

# kultivierung von mikroalgen in abwasser und stabilisierung durch hydrothermale karbonisierung

B. Hupfauf<sup>1,\*</sup>, A. Dumfort<sup>1</sup>, A. Bechter<sup>1</sup>, M. Koch<sup>1</sup>, R. Neuner<sup>1</sup>, M. Rupprich<sup>1</sup> and A. Bockreis<sup>2</sup>

<sup>1</sup>: Department of Environmental, Process & Energy Engineering, MCI Management Center Innsbruck, Innsbruck, A-6020

<sup>2</sup>: Unit of Environmental Engineering, Universität Innsbruck, Innsbruck, A-6020

Gefördert von  **tirol**  
Unser Land

# Inhalt

- Einleitung
- Ziele
- Methoden
- Ergebnisse
- Conclusio

# Einleitung

- Stand des Wissens
  - Algenkultivierung in Abwasser schon seit ca. 50 Jahren bekannt und teilweise implementiert [Hupfauf, 2016]
  - Doppelter Effekt wird erhofft
    - Reinigung des Abwasser
    - Herstellung von Wertstoffe
  - Monokulturen, Gemischte Kulturen und “selbst anwachsende” Kulturen
  - Effekte von Metallen, Bakterien und Immobilisierung

- Stand des Wissens
  - Einsatz der Algen bei der hydrothermalen Karbonisierung [Hupfauf, 2016]

Microalgae	Element analysis [wt %]					Composition [wt %]				References
	C	H	N	O	S	Protein	Lipid	Carbohydrate	Others	
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	51.6	7.9	9.8		0.6					[16]
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>										[73]
<i>Synechocystis spp.</i>										[16]
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>										[16]
<i>Spirulina spp.</i>										[16]
<i>Spirulina platensis</i>	48.0	7.0	11.4	33.7		66	7	19	8	[74]
<i>Spirulina platensis</i> + glucose										[75]
<i>Spirulina platensis</i> + glucose										[77]
<i>Spirulina maxima</i>	49.6	6.9	11.2	25.7						[77]
<i>Spirulina maxima</i> (lipid extracted)	47.7	6.6	11.9	26.4						[77]
<i>Scenedesmus dimorphus</i>										[77]
<i>Chlorella spp.</i>										[16]
<i>Chlorella spp.</i>	48.4	7.2	7.8	27.1	0.3					[79]
<i>Chlorella protothecoides</i>										[81]
<i>Chlorella vulgaris</i>	46.8	6.9	9.7	26.3	0.5					[80]
<i>Chlorella vulgaris</i>	58.06	9.05	1.16	28.61			47.1 ± 2.3		53.3 ± 1.3	[78]
<i>Nannochloropsis sp.</i>										[82]
<i>Nannochloropsis oculata</i>	39.9	5.5	6.2	24.0		39	17	20	24	[83]
<i>Nannochloropsis oculata</i>	49.9	8.0	8.5			58.6	14.5	20	5.9	[84]
<i>Dunaliella salina</i>										[16]
<i>Dunaliella salina</i>										[73]
<i>Arthrospira platensis</i>										[76]

- Stand des Wissens
  - Einsatz der Algen bei der hydrothermalen Karbonisierung [Hupfauf, 2016]

Microalgae	Reaction parameters for HTC				References
	Temp. [°C]	RT [min]	Loading [%]	Catalyst / Additives	
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	203	120	7.5	oxalic acid	[16]
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	200	120	7.5		[73]
<i>Synechocystis spp.</i>	213	120	5	citric acid	[16]
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	213	120	5	citric acid	[16]
<i>Spirulina spp.</i>	213	180	15	oxalic acid	[16]
<i>Spirulina platensis</i>	180; 200; 220	1440	15		[74]
<i>Spirulina platensis</i> + glucose	180; 200; 220; 240	1440	15	glucose	
<i>Spirulina platensis</i> + glucose	180	1440		glucose	[75]
<i>Spirulina maxima</i>	175; 215	30	9.1	-	[77]
<i>Spirulina maxima</i> (lipid extracted)	175	30	9.1		[77]
<i>Scenedesmus dimorphus</i>	215; 235; 255	30	9.1		[77]
<i>Chlorella spp.</i>	200; 250	180	12.5	oxalic acid, citric acid	[16]
<i>Chlorella spp.</i>	200; 250	60	10		[79]
<i>Chlorella protothecoides</i>	220; 250	120, 60	25		[81]
<i>Chlorella vulgaris</i>	170; 250	60	10		[80]
<i>Chlorella vulgaris</i>	250	15, 30, 45, 60	20		[78]
<i>Nannochloropsis sp.</i>	180; 200; 220	15, 30	15		[82]
<i>Nannochloropsis oculata</i>	150 – 225	10 - 60	20	-	[83]
<i>Nannochloropsis oculata</i>	180 – 210	15-30	15	-	[84]
<i>Dunaliella salina</i>	190 – 210	30 – 120	5 – 25	oxalic or citric acid	[16]
<i>Dunaliella salina</i>	190; 200; 210	30; 75; 120; 180	5; 7.5; 15; 25		[73]
<i>Arthrospira platensis</i>	200	180	9.1		[76]

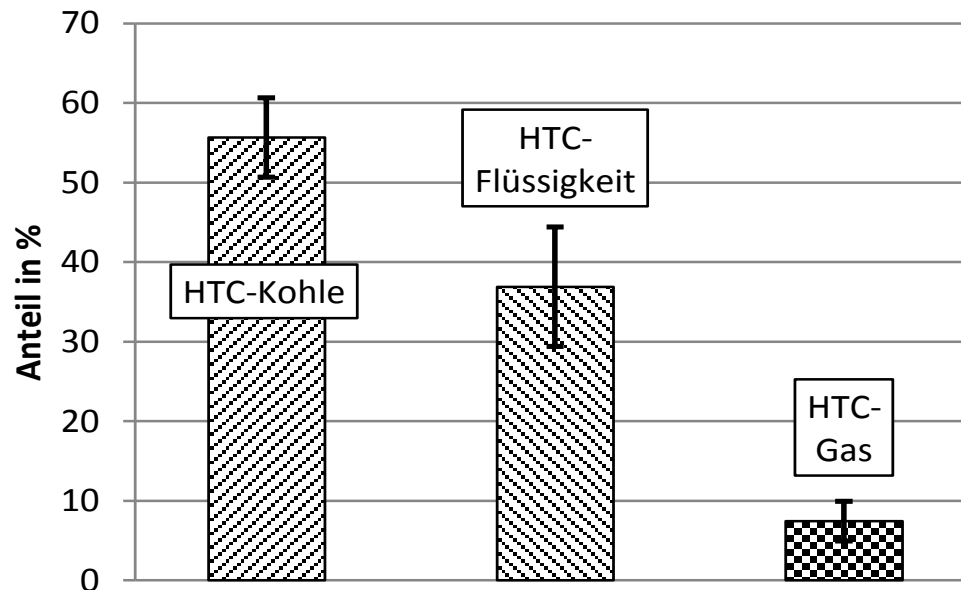
□

- Stand des Wissens
  - Einsatz der Algen bei der hydrothermalen Karbonisierung [Hupfauf, 2016]

