

Agnieszka SKAWIŃSKA, Janusz LASEK, Michał ADAMCZYK

e-mail: askawinska@ichpw.zabrze.pl

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

## Badanie procesów usuwania CO<sub>2</sub> przy udziale mikroalg

### Wstęp

Obecne zmiany klimatyczne będące efektem działalności antropogenicznej stanowią istotny aspekt środowiskowy i są jednym z kluczowych problemów globalnych. Dytlenek węgla jest gazem cieplarnianym, którego głównym antropogennym źródłem są procesy spalania dla pozyskania ciepła i energii elektrycznej. Międzynarodowe porozumienia zawarte w Kioto [Protokół z Kioto, 1997] oraz Kopenhadze [European Climate Foundation, 2010] spowodowały intensyfikację badań nad poszukiwaniem oraz rozwojem metod sekwestracji CO<sub>2</sub>.

Jedną z możliwości rozwiązania tego problemu jest wykorzystanie mikroalg, które przekształcają CO<sub>2</sub> w procesie fotosyntezy produkując tym samym tlen i biomasę. Aspekt środowiskowy jest czynnikiem motywującym do zastosowania alg w różnych dziedzinach przemysłu. Z uwagi na dużą zdolność utylizacji zanieczyszczeń, algi redukują znacząco stężenie gazów w atmosferze. W optymalnych warunkach hodowli mikroalgi proliferują bardzo szybko i w ciągu doby są w stanie podwoić swoją masę. W porównaniu z algami, uprawy lądowe są w stanie zaabsorbować jedynie 3÷6% globalnej emisji CO<sub>2</sub> [Hutchinson i in., 2007; Skjånes i in., 2007; Ho i in., 2011], natomiast metody oparte na wykorzystaniu mikroglonów i cyjanobakterii są 10 do 50 razy bardziej efektywne [Ho i in., 2011; Lam i in., 2012]. Uzyskana biomasa algowa może być stosowana jako surowiec do produkcji biopaliw i chemikaliów, kosmetyków, komponentów diety, paszy dla zwierząt (lądowych i wodnych w stawach hodowlanych) oraz jako nawóz [Mata i in., 2010]. Należy jednakże pamiętać, iż technologia wychwytu CO<sub>2</sub> za pomocą mikroalg posiada również ograniczenia. Głównym problemem eliminacji ditlenku węgla jest jego izolacja z mieszaniny gazów odlotowych. Wykorzystanie spalin stanowi potencjalnie skuteczny sposób dostarczania CO<sub>2</sub> do wzrostu, aczkolwiek należy pamiętać o niskiej tolerancji glonów na inne składniki spalin np. SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> i wyższą temperaturę, ponieważ podczas procesu przy zastosowaniu rzeczywistych gazów spalinowych może dochodzić do podwyższenia wartości wspomnianych parametrów. Czynnikiem niewątpliwie determinującym skuteczność procesu oczyszczania gazów za pomocą alg jest wybór gatunku, który cechuje się wysoką odpornością na warunki stresowe oraz szybkim wzrostem.

Do ilościowej oceny efektywności procesu wychwytu CO<sub>2</sub> stosuje się zasadniczo dwie metody: metodę bezpośrednią, polegającą na pomiarze stężenia CO<sub>2</sub> w gazach wprowadzanych i opuszczających foto-bioreaktor oraz metodę pośrednią, polegającą na określeniu ilości wychwyconego CO<sub>2</sub> za pomocą pomiaru szybkości wzrostu glonów. Stosowanie metody bezpośredniej jest utrudnione ze względu na to, iż procesy biochemiczne charakteryzują się stosunkowo niskimi szybkościami w porównaniu do metod chemicznych. Najczęściej wykorzystuje się metodę pośrednią określania wychwytu CO<sub>2</sub>, przy czym wyróżnia się dwie techniki analityczne: technikę uproszczoną oraz technikę szczegółową, z wykorzystaniem analizy węgla zawartego w biomacie algowej.

Technika uproszczona opiera się na założeniu, iż wyhodowanie 1 kg suchej masy glonowej wymaga dostarczenia do hodowli alg 1,83 kg CO<sub>2</sub> [Brennan i in., 2010]. W rzeczywistości ilość wychwyconego CO<sub>2</sub> oceniać należy przy uwzględnieniu zawartości węgla w biomacie. Im zawartość węgla jest wyższa, tym większa jest ilość wychwyconego CO<sub>2</sub>.

Asymilację ditlenku węgla wyznacza się z zależności [De Moraes i in., 2007].

$$\text{CO}_2 \text{ zasymilowany} = CP \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_C} \left[ \frac{\text{gCO}_2}{\text{dm}^3 24 \text{ h}} \right] \quad (1)$$

gdzie:

C – zawartość węgla w biomacie [% mas.]

