



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

*Τομέας IV: Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης
Βιομηχανικών Διαδικασιών*

Παραγωγή βιο-υδρογόνου από απόβλητα σε Περιοδικό Αναερόβιο Αντιδραστήρα με Ανακλαστήρες (PABR)

Διπλωματική Εργασία της

Πλατανιά Σοφία

Υπεύθυνος καθηγητής: Γεράσιμος Λυμπεράτος

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	8
Abstract	9
1. Βιομάζα	10
1.1. Εισαγωγή.....	10
1.2 Παγκόσμιο και Ελληνικό Δυναμικό σε βιομάζα.....	10
1.3 Μέθοδοι επεξεργασίας της βιομάζας.....	11
1.4 Τεχνολογίες αξιοποίησης της βιομάζας στην Ελλάδα	12
2. Αναερόβια Χώνευση	13
2.1 Εισαγωγή.....	13
2.2 Μικροβιολογία και στάδια αναερόβιας χώνευσης (Μεθανογόνοι και μη μεθανογόνοι μικροοργανισμοί).....	14
2.2.1 Γενική περιγραφή της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης.....	14
2.2.2 Γενικά χαρακτηριστικά μικροοργανισμών	16
2.2.3 Μικροβιολογία της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης	17
2.3 Υποστρώματα για αναερόβια χώνευση.....	17
2.4 Συστήματα αναερόβιας χώνευσης.....	18
2.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση (θερμοκρασία, pH, αλκαλικότητα, θρεπτικά, τοξικές ουσίες, υδραυλικός χρόνος παραμονής)	19
2.5.1 Η θερμοκρασία.....	19
2.5.2 Το pH και η αλκαλικότητα.....	19
2.5.3 Τα θρεπτικά.....	20
2.5.4 Οι τοξικές ουσίες.....	21
2.5.5 Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής	22
3. Υδρογόνο.....	23
3.1 Εισαγωγή.....	23
3.2 Φορέας ενέργειας.....	23
3.3 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου	25
3.3.1 Γενικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου	25
3.3.2 Θερμοχημικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα	26
3.4 Ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου	27
3.4.1 Εισαγωγή.....	27
3.4.2 Μικροβιολογία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου