



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO
TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



Mikrovetikate kasutamine reovee käitlemiseks ja biomassi väärtustamine

BONUS Microalgae projekti tulemuste kokkuvõte

Arvo IITAL, Marija KLÕGA

Tallinna Tehnikaülikool

Tallinn 2016

This work resulted from the BONUS Microalgae project was supported by BONUS (Art 185), funded jointly by the EU and the Estonian Environmental Investment Centre (KIK), The Danish Agency for Science, Technology and Innovation (DASTI) and The Swedish Foundation for Strategic Environmental Research (MISTRA).

Sisukord

1. Sissejuhatus	3
2. Reovee ja sobivate vetikaliikide valik	3
3. Vetikamassi tööstuslik tootmine	6
4. Toitainete ja orgaanilise aine sidumine vetikate poolt	7
5. Vetikamassi lipiidide, valkude ja pigmentide tootlikkus	8
6. Mikrovetika biomassi ja saadavate toodete majanduslik potentsiaal	9
7. Kulude vähendamise võimalused	10
8. Kokkuvõte	11
Kirjandus	12

1. Sissejuhatus

Mikrovetikad on potentsiaalselt sobiv tooraine biokütuse, ravimite, kosmeetikatoodete, väetise, sööda- ja toidulisandite valmistamiseks. Kuigi mikrovetikad paljunevad kiiresti on nende senist kasutamist piiranud eelkõige suhteliselt väike looduslik kontsentratsioon veekogudes, seda isegi vetikate "õitsemise" perioodil. Samas on mitmete mikrovetikast valmistatud ainete ja toodete (ravimid, kosmeetikatooted, värvained) turuhind üsna kõrge kuid tootmiseks kasutatav vetikamassi kogus väike, mistõttu ei ole ka survet tootmiskulude alandamiseks ja konkureeriva hinnaga biokütuse tootmiseks biomassist (Seppälä et al., 2012). Sellest tulenevalt on vetikamassi laialdasemaks kasutamiseks vajalik integreerida erinevad tooted (sh. kõrge lisandväärtusega tooted, väetised, biokütus) ja teenused (nt. reoveepuhastus) valides selleks sobivad tehnoloogiad ja mikrovetika liigid. Biomassi juurdekasvu saab oluliselt kiirendada vetikate kasvatamisega kunstlikes valgus- ja temperatuuritingimustes, tagades piisava toitainete ning CO₂ kättesaadavuse. See kergitab aga oluliselt vetikamassi tootmise kulusid.

Sellest tulenevalt oli BONUS Microalgae projekti eesmärgiks:

- võimalike tehniliste ja mittetehniliste lahenduste pakkumine mikrovetika kasutamiseks reovee käitlemisel ja tekkiva biomassi edasisel väärtustamisel;

- biomassist valmistatavate toodete tööstusliku potentsiaali hindamine ning majanduslike eelduste selgitamine.

Töö sisaldas nelja põhilist etappi sobivate vetikaliikide ja reovete valikust kuni pilootuuringuni fotobioreaktoris, järgneva hinnanguga biomassi juurdekasvule ja reoveepuhastusele koos kulu/tulu analüüsiga.

Projekti rahastasid EL BONUS programm koos OÜ Keskkonnainvesteeringute Keskusega ja selles osalevad Tallinna Tehnikaülikooli Keskkonnatehnika instituut juhtpartnerina ning Taani Tehnikaülikool ja SocEco Rootsist.

2. Reovee ja sobivate vetikaliikide valik

Kulude, aja ja ruumi kokkuhoiduks kombineeriti laboritingimustes erinevaid mikrovetika liike ja reovett. Selleks valiti välja vetikamassi kasvukeskkonnaks potentsiaalselt sobivad reoveed, kasutades varasemaid seireandmeid erinevate reovete kvaliteedi kohta. Edasiseks testimiseks valiti Kohtla-Järve reoveepuhastisse sisenev tööstusliku ja olmereovee segu eeldades, et see on esinduslik suurematele reoveepuhastitele, sisaldades samas erineval määral ohtlikke aineid, mis potentsiaalselt võiksid mõjutada vetikate juurdekasvu. Katses kasutatud reoveeproov analüüsiti põhiliste keemiliste näitajate (KHT_{Cr}, TOC, BHT₇, NO₂-N,

NO₃-N, NH₄-N, N_{üld}, PO₄-P ja P_{üld}) ning ohtlike ainete sisalduse alusel (Tabelid 1 ja 2).
Reoveeproovi hoiustamise ja setitamise käigus

langes mõnevõrra KHT, Nüld ja Püld sisaldus ning tõusis NH₄-N kontsentratsioon.