P – produktywność [g/dm<sup>3</sup>/24 h] $M_{\text{CO}_2}$  – masa molowa ditlenku węgla [g/mol] $M_C$  – masa molowa węgla [g/mol]

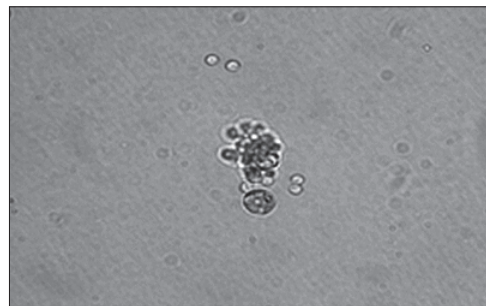
Celem niniejszych badań przeprowadzonych w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla (IChPW) było porównanie efektywności usuwania CO<sub>2</sub> przy udziale dwóch gatunków mikroalg. W hodowli zastosowano algi należące do różnych grup systematycznych: słodkowodną mikroalgę *Chlorella vulgaris* (Rys.1) oraz gatunek występujących w wodach zasolonych - *Nannochloropsis gaditana* (Rys.2).

Badania procesu sekwestracji CO<sub>2</sub> prowadzono w reaktorach zamkniętych przy różnych stężeniach dwutlenku węgla (4, 8, 12%) w hodowli.

### Badania doświadczalne

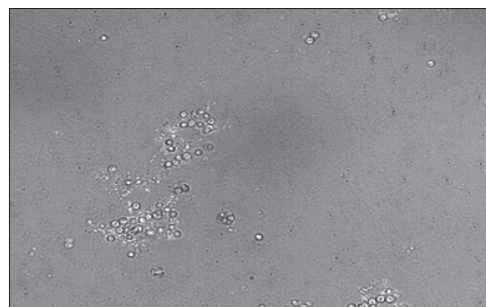
#### Materiały

Gatunek *Chlorella vulgaris* należy do gromady zielenic i występuje w wodach słodkich. Jest to gatunek jednokomórkowy, kulisty o zielonej barwie (Rys. 1).



Rys. 1. Komórki *Chlorella vulgaris* (mikroskop optyczny, powiększenie×500)

*Nannochloropsis gaditana* należy do gromady *Stramenopili* i zasiedla zasolone zbiorniki wodne. Komórki tego gatunku charakteryzują się małymi rozmiarami (2÷3 μm) i kulistym kształtem.



Rys. 2. Komórki *Nannochloropsis gaditana* (mikroskop optyczny, powiększenie×500)

Hodowle mikroalg zakładane były z innokulum startowego pozyskanego z *Universidad de Almeria* (Hiszpania).

#### Aparatura i metodyka

Mikroalgi hodowane były w reaktorze o pojemności 15 dm<sup>3</sup> oraz w pojemnikach o objętości 1,5 dm<sup>3</sup>. Reaktory doświetlano sztucznym światłem za pomocą świetlówek T5 firmy *Blau* typu *plant grow* (Hiszpania). Dytlenek węgla z butli mieszany był ze strumieniem powietrza pompowanego przez pompę próżniową a jego stężenie kalibrowano analizatorem gazu typu Sick. Natężenie przepływu gazu wynosiło 100 dm<sup>3</sup>/h. Wszystkie hodowle były prowadzone w temperaturze 25°C i przy pH 7. Czas hodowli wynosił 10 dni. Zagęszczenie komórek w hodowli oceniano przy użyciu komory *Thoma*, która umożliwia oznaczenie liczby komórek w 1 ml hodowli. Wyhodowaną biomasę oddzielono z zawiesiny hodowlanej, wysuszone i zważono. Następnie określono

koncentrację biomasy w przeliczeniu na 1 litr hodowli. Znając koncentrację biomasy oznaczano dalej produktywność  $P$  [g/dm<sup>3</sup>/24h] czyli przyrost biomasy mikroalg w ciągu doby. Zawartość węgla w wyhodowanej biomacie była oznaczana na analizatorze elementarnym CHNS VarioMacroCube firmy Elementar GmbH (Niemcy) a następnie obliczano sekwestrację ditlenku węgla zgodnie z wzorem (1).

