

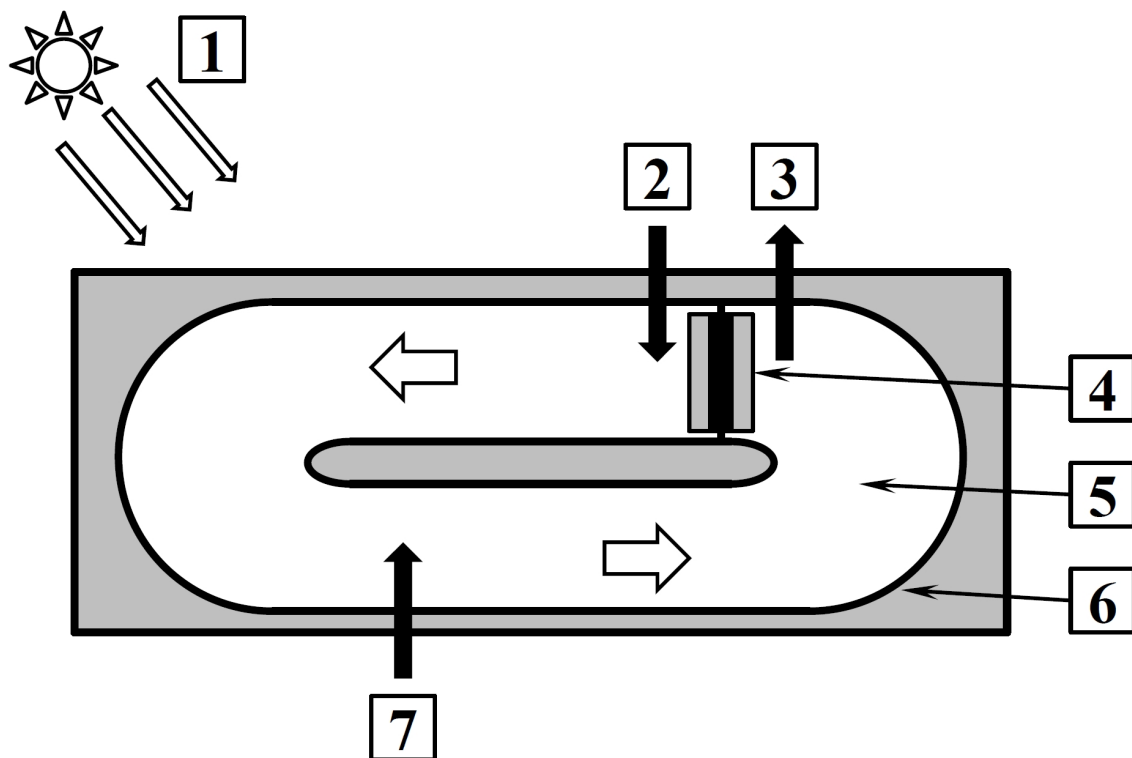
## Uprawa glonów do produkcji biopaliw

Wyczerpywanie się rezerw paliw kopalnych powoduje wzrost ich ceny, przy wciąż rosnącym zapotrzebowaniu na energię. Niepewna ich dostępność jest jednym z głównych czynników napędzających badania mające na celu zaspokojenie potrzeb energetycznych z innych źródeł. W ostatnich latach naukowcy szeroko zajmowali się metodami pozyskiwania energii z odnawialnych źródeł biologicznych. Biomasa staje się najważniejszym spośród odnawialnych źródeł energii. Biopaliwo to odnawialne źródło energii produkowane z biomasy, które może być użyte jako substytut paliw produkowanych z ropy naftowej. Biodiesel będący alternatywą dla diesla jest produkowany z olejów dzięki transestryfikacji. Jest on nietoksyczny, biodegradowalny i ma potencjał zastąpienia konwencjonalnego diesla. Wykorzystanie biodiesla na masową skalę prowadzić będzie do zmniejszenia emisji tlenu węgla, węglowodorów i pyłów oraz wyeliminuje problem emisji SOX. Obecnie biodiesel produkowany jest z soi, rzepaku, słonecznika, palmy olejowej, palmy kokosowej, jatrofy, karanja, zużytego oleju jadalnego i tłuszczów zwierzęcych (Spolaore 2006, Khan 2009). Wybór surowca do produkcji biodiesla kierowany jest wskaźnikami takimi jak: wielkość plonu, czas uprawy, koszt produkcji i użycie terenu. Spośród różnych surowców olej pochodzący z jednokomórkowych glonów ma największy potencjał zastąpienia konwencjonalnego diesla. Glony mają przewagę nad tradycyjnymi uprawami roślin oleistych na cele energetyczne ze względu na (Chisti 2007, Greenwell 2009, Griffiths 2009, Rodolfi 2009, Mata 2010):

