

January BIEŃ, Magdalena ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK, Lucyna SŁAWIK

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska  
Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa  
e-mail: lucyna.slawik@interia.pl

## Możliwości wykorzystania glonów z biomasy zeutrofizowanych zbiorników wodnych jako surowca do produkcji biopaliw

Stan wód powierzchniowych ulega ciąglemu pogorszeniu. Jednym z jego przejawów jest eutrofizacja. Wskutek eutrofizacji dochodzi do wzrostu liczebności glonów w biomacie zbiornika wodnego. Glony powodują zanieczyszczenie wód, a wyrzucane na brzeg zbiornika wodnego traktowane są jako odpad. Odpad ten mógłby być wykorzystany jako surowiec do produkcji biopaliw, w tym biogazu, bioetanolu i biodiesla. Zakwity wód są zjawiskiem okresowym, pojawiającym się w miesiącach letnich. W związku z czym, aby zapewnić ciągłość pozyskiwania energii z biomasy, konieczne jest prowadzenie hodowli w zbiornikach sztucznych otwartych lub fotobioreaktorach (PBR). W artykule został dokonany przegląd literatury dotyczącej procesu eutrofizacji oraz glonów jako biomasy wodnej powstałej w zeutrofizowanych zbiornikach wodnych. Ponadto zostały zestawione metody zbioru glonów, ich hodowli i możliwości ich wykorzystania jako surowca do produkcji biopaliw.

Słowa kluczowe: eutrofizacja, biomasa, biopaliwa

### Wstęp

Wody powierzchniowe są coraz bardziej zanieczyszczone. Na skutek zanieczyszczeń zachodzi proces eutrofizacji. W zeutrofizowanych zbiornikach wodnych dochodzi do wzrostu produkcji biomasy [1-5]. Dryfująca biomasa glonów wyrzucana jest na brzeg zbiorników wodnych i traktowana jako odpad trafiający na składowisko odpadów. Biomasa zeutrofizowanych zbiorników mogłaby być zbierana bezpośrednio ze zbiorników lub z gruntów przylegających do ich brzegów. Po zbiorze biomasa może być wykorzystana jako odnawialne źródło energii. Biomasa może stanowić surowiec do produkcji biopaliw, w tym biogazu, bioetanolu oraz biodiesla. Eutrofizacja jest zjawiskiem zachodzącym okresowo. W związku z tym wykorzystanie biomasy pochodzącej z zeutrofizowanych zbiorników wodnych będzie miało charakter sezonowy. W celu zapewnienia ciągłości produkcji energii z tej biomasy należałoby dodatkowo prowadzić hodowlę glonów w sztucznych zbiornikach wodnych. Hodowla glonów może być prowadzona w zbiornikach otwartych (stawach hodowlanych) lub zamkniętych fotobioreaktorach (PBR) [1].

Idea produkcji energii z glonów zgodnej z zasadą „zrównoważonego rozwoju” cieszyła się ogromnym zainteresowaniem w ostatnich latach [6, 7]. Niedobory ropy naftowej oraz skutki ocieplenia klimatu zwróciły uwagę naukowców i przedsiębiorców na możliwości produkcji paliw z glonów [6]. Istnieje kilka cech, które odróżniają glony od innych źródeł biomasy. Przede wszystkim glony mają tendencję do wytwarzania większej ilości biomasy na jednostkę powierzchni niż rośliny lądowe. Ponadto, w odróżnieniu od roślin lądowych, mogą być hodowane przy użyciu wody słodkiej lub morskiej [8]. Glony, ze względu na szybkie tempo wzrostu i rozwój w środowisku wodnym, mogą być hodowane w bioreaktorach do produkcji biomasy, wykorzystując CO<sub>2</sub> pochodzenia antropogenicznego, jednocześnie usuwając niektóre zanieczyszczenia z wody [9].

## 1. Eutrofizacja

Eutrofizacja zachodzi w wodach powierzchniowych wskutek zanieczyszczeń pochodzących z rolnictwa, przemysłu oraz działalności antropogenicznej, w tym turystyki. Proces eutrofizacji jest powszechny na całym świecie. Do zakwitów wód dochodzi głównie w okresie lata w jeziorach oraz w akwenach morskich (np. na Morzu Bałtyckim) [1, 5].

W sposób naturalny, tzn. bez ingerencji człowieka, zjawisko to zachodzi bardzo powoli. W warunkach naturalnych jeziora ulegają procesowi starzenia. W procesie tym przechodzą one przez wiele faz pośrednich - od oligotrofii poprzez fazy mezotrofii aż do eutrofii. Niepokojący jest fakt, że w ostatnich latach obserwuje się wzrost żyzności wód wynikający z działalności człowieka, w tym postępu urbanizacji, rozwoju przemysłu, rolnictwa oraz turystyki. Proces ten jest rezultatem dopływu do wód powierzchniowych dużych ilości soli biogennych oraz substancji organicznych i prowadzi do wzrostu produkcji pierwotnej wód jezior. Spośród związków biogennych największy wpływ na proces eutrofizacji mają związki fosforu i azotu [1-5].

