



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **29196** (13) **U**
(51) МПК (2006)
C07C 403/00
A61K 36/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ЗНЕВОДНЕННЯ БІОМАСИ МІКРОВОДОРОСТІ DUNALIELLA SALINA

1

2

(21) u200708452

(22) 23.07.2007

(24) 10.01.2008

(72) РУДАСЬ ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ, UA, ТАТИЩЕВ ЄВГЕН ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA, ШУТОВ ЄВГЕН МИКОЛАЙОВИЧ, UA, ЧЕРНИШОВ СЕРГІЙ ІВАНОВИЧ, UA, ТКАЧЕНКО ВОЛОДИМИР ГРИГОРОВИЧ, UA, ДЮНЯШЕВ СЕРГІЙ ВІКТОРОВИЧ, UA, ЗАВАРЗІН ВОЛОДИМИР ВАСИЛЬОВИЧ, UA, БАЛАБУХА ЗОРЕСЛАВ КІМОВИЧ, UA, КОМАРИСТА ВІКТОРІЯ ПАВЛІВНА, UA

(73) РУДАСЬ ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ, UA, ТАТИЩЕВ ЄВГЕН ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA, ШУТОВ ЄВГЕН МИКОЛАЙОВИЧ, UA

(56)

(57) 1. Спосіб зневоднення біомаси мікроводорості *Dunaliella salina*, що включає її коагуляцію з солями металів з наступним видаленням водної фази, який **відрізняється** тим, що солі металів додають до попередньо сконцентрованої будь-яким шляхом біомаси мікроводорості *Dunaliella*

salina, яку насичують бульбашками газу, наприклад, повітря, до утворення піни.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що солі металів вибирають з переліку тих, що утворюють слабкі основи, переважно з солей заліза (II) та (III), солей алюмінію або їх сумішей.

3. Спосіб за пп. 1, 2, який **відрізняється** тим, що солі металів додають до реакційної суміші у кількості 0,5-2,5 г/л.

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що одночасно з солями металів додають зв'язуючий дрібнодисперсний матеріал.

5. Спосіб за п. 4, який **відрізняється** тим, що як зв'язуючий дрібнодисперсний матеріал використовують мінерал магнетит з середнім розміром часток 100 мкм.

6. Спосіб за пп. 4, 5, який **відрізняється** тим, що зв'язуючий дрібнодисперсний матеріал додають до реакційної суміші у кількості 50 г/л.

7. Спосіб за будь-яким з пп. 4-6, який **відрізняється** тим, що солі металів додають до реакційної суміші у кількості 0,25-1,25 г/л.

Корисна модель відноситься до області біотехнології біологічно активних речовин, а саме виробництва натурального бета-каротина з мікроводорості *Dunaliella salina*, яка природно росте в ропі соляних озер і басейнів солепромислів, а також може вирощуватися штучно в фотобіореакторах.

Будь-яка відома промислова технологія виробництва бета-каротина з *Dunaliella salina* включає відділення біомаси мікроводорості від ропи (концентрування), екстракцію бета-каротина з концентрату, отримання продукту у вигляді масляного розчину або кристалів.

Вміст бета-каротина в об'ємі ропи рідко перевищує 15 г/м³, а потреба ринку в цьому продукті вимірюється десятками тонн. Відповідно, виробництво натурального бета-каротина в промисловому масштабі потребує переробки сотень тисяч кубометрів ропи, тому вести екстракцію без попереднього концентрування біомаси недоцільно.

Найбільшу ефективність концентрування біомаси в порівнянні з всіма іншими відомими методами показав флотаційний метод, однак він дає концентрування біомаси не більш, ніж в 200-600 разів, і флотоконцентрат має консистенцію рідини. Загальновізнано, що надмірна присутність води і розчинених в ній солей (загальна концентрація яких в ропі становить 250-300 г/л) в матеріалі, що екстрагується, знижує ефективність екстракції, збільшує витрату розчинників і веде до втрат речовини, що екстрагується, і розчинника. Тому, навіть після концентрування біомаси, перед екстракцією бажано видалити воду з розчиненими в ній солями з концентрату. Разом з тим, абсолютне висушування і знесолювання біомаси не є необхідним і технологічним, оскільки вологий концентрат, що має пастоподібну консистенцію за досвідом вже забезпечує ефективну екстракцію і легко транспортується по трубопроводах.

Відомий «Спосіб одержання натурального бета-каротина з водорості *Dunaliella salina*»

(13) **U**

(11) **29196**

(19) **UA**

[Патент на корисну модель 17592, Україна, МПК (2006) C07C 403/00, A23L 1/302, A61K 36/02, заявл. 05.12.2005, опубл. 15.10.2006, Бюл. № 10]. Спосіб передбачає осадження біомаси водорості з вихідної ропи солями металів, зокрема хлорним залізом (III) (1г на 1кг ропи) з подальшим обезводненням отриманого «залізного концентрату» простим віджиманням (наприклад, за допомогою преса), фільтра Бюхнера або центрифугуванням з промивкою етиловим спиртом.