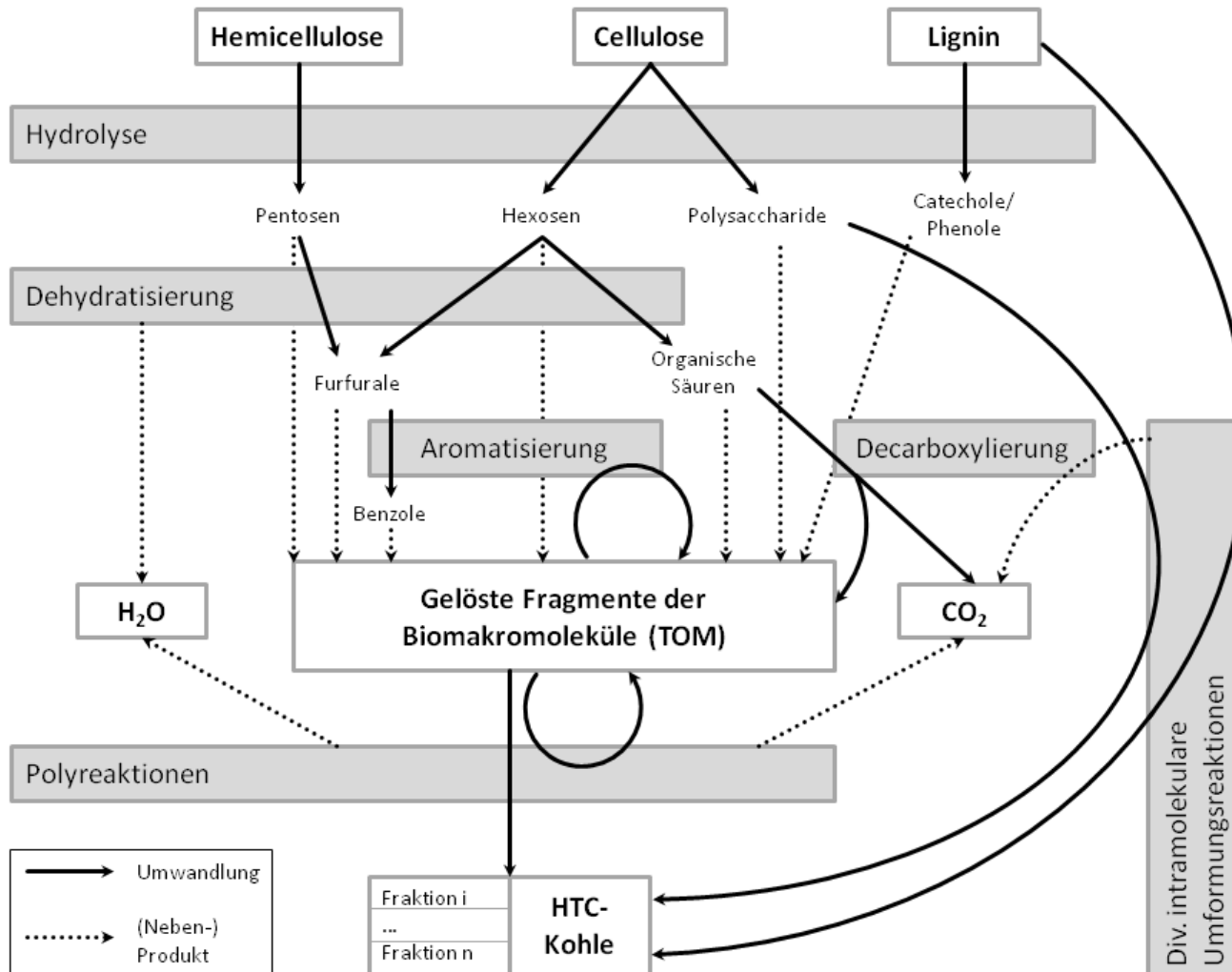
Microalgae	Products of HTC			References
	HTC-char HHV [MJ kg <sup>-1</sup> ]	HTC-char yield [%]	HTC-char fatty acids [%]	
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	31.58			[16]
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	30.11 <sup>a)</sup> ; 24.63 <sup>b)</sup>	31.3 <sup>a)</sup> ; 18 <sup>b)</sup>	18 <sup>a)</sup>	[73]
<i>Synechocystis spp.</i>		18		[16]
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>		16		[16]
<i>Spirulina spp.</i>		27		[16]
<i>Spirulina platensis</i>		18.0 – 23.0		[74]
<i>Spirulina platensis</i> + glucose		26.0 – 47.5		
<i>Spirulina platensis</i> + glucose				[75]
<i>Spirulina maxima</i>	24.70; 29.53	49.3; 23.3		[77]
<i>Spirulina maxima</i> (lipid extracted)	23.87	44.6		[77]
<i>Scenedesmus dimorphus</i>				[77]
<i>Chlorella spp.</i>		39.5		[16]
<i>Chlorella spp.</i>	25.8 <sup>c)</sup> ; 27.5 <sup>c)</sup>	43; 28		[79]
<i>Chlorella protothecoides</i>		near 60	46 <sup>h)</sup> – 58 <sup>h)</sup>	[81]
<i>Chlorella vulgaris</i>	23.1 <sup>c)</sup> ; 14.4 <sup>c)</sup>	52, 14		[80]
<i>Chlorella vulgaris</i>	27.3 <sup>c),d)</sup>	each approx. 60	77.1 <sup>h)</sup> – 69.4 <sup>h)</sup>	[78]
<i>Nannochloropsis sp.</i>		30 – 47 <sup>e)</sup>	67 <sup>h)</sup> – 86 <sup>h)</sup>	[82]
<i>Nannochloropsis oculata</i>	20.5 <sup>c)</sup> – 32.7 <sup>c)</sup>	22 – 65 <sup>f)</sup>	73 <sup>h)</sup> – 99 <sup>h)</sup>	[83]
<i>Nannochloropsis oculata</i>	26.3 – 28.4	51 – 54	15 <sup>h)</sup> , 34 <sup>h)</sup>	[84]
<i>Dunaliella salina</i>	30.51	25.3 – 45.7		[16]
<i>Dunaliella salina</i>			9 <sup>g)</sup>	[73]
<i>Arthrospira platensis</i>				[76]

# Einleitung

- Massenbilanz eines HTC-Prozesses
  - Massenbilanz ist abhängig von Eingangsmaterial
  - Betrachtung der Trockenmasse



# Einleitung



Überblick der relevanten Reaktionen während eines HTC-Prozesses [Funke 2012]

