

# Algatechnológia és sűrítési műveletek

## Algae Technology and Densification Methods

### Tehnologia algelor și metode de densificare

HODAI Zoltán, RIPPELNÉ Dr. PETHŐ Dóra, Dr. HORVÁTH Géza,  
Dr. HANÁK László, BOCSI Róbert

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet  
Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszék  
H-8200 Veszprém, Egyetem utca 10., Magyarország  
tel.: +36-88-624-132, fax: +36-88-624-446, e-mail: hodaiz@almos.uni-pannon.hu

#### ABSTRACT

*We have designed, built and operate special algae technology systems to produce biodiesel blending components, to absorb CO<sub>2</sub> from industrial flue gas and for the industrial wastewater treatment. The critical points of the technology are the concentration of the algae suspension and the extraction because of the high investment and operating costs and high operational time. Our research is primarily focused on processing the algae suspension so the produced cultures can be separated more economical and less operation time because the reason for existence of the algae technology in this direction is depend on this step. Our aim is to separate the algae mass faster and more economical from the starter solution. The optimization of the separating operations and technologies take notice of the environmental and economic aspects.*

**Key words:** algae technology, carbon dioxide absorbtion, microalgae, separation, membrane

#### ÖSSZEFOGLALÁS

*Biodízel keverőkomponens előállítására, ipari füstgázból történő CO<sub>2</sub> elnyelésére, valamint ipari szennyvíz tisztítására terveztünk, építettünk és működtetünk speciális algatechnológiai rendszereket. A technológia kritikus pontjai az algaszuszpenzió besűrítése és az extrakció, a magas beruházási és üzemeltetési költségek és a nagy műveleti idők miatt. Kutatásaink elsősorban az alga szuszpenzió feldolgozására összpontosítanak, hogy a megtermelt tenyészeteket minél gazdaságosabban és minél kisebb műveleti idővel lehetséges legyen szeparálni, hiszen az algatechnológia ezirányú felhasználásának létjogosultsága, életképessége múlik ezen a lépésen. Célunk az alगतömeg minél gyorsabb, gazdaságosabb szeparálása a tápoldattól. A szeparációra irányuló műveletek, technológiák optimalizálása, környezetvédelmi és gazdasági szempontok figyelembe vételével zajlik.*

**Kulcsszavak:** algatechnológia, szén-dioxid abszorpció, mikroalga, szeparáció, membrán

#### 1. BEVEZETÉS

Az energiatermelésre használt mikroalgák a szervezetük felépítéséhez szükséges anyagokat vizes oldatból veszik fel. Egyrészt a tápoldatban lévő szerves anyagokat, másrészt a reaktortérbe juttatott CO<sub>2</sub>-ot (füstgáz) [1].

A kultúra számára elérhető fény a fotoszintetizáló szervezetek számára egy alapvetően korlátozó tényező, ezért a tenyésztési körülmények biztosításához speciális fotobioreaktorokat terveztünk, építettünk és működtetünk. Ezekkel a reaktorokkal szembeni követelmény többek között, hogy a napfény fotoszintézishez megfelelő spektrumát az algák számára hozzáférhetővé tegye, és műszakilag ellenálló legyen a természeti hatásokkal szemben [2, 3, 4].

A Pannon Egyetem Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszékén „flat” típusú, zárt fotobioreaktor paneleket működtetünk semi batch üzemmódban.

A reaktorok tervezése során egyedi konstrukciós elemeket alkalmazva alakítottuk ki a rendszert, hogy biomassa termelékenysége a helyi mikroklímának megfelelően maximális legyen (1. ábra).

