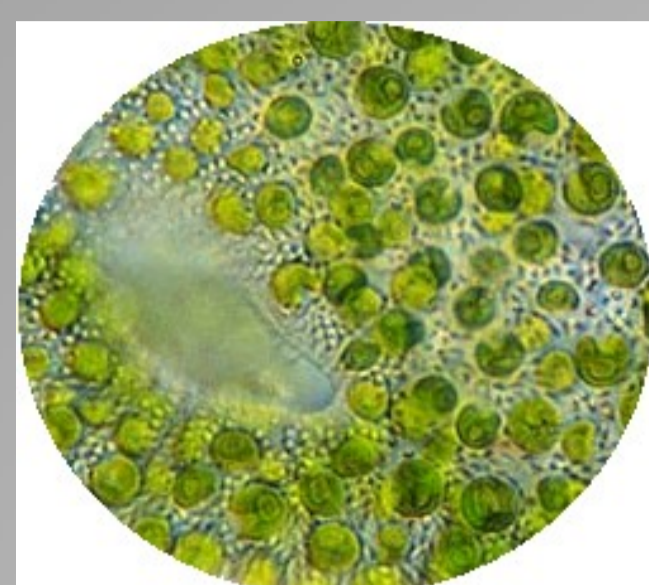


SEPARAČNÍ PROCESY V SUSPENZÍCH MIKROORGANIZMŮ

F. Kaštánek, J. Hanika, Y. Maléterová, M. Matějková, V. Veselý, J. Sobek, P. Kaštánek, O. Šolcová

Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 2/135, 165 02 Prague 6, Czech Republic, kastanek@icpf.cas.cz



Chlorella vulgaris



Scenedesmus obliquus

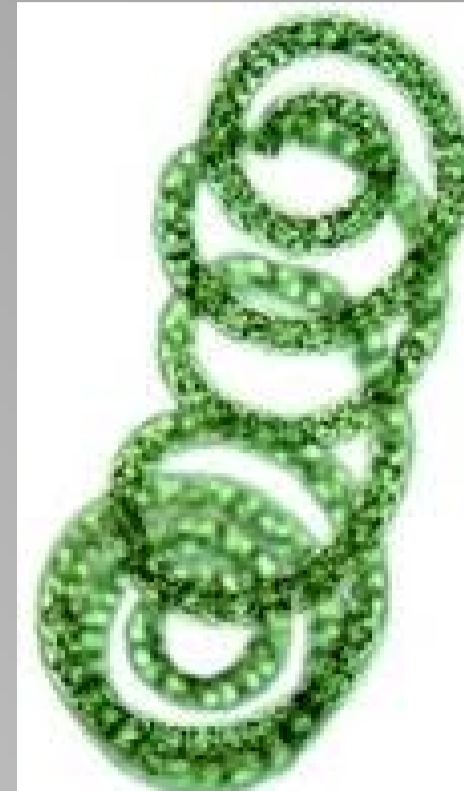


Prymnesium parvum



Porphyridium cruentum

Spirulina platensis



Chemické složení vybraných, nejčastěji využívaných kmenů mikrořas pro tyto účely

Kmen	Proteiny %	Karbohydráty %	Lipidy %
Scenedesmus obliquus	50 - 56	10 - 17	12 - 14
Chlorella vulgaris	51 - 58	12 - 17	14 - 22
Prymnesium parvum	28 - 45	25 - 33	22 - 38
Porphyridium cruentum	28 - 39	40 - 57	9 - 14
Spirulina platensis	46 - 63	8 - 14	4 - 9

Cíl

Nenákladný způsob zahuštění **biomasy mikrořas** z velmi zředěných vodných suspenzí (0,5 g/l až 4 g/l) na řasové suspenze (5g/l až 40g/l), k dalšímu zpracování jako suroviny pro **výrobu chemických produktů s vysokou přidanou hodnotou**, zejména na bázi poly-nenasycených mastných kyselin (do potravinových doplňků a doplňků krmiv, ve farmacii produkty astaxantinu, karbohydráty, vitaminy a v kosmetice (chlorofyl, oleje) do anti-ageing krémů, šampónů. **produkci biopaliv** (bionafty na bázi methylesterů mastných kyselin nebo etylalkoholu a butylalkoholu na bázi škrobu

Základní problém

Procesy výroby biopaliva (bionafty) z velmi zředěných suspenzí po kultivaci (kultivační údaje pro **Chlorella vg.** po 14 dnech)

jsou nákladné, cena biopaliva z řas je asi 4x vyšší než fosilních paliv.