Tabel 1 Kohtla-Järve siseneva reovee (tööstus+olme) keemiline koostis enne ja pärast setitamist.

Indikaator	Enne setitamist	Pärast setitamist
KHT	442 mg O ₂ l ⁻¹	386.9 mg O ₂ l ⁻¹
N _{üld}	117 mg N l ⁻¹	48.6 mg N l ⁻¹
P _{üld}	10.5 mg P l ⁻¹	7.2 mg P l ⁻¹
NH ₄ -N	34.7 mg N l ⁻¹	46.7 mg N l ⁻¹

Tabel 2. Ohtlike ainete sisaldus Kohtla-Järve reoveepuhastisse sisenevas tööstus- ja olmereovee segus (jaanuar 2015).

Näitaja	Ühik	Sisaldus	Näitaja	Ühik	Sisaldus
2-aluselised fenoolid	µg/l	1500	Benso(k)fluoranteen	µg/l	0.03
1-aluselised fenoolid	µg/l	350	Benso(a)püreen	µg/l	0.03
Pentaklorofenool	µg/l	<0.1	Indeno(1,2,3-cd)püreen	µg/l	0.01
Naftaleen	µg/l	11	Benso[g,h,i]perüleen	µg/l	0.01
Atsenaftüleen	µg/l	0.61	Dibenso(a,h)antratseen	µg/l	<0.005
Atsenaften	µg/l	0.66	PAH summa	µg/l	14
Fluoreen	µg/l	0.53	Benseen	µg/l	28
Fenantreen	µg/l	0.86	Kloroform	µg/l	0.38
Antratseen	µg/l	0.29	1,2, dikloroetaan	µg/l	<0.1
Fluoranteen	µg/l	0.14	Diklorometaan	µg/l	<0.1
Püreen	µg/l	0.19	Hg	µg/l	<0.015
Benso(a)antratseen	µg/l	0.06	Ni	mg/l	<0.02
Krüseen	µg/l	0.06	Zn	mg/l	0.046
Benso(b)fluoranteen	µg/l	0.01	PCB-summa	ng/l	<5

Testimiseks sobivad mikrovetika liigid valiti eelnevate eksperimentide tulemustele tuginedes ning arvestusega, et *Chlorella sorokiniana* ja *Scenedesmus obliquus* liigid

(joonis 1) on mageveekogudes tüüpilised ning võimelised paljunema ka ekstreemsemates tingimustes, sh. reovees.



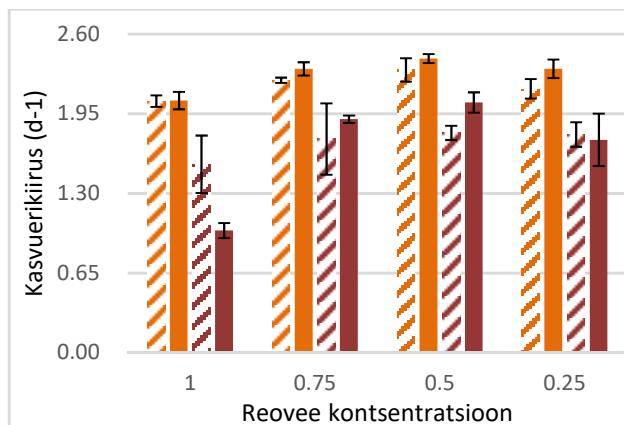
Joonis 1. *Chlorella sorokiniana* (vasakul) ja *Scenedesmus obliquus* (paremal).