## Wyniki i dyskusja

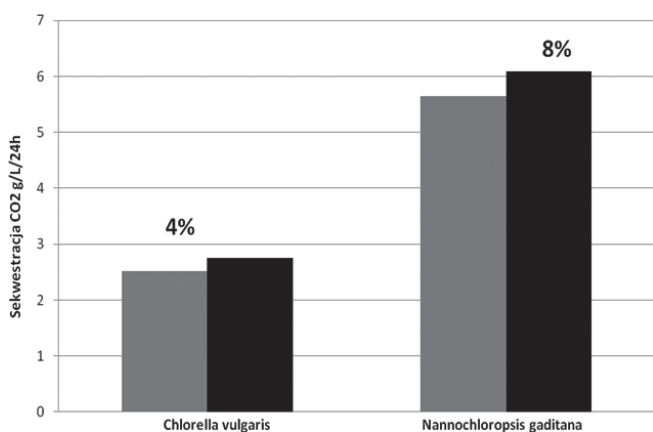
W hodowli obu gatunków mikroalg przy stężeniu CO<sub>2</sub> wynoszącym 4 i 8%, obserwowano monotoniczny przyrost komórek. Różnice w zagęszczeniu komórek przy obydwóch stężeniach były trudno zauważalne.

Całkowita ilość zutilizowanego ditlenku węgla przez gatunek *Chlorella vulgaris* przy 4% CO<sub>2</sub>, osiągnęła wartość 2,52 g CO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. W tej samej hodowli przy stężeniu 8% CO<sub>2</sub>, asymilacja gazu była na poziomie 2,75 g CO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Maksymalna produktywność dla gatunku *Chlorella* przy stężeniu 4% CO<sub>2</sub> wyniosła 0,30 g CO<sub>2</sub>/(dm<sup>3</sup>·24 h), natomiast przy stężeniu 8% CO<sub>2</sub> znajdowała się na poziomie 0,33 g CO<sub>2</sub>/(dm<sup>3</sup>·24 h).

W hodowli morskiej algi *Nannochloropsis gaditana*, całkowita ilość usuniętego CO<sub>2</sub> przy 4% stężeniu gazu wyniosła -5,65 g CO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> natomiast w hodowli w obecności ditlenku węgla o stężeniu 8% zutilizowano 6,08 g CO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Najwyższą efektywność redukcji ditlenku węgla uzyskano w hodowli *Nannochloropsis gaditana* w obecności 8% CO<sub>2</sub> i wynosiła ona 0,68 g CO<sub>2</sub>/(dm<sup>3</sup>·24 h).

Obliczona na podstawie stężenia komórek w hodowli maksymalna produktywność dla gatunku *Nannochloropsis gaditana* przy 4% stężeniu CO<sub>2</sub> w hodowli wynosiła 0,39 g/(dm<sup>3</sup>·24 h), natomiast w 8% znajdowała się na poziomie 0,42 g/(dm<sup>3</sup>·24 h).

Na rys. 3 przedstawiono porównanie ilości wychwyconego ditlenku węgla w zależności od stężenia gazu w hodowli oraz zastosowanego gatunku. Różnica w sekwestracji pomiędzy gatunkami była znacząca. Gatunek *Nannochloropsis gaditana* zasymilował dwukrotnie więcej ditlenku węgla niż gatunek *Chlorella vulgaris*. Obydwa gatunki mikroalg utylizowały CO<sub>2</sub> z wyższą skutecznością w hodowlach o stężeniu ditlenku węgla równym 8%.



Rys. 3. Porównanie możliwości asymilacji ditlenku węgla przez dwa gatunki alg

Otrzymane wyniki potwierdziły zależność pomiędzy czasem trwania hodowli a stężeniem biomasy i efektywnością usuwania CO<sub>2</sub>. W systemie hodowlanym o zawartości 4 i 8% CO<sub>2</sub> we wszystkich przeprowadzonych badaniach, obserwowano wzrost stężenia biomasy skorelowany z czasem trwania kultury. Przeprowadzone badania wykazały, że wraz ze wzrostem stężenia komórek w hodowli zmniejsza się skuteczność redukcji CO<sub>2</sub> przez oba analizowane gatunki alg. Wzrost zagęszczenia komórek w hodowli uniemożliwia równomierny dostęp gazu do komórek oraz może utrudniać wiązanie CO<sub>2</sub>. W hodowlach *Chlorella* i *Nannochloropsis* przy stężeniu ditlenku węgla na poziomie 12% nie zachodziła asymilacja CO<sub>2</sub> z uwagi na zamieranie hodowli.

## Podsumowanie i wnioski

Hodowla mikroalg jest łatwym i ekologicznym sposobem usuwania CO<sub>2</sub> a dodatkowo umożliwia produkcję cennej biomasy, która może

służyć do produkcji kosmetyków, suplementów, biogazu, bioetanolu oraz biopaliw. Mikroalgi posiadają zdolność asymilowania znacznych ilości CO<sub>2</sub> na procesy podziału komórek, a ich hodowla nie wymaga zmiany sposobu użytkowania gruntów.

