

Mirosław Krzemieniewski, Dawid Szwarz, Marcin Zieliński, Marcin Dębowski, Karolina Kupczyk

## Możliwość wykorzystania biomasy mikroglonów w procesie wzbogacania biogazu

Konieczność ograniczania zawartości CO<sub>2</sub> w gazach odlotowych powoduje rozwój prac badawczych, których celem jest poszukiwanie coraz bardziej skutecznych metod, między innymi pozwalających na jednoczesne zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub>, uzyskanie cennej gospodarczo biomasy oraz odzyskanie energii [1, 2]. Jednym z najbardziej perspektywicznych kierunków rozwoju tego rodzaju metod jest zastosowanie biomasy mikroglonów do usuwania zanieczyszczeń z gazów odlotowych, głównie CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> [3–5].

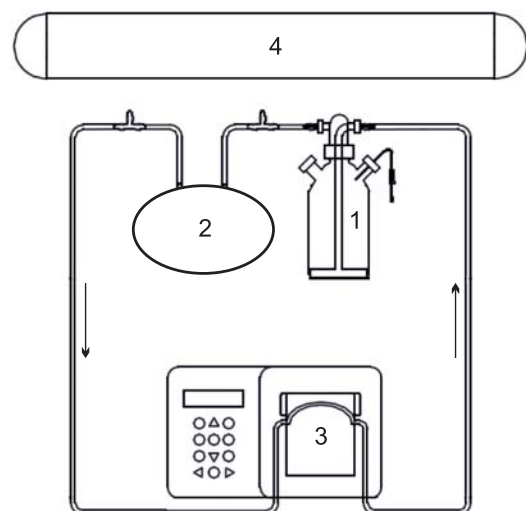
Przeprowadzone dotychczas badania udowodniły, że podczas intensywnej hodowli glonów należy dostarczyć około 1,83 kg CO<sub>2</sub> na 1,0 kg biomasy glonów (w odniesieniu do suchej masy). W wielu przypadkach zbyt mała zawartość tego gazu w hodowli jest czynnikiem ograniczającym intensywny przyrost biomasy [6, 7]. Niezbędne jest zatem uzupełnianie ilości CO<sub>2</sub> w fotobioreaktorach, co można uzyskać przez wprowadzanie biogazu i odcieków pochodzących z komór fermentacyjnych do hodowli glonów [8–11]. Obiecujące wyniki badań nad wiązaniem CO<sub>2</sub> w układach technologicznych służących do namnażania i hodowli biomasy glonów spowodowały, że jest to obecnie jedno z potencjalnych rozwiązań służących do ograniczenia emisji CO<sub>2</sub> z systemów energetycznego spalania paliw lub do wzbogacania biogazu pochodzącego z komór fermentacyjnych [12, 13].

Celem badań było określenie możliwości wzbogacania biogazu produkowanego w reaktorze beztlenowym z pełnym wymieszaniem (CSTR – continuous stirred-tank reactor) oczyszczającym ścieki mleczarskie z wykorzystaniem mikroglonów oraz weryfikacja wpływu tego zabiegu technologicznego na wydajność produkcji biomasy glonów w fotobioreaktorze.

### Materiały i metody

Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych, w temperaturze 22±2°C. Pojedyncze stanowisko badawcze składało się z zamkniętego fotobioreaktora (1), w którym prowadzono hodowlę biomasy mikroglonów, zbiornika wzbogacanego biogazu (2), pompy perystaltycznej (3) oraz zewnętrznego źródła światła (4) (rys. 1).