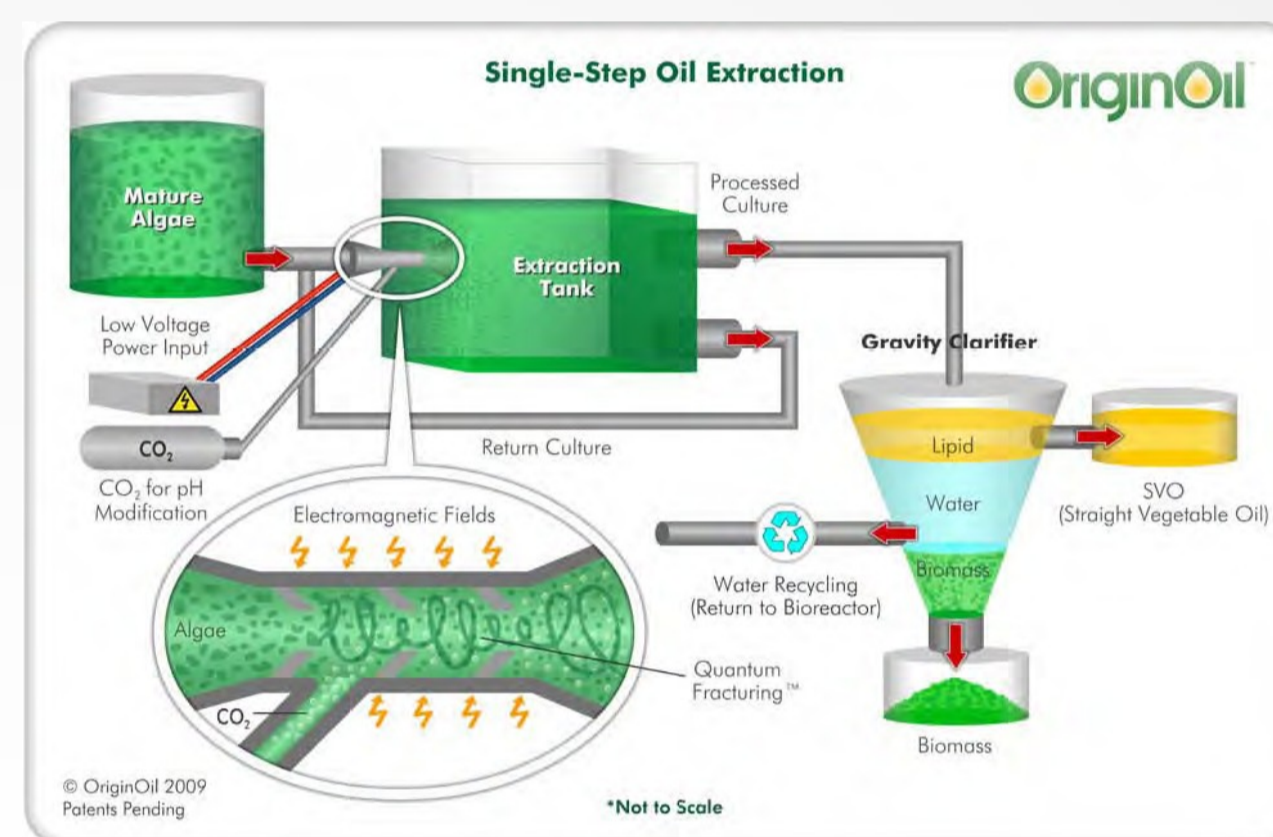
– kultivace (0,5-4 g/l) → sklizení → zahuštění řas (5 g-40 g/l) → odvodnění (150 g-250 g/l) → desintegrace řas → (sušení) → extrakce oleje → purifikace oleje (zbavení chlorofylů) → transesterifikace → bionafta

Zahuštění a odvodnění představují cca 40% z celkových výrobních nákladů.