- Szybszy wzrost
- Większy plon biomasy
- Brak konieczności korzystania z zasobów czystej wody słodkiej
- Brak konkurencji z uprawami roślin na cele żywieniowe człowieka
- Możliwość uprawy niezależnie od rodzaju gleby
- Biopaliwa produkowane z tłuszczów glonów mają znacznie niższą emisję gazów cieplarnianych i brak zanieczyszczeń występujących w paliwach produkowanych z ropy naftowej
- Możliwość połączenia uprawy z utylizacją dwutlenku węgla z gazów wylotowych pochodzących ze spalania
- Możliwość połączenia uprawy z oczyszczaniem ścieków
- Możliwość codziennych zbiorów biomasy

Otwarte sztuczne zbiorniki to najstarszy i najprostszy system masowej uprawy jednokomórkowych glonów. Zbiorniki te zaprojektowane są na kształt toru wyścigowego, w którym przepływ wody, składników pokarmowych i biomasy komórek alg wywołany jest ruchem koła łopatkowego (Rys. 1). Same zbiorniki są stosunkowo płytkie (15-35cm) by zapewnić ciągły dostęp światła. Proces ten może mieć charakter ciągły, tzn. bez zatrzymywania jego przebiegu dodawane są nowe składniki pokarmowe i oddzielana biomasa. W systemach otwartych zbiorników nutrieny mogą pochodzić ze spływu powierzchniowego z pobliskich gruntów, wody z oczyszczalni czy samych ścieków (Demirbas 2010). W takich systemach inokulum mogą stanowić czyste szczepy, zdefiniowane mieszanki szczepów, jak również nieznany zestaw szczepów. Rozmiary takiego zbiornika hodowlanego podawane są w jednostkach powierzchni ze względu na to, że to ona określa ilość docierających promieni słonecznych. Wydajność procesu określana jest jako ilość biomasy (jednostki masy) wyprodukowanej w określonym czasie (jednostki czasu) przypadająca na powierzchnię zbiornika (jednostki powierzchni). Uprawa taka może być dodatkowo napowietrzana odpadowym dwutlenkiem węgla w celu poprawienia wydajności procesu. Przy odpowiednim

