

Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej
Wydział Inżynierii Materiałów Budownictwa i Środowiska

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Karolina Dziosa

**BADANIE WPLYWU WYBRANYCH
CZYNNIKÓW ABIOTYCZNYCH NA WŁAŚCIWOŚCI
BIOMASY MIKROALG PRZYDATNYCH
DO WYTWARZANIA BIOMATERIAŁÓW**

Praca wykonana w Sieci Badawczej Łukasiewicz
– Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu
pod kierunkiem
dr hab. inż. Danuty Ciechańskiej

Radom 2023

SPIS TREŚCI

1. STRESZCZENIE	7
2. WSTĘP	9
3. ANALIZA STANU WIEDZY	13
3.1. Charakterystyka alg	13
3.2. Znaczenie mikroalg w przyrodzie	14
3.3. Warunki efektywnego wzrostu mikroalg	15
3.3.1. Czynniki abiotyczne	16
3.3.2. Czynniki biotyczne	18
3.4. Systemy hodowli mikroalg	19
3.4.1. Otwarte systemy hodowli mikroalg	20
3.4.2. Zamknięte systemy hodowli mikroalg	22
3.5. Sposoby odwadniania biomasy mikroalg	26
3.6. Metody konwersji biomasy mikroalg	28
3.6.1. Biochemiczna konwersja biomasy mikroalg	29
3.6.2. Termochemiczna konwersja biomasy mikroalg	30
3.6.2.1. Otrzymywanie biowęgla	30
3.6.2.2. Aktywacja biowęgla	35
3.7. Kierunki wykorzystania biomasy mikroalg	36
3.7.1. Przemysłowe kierunki wykorzystania biomasy mikroalg	37
3.7.2. Biomasa mikroalg jako materiał sorpcyjny	40
4. CEL PRACY	43
5. MATERIAŁY I METODY BADAŃ	45
5.1. Materiały i obiekty badań	45
5.1.1. Inokulum kultury mikroalg	45
5.1.2. Podłoże hodowlane	45

5.2. Metody hodowli mikroalg	46
5.2.1. Hodowla w reaktorach cylindrycznych	46
5.2.2. Hodowla w kolbach miarowych	48
5.3. Metody oceny przyrostu biomasy mikroalg	49
5.3.1. Metoda wagowa	49
5.3.2. Metoda spektrofotometryczna	49
5.3.3. Analiza zawartości związków biogenych w podłożu hodowlanym	50
5.3.3.1. Oznaczenie zawartości azotu ogólnego i fosforu ogólnego	50
5.3.3.2. Oznaczenie pH roztworu	51
5.3.4. Obserwacje mikroskopowe	51
5.4. Metoda odwadniania biomasy mikroalg	51
5.5. Metoda otrzymywania biowęgla z mikroalg	52
5.6. Metody badania właściwości biomasy i biowęgla z mikroalg	53
5.6.1. Spektroskopia w podczerwieni	53
5.6.2. Spektroskopia Ramana	53
5.6.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa z mikroanalizą promieniowania rentgenowskiego	54
5.7. Badanie procesu sorpcji biowęgla	55
5.7.1. Proces sorpcji na biowęglu w roztworze	55
5.7.2. Ekstrakcja do fazy stałej	56
5.7.3. Badania efektywności sorpcyjnej biowęgla	56
5.7.3.1. Oznaczenie zawartości węgla, siarczanów i chlorków	56
5.7.3.2. Oznaczenie zawartości zawiesiny ogólnej	57
5.7.3.3. Oznaczenie mętności roztworu	57
5.8. Analiza składu ścieków mleczarskich	57
5.9. Statystyczna ocena wyników badań	57
6. OPIS WYNIKÓW BADAŃ	59
6.1. Badanie wpływu czynników abiotycznych na przyrost biomasy mikroalg	59
6.1.1. Wpływ temperatury na przyrost biomasy mikroalg	59
6.1.2. Wpływ światła na przyrost biomasy mikroalg	65
6.1.3. Wpływ składu podłoża hodowlanego na przyrost biomasy mikroalg	69
6.2. Badanie możliwości wykorzystania biomasy mikroalg do wytwarzania biomateriałów sorpcyjnych	72

6.2.1. Proces pirolizy biomasy mikroalg	72
6.2.2. Proces sorpcji biowęgla z mikroalg	83
6.3. Badania skuteczności biowęgla w procesie oczyszczania cieczy poużytkowych.....	113
7. WNIOSKI	119
8. PODSUMOWANIE	121
9. LITERATURA	123
10. SPIS TABEL	133
11. SPIS RYSUNKÓW	135

1. STRESZCZENIE

Tematyka podjęta w pracy została poświęcona badaniom wpływu wybranych czynników abiotycznych na właściwości biomasy mikroalg przydatnych do wytwarzania biomateriałów. Przyjęto następujące cele:

- a) opracowanie metodyki badania wpływu czynników abiotycznych (składu podłoża, oświetlenia, temperatury) na przyrost biomasy mikroalg,
- b) opracowanie metody hodowli mikroalg o właściwościach przydatnych do wytwarzania biowęgla sorpcyjnych,
- c) opracowanie metody wytwarzania złoża sorpcyjnych na bazie biowęgla z biomasy mikroalg,
- d) analiza praktycznej przydatności biomasy mikroalg i jej produktów do wytwarzania biomateriałów.

Wszystkie postawione cele zostały w pełni zrealizowane.

Biorąc pod uwagę powyższe cele, w ramach realizacji pracy przygotowano hodowlę mikroalg *Chlorella sp.* z uwzględnieniem czynników warunkujących ich wzrost: temperatura (26°C, 28°C, 30°C), oświetlenie o barwie światła niebieskiej (452 nm), czerwonej (690 nm), zielonej (520 nm) i żółtej (570 nm), oraz skład podłoża, który stanowił wodny roztwór pożywki syntetycznej BG-11 *Medium for Blue Green Algae* o standardowym i zmodyfikowanym składzie oraz surowe rzeczywiste ścieki mleczarskie, pochodzące z lokalnego zakładu mleczarskiego. Co 3–4 dni wykonywano oznaczenia spektrofotometryczne substancji biogennych: azotu ogólnego, azotu amonowego, fosforu ogólnego oraz całkowitego węgla organicznego. Przyrost biomasy mikroalg oceniano na podstawie pomiaru gęstości optycznej oraz suchej masy. Uzyskana w hodowli biomasa została odseparowana od podłoża hodowlanego w wyniku zastosowania procesów: sedymentacji, wirowania oraz liofilizacji, a następnie poddana procesowi pirolizy w temperaturach 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C. Uzyskany z każdego procesu biowęgiel został poddany ocenie jego składu i struktury z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego z mikroanalizą promieniowania rentgenowskiego, spektroskopii w podczerwieni oraz Ramana. W kolejnym etapie badań przeprowadzono procesy sorpcji z wykorzystaniem otrzymanych biomateriałów

biowęglowych z mikroalg w tym sorpcję w roztworze oraz ekstrakcję do fazy stałej. Jako oczyszczaną ciecz zastosowano poużytkowe kąpiele myjące pochodzące z lokalnego zakładu mleczarskiego. Uzyskane wyniki właściwości sorpcyjnych biowęgli z mikroalg wykazały, iż najbardziej efektywny w oczyszczaniu ścieków z przemysłu mleczarskiego był biowęgiel otrzymany w temperaturze 600°C. Wykazał on najlepsze wartości oczyszczania cieczy w stosunku do obniżania mętności, zawiesiny, ogólnego węgla organicznego, anionów siarczanowych i anionów chlorkowych. Badania sorpcji wytworzonych biowęgli potwierdziły możliwość wykorzystania biomasy mikroalg do otrzymania biomateriałów sorpcyjnych o dobrych parametrach użytkowych i dużym potencjale rozwojowym. Opracowane biomateriały biowęglowe charakteryzowały się wysokim poziomem stabilności parametrycznej i wysoką skutecznością oczyszczania przemysłowych ścieków mleczarskich.

2. WSTĘP

Jednym z największych problemów współczesnego świata jest degradacja środowiska naturalnego, zmiany klimatu oraz ograniczenie dostępności surowców naturalnych. Problem ten jest widoczny na różnych płaszczyznach (woda, powietrze oraz gleba) [1]. Obecnie bardzo dużym problemem okazuje się również znalezienie odpowiedniej przestrzeni, gdzie coraz większa ilość odpadów oraz ścieków mogłaby być przechowywana, a następnie (jeśli istnieje taka możliwość) przetwarzana. Problem ten w zdecydowany sposób narasta. Wynika to przede wszystkim z rozwoju gospodarczego oraz rosnącego konsumpcjonizmu współczesnego społeczeństwa [1]. Kwestia ta staje się już zjawiskiem nie tylko lokalnym ale również globalnym [1, 2].

W ostatnich latach podejmowane są jednak działania, aby temu przeciwdziałać. Pojawia się tutaj zagadnienie biogospodarki, w myśl której w zrównoważony sposób wykorzystuje się biologiczne zasoby odnawialne dla potrzeb tworzenia dóbr oraz usług [1, 2]. Inaczej mówiąc, biogospodarka zajmuje się szeroko rozumianą produkcją, przetwórstwem, a także wykorzystywaniem rozmaitych zasobów o biologicznym pochodzeniu. Opiera się ona na zasobach naturalnych, jak między innymi: surowce roślinne, zwierzęce oraz mikroorganizmy [2]. Obowiązujący w gospodarce model linearny związany z pobieraniem ze środowiska naturalnego surowców, wytwarzaniu dużej ilości słabej jakości produktów i generowaniu odpadów został zastąpiony przez model gospodarki o obiegu zamkniętym [2, 3].

Biogospodarka o obiegu zamkniętym kształtuje zupełnie nowy rynek produkcji oraz usług, który wymaga jednocześnie nowatorskiej zaawansowanej wiedzy oraz wykwalifikowanych kadr [1, 2, 3]. Poza tym biogospodarka o obiegu zamkniętym doprowadza do pobudzenia oraz utrzymywania wzrostu gospodarczego. Pozwala też na ograniczanie poziomu uzależnienia się od paliw kopalnych, a także przyczynia się do poprawienia równowagi ekonomicznej oraz środowiskowej produkcji podstawowej czy też przemysłu przetwórczego [2, 3]. Powoduje znaczne zwiększenie efektywności wykorzystania zasobów naturalnych i ograniczenie negatywnego wpływu odpadów na środowisko. Jednym z efektów przejścia do modelu cyrkularnego są trwałe korzyści w postaci gospodarki bardziej innowacyjnej i wydajnej [1, 2, 3].

W konsekwencji rozwoju biogospodarki jest np. coraz powszechniejsze stosowanie w działalności produkcyjnej biomasy, którą definiuje się jako wszelkiego rodzaju materię o charakterze organicznym oraz odpady, które podlegają biodegradacji. W szerokim znaczeniu tego słowa można wskazać, że jest to cała istniejąca na planecie materia o charakterze organicznym, o pochodzeniu zwierzęcym, jak również roślinnym, która może ulegać biodegradacji [4, 5]. Aktualnie na temat biomasy mówi się przede wszystkim, że jest ona zdecydowanie najstarszym oraz najłatwiejszym do uzyskania, a także najszerszej stosowanym z odnawialnych źródeł energii. Biomasa pochodzi w szczególności z rolnictwa, ale również z leśnictwa oraz powiązanych z nimi gałęzi przemysłu, jak między innymi rybołówstwo czy akwakultura [4, 5, 6].

W tym ostatnim obszarze należy zwrócić uwagę na algi, które również mogą być wykorzystywane jako biomasa [5, 7]. Jest to główny obszar rozważań, które są podejmowane w rozprawie. Algi w bliskiej przyszłości mogą stać się bardzo cennym źródłem biomasy, co jest możliwe dzięki nowatorskim procesom, które usprawniają proces fotosyntezy. To z kolei umożliwi produkcję zupełnie nowej żywności, nawozów, pasz oraz produktów zdrowotnych, równocześnie przyczyniając się do postępu na płaszczyźnie zrównoważonego wytwarzania na ich bazie nowych biomateriałów [8, 9].

W literaturze dostępne są informacje dotyczące zastosowania jako biomateriałów włókien alginianowych pochodzących z alg brunatnic. Proces otrzymywania włókien alginianowych opisany został po raz pierwszy już w roku 1944 [10, 11]. Z biegiem czasu włókna te wytwarzane były przede wszystkim do zastosowań tekstylnych w ramach odpowiednich mieszanek z włóknami syntetycznymi. Aktualnie podstawowe zainteresowanie wytwarzaniem włókien alginianowych odnosi się do ich zastosowań medycznych, w szczególności jako bardzo nowoczesnych materiałów opatrunkowych [10, 11].

Widać zatem bardzo dobrze jak duży potencjał kryje się w omawianym obszarze wiedzy. Należy przyjąć, że skala wykorzystywania różnego rodzaju materiałów będzie coraz wyższa. Jednocześnie coraz większa grupa surowców będzie stosowana dla potrzeb ich wytwarzania. Takim też surowcem mogą być algi. Naukowcy już teraz widzą potencjał biogospodarczy, który się w nich kryje. Wraz z kolejnymi badaniami będzie on systematycznie rozwijany [10, 11].

W związku z tym, że prace i badania nad biomateriałami na bazie alg są wciąż w początkowej fazie, to nadal istnieje wiele obszarów badawczych, które należy poznać. Jednym z takich zagadnień, które nadal wymaga rozpoznania, jest ocena wpływu wybranych czynników abiotycznych na właściwości biomasy powstającej z mikroalg

przydatnych do produkcji biomateriałów. Należy się zatem zastanowić nad tym, co wpływa na fakt, że algi mogą być z powodzeniem czy też z jeszcze wyższym poziomem efektywności wykorzystywane podczas produkcji biomateriałów. W rozprawie przedstawiono nowe rozwiązanie polegające na zastosowaniu biomasy pozyskanej z alg jako nowego biomateriału węglowego, który będzie mógł być zastosowany jako sorbent przy oczyszczaniu przemysłowych ścieków spożywczych. Badano zastosowanie tych ścieków (w zależności od ich składu) jako podłoża do hodowli mikroalg. Jedną z niewątpliwych korzyści wynikających ze stosowania tego rodzaju materiałów będzie ograniczenie ilości odpadów, które powstają w samym ich cyklu życiowym oraz w przemyśle spożywczym, a jeśli nawet powstają, to jednak mogą być ponownie przetworzone. Rozwiązanie przedstawionego problemu wymaga przeprowadzenia badań (w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych z wykorzystaniem „modelowych” alg). Wyniki oraz wnioski z nich wypływające zostaną dokładnie zaprezentowane w części empirycznej tej pracy.

3. ANALIZA STANU WIEDZY

3.1. Charakterystyka alg

Algi to glony mikroskopijnej wielkości. Są jednymi z najstarszych żyjących na Ziemi organizmów jednokomórkowych. Pierwsze ślady istnienia alg sięgają wstecz około półtora biliona lat jako jedne z wczesnych form życia zdolnych do fotosyntezy [12]. Nazwa „algi” wywodzi się z łac. *alage*. Na skutek nowych odkryć genetycznych i strukturalnych znajduje się ona w nieustannym rozwoju.

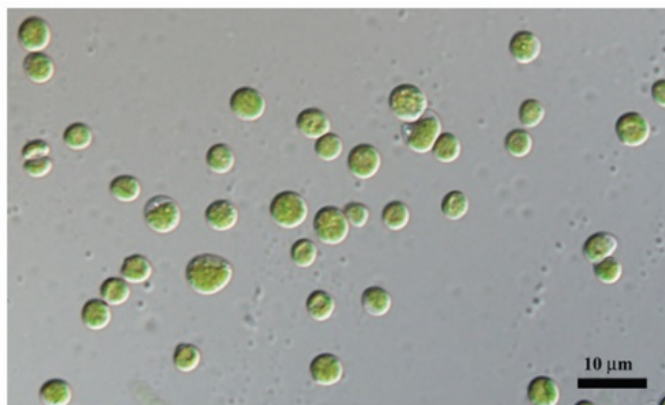
Algi należą do królestwa Prokaryota, gdzie zgrupowane zostały formy życia wyróżniające się brakiem specjalizacji morfologicznej [12, 13]. Dzięki zdolności do fotosyntezy są podobne do roślin. Wytwarzają tak samo jak rośliny identyczne substancje zapasowe i korzystają ze zbliżonych metod ochronnych. Jednak w odróżnieniu od roślin algi nie wykształciły tkanek, nie posiadają kwiatów, korzeni, łodyg, liści ani nasion [10, 13].

Ciało alg jest jednorodne i zawiera przewagę informacji genetycznej w jądrze, ponieważ jest organizmem eukariotycznym. Jądro jest oddzielone od cytoplazmy poprzez błony zwane otoczkami. W takiej postaci przypomina komórki roślin i zwierząt, w których występuje jądro i organelle [14].

W komórkach alg znajdują się barwniki pochłaniające światło na użytek fotosyntezy [15, 16]. Ilość światła, które otrzymują algi, przesądza o ich charakterystycznym zabarwieniu. Dominujący kolor komórek glonów wpływa na ich nazewnictwo w gromadach. Dlatego algi możemy podzielić na:

- zielenice – zawierające barwniki: zielony (chlorofil), żółty (ksentofil) i pomarańczowy (karoten),
- krasnorosty – zawierające barwniki: zielony (chlorofil), czerwony (fikoerytryna) i niebieski (fikocyjanina),
- brunatnice – zawierające barwniki: zielony (chlorofil), żółty (ksentofil) i brunatny (fukoksantyna) [15, 16]

Ze względu na wysoką zdolność adaptacji do zmiennych warunków środowiska i warunków hodowli najpowszechniej występującymi spośród alg są mikroalgi słodkowodne z rodzaju zielenic – *Chlorella sp.* Na rys. 1 przedstawiono przykładowe zdjęcie komórki *Chlorella sp.*



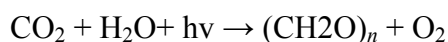
Rys. 1. Przykładowe zdjęcie komórek *Chlorella sp.* [17]

Odpowiednie sterowanie procesami w zakresie hodowli *Chlorella sp.* umożliwia uzyskanie biomasy mikroalg o określonych właściwościach oraz metabolitów o zdefiniowanym składzie, które mogą zostać zastosowane jako nowe biomateriały [18].

3.2. Znaczenie mikroalg w przyrodzie

Mikroalgi zawierają wiele cennych składników odżywczych takich, jak witaminy, aminokwasy, węglowodany, białka, lipidy oraz mikroelementy [14]. Węglowodany stanowią większość suchej masy alg, bo aż 60%. W grupie tej znajdują się następujące związki chemiczne: mukopolisacharydy (kwas hialuronowy, siarczan chondroityny), kwas alginowy i jego sole, fukany (laminaryna, fukoidyna), mannitol i sorbitol, karageniany. Białka występują w algach w ilości 7–15% ich suchej masy [13]. Są to przede wszystkim glikoproteiny i metaloproteiny. W grupie aminokwasów znajdują się: alanina, aspargina, glicyna, lizyna, seryna, izoleucyna, leucyna, metionina, fenyloalanina, treonina, tryptofan, walina. Wśród lipidów występują nienasycone kwasy tłuszczowe. Do witamin zawartych w algach zalicza się grupę B (B₁, B₂, B₅, B₆, B₁₂), a ponadto witaminy: E, C, D oraz karotenoidy. Oprócz wymienionych związków chemicznych algi zawierają mikroelementy takie, jak: cynk, miedź, brom, jod, żelazo oraz związki metaloorganiczne lub kompleksowe: magnez i mangan [10].

Dzięki zawartości w komórkach chlorofilu a mikroalgi wykazują zdolność do fotosyntezy. Barwnik ten pobiera energię promieniowania słonecznego i przekazuje ją do centrum aktywnego reakcji, podczas której woda zostaje utleniona i równocześnie następuje redukcja ditlenku węgla do węgla organicznego, co zostało przedstawione równaniem:



W trakcie takiej reakcji mikroalgi wykorzystują około 10% energii docierającego do nich światła słonecznego [14].

Mikroalgi wpływają na klimat Ziemi w efekcie dużego zużycia dwutlenku węgla i produkowania tlenu. Dotyczy to zwłaszcza mikroalg żyjących na powierzchni warstw wodnych i przy powierzchniach. Ocenia się, że blisko 50% występującego w powietrzu tlenu tworzy się w wyniku wzrostu mikroalg [14, 16]. Gdyby mikroalgi nie wykazywały działalności asymilacyjnej, to na przestrzeni ćwierć wieku ilość dwutlenku węgla w atmosferze zwiększyłaby się dwukrotnie. W efekcie nastąpiłyby zmiany klimatyczne na szeroką skalę, zwłaszcza poprzez tzw. efekt cieplarniany [19]. Dwutlenek węgla absorbuje znaczną część promieniowania słonecznego (podczerwonego), a jednocześnie hamuje energię cieplną wypromieniowaną przez naszą planetę. W dalszej kolejności doszłoby zatem do istotnego zwiększenia temperatury powietrza na Ziemi [19].

Kolejną zaletą mikroalg jako części środowiska naturalnego jest ich użyteczność w ochronie przyrody. W procesach biosorpcji i bioakumulacji służą do oczyszczania ścieków [20]. Wykorzystywane są ich zdolności do właściwości zateżnienia jonów metali o działaniu toksycznym takich, jak [20, 21]: kadm, ołów, miedź, cynk, chrom.

Mikroalgi niewątpliwie występują wśród najważniejszych form życia na Ziemi. Oprócz wykazanych zalet, jakie niosą dla środowiska naturalnego, mogą jednak stanowić zagrożenie dla całego ekosystemu [21, 22]. Zjawisko zakwitów wody spowodowane wzrostem alg stale przybiera coraz większe rozmiary. Masowy rozwój tych organizmów powoduje powstawanie kolejnych zagrożeń ekologicznych. Przede wszystkim pogorszeniu ulega jakość wody. Do tego dochodzą straty materialne wskutek osłabienia dziedzin rybołówstwa i turystyki [21, 22]. Jednym z rozwiązań problemów z nadmiernym zakwitem alg w środowisku wodnym jest ich odławianie i zagospodarowanie otrzymanej biomasy algowej np. do celów energetycznych.

3.3. Warunki efektywnego wzrostu mikroalg

Mikroalgi uważane są za najbardziej odporne organizmy na Ziemi, zdolne do wzrostu w różnych warunkach. Występują we wszystkich strefach geograficznych, w wodach słodkich i słonych, chłodnych i ciepłych [15, 23]. Zasiedlają także, chociaż w mniejszym stopniu, środowiska lądowe, gdzie pokaźnie bytują na powierzchni gleb. Żyją również w środowiskach ekstremalnych, w których woda pojawia się rzadko, nawet

w mocno zasolonych ziemiach, na śniegach, lodowcach, na gorących obszarach pustynnych i w geotermalnych gejzerach. Nie brak ich na skałach i w drzewnej korze, jak również w zdegradowanej przyrodzie, mającej stały kontakt z obfitymi zanieczyszczeniami na skutek obecności ciężkich metali [24, 25]. O tempie tego procesu i jakości ich wzrostu niezależnie od miejsca ich występowania czy hodowli decydują czynniki ekologiczne: biotyczne i abiotyczne.

3.3.1. Czynniki abiotyczne

Czynniki abiotyczne środowiska znacząco kształtują biotop i wpływają na życie mikroalg, które muszą je zaakceptować w drodze ewolucji [8, 9, 25]. Wśród cech fizycznych i chemicznych, które wpływają na wzrost mikroalg są przede wszystkim: światło, temperatura, zasolenie, stężenie substancji odżywczych, pH oraz ciśnienie atmosferyczne [24, 25, 26].

Podstawowym czynnikiem warunkującym wzrost mikroalg jest dostęp do światła a dokładniej jego barwa oraz stosunek długości okresów światła i ciemności, tzw. fotoperiod w cyklu dobowym [15, 25, 26]. W warunkach naturalnych ilość światła docierającego do powierzchniowych warstw wody jest uzależniona od pozycji słońca, przejrzystości wody, a także od jej głębokości. Mniejszy kąt padania zapewnia mniejszą utratę promieni świetlnych wywołanych odbiciem. Biologicznie czynne promieniowanie dociera w akwenach najczęściej do głębokości 10–150 m, tworząc strefę fotyczną. Wzrost mikroalg w środowisku wodnym nie jest jednakowy. Największy ich rozwój przypada na głębokość 0,5–2 m. Większość z nich umiejętnie zmienia i dostosowuje swoją barwę do warunków występujących na konkretnej głębokości i tym samym adaptuje się do różnych rodzajów promieniowania [15, 25, 26, 27]. Hodowle mikroalg prowadzone w fotobioreaktorach wymagają naświetlenia sztucznego z zachowaniem okresów światła i ciemności (tzw. fotoperiodu). W przypadku zbyt intensywnego oświetlenia dochodzi do zjawiska fotoinhibicji, które doprowadza do zahamowania wzrostu komórek mikroalg w hodowli, natomiast zbyt niska intensywność światła powoduje spowolnienie ich wzrostu. Dla komórek mikroalg najbardziej korzystny fotoperiod wynosi 16 h światła/8h ciemności [25, 26, 27].

Ilość dostarczanej energii cieplnej zmienia się w ciągu doby i w skali roku w efekcie zajmowanej pozycji słońca wobec lustra wody. Zależy naturalnie od szerokości geograficznej, w której żyją mikroalgi. Najbardziej równomierną temperaturę w całej

swojej masie wykazują wody płynące, np. rzeki, bowiem podlegają one ciągłemu mieszaniu na skutek ruchów przepływowych. Z kolei wody stojące, takie jak jeziora – o małym prądzie wody lub jego braku – cechują się wahaniem temperatury w przekroju rocznym. Poprzez podział warstw głębokich wód stojących woda przy powierzchni jest cieplejsza i mniej gęsta niż partie niższe – zaciemnione [25, 26, 27]. Dla prawidłowego wzrostu mikroalg w otwartych zbiornikach wodnych oraz fotobioreaktorach optymalna jest temperatura w granicach 20–30°C [28]. Temperatura mniejsza od 16°C powoduje spowolnienie wzrostu, zaś przekraczająca 35°C jest dla wielu odmian temperaturą letalną powodującą obumieranie komórek [15, 25, 26].

Ponadto wzrost mikroalg warunkowany jest zasoleniem środowiska, w którym żyją. Stres spowodowany obecnością soli przyczynia się do bardzo licznych zmian biochemicznych i bioenergetycznych w mikroalgach. Wywołuje bowiem zwiększenie procesów katabolicznych polimerów i tłuszczów. Powoduje zmiany podczas przenoszenia energii i zmiany w przepuszczalności błon. Pomnaża ilość energii potrzebnej do zachowania jonowej homeostazy oraz elektrochemicznych gradientów w kierunku biosyntezy związków organicznych, biorących znaczny udział w osmoregulacji i pomagających w odnowieniu struktur komórkowych [15, 27, 28].

Wartość pH ogranicza dostępność rozpuszczonych postaci węgla nieorganicznego wykorzystywanego podczas procesu fotosyntezy. Podstawowy substrat stanowi tutaj ditlenek węgla, który jest przyswajany w fazie ciemnej. Mniejsze pH wywołuje słabszą rozpuszczalność ditlenku węgla i wielokrotnie redukcję przyswajania azotu. Natomiast przy podwyższonym pH ditlenek węgla ulega przemianie w jony wodorowęglanowe, osiągalne tylko dla małej ilości gatunków alg. Wzrastające pH zmienia jony wodorowęglanowe w jony węglanowe – zupełnie nieprzyswajalne. Tlen i ditlenek węgla powinien jednak podlegać stałej kontroli, gdyż zbyt duże stężenie tlenu doprowadza do zahamowania fotosyntezy, a nadwyżka ditlenku węgla skutkuje zmianami pH i zatrzymaniem wzrostu mikroalg [15, 24, 27]. Przy wzroście gęstości hodowli mikroalg dochodzi do wzrostu pH. Doprowadzanie do hodowli wraz z powietrzem dodatkowego strumienia dwutlenku węgla umożliwia obniżenie zasadowości i sprawowanie kontroli nad tym niepożądanym zjawiskiem w odniesieniu do produkcji biomasy.

Mikroalgi mają te same podstawowe potrzeby pokarmowe, co rośliny wodne. Mogą przyswajać tylko składniki odżywcze rozpuszczone w wodzie. Komórki glonów do wzrostu potrzebują składników mineralnych, bogatych w:

- pierwiastki biogenne (O, C, N, P, S),

- makroelementy (Na, K, Mg, Cl, Ca),
- mikroelementy (Fe, Zn, Cu, Mn, B, Mo, Co).

Czynniki chemiczne oddziałujące na rozrost mikroalg sprowadzają się do wyodrębnienia strategicznych związków toksycznych [8, 9, 15, 26], takich jak: dwutlenek siarki i substancje pochodne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [15]. To także tlenki azotu, fluor, ołów, kadm oraz związki tych pierwiastków.

Bardzo ważnym czynnikiem wzrostu mikroalg jest także ich mieszanie, zapobiegające sedymentacji utrzymujące jednakowe warunki w całym zbiorniku hodowlanym. Mieszanie jest procesem zapewniającym wszystkim komórkom porównywalny dostęp do światła i pożywki w czasie prowadzenia hodowli oraz poprawę wymiany gazowej pomiędzy powietrzem a cieczą hodowlaną [28].

3.3.2. Czynniki biotyczne

Czynniki biotyczne to warunki środowiska (wszystkie organizmy żywe) oddziałujące – w sposób bezpośredni lub pośredni – na rozwój populacji mikroalg. Zachodzą między nimi wzajemne interakcje, dzięki którym mogą się popierać lub hamować w rozwoju poprzez konkurencję pokarmową, w tym drapieżnictwo i pasożytnictwo. Ponadto występuje współdziałanie z innymi organizmami i współzawodniczenie glonów o przestrzeń między sobą [15].

Mikroalgi pobierają pokarm z otoczenia, równomiernie całą swoją powierzchnią [29]. Asymilują azot w postaci azotanów i soli amonowych. Natomiast azotyny są korzystne dla wzrostu mikroalg, jeżeli są pobierane w niedużym stężeniu. Przy większym stężeniu wywołują działanie toksyczne. Fosfor asymilowany jest przez komórki mikroalg w postaci ortofosforanów. Proces pobierania związków fosforu przez mikroalgi jest uzależniony od odczynu środowiska. Za najkorzystniejsze uznano pH w przedziale 6–7 [30]. Z kolei siarka jest pobierana w formie siarczanów. Nie wykazuje ona wartości odżywczej, ale siarczki pełnią funkcję pomocniczą przy wchłanianiu krzemu [15].

Patogeny, takie jak bakterie, grzyby i wirusy, posiadają wiele struktur i właściwości fizjologiczno-biochemicznych, sprzyjających ich kolonizacji [15, 19]. Zараżają one mikroalgi w interakcjach komórkowych, wydzielając toksyczne substancje, co powoduje spowolnienie metabolizmu mikroalg i prowadzi do przebarwień i obumierania komórek. Rozwój zakażenia zależy od przytwierdzenia się patogenu do powierzchni organu, kiełkowania zarodników i tworzenia struktur zakażających oraz

wnikania do wnętrza mikroalgi i samego zjawiska kolonizacji. Zaistnienie każdego stadium wynika z licznych determinantów, lecz głównie z sekrecji enzymów i związków toksycznych [31].

Grzyby żyją tylko w otoczeniu o odczynie kwaśnym, poniżej wartości pH 6 [19]. Pasożytują na mikroalgach poprzez bezpośredni kontakt grzybni z komórkami alg. Niszczą strukturę komórki i błony cytoplazmatyczne, wpływając na zmianę ich przepuszczalności [19].

Zakażenia wirusowe wywołują mnóstwo zmian w komórkach alg. Osłabiają ich aktywność ruchową oraz zdolność do wiązania ditlenku węgla, a nawet funkcje wchłaniania pożywienia. Wpływają na zachwianie struktury chloroplastów, łącznie z transportem asymilantów. Poprzez infekcję wirusową w komórkach dochodzi do uszkodzenia budowy i przepuszczalności błon biologicznych. W miejscu zainfekowania wirusem na błonie zwykle pojawiają się pęcherzyki, co dodatkowo oddziałuje na metabolizm metabolitów zawartych w komórkach mikroalg. W cytoplazmie komórek zakażonych wirusem dostrzegalne są zmiany w postaci organelli, a nierzadko widoczny jest ich rozpad [31].

Wzajemne oddziaływania pomiędzy algami i resztą fitoplanktonu skutkuje wydzielaniem wtórnych metabolitów i odgrywa ważną rolę w środowisku. Zawartość, a głównie biomasa fitoplanktonu wykazuje istotną rolę wobec funkcjonowania sieci troficznej ekosystemów wodnych. W związku z tym kluczową adaptacją jest produkowanie aktywnych związków organicznych. Sprzyja ona bowiem osiągnięciu przez mikroalgi przewagi konkurencyjnej względem innych form życia [15, 25]. Ponadto zmiany w składzie i strukturze mikroorganizmów zależą od zawartości związków szkodliwych wpływających na konkretne jednostki w drodze ich zupełnego eliminowania, hamowania, czy też stymulowania [25].

3.4. Systemy hodowli mikroalg

Stworzenie optymalnych warunków dla wzrostu mikroalg stanowi kluczową kwestię podczas ich hodowli ukierunkowanej na pozyskiwanie biomasy. Z racji, iż organizmy te są metabolicznie plastyczne, warto zadbać o zapewnienie im sprzyjających warunków hodowli. Odpowiednia temperatura zawiesiny, intensywność naświetlania, pH, zasolenie, sposoby mieszania i prowadzenia hodowli wpływają na efekt produkcji i wysokość kosztów ponoszonych w procesie konwersji biomasy. Czynności hodowlane mogą być prowadzone w systemach otwartych oraz w kontrolowanych systemach zamkniętych [32].

3.4.1. Otwarte systemy hodowli mikroalg

Otwarte układy hodowli mikroalg (rys. 2) najczęściej zlokalizowane są „pod gołym niebem” w specjalnie przystosowanych stawach nazywanych farmami algowymi [35]. Mogą występować jako stawy naturalne (jeziora, laguny i stawy), sztuczne akweny i zbiorniki. Przeważnie wykorzystywane są płytkie stawy i sztuczne zbiorniki [5, 24, 32].

Sztuczne konstrukcje są podobne do osadników wykorzystywanych w oczyszczalniach ścieków. Zbudowane są w kształcie pętli recyrkulacyjnej, która tworzy kanał o głębokości około 0,3 m [24]. W nich odbywa się mieszanie i napowietrzanie pożywki, zapewniające przeciwdziałanie sedymentacji komórek mikroalg w cieczy hodowlanej, a ponadto dostarczanie wszystkim komórkom podobnego dostępu do światła i wartości odżywczych, unikanie termicznej stratyfikacji w zakresie hodowli i regulowanie wymiany gazowej między powietrzem a cieczą hodowlaną [33]. Rozróżnia się następujące rodzaje otwartych systemów hodowlanych [32, 33]:

- stawy okrągłe (ang. *circular ponds*), w których mieszadło ma wygląd obrotowego ramienia;
- stawy jedno- i wielokanałowe (ang. *onlong ponds*, „*raceway*”), gdzie zawieszona jest kołem łopatkowym przy zastosowaniu mieszadła śmigłowego albo strumienia powietrza, przepływając kolejno przez poziome, szeregowo połączone, wzdłużne kanały;
- stawy pochylone, wielokanałowe (ang. *sloped meandering ponds*), charakteryzujące się przepływem grawitacyjnym, w których do mieszania wykorzystywana jest pompa cyrkulacyjną.



Rys. 2. Sztuczne stawy hodowlane [34]

Hodowle otwarte mogą być lokalizowane w miejscach o odpowiednich warunkach klimatycznych, a więc temperaturze i długim okresie intensywnego promieniowania słonecznego [32, 33]. Wymagane są jednak dogodne ukształtowanie terenu i rozwinięta infrastruktura, zapewniająca łatwy dostęp do wody o pożądanych parametrach oraz CO₂. Otwarte systemy hodowlane najczęściej spotyka się w sąsiedztwie zakładów emitujących gazy spalinowe lub zakładów fermentacyjnych [33, 34]. Niestety w naszych warunkach klimatycznych charakter dobowych i rocznych zmian temperatury i nasłonecznienia przesądza o tym, że hodowla mikroalg w otwartych systemach wodnych nie przynosi oczekiwanych efektów [33, 34].

Podjmując wyzwanie prowadzenia hodowli w otwartych stawach, należy zadbać o dobór odpowiedniego gatunku, dostosowanego do lokalnych czynników klimatycznych. Hodowla tego typu w warunkach innych od lokalnych nie jest praktycznie możliwa. Wiąże się to z pobieraniem, separowaniem i selekcjonowaniem gatunków lokalnie żyjących, np. w ekstremalnych środowiskach. Mimo iż mikroalgi występują na całej planecie, to jednak wyróżniane są konkretne odmiany i szczepy w regionach rodzimych, które są przystosowane do swojego otoczenia i często posiadają unikalne właściwości, chociażby metaboliczne. Do gatunków, które mogą być hodowane w otwartych stawach, należą algi z grupy zielenic, m.in. [32, 33, 34]:

- *Chlorella protothecoides*, osiągające wysoką produktywność biomasy w warunkach heterotroficznych, kiedy pobierają glukozę lub octany jako źródła węgla bądź uzupełnienie małych ilości azotu, wykazujące 55,2% zawartości tłuszczu w komórkach; są stosowane do produkcji biopaliw i oczyszczania ścieków;
- *Dunaliella tertiolecta*, bardzo tolerancyjne na zasolenie, zaś przy małym zasoleniu i małym naświetleniu produkujące duże zawartości tłuszczów i małe ilości biomasy;
- *Nannochloropsis salina*, posiadające sporo kwasu eikozapentaenowego (EPA) i wiolaksantyny, odporne na wahania temperatury, naświetlenia i pH oraz duże zasolenie.

Wadą hodowli w systemie otwartym jest kontakt mikroalg z innymi organizmami ekosystemu. Zooplankton odżywia się glonami, a wirusy, bakterie i grzyby konkurują z komórkami mikroalg o substancje odżywcze. Występuje przy tym znaczne ryzyko zakażenia pochodzącego od drobnoustrojów [34, 35]. Wobec powyższego zachowanie optymalnych warunków hodowli w otwartych zbiornikach przysparza wielu trudności. W dodatku rodzi kolejny problem, jakim jest oddzielanie biomasy ze strumienia cieczy wykazującego niskie stężenie komórek, wpływając na wzrost kosztów produkcji biomasy [34, 35].

Hodowla mikroalg w układach otwartych jest najprostszym stosowanym rozwiązaniem technologicznym. Wiąże się przy tym ze stosunkowo niskimi kosztami budowy i eksploatacji systemów w porównaniu do zbiorników zamkniętych. Wydobywający się na skutek fotosyntezy tlen nie wywołuje problemu, jako że bezpośrednio ze zbiorników ulatnia się do atmosfery. Mimo wszystko system wykazuje dużo cech ujemnych. Głównie dotyczą one małej wydajności w uzyskiwaniu biomasy i dużego parowania wody. Ma to miejsce z reguły w trakcie zwiększonej ekspozycji na promieniowanie słoneczne. W związku z tym systemy hodowlane często są wyposażone w zestaw czujników, dzięki którym można kontrolować parametry procesu [32, 33, 34, 35].

3.4.2. Zamknięte systemy hodowli mikroalg

Kontrolowane systemy zamknięte do hodowli mikroalg noszą nazwę fotobioreaktorów (PBR – ang. *PhotoBioReactor*). Proces w tych urządzeniach polega na wykorzystaniu do budowy naczyń hodowlanych przezroczystych materiałów, ułatwiających dostęp światła. Układy mogą funkcjonować wewnątrz lub na zewnątrz budynków. Do ich oświetlenia stosuje się światło słoneczne, które w razie konieczności może być zastępowane źródłami światła sztucznego [35], ewentualnie połączenie obydwu opcji równocześnie. Inspirujące wydaje się używanie włókien optycznych do przesyłania światła słonecznego z zewnątrz do wewnątrz kultur hodowlanych usytuowanych w budynkach, co wpływa na oszczędności energetyczne [35]. Jako źródło sztucznego oświetlenia wykorzystuje się rozwiązania wolframowe oraz fluorescencyjne. Uznanie zyskuje również zastosowanie technologii LED ze względu na energooszczędność, a także możliwość emitowania fal świetlnych zbliżonych do promieniowania czynnego fotosyntetycznie. Jak wykazują badania [42], długość fali światła zyskuje szczególną wagę w odniesieniu do produkcji biomasy, ale także względem ich składu wewnętrznego (produkcja metabolitów). Istnieje również konieczność dbania o właściwą temperaturę hodowli w układach zamkniętych. W hodowlach ukierunkowanych na produkcję biomasy najbardziej optymalna temperatura zawiera się w przedziale 16–30°C [30, 35, 36]. Zwiększenie temperatury nawet o 2–4°C skutkuje stratami hodowlanymi. Przy upalnej pogodzie temperatura w zbiornikach może sięgać nawet 55°C i wówczas trzeba stosować w nich odpowiednie systemy chłodzące [36].

Przy prowadzeniu hodowli mikroalg w systemach zamkniętych, składniki pokarmowe dostarczane są w formie pożywki, której skład został opracowany przez Grobbelaara, i można opisać go następującą formułą cząsteczkową: $\text{CO}_{0.48}\text{H}_{1.83}\text{N}_{0.11}\text{P}_{0.01}$ [37].

Ważnym elementem hodowli jest również zadbanie o odpowiednie pH. Przewaga gatunków jest zdolna do rozwoju w pożywkach hodowlanych o wartości pH w zakresie 7–9.

Biorąc pod uwagę powyższe wymagania hodowli alg w zamkniętych systemach, podczas projektowania fotobioreaktorów należy dodać kilka kolejnych, kluczowych czynników, które pozwolą na zoptymalizowanie hodowli. Fotobioreaktory hodowlane powinny umożliwiać hodowlę w obrębie różnych gatunków, zespolone naświetlenie w zakresie całego obszaru hodowli oraz niezakłócony obieg tlenu i dwutlenku węgla, ograniczenie wytwarzania piany w biomasy, a opracowana konstrukcja powinna sprzyjać czyszczeniu i sterylizowaniu fotobioreaktora [38].

Na rynku dostępnych jest wiele rozwiązań o różnych rozmiarach i kształtach, które można podzielić na kolumnowe, panelowe, rurowe, spiralne oraz zbiornikowe [36, 38]. Stosowane są w nich odmienne technologie wpływające na zdolności produkcyjne biomasy.

Fotobioreaktor kolumnowy (rys. 3) tworzą pionowe rury transparentne ze szkła i tworzywa zapewniające swobodne przenikanie światła przez ściany. Dzięki aparatowi napowietrzającemu dopływający gaz przyjmuje postać małych pęcherzyków. Napowietrzanie mieszką gazów powoduje mieszanie hodowli, dostarcza dwutlenku węgla oraz sprzyja eliminowaniu tlenu będącego wytworem fotosyntezy. Kolumny znajdują najbardziej powszechne zastosowanie ze względu na prostotę w utrzymaniu, niskie koszty nabycia i dużą powierzchnię względem objętości [5, 9, 35]. Umożliwiają hodowlę na zewnątrz. Ich wadą jest m.in. skłonność do powstawania biofilmu oraz zajmowanie dużego obszaru. Utrudnienie stanowi również monitorowanie temperatury hodowli. Możliwe jest zastosowanie termostatów, lecz są one skomplikowane w użyciu i dość kosztowne [35, 36].



Rys. 3. Bioreaktor kolumnowy [37]

Biorąc pod uwagę metodę napowietrzenia, dokonuje się podziału fotobioreaktorów kolumnowych na: barbotażowe oraz *airlift*. Fotobioreaktory kolumnowe barbotażowe mają kształt cylindryczny o wysokości przynajmniej 2 razy większej niż średnica. Ich walorami są niskie koszty utrzymania, duży współczynnik powierzchni względem objętości, brak ruchomych elementów, zadowalający przepływ masy i ciepła oraz doskonałe eliminowanie tlenu. Mieszanie i rozprowadzanie dwutlenku węgla odbywa się z udziałem pęcherzyków gazu wydostających się z urządzenia napowietrzającego. Stosowaniu takiego rozwiązania na szeroką skalę, zwłaszcza względem wysokich kolumn, sprzyja używanie perforowanych tac, na których rozdzielane są skupiska pęcherzyków [5, 36]. Kolumny oświetlane są jedynie z zewnętrznego źródła.

Fotobioreaktory typu *airlift* tworzą naczynia z dwiema połączonymi strefami, z których jedna to rura (pion), do której doprowadzana jest mieszanina gazu, a druga to przewód opadowy, gdzie gaz nie dopływa. Mieszanie zachodzi w pionie na skutek przepływających pęcherzyków gazu. Odmianą fotobioreaktorów typu *airlift* są naczynia prostokątne. Cechuje je efektywniejsze mieszanie i znaczna wydajność fotosyntetyczna [38, 39].

Fotobioreaktor panelowy (rys. 4) ma kształt prostopadłościanu z ograniczoną drogą światła. Przeważnie jest skonstruowany z przezroczystych tworzyw, umożliwiających maksymalne wykorzystanie energii słonecznej, a więc szkła, pleksi, poliwęglanów. Mieszanie następuje dzięki doprowadzaniu powietrza wzdłuż perforowanej rurki [5, 9, 36, 37]. Konstrukcja fotobioreaktora pozwala na maksymalne wykorzystanie energii słonecznej, która umożliwia osiągnięcie wysokowydajnej fotosyntezy. Rozwiązanie to nie jest drogie i nie stwarza trudności podczas zabiegów czyszczących. Problemem jest jednak kontrolowanie temperatury hodowli. Produkcja tych urządzeń na dużą skalę wymaga wielu modułów panelowych oraz konstrukcji podtrzymujących [38, 39].



Rys. 4. Bioreaktor panelowy [39]

Fotobioreaktor rurowy (rys. 5) ma postać serii rurek ułożonych w poziomie, które można ze sobą łączyć. Ewentualnie rurki można ustawiać pod określonym kątem. Taka forma konstrukcji znajduje zastosowanie głównie podczas hodowli prowadzonej w środowisku zewnętrznym, kiedy ułożeniu skierowanemu do słońca sprzyja wysoki współczynnik konwersji światła. Stosowanie takiego rozwiązania konstrukcyjnego zapobiega występowaniu procesu fotooksydacji, która mogłaby osłabiać wydajność fotosyntezy [40]. Fotobioreaktory rurowe można poddawać procesowi chłodzenia poprzez spryskiwanie wodą, wkładanie do basenów, gdzie odbywa się kontrola temperatury wody regulowanie temperatury pożywki, oraz stosując częściową recyrkulację cieczy [40, 41].



Rys. 5. Bioreaktor rurowy [40]

Fotobioreaktor spiralny (rys. 6) zbudowany jest ze zwiniętych, transparentnych rurek o niewielkiej średnicy. Biomasa jest transportowana do jednostki odgazowującej przy zastosowaniu pompy odśrodkowej. Za stosowaniem takiego rozwiązania przemawiają walory w postaci utrzymywania balansu pomiędzy zapotrzebowaniem na energię a wydajnością fotosyntezy. Poza tym system taki nie wymaga wielkiej przestrzeni [41, 42, 43]. Wadą takiego rozwiązania jest utrudniona kontrola temperatury hodowli.



Rys. 6. Bioreaktor spiralny [44]

Fotobioreaktor zbiornikowy (rys. 7) jest najczęściej stosowanym systemem hodowania mikroalg. Mieszanie zachodzi w nim w sposób mechaniczny przy zastosowaniu mieszadeł o różnych wielkościach i kształtach. Ten system hodowlany posiada oświetlenie zewnętrzne, które mogą stanowić lampy fluorescencyjne oraz włókna optyczne. Za wadę tego rozwiązania uważa się niską relację powierzchni reaktora do objętości hodowli [45].



