торшин и др.; под общ. ред. Н. А. Агаджаняна. – М. : ММП «Экоцентр», издательская фирма «КРУК», 1997. – 208 с.
13. Шевчук Л. І. Низькочастотні віброрезонансні кавітатори: монографія / Л. І. Шевчук, І. С. Афтаназів, О. І. Строган, В. Л. Старчевський. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2013. – 176 с.
14. Шевчук Л. І. Вібраційний електромагнітний кавітатор резонансної дії / Л. І. Шевчук, І. С. Афтаназів, О. І. Строган // Український міжвідомчий науково-технічний збірник «Автоматизація виробничих процесів у машинобудуванні та приладобудуванні». – 2011. – Вип. 45. – С. 374–379.
15. Єлізаров О. І. Про можливість використання гідробіонтів для отримання біогазу / О. І. Єлізаров, А. В. Луговой, В. В. Никифоров // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету. – 2006. – Вип. 6/2006 (41). – С. 43–44.
16. Мальований М. С. Вплив гідродинамічної кавітації на біологічні об'єкти / М. С. Мальований, В. В. Никифоров, О. Д. Синельников, О. В. Харламова, В. Я. Бунько // Технологический аудит и резервы производства – Харьков, 2015. – № 5/4 (25). – С. 41–45.
17. Приймаченко А. Д. Фитопланктон и первичная продукция Днепра и днепровских водохранилищ / Приймаченко А. Д. – К. : Наукова думка, 1981. – 278 с.

4 ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ СИНЬО-ЗЕЛЕНИХ ВОДОРОСТЕЙ ЯК СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА БІОДИЗЕЛЯ

У багатьох публікаціях описуються переваги використання мікроводоростей для виробництва біодизельного палива порівняно з іншою доступною сировиною [1–10]. Але всі ці дослідники орієнтуються на штучно вирощені мікроводорості. Перевагою вважають можливість використання для плантацій водоростей води, непридатної для використання людиною, життєзабезпечення їх за рахунок сонячної енергії, яка завдяки фотосинтезу перетворюється на хімічну енергію, а також завершення циклу одного покоління водоростей протягом декількох днів [3]. Ураховуючи здатність мікроводоростей до росту за більш жорстких умов і відсутність потреби у поживних речовинах, вони можуть бути вирощені в областях, непридатних для сільськогосподарських цілей, незалежно від сезонної зміни погоди, не конкуруючи, таким чином, за орні землі і використовуючи стічні води як поживне середовище – не вимагаючи використання прісної води [8–10].

Технологія виробництва біодизеля із мікроводоростей передбачає стадію вирощування біомаси, екстрагування з біомаси ліпідів і виробництво з ліпідів біодизеля з використанням існуючих процесів і технологій, що використовуються для інших видів сировини. Після вирощування біомаси важливою операцією є збір і концентрування мікроводоростей. Вартість цієї операції складає 20–30 % від загальної вартості витрат на виробництво біодизеля [11]. Технологія концентрування мікроводоростей може включати декілька процесів (фізичних, хімічних чи біологічних), у результаті реалізації яких досягається необхідний ступінь розділення твердої та рідкої фаз. Досвід показав, що хоча універсального методу збирання та концентрування мікроводоростей не існує (це все ще активна галузь для досліджень), для кожного конкретного виду водоростей можна розробити оптимальну економну систему [11, 12]. Після концентрування у більшості випадків застосовують зневоднення біомаси, у результаті збільшується максимальний термін її зберігання. Для мікроводоростей застосовують такі способи зневоднення, як барабанне, розпилювальне, сублімаційне сушіння або сонячне сушіння [13].

Для виробництва біодизеля з біомаси повинні бути екстраговані ліпіди та жирні кислоти. Екстрагування здійснюється безпосередньо з ліофілізованої біомаси. Для екстрагування можуть бути використані такі розчинники, як гексан, етанол або суміш гексану і етанолу, що дозволяє вилучити до 98 % очищених ліпідів і жирних кислот [14]. У результаті досліджень [15] встановлено, що у випадку порушення жорсткої клітинної стінки водоростей за допомогою ультразвукової обробки вилучення цільового продукту збільшується з 4,8 до 25,9 %. Із отриманої сировини біодизель отримують за традиційною технологією – переестеризацією рослинних масел. Ліпідна сировина складається з 90–98 % (вагових) тригліцеридів і невеликої кількості моно- та дигліцеридів, містить вільні жирні кислоти (1–5 %) і невеликі кількості фосфоліпідів, фосфатидів, каротинів, токоферолів, сполук сірки та сліди води [16].

4.1 Інтенсифікація процесів біорозкладу синьо-зелених водоростей шляхом збільшення поверхні масообміну

Перспективним, на нашу думку [17, 18], є введення в технологію виробництва біогазу з використанням як сировини відходів сільського господарства стадії попередньої підготовки – подрібнення та делігніфікації. У процесі делігніфікації за підвищених температур відбувається деградація лігнінової сітки, екстрагування лігніну та більшої частини геміцелюлоз, а також розрив хімічних зв'язків між лігніном і вуглеводними молекулами. Це призводить до зростання поверхні масообміну, яка стає доступною для целюлозолітичних ферментів мікроорганізмів. У результаті подрібнення субстрату на помольному обладнанні також збільшується поверхня масообміну, доступна для ферментів мікроорганізмів. Це пришвидшує ферментативний гідроліз та інтенсифікує процес синтезу метану [19].

Серед відомих гідромеханічних методів інтенсифікації технологічних процесів достатньо ефективною (хоч і незначною мірою використовується на практиці) є кавітація. Інтенсифікація цілої гамми хіміко-технологічних, харчових, фармацевтичних, біологічних та інших процесів накладанням кавітаційного поля обумовлюється кавітаційним подрібненням твердої фази, турбулізацією пограничного дифузійного шару рідини кавітаційними бульбашками, виникненням нестационарних аспектів масовіддачі, для яких характерні високі значення коефіцієнтів масовіддачі.

Дослідники [20–22] стверджують, що під впливом кавітації виникають ефекти (рентгенівське випромінювання, люмінісценція, ініціювання хімічних реакцій), які спричиняють зміну фізико-хімічних властивостей середовища (зміну просторової структури речовин, синтез вільних радикалів). Такі ефекти обумовлюють успішне застосування кавітації для ініціювання хімічних реакцій, інтенсифікації масообміну у процесах розчинення та екстрагування, впливу на біологічні об'єкти та у перспективі – для застосування у технологіях водоочищення.

Слід зауважити, що досліджуваний рядом дослідників [20, 23–25] вплив кавітації на біологічні об'єкти переважно зводиться до досліджень ефективності інактивації бактерій, хоча деякі науковці [23, 24] розглядають обробку поверхневих вод у віброкавітаційному полі як спосіб, що може застосовуватися для забезпечення відмирання мікроорганізмів (у тому числі і ціанобактерій).

Результати інактивації мікроорганізмів під дією кавітаційних ефектів підтверджують [26], що, поряд із загальноприйнятими методами інактивації, шляхом застосування хімічних агентів можна використовувати кавітаційну обробку, якщо початкове забруднення знаходиться у діапазоні значень $C \leq 10^3$ кл./см³. Механізм комплексної дії кавітації був підтверджений експериментально на підставі проведених досліджень структурно-морфологічних змін, що виникають у мікробній клітині *E.coli* під час кавітаційної обробки у пристрої динамічного типу [20].

Дані мікроскопічного аналізу показали, що за певних режимів обробки рідинного середовища в кавітаційному полі спостерігається зниження контрастності клітин; пошкодження оболонки клітин, зокрема її розривлення; зменшення чіткості контурів, зміна форми клітин, їх агрегація та механічне руйнування. Зменшення мікробного завантаження призводить до збільшення інтенсивності інактивації мікроорганізмів [20, 27]. Проте залежність інтенсивності інактивації мікроорганізмів від початкового мікробного завантаження та неможливість досягнення однією лише кавітаційною обробкою концентрацій, менших за ГДК забруднювачів, є стримувальним чинником для широкого застосування кавітації в промислових процесах знезаражування як самостійного процесу.

На думку авторів даного дослідження, значно ширші перспективи застосування обробки біологічних об'єктів у кавітаційному полі у випадку, коли не вимагається досягнення певних конкретних параметрів обробленого середовища, а метою є збільшення поверхні масообміну біологічних об'єктів для інтенсифікації подальших технологічних процесів їх обробки – екстрагування чи біохімічних перетворень. Таким об'єктом могли б бути і СЗВ, перспективність використання яких для отримання енергоносіїв (біогазу та ліпідів – сировини для виробництва біодизеля) доведена дослідженнями низки науковців [28–30].

За даними досліджень та спробами практичної реалізації (фірми Gas і NEDO – Японія, GreenFuelTechnologies – США, Seambiotic – Ізраїль), біомасою, яка використовується для отримання енергоносіїв, можуть бути культивовані на спеціальних фермах або зібрані з акваторій водойм водорості. Для України такою перспективною біомасою є ціанобактерії (СЗВ), які останнім часом унаслідок прогресуючого «цвітіння» води в поверхневих водоймах створюють значні екологічні загрози.

Оскільки СЗВ мають досить щільну клітинну стінку, процес екстрагування та біорозкладу може проходити з низькою інтенсивністю. Для руйнування клітинної стінки

було обрано метод кавітації, у процесі якої утворюються зони високого та низького тисків, які і руйнують клітинні стінки. У цій роботі досліджувався вплив на процеси використання водоростей для виробництва енергії двох видів кавітації: акустичної та гідродинамічної.

Для проведення *акустичної кавітації* суспензія ціанобактерій вводилась в ультразвуковий реактор (рис. 4.1). Ультразвукові коливання (УЗ) (частота складала 22 кГц, потужність – 35 Вт, а інтенсивність – 1,65 Вт/см³ на одиницю об'єму) від генератора УЗДН–2Т передавались за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в досліджуване середовище ($V=150\text{ см}^3$) [129, 130]. Протягом усього процесу через досліджувану суспензію барботували вуглекислий газ. Реактор безперервно охолоджувався проточною водою. Умови проведення ультразвукової обробки складали: $T=298\text{ К}$; $P=1\cdot 10^5\text{ Па}$; $\nu_{\text{УЗ}}=22\text{ кГц}$ за умов дії газ/УЗ. Час оброблення досліджуваної суспензії СЗВ у ультразвуковому кавітаторі складав 15 хв.

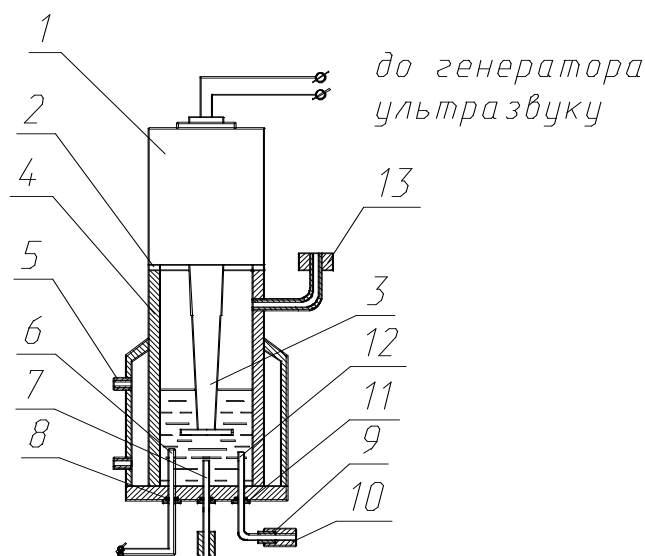


Рисунок 4.1 – Схема реактора для процесу обробки суспензії ціанобактерій ультразвуком:

1 – магнітостриктор; 2, 8, 9 – ущільнення;
3 – хвилевід; 4 – реактор; 5 – штуцери для теплоносіїв; 6 – термопара; 7 – штуцери вводу газів; 10, 11 – накидні гайки; 12 – пробовідбірник; 13 – штуцери виходу газів

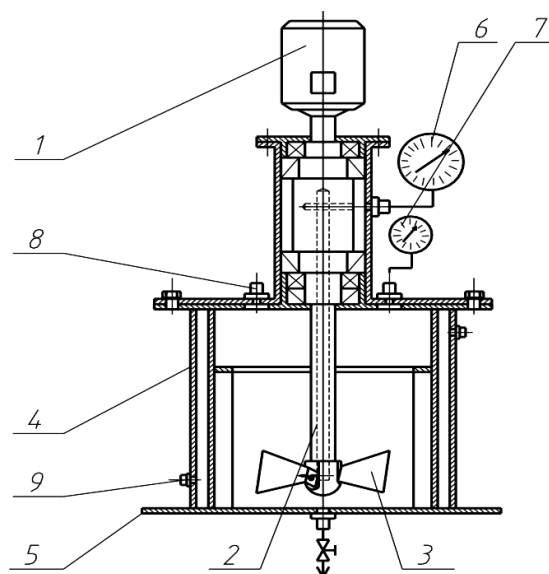


Рисунок 4.2 – Схематичне зображення лабораторно-експериментального стенду:

1 – електродвигун; 2 – вал; 3 – кавітаційний орган; 4 – робочий об'єм; 5 – підставка (рама);
6 – тахометр; 7 – манометр; 8 – пробовідбірники; 9 – штуцер для подачі теплоносія

Здійснення *гідродинамічної кавітації*. Для визначення можливості інтенсифікації процесів отримання сировини для біоносіїв з біомаси СЗВ у кавітаційних апаратах змонтовано експериментальну установку – кавітатор динамічного типу, за допомогою якої проводились дослідження процесів деструкції мікробіологічних забруднень. Схему даного експериментального стенду подано на рис. 4.2 і 4.3 (с. 58).

Установка складалася з електродвигуна 1, робочої ємності 4, об'ємом 1,5 л виготовленої органічного скла, кавітуючого органу 3, прикріпленого до порожнистого валу 2. Конструкція стаціонарно установлена на раму 5. Як кавітуючий орган використовували трилопатеву крильчатку клиновидного профілю з гострою передньою і тупою задньою кромками.

Досліди проводили з водою, в яку вводились ціанобактерії, відібрані на Кременчуцькому водосховищі у м. Світловодськ. Перед початком експериментів водорості розбавлялись до вмісту сухої речовини 17,1 г/л, що відповідає реальній концентрації водоростей у місцях скупчення.

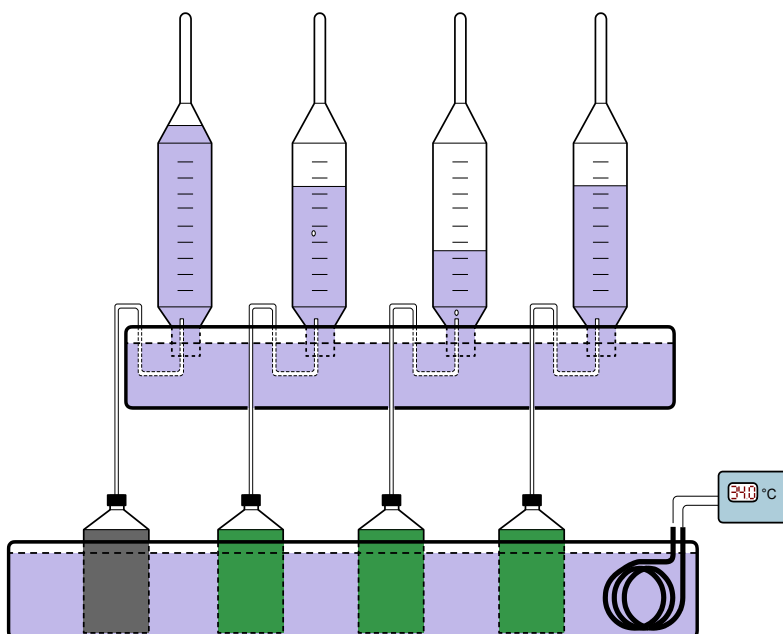


Рисунок 4.5 – Експериментальна установка дослідження процесу отримання біогазу



Рисунок 4.6 – Загальний вигляд рентгенофлуоресцентного аналізатора EXPERT 3L

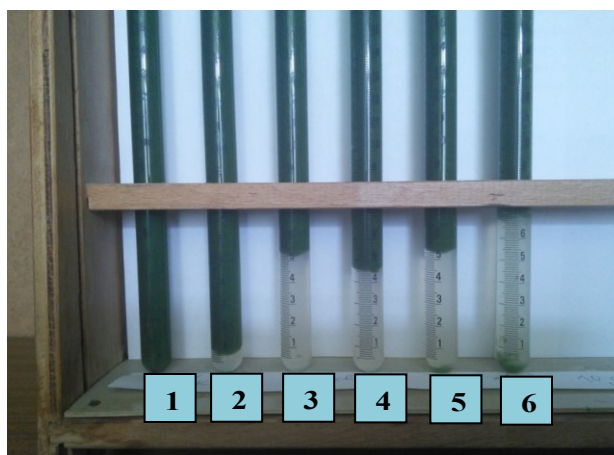


Рисунок 4.7 – Інтенсивність розділення фаз за тривалості кавітаційної обробки, хв: 1–0; 2–5; 3–7,5; 4–10; 5–12,5; 6–15 (тривалість відстоювання – 24 год)

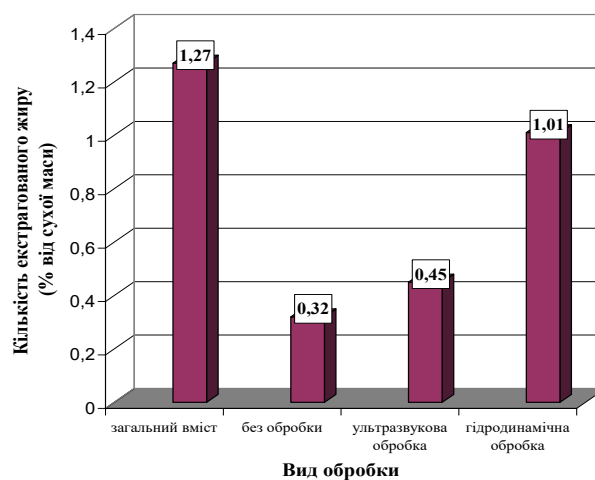


Рисунок 4.9 – Залежність кількості екстрагованих ліпідів із ціанобактерій від виду їх попередньої обробки

У робочу ємність кавітатора заливали 1 л модельної суспензії. В умовах кавітаційного перемішування порівнювали ефект попередньої підготовки водоростей за частоти обертів робочого колеса 4000 об/хв. Час кавітаційної обробки складав 15 хв. Після кавітаційної обробки проба використовувалась у подальшому для дослідження ефективності розділення твердої та рідкої фаз в умовах відстоювання, а також для екстрагування ліпідів і для синтезу біогазу за методикою, детально описаною раніше.