Fotobioreaktor miał postać zamkniętego szklanego zbiornika o pojemności czynnej 1,0 dm<sup>3</sup> wyposażonego w dwa króćce, które umożliwiały cyrkulację biogazu wymuszaną przez pompę perystaltyczną. Pierwszy z nich wykorzystywano do wprowadzania biogazu ze zbiornika magazynującego do hodowli z użyciem dyfuzora rozpraszającego, natomiast drugim króćcem gaz był odbierany i zwracany znowu do hodowli glonów do zbiornika biogazu. Rolę zbiornika magazynowego biogazu pełnił worek tedlarowy o pojemności czynnej 1,0 dm<sup>3</sup>. Fotobioreaktory oraz zbiornik magazynowy biogazu stanowiły układ zamknięty, w którym utrzymywano ciśnienie około 2,4 kPa. Przetłaczanie biogazu przez fotobioreaktory, w których namnażano biomasę mikroglonów, prowadzono z wydajnością 310 cm<sup>3</sup>/min za pomocą pompy perystaltycznej VWR Fastload IP 60. Fotobioreaktory oświetlano lampą fluorescencyjną zapewniającą natężenie oświetlenia równe 5400 lx.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego (1 – fotobioreaktor, 2 – zbiornik biogazu, 3 – pompa, 4 – źródło światła)

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental stand (1 – photobioreactor, 2 – biogas storage tank, 3 – peristaltic pump, 4 – source of light)

Badania wykonano w dwóch wariantach – w pierwszym testowana kultura mikroglonów zasilana była surowym biogazem, natomiast w drugim zastosowano biogaz wstępnie odsiarczony. Równocześnie pracował kontrolny układ porównawczy, w którym źródłem CO<sub>2</sub> dla kultury mikroglonów było powietrze atmosferyczne. Biogaz poddawany procesom wzbogacania pozyskiwany był z reaktora fermentacyjnego o pojemności 70 dm<sup>3</sup> pracującego

w warunkach mezofilowych (35°C), w którym oczyszczano modelowe ścieki mleczarskie zawierające serwatkę kwaśną. Odsiarczanie biogazu w drugim wariantie prowadzono w kolumnie o pojemności czynnej 180 cm<sup>3</sup> wypełnionej granulatem tlenku żelaza(III). Biogaz przetłaczano przez kolumnę z wydajnością 1,7 cm<sup>3</sup>/s, przy czym obciążenie warstwy filtracyjnej biogazem wynosiło 3,0 dm<sup>3</sup>/(dm<sup>3</sup>h). Skład jakościowy biogazu surowego oraz po procesie wstępnego odsiarczania przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład jakościowy biogazu  
Table 1. Biogas qualitative composition

Składnik	Biogaz	
	surowy	odsiarczony
CH <sub>4</sub> , %	53,1±3,3	52,6±2,4
CO <sub>2</sub> , %	48,4±3,1	48,4±2,5
O <sub>2</sub> , %	0,4±0,2	0,4±0,2
H <sub>2</sub> S, ppm	1000±100	0
NH <sub>3</sub> , ppm	800±200	100±3
H <sub>2</sub> , ppm	50±20	25±10

Czas trwania hodowli mikroglonów zasilanych biogazem wynosił 9 d, przy czym co 3 d zawartość zbiornika magazynowego uzupełniano świeżym biogazem. W badaniach zastosowano mieszaną kulturę mikroglonów, w skład której wchodziły *Chlorella* sp. (90%) i *Scenedesmus* sp. (10%). Początkowa zawartość suchej masy organicznej mikroglonów wynosiła 176±12 g/m<sup>3</sup>. Pożywka hodowlana zawierała składniki zestawione w tabeli 2.