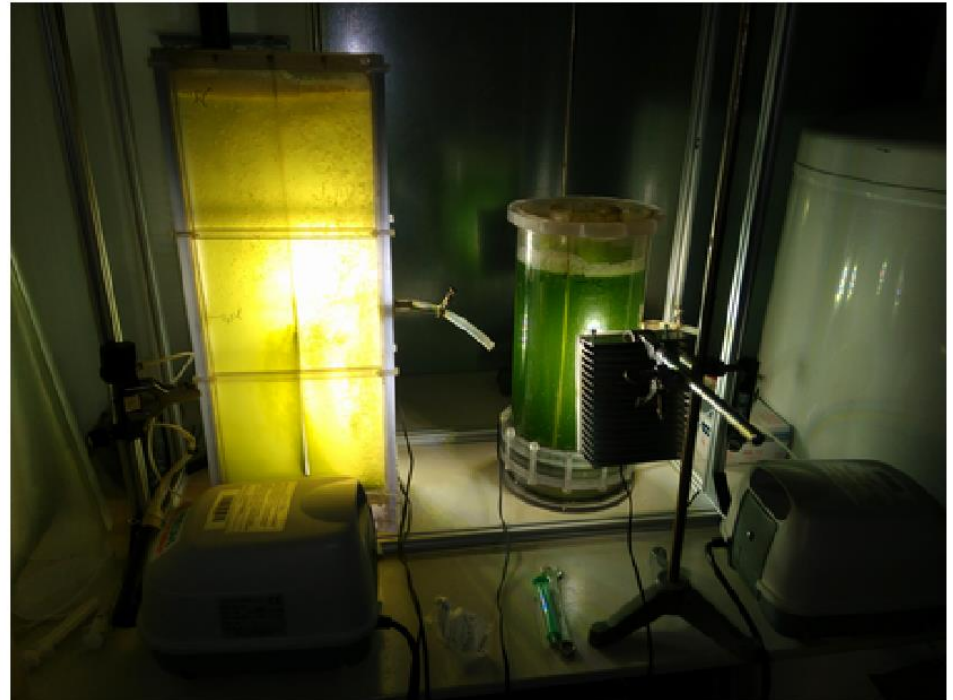


# Ziele

- Globale Ziele der „Algentechnologie“
  - Entscheidende Rolle als erneuerbarer Rohstoff
  - Einsatz als erneuerbare Energiequelle
  - Einsatz als Recycling/Reinigungs Technologie
  - Entwicklung von Wirkstoffen
- Ziele dieses Projektes
  - Vergleich unterschiedlicher Reaktorsysteme
  - Evaluierung unterschiedlicher Erntemöglichkeiten/Fällung
  - Stabilisierung der Algenbiomasse mittels HTC

# Methoden

- Kultivierung der Algen in 5 L Reaktoren
  - Vergleich von zwei unterschiedlichen Reaktoren
  - Flateplate und Säulenreaktor
  - Einsatz von Presswasser aus einem Faulturm (pH-Wert ca. 8)
  - $\text{NH}_4^+$  Konz. ca. 1100 mg/L
  - $\text{PO}_4^{3-}$  Konz. 30 - 120 mg/L
  - Phenol Konz. ca. 4 mg/L



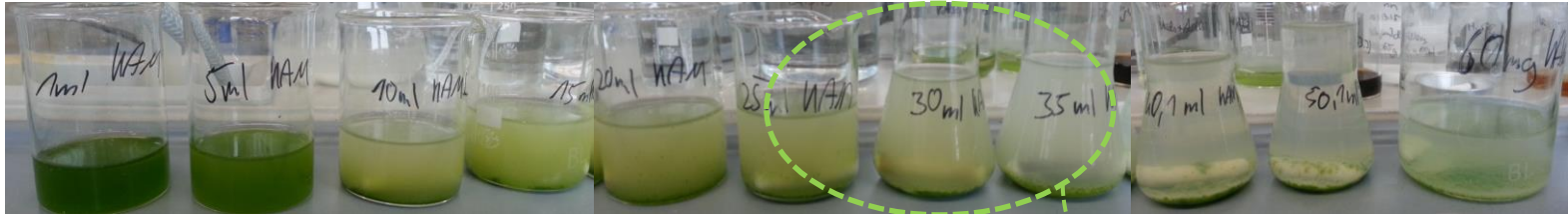
# Methoden

- Durchgeführte Versuchsreihen
  - Variation der Presswassermenge
  - Variation des Beleuchtungsintervalls

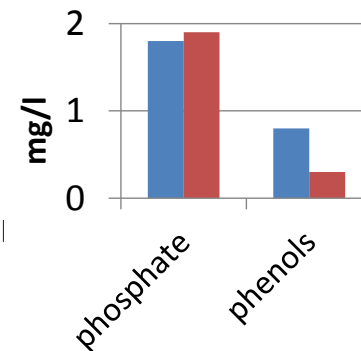
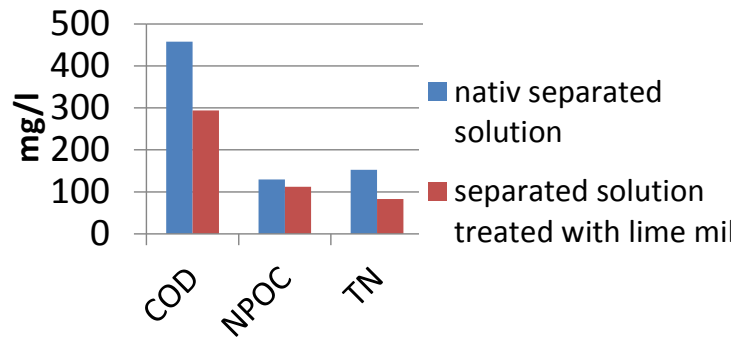
	Beleuchtungsintervall	Presswasser	Algensuspension	Wasser
08.03 F	6h	1 L	0,5 L	3,5 L
08.03 R	6h	1 L	0,5 L	3,5 L
18.03 F	6h	0,5 L	1 L	3,5 L
18.03 R	6h	0,5 L	1 L	3,5 L
28.03 F	30min	0,5 L	0,5 L	4 L
28.03 R	30min	0,5 L	0,5 L	4 L
08.04 F	30min	1 L	0,5 L	3,5 L
08.04 R	30min	1 L	0,5 L	3,5 L
15.04 F	30min	1 L	1 L	3 L
15.04 R	30min	1 L	1 L	3 L
22.04 F	30min	0,5 L	0,5 L	4 L
22.04 R	30min	0,5 L	1 L	3,5 L

# Methoden

- Optimales Verhältnis zw. Algenbiomasse und Fällungsmittel
  - Optische Evaluierung der Fällungsversuche



- Gelöste Stoffe nach der Fällung



- Bestes Verhältnis zw. Algenbiomasse und Fällungsmittel 1:1,5 (w/w)