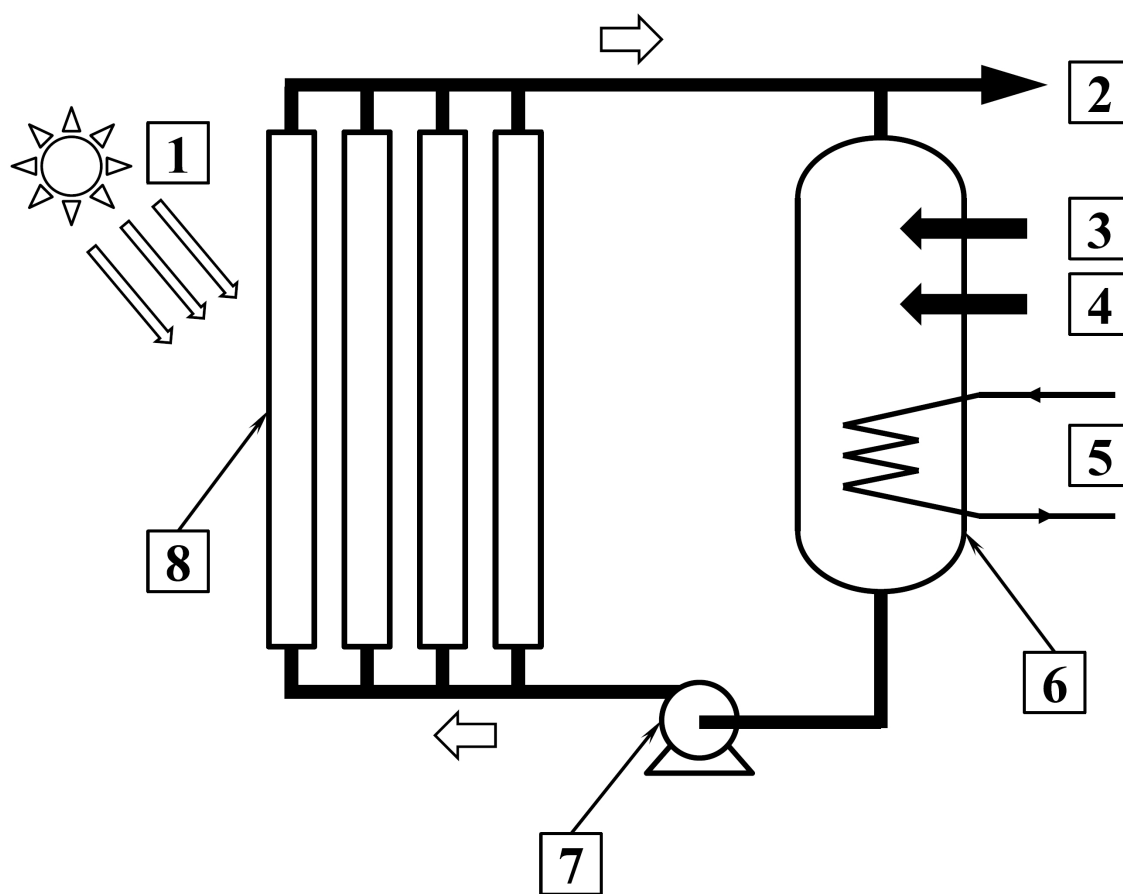
systemie kontroli wartości pH i innych parametrów hodowli możliwa jest utylizacja nawet 90% wtłoczonego CO<sub>2</sub>. Dwutlenek węgla jest przyswajany przez komórki glonów i w procesie fotosyntezy oraz w wyniku innych przemian metabolicznych przekształcany w biomasę komórek. Systemy otwartych zbiorników mają długą tradycję stosowania (lata pięćdziesiąte XX wieku). W 2006 roku największa instalacja produkująca biomasę oparta o zbiorniki otwarte typu toru wyścigowego zajmowała 440000m<sup>2</sup> (Spolaore 2006). Podstawową wadą otwartych zbiorników jest ich podatność na zanieczyszczenie innymi gatunkami glonów czy organizmami żywiącymi się glonami. Podnosi się również argumenty kosztów wykorzystania danego terenu, dostępności i zużycia wody oraz odpowiednich warunków klimatycznych do prowadzenia hodowli.



Rys.1 Schemat otwartego zbiornika typu toru wyścigowego do uprawy glonów jednokomórkowych, 1 – źródło promieniowania aktywnego fotosyntetycznie, 2 – doprowadzenie świeżego podłoża hodowlanego, 3 – zbiór biomasy glonów, 4 – koło łopatkowe wprawiające w ruch hodowlę, 5 – zbiornik do hodowli, 6 – ściana zbiornika, 7 – napowietrzanie dwutlenkiem węgla

Fotobioreaktory to różnego rodzaju zamknięte zbiorniki i systemy zamknięte do hodowli glonów. Większość glonów jest obligatoryjnymi autotrofami, oznacza to że do wzrostu potrzebują światła aktywnego fotosyntetycznie. By system produkujący biomasę na masową skalę był opłacalny musi korzystać z naturalnego światła słonecznego. Uprawa w fotobioreaktorach może nieść ze sobą dodatkowe korzyści. System taki może wychwytywać dwutlenek węgla oraz ewentualnie tlenki azotu i siarki z gazów wylotowych (np.: z elektrowni, elektrociepłowni) oraz usuwać nutrieny ze ścieków (Carlsson 2007). Fotobioreaktory w porównaniu z otwartymi zbiornikami mają wyższą wydajność i stężenie biomasy (2-5g L<sup>-1</sup>), krótsze odstępy pomiędzy zbiorami biomasy (2-4 tygodnie) i wyższy stosunek powierzchni do objętości (Lee 2001, Wang 2008). Jednym z elementów decydujących o wyższej sprawności bioreaktora jest kontrolowanie poziomu dwutlenku węgla i tlenu. Ten pierwszy przyspiesza produkcję biomasy podczas gdy drugi będący produktem ubocznym fotosyntezy hamuje ją i tym samym obniża wydajność. Dlatego utrzymywanie stałego wysokiego stężenia CO<sub>2</sub> i usuwanie O<sub>2</sub> jest także ważne.