4.2 Експериментальні дослідження отримання енергоносіїв із синьо-зелених водоростей

Метою досліджень було встановлення впливу попередньої обробки водоростей на збільшення повноти отримання з них енергії та для інтенсифікації цього процесу. Дослідження проводились у два етапи: на першому етапі встановлювалась можливість отримання ліпідів (сировини для виробництва біодизеля) шляхом екстрагування субстанції із ціанобактерій, на другому етапі досліджувалась можливість отримання біогазу шляхом анаеробного зброджування біомаси СЗВ. Для досліджень використовувалися чотири види суспензій:

- проба № 1 – активний мул без ціанобактерій (використовувалася тільки для дослідження синтезу біогазу);
- проба № 2 – ціанобактерії без будь-якої обробки;
- проба № 3 – ціанобактерії, оброблені у ротаційному кавітаторі – мішалці, який працював протягом 10 хв.
- проба № 4 – ціанобактерії, оброблені у полі ультразвукової кавітатації протягом 15 хв.

На першому етапі досліджень визначався вміст органічної частини водоростей шляхом спалювання наважки висушених водоростей у печі за 5500 °С упродовж 15 хв. За результатами досліджень органічна частина складала 94 % від загальної маси водоростей. Досліджено два варіанти використання ціанобактерій для отримання енергії: а) екстрагування ліпідів, які в подальшому можуть використовуватись для виробництва біодизеля та б) отримання біогазу.

Дослідження екстрагування ліпідів. Для того, щоб визначити загальний вміст ліпідів у зібраній культурі, водорості висушували за 80 °С і перемелювали у ступці. Подрібнені водорості змішувались у ділильній лійці з 50 мл гексану та 50 мл води та інтенсивно перемішувались впродовж 10 хв. Тверда фаза водоростей та вода збиралися в нижній частині лійки, а гексан з екстрагованими ліпідами – у верхній її частині. Воду з водоростями зливали, після чого екстракт кількісно переносили у випарну чашку. Після випаровування гексану з чашки гравіметрично визначали кількість екстрагованих ліпідів.

Для визначення максимальної кількості ліпідів, які можуть бути екстраговані з досліджуваних ціанобактерій, проводили екстракцію гексаном із суспензії водоростей (проби № 2, № 3 і № 4). Для цього 60 мл розчину водоростей поміщали у ділильну лійку, додавали 50 мл гексану та інтенсивно перемішували впродовж 10 хв. Після відстоювання виділялися дві фази: нижня, яка складалась із суміші водоростей з водою, та високов'язка верхня, яка складалась з гексану, екстрагованих органічних речовин, бульбашок повітря та механічних домішок (с. 58: рис. 4.4).

Верхню фазу промивали та кількісно переносили у випарну чашку. Після просушування на водяній бані на поверхні чашки залишалися ліпіди та сіро-зелений осад. Ліпіди повторно екстрагували гексаном і переносили в іншу випарну чашку. Після випаровування гексану з неї на поверхні залишався шар ліпідів, кількість яких визначали гравіметрично.

Дослідження кінетики отримання біогазу. Експериментальна установка для дослідження кінетики синтезу біогазу із СЗВ (без попередньої кавітаційної підготовки та після такої підготовки) зображена на рис. 4.5 (с. 67).

Для проведення експериментів отримання біогазу для імітації складу верхнього шару водосховища, у якому знаходиться невелика кількість анаеробних бактерій, для інтенсифікації процесу анаеробного розкладу, проби № 2, № 3 та № 4 змішували з первинним мулом очисних споруд, у якому міститься значна кількість анаеробних бактерій. До 900 мл кожної із проб додавали по 50 мл мулу (концентрація сухої речовини 24,0 г/л; органічна частина складала 69,3 %) та поміщали в окремі реактори експериментальної установки, представленої на рис.2.8 (пробу № 1 – у реактор 1, пробу № 2 – у реактор 2, пробу № 3 – у реактор 3, а пробу № 4 – у реактор 4).

Для того, щоб знати яка частина біогазу виділяється з мулу, а яка з водоростей, готували нульову пробу шляхом змішування 50 мл мулу з 900 мл води та поміщали у реактор 1. Отримані розчини водоростей мали $pH=4,57-4,78$, що пояснюється початком фази ацетогенезису. Оптимальним для анаеробного розкладу є pH в межах 7,0–7,5, тому pH у реакторах коригували до 7,5 шляхом добавляння невеликої кількості розчину $NaOH$. Реактори закривалися герметичними корками з газовідвідними корками.

Утворений біогаз збирався у градуйовані колби, які були занурені у воду, pH води підтримувався нижче 5. Оскільки за низьких pH неорганічний вуглець знаходиться у формі CO_2 , це дозволяло уникнути розчинення вуглекислого газу, присутнього у біогазі, у воді. Реактори обмотували чорним поліетиленом для недопущення потрапляння світла та поміщали у водяну баню, у якій підтримувалась температура 34 °C (мезофільні умови). Вміст реакторів перемішували впродовж 1 хв кожних 2 дні. Загальна тривалість досліджень складала 52 дні.

Дослідження елементного складу висушених ціанобактерій проводилися на рентгенофлуоресцентному аналізаторі EXPERT 3L (с. 67: рис. 4.6). Призначення рентгенофлуоресцентного аналізатора EXPERT 3L – вимірювання масової частки (%) основних хімічних елементів методом рентгенофлуоресцентного аналізу. Діапазон вимірюваних хімічних елементів (діапазон контролю): від магнію (^{12}Mg) до урану (^{92}U). У процесі взаємодії зразка з високоенергетичним рентгенівським випромінюванням частина випромінювання проходить через зразок, частина розсіюється, а частина поглинається речовиною зразка.

Поглинання рентгенівського випромінювання речовиною призводить до появи відразу декількох ефектів, одним із яких є рентгенівська флуоресценція – випускання речовиною вторинного рентгенівського випромінювання. В аналізаторі EXPERT 3L реалізована методика енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного елементного аналізу за методом фундаментальних параметрів з порушенням характеристичного випромінювання атомів проби фотонами гальмівного спектра малопотужної рентгенівської трубки і реєстрацією цього випромінювання напівпровідниковим PIN-детектором з термоелектричним охолодженням.

Досліджувану пробу поміщали у вимірювальну камеру блока для вимірювання. У камері за умови закритої кришки проба опромінювалася рентгенівським випромінюванням, що генерувалось УРВ. Детектор з передпідсилювачем перетворював енергію фотона в електричний сигнал, амплітуда якого пропорційна енергії фотона. Далі сигнал через сигнальний кабель надходив на модуль спектрометричного підсилювача, де піддавався формуванню та підсиленню. Після закінчення експозиції накопичений спектр завантажувався з буфера накопичення в буфер обробки (пам'ять комп'ютера). За допомогою встановленого на комп'ютері програмно-методичного забезпечення, виконувалася повна математична обробка спектра. Результати вимірювань отримували у вигляді таблиць з переліком виявлених елементів і зазначенням їх концентрацій.

Дослідження ефективності розділення фаз вода–біомаса. Нами досліджувалась залежність інтенсивності розділення фаз вода–біомаса (СЗВ), як без попередньої кавітаційної обробки, так і після кавітаційної обробки – залежно від її тривалості. Необроблену та оброблену в кавітаторі протягом 5, 7,5, 10, 12,5 і 15 хв відповідно біомаса заливали у

калібровані пробірки і поміщали на відстоювання. Загальний вигляд відстоюної протягом 24 год біомаси наведений на рис. 4.7 (с. 67).

Як показано на рисунку, у необробленій у кавітаторі біомасі тенденція до розділення фаз (води і сухої речовини) не спостерігається, тоді як у обробленій у кавітаційному полі біомасі ціанобактерій вона наявна. Залежність ступеня концентрування біомаси обчислювалася за формулою:

$$K = \frac{\Delta h}{h} 100\% \quad (4.1)$$

де K – ступінь концентрування біомаси, %; Δh – висота стовпа відділеної води після розподілу фаз; h – початкова висота стовпа біомаси ціанобактерій (30 мм).

Залежність ступеня концентрування від тривалості обробки біомаси в кавітаційному полі зображена на рис. 4.8. Отримані дані свідчать, що вже після 7,5 хв обробки біомаси ціанобактерій досягається здатність до розділення фаз біомаса–освітлена вода.



Рисунок 4.8 – Залежність ступеня концентрування від тривалості обробки біомаси у кавітаційному полі після 24 год відстоювання в полі гравітаційних сил

4.2.1 Вилучення ліпідів

Згідно з методикою, детально описаною вище, після випаровування гексану із випарної чашки на поверхні залишався шар ліпідів, кількість якого визначали гравіметрично. Дослідження показали, що загальний вміст ліпідів у відібраній пробі ціанобактерій становив 1,27 % від сухої маси. З проби № 2 вдалося екстрагувати ліпіди у кількості, що відповідає 0,32 % сухої маси водоростей. Цей результат підтверджує, що клітинні стінки необроблених водоростей є тяжкопроникні, і використання їх без обробки для отримання енергії є ускладненим. З проби № 3 вдалося екстрагувати 1,01 %, а з проби № 4 – 0,45 % ліпідів (с. 67: рис. 4.9).

Отже, обробка кавітацією викликає руйнацію мембранної стінки та призводить до більш повної екстракції. Особливо значним є ефект у випадку використання гідродинамічної кавітації, адже після обробки проби вдається екстрагувати 80 % від усіх наявних ліпідів.

4.2.2 Дослідження ефективності отримання біогазу

Результати досліджень кінетики синтезу біогазу з біомаси ціанобактерій, які проводились за методикою, детально описаною вище, приведено на рис. 4.10. За даними досліджень у випадку біорозкладу активного мулу без добавок ціанобактерій з великою часткою ймовірності можна прийняти, що процес виділення біогазу відбувається з постійною швидкістю. У випадку виділення біогазу в процесі біорозкладу біомаси ціанобактерій (чи без

їх додаткової обробки, чи із обробкою в полі гідродинамічної кавітації, чи в полі ультразвукової кавітації) кінетичні криві виділення біогазу мають S-подібну форму, що свідчить про багатостадійність процесу біорозкладу (що підтверджується даними інших дослідників [21–27]). Тому для математичного опису цієї залежності необхідне розроблення математичної моделі багатостадійного ланцюгового біологічного процесу.

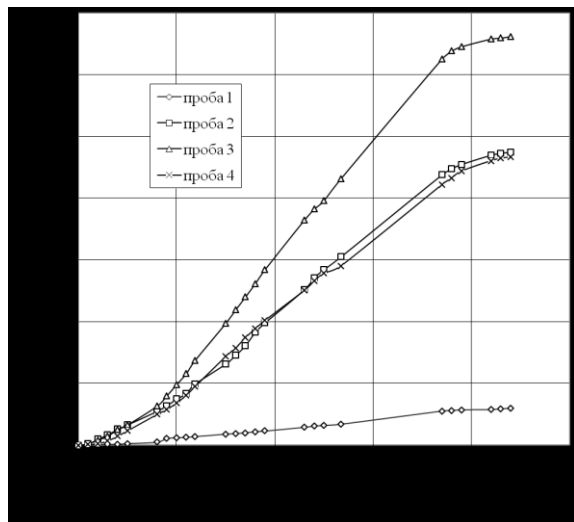


Рисунок 4.10 – Кінетика біорозкладу активного мулу та біомаси СЗВ у мезофільних умовах

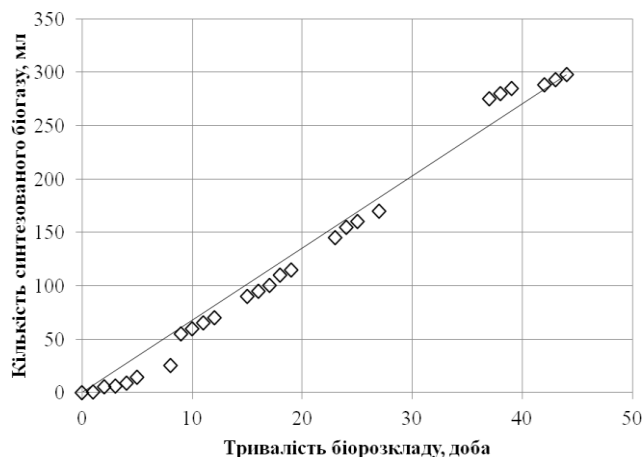


Рисунок 4.11 – Лінеаризація кінетики біорозкладу активного мулу в мезофільних умовах

Кінетика біорозкладу активного мулу без вмісту ціанобактерій може бути апроксимована лінійною залежністю, аналіз якої дозволяє встановити постійну швидкість виділення біогазу в процесі мезофільного режиму біорозкладу активованого мулу, що зображено на рис. 4.11.

Аналіз поданих на рис. 4.11 результатів дозволяє стверджувати, що з імовірністю 99,9 % (коефіцієнт детермінації залежності складає $R^2=0,9816$) процес виділення біогазу в результаті біорозкладу активного мулу описується лінійною залежністю:

$$V_{bio}=6,7609 \cdot t, \quad (5.2)$$

де V_{bio} – об'єм виділеного біогазу, мл; t – тривалість біорозкладу, доба.

Привертає увагу порівняння загального об'єму добутого біогазу за час досліджень з досліджуваних проб. Результати такого порівняння подані на рис. 4.12. Для ефективності порівняння умовно за 100 % прийнято кількість біогазу, добутого із проби після гідродинамічної кавітації (проба 3).

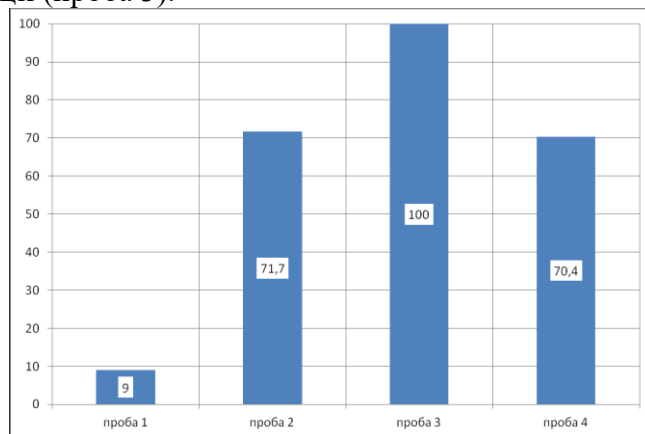


Рисунок 4.12 – Залежність кількості біогазу, добутого із СЗВ, від виду їх попередньої обробки

Результати камеральних досліджень переконливо свідчать, як і у випадку отримання ліпідів із ціанобактерій, що задля добування біогазу попередня гідродинамічна кавітація виявилася найефективнішою. Отримані дані покладено в основу розроблення технології переробки ціанобактерій, яка передбачає збір і гідродинамічну кавітацію біомаси для отримання з неї біогазу й екстракції ліпідів, як сировину для виробництва біодизеля. Технологія захищена відповідними охоронними документами України.