Eutrofizacja jest najważniejszym problemem Morza Bałtyckiego, prowadzącym do jego zamierania. Obszarem wodnym Bałtyku najbardziej zagrożonym eutrofizacją jest Zatoka Gdańska [6, 10, 11]. W rezultacie nadmiernej eutrofizacji następuje wzrost alg morskich, które, dryfując po wodach zatoki, spychane są na okoliczne plaże, powodując ich zanieczyszczenie. Alternatywą do utylizacji tych materiałów może być fermentacja metanowa w biogazowni w celu odzysku energii. Algi wyrzucane przez morze i zbierane na plażach to surowiec, którego dostępność nie jest regularna. Ich wzrost spowodowany jest eutrofizacją i przypada jedynie na miesiące letnie. W celu zrekompensowania nieregularnych dostaw surowca należałoby prowadzić dodatkową hodowlę alg [12].

## 2. Glony w zeutrofizowanych zbiornikach wodnych

Glony (łac. algi) to grupa organizmów jedno- i wielokomórkowych, określana na podstawie kryteriów morfologicznych i ekologicznych. Są to samożywne

organizmy beztkankowe mikroskopijnej wielkości lub w postaci rozłożystych plech. Jako autotrofy pełnią funkcję pierwotnego producenta materii organicznej w zbiornikach wodnych. Wzrost zanieczyszczenia wód wpływa niekorzystnie na warunki fizykochemiczne środowiska oraz przyczynia się do zachwiania równowagi biologicznej. W zeutrofizowanych zbiornikach wodnych dochodzi do wzrostu liczebności zarówno mikro-, jak i makroglonów przy jednoczesnym spadku różnorodności gatunkowej. Ponadto następuje intensywny rozwój roślinności naczyniowej w litalu i jej zanik na większych głębokościach. Z punktu przyrodniczego zjawisko to jest niekorzystne [1]. Glony stanowią dobry surowiec do produkcji biomasy, która może być wykorzystana jako alternatywne źródło energii. Mikro- i makroglony stanowią źródło:

- biomasy wykorzystywanej do produkcji biometanu w procesie fermentacji anaerobowej,
- olejów wykorzystywanych do produkcji biodiesla,
- cukrów wykorzystywanych do produkcji bioetanolu w procesie fermentacji anaerobowej.

Makroglony (wodorosty) mają ogromny potencjał, aby być najlepszym źródłem biomasy do produkcji biopaliw. Wzrost makroglonów w otwartych stawach oraz pobudzanie ich wzrostu poprzez wprowadzenie CO<sub>2</sub> może być głównym źródłem biomasy glonów do produkcji biopaliw. Makroglony stanowią optymalne źródło bioetanolu drugiej generacji ze względu na [13]:

- wysoką zawartość węglowodanów/polisacharydów i cienkie celulozowe ściany komórkowe,
- wysoką wydajność z jednostki powierzchni uprawy (10÷15 ton rocznie na 1000 m<sup>2</sup>),
- brak wpływu na wzrost cen żywności,
- niewykorzystywanie gruntów rolnych pod ich uprawę,
- brak konieczności użycia czystej wody do ich hodowli,
- pochłanianie dużych ilości CO<sub>2</sub> w okresie wzrostu.

### 3. Możliwości wykorzystania biomasy wodnej

W takich krajach, jak np. USA i Meksyk materię organiczną pozyskuje się na wielką skalę z glonów, np. *Chlorella*, *Scenedesmus*, występujących w otwartych zbiornikach wodnych. Z porównania energii potencjalnej dostępnej z wysuszonych glonów z energią słoneczną wnikającą do zbiorników hodowlanych widać, że można odzyskać do 8% energii, co odpowiada produkcji suchej materii w ilości 30 kg/m<sup>2</sup>/rok. W warunkach klimatycznych oraz warunkach nasłonecznienia panujących w Polsce uzyskuje się wyniki bliższe wydajności dla roślin „wyższych”, takich jak kukurydza czy lucerna. Popularnym źródłem materii organicznej w Polsce jest rzęsa wodna, w tym rzęsa drobna (*Lemna minor*) i rzęsa trójrowkowa (*Lemna trisulica*). W warunkach sprzyjających rzęsa drobna szybko rośnie i jej masa ulega podwojeniu co 1-3 dni. W ciepłym klimacie ze stawów zasilanych ściekami miejskimi można otrzymać 13 ton suchej rzęsy z hektara rocz-

nie. Stanowi ona biomasę, którą łatwo można zebrać z powierzchni zbiornika wodnego [1].

Na całym świecie różne formy glonów morskich są wykorzystywane na dużą skalę. Są one pozyskiwane w celach konsumpcyjnych, przemysłowych oraz w kosmetologii [1].

Zgodnie z wynikami badań przeprowadzonych przez CEVA (Centr d'Etude et de Valorisation des Algues), we Francji dużym potencjałem wykorzystania charakteryzują się glony z rodzaju *Ulva* sp [14]. Stanowią one ważny substrat w produkcji biogazu. W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano biogaz o stężeniu metanu aż 83%, a wielkość produkcji biogazu osiągnęła 280 l CH<sub>4</sub>/kg ChZT. Uzyskane wyniki wskazują na duży potencjał energetyczny, który potwierdza możliwości wykorzystania roślinności wodnej do produkcji biogazu [1].