- Stabilisierung mittels des HTC Prozesses
  - Betriebsparamter

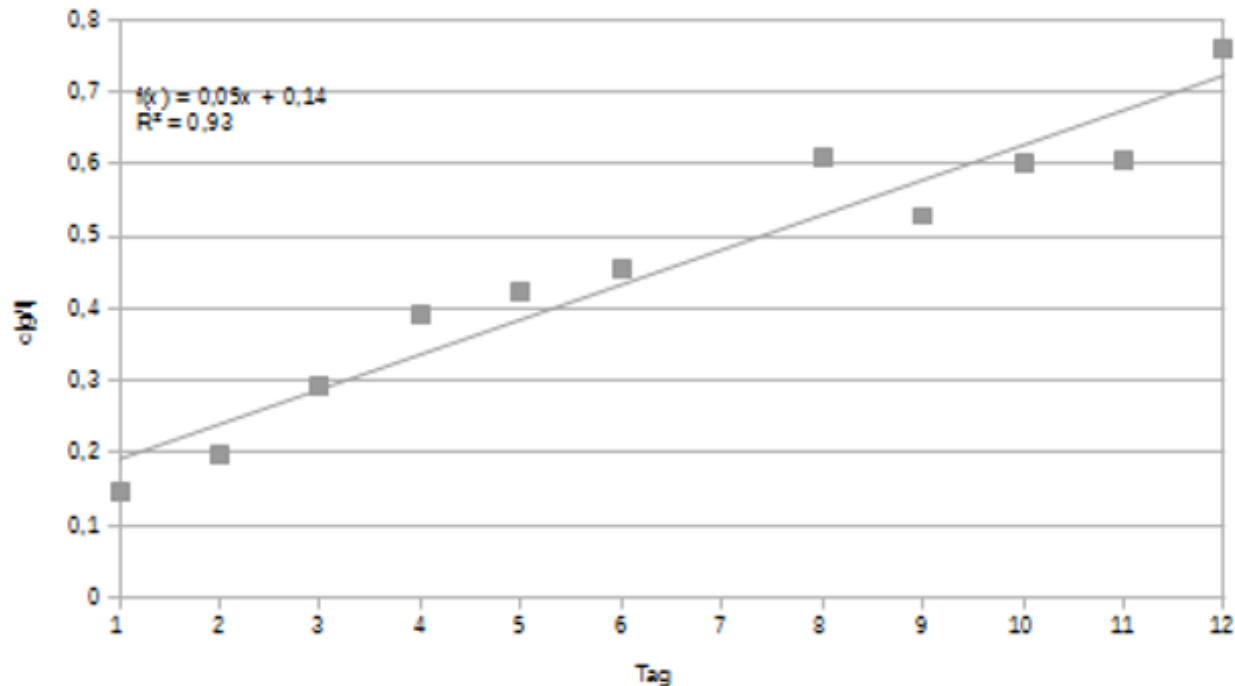


Probe	Abkürzung
NaOH 180 °C 2h	N1
NaOH +Glucose 180 °C 2h	N2
NaOH 195 °C 2h	N3
NaOH+ Glucose 195 ° C 2h	N4
NaOH 200°C 2,5h	N5
NaOH+ Glucose 200 °C 2,5h	N6
Ca(OH) <sub>2</sub> 180°C 2h	C1
Ca(OH) <sub>2</sub> +Glucose 180 °C 2h	C2
Ca(OH) <sub>2</sub> 195°C 2h	C3
Ca(OH) <sub>2</sub> +Glucose 195°C 2h	C4
Ca(OH) <sub>2</sub> 200 °C 2,5h	C5
Ca(OH) <sub>2</sub> +Glucose 200 °C 2,5h	C6
180 °C 2h	A1
180 °C + Glu 2h	A2
195 °C 2h	A3
195 °C + Glu 2h	A4
200 °C 2h	A5
200 °C + Glu 2h	A6
195 °C + Glu + MgSO <sub>4</sub> 10:1 2h	M1
180 °C + Glu + MgSO <sub>4</sub> 1:1 2h	M2

# Ergebnisse

## ■ Wachstum FP

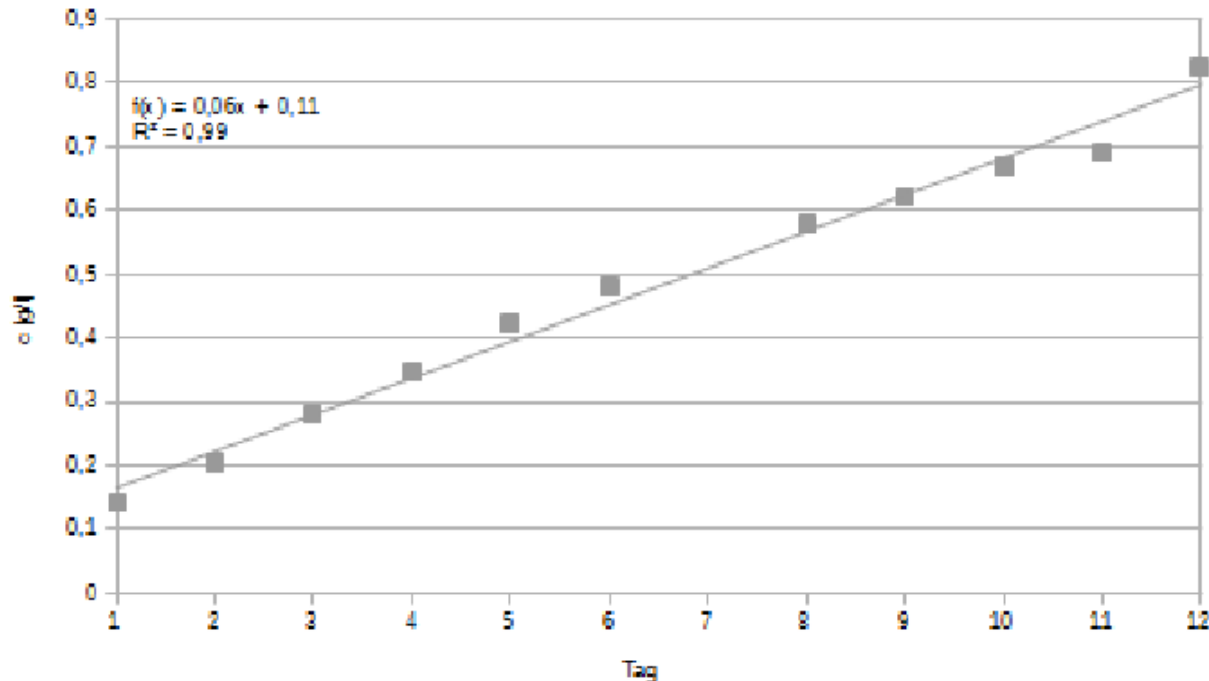
- Die über den Versuchszeitraum insgesamt verbrauchte Presswassermenge beträgt 2590 mL.
  - damit ergibt sich eine zugegebene Phosphatmenge von 75,11 mg
  - und eine zugegebene Ammoniummenge von 2849 mg