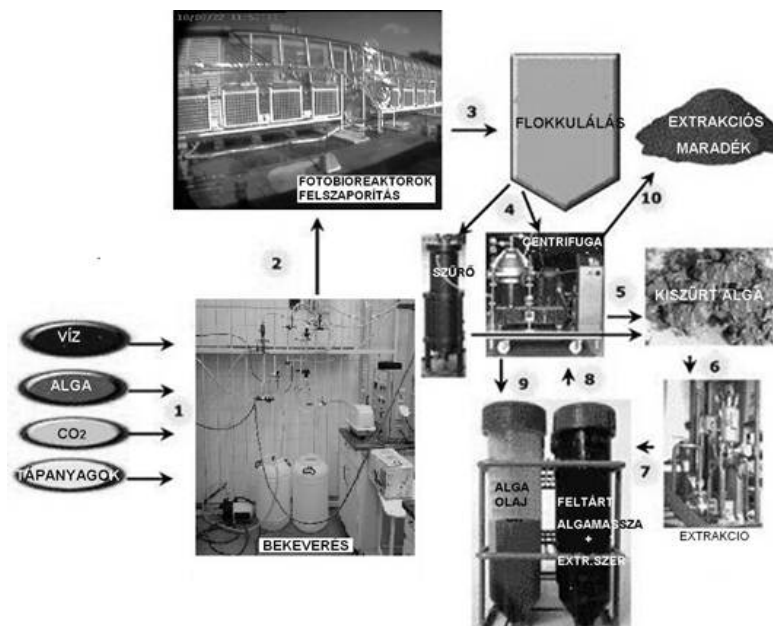


1. ábra

*Szabadban telepített, nagylaboratóriumi fotobioreaktor egység (természetes megvilágítással).*

## 2. SZEPARÁCIÓ

A technológia kritikus pontját a magas beruházási és üzemeltetési költségek jelentik, amelyek első sorban a feldolgozás során merülnek fel. A műveleti lánc (2. ábra) központi részét képező biomassa szuszpenzió besűrítési energiaszükséglete döntő szereppel bír az algatechnológia életképességét illetően.



2. ábra

*Technológia folyamata*

## 2.1. Flokkulációs kísérletek

A szakirodalomban fellelhető számos flokkulációs módszert megvizsgáltunk [5-9], míg az optimálisan alkalmazható flokkulációs keverék komponenseit definiáltuk (NaOH + Poly-DADMAC +  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), a keverék vegyszerszükségletét minimalizáltuk (10,5-es pH-ig NaOH + 39 – 65 ml Poly-DADMAC + 1,2 – 2,4 ml  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  / 1 dm<sup>3</sup> algaeegy) [10].

A fenálló vegyszerigény magas költségeket jelent és az eljárás következtében jelentkező környezetterhelés miatt további költségvonzata van. A technológia költség- és energiaigényét szem előtt tartva további szeparációs kísérletek elvégzése vált szükségessé.

## 2.2. Membránsűrítési kísérletek

A sűrítési, tisztítási kísérletek elvégzéséhez a Pannon Egyetem Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszékének ZW-10 modulral szerelt, PLC vezérléssel ellátott készülékét használtuk fel.

A készülék a permeátumáram iránya szerint outside-in típusú műveletet hajt végre. A méréseket a Zenon cég által forgalmazott ZW-10 immerziós modul felhasználásával végeztük el. A membrán a specifikáció szerint alkalmas a 0,1 µm alatti szemcseméretű részecskék visszatartására is, így alkalmas az általunk felzaporított mikroalga sejtek betöményítésére.

A modul egy PLC vezérléssel ellátott készülék részegységeként működik.

Annak érdekében, hogy a rendelkezésre álló mintamennyiség feldolgozásával a lehető legnagyobb mennyiségű adatot gyűjtsük, a membránsűrítési mérést több szakaszra bontottuk. Az algaszuszpenziókat 40 dm<sup>3</sup>-es adagokban vettük a fotobioreaktorokból a szűrési kísérlethez.

Miután a 40 dm<sup>3</sup>-es térfogatot 20 dm<sup>3</sup>-be sűrítettük, desztilláltvízes átmosást alkalmaztunk. Az átmosást addig végeztük, míg a szuszpenzióban lévő maradványsókat valamint az egyéb szerves anyagokat, anyagcsestermékeket el nem távolítottuk.

A tisztítás mértékét a permeátumon végzett szárazanyag tartalom meghatározás és vezetőképesség mérésekkel ellenőriztük. A ráadott szuszpenzió összes szárazanyag tartalmát mértük ki (maradvány sókkal együtt). Ezt a fajta vizsgálatot mind a sűrítmény, mind pedig a permeátum analíziséhez használtuk.