Tabela 2. Skład pożywki hodowlanej  
Table 2. Composition of the culture medium

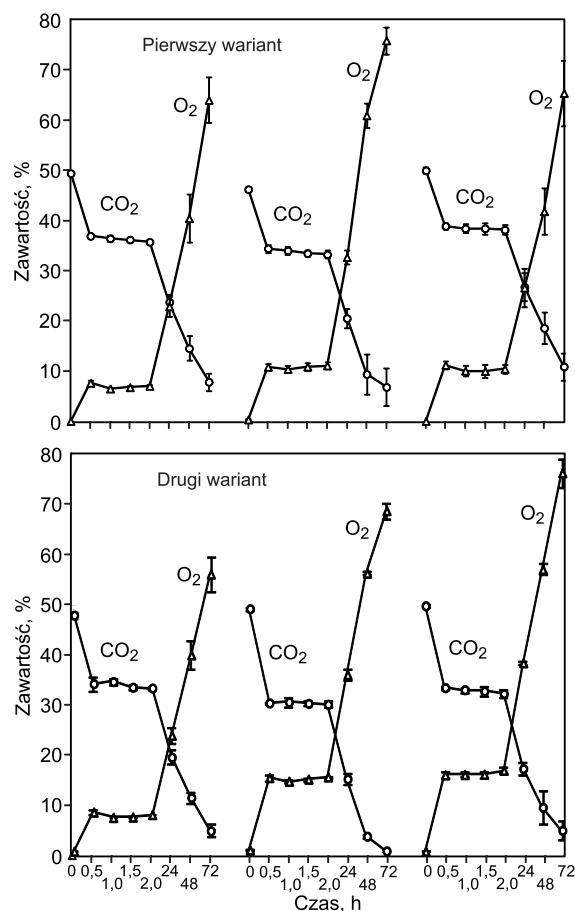
Składnik	Zawartość, g/m <sup>3</sup>
NH <sub>4</sub> Cl	76,1
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	46,2
NaCl	10,1
KCl	4,7
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4,7
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	16,7
NaHCO <sub>3</sub>	243,3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	162,2
(FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, ZnSO <sub>4</sub> )	0,2
(MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, CuSO <sub>4</sub> )	0,2
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	80,0

Badania składu biogazu prowadzono z użyciem analizatora GFM 416 firmy Gas Data, który pozwala na oznaczenie zawartości CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> oraz H<sub>2</sub>. Pomiar jakości biogazu wykonano na początku eksperymentu, a następnie co 30 min przez pierwsze 2 h prowadzenia procesu oraz po upływie 24 h, 48 h i 72 h. Podczas trwania całego eksperymentu monitorowano zawartość azotu amonowego oraz ortofosforanów w roztworze hodowlanym za pomocą testów kuwetowych LCK z wykorzystaniem spektrofotometru DR 5000 HACH Lange. Zawartość suchej masy organicznej mikroglonów w fotobioreaktorach przeprowadzono metodą grawimetryczną.

Analizę statystyczną uzyskanych wyników wykonano wykorzystując pakiet STATISTICA 10.0 PL. Weryfikację hipotezy dotyczącej normalności rozkładu każdej badanej zmiennej określono na podstawie testu W Shapiro-Wilka. W celu stwierdzenia istotności różnic między zmiennymi przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Sprawdzenia jednorodności wariancji w grupach dokonano testem Levene'a, natomiast w celu określenia istotności różnic między analizowanymi zmiennymi zastosowano test RIR Tukeya (p=0,05).