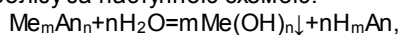
До недоліків відомого способу можна віднести такий факт, що комерційне виробництво бета-каротина за даним способом потребує колосальних витрат хлориду заліза (III) (сотні тон), віджимання, фільтрування і центрифугування тих же сотень тисяч кубометрів рідини і призведе до утворення сотень тисяч кубометрів стоків, забруднених іонами заліза (III).

Завдання корисної моделі полягає у створенні способу зневоднення біомаси мікрowodорості *Dunaliella salina* шляхом ефективного відділення біомаси від водної фази у спіненому концентраті з використанням коагуляційного та зв'язуючого матеріалів, що дозволяє перетворити концентрат зі стану рідкої суспензії у сполучення агрегацій біомаси та водної фази. Новий спосіб обумовлює легке зневоднення біомаси *Dunaliella salina*, запобігає її непродуктивним витратам, сприяє підвищенню економічної доцільності подальшого одержання бета-каротину зі зневодненої біомаси шляхом раціонального використання екстрагентів, підвищення екологічності виробництва тощо.

Поставлене завдання вирішується таким чином, що у способі зневоднення біомаси мікрowodорості *Dunaliella salina*, який включає коагуляцію останньої з солями металів з наступним видаленням водної фази, корисною моделлю передбачено, що солі металів додають до попередньо концентрованої будь-яким шляхом біомаси мікрowodорості *Dunaliella salina*, яку насичують бульбашками газу, наприклад, повітря, до утворення піни.

Для здійснення заявленого способу солі металів вибирають з переліку тих, що утворюють слабкі основи, переважно з солей заліза (II) та (III), солей алюмінію, або їх сумішей.

Крім вказаних солей аналогічним чином можуть бути використані солі магнію, кальцію, цинку, міді та інших металів, солі яких зазнають гідролізу за наступною схемою:



де Me - метал, An - аніон, n - валентність металу, m - валентність аніона.

Згідно з корисною моделлю солі металів додають до реакційної суміші у кількості 0,5-2,5 г/л.

Доза коагулянта для ефективного осадження біомаси *Dunaliella salina* в кожному конкретному випадку залежить від цілого ряду чинників (концентрація біомаси у концентраті, pH концентрату, вміст води в солі металу (деякі з них - досить гігроскопічні). Тому, перед доданням коагулюючого агента (солі металу) у спінений концентрат вважається за доцільне провести процедуру дослідного коагулювання, як це

прийнято в практиці водоочищення, з метою визначення оптимальної дози, яка дає максимальне зв'язування біомаси і мінімальну залишкову кількість іона металу у воді. Для б-водного хлориду заліза (III) діапазон робочих концентрацій, в якому потрібно шукати оптимум при дослідному коагулюванні, становить 0,5-2,5 г/л.

Корисною моделлю передбачено, що одночасно з солями металів бажано, але не обов'язково, додавати зв'язуючий дрібнодисперсний матеріал.

В якості такого матеріалу може бути використаний мінерал магнетит з середнім розміром часток 100 мкм.

Експериментальним шляхом доведено, що при сумісному використанні солей металів та зв'язуючого дрібнодисперсного матеріалу, зокрема магнетиту, їх додають до реакційної суміші у кількості відповідно 0,25-1,25 г/л та 50 г/л.

Суттєвою відзнакою способу, відмінною від ознак прототипу, є насичення вихідного концентрату біомаси мікрowodорості *Dunaliella salina* бульбашками газу, зокрема, повітря, до утворення піни, наприклад, шляхом продування повітря крізь концентрат за допомогою будь-якого відомого пристрою. Експериментальним шляхом визначено, що при додаванні солей металів до ропи з вмістом *Dunaliella salina* (випадок прототипу) та до спіненого концентрату (флотоконцентрату) біомаси *Dunaliella salina* (заявлений спосіб) утворений коагулят вихідної ропи дуже повільно осідає, тоді як коагулят флотоконцентрату досить швидко спливає і концентрується на поверхні і відразу під поверхнею рідини. Причому, концентрування коагулята відповідно веде до зниження вмісту в його масі води і солей в мірі, достатній для проведення ефективної екстракції (більш ніж в 4 рази в порівнянні з початковим флотоконцентратом). Це спостереження виявилось досить несподіваним, факт - неочевидним і невідомим ні з практики водоочищення, ні з практики біотехнології. Відповідно, заявлений спосіб має ознаки неочевидності і новизни. Численні експерименти показали, що спливає коагулят, отриманий тільки з флотата і тільки живих, активно фотосинтезуючих клітин, тобто за коагулювання рідкої фази, насиченої газами. Те, що сплиття коагулята викликане насиченням газами додатково підтверджується тим, що центрифугування коагулята флотоконцентрата приводить до сепарації газової, рідкої і твердої фази, виділення пухирців газу і осідання зневодненого коагулята.