Fotobioreaktor rurowy zbudowany jest z systemu przezroczystych rur wykonanych z tworzywa sztucznego lub szkła ułożonych w różnych konfiguracjach i pod różnymi kątami (Rys.2). Najczęściej występuje układ ułożonych równoległych w stosunku do siebie rur o średnicy do 0,2m, który pozwala na dotarcie światła do całej hodowli i zwiększa stosunek powierzchni do objętości. Podłoże hodowlane krąży pomiędzy zbiornikiem (ciemność), a reaktorem (naświetlenie) by zapewnić równomierną zawartość nutrientów, usprawnić wymianę gazową, ograniczyć sedimentację komórek, oraz by zapewnić równomierne naświetlenie biomasy w strefach ciemnej i jasnej. Technologia ta jest droższa od systemu otwartych zbiorników z racji większych kosztów infrastruktury i jej utrzymania. Największe wydatki ponoszone są na energię służącą do napędzania pomp wywołujących przepływ podłoża hodowlanego przez bioreaktor (Wijffels 2008).



Rys. 2 Schemat fotobioreaktora rurowego do uprawy glonów jednokomórkowych, 1 – źródło promieniowania aktywnego fotosyntetycznie, 2 – zbiór biomasy glonów, 3 – doprowadzenie świeżego podłoża hodowlanego, 4 – system doprowadzania dwutlenku węgla i regulacji ciśnienia, 5 – system kontroli temperatury i chłodzenia, 6 – zbiornik ciemny, 7 – pompa, 8 – szereg przezroczystych zbiorników w których glony wystawione są na działanie słońca

Uprawa alg w fotobioreaktorze jest droższa od uprawy w otwartym zbiorniku ale za to wymaga znacznie mniej światła i powierzchni terenu. Zoptymalizowana uprawa w fotobioreaktorze rurowym niektórych jednokomórkowych gatunków glonów bogatych w kwasy tłuszczowe (30%-50%) ma potencjał produkcyjny 123000 L oleju na hektar na rok. Wydajność takiej „farmy” jest wielokrotnie większa od najlepszych upraw roślin oleistych takich jak olejowiec (*Elaeis sp.*) z którego uzyskuje się 5950 L ha<sup>-1</sup> rok<sup>-1</sup> oleju (Chisti 2007).

Produkcja alg wymaga również dużych zasobów wody, obecnie coraz cenniejszego surowca, oraz odpowiedniego zestawu soli mineralnych i mikroelementów. Dzięki połączeniu produkcji biomasy alg z oczyszczaniem ścieków można znacząco obniżyć koszty. Ścieki komunalne i przemysłowe często zawierają duże ilości azotu, fosforu i innych pierwiastków biogennych i mogą bezpośrednio być dodawane do podłoża hodowlanego (Schneider 2000). Do uprawy alg morskich można korzystać z wody słonej co eliminuje aspekt konkurencji o wodę pitną, z dodatkiem komercyjnie dostępnych nawozów azotowych i fosforowych (Molina Grima 1999). Niektóre składniki takie jak fosfor muszą być obecne w podłożu hodowlanym w nadmiarze, ponieważ wchodzą w reakcje z innymi składnikami i przyjmują formy nie będące biodostępne dla alg. Ze względu na użycie zamkniętych systemów fotobioreaktorów możliwe będzie stosowanie organizmów genetycznie modyfikowanych, tak jak robi się to w przypadku produkcji wielu substancji: leków, białek rekombinowanych czy enzymów. Wykorzystanie inżynierii genetycznej i metabolicznej może w dużym stopniu poprawić wydajność i opłacalność uprawy alg.