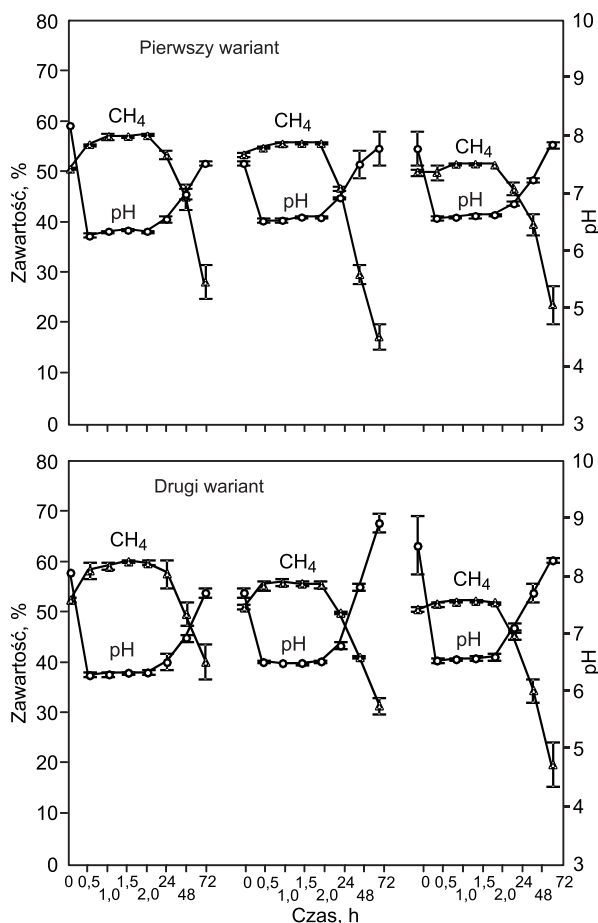
## Dyskusja wyników

Początkowa zawartość CO<sub>2</sub> w biogazie wynosiła 48,4%. W wyniku asymilacji tego składnika biogazu przez testowaną kulturę mikroglonów w pierwszym wariantcie badań zawartość CO<sub>2</sub> została ograniczona do zakresu 6,9÷10,9%. Średnia skuteczność wzbogacania biogazu w tej części eksperymentu wynosiła 82,54%. W drugim wariantcie końcowa zawartość CO<sub>2</sub> mieściła się w zakresie 0÷4,3%, co pozwalało na uzyskanie skuteczności wzbogacania biogazu wynoszącej 94,13%. Stwierdzono statystycznie istotne różnice (p=0,05) w sprawności usuwania CO<sub>2</sub> w zależności od testowanego wariantu eksperymentalnego. W realizowanych pracach badawczych obserwowano wzrost ilości O<sub>2</sub> w biogazie, co było rezultatem przyrostu biomasy i procesu fotosyntezy. Początkowa zawartość O<sub>2</sub> w biogazie wynosiła 0,4±0,2%. Niezależnie od wariantu badań, po 2 h ilość O<sub>2</sub> osiągnęła wartość 7÷16%, natomiast na zakończenie eksperymentu mieściła się w zakresie 56÷76% (rys. 2).



Rys. 2. Zmiana zawartości CO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> w biogazie  
Fig. 2. CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> content variations in biogas

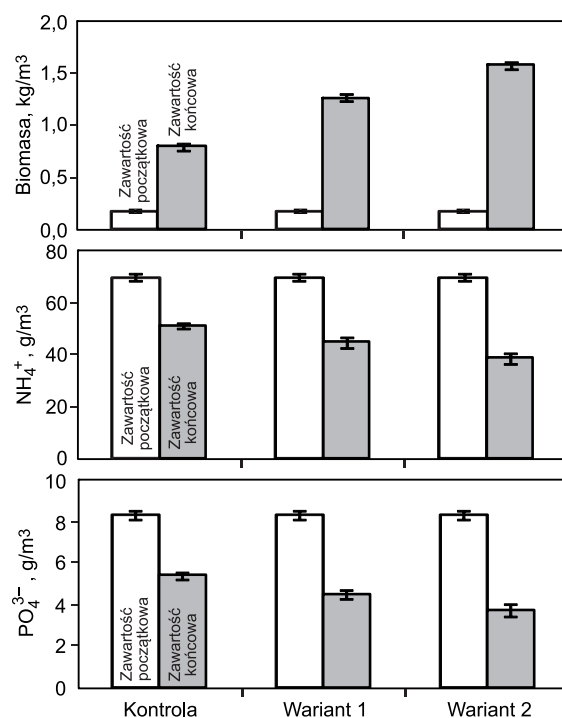
W początkowej fazie wzbogacania biogazu obserwowano wzrost zawartości  $\text{CH}_4$  w biogazie w zakresie 2÷6%. Zjawisko to miało bezpośredni związek z rozpuszczaniem  $\text{CO}_2$  w roztworze hodowlanym. Ze względu na istotne zwiększenie ilości  $\text{O}_2$  we wzbogacanym biogazie końcowa zawartość  $\text{CH}_4$  mieściła się w zakresie 20÷40%. W pierwszej fazie biosekwestracji  $\text{CO}_2$  obserwowano szybki spadek pH do wartości około 6,3. Po 2 h prowadzenia procesu wartość pH systematycznie się zwiększała, co było związane bezpośrednio z kumulowaniem się metabolitów wzrastającej populacji biomasy mikroglonów (rys. 3).