4.3 Стратегія мінімізації екологічної небезпеки евтрофікації водойм шляхом використання розробленої біотехнології

Складові екологічної небезпеки, пов'язані з експлуатацією біогазових станцій (БГС), зокрема на сільськогосподарських підприємствах, зумовлені їх будівництвом, можливими викидами залишкового метану в атмосферне повітря, застосуванням відповідних земель і експлуатаційних матеріалів, використанням виробничого транспорту, а також зі збільшенням площ під посів енергетичних рослин (міскантуса, кукурудзи тощо).

Загальна інтенсивність землекористування після будівництва біогазової установки швидко скорочується, що пояснюється зменшенням обсягів застосування хімічних засобів захисту рослин і мінеральних добрив, а обсяги використання пального, як правило, збільшуються майже в 40 % випадків.

Відповідно до літературних даних середня дальність перевезень відновлюваної сировини (5,4 км) вища за середню відстань транспортування відпрацьованого субстрату (біодобрива) (4,2 км). Водночас, маса транспортованого біодобрива не набагато вища за масу перевезеної ї біомаси.

Загальна середня кількість вантажно-кілометрів для БГС становить 8985 км/рік, причому окремі значення знаходяться в діапазоні від 684 до 39520 км. Для найбільшої з обстежених установок (з оборотом субстрату майже 30000 т/рік) дальність перевезень знаходиться на рівні середнього і становить 9 тис. км/рік.

Співвідношення загальної протяжності транспортного шляху за рік з обсягом завантаженого матеріалу коливається на різних БГС від 1,3 до 1,8 км/т. Для скорочення сумарної кількості вантажно-кілометрів з економічної та екологічної точки зору, уже на етапі планування біогазової установки потрібно звертати увагу на оптимальну інтеграцію установки в сільськогосподарський регіон і наявність коротших шляхів перевезення вантажів.

Проведені дослідження уможливлюють розроблення раціональної стратегії уникнення екологічної небезпеки від неконтрольованого розвитку ціанобактерій та їх негативного впливу на довкілля. Суттю стратегії є збір ціанобактерій з наступним їх використанням у енергетичних (отримання ліпідів – сировина для виробництва біодизеля, та біогазу) та сільськогосподарських технологіях. Слід зауважити, що стратегія передбачає як отримання (за потреби) цих двох енергоносіїв, так і отримання тільки біогазу, що простіше в технологічному плані. Блок-схему розробленої стратегії зображено на рис. 4.13.

Пропонована стратегія уникнення екологічної небезпеки від неконтрольованого розвитку ціанобактерій та їх негативного впливу на довкілля передбачає збір ціанобактерій за допомогою маломірного флоту і кавітаційну обробку зібраної біомаси вже безпосередньо після збору за допомогою кавітатора, розташованого безпосередньо на баржі для зберігання зібраної біомаси. Це дозволить збільшити ступінь концентрування біомаси вже на першому етапі її утилізації. Концентрована біомаса направляється або на стадію екстрагування ліпідів або на стадію отримання біогазу.

Актуальність отримання ліпідів (сировини для виробництва біодизеля) визначається техніко-економічним аналізом. У випадку економічної доцільності попереднього екстрагування ліпідів біомаса після вилучення ліпідів направляється на стадію виробництва біогазу. Відпрацьована після виробництва біогазу біомаса може використовуватись як

біодобриво. Доцільність такого використання біомаси підтверджується результатами наведених вище досліджень. Стоки після відділення від них відпрацьованої біомаси направляються на аеробне очищення. Технічне рішення щодо ефективності попередньої обробки біомаси ціанобактерій в полі гідродинамічної кавітації для збільшення повноти розкладу біомаси захищено деклараційним патентом України.

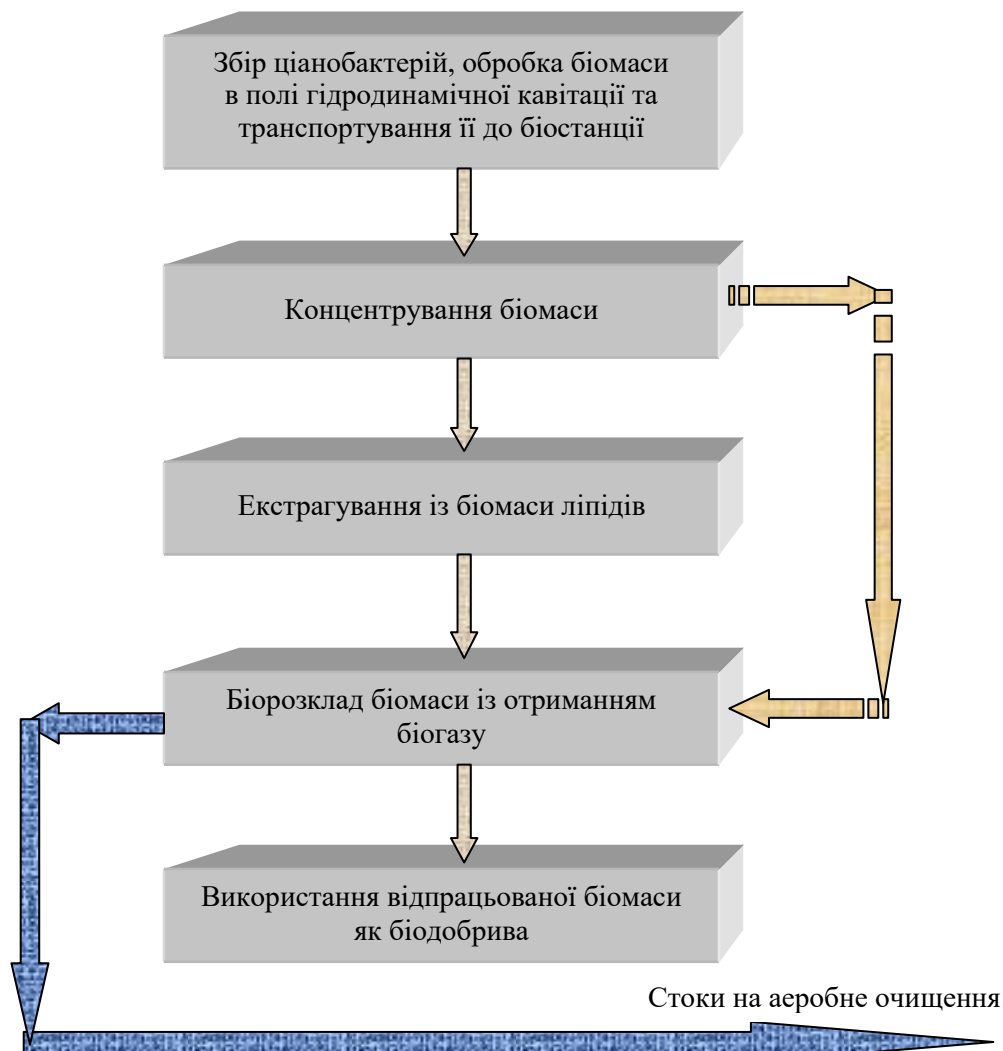


Рисунок 4.13 – Блок-схема стратегії уникнення екологічної небезпеки від неконтрольованого розвитку ціанобактерій та їх негативного впливу на довкілля

Отже, розроблена екологічна біотехнологія утилізації ціанобактерій дозволяє не лише уникнути екологічної небезпеки від неконтрольованого розвитку синьо-зелених водоростей, але й дає змогу отримати необхідні для забезпечення енергетичної незалежності держави енергоносії та ефективні біодобрива.

Список література

1. Li, Y., Wang, B., Lan, C.Q. (2008), «Effects of nitrogen sources on cell growth and lipid production of *Neochloris oleoabundans*», *Applied Microbiology and Biotechnology*, no. 81 (4), pp. 629–636.
2. Li, Y., Horsman, M., Wu, N., Lan, C.Q., Dubois-Calero, N. (2008), «Biofuels from microalgae», *Biotechnology Progress*, no. 24 (4), pp. 815–820.

3. Sheehan, J., Dunahay, T., Benemann, J., Roessler, P. (1998), [A look back at the U.S. Department of Energy's aquatic species program: biodiesel from algae], NREL/TP-580-24190, National Renewable Energy Laboratory, 256 p., USA.
4. Chisti, Y. (2007), «Biodiesel from microalgae», *Biotechnology Advances*, no. 25 (3), pp. 294–306.
5. Hossain, A., Salleh, A., Boyce, A.N. et al. (2008), «Biodiesel fuel production from algae as renewable energy», *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, no. 4 (3), pp. 250–254.
6. Hu, Q., Sommerfeld M., Jarvis, E., Ghirardi, M., Posewitz, M., Seibert, M. et al. (2008), «Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuels production: perspectives and advances», *The Plant Journal*, no. 54, pp. 621–639.
7. Rodolfi, L., Zittelli, G.C., Bassi, N., Padovani, G., Biondi, N., Bonini, G. et al. (2009), «Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor», *Biotechnology and Bioengineering*, no. 102 (1), pp. 100–112.
8. Rosenberg, J.N., Oyler, G.A., Wilkinson, L., Betenbaugh, M.J. (2008), «A green light for engineered algae: redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution», *Current Opinion in Biotechnology*, no. 19 (5), pp. 430–436.
9. Schenk, P.M., Hall, S.R.T., Stephens, E., Marx, U.C., Mussgnug, J.H., Posten, C. et al. (2008), «Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production», *Bioenergy Research*, no. 1, pp. 20–43.
10. Tsukahara, K., Sawayama, S. (2005), «Liquid fuel production using microalgae», *Journal of the Japan Petroleum Institut*, no. 48 (5), pp. 251–259.
11. Grima, M.E., Belarbi, E.H., Fernandez, F.G.A. et al. (2003), «Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics», *Biotechnology Advance*, no. 20 (7–8), pp. 491–515.
12. Weissman, J.C., Goebel, R.P. (1987), [Design and analysis of microalgal open pond systems for the purpose of producing fuels: a subcontract report], US DOESERI, 456 p.
13. Richmond, A. (2004), [Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology], Blackwell Science Ltd, 322 p.
14. Mata, Teresa M., Martins, A. Antonio, Caetano, S. Nidia (2010), «Microalgae for biodiesel production and other applications: A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 1, pp. 217–232.
15. Cravotto, G., Boffa, L., Mantegna, S. et al. (2008), «Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves», *Ultrasonics Sonochemistry*, no. 15 (5), pp. 898–902.
16. Bozbas, K. (2008), «Biodiesel as an alternative motor fuel: production and policies in the European Union», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, no. 12, pp. 542–552.
17. Модифікований ASAE-спосіб делігніфікації пшеничної соломи / В. А. Барбаш, С. П. Пимаков, І. В. Тембус, М. О. Клік // Вісник НТУ України «Київський політехнічний інститут» «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2010. – № 2 (6). – С. 97–101.
18. Скляр О. Г. Методи інтенсифікації процесів метанового зброджування / О. Г. Скляр, Р. В. Скляр // Науковий вісник Таврійського державного агротехнологічного університету. – 2014. – Вип. 4, т. 1. – С. 3–9.
19. Нестеров А. И. Оптимизация питательного минерального раствора для метанпотребляющих бактерий / А. И. Нестеров, Б. Д. Сусленков, Г. А. Старовойтова // Прикладная биохимия и микробиология. – 1973. – № 9. – С. 873–876.
20. Вітенько Т. М. Гідродинамічна кавітація у масообмінних хімічних і біологічних процесах / Т. М. Вітенько. – Тернопіль : Видавництво Тернопільського державного технічного університету імені Івана Пулюя, 2009. – 224 с.
21. Мокрый, Е. Н. Ультразвук в процессах окисления органических соединений / Е. Н. Мокрый, В. Л. Старчевский. – Львов : Вища школа, 1987. – 120 с.

22. Pandit, A.B., Joshij, J.B. (1993), «Hydrolysis of fatty oils: effect of cavitation», *Chemical Engineering Science*, vol. 48, no. 19, pp. 3440–3442. doi:10.1016/0009-2509(93)80164-1
23. Шевчук Л. І. Низькочастотні віброрезонансні кавітатори : монографія / Л. І. Шевчук, І. С. Афтаназів, О. І. Строган, В. Л. Старчевський. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2013. – 176 с.
24. Шевчук Л. І. Вібраційний електромагнітний кавітатор резонансної дії / Л. І. Шевчук, І. С. Афтаназів, О. І. Строган // Український міжвідомчий науково-технічний збірник «Автоматизація виробничих процесів у машинобудуванні та приладобудуванні». – 2011. – Вип. 45. – С. 374–379.
25. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике / Л. Бергман. – М. : Иностранная литература, 1957. – 728 с.
26. Вітенько Т. М. Гідродинамічна кавітація в процесах дезинфекції води / Т. М. Вітенько, Н. М. Волікова // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інституту» // Машинобудування. – 2002. – Вип. 42, т. 1. – С. 77–80.
27. Кульский Л. А. Интенсификация процессов обеззараживания воды / Л. А. Кульский, О. С. Савлук, Г. Х. Каюмова. – К. : Наукова думка, 1978. – 197 с.
28. Никифоров В. В. Обеспечение экологической безопасности Днепроовского бассейна путём использования гидробионтов для получения биогаза : межвуз. сб. науч. раб. / В. В. Никифоров, С. В. Дегтярь, Е. В. Шмандий // Машиностроение и безопасность жизнедеятельности. – М. : Машиностроение, 2008. – Вып. 5. – С. 51–56.
29. Никифоров В. В. Использование сине-зелёных водорослей для получения биогаза / В. В. Никифоров, В. П. Алфёров, В. М. Шмандий и др. // Гигиена и санитария. – М. : НИИ ЭЧиГОС, 2010. – № 6. – С. 35–37.
30. Приймаченко А. Д. Фитопланктон и первичная продукция Днепра и днепровских водохранилищ / А. Д. Приймаченко. – К. : Наукова думка, 1981. – 278 с.
31. Биохимия : учебник / Под ред. Северина Е. С. – М. : Гэотар-Мед, 2004. – 784 с.
32. Никольский Б. П. Физическая химия / Б. П. Никольский, Н. Л. Смирнова, Ю. И. Панов. – М. : Химия, 1987. – 880 с.
33. Електронний журнал енергосервісної компанії «Екологічні системи» – Біогазова установка на біовідходах. – Режим доступу: http://esco-ecosys.narod.ru/2008_2/art129.htm.
34. ТУ У 24.1-14005076-065-2003 «Закордонні фосфорити».
35. Синельников О.Д. Оцінка перспектив виробництва біопалива із використанням ціанобактерій / О.Д. Синельников, М.С. Мальований, А.М. Мальований, О.В. Харламова, С.Д. Синельников // Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета: 5 Міжнародний екологічний форум, 21–22 листопада 2013 р.: матеріали, 2013. – С. 398–402.
36. Мальований М. С. Оптимальні умови отримання енергії із ціанобактерій / М. С. Мальований, О. Д. Синельников, О. В. Харламова, А. М. Мальований // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 5. – С. 39–43.
37. Мальований М. С. Оцінювання екологічної небезпеки в акваторіях Дніпровських водосховищ внаслідок неконтрольованого розвитку ціанобактерій / М. С. Мальований, В. В. Никифоров, О. В. Харламова, О. Д. Синельников // Науковий вісник НЛТУ України. – 2015. – Вип. 25.6. – С. 159–164.
38. Мальований М. Перспективи використання біомаси ціанобактерій для отримання відновлювальних енергоносіїв / М. Мальований, В. Никифоров, О. Харламова, О. Синельников // V Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю, 23–26 вересня 2015 р. / Вінницький національний технічний університет. – С. 215.
39. Мальований М. С. Технологічні аспекти забезпечення рекреації в умовах неконтрольованого розвитку ціанобактерій / М. С. Мальований, В. В. Никифоров, О. Д. Синельников, О. В. Харламова // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні особливості формування і управління інноваційним потенціалом регіонального розвитку туризму та рекреації із залученням молодіжного ресурсу», 15–17 жовтня 2015 р. / Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя. – С. 183–184.