Vertikální uzavřený hranolový fotobioreaktor ÚCHP AV ČR integrovaný s bioplynovou stanicí, objem 300 l suspenze, tloušťka prosvětlované vrstvy 50 -110 mm

Otevřený plošinový fotobioreaktor (konstrukce MBÚ AV ČR v Třeboni, instalovaný v BÚ AV v Třeboni), tloušťka vrstvy 6 mm, rychlost toku suspenze cca 30 cm/s.



Pokusy "přeskočit" stupně sklizení až purifikace a z málo koncentrované suspenze po kultivaci získat přímo olej bez s-l extrakce, jsou zatím spíše v oblasti přání, resp. laboratorních výzkumů, např. OriginOil



Vzhled reálného řasového oleje (extrakce hexanem/etanolom ze suspenze po flokulaci s KOH)

Navržené řešení

Technologicky a ekonomicky nejnvhodnější je před odvodněním řasové suspenze **filtrací a/nebo centrifugací aplikovat stupeň zahuštění flokulací s následnou sedimentací nebo flotací – využití existence záporného náboje na vnější stěně membrány řas.**

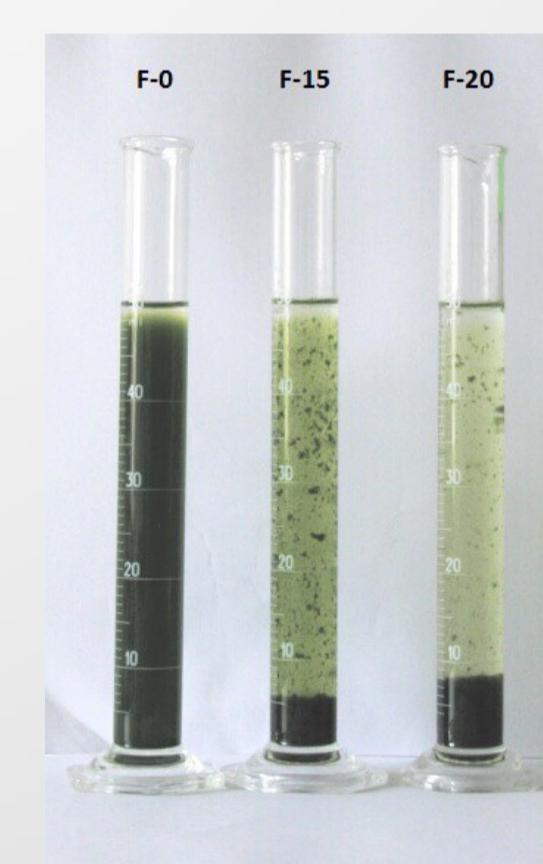