Również w Polsce pojawił się pomysł wykorzystania biomasy glonów. Ten unikatowy projekt dotyczy wykorzystania glonów morskich do produkcji biogazu. Glony produkowane w procesie eutrofizacji są wyrzucane przez morze na plaże, powodując ich zanieczyszczenie. Stanowią one odpad zbierany i składowany na składowiskach odpadów. W celu uniknięcia składowania odpadów tego typu zainicjowano pomysł ich zagospodarowania. Prace nad wykorzystywaniem morskich glonów gromadzących się na sopockiej plaży zaczęto w Instytucie Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie (IO PAN). Równocześnie ten sam pomysł pojawił się u naukowców ze Szwecji. W ten sposób powstał wspólny projekt pt. „Wetlands, algae and biogas - a southern Baltic Sea eutrophication counteract project”, czyli: Mokradła (nieużytki), glony i biogaz - Projekt przeciwdziałania eutrofizacji (użyźnianiu) południowego Bałtyku. Głównym celem projektu jest znalezienie sposobów zmniejszania eutrofizacji wód morskich [15].

#### 4. Metody zbioru mikro- i makroglonów

Pozyskanie mikroglonów w postaci suchej masy jest trudne, gdyż kilka litrów wody zawiera zaledwie kilka gramów alg. Algi mogą być zbierane z wody za pomocą specjalnej platformy unoszącej się na wodzie, gdzie napęd stanowią dwa boczne koła wyposażone w łopatki zagarniające wodę, a elementem oddzielającym wodę od alg jest ruchomy pas, wykonany z półprzepuszczalnej membrany, przez którą przesącza się woda, osadzony na dwóch wałach. Inną metodą efektywnego zbierania alg jest flotacja pianowa specjalnie zaprojektowana dla wód o dużym stopniu rozproszenia alg. Zbiory są przeprowadzone w długiej kolumnie zawierającej wodę napowietrzaną od spodu. Stabilna kolumna piany zbierana jest w górnej części kolumny na jej krawędzi. Efektywność zagęszczenia zbieranych alg zależy od:

- pH,
- stopnia napowietrzania,
- porowatości aeratora,
- stężenia alg w wodzie dopływającej do kolumny,
- wysokości piany w kolumnie [6, 16].

Wśród technik zbioru alg jest także filtracja na membranach celulozowych z użyciem pompy próżniowej. Zaletą tej techniki jest odzysk mikroalg o bardzo małej gęstości. Problem pojawia się przy filtrowaniu większych ilości wody, gdyż istnieje ryzyko zapychania się filtra. Jednak można tego uniknąć, aplikując przepływ powietrza w przeciwną stronę filtra, co powoduje jego oczyszczenie. Dzięki tej metodzie możliwe jest 60-krotne zmniejszenie objętości biomasy alg w czasie 3 godzin. Pozostałe metody zbioru alg opracowane są w oparciu o flokulację i odwirowanie [17]. Firma Siemens opatentowała metodę zbierania alg za pomocą cząstek magnetytu (tlenku żelaza) o wielkości rzędu mikrometrów. Metoda ta poprzedzona była doświadczeniami laboratoryjnymi, w których udowodniono, że po zmieszaniu alg z cząstkami magnetytu mieszaninę tę można oddzielić z wody za pomocą magnezu. Metoda ta nie wymaga przeprowadzenia filtracji lub odparowywania wody. Naukowcy przygotowują się do zbudowania instalacji pilotażowej w celu wykorzystania tego rozwiązania na większą skalę [18]. W Chinach opatentowana została technologia przeznaczona do zbierania alg z powierzchni jezior. Instalacja składa się z: rurociągu, urządzenia do rozdzielania wody i zawieszonych w niej alg, pompy. Rurociąg umieszczony jest na unoszącej się na wodzie platformie, a jego wylotowa część zlokalizowana jest pod wodą [6].

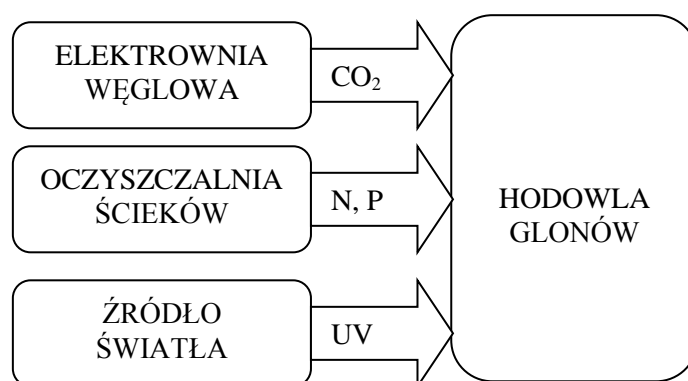
Makroglony (wodorosty) rosną zarówno na podłożach stałych, jak i swobodnie pływają w wodzie. W pierwszym przypadku zbiór makroglonów polega na ich ścięciu, co powoduje, że nieznacznie wzrasta zużycie energii. Glony pływające można zebrać poprzez zainstalowanie sieci w stawie. Metoda ta charakteryzuje się dużą oszczędnością energii w odniesieniu do mikroglonów, które wymagają filtracji i separacji. Dawniej jedynym sposobem, aby zebrać wodorosty, było zbieranie ich pojedynczo z sieci. Była to żmudna i długotrwała praca. Obecnie stosuje się napędzane benzyną noże obrotowe. Jedna lub dwie osoby ciągną sieci w kierunku noża, podczas gdy trzecia osoba prowadzi łódź. Osoby, które zbierają biomasę, zawiązują i rozwiązują sieci, wówczas gdy te przechodzą pod nożem. Proces ten można dostosować tak, aby wybrać tylko największe liście. Zasadniczo, sieci wyciągane są 3-4-krotnie podczas jednego zbioru, jednak za każdym razem zbiory są mniejsze od wcześniejszych. Na koniec sezonu zbiorów sieci są starannie czyszczone wodą, suszone i przechowywane do następnego sezonu. Do zbioru makroglonów wykorzystywane są również innego typu maszyny z pompą próżniową. Podczas zbioru wodorosty są oddzielane od krasnorostów i zbierane w małych łodziach, które są holowane do nabrzeża lub brzegu. Następnie rośliny są rozkładane na gruncie i suszone na słońcu [19].