40. Мальований М. С. Вплив гідродинамічної кавітації на біологічні об'єкти / М. С. Мальований, В. В. Никифоров, О. Д. Синельников та ін. // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2015. – № 5/4 (25). – С. 41–45.
41. Мальований М. Природоохранные и энергетические аспекты биотехнологии утилизации цианобактерий как эколого-экономический императив устойчивого развития / М. Мальований, В. Никифоров, Е. Харламова, А. Синельников // Теория устойчивого развития, Варна. – 2015. – № 1 (22). – С. 4–9.
42. Мальований М. С. Вирішення проблем екологічної безпеки у водосховищах Дніпровського каскаду / М. С. Мальований, О. В. Харламова, О. Д. Синельников // Збірник тез доповідей XIII Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екологічної безпеки», 6–8 жовтня 2015 р., м. Кременчук. – С. 23.
43. Мальований М. С. Шляхи уникнення екологічних загроз гідроенергетики: перспективи утилізації синьо-зелених водоростей / М. С. Мальований, О. В. Харламова, О. Д. Синельников // Екологічні проблеми традиційних і альтернативних видів енергії. Горбунівські читання. Тези доповідей, 25 квітня 2014 р., м. Чернівці / ЧТЕІ КНТЕУ. – С. 59–61.
44. Синельников О. Д. Наукове обґрунтування доцільності використання гідробіонтів з акваторій водосховищ з метою забезпечення екологічної та енергетичної безпеки / О. Д. Синельников, О. В. Харламова, М. С. Мальований // III Міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»: збірник матеріалів, 17–19 вересня 2014 р. – Львів: НТУ «Львівська Політехніка», 2014. – С. 133.
45. Мальований М. С. Використання ціанобактерій для отримання енергоносіїв – шлях до уникнення екологічної небезпеки від їх неконтрольованого розвитку в водосховищах Дніпровського каскаду / М. С. Мальований, В. В. Никифоров, О. В. Харламова, О. Д. Синельников // Сталий розвиток – XXI століття: управління, технології, моделі: Дискусії 2015. – Черкаси, 2015. – С. 352–361.
46. Malovanyu M. Prospects of combining in complex usage of different types of renewable energy and creation of renewable energy sources / M. Malovanyi, Y. Mahera, O. Zakhariv, O. Kharlamova, O. Synelnikov // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія «Біологія, біотехнологія, екологія». – 2015. – № 214. – С. 155–163.
47. Malovanyu M. Mathematical model of the process of synthesis of biogas from blue-green algae / M. Malovanyu, V. Nykyforov, O. Kharlamova, O. Synelnikov // Екологічна безпека. – 2015. – № 1/2015(19). – С. 58–63.
48. Мальований М. С. Раціональна технологія утилізації синьо-зелених водоростей / М. С. Мальований, В. В. Никифоров, О. В. Харламова, О. Д. Синельников // Науковий вісник НЛТУ України. – 2015. – Вип. 25.10. – С.140–149.
49. Харламова О. В. Підвищення рівня екологічної безпеки штучних водосховищ за рахунок утилізації ціанобактерій / О. В. Харламова, О. Д. Синельников, М. С. Мальований // Матеріали 5 Міжнародної наукової конференції молодих учених і студентів «Екологія. Довкілля. Молодь», 22–23 жовтня 2015 р., м. Полтава. – С.133–136.
50. Malovanyu, M., Nykyforov, V., Kharlamova, E., Synelnikov, A., Dereyko, K. (2016), «Reduction of the environmental threat from uncontrolled development of cyanobacteria in waters of Dnipro reservoirs», *Environmental Problems*, no. 1, pp. 61–64.
51. Пат. № 105896 на корисну модель України МПК C12P 5/00. Спосіб отримання біогазу із синьо-зелених водоростей / Мальований М. С., Никифоров В. В., Харламова О. В., Синельников О. Д.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № u201509295; заявл. 29.09.2015; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7.
52. Malovanyu, M., Nykyforov, V., Kharlamova, E., Synelnikov, A. (2016), «Production of renewable energy resources via complex treatment of cyanobacteria biomass», *Chemistry & Chemical Technology*, vol. 10, no. 2, pp. 252–254.

5 РЕТРОПЕРСПЕКТИВА ВИРОБНИЦТВА БІОГАЗУ В НІМЕЧЧИНІ, СЛОВАЧЧИНІ Й УКРАЇНІ

Матеріали даного розділу є цікавими і дуже корисними з огляду на досвід наших європейських партнерів. Звичайно за економічним станом, а також відповідно до національного менталітету найближчими до нас і реальними для впровадження в економіку є досягнення словацьких колег. Але на довгострокову перспективу треба орієнтуватися на досвід фахівців у біоенергетичної галузі Німеччини.

Виробництво біогазу в Німеччині є вигідною з економічної точки зору галуззю сільського господарства, за умови, що технічне забезпечення біогазової установки і спосіб її експлуатації оптимально узгоджені зі структурними властивостями субстратів, а місце її розташування вибрано з урахуванням ефективного забезпечення біомасою і дозволяє раціонально утилізувати її. Окрім наявності найменш витратних субстратів, ключем до економічного успіху є, передусім, справна, не схильна до частих збоїв експлуатація обладнання, повне використання потенціалу субстрату, а також оптимальне навантаження всієї установки [1].

Порівняльний аналіз 61 біогазової станції (БГС) наочно демонструє, що в багатьох сферах можна досягти значних успіхів, які зможуть забезпечити ефективну експлуатацію системи і отримання більшого прибутку. Особливо важливе значення має високий показник числа годин роботи БГС на повну потужність, передумовами для чого є справна експлуатація обладнання, ретельно продуманий розрахунок параметрів і розмірів усіх компонентів установки, а також збалансована структура складу субстратів.

Використання нових технологій завантаження твердих субстратів, а також часто не пристосовані до роботи з великим вмістом твердих речовин у ньому пристрої для перемішування маси, в окремих випадках призводили до неодноразового виникнення несправностей і збоїв у технічному і біологічному регламенті технологічного процесу. Для запобігання виникнення простою обладнання, що дуже швидко може привести до збитків у особливо великих розмірах, слід підбирати субстрати відповідно до їх структурних характеристик на основі відновлюваної сировини.

Цього можна досягти за рахунок вибору відповідного конструкційного матеріалу, а також таких параметрів і розмірів обладнання, які пристосовані для тривалої і безвідмовної роботи. Ті несправності, які часто виникали в двигунах блокових теплоелектроцентралей призводили до відключення обладнання, цього можна було б уникнути завдяки їх регулярному і кваліфікованому технічному обслуговуванню. Разом з цим регулярне технічне обслуговування допоможе досягти високих показників коефіцієнта корисної дії на тривалий час і зниження обсягів викиду відпрацьованих газів.

Окрім справної і не схильної до частих збоїв експлуатації обладнання велике значення має ефективне використання енергетичного потенціалу використовуваних субстратів. Результати розрахунків виходу метану, вироблення питомої електроенергії, а також потенціалу залишкового газу в рештках ферментованої біомаси показують, що *величина часу відстоювання субстрату є найважливішим і визначальним показником повноти його використання*. Передусім, в установках з порівняно невисоким показником часу відстоювання (менше 100 днів) і одноступінчастим технологічним процесом простежується низький показник використання субстрату, що у разі відкритого зберігання залишків бродіння ще і призводить до небажаної емісії метану, що негативно впливає на клімат [1].

Оскільки вартість субстратів становить у середньому 42 % від виробничих витрат, в обов'язковому порядку слід уникати короткотривалого відстоювання, за винятком тих випадків, коли за рахунок попередньої обробки субстрату прискорюється його розкладання, або на установці є сховище для залишків бродіння, обладнане газонепроникним покриттям. Це є доцільним не лише в зв'язку зі збільшенням частки утилізації газу і запобіганням

шкідливих з екологічної точки зору викидів метану, а й у зв'язку з одночасним запобіганням появи неприємних запахів, збільшенням ємності зберігання газу і запобіганням попадання дощових вод у ємність з залишками бродіння.

Важливим завданням під час проектування установки, розв'язання якого дозволить досягти роботи БГС з оптимальною потужністю, є визначення правильних параметрів і розмірів, як ферментера (біореактора), так і самої блокової теплоелектроцентралі (БТЕЦ). Результати дослідження демонструють, що в зв'язку зі збільшенням цін на зернові злаки цей вид сировини часто замінюється кукурудзяним силосом. Унаслідок значно зниженої концентрації енергії в субстраті БТЕЦ буде працювати з неповним навантаженням, що зумовить зниження значення електричного ККД. Тому під час проектування установки слід звертати увагу на те, що *під час використання субстратів з особливо великим енергетичним потенціалом оцінка їх наявності та вартості буде визначена з достатньою надійністю і, по змозі, на більш тривалий період часу.*

Економічне оцінювання показало, що оплата електроенергії за ставками, установленними Законом про поновлювані джерела енергії (EEG), не дає ніякої гарантії економічного успіху під час експлуатації БГС. Окрім ефективного використання енергетичного потенціалу субстрату і високого показника використання БТЕЦ установленної потужності з вироблення електроенергії, велике значення – як з економічної, так і екологічної точки зору – належить раціональному використанню теплової енергії. Результати дослідження показують, що дохід від продажу теплової енергії може досягти до 20 % від усього прибутку [1]. У контексті подальшого розвитку виробництва біогазу розробка комплексної концепції утилізації теплової енергії має центральне значення з економічної та екологічної точки зору. Тільки в тому разі, якщо вдасться майже повністю використовувати енергію виробленого біогазу, застосування відновлюваної сировини в біогазових установках буде тривалий час сприяти накопиченню потенціалу і рентабельності в сільському господарстві.

Велике значення має можливість заміни дорогих мінеральних добрив залишками бродіння з БГС, у результаті чого, залежно від землекористування та управління господарством, можна досягти економії майже 250 €/га.

На підставі результатів опитування 413 осіб персоналу біогазових установок, яке дозволило отримати рамкові дані по технічній умови застосовування субстратів, було відібрано 63 репрезентативні БГС, що відрізняються за різними технічними характеристиками і регламентом роботи. Під час однорічного періоду дослідження щодо кожної установки були зібрані реєстровані в виробничому журналі дані за щотижневими обсягами завантаження субстрату, вироблення біогазу й електроенергії. Окрім того, щомісяця проводилися аналізи для визначення структурних властивостей використовуваних субстратних сумішей, а також вмісту ферментеру і залишків бродіння. На закінчення атестації було зібрано економічні дані на основі розрахунків, договорів і опитувань організацій, які експлуатують БГС.

Результати загальнонімецького збору даних від 413 БГС наочно демонструють, що під час вироблення біогазу використання відновлюваної сировини в субстратній суміші становить 63 %. Кукурудзяний силос використовується на понад 94 % БГС і є домінуючим субстратом з масовою часткою, що дорівнює 48 %. У цілому у Німеччині *переважають невеликі біогазові установки, що працюють у діапазоні потужності на рівні 250 кВт, із середнім об'ємом ферментеру 3000 м³. У 70 % випадків на БГС реалізується багатоступінчастий технологічний процес, причому найчастіше в мезофільному температурному режимі* [1].

У репрезентативній групі БГС, які брали участь у дослідженні, 67 % установок є багатоступінчастими. 82 % БГС відрізняються мезофільних режимом робочих температур. Лише 10 % установок працюють виключно в термофільному режимі. У рамках дослідницької програми БГС поділялися на установки вологої ферментації і так звані установки сухої

ферментації, які отримують технологічний бонус (відповідно до закону EEG) за застосування субстрату з високим вмістом сухих відходів. Робочий об'єм у 61 БГС знаходиться в межах від 410 до 8100 м³, а встановлена електрична потужність – у діапазоні від 46 до 2128 кВт. Тобто на кожен кВт встановленої електричної потужності доводиться величина робочого об'єму ферментеру від 1,1 до 13,1 м³/кВт.

Відповідно до різних об'ємів ферментерів і складу субстратних сумішей річний оборот маси субстрату на 61 установці коливається в діапазоні від 1000 до 36 000 т/рік. Частка відновлюваної сировини в загальному обсязі субстрату знаходиться на рівні 67 %, що свідчить про її значення. На 98 % БГС у якості сировини використовується кукурудзяний силос, середня масова частка якого становить 50 %. Відповідно до часток відновлюваної сировини значення вмісту органічної сухої речовини (ОСР) у субстратних сумішах варіює в межах від 11,0 до 34,7 %. У результаті анаеробного бродіння відбувається скорочення вмісту ОСР у середньому до 6,0 % [1].

У зв'язку з різними способами експлуатації показники навантаження ферментеру складають від 1,1 до 9,8 кг ОСР/м³ роб. об'єму на добу. Серед інших БГС виділяються деякі установи сухої ферментації, що мають дуже високі показники навантаження. Час гідралічного відстоювання субстрату в усій системі становить від 29 до 289 днів, причому на багатоступеневих установках визначається залежність часу відстоювання від змісту ОСР у субстратній суміші. Чим більший вміст ОСР у субстраті, тим довший час його відстоювання. Одноступінчаті системи працюють, як правило зі значно нижчими величинами часу відстоювання, що знаходяться здебільшого на рівні менше 100 днів.

Досягнуті величини виходу метану на одну тонну завантаженої ОСР знаходяться в межах від 224 до 464 м³CH₄/ToCB. У середньому величина виходу метану становить 371 м³CH₄/тОСР. Середня величина вироблення електроенергії на одну тонну завантаженої ОСР становить 1296 кВт-год.

Утилізація виробленого газу з середнім вмістом метану, що дорівнює 52 %, здійснюється в 45 % випадків у газорідинних і в 55 % випадків у газових двигунах БТЕЦ. Показник використання встановленої загальної потужності БТЕЦ для вироблення електроенергії становить у середньому 85 %; залежно від неполадок або занадто малих обсягів виробленого газу цей показник знаходиться в діапазоні значень від 52 до 98 %.

Потреба біогазових установок в електроенергії на власні потреби знаходиться в середньому на рівні 7,9 % від обсягу виробленої електроенергії. Щодо завантаженого субстрату існує однозначна залежність між питомою потребою в електроенергії на власні витрати і величиною частки гною в субстратній суміші. *Чим вища частка гною, тим менша величина споживання електроенергії на тонну завантаженого субстрату.* Уже 93 % БГС використовують вироблювану теплову енергію. Проте показник використання теоретичної потужності з вироблення теплової енергії складає в середньому лише 23 %. Показник використання теплової енергії понад 50 % мають тільки 9 % БГС [1].

Суми загальних інвестицій на досліджених БГС знаходяться в межах від 290 тис. до 5 млн. €, причому величина питомих капіталовкладень щодо встановленої електричної потужності установок знаходиться у діапазоні від 1529 до 6140 € кВт. Середня частка витрат на БТЕЦ у загальному обсязі капіталовкладень становить 22,5 %.

Щорічний прибуток надходить, насамперед, від збуту електроенергії за зеленим тарифом. Збут теплової енергії має другорядне значення, оскільки лише на одній установці частка прибутку від продажу тепла становить 20 % від загального обсягу доходів. У щорічних витратах домінують витрати на субстрат, частка яких становить 42 % (тонна субстрату у середньому коштує 32 €). Різниця між доходами і витратами виробництва електроенергії на один вироблений кВт-год, перебуває в діапазоні значення від -10,4 до +7,8 євроцентів. Збиток на окремих БГС зумовлює потребу в оптимізації технологічного процесу щодо обладнання і способу експлуатації. *Вартість субстрату дуже впливає на економічну ефективність БГС (табл. 5.1), а збільшення ставки оплати переданої в мережу електроенергії на 1 євроцент/кВт може лише частково компенсувати збільшення витрат на субстрат (на 25 %).*

Таблиця 5.1 – Орієнтовні величини виходу біогазу з окремих видів субстрату [1]