Rys. 7. Bioreaktor zbiornikowy [45]

Zaprezentowane zamknięte systemy hodowlane alg wykazują wiele zalet. Przede wszystkim dają sposobność uzyskania zbioru biomasy nawet do 13 razy większego, niż jest możliwe przy zastosowaniu układów otwartych. Wysoka produktywność jest tym bardziej ceniona, że wykazuje pokaźne wartości w przeliczeniu jednostkowym na zajmowaną powierzchnię hodowli. Dzięki temu budowa zakładu produkcyjnego nie wymaga szczególnie dużej powierzchni [35, 39, 40, 41]. Niewątpliwie do zalet fotobioreaktorów należy ich odporność na zanieczyszczenia oraz sposobność dogodnej kontroli parametrów hodowlanych. Zapewnia oszczędność wody i środków chemicznych [42, 43].

3.5. Sposoby odwadniania biomasy mikroalg

Jednym z największych problemów podczas całego procesu prowadzenia hodowli mikroalg jest separacja komórek z podłoża hodowlanego. Proces ten jest najkosztowniejszy pod względem energetycznym oraz ekonomicznym [9]. Do głównych problemów związanych z rozdzieleniem biomasy od podłoża należą [46]:

- znaczne rozcieńczenie hodowli (od 0,02% w stawach otwartych do 0,5% w bioreaktorach rurowych, co oznacza 1 tonę suchej masy alg na 200÷500 m³ podłoża),
- mikroskopijny rozmiar komórek.

W dążeniu do zredukowania kosztów pozyskiwania biomasy z mikroalg stale prowadzone są prace badawcze ukierunkowane na wyszukanie ekonomicznie korzystnych metod separacji mikrocząsteczek alg z roztworu hodowlanego na różnym poziomie. Stosowanych jest kilka sposobów, przy czym decyzja o wybraniu konkretnego zależy m.in. od stopnia technicznego opanowania metody na użytek przemysłowy. Dlatego największe uznanie zyskują obecnie techniki, które wykazały skuteczność podczas oczyszczania wody z zanieczyszczeń organicznych takie, jak [46]:

Filtracja – metoda mechanicznego oddzielenia substancji stałych (biomasy) od cieczy (podłoża hodowlanego). Jest to tania, ale trudna metoda ze względu na mikroskopijne rozmiary komórek (5–10 μm). Najczęściej w metodzie tej używa się mikrosit, filtrów tarczowych lub bębnowych, do których mogą być podłączone pompy próżniowe lub prasy. Zaletą tego typu procesu jest odzysk mikroalg o bardzo dużej gęstości. Problemem w czasie prowadzenia tego typu procesu jest zatykanie porów filtra, ale można temu zapobiec, stosując tzw. przepływ wsteczny [46].

Flotacja – metoda, w której wykorzystuje się różnicę powinowactwa powierzchni rozdzielanych komórek do pęcherzyków gazu (komórki osiadają na pęcherzykach). Metoda ta stosowana jest w przypadku dużego rozproszenia mikroalg w wodzie. Zbiory przeprowadzane są w długiej kolumnie zawierającej wodę napowietrzoną od dołu [46, 47, 48].

Sedymentacja – metoda opadania zawiesiny (biomasy) na dno naczynia hodowlanego pod wpływem działania bezwładności lub sił grawitacyjnych. Jest to tani i skuteczny sposób rozdziału biomasy od podłoża hodowlanego. Proces ten stosowany jest w przypadku glonów posiadających ciężkie, nieruchliwe komórki. Oprócz tego, że proces jest czasochłonny, wadą tego procesu jest przerywanie mieszania, które jest ważnym czynnikiem w czasie prowadzenia hodowli [46, 48, 49, 50].

Flokulacja – metoda polegająca na zlepianiu się komórek pod wpływem chemicznych flokulantów (ałun, chlorek żelaza, woda wapienna). Jednym z jej rodzajów jest autoflokulacja, która zachodzi pod wpływem niedoboru dwutlenku węgla, wysokiego pH oraz odpowiedniej zawartości ortofosforanów i wapnia [46, 47, 48, 50].

Wirowanie – metoda polega na zastosowaniu siły odśrodkowej w celu zagęszczenia hodowanej biomasy [48]. Proces uważany jest za efektywny ze względu na szybkość, prostotę oraz dużą wydajność.

Techniki membranowe – metoda, dzięki której możliwe jest usuwanie bakterii, wirusów i innych mikroorganizmów [51]. Są to procesy wysoce selektywne, nie wymagające stosowania środków chemicznych i przebiegające w cyklu zamkniętym, co zapewnia ciągłość procesu. Do odwadniania i zateżnienia mikroalg stosowane są różne techniki filtracyjne z wykorzystaniem membran zarówno hydrofobowych, jak i hydrofilowych. Na efektywność rozdziału membranowego w dużym stopniu wpływa fouling, spowodowany akumulacją mikroorganizmów na powierzchni membrany lub w jej porach, który powoduje zmniejszenie przepływu strumienia permeatu [51, 52, 53].

Wybór odpowiedniej metody odwadniania biomasy z mikroalg jest podyktowany głównie rodzajem szczepu hodowlanego oraz gęstością biomasy. W przypadku mikroalg *Chlorella sp.* korzystne jest zastosowanie kombinacji kilku metod separacji, np. sedymentacja oraz wirowanie, w celu uzyskania jak najlepszego oddzielenia biomasy od podłoża. Odseparowana wilgotna biomasa jest podatna na psucie i gnicie już w ciągu kilku godzin. Ważne jest więc, aby po oddzieleniu biomasy zastosować procesy, które pozwolą na jej przechowywanie, stabilność parametryczną oraz umożliwią zachowanie wszystkich właściwości chemicznych, fizycznych oraz biologicznych biomasy. Jednym z takich procesów może być liofilizacja. Jest to proces składający się z trzech etapów: zamrożenia, sublimacji oraz desorpcji. Istotą procesu jest suszenie zamrożonego materiału pod obniżonym ciśnieniem z zachowaniem wszystkich właściwości chemicznych produktu [46, 47, 48, 49, 55].

3.6. Metody konwersji biomasy mikroalg

W trosce o ochronę środowiska naturalnego i wynikające z niej ograniczenie emisji gazów cieplarnianych [56] opracowana została Polityka Europejskiego Zielonego Ładu (*European Green Deal*), której zadaniem jest stworzenie nowoczesnej, zasobooszczędnej gospodarki, umożliwiającej przeciwdziałanie utracie różnorodności biologicznej i zmniejszenie poziomu zanieczyszczeń oraz bardziej efektywne wykorzystanie zasobów dzięki przejściu na czystą gospodarkę o obiegu zamkniętym (GOZ) [56, 57]. W dążeniu do podnoszenia efektywności działań skierowanych na zastępowanie nieodnawialnych źródeł

energii źródłami odnawialnymi [57] wykorzystuje się m.in. technologie przetwarzania biomasy np. na nowe ekologiczne biomateriały w drodze procesów termochemicznych i biochemicznych [57, 58, 59].

3.6.1. Biochemiczna konwersja biomasy mikroalg

Biochemiczna konwersja biomasy mikroalg jest stosowana m.in. do produkcji metanu, etanolu oraz wodoru. Najbardziej rozpowszechnioną i jednocześnie przyszłościową metodą biochemicznego przetwarzania biomasy alg jest fermentacja metanowa. To złożony proces, dążący do pełnej lub częściowej mineralizacji związków organicznych. Odbywa się bez obecności tlenu przy udziale skupisk bakterii i jest związany z przyrostem biomasy [60, 61]. Konwersja biochemiczna biomasy prowadzi do uzyskania biogazu i bioetanolu [60]. Opiera się na przekształceniu związków organicznych wykazujących różny stopień utlenienia w gazowe produkty finalne, głównie metan i dwutlenek węgla, przy wytworzeniu produktów pośrednich, a więc alkoholi i kwasów tłuszczowych [60, 61].

Na przebieg fermentacji metanowej składają się cztery następujące po sobie etapy: hydroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza. Uczestniczą w niej różne grupy mikroorganizmów, np. bakterie, algi, preferujące odmienne wymagania do bytowania w środowisku. W etapie hydrolizy polisacharydy są rozkładane na cukry prostsze, lipidy na alkohole i wyższe kwasy tłuszczowe, a białka na aminokwasy. W acidogenezie dzięki bakteriom kwasogennym dochodzi do rozłożenia produktów pierwszej fazy do kwasów tłuszczowych. Podczas acetogenezy produkty pośrednie za pomocą bakterii octanogennych przekształcają się w substancje metanogenne, uczestniczące w tworzeniu kwasu octowego. Metanogeneza służy wytwarzaniu metanu z kwasu octowego z wykorzystaniem bakterii metanogennych. W całym procesie ważny jest czas wytwarzania mikroorganizmów. W pierwszych trzech etapach może on nie przekraczać kilkunastu minut w odniesieniu do rozkładu związków łatwo rozpuszczalnych, takich jak węglowodany, a dla degradacji celulozy, białka i tłuszczów potrzebne będzie kilka dni. W ostatniej fazie wymagany czas generacji bakterii metanogennych może stanowić kilkadziesiąt do kilkuset godzin [95]. Fermentacja metanowa uznawana jest za wysoce opłacalne i ekonomicznie uzasadnione rozwiązanie technologiczne. Daje bowiem możliwość wytworzenia wysokoenergetycznego biogazu o zawartości metanu około 60% [61, 62]. Ponadto powstały w trakcie procesu osad

pofermentacyjny może zostać wykorzystany w formie bezpośredniej jako nawóz roślinny lub zawrócony do systemu hodowli biomasy jako element pożywki [61, 62].

Innym rodzajem fermentacji wykorzystywanej podczas konwersji biomasy jest fermentacja alkoholowa. Drożdże *Saccharomyces cerevisiae* [13] wytwarzają enzymy, które przyczyniają się do rozkładu węglowodanów zawartych w biomacie, głównie cukrów i skrobi [63], chociaż udział tych składników w algach nie jest zadowalający. Bez udziału tlenu dochodzi do powstania alkoholu etylowego (etanolu), dwutlenku węgla i produktów dodatkowych [63]. Mikroalgi mogą być źródłem alkoholu etylowego. Pomimo znikomej zawartości cukrów i niewielkiej ilości skrobi, w dotychczasowych badaniach [63, 64, 65] dowiedziono, że zachodzi możliwość przeprowadzenia efektywnej fermentacji alkoholowej mikroalg z rodzaju *Chlorella*. Znaczna zawartość skrobi, stanowiąca ok. 37% suchej masy, pozwala na uzyskanie 65% sprawności konwersji węglowodanów do etanolu [63, 64, 65].

3.6.2. Termochemiczna konwersja biomasy mikroalg

Wykorzystanie biomasy w celach energetycznych jest jednym ze sposobów pozyskiwania zielonej energii. Termochemiczne metody przetwarzania biomasy obejmują procesy chemiczne z obróbką cieplną [66, 67]. Skoncentrowane są one na produkcji oleju, gazu oraz produktu stałego, w tym biowęgla. W nazewnictwie wyróżnia się na tej płaszczyźnie: pirolizę (odgazowanie), zgazowanie (gazyfikację) oraz spalanie [67]. Wymienione sposoby przekształcania biomasy są różne w zależności od stopnia doprowadzanej energii, jak i sposobu wykorzystania powstałych produktów. Niekiedy dla osiągnięcia założonego celu wymienione procesy technologiczne występują ze sobą wspólnie [67, 68].

3.6.2.1. Otrzymywanie biowęgla

Najstarszą metodą termicznego przetwarzania biomasy jest piroliza, której produktem stałym jest biowęgiel [68, 69]. Doskonałym surowcem do przeprowadzenia tego procesu ze względu na skład chemiczny jest biomasa mikroalg, a w szczególności gatunki: *Chlorella protothecoides*, *Chlorella vulgaris*, *Chlorella sp.*, *Nannochloropsis*, *Tetraselmis chui* [69, 71, 72]. Proces odbywa się w bardzo wysokiej temperaturze 300–900°C, bezkatalitycznie i beztlenowo [70, 72]. Zachodzą w nim współbieżne reakcje chemiczne, które warunkują strukturę molekularną otrzymanych produktów. Na końcowy skład otrzymanego w wyniku procesu pirolizy produktu oddziałują zarówno reakcje

pierwotne, jak i reakcje wtórne występujące bezpośrednio pomiędzy powstającymi cząsteczkami produktów, ewentualnie pomiędzy wolnymi rodnikami, generowanymi w trakcie termicznej obróbki biomasy [72, 73].

Reakcje pierwotne zachodzą w szybkim tempie. Towarzyszy im wysoka temperatura i obniżone ciśnienie. W atmosferze gazu obojętnego ma miejsce rozerwanie najmniej trwałych wiązań chemicznych obecnych w biomacie. W efekcie postępującej polimeryzacji i polikondensacji powstają: tlenek węgla(II) i tlenek węgla(IV), gazy niekondensujące (H_2 , CO, CH_4) i mieszaniny węglowodorów nienasyconych (C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8) oraz woda [72, 73, 74].

Fragmenty pierścieniowe poddane działaniu rodnika wodorowego lub tlenowego destylują w postaci smoły o średniej masie cząsteczkowej i znacznej zawartości tlenu ze względu na istotne stężenie rodników tlenowych. Głównie zachodzą reakcje takie, jak kraking połączeń mostkowych i alifatycznych oraz tlenowych, reakcje wodorodonorowe oraz tworzenie małych cząsteczkowych węglowodorów i wody, rekombinacja i stabilizacja rodników, jak również kopolimeryzacja z wydzieleniem wodoru i tlenków węgla [75].

Dobór warunków, w tym temperatury i czasu pozostawiania biomasy, w końcowej temperaturze wpływa na rodzaj uzyskiwanego produktu: biopaliwa, biowęgla oraz frakcji gazowej [75]. Niska temperatura procesu oraz powolne ogrzewanie biomasy powoduje powstanie produktów stałych, natomiast prowadzenie procesu w wysokiej temperaturze powoduje powstanie produktu ciekłego. Gdy zostanie zastosowana bardzo szybka piroliza w temperaturze ok. $900^{\circ}C$, otrzymamy produkt gazowy. W tym kontekście rozróżnia się trzy odmiany pirolizy [75, 76]:

Piroliza szybka – przy jednosekundowym czasie przebywania w końcowej temperaturze, w której otrzymuje się najwięcej paliw ciekłych (75%), a ponadto 13% gazu syntezowego i 12% biowęgla;

Piroliza umiarkowana – czas przebywania w temperaturze końcowej waha się w przedziale 10–20s, dając 50% biopaliwa, 30% gazu syntezowego i 20% biowęgla;

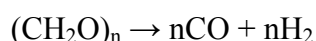
Piroliza powolna – zwana biokarbonizacją, podczas której na skutek przebywania w temperaturze końcowej przez 5–30 minut powstaje gaz syntezowy i biowęgiel w ilości po 35%, a pozostałe 30% stanowi paliwo płynne.

Wytworzona w procesie pirolizy masa karbonizatu (biowęgiel) jest jednolita i zawiera w swoim składzie duże ilości węgla pierwiastkowego [77]. Najważniejszymi parametrami, które charakteryzują właściwości biowęgla, są: skład chemiczny, stabilność, porowatość, powierzchnia właściwa, gęstość nasypowa, pH oraz pojemność

jonowymienna [77, 78]. Fizyczne i chemiczne właściwości biowęgla są związane z typem wykorzystanej do jego produkcji biomasy, warunkami produkcji oraz decydują one o przydatności do konkretnego zastosowania. Z kolei wydzielające się w trakcie procesu gazy i pary prowadzą do powstania pierwotnego systemu porów w otrzymywanym biowęgla [70, 79].

Zaletą procesu pirolizy jest łatwość przechowywania i transportowania biomasy w porównaniu z innymi metodami przetwórczymi, co istotnie obniża ponoszone koszty [70, 79]. Ponadto ograniczona zostaje redukcja zanieczyszczeń do atmosfery, które zasadniczo ujawniają się dopiero po zakończeniu procesu, jednak jest ich znacznie mniej niż w sytuacji spalania konwencjonalnego [80].

W procesie pirolizy temperatura i tempo jej przyrostu wpływają na przetwarzanie biomasy. Innym kluczowym czynnikiem oddziałującym na przebieg konwersji jest katalizator. Katalityczna piroliza w połączeniu z uwodornieniem i zastosowaniem ciśnienia atmosferycznego nosi nazwę hydrogenacji i jest skoncentrowana na pozyskaniu biopaliwa ciekłego [78, 79, 80]. Termochemiczne upłynnianie biomasy prowadzi do powstania zwiększonej ilości węglowodorów płynnych, stosownie do reakcji, która ma wymiar dwuetapowy i jest opisana wzorem:



Najpierw wytwarza się gaz wodny (syntezowy), który następnie redukuje biomase do węglowodorów płynnych:

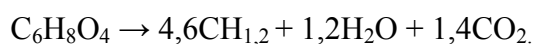


Jednak nie tylko wodór z gazu wodnego doprowadza do upłynnienia biomasy. Także tlenek węgla przy współdziałaniu soli metali alkalicznych wykazuje cechy upłynnienia węglowodanów. Produkty ciekłe pirolizy, zarówno pierwotne, jak i wtórne wymagają hydrogenacji z uwagi na znaczną zawartość tlenu, nietrwałość i wchłanianie nadmiaru wody. Uwzględnienie stopnia zmian w strukturze związków poddanych uwodornieniu pozwala na wyodrębnienie trzech procesów hydrogenacji biomasy alg [80, 81, 82]: zmodyfikowanego hydrotreatingu, hydrotreatingu częściowego oraz krakingu zeolitowego.

Hydrotreating zmodyfikowany zmniejsza w biooleju zawartość tlenu i przekształca go w korelat benzyny ciężkiej typu CH_2 . Proces przebiega w dwóch etapach, w warunkach termicznych wykazujących wartości z zakresu 250–275°C, 350–400°C przy ciśnieniu

7–20 MPa. Funkcję katalizatorów pełnią: Co/MoS, tlenki lub siarczki Ni, Co, Mo na silikazelah lub Al₂O₃. Zapotrzebowanie na wodór wynosi około 0,7 m³/kg biooleju [80, 81].

Kraking zeolitowy jest prowadzony z udziałem zeolitów, które doprowadzają do wzrostu węglowodorów aromatycznych typu CH_{1,2}. Wymagana temperatura waha się w granicach 350–600°C. Stosuje się przy tym typowy, jednofunkcyjny katalizator ZSM-5. Aktualnie trwają dalsze prace nad zastosowaniem innych katalizatorów. Reakcja przebiegu procesu konwersji biooleju poprzez jego odtlenienie, lecz bez potrzeby stosowania wodoru, ma postać:



Pozwala na uzyskanie 42% wydajności stechiometrycznej, objętościowej, ewentualnie ok. 50% wydajności energetycznej, masowej [81, 82, 83].

Przyszłość termicznej konwersji biomasy związana jest z rozwojem układów energetycznych (reaktorów). W podejmowanych przedsięwzięciach zgazowania biomasy niekonwencjonalnej znajdują zastosowanie reaktory [82, 83]:

- ze złożem stałym,
- ze złożem fluidalnym,
- strumieniowe (krzyżowo-prądowe).

W odniesieniu do małej i średniej mocy, które mają najważniejsze znaczenie dla rozwoju sektora energetyki, przeważają technologie reaktorów ze złożem stałym. Wśród nich wymienia się [83]:

- reaktory współprądowe, dolnociągowe (ang. *down draught*),
- reaktory współprądowe, dolnociągowe z otwartym rdzeniem (ang. *open core*),
- reaktory przeciwprądowe, górnociągowe (ang. *up draught*).

W układach wytwarzania energii elektrycznej najczęściej stosowanymi urządzeniami są reaktory współprądowe, dolnociągowe. W takim reaktorze biomasa i gaz przemieszczają się w tym samym kierunku w dół reaktora. W środkowej części znajduje się najważniejsza część reaktora – przewężenie konstrukcyjne. Tutaj wydobyty gaz przedostaje się przez strefę spalania w bardzo wysokiej temperaturze – nawet ponad 1000°C. Dzięki temu ilość smoły w produkowanym gazie jest relatywnie mała. Dzieje się tak dlatego, że substancje smoliste jako produkt wysokotemperaturowego spalania i zgazowania podlegają rozpadowi i utlenieniu już w samym reaktorze [79, 80, 81]. Reaktory współprądowe, dolnociągowe nie są popularne w zakresie dużych mocy z uwagi na występujące trudności eksploatacyjne. Modelowy, roczny czas pracy wynosi blisko

6000 godzin, co powoduje obniżenie efektywności ekonomicznej zgazowania biomasy [79, 80, 83].

Jeśli wilgotność stosowanej biomasy nie przekracza 50%, wówczas biomasa może być poddawana gazyfikacji w reaktorach przeciwprądowych [83, 84]. Wewnątrz reaktora odbywa się suszenie gorącym gazem, przedostającym się ku górze urządzenia. Strefa pirolizy mieści się za strefą zgazowania, wskutek czego wydobywające się substancje smoliste i gazy węglowodorowe poddawane są niedużej konwersji i zamieniają się w produkt końcowy. Stanowi to główną wadę tego typu układów [83, 84]. Rozwiązanie tego problemu polegało na wdrożeniu zmiany polegającej na podawaniu części nawilżonego wodą powietrza nad złożę biomasy – do obszaru, w którym występuje gaz przed opuszczeniem reaktora. Dzięki temu dochodzi do częściowej konwersji węglowodorów wyższych, a w efekcie do zmniejszenia zawartości smoły w gazie syntezowym [81, 82, 83, 84].

Rozwiązania o podłożu fluidalnym są odpowiednie głównie w odniesieniu do zgazowania wsadu wykazującego sporą zawartość składników mineralnych. Dzieli się je na [82, 83, 84]:

- reaktory ze złożem stacjonarnym, stosujące przedział mocy niskich i średnich (10–25 MW);
- reaktory ze złożem cyrkulującym, wykorzystujące moce średnie i duże (25–100 MW), w efekcie których zmniejszona zostaje zawartość substancji smolistych w gazie.

Reaktory fluidalne cechują się większymi spadkami ciśnienia gazu niż w zakresie złoża stałego. Proces może przebiegać przy obciążeniach pomiędzy 50–120% mocy znamionowej. Temperatura w układzie jest wyrównana i może być kontrolowana. Dla przyspieszenia reakcji przewidziana została możliwość stosowania katalizatorów w złożu. W trakcie zgazowania biomasy dochodzi także do zgazowania tworzącej się smoły i koksu [83, 84].

Reaktory strumieniowe odznaczają się najwyższą dopuszczalną temperaturą pracy, przekraczając 1200–1500°C, a przy tym najkrótszym cyklem zgazowania biomasy mikroalg. Stosowane są najczęściej do obróbki termicznej odpadów przemysłowych i komunalnych. Podstawowymi elementami reaktora jest zbiornik, który jest wyposażony w rurę wznoszącą połączoną z dyszą, która stosowana jest do mieszania stosowanego surowca [81, 82, 83, 84].

3.6.2.2. Aktywacja biowęgla

Otrzymany w wyniku procesu pirolizy biowęgiel jest materiałem, który charakteryzuje się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz niską porowatością, często niewystarczającymi do wykorzystania go w zastosowaniach praktycznych [85, 86]. Dlatego, aby poprawić jego właściwości użytkowe, należy przeprowadzić proces jego aktywacji. Znane są dwie metody aktywacji biowęgla: fizyczna i chemiczna, które różnią się między sobą parametrami procesu, rodzajem zastosowanego surowca oraz właściwościami fizyko-chemicznymi produktu końcowego [85, 86, 87].

Aktywacja fizyczna jest to proces prowadzony dwuetapowo. Na początku surowiec poddawany jest karbonizacji w temperaturze 500–900°C w atmosferze gazu obojętnego. W zakresie temperaturowym: 100–180°C z surowca usuwana jest woda, 200–500°C – usuwanie części lotnych i formowanie się pierwszej struktury biowęgla, 500–900°C – minimalny ubytek masy oraz formowanie właściwej struktury biowęgla [87, 88]. W tym etapie rozerwaniu ulegają najmniej trwale wiązania chemiczne znajdujące się w surowcu, występują procesy polimeryzacji oraz polikondensacji, w wyniku których powstaje biowęgiel o wysokiej zawartości węgla pierwiastkowego. Wydzielane są również gazy oraz para, które przyczyniają się do powstania pierwszych porów w uzyskanym produkcie. W następnym etapie prowadzona jest aktywacja przy wykorzystaniu pary wodnej lub dwutlenku węgla, co prowadzi do częściowego zgazowania produktu węglowego oraz uzyskania porów o dużej objętości [88].

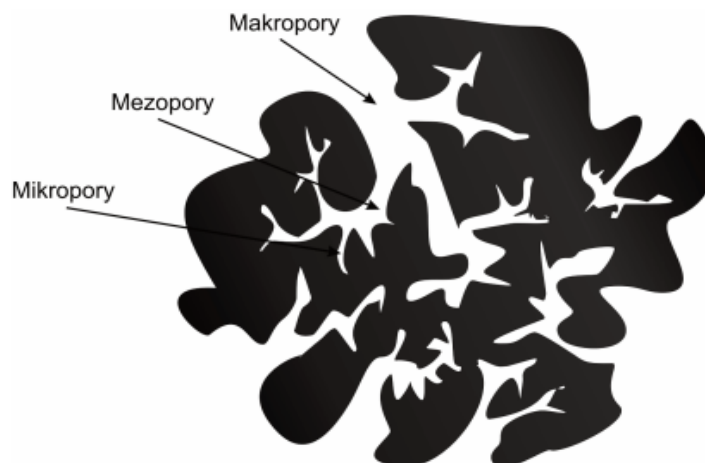
Aktywacja chemiczna jest to proces przebiegający jednoetapowo. Zastosowany surowiec przed procesem termicznym mieszany jest z odczynnikiem chemicznym, np. kwasem fosforowym, chlorkiem cynku, wodorotlenkiem sodu lub potasu w atmosferze gazu obojętnego. Końcowym etapem procesu jest wymywanie czynnika aktywującego z otrzymanego węgla aktywnego. Jest to proces bardziej kosztowny niż aktywacja fizyczna, ponieważ stosowane odczynniki aktywujące są drogie i ulegają korozji [87, 88, 89].

Węgłe aktywne przypominają swoją strukturą czysty grafit, charakteryzujący się nierównomierną lub amorficzną strukturą. Kryształy grafitu składają się z warstw połączonych ze sobą sześciokątnych pierścieni utrzymywanych przez słabe siły Van der Waalsa. Warstwy te są utrzymywane dzięki wiązaniom węglowym [89].

W uzyskanym węglu aktywnym głównym składnikiem jest węgiel pierwiastkowy stanowiący ok 95%/w/w całego materiału. Pozostałe 5% stanowią azot, siarka, wodór, tlen, a także substancje mineralne [90]. Jest to materiał charakteryzujący się rozwiniętą

strukturą wewnętrzną, zawierającą pory o różnorodnym rozmiarze, przypominające kanały o kształcie cylindrycznym lub stożkowym, a także szczeliny o nieregularnych ściankach.

Występujące w węglu aktywnym pory definiowane są zgodnie z klasyfikacją na mikropory, mezopory oraz makropory (rys. 8) [87, 88, 90].



Rys. 8. Schemat struktury biowęgla aktywnego [85]

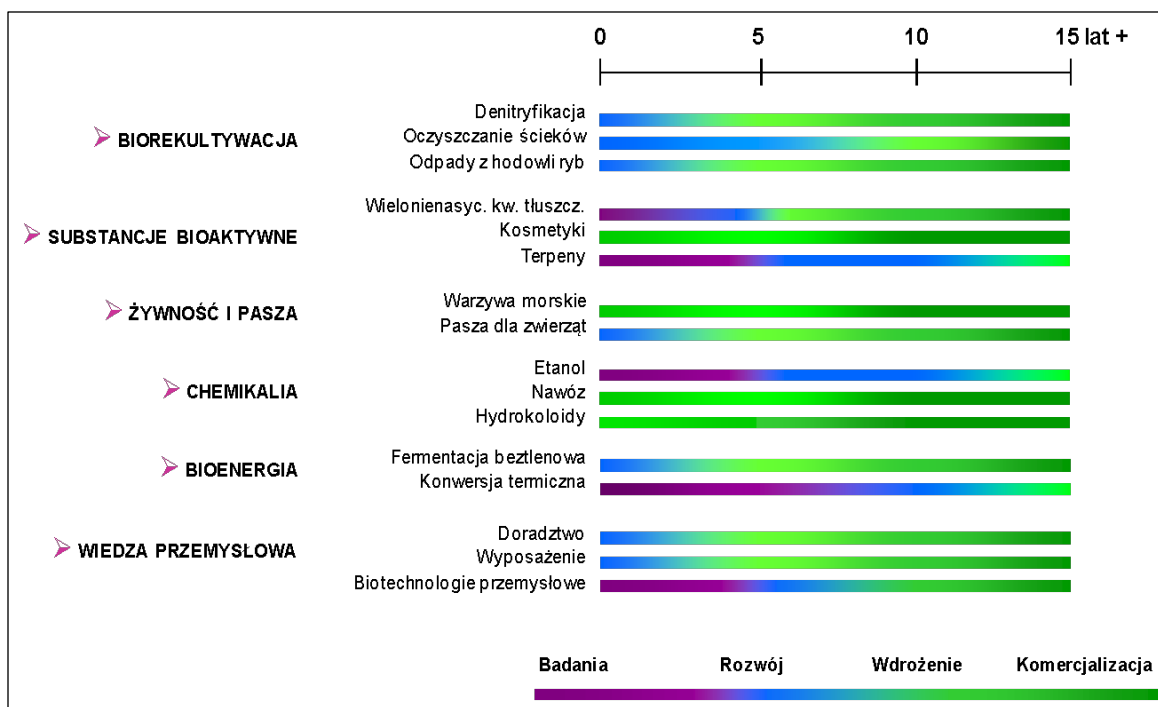
Pory o średnicy poniżej 2 nm nazywane są mikroporami i charakteryzują się najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi, a ich niewielkie rozmiary są porównywalne z rozmiarami adsorbowanych cząstek. Kolejne ze względu na wielkość są mezopory, których rozmiary wynoszą od 2 do 50 nm. Ich główną funkcją jest transport adsorbatu. Makropory są porami o rozmiarach powyżej 50 nm, ale ich jedyną rolą jest pełnienie funkcji transportowych [85].

Materiały węglowe charakteryzujące się dużą ilością mikroporów wykorzystywane są najczęściej do adsorpcji z fazy gazowej, natomiast materiały, w których przeważa obecność mezoporów i makroporów, są stosowane w sorpcji zanieczyszczeń z fazy wodnej [85, 91].

3.7. Kierunki wykorzystania biomasy mikroalg

Ilość i jakość biomasy mikroalg, uzyskanej z użyciem możliwych metod separacji, wpływa na sposób jej dalszego wykorzystania. Sukcesywny rozwój zakresu wiedzy i przeprowadzanych doświadczeń pozwoliły na zastosowanie biomasy i biowęgla z mikroalg jako nowych biomateriałów w wielu gałęziach przemysłu. Ze względu na perspektywiczny potencjał aplikacyjny biomasa oraz substancje pozyskane z mikroalg są

obiektem zainteresowania wielu ośrodków badawczych na całym świecie. O znaczeniu tej problematyki świadczy fakt, że powstają specjalne opracowania (tzw. mapy drogowe), w których są zdefiniowane podstawowe kierunki wykorzystania biomasy oraz metabolitów pozyskanych z alg. Na rys. 9 przedstawiono trendy w badaniach naukowych, prowadzonych w Europie, oraz ramy czasowe, kiedy – według prognoz – poszczególne kierunki rozwoju osiągną poziom komercjalizacji [92].



Rys. 9. Trendy w badaniach naukowych z zakresu biotechnologii alg [92]

Wśród najbardziej perspektywicznych kierunków wykorzystania biomasy mikroalg można wyróżnić: oczyszczanie ścieków przemysłowych, produkcję substancji bioaktywnych oraz wytwarzanie bioenergii (konwersja termiczna) [92].

3.7.1. Przemysłowe kierunki wykorzystania biomasy mikroalg

Aby obniżyć koszty związane z hodowlą, należy przede wszystkim uwzględnić kilka podstawowych zasad [57, 23, 93]:

- wykorzystanie wszystkich składników otrzymanej biomasy,
- zwiększenie zawartości pożądaných metabolitów w komórkach,
- zwiększenie tempa przyrostu biomasy,
- zwiększenie efektywności fotosyntezy,

- zapobieganie procesom fotoinhibicji i fotooksydacji,
- rozszerzenie tolerancji ekologicznej organizmów.

Optymalnie dobrane warunki hodowli mikroalg i metody odwadniania uzyskanej biomasy stanowią bazę do rozwijania coraz bardziej efektywnych metod jej przetwarzania oraz zagospodarowania m.in. w przemyśle energetycznym, spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym oraz w rolnictwie [93].

Przemysł energetyczny – biomasa pozyskana z hodowli mikroalg słodkowodnych może stanowić zamiennik substratów, z których pozyskiwane są paliwa alternatywne oraz biogaz. Na korzyść stosowania biomasy przemawia szybkość przeprowadzania procesu fotosyntezy oraz wysoka zawartość lipidów w komórkach. Produkcja paliwa z biomasy mikroalg odbywa się w kilku etapach. Pierwszy etap stanowi dobór odpowiedniego gatunku glonów o dużej zawartości lipidów. Kolejny etap stanowi ekstrakcja lipidów z biomasy, która jest prowadzona przy wykorzystaniu organicznych rozpuszczalników, płynów w stanie nadkrytycznym oraz ultradźwięków. Końcowy etap otrzymania biopaliwa wiąże się z przeprowadzeniem procesu transestryfikacji. W wyniku tego procesu otrzymuje się biopaliwo (biodiesel) oraz – jako produkt uboczny – glicerol. Po przeprowadzeniu procesu transestryfikacji biopaliwo poddawane jest dodatkowemu oczyszczaniu w celu usunięcia wolnych kwasów tłuszczowych, błony komórkowej oraz produktów ubocznych [94, 95].

Rolnictwo ekologiczne – w ciągu ostatnich lat można zaobserwować intensywny rozwój rolnictwa ekologicznego, którego celem jest eliminacja nawozów sztucznych oraz syntetycznych środków ochrony roślin. Biomasa pozyskana z mikroalg bogata jest w mikro- i makroelementy, kwasy tłuszczowe, aminokwasy oraz białko i może stanowić wysokowartościowy dodatek do pasz, które będą bardziej przyswajalne przez organizmy zwierzęce. Zarówno biomasa pozyskana z mikroalg, jak jej ekstrakty są wykorzystywane jako dodatek do nawozów, fizjoaktywatorów, stymulatorów wzrostu roślin oraz systemu korzeniowego jako środki ochrony roślin. Zaletą tego typu biostymulatorów jest biodegradowalność i nietoksyczność dla ludzi i zwierząt. Biomasa mikroalg znajduje również zastosowanie w nawożeniu gleby. Kompost z dodatkiem alg poprawia jej żyzność oraz pozwala na utrzymanie odpowiedniego stopnia wilgotności [57, 96].

Ochrona środowiska – biomasa z mikroalg, powstała w wyniku procesów eutrofizacji w dużych zbiornikach wodnych, z których jest regularnie usuwana, aby nie doprowadzić do deficytu tlenowego, znajduje zastosowanie w ochronie środowiska. Biomasa mikroalg pozyskana w ten sposób wykorzystywana jest m.in. w procesach

biosorpcji i bioakumulacji przy zateżaniu jonów metali, działających toksycznie, oraz przy oczyszczaniu ścieków ze związków biogenych. Mikroalgi cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem również dlatego, że odznaczają się cenną własnością pochłaniania tlenków azotu i węgla z wydzielaniem czystego tlenu i azotu oraz przydatnych produktów ubocznych. Biologiczna sekwestracja CO₂ przez algi polega na przekształceniu CO₂ w jedną z form biomasy. Do wytworzenia 1 kg s.m. mikroalg potrzeba ok. 2 kg CO₂, stąd na świecie obserwuje się ogromne zainteresowanie wykorzystaniem mikroglonów do obniżenia emisji zanieczyszczeń, pochodzących m.in. z kotłowni opalanych węglem czy fabryk [57]. W procesie sekwestracji energia biomasy zostaje odzyskana na drodze spalania i może zostać wykorzystana do produkcji biopaliwa oraz wytworzenia nośników energii, takich jak metan i wodór [57, 97].

Przemysł spożywczy – pierwsze zastosowanie alg opisywane w literaturze [35, 37] dotyczy żywności. Do celów żywieniowych wykorzystuje się zarówno mikro-, jak i makroalgi, na bazie których wytwarzane są między innymi suplementy diety oraz dodatki do żywności (stabilizatory, emulsyfikatory, zagęstniki, czynniki wiążące wodę, substancje żelujące). Algi jako żywność cenione są za wysoką zawartość witamin (A, B1, B2, B6, C), składników mineralnych (jod, potas, żelazo, magnez, wapń) oraz wielonasyconych kwasów tłuszczowych (omega-3 i omega-6) [57, 98].

Przemysł kosmetyczny – w kosmetyce szerokie zastosowanie mają algi morskie, które w swoim składzie zawierają kwas alginowy, pełniący funkcję emulgatora (dodatek do żeli pod prysznic, szamponów czy past do zębów). Ponadto kwas alginowy ma działanie nawilżające i ochronne. Cennymi składnikami, zawartymi w komórkach alg, są polisacharydy (kwas hialuronowy) oraz D-mannitol i sorbitol (alkohole hydroksylowe), które odżywiają i nawilżają skórę oraz regulują zachodzące w niej naturalnie procesy. Istotnym składnikiem alg są nienasycone kwasy tłuszczowe (arachidonowy, eikozapentaenowy, linolowy i gamma-linolenowy), które stymulują odbudowę i ochronę naskórka, łagodzą podrażnienia, a także działają antyalergicznie i przeciwzapalnie [57, 99].

Przemysł farmaceutyczny – z alg otrzymuje się wiele preparatów, które są wykorzystywane w farmaceutyce. Preparaty te likwidują obrzęki i stany zapalne, wzmacniają naczynia włosowate oraz regulują pH skóry. Ekstrakty z niektórych glonów zawierają składniki chemiczne o działaniu przeciwalergicznym, przeciwzapalnym, przeciwstresowym, antybiotycznym, detoksykacyjnym i przeciwzakrzepowym. W ekstraktach z glonów znajdują się substancje biologicznie aktywne, które łatwo przenikają przez powierzchniową warstwę skóry do jej głębszych warstw, głównie naczyń

krwionośnych i w ten sposób oddziałują na procesy fizjologiczno-metaboliczne całego organizmu. Takim przykładem są metabolity alg o właściwościach cytostatycznych (np. laksafycyna, scytofycyna, tantazolina, niektóre glikoproteiny sulfonowane i inne związki o działaniu przeciwnowotworowym) [57]. Niektóre gatunki alg zawierają glikoproteiny o działaniu przeciwzapalnym, antybiotycznym, aktywującym procesy immunologiczne, obniżającym ciśnienie krwi i poziom cholesterolu oraz łagodzącym negatywne skutki działania nadmiaru promieniowania ultrafioletowego [57, 100].

Biomasa uzyskana z hodowli mikroalg stanowi również potencjalny surowiec do wytwarzania nowych bioproduktów użytkowych. Przykładem jest możliwość wytworzenia z biomasy alg biowęgla, który dzięki swoim właściwościom sorpcyjnym może znaleźć zastosowanie przy usuwaniu zanieczyszczeń ze ścieków przemysłowych, metali ciężki z wód, a także z gleby [57].

3.7.2. Biomasa mikroalg jako materiał sorpcyjny

Proces sorpcji polega na pochłanianiu jednej substancji (np. gazów, par substancji stałych, par cieczy, a także ciał, które są rozpuszczane w cieczach), która zwana jest sorbatem przez inną substancję zwaną sorbentem. W oparciu o przegląd literatury można stwierdzić, że mikroalgi oraz materiały z nich wytworzone są uważane za niezwykle efektywny materiał sorpcyjny, zarówno w zakresie gazów, jak i par cieczy czy też par ciał stałych. Zgodnie z literaturą przedmiotu można wskazać wiele przykładów ich wykorzystywania [75, 101]. Biomasa pochodząca z mikroalg w procesach sorpcji jest stosowana coraz powszechniej i efektywniej. Wraz z coraz szerszym zakresem badań w tym obszarze zwiększa się skala praktycznego zastosowania. Proces sorpcji można prowadzić w sposób statyczny, dynamiczny albo półciągły. W ramach sorpcji statycznej oraz ciągłej sorbent (np. biomasa mikroalg lub materiał jej przetworzenia) jest mieszana bezpośrednio z oczyszczanym roztworem w specjalistycznych mieszalnikach, a po pewnym czasie jest ona oddzielana od całości opisywanej mieszaniny reakcyjnej przy pomocy filtracji [102]. Następną fazą jest w tym przypadku regeneracja sorbenta, a zatem desorpcja zanieczyszczeń kolejnym roztworem. Sorpcja mająca charakter półciągłej jest przeprowadzana w kolumnach, jednocześnie wykorzystując stałe albo nieruchome złoża kontaktowe zawierające sorbent aktywny [75, 102]. Nagły wzrost poziomu stężenia zanieczyszczeń pochodzący w wycieku z kolumny wprost wskazuje na pełne wysycenie

złoża, a także na potrzebę zastosowania wymiany albo regeneracji sorbenta za pomocą roztworu elucyjnego [75, 102].

Podkreślić również należy, że wydajność procesu sorpcji uzależniona jest zarówno od odpowiednich właściwości sorbentu, jak i od warunków przeprowadzania procesu (to jest temperatury, stężenia sorbentu, stężenia początkowego zanieczyszczeń znajdujących się w roztworze, poziomu pH). Podstawowym parametrem procesowym posiadającym zdecydowanie największy wpływ na omawiane zjawisko jest poziom pH roztworu. Ma ono decydujące znaczenie dla ilości dostępnych grup o charakterze funkcyjnym na powierzchni danego sorbentu, jak też wpływ na procesy, które zachodzą w roztworze (procesy hydrolizy, reakcji redoks, precypitacji, kompleksowania poprzez organiczne albo nieorganiczne ligandy) [102, 103].

Jednym z powszechnie stosowanych przykładów, gdzie w celach sorpcyjnych wykorzystuje się biomasę mikroalg, jest problematyka oczyszczania ścieków i wychwytywania z nich jonów metali ciężkich. Zgodnie z literaturą przedmiotu przetworzona biomasa odpowiada jedynie za sorpcję jonów metali ciężkich, takich jak chrom, natomiast biomasa jest zdolna również do realizowania tak zwanej bioakumulacji [102]. Cały mechanizm procesu sorpcji posiada charakter bierny, a także nie podlega jakiegokolwiek kontroli pod względem metabolizmu komórkowego. Oparty jest na kontakcie danego ciała stałego (dotyczy to powierzchni sorbenta) z cieczą (czyli w tym przypadku oczyszczanym roztworem), stąd proces ten przypomina klasyczne procesy wymiany jonowej [102, 103].

Dla potrzeb zwiększenia ogólnego poziomu sprawności usuwania różnego rodzaju metali, zdecydowanego poprawienia mechanicznej wytrzymałości biomasy (na przykład z alg) bądź ułatwienia jej wyróżnienia zaraz po zakończeniu całego procesu oczyszczania ścieków liczni naukowcy zdecydowali się dodatkowo na przeprowadzenie procedury unieruchomienia (tak zwanej immobilizacji) sorbenta [103, 104]. Proces immobilizacji biomasy z mikroalg na nierozpuszczalnym w środowisku wodnym nośniku poprawia ogólną wytrzymałość o charakterze mechanicznym oraz poprawia warunki przeprowadzania tak zwanej sedymentacji, jak również podnosi efektywność jej oddziaływania dzięki rozwinięciu powierzchni oraz ułatwieniu dostępu do poszczególnych grup funkcyjnych sorbentu adsorbowanym cząsteczkom [104].

Wiele badań laboratoryjnych wykazało, że niektóre z mikroalg mogą wykazywać duże zdolności dotyczące wiązania w nich jonów chromu (i innych metali ciężkich) [103]. Do powyższej kategorii biosorbentów zaliczyć można przede wszystkim: *Ceramium*

virgatum, *Chlorella Vulgaris*, *Ecklonia*, *Chlorella miniata*, *Laminaria japonica*, *Sargassum sp.*, *Spirogyra*, *Oedogonium matei*, *Spirogyra spp.*, czy też *Spirulina platensis* [103, 104].

Wyraźnie należy jednak zaznaczyć, że biomasa mikroalg stosowana jest do sorpcji nie tylko cieczy, ale i gazów. W literaturze dostępne są doniesienia dotyczące możliwości wykorzystywania mikroalg w procesie uzdatniania biogazu. Poprzez zastosowanie możliwości sorpcyjnych *Methanobacterium thermoautotrophicum* możliwe jest podniesienie zawartości metanu w biogazie z poziomu 60% do aż 96%. Tak zwana konwersja fotosyntetyczna opiera się na zdolności eukariotycznych poszczególnych mikroalg do przeprowadzania konwersji dwutlenku węgla, który jest zawarty w biogazie na tak zwaną biomasę mikroalgową za pomocą elektronów uwalnianych w czasie fotolizy wody [105]. W dotychczasowych pracach naukowych, które obejmują analizy dotyczące konwersji fotosyntetycznej, wykorzystywane były następujące rodzaje mikroalg: *Chlorella*, *Spirulina* oraz *Arthrospira*. Wielkość zasymilowanego dwutlenku węgla uzależniona jest od parametrów procesu, a także typu wykorzystywanych mikroalg. Gatunek alg *Nannochloropsis gaditana* w praktyce asymiluje dwa razy więcej dwutlenku węgla aniżeli *Chlorella vulgaris* [105].

Innym przykładem może być zastosowanie jako sorbentu biowęglu wytworzonego z biomasy mikroalg. Tak wytworzony materiał sorpcyjny ma znaczenie dla procesów związanych z kompostowaniem. W zależności od właściwości biowęglu może pełnić funkcje funkcjonalnego materiału lub czynnika strukturotwórczego. Zgodnie z danymi literaturowymi, z uwagi na liczne korzystne właściwości o charakterze fizyko-chemicznym (w tym sorpcyjne), biowęgiel może być zastosowany w procesie kompostowania jako funkcjonalny dodatek do mieszanek kompostowych albo gotowych kompostów, nadając im odmienne, zupełnie nowe właściwości [106, 107]. Zależnie od składu chemicznego oraz właściwości o charakterze fizyko-chemicznym biowęglu dodawany do mieszanek kompostowych w szczególności podnosi ich początkową porowatość powietrzną, wiąże nadmiar wody, a także dostarcza związków odżywczych oraz mikroelementów. Poprzez to w czasie kompostowania możliwe jest zapewnianie właściwych parametrów warunkujących odpowiedni przebieg procesu kompostowania [106, 107].

Uzyskiwane komposty, w których jednym ze składników jest właśnie biowęgiel, mogą posiadać dodatkowe właściwości o charakterze funkcjonalnym, takie jak polepszone właściwości sorpcyjne, podniesiony poziom retencji składników odżywczych, podniesioną pojemność wodną [106, 107].