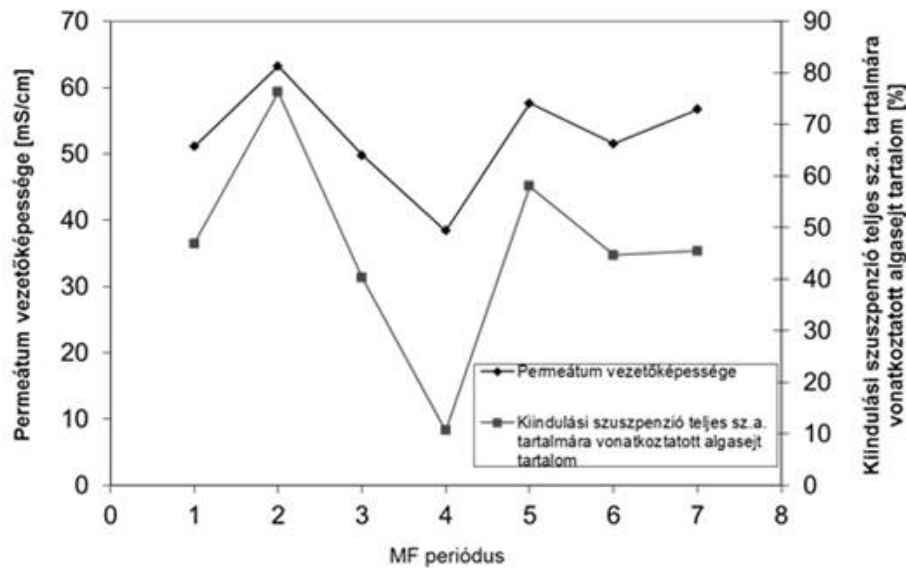
A következő 40 dm<sup>3</sup> algaszuszpenziót az előzőekben leírt módon sűrítettük be, amit az MF2 kóddal jeöltünk. A fentiekben leírt vizsgálatokat a kísérleteink során 7 alkalommal végeztük el (MF1 – MF7).

A szűrés komplex vizsgálata érdekében az adott lépésben nyert sűrítményhez hozzá adagoltuk az előző besűrítésből származó töményített, átmosott koncentrátumot (sűrített algaszuszpenzió). Az átmosás révén lehetőség nyílik arra, hogy száraz anyagként csupán a mikroalgasejteket nagy koncentrációban tartalmazó desztvízes szuszpenziót vizsgáljuk, kezeljük tovább. Az átmosás következtében újabb kedvező tulajdonságok is megmutakoztak az előállt retentátumnál, mint például könnyebb tárolhatóság (később indulnak meg a bomlási folyamatok), gyorsabb bepárolhatóság.

A sűrítési kísérletsorozat az algatermelési kapacitásunk legnagyobb értékéig folytattuk. A tisztítást (sűrítmény desztvízes átmosása) az elérhető legkisebb vezetőképességi értékig folytattuk.

A permeátum szárazanyag-tartalom változása és a hozzá tartozó vezetőképesség változás trendje az esetek többségében azonos volt.

A 3. ábra az egyes szűrési kísérletek esetében mutatja meg a kiindulási szuszpenzió összes szárazanyag tartalmára vonatkoztatott algasejt tartalom és permeátum vezetőképesség összefüggéseit.



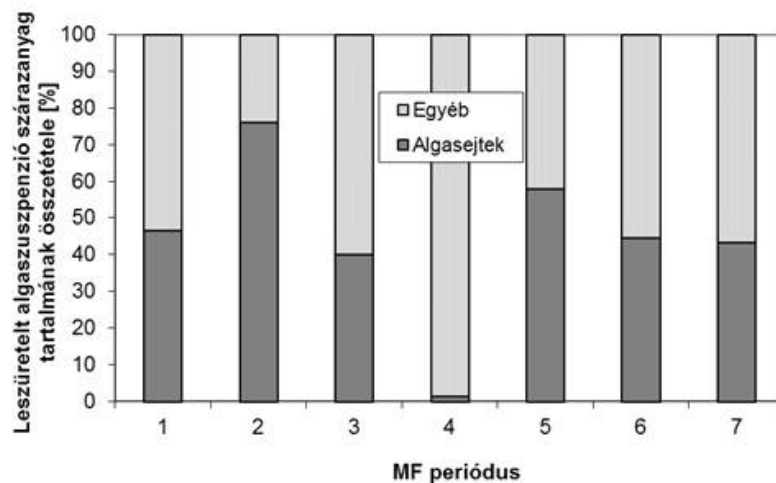
3. ábra

*Az egyes szűrési kísérletek esetében mért kiindulási szuszpenzió összes szárazanyag tartalmára vonatkoztatott algasejt tartalom és permeátum vezetőképesség összefüggései*

Az adatokat a szűrés megkezdésekor gyűjtöttük be, mind a kiindulási szuszpenzióból, mind pedig a kezdetben kilépő permeátumból. Az ábra határozott tendenciát és kapcsolatot mutat meg, a membrán két oldalán mért mennyiségek között. Eddigi méréseink alapján egyértelmű kapcsolat van a besűríteni kívánt algaszuszpenzió összes szárazanyag tartalmának algasejt tartalma és a permeátumban mérhető vezetőképesség között. Nagyobb algakoncentráció nagyobb kiindulási vezetőképességet eredményez.