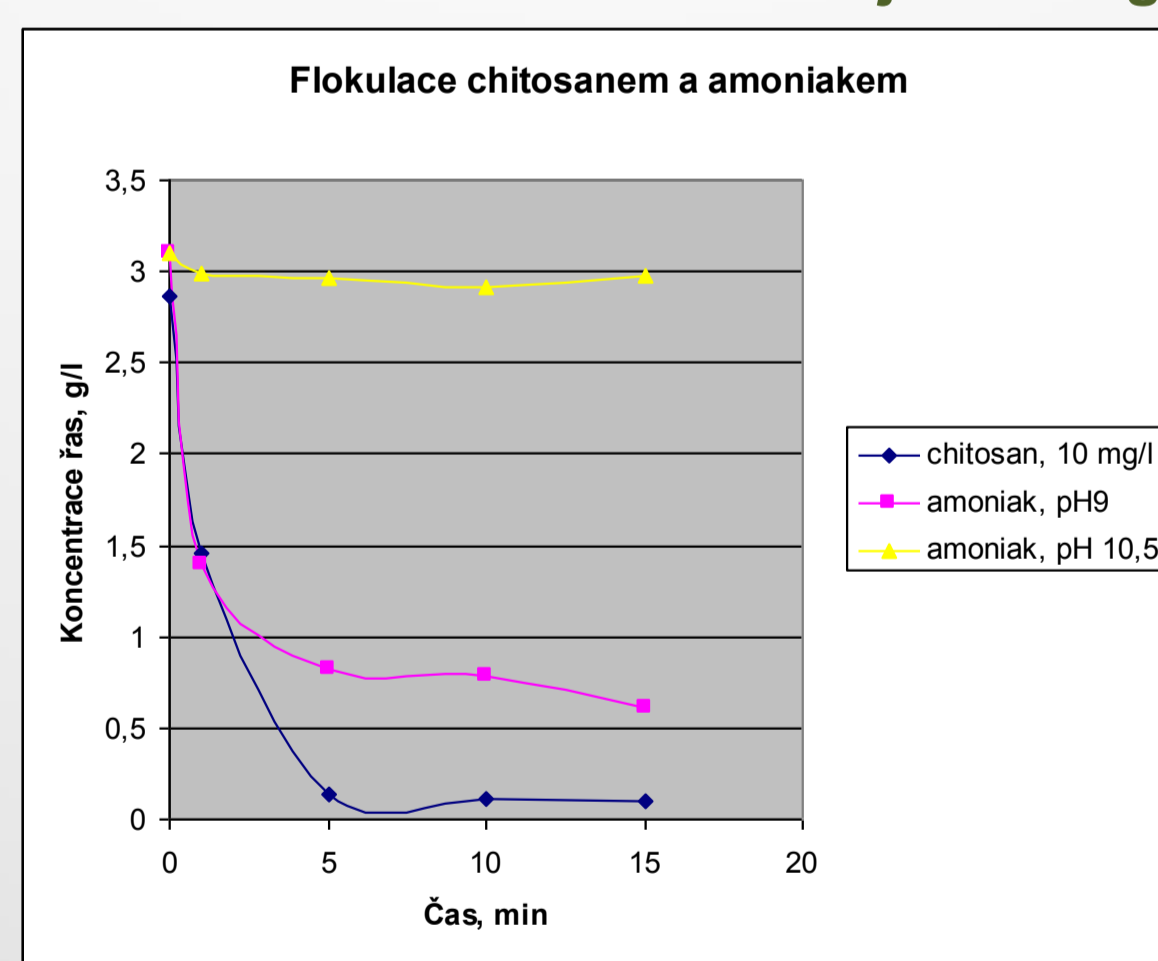
• **autoflokulace**, vyvolaná přirozenými zvýšením pH po přerušení dávkování CO₂ po kultivaci, případně **zesílená autoflokulace** přidáním hydroxidů alkalických kovů (KOH, nutno poté neutralizovat HNO₃), nebo amoniakem – viz *Biosource Technol. 121 (2012) 298*. Flokulace hydroxidem je relativně rychlá, ale nutno při dalším nakládáním s řasami je neutralizovat.

• **flokulace generovaná potravinářsky přijatelnými koagulanty** (biokompatibilními poly-elektrolyty), nejlépe chitosanem.

• **elektro-koagulace** – koagulace v blízkosti anody (nutno řešit minamilazaci tvorby iontů kovů z elektrod



Experimenty flokulace řasy Chlorella vg. za aplikace chitosanu a amoniaku jako koagulantů



Možnosti: odvodnění centrifugací (nejkvalitnější, nejnákladnější, cca 8 kWh/m³), nebo **membránovou filtrací** (nutno vyřešit zalepování membrán, 1-2 kWh/m³) **po primárním zahuštění**