4. CEL PRACY

Na podstawie analizy stanu wiedzy dotyczącej hodowli mikroalg, metod konwersji uzyskanej biomasy, procesów sorpcji i kierunków zagospodarowania biomasy oraz przeprowadzonych badań wstępnych sformułowano cele pracy:

- Opracowanie metodyki badania wpływu czynników abiotycznych (składu podłoża, oświetlenia, temperatury) na przyrost biomasy mikroalg i jej właściwości.
- Opracowanie metody hodowli mikroalg o właściwościach przydatnych do wytwarzania biowęgla sorpcyjnych.
- Opracowanie metody wytwarzania złoża sorpcyjnych na bazie biowęgla z biomasy mikroalg.
- Analiza praktycznej przydatności biomasy mikroalg i jej produktów do wytwarzania biomateriałów sorpcyjnych

Weryfikacja postawionych celów wymagała przeprowadzenia cyklu prac badawczych obejmujących:

- Badanie wpływu czynników abiotycznych na przyrost biomasy mikroalg.
- Badania możliwości wykorzystania biomasy mikroalg do wytwarzania materiałów sorpcyjnych.
- Badania zastosowania biowęgla w procesie oczyszczania cieczy użytkowych.

5. MATERIAŁY I METODY BADAŃ

5.1. Materiały i obiekty badań

5.1.1. Inokulum kultury mikroalg

Laboratoryjne hodowle, których celem była produkcja biomasy, zostały zaszczerpione przez mikroalgi z gromady Zielenic: *Chlorella sp.* (97% populacji), pochodzące z gromady Trebouxiophyceae. Inokulum kultury *Chlorella sp.* pochodziło z Kolekcji Kultur Glonów Bałtyckich (Uniwersytet Gdański, Instytut Oceanografii w Gdyni) i zostało pozyskane z Zatoki Gdańskiej. Przy doborze gatunku uwzględniono szybkość namnażania komórek oraz odporność na zanieczyszczenia z podłoża hodowlanego [107, 108].

5.1.2. Podłoże hodowlane

Do przygotowania hodowli mikroalg *Chlorella sp.* wykorzystano dwa rodzaje podłoży. Pierwsze z podłoży stanowił roztwór standardowej pożywki syntetycznej BG-11 *Medium for Blue Green Alga* [109], której skład jakościowo-ilościowy przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Tab. 1. Skład roztworu pożywki standardowej (pożywka BG-11) [109]

<i>Lp.</i>	<i>Nazwa związku chemicznego</i>	<i>Zawartość g/dm³</i>
Roztwór 1	Azotan sodu (NaNO ₃)	15,0
Roztwór 2	Fosforan potasu (K ₂ HPO ₄)	4,0
Roztwór 3	Siarczan magnezu (VI), 7-hydrat (MgSO ₄ 7H ₂ O)	7,5
Roztwór 4	Chlorek wapnia, 2-hydrat (CaCl ₂ 2H ₂ O)	3,6
Roztwór 5	Kwas cytrynowy	0,60
Roztwór 6	Cytrynian żelazowo-amonowy	0,60
Roztwór 7	Wersenian di-sodu, 2-hydrat (EDTA, sól sodowa)	0,1
Roztwór 8	Węglan sodu (Na ₂ CO ₃)	2,0
Roztwór 9	Kwas borowy (H ₃ BO ₃)	2,86
	Chlorek manganu (II), 4-hydrat (MnCl ₂ 4H ₂ O)	1,81
	Siarczan cynku (II), 7-hydrat (ZnSO ₄ 7H ₂ O)	0,22
	Molibdenian sodu, 2-hydrat (Na ₂ MoO ₄ 2H ₂ O)	0,39
	Siarczan miedzi (II), 5-hydrat (CuSO ₄ 5H ₂ O)	0,008
	Azotan kobaltu, 6-hydrat (Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O)	0,05

Tab. 2. Dawkowanie roztworu pożywki standardowej (pożywka BG-11) [109]

<i>Lp.</i>	<i>Nazwa związku chemicznego</i>	<i>Zawartość cm³</i>
1	Roztwór 1 (tabela 1)	100
2	Roztwór 2–8 (tabela 1)	10
3	Roztwór 9 (tabela 1)	1

Drugi rodzaj podłoża stanowiły surowe rzeczywiste ścieki mleczarskie, pochodzące z lokalnego zakładu mleczarskiego. Charakterystyka ścieków została przedstawiona w tabeli 3.

Tab. 3. Charakterystyka ścieków mleczarskich stosowanych jako podłoże hodowlane

<i>Parametr</i>	<i>Wartość</i>
pH	7,31
Azot ogólny [mg/dm ³]	64,2
Fosfor ogólny [mg/dm ³]	19,7
ChZT [mg/dm ³]	4040
Tłuszcz [%]	0,02
Białko [%]	0,05
Laktoza [%]	0,07

5.2. Metody hodowli mikroalg

W trakcie prowadzonych eksperymentów badano wpływ czynników abiotycznych (temperatury, światła i składu podłoża) na przyrost biomasy mikroalg. Podczas badania wpływu temperatury i składu podłoża hodowlę mikroalg prowadzono w reaktorach laboratoryjnych, natomiast badanie wpływu światła wymagało przygotowania stanowiska badawczego wyposażonego w kolby miarowe. W celu zabezpieczenia hodowli przed zakażeniami mikrobiologicznymi wszystkie naczynia szklane przed rozpoczęciem hodowli poddawano procesowi sterylizacji w autoklawie parowym ASL 80 m firmy SMS w temperaturze 121°C w czasie 20 minut.

5.2.1. Hodowla w reaktorach cylindrycznych

Hodowle mikroalg prowadzono w szklanych cylindrycznych reaktorach firmy VWR, o pojemności całkowitej 3 dm³ (rys. 10), wykonanych ze szkła borokrzemianowego. Reaktory wyposażone były w płaszcz grzejny, zawór spustowy, pokrywę z dwoma

króćcami wlotowymi, oraz mieszadło mechaniczne zakończone końcówką (typu kotwica), które zapewniało utrzymanie komórek mikroalg w zawiesinie, ich przepływ do najlepiej oświetlonych obszarów reaktora, transport CO₂, oraz maksymalną dostępność do składników pokarmowych.

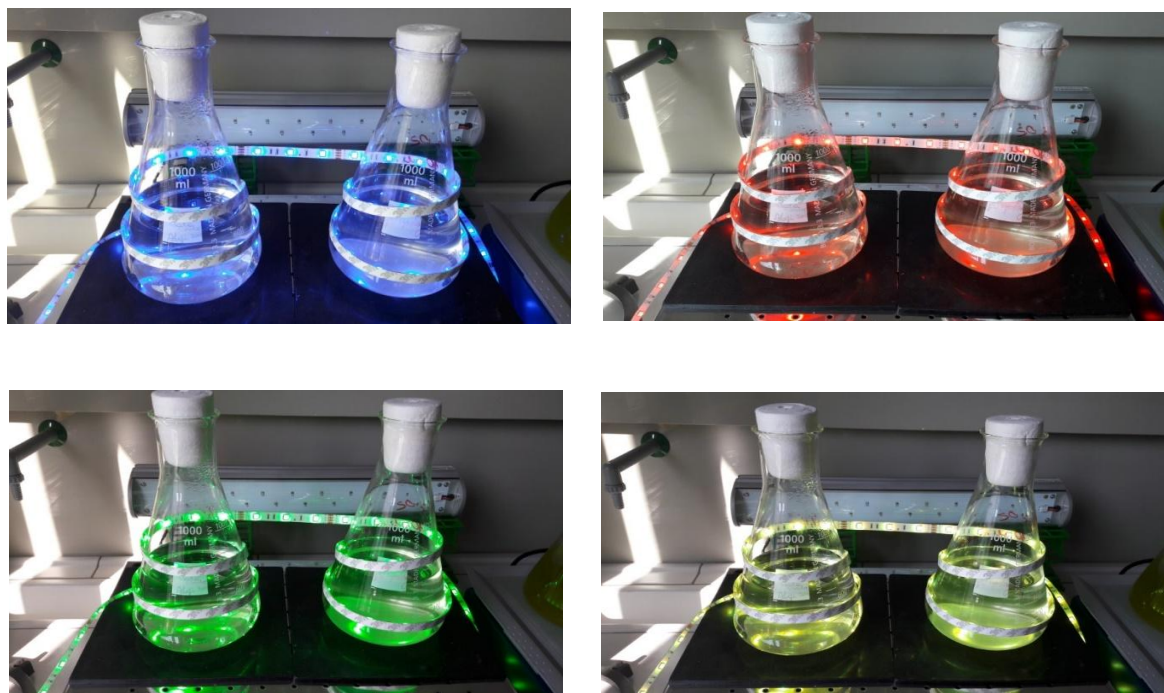


Rys. 10. Stanowisko laboratoryjne do prowadzenia hodowli alg w reaktorach cylindrycznych

Wymiana gazowa pomiędzy otoczeniem a hodowlą była zapewniona poprzez zastosowanie jednorazowych korków celulozowych. Hodowle doświetlano lampami LED firmy Neonica Growy LED 118, przeznaczonymi do intensywnej uprawy roślin, światłem o długości fali ok. 420–480 nm oraz 630–690 nm. Hodowle prowadzono w warunkach fotoperiodu (16 h – faza światła, 8 h – faza ciemności) w temperaturze 26, 28 oraz 30°C. Podłoże hodowlane stanowiły wodny roztwór pożywki syntetycznej BG-11 Medium For Blue Green Algae oraz surowe rzeczywiste ścieki mleczarskie.

5.2.2. Hodowla w kolbach miarowych

Hodowle w szklanych kolbach miarowych o objętości czynnej 700 cm³, wykonanych ze szkła borokrzemowego, prowadzono na wytrząsarkach laboratoryjnych firmy Heidolph Unimax 2010. Wymiana gazowa pomiędzy otoczeniem a hodowlą była zapewniona przez zastosowanie jednorazowych korków celulozowych. Eksperyment prowadzono w systemie pracy okresowej przez 25 dni, stosując mieszanie z prędkością 160 rpm. Do zainicjowania hodowli stosowano zawiesinę mikroalg w roztworze wodnym w ilości 15 cm³. Podłoże hodowlane stanowił wodny roztwór pożywki syntetycznej BG-11 *Medium for Blue Green Algae*. Hodowle prowadzono w warunkach dobowego oddziaływania światła tzw. fotoperiodu (16 h – faza światła, 8 h – faza ciemności) w temperaturze pokojowej. Do oświetlenia hodowli zastosowano taśmy LED, składające się z diod umieszczonych w odstępach 3 cm. Do naświetlania wykorzystano barwę światła: niebieską (452 nm), czerwoną (690 nm), zieloną (520 nm) i żółtą (570 nm) (rys. 11).



Rys. 11. Hodowla mikroalg *Chlorella sp.* w kolbach miarowych oświetlana różnymi barwami światła

Przed rozpoczęciem hodowli każda z kolb została owinięta taśmą LED oraz szczelnie zabezpieczona folią aluminiową, aby wyeliminować wpływ czynników zewnętrznych (dodatkowe oświetlenie naturalne) na produkcję biomasy mikroalg (rys. 12).



Rys. 12. Stanowisko badawcze do hodowli mikroalg oświetlane różnymi barwami światła

5.3. Metody oceny przyrostu biomasy mikroalg

5.3.1. Metoda wagowa

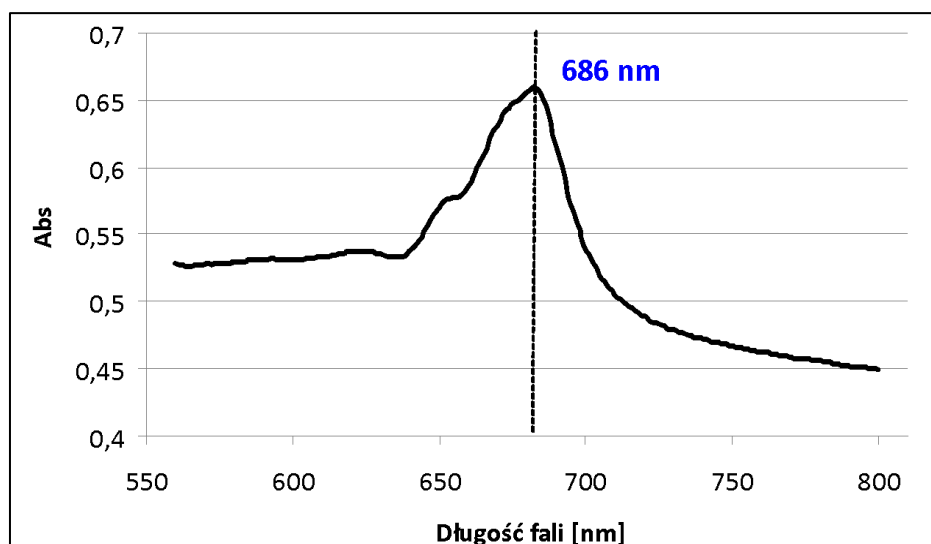
Metoda wagowa stosowana była do oceny wydajności hodowli oraz wyznaczenia dobowych przyrostów biomasy mikroalg *Chlorella sp.*

Próbki zawiesiny mikroalg o objętości 5 cm³ umieszczano na jednorazowych szalkach aluminiowych i wstawiano do wagosuszarki firmy Radwag. Zakończenie procesu suszenia w temperaturze 105± 1°C odbywało się automatycznie w przypadku braku zmiany masy 0,001 g w przedziale 60 s. Na podstawie wyników suchej masy obliczono efektywności przyrostu biomasy na 1 dm³ hodowli.

5.3.2. Metoda spektrofotometryczna

Metodę spektrofotometryczną (OD – ang. *Optical Density*) stosowano do oceny efektywności namnażania biomasy mikroalg *Chlorella sp.* w poszczególnych hodowlach.

Próbki do badań o objętości 4 cm³ pobierano z naczyń hodowlanych bezpośrednio przed pomiarem i umieszczano w kuwetach (droga optyczna 10 mm). Jako ciecz odniesienia stosowano wodę destylowaną. Do badań wykorzystano spektrofotometr UV-VIS firmy Hach Lange DR 6000. Optymalna długość fali dla chlorofilu wynosiła 686 nm (rys. 13).



Rys. 13. Widmo przeglądowe UV-VIS dla chlorofilu

5.3.3. Analiza zawartości związków biogenych w podłożu hodowlanym

Efektywność przyrostu biomasy mikroalg oceniano na podstawie zmian stężenia związków biogenych w podłożu hodowlanym (azotu ogólnego, fosforu ogólnego) oraz pH. Bezpośrednio przed przystąpieniem do oznaczeń pobierano próbki. Zawiesinę alg poddawano filtracji za pomocą sączka bibułowego (0,17 mm, 75 g/mm²) do uzyskania klarownych, bezbarwnych roztworów.

5.3.3.1. Oznaczanie zawartości azotu ogólnego i fosforu ogólnego

Na podstawie zmian zawartości substancji biogenych w podłożu hodowlanym oceniano przyswajalność składników pokarmowych przez mikroalgi. Za pomocą testów kuwetowych firmy Hach Lange (fiolki z gotowymi zestawami odczynników chemicznych, przeznaczonymi do pomiaru określonych parametrów) i spektrofotometru UV-VIS DR 6000 firmy Hach Lange oznaczano parametry zamieszczone w tabeli 4.

Tab. 4. Wykaz parametrów oznaczanych za pomocą testów kuwetowych w hodowli mikroalg

Lp.	Oznaczany parametr	Zakres pomiarowy mg/dm ³	Test kuwetowy	Metoda/norma	Długość fali nm
1	Azot ogólny [mg/dm ³]	20÷100	LCK 338	EN-ISO 11905-1	345
		1÷16	LCK 138		
2	Fosfor ogólny [mg/dm ³]	0,5÷5,0	LCK 348	EN ISO 6878-1 DIN 38405	880
		0,05÷1,5	LCK 349		
		2÷20	LCK 350		

Spektrofotometr UV-VIS wyposażony był w moduł RFID do identyfikacji testów kuwetowych oraz oprogramowanie LINK2SC. Odczyty wyników pomiarów zapisywane były w pamięci aparatu przy 10 różnych pozycjach fiolki podczas obrotu. Wartości skrajne były odrzucane przez oprogramowanie, a z pozostałych obliczana była wartość średnia. Wybór długości fali dokonywany był automatycznie w zakresie 190–1100 nm (dokładność ± 1 nm, rozdzielczość $\pm 0,1$ nm). Spektrum od 320 do 1100 nm było pokrywane przez lampę halogenową, natomiast światło w spektrum ultrafioletowym (od 190 do 360 nm) wytwarzane było przez lampę deuterową. Jako wynik wartości poszczególnych cech fizykochemicznych podawano średnią arytmetyczną z trzech niezależnych pomiarów.

5.3.3.2. Oznaczanie pH roztworu

Pomiary pH przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 10523:2012 przy zastosowaniu miernika Seven Multi firmy Mettler Toledo.

5.3.4. Obserwacje mikroskopowe

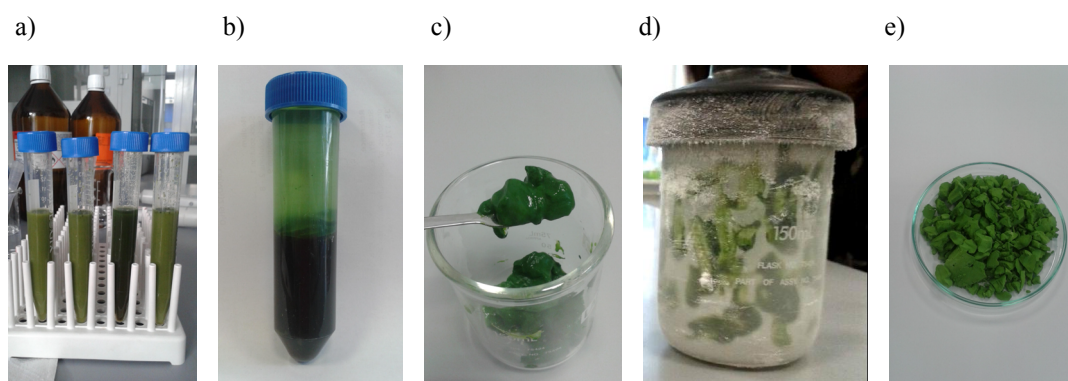
Oceny czystości hodowli mikroalg pod kątem rozwoju innych mikroorganizmów, np. sinic, dokonywano przy wykorzystaniu mikroskopu biologicznego MK 358 firmy Opta-Tech, wyposażonego w kamerę cyfrową Opta-Tech 3MP, obiektyw semi-plan 40x, głowicę trino z okularami WF-10x/20 oraz oświetlenie diodowe LED 3W.

Do obserwacji struktury zliofilizowanej biomasy mikroalg wykorzystywano mikroskop cyfrowy VHX-6000 firmy Keyence. Mikroskop jest wyposażony w silnik przetwarzania obrazu, synchroniczne sterowanie kamerą oraz mechanizm przesuwania pikseli, umożliwiający szybką kompozycję głębi, HDR. Urządzenie jest wyposażone w obiektyw VH-00R/Z00T, umożliwiający powiększenie od 0,1x do 100x, rejestrację 3D.

5.4. Metoda odwadniania biomasy mikroalg

W celu odseparowania biomasy mikroalg od podłoża hodowlanego stosowano procesy: sedymentacji, wirowania, zamrażania i liofilizacji (rys. 14). Biomasa mikroalg, oddzielona od podłoża pod wpływem sił grawitacji, była poddawana działaniu sił odśrodkowych z wykorzystaniem wirówki Centrifuge 5430 firmy Eppendorf wyposażonej w 6-miejscowy rotor FA-45-30-11 z prędkością 8 000 rpm w czasie 10 min. Odwirowaną biomasę zamrażano z wykorzystaniem ciekłego azotu. W celu usunięcia pozostałości wody

proawodno proces liofilizacji w temperaturze -80°C pod obniżonym ciśnieniem poniżej 10 Pa i przy zastosowaniu aparatu FreeZone 2.5 plus firmy *Lobconco*.

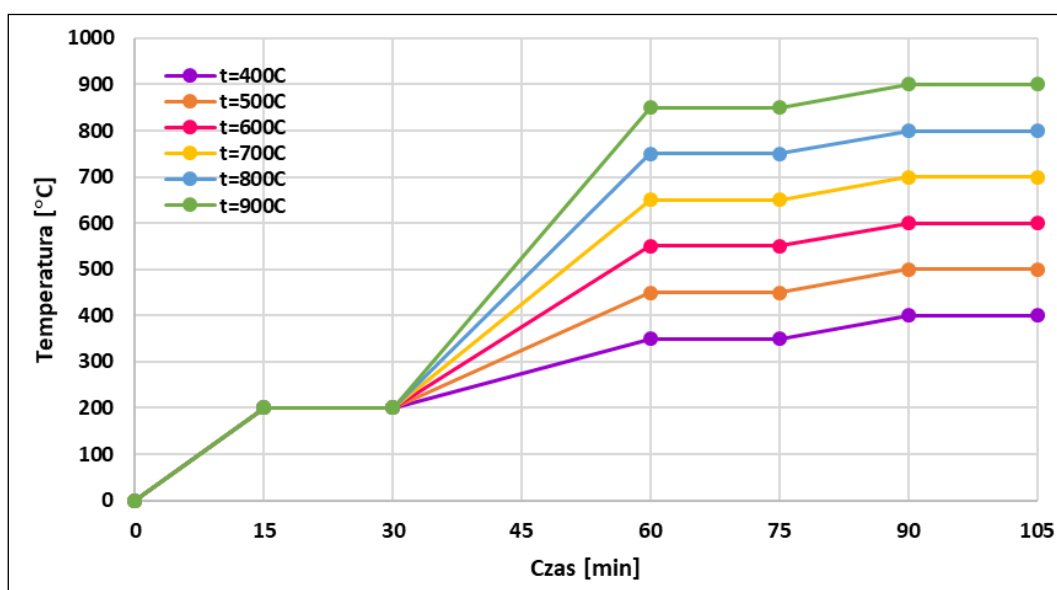


Rys. 14. Proces separacji biomasy mikroalg z podłoża hodowlanego:

- a) zawiesina biomasy, b) biomasa po procesie sedymentacji, c) biomasa po odwirowaniu,
- d) biomasa zamrożona w ciekłym azocie, e) zliofilizowana biomasa

5.5. Metoda otrzymywania biowęgla z mikroalg

Proces pirolizy biomasy mikroalg prowadzono z wykorzystaniem pieca FCF-V12RM z regulatorem PID MRT-4 firmy Czylok. Proces prowadzono w warunkach 3-stopniowego ogrzewania kaskadowego w temperaturach 400°C , 500°C , 600°C , 700°C , 800°C , 900°C (rys. 15). Całkowity czas procesu pirolizy w każdej z zadanych temperatur wynosił 105 min , a czas przebywania próbki w temperaturze maksymalnej – 15 min .



Rys. 15. Zmiany temperatury nagrzewania próbek biomasy mikroalg podczas procesu pirolizy

Biowęgiel pozostawiano w piecu do samoistnego wystudzenia do temperatury $25\pm 2^{\circ}\text{C}$. Czas sezonowania wynosił od 18 do 24 h i był uzależniony od końcowej temperatury procesu. Jako gaz inertny stosowano ditlenek węgla (przepływ $5,0\text{ dm}^3/\text{min}$). Biowęgiel mielono w laboratoryjnym młynku wibracyjnym firmy Testchem. Uziarnienie otrzymanych biowęgla sprawdzano przy zastosowaniu analizy sitowej z wykorzystaniem sit o rozmiarach oczek: 0,125 mm, 0,100 mm, 0,075 mm, 0,040 mm.

5.6. Metody badania właściwości biomasy i biowęgla z mikroalg

5.6.1. Spektroskopia w podczerwieni (FTIR)

Spektroskopia w podczerwieni (FTIR – ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) jest jedną z metod stosowanych do oceny składu związków chemicznych na podstawie widm, które obrazują zależność transmitancji od długości fali z zakresu podczerwieni. Metoda pomiaru polega na przejściu wiązki promieniowania przez próbkę w całym zakresie podczerwieni ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). Nakierowane na badaną próbkę promieniowanie o znanej długości fali wywołuje sygnał wychodzący, na podstawie którego można określić grupy funkcyjne obecne w badanym materiale.

Skład chemiczny biomasy i biowęgla oceniono z wykorzystaniem spektrometru FTIR 6200 firmy Jasco z przystawką (ATR – ang. *Attenuated Total Reflectance*) z kryształem diamentowym, metodą odbicia rozproszonego (DR – ang. *Diffuse reflection spectroscopy*). Badania prowadzono w warunkach: zakres spektralny $3000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, rozdzielczość 4 cm^{-1} , detektor (TGS – ang. *Triglycine sulfate*), uśrednienie widma z 30 skanów.

5.6.2. Spektroskopia Ramana

Spektroskopia Ramana jest techniką najczęściej wykorzystywaną do oceny materiałów węglowych. Jest to metoda, która pozwala na zbadanie przejścia między poziomami energetycznymi cząsteczek, zachodzącymi na skutek nieelastycznego rozproszenia światła. Za pomocą spektroskopii Ramana mierzy się różnice w częstotliwościach pasm ramanowskich. Otrzymuje się widma pokazujące intensywności promieniowania rozproszonego w skali względnych wartości liczb falowych w zakresie od 8000 do 50 cm^{-1} .

Widma uzyskano za pomocą spektrometru Ramana NRS 5100 firmy Jasco, wyposażonego w laser wzbudzający o długości fali $532,12\text{ nm}$ oraz detektor CCD.

Warunki pracy spektrometru: siatka dyfrakcyjna 600 linii/mm, moc lasera 4,8 mW, apertura numeryczna d4000 μm , rozdzielczość 1.37 cm^{-1} (szczelina 10x1000 μm), powiększenie obiektywu 50 \times , czas ekspozycji 60 s przy akumulacji 20. Badane próbki umieszczano na płytkach szklanych i rejestrowano co najmniej trzy widma dla każdej z próbek 100–3700 cm^{-1} . Widma poddawano obróbce za pomocą oprogramowania Spectra Manager Analysis, polegającej na wycięciu sygnałów zakłócających (*Noise Elimination*), wygładzeniu linii bazowej (*Smoothing*) metodą Means-Movement oraz wyznaczeniu intensywności (pola powierzchni pod pikiem) pasm D (ok. 1346–1354 cm^{-1}) i G (ok. 1580–1591 cm^{-1}). Analizę struktury biowęgla i jej stopnia uporządkowania przeprowadzono na podstawie stosunku intensywności pasm D/G.

5.6.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa z mikroanalizą promieniowania rentgenowskiego

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM – ang. *Scanning Electron Microscope*) z detektorem promieniowania rentgenowskiego (EDS – ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*) jest metodą wykorzystywaną w badaniach materiałowych do obserwacji i analizy powierzchni materiałów, w tym głównie morfologii i składu pierwiastkowego. Określony obszar powierzchni badanej próbki zostaje poddany działaniu wiązki elektronowej o określonej energii. Pierwotna wiązka elektronów wnika w warstwę wierzchnią materiału i wzbudza w niej różne sygnały pochodzące z badanej warstwy. Wzbudzony i zanalizowany sygnał elektronów wtórnych daje możliwość obrazowania obserwowanej powierzchni. Charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie pozwala na określenie składu pierwiastkowego warstwy wierzchniej badanej biomasy i biowęgla.

Mikrostrukturę biomasy i biowęgla z mikroalg zbadano z wykorzystaniem wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) SU-70 firmy Hitachi, wyposażonego w działo elektronowe z emisją polową Schottky’ego, detektor elektronów wtórnych oraz mikroanalizator promieniowania rentgenowskiego (EDS) NSS 312 firmy Thermo Scientific. Analizy badanych materiałów były prowadzone w następujących warunkach: powiększenie 500x, 1,00x, napięcie przyspieszające 15 kV, natężenie prądu emisyjnego 50 A, czas analizy 100 s, kąt odbioru promieniowania ok. 30° (odpowiada odległości roboczej: ok. 15 mm). Badania EDS przeprowadzono metodą bezwzorcową, stosując do 100% stężenia zidentyfikowanych pierwiastków; wynik końcowy pomiarów podawany jest z dokładnością 0,1%.

5.7. Badania procesu sorpcji biowęgla

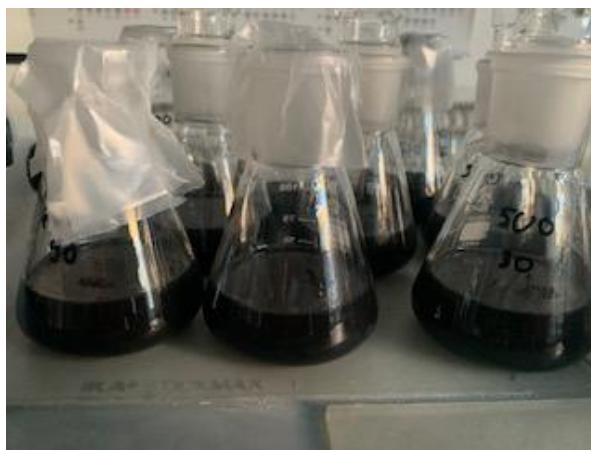
Proces sorpcji prowadzono dwiema metodami: sorpcja na biowęgłu w roztworze oraz ekstrakcja do fazy stałej. Jako oczyszczaną ciecz zastosowano zużyte kąpiele myjące (nieprodukcyjne ścieki mleczarskie) pozyskane z jednej z lokalnych mleczarni. Ich skład został oznaczony w Łukasiewicz – Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu, a wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tab. 5. Charakterystyka zużytych kąpieli myjących poddanych procesowi sorpcji

<i>Parametr</i>	<i>Wartość</i>
pH	2,43
Mętność [NTU]	45,7
Zawiesina [mg/dm ³]	73
OWO [mg/dm ³]	13,61
Siarczany [mg/dm ³]	108
Chlorki [mg/dm ³]	35,1

5.7.1. Proces sorpcji na biowęgłu w roztworze

Badanie procesu sorpcji w roztworze zostało przeprowadzone dla każdej próbki biowęgla otrzymanego w wyniku procesu pirolizy biomasy mikroalg *Chlorella sp.* w różnych warunkach termicznych. W kolbach stożkowych o pojemności 100 cm³, odważano po $1 \pm 0,001$ g próbki biowęgla, następnie dodawano po 50 cm³ ścieków mleczarskich i zabezpieczano przed parowaniem szklanym korkiem. Kolby umieszczano na wytrząsarce Unimax 2010 firmy Heidolph i wytrząsano przez 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 min z prędkością 160 obr./min (rys. 16).



Rys. 16. Sorpcja ścieków mleczarskich w roztworze

Po zadanim czasie zawartość kolb była przenoszona do probówek o objętości 50 cm³ i wirowana przy wykorzystaniu wirówki Centrifuge 5430 firmy Eppendorf z prędkością 8 000 rpm w czasie 15 min. Z roztworu nad biowęgłem pobierano próbki do analiz fizyko-chemicznych.

5.7.2. Ekstrakcja do fazy stałej

Do badań została wykorzystana technika ekstrakcji do fazy stałej (SPE – ang. *Solid Phase Extraction*) na kolumnach o objętości 3 cm³, zawierających po 1 g biowęgła otrzymanego w różnych warunkach termicznych (rys. 18). Badanie polegało na zwilżeniu złoża 10 cm³ wody destylowanej, a następnie przepuszczeniu przez złożę biowęglowe 50 cm³ ścieków mleczarskich. Uzyskany przesącz poddawano analizie fizyko-chemicznej.

5.7.3. Badania efektywności sorpcyjnej biowęgla

Zmiany zachodzące w oczyszczanym ścieku w czasie procesu sorpcji zostały ocenione na podstawie zmian parametrów fizyko-chemicznych: ogólnego węgla organicznego (OWO), siarczanów (SO₄²⁻) oraz chlorków (Cl⁻), mętności, zawiesiny ogólnej.

5.7.3.1 Oznaczanie zawartości węgla, siarczanów i chlorków

Oznaczenie zawartości węgla, siarczanów oraz chlorków w oczyszczanych za pomocą procesu sorpcji ściekach dokonano za pomocą testów kuwetowych firmy Hach Lange i spektrofotometru UV-VIS DR 6000 firmy Hach Lange – analogicznie jak w p. 5.3.3.1. Oznaczone parametry zamieszczone w tabeli 6.

Tab. 6. Wykaz parametrów oznaczanych za pomocą testów kuwetowych w procesie sorpcji

<i>Lp.</i>	<i>Oznaczany parametr</i>	<i>Zakres pomiarowy [mg/dm³]</i>	<i>Test kuwetowy</i>	<i>Metoda/norma</i>	<i>Długość fali [nm]</i>
1	OWO [mg/dm ³]	2÷65	LCK380	DIN 38409-H3	435
2	Siarczany [mg/dm ³]	40÷150	LCK 153	Siarczan baru	430
3	Chlorki [mg/dm ³]	1÷1000	LCK 311	Tiocyanian żelaza (III)	468

5.7.3.2. *Oznaczanie zawartości zawiesiny ogólnej*

Zawartość zawiesiny ogólnej (TSS – ang. *Total Suspended Solids*) w badanych próbkach oznaczano przy zastosowaniu spektrometru UV-VIS DR 6000 firmy Hach Lange oraz kuwety szklanej o objętości 25 cm³ i długości drogi optycznej 1 cal.

5.7.3.3. *Oznaczanie mętności roztworu*

Mętność wyjściowego oraz oczyszczonego w procesie sorpcji ścieku oznaczono zgodnie z normą EN ISO 7027.1:2016-09 z wykorzystaniem mętnościomierza 2100Q IS firmy Hach Lange. Pomiar polegał na oznaczeniu współczynnika zmętnienia z użyciem sygnału rozproszenia padającego światła nefelometrycznego i sygnału rozproszenia światła przechodzącego. Objętość badanej próbki wynosiła 15 cm³.

5.8. Analiza składu ścieków mleczarskich

Analizę ścieków mleczarskich przeprowadzono z wykorzystaniem Analizatora Lactostar firmy Funke Gerber, która pozwala na szybką analizę głównych składników mleka. Pomiar wykonywane są metodą termooptyczną. Próba ścieków (ok. 12 cm³) była przenoszona za pośrednictwem pompy do dwóch oddzielnych cel pomiarowych i analizowana niezależnie w urządzeniu termicznym i optycznym. Do automatycznej kalibracji urządzenia wykorzystywano dwa roztwory wzorcowe mleka.

Tab. 7. Komponenty analizowane przez aparat Lactostar

<i>Komponent</i>	<i>Zakres pomiarowy [%]</i>	<i>Rozdzielczość [%]</i>	<i>Powtarzalność [%]</i>
tłuszcz	0,00–35,00	0,01	± 0,02
laktoza	0,00–10,00		± 0,03
białko	0,00–10,00		± 0,03

5.9. Statystyczna ocena wyników badań

Przy ocenie uzyskanych wyników badań spektrofotometrycznych oraz fizykochemicznych uwzględniono możliwość wystąpienia błędów przypadkowych. Statystyczna ocena wyników badań (uzyskanych z trzech pomiarów prowadzonych równolegle) została przeprowadzona za pomocą funkcji matematycznych dostępnych w programie Excel. Wynik wątpliwy o wartości, która odbiegała od pozostałych, oceniano pod kątem wystąpienia błędu grubego. W sytuacji wystąpienia takiego błędu wynik był odrzucany i przeprowadzono kolejne badanie.

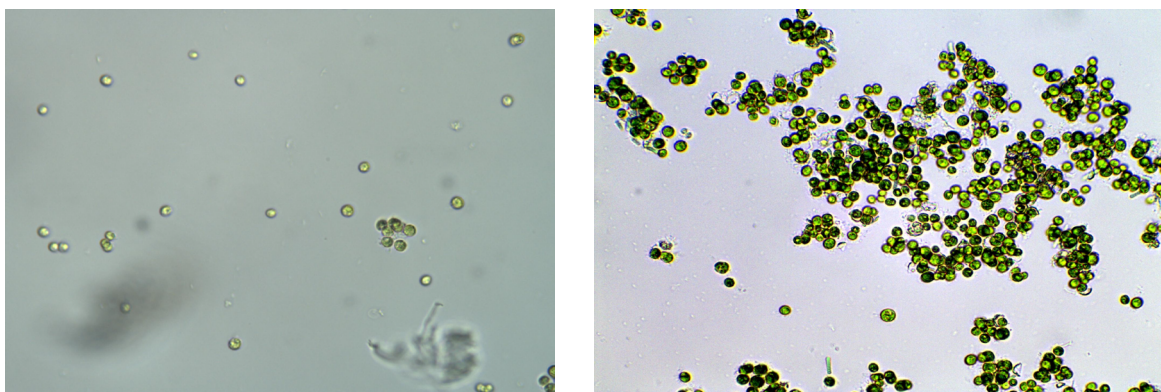
6. OPIS WYNIKÓW BADAŃ

6.1. Badanie wpływu czynników abiotycznych na przyrost biomasy mikroalg

6.1.1. Wpływ temperatury na przyrost biomasy mikroalg

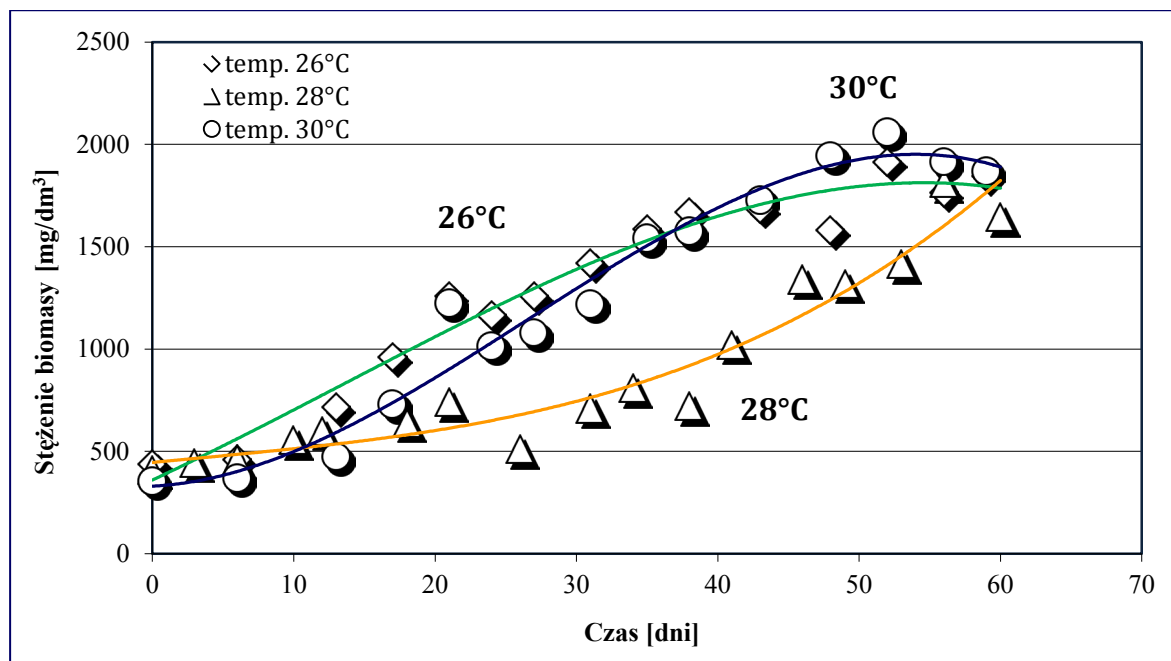
Hodowle mikroalg *Chlorella sp.* zostały przygotowane w trzech szklanych reaktorach laboratoryjnych (metodyka 5.2.1). Ciecz hodowlaną w reaktorach mieszano z prędkością 260 obr./min, temperatura w poszczególnych reaktorach utrzymywana była na poziomie 26°C (reaktor I), 28°C (reaktor II), 30°C (reaktor III) za pomocą termostatu łaźniowego. Badania prowadzono przez 60 dni. Do zainicjowania hodowli laboratoryjnych stosowano mikroalgi w roztworze wodnym w ilości 30 cm³. Do reaktorów systematycznie (w odstępie 3–6 dni) dostarczano pożywkę syntetyczną BG-11 *Medium for Blue Green Algae* (metodyka 5.1.2) oraz uzupełniano zawartość wody do objętości czynnej 2 dm³. Próbkę do analiz fizyko-chemicznych oraz pomiarów wagowych (metodyka 5.3) o objętości 50 cm³ pobierano przed oraz po 60 min od wprowadzenia kolejnej porcji pożywki do hodowli.

Na rys. 17 przedstawiono przykładowe zdjęcia mikroskopowe mikroalg na różnych etapach ich hodowli.



Rys. 17. Zdjęcie mikroskopowe hodowli mikroalg w 1 i 60 dniu hodowli (pow. 40x)

W odstępach 3–6 dniowych oznaczano również metodą wagową zawartość suchej masy w poszczególnych reaktorach (metodyka 5.3.1). Na rys. 18, przedstawiono efektywność namnażania mikroalg w czasie prowadzenia hodowli w różnych warunkach termicznych. Zawartość suchej masy przeliczano na objętość czynną reaktora i wyrażano w mg/dm^3 .



Rys. 18. Przyrost zawartości biomasy mikroalg w różnych warunkach termicznych

Jak wynika z danych przedstawionych na rys. 18, największą efektywność namnażania biomasy w czasie trwania hodowli uzyskano w reaktorze 3 (30°C) – w ciągu ok. 60 dni nastąpił blisko sześciokrotny przyrost zawartości biomasy (z 410 do $2390 \text{ mg}/\text{dm}^3$). W tym samym czasie biomasa w reaktorze II (28°C) wzrosła ok. czterokrotnie (z 345 do $1375 \text{ mg}/\text{dm}^3$), a w reaktorze I (26°C) nastąpił dwukrotny przyrost biomasy (z 305 do $590 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Zawartość suchej masy na tym etapie hodowli w reaktorze I była porównywalna do pozostałych dwóch reaktorów, jednak ok. 40 dnia nastąpiła zmiana zabarwienia glonów na żółto-zielone i ich osadzanie na ścianach reaktora. Ponadto wydajność produkcji biomasy już nie tylko nie zwiększała się, ale wyraźnie spadała. Nastąpiło zahamowanie wzrostu mikroalg i zamieranie komórek. W związku z tym na tym etapie eksperyment w reaktorze I został zakończony.

W tabeli 8 przedstawiono maksymalną procentową wydajność hodowli. W reaktorze I wynosiła ona $193,4\%$, w reaktorze II – $398,6\%$, natomiast największą wydajność odnotowano w przypadku hodowli prowadzonej w reaktorze III – $582,9\%$.

Tab. 8. Wydajność hodowli mikroalg w reaktorach laboratoryjnych

Lp.	Numer reaktora	Zawartość biomasy [mg/dm ³]		Maksymalna wydajność hodowli [%]	Czas [dni]
		min.	max.		
1	Reaktor I	305	590	193,4	31
2	Reaktor II	345	1375	398,6	57
3	Reaktor III	410	2390	582,9	60

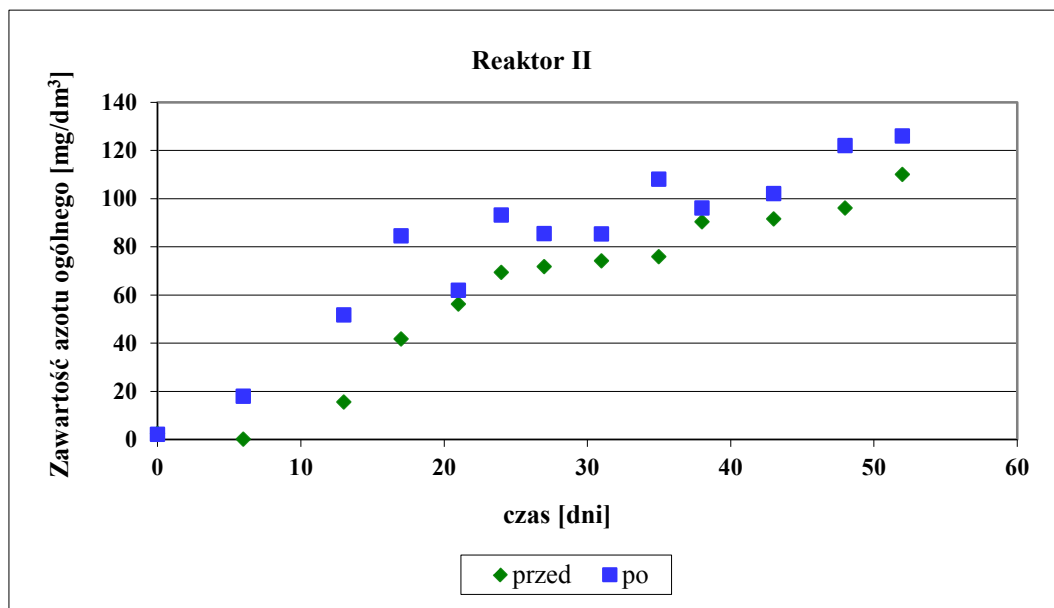
W początkowym etapie prowadzenia hodowli (do ok. 3 dnia) następowała faza adaptacyjna komórek mikroalg. W czasie trwania tej fazy następowało zahamowanie szybkości podziału komórek oraz przyspieszenie procesów metabolicznych. Do około 30 dnia hodowli przyrost biomasy we wszystkich reaktorach był niewielki. Po upływie tego czasu hodowla w reaktorze I przeszła w fazę zamierania. W reaktorze II i III nastąpił etap intensywnego wzrostu komórek mikroalg w reaktorze II do 57 dnia, a w reaktorze III do dnia 60. Na podstawie kolejnych wyników pomiarów wyznaczano dobowy przyrost biomasy. Wartości otrzymane zostały przedstawione w tabeli 9. Maksymalną efektywność hodowli w reaktorze I uzyskano po upływie 12 dni, w reaktorze II po upływie ok. 46 dni, natomiast w reaktorze III po upływie 57 dni.

Tab. 9. Maksymalny dobowy przyrost biomasy mikroalg w reaktorach laboratoryjnych

Lp.	Numer reaktora	Maksymalny dobowy przyrost biomasy [mg/dm ³ d]	Czas [dni]
1	Reaktor I 26°C	55,00	10–12
2	Reaktor II 28°C	95,00	46–49
3	Reaktor III 30°C	226,67	57–60

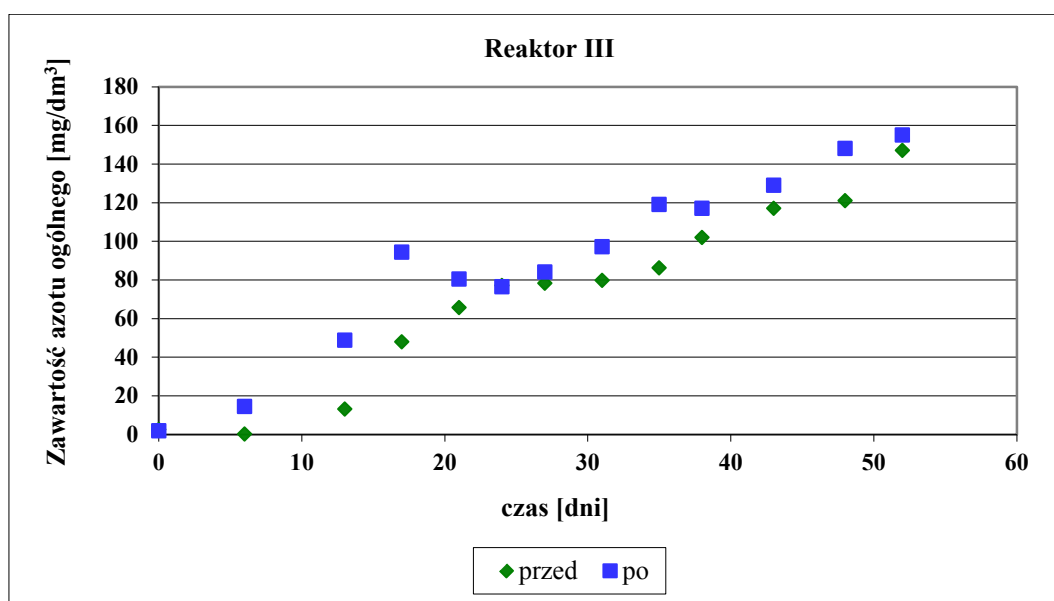
Dobowy przyrost biomasy (różnica zawartości suchej masy pomiędzy kolejnymi pomiarami w przeliczeniu na dobę) osiągnął najwyższą wartość (226,67 mg/dm³ d) w końcowym etapie hodowli prowadzonej w reaktorze III. Niższy dobowy przyrost odnotowano w dwóch pozostałych przypadkach (reaktor I – max. 55 mg/dm³ d pomiędzy 10 i 12 dniem hodowli; reaktor II – max. 95 mg/dm³ d pomiędzy 46 i 49 dniem hodowli). Najbardziej intensywny wzrost masy mikroalg nastąpił pomiędzy 40 a 60 dniem hodowli w reaktorze III.