A permeátum fluxus értékei minden mérésünk esetén hasonló értékűnek adódtak. Ebből következik, hogy különböző koncentrációjú, összetételű szuszpenziókat azonos teljesítménnyel tud szűrni a készülékünk a vizsgált tartományokban.

A 4. ábra a teljes szárazanyag százalékos összetételét mutatja meg különböző sarzsok esetében. A második MF periódusában egy természetes körülmények között működő fotobioreaktor egységből származó szuszpenziót dolgoztunk fel, amely jól láthatóan magas algatartalommal rendelkezett az összes szárazanyagra vonatkoztatva, szemben a 3-as, 4-es periódusokban feldolgozott, mesterséges megvilágítású szuszpenziókkal.

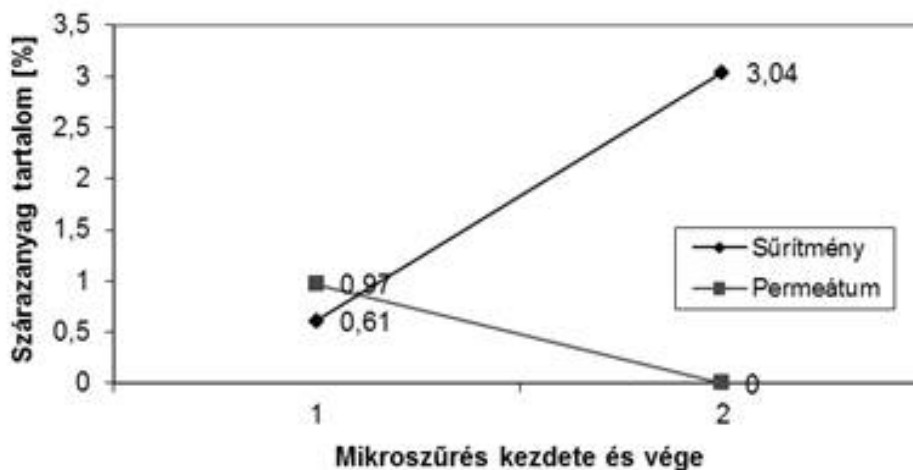


4. ábra

*Leszűretelt szuszpenziók szárazanyag-tartalmának összetétele algasejtekre vonatkoztatva*

További összefüggések deríthetők ki, ha különböző reaktoregységből, más-más szaporodási fázisból származó mintát is megvizsgálunk. A további vizsgálatok lehetővé tennék, hogy messzemenő következtetéseket vonjunk le a természetést illetően. Ezeket a tapasztalatokat a későbbiekben a természetéstechnológiába beépítjük, ezzel is növelve a biomasza kapacitást.

A kezdeti, leszedett algaszuszpenziót ( $40 \text{ dm}^3$ )  $13 \text{ g/dm}^3$ -es összes szárazanyag tartalomról (algasejtek, az őket kísérő anyagcseretermékekkel, maradványsókkal)  $6,1 \text{ g/dm}^3$ -es szárazanyag tartalomra ( $20 \text{ dm}^3$ ) (algasejtek) sűrítettük. A végső algasűrítmény  $30,4 \text{ g/dm}^3$  koncentrációval rendelkezik mikroalgára nézve,  $20 \text{ dm}^3$ -es térfogatban (5. ábra).



5. ábra

*A sűrítmény és permeátum anyag tartalma a kísérlet kezdetén és végén*

### 3. ÖSSZEFOGLALÁS

Az optimálisan alkalmazható flokkulálószer keverék komponenseit definiáltuk. A vegyszermaradványok a további feldolgozásnál nehézségeket okoznak.