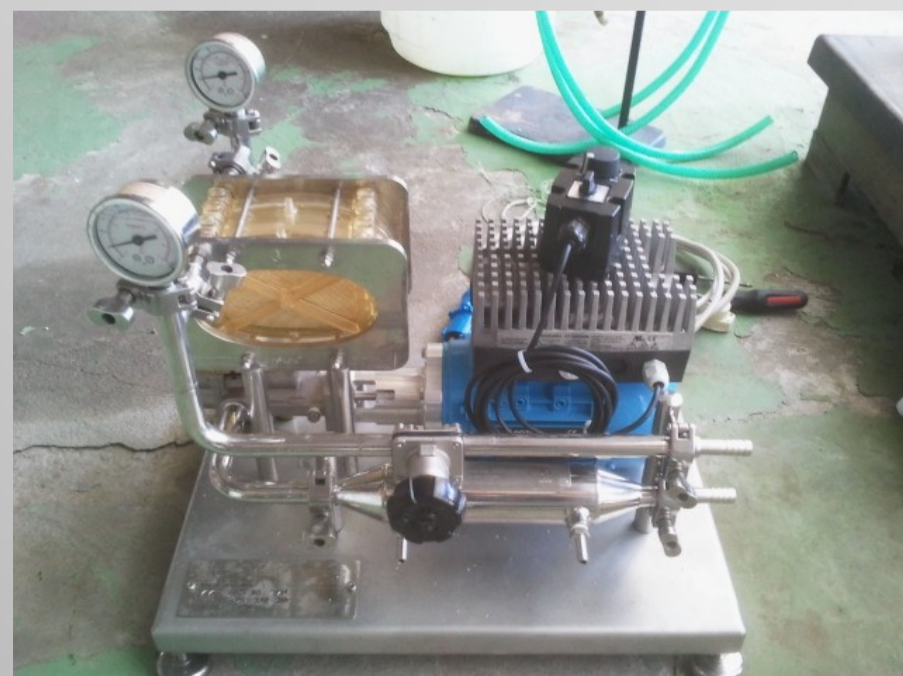
Počáteční výška suspenze ve válci byla 250 ml. Vzorek při sedimentaci odebírán ve vzdálenosti 20 mm od horní úrovně hladiny v suspenzi. Měřena optická hustota při 750 nm. Rychlosti sedimentace floků Chlorella vg. chitosanem (10 mg/l) s časem (min- F-0 až F-20).

Cenové relace

Při ceně (čínské) chitosanu 15 USD /kg sušiny řas jsou dle našich měření (spotřeba 10 mg chitosanu /l suspenze, obsahující 3 g sušiny řas Chlorella vg.) **náklady na zahuštění (na suspenzi s cca 30 g/l) řas přibližně 50 USD/ tunu sušiny řas** (firma EVODOS Holandsko uvádí náklady velmi modernizovaného centrifugy cca 100 USD/tunu při kapacitě 500-1000 l/h, <http://www.biodieselmagazine.com/articles/7885/evodos-improves-algae-harvesting-system>)