Dla reaktorów II i III, w których nastąpiło największe namnażanie mikroalg *Chlorella sp.*, oznaczono wykorzystanie ładunku azotu ogólnego oraz fosforu ogólnego (metodyka 5.3.3) przed i po podaniu pożywki (rys. 19–22).



Rys. 19. Wykorzystanie ładunku azotu ogólnego w procesie przyrostu mikroalg w reaktorze II

Wraz z ciągłym namnażaniem się komórek mikroalg w reaktorach II i III wzrastała szybkość przyswajania przez te komórki azotu ogólnego, zarówno przed, jak i po podaniu substancji odżywczych. W pierwszym etapie prowadzenia hodowli zużycie azotu rozpoczynało się w reaktorze II od wartości $0,33 \text{ mg/dm}^3$, w reaktorze III od wartości $0,28 \text{ mg/dm}^3$ (tabela 10) i stopniowo wzrastało w reaktorze II do 27 dnia do wartości $7,08 \text{ mg/dm}^3$, natomiast w reaktorze III do 17 dni do wartości $7,15 \text{ mg/dm}^3$.

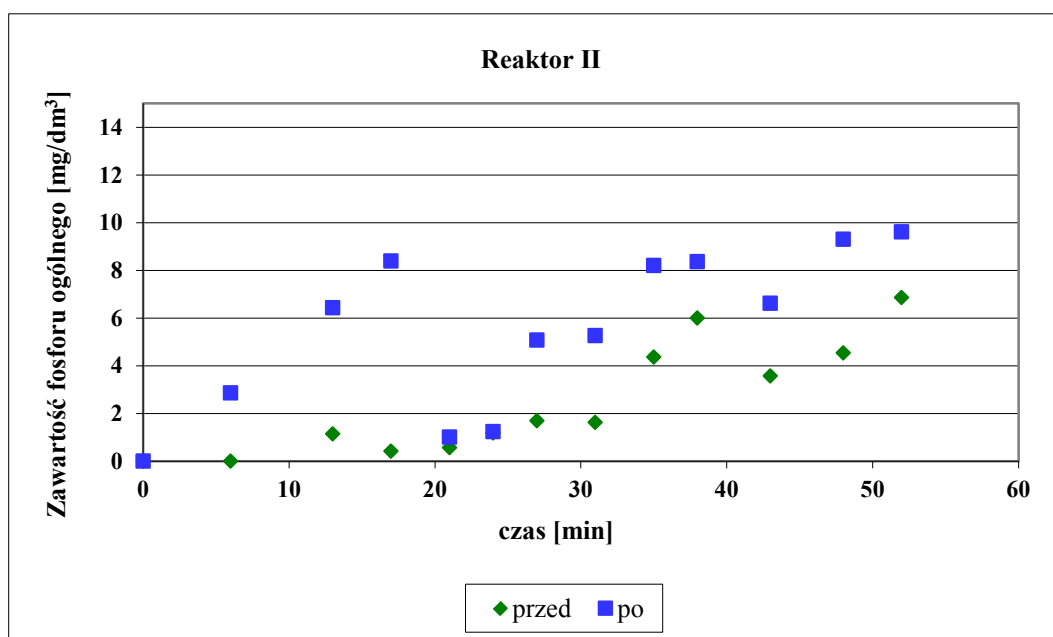


Rys. 20. Wykorzystanie ładunku azotu ogólnego w procesie przyrostu mikroalg w reaktorze III

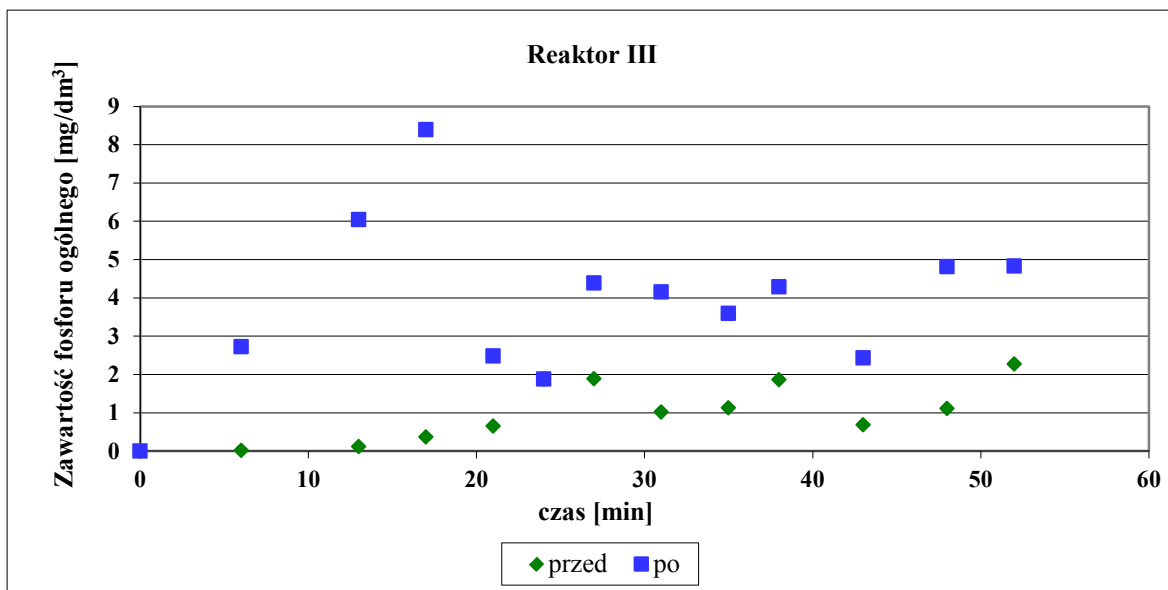
Tab. 10. Dobowa przyswajalność azotu ogólnego w reaktorach II i III

Czas (dni)	Przyswajalność azotu [mg/dm ³]	
	Reaktor II	Reaktor III
0	0,33	0,28
6	0,33	0,17
13	2,50	0,18
17	2,80	7,15
21	3,57	1,10
27	7,08	0,61
31	2,38	2,73
35	5,87	5,67
38	0,50	0,00
43	1,20	1,60
48	2,40	0,25
52	7,45	8,00

Oprócz przyswajania przez komórki mikroalg azotu oceniono również przyswajalność fosforu w reaktorach II i III przed i po podaniu pożywki. W pierwszym etapie prowadzenia hodowli zużycie fosforu rozpoczynało się w reaktorze II i III od wartości zbliżonych (tabela 11) i stopniowo wzrastało w reaktorze II i III do ok. 17 dnia (do wartości 1,96 mg/dm³ oraz 1,94 mg/dm³).



Rys. 21. Wykorzystanie ładunku fosforu ogólnego w procesie przyrostu mikroalg w reaktorze II



Rys. 22. Wykorzystanie ładunku fosforu ogólnego w procesie przyrostu mikroalg w reaktorze III

Tab. 11. Dobowa przyswajalność fosforu ogólnego w reaktorach II i III

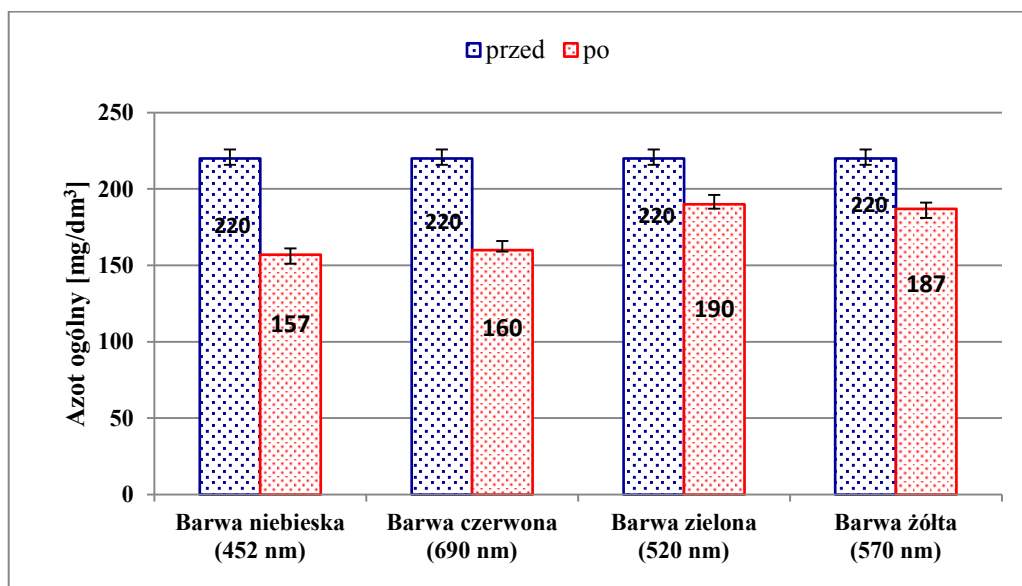
Czas (dni)	Przyswajalność fosforu [mg/dm ³]	
	Reaktor II	Reaktor III
0	0,00	0,00
6	0,24	0,37
13	1,50	1,42
17	1,96	1,94
21	0,00	0,20
24	0,00	0,00
27	0,86	0,84
31	0,23	0,76
35	0,74	0,43
38	0,96	0,72
43	0,42	0,26
48	0,61	0,64
52	1,37	0,88

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że wyczerpanie z medium hodowlanego substancji biogenych, niezbędnych do prawidłowego wzrostu glonów, następowało co ok. 3–6 dni. Na etapie planowania eksperymentu założono, że spadek wartości azotu ogólnego oraz fosforu ogólnego do poziomu wartości początkowych (azot ogólny – reaktor II 0,33 mg/dm³, reaktor III 0,28 mg/dm³, fosfor ogólny – wartości zbliżone do 0) będzie sygnałem do ich uzupełnienia w układzie technologicznym.

6.1.2. Wpływ światła na przyrost biomasy mikroalg

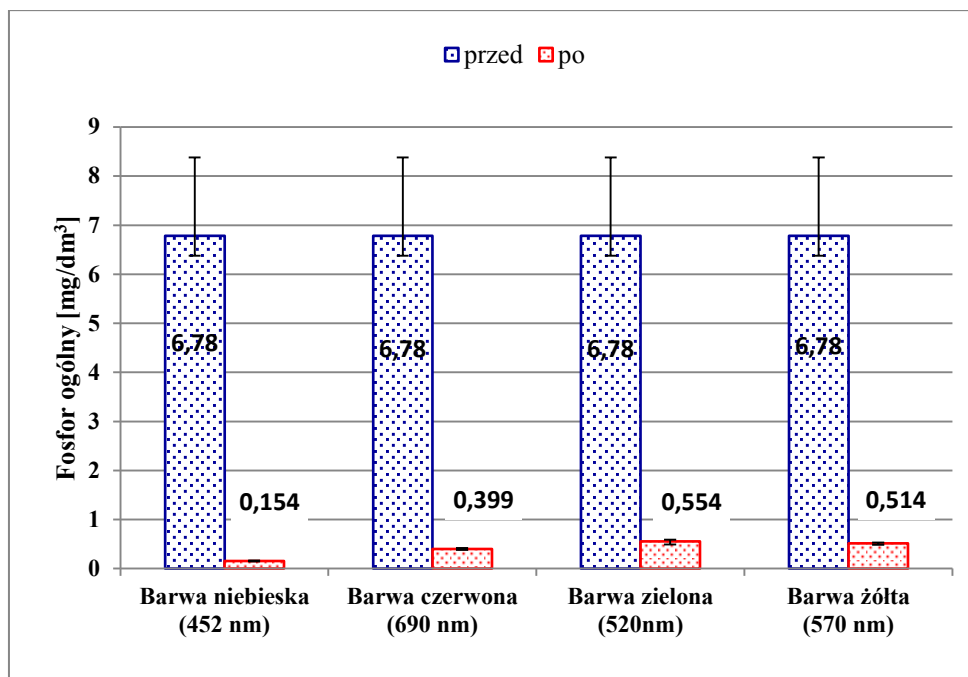
Hodowle mikroalg *Chlorella sp.* przygotowano w szklanych kolbach miarowych (metodyka 5.2.2). Eksperyment prowadzono w systemie pracy okresowej przez 25 dni, stosując mieszanie z prędkością 160 rpm. Do zainicjowania hodowli laboratoryjnych stosowano zawiesinę mikroalg w roztworze wodnym w ilości 15 cm³. Podłoże hodowlane stanowił wodny roztwór pożywki syntetycznej BG-11 *Medium for Blue Green Algae* (metodyka 5.1.2).

Na rys. 23 i 24 przedstawiono zmiany zawartości azotu ogólnego i fosforu ogólnego (metodyka 5.3.3) w podłożu hodowlanym, naświetlanym światłem o różnej barwie, oznaczane na początku i końcu hodowli.



Rys. 23. Zmiany zawartości azotu ogólnego w podłożu hodowlanym

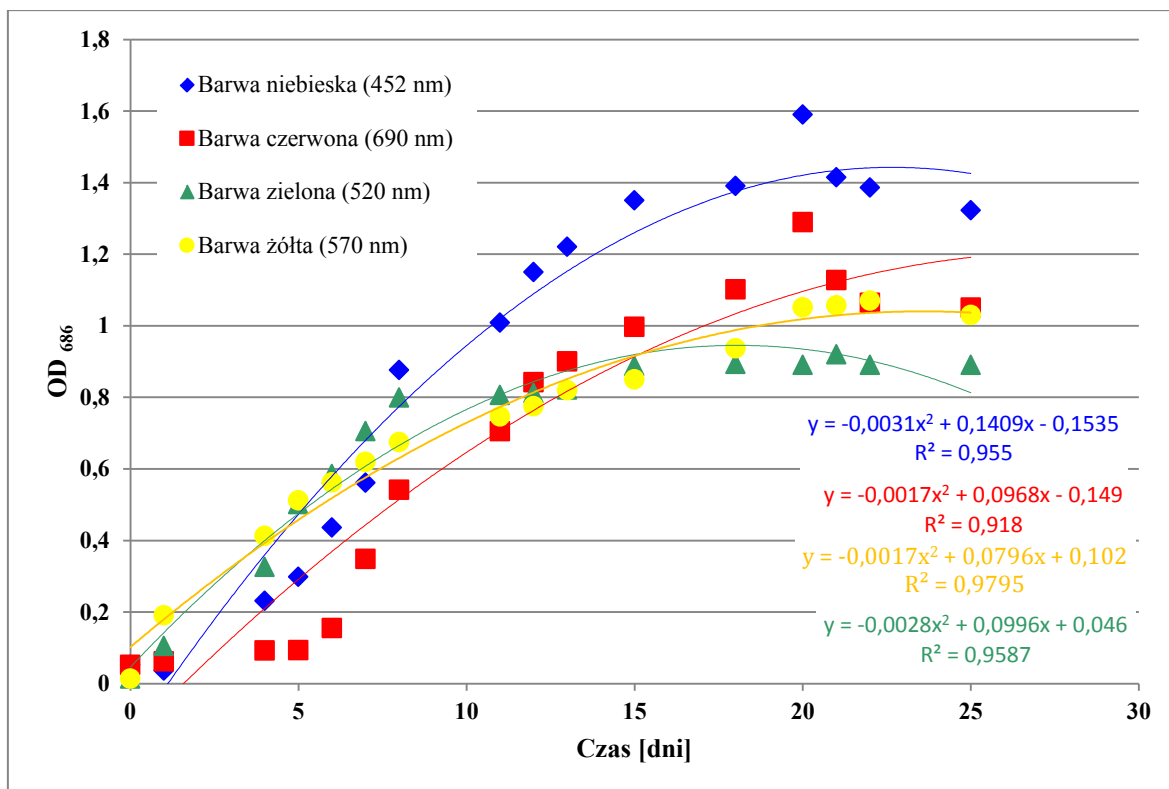
W czasie trwania hodowli nastąpił spadek stężenia badanych związków biogennych w podłożu hodowlanym we wszystkich prowadzonych hodowlach. Początkowa wartość azotu ogólnego wynosiła 220 mg/dm³ i została zredukowana o 29% do wartości 157 mg/dm³ w hodowli oświetlanej światłem o barwie niebieskiej, w przypadku hodowli oświetlanej światłem barwy czerwonej redukcja wynosiła 27% (do wartości 160 mg/dm³ i o 14% do wartości 190 mg/dm³ w przypadku hodowli oświetlanej światłem barwy zielonej oraz o 15% do wartości do 187 mg/dm³ w przypadku hodowli oświetlanej światłem barwy żółtej.



Rys. 24. Zmiany zawartości fosforu ogólnego w podłożu hodowlanym

Analogiczna zależność została zaobserwowana w przypadku zmian stężenia fosforu ogólnego (rys. 24), którego wartość na starcie dla wszystkich hodowli wynosiła $6,78 \text{ mg/dm}^3$. W hodowli naświetlanej światłem barwy niebieskiej poziom fosforu został zredukowany o 98% do wartości $0,154 \text{ mg/dm}^3$, w hodowli oświetlanej światłem barwy czerwonej redukcja wynosiła 94% do wartości $0,399 \text{ mg/dm}^3$, zielonej – o 92% do wartości $0,554 \text{ mg/dm}^3$ oraz o 94% do wartości $7,58 \text{ mg/dm}^3$ w przypadku hodowli oświetlanej światłem barwy żółtej.

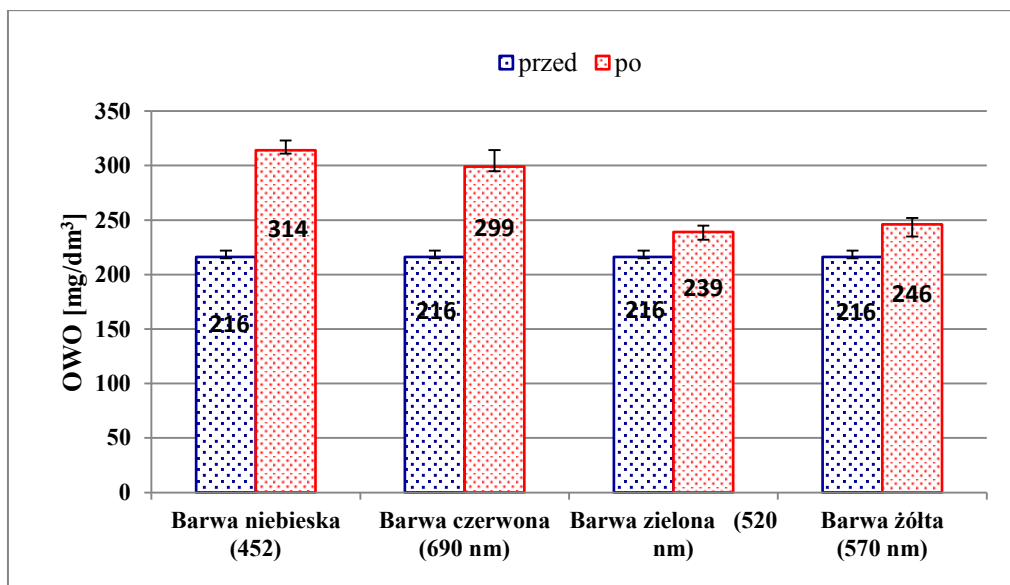
Przyswajalność składników biogennych, w szczególności azotu ogólnego i fosforu ogólnego, związana jest z procesami rozwojowymi mikroalg. Im większa liczba komórek mikroalg w hodowli, tym większe zapotrzebowanie na składniki pokarmowe. Dlatego też równoległe z pomiarami zawartości azotu i fosforu przeprowadzono badania spektrofotometryczne umożliwiające ocenę efektywności produkcji biomasy mikroalg *Chlorella sp.* w warunkach laboratoryjnych na podstawie pomiaru gęstości optycznej OD_{686} (rys. 25) (metodyka 5.3.2).



Rys. 25. Przyrost biomasy mikroalg na podstawie pomiaru gęstości optycznej (OD₆₈₆)

We wszystkich hodowlach odnotowano wzrost wartości OD₆₈₆. Dla hodowli oświetlanej światłem o barwie niebieskiej nastąpił wzrost o 1,37 (z wartości 0,05 do 1,42), w hodowli oświetlanej światłem o barwie czerwonej o 1,08 (z wartości 0,05 do 1,13), w przypadku hodowli oświetlanej światłem o barwie zielonej nastąpił wzrost o 0,91 (z wartości 0,01 do 0,92) oraz w hodowli oświetlanej światłem o barwie żółtej o 1,05 (z wartości 0,01 do 1,06). Największy przyrost komórek mikroalg zanotowano w przypadku zastosowania oświetlenia barwy niebieskiej oraz czerwonej.

Przyrost biomasy mikroalg *Chlorella sp.* został również oceniony na podstawie stężenia ogólnego węgla organicznego (OWO) w podłożu hodowlanym (metodyka 5.7.3.1). Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 26. We wszystkich hodowlach nastąpił wzrost stężenia OWO, w hodowli oświetlanej światłem o barwie niebieskiej o 45% (z wartości 216 do 314 mg/dm³), czerwonej o 38% (z wartości 216 do 299 mg/dm³), zielonej o 10% (z wartości 216 do 239 mg/dm³) oraz żółtej o 13% (z wartości 216 do 246 mg/dm³).



Rys. 26. Zmiany zawartości całkowitego węgla organicznego w podłożu hodowlanym

We wszystkich hodowlach na starcie oraz ostatniego dnia (25 dzień) zostało wyznaczone stężenie biomasy mikroalg (tabela 11) (metodyka 5.3.1). Największą efektywność przyrostu biomasy uzyskano w hodowli oświetlanej światłem o barwie niebieskiej oraz czerwonej, gdzie nastąpił ponad trzykrotny przyrost zawartości biomasy. W tym samym czasie w hodowli oświetlanej światłem barwy zielonym oraz żółtym przyrost biomasy był dwukrotnie większy w porównaniu z masą początkową.

Tab. 12. Przyrost zawartości biomasy mikroalg w podłożu hodowlanym

Barwa światła	Długość fali, nm	S.m. początkowa, g/dm ³	S.m. końcowa, g/dm ³
niebieska	436–470	0,8	2,86
czerwona	620–780		2,56
zielona	500–530		1,76
żółta	566–589		1,88

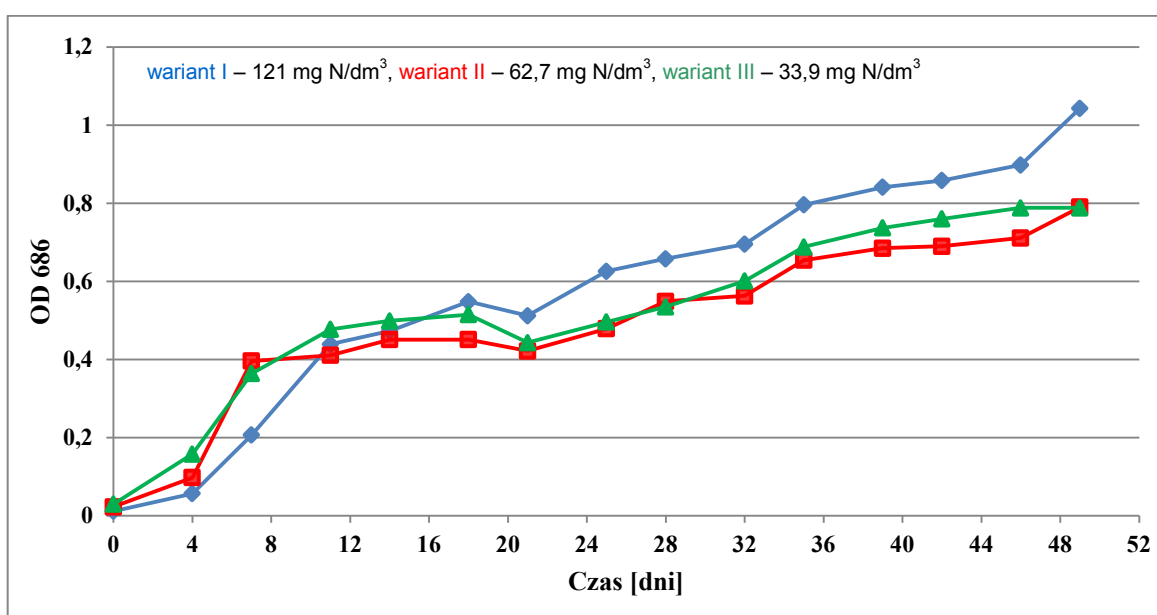
Uzyskane wyniki prowadzonych badań potwierdzają, że dzięki obecności w komórkach barwników fotosyntetycznych (chlorofilu a i b) mikroalgi w wyniku procesu fotosyntezy pochłaniają promieniowanie o barwie niebieskiej (460 nm) i czerwonej (660 nm), natomiast promieniowanie o barwie zielonej i żółtej jest odbijane i przepuszczane przez komórki mikroalg. Analizując otrzymane wyniki, można również stwierdzić, że fosfor jest pierwiastkiem, który limituje przyrost biomasy mikroalg *Chlorella sp.* Niedobór

tego pierwiastka w podłożu hodowlanym ogranicza przyswajanie przez mikroalgi azotu ogólnego oraz w dużym stopniu wpływa na funkcję barwnika fotosyntetycznego (chlorofilu) i zahamowuje proces fotosyntezy.

6.1.3. Wpływ składu podłoża hodowlanego na przyrost biomasy mikroalg

Hodowle mikroalg *Chlorella sp.* prowadzono w trzech szklanych reaktorach laboratoryjnych (metodyka 5.2.1). Temperatura w reaktorze utrzymywana była na poziomie 30°C za pomocą termostatu łaźniowego. Badania prowadzono przez 50 dni. Do zainicjowania hodowli laboratoryjnych stosowano zawiesinę mikroalg w roztworze wodnym w ilości 30 cm³. Podłoże hodowlane stanowił wodny roztwór pożywki syntetycznej BG-11 *Medium for Blue Green Algae* (metodyka 5.1.2) o standardowym i zmodyfikowanym składzie, który charakteryzował się obniżoną zawartością azotu w celu wywołania tzw. stresu azotowego. Badano wariant standardowy I – 121 mg N/dm³, wariant zmodyfikowanym II – 62,7 mg N/dm³ oraz wariant zmodyfikowany III – 33,9 mg N/dm³. Z danych literaturowych [110] wynika, że w przypadku hodowli mikroalg w celu pozyskania biomasy zarówno zbyt niski stosunek azotu i fosforu (5:1), jak i zbyt wysoki (30:1) ogranicza wzrost biomasy mikroalg. W przeprowadzonym eksperymencie stosunek N:P wynosił odpowiednio w wariancie I – 25:1, II – 14:1, a w wariancie III – 7:1.

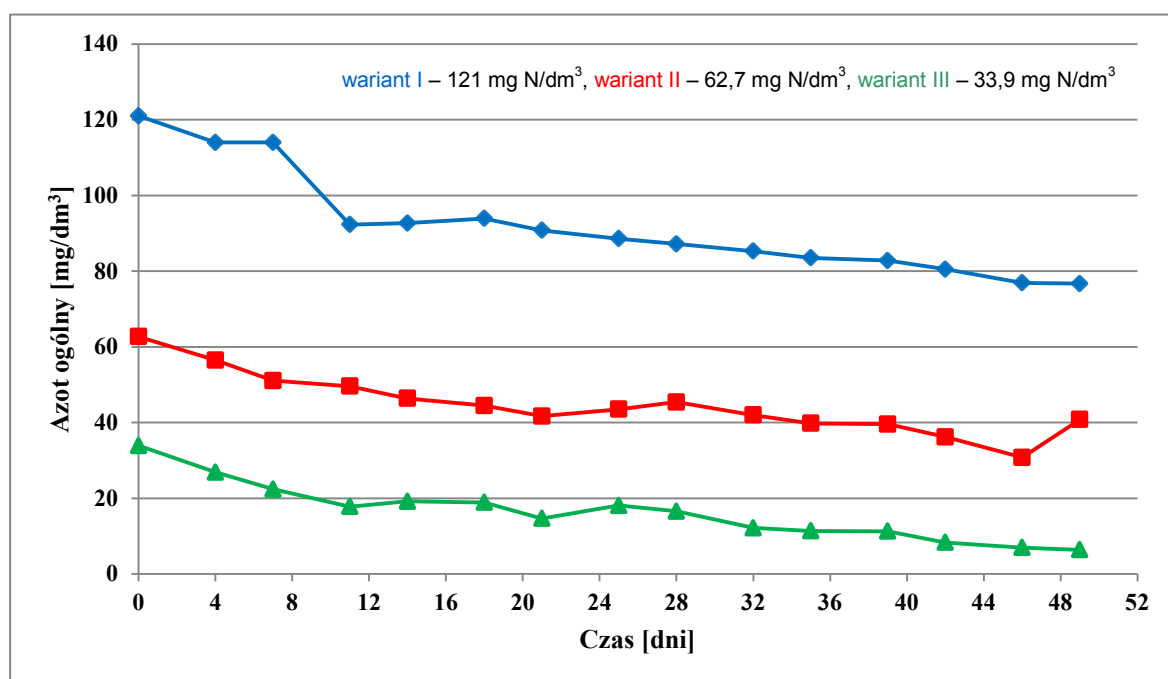
Na rys. 27 przedstawiono wyniki badania wydajności produkcji biomasy mikroalg, określanej na podstawie pomiaru gęstości optycznej (metodyka 5.3.2) próbek medium hodowlanego dla różnych wariantów stosowanej pożywki.



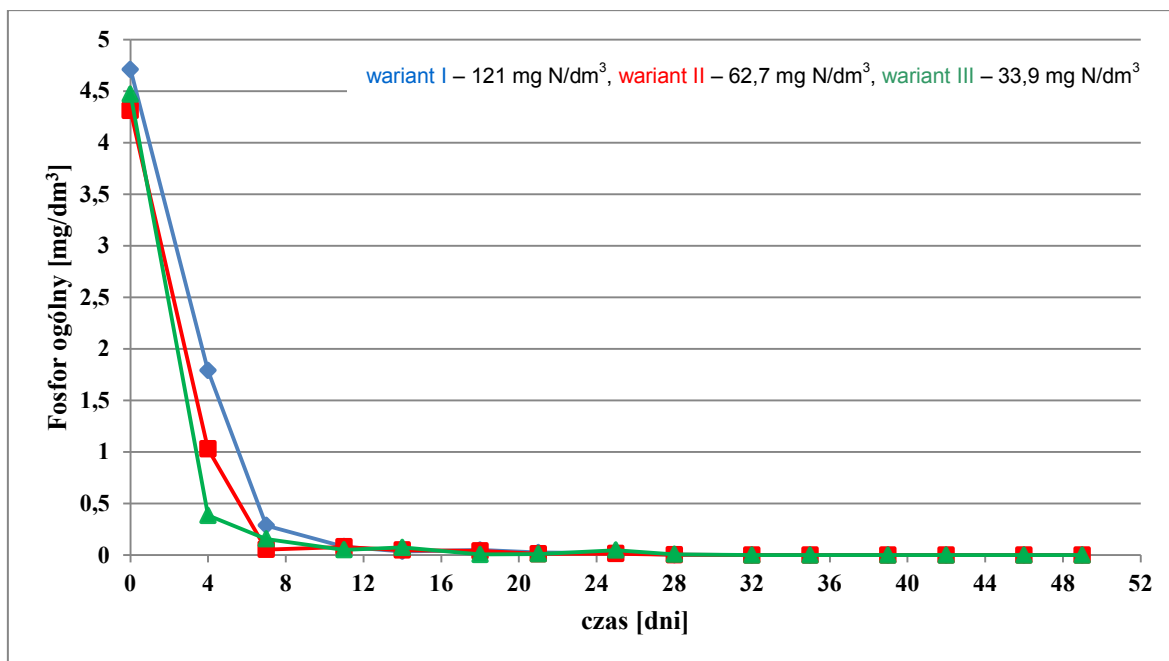
Rys. 27. Przyrost biomasy mikroalg w podłożach hodowlanych o różnym stężeniu azotu

We wszystkich prowadzonych hodowlach zaobserwowano wzrost wartości OD_{686} . Dla hodowli I nastąpił wzrost o 1,031 (z wartości 0,012 do 1,043), dla hodowli o zmodyfikowanym składzie II wartość gęstości optycznej wzrosła o 0,767 (z wartości 0,023 do 0,79), natomiast w wariacie III nastąpił wzrost o 0,75 (z wartości 0,03 do 0,78). Największy wzrost gęstości optycznej w czasie zaobserwowano w hodowli I, gdzie zastosowano standardową pożywkę hodowlaną (wariant I – $1,5 \text{ g/dm}^3$), natomiast w pozostałych hodowlach o zmodyfikowanym składzie podłoża hodowlanego (wariant II – $0,75 \text{ g/dm}^3$, wariant III – $0,375 \text{ g/dm}^3$) ten przyrost był mniejszy i finalnie osiągnął ten sam poziom pomimo różnej zawartości azotu w podłożu.

Równolegle w podłożu hodowlanym kontrolowano zmiany zawartości azotu ogólnego i fosforu ogólnego (rys. 28–29) (metodyka 5.3.3.). W czasie trwania hodowli następował stopniowy spadek stężenia związków biogennych w podłożu hodowlanym. Był on szczególnie wyraźny w ciągu pierwszych 11 dni: w wariacie I – z 121 do $92,3 \text{ mg N/dm}^3$ (o ok. 23,7%), w wariacie II – z 62,7 do $49,6 \text{ mg N/dm}^3$ (o ok. 20,9%), w wariacie III – z 33,9 do $17,8 \text{ mg N/dm}^3$ (o ok. 47,5%). Zawartość azotu na zakończenie hodowli w porównaniu z wartościami początkowymi została zredukowana: w reaktorze I o 36,6%, w reaktorze II – o 34,9%, a w reaktorze III – o 81,1%. W przeliczeniu na całkowitą objętość czynną bioreaktorów komórki mikroalg w ciągu 50 dni eksperymentu przyswoiły w kolejnych wariantach odpowiednio: 88,6 mg, 43,8 mg i 55 mg azotu.



Rys. 28. Zmiany stężenia azotu ogólnego w podłożu hodowlanym



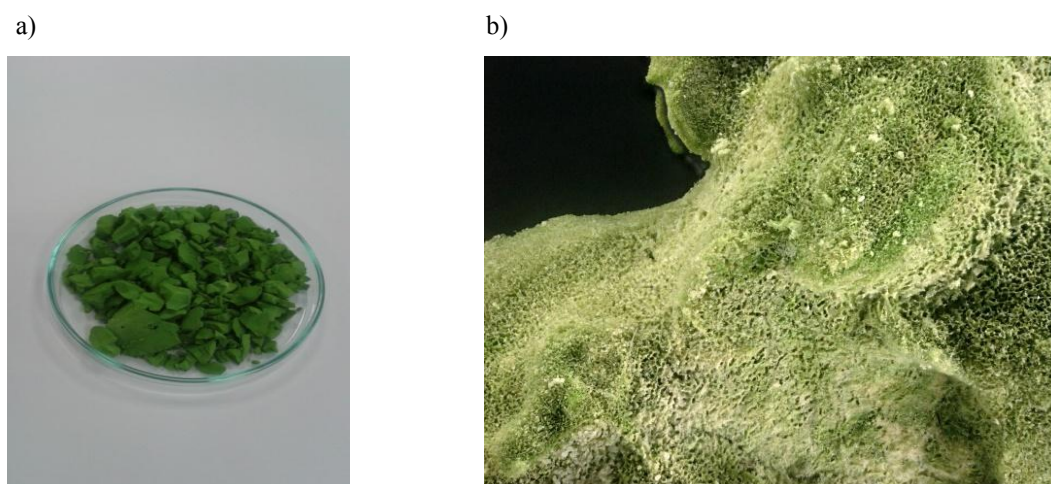
Rys. 29. Zmiany stężenia fosforu ogólnego w podłożu hodowlanym

Fosfor w każdej z prowadzonych hodowli został praktycznie wyczerpany (we wszystkich wariantach $<0,01 \text{ mg/dm}^3$) już w 28 dniu (rys. 29). Maksymalny spadek zawartości fosforu w podłożu hodowlanym dla wszystkich hodowli zaobserwowano w ciągu czterech pierwszych dni hodowli – w wariacie I był to ubytek rzędu 62,0%, w wariacie II – 76,1%, a w wariacie III – 91,4%. Oznacza to, że w warunkach prowadzenia eksperymentu im niższa zawartość azotu w podłożu, tym większe przyswajanie fosforu.

Tak znaczący w porównaniu z azotem ubytek fosforu może być wynikiem tworzenia kompleksów tego pierwiastka z jonami żelaza, obecnymi w pożywce, co powoduje, że nie jest on w pełni dostępny dla komórek mikroalg. Można to także tłumaczyć tzw. nadmiarowym przyswojeniem przez mikroalgi fosforu, będącego budulcem fosfolipidów. Fosfor może być magazynowany w komórkach na wypadek, gdyby jego zawartość w podłożu stała się niewystarczająca w stosunku do zapotrzebowania. Świadczyć mogą o tym także uzyskane wyniki. Po 11 dniu eksperymentu, pomimo praktycznego braku fosforu w podłożu (we wszystkich wariantach $<0,1 \text{ mg/dm}^3$), nie nastąpiło zahamowanie przyswajania azotu. Jak wynika z uzyskanych wyników badań, pobieranie substancji odżywczych, niezbędnych do życia mikroalg jest zależne od ich stężenia w podłożu hodowlanym. Niedobór związków biogennych, w szczególności azotu, w podłożu hodowlanym powoduje akumulację metabolitów, co często skutkuje spadkiem przyrostu biomasy mikroalg (tak jak zaobserwowano w wariantach II i III).

6.2. Badanie możliwości wykorzystania biomasy mikroalg do wytwarzania biomateriałów sorpcyjnych

Uzyskana w hodowlach biomasa mikroalg *Chlorella sp.* została odseparowana z podłoża hodowlanego. W tym celu przeprowadzono proces sedymentacji, wirowania, zamrażania i liofilizacji (metodyka 5.4). Zastosowanie procesu liofilizacji zapewniło otrzymanie wysokiej jakości produktu, dzięki zminimalizowaniu ryzyka wystąpienia niepożądanych reakcji (np. utleniania) oraz aktywności drobnoustrojów. Otrzymane liofilizaty miały postać grudek o rozwiniętej powierzchni (rys. 30). Zastosowanie procesu liofilizacji zapewniło warunki trwałości mikrobiologicznej i biochemicznej, zabezpieczało również biomasę przed zanieczyszczeniami oraz drobnoustrojami [6, 30]. Otrzymany w opisanych procesach liofilizat miał postać grudek o rozwiniętej powierzchni.



Rys. 30. Biomasa mikroalg *Chlorella sp.*: a) zliofilizowana biomasa, b) zdjęcie 3D biomasy

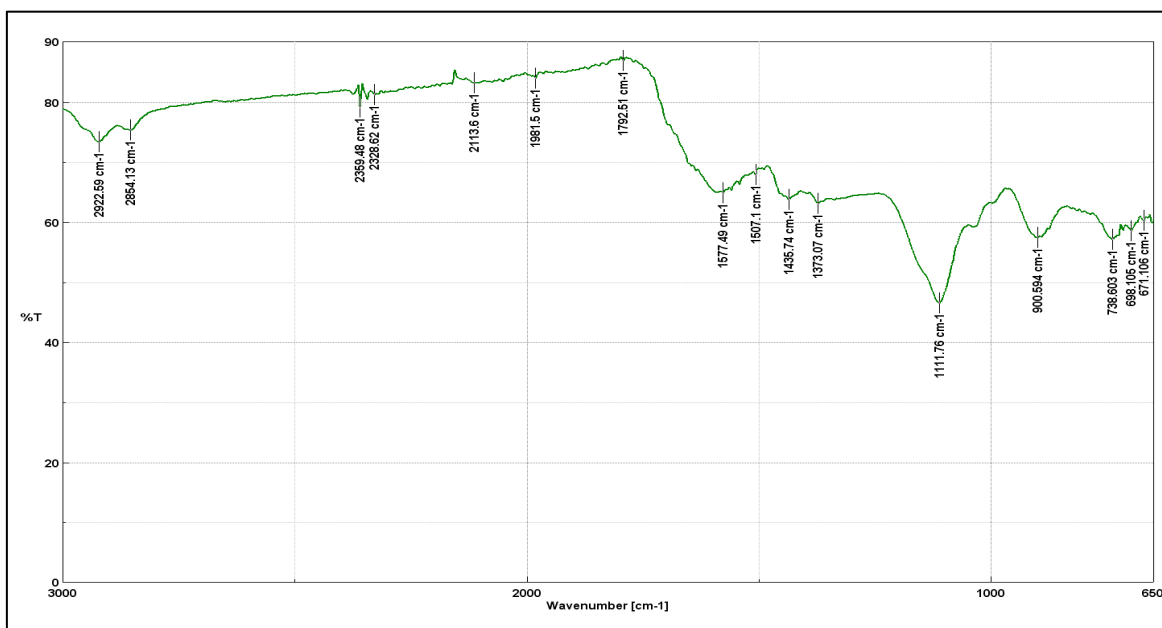
6.2.1. Proces pirolizy biomasy mikroalg

Biomasa mikroalg *Chlorella sp.* została poddana procesowi pirolizy w temperaturach 400, 500, 600, 700, 800, 900°C (metodyka 5.5). W przedstawionych wynikach oznaczenie jako biowęgiel 400, biowęgiel 500, biowęgiel 600, biowęgiel 700, biowęgiel 800, biowęgiel 900 oznacza temperaturę, w której został on uzyskany z biomasy mikroalg *Chlorella sp.*

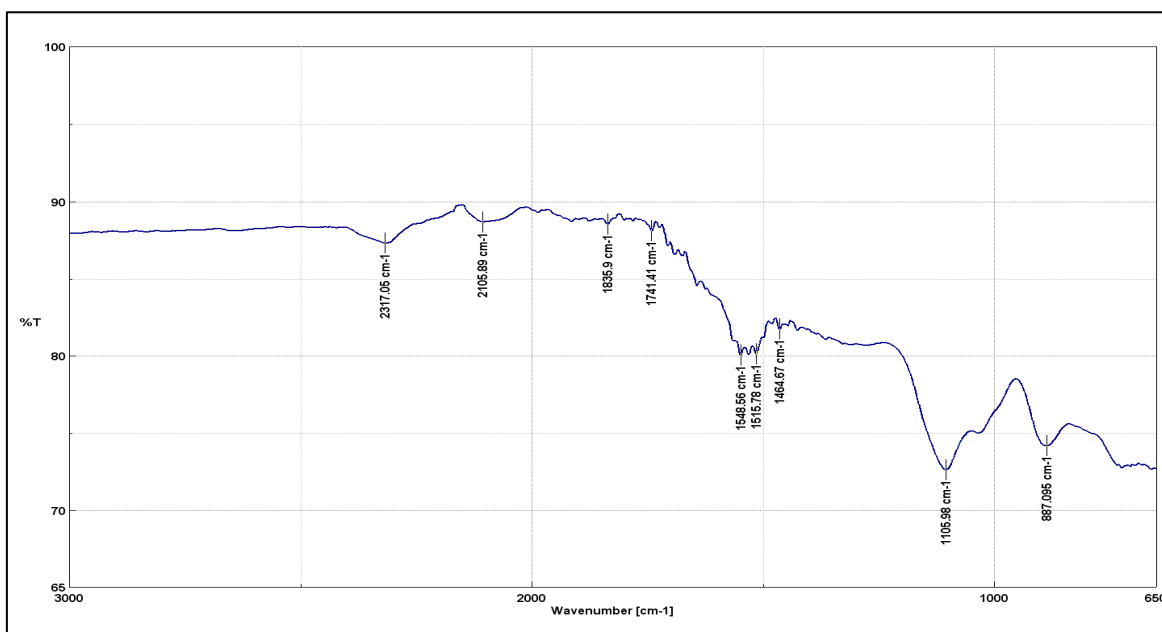
W celu zbadania grup funkcyjnych występujących na powierzchni biomasy i otrzymanych biowęgla z mikroalg *Chlorella sp.*, ich stopnia uporządkowania, morfologii oraz składu przeprowadzono badania metodą spektroskopii FTIR (metodyka 5.6.1),

spektroskopii Ramana (metodyka 5.6.2) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej SEM/EDS (metodyka 5.6.3).

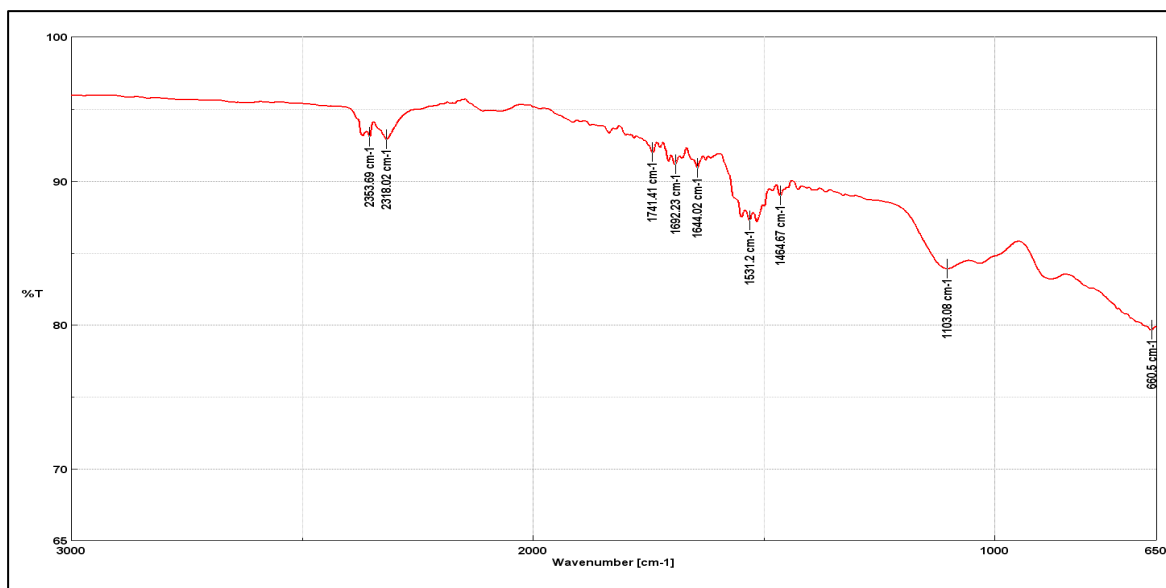
Na rys. 31–36 zostały przedstawione widma dla biowęgli uzyskanych z biomasy mikroalg *Chlorella sp.* We wszystkich przypadkach uzyskano widma o podobnym kształcie i charakterystycznych dla biowęgli pasmach znajdujących się w przedziale 2000–1500 cm^{-1} oraz 1500–650 cm^{-1} .