# Ergebnisse

## ■ Wachstum SR

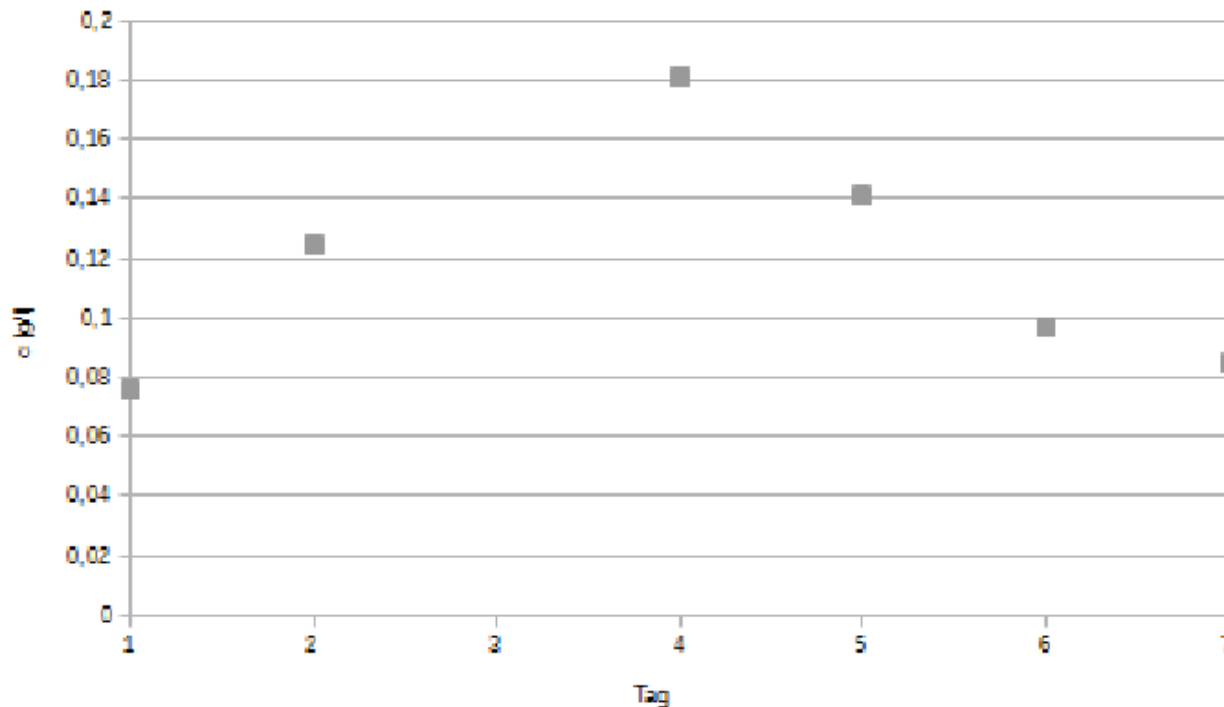
- Die über den Versuchszeitraum insgesamt verbrauchte Presswassermenge beträgt 2680 mL
  - damit ergibt sich eine zugegebene Phosphatmenge von 77,7 mg
  - und eine zugegebene Ammoniummenge von 2948 mg



# Ergebnisse

## ■ Wachstum FP

- Die über den Versuchszeitraum insgesamt verbrauchte Presswassermenge beträgt 2040 mL
  - damit ergibt sich eine zugegebene Phosphatmenge von 59,16 mg
  - und eine zugegebene Ammoniummenge von 2224 mg