Tabela 1 Porównanie uprawy glonów jednokomórkowych prowadzonej w otwartych zbiornikach typu toru wyścigowego i w fotobioreaktorze rurowym pod względem szeregu parametrów (proces korzystniejszy pod względem parametru – kolor zielony, proces mniej korzystny pod względem parametru – kolor czerwony, Znakami „<” i „>” oznaczono wielkość różnicy pod względem danego parametru)

ANALIZOWANY PARAMETR	PORÓWNANIE		
Koszty inwestycji	Otwarty zbiornik	<<<<	Fotobioreaktor
Koszt utrzymania	Otwarty zbiornik	<<<<	Fotobioreaktor
Koszty zbioru biomasy	Otwarty zbiornik	>>	Fotobioreaktor
Stężenie biomasy	Otwarty zbiornik	<<	Fotobioreaktor
Powtarzalna jakość biomasy	Otwarty zbiornik	<<<<	Fotobioreaktor
Produktywność lipidów	Otwarty zbiornik	<<<<	Fotobioreaktor
Inhibicja wzrostu przez O <sub>2</sub>	Otwarty zbiornik	>	Fotobioreaktor
Ryzyko wystąpienia zakażeń	Otwarty zbiornik	>>>>	Fotobioreaktor
Wydajność procesu mieszania	Otwarty zbiornik	<<<<	Fotobioreaktor
Zużycie wody	Otwarty zbiornik	>>>>	Fotobioreaktor
Wydajność wykorzystania energii słonecznej	Otwarty zbiornik	<<<<	Fotobioreaktor
Straty dwutlenku węgla	Otwarty zbiornik	>>	Fotobioreaktor
Kontrola procesu	Otwarty zbiornik	<	Fotobioreaktor
Konieczność nadzoru nad procesem	Otwarty zbiornik	<<<<	Fotobioreaktor
Konieczność chłodzenia	Otwarty zbiornik	<<<<	Fotobioreaktor
Wymagana przestrzeń	Otwarty zbiornik	>>	Fotobioreaktor

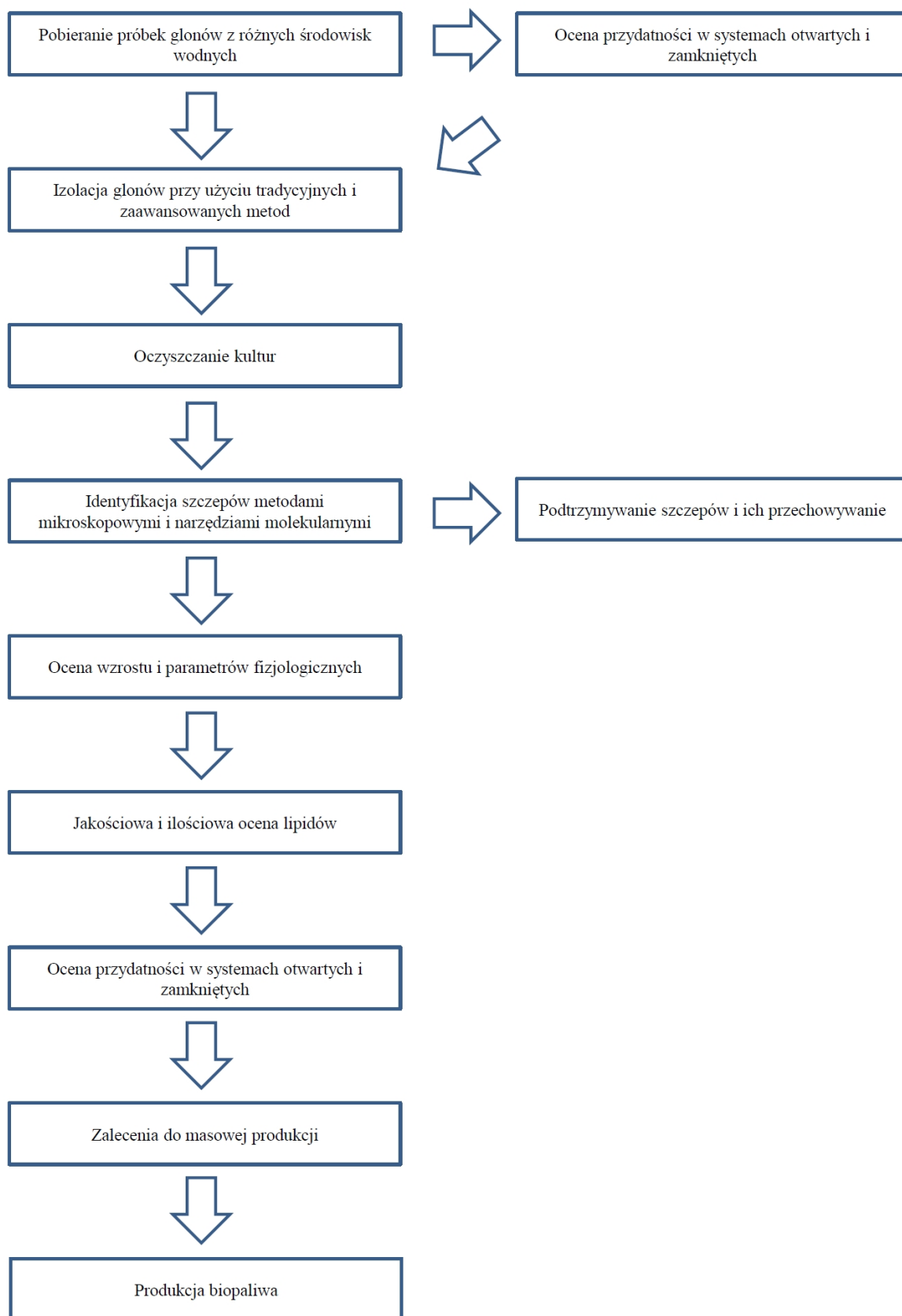
Zbiór biomasy glonów może odbywać się przy użyciu metod fizycznych, chemicznych czy biologicznych, lub kombinacji dowolnych dwóch z tych metod. Zarówno zbiór biomasy alg jak i późniejsze oddzielenie od niej frakcji kwasów tłuszczowych jest procesem trudnym i energochłonnym. Stosowane procesy oddzielania biomasy od podłoża hodowlanego to:

- Elektroforeza (Mutanda 2011)
- Filtracja membranowa (Rossignol 2000)
- Flokulacja (Poelman 1997, Knuckey 2006)
- Frakcjonowanie pianowe (ang. foam fractioning) (Csordas 2004)
- Odwirowywanie (Haesman 2000)
- Sedymentacja pod wpływem grawitacji (Mutanda 2011)
- Separacja ultradźwiękowa (Bosma 2003)

Spśród tych metod wirowanie okazało się najbardziej wydajne. Wybór metody zależy głównie od gatunku, gęstości komórek i właściwości fizykochemicznych kultury. Niektóre algi można oddzielać od podłoża dzięki autoflokulacji. W wyniku pozbawienia kultury dostępu dwutlenku węgla w komórkach zachodzą zmiany, które powodują ich samoistne wypływanie i zbieranie się na powierzchni (flokulację). Koszty oddzielenia biomasy mogą sięgać 20-30% całkowitego kosztu (Molina Grima 2003).

#### Glony na cele energetyczne

Sam pomysł wykorzystania alg do produkcji energii powstał ponad 50 lat temu (Meier 1955), ale koncepcja produkcji paliw płynnych z kwasów tłuszczowych zawartych w ich biomasie została stworzona znacznie później (Amin 2009). Algi wodne mogą być dużo lepszym źródłem olejów niż rośliny z racji o wiele szybszego wzrostu. Jednokomórkowe algi są w stanie podwoić swoją masę w przeciągu 24h. W fazie najszybszego wzrostu (faza logarytmicznego wzrostu) czas ten może spaść do 3,5h! (Chisti 2007). Biopaliwo z alg nazywane jest również biopaliwem trzeciej generacji i może być produkowane znacznie wydajniej niż biopaliwa drugiej generacji. Z uprawy alg można uzyskać od 30 do 100 razy więcej energii z hektara niż z upraw roślin oleistych.



Rys. 3 Schemat postępowania mającego na celu znalezienie odpowiedniego szczepu glonu, zbadanie jego przydatności, wdrożenie do masowej produkcji biomasy i przetwarzania jej na biopaliwo.