## 5. Hodowla glonów

Łądowe rośliny energetyczne nie zapewniają tak dużego pochłaniania dwutlenku węgla z atmosfery jak algi morskie. Ponadto rośliny te konkurują o teren i dostęp do wody z roślinami przeznaczonymi do produkcji żywności. Algi morskie można uznać za lepsze jako rośliny energetyczne, ponieważ:

- rosną szybciej,
- wymagają mniej konserwacji,
- bytują w środowiskach niezagrażających rolnictwu czy leśnictwu,
- przystosowane są do życia w różnych warunkach (od wód słodkich po wody bardzo słone) [6].

Algi przetwarzają energię słoneczną na biomasę z bardzo wysoką efektywnością. Prosta struktura biologiczna tych organizmów sprawia, że ulegają szybszej biodegradacji niż rośliny lądowe [6]. Poza tym nie konkurują o miejsce upraw z roślinami przeznaczonymi na cele żywieniowe. Jednak badania cyklu życia (Life Cycle Assessment) wskazują, że niektóre konwencjonalne rośliny energetyczne (kukurydza, rzepak) mają mniejszy negatywny wpływ na środowisko niż algi w kontekście zużycia energii, wody i emisji gazów cieplarnianych, niezależnie od miejsca uprawy. Jedynie w zakresie użytkowania gruntów i potencjalnej eutrofizacji algi wypadają lepiej. Konwencjonalne elektrownie na paliwa kopalne powodują emisję CO<sub>2</sub> oraz stanowią źródło ścieków. W celu zmniejszenia tego niekorzystnego wpływu na środowisko można by wykorzystać emitowany dwutlenek węgla jako substrat pochłaniany przez glony w procesie fotosyntezy. Ścieki z oczyszczalni ścieków mogłyby być wykorzystane jako źródło azotu i fosforu w hodowli glonów (rys. 1). Przeprowadzono eksperyment naukowy, w którym prowadzono hodowlę alg z zastosowaniem ścieków jako źródła azotu i fosforu. Wyniki obliczeń cyklu życia (LCA) wskazywały, że tego typu produkcja alg jest zgodna z zasadą „zrównoważonego rozwoju”, co nie zawsze zostaje spełnione w przypadku konwencjonalnych roślin uprawnych [20].



Rys. 1. Hodowla glonów

Poza dostarczeniem składników odżywczych i CO<sub>2</sub> konieczne jest zapewnienie odpowiedniej temperatury, dostępu światła, odczynu środowiska, a także ciągłego mieszania. Naświetlenie o natężeniu 50÷100 W/m<sup>2</sup> jest odpowiednie do wzrostu glonów. W Polsce średnie roczne nasłonecznienie wynosi 126 W/m<sup>2</sup>. Niedobór ciepła może spowolnić wzrost, a w krańcowych warunkach wzrost może być zahamowany. Istnieją przynajmniej trzy sposoby dostarczania energii -

pompowanie powietrza (ewentualnie spalin bogatych w CO<sub>2</sub>), mieszanie alg oraz ich dogrzewanie. Sprawność przemiany światła na energię dla alg jest na poziomie 3% - kilka razy mniej niż w ogniowach fotowoltaicznych, jednak więcej niż dla buraka cukrowego [6].

Na skalę przemysłową produkcję biomasy z glonów przeprowadza się w hodowlach ciągłych stanowiących systemy otwarte - stawy na otwartym powietrzu [21] i zamknięte fotobioreaktory (PBR) [22].

Otwarte stawy do hodowli alg stanowi najczęściej zamknięta pętla recyrkulacyjna, tworząca kanał o niedużej głębokości. Konieczne jest zapewnienie cyrkulacji w takim systemie, którą zapewnia turbina. Na końcu pętli recyrkulacyjnej odprowadzana jest biomasa alg. Hodowla glonów w otwartych stawach jest mniej kosztowna niż w fotobioreaktorach. Wydajność produkcji biomasy jest znacznie większa w fotobioreaktorach niż w otwartych stawach [23].

Fotobioreaktory są wykonane z materiałów przepuszczających światło [24, 25]. Wyróżnia się 3 podstawowe typy fotobioreaktorów:

- pionowo-kolumnowe,
- cylindryczne,
- płaskie, czyli panelowe.