Vetikaid kasvatati mikro Petri tassidel (joonis 2) kombineerides valitud vetikaliike ja erineva lahjendusega (100% kuni 25% reovett) kasvusubstraati. Vetika biomassi juurdekasvu 24 mikrotassil toatemperatuuril, valgustatuna LED lampidega $400 \pm 50 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ mõõdeti selleks sobiva fotomeetri abil. Nii oli võimalik testida suurt hulka kasvutingimusi üheaegselt.

Vetikate kasvuerikiirus oli suurem 50% lahuses ja väiksem nii lahjemas kui ka kõrgema kontsentratsiooniga kasvusubstraadis (joonis 3). Vähesem biomassi juurdekasv reoveerikkamas segus võis olla tingitud tööstuslike ohtlike ainete esinemisest Kohtla-Järve reovees.



Joonis 2 Vetikakultuuri kasvatamine mikro Petri tassidel.



Joonis 3. Mikrovetika erikasvukiirus erineva reovee kontsentratsiooniga kasvusubstraadis ja kahes vetikageneraatioonis (oranž: *C. sorokiniana*, punane: *S. obliquus*; viirutatud 1 generatsioon, täisvärv 2 generatsioon) (De Francisci, et al., avaldamisel).

3. Vetikamassi tööstuslik tootmine

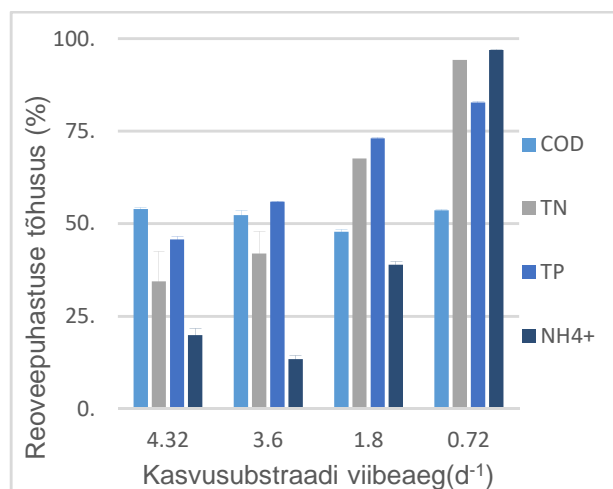
Kuna vetikaliigi *Chlorella sorokiniana* kasvuerikiirus oli kõikide kasvusubstraatide puhul *Scenedesmus obliquus* omast suurem, jätkati edasiseid katseid fotobioreaktoris (joonis 4) selle vetikaliigiga ja lahjendamata reoveega,

eeldades, et kasvusubstraadi lahjendamine muudaks tööstusliku protsessi oluliselt keerulisemaks ja kallimaks. Fotobioreaktorit võib käsitleda tööstusliku tootmise analoogina, kus tagatakse stabiilsed keskkonnatingimused vetikate kasvuks ja kasvusubstraadi maht on suhteliselt suur.



Joonis 4. Vetikate kasvatamine fotobioreaktoris.

Vetikate juurdekasvu selgitamiseks kasutati erinevaid kasvusubstraadi viibeaegu (4.32 d^{-1} , 3.6 d^{-1} , 1.8 d^{-1} ja 0.72 d^{-1}) ning tsentrifuugimise järel koguti reoveeproovid KHT, Nüld, Püld ja $\text{NH}_4\text{-N}$ sisalduse analüüsiks. Lipiidide, valkude ja pigmentide määramiseks kasutati vetikamassi, mis koguti kõige lühema viibeajaga kasvusubstraadist.



Eksperimendi järgne lämmastiku ja fosfori keskmine sisaldus mikrovetika massis oli vastavalt 8.87 % N and 1.04 % P, mis osaliselt kirjeldab toitaineid, mis seoti reoveest biomassi.

Kohtla-Järve siseneva reovee analüüsiandmetele tuginedes peeti vajalikuks hinnata mikrovetika võimet siduda kolme liiki ohtlikke aineid. Nendeks olid fenoolid, benseen ja tsink, mille sisaldused sisenevas reovees olid suhteliselt kõrged. Kuna fenoolid ja benseen on kergesti

4. Toitainete ja orgaanilise aine sidumine vetikate poolt

Lämmastiku fosfori ja KHT ärastamise tõhusus erinevate kasvusubstraadi viibeagade korral on toodud joonisel 5. Puhastuefektiivus oli kõrgem (>90%) pikema viibeaja puhul (De Francisci, et al., avaldamisel). Viibeaja lühenemisel toitainete ärastamine vähenes, kuid jäi peaaegu muutumatuks KHT osas (ca 50%).