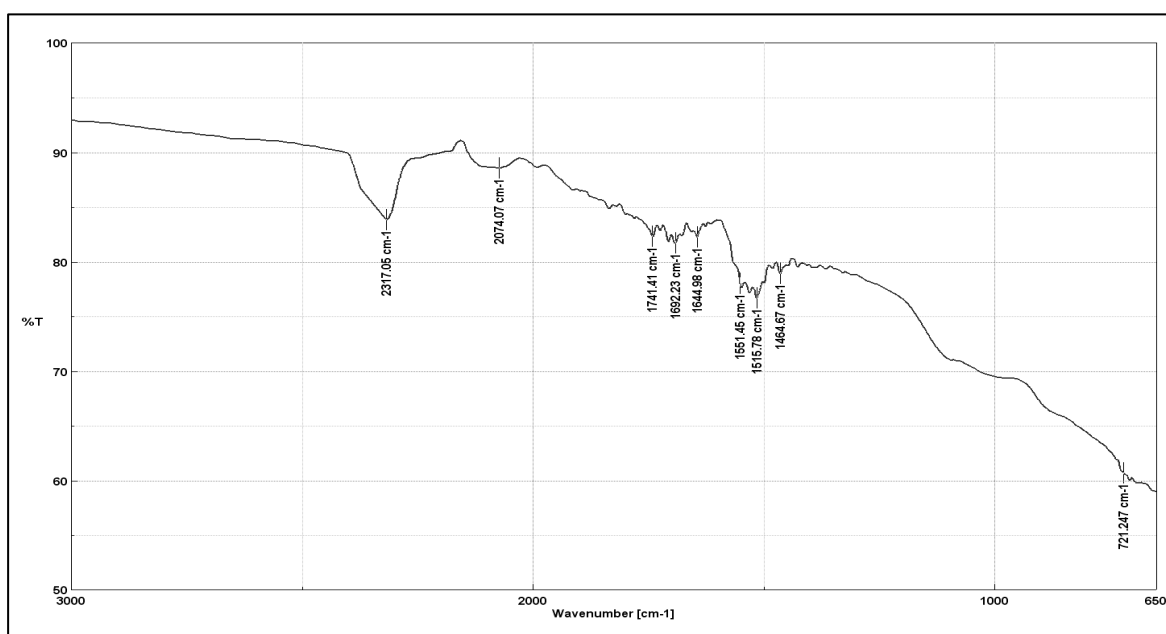
Rys. 31. Analiza widma w spektroskopii podczerwieni (IR) dla próbki biowęgla 400



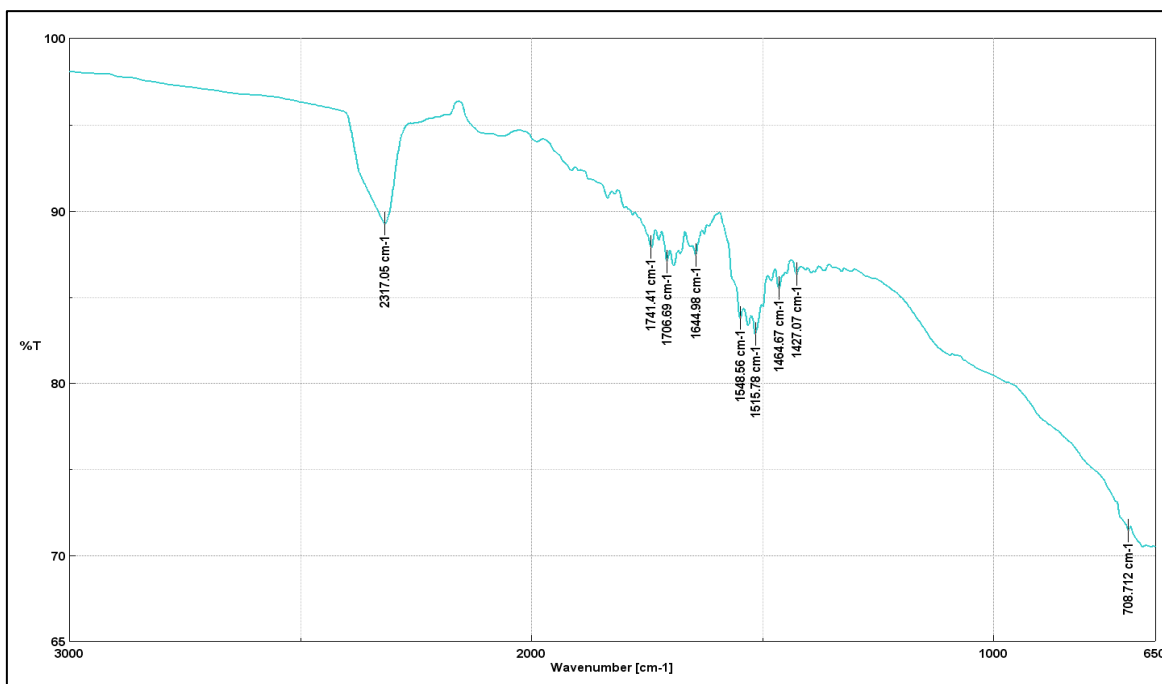
Rys. 32. Analiza widma w spektroskopii podczerwieni (IR) dla próbki biowęgla 500



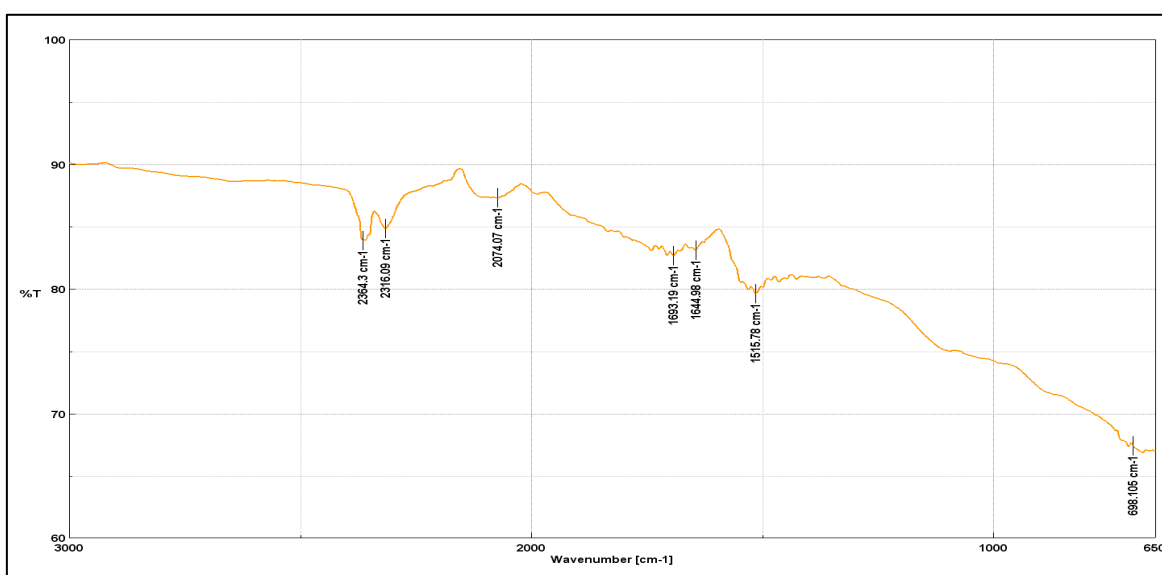
Rys. 33. Analiza widma w spektroskopii podczerwieni (IR) dla próbki biowęgla 600



Rys. 34. Analiza widma w spektroskopii podczerwieni (IR) dla próbki biowęgla 700



Rys. 35. Analiza widma w spektroskopii podczerwieni (IR) dla próbki biowęgla 800

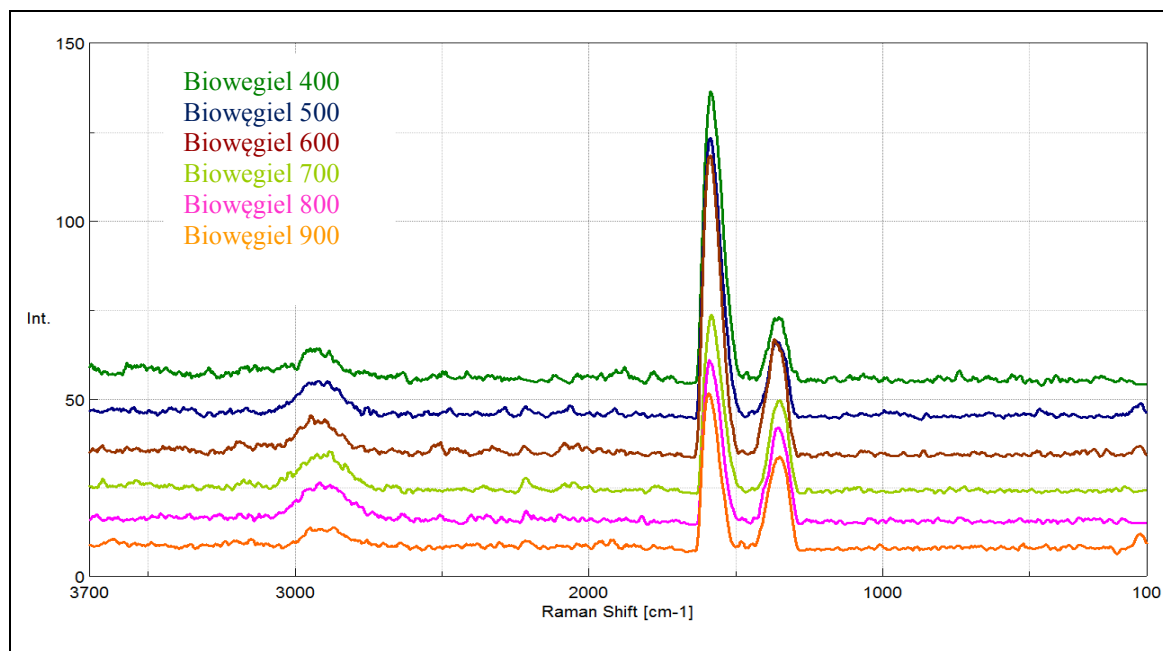


Rys. 36. Analiza widma w spektroskopii podczerwieni (IR) dla próbki biowęgla 900

Na wszystkich otrzymanych widmach zakres $2000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ odpowiada za drgania walencyjne wiązań podwójnych C=C, C=O, C=N, N=N, drgania deformacyjne wiązań N-H i O-H z wody. Drgania rozciągające, które występują w tym obszarze, wskazują na możliwość występowania różnych związków organicznych alkenów, aldehydów, ketonów, kwasów oraz estrów. W zakresie $1500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ występują obszary przede wszystkim odpowiadające za drgania walencyjne wiązań C-C, C-N, C-O i drgania

deformacyjne C–H. Wraz ze wzrostem temperatury procesu następuje zmniejszenie intensywności pików w obszarze 1500–650 cm^{-1} .

Na rys. 37 przedstawiono widma Ramana dla poszczególnych biowęgli otrzymanych z biomasy mikroalg *Chlorella sp.* w temperaturach 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C oraz 900°C.



Rys. 37. Widmo Ramana dla biowęgli otrzymanych w temperaturach 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C

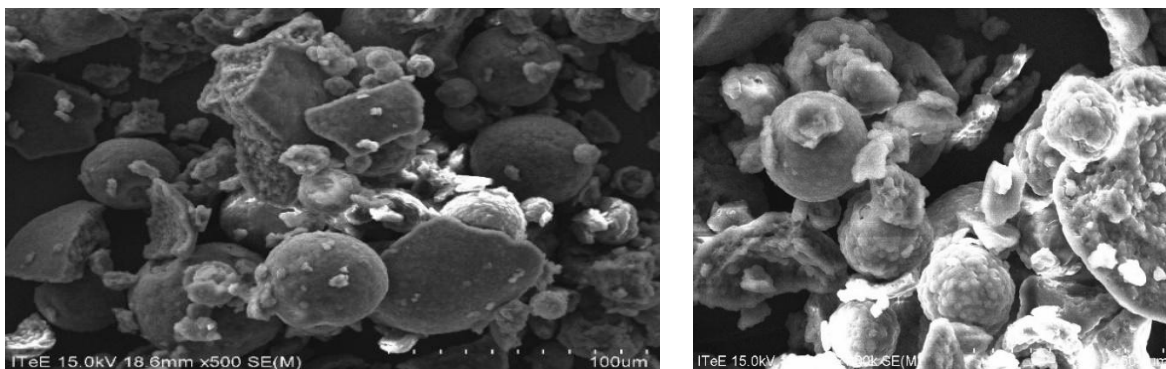
We wszystkich otrzymanych materiałach węglowych występują charakterystyczne dwa pasma, D (disorder) oraz G (graphitic). W zakresie 1346–1354 cm^{-1} występuje pasmo D, które świadczy o strukturze nieuporządkowanej badanych materiałów węglowych, a także charakteryzuje poziom amorficzności tych struktur. Pasma D odpowiada drganiom oddychającym w pierścieniu aromatycznym węgla. W zakresie 1580–1591 cm^{-1} występuje pasmo G, które odpowiada drganiom rozciągającym par węgla sp^2 i jest miarą grawityzacji, jest odpowiedzialne za występowanie struktur pierścieniowych i jest związane z wystąpieniem uporządkowanych struktur węglowych badanego materiału. Jednym z najważniejszych parametrów, które charakteryzują materiały węglowe, jest stosunek intensywności pasm D/G, który określa stopień ich nieuporządkowania. W tabeli 13 przedstawiono pola powierzchni dla pasm D i G oraz wyliczony stosunek pola D/G dla wszystkich otrzymanych materiałów węglowych.

Tab. 13. Pola powierzchni oraz stosunek pasm D i G wyliczony dla otrzymanych materiałów węglowych

	<i>Poe G</i>	<i>Poe D</i>	<i>D/G</i>
<i>Biowęgiel 400</i>	6002,21	1280,76	0,21
<i>Biowęgiel 500</i>	5628,98	1396,09	0,25
<i>Biowęgiel 600</i>	5929,78	2429,69	0,41
<i>Biowęgiel 700</i>	3576,78	1859,2	0,52
<i>Biowęgiel 800</i>	3081,25	2079,51	0,67
<i>Biowęgiel 900</i>	2913,75	2081,62	0,71

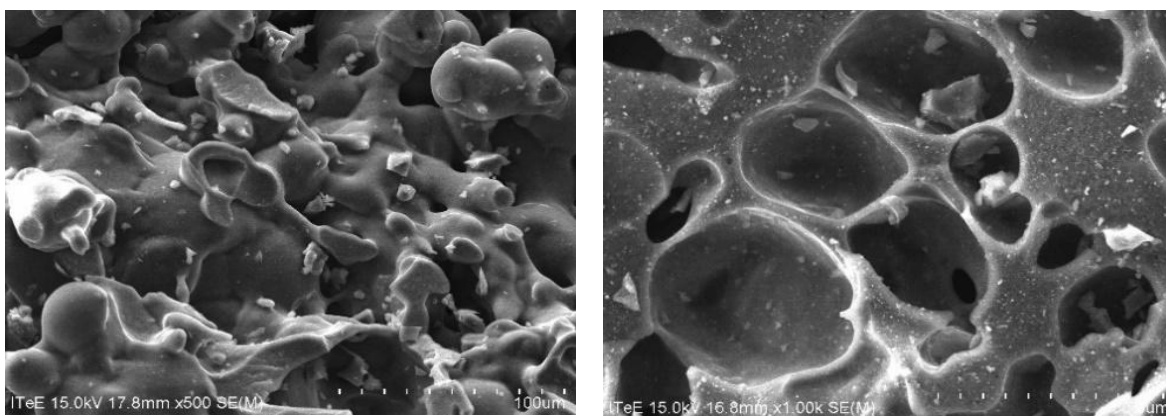
Stopień nieuporządkowania dla biowęgli otrzymanych z biomasy mikroalg *Chlorella sp.* zmienia się wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu pirolizy. Dla biowęgli otrzymanych w wyniku pirolizy niskotemperaturowej wartości wynoszą odpowiednio: biowęgiel 400°C – 0,21, biowęgiel 500°C – 0,25. Dla produktów węglowych otrzymanych w wyniku pirolizy średnotemperaturowej wartość ta wynosi dla biowęgla 600°C – 0,41, biowęgla 700°C – 0,52. Najwyższe stopnie nieuporządkowania struktury węglowej otrzymano w materiałach węglowych otrzymanych w wyniku pirolizy wysokotemperaturowej: biowęgiel 800°C – 0,67, biowęgiel 900°C – 0,71.

W celu poznania cech morfologicznych oraz mikrostruktury biomasy mikroalg *Chlorella sp.* (rys. 38) oraz uzyskanych z niej biowęgli (rys. 39–44) wykonano zdjęcia techniką Skaningowej Mikroskopii Elektronowej (SEM).



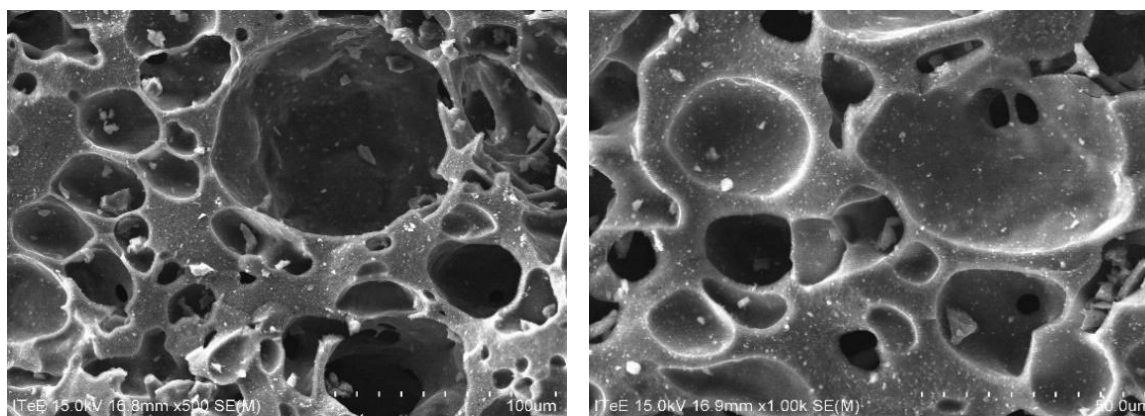
Rys. 38. Zdjęcie z obserwacji SEM próbki biomasy (x500 i x1000)

Zdjęcia SEM próbki biomasy prezentują cechy powierzchni właściwe dla martwej materii organicznej. Trzeba jednak zaznaczyć, że zawartość wody w biomacie jest dużo niższa niż w żywej materii organicznej. Na obydwu zdjęciach zaobserwować można sferyczne obiekty, które są chloroplastami mikroalg i pod względem morfologicznym przypominają te z rodzaju *Chlorella*. Poddanie biomasy działaniu wysokiej temperatury prowadzi do uzyskania biowęgla, który różni się pod względem cech morfologicznych obserwowanych na obrazach SEM i charakteryzuje się bardziej rozwiniętą powierzchnią w porównaniu z biomasą.



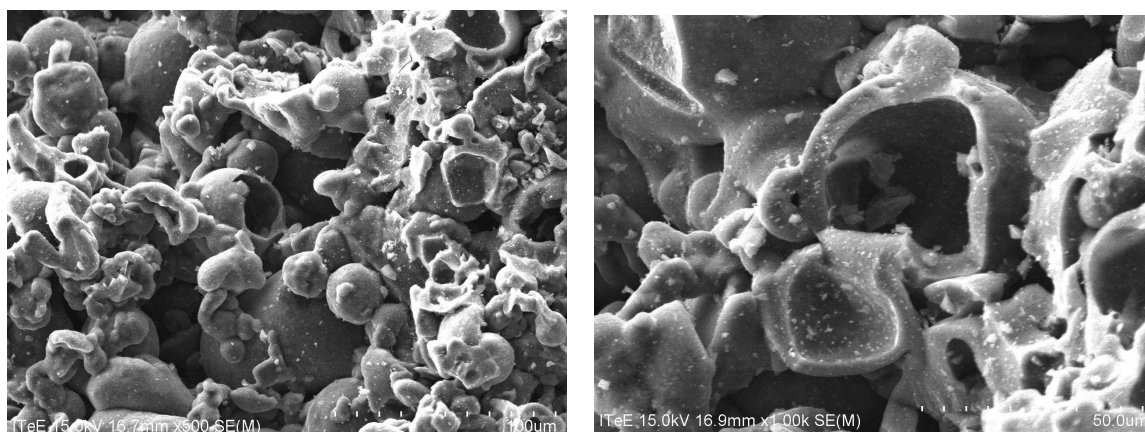
Rys. 39. Zdjęcie z obserwacji SEM próbki biowęgla 400 (x500 i x1000)

W przypadku biowęgla 400 (rys. 39) uzyskano wyniki pokazujące wysoki poziom porowatości powierzchni. Po wyższe zdjęcia prezentują pory o kształtach zbliżonych to owalu lub rozciągniętych kół o średnicach około 30–35 μm , co widać szczególnie na zdjęciu o powiększeniu 1000 razy. Na zdjęciu o pow. 500 razy zaobserwować można liczne ziarniste elementy struktury pokrywające powierzchnię biowęgla. Mają one zróżnicowane rozmiary wynoszące ok. 10–15 μm .



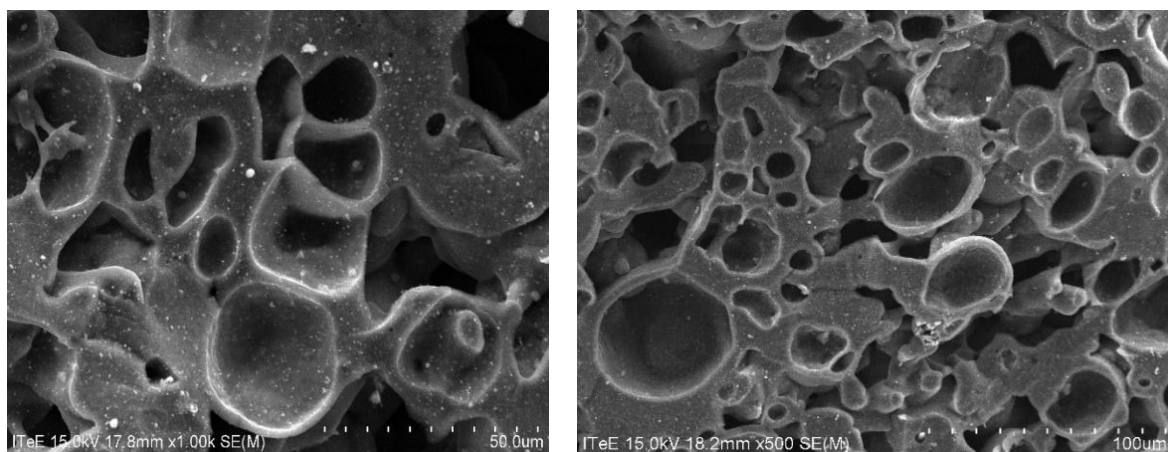
Rys. 40. Zdjęcie z obserwacji SEM próbki biowęgla 500 (x500 i x1000)

Powyższe zdjęcia SEM dla biowęgla 500 (rys. 40) pokazują znaczną porowatość, przy czym pory cechuje nieregularność i wielkość od 10 do 100 μm . Na zdjęciach można zauważyć wiele nieregularnych porów, które do siebie przylegają, a oddzielone są między sobą tylko cienkimi blaszkami biowęglowymi. Białe cząstki widoczne na zdjęciach prawdopodobnie obrazują pozostałości pochodzące z pożywki hodowlanej.

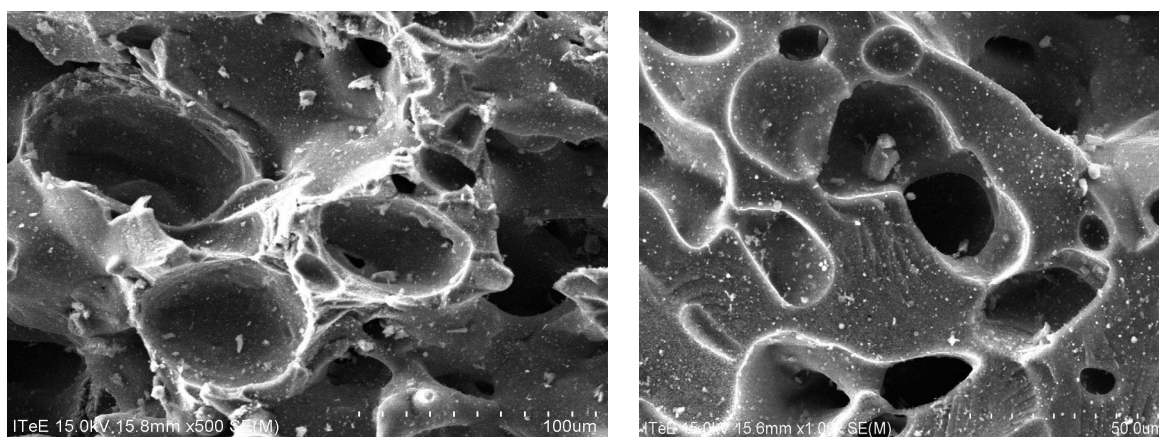


Rys. 41. Zdjęcie z obserwacji SEM próbki biowęgla 600 (x500 i x1000)

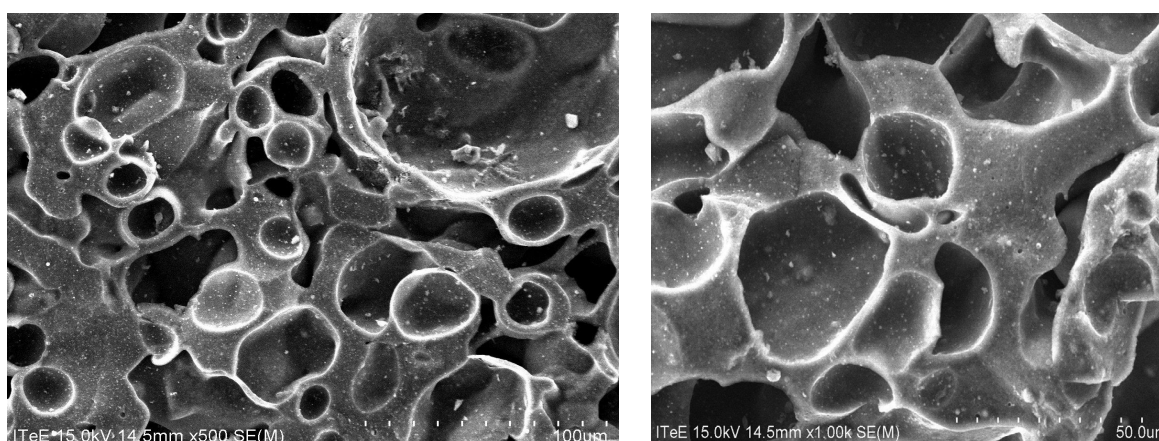
W próbkach biowęgla otrzymanego w temperaturze 600°C (rys. 41) nie zaobserwowano porów. Powierzchnia uzyskanych produktów jest stosunkowo dobrze rozwinięta, można zaobserwować na niej wypukłe, jednolite, gąbczaste strefy o gładziej powierzchni.



Rys. 42. Zdjęcia z obserwacji SEM próbki biowęglu 700 (x500 i x1000)



Rys. 43. Zdjęcia z obserwacji SEM próbki biowęglu 800 (x500 i x1000)



Rys. 44. Zdjęcia z obserwacji SEM próbki biowęglu 900 (x500 i x1000)

W przypadku próbek biowęgla 700 (rys. 42) biowęgla 800 (rys. 43) oraz biowęgla 900 (rys. 44) widoczna jest mniejsza różnorodność porów. Pory mają średnice od 10 do 35 μm .

W kolejnym etapie badań dokonano powierzchniowej identyfikacji głównych pierwiastków chemicznych (węgla, tlenu i azotu) wchodzących w skład biomasy mikroalg oraz otrzymanych biowęgla.

Tab. 14. Wynik analizy EDS %w/w dla zawartości węgla, tlenu i azotu w próbce biomasy i 6 próbkach analizowanych biowęgla

	<i>Biomasa</i>	<i>Biowęgiel 400</i>	<i>Biowęgiel 500</i>	<i>Biowęgiel 600</i>	<i>Biowęgiel 700</i>	<i>Biowęgiel 800</i>	<i>Biowęgiel 900</i>
C	29,59	47,85	48,33	49,86	46,85	47,29	45,50
O	8,65	14,25	15,59	16,54	12,99	13,44	8,89
N	30,58	24,68	23,56	26,05	22,11	20,56	19,05
C+O+N (% masy całkowitej)	68,822	86,78	87,48	92,45	81,95	81,29	73,44

W tabeli 14 pokazano, że najwyższą zawartość badanych pierwiastków węgla, tlenu i azotu uzyskano w przypadku biowęgla 600 i wynosiła ona 92,45%, natomiast najmniejsze wartości uzyskano w przypadku biowęgla 900 i wynosiły one 73,44%, co jest porównywalne z wartościami, jakie zostały uzyskane przy badaniu samej biomasy (68,82%). Uwagę zwraca również fakt, że dla biowęgla 400, 500, 600 wzrasta zawartość węgla, która wynosiła 47,85% (biowęgiel 400), 48,33% (biowęgiel 500) oraz 49,86% (biowęgiel 600), a dla kolejnych biowęgla następuje spadek tej wartości do najniższego poziomu 45,50% w przypadku biowęgla 900. Może to oznaczać wzrost emisji tlenu węgla w trakcie reakcji pirolizy. Reakcja spalania przyczyniła się do wzrostu zawartości tlenu w biowęglach w stosunku do próbki zawierającej biomasę z mikroalg, ale prawdopodobnie wzrost temperatury reakcji w biowęglu 900 spowodował spadek jego koncentracji.

Uwzględniając powyższe wyniki, przeprowadzono analizę proporcji podanych pierwiastków, ponieważ mają one znaczenie w ocenie jakościowej uzyskanych biowęgla. Proporcje między pierwiastkami O/C, N/C pozwalają na ocenę zdolności sorpcyjnych biowęgla oraz obfitości powierzchniowych grup funkcyjnych. W tabeli 15 zostały zamieszczone proporcje analizowanych pierwiastków z badania EDS:

Tab. 15. Proporcje analizowanych pierwiastków z badania EDS w próbkach biomasy i biowęgla

	<i>Biomasa</i>	<i>Biowęgiel 400</i>	<i>Biowęgiel 500</i>	<i>Biowęgiel 600</i>	<i>Biowęgiel 700</i>	<i>Biowęgiel 800</i>	<i>Biowęgiel 900</i>
O/C	0,29	0,30	0,32	0,31	0,28	0,28	0,19
N/C	1,03	0,51	0,49	0,52	0,47	0,43	0,42

Analizując otrzymane wyniki, można stwierdzić, że dla biowęgla otrzymanych w niższych temperaturach proporcje tlenu i węgla są porównywalne i wynoszą odpowiednio dla biowęgla 400 – 0,30, dla biowęgla 500 – 0,32, a dla biowęgla 600 – 0,31. Dla biowęgla uzyskanych w wyższych temperaturach 700, 800 oraz 900°C następuje spadek tej proporcji do wartości 0,19 w przypadku biowęgla 900. W odniesieniu do proporcji azotu i węgla najlepszy rezultat otrzymano w przypadku biowęgla 600 – 0,52.

W oparciu o przedstawione wyniki badań można wskazać, że omówiony sposób wytwarzania biowęgla oraz ich potencjał aplikacyjny może stanowić zdecydowaną odpowiedź na obecne problemy związane z ochroną środowiska, które odnoszą się do łagodzenia konsekwencji zmian klimatycznych, produkowania energii, poprawiania właściwości gleby, właściwej gospodarki odpadami, czy też oczyszczania wody zgodnie z regułami zrównoważonego rozwoju.

W literaturze dostępne są informacje związane z możliwością prowadzenia hodowli mikroalg z wykorzystaniem jako podłoża ścieków z przemysłu mleczarskiego oraz zostały opisane sposoby zagospodarowania otrzymanej biomasy. Porównanie uzyskanych rezultatów jest utrudnione ze względu na rodzaj hodowanych mikroalg, skład ścieków, które zostały wykorzystane do przygotowania podłoży hodowlanych, zastosowaną metodykę badawczą oraz sposób przygotowania biomasy do procesu pirolizy. Najwięcej dostępnych informacji dotyczy rozwiązań zagospodarowania biomasy mikroalg do pozyskania biooleju, nie zwraca się natomiast tak dużej uwagi na zagospodarowanie produktu stałego, czyli biomasy [111]. Jednym z rozwiązań, które opisano w literaturze, jest zastosowanie odcieku pofermentacyjnego, powstającego przy beztlenowym oczyszczaniu ścieków mleczarskich jako pożywki w procesach hodowli glonów *Chlorella vulgaris*. Badania dotyczyły zbilansowania odcieku tak, aby mikroalgi miały zapewnione składniki pokarmowe na poziomie, który jest odpowiedni do ich prawidłowego wzrostu. Stwierdzono, że wykorzystywany odciek pofermentacyjny może być stosowany w procesie hodowli mikroglonów [111]. Kolejne rozwiązanie opisane w literaturze dotyczy

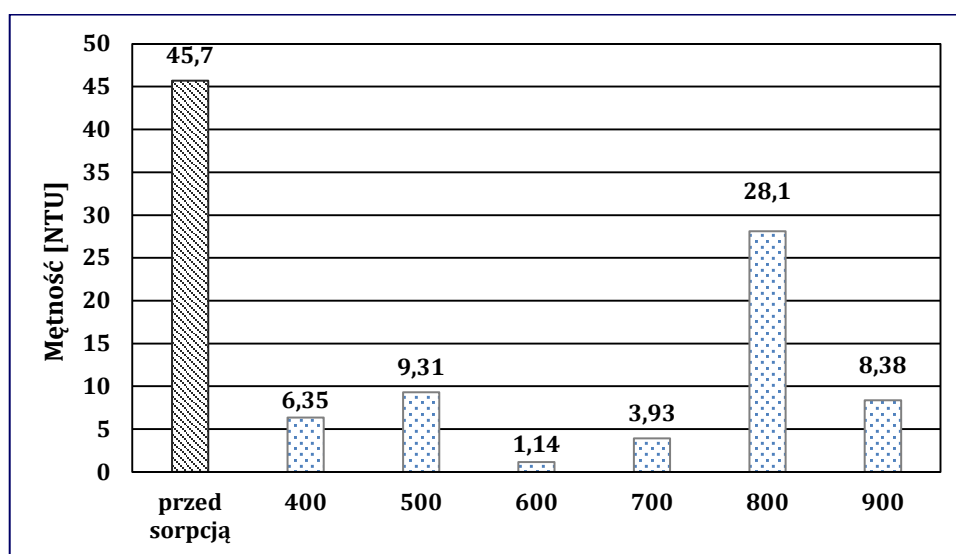
przeprowadzenia procesu pirolizy mikroglonów w celu pozyskania biooleju. Pomysł wykorzystania alg w procesie energetycznym wynikał z ich nadmiernego wzrostu, co prowadziło do procesu eutrofizacji zbiorników wodnych. Proces prowadzony był w temperaturze 500°C w reaktorze ze stałym złożem, w którym uzyskano bioolej o wartości opałowej 31,9 MJ/kg [112]. Badacze z Indii przeprowadzili proces produkcji biowęgla przy zastosowaniu wysuszonej biomasy *Chlorella vulgaris*. Proces prowadzono w temperaturach 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 600°C. Wyniki badań wykazały, że biowęgiel uzyskany w temperaturze 600°C charakteryzował się najlepszym stosunkiem C:N i może być zastosowany w rolniczej produkcji roślinnej jako nawóz i środek polepszający glebę [70].

6.2.2. Proces sorpcji biowęgla z mikroalg

Biowęgle otrzymane w wyniku pirolizy biomasy mikroalg w temperaturach 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C zostały zastosowane jako sorbenty do oczyszczania zużytych kąpieli myjących (tabela 5) pochodzących z lokalnego zakładu mleczarskiego.

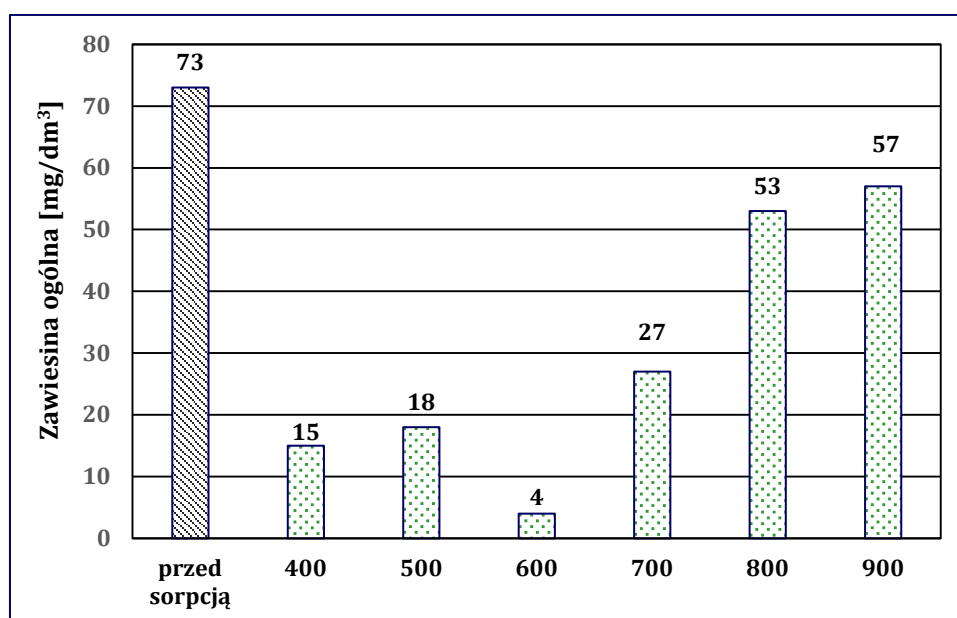
Proces sorpcji został przeprowadzony dwiema metodami: ekstrakcja do fazy stałej (metodyka 5.7.2) oraz metodą sorpcji na biowęglu w roztworze (metodyka 5.7.1). W oczyszczonych roztworach oznaczano parametry: OWO, siarczany, chlorki, zawiesina ogólna, mętność (metodyka 5.7.3).

Na rys. 45–50 przedstawiono wyniki uzyskane dla procesu sorpcji prowadzonej przy zastosowaniu metody ekstrakcji do fazy stałej.



Rys. 45. Zmiany mętności w sorpcji metodą ekstrakcji do fazy stałej w ujęciu porównawczym dla biowęgla 400, 500, 600, 700, 800, 900

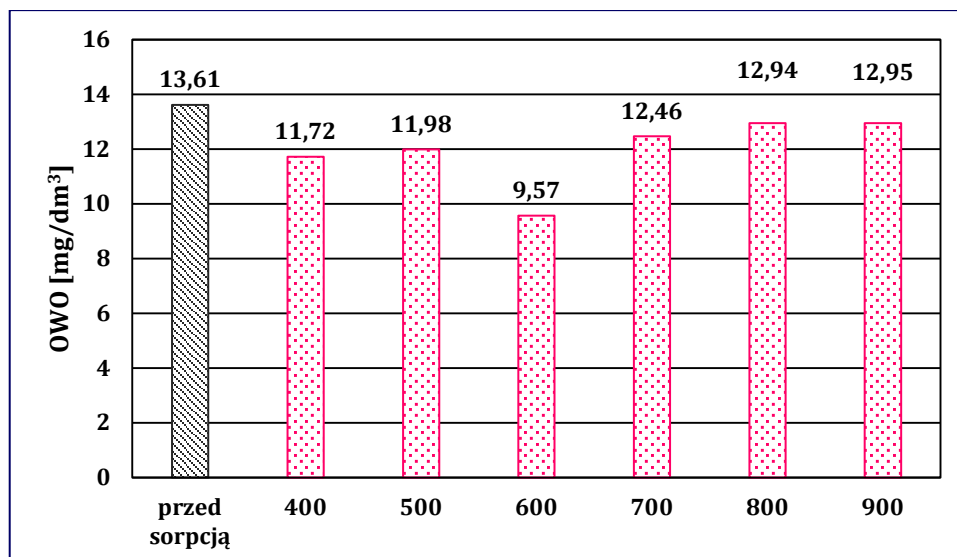
Wyniki zaprezentowane na rys. 45 potwierdzają, iż dla większości zastosowanych biowęgla uzyskano obniżenie mętności oczyszczanej cieczy. Wartość mętności cieczy przed sorpcją wynosiła 45,7 NTU. Najniższy wynik obniżenia mętności do wartości 28,1 NTU uzyskano dla biowęgla 800. Dla pozostałych próbek biowęgla uzyskano wyniki poniżej 10 NTU (odpowiednio biowęgiel 500 – 9,31 NTU, biowęgiel 900 – 8,38 NTU, biowęgiel 400 – 6,35 NTU, biowęgiel 700 – 3,93 NTU, biowęgiel 600 – 1,14 NTU). Na tym etapie można odnieść się do wyników zawartości makroskładników w biowęgla 600, mierzonych za pomocą techniki EDS (rozdział 6.2.1), który cechował się najwyższą zawartością C+O+N (92,45%) przy dobrej ocenie cech porowatości powierzchni w SEM.



Rys. 46. Zmiany zawiesiny ogólnej w sorpcji metodą ekstrakcji do fazy stałej w ujęciu porównawczym dla biowęgla 400, 500, 600, 700, 800, 900

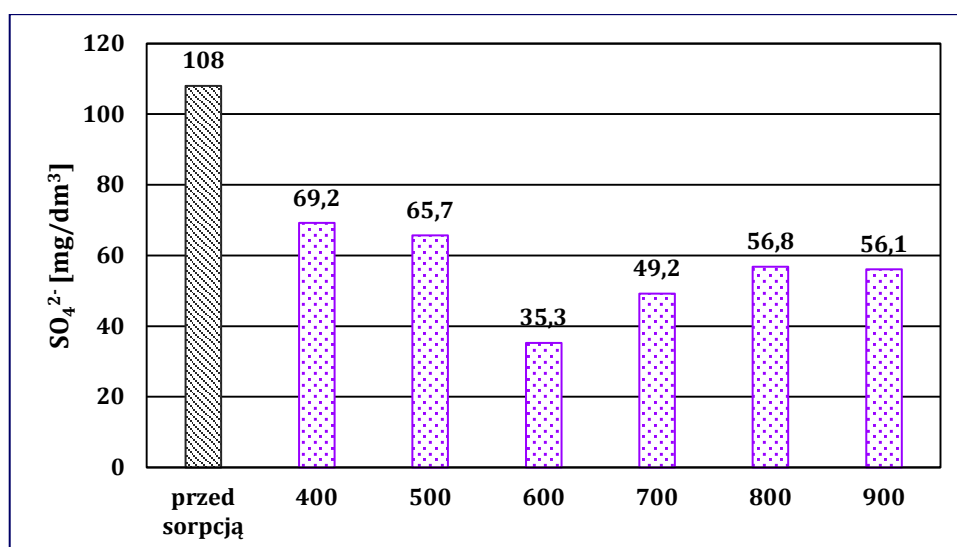
Wartość początkowa koncentracji zawiesiny ogólnej (rys. 46) w cieczy oczyszczanej to 73 mg/dm³. Najlepsze wyniki w zakresie obniżenia zawartości zawiesiny ogólnej uzyskano dla próbki biowęgla 600 (obniżenie zawartości zawiesiny ogólnej do zaledwie 4 mg/dm³). Dla próbek biowęgla 900 i 800 uzyskano najniższe wyniki (odpowiednio 57 mg/dm³, 53 mg/dm³).

Na rys. 47 przedstawiono wyniki badań zmiany koncentracji OWO dla wytworzonych w ramach pracy próbek biowęgla.



Rys. 47. Zmiany koncentracji ogólnego węgla organicznego w sorpcji metodą ekstrakcji do fazy stałej w ujęciu porównawczym dla biowęgla 400, 500, 600, 700, 800, 900

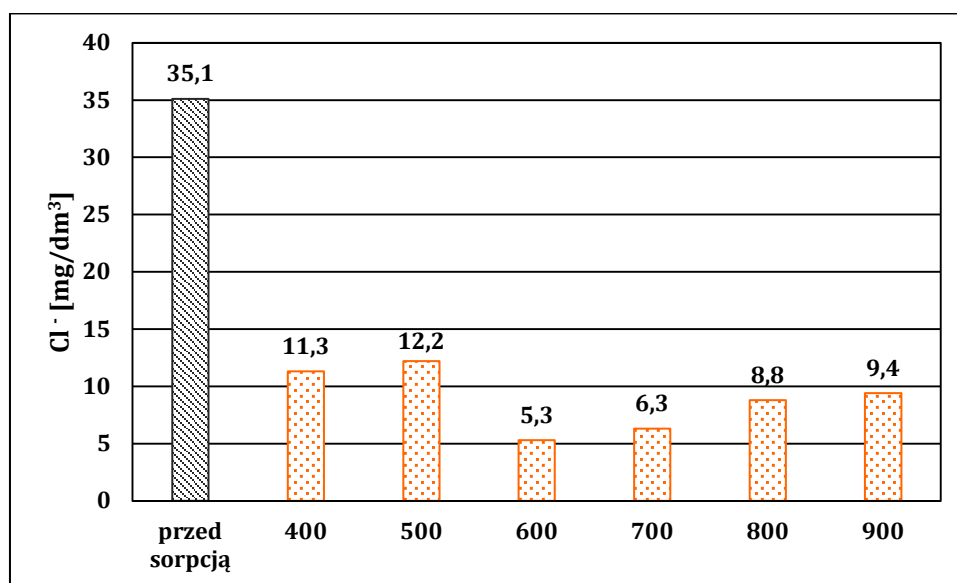
W stosunku do wartości początkowej OWO równej $13,61 \text{ mg/dm}^3$ najwyższy stopień oczyszczenia został uzyskany dla biowęgla 600, dla którego po procesie sorpcji OWO wynosiło $9,57 \text{ mg/dm}^3$. Wyniki dla pozostałych biowęgla osiągały wartość odpowiednio: biowęgla 900 – $12,95 \text{ mg/dm}^3$, biowęgla 800 – $12,94 \text{ mg/dm}^3$, biowęgla 700 – $12,46 \text{ mg/dm}^3$, biowęgla 500 – $11,98 \text{ mg/dm}^3$, biowęgla 400 – $11,72 \text{ mg/dm}^3$. Wyraźnie najniższe wyniki uzyskały biowęgla w najwyższym przedziale temperatur pirolizy (od 700 do 900°C). Dużą skuteczność biowęgla w procesie sorpcji można zaobserwować w przypadku oczyszczania cieczy z anionów siarczanowych (rys. 48).



Rys. 48. Zmiany koncentracji anionów siarczanowych SO_4^{2-} w sorpcji metodą ekstrakcji do fazy stałej w ujęciu porównawczym dla biowęgla 400, 500, 600, 700, 800, 900

Otrzymane wyniki związane z oczyszczaniem cieczy z anionów siarczanowych wykazały, że najlepsze wyniki uzyskano dla biowęgla 600 (koncentracja SO_4^{2-} po sorpcji kolumnowej spadła z wartości 108 do $35,3 \text{ mg/dm}^3$). Dla pozostałych biowęgeli uzyskano obniżenie zawartości anionów siarczanowych odpowiednio do wartości: biowęgiel 400 – $69,2 \text{ mg/dm}^3$, biowęgiel 500 – $65,7 \text{ mg/dm}^3$, biowęgiel 800 – $56,8 \text{ mg/dm}^3$, biowęgiel 900 – $56,1 \text{ mg/dm}^3$, biowęgiel 700 – $49,2 \text{ mg/dm}^3$).