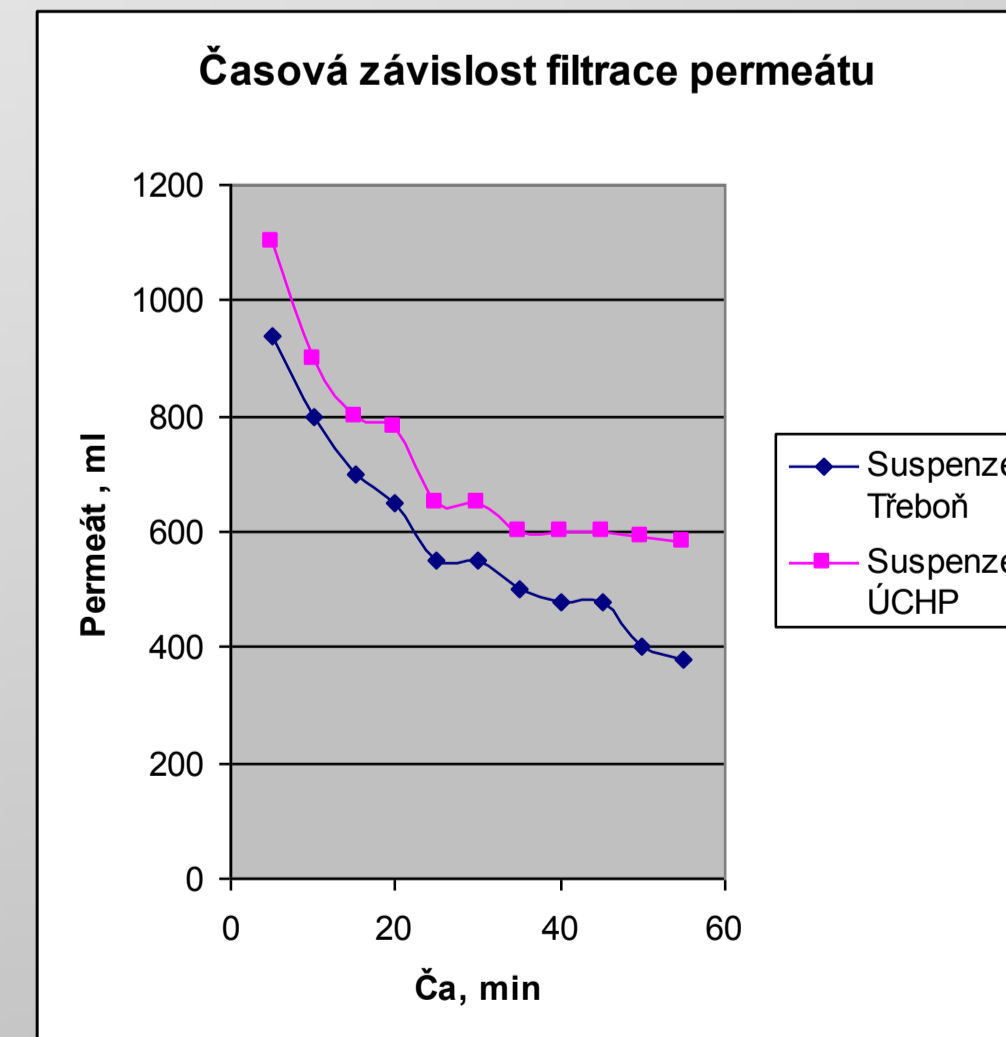
Experimenty filtrace

Laboratorní filtr M 10 Alfa Laval, membrány FSMO.4555 MF 0,45µm fluoro polymer, Chlorella vg., koncentrace po klutivaci 2,6 g/l (vertikální hranol ÚCHP), 24,7 g/l (plošinový Třeboň, suspenze dodána po předběžném zahuštění). pH upraveno louhem draselným na pH 11,5, filtrační tlak 3,5 bar.



Nabohacení: Třeboň 2,8 krát (koncentrace v retenátu 69,2 g/l), ÚCHP 5,6 krát, (koncentrace řas v retenátu 12 g/l). Membrány se zanášejí a je je nutné čistit každou cca 3 hodinu práce.

Celkem shromážděno 6 430 ml permeátu (Třeboň), resp. 7 850 ml (ÚCHP) z 10 000 ml.



Doporučení filtračního zařízení

Tangenciální tok řasové suspenze k membráně (cross hollow fibre, keramické membrány se zpětným tokem), viz např. Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 5599, případně hollow-fibre obdobné technologii Pall Corp. http://news.pall.com/article_display.cfm?article_id=4686), údajně bez foulingu.



Závěry:

- Je možné nalézt optimální kombinaci dávkování chitosanu a amoniaku jako biokompatibilních flokulantů takovou, aby náklady na zahuštění řasové suspenze do cca 10-násobného zahuštění byly minimální a proveditelné.
- Taková kombinace je přijatelná i pro konečné využití řas po extrakci oleje a bioaktivních látek jako krmiva.
- Je nutné dále studovat zahuštění-odvodnění řas aplikací membránové filtrace s tangenciálním tokem suspenze k membráně, která se jeví jako nadějná separační metoda pro řasy, a to i pro velké kapacity. Elektrokoagulace řas se ukazuje jako metoda vhodná za předpokladu, že se potlačí únik iontů těžkých kovů do řas
- Při produkci produktů s vysokou přidanou hodnotou (např. astaxantinu, omega-poly-nenasycených vyšších mastných kyselin) by bylo ekonomicky schůdné též užití centrifug k odvodnění suspenze, primárně aplikovat flokulace.
- Pro různé kmeny řas budou flokulační podmínky odlišné od řasy Chlorella vg
- Rychlejší než sedimentace floků je jejich flotace- doporučuje se výzkum v této oblasti