Efektywność usuwania zanieczyszczeń gazowych przy udziale alg bezwzględnie jest uzależniona od parametrów hodowli, stężenia dwutlenku węgla oraz zastosowanego w procesie gatunku mikroalg.

Skuteczność pochłaniania CO<sub>2</sub> jest uwarunkowana kształtem i rozmiarem reaktora, temperaturą, pH oraz fotoperiodycznością [Pires i in. 2012]. Ważny, a często pomijany przez badaczy jest stosunek V/S, objętości reaktora hodowlanego do jego powierzchni. Większa powierzchnia w stosunku do objętości reaktora umożliwia lepszą przenikalność światła w głąb hodowli, a tym samym efektywniejszy przebieg procesu fotosyntezy.

Przeprowadzony cykl badań potwierdził możliwość asymilacji ditlenku węgla przez mikroalgi podczas wzrostu kultury w fotobioreaktorze. Otrzymane wyniki wykazały zależność pomiędzy czasem trwania hodowli a koncentracją biomasy i efektywnością usuwania CO<sub>2</sub> z układu. Im dłuższy czas hodowli tym koncentracja biomasy była wyższa i dochodziła nawet do 1 g/dm<sup>3</sup>.

Przy stężeniu 4% i 8% CO<sub>2</sub> we wszystkich przeprowadzonych badaniach, obserwowano wzrost koncentracji biomasy skorelowany z czasem trwania kultury. Przeprowadzone badania wykazały, że wraz ze wzrostem koncentracji komórek w hodowli zmniejsza się skuteczność redukcji CO<sub>2</sub> przez obydwie analizowane gatunki alg.

Ditlenek węgla przepuszczany przez system uprawy alg znacznie zwiększa produktywność i wydajność systemu hodowlanego;

*Nannochloropsis* jest gatunkiem, który z najwyższą skutecznością wychwytywał ditlenek węgla w hodowli, a maksymalną wartość sekwestracji ditlenku węgla uzyskano w obecności 8% CO<sub>2</sub>;

Stężenie CO<sub>2</sub> na poziomie 12% było granicznym stężeniem w hodowli, podczas którego obserwowano zamieranie komórek mikroalg.

## LITERATURA

- Brennan L., Owende P., 2010. Biofuels from microalgae – A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **14**, 557-577. DOI: 10.1016/j.apcbee.2013.08.011
- De Morais M.G., Costa J.A.V., 2007. Biofixation of carbon dioxide by *Spirulina* sp. and *Scenedesmus obliquus* cultivated in a three-stage serial tubular photobioreactor. *J. Biotechnol.*, **129**, 439-445. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2007.01.009
- European Climate Foundation. Roadmap 2050: *A Practical Guide to a Prosperous Low-Carbon Europe*. April, 2010. (06.2014) [http://www.roadmap2050.eu/attachments/files/Volume1\\_fullreport\\_PressPack.pdf](http://www.roadmap2050.eu/attachments/files/Volume1_fullreport_PressPack.pdf)
- Ho S.H., Chen C.Y., Lee D.J., Chang J.S. 2011. Perspectives on microalgal CO<sub>2</sub>-emission mitigation systems - A review. *Biotechnol. Adv.*, **29**, 189-98. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010. 11.001
- Hutchinson J.J., Campbell C.A., Desjardins R.L., 2007. Some perspectives on carbon sequestration in agriculture. *Agricul. Forest Meteorology*, **142**, 288-302. DOI:10.1016/j.agrformet.2006. 03.030
- Lam M.K., Lee K.T., 2012. Microalgae biofuels: A critical review of issues, problems and the way forward. *Biotechnol. Adv.*, **30**, 673-390. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2011.11.008
- Pires J.C.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Martins F.G., Simões M., 2012. Carbon dioxide capture from flue gases using microalgae: Engineering aspects and biorefinery concept. *Renew.Sustain. Energy Rev.*, **16**, 3043-3053. DOI: 10.1016/j.rser.2012.02.055
- Protokół z Kioto, 1997. *Protokół z Kioto do Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu, sporządzony w Kioto dnia 11 grudnia 1997 r.* Dz.U. 2005 nr 203 poz. 1684
- Mata T.M., Martins A.A., Caetano N.S., 2010. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renew.Sustain. Energy Rev.* **14**, 217-232. DOI: 10.1016/j.rser.2009. 07.020
- Skjånes K., Lindblad P., Muller J., 2007. Bio CO<sub>2</sub> – A multidisciplinary, biological approach using solar energy to capture CO<sub>2</sub> while producing H<sub>2</sub> and high value products. *Biomolecular Eng.*, **24**, 405-413. DOI: 10.1016/j.bioeng.2007.06.002

*Praca była finansowana z działalności statutowej.*