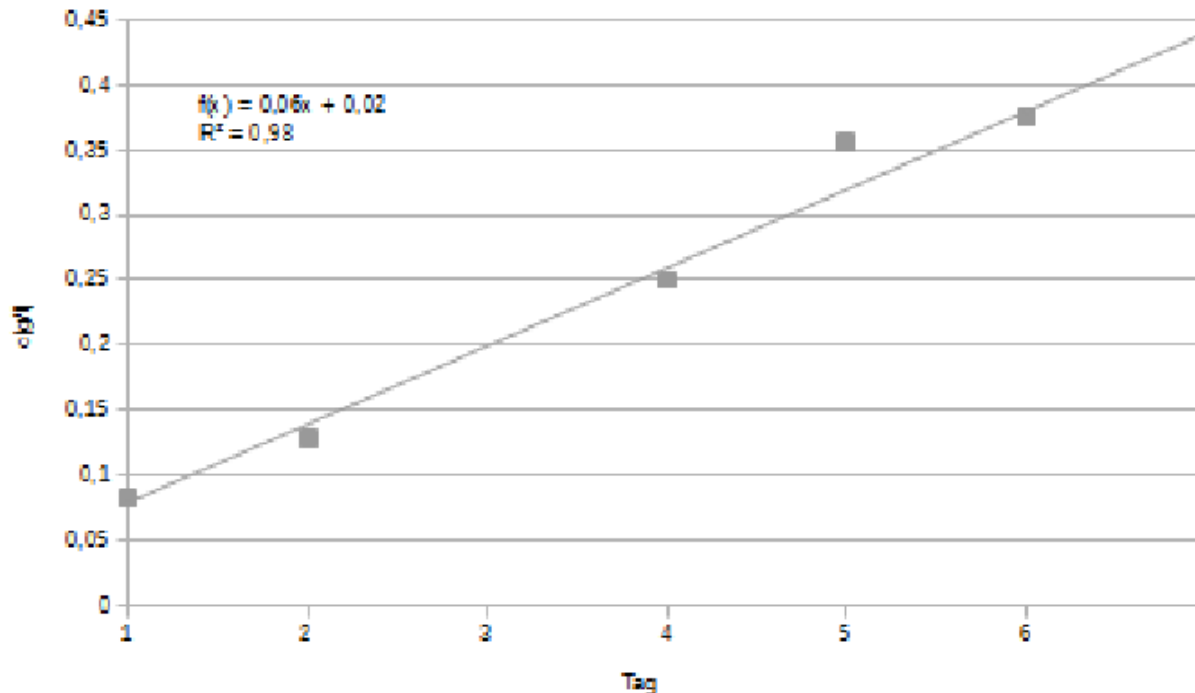




# Ergebnisse

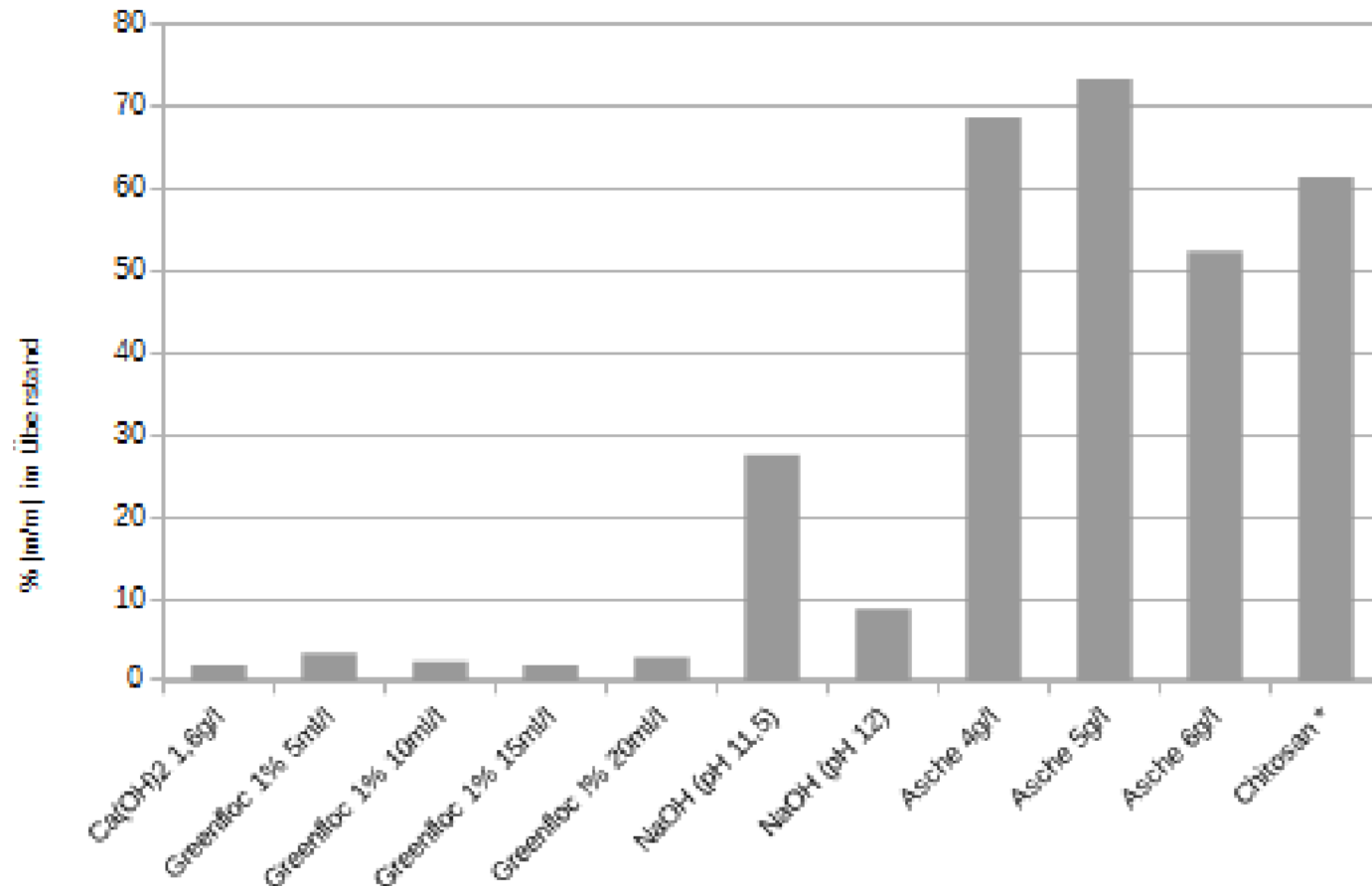
## ■ Wachstum SP

- Die über den Versuchszeitraum insgesamt verbrauchte Presswassermenge beträgt 2010 mL
  - damit ergibt sich eine zugegebene Phosphatmenge von 58,29 mg
  - und eine zugegebene Ammoniummenge von 2211 mg