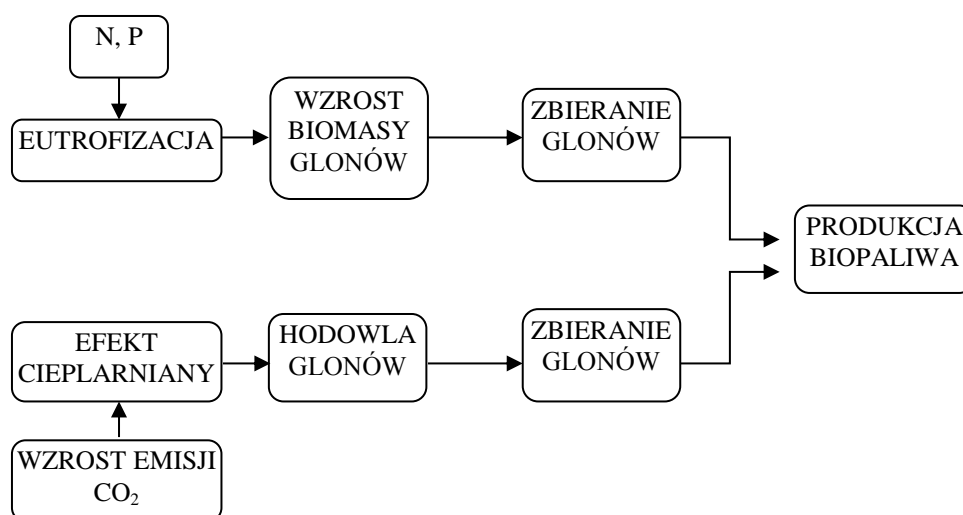
Jak dotychczas wykorzystaniu makroglonów do produkcji energii poświęcono mniej uwagi. W Chinach, Korei, Filipinach i Japonii hodowle makroglonów były prowadzone do produkcji żywności oraz pozyskiwania substancji chemicznych. Wydajność produkcji jest w zakresie 1÷15 kg/m<sup>2</sup>/rok suchej masy makroglonów [6].

W Europie makroglony są hodowane na poletkach doświadczalnych oraz w zbiornikach naturalnych. Przydatność makroalg jako filtrów biologicznych oraz możliwość wykorzystania ich jako środków odżywczych została poddana badaniom naukowym w północno-zachodniej części Morza Śródziemnego, a także u wybrzeża Francji przy użyciu *Lactuca Ulva intestinalis* lub *Enteromorpha*. Również w chłodniejszym klimacie makroglony rozwijają się w dosyć szybkim tempie. Na przykład w Danii Odjense Fiord produkuje ok. 10 kg dziennie suchej masy biomasy glonów, co odpowiada wydajności ok. 10 t rocznie na hektar. Jednak czynniki klimatyczne wpływają na wydajność, zmniejszając tempo wzrostu. Obszar Morza Śródziemnego (Włochy, Hiszpania, Francja, Grecja) ma idealne warunki klimatyczne z odpowiednim natężeniem promieniowania słonecznego i odpowiednią temperaturą wody [26].

Koszt produkcji energii z makroalg zależy od ich zawartości w biopaliwach oraz wykorzystywanych metod ekstrakcji. Koszt szacowany surowca może zmieniać się w dużym przedziale, w zależności od techniki uprawy: typowe wartości są w zakresie od 5 do 60 USD za 1 GJ produkowanej energii. Wydajność produkcji makroglonów mieści się w zakresie od 150 do 600 t na hektar rocznie świeżej masy i jest znacznie wyższa niż typowa wartość dla trzciny cukrowej, która waha się od 70 do 170 t świeżej masy ha<sup>-1</sup> rok<sup>-1</sup>. Oznacza to, że przy doborze najbardziej odpowiednich warunków hodowli makroglony mogłyby stanowić lepsze źródło energii niż biomasa roślin lądowych [26].

## 6. Produkcja biopaliw z glonów

Zarówno mikro-, jak i makroglony stanowią bardzo dobre źródło biomasy do produkcji biopaliw. Mikroglony to bardzo dobry surowiec do produkcji biopali płynnych, takich jak biodiesel oraz bioetanol. Makroglony są bardzo dobrym źródłem biomasy do produkcji biopaliwa gazowego - biometanu. Ponadto makroglony mogą być również wykorzystane do produkcji bioetanolu (rys. 2).



Rys. 2. Wykorzystanie glonów do produkcji biopaliw

### 6.1. Produkcja bioetanolu z mikroglonów

Produkcja bioetanolu z mikroglonów jest procesem trój etapowym, obejmującym hydrolizę skrobi, fermentację i destylację produktu. Zanim jednak rozpocznie się proces produkcji, najpierw należy przeprowadzić ekstrakcję skrobi. Po tym procesie można przejść do hydrolizy skrobi. Hydroliza prowadzi do rozpadu polimeru do cukrów prostych [27]. Hydroliza skrobi może być przeprowadzona chemicznie przez kwasy (siarkowy lub inne) lub enzymatycznie przez amylazy [28] i celulazy [27]. Enzymatyczna hydroliza może być przeprowadzona przy użyciu: enzymów rozpuszczalnych (większość konwencjonalnych metod) lub enzymów immobilizowanych [27].

Drugim etapem produkcji bioetanolu jest fermentacja. Proces fermentacji zachodzi przy współdziałaniu drożdży *Saccharomyces cerevisiae*. Istnieją dwa sposoby na zwiększenie wydajności fermentacji alkoholowej biomasy [29, 30]:

- wprowadzenie szlaku metabolicznego pentoz metodą inżynierii genetycznej,
- metodą inżynierii genetycznej w mikroorganizmach, które mają zdolność do fermentacji zarówno heksozy, jak i pentozy.

Ostatnim etapem jest destylacja bioetanolu w celu uzyskania czystego produktu.