Rys. 3. Zmiany zawartości  $\text{CH}_4$  w biogazie oraz wartości pH  
Fig. 3.  $\text{CH}_4$  content in biogas and pH value variations

Początkowa zawartość suchej masy organicznej mikroglonów w fotobioreaktorach wynosiła około  $176 \text{ g/m}^3$ . W próbie kontrolnej szybkość przyrostu biomasy wynosiła  $68,22 \text{ g}/(\text{m}^3\text{d})$ . W pierwszym wariantcie szybkość ta wynosiła  $120,44 \text{ g}/(\text{m}^3\text{d})$ , co skutkowało uzyskaniem końcowej zawartości biomasy równej  $1260 \text{ g/m}^3$ . W drugim wariantcie końcowa zawartość biomasy mikroglonów wynosiła  $1570 \text{ g/m}^3$ , przy szybkości przyrostu biomasy równej  $154,89 \text{ g}/(\text{m}^3\text{d})$ . Początkowa zawartość  $\text{NH}_4^+$  w roztworze hodowlanym wynosiła średnio  $69,4 \text{ g/m}^3$ , natomiast zawartość  $\text{PO}_4^{3-}$  wynosiła  $8,3 \text{ g/m}^3$ . Największy stopień wykorzystania substancji biogennych stwierdzono w fotobioreaktorze z odsiarczonym biogazem. W tym przypadku końcowa zawartość  $\text{NH}_4^+$  wynosiła  $30,9 \text{ g/m}^3$ , natomiast  $\text{PO}_4^{3-}$  –  $4,6 \text{ g/m}^3$  (rys. 4).

Analogiczne rezultaty osiągnęli również inni badacze, którzy wykazali negatywne oddziaływanie siarkowodoru na przyrost glonów [14]. W swoich eksperymentach testowali możliwość wykorzystania glonów *Chlorella* sp. w procesie



Rys. 4. Porównanie zawartości biomasy mikroglonów, azotu amonowego oraz fosforanów w hodowli

Fig. 4. Comparison of microalgae biomass content, ammonia nitrogen and phosphates in the culture medium

wzbogacania biogazu. Obecność  $\text{H}_2\text{S}$  rzędu 100 ppm pozwoliła na uzyskanie końcowej zawartości biomasy około  $2250 \text{ g/m}^3$ , natomiast w obecności  $\text{H}_2\text{S}$  w ilości 150 ppm zawartość biomasy wynosiła  $1500 \text{ g/m}^3$ . Badania udowodniły również, że stosowanie biogazu odsiarczonego skutkowało skutecznością usuwania  $\text{CO}_2$  wynoszącą 75% [14]. Możliwość wykorzystania glonów do usuwania  $\text{CO}_2$  z biogazu potwierdziły również wyniki opisane w pracy [15], w której zastosowano mikroglony z gatunku *Nannochloropsis gaditana*. W procesie wzbogacania biogazu uzyskano skuteczność usuwania  $\text{CO}_2$  wynoszącą 96%, przy czym mikroglony odpowiedzialne były za wiązanie 84%  $\text{CO}_2$ , natomiast pozostała część została rozpuszczona w roztworze hodowlanym. W innych doświadczeniach koncentrowano się nad doborem odpowiedniej kultury glonów oraz określeniem właściwej ilości  $\text{CO}_2$  w gazach wprowadzanych do systemu namnażania biomasy [15]. W kolejnych częściach eksperymentu wykorzystywano glony z gatunków *Chlorella kessleri*, *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* oraz z rodzaju *Spirulina* sp. Hodowlę prowadzono w pionowych fotobioreaktorach rurowych. Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że największą sprawnością wiązania  $\text{CO}_2$  oraz odpornością na jego wysoką zawartość w roztworze hodowlanym (do 18%) odznaczały się *Chlorella vulgaris* oraz *Scenedesmus obliquus* [12]. W pracy [16] analizowano możliwość oraz sprawność wiązania dwutlenku węgla z powietrza atmosferycznego przez mieszaną kulturę mikroglonów. Stwierdzono, że skuteczność wiązania tego gazu w procesie fotosyntezy była bezpośrednio uzależniona od zawartości  $\text{CO}_2$  w oczyszczonym membranowo powietrzu, dostarczanym do hodowli ciągłej. Badacze ci udokumentowali, że zintegrowanie systemu membranowego z fotobioreaktorem służącym do namnażania kultury glonów pozwoliło na zwiększenie ilości usuniętego  $\text{CO}_2$  w zakresie szybkości przyrostu biomasy  $80\text{--}260 \text{ g}/(\text{m}^3\text{h})$ , w stosunku do rozwiązania konwencjonalnego [16].

## Podsumowanie

Biomasa mikroglonów zasilana odsiarczonym biogazem skuteczniej usuwała CO<sub>2</sub>, w porównaniu z układem zasilanym biogazem surowym. Największą szybkość przyrostu biomasy mikroglonów oraz końcową zawartość biomasy stwierdzono w wariancie, w którym do układu technologicznego wprowadzano biogaz odsiarczony. W tym wariancie technologicznym stwierdzono również najwyższe wykorzystanie substancji biogenych z roztworu hodowlanego. Zastosowanie biomasy mikroglonów do magazynowania CO<sub>2</sub> i wzbogacania biogazu wpłynęło bezpośrednio na zwiększenie ilości tlenu w biogazie, co jest zjawiskiem negatywnym, które może doprowadzić do uzyskania mieszaniny o właściwościach wybuchowych.

Badania zostały wykonane w Uniwersytecie Warmińsko-Mazurskim w Olsztynie w ramach realizacji tematu statutowego nr 18.610.008-300. Wydanie publikacji zostało sfinansowane ze środków projektu współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego, Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka, pt. „Uzyskanie ochrony własności intelektualnej na urządzenie do intensywnego pochłaniania CO<sub>2</sub>” (nr umowy UDA-POIG.01.03.02-28-079/12-02).