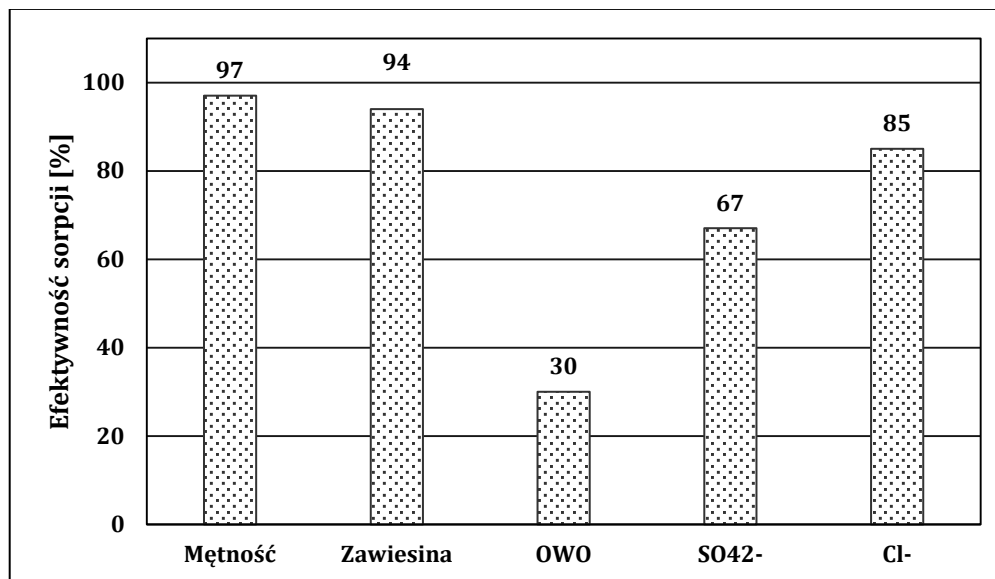
W kolejnym etapie pracy oceniano skuteczność biowęgeli w procesie sorpcji anionów chlorkowych. Na rys. 49 przedstawiono uzyskane wyniki badań.



Rys. 49. Zmiany koncentracji anionów chlorkowych Cl^- w sorpcji metodą ekstrakcji do fazy stałej w ujęciu porównawczym dla biowęgeli 400, 500, 600, 700, 800, 900

Wartość początkowa zawartości chlorków wynosiła $35,1 \text{ mg/dm}^3$. Najbardziej efektywnymi właściwościami sorpcyjnymi w kierunku anionów chlorkowych wykazał się biowęgiel 600 (obniżenie do wartości $5,3 \text{ mg/dm}^3$). Dla biowęgla 400 uzyskano obniżenie zawartości chlorków do wartości równej $11,3 \text{ mg/dm}^3$, a dla biowęgla 500 do wartości $12,2 \text{ mg/dm}^3$. Z kolei właściwości sorpcyjne dla biowęgeli 700, 800 i 900 były słabsze niż w przypadku biowęgla 600, ale lepsze niż dla biowęgeli „niskotemperaturowych”, dla których uzyskano obniżenie zawartości chlorków odpowiednio $6,3 \text{ mg/dm}^3$, $8,8 \text{ mg/dm}^3$, $9,4 \text{ mg/dm}^3$).

W wyniku przeprowadzonych badań można stwierdzić, że najbardziej efektywne wyniki oczyszczania zużytych kąpieli myjących metodą sorpcji dla wszystkich badanych biowęgeli uzyskano dla biowęgla 600. Zbiorcze wyniki sorpcji dla biowęgla 600 przedstawiono na rys. 50.



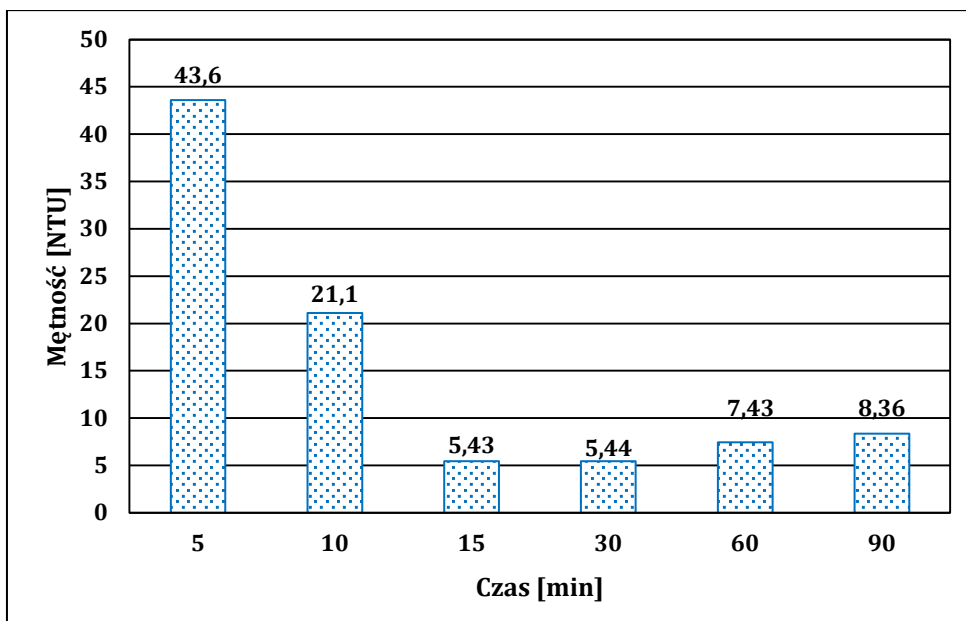
Rys. 50. Zbiorcze zestawienie wyników efektywności sorpcji w metodzie ekstrakcji do fazy stałej dla biowęgla 600

Sorpcja z wykorzystaniem biowęgla 600 wykazała bardzo wysoką skuteczność w stosunku do chlorków i zawiesiny ogólnej, ponadto sorbent z biowęgla 600 niemal całkowicie zlikwidował efekt mętności. Uzyskano również wysoką skuteczność oczyszczania cieczy z siarczanów, najniższe wyniki zaobserwowano w stosunku do ogólnego węgla organicznego OWO. Uzyskane wyniki mogą skłaniać do założenia, że w celu sprawdzenia możliwości całkowitego oczyszczenia cieczy ze wskazanych składników niezbędne byłoby zastosowanie trójścianowego filtru zbudowanego z biowęgla 600.

W dalszej części pracy przedstawione zostały wyniki badań właściwości sorpcyjnych biowęgla przy zastosowaniu drugiej z metod oceny właściwości sorpcyjnych, a mianowicie metody sorpcji w roztworze. Badania sorpcji prowadzone były w kolbach w warunkach wytrząsania w różnym czasie, tj. w czasie 5, 10, 15, 30, 60, 90 minut trwania pomiaru. Badania te umożliwią ocenę wpływu czasu reakcji na wydajność poszczególnych biowęgla. Kontakt cieczy z próbkami biowęgla ma charakter turbulentny, bez wyraźnego wektora przepływu (w porównaniu do metody kolumnowej, gdzie dochodzi do przepływu laminarnego z określonym wektorem przepływu cieczy).

Na rys. 51–80 przedstawiono wyniki zmian sorpcji w roztworze w różnym czasie dla próbek biowęgla 400; 500; 600; 700; 800 i 900.

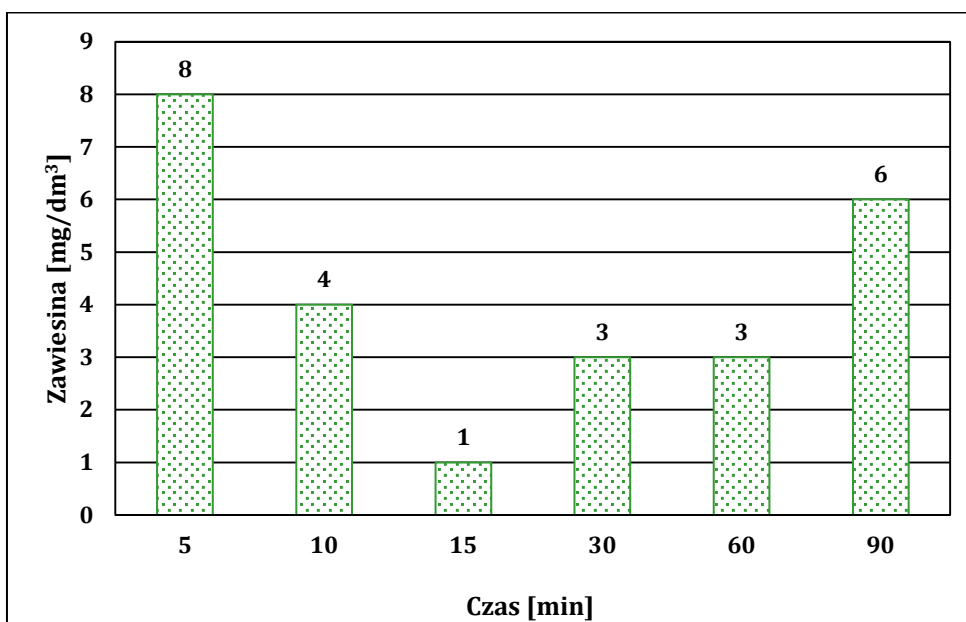
Wyniki badań zmian mętności roztworów przy zastosowaniu biowęgla 400 przedstawiono na rys. 51.



Rys. 51. Zmiany mętności oczyszczanej cieczy w bioweglu 400 z zastosowaniem metody sorpcji w roztworze

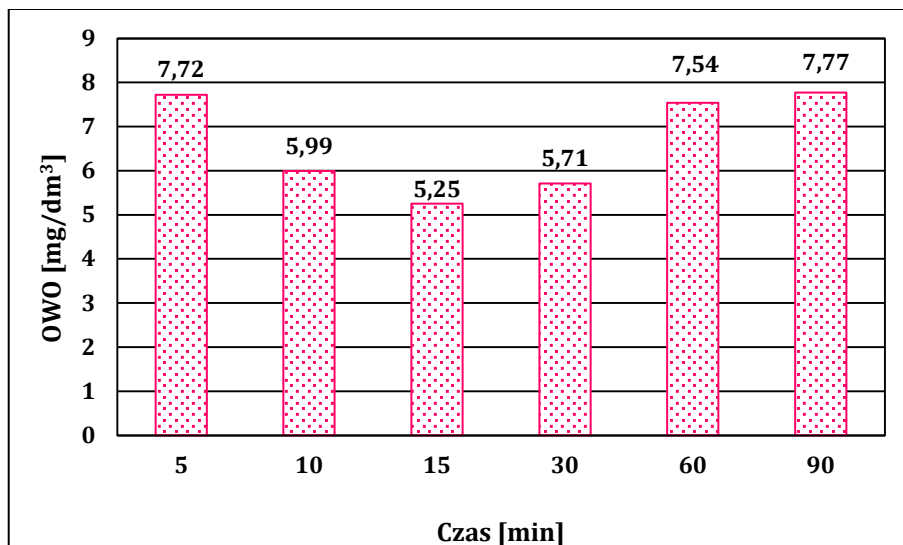
Najskuteczniejsze wyniki sorpcji w odniesieniu do zmian mętności uzyskano w czasie 15 min (obniżenie do wartości 5,43 MTU) i 30 min (do wartości 5,44 MTU), co związane jest z osiągnięciem stanu równowagi sorpcyjnej w badanym roztworze.

Inaczej sytuacja wygląda w przypadku wskaźnika koncentracji zawiesiny ogólnej:



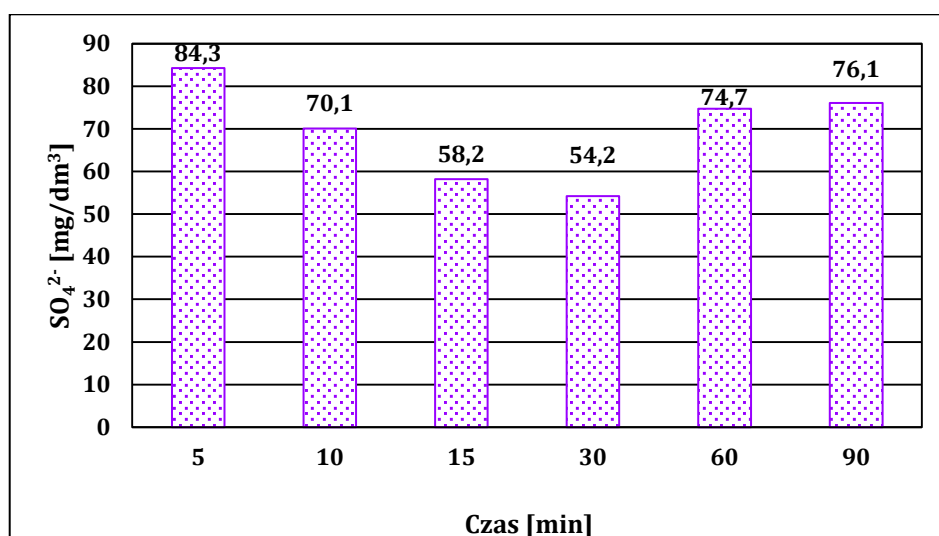
Rys. 52. Zmiany zawiesiny ogólnej oczyszczanej cieczy w bioweglu 400 z zastosowaniem metody sorpcji w roztworze

W tym przypadku ponownie dochodzi do najwyższej efektywności sorpcji w 15 minucie. W 30, 60 oraz 90 minucie dochodzi do ponownego wzrostu ilości zawiesiny w cieczy, odpowiednio do wartości 3NTU, 3 NTU oraz 9 NTU.



Rys. 53. Zmiany ogólnego węgla organicznego w oczyszczanej cieczy w biowęglu 400 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

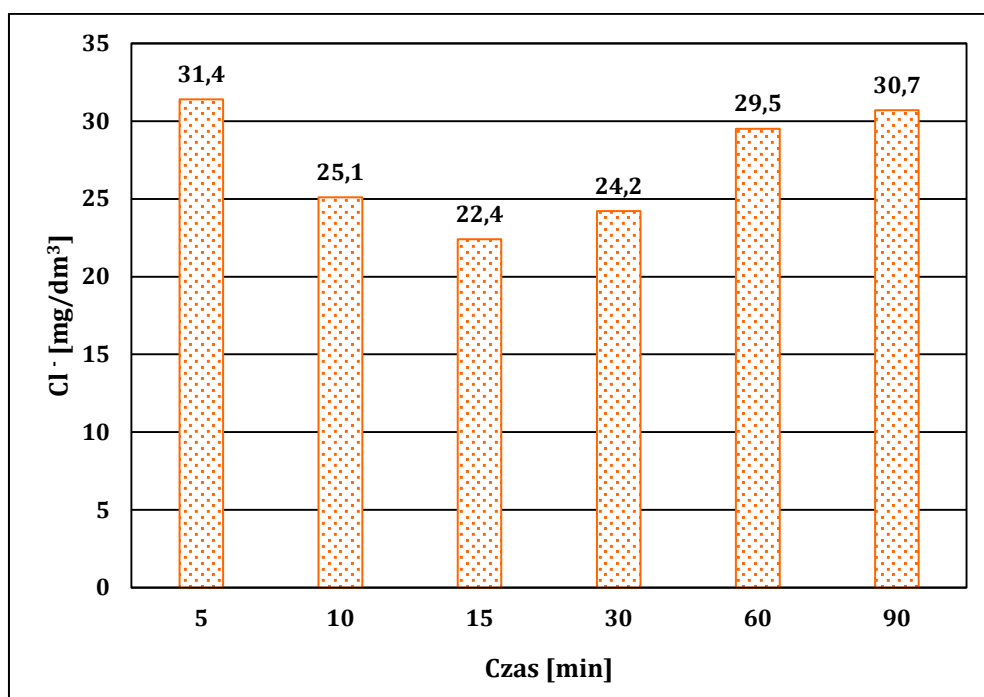
W przypadku ogólnego węgla organicznego wielkości koncentracji potwierdzały, że biowęgłe z biomasy mikroalg *Chlorella* powodują obniżenie tego wskaźnika. Ponownie najskuteczniejsza koncentracja OWO przypadła na 15 i 30 minutę pomiaru. Potem zaś wartości wzrastały, powracając do wartości z 5 minuty eksperymentu.



Rys. 54. Zmiany anionów siarczanowych oczyszczanej cieczy w biowęglu 400 z zastosowaniem metody sorpcji w roztworze

Na wykresie 54 znajdują się wyniki pomiarów sorpcji w kierunku anionów siarczanowych. W powyższym przypadku również wyniki efektywności biowęgla 400 były porównywalne i ponownie widoczna jest najwyższa skuteczność w 15 i 30 minucie pomiaru. W 60 i 90 minucie pomiaru widoczny jest powrót do koncentracji z początku pomiaru.

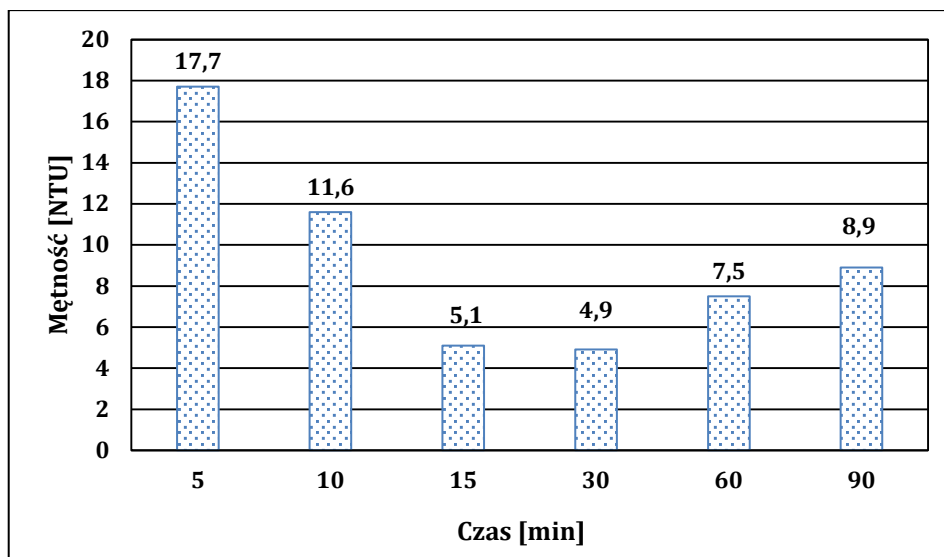
Na kolejnym rysunku przedstawiono wyniki pomiaru właściwości sorpcyjnych biowęgla 400 w odniesieniu do anionów chlorkowych:



Rys. 55. Zmiany anionów chlorkowych oczyszczanej cieczy w biowęgla 400 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

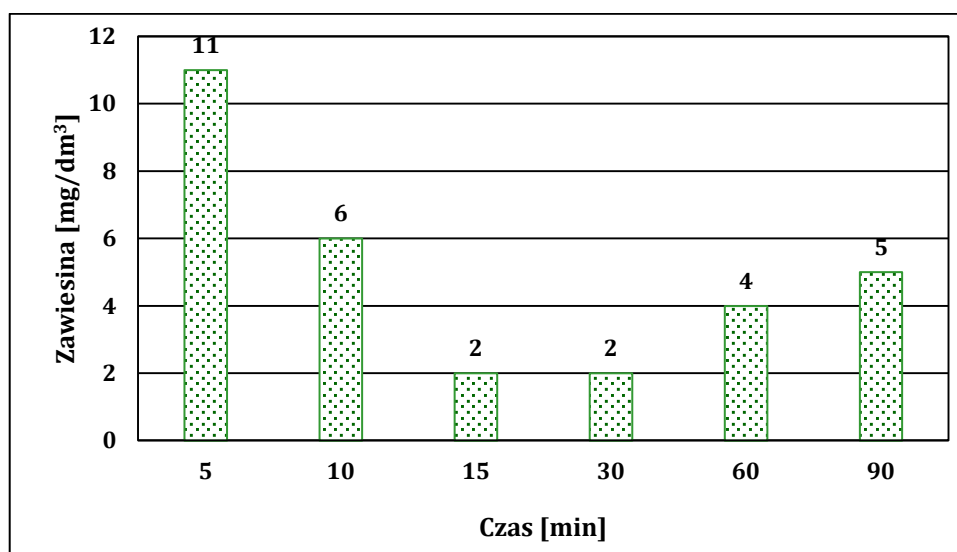
Jeszcze raz najwyższa skuteczność biowęgla 400 przypadła na 15 i 30 minutę pomiaru i widoczny jest powrót do koncentracji chlorków w 60 i 90 minucie.

W kolejnej części wyników omówione są właściwości sorpcyjne biowęgla 500 (rys. 56–60). Biowęgiel 500 pokazuje wysoką skuteczność w oczyszczaniu wody (obniżaniu mętności). Szczytowa efektywność (równowaga sorpcyjna) przypada na 15 i 30 minutę pomiaru. Potem w 60 i 90 minucie pomiaru wskaźniki mętności rosną, ale nie wracają do wartości poprzedniej. Krzywa wzrostu mętności jest dużo bardziej wypłaszczone.



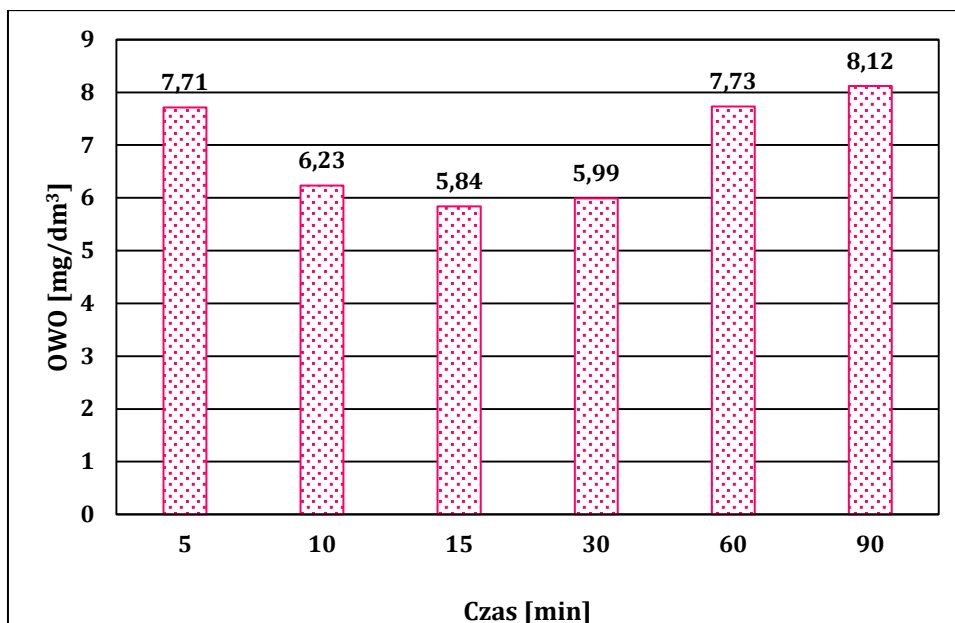
Rys. 56. Zmiany mętności oczyszczanej cieczy w biowęgla 500 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

Bardzo podobne prawidłowości można zaobserwować we wskaźniku koncentracji zawiesiny ogólnej:



Rys. 57. Zmiany zawiesiny ogólnej oczyszczanej cieczy w biowęgla 500 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

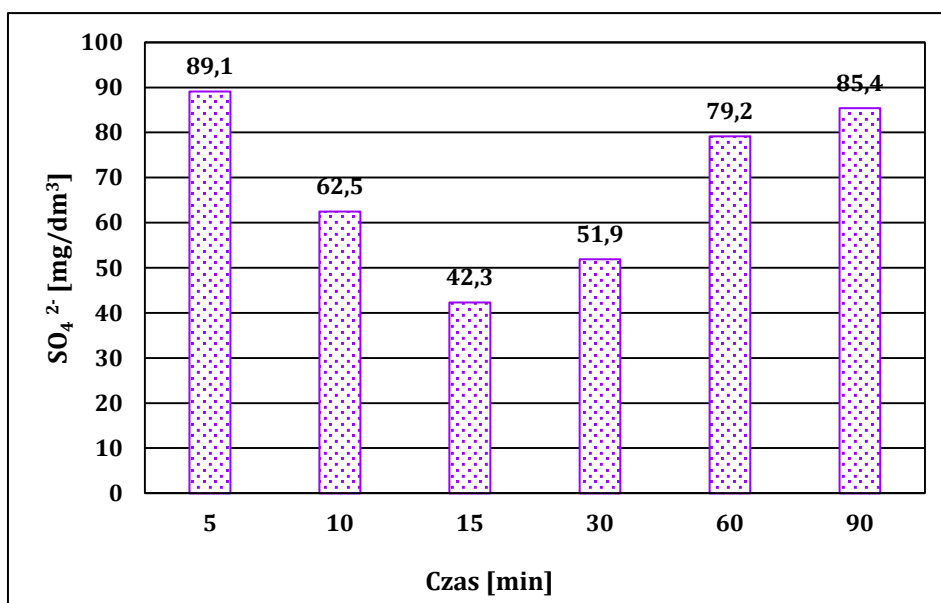
Z zastosowaniem biowęgla 500, jak widać na powyższym rysunku, koncentracja zawiesiny ogólnej spada znacznie i najlepsze wyniki pokazują 15 i 30 minuta pomiaru. Powrót do poprzednich poziomów koncentracji (wzrost) jest bardzo wolny. Bardzo podobnie do biowęgla 400 również biowęgla 500 prezentował bardzo słabe właściwości sorpcyjne w kierunku ogólnego węgla organicznego:



Rys. 58. Zmiany ogólnego węgla organicznego oczyszczanej cieczy w biowęglu 500 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

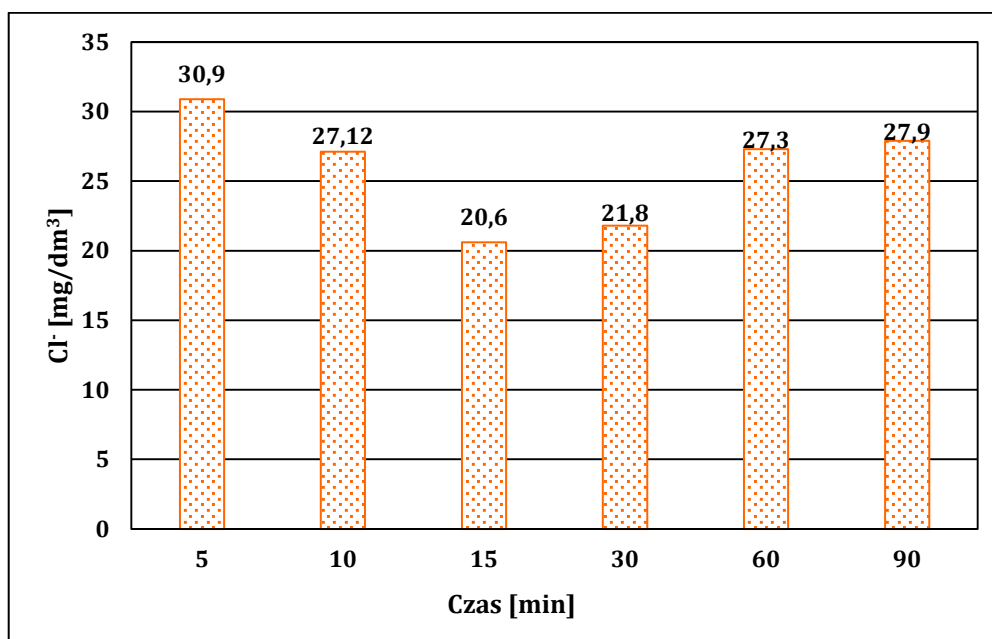
Zgodnie z powyższym wykresem biowęgiel 500 był najbardziej skuteczny w 10, 15 i 30 minucie, jednak w 60 i 90 minucie pokazał całkowitą nieskuteczność w sorpcji w kierunku OWO.

Kolejne pomiary wykonano w zakresie zdolności sorpcji w kierunku anionów siarczanowych:



Rys. 59. Zmiany anionów siarczanowych oczyszczanej cieczy w biowęglu 500 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

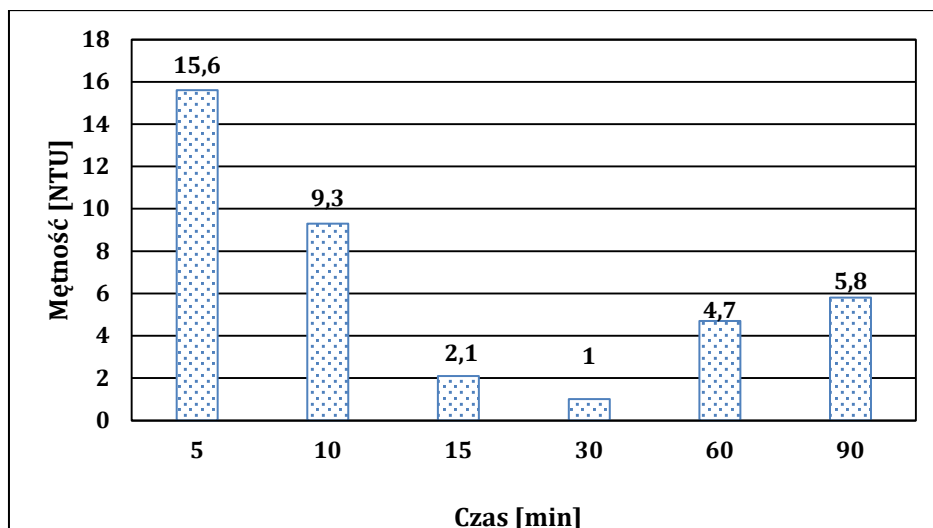
Powyższe wyniki prezentują wysoką skuteczność biowęgla 500 w 15 i 30 minucie, dobre właściwości widoczne są już nawet w 10 minucie pomiaru. Z kolei w 60 i 90 minucie widać, że poziomy koncentracji siarczanów powracają do poprzedniego poziomu. Spośród wszystkich pomiarów, obok pomiaru sorpcji w kierunku OWO, biowęgiel 500 miał najsłabsze wyniki także w kierunku anionów chlorkowych:



Rys. 60. Zmiany anionów chlorkowych oczyszczanej cieczy w biowęgla 500 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

Powyższe dane potwierdzają jedynie widoczną już regułę najwyższej skuteczności w 15 i 30 minucie. W 60 i 90 minucie poziomy anionów chlorkowych wracają do poprzedniego poziomu.

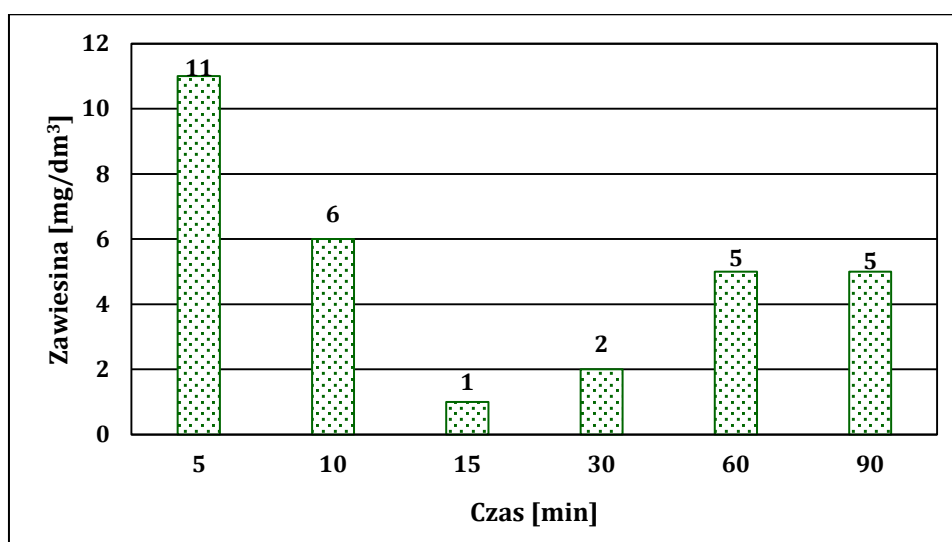
Kolejne pomiary wykonano dla biowęgla 600 (rys. 61–65). Trzeba zaznaczyć, że w metodzie kolumnowej biowęgiel 600 cechował się najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi. Metoda wytrząsania w kolbach z cieczą oczyszczaną może pokazać obraz tego zagadnienia od innej strony ze względu na czas eksperymentu, interwałowość i odmienne charakterystyki wektorów przepływu cieczy oczyszczanej. Poniżej pokazane są pomiary skuteczności w sorpcji w celu obniżania mętności oczyszczanej cieczy (rys. 61):



Rys. 61. Zmiany mętności oczyszczanej cieczy w biowęglu 600 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

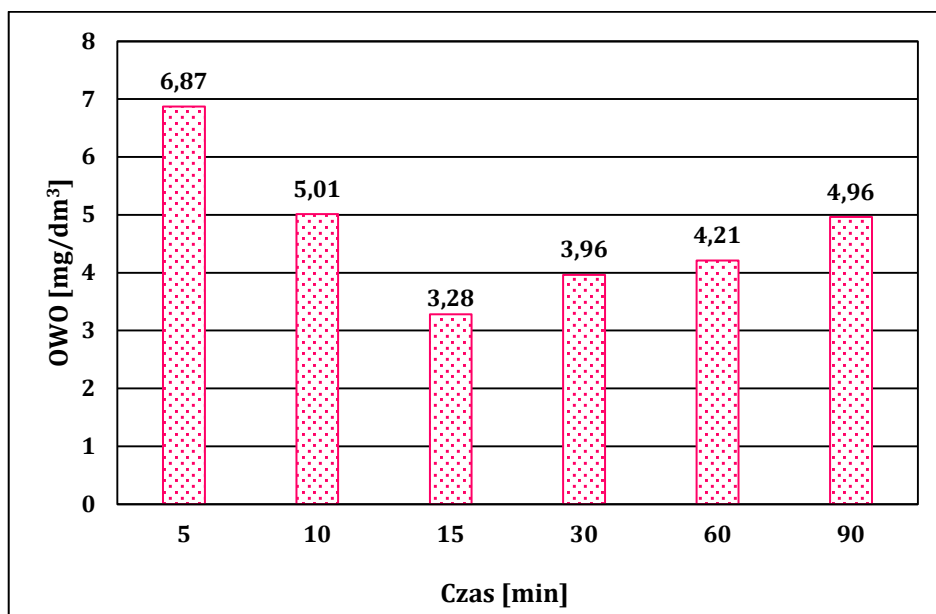
Biowęgiel 600 cechuje się bardzo wysoką skutecznością w zmniejszaniu mętności. Potwierdza to też jego właściwości w tym kierunku, ponieważ również w badaniu metodą kolumnową ten biowęgiel był najskuteczniejszy w obniżaniu mętności (trzeba pamiętać, że w badaniu metodą kolumnową mętność cieczy była dużo wyższa niż w badaniu metodą wytrząsania w kolbach). Biowęgiel 600 był najskuteczniejszy w 15 i 30 minucie pomiarów. Potem spadek skuteczności objawiający się ponowieniem mętności w cieczy był bardzo wolny, krzywa jest bardzo wypłaszczona.

Biowęgiel 600 posiada również dobre właściwości sorpcyjne przeciwko zawiesinie ogólnej:



Rys. 62. Zmiany zawiesiny ogólnej oczyszczanej cieczy w biowęglu 600 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

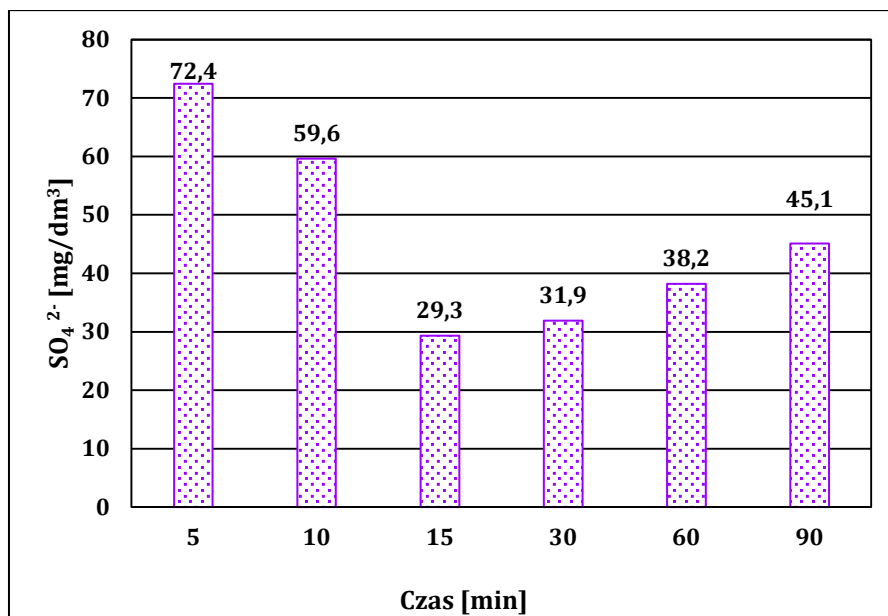
Na powyższym wykresie biowęgiel 600 wykazał bardzo dobre właściwości sorpcyjne w kierunku zawiesiny, najwyższe w 15 i 30 minucie pomiaru, z kolei potem powrót do początkowej koncentracji zawiesiny był dużo wolniejszy, niż spadek jej koncentracji.



Rys. 63. Zmiany ogólnego węgla organicznego oczyszczanej cieczy w biowęglu 600 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

Pomimo tego, że wszystkie biowęgla z całej badanej grupy miały niską przydatność w oczyszczaniu cieczy z OWO w metodzie kolumnowej (z wyjątkiem biowęgla 600), to w metodzie wytrząsania z zastosowaniem kolb biowęgla 600 pokazuje wyjątkowo dobre właściwości w tym samym obszarze w porównaniu z resztą grupy. Najwyższe poziomy skuteczności widoczne są w 15 i 30 minucie, z kolei w 60 i 90 minucie wzrost koncentracji OWO jest dość powolny.

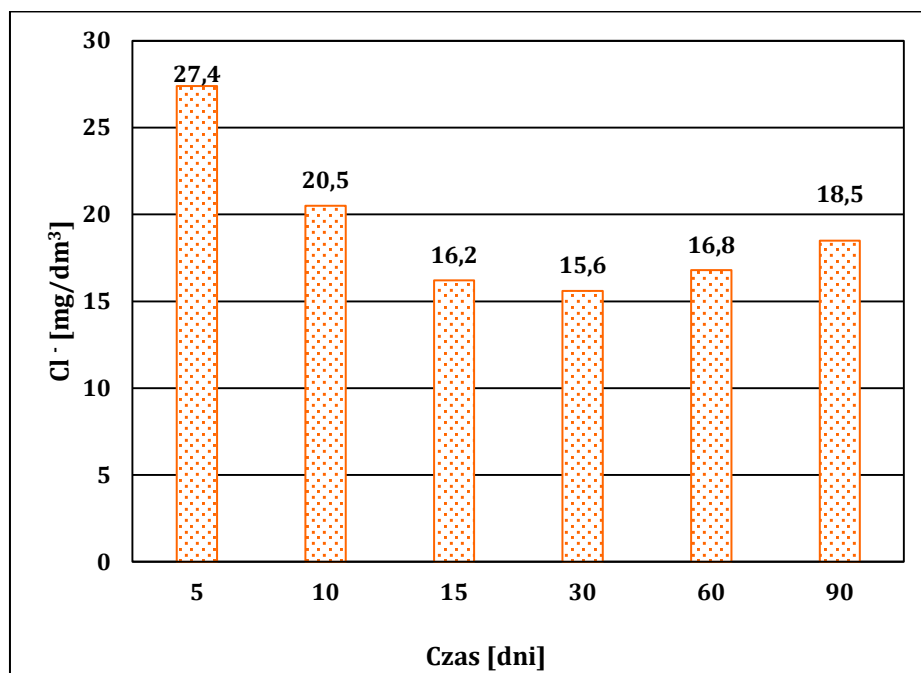
Analogiczna dynamika widoczna jest w przypadku badania właściwości sorpcyjnych biowęgla 600 w kierunku anionów siarczanowych:



Rys. 64. Zmiany anionów siarczanowych oczyszczanej cieczy w biowęglu 600 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

Ponownie zatem biowęgiel 600 uzyskuje bardzo wysokie wskaźniki efektywności w 15 i 30 minucie, potem jednak koncentracja siarczanów wzrasta bardzo wolno.

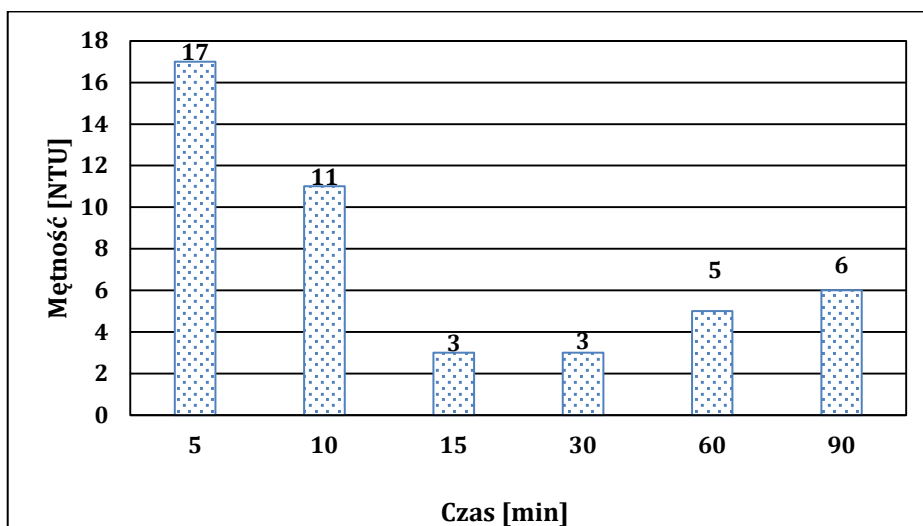
Poniżej przedstawiono wyniki badania sorpcji dla biowęgla 600 w kierunku anionów chlorkowych:



Rys. 65. Zmiany anionów chlorkowych oczyszczanej cieczy w biowęglu 600 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

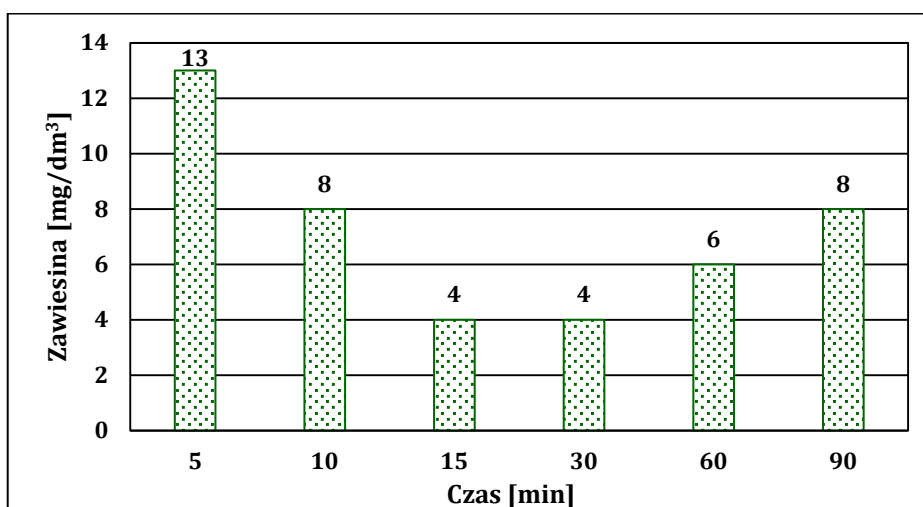
Biowęgiel 600 nie obniżył drastycznie poziomu anionów chlorkowych, ale i tak był to najlepszy wynik w badanej grupie, zaś powrót koncentracji tych jonów jest bardzo wolny.

W kolejnym etapie procesowi sorpcji poddano biowęgiel 700 (rys. 66–70). W pierwszej kolejności widoczne są wyniki obniżania mętności cieczy:



Rys. 66. Zmiany mętności oczyszczanej cieczy w biowęglu 700 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

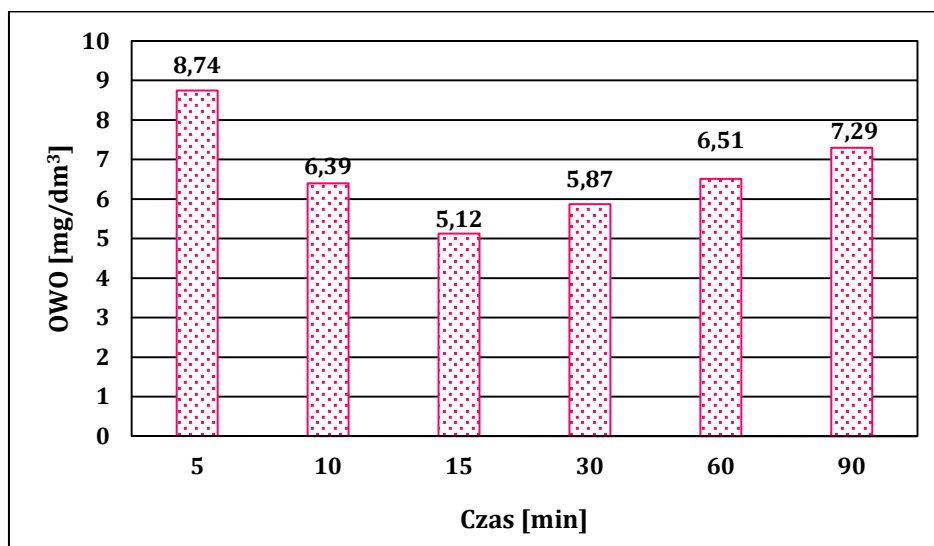
Biowęgiel 700 spowodował drastyczne obniżenie mętności cieczy w 15 i 30 minucie. Wzrost mętności w 60 i 90 minucie jest nieznaczny. Dalej widoczne są wyniki tego biowęgla dla zawiesiny ogólnej:



Rys. 67. Zmiany zawiesiny ogólnej oczyszczanej cieczy w biowęglu 700 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

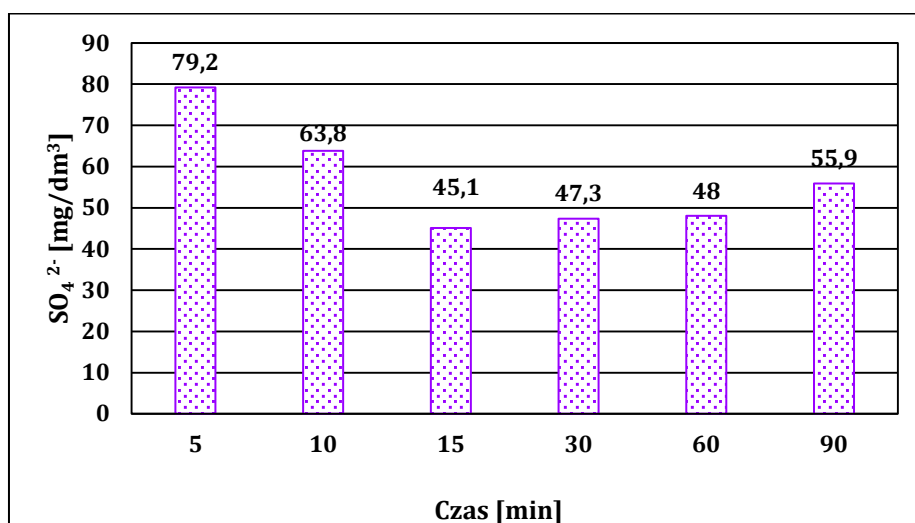
Wyniki pokazują, że biowęgiel 700 przyczynił się do obniżenia koncentracji zawiesiny ogólnej z najwyższym skutkiem w 15 i 30 minucie, potem wzrost jej koncentracji widoczny jest w 60 i 90 minucie, gdzie w ostatnim pomiarze widocznie wracał do koncentracji początkowej.