Ocena jakościowa i ilościowa tłuszczów zawartych w glonach odbywa się przy użyciu

standardowych metod: chromatografii cienkowarstwowej (TLC), wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej (HPLC) oraz chromatografii gazowej (GC) lub innego typu chromatografii sprzężonej ze spektrometrem mas. Bezpośrednia transestryfikacja (jednoczesna ekstrakcja i transestryfikacja) oraz transestryfikacja poprzedzona ekstrakcją zostały zaadaptowane do przygotowywania lipidów z glonów do konwersji na biodiesel. Triglicerydy zawarte w oleju reagują metanolem by w reakcji transestryfikacji powstały estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) (Mutanda 2011). Po takim zabiegu uzyskany produkt ma lekko zielonkawą barwę wskutek zanieczyszczenia chlorofilem. Przed analizą GC trzeba dopilnować by usunąć zanieczyszczenia takie jak śladowe ilości chlorofilu, wody czy katalizatorów. Skład kwasów tłuszczowych zawartych w glonach może różnić się w zależności od gatunku czy szczepu oraz warunków panujących w środowisku wzrostu. Skład ten odróżnia się od zestawu kwasów tłuszczowych obecnych w roślinach. Glony zawierają więcej wielonienasyconych kwasów tłuszczowych o czterech i więcej wiązań podwójnych (Zittelli 2006, Rodolfi 2009). Określenie składu kwasów tłuszczowych jest kluczowe dla przydatności danego szczepu do produkcji biodiesla o odpowiedniej jakości. Duży wpływ na skład mają warunki hodowli takie jak stosunek zawartości węgla do azotu (C:N). Najważniejsze parametry paliwa brane pod uwagę to:

- lepkość,
- liczba cetanowa (CN), czyli wskaźnik zdolności do samozapłonu olejów napędowych zależący od ich składu chemicznego,
- gęstość,
- punkt zatykania zimnego filtra (CFPP), najniższa temperatura, przy jakiej olej napędowy jest w stanie przejść przez wystandaryzowane urządzenie filtrujące w określonym czasie,
- stabilność oksydacyjna, podatność na utlenianie, „starzenie się paliwa”,
- smarowność,
- temperaturę spalania,

Algi mogą korzystać z dwutlenku węgla jako jedyne źródła węgla. Jednokomórkowe algi zawierają około 50% węgla w przeliczeniu na suchą masę, który został przyswojony z CO<sub>2</sub>. Ma to korzystny wpływ na środowisko ponieważ wyprodukowanie 100 ton biomasy alg wymaga związania przez nie 183 ton dwutlenku węgla. Po odzyskaniu oleju, pozostaje jeszcze biomasa, którą również można wykorzystać do celów energetycznych. Pozwalają na to termochemiczne i biochemiczne technologie konwersji biomasy na energię (BECT), które obejmują: spalanie (energia cieplna), pyrolizę (gaz, bioolej, biowęgiel), gazyfikację (biosyngaz), termochemiczne upłynnianie (bioropa), biometanogenezę (biometan), fotobiologiczną produkcję wodoru (biowodór), fermentację alkoholową (etanol) (Mutanda 2011). Proces produkcji biopaliw z glonów może zostać połączony z oczyszczaniem gazów wylotowych ze spalania, oczyszczaniem ścieków, a także z produkcją wartościowych związków chemicznych. Ostatni z tych procesów może bardzo poprawić bilans ekonomiczny takiej produkcji. Biomasa alg poza pożądanymi do produkcji biopaliw kwasami tłuszczowymi posiada cały szereg innych związków o dużej wartości rynkowej, ale będącej produktem odpadowym z punktu widzenia produkcji biopaliw. Odzyskiwanie z biomasy tychże związków chemicznych i ich sprzedaż pozwoli na duży zysk bez znacznego zwiększania nakładów.

## LITERATURA:

- AMIN S., 2009. Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. *Energy Convers Manage* 50: 1834–40.