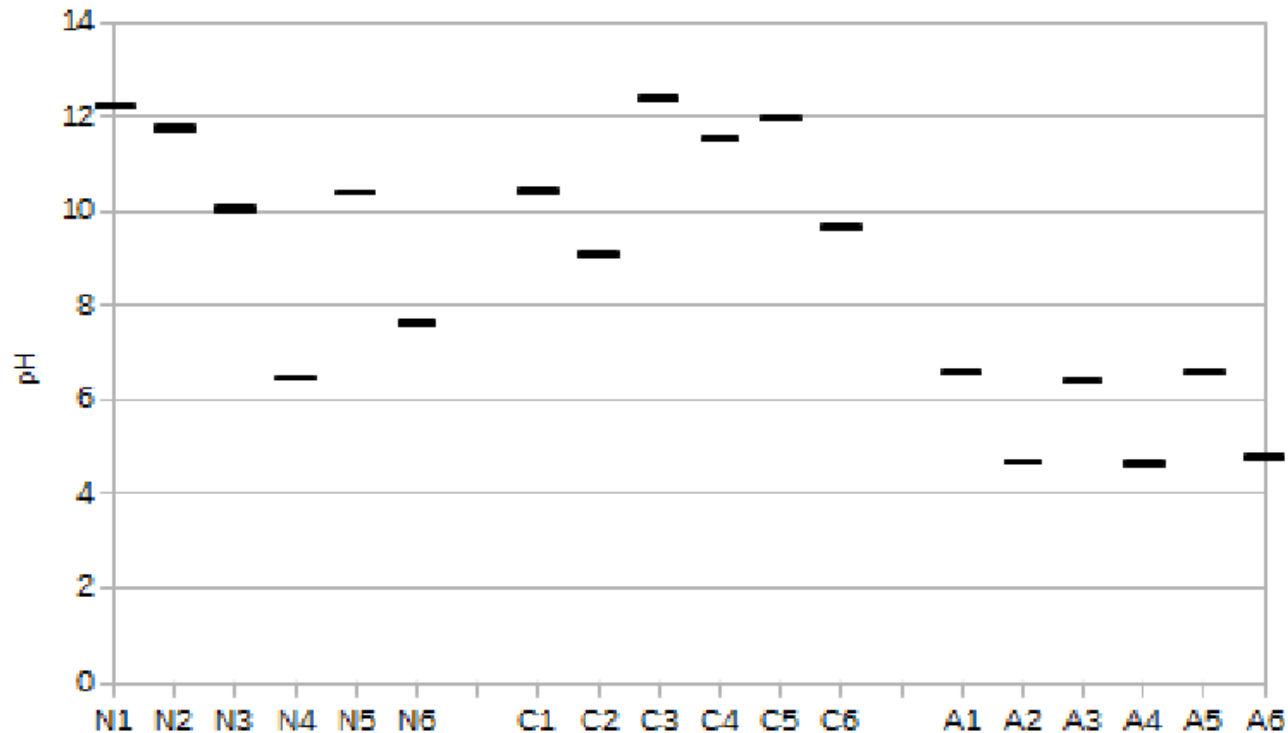
# Ergebnisse

- Fällungsversuche
  - 30 min Fällungszeit bei RT



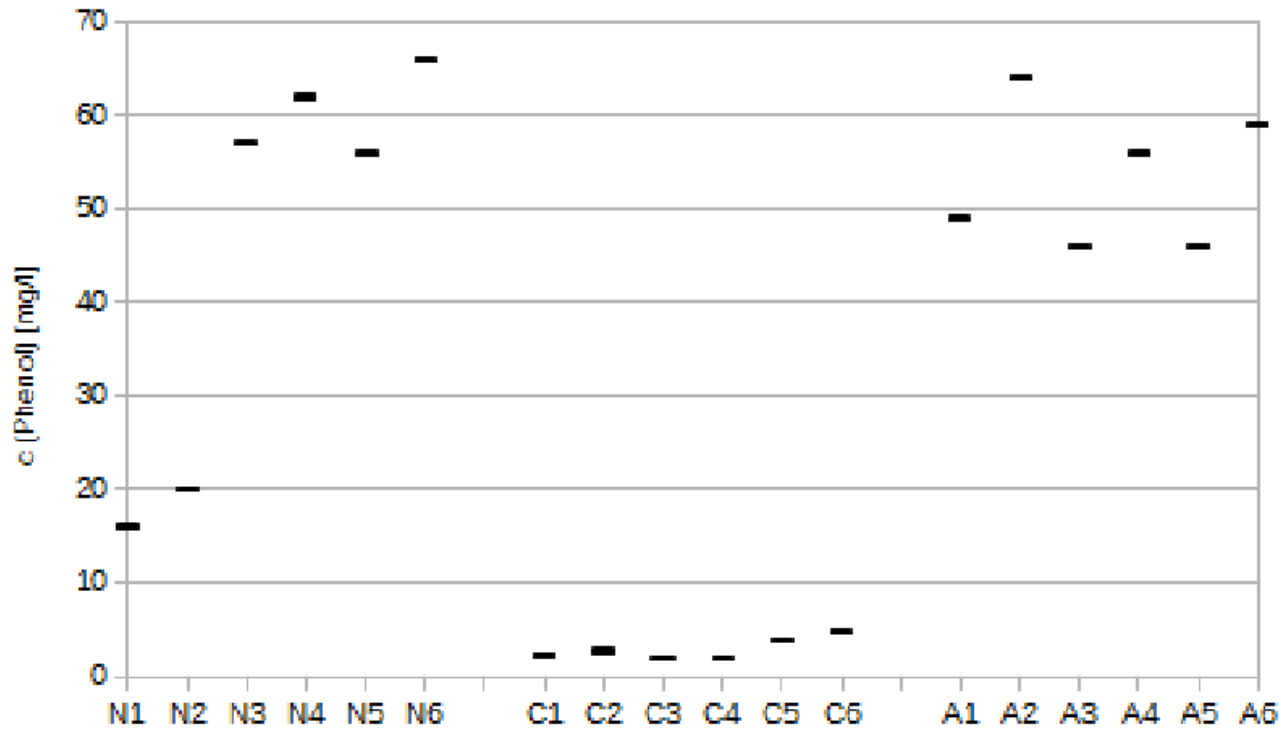
# Ergebnisse

- pH-Wert nach der HTC
  - pH-Wert sinkt nur bei nativen Algen in den sauren Bereich
  - Grundsätzlich niedrigerer pH-Wert mit Maillard Reaktionen



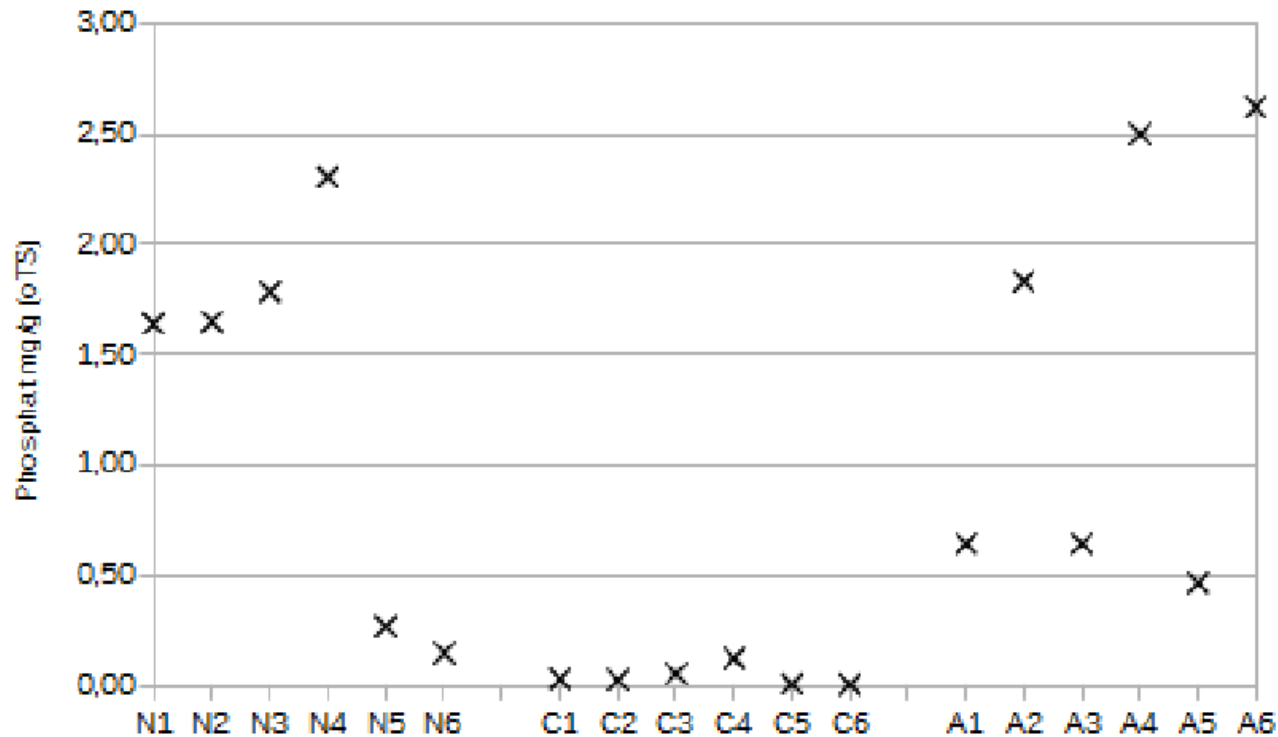
# Ergebnisse

- Phenol Konz. nach der HTC
  - Geringste Konz. bei Einsatz von Kalkmilch
  - Grundsätzlich höherer Konz. mit Maillard Reaktionen