Як варіант, заявлений спосіб передбачає сумісне використання солей металів (коагулюючі агенти) зі зв'язуючим дрібнодисперсним матеріалом.

При контакті коагулюючих агентів з різноманітними дрібнодисперсними матеріалами (освітлювачами) відбувається укрупнення часток коагулята за рахунок їх зв'язування з освітлювальною загрузкою, що приводить до більш ефективного відділення коагульованого

матеріалу від рідкої фази. Як освітлювачі використовуються такі мінерали як кварцовий пісок, гравій, керамзит, антрацит, граніт, піролюзит, шунгізит, гранодіорит, кліноптилоліт, а також вулканічні і доменні шлаки, горілі породи тощо. Причому, хімічна природа загрузки не так важлива, як розмір часток, який повинен бути досить дрібним, щоб забезпечити розвинену поверхню зв'язування. Особливе місце серед контактних загрузок займає феромагнітний матеріал магнетит Fe_3O_4 , оскільки його осаждением і властивостями можна управляти за допомогою магнітного поля, а також здійснювати його транспортування за допомогою магнітного поля. При використанні магнетиту в якості освітлюючого агента бажано як коагулянт використовувати солі заліза (III), оскільки гідроксид заліза (III), що утворюється, як і магнетит, володіє слабкими магнітними властивостями і краще зв'язується з магнетитом.

Заявлений спосіб забезпечує ефективне розділення водної фази та біомаси *Dunaliella salina*.

Виділення водної фази може бути здійснено одним з наступних методів або їх комбінацією.

- Центрифугування. Здійснюється за допомогою освітлюючих або розділюючих центрифуг з трубчастим ротором, що забезпечують фактор розділення не менше 18000.

- Фільтрування. Здійснюється за допомогою листових (мішкових), нутч або друк-фільтрів з лавсановою фільтрувальною тканиною з діаметром пір не менше 10 мкм, що працюють під тиском не менше 2 атмосфер.

- Віджимання. Здійснюється з використанням пресу, що відповідає умовам здійснення способу. При використанні магнетиту віджимання здійснюється з використанням постійних магнітів або магнітного барабанного сепаратора.

Заявлений спосіб дозволяє у 200-600 разів у порівнянні з прототипом знизити об'єм стічних вод, що потребують очищення від солей металів.

Корисна модель ілюструється прикладами.

Приклад 1. У ємність відстійника заливали 50 л флотоконцентрата біомаси з концентрацією бета-каротина 320 мг/л і одночасно вносили 20 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і 2,5 кг магнетиту з розміром часток 100 мкм. Вмикали мішалку (частота обертання 300 об./хв). Через 3 хв. вимикали мішалку і відразу починали зливати осадок оділого магнетита. Після того, як надходження магнетиту зі зливу припинилося, визначали вміст бета-каротина в магнетиті, який становив 5,9 г на 1 кг магнетиту. Об'єм осаду - приблизно 800 мл. Осадок екстрагували 30 л етилацетату і отримали екстракт з концентрацією бета-каротина 493 мг/л. Вихід бета-каротина становив 92 %.

Приклад 2. Було проведено оцінку ефективності використання заявленого способу при одержанні бета-каротину у порівнянні з прототипом та іншими відомими способами.

Досліди проводили з використанням центрифуги ОТР 101. Підготували 5 проб: вихідної ропи з оз. Змієво, флотоконцентрата, коагулята ропи з хлорним залізом (прототип), коагулята

флотоконцентрата з хлорним залізом (заявлений спосіб) і коагулята концентрата з хлорним залізом і магнетитом (заявлений спосіб). Проби вводили в центрифугу зі швидкістю 0,5 л/хв. Характеристика проб і результати експерименту наведені в таблиці.

Проба		Об'єм проби, л	Концентрація бета-каротину, мг/л	Об' осад
1	ропа	25	2	0,0
2	флотоконцентрат	25	250	1,
3	коагулят ропи (прототип)	25	2	0,0
4	коагулят флотоконцентрату (заявлений спосіб)	25	250	2
5	коагулят флотоконцентрату з магнетитом (заявлений спосіб)	25	250	2,

Аналіз даних таблиці свідчить про високий рівень зневоднення біомаси *Dunaliella salina* при здійсненні заявленого способу на відміну від прототипу (порівняння об'єму осаду для проб №3 та №4-5). Відповідно за виходом бета-каротину в осаді показники заявленого способу перевищують показники прототипу.

Таким чином, заявлено спосіб зневоднення біомаси мікродорості *Dunaliella salina*, який дозволяє ефективно видалити воду з розчиненими у ній солями з концентрату біомаси і сприяє підвищенню результативності наступної екстракції бета-каротину та зменшенню витрат екстрагента.