Joonis 5. Lämmastiku, fosfori ja KHT ärastamise tõhusus erineva kasvusubstraadi viibeagade korral (De Francisci, et al., avaldamisel).

lenduavad ühendid, mõjutab see puhastuse tõhususe hindamise usaldusväärsust. Seetõttu hinnati vaid mikrovetika võimet siduda tsinki. Tsingi ärastamise tõhusus varieerus suuresti sõltuvalt kasvusubstraadi viibeajast, ulatudes ka pikema viibeaja 0.72 ja 1.80 d^{-1} korral vaid 30%-ni.

5. Vetikamassi lipiidide, valkude ja pigmentide tootlikkus

Reovees kasvatatud vetika biomass ning lipiidide, valkude ja pigmentide tootlikkus on toodud tabelis 3. Ehki eksperimendis kasutatud valgustus- ja muud tingimused on suhteliselt sarnased mõne varasema katsega (nt. Van

Wagenen et al., 2015), oli biomassi kontsentratsioon ja tootlikkus ($1524 \text{ mg l}^{-1} \text{ d}^{-1}$) suhteliselt väiksem. Selle põhjuseks võib olla madalam N/P suhe reovees, indikeerides lämmastiku defitsiiti ja selle mõju biomassi juurdekasvule.

Tabel 3. Biomassi ning lipiidide, valkude ja pigmentide tootlikkus (De Francisci, et al., avaldamisel)

Toode	Sisaldus (%)	Tootlikkus ($\text{mg l}^{-1} \text{ d}^{-1}$)
Biomass		1524
Rasvad (FAME)	6.24	95
Proteiin	38.82	592
Luteiin	0.103	1.57
Klorfüll	1.182	18.01
β -karoteen	0.044	0.671

Rasvhapete sisaldus vetikamassis oli 6.24% (mürgkaal) ning enam olid esindatud palmitiinhape (16:0), oleiinhape (18:1), palmitoleenhape (16:1) ja inoleenhape (18:3). Üldiselt oli lipiidide sisaldus võrreldes mitme varasema eksperimendi tulemusega suhteliselt madal, mis võib olla tingitud kasvukeskkonna eripärast ja ka vetikakultuuri kiirest kasvust. Seega ei tarvitse kiirem biomassi juurdekasv tagada kõrget lipiidide sisaldust, mis vähendab mikrovetikate kasutamise võimalusi biokütuse tootmiseks.

Iseloomulik oli vetika biomassi suhteliselt kõrge valgusisaldus, 38.82% (mürgkaal), mis osutab vetikamassi kasutamise potentsiaalile loomasöödana ja/või toidulisandina.

Pigmentidest, mida saab kasutada orgaaniliste toiduvärvadena, on esindatud suurema tootlikkusega klorofüll aga ka luteiin ning beeta-karoteen.

6. Mikrovetika biomassi ja saadavate toodete majanduslik potentsiaal

Mikrovetika biomassi majandusliku potentsiaali hinnang tugines tulu-kulu analüüsil, sisaldades ainult tegevuskulusid arvestamata kapitalikulu, maksusid, intresse, tööjõukulu ning muud üldkulu.

Biomassi ühiku väärtus moodustus kõikide potentsiaalsete bio-toodete väärtuste (sh biodiisel, proteiinid ja pigmendid) ning reovee puhastamise teenuse summana. Kuludena arvestati sisendina ainult CO₂ vajadusega, kuna

vetika kasvuks vajalikud toitained saadakse reoveest.

Kulud ühe kilo mikrovetika massi tootmiseks on arvutuslikult 12.46 € kg⁻¹, millest 94.5% moodustab kulu valgustusele ja ülejäänud 5.5% CO₂ lisamiseks (2.7%), kulud flokulandile (0.4%), biomassi kogumiseks (2.1%) ja aereerimiseks (0.3%).

