

Grzegorz MALIGA, Jerzy SKŁADZIEN, Janusz SZYMKÓW

e-mail: grzegorz.maliga@pwr.wroc.pl

Zakład Aparatury Procesowej, Wydział Mechaniczno-Energetyczny, Politechnika Wroclawska, Wrocław

Sekwestracja ditlenku węgla przez mikroalgi

Wstęp

Zmiany demograficzne oraz związane z nimi rozwój gospodarczy przyczyniają się w bezpośredni sposób do wyższego zapotrzebowania na energię. Produkcja energii jest uważana za jedno z głównych źródeł emisji gazów cieplarnianych. Wyższe zapotrzebowanie energii w oparciu o dostępne metody jej konwersji skutkować będzie również wzrostem efektu cieplarnianego. Powszechnie uważa się, iż największy wpływ na efekt cieplarniany ma ditlenek węgla, ponieważ w przybliżeniu stanowi około 80% udziału spośród gazów cieplarnianych. Wobec powyższych faktów, wydaje się być uzasadnioną kwestia realizacji badań nad takimi procesami jak: sekwestracja, utylizacja czy konwersja ditlenku węgla w biomasę. Aby potwierdzić słuszność tego typu działań, należy odwołać się do dwóch głównych baz prawnych takich jak: protokół z Kioto oraz handel emisjami.

W chwili obecnej w celu zmniejszenia emisji ditlenku węgla do atmosfery wykorzystywana jest głównie metoda sekwestracji w strukturach porowate złóż geologicznych, takich jak: piaskowiec, łupki oraz nieopłacalne do wydobycia pokłady węgla. Metoda ta, wykorzystująca zjawisko adsorpcji, opiera się na magazynowaniu ditlenku węgla w strukturach mikroporowatych potencjalnego złoża. Następnym sposobem zmniejszenia emisji ditlenku węgla do atmosfery jest chemiczne wiązanie z myślą o bezpiecznym jego składowaniu, na przykład w wyniku procesu karbonizacji. Alternatywnym rozwiązaniem, które nie bazuje na mechanizmie magazynowania, lecz polega na przekształceniu CO₂ w jedną z form biomasy jest biologiczna sekwestracja przez mikroalgi.

Hodowla i wykorzystanie mikroalg

Mikroalgi należą do grupy organizmów plechowych, samożywnych i żyjących w środowisku wodnym lub w miejscach wilgotnych. Mogą występować w wodach słonych, słodkich, chłodnych jak i ciepłych.

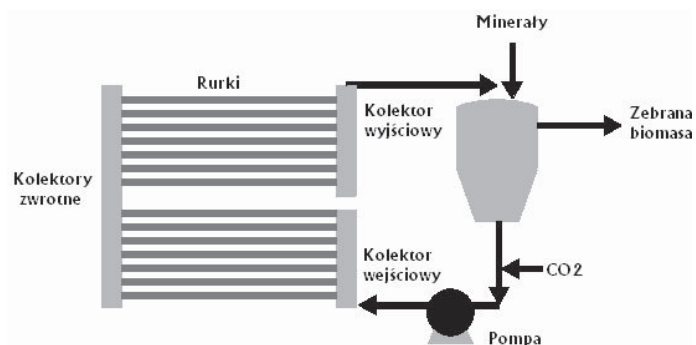
W odniesieniu do kwestii wykorzystania mikroalg, to najwcześniej znalazły one zastosowanie w krajach azjatyckich jako składniki pokarmu dla ludzi i zwierząt, natomiast masowo używane były w rolnictwie jako nawóz. Mikroalgi, które cechują się właściwościami terapeutycznymi znalazły swoje zastosowanie w przemyśle kosmetycznym i służą jako surowiec do produkcji maseczek, balsamów czy kremów.

Obecnie zakres wykorzystania mikroalg zwiększył się, ponieważ coraz częściej znajdują one przeznaczenie energetyczne jako źródło biomasy, którą po procesie suszenia można spalać lub, jak w przypadku niektórych gatunków mikroalg, można wyciskać z nich olej, z którego w procesie trans-estryfikacji uzyskuje się biodiesel.