Poniżej zawarte są wyniki badania sorpcji węgla 700 w kierunku OWO:



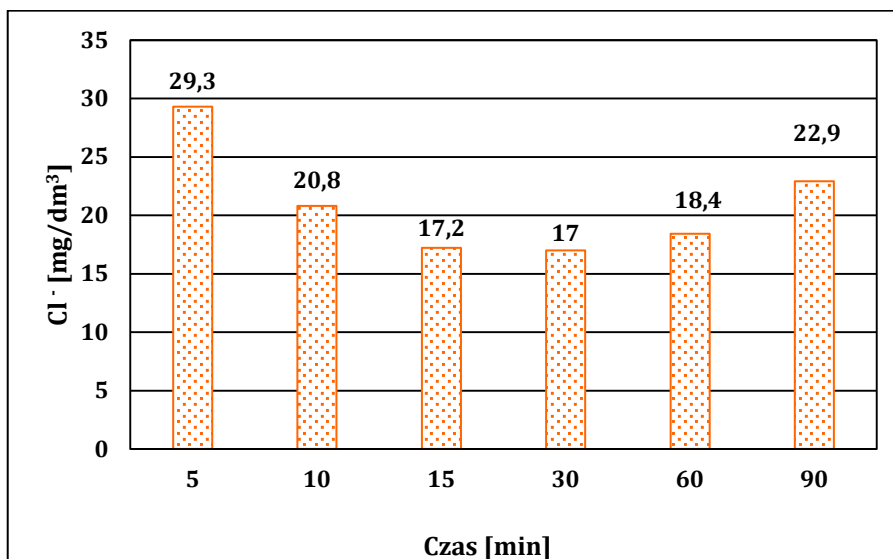
Rys. 68. Zmiany ogólnego węgla organicznego oczyszczanej cieczy w biowęglu 700 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

Wyniki badania OWO wskazują ponownie spadek koncentracji z najlepszymi wynikami w pomiarze dla 15 i 30 minuty. Poniżej znajdują się wyniki pomiaru sorpcji w kierunku anionów siarczanowych:



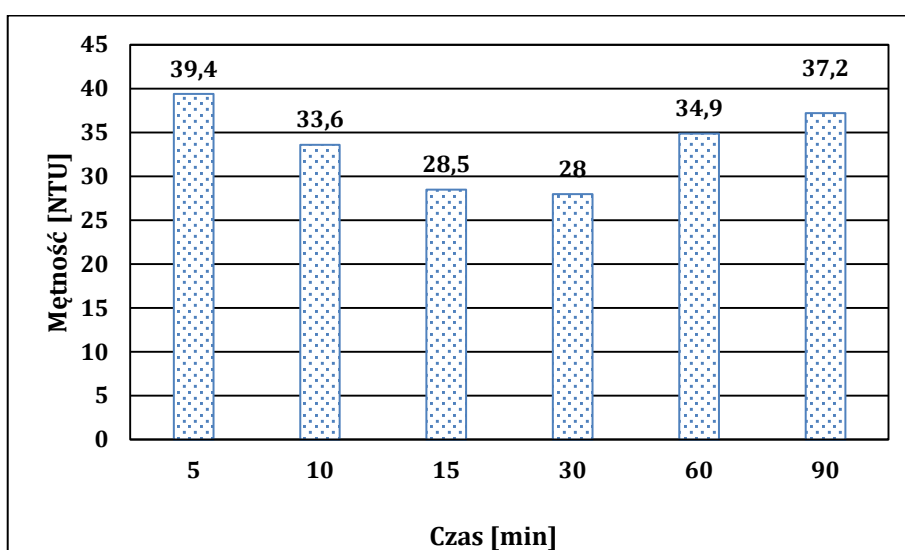
Rys. 69. Zmiany anionów siarczanowych oczyszczanej cieczy w biowęglu 700 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

Biowęgiel 700 jest najbardziej skuteczny, na co wskazują najwyższe wartości efektywności sorpcji w 15 i 30 minucie, ale widoczna jest też dość wysoka trwałość efektu w 60 i 90 minucie. Podobnie można sądzić w odniesieniu do pomiaru właściwości sorpcyjnych w kierunku chlorów, chociaż ogólna skuteczność na każdym z etapów jest dość niska:



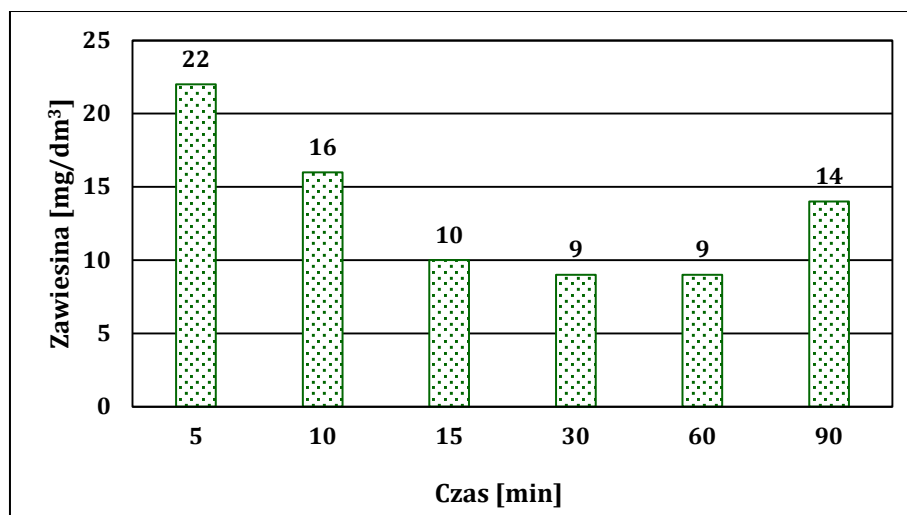
Rys. 70. Zmiany anionów chlorkowych oczyszczanej cieczy w biowęgla 700 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

Kolejnym badanym biowęgla jest biowęgla 800 (rys. 71–75). Poniżej pokazane są wyniki sorpcji w celu obniżania mętności cieczy oczyszczanej:



Rys. 71. Zmiany mętności oczyszczanej cieczy w biowęgla 800 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

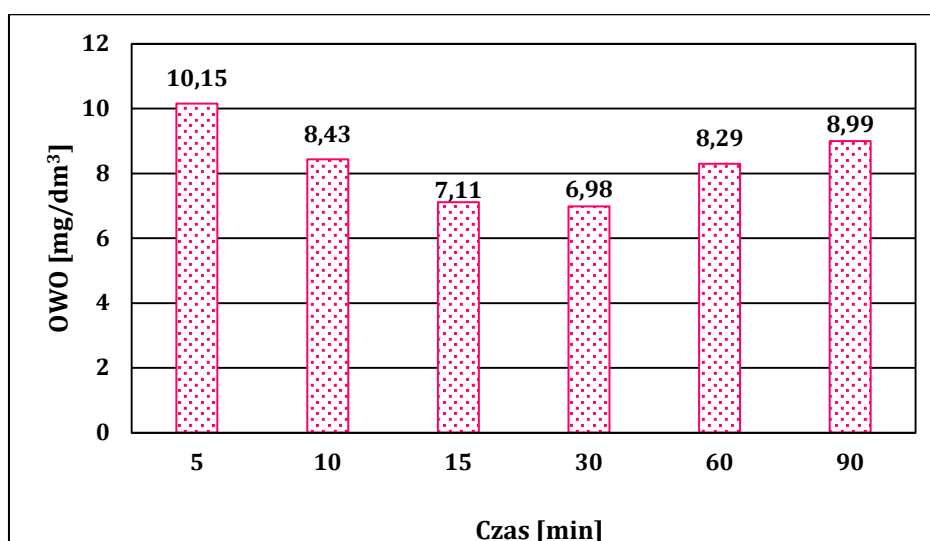
Jak pokazują powyższe dane, biowęgiel 600 prezentował bardzo niską skuteczność w sorpcji w zakresie obniżania mętności. Wyraźnie widać najlepsze wyniki w 15 i 30 minucie i powrót mętności w 60 i 90 minucie pomiaru. Na poniższym wykresie widoczne są wyniki dotyczące zawiesiny ogólnej:



Rys. 72. Zmiany zawiesiny ogólnej oczyszczanej cieczy w biowęglu 800 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

W przypadku biowęglu 800 widoczny jest spadek zawiesiny i najniższy poziom jej koncentracji występuje w 15, 30 i 60 minucie. Potem znowu gwałtownie wzrasta w 90 minucie.

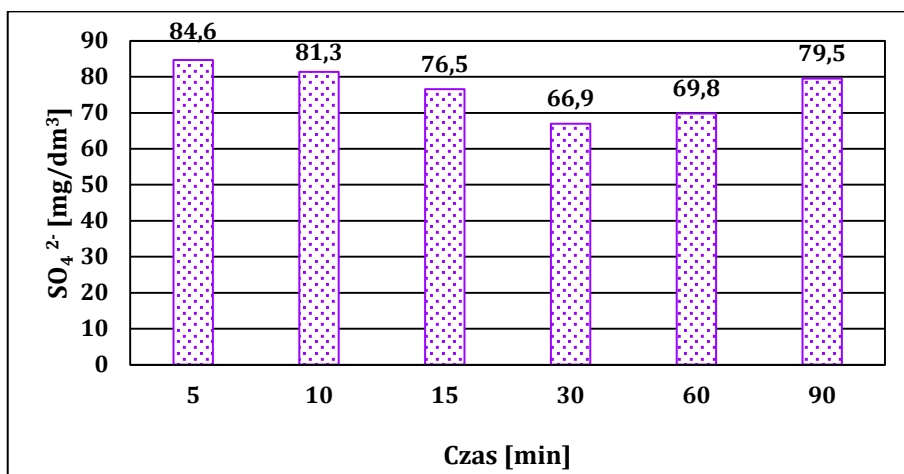
Dalej znajdują się wyniki sorpcji biowęglu 800 w kierunku OWO:



Rys. 73. Zmiany ogólnego węgla organicznego oczyszczanej cieczy w biowęglu 800 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

Biowęgiel 800 wykazuje przeciętne właściwości w obniżaniu poziomu OWO w oczyszczonej cieczy, najniższe poziomy OWO występują w 15 i 30 minucie. Potem jego poziom ponownie wzrasta.

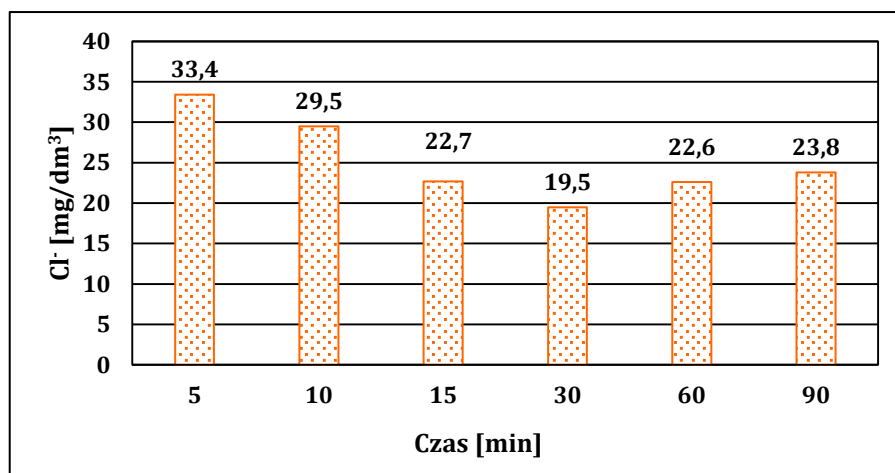
Na poniższym wykresie zamieszczone są wyniki właściwości sorpcyjnych biowęgla 800 w kierunku anionów siarczanowych:



Rys. 74. Zmiany anionów siarczanowych oczyszczonej cieczy w biowęglu 800 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

Właściwości biowęgla 800 dowodzą, że w bardzo niewielkim stopniu jest w stanie oczyszczać ciecz z anionów siarczanych, w 10 i 15 minucie poprawa jest nieznaczna, dopiero w 30 i 60 minucie następuje maksymalne obniżenie poziomu koncentracji anionów w cieczy.

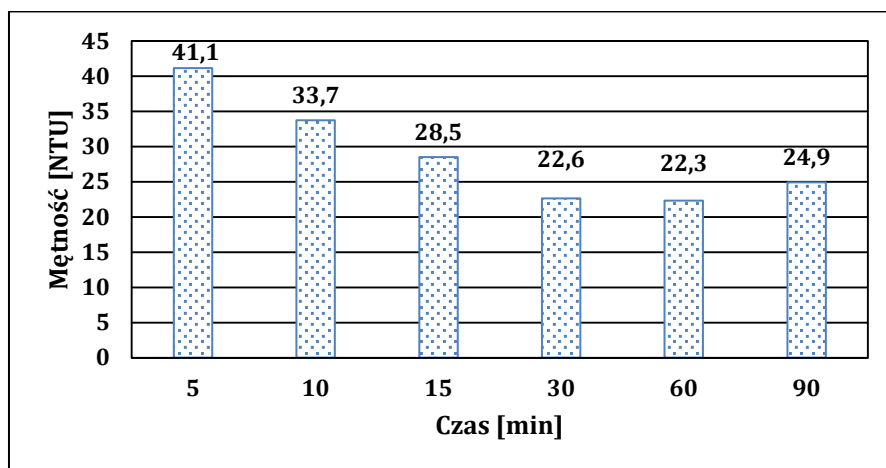
Na ostatnim wykresie pokazane są właściwości sorpcyjne biowęgla 800 w kierunku anionów chlorkowych:



Rys. 75. Zmiany anionów chlorkowych oczyszczonej cieczy w biowęglu 800 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

Biowęgiel 800 poradził sobie z anionami chlorkowymi lepiej niż z siarczanowymi i najlepsze wyniki widoczne są w 15, 30 i 60 minucie. Powrót do koncentracji pierwotnej jest bardzo wolny.

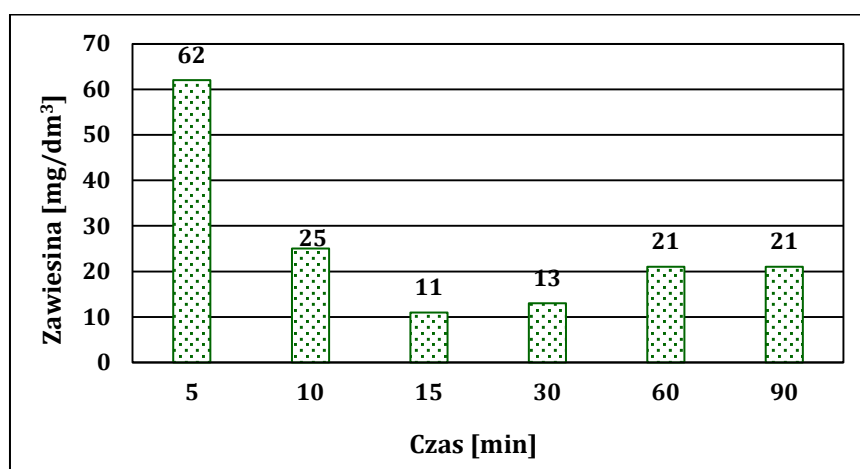
Ostatni z analizowanych biowęgla to biowęgiel 900 (rys. 76–80). W pierwszej kolejności widoczne są wyniki efektywności sorpcji w kierunku obniżenia mętności cieczy:



Rys. 76. Zmiany mętności oczyszczanej cieczy w biowęgla 900 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

W biowęgla 900 widoczne są słabe właściwości sorpcyjne w kierunku obniżania mętności. Ponadto czas obniżania mętności jest najwolniejszy – najlepsze wyniki są widoczne w 30 i 60 minucie, a potem niewielki wzrost mętności w 90 minucie.

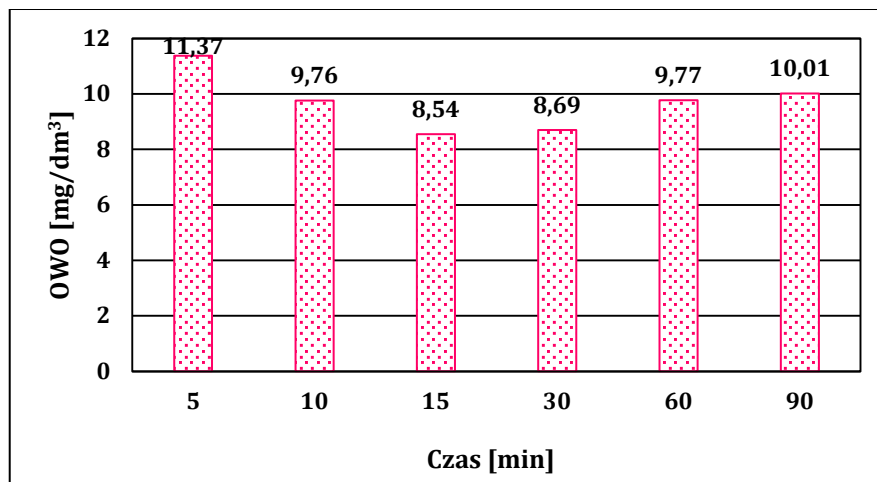
Poniżej znajduje się wykres z wynikami sorpcji biowęgla 900 w kierunku obniżenia zawiesiny ogólnej:



Rys. 77. Zmiany zawiesiny ogólnej oczyszczanej cieczy w biowęgla 900 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

Najlepsze wyniki obniżenia koncentracji zawiesiny ogólnej widoczne są w 15 i 30 minucie, zaś potem powoli wzrastają w 60 i 90 minucie.

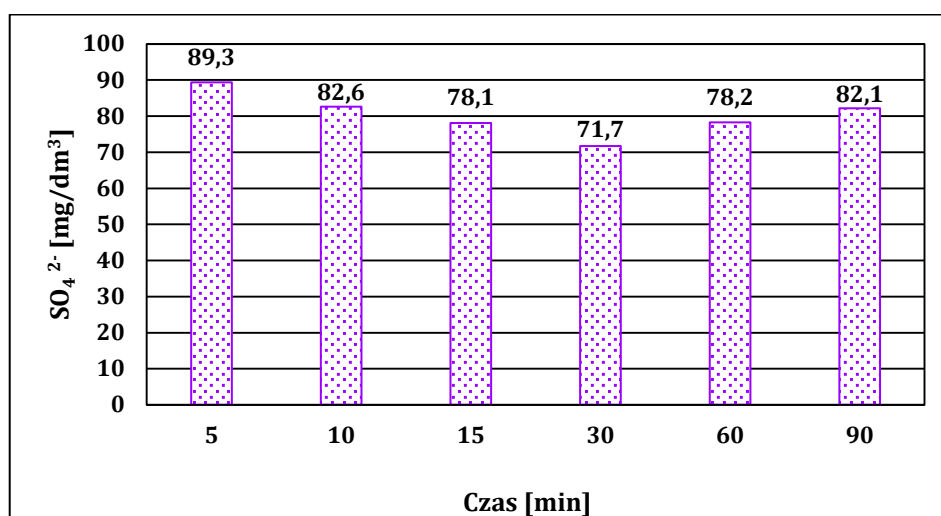
Kolejna część wyników dotyczy oczyszczania cieczy z węgla organicznego:



Rys. 78. Zmiany ogólnego węgla organicznego oczyszczanej cieczy w biowęglu 900 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

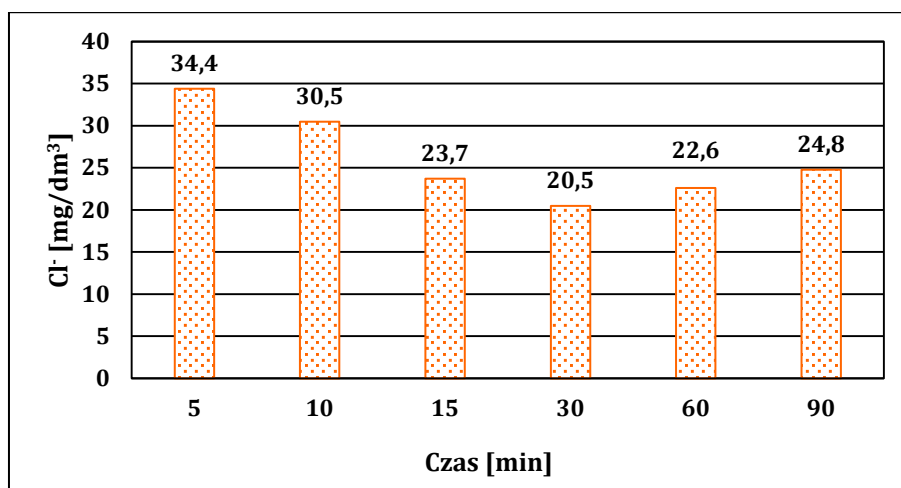
Biowęgiel 900 wykazał niewielką i porównywalną do większości próbek biowęgla (z wyjątkiem biowęgla 600) efektywność pod względem sorpcji w kierunku oczyszczania cieczy z OWO. Najlepsze wyniki są widoczne w 15 i 30 minucie.

Dalej podane są wyniki sorpcji w kierunku oczyszczania cieczy z anionów siarczanowych:



Rys. 79. Zmiany anionów siarczanowych oczyszczanej cieczy w biowęglu 900 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

Powyższe wyniki pokazują bardzo słabe właściwości sorpcyjne biowęgla 900, poziomy anionów siarczanowych obniżyły się w niewielkim stopniu, z najlepszym efektem w 15 i 30 minucie. Biowęgiel 900 również był mało skuteczny w przypadku anionów chlorkowych:



Rys. 80. Zmiany anionów chlorkowych oczyszczanej cieczy w biowęgla 900 z zastosowaniem sorpcji w roztworze

W dalszej części pracy omówiono efektywności poszczególnych rodzajów biowęgla. Parametr został wyliczony ze wzoru:

$$E = 100\% - \frac{x_1}{x_2} * 100\%$$

gdzie: E – efektywność [%],

x1 – wartość parametru dla oczyszczonej cieczy [mg/dm³],

x2 – wartość parametru dla ścieków surowych [mg/dm³].

Z przeprowadzonych badań wynika, że w metodzie sorpcji na biowęgla w roztworze próbki cieczy oczyszczanej miały niejednorodne właściwości i różniły się pod względem poszczególnych parametrów składu, w szczególności pod względem mętności czy koncentracji zawiesiny ogólnej. Dlatego też badanie efektywności (tab. 16–20) w wartościach procentowych prześledzonych dla każdego składnika i każdego biowęgla na osi czasu podzielonej na interwały pozwala uzyskać ujednoczony i znormalizowany obraz porównawczy dla wszystkich biowęgla.

Tab. 16. Efektywność sorpcyjna w metodzie sorpcji na biowęglach w roztworze w kierunku obniżenia mętności oczyszczanej cieczy

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Czas sorpcji [min]</i>					
	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>
<i>Biowęgiel 400</i>	4	54	88	88	84	82
<i>Biowęgiel 500</i>	61	75	89	89	83	80
<i>Biowęgiel 600</i>	65	80	95	98	89	87
<i>Biowęgiel 700</i>	63	76	93	93	89	87
<i>Biowęgiel 800</i>	14	26	38	39	24	18
<i>Biowęgiel 900</i>	10	26	38	50	51	45

Analiza efektywności biowęgla w zakresie mętności pokazuje, że były one w większości skuteczne, najmniej efektywne wyniki otrzymano w przypadku biowęgla 800 i biowęgla 900.

Tab. 17. Efektywność sorpcyjna analizowanych biowęgla w metodzie sorpcji w roztworze w kierunku zawiesiny ogólnej

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Czas sorpcji [min]</i>					
	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>
<i>Biowęgiel 400</i>	89	94	99	96	96	92
<i>Biowęgiel 500</i>	85	92	97	97	94	93
<i>Biowęgiel 600</i>	85	92	99	97	93	93
<i>Biowęgiel 700</i>	82	89	94	94	92	89
<i>Biowęgiel 800</i>	70	78	86	88	88	81
<i>Biowęgiel 900</i>	15	66	85	82	71	71

Według powyższych danych relatywnie wszystkie biowęgla z wyjątkiem biowęgla 900 miały bardzo dobre właściwości sorpcyjne w kierunku obniżenia zawartości zawiesiny w cieczy.

Tab. 18. Efektywność sorpcyjna analizowanych biowęgeli w metodzie sorpcji w roztworze w kierunku ogólnego węgla organicznego

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Czas sorpcji [min]</i>					
	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>
<i>Biowęgiel 400</i>	43	56	61	58	44	43
<i>Biowęgiel 500</i>	43	54	57	56	42	39
<i>Biowęgiel 600</i>	49	63	76	71	69	63
<i>Biowęgiel 700</i>	36	53	62	57	52	46
<i>Biowęgiel 800</i>	25	38	48	49	39	34
<i>Biowęgiel 900</i>	16	28	37	36	28	26

Mniej efektywnie rezultaty uzyskano dla badanej grupy węgla w przypadku oczyszczania wody z ogólnego węgla organicznego. Ponownie najslabiej prezentują się właściwości biowęgla 800 i 900.

Tab. 19. Efektywność sorpcyjna analizowanych biowęgeli w metodzie sorpcji w roztworze w kierunku anionów siarczanowych

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Czas sorpcji [min]</i>					
	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>
<i>Biowęgiel 400</i>	22	35	46	50	31	29
<i>Biowęgiel 500</i>	17	42	61	52	27	21
<i>Biowęgiel 600</i>	33	45	73	70	60	58
<i>Biowęgiel 700</i>	27	41	58	56	55	48
<i>Biowęgiel 800</i>	22	25	29	38	35	26
<i>Biowęgiel 900</i>	17	24	28	34	27	24

Powyższe dane porównawcze pokazują efektywność sorpcyjną w kierunku oczyszczania cieczy z anionów siarczanowych. Najlepsze właściwości miały biowęgiel 500 i biowęgiel 600.

Tab. 20. Efektywność sorpcyjna analizowanych biowęgeli w metodzie sorpcji w roztworze w kierunku anionów chlorkowych

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Czas sorpcji [min]</i>					
	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>
<i>Biowęgiel 400</i>	10	28	36	31	16	12
<i>Biowęgiel 500</i>	12	23	41	38	22	20
<i>Biowęgiel 600</i>	22	41	54	55	52	47
<i>Biowęgiel 700</i>	16	41	51	51	47	35
<i>Biowęgiel 800</i>	5	16	35	44	36	32
<i>Biowęgiel 900</i>	2	13	32	41	36	29

Analiza efektywności biowęgeli w stosunku do anionów chlorkowych w różnych czasach wytrząsania pokazuje, że najniższe właściwości sorpcyjne miał biowęgiel 400, który osiągał najwyższe wskaźniki efektywności w 15 i 30 minucie, ale był w tym przedziale naj słabszy. Biowęgiel 600 cechował się najwyższą efektywnością przez cały czas trwania pomiaru i bardzo wolno tracił skuteczność w ostatnich dwóch momentach pomiaru.

Dodatkowe walory analityczne możliwe są dzięki wykonaniu porównań w oparciu o indeks bazowy. Wartość indeksu bazowego 100 dla efektywności w kierunku każdego parametru w każdej minucie pomiaru wyznaczono dla biowęgla 600. Następnie porównując do biowęgla 600, wyznaczono wartości indeksowe dla pozostałych biowęgeli (jako iloraz wartości efektywności danego biowęgla i wartości efektywności biowęgla 600, czyli uznanego za bazowy). Na podstawie porównawczych wartości indeksowych efektywności przeprowadzono rankingowanie biowęgeli. Wyniki tej analizy zamieszczono w tabelach 21–30.

Tab. 21. Wartości porównawcze efektywności badanych biowęgeli – wartości indeksowe – mętność

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Czas sorpcji [min]</i>					
	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>
<i>Biowęgiel 400</i>	6	68	93	90	94	94
<i>Biowęgiel 500</i>	94	94	94	91	93	92
<i>Biowęgiel 600</i>	100	100	100	100	100	100
<i>Biowęgiel 700</i>	63	76	93	93	89	87
<i>Biowęgiel 800</i>	22	33	40	40	27	21
<i>Biowęgiel 900</i>	15	33	40	51	57	52

Tab. 22. Rankingi efektywności badanych biowęgeli w oparciu o wartości indeksowe – mętność

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Czas sorpcji [min]</i>						<i>Średni ranking</i>
	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>	
<i>Biowęgiel 400</i>	6	5	3	4	2	2	3,7
<i>Biowęgiel 500</i>	2	2	2	3	3	3	2,5
<i>Biowęgiel 600</i>	1	1	1	1	1	1	1,0
<i>Biowęgiel 700</i>	3	3	3	2	4	4	3,2
<i>Biowęgiel 800</i>	4	4	4	6	6	6	5,0
<i>Biowęgiel 900</i>	5	4	4	5	5	5	4,7

Tab. 23. Wartości porównawcze efektywności badanych biowęgeli – wartości indeksowe – zawiesina ogólna

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Czas sorpcji [min]</i>					
	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>
<i>Biowęgiel 400</i>	105	102	100	99	103	99
<i>Biowęgiel 500</i>	100	100	98	100	101	100
<i>Biowęgiel 600</i>	100	100	100	100	100	100
<i>Biowęgiel 700</i>	82	89	94	94	92	89
<i>Biowęgiel 800</i>	82	85	87	91	95	87
<i>Biowęgiel 900</i>	18	72	86	85	76	76

Tab. 24. Rankingi efektywności badanych biowęgeli w oparciu o wartości indeksowe – zawiesina ogólna

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Czas sorpcji [min]</i>						<i>Średni ranking</i>
	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>	
<i>Biowęgiel 400</i>	1	1	1	2	1	2	1,3
<i>Biowęgiel 500</i>	2	2	2	1	2	1	1,7
<i>Biowęgiel 600</i>	2	2	1	1	3	1	1,7
<i>Biowęgiel 700</i>	3	3	3	3	5	3	3,3
<i>Biowęgiel 800</i>	3	3	4	4	4	4	3,7
<i>Biowęgiel 900</i>	4	4	5	5	6	5	4,8

Tab. 25. Wartości porównawcze efektywności badanych biowęgeli – wartości indeksowe – OWO

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Czas sorpcji [min]</i>					
	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>
<i>Biowęgiel 400</i>	88	89	80	82	64	68
<i>Biowęgiel 500</i>	88	86	75	79	61	62
<i>Biowęgiel 600</i>	100	100	100	100	100	100
<i>Biowęgiel 700</i>	36	53	62	57	52	46
<i>Biowęgiel 800</i>	51	60	63	69	57	54
<i>Biowęgiel 900</i>	33	44	49	51	41	41

Tab. 26. Rankingi efektywności badanych biowęgeli w oparciu o wartości indeksowe – OWO

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Czas sorpcji [min]</i>						<i>Średni ranking</i>
	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15t</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>	
<i>Biowęgiel 400</i>	2	2	2	2	2	2	2,0
<i>Biowęgiel 500</i>	2	3	3	3	3	3	2,8
<i>Biowęgiel 600</i>	1	1	1	1	1	1	1,0
<i>Biowęgiel 700</i>	4	5	5	5	5	5	4,8
<i>Biowęgiel 800</i>	3	4	4	4	4	4	3,8
<i>Biowęgiel 900</i>	5	6	6	6	6	6	5,8

Tab. 27. Wartości porównawcze efektywności badanych biowęgeli – wartości indeksowe
– aniony siarczanowe

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Czas sorpcji [min]</i>					
	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>
<i>Biowęgiel 400</i>	67	78	63	71	52	50
<i>Biowęgiel 500</i>	52	93	84	74	45	36
<i>Biowęgiel 600</i>	100	100	100	100	100	100
<i>Biowęgiel 700</i>	27	41	58	56	55	48
<i>Biowęgiel 800</i>	67	56	40	54	58	45
<i>Biowęgiel 900</i>	52	53	38	49	45	41

Tab. 28. Rankingi efektywności badanych biowęgeli w oparciu o wartości indeksowe
– aniony siarczanowe

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Czas sorpcji [min]</i>						<i>Średni ranking</i>
	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>	
<i>Biowęgiel 400</i>	2	3	3	3	4	2	2,8
<i>Biowęgiel 500</i>	3	2	2	2	5	6	3,3
<i>Biowęgiel 600</i>	1	1	1	1	1	1	1,0
<i>Biowęgiel 700</i>	4	6	4	4	3	3	4,0
<i>Biowęgiel 800</i>	2	4	5	5	2	4	3,7
<i>Biowęgiel 900</i>	3	5	6	6	5	5	5,0

Tab. 29. Wartości porównawcze efektywności badanych biowęgeli – wartości indeksowe
– aniony chlorkowe

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Czas sorpcji [min]</i>					
	5	10	15	30	60	90
<i>Biowęgiel 400</i>	45	68	67	56	31	26
<i>Biowęgiel 500</i>	55	56	76	69	42	43
<i>Biowęgiel 600</i>	100	100	100	100	100	100
<i>Biowęgiel 700</i>	16	41	51	51	47	35
<i>Biowęgiel 800</i>	23	39	65	80	69	68
<i>Biowęgiel 900</i>	9	32	59	75	69	62

Tab. 30. Rankingi efektywności badanych biowęgeli w oparciu o wartości indeksowe
– aniony chlorkowe

<i>Nazwa próbki</i>	<i>Czas sorpcji [min]</i>						<i>Średni ranking</i>
	5	10	15	30	60	90	
<i>Biowęgiel 400</i>	3	2	3	5	5	6	4,0
<i>Biowęgiel 500</i>	2	3	2	4	4	4	3,2
<i>Biowęgiel 600</i>	1	1	1	1	1	1	1,0
<i>Biowęgiel 700</i>	5	4	6	6	3	5	4,8
<i>Biowęgiel 800</i>	4	5	4	2	2	2	3,2
<i>Biowęgiel 900</i>	6	6	5	3	2	3	4,2

Powyższe wyniki właściwości adsorpcyjnych biowęgeli z mikroalg badane metodą sorpcji w roztworze z zastosowaniem kolb pokazują, że ponownie najbardziej efektywny był biowęgiel 600. Wykazywał on najlepsze wartości oczyszczania cieczy w stosunku do obniżania mętności, obniżania koncentracji zawiesiny, ogólnego węgla organicznego, anionów siarczanowych i anionów chlorkowych. Jedynie biowęgiel 400 był równie skuteczny w poprawie przejrzystości wody – różnice w skuteczności można uznać za mające niewielką istotność statystyczną. Co ważne, badanie ma charakter wydłużony i z tego powodu właściwości sorpcyjne badanych materiałów mogą zmieniać się

dynamicznie na osi czasu trwania pomiaru. Dlatego trzeba stwierdzić, że biowęgiel 600 miał najlepsze spośród wszystkich biowęgli parametry zachowania efektywności wraz z przebiegiem czasu eksperymentu. Trzeba zaznaczyć, że każdy z biowęgli miał najlepsze własne parametry dla czasów sorpcji w wytrząsaniu w czasie 15 i 30 minut, a potem te parametry uległy pogorszeniu. Najlepsze rezultaty w wyliczonych interwałach czasowych uzyskano dla biowęgla 600, który tracił właściwości sorpcyjne najwolniej, o czym świadczą odczyty z 60 i 90 minuty.

W porównaniu rankingowym, opartym na wyznaczeniu wartości indeksowych efektywności każdego z biowęgli, biowęgiel 600 był najlepszym ze wszystkich w zakresie 4 parametrów: zmniejszania mętności, sorpcji w kierunku obniżenia zawartości OWO, anionów siarczanowych i anionów chlorkowych. Tylko w parametrze redukcji zawiesiny ogólnej w niewielkim stopniu lepszy okazał się biowęgiel 400.

Biowęgiel powstający z biomasy mikroalg *Chlorella sp.* wykazuje wysokie właściwości sorpcyjne. Warto podkreślić, że ich poziom nie ulega istotnym zmianom w zależności od oddziaływania poszczególnych czynników fizyczno-chemicznych pochodzących z otoczenia. Podsumowując wyniki badania własnego, należy wskazać między innymi, że właściwości biowęgla w zakresie sorpcji cechują się bardzo wyraźną stabilnością. Może to stanowić dużą zaletę dla przemysłowego wykorzystywania tego rodzaju materiału.

Zgodnie z wynikami przeprowadzonych badań najsłabsze rezultaty w całym badaniu w zakresie sorpcji odnotowane były dla biowęgli w zakresie zmiany koncentracji ogólnego węgla organicznego. Dla wszystkich przygotowanych biowęgli wykazana została odpowiednia prawidłowość dotycząca tego, w jakim okresie sorpcja jest najefektywniejsza, a kiedy jej efektywność spada. Należy w tym kontekście wskazać, że szczytowy poziom efektywności przypadał na 15 oraz 30 minutę pomiaru. Następnie w 60 oraz 90 minucie pomiaru wskaźniki w zakresie mętności podnosiły się, lecz nie wracały już do poprzedniej wartości.

6.3. Badania skuteczności biowęgla w procesie oczyszczania cieczy użytkowych

Jednym z najszybciej rozwijających się działów gospodarki w Polsce, który generuje duże ilości odpadów i ścieków, jest sektor rolno-spożywczy. W zakładach mleczarskich generowane są dwa rodzaje ścieków: produkcyjne i nieprodukcyjne. Ścieki produkcyjne zawierają w swoim składzie resztki mleka oraz resztki jego przetworów, charakteryzują się zasadowym pH oraz zawierają w swoim składzie związki biogenne: azot i fosfor. Ścieki nieprodukcyjne stanowią zużyte kąpiele myjące, które w swoim składzie oprócz substancji organicznych, które zostały wypłukane z instalacji technologicznej, zawierają również substancje myjące (kwas HNO₃, zasadę NaOH oraz detergenty).

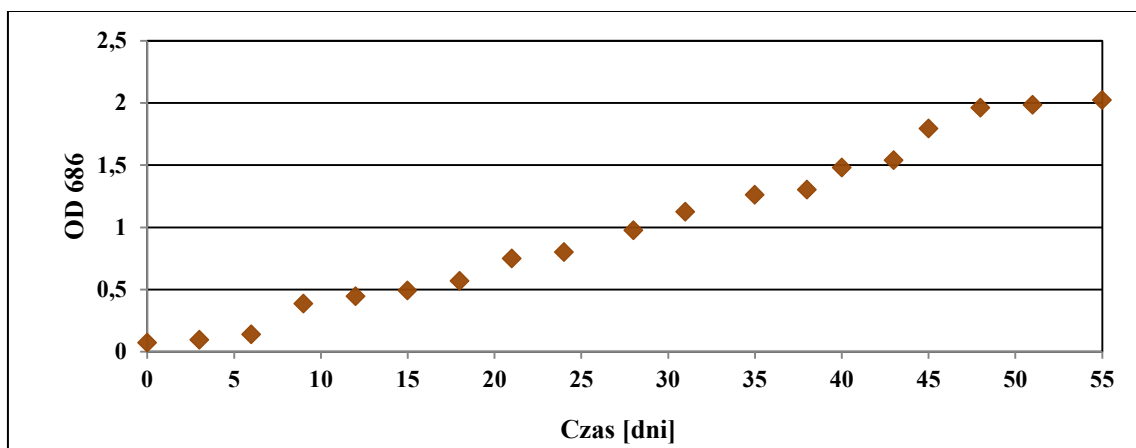
Związki biogenne obecne w ściekach mleczarskich są trudne do usunięcia przy zastosowaniu tradycyjnych metod (beztlenowych oraz tlenowych) wykorzystywanych przy oczyszczaniu tego rodzaju ścieków, a które są niezbędne do życia dla mikroorganizmów [113]. Dlatego też jednym ze sposobów zagospodarowania poprodukcyjnych strumieni odpadowych z przemysłu mleczarskiego jest zastosowanie ich jako pożywki do hodowli mikroalg [113].

W szklanych reaktorach laboratoryjnych przygotowano hodowle mikroalg *Chlorella sp.* (rys. 81). Jako podłoże hodowlane zastosowano poprodukcyjne ścieki mleczarskie pochodzące z lokalnej mleczarni (ich skład został przedstawiony w tabeli 3). Parametry hodowli to: mieszanie z prędkością 260 obr./min, temperatura 30°C, oświetlenie dodatkowym źródłem światła lampa Neonica Growy Led Plus 118.



Rys. 81. Stanowisko laboratoryjne do prowadzenia hodowli mikroalg na podłożu z poprodukcyjnych ścieków mleczarskich

W trakcie prowadzenia hodowli oceniano przyrost biomasy mikroalg na podstawie pomiaru gęstości optycznej (OD) (rys. 82) oraz początkowe i końcowe zmiany stężenia azotu całkowitego oraz fosforu całkowitego w podłożu hodowlanym.



Rys. 82. Przyrost biomasy mikroalg *Chlorella sp.* w czasie trwania hodowli przygotowanej na bazie poprodukcyjnych ścieków mleczarskich

Badanie przyrostu biomasy prowadzono przez 55 dni do momentu wyczerpania składników pokarmowych z podłoża, ale zarazem nie dopuszczając do negatywnych, fizjologicznych zmian zachodzących w komórkach mikroalg w fazie zamierania, w której pogarszają się warunki tlenowe hodowli oraz dochodzi do obumierania komórek. Dlatego równoległe z monitorowaniem przyrostu biomasy mikroalg kontrolowano pobieranie substancji biogennej azotu ogólnego i fosforu ogólnego z podłoża hodowlanego.

Tab. 31. Początkowe i końcowe stężenie składników biogennej w podłożu hodowlanym

<i>Parametr</i>	<i>Wartość początkowa</i>	<i>Wartość końcowa</i>
Azot ogólny [mg/dm ³]	64,1	36,46
Fosfor ogólny [mg/dm ³]	19,7	0,70

W czasie trwania eksperymentu stężenie azotu ogólnego zostało zredukowane o 40% z poziomu startowego 64,1 mg/dm³ do wartości 36,46 mg/dm³, natomiast fosforu zostało zredukowane o 96% z 19,7 mg/dm³ do 0,70 mg/dm³.

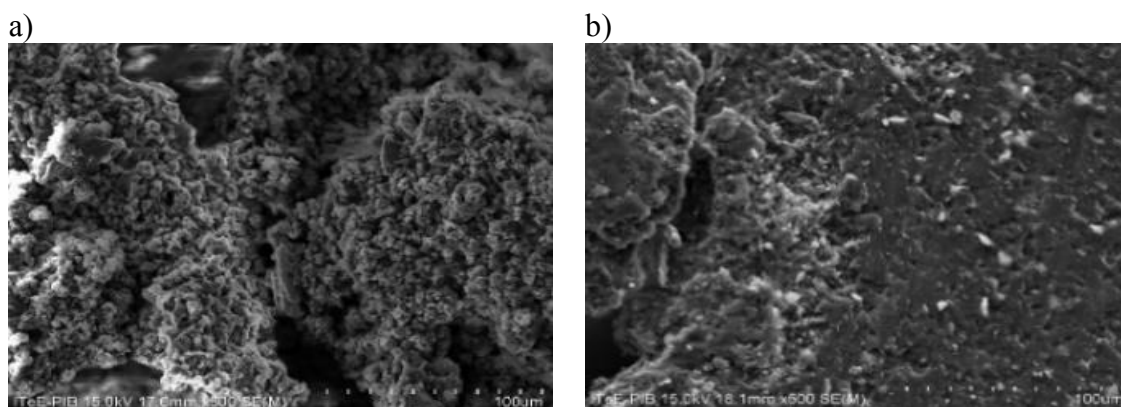
Po wyczerpaniu fosforu ogólnego z podłoża hodowlanego do poziomu poniżej 1 mg/dm³ hodowla została zakończona. Uzyskana biomasa została odseparowana z podłoża, odwirowana (rys. 83) oraz poddana liofilizacji.



Rys. 83. Odwirowana biomasa mikroalg *Chlorella sp.*
z podłoża hodowlanego

W kolejnym etapie badań przeprowadzono proces pirolizy biomasy mikroalg *Chlorella sp.* w optymalnej temperaturze 600°C określonej na podstawie cyklu badań modelowych opisanych w punkcie 6.2.

W celu poznania dokładnej powierzchni i morfologii biowęgla uzyskanego z biomasy mikroalg *Chlorella sp.* uzyskanej w hodowli z wykorzystaniem ścieków poprodukcyjnych wykonano zdjęcia ich topografii przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) (rys. 84a). Dla porównania wykonano również zdjęcia obrazujące strukturę biomasy przed procesem pirolizy (rys. 84b).



Rys. 84. Zdjęcia z obserwacji SEM próbek: a) biowęgla z biomasy mikroalg *Chlorella sp.*
oraz b) biomasy mikroalg *Chlorella sp.* przy powiększeniu x500

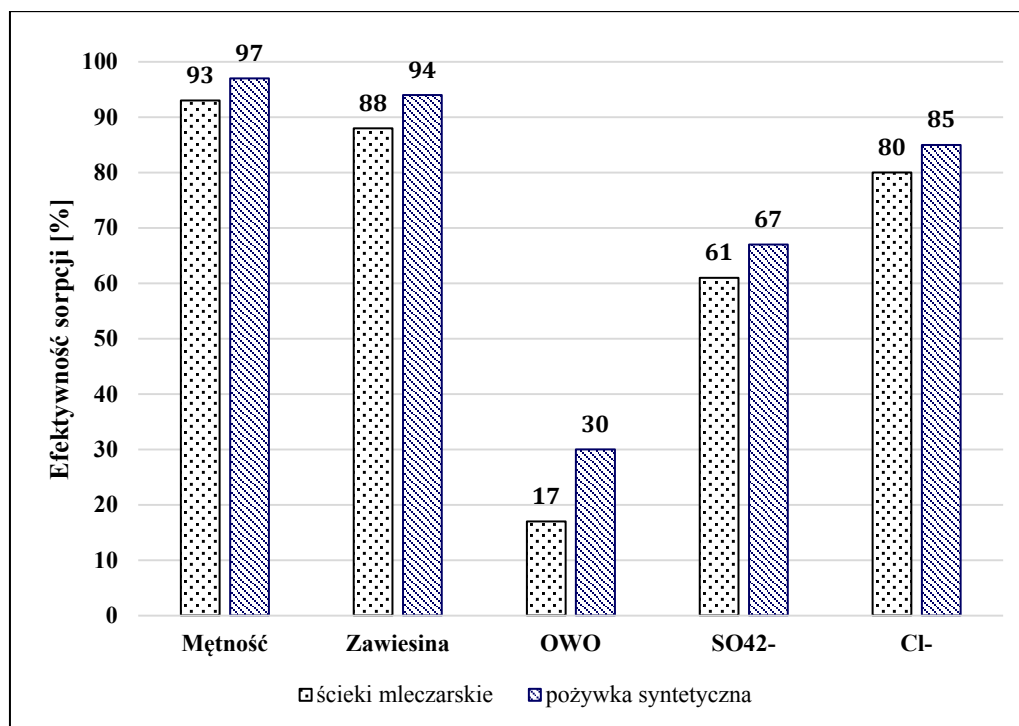
Porównując powierzchnię próbek przed i po procesie pirolizy, można zaobserwować istotną zmianę morfologii. Na mikrofotografii biomasy mikroalg *Chlorella*

sp. można zaobserwować małą liczbę porów o małej regularności. Obserwacje struktury uzyskanego produktu potwierdzają występowanie w badanym biowęglu porów o zróżnicowanym rozmiarze i kształcie, w szczególności makroporów i mezoporów.

W dalszym etapie badań mikrotopografii uzyskanych próbek biowęglu i biomasy dokonano powierzchniowej identyfikacji głównych pierwiastków chemicznych węgla, tlenu i azotu, które wchodziły w skład otrzymanego produktu. Zawartość węgla w otrzymanym produkcie wynosiła 41,26%/w/w, tlenu 9,78% w/w, a azotu 22,15%/w/w.