## LITERATURA

1. J.S. LEE, J.P. LEE: Review of advances in biological CO<sub>2</sub> mitigation technology. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 2003, Vol. 8, No. 6, pp. 259–354.
2. T. van HARMELLEN, H. OONK: Microalgae Biofixation Processes: Applications and Potential Contributions to Greenhouse Gas Mitigation Options. TNO, Apeldoorn 2006.
3. E. JACOB-LOPES, C.H.G. SCOPARO, T.T. FRANCO: Rates of CO<sub>2</sub> removal by *Aphanothece microscopica* Nageli in tubular photobioreactors. *Chemical Engineering and Processing* 2008, Vol. 47, No. 8, pp. 1371–1379.
4. S.-Y. CHIU, C.-Y. KAO, M.-T. TSAI, S.-C. ONG, C.-H. CHEN, C.-S. LIN: Lipid accumulation and CO<sub>2</sub> utilization of *Nanochloropsis oculata* in response to CO<sub>2</sub> aeration. *Biore-source Technology* 2009, Vol. 100, No. 2, pp. 833–841.
5. E. JACOB-LOPES, C.H.G. SCOPARO, M.I. QUEIROZ, T.T. FRANCO: Biotransformations of carbon dioxide in photobioreactors. *Energy Conversion and Management* 2010, Vol. 51, No. 5, pp. 894–900.
6. F. ZHANG, H. KABEYA, R. KITAGAWA, T. HIROTSU, M. YAMASHITA, T. OTSUKI: An exploratory research of PVC-Chlorella composite material (PCCM) as effective utilization of Chlorella biologically fixing CO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Science* 2000, Vol. 35, pp. 2603–2609.
7. S.-Y. CHIU, C.-J. KAO, C.-H. CHEN, T.-C. KUAN, S.-C. ONG, C.-S. LIN: Reduction of CO<sub>2</sub> by a high-density culture of *Chlorella* sp. in a semicontinuous photobioreactor. *Biore-source Technology* 2008, Vol. 99, No. 9, pp. 3389–3396.
8. K. ZHANG, N. KURANO, S. MIYACHI: Optimized aeration by carbon dioxide gas for microalgal production and mass transfer characterization in a vertical flat-plate photobioreactor. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 2002, Vol. 25, No. 2, pp. 97–101.
9. R.M. MOHEIMANI: The culture of coccolithophorid algae for carbon dioxide remediation. PhD Thesis, Murdoch University, Perth 2005.
10. R. MÚÑOZ, T. ALVAREZ, A. MÚÑOZ, E. TERRAZAS, B. GUIEYSSE, B. MATTIASSON: Sequential removal of heavy metals ions and organic pollutants using an algal-bacterial consortium. *Chemosphere* 2006, Vol. 63, No. 6, pp. 903–911.
11. M.G. DE MORAIS, J.A.V. COSTA: Isolation and selection of microalgae from coal fired thermoelectric power plant for biofixation of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management* 2007, Vol. 48, No. 7, pp. 2169–2173.
12. M.G. MORAIS, J.A.V. COSTA: Carbon dioxide fixation by *Chlorella kessleri*, *C. vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* and *Spirulina* sp. Cultivated in flasks and vertical tubular photobioreactors. *Biotechnology Letters* 2007, Vol. 29, No. 9, pp. 1349–1352.
13. E. JACOB-LOPES, C.H.G. SCOPARO, M.I. QUEIROZ, T.T. FRANCO: Biotransformations of carbon dioxide in photobioreactors. *Energy Conversion and Management* 2010, Vol. 51, No. 5, pp. 894–900.
14. K. CHIEN-YA, C. SHENG-YI, H. TZU-TING, D. LE, W. GUAN-HUA, T. CHING-PING, C. CHIUN-HSUN, L. CHIH-SHENG: A mutant strain of microalga *Chlorella* sp. for the carbon dioxide capture from biogas. *Biomass and Bioenergy* 2012, Vol. 36, pp. 132–140.
15. L. MEIER, R. PÉREZ, L. AZÓCAR, M. RIVAS, D. JEISON: Photosynthetic CO<sub>2</sub> uptake by microalgae: An attractive tool for biogas upgrading. *Biomass and Bioenergy* 2015, Vol. 73, pp. 102–109.
16. L. CHENG, L. ZHANG, H. CHEN, C. GAO: Carbon dioxide removal from air by microalgae cultured in a membrane-photobioreactor. *Separation and Purification Technology* 2006, Vol. 50, No. 3, pp. 324–32.

**Krzemieniewski, M., Szwarz, D., Zieliński, M., Dębowski, M., Kupczyk, K. Possibility of Microalgae Biomass Application for Biogas Enrichment. *Ochrona Środowiska* 2015, Vol. 37, No. 2, pp. 33–36.**

**Abstract:** Enrichment of biogas, generated in an anaerobic continuously stirred tank reactor (CSTR), achieved by carbon dioxide removal with cultivated microalgae was assessed in terms of the process efficacy. An impact of this technological measure on the efficiency of microalgae biomass proliferation in the closed photobioreactor was also determined. In the experiment, the mixed microalgal culture was used, including *Chlorella* spp. (90%) and *Scenedesmus* spp. (10%), as well as the biogas from dairy wastewater fermentation. Raw biogas was used in variant 1 of

the research and the pre-desulfurized biogas was applied in variant 2. The experiments demonstrated higher CO<sub>2</sub> removal efficiency by the microalgae biomass when desulfurized biogas was applied in comparison to the technological system fuelled with the raw biogas. The highest rate of microalgae biomass increase and the highest final biomass content was observed in the system fuelled with the desulfurized biogas. Also, most efficient use of nutrients from the culture medium was found in this technological variant. In addition, it was established that the use of microalgae biomass to CO<sub>2</sub> biosequestration and biogas enrichment led to the increased oxygen concentration in the biogas.

**Keywords:** Methane fermentation, photobioreactor, carbon dioxide, CO<sub>2</sub> biosequestration, methane.