- BOSMA R., VAN SPRONSEN W.A., TRAMPER J., WIJFFELS R.H., 2003. Ultrasound, a new separation technique to harvest microalgae. *J Appl Phycol* 15: 143–53.
- CARLSSON A.S., VAN BEILEN J.B., MÖLLER R., CLAYTON D., 2007. Micro- and macro-algae: utility for industrial applications. In: Bowles D, editor. *Outputs from the EPOBIO: realising the economic potential of sustainable resources – bioproducts from non-food crops project*. UK: CNAP, University of York; 2007.
- CHISTI Y., 2007. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol Adv* 25: 294–306.
- CSORDAS A., WANG J.K., 2004. An integrated photobioreactor and foam fractionation unit for the growth and harvest of *Chaetoceros* spp. in open systems. *Aquacult Eng* 30: 15–30.
- DEMIRBAS A., 2010. Use of algae as biofuel sources. *Energy Conversion and Management* 51: 2738–2749.
- GREENWELL, H.C., LAURENS, M.L., SHIELDS, R.J., LOVITT, R.W., FLYNN, K.J., 2009. Placing microalgae on the biofuels priority list: a review of the technological challenges. *J Roy Soc Interface* 10.1098/rsif.2009.0322.
- GRIFFITHS, M.J., HARRISON, S.T.L., 2009. Lipid productivity as a key characteristic for choosing algal species for biodiesel production. *J Appl Phycol* 276: 23–25.
- KHAN, S.A., RASHMI, HUSSAIN, M.Z., PRASAD, S., BANERJEE, U.C., 2009. Prospects of biodiesel production from microalgae in India. *Renew Sust Energ Rev* 13: 2361–2372.
- KNUCKEY R.M., BROWN M.R., ROBERT R., FRAMPTON D.M.F., 2006. Production of microalgal concentrates by flocculation and their assessment as aquaculture feeds. *Aquacult Eng* 35: 300–13.
- LEE Y., 2001. Microalgal mass culture systems and methods: their limitation and potential. *J Appl Phycol* 13: 307–15.
- MATA, T.M., MARTINS, A.A., CAETANO, N.S., 2010. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renew Sust Energ Rev* 14: 217–232.
- MEIER R.L., 1955. Biological cycles in the transformation of solar energy into useful fuels. In: Daniels F, Duffie JA, editors. *Solar energy research*. Madison (WI): University of Wisconsin Press; 1955. p. 179–83.
- MOLINA GRIMA E., 1999. Microalgae, mass culture methods. In: Flickinger M.C., Drew S.W., editors. *Encyclopedia of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis and bioseparation*, vol. 3. Wiley; 1999.
- MUTANDA T., RAMESH D., KARTHIKEYAN S., KUMARI S., ANANDRAJ A., BUX F., 2011. Bioprospecting for hyper-lipid producing microalgal strains for sustainable biofuel production *Bioresour Tech* 102: 57–70.
- POELMAN E, DEPAUW N, JEURISSEN B., 1997. Potential of electrolytic flocculation for recovery of micro-algae. *Resour Conserv Recy* 19: 1–10.
- RODOLFI L., CHINI ZITTELLI G., BASSI N., PADOVANI G., BIONDI N., BONINI G., TREDICI M.R., 2009. Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor. *Biotechnol Bioeng* 102: 100–112.
- RODOLFI L., CHINI ZITTELLI G., BASSI N., PADOVANI G., BIONDI N., BONINI G., TREDICI M.R., 2009. Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor. *Biotechnol Bioeng* 102: 100–112.
- ROSSIGNOL N., LEBEAU T., JAOUEN P., ROBERT J.M., 2000. Comparison of two membrane photobioreactors, with free or immobilized cells, for the production of pigments by a marine diatom. *Bioprocess Eng* 23: 495–501.
- SCHNEIDER D., 2000. Grow your own? Would the wide spread adoption of biomass derived transportation fuels really help the environment. *Am Sci* 694: 408–9.
- SPOLAORE, P., JOANNIS-CASSAN, C., DURAN, E., ISAMBERT, A., 2006. Commercial applications of microalgae. *J Biosci Bioeng* 101: 87–96.

- WANG B., LI Y., WU N., LAN C.Q., 2008. CO<sub>2</sub> bio-mitigation using microalgae. *Appl Microbiol Biotechnol* 79: 707–18.
- WIJFFELS R.H., 2008. Potential of sponges and microalgae for marine biotechnology. *Trends Biotechnol* 26: 26–31.
- ZITTELLI, G.C., RODOLFO, L., BIONDI, N., TREDICI, M.R., 2006. Productivity and photosynthetic efficiency of outdoor cultures of *Tetraselmis suecica* in annular columns. *Aquaculture* 261: 932–943.