A membránszűrési kísérleteink eddigi eredményeit kiértékelve megállapítható, hogy a permeátum fluxus értékei alapján a különböző koncentrációjú, összetételű szuszpenziókat azonos teljesítménnyel szűrhetjük a készülékünkön a vizsgált tartományokban.

Az ultraszűrés végeztével lehetőség nyílik az algasejtek kísérő egyéb anyagok eltávolítására, amely stabilabbá, kezelhetőbbé teszi a kinyert sűrítményt. Kutatási és fejlesztési szempontból kimondottan kedvező, hisz a későbbi feldolgozásnál, illetve analitikai vizsgálatoknál nem adódnak zavaró tényezők, illetve a zavarások mértéke definiálható ez által. Amennyiben cél a tápközeg rendszerbe való visszaforgatása (maradványsók hasznosítása), legnagyobb prioritása jelenlegi kutatásaink szerint a membránszeparációs műveletnek van.

A membránszeparációs eredményeket figyelembe véve, a permeátum vizsgálatok alapján különböző metabolitok jelenlétét feltételezhetjük, amelyek különböző koncentrációkban fordulnak elő. Ezek az anyagok mind elválaszthatóak a számunkra értékes mikroalga sejtektől.

1. táblázat: Flokkulálás és membrán-mikroszűrés összehasonlítása.

Paraméter	Flokkulálás	Mikroszűrés
Energiagény	kicsi	nagy
Műveleti idő	rövid	hosszú
Vegyszerigény	van	nincs
Környezetterhelés	van	nincs
Folyamatirányítás	nem adott	adott
Standardizáció	nem lehetséges	lehetséges
Folyamatos üzem	nem lehetséges	lehetséges
Tápközeg visszaforgathatósága	nem lehetséges	lehetséges
Sűrítmény stabilitása	nem/kismértékben stabilis	elfogadható stabilitás
További feldolgozás	körülményes (esetenként)	zavarásmentes
Szeperáció rugalmassága	minden sarzsot külön kell vizsgálni	szuszpenzió minőségétől függetlenül alkalmazható

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

## IRODALOM

- [1] M. OLAIZOLA, S. M. MASUTANI, T. NAKAMURA: Recovery and Sequestration of CO<sub>2</sub> from Stationary Combustion Systems by Photosynthesis of Microalgae, Final report, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, 2005, 21-197. oldal.
- [2] G. C. DISMUKES: Algal Photosynthesis, Princeton Univ. Press, Princeton, 2008, 12. oldal.
- [3] J. BENEMANN, J. SHEEHAN, P. ROESSLER, T. DUNAHAY: A Look Back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program: Biodiesel from Algae, NREL Report NREL/TP-580-24190, 1998, 3. oldal.
- [4] I. H. JUNG, S. H. CHOE: Growth Inhibition of Freshwater Algae by Ester Compounds Released from Rotted Plants, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2002, 297-304. oldal.
- [5] L. JIMIN, C. DAE-HYUN, R. RISHIRAM, K. BYUNG-HYUK, O. HEE-MOCK, K. HEE-SIK, Microalgae-associated bacteria play a key role in the flocculation of *Chlorella vulgaris*, Bioresource Technology, Volume 131, March 2013, 195-201, ISSN 0960-8524
- [6] algae.wur.nl 2013
- [7] C. OLIVEIRA, J. RUBIO, A short overview of the formation of aerated flocs and their applications in solid/liquid separation by flotation, Minerals Engineering, Volume 39, December 2012, 124-132, ISSN 0892-6875
- [8] D. VANDAMME, I. FOUBERT, I. FRAEYE, B. MESSCHAERT, K. MUYLAERT, Flocculation of *Chlorella vulgaris* induced by high pH: Role of magnesium and calcium and practical implications, Bioresource Technology, Volume 105, February 2012, 114-119, ISSN 0960-8524
- [9] M. CASTRILLO, L.M. LUCAS-SALAS, C. RODRÍGUEZ-GIL, D. MARTÍNEZ, High pH-induced flocculation-sedimentation and effect of supernatant reuse on growth rate and lipid productivity of *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella vulgaris*, Bioresource Technology, Volume 128, January 2013, 324-329, ISSN 0960-8524
- [10] Z. HODAI, G. HORVÁTH, L. HANÁK, R. BOCSI: Problems occurring during the processing of microalgae propagated for oil production, Proceedings Issue a Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Seria Chemia, 2010., pp. 63-73.