Otrzymany biowęgiel został zastosowany jako sorbent przy oczyszczaniu zużytych kąpieli myjących pochodzących z lokalnej mleczarni, których skład został przedstawiony w tabeli 5 w rozdziale 5.7. W badaniach została zastosowana metoda ekstrakcji do fazy stałej.

Na rys. 85 zostały przedstawione wyniki badań procesu oczyszczenia zużytych kąpieli myjących, jakie uzyskano w przypadku zastosowania biowęglu 600 otrzymanego z biomasy mikroalg hodowanych na ściekach mleczarskich. Na rys. 85 w celach porównawczych przedstawiono wyniki uzyskane dla biowęglu 600 otrzymanego z mikroalg hodowanych na pożywce syntetycznej.



Rys. 85. Zbiorcze zestawienie wyników efektywności sorpcji metodą ekstrakcji do fazy stałej dla biowęglu 600 uzyskanego z biomasy z hodowli na ściekach mleczarskich oraz pożywce syntetycznej

Badania procesu sorpcji w roztworze metodą ekstrakcji do fazy stałej potwierdziły wysoką skuteczność oczyszczania zużytych kąpieli myjących przy zastosowaniu biowęgli otrzymanych w hodowli na pożywce stanowiącej ścieki mleczarskie. Mętność została zredukowana o 93% (z wartości 45,7 do 3,15 NTU), zawiesina ogólna o 88% (z wartości 73 do 9 mg/dm³), siarczany o 67% (z wartości 108 do 42,5 mg/dm³), chlorki o 80% (z wartości 35,1 do 6,9 mg/dm³). Najniższą skuteczność sorpcyjną uzyskano w stosunku do ogólnego węgla organicznego, który został zredukowany o 40% (z wartości 13,61 do 11,55 mg/dm³). Przeprowadzona analiza porównawcza właściwości sorpcyjnych biowęgli uzyskanych zarówno z biomasy hodowanej na ściekach mleczarskich, jak i na pożywce syntetycznej wykazała, iż dla wszystkich badanych wskaźników właściwości te są zbliżone. Otrzymane wyniki potwierdziły dużą skuteczność sorpcyjną biowęgli otrzymanych z hodowli z wykorzystaniem badanych ścieków, co stanowi istotny wkład w proces zagospodarowywania poprodukcyjnych ścieków do wytwarzania biomateriałów sorpcyjnych.

W badaniach właściwości sorpcyjnych biowęgla wytwarzanego z biomasy otrzymanej w hodowli na ściekach mleczarskich oceniano jego skuteczność również metodą sorpcji w roztworze. Najlepsze rezultaty oczyszczania uzyskano w procesie ekstrakcji prowadzonym zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 5.7.1 w czasie 30 minut. W tym czasie mętność roztworu została zredukowana do wartości 3NTU (początkowa 45,7NTU), zawiesina ogólna do 2 mg/dm³ (początkowa 73mg/dm³), ogólny węgiel organiczny do 4,56 mg/dm³ (początkowa 13,61 mg/dm³), siarczany do wartości 34,8 mg/dm³ (początkowa 108 mg/dm³), chlorki do wartości 17,35 (początkowa 35,1 mg/dm³).

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość wykorzystania ścieków poprodukcyjnych z przemysłu mleczarskiego jako podłoża hodowlanego do wytwarzania biomasy mikroalg *Chlorella sp.* przydatnej w procesie konwersji biomasy do biowęgli w procesie pirolizy, a następnie zastosowania otrzymanych biowęgli jako sorbentów przy oczyszczaniu ścieków nieprodukcyjnych mleczarskich. W ramach prowadzonych badań uzyskano ok. 40-proc. redukcję zawartości azotu ogólnego i ok. 96-proc. redukcję zawartości fosforu ogólnego w podłożu hodowlanym. Otrzymany w wyniku procesu pirolizy biowęgiel charakteryzował się rozwiniętą powierzchnią właściwą, co skutkowało uzyskaniem dobrej skuteczności sorpcyjnej w odniesieniu do badanych parametrów (rys. 85).

7. WNIOSKI

Na podstawie wyników badań, a także dokonanego w ich kontekście przeglądu literatury przedmiotu można stwierdzić, że:

- Przeprowadzone prace badawcze potwierdziły możliwość uzyskania z biomasy mikroalg *Chlorella sp.* wartościowego biomateriału w postaci biowęgla, który może znaleźć zastosowanie jako materiał sorpcyjny przy oczyszczaniu ścieków mleczarskich.
- Poziom przyswajalności składników biogenych, przede wszystkim azotu ogólnego oraz fosforu ogólnego, związany jest bezpośrednio z procesami rozwojowymi mikroalg. Istnieje zależność, zgodnie z którą im większa liczba komórek mikroalg powstaje podczas hodowli, tym większe zapotrzebowanie z ich strony na składniki pokarmowe. W trakcie badań wykazano, że wyczerpanie z medium hodowlanego substancji biogenych, koniecznych do właściwego wzrostu mikroalg, następowało po średnio 3–6 dniach. Daje to sugestię, że w procesie technologicznym po takim właśnie czasie, konieczne będzie uzupełnianie braków w składnikach pokarmowych.
- Dla zwiększenia efektywności hodowli mikroalg najbardziej korzystnym rodzajem oświetlenia, które może zostać zastosowane, jest światło niebieskie bądź światło czerwone.
- W toku prowadzonych badań wykazano, że w warunkach prowadzenia eksperymentu im niższa zawartość azotu w podłożu hodowli mikroalg, tym większe przyswajanie fosforu. Tak wyraźny ubytek zawartości fosforu podczas prowadzonej hodowli może stanowić efekt tworzenia kompleksów powyższego pierwiastka z jonami żelaza, które są obecne w pożywce, a to z kolei powoduje, że fosfor nie jest dostępny dla komórek mikroalg. Sytuację taką można również wytłumaczyć zjawiskiem nadmiarowego przyswajania fosforu, stanowiącego budulec fosfolipidów, przez mikroalgi. Fosfor ten może być w takiej sytuacji magazynowany w komórkach mikroalg na wypadek zaistnienia sytuacji całkowitego jego braku w podłożu.
- Poddanie biomasy działaniu wysokiej temperatury (przy uwzględnianiu w celach badawczych różnych jej poziomów) prowadzi do uzyskania z mikroalg biowęgla,

który różni się pod względem cech morfologicznych, w tym porowatości, obserwowanych na obrazach SEM.

- Wśród wszystkich poddanych badaniu biowęgli wytworzonych z mikroalg najwyższymi właściwościami sorpcyjnymi charakteryzuje się biowęgiel, który był wytwarzany w temperaturze 600°C. Ten rodzaj biowęgla charakteryzował się najkorzystniejszymi właściwościami sorpcyjnymi w odniesieniu do oczyszczanej cieczy, co skutkowało uzyskaniem wysokich wskaźników redukcji badanych parametrów, w tym mętności, zawiesiny ogólnej, zawartości siarczanów, chlorków i ogólnego węgla organicznego.
- Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość hodowli mikroalg *Chlorella sp.* na podłożu, które stanowiły rzeczywiste ścieki mleczarskie, i konwersji biomasy pohodowlanej w procesie pirolizy w temperaturze 600°C.
- Zastosowanie sorbentu w postaci biowęgla 600 uzyskanego z biomasy mikroalg *Chlorella sp.* wyhodowanej na produkcyjnych ściekach mleczarskich do oczyszczania zużytych kąpieli myjących z zakładu mleczarskiego umożliwiło uzyskanie redukcji zanieczyszczeń na poziomie odpowiednio dla biowęgla wytwarzanego z biomasy hodowanej na podłożu syntetycznym i podłożu ze ścieków poprodukcyjnych: mętność (93%), zawiesina ogólna (88%), OWO (17%), siarczany (61%) oraz chlorki (80%).
- W ramach badań opracowane rozwiązanie technologiczne polegające na zastosowaniu ścieków poprodukcyjnych jako podłoża do hodowli mikroalg, połączone z możliwością przekształcenia tej biomasy w biomateriał sorpcyjny, charakteryzujący się dużą efektywnością w procesie ekstrakcji zarówno metodą ekstrakcji do fazy stałej, jak i ekstrakcji w roztworze, stanowi innowację produktową, która wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym.

8. PODSUMOWANIE

Podsumowując niniejsze badania, należy podkreślić, że wykazane zostały zależności między praktycznym wykorzystaniem biomasy z mikroalg a częścią czynników, które mogą oddziaływać na jej właściwości. Otrzymane w pracy biowęgiele wytworzone z biomasy mikroalg charakteryzują się wysoką skutecznością w procesie sorpcji oraz stosunkowo wysoką stabilność parametryczną w czasie, co zwiększa możliwości ich szerokiego praktycznego wykorzystywania m.in. w procesie oczyszczania ścieków poprodukcyjnych.

Przeprowadzone badania dotyczą wprawdzie tylko wybranej grupy czynników i właściwości biomasy mikroalg, niemniej jednak wskazany został również potencjalny obszar badawczy do kontynuacji analiz. Biorąc pod uwagę, jak dużo uwagi w nauce, przemyśle, czy też gospodarce odpadami poświęca się innowacyjnym biomateriałom można stwierdzić, że istnieje potencjał aplikacyjny uzasadniający kontynuację badań w szerokim zakresie oceny właściwości użytkowych biomasy z mikroalg otrzymywanej w procesie efektywnego zagospodarowywania ścieków poprodukcyjnych w zwiększonej skali jak również oceny przydatności w tym procesie ścieków innych niż z zakładów mleczarskich.

We wprowadzeniu do rozważań wskazano na problem badawczy, który miał zostać rozwiązany w pracy. Brzmiał on następująco: co wpływa na fakt, że mikroalgi mogą być z powodzeniem czy też z jeszcze wyższym poziomem efektywności wykorzystywane i do produkcji biomateriałów?

W oparciu o zrealizowane badania wykazano czynniki wpływające na efektywność procesu hodowli mikroalg przydatnych do wytwarzania biomateriałów sorpcyjnych. Przede wszystkim szczególną uwagę należy zwrócić na rodzaj stosowanych mikroalg, co potwierdzają doniesienia literaturowe oraz ilość otrzymanej biomasy o parametrach i strukturze predysponujących ją do wytwarzania biowęgla sorpcyjnych. Uzyskane wyniki właściwości sorpcyjnych opracowanych w pracy biomateriałów uzasadniają kontynuację badań w kierunku doskonalenia procesu wytwarzania sorbentów na bazie mikroalg produkowanych z wykorzystaniem jako media hodowlane ścieki poprodukcyjne,

co wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym w zakresie efektywnej gospodarki wodno-ściekowej.

Niemniej ograniczone znaczenie oddziaływania na biomasę czynników środowiskowych pozwala na stwierdzenie, że biomateriały wykonane z biomasy mikroalg nie tracą w istotny sposób swoich właściwości. Może to przekładać się zatem na upowszechnienie stosowania tego rodzaju materiałów. To z kolei będzie miało coraz większe znaczenie dla kształtowania biogospodarki o obiegu zamkniętym.

W toku dalszych prac prowadzone będą badania mające na celu funkcjonalizację struktury biowegli wytworzonych z biomasy mikroalg pod kątem zwiększenia efektywności oczyszczania różnych rodzajów zanieczyszczeń.

9. LITERATURA

1. Mirowska T., Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A.: Energetyczne wykorzystanie biomasy, wyd. PAN, Kraków 2018, 122, 21–24.
2. Biogospodarka wybrane aspekty, [w:] Pink M., Wojnarowska M. (red.), Warszawa 2020.
3. Bukowski H.: W kierunku Gospodarki Cyrkularnej – rekomendacje rozwoju i implementacji praktycznych rozwiązań dla biznesu, Instytut Innowacji Gospodarczych 2018, 1–46.
4. Borkowska H., Lipieński W.: Zawartość wybranych pierwiastków w biomase kilku gatunków roślin energetycznych, *Acta Agrophysica* 2007, 10(2), 287–292.
5. Kozieł W., Włodarczyk T.: Glony – produkcja biomasy, *Acta Agrophysica* 2011, 17(1), 105–116.
6. Jeguirim M., Limousy L.: Biomass chars: elaboration, characterization and applications, *Energies* 2017, 10(12), 1–7.
7. Pilipiuk M., Depo K.: Wybrane rodzaje biomasy i ich właściwości energetyczne, [w:] Wybrane zagadnienia z zakresu ochrony środowiska i energii odnawialnej, red. Kropiwiec K., Szala M., Lublin 2016, 162–171.
8. Krzemińska I., Kwietniewska E., Tys J., Palcowska A.: Mikroglony – źródło biomasy, *Autobusy. Technika, Eksploatacja, Systemy transportowe* 2012, 10, 229–231.
9. Krzemieniewski M., Dębowski M., Zieliński M.: Glony jako alternatywa dla lądowych roślin energetycznych, *Czysta Energia* 2009, 9, 25–27.
10. Pielesz A.: Algi i alginy – leczenie, zdrowie i uroda, Warszawa 2010, 57.
11. Świczko-Żurek B.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2009, 33.
12. Horsman M., Wu N., Lan Ch.Q., Dubois-Calero N.: Biofuels from microalgae, *Biotechnology Progress* 2008, 24(4), 815–820.
13. Kępska D., Olejnik Ł.: Algi – przyszłość z morza, *Chemik* 2014, nr 68(11), 967–969.
14. Burczyk B.: Biomasa. Surowiec do syntez chemicznych i produkcji paliw, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2011.

15. Gumiński S.: Fizjologia glonów i sinic, Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1990.
16. Barsanti L., Gualtieri P.: *Algae: Anatomy, Biochemistry, and Biotechnology*, CRC Taylor & Francis, Boca Raton 2006.
17. <https://www.biotek.com/resources/application-notes/determination-of-algal-cell-lipids-using-nile-red-using-microplates-to-monitor-neutral-lipids-in-chlorella-vulgaris/> (dostęp: 5.12.2022).
18. Strzałka K.: Fotosynteza i chemosynteza, [w:] *Fizjologia roślin*, pod red. J.J. Kopcewicza i S. Lewaka, PWN, Warszawa 2002.
19. Picińska-Fałtynowicz J., Błachuta J.: Klucz do identyfikacji organizmów fitoplanktonowych z rzek i jezior dla celów badań monitoringowych części wód powierzchniowych w Polsce, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa 2012.
20. Filipiuk D., Fuks L., Majdan M.: Biosorpcja jako metoda usuwania i odzysku metali ciężkich z wodnych ścieków przemysłowych, *Przemysł chemiczny* 2006, 85(6), 417–422.
21. Skowroński T., Kalinowska R., Pawlik-Skowrońska B.: Glony środowisk zanieczyszczonych metalami ciężkimi, *Kosmos. Problemy nauk biologicznych* 2002, 51(2), 165–173.
22. Śliwińska-Wilczewska S., Latała A.: Oddziaływania allelopatyczne sinic i mikroglonów w środowisku wodnym, *Kosmos. Problemy nauk biologicznych* 2017, 66(2), 217–224.
23. Chojnacka K.: Technologiczne zastosowanie alg w przemyśle spożywczym i chemicznym, *Przemysł Chemiczny* 2009, nr 88(5), 414–418.
24. Frąc M., Jezierska-Tys S., Tys J.: Algi – energia jutra (biomasa, biodiesel), *Acta Agrophysica* 2009, 13(3), 627–638.
25. Sawicka B.: Czynniki biotyczne i abiotyczne wpływające na środowisko i wzrost roślin, Konferencja, *Bioróżnorodność środowiska – znaczenie, problemy, wyzwania*, Lublin 2017.
26. Wang L., Wang X., Jin X., Xu J., Zhang H., Yu J., Sun Q, Gao C., Wang L.: Analysis of algae growth mechanism and water bloom prediction under the effect of multi-affecting factor, *Soudi Journal of Biological Sciences* 2017, 3(24), 556–562.
27. Fistarol G.O., Legrand C., Granéli E.: Allelopathic effect of *Prymnesium parvum* on a natural plankton community, *Marine Ecology Progress Series* 2003, 255, 115–125.

28. Rokicka M., Zieliński M., Dębowski M., Kupczyk K., Mielcarek A.: Optymalizacja hodowli alg w kierunku zwiększenia efektywności konwersji CO₂ w biomasę – Przegląd metod sekwestracji, [w:] Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska, pod red. T.M. Traczewskiej i B. Kaźmierczaka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014, 688–698.
29. Chojnacka K.: Innowacyjna technologia ekstraktów glonowych, *Przemysł chemiczny* 2014, 93(4), 590–591.
30. Makowska M., Dziosa K.: Wytwarzanie biomasy mikroalg w fotobioreaktorze zbiornikowym z wymuszonym napowietrzaniem, *Acta Sci. Pol. Biotechnologia*, 2018, 17(3), 237–248.
31. Kołwzan B., Adamiak W., Grabas K., Pawełczyk A.: Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
32. Dębowski M., Zieliński M., Krzemieniewski M.: Wydajność produkcji biomasy glonowej w reaktorze otwartym, *Roczniki Ochrony Środowiska* 2011, 13, 1743–1752.
33. Chase S.R., Hwang E.J., Shin H.S.: Single cell protein production of *Euglena gracilis* and carbon dioxide fixation in an innovative photobioreactors, *Bioresource Technology* 2006, 97, 322–329.
34. Wen Z., Johnson M.B.: Microalgae as a feedstock for biofuel production. Virginia cooperative Extension. Virginia State University, VirginiaTech, Invent the Future. Publication 2009, 442–886.
35. Hase R., Oikawa, H., Sasao C., Morita M., Watanabe Y.: Photosynthetic production of microalgal biomass in a raceway system under greenhouse conditions in Sendai City, *J. Biosci. Bioeng* 2000, 89, 157–163.
36. Carralho A.P., Meireles L.A., Malcata F.X.: Microalgal reactors a review of enclosed system designs and performances, *Biotechnol. Progress Journal* 2006, 22, 1490–1506.
37. Huo S., Wang Z., Zhu S., Shu Q., Zhu L., Qin L., Zhou W., Feng P., Zhu F., Yuan Z., Dong R.: Biomass accumulation of *Chlorella Zofingiensis* G1 cultures grown outdoors in photobioreactors, *Frontiers in Energy Research* 2018, 6 (49), 1–8.
38. Grobbelaar J.U.: Algal nutrition, [In]: Handbook of microalgal culture biotechnology and applied and phycology, Blackwell 2004, 97–115.
39. Wang J., Rosov T., Wensel P., McGowen J., Curtis W.R.: A preliminary implementation of metabolic-based pH control to reduce CO₂ usage in outdoor flat-

- panel photobioreactor cultivation of *Nannochloropsis oceanica* microalgae, *Algal Research* 2016, 18, 288–295.
40. De Vree J., Bosman R., Janssen M., Barbosa M.J., Wijffels R.H.: Comparison of four outdoor pilot-scale photobioreactors, *Biotechnology for Biofuels* 2015, 8, 1–12.
 41. Ugwu C.U., Aoyagi H., Uchiyama H.: Photobioreactors for mass cultivation of algae, *Bioresource Technology* 2008, 99, 4021–4028.
 42. Kaewpintog K., Shotipruk A., Powtongsook S., Parasant P.: Photoautotrophic high-density cultivation of vegetative cells of *Haematococcus plurivalis* in airlift bioreactor, *Bioresource Technology* 2007, 98, 288–295.
 43. Vonshak A., Torzillo G.: Environmental stress physiology, [In]: Richmand A. (ed): *Handbook of Microalgal Culture*. Blackwell Publishers, Oxford 2004, 57–82.
 44. Duan Y., Shi F.: Bioreactor design for algal growth as a sustainable Energy source, *Reactor and Process Design in Sustainable Energy Technology* 2014, 27–60.
 45. <https://www.ika.com/pl/Produkty-Lab-Eq/Fotobioreaktor-csp-912/Algaemaster-10-control-cpdt-20009577/> (dostęp: 9.12.2022).
 46. Bień J., Zabochnicka-Świątek M., Sławik L.: Możliwości wykorzystania glonów z biomasy zeutrofizowanych zbiorników wodnych jako surowca do produkcji biopaliw, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2010, 13(3), 197–209.
 47. Knuckey R.M., Brown M.R., Robert R., Frampton D.M.F.: Production of microalgal concentrates by flocculation and their assessment as aquaculture feeds, *Aquaculture Engineering* 2006, 35, 300–313.
 48. Bosman R., Van Sprosen W.A., Tramper J., Wijffels R.H.: Ultrasound a new separation technique to harvest microalgae, *Journal of Applied Physiology* 2003, 15, 143–153.
 49. Witczak S.: Charakterystyka procesu sedymentacji mikroglonów *Chlorella vulgaris*, *Inżynieria i aparatura chemiczna* 2018, nr 5(57).
 50. Patyna A., Płaczek M., Witczak S.: Charakterystyka procesu sedymentacji mikroglonów *Chlorella vulgaris*, *Inżynieria i aparatura chemiczna* 2018, 5(57), 148–149.
 51. Sandhya B., Satoshi T.: Microfiltration membrane fouling and cake behavior during algal filtration, *Desalination* 2010, 261, 46–51.
 52. Zhang X.Z. et al.: Harvesting algal biomass for biofuels using ultrafiltration membranes, *Bioresource Technology* 2010, 101, 5297–5304.
 53. Heng L. et al.: Effect of pretreatment by permanganate/chlorine on algae fouling control for ultrafiltration (UF) membrane system, *Desalination* 2008, 222, 74–80.

54. Babel S., Takizawa S.: A study on membrane fouling due to algal deposition, *Water Science & Technology* 2000, 41, 327–335.
55. Meng F., Wang D.: Effects of vacuum freeze drying pretreatment on biomass and biochar properties, *Renewable Energy* 2020, 155, 1–9.
56. https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_pl (dostęp: 7.08.2023 r.).
57. Schroeder G., Messyasz B., Łęska B., Fabrowski J., Pikosz M., Rybak A.: Biomasa alg słodkowodnych surowcem dla przemysłu i rolnictwa, *Przemysł Chemiczny* 2013, 92(7), 1380–1384.
58. Lewandowski W.M., Ryms M.: *Biopaliwa. Proekologiczne odnawialne źródła energii*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2013.
59. Kwietniewska E., Krzemińska I.: Charakterystyka gatunków mikroalg pod kątem możliwości wykorzystania w hodowlach na cele energetyczne, *Autobusy. Technika, Eksploatacja, Systemy transportowe* 2011, 10, 291–297.
60. Roszkowski A.: Energia z biomasy – efektywność, sprawność i przydatność energetyczna, *Problemy inżynierii rolniczej* 2013, 2(80), 55–68.
61. Leite G.B., Abdelaziz A.E.M., Hallenbeck P.C.: Algal biofuels: Challenges and opportunities, *Bioresource Technology* 2013, 145, 134–141.
62. Jagustyn B., Bątopek-Giesa N., Wilk B.: Ocena właściwości biomasy wykorzystywanej do celów energetycznych, *Chemik* 2011, 65(6), 557–563.
63. Mata T.M., Martins A.A., Caetano N.S.: Microalgae for biodiesel production and other applications: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010, 14, 217–232.
64. Dębowski M.: *Wykorzystanie biomasy glonów jako substratu w procesie fermentacji metanowej*, Wyd. Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, Olsztyn 2013, 15–20.
65. Butlewski K.: Metody uzdatniania biogazu z uwzględnieniem możliwości integracji termicznej z procesem fermentacji biomasy, *PIR* 2016 (IV–VI), z. 2 (92), 67–83.
66. Lewandowski W.M., Radziemska E., Ryms M., Ostrowski P.: Nowoczesne metody termochemiczne konwersji biomasy w paliwa gazowe, ciekłe i stałe, *Proceedings of ECOpole* 2010, 4(2), 453–457.
67. Kubica K.: *Przemiany termochemiczne węgla i biomasy*, [w:] *Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy*, pod red. M. Ściążko i H. Zielińskiego, Wyd.

Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla i Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Zabrze – Kraków 2003.

68. Molenda J.: Wpływ atmosfery ochronnej procesu pirolizy odpadów roślinnych na budowę otrzymywanych biowęgli, *Journal of Machine Construction and Maintenance* 2018, 4, 99–104.
69. Wądrzyk M., Jakóbiec J.: Proces pirolizy mikroalg jako efektywny sposób pozyskania ciekłego biopaliwa, *Acta Agrophysica* 2011, 17(2), 405–419.
70. Palanisamy M., Srinivasan M., Uthandi S., Sivasubramanian V.: Bio-char production from micro algal biomass of *Chlorella vulgaris*, *Phykos* 2017, 47 (1), 99–104.
71. Malińska K.: Biowęgiel odpowiedzią na aktualne problemy ochrony środowiska, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2012, nr 15(4), 387–403.
72. Werle S.: Badania procesu zgazowania alg i innej biomasy niekonwencjonalnej, *Proceedings of ECOpole* 2015, 9(2), 776–783.
73. Xu D., Lin J., Ma R., Hou J., Sun S., Na N.: Fast pyrolysis of algae model compounds for bio-oil: In-depth insights into the volatile interaction mechanisms based on DFT calculations, *Fuel* 2023, 333(3), 126449.
74. Sun J., Norouzi O., Masek O.: A state-of-the-art review on algae pyrolysis for bioenergy and biochar production, *Bioresource Technology*, 346(1), 126258.
75. Bis Z.: Biowęgiel – powrót do przeszłości, szansa dla przyszłości, *Czysta Energia* 2012, nr 6.
76. Pan P., Hu Ch., Yang W., Li Y., Dong L., Zhu L., Tong D., Qing R., Fan Y.: The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of *Nannochloropsis* sp. residue for renewable bio-oils, *Bioresource Technology* 2010, 101, 4593–4599.
77. Kim S.W., Koo B.S., Lee D.H.: A comparative study of bio-oils from pyrolysis of microalgae and oil seed waste in a fluidized bed, *Bioresource Technology* 2014, 162, 96–102.
78. Chen W., Yang H., Chen Y., Xia M., Yang Z., Wang X., Chen.: Algae pyrolytic poly-generation: Influence of component difference and temperature on products characteristics, *Energy* 2017, 131, 1–12.
79. Szechyńska-Hebda M., Hebda M.: Sprzężone metody analizy termicznej w badaniach materiałów pochodzenia roślinnego, *LaB Laboratoria, Aparatura, Badania* 2015, 20(1), 6–13.

80. Farrelly D., Everard C., Fogan C., McDonnell K.: Carbon sequestration and the role of biological carbon mitigation: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013, 21, 712–727.
81. Wądrzyk M., Janus R., Dziok T.: Produkcja biokomponentów paliwowych drugiej i trzeciej generacji poprzez procesy termochemiczne – bioolej z mikroalg, *Nafta-Gaz* 2017, 9, 640–650.
82. Jaworski T.J.: Reaktory do pirolizy odpadów i biomasy, *Inżynieria Środowiska*, 2017,1, 18–24.
83. Kalina J., Skorek J.: Uwarunkowania technologiczne budowy układów energetycznych zintegrowanych z termicznym zgazowaniem biomasy, *Energetyka*, 2006, 537–545.
84. Chmielniak T., Skorek J., Kalina J., Lepsi S.: Układy energetyczne zintegrowane ze zgazowaniem biomasy, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008.
85. Nowicki P., Pietrzak R.: Węgłe aktywne wzbogacone w azot – otrzymywanie, właściwości i potencjalne zastosowanie, [w:] *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*, pod red. J. Ryczkowskiego, Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów 2012, 129–144.
86. Bird M., Silva P., Wurster M.C.: Algal biochar: effects and applications, *Bioenergy* 2018, 4, 61–69.
87. Kastanaki E., Vamvuka D.: A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal-biomass char blends, *Fuel*. 2006, 85, 1186–1193.
88. Zeghioud H., Fryda L., Djelat H., Assadi A., Kane A.: A comprehensive review of biochar in removal of organic pollutants from wastewater: Characterization, toxicity, activation/functionalization and influencing treatment factors, *Journal of Water Process Engineering* 2022, 47, 102801.
89. Choma J., Jaroniec M., Ustinov E.A.: Adsorpcyjna charakterystyka węgla aktywnych o bardzo dobrze rozwiniętej porowatości, *Ochrona Środowiska* 2004, 26 (4), 3–7.
90. Repelewicz M., Jedynak K., Choma J.: Struktura porowata i chemia powierzchni węgla aktywnych modyfikowanych kwasami nieorganicznymi, *Ochrona Środowiska* 2009, 3 (31), 45–50.
91. Buczek K.W.: Karbonizacja organicznych surowców węglowych, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2013, 5, 408–409.
92. Schlarb-Ridley B., Parker B.: A UK road map of algal technologies. NERC-TSB Algal Bioenergy-SIG 2013.

93. Norsker N.H., Barbosa M.J., Vermuë M.H., Wijffels R.H.: Microalgal production – a close look at the economics, *Biotechnology Advances* 2010, 29, 24–27.
94. Uduman N., Qi Y., Danquah M.K., Forde G.M., Hoadley S.: Dewatering of microalgal cultures: A major bottleneck to algae-based fuels, *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 2010, 2, 1–15.
95. Wang X., Zhang Y., Xia CH., Algahtani A., Sharma A., Pugazhendhi A.: A review on optimistic biorefinery products: Biofuel and bioproducts from algae biomass, *Fuel* 2023, 15, 127378.
96. Ammar E.E., Aioub A.A.A., Elesawy A.E., Karkour A.M., Moustafa S.M., Aliaa A.A., Nouran A.EL-S.: Algae as Bio-fertilizers: Between current situation and future prospective, *Saudi Journal of Biological Sciences* 2022, 29, 5, 3083–3096.
97. Kapdan I.K., Aslan S.: Application of the Stover–Kincannon kinetic model to nitrogen removal by *Chlorella vulgaris* in a continuously operated immobilized photobioreactor system, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2008, 83, 7, 998–1005.
98. Biłos Ł., Golla S., Patyna A.: Wykorzystanie glonów w rolnictwie i przemyśle spożywczym, *Przemysł Chemiczny* 2016, 95(9), 1797–1801.
99. Bertoloni dos Santos B., Lucía Morocho-Jácome A., Prieto A.Z., Hossein Morowvat M., Vieira Lima F., Valéria Robles Velasco M., Monteiro de Carvalho J.C., Rolim Baby A.: Chapter 18 – Algae materials for cosmetics and cosmeceuticals, *Algal Materials* 2023, 18, 285–312.
100. Narayanan M., Kandasamy S., He Z., Hemaiswarya S., Raja R., Carvalho I.S.: Chapter 10 – Algae biotechnology for nutritional and pharmaceutical applications, *Biotechnology in Healthcare* 2022, 10, 177–194.
101. Wilczyński T.: Sorbenty. Podział i kryteria doboru, *ICM UW, Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza* 2006, 2/4, 155–159.
102. Carreira A.R.F., Veloso T., Macario I.P.E., Pereira J.L., Ventura S.P.M., Passos H., Coutinho J.A.P.: The role of biomass elemental composition and ion-exchange in metal sorption by algae, *Chemosphaera* 2023, 314, 137675.
103. Urbańska M.: Biosorpcja z wykorzystaniem biomasy alg jako metod usuwania jonów Cr (IV) i Cr (III) ze ścieków przemysłowych, *Przegląd literatury, Inżynieria i Kształtowanie środowiska* 2013, 61, 323–334.
104. Al.-Dhabi N. A., Arasu M. V.: Biosorption of hazardous waste from the municipal wastewater by marine algal biomass, *Environmental Research* 2022, 4, 112115.

105. Butlewski K.: Metody uzdatniania biogazu z uwzględnieniem możliwości integracji termicznej z procesem fermentacji biomasy, *Problemy Inżynierii Rolniczej* 2016 (IV–VI), 2(92), 67–83.
106. Malińska K., Dach J.: Możliwości wykorzystania biowęgla w procesie kompostowania, *Inżynieria Ekologiczna* 2014, 36, 28–39.
107. Klin M., Pniewski F., Latała A.: Growth phase – dependent biochemical composition of green microalgae: Theoretical considerations from biogas, *Bioresource Technology* 2020, 303, 122875, 1–9.
108. Klin M., Pniewski F., Latała A.: Characteristic of the growth rate and lipid production in fourteen strains of Baltic green microalgae, *Oceanological and Hydrobiological studies* 2018, 47(1), 10–18.
109. Belotti G. et al.: Effect of *Chlorella vulgaris* growing conditions on bio-oil production via fast pyrolysis, *Biomass Bioenergy* 2014, 61, 187–195.
110. Daniłowicz A., Drożdżik B., Jacalska A., Karło A., Surmacz-Górska J.: The pretreatment of wastewater from dewatering of digested sludge in algal photobioreactors, *Archives of Waste Management and Environmental Protection* 2016, 18(2), 45–54.
111. Szwarc K., Szwarc D., Rokick M., Zieliński M.: Wykorzystanie zbilansowanego odcieku z reaktora beztlenowego do hodowli glonów *Chlorella Vulgaris* na cele biomasowe, *Inżynieria Ekologiczna* 2017, 18, 159–166.
112. Chisti Y., Biodiesel from microalgae, *Biotechnology Advances* 2007, 25(3), 294–306.
113. Kusmayadi A., Han Lu Po., Yu Huang Ch., Kit Leong Y., Hong-Wei Y., Shu Chang Y.: Integrating anaerobic digestion and microalgae cultivation for dairy wastewater treatment and potential biochemicals production from the harvested microalgal biomass, *Chemosphere* 2022, 291(1), 133057.

10. SPIS TABEL

Tabela 1. Skład roztworu pożywki standardowej (pożywka BG-11)	45
Tabela 2. Dawkowanie roztworu pożywki standardowej (pożywka BG-11).....	46
Tabela 3. Charakterystyka ścieków mleczarskich stosowanych jako podłoże hodowlane.....	46
Tabela 4. Wykaz parametrów oznaczanych za pomocą testów kuwetowych w hodowli mikroalg.....	50
Tabela 5. Charakterystyka zużytych kąpielii myjących poddanych procesowi sorpcji	55
Tabela 6. Wykaz parametrów oznaczanych za pomocą testów kuwetowych w procesie sorpcji	56
Tabela 7. Komponenty analizowane przez aparat Lactostar	57
Tabela 8. Wydajność hodowli mikroalg w reaktorach laboratoryjnych.....	61
Tabela 9. Maksymalny dobowy przyrost biomasy mikroalg w reaktorach laboratoryjnych.....	61
Tabela 10. Dobowa przyswajalność azotu ogólnego w reaktorach II i III.....	63
Tabela 11. Dobowa przyswajalność fosforu ogólnego w reaktorach II i III	64
Tabela 12. Przyrost zawartości biomasy mikroalg w podłożu hodowlanym	68
Tabela 13. Pola powierzchni oraz stosunek pasm D i G wyliczony dla otrzymanych materiałów węglowych.....	77
Tabela 14. Wynik analizy EDS %w/w dla zawartości węgla, tlenu i azotu w próbce biomasy i 6 próbkach analizowanych biowęgla.....	81
Tabela 15. Proporcje analizowanych pierwiastków z badania EDS w próbkach biomasy i biowęgla.....	82
Tabela 16. Efektywność sorpcyjna w metodzie sorpcji na biowęglach w roztworze w kierunku obniżenia mętności oczyszczanej cieczy	105
Tabela 17. Efektywność sorpcyjna analizowanych biowęgla w metodzie sorpcji w roztworze w kierunku zawiesiny ogólnej	105
Tabela 18. Efektywność sorpcyjna analizowanych biowęgla w metodzie sorpcji w roztworze w kierunku ogólnego węgla organicznego	106

Tabela 19. Efektywność sorpcyjna analizowanych biowęgla w metodzie sorpcji w roztworze w kierunku anionów siarczanowych	106
Tabela 20. Efektywność sorpcyjna analizowanych biowęgla w metodzie sorpcji w roztworze w kierunku anionów chlorkowych	107
Tabela 21. Wartości porównawcze efektywności badanych biowęgla – wartości indeksowe – mętność	108
Tabela 22. Rankingi efektywności badanych biowęgla w oparciu o wartości indeksowe – mętność.....	108
Tabela 23. Wartości porównawcze efektywności badanych biowęgla – wartości indeksowe – zawiesina ogólna	108
Tabela 24. Rankingi efektywności badanych biowęgla w oparciu o wartości indeksowe – zawiesina ogólna	109
Tabela 25. Wartości porównawcze efektywności badanych biowęgla – wartości indeksowe – OWO.....	109
Tabela 26. Rankingi efektywności badanych biowęgla w oparciu o wartości indeksowe – OWO	109
Tabela 27. Wartości porównawcze efektywności badanych biowęgla – wartości indeksowe – aniony siarczanowe	110
Tabela 28. Rankingi efektywności badanych biowęgla w oparciu o wartości indeksowe – aniony siarczanowe	110
Tabela 29. Wartości porównawcze efektywności badanych biowęgla – wartości indeksowe – aniony chlorkowe.....	111
Tabela 30. Rankingi efektywności badanych biowęgla w oparciu o wartości indeksowe – aniony chlorkowe	111
Tabela 31. Początkowe i końcowe stężenie biogenów w podłożu hodowlanym	114

11. SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1.	Przykładowe zdjęcie komórek <i>Chlorella sp.</i>	14
Rys. 2.	Sztuczne stawy hodowlane	20
Rys. 3.	Bioreaktor kolumnowy	23
Rys. 4.	Bioreaktor panelowy	24
Rys. 5.	Bioreaktor rurowy	25
Rys. 6.	Bioreaktor spiralny.....	25
Rys. 7.	Bioreaktor zbiornikowy	26
Rys. 8.	Schemat struktury biowęgla aktywnego	36
Rys. 9.	Trendy w badaniach naukowych z zakresu biotechnologii alg	37
Rys. 10.	Stanowisko laboratoryjne do prowadzenia hodowli alg w reaktorach cylindrycznych	47
Rys. 11.	Hodowla mikroalg <i>Chlorella sp.</i> w kolbach miarowych oświetlana różnymi barwami światła	48
Rys. 12.	Stanowisko badawcze do hodowli mikroalg oświetlane różnymi barwami światła	49
Rys. 13.	Widmo przeglądowe UV-ViS dla chlorofilu	50
Rys. 14.	Proces separacji biomasy mikroalg z podłoża hodowlanego: a) zawiesina biomasy, b) biomasa po procesie sedymentacji, c) biomasa po odwirowaniu, d) biomasa zamrożona w ciekłym azocie, e) zliofilizowana biomasa	52
Rys. 15.	Zmiany temperatury nagrzewania próbek biomasy mikroalg podczas procesu pirolizy.....	52
Rys. 16.	Sorpcja ścieków mleczarskich w roztworze	55
Rys. 17.	Zdjęcie mikroskopowe hodowli alg w 1 i 60 dniu hodowli (pow. 40x).....	59
Rys. 18.	Przyrost zawartości biomasy mikroalg w różnych warunkach termicznych ..	60
Rys. 19.	Wykorzystanie ładunku azotu ogólnego w procesie przyrostu mikroalg w reaktorze II	62
Rys. 20.	Wykorzystanie ładunku azotu ogólnego w procesie przyrostu mikroalg w reaktorze III.....	62

Rys. 21. Wykorzystanie ładunku fosforu ogólnego w procesie przyrostu mikroalg w reaktorze II.....	63
Rys. 22. Wykorzystanie ładunku fosforu ogólnego w procesie przyrostu mikroalg w reaktorze III.....	64
Rys. 23. Zmiany zawartości azotu ogólnego w podłożu hodowlanym.....	65
Rys. 24. Zmiany zawartości fosforu ogólnego w podłożu hodowlanym.....	66
Rys. 25. Przyrost biomasy mikroalg na podstawie pomiaru gęstości optycznej (OD ₆₈₆)	67
Rys. 26. Zmiany zawartości całkowitego węgla organicznego w podłożu hodowlanym	68
Rys. 27. Przyrost biomasy mikroalg w podłożach hodowlanych o różnym stężeniu azotu.....	69
Rys. 28. Zmiany stężenia azotu ogólnego w podłożu hodowlanym.....	70
Rys. 29. Zmiany stężenia fosforu ogólnego w podłożu hodowlanym.....	71
Rys. 30. Biomasa mikroalg <i>Chlorella sp.</i> : a) zliofilizowana biomasa, b)zdjęcie 3D biomasy.....	72
Rys. 31. Analiza widma w spektroskopii podczerwieni (IR) dla próbki biowęgla 400 ..	73
Rys. 32. Analiza widma w spektroskopii podczerwieni (IR) dla próbki biowęgla 500 ...	73
Rys. 33. Analiza widma w spektroskopii podczerwieni (IR) dla próbki biowęgla 600 ...	74
Rys. 34. Analiza widma w spektroskopii podczerwieni (IR) dla próbki biowęgla 700 ...	74
Rys. 35. Analiza widma w spektroskopii podczerwieni (IR) dla próbki biowęgla 800 ...	75
Rys. 36. Analiza widma w spektroskopii podczerwieni (IR) dla próbki biowęgla 900 ..	75
Rys. 37. Widmo Ramana dla biowęgla otrzymanych w temperaturach 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C	76
Rys. 38. Zdjęcie z obserwacji SEM próbki biomasy (x500 i x1000)	78
Rys. 39. Zdjęcie z obserwacji SEM próbki biowęgla 400 (x500 i x1000)	78
Rys. 40. Zdjęcie z obserwacji SEM próbki węgla 500 (x500 i x1000)	79
Rys. 41. Zdjęcie z obserwacji SEM próbki biowęgla 600 (x500 i x1000)	79
Rys. 42. Zdjęcia z obserwacji SEM próbki biowęgla 700 (x500 i x1000)	80
Rys. 43. Zdjęcia z obserwacji SEM próbki biowęgla 800 (x500 i x1000)	80
Rys. 44. Zdjęcia z obserwacji SEM próbki biowęgla 900 (x500 i x1000)	80
Rys. 45. Zmiany mętności w sorpcji metodą ekstrakcji do fazy stałej w ujęciu porównawczym dla biowęgla 400, 500, 600, 700, 800, 900	83

Rys. 46. Zmiany zawiesiny ogólnej w sorpcji metodą ekstrakcji do fazy stałej w ujęciu porównawczym dla biowęgla 400, 500, 600, 700, 800, 900.....	84
Rys. 47. Zmiany koncentracji ogólnego węgla organicznego w sorpcji metodą ekstrakcji do fazy stałej w ujęciu porównawczym dla biowęgla 400, 500, 600, 700, 800, 900.....	85
Rys. 48. Zmiany koncentracji anionów siarczanowych SO_4^{2-} w sorpcji metodą ekstrakcji do fazy stałej w ujęciu porównawczym dla biowęgla 400, 500, 600, 700, 800, 900.....	85
Rys. 49. Zmiany koncentracji anionów chlorkowych Cl^- w sorpcji metodą ekstrakcji do fazy stałej w ujęciu porównawczym dla biowęgla 400, 500, 600, 700, 800, 900.....	86
Rys. 50. Zbiorcze zestawienie wyników efektywności sorpcji w metodzie ekstrakcji do fazy stałej dla biowęgla 600.....	87
Rys. 51. Zmiany mętności oczyszczanej cieczy w biowęgla 400 z zastosowaniem metody sorpcji w roztworze.....	88
Rys. 52. Zmiany zawiesiny ogólnej oczyszczanej cieczy w biowęgla 400 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	88
Rys. 53. Zmiany ogólnego węgla organicznego w oczyszczanej cieczy w biowęgla 400 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	89
Rys. 54. Zmiany anionów siarczanowych oczyszczanej cieczy w biowęgla 400 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	89
Rys. 55. Zmiany anionów chlorkowych oczyszczanej cieczy w biowęgla 400 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	90
Rys. 56. Zmiany mętności oczyszczanej cieczy w biowęgla 500 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	91
Rys. 57. Zmiany zawiesiny ogólnej oczyszczanej cieczy w biowęgla 500 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	91
Rys. 58. Zmiany ogólnego węgla organicznego oczyszczanej cieczy w biowęgla 500 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	92
Rys. 59. Zmiany anionów siarczanowych oczyszczanej cieczy w biowęgla 500 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	92
Rys. 60. Zmiany anionów chlorkowych oczyszczanej cieczy w biowęgla 500 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	93

Rys. 61. Zmiany mętności oczyszczanej cieczy w bioweglu 600 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	94
Rys. 62. Zmiany zawiesiny ogólnej oczyszczanej cieczy w bioweglu 600 z zastosowaniem sorpcji w roztworze	94
Rys. 63. Zmiany ogólnego węgla organicznego oczyszczanej cieczy w bioweglu 600 z zastosowaniem sorpcji w roztworze	95
Rys. 64. Zmiany anionów siarczanowych oczyszczanej cieczy w bioweglu 600 z zastosowaniem sorpcji w roztworze	96
Rys. 65. Zmiany anionów chlorkowych oczyszczanej cieczy w bioweglu 600 z zastosowaniem sorpcji w roztworze	96
Rys. 66. Zmiany mętności oczyszczanej cieczy w bioweglu 700 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	97
Rys. 67. Zmiany zawiesiny ogólnej oczyszczanej cieczy w bioweglu 700 z zastosowaniem sorpcji w roztworze	97
Rys. 68. Zmiany ogólnego węgla organicznego oczyszczanej cieczy w bioweglu 700 z zastosowaniem sorpcji w roztworze	98
Rys. 69. Zmiany anionów siarczanowych oczyszczanej cieczy w bioweglu 700 z zastosowaniem sorpcji w roztworze	98
Rys. 70. Zmiany anionów chlorkowych oczyszczanej cieczy w bioweglu 700 z zastosowaniem sorpcji w roztworze	99
Rys. 71. Zmiany mętności oczyszczanej cieczy w bioweglu 800 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	99
Rys. 72. Zmiany zawiesiny ogólnej oczyszczanej cieczy w bioweglu 800 z zastosowaniem sorpcji w roztworze	100
Rys. 73. Zmiany ogólnego węgla organicznego oczyszczanej cieczy w bioweglu 800 z zastosowaniem sorpcji w roztworze	100
Rys. 74. Zmiany anionów siarczanowych oczyszczanej cieczy w bioweglu 800 z zastosowaniem sorpcji w roztworze	101
Rys. 75. Zmiany anionów chlorkowych oczyszczanej cieczy w bioweglu 800 z zastosowaniem sorpcji w roztworze	101
Rys. 76. Zmiany mętności oczyszczanej cieczy w bioweglu 900 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	102
Rys. 77. Zmiany zawiesiny ogólnej oczyszczanej cieczy w bioweglu 900 z zastosowaniem sorpcji w roztworze	102

Rys. 78. Zmiany ogólnego węgla organicznego oczyszczanej cieczy w biowęgłu 900 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	103
Rys. 79. Zmiany anionów siarczanowych oczyszczanej cieczy w biowęgłu 900 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	103
Rys. 80. Zmiany anionów chlorkowych oczyszczanej cieczy w biowęgłu 900 z zastosowaniem sorpcji w roztworze.....	104
Rys. 81. Stanowisko laboratoryjne do prowadzenia hodowli mikroalg na podłożu z poprodukcyjnych ścieków mleczarskich.....	113
Rys. 82. Przyrost biomasy mikroalg <i>Chlorella sp.</i> w czasie trwania hodowli przygotowanej na bazie poprodukcyjnych ścieków mleczarskich	114
Rys. 83. Odwirowana biomasa mikroalg <i>Chlorella sp.</i> z podłoża hodowlanego	115
Rys. 84. Zdjęcia z obserwacji SEM próbki: a) biowęgla z biomasy mikroalg <i>Chlorella sp.</i> oraz b) biomasy mikroalg <i>Chlorella sp.</i> przy powiększeniu x500.....	115
Rys. 85. Zbiorcze zestawienie wyników efektywności sorpcji metodą ekstrakcji do fazy stałej dla biowęgla 600 uzyskanego z biomasy z hodowli na ściekach mleczarskich oraz pożywce syntetycznej	116