Субстрат	СР, %	ОСР, % СР	N	NH ₄ , % СР	P	Вихід біогазу		Вміст CH ₄ , % V
						м ³ /т СР	м ³ /т ОСР	
Зоогенна сировина								
Гнойова жижа ВРХ	8–11	75–82	2,6–6,7	1–4	0,5–3,3	20–30	200–500	60
Свиняча гнойова жижа	бл. 7	75–86	6–18	3–17	2–10	20–35	300–700	60–70
Гній ВРХ	бл. 25	68–76	1,1–3,4	0,22–2	1–1,5	40–50	210–300	60
Свинячий гній	20–25	75–80	2,6–5,2	0,9–1,8	2,3–2,8	55–65	270–450	60
Курячий послід	бл. 32	63–80	5,4	0,39	–	70–90	250–450	60
Фітогенна сировина								
Кукурудзяний силос	20–35	85–95	1,1–2	0,15–0,3	0,2–0,3	170–200	450–700	50–55
Жито (злаковий силос)	30–35	92–98	4,0	0,57	0,71	170–220	550–680	бл. 55
Цукровий буряк	23	90–95	2,6	0,2	0,4	170–180	800–860	53–54
Буряк с низьким вмістом СР	12	75–85	1,9	0,3–0,4	0,3	75–100	620–850	53–54
Кормовий буряк	12	75–85	1,9	0,3–0,4	0,4	75–100	620–850	53–54
Бурячиння	16	75–80	0,2–0,4	–	0,7–0,9	бл. 70	550–600	54–54
Трав'яний силос	25–50	70–95	3,5–6,9	6,9–19,8	0,4–0,8	170–200	550–620	54–54
Відходи обробних галузей сільського господарства								
Пивна дробина	20–25	70–80	4–5	немає даних	1,5	105–130	580–750	59–60
Зернова барда	6–8	83–88	6–10	–	3,6–6	30–50	430–700	58–65
Картопляна барда	6–7	85–95	5–13	–	0,9	36–42	400–700	58–65
Плодова барда	2–3	бл. 95	–	–	0,73	10–20	300–650	58–65
Мезга (свіжа)	бл. 13	бл. 90	0,5–1	0,04	0,1–0,2	80–90	650–750	52–65
Картопляний сік	3,7	70–75	4–5	0,8–1	2,5–3	50–56	1500–2000	50–60
Технічна вода	1,6	65–90	7–8	0,6–0,8	2–2,5	55–65	3000–4500	50–60
Пресований жом	22–26	бл. 95	–	–	–	60–75	250–350	70–75
Меляса	80–90	85–90	1,5	–	0,3	290–340	360–490	70–75
Яблучна барда	25–45	85–90	1,1	–	0,3	145–150	660–680	65–70
Плодово-ягідні вичавки	25–45	90–95	1–1,2	–	0,5–0,6	250–280	590–660	65–70
Виноградні вичавки	40–50	80–90	1,5–3	–	0,8–1,7	250–270	640–690	65–70
Органічні відходи комунального господарства / відходи боєнь								
Вміст біоконтейнеру	40–75	50–70	0,5–2,7	0,05–0,2	0,2–0,8	80–120	150–600	58–65
Зіпсовані продукти харчування	9–37	80–98	0,6–5	0,01–1,1	0,3–1,5	50–480	200–500	45–61
Відходи торгових ринків	5–20	80–90	3–5	немає даних	0,8	45–110	400–600	60–65
Жир з жируловлювачів	2–70	75–93	0,1–3,6	0,02–1,5	0,1–0,6	11–450	бл. 700	60–72
Вміст шлунка (свині)	12–15	75–86	2,5–2,7	немає даних	1,05	20–60	250–450	60–70
Канига	11–19	80–90	1,3–2,2	0,4–0,7	1,1–1,6	20–60	200–400	58–62
Флотаційний шлам	5–24	80–95	3,2–8,9	0,01–0,06	0,9–3,0	35–280	900–1200	60–72
Скошена зелена маса, у т. ч. газонів								
Скошена зелена маса	бл. 12	83–92	2–3		1,5–2	150–200	550–680	55–65

Окрім показника використання потужності з вироблення електричної енергії, у рамках порівняльного оцінювання біогазових установок як критерій ефективності виробництва біогазу розглядалися також величини виходу метану і вироблення питомої електроенергії. *Обидва параметри показують однозначну залежність від часу відстоювання субстрату і мають найнижчі величини на одноступінчатих установках з великою часткою гною в сировині.* Для проведення комплексного оцінювання також застосовано величини потенціалу залишкового газу в рештках бродіння, що є важливим критерієм під час емісії метану на БГС. Тільки на 20 % установок є сховище залишків ферментованої біомаси, обладнане покриттям. Відповідно, на 80 % БГС наявний потенціал метану використовується не в повному обсязі. У результаті цього на установках відбуваються викиди метану, які несприятливо впливають на навколишнє середовище в контексті зміни клімату. Це поширюється, насамперед, на установки, час відстоювання біомаси в яких становить менше 100 днів [1].

У загальному підсумку результати дослідження показують, що щодо принципу роботи, потужності й експлуатаційної безпеки, а також з точки зору еколого-економічної ефективності, між установками існують великі відмінності. Стає очевидним, що оплата електроенергії за ставками зеленого тарифу відповідно до закону EEG не є гарантією рентабельності експлуатації БГС. Ключ до економічного успіху виробництва біогазу полягає в правильному виборі параметрів і розмірів установки в поєднанні з оптимальним вибором субстратів, а також у досягненні високих показників використання БТЕЦ установленної потужності з вироблення електроенергії з одночасною утилізацією тепла (т. з. когенерація).

Виробництво біогазу в Словаччині. Збалансоване, рентабельне й екологічно безпечне паливно-енергетичне забезпечення всіх галузей сучасного виробництва є актуальною проблемою країн європейської спільноти. На сьогодні держави всього світу приділяють особливу увагу цій проблемі. У цьому сенсі Словаччина не є винятком, оскільки енергетичні потреби держави забезпечуються переважно за рахунок імпорту первинних джерел енергії (як в Україні), а власні первинні джерела становлять не більше 8–11 %. Тому важливим варіантом економії палива є систематичне використання поновлюваних джерел енергії, зокрема використання біомаси як джерела енергії [2–7].

Останнім часом виробництво біогазу в Словаччині набуває інтенсивного розвитку в результаті спорудження великої кількості біогазових станцій (БГС) нового покоління. Проте анаеробні технології не обмежуються тільки БГС. До них також належать анаеробна біоконверсія шламів активного мулу каналізаційних очисних споруд, технології анаеробно-аеробного очищення промислових стічних вод, а також технології одержання біогазу на муніципальних полігонах зі схову твердих побутових відходів [8, 9].

Європейський парламент протягом останніх років активно підтримує проекти, спрямовані на більш широке використання відновлюваних джерел енергії. *Комісія ЄС установила за головну мету до кінця 2020 року так звану «стратегію 20–20–20», що вона передбачає збільшення використання відновлюваних джерел енергії до 20 % (1995 р. було лише 5,3 %), зменшення забруднення навколишнього середовища на 20 % і скорочення споживання енергії на 20 %.* При цьому, виробництво основної частини енергії за рахунок відновлюваних джерел має здійснюватися саме з біомаси, що передбачає триразове збільшення її використання [16].

Уперше анаеробні технології було застосовано в Словаччині у вигляді щілинних баків на каналізаційних очисних спорудах. Перший анаеробний реактор для біоконверсії осадів стічних вод був побудований у другій половині 50-х років ХХ століття на очисній станції в Братиславі. Ця технологія поступово стала найпоширенішою в Словаччині анаеробною технологією виробництва біогазу. Через 40 років, 1991 року було проведено анаеробне очищення стічних вод на цукровому заводі «*Stredoslovenský cukrovar Rimavská Sobota*». У наступні роки – побудовано ще кілька анаеробно-аеробних очисних споруд стічних вод на цукрових заводах Словаччини, проте на сьогодні у результаті того, що більшість

збанкрутували, функціонують лише два з них («Sereď» і «Trenčianska Teplá»). Згодом також було побудовано анаеробні очисні споруди і на інших підприємствах агропромислового комплексу [4].

Не дивлячись на те, що перші експериментальні біогазові установки були запущені ще на території колишньої Чехословаччини на початку 70-х років минулого століття (у м. Требон утилізували свинячий гній), до кінця 2009 р. у Словаччині було всього п'ять біогазових установок (у містах Bátka, Brezov, Kolíňany, Kapušany і Hurbanovo) (табл. 5.2), які використовували для виробництва біогазу відходи сільського господарства як субстрат (відновлювану) сировину [3, 18].

Таблиця 5.2 – Біогазові станції Словаччини, запущені в експлуатацію в період з 1995 по 2009 рр.

БГС	Основна сировина	Проектна потужність, кВт	Запуск
AGROS s.r.o. Bátka	Свинячий гній до 2000 р. і пташиний послід	6 по 128	1995
PPD Brezov	Гній великої рогатої худоби	50	1998
VPP SPU s.r.o. Kolíňany	Різні субстрати, переважно гній великої рогатої худоби	22	2001
PD Kapušany	Гній великої рогатої худоби, кукурудзяний силос	120	2005
STIFI Hurbanovo	Кукурудзяний силос	300 360	2005 2009

Розвитку біогазової галузі постійно перешкоджали різні бар'єри – обмеження соціального, економічного, але найбільше, законодавчого характеру. Це був перший, ще невеликий досвід у підготовці, будівництві та експлуатації біогазових установок. Окрім того, на ринку не вистачало вітчизняних розробників технологій, виробників і постачальників конструкцій. Ще не набули широкого визнання природоохоронні переваги впроваджуваних технологій отримання метану в регіонах. Окрім цих труднощів словацька «зелена» енергетика зіткнулася з проблемою недосконалого національного природоохоронного законодавства, зокрема – у галузі використання поновлюваних джерел енергії і цінової політики продажу «зеленої» енергії. Законодавство являє собою важливий інструмент, що забезпечує розвиток і успішне існування біоенергетики, а також державну підтримку використання поновлюваних джерел енергії. Відповідні нормативно-правові акти і зрозуміле для виробника і населення ціноутворення під час визначення тарифів на придбання «зеленої» енергії привело до суттєвого поширення біогазових технологій [19–23, 28, 29].

У Словаччині ціни на енергію з поновлюваних джерел визначаються щорічно Указом Управління з регулювання мережевих галузей (УРСО), який, на жаль, не дає достатніх гарантій виробникам біогазу і потенційним інвесторам. Уперше ціна на електроенергію, вироблену з біогазу, була встановлена Указом УРСО 2/2005 на рівні 2,50 Sk/кВт·год, незалежно від того, з якої сировини був вироблений біогаз. В указі 2/2006 уже розділяється вартість біогазової електроенергії, отриманої зі стічних вод і твердих побутових відходів (2,56 Sk/кВт·год) та електроенергію з біогазу, отриманого шляхом анаеробної ферментаційної технології (АФТ) (4,20 Sk/кВт·год для установок до 1 МВт і 3,80 Sk/кВт·год для установок потужністю понад 1 МВт) [14].

Після переведення платежів на євровалюту тарифи стали призначатися в нових одиницях вимірювання: €/МВт·год. Тепер за базовий для визначення вартості «зеленої» електроенергії рік обрано 2012. Із 2014 року Указом 189/2014 задекларовано *шість рівнів цін*

на електроенергію з біогазу, отриманого зі стічних вод і твердих побутових відходів, а також біогазу, отриманого за допомогою АФТ з різною потужністю БГС (до 250 кВт, від 250 до 500 кВт, від 500 до 750 кВт, від 750 кВт до 1 МВт і понад 1 МВт) [22].

Стрімкий розвиток біогазової галузі та швидке поширення БГС спостерігається в Словаччині з 2009 року, коли вступив у силу закон № 309/2009 «Про підтримку відновлюваних джерел енергії та високоефективного комбінованого виробництва» [29], який спрощує процедуру будівництва БГС, що забезпечує гарантію «зелених» тарифів протягом 15 років і льготне підключення БГС у регіональну розподільну систему. У результаті цього число БГС збільшилося у 2011 році до 33 із загальною потужністю близько 26 МВт, що склало близько 0,4 % енергетики Словацької республіки. *Маса основної сировини для виробництва біогазу в цей період – кукурудзяного силосу (80 %) – становила близько 450 тис. т/рік. Решта – 20 % – припадає на зоогенний субстрат.*

Субсидована ціна електроенергії, що виробляється за рахунок спалювання біогазу, значно деформувала енергетичне бізнес-середовище, оскільки «зелені» тарифи простимулювали введення в експлуатацію ряду нових БГС на кукурудзяному силосі з потужністю близько 1 МВт. У 2012 році їх кількість сягнула 50, з яких 27 працювали на повну потужність, одна перебувала в пробній експлуатації, 19 знаходилися на стадії будівництва і для трьох були розроблені проекти. Їх проектна потужність варіювала від 22 кВт до 2,83 МВт (більшість – до 1 МВт [9] (табл. 5.3).

Таблиця 5.3 – Біогазові станції Словаччини в кінці 2012 року

БГС	Потужність, кВт	Сировина	Запуск
AGROBAN, s. r. o. Bátka	Шість по 138	Свиняча гнойова жижа та пташиний послід	1995
PPD Brezov	65	Гнойова жижа великої рогатої худоби, енергетичні культури	1998
VPP SPU, s. r. o. Kolíňany	22	Свиняча гнойова жижа, гній	2001
PD Kapušany	100+40	Гнойова жижа ВРХ, кукурудзяний силос	2005
STIFI Hurbanovo	270+320	Кукурудзяний силос	2005
BPS Ladzany - E.ON	1000	Консервованний силос	2009
BPS Veľký Ďur	844	Пташиний послід, свиняча гнойова жижа, сироватка	2009
BPS Hont. Moravce - E.ON	1000	Консервованний силос	2010
PD Ludrová	250	Гнойова жижа ВРХ, енергетичні культури	2010
PD Chynorany	1000	Сільськогосподарська біомаса	2010
BPS Malý Cetín - E.ON	1000	Консервованний силос	2010
BPS Horovce - E.ON	998	Консервованний силос	2010
BPS Detva	998	Гнойова жижа, силос	2010
BPS Vrblina	999	Свиняча гнойова жижа, силос	2010
BPS Nový Dvůr	999	Гнойова жижа ВРХ, силос	2010
BPS Bystré	Дві по 536	Відходи післявиробничої діяльності	2010
BPS Smolinské	995	Агрогенна біомаса	2010
BPS Choňkovce	696	Свиняча гнойова жижа, кукурудзяний силос, гній	2011
BPS Boľkovce	990	Свиняча гнойова жижа, кукурудзяний силос	2011

BPS Sereď	1000	Цукрові відходи, відпресований ріпак, гліцерин, кукурудзяний силос	2011
BPS Veľké Uherce	1000	Кукурудзяний силос, гній, свинячий гній, бадилля цукрових буряків	2011
BPS Trenčianská Teplá	1000	Гнойова жижа ВРХ, цукрові відходи, кукурудзяний силос	2011
BPS Rozhanovce	1000	Гнойова жижа ВРХ, кукурудзяний силос	2011
BPS Turčianske Teplice	999	Гнойова жижа ВРХ, кукурудзяний силос	2011
BPS Huncovce	990	Агрогенна біомаса	2011
BPS Jelšava I	990	Силос, солома, гнойова жижа	2012
BPS Jelšava II	990	Силос, солома, гнойова жижа	2012
BPS Belá nad Cirochou	990	Силос, солома, гній молочних корів	2011*
BPS Mestečko	720	Кукурудзяний силос	2011**
BPS Ružindol	988	Кукурудзяний силос, гній, цукрові відходи	2012**
BPS Veľké Ripňany	760	Відходи післяврожайної діяльності	2012**
BPS Lodomírová	1000	Кукурудзяний силос, гній	2012**
BPS Nenince	703	Курачий послід, кукурудзяний силос	2012**
BPS Kostolná pri Dunaji	990	Відходи післяврожайної діяльності	2012**
BPS Plavnica	1000	Гнойова жижа ВРХ, силос	2011**
BPS Bolešov-Kameničany	999	Кукурудзяний силос, гній, бадилля цукрових буряків	2012**
BPS Veľké Bierovce	999	Кукурудзяний силос, зернові, солома, курячий послід, бадилля буряків	2012**
BPS Medzilaborce v k.ú. Vydraň	527	Агрогенна біомаса, біологічно розкладені відходи	2012**
BPS Sklabiná	999	Кукурудзяний силос, солома	2012**
BPS Čiližská Radvaň	999	Кукурудзяний силос, солома	2012**
BPS Štrkovec (Tornaľa)	999	Кукурудзяний силос, солома	2012**
BPS Hertník	998	Відходи післяврожайної діяльності	2012**
BPS Želovce	999	Агрогенна біомаса	2012**
BPS Kolárovo	999	Відходи післяврожайної діяльності	2012**
BPS Bošany	2 830	Біологічно розкладені відходи	2012**
BPS Detva II.	999	Гнойова жижа ВРХ, силос	2012**
BPS Detva III.- Želobudza	999	Гнойова жижа ВРХ, силос	2012**
BPS Čab	Біометан	Біологічно розкладені відходи	2012***
BPS Jesenské	999	Свиняча гнойова жижа	2012***
BPS Ožd'any	990	Кукурудзяний силос, сорго	2012***

Примітки: БГС знаходиться на стадії апробації (*), будівництва (**), або проектування (***)

До основних джерел біоенергетики крім біомаси належать також осад (шлам) очищення стічних вод (ОССВ). Поступове збільшення БГС, що використовують за субстрат ОССВ, а також зростання їх загальної потужності з початку 90-х років, показано на рис. 5.1. Окрім наведених вище БГС (табл. 5.3) у Словаччині до кінця 2012 року введено до експлуатації 587 очисних споруд, на 45 з яких споруджено анаеробні біогазові термінали, які щодня виробляють 51,5 тис. м³ біогазу, що становить близько 18 млн. м³/рік. На 18 станціях очистки стічних вод встановлено когенераційні установки, що забезпечують комбіноване виробництво електричної та теплової енергії в одному пристрої із загальною потужністю 3,3

МВт (окремі очисні споруди мають потужність у межах від 53 до 800 кВт). На цих очисних спорудах щодня виробляється близько 35 тис. кВт·год електроенергії, що становить близько 12,7 ГВт·год за рік. Більшість водопостачальних компаній, що є власниками очисних споруд, виявляють серйозний інтерес до установки нових, або до збільшення потужності наявних БГС [12, 13, 24].