Hodowla mikroalg na cele przemysłowe może odbywać się w dwóch systemach: w otwartym (np. stawy) oraz w zamkniętym (np. fotobioreaktory). Systemy otwarte budowane są głównie w postaci stawów. W celu zapewnienia właściwego stopnia wymieszania oraz uniknięcia niekorzystnego zjawiska sedymentacji biomasy na dno, stawy te buduje się w kształcie pętli recyrkulacyjnej. Systemy otwarte, w porównaniu z zamkniętymi, cechują się stosunkowo niskimi nakładami zarówno inwestycyjnymi jak i eksploatacyjnymi. Natomiast wadą tego typu rozwiązania jest niska efektywność produkcji biomasy. Fotobioreaktory, jako grupa reprezentująca system zamknięty, wyróżniają się wysoką efektywnością produkcji biomasy na jednostkę objętości. Zbudowane są głównie z materiałów, które dobrze przepuszczają promieniowanie świetlne.

Wyróżnić można kilka rodzajów fotobioreaktorów, z czego do grupy trzech najczęściej używanych należą: pionowe, cylindryczne i płaskie.

Dodatkowym atutem systemów zamkniętych jest to, iż w przypadku braku możliwości ulokowania ich na zewnątrz i korzystania z naturalnego oświetlenia, mogą być umieszczane w pomieszczeniach i nasświetlane przy użyciu sztucznego źródła światła.



Rys. 1. Instalacja fotobioreaktora z panelem rurkowym

W aspekcie energetycznym zastosowanie mikroalg można bezpośrednio połączyć z kwestią paliw alternatywnych, gdyż organizmy te uznaje się w pewnym sensie za „miniaturowe biologiczne fabryczki”, które w procesie fotosyntezy przekształcają ditlenek węgla i energię świetlną w biomasę, natomiast biomasę można wykorzystać do produkcji biopaliw takich jak:

- biometan – otrzymywany w wyniku beztlenowego trawienia biomasy;
- biodiesel – otrzymywany w wyniku procesu transestryfikacji oleju tłoczonego z biomasy alg;
- biowodór – uzyskiwany fotobiologicznie.

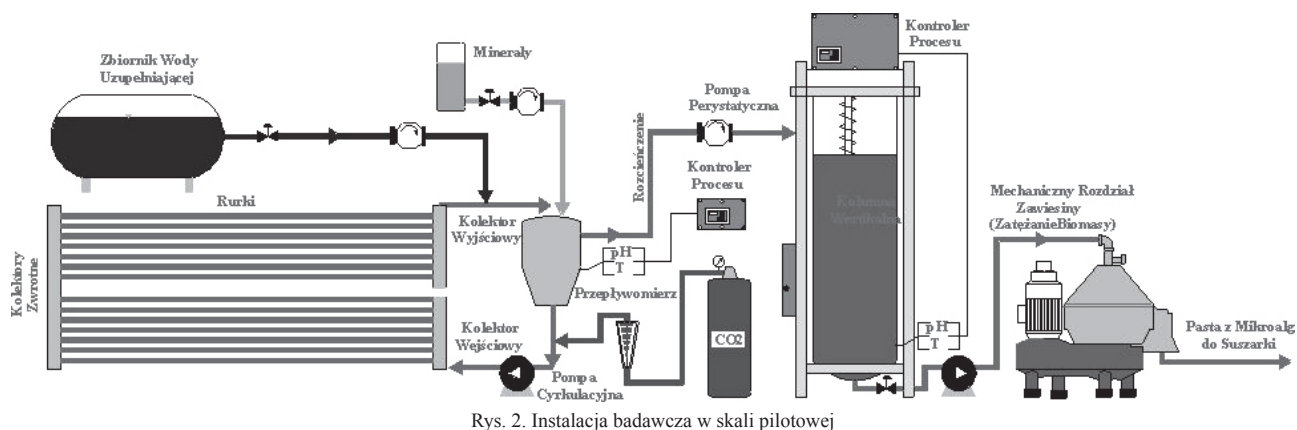
Wykorzystanie mikroalg na cele energetyczne można uznać za czynnik zmniejszający efekt cieplarniany, ponieważ podczas przyrostu biomasy konsumują stosunkowo duże ilości ditlenku węgla. Zgodnie z danymi literaturowymi [1], sucha biomasa mikroalg zawiera średnio 50% pierwiastka węgla, który potencjalnie w całości pochodzi z dostarczanego do komórek CO₂. Pomimo dostatecznej wiedzy na temat struktury suchej masy z mikroalg, trudno jest jednoznacznie określić sprawność samego procesu konwersji ditlenku węgla na biomasę nawet w zamkniętym systemie hodowlanym, jakim jest fotobioreaktor. Trudność ta ma swoje źródło w nieznanym strumieniu masy CO₂, który w wyniku procesu desorpcji w obszarze strefy recyrkulacyjnej wypuszczany jest poza układ, czyli do atmosfery. Strefa recyrkulacyjna ma za zadanie wymuszać desorpcję tlenu z zawiesiny, ponieważ podczas wzrostu mikroalg tlen jest głównym produktem ubocznym i gdy występuje w wyższych stężeniach działa jako inhibitor wzrostu kultury mikroalg. Usuwaniu tlenu do atmosfery w strefie recyrkulacyjnej towarzyszy jednoczesna desorpcja CO₂. W celu określenia sprawności fotobioreaktora w aspekcie konwersji CO₂, należy przeprowadzić bilans pierwiastka węgla w taki sposób, że całkowity strumień doprowadzonego ditlenku węgla do fotobioreaktora odnosimy do przyrostu suchej masy mikroalg w warunkach równowagowych.