## 6.2. Produkcja biogazu z glonów

Badania nad niektórymi gatunkami alg (m.in. *Macrocystis pyrifera*, *Durvillea Antarctica*) wykazały, że produkcja biogazu z tych alg w dwustopniowym systemie fermentacji beztlenowej sięga 180,4 ( $\pm 1,5$ ) ml/g suchej masy alg, a stężenie metanu w biogazie wynosi około 65% [6]. Badania przeprowadzono również dla mieszanki tych gatunków glonów w stosunku 1:1 wagowo. Wówczas zaobserwowano niższą produkcję biogazu, jednak zawartość w nim metanu była porównywalna [31]. Dla prównania w przypadku tradycyjnych mieszanek gnojowicy z kiszonką kukurydzianą produkcja biogazu wynosi około 216 ml/g suchej masy surowca, zaś stężenie metanu w biogazie 60÷65% (dane uśrednione dla 20 duńskich biogazowni rolniczych) [6]. Na świecie przeprowadzono badania wykorzystania takich gatunków alg, jak: *Macrocystis pyrifera*, *Sargassum*, *Laminaria*, *Ascophyllum*, *Ulva*, *Cladophora*, *Chaetomorpha*, *Gracilaria* w celach kompostowania i produkcji biogazu [32, 33]. Niektórzy naukowcy twierdzą, że produkcja biogazu z glonów w wielu regionach świata jest ekonomicznie niewykonalna, co jest głównie związane z sezonowością dostaw surowca [34].

Biogaz może być wtłaczany do zbiornika wodnego z hodowlą glonów, gdzie CO<sub>2</sub> jest wykorzystywany przez hodowane glony, jednocześnie oczyszczając biogaz z dwutlenku węgla [6].

Grupa naukowców we Włoszech opracowała metodę sezonowego odzysku energii z alg (*Ulva*, *Glacilaria*, *Chaetomorpha*, *Valonia*) w regionie turystycznym Jesolo w Wenecji. Technologia ta obejmuje kilka etapów [27]:

- rozdzielanie wody zawierającej algi na frakcję suchą i mokrą, obejmujące filtrację, mycie, mielenie i kompresję ciśnieniową,
- przesączanie frakcji mokrej przez złożę bakterii beztlenowych, osadzone na stałej konstrukcji o dużym stężeniu tych bakterii na powierzchni złoża w ciągu 24 godzin w celu ograniczenia wielkości późniejszej komory fermentacyjnej biogazowni,
- usuwanie dwutlenku węgla z biogazu za pomocą adsorpcji-desorpcji w roztworze etanolaminy w różnych temperaturach i pod różnym ciśnieniem w celu uszlachetniania biogazu (odzysku metanu),
- kogeneracja energii elektrycznej i cieplnej,
- fermentacja beztlenowa.

W celu ograniczenia kosztów transportu glonów biogazownia powinna być zlokalizowana możliwie jak najbliżej źródła ich występowania. Jednak nie jest realne zbudowanie jej na miejskiej plaży. Uwzględniając przeważający zachodni i południowo-zachodni kierunek wiatrów nad trójmiejską aglomeracją, lokalizacja biogazowni na wybrzeżu Zatoki Gdańskiej byłaby dobrym pomysłem. Wówczas ewentualna emisja odorów nie stwarzałaby problemu dla terenów zamieszkałych i obszarów chronionych znajdujących się na zachód od wybrzeża. Jeśli jednak zaistniałaby konieczność transportu surowca na dalsze odległości, wtedy można osiągnąć obniżenie kosztów transportu poprzez wysuszenie wodorostów w pobliżu miejsca zbierania oraz kompresję w celu zmniejszenia ich objętości [6].

### 6.3. Produkcja biodiesla z mikroglonów

Produkcja biodiesla z mikroalg zachodzi za pomocą procesu transestryfikacji. Oleje roślinne (w tym oleje z mikroglonów) zawierają zazwyczaj wolne kwasy tłuszczowe, fosfolipidy, sterole, wodę itp. Z powodu ich obecności oraz wysokiej lepkości oleje te nie mogą być używane bezpośrednio jako paliwo silnikowe. W związku z powyższym konieczne jest przeprowadzenie reakcji transestryfikacji oleju. Oleje potencjalnie używane w procesie transestryfikacji (alkoholiza) zawierają triglicerydy, w których wolne kwasy tłuszczowe reagują z alkoholem (najczęściej metanolem). W wyniku tej reakcji powstają estry metylowe kwasów tłuszczowych (biodiesel) oraz glicerol jako produkt uboczny. Produktami tej reakcji są też monoglicerydy, diglicerydy i triglicerydy, zaś w mieszaninie poreakcyjnej pozostają również alkohol, katalizator, a także powstające mydła [35]. Reakcja transestryfikacji wymaga 3 moli alkoholu na każdy 1 mol triglicerydów, tak aby powstał 1 mol glicerolu i 3 mole estrów metylowych. Nadmiar metanolu gwarantuje, że reakcja przebiega w kierunku powstawania biodiesla [28]. Transestryfikacja katalizowana jest przez kwasy, zasady lub enzymy, jednak użycie katalizatora zasadowego gwarantuje ponad 4000-krotnie szybszy przebieg reakcji [36-38].

Najczęściej stosowanymi katalizatorami zasadowymi są wodorotlenek sodu i potasu (głównie w stężeniu 1% w stosunku do wagi oleju) [15]. Z kolei najczęściej używanymi katalizatorami kwasowymi są kwasy siarkowy, fosforowy, solny. W obecności katalizatora zasadowego reakcja przebiega znacznie szybciej.

Transestryfikacja triglicerydów i metanolu może być również katalizowana przez enzymy, lipazy. Mechanizm reakcji przebiega następująco:

- triglicerydy oraz częściowo glicerydy są hydrolizowane przez lipazy,
- powstałe wolne kwasy tłuszczowe reagują z metanolem, tworząc estry metylowe.