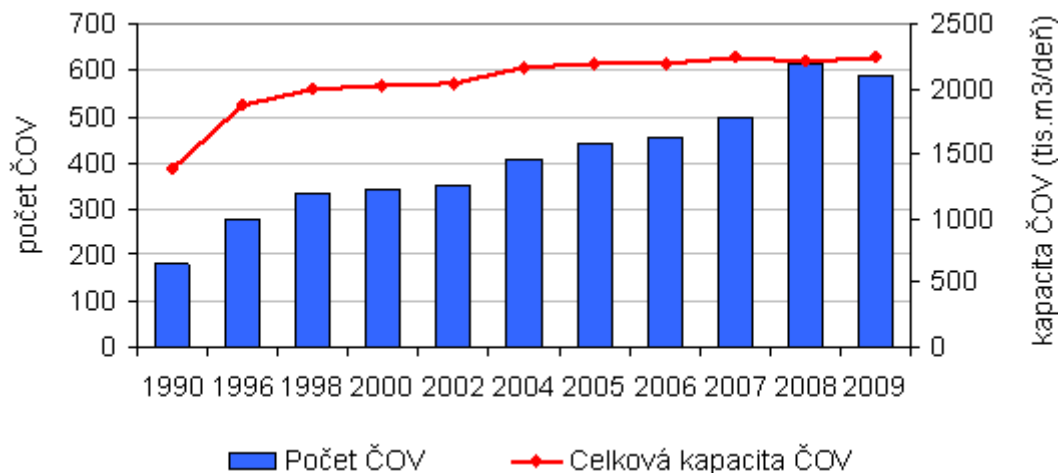


Рисунок 5.1 – Кількість очисних споруд (Počet ČOV) і їх загальна потужність (Celková kapacita ČOV, тис. м³/день) у Словаччині

Переважає більшість словацьких муніципальних очисних споруд мають технологічний потенціал для збільшення виробництва біогазу. Проте його отримання з ОССВ обмежене, що нашоує на думку про застосування додаткових джерел біомаси. Використання зовнішніх органічних джерел енергії, імовірно, здебільшого ускладнило б технологічний процес і призвело б до необхідності введення в дію додаткового обладнання (реакторів санації, пастеризації тощо), але кінцевий економічний ефект, особливо на довгострокову перспективу, буде завжди відчутним.

Біогаз, що утворюється на полігонах зі схову твердих побутових відходів (звалищний газ) і на очисних спорудах (шламовий газ) найвигідніше використовувати в малопотужних енергомережах (до 15 МВт) і теплоцентралях (до 50 МВт) для децентралізованого постачання міст електроенергією і теплом відповідно. Використання звалищного газу набуває рентабельності в містах з населенням 80 тис. і більше, а шламового газу – з населенням 25 тис. жителів і більше.

Перша в Словаччині БГС була побудована в м. Гурбаново і орієнтована виключно на переробку відходів сільськогосподарського виробництва кукурудзи. У змішаному реакторі об'ємом 2,45 тис. м³ щодоби переробляється близько 20 т кукурудзяного силосу з сухим залишком близько 30 % і виробляється 4,2 тис. м³ біогазу з вмістом метану 55 %, який спалюється в когенераційній установці потужністю 300 кВт. Щоденне виробництво енергії, що подається в електромережу загального користування, становить 7,2 тис. кВт·год. Вироблене тепло в кількості 10,8 тис. кВт·год за день, використовується для підігріву самого анаеробного реактора і для обігріву теплиць з плівковим покриттям для вирощування овочів, а також для сушіння кукурудзи.

Бум споруди БГС у Словаччині припадає на 2012 і 2013 роки. Відповідно до урядового документа «Аналіз впливу чинного законодавства на використання біомаси для енергетичних цілей» 2013 року функціонувало 105 біогазових станцій. Щорічно в лад повинні були вводитися не менш ніж 15 БГС для комбінованого отримання тепла і електроенергії з середньою встановленою потужністю 500 кВт, що вимагало близько 500 млн крон інвестицій. Очікуваний річний обсяг виробництва склав 49 ГВт·год електроенергії і 176 ТДж тепла.

У регіонах з найбільшими обсягами зоогенного субстрату для виробництва біогазу, де вирощуються сільськогосподарські тварини, переважно свині та кури-несучки, в околицях міст Дунайська Стреда, Нітра, Нове Замки, Комарно, Левице і Кошице, згодом були побудовані БГС з потужністю до 1 МВт, приєднані до мереж енерго- і теплопостачання. Проектом також був передбачений обігрів теплиць.

За опублікованими даними Управління з регулювання мережевих галузей Словаччини станом на 30.06.2015 до загальної електромережі було підключено 111 БГС із загальною потужністю 103 МВт кожна, що генерують 810 526 МВт-год електроенергії. У тому числі 46 підключено до розподільчої мережі компанії Západoslovenská distribučná (38,85 МВт), 36 – компанії SSE-D (37,32 МВт) і 30 – до ВСД (24,80 МВт). Більшість БГС Словаччини (понад 70) мають проектну потужність у діапазоні від 0,9 до 1,0 МВт.

Насьогодні у Словаччині не виробляють біометан. Чинним законом № 309/2009 «Про сприяння у використанні поновлюваних джерел енергії і високоефективному комбінованому виробництву енергії» встановлено збільшення ціни на електроенергію, отриману з біометану на 15 %, порівняно з ціною електроенергії з біогазу, що не покриває витрати на його виробництво[11, 12, 26–28].

Виробництво біогазу в Україні. З урахуванням досвіду з впровадження біоенергетичних установок європейськими країнами зі схожим потенціалом біоенергетики, а також з огляду на зниження собівартості будівництва біоенергетичних електростанцій у результаті вдосконалення технологій в Україні шляхом будівництва та введення в експлуатацію нових потужностей біогенерації виробництво електроенергії з біомаси може бути збільшено до 4220 ГВт·год у 2020 році (загальною потужністю 950 МВт) (табл. 5.4) [30].

Таблиця 5.4 – Оцінка загального внеску біомаси, очікуваної в системах опалення до 2020 року (тис. тонн нафтового еквіваленту)

Виробництво теплової енергії	Роки							
	2009	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Біомаса, у тому числі:	1433	2280	2700	3100	3580	4050	4525	5000
тверда	1433	2260	2660	3040	3500	3950	4400	4850
біогаз		20	40	60	80	100	125	150

У нетрадиційній енергетиці особливе місце належить переробці біомаси (органічних, сільськогосподарських і побутових відходів) і знезаражених органічних добрив метановим бродінням з отриманням біогазу, який містить близько 70 % метану. Особливо важливою є утилізація біомаси в сільському господарстві, де на різні технологічні потреби витрачається велика кількість палива та безперервно зростає потреба у високоякісних добривах. За різними підрахунками у світі зараз використовується чи розробляється близько 60 різновидів біогазових технологій.

Біомаса дозволяє отримати сьому частину світового об'єму палива, а за кількістю отриманої енергії займає поряд із природним газом третє місце. Із біомаси отримують учетверо більше енергії, ніж виробляє ядерна енергетика. Біогаз, який отримується з різного органічного матеріалу, відрізняється своєю теплотворністю: газ побутових, сільськогосподарських відходів і газ стічних вод. Він має найбільшу теплотворність серед газів, які розташовані перед природним газом (ПГ). Біогаз з органічної біомаси, не залежно від походження, становить істотну конкуренцію за рахунок низької вартості біомаси.

Слід зазначити, що агропромисловий сектор України, виробляючи значні обсяги органічних відходів, має потенційні ресурси для виробництва біогазу, здатні замінити 2,6 млрд. м³ ПГ/рік (теоретичний потенціал). У разі подальшого розвитку сільського

господарства та широкого використання рослинної сировини (силос, трави) цей потенціал може бути доведений за різними оцінками до 7,7 (10)–18 (11) млрд. м³/рік у перерахунку на ПГ.

У першому випадку передбачається використовувати 6% орних (50 % вільних від посівів) земель в Україні під вирощування кукурудзи на біогаз з консервативною величиною урожайності 30 т/га. При цьому частка біогазу з силосу кукурудзи становить 53 % від загального потенціалу, із побічної продукції та відходів рослинництва – 5,7 %, із побічної продукції та відходів харчової переробної промисловості – 5,3 %, із гнойових відходів тваринництва – 36 %.

Другий варіант із вищим прогнозом припускає використання 7,9 млн. га вільних від посівів земель під вирощування кукурудзи на біогаз з урахуванням підвищення урожайності. У табл. 5.5 подано потенціал вироблення біогазу на наявних підприємствах АПК України за умови вирощування силосу кукурудзи для виробництва біогазу на 50 % вільних орних земель (із врожайністю 40 т зеленої маси з 1 га і виході біогазу 180 м³/т).

Таблиця 5.5 – Потенціал виробництва біогазу в окремих галузях АПК України [32]

Вид діяльності	Кількість підприємств в Україні	Загальний обсяг основних відходів, тис. т	Потенціал виробництва біогазу з загального обсягу відходів і продукції, млн. м ³ /рік
Усього в Україні	11 667	39 727	9 543
Цукрові заводи	60	23 264	976
Пивзаводи	51	1 017	122
Спиртові заводи	58	2 705	117
Ферми ВРХ	5 079	15 432	386
Свиноферми	5 634	5 657	160
Птахофабрики	785	4 722	378
Силос кукурудзи			406

При цьому з силосу кукурудзи сумарно необхідно виробити близько двох третин об'єму біогазу, а іншу третину – з відходів. Для вирощування необхідного обсягу силосу кукурудзи знадобиться 0,15 млн. га орних земель – 0,5 % від їх загальної площі або 4,3 % від площі вільних орних земель.

До 2020 і 2030 років варто освоїти відповідно 9 і 51 % економічно доцільного ринку біогазових станцій (БГС). Загальне річне виробництво електричної енергії при цьому може становити: у 2020 р. 0,45 млрд кВт·год і 2,5 млрд кВт·год – у 2030 році. Потенціал використання тепла від міні-ТЕЦ становитиме 0,395 млн Гкал у 2020 році і 2,234 млн Гкал у 2030 році. До 2030 року буде створено 5 200 робочих місць, а викиди парникових газів скоротяться на 6 млн т/рік (табл. 5.6).

Потенційний обсяг біогазового ринку в Україні може бути освоєний протягом 10–20 років (до 2030 року). Необхідною передумовою реалізації цих проектів на першому етапі є запровадження економічно обґрунтованого зеленого тарифу (ЗТ) для електроенергії з біогазу. Для реалізації ефективних енергетичних біогазових проектів важливо стимулювати виробництво електроенергії з біогазу, отриманого не тільки з відходів біомаси, а й зі спеціально вирощеної рослинної сировини.

Таблиця 5.6 – Концепція впровадження біогазових установок в АПК до 2030 р. [32]

Кількість установок	Загальне виробництво біогазу	Загальна потужність	Загальна теплова потужність	Річне виробництво струму, нетто	Річне виробництво теплової енергії, нетто	Скорочення викидів парникових газів	Інвестиції	Створення робочих місць	Площі під кукурудзу
шт.	млн м ³ /рік	МВт струму	МВт тепла	млн кВт-год	млн Гкал	млн т/рік	млн грн	одиниць	тис. га
2020 рік									
143	292,3	74,0	97,3	448,4	0,395	1,2	2 645	917	27,2
2030 рік									
811	1654,4	418,6	550,8	2 538,0	2,234	6,0	14 973	5 193	154,1

Паралельно з виробництвом електроенергії в Україні доцільно впроваджувати виробництво біометану для прямого заміщення природного газу або більш ефективної енергетичної утилізації біогазу в виробництві електроенергії та тепла. Як стверджують дослідники [30, 31], *загальний теоретично можливий потенціал для виробництва біометану становить близько 26,5 млрд Нм³/рік*. Досліджуваний потенціал складається з потенціалів для виробництва біометану із гною, а також потенціалу перелогових земель для вирощування енергетичних культур (кукурудзи, трави, зернових, цукрових буряків тощо), деревинної біомаси, соломи та побутових відходів (полігонного сміття, стічних вод) (табл. 5.7) [31, 32].

За 20 років в Україні було реалізовано ще з десяток різних проектів, загальна потужність яких становить близько 7 МВт. Серед найбільших проектів можна виділити біогазовий комплекс «Українська молочна компанія» (2003 рік запуску) з переробки гною великої рогатої худоби і силосу кукурудзи з рекордною для України потужністю 1 МВт табл. 5.8).

Таблиця 5.7 – Загальний потенціал різних видів біомаси в Україні

Біомаса	Потенціал, млрд. Нм ³ /рік
Тваринні екскременти	2,4
Перелогові землі для вирощування енергетичних культур	17,8
Деревинна біомаса	2,5
Солома	3,3
Звалищний газ	0,35
Осад очистки стічних вод (ООСВ)	0,15
Разом	26,5

Таблиця 5.8 – Перші БГС у сільському господарстві України [31, 32]

Підприємство	Рік запуску	Поголів'я	Сировина	Об'єм сировини, тонн на добу	Об'єм реакторів, м ³	Потужність, кВт	Технологія
Свиноферма комбінату «Запоріжсталь», Запоріжжя	1993	12 000	Гній	20–22	595	–	Bigadan Ltd, Данія
Свиноферма корпорації «Агро-овен», Оленівка, Дніпропетровська область	2003	15 000	Гній, жирові відходи	80	2000	180	BTG, Нідерланди
Аграрна компанія «Еліта», Терезине, Київська область	2009	1 000	Гній	60	1 500	250	LIPP, ФРН
Ферма ВРХ «УМК», В. Крупіль, Київська область	2009	6 000	Гній	400	7200 + 1000	955	«Зорг», Україна

У вересні 2011 р. було розпочато будівництво біогазової установки на базі свинокомплексу в с. Копанки Івано-Франківської обл. 2012 р. «Миронівський хлібопродукт» почав роботи з будівництва біогазової установки на птахофабриці «Оріль-Лідер» у Дніпропетровській обл. Планує реалізувати програму будівництва з 30 БГУ компанія «Укрлендфармінг». Агропромхолдинг «Астарта-Київ» 2012 р. анонсував будівництво біогазової установки на Глобинському цукровому заводі (Полтавська обл.) за рахунок кредиту ЄБРР. Отже, упровадження біогазових технологій залишається долею флагманів АПК, що мають власні ресурси для роботи в умовах слабого фінансового ринку і відсутності інвестицій.

Кілька прикладів упроваджених біогазових проектів існує на полігонах твердих побутових відходів (ПТПВ) у містах Львів, Маріуполь, Кременчук, Луганськ, Київ, а також Бортницької станції очищення стічних вод (м. Київ). Проект на Київському полігоні № 5, реалізований компанією ЛНК, є наразі найбільш успішним. На полігоні працює лінійка з п'яти біогазових двигунів компанії TEDOM установленою потужністю 177 кВт кожний. 2012 року на ПТПВ вироблено, поставлено в мережу і продано за економічно обґрунтованим тарифом, визначеним НКРЕ, 3,26 ГВт·год електроенергії. Компанія збільшує потужність цього проекту. У травні 2013 р. компанія отримала можливість продавати електроенергію, вироблену з біогазу на Бориспільському полігоні, за зеленим тарифом (134,46 коп./кВт·год) [31, 32].

На сьогодні в Україні введено в експлуатацію 15 біогазових установок загальною потужністю близько 12 МВт. Ставка зеленого тарифу для біогазу не була затверджена, але нині в роботі знаходиться кілька законопроектів, які все ж передбачають *зелений тариф* для електроенергії, виробленої з біогазу в розмірі 0,1454 €/кВт·год. У разі сприятливого

результату до 2020 р. можна буде досягти виробництва на рівні 8 млрд м³ біогазу, що еквівалентно 350 МВт електроенергії, або 500 МВт теплової потужності.

Слід зазначити, що робочою біомасою можуть бути звалищні, сільськогосподарські відходи, відходи тваринництва, а також рослинна біомаса відкритих водойм у період «цвітіння». Спосіб видобутку біогазу є ідентичним технології, що застосовується на станціях аерації і дає можливість отримати горючий газ з теплотворною здатністю 5000 ккал/м³. З урахуванням того, що в багатьох населених пунктах нашої країни (особливо в сільській місцевості) немає достатнього забезпечення природним газом, але в надлишку присутня сировина для біогазу, таке розв'язання проблеми альтернативної енергетики є досить універсальним.

Установки з видобутку біогазу в Україні дуже перспективні і як очисні споруди, оскільки дають можливість переробляти відходи і запобігають скупченню відвалів, що гниють поблизу великих виробництв, природне бродіння яких призводить до виділення газів і виникнення пожеж. Переробка відходів супроводжується утворенням енергії, яку можна використовувати для побутового газопостачання та перетворення на електричну або теплову енергію. Проекти з виробництва біогазу та його подальшого використання як джерела енергії здатні не тільки підвищити рентабельність аграрних холдингів, дозволяючи економити на утилізації відходів і заробляючи на виробництві надлишків тепла та електроенергії, а й перетворюють донедавна розрізнені виробничі процеси та енергозабезпечення в єдиний технологічний цикл.