Zawartość pierwiastka węgla w suchej masie mikroalg określić można na bazie teorii o generalnym modelu molekularnym mikroalg [1], który wyraża się w postaci:



Z modelu wynika, iż aby wytworzyć 1 kilogram suchej masy mikroalg w warunkach równowagowych, należy dostarczyć do układu hodowlanego przeciętnie 1,88 kilograma CO₂

$$1,88 \cdot \text{masa CO}_{2 \text{ skonsumowany}} = \text{przyrost jednostki masy mikroalg} \quad (2)$$



Rys. 2. Instalacja badawcza w skali pilotowej

Metodyka badań

Cykl badań efektywności procesu sekwestracji CO₂ przeprowadzony został na fotobioreaktorach z panelem rurkowym w skali pilotowej dla dwóch objętości roboczych: 400 oraz 1000 litrów. Schemat stanowiska badawczego w skali pilotowej przedstawiono na rys. 2.

Właściwy wzrost kultury mikroalg w fotobioreaktorze o działaniu ciągłym następował w panelu rurkowym, który znajduje się po lewej stronie schematu. Przepływ cyrkulacyjny zawiesiny pomiędzy panelem a zbiornikiem następował dzięki zastosowaniu pompy odśrodkowej. Zbiornik recyrkulacyjny zaopatrzony został w takie urządzenia jak: węzownica grzejna, czujnik temperatury oraz sonda pH. Wszystkie urządzenia sprzężone zostały ze stosownymi regulatorami o następujących nastawach $T = 45^{\circ}\text{C}$ oraz $\text{pH} = 7,5$. Dytlenek węgla włączany był ze zbiornika ciśnieniowego poprzez reduktor ciśnienia do rurociągu ssawnego pompy cyrkulacyjnej. W przypadku, gdy wartość pH przekroczyła górny limit ($\text{pH} = 9$), regulator podawał sygnał do elektrozaworu i następowało włączenie ditlenku węgla do zawiesiny. Zamknięcie elektrozaworu zachodziło wtedy, gdy pH zmniejszyło się do wartości 7,5. Monitorowanie strumienia ditlenku węgla doprowadzonego do układu, zrealizowano dzięki zastosowaniu przepływomierza całkowącego.

Hodowla mikroalg odbywała się w sposób ciągły w takiej formie, aby parametry gęstości kultury utrzymywać w zakresie strefy wzrostu eks-potencjalnego. Warunki te pozwalały na osiągnięcie wysokiej wartości jednostkowego czasu podwajania masy mikroalg, definiowanego jako:

$$T_d = \frac{\ln(2)}{\frac{\ln N_t - \ln N_0}{\Delta t}} \quad (3)$$

gdzie:

N_t – absorbancja kultury na końcu przedziału czasowego;

N_0 – absorbancja na początku przedziału czasowego;

Δt – szerokość przedziału czasowego.