Przeprowadzenie takiej reakcji nie powoduje większych problemów, jednak koszty użycia enzymów są zbyt wysokie, aby metoda stała się komercyjna.

### Podsumowanie

Stan wód powierzchniowych ulega ciągłemu pogarszaniu się, co wynika z wysokiego stopnia zanieczyszczenia. Wskutek zanieczyszczenia wód związkami biogennymi, zawierającymi N i P, zachodzi proces eutrofizacji. W wyniku tego procesu następuje obfity wzrost glonów, które powodują nie tylko pogorszenie parametrów fizykochemicznych wody, ale także są odpadem. Jednak odpad ten może być efektywnie wykorzystany jako surowiec do produkcji biopaliw. Zarówno mikro-, jak i makroglony pochodzące z eutrofizacji wód mogą być wykorzystane jako biomasa do produkcji odnawialnych źródeł energii.

1. Mikro- i makroglony stanowią źródło:

- biomasy wykorzystywanej do produkcji biometanu w procesie fermentacji anaerobowej,
- olejów używanych do produkcji biodiesla,

- cukrów stosowanych do produkcji bioetanolu w procesie fermentacji anaerobowej.
2. Makroglony stanowią optymalne źródło bioetanolu drugiej generacji.
  3. Mikroglony mogą być zbierane z wód:
    - za pomocą specjalnej platformy,
    - z wykorzystaniem zjawiska flotacji pianowej,
    - poprzez filtrację na membranach celulozowych z użyciem pompy próżniowej,
    - z zastosowaniem flokulacji i odwirowania,
    - za pomocą cząstek magnezytu (tlenku żelaza) o wielkości rzędu mikrometrów.
  4. Makroglony mogą być zbierane dwoma metodami:
    - poprzez ścięcie (jeśli rosną na podłożu),
    - za pomocą sieci (jeśli swobodnie pływają po powierzchni wody).
  5. Hodowla glonów może być prowadzona:
    - w systemach otwartych zbiorników wodnych,
    - w fotobioreaktorach (PBR).
  6. Produkcja bioetanolu z glonów jest bardzo efektywna, jednak wymaga wysokich nakładów finansowych.
  7. Produkcja biodiesla z glonów przeprowadzana jest poprzez reakcję transestryfikacji, która z wykorzystaniem enzymów charakteryzuje się wysoką wydajnością, jednocześnie wymagając wysokich nakładów finansowych.
  8. Produkcja biogazu z glonów jest efektywna, jednak problematyczne może być dostarczenie surowca oraz odory towarzyszące pracy biogazowni. Istnieją wady i zalety wykorzystania glonów do produkcji biopaliw. Wśród zalet można wymienić następujące fakty:
    - glony nie konkurują o grunty rolne z roślinami uprawnymi,
    - glony nie stanowią zagrożenia dla roślin przeznaczonych do produkcji żywności,
    - glony charakteryzują się szybkim wzrostem, przy niewielkich wymaganiach środowiskowych,
    - glony biorą udział w pochłanianiu dwutlenku węgla z bardzo wysoką wydajnością.Zasadniczą wadą wykorzystania glonów jako potencjalnego źródła energii są bardzo wysokie koszty technologii ich hodowli na dużą skalę.

### Podziękowania

*Praca naukowa została sfinansowana w ramach badań BW-401-201/08.*

### Literatura

- [1] Krzemieniowski M., Zieliński M., Dębowski M., Biomasa wodna jako źródło energii odnawialnej, *Czysta Energia* 2007, 12, 18-19.