Важливим питанням виробництва біогазу є аспекти технологічної реалізації. Біогаз – це суміш метану та вуглекислого газу, яка утворюється у процесі анаеробного бродіння в спеціальних біореакторах – метантанках, які збудовані та керуються задля забезпечення максимального виділення метану. Енергія, яка утворена під час спалювання біогазу, може досягати від 60 до 90 % від тієї, яку має первісний матеріал. Другим і дуже важливим показником процесу переробки біомаси є її відходи, оскільки містять меншу кількість хвороботворних мікроорганізмів, ніж у первісному матеріалі. Первісним матеріалом для отримання біопалива можуть стати майже будь-які речовини органічного походження, у тому числі біомаси синьо-зелених водоростей, які стали домінувати у відкритих водоймах унаслідок забруднення органічними речовинами техногенно-природного походження [31, 32].

Біогаз з органічної залишків, будь-то відходи побутові, сільськогосподарського походження чи відходи харчової промисловості, створюють суттєву конкуренцію природному газу за рахунок низької вартості біомаси. У виробництві біогазу беруть участь три види бактерій – гідролізні, кислото- та метаноутворювальні. Одним з різновидів біогазу є біоводень, де кінцевим продуктом життєдіяльності бактерій є не метан, а водень.

Перелік органічних відходів, придатних для виробництва біогазу: гній, пташиний послід, зернова і мелясна післяспиртова барда, пивна дробина, буряковий жом, фекальні осади, відходи рибного і забійного цеху (кров, жир, кишки, канига), трава, побутові відходи; відходи молокозаводів – солоні і солодкі молочна сироватка; відходи виробництва біодизелю – технічний гліцерин від виробництва біодизеля з ріпаку; відходи від виробництва соків – жом фруктовий, ягідний, овочевий, виноградні вичавки, водорості; листовий опад, відходи виробництва крохмалю і патоки – мезга і сироп; відходи переробки картоплі, виробництва чіпсів – ошурки, шкурки, гнилі бульби, кавава пульпа, відходи лісопереробної промисловості тощо. Окрім відходів, біогаз можна виробляти зі спеціально вирощених енергетичних культур, наприклад, із силосної кукурудзи або силфі, міскантусу та ін. Вихід газу може сягати до 300 м³/т.

В умовах України біометан можна виробляти трьома найбільш рентабельними способами:

1. Мікробіологічна ферментація органічного матеріалу з низьким вмістом лігноцелюлозних комплексів, переважно з сировини та відходів аграрно-промислового комплексу, органічної фракції твердих побутових відходів, стічних вод та осадів у

контрольованих біореакторах з отриманням біогазу та подальшим його очищенням від домішок, з підвищенням вмісту метану та доведенням до якості природного газу.

2. Збір біогазу на ПТПВ з подальшим його очищенням від домішок і доведенням до якості природного газу.

3. Газифікація біомаси (із високим вмістом лігноцелюлозних комплексів, переважно деревини), з отриманням синтез-газу (суміш водню, оксиду вуглецю та метану) із подальшою його метанізацією, очищенням і доведенням до якості природного газу.

Технологія газифікації та метанізації знаходиться на стадії досліджень і пілотних проектів. Залежно від виду сировини та технології, що застосовується, склад біогазу може значно відрізнятись, що багато в чому визначає технологію його очищення під час виробництва біометану (табл. 5.9).

Таблиця 5.9 – Склад і властивості біогазу з різних джерел [32, 33]

Параметр	Одиниця вимірювання	Біогаз із ПТВП	Біогаз із гною
нижча теплотворна здатність	МДж/нм ³	16	23
	кВт-год/нм ³	4,4	6,5
	МДж/кг	12,3	20,2
Об'ємна вага	кг/нм ³	1,3	1,2
Число Уобба	МДж/нм ³	18	27
Метанове число	–	>130	>135
Метан	об. %	45	63
Метан, варіація	об. %	35–65	53–70
Вищі гідрокарбонати	об. %	0	0
Гідроген	об. %	0–3	0
Моноксид карбону	об. %	0	0
Двооксид карбону	об. %	40	47
Двооксид карбону, варіація	об. %	15–50	30–47
Нітроген	об. %	15	0,2
Нітроген, варіація	об. %	5–10	–
Оксиген	об. %	1	0
Оксиген, варіація	об. %	0–5	–
Сірководень	ppm	<100	<1000
Сірководень, варіація	ppm	0–100	0–10000
Амоніак	ppm	5	<100
Загальний хлор (у перерахунку на хлор)	мг/нм ³	20–200	0–5

Важливою відмінністю біогазу, зібраного на ПТПВ, є ймовірність підвищеного вмісту в ньому нітрогену, кисню, сполук сульфуру, хлору, силосанів. Зі свого боку, біогаз з відходів та сировини агропромислового комплексу відрізняється підвищеним вмістом сірководню та аміаку, але силосани в ньому майже відсутні.

Різні компоненти в біогазі можуть чинити різний вплив на системи подальшого транспортування та утилізації біогазу. До біогазу, що відкачується на ПТПВ, разом з нітрогеном може потрапляти кисень під час інфільтрації повітря у тіло полігону. Він сприяє корозії та утворенню біообростань у газосховищах. Пріоритетним завданням у виробництві біометану є максимальне зменшення потрапляння кисню і сірководню до біогазу, що досягається як застосуванням відповідних способів попередньої очистки, так і контролем потрапляння повітря у системах очистки біогазу на ПТПВ.

Отже, можливими напрямками розвитку біогазових технологій в Україні є:

1. Класичний підхід – БГС для переробки власних відходів підприємств (фермерські господарства, підприємства харчової та переробної промисловості, станції очистки стічних вод).

2. Будівництво великих централізованих біогазових комплексів для спільної переробки відходів тваринницьких підприємств і підприємств харчової промисловості, спільне виробництво електричної та теплової енергії (датська модель).

3. Спільне зброджування відходів тваринництва й енергетичних культур для виробництва електричної енергії (німецька модель).

4. Будівництво великих біогазових комплексів з подальшим отриманням біометану та використанням як заміниці природного газу.

5. Створення підприємств для механіко-біологічної переробки органічної фракції твердих побутових відходів.

6. Збір та утилізація біогазу на ПТПВ.

Виробництво біометану має хороші передумови й перспективи в Україні, що зумовлено такими чинниками:

а) висока енергетична інтенсивність економіки України порівняно зі світовими показниками та високе споживання природного газу, у тому числі на потреби відсталих промислових підприємств;

б) критична залежність України від нестабільних поставок газу з зовнішніх ринків, у тому числі з РФ;

в) високі та нестабільні ціни на природний газ, тенденції до їх збільшення для всіх категорій споживачів;

г) великий потенціал виробництва біогазу з відходів агропромислового комплексу;

д) великий потенціал виробництва біогазу/біометану з використанням вільних орних родючих земель для вирощування сировинних енергетичних культур за їх потенційно меншої собівартості (порівняно з виробництвом західних країн);

е) розвиток транспортної інфраструктури природного газу, яка включає у себе магістральні трубопроводи, що з'єднують Україну з країнами Європи, а також мережі розподільних трубопроводів, які забезпечують велику частину населення України природним газом;

ж) традиції використання природного газу на транспорті, розвинута мережа газових заправних станцій.

Список літератури

1. Биогаз на основе возобновляемого сырья : Сравнительный анализ шестидесяти одной установки по производству биогаза в Германии / Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. – Гюльцов : Специальное агенство возобновляемых ресурсов (FNR), 2010. – Издание 1. – 115 с. (Германия).

2. Akčný plán využívania biomasy na roky 2008. – 2013. – 21 p.

3. Bioplynové stanice v SR, [cit. 28.10.2016]. – Режим доступу : <http://www.energieportal.sk/Dokument/bioplynove-stanice-v-sr-100191.aspx>

4. Čičmanec, S. (2008), Bioplyn – vhodný doplnok k zemnému plynu. In Slovgas, pp. 24–27, [cit. 28.10.2016]. – Режим доступу : http://www.spnz.sk/Casopis/08_05/08_05_12.pdf

5. Fáber a kol., 2012. Atlas využívania obnoviteľných zdrojov energie na Slovensku. Bratislava: Energetické centrum 2012, 317 p., ISBN 978-80-969646-2-8.

6. Ferencák, T. (2012), Bioplyn odštartoval boom. Hospodárske noviny, 01/23.

7. Geciová, E., Naščáková, J. (2010), Možnosti využitia bioplynu a potenciál jeho získavania na Slovensku, Biogas utilization and potention of its aquisition in Slovakia, p. 23–33. In: Kotulič, R., Adamišin, P., (eds.), 2010. Analýza základných ekonomických faktorov a ich využitie

pri reštrukturalizácii poľnohospodárstva a zabezpečení trvaloudržateľného rozvoja Slovenska. Zborník vedeckých prác z vedeckého seminára – 16. november 2010 v Prešove, ISBN 978–80–555–0294–6.

8. Hutňan, M., Bodík, I. (2015), Produkcia bioplynu z biologicky rozložiteľných odpadov. Odpadové hospodárstvo, 2015/07, [cit. 28.10.2016]. – Режим доступа : <http://www.energie-portal.sk/Dokument/produkcia-bioplynu-z-biologicky-rozlozitelnych-odpadov-102475.aspx>>

9. Hutňan, M., Bodík, I. (2015), Bioplynové stanice a biologicky rozložiteľný odpad. Šanca pre biologicky rozložiteľný odpad? Odpadové hospodárstvo, 2015/07, [cit. 28.10.2016]. – Режим доступа : <http://www.odpady-portal.sk/Dokument/102502/co-by-vam-nemalo-ujst-odpadove-hospodarstvo-201507.aspx>>

10. Janiš, S. (2014), Koniec bioplynu na Slovensku? Bratislava, 30.9.2014, [cit. 28.10.2016]. – Режим доступа : <http://www.oenergetike.sk/oze/bioplyn-na-slovensku-DEFINITIVNY-KONIEC/>>

11. Janiš, S. (2014), Bioplyn na Slovensku, definitívny koniec? [cit. 28.10.2016]. – Режим доступа : <http://www.oenergetike.sk/oze/bioplyn-na-slovensku-definitivny-koniec/>>

12. Na Slovensku je pripojených už viac ako 100 bioplynových staníc, [cit. 28.10.2016]. – Режим доступа : <http://www.energie-portal.sk/Dokument/na-slovensku-je-pripojenych-uz-viac-ako-100-bioplynovych-panic-102144.aspx>>

13. Národná cestovná mapa pre rozvoj výroby a využívania biometánu na Slovensku. – Bratislava : Slovenská inovačná a energetická agentúra, 2014. – 40 p.

14. Národný akčný plán pre energiu z obnoviteľných zdrojov, MH SR 2010.

15. Rusňák, P., Pepich, Š., Muráňová K. (2013), Súčasnosť a perspektívy poľnohospodárskych bioplynových staníc na Slovensku. Správa o činnosti za rok 2013, TSÚP SKTC–106 Rovinka, 2013. – 26 p.

16. Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2009/28/ES z 23. apríla 2009.

17. Správa o pokroku v presadzovaní a využívaní energie z obnoviteľných zdrojov energie (podľa článku 22 Smernice 2009/28/ES) , MH SR 2012.

18. Úplne znenie zákona č.309/2009 Z. z. z 19. júna 2009 o podpore obnoviteľných zdrojov energie a vysoko účinnej kombinovanej výroby v znení č. 492/2010 Z. z., 558/2010 Z. z., 136/2011 Z. z., (body, ktoré strácajú účinnosť 1.1.2015), 189/2012 Z. z. (nadobúda účinnosť 1.8.2012).

19. Vyhláška Úradu pre reguláciu sieťových odvetví č. 225/2011 Z. z., ktorou sa ustanovuje cenová regulácia v elektroenergetike.

20. Vyhláška Úradu pre reguláciu sieťových odvetví č. 221/2013 Z.z. z 11.7.2013, ktorou sa ustanovuje cenová regulácia v elektroenergetike.

21. Vyhláška Úradu pre reguláciu sieťových odvetví č.24/2013 Z.z., ktorou sa ustanovujú pravidlá pre fungovanie vnútorného trhu s elektrinou a pravidlá pre fungovanie vnútorného trhu s plynom.

22. Vyhláška Úradu pre reguláciu sieťových odvetví č.189/2014 Z.z. z 23. 6. 2014, ktorou sa mení a dopĺňa vyhláška Úradu pre reguláciu sieťových odvetví 221/2013 Z.z., ktorou sa ustanovuje cenová regulácia v elektroenergetike.

23. Vyhláška Úradu pre reguláciu sieťových odvetví č.260/2016 Z.z. z 19.09. 2016, ktorou sa ustanovuje cenová regulácia v elektroenergetike a niektoré podmienky vykonávania regulovaných činností v elektroenergetike.

24. Výstavba bioplynových staníc vlni stagnovala, [cit. 28.10.2016]. – Режим доступа :: <http://www.energie-portal.sk/Dokument/vystavba-bioplynovych-panic-vlani-stagnovala-102490.aspx>>

25. Zacharda, F. (2013), Možnosti využívania biomasy na výrobu bioplynu v podmienkach Slovenska. Agrobioenergia, združenie pre poľnohospodársku biomasu. Informačný deň k projektu GreenGasGrids. Bratislava, 13.6.2013, [cit. 28.10.2016] – Режим доступа : https://www.siea.sk/materials/files/medzinarodne/projekty/ggg/2_seminar/Zacharda_GGG_Monosti_vyuivania_biomasy_na_vrobu_bioplynu_v_podmienkach_Slovenska.pdf>

26. Zacharda, F. (2014), Koniec bioplynu na Slovensku? Agrobioenergia 3/2014, [cit. 28.10.2016]. – Режим доступа : <http://abe.sk/koniec-bioplynu-na-slovensku/>>
27. Zacharda, F., Pásztor, Š. (2013), Možnosti využívania biomasy v podmienkach Slovenska, Agrobioenergia, 12. 3. 2013, [cit. 28.10.2016] – Режим доступа :: http://www.dsihk.sk/fileadmin/ahk_slowakei/Dokumente/Projekte/EE/Biomasse_2013/06_Zacharda_SK.pdf>
28. Zákon č. 309/2009 Z.z. o podpore obnoviteľných zdrojov energie a vysoko účinnej kombinovanej výroby a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
29. Zákon č. 136/2011 o zmene a doplnení zákona č. 309/2009 Z. z. o podpore obnoviteľných zdrojov energie a vysoko účinnej kombinovanej výroby a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov a zákona č. 276/2001 Z. z. o regulácii v sieťových odvetviach a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov.
30. Про Національний план дій з відновлюваної енергетики на період до 2020 року // Розпорядження КМУ України № 902–р від 01 жовтня 2014 р.
31. Носенко Ю. Біогаз – реальна альтернатива природному газу? – Режим доступа : <http://www.agro-business.com.ua/ideii-i-trendy/3701-biogaz-realna-alternatyva-pryrodnomu-gazu.html>
32. Гелетуша Г. Перспективи біогазу в Україні. – Режим доступа : <http://www.epravda.com.ua/columns/2013/07/3/383399/>

ВИСНОВКИ

Результатами власних досліджень науково обґрунтовано екологічні (природоохоронні) ефекти від впровадження новітньої біотехнології, головними серед яких є виконання умов Кіотського протоколу до Рамкової конвенції ООН зі змін клімату (Ріо-де-Жанейро, 1992); приєднання до Директиви 2000/60/ЄС Європейського Парламенту і Ради «Про встановлення рамок діяльності Співтовариства в галузі водної політики» від 23 жовтня 2000 р.; відновлення порушеної структурно-функціональної організації літоральних екосистем водосховищ дніпровського каскаду (газовий баланс, гідрохімічний режим, зниження токсичності води, нерест іхтіофауни та ін.); оздоровлення довкілля і населення завдяки поліпшенню якості природної, у тому числі питної води.

На підставі результатів оригінальних досліджень специфіки ферментативних реакцій біометаногенезу субстрату синьо-зелених водоростей (СЗВ), визначення видового складу ціано- і метанобактерій, вивчення технологічних умов виробництва біогазу (клар-газу) розроблено проект комплексної екологічної біоенергетичної технології, що забезпечує рентабельне виробництво метану і добрива з біомаси СЗВ, зібраної під час «цвітіння» акваторії водосховищ дніпровського каскаду. Проведено моделювання біотехнології на найбільшій в Європі штучній водоймі – Кременчуцькому водосховищі. Ексклюзивність розробки полягає у застосуванні для отримання біогазу біомаси СЗВ, чого до теперішнього часу ніде не робилось. При цьому досягнуто збільшення вмісту метану за рахунок майже повного зникнення сірководню, який є у складі біогазу, отриманого з інших (зоогенних) субстратів викликає корозію металевих конструкцій.