Podczas cyklu wzrostu kultury następowało jej ciągłe pobieranie i przepompowywanie z panela rurkowego do zbiornika wertykalnego za pomocą pomp perystaltycznych. Kolumna wertykalna służyła jako zbiornik magazynujący przed ostatecznym zagęszczaniem samej zawiesiny w wyniku zastosowanie procesu wirowania. Objętość zawiesiny przetłoczonej z panela fotobioreaktora do kolumny wertykalnej, odniesiona do przedziału czasowego 24 godzin, zdefiniowana została jako stopień rozcieńczenia zawiesiny. Zrealizowane badania dotyczyły dwóch objętości roboczych fotobioreaktora: 400 oraz 1000 litrów, przy zastosowaniu stopnia rozcieńczenia: 15 oraz 50%, który odnosił się do każdej objętości. W celu zagwarantowania warunków pracy ciągłej, musiała być uzupełniona objętość, która została przepompowywana przez pompy perystaltyczne z panela do zbiornika wertykalnego. W tym celu użyte zostały odrębne pompy perystaltyczne tłoczące wodę wraz ze składnikami odżywczymi ze zbiornika rezerwowego do fotobioreaktora.

Po napełnieniu kolumny wertykalnej, zawarta w niej zawiesina poddana została zagęszczeniu: w pierwszym etapie za pomocą wirówki talerzowej, a następnie w wirówce sedimentacyjnej, po której otrzymano pastę o zawartości suchej masy w granicach 22%. W celu usunięcia pozostałej wilgoci pastę suszono w komorze suszar-

ki przez 24 godziny w temperaturze 105°C , w wyniku czego uzyskano suchą masę, która użyta została do właściwych obliczeń efektywności procesu konwersji ditlenku węgla na biomase według zależności:

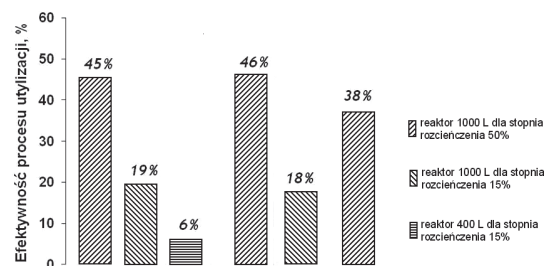
$$\eta_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{Pe_{\text{CO}_2}} \cdot 100\% \quad (4)$$

gdzie:

P_{CO_2} – teoretyczny wskaźnik konsumpcji CO₂ zgodnie z generalnym modelem molekularnym mikroalg;

Pe_{CO_2} – eksperymentalny wskaźnik konsumpcji CO₂.

Wybrane wyniki eksperymentu przedstawiono na rys. 3 za pomocą wykresu słupkowego.



Rys. 3. Efektywność procesu konwersji ditlenku węgla przez mikroalgi w fotobioreaktorze z panelem rurkowym

Wnioski

Przeprowadzony cykl badań potwierdził możliwość sekwestracji ditlenku węgla przez mikroalgi podczas wzrostu kultury w fotobioreaktorze. Dla fotobioreaktora z panelem rurkowym o całkowitej objętości 1000 litrów, przy zastosowaniu kultury mikroalg typu *Cocoid Blue Green Algae*, najwyższą sprawność jaką uzyskano wyniosła 46%. Wartość ta odnosi się jednak do stopnia rozcieńczenia na poziomie 50%. Przy zastosowaniu tak wysokiej wartości stopnia rozcieńczenia następował zanik kultury po czasie około 5–6 dni. Jeżeli w kryterium oceny efektywności uwzględnimy dodatkowo stabilność kultury przez dłuższy okres czasu, to za optymalny stopień rozcieńczenia można uznać wartość 15%, dla której kultura utrzymywała stabilność przez okres powyżej jednego miesiąca, a uzyskana przy tym sprawność dla reaktora o całkowitej objętości 1000 litrów wyniosła 18–19%. Bazując na wykresie słupkowym można zauważyć, że fotobioreaktor o objętości całkowitej 1000 litrów cechował się niemalże dwukrotnie wyższą sprawnością w porównaniu z reaktorem 400 litrów. Oba reaktory zbudowane zostały z tego samego typu panela rurkowego. Różnica w sprawności nie wynika również z zastosowanej objętości, lecz odnosi się do wielkości, którą definiujemy jako stosunek pola powierzchni naświetlonej do objętości całkowitej. W przypadku reaktora 1000 litrów wielkość ta wyniosła $97 \text{ m}^2/\text{m}^3$, gdzie dla fotobioreaktora 400 l tylko $60 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

LITERATURA

- [1] Y. Chisti: *Biotechnology Advances* **25**, nr 3, 294 (2007).
- [2] B. Wang, Y. Li, N. Wu, C. Q. Lan: *Applied Microbiology and Biotechnology* **79**, nr 5, 707 (2008).