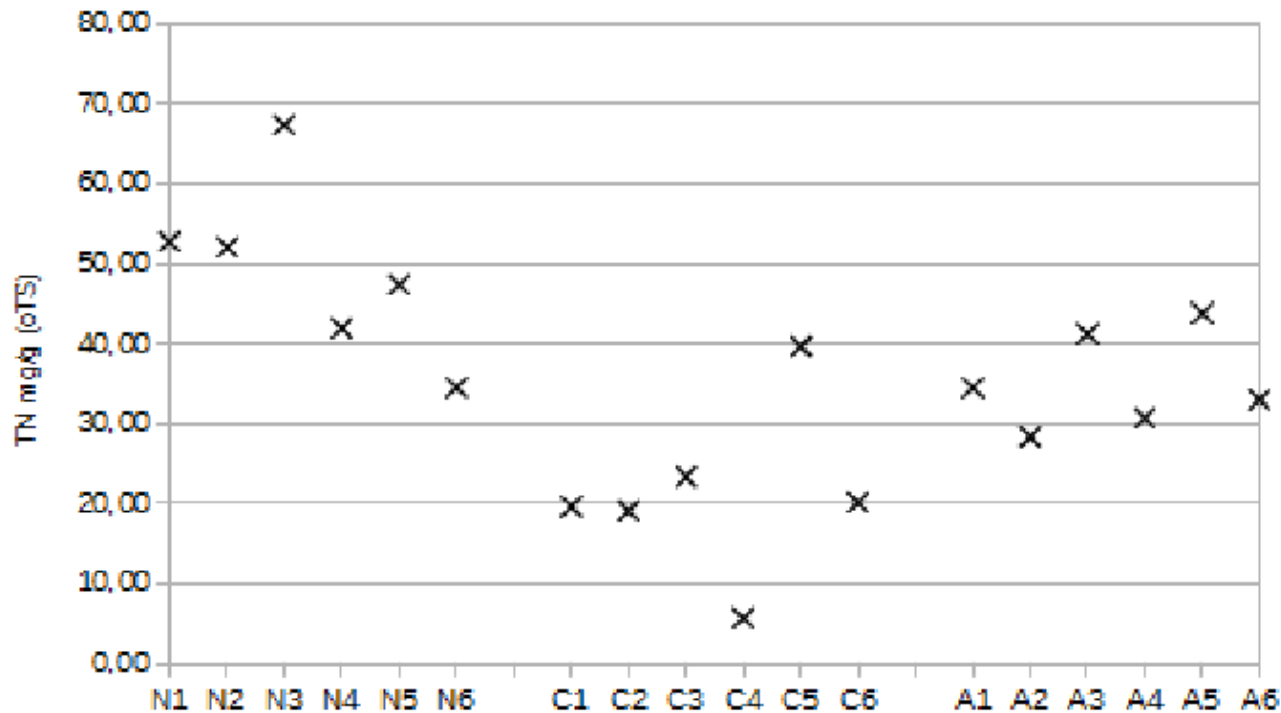
# Ergebnisse

- $\text{PO}_4^{3-}$  Konz. nach der HTC
  - Kalkmilch bindet  $\text{PO}_4^{3-}$  am besten in die HTC-Kohle
  - Längere VWZ und höhere Temp. binden ebenfalls  $\text{PO}_4^{3-}$  in die HTC-Kohle



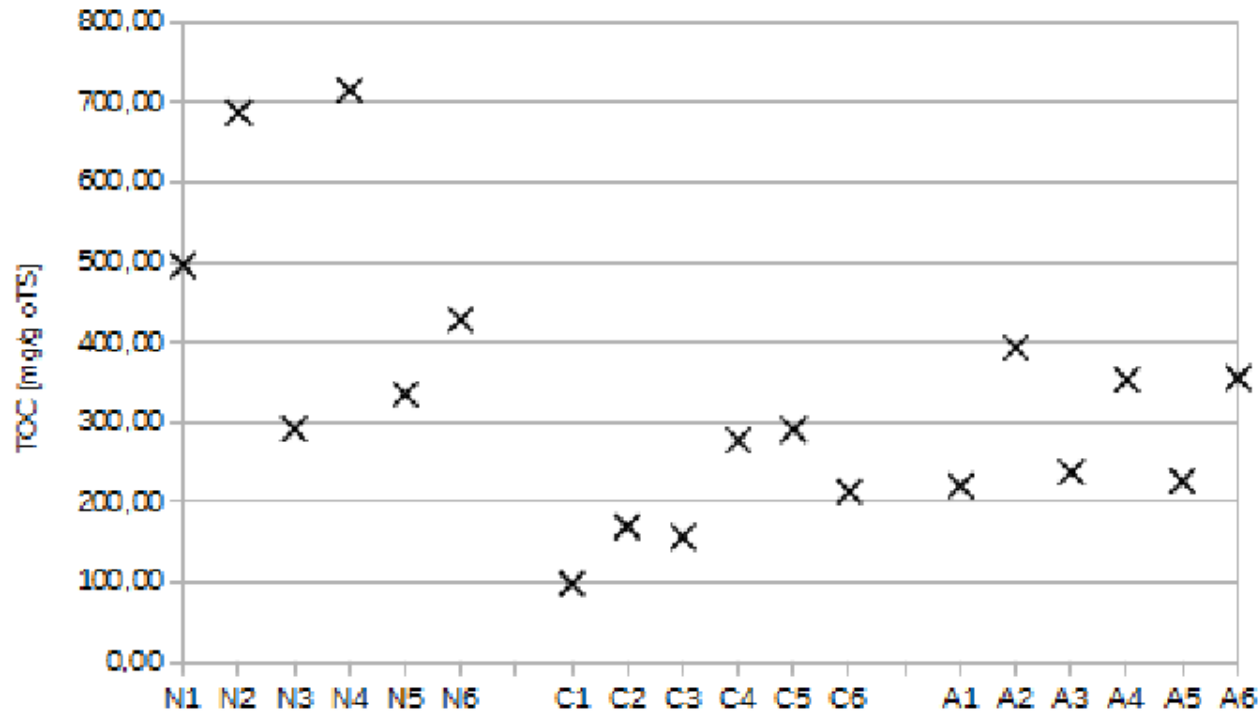
# Ergebnisse

- $TN_b$  Konz. nach der HTC
  - Geringste Konz. abermals durch Kalkmilch zu erreichen
  - Maillard Reaktionen begünstigen die Bindung von N auf der HTC-Kohle



# Ergebnisse

- NPOC Konz. nach der HTC
  - Geringste Konz. abermals durch Kalkmilch zu erreichen
  - Maillard Reaktionen begünstigen die Löslichkeit von Organik



# Conclusio

- Kultivierung von Algen in Abwasser konnte etabliert werden
  - Algen nehmen Nährstoffe aus Abwasser auf
- Erntemethoden mit unterschiedlichen Fällungsmittel erprobt
  - Geringe Anlagentechnik
  - Anforderung an Nachfolgeprozess
- Nährstoffe können in der HTC-Kohle gebunden werden
  - Stabilität der HTC-Kohle  $\pm$  Dekaden
- “Algen” HTC-Kohle in der Anwendung noch zu testen
  - Potential groß
  - Organische Schadstoffe gering



# Conclusio