Завдяки додатковим дослідженням виявлено, що попередня обробка субстрату (біомаси СЗВ) із застосуванням гідродинамічної кавітації, яка викликає руйнацію клітинних стінок ціанобактерій, дозволяє суттєво збільшити вихід біогазу – у 1,3 рази за рахунок екстракції ліпідів (до 80 %).

Запропоновано різні способи і методи збирання біомаси СЗВ: зі стаціонарних берегових станцій і за допомогою спеціально обладнаних суден з використанням переливного порогу, що дозволяє мінімізувати екологічно небезпечні наслідки «цвітіння» води – досягти зменшення її евтрофікації.

Визначено паливно-енергетичний потенціал біомаси СЗВ за вегетаційний період (70–120 днів) під час «цвітіння» акваторії Кременчуцького водосховища, який складає до 28,98 млн м³ біогазу ($\approx 18,837$ млн м³ метану), що еквівалентно 20 тис. т нафти або 17 тис. т дизельного палива.

Створено математичні моделі біологічної продуктивності СЗВ і процесу біометаногенезу їх біомаси. Установлено і апробовано в натурі експериментальну модель стаціонарного комплексу з концентраційної колонії й анаеробної камери для виробництва метану із СЗВ. Проведено біотестування нового продукту – мінералорганічного добрива упровадження якого у національну економіку забезпечуватиме три функції – енергетичну, екологічну й аграрну.

Отже, необхідним є поглиблення наукових досліджень шляхом пошуку нових і найбільш ефективних субстратів (сировинних ресурсів), розробки новітніх технологій виробництва та очистки біогазу, технологій газифікації та метанізації з отриманням синтез-газу (суміші H₂, CO і CH₄) з подальшою його метанізацією, очищенням і доведенням до якості природного газу, розробки пілотних інноваційних проектів у галузі біоенергетики, створення відповідних стартапів, конструкційних розробок для промислового виробництва вітчизняного обладнання для біогазових станцій, створення довготермінових програм щодо

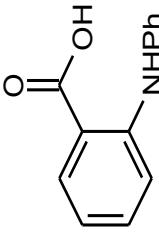
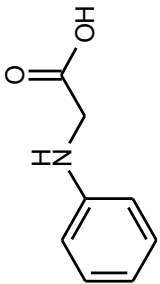
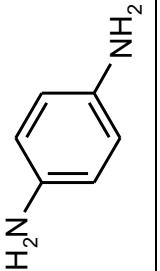
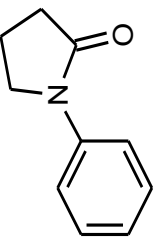
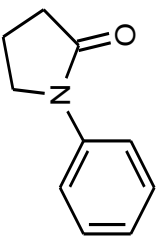
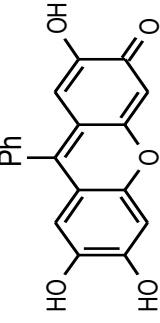
виробництва біогазу в кожному регіоні України.

У перспективі, на підставі проведених досліджень і отриманих результатів, убачається за доцільне розбудова мережі стаціонарних і пересувних комплексів з утилізації СЗВ та іншої надлишкової біомаси (вищої водної рослинності, відходів рослинництва і тваринництва, листяного опаду із населених пунктів тощо) уздовж Дніпровського національного екологічного коридору задля забезпечення сталого еколого-економічного розвитку придніпровських регіонів.

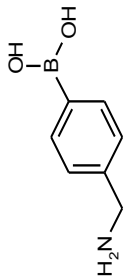
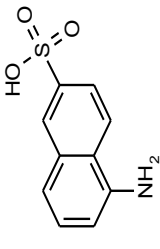
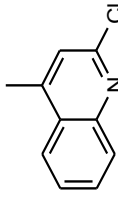
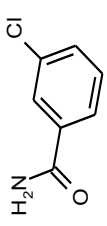
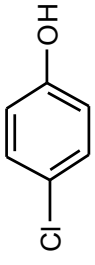
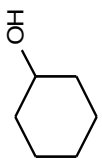
ДОДАТОК А

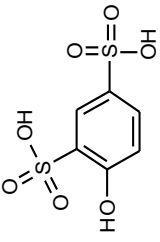
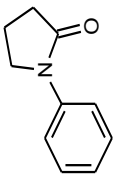
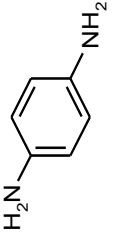
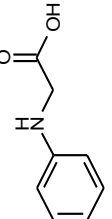
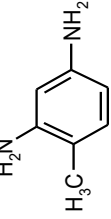
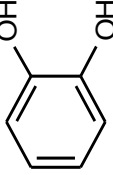
Таблиця А.1 – Посезонна динаміка вмісту специфічних техногенних поллютантів у водосховищах дніпровського каскаду

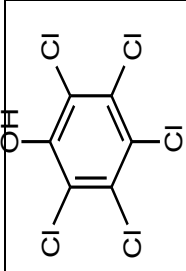
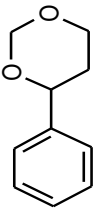
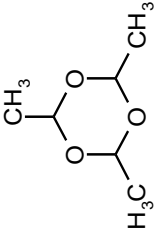
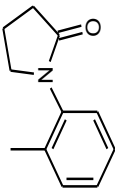
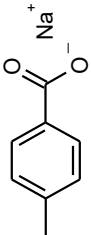
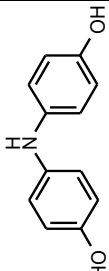
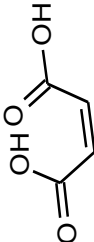
Інгредієнт	Хімічна структура	Вміст (10 ⁻⁴), мг/дм ³												
		Літньо-осінній період					Середній вміст	Зимньо-весняний період					Середній вміст	
		Кількість проб						Кількість проб						
		1	2	3	4	5		1	2	3	4	5		
4,4-Динітро-дифенілметан		2,5	2,8	2,5	1,8	3,2	2,56	2,2	2,4	2,6	1,6	2,3	2,22	
Дифеніл	Ph-Ph	2,2	2,6	1,8	2,2	2,4	2,24	1,8	2,3	1,2	1,7	2,1	1,82	
Дифеніламін	(Ph) ₂ NH	1,9	3,5	3,2	3,5	2,6	2,94	2,5	2,8	2,8	3,2	1,8	2,62	
Дифеніл-пропан		8,2	12,5	8,8	10,2	6,7	9,28	3,8	5,8	3,4	4,4	3,5	4,18	
5,5-Дихлор- 2,2-діоксіфеніл-сульфід		1,7	2,5	1,8	1,6	1,4	1,8	1,5	2,1	1,4	1,2	1,2	1,48	
Трифенілхлор-метан	Ph ₃ C-Cl	5,2	5,6	6,8	5,2	7,2	6	4,8	4,2	4,4	5,1	5,2	4,74	
4-Феніл-1,3-діоксан		4,8	4,6	3,8	2,5	1,8	3,05	4,5	2,8	3,2	2,2	2,5	3,04	

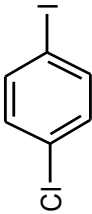
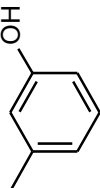
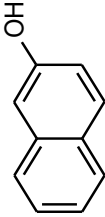
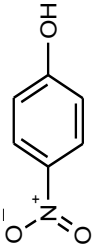
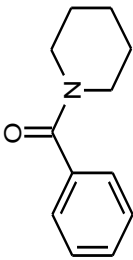
Фенілантранілова кислота		8,5	2,8	4,5	4,8	5,2	5,16	3,2	1,2	1,2	1,4	1,3	1,66
Фенілборна кислота	$\text{PhB}(\text{OH})_2$	4,2	1,4	5,6	3,9	2,2	3,46	3,8	1,8	5,8	3,5	1,9	3,36
N-Фенілглїцин		4,5	4,5	2,4	2,6	3,5	3,5	2,8	3,2	2,2	2,2	2,8	2,64
п-Фенілендіамін		25	28	17	23	15	21,6	22	24	14	12	18	18
N-Фенілпіразолідон-3		8,2	8,5	6,5	5,9	6,8	7,18	7,5	7,8	1,2	6,5	25	9,6
1-Фенілпіро-лідон-2		5,2	6,3	7,1	3,9	11,2	6,74	3,5	4,5	3,2	1,4	2,2	2,96
Фенілфлюорон		11,3	25	5,4	2,9	2,5	9,42	2,8	2,5	4,5	2,8	4,6	3,44

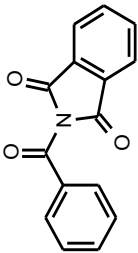
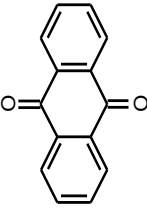
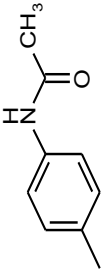
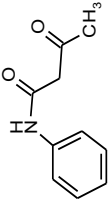
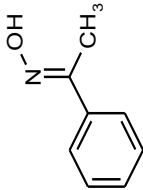
Таблиця А.2 – Концентрація органічних поллютантів водосховищ Дніпровського каскаду

Сполука	Осінь-зимовий період						Весняно-літній період				
	2011	2012	2013	2014	2015		2011	2012	2013	2014	2015
	0,00025	н/в	н/в	0,00035	0,00003		0,00035	0,00003	н/в	0,00045	0,00025
	0,00045	0,00035	0,00015	0,00025	0,00025		0,00048	0,00035	н/в	0,00045	0,00035
	0,00025	0,00003	0,00065	0,00045	0,00025		0,00003	0,00025	0,00003	0,00005	0,000025
	0,00015	0,00025	0,00025	0,00065	0,00085		0,00003	0,00025	0,0015	0,0015	0,005
	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005		0,00025	0,00025	0,00025	0,0015	0,0025
	0,00035	0,00035	0,00065	0,00025	0,00025		0,00005	0,00025	0,0015	0,00025	0,00035

	0,00003	0,00002	0,0000002	0,00001	0,00005	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00003	0,00035	0,000008
	0,00001	0,00001	0,0000003	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00003	0,0002	0,000001
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$	0,00002	0,00003	0,000065	0,00025	0,00025	0,05	0,0025	0,00005	0,00025	0,00003	0,0055	0,00025
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3$	0,00006	0,00025	0,0045	0,00008	0,075	0,065	0,00065	0,00025	0,00003	0,00025	0,0025	0,00065
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	0,00025	0,00003	0,000015	0,00075	0,00003	0,00002	0,00003	0,00002	0,00003	0,00003	0,00002	0,00065
	0,00001	0,00002	0,0000005	0,00002	0,00003	0,00035	0,00002	0,00025	0,00025	0,00025	0,00045	0,000005
	0,00003	0,00025	0,00075	0,00007	0,00035	0,00025	0,0015	0,00007	0,00003	0,00007	0,00006	0,000075
	0,00006	0,00003	0,000065	0,00025	0,00002	0,00007	0,00003	0,00007	0,00003	0,00005	0,00075	0,00015
	0,00001	0,00008	0,000085	0,00003	0,0001	0,00009	0,0001	0,00009	0,0001	0,00003	0,00004	0,000035

	0,00002	0,00002	0,000035	0,00002	0,00003	0,00003	0,00003	0,00005	0,00005	0,00005
	0,00003	0,00003	0,00065	0,00004	0,00003	0,00065	0,00025	0,00055	0,00095	0,00025
	H/B	0,00008	0,000025	0,00005	0,00009	H/B	0,00065	0,0025	0,0035	0,00035
	0,00003	0,00003	0,00065	0,00004	0,00003	0,00065	0,00025	0,00055	0,00095	0,00025
	H/B	0,00003	0,000045	0,00005	0,00007	H/B	0,00025	0,00035	0,00006	0,00085
	0,00045	0,00065	0,00025	0,00035	0,00025	0,0015	0,00045	0,00025	0,0025	0,00075
C ₃ H ₇ COOH	0,00003	0,00002	0,000015	0,00002	0,00008	0,00003	0,00065	0,00025	0,00075	0,0005
	0,00045	0,0025	0,0015	0,00035	0,0025	0,0065	0,0035	0,0025	0,0075	0,00065

	0,00003	0,00002	0,000045	0,00003	0,00007	0,00003	0,00007	0,00003	0,00055	0,00007	0,00095	0,000085
	0,00003	0,00007	0,00065	0,00085	0,00002	0,00045	0,00035	0,00085	0,00025	0,00085	0,0075	0,000025
	0,00003	0,00008	0,000025	0,00003	0,00008	0,00015	0,00015	0,00045	0,00025	0,00045	0,0025	0,00005
	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00003	0,0005	0,00025	0,00032	0,00025	0,00025	0,00025	0,00015
$C_6H_5CONH_2$	н/в	н/в	н/в	н/в	н/в	0,00025	0,00035	0,00029	0,00028	0,00021	0,00026	0,00045
$C_6H_5CONH C_6H_5$	0,00031	0,00035	0,00025	0,00018	0,00027	0,00035	0,00025	0,00045	0,00025	0,00042	0,00035	0,00028
$C_6H_5NHCONHC_6H_5$	0,00004	0,00007	0,000025	0,00035	0,00028	0,00036	0,00035	0,00042	0,00045	0,00035	0,00028	0,00025
$C_6H_5SO_2NH_2$	0,00032	0,00035	0,00042	0,00045	0,00028	0,00035	0,00037	0,00048	0,00045	0,00042	0,00035	0,00025
$C_6H_5CH_2OCH_3$	0,00025	0,00045	0,00048	0,00037	0,00035	0,00035	0,00035	0,00042	0,00045	0,00045	0,00045	0,00025
	0,00025	н/в	0,00025	0,00035	н/о	0,00035	0,00035	0,00015	0,00025	0,00045	0,00045	0,00025

	H/B	H/B	H/B	H/B	H/B	H/B	H/B	H/B	0,00028	H/B	0,0025	H/B
	0,00065	0,00052	0,00035	0,00075	0,00068	H/B	0,0025	0,0015	0,0018	0,0025	0,0035	
	0,00035	0,00028	H/B	0,00095	0,00025	0,00045	0,00025	0,00025	0,00002	0,00085	0,0035	
	0,00056	0,00058	0,00065	0,00075	0,00055	0,00075	0,00085	0,00085	0,00085	0,00045	0,00055	
	0,00085	0,00085	0,00075	0,00025	0,00045	0,00075	0,00085	0,00085	0,00095	0,00075	0,00045	

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ



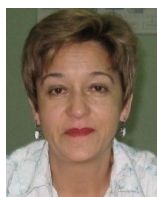
Михайло Загірняк
ректор Кременчуцького національного
університету імені Михайла
Остроградського (КрНУ)
доктор технічних наук, професор
mzagirn@kdu.edu.ua

Володимир Никифоров
перший проректор КрНУ
доктор біологічних наук, професор
volnyk2015@gmail.com



Мирослав Мальований
завідувач кафедри екологічної безпеки
Національного університету
«Львівська політехніка»
доктор технічних наук, професор
myroslav.mal@gmail.com

Дагмара Самешова
завідувач кафедри екологічної інженерії
Зволєнського технічного університету
доктор філософії, професор
samesova@tuzvo.sk



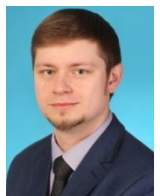
Тетяна Козловська
доцент кафедри екології КрНУ
кандидат хімічних наук
kozlovskaya5819@gmail.com

Михайло Єлізаров
доцент кафедри фізики КрНУ
кандидат фізико-математичних наук
mykhaylo.yelizarov@gmail.com



Ева Штрбова
Спеціаліст Державної охрони природи
Словацької республіки
доктор філософії
eva.janikova@gmail.com

Сергій Шлик
доцент кафедри технології
машинобудування КрНУ
кандидит технічних наук
svshlyk@gmail.com



Сергій Дігтяр
старший викладач кафедри біотехнології та
здоров'я людини КрНУ
sergiusvictor@gmail.com

Наукове видання

**Михайло Загірняк
Володимир Никифоров
Мирослав Мальований
Дагмара Самешова
Тетяна Козловська
Михайло Єлізаров
Ева Штрбова
Сергій Шлик
Сергій Дігтяр**

**Екологічна біотехнологія
переробки синьо-зелених водоростей**
монографія

Українською мовою

Підписано до друку 27.04.2017
Формат 60х84 ¹/₁₆. Умовн. друк. арк. 6,0.
Наклад 300 прим. Замовлення № 46-17.
Папір офсетний. Гарнітура Times.

Видавець і виготовлювач ПП Щербатих О.В.
вул. Софіївська, 36-Б, м. Кременчук, 39601
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК №2129 від 17.03.2005р.
www.novabook.com.ua