- [2] Kuczera M., Eutrofizacja - techniczne sposoby zapobiegania i rekultywacji zbiorników wodnych, *Ekopartner* 2008, 5(199), 24-25.
- [3] Gałczyński L., Eutrofizacja wód - problem cywilizacji, *Gaz, Woda, Technika Sanitarna* 2008, 12, 34-37.
- [4] Andersen J.H., Aigars J., Calussen U., Hajansson B., Karup H., Laamanen M., Łysiak-Pastuszek E., Martin G., Nausch G., Development of tools for assessment of eutrophication in the Baltic Sea, *Baltic Sea Environment Proceedings No. 104, HELCOM 2006*, 7-11.
- [5] Bonsdorff E., Rönnerberg C., Aarnio K., Some ecological properties in relation to eutrophication in the Baltic Sea, *Hydrobiologia* 2002, 475/476, 371-377.
- [6] Kuligowski K., Tonderski A., Wojcik M., Biogaz z alg - szanse i zagrożenia, *Konferencja - Międzynarodowe Spotkanie Kłastrów Ekoenergetycznych, Gdańsk 2010*.
- [7] Antoni D., Zverlov V., Schwarz W.H., Biofuels from microbes, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2007, 77(1), 23-35.
- [8] Chisti Y., Biodiesel from microalgae, *Biotechnol. Adv.* 2007, 25(3), 294-306.
- [9] Powell N., Shilton A.N., Pratt S., Chisti Y., Factors influencing luxury uptake of phosphorus by microalgae in waste stabilization ponds, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42(16), 5958-5962.
- [10] Łysiak-Pastuszek E., Drgas N. and Piątkowska Z., Eutrophication in the Polish coastal zone: the past, present status and future scenarios, *Marine Pollution Bulletin* 2004, 49, 186-195.
- [11] Kowalewska G., Phytoplankton blooms - a 'fever' of the Baltic ecosystem, *Oceanologia* 1999, 41(2), 265-275.
- [12] Filipkowska A., Lubecki L., Szymczak-Żyła M., Łotocka M., Kowalewska G., Factors affecting the occurrence of algae on the Sopot beach (Baltic Sea), *Oceanologia* 1999, 51(2), 233-262.
- [13] Harel A., *Macro Algae as Source of Biomass for Bio-Ethanol 2009*.
- [14] <http://www.ceva.fr/fre/S-INFORMER/SCIENCES-TECHNIQUES/Algues-Alimentaires/Fiches-Techniques-par-Espece/FT-Ulva-sp>
- [15] Netka S., Biogaz z glonów morskich, *Środowisko* 2010, 7(415).
- [16] Levin G.V., Clendenning J.R., Gibor A., Bogar F.D., Harvesting of algae by froth flotation, *Applied Microbiology* 1962, 10, 169-175.
- [17] [Http://www.oilgae.com/algae/har/fil/fil.html](http://www.oilgae.com/algae/har/fil/fil.html)
- [18] Nanopatents and Innovations, Siemens: Algae for biogas easily harvested using micrometer magnetite, <http://nanopatentsandinnovations.blogspot.com/2009/11/siemens-algae-for-biogas-easily.html>
- [19] <http://www.oilgae.com/algae/har/ma/ma.html>
- [20] Clarens A.F., Ressurreccion E.P., White M.A., Colosi L.M., Environmental life cycle comparison of algae to other bioenergy feedstocks, *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 1813-1819.
- [21] Molina Grima E., Acien Fernandez, Garcia Camacho F., Chisti Y., Photobioreactors: light regime, mass transfer, and scaleup, *J. Biotechnol.* 1999, 70, 231-247.
- [22] Sanchez Miron A., Contreras Gomez A., Garcia Camacho F., Molina Grima E., Chisti Y., Comparative evaluation of compact photobioreactors for large - scale monoculture of microalgae, *J. Biotechnol.* 1999, 70, 249-270.
- [23] Chisti Y., Biodiesel from microalgae, *Biotechnol. Adv.* 2007, 25, 294-306.
- [24] Molina Grima E., Acien Fernandez, Garcia Camacho F., Chisti Y., Photobioreactors: light regime, mass transfer, and scaleup, *J. Biotechnol.* 1999, 70, 231-247.
- [25] Pulz O., Photobioreactors production systems for phototrophic microorganisms, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001, 57, 287-293.
- [26] Aresta M., Dibenedetto A., Tommasi I., Energy from macroalgae, *Fuel Chemistry Division Preprints* 2003, 48(1), 260.

- [27] Mosier N., Wyman Ch., Dale B., Elander R., Lee Y.Y., Holtzapple M., Ladisch M., Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Biores. Technol.* 2005, 96, 673-686.
- [28] Sa´nchez O´J., Cardona C.A., Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks, *Biores. Technol.* 2008, 99, 5270-5295.
- [29] Dien B.S., Cotta M.A., Jeffries T.W., Bacteria engineered for fuel ethanol production: current status, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2003, 63, 258-266.
- [30] Jeffries T.W., Jin Y.-S., Metabolic engineering for improved fermentation of pentoses by yeasts, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2004, 63, 495-509.
- [31] Vergara-Fern´andez A., Vargas G., Alarc´on N., Velasco A., Evaluation of marine algae as a source of biogas in a twostage anaerobic reactor system, *Biomass Bioenerg.*, 32, 338-344, 2008.
- [32] Chynoweth D.P., Owens J.M., Legrand R., Renewable methane from anaerobic digestion of biomass, *Renewable Energy* 2001, 22(1-3), 1-8.
- [33] Demirbas A., Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, *Prog. Energ. Combust* 2005, 31(2), 171-192.
- [34] Gunaseelan V.N., Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review, *Biomass Bioenerg.* 1997, 13(1-2), 83-114.
- [35] Fukuda H., Kondo A., Noda H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *J. Biosci. Bioeng.* 2001, 92, 405-416.
- [36] Meher L.C., Vidya Sagar D., Naik S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2006, 10, 248-268.
- [37] Sharma R., Chisti Y., Banerjee U.C., Production, purification, characterization and applications of lipases, *Biotechnol. Adv.* 2001, 19, 627-662.
- [38] Huang G., Chen F., Wei D., Zhang X., Chen G., Biodiesel production by microalgal biotechnology, *Applied Energy* 2010, 87, 1, January 38-46.

### **The Possibilities of Using Algae from the Eutrophic Water Biomass for Biofuel Production**

Surface waters are increasingly contaminated with biogenic elements. One of the consequences is eutrophication. Eutrophication can lead to an accelerated growth of phytoplankton. The result will very often be an increase in phytoplankton biomass and a subsequent reduction in the amount of light reaching the water reservoir floor. Biomass may be converted to a variety of fuel forms including hydrogen, biodiesel, ethanol, methanol, and methane. Water blooms are a phenomenon that appears periodically in the summer months. Because of that, to ensure continuity of energy production from biomass is necessary to conduct culture in open ponds or photobioreactors (PBR). Both macro- and microalgae could play an important role in the current world economy. Microalgae have been extensively studied so far, as they can grow both in fresh- and salty-waters. Aquatic biomass shows a higher growth-rate than terrestrial plants. Various methods of algae cultivation as well as their collection and preparation were discussed in the article.

**Keywords:** eutrophication, algae, algal waste, biofuels