Arvutuslik saadav tulu mikrovetika *C. sorokiniana* kultiveerimisel valitud reovees on 3.27 € kg⁻¹ kuiva biomassi kohta, sh 2.63 € kg⁻¹ (80.4%) bio-toodetest saadav tulu ja 0.64 € kg⁻¹ (19.6%) tulu reovee puhastamisest (Tabel 4).

Tabel 4. Mikrovetika biomassi saagikus, produktiivsus ja väärtus (De Francisci, et al., avaldamisel).

Toode	Saagikus, g kuivmassi kohta	Produktiivsus	Tulu
Biomass		1.524 g l ⁻¹ d ⁻¹	
Biodiisel (FAME B100)	0.0624 g g ⁻¹	0.095 g l ⁻¹ d ⁻¹	0.046 € kg ⁻¹
Aminohappe väetis (54.4%)	0.3882 g g ⁻¹	0.592 g l ⁻¹ d ⁻¹	0.162 € kg ⁻¹
Luteiin (80%)	1.03 mg g ⁻¹	1.565 mg l ⁻¹ d ⁻¹	0.292 € kg ⁻¹
Klorofülliin (95%)	11.81 mg g ⁻¹	18.014 mg l ⁻¹ d ⁻¹	1.950 € kg ⁻¹
β-karoteen (95%)	0.44 mg g ⁻¹	0.671 mg l ⁻¹ d ⁻¹	0.181 € kg ⁻¹
Kokku			2.630 € kg ⁻¹
Reoveepuhastus	Tõhusus	Kogus	Tulu
Reovesi		1581.4 L ⁻³ kg ⁻¹	
KHT	52.1%	0.319 kg kg ⁻¹	0.042 € kg ⁻¹
Lämmastik	57.5%	0.044 kg kg ⁻¹	0.356 € kg ⁻¹
Fosfor	68.8%	0.008 kg kg ⁻¹	0.242 € kg ⁻¹
Kokku			0.640 € kg ⁻¹
Kogutulu			3.271 € kg⁻¹

Klorofülliin moodustab 59.7% kogutulust, kusjuures biodiisli osakaal on tühine (1.4%) seoses vähese rasvhappe metüülestri (FAME) saagikusega. Ühe kilo mikrovetika biomassi tootmine võimaldab puhastada ca 1580 liitrit reovett viibeajaga 2.41 d^{-1} , moodustades seega 19.6% biomassist saadavast tulust. Samas oli reovee puhastamise tõhusus kasvusubstraadi lühikese viibeaja korral vaid 52.1% KHT osas, 57.5% lämmastikul ja 68.8% fosforil.

Seega ületab ühiku biomassi tootmiseks tehtav kulu oluliselt võimalikku kogutulu, ehkki biomassi tootmisega kaasnev reoveepuhastus suurendab tulusid olulisel määral. Samas jäi puhastusefektiivsus maksimaalse biomassi produktsiooni korral suhteliselt madalaks.

7. Kulude vähendamise võimalused

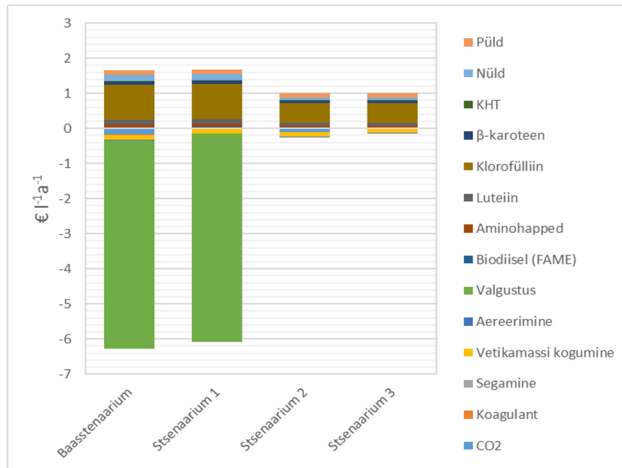
Kulude vähendamise võimalustena lähtuti neljast stsenaariumist eeldusel, et biomassi toodetakse 330 kalendripäeval aastas:

1. Baasstsenaarium, kus arvestati kuludega nii kunstlikuks valgustuseks kui ka CO₂ tagamiseks;

2. Stsenaarium 1 eeldas, et energiasektori suitsugaasides leiduv CO₂ on vabalt saadaval;
3. Stsenaariumi 2 kohaselt kasutatakse kunstvalgustuse asemel päikesavalgust, kusjuures ebastabiilsete ööpäevaringsete valgustingimuste korral väheneb vetikamassi tootmine 14%;
4. Stsenaarium 3 kombineerituna eeldustega stsenaariumidest 2 ja 3.

Tulemustest lähtub, et mikrovetika kasvatamine kaasneva reoveepuhastusega on majanduslikult mõttekas ainult juhul, kui kasutatakse looduslikku valgust (stsenaariumid 3 ja 4). Kunstvalgustuse asendamine looduslikuga vähendaks kogukulu 96.0% võrra, ning tasuta CO₂ lisamine omakorda 2.7% (joonis 6).

Samas väheneks loodusliku valgustuse korral biomassi juurdekasv 40.7% võrra and saadav tulu 39.6% võrra. Ööpäeva tsüklis väheneb ka lämmastiku ärastamise tõhusus reoveest ning seeläbi saadav tulu 56% võrra.



Joonis 6. Kulude kokkuhoiu võimalused erinevate stsenaariumide korral (De Francisci, et al., avaldamisel).

Analüüsi tulemustest saab järeldada, et tulupõhine mikrovetika kasutamine eeldab kunstliku valgustuse kulude vähendamist vähemalt 76.5% võrra.

8. Kokkuvõte

- Mikrovetika biomassi tootmine on majanduslikult tulus ainult juhul, kui saab kasutada looduslikku valgustust (kogukulude vähenemine ca 96% võrra), ehkki biomassi juurdekasv on väiksem ja lämmastiku ärastamine reoveest vähetõhusam.
- Ühe kilo mikrovetika biomassi tootmine võimaldab puhastada ligi 1600 liitrit reovett viibeajaga 2.41 d^{-1} , mis moodustab keskkonnateenusena 19.6% kogu biomassist saadavast tulust.

- Klorofülliin annab 59.7% vetikamassi kogutulust, kusjuures biodiisli osakaal on tühine (1.4%) seoses vähese rasvhappe metüülestri (FAME) saagikusega.
- Vetika biomassi valgusisaldus oli suhteliselt kõrge 38.8% (märgkaal), ning selle kasutamine loomasöödana ja/või toidulisandina on seetõttu perspektiivne.
- Optimaalsed tingimused mikrovetika kasvuks ja biomassi tootmiseks ei tarvitse olla sobivad kõrgema lisandväärtusega toodete, nt. biodiisli valmistamiseks vetikamassist.
- Seega tuleks kasutada strateegiat, kus esmalt tagatakse sobivad tingimused vetikate optimaalseks kasvuks ja kõrgeks biomassi saagikuseks ja seejärel suurendatakse kõrgema lisandväärtusega ainete/toodete sisaldust biomassis.

Kirjandus

De Francisci, D., Su, Y., Iital, A., Angelidaki, I. Evaluation of microalgae production coupled with wastewater treatment. Resources, Conservation & Recycling (submitted).

Seppälä, J., Spilling, K., Manninen, K., Salo, E., Cahill, B., Gröndahl, F., Santhi Pechsiri, J., Christensen P. B, Belous, O., Koreiviene, J., Olenina, I., 2012. Large-scale microalgae cultivation. In: Schultz-Zehden, A. & Matczak, M. (eds.). SUBMARINER Compendium. An Assessment of Innovative and Sustainable Uses of Baltic Marine Resources. Gdansk, Maritime Institute. P. 125 - 146.

Van Wagenen, J., Pape, M.L., Angelidaki, I., 2015. "Characterization of nutrient removal and microalgal biomass production on an industrial waste-stream by application of the deceleration-stat technique." Water research 75: 301-311

Täiendav info:

<http://microalgae.weebly.com/>

http://www.bonusportal.org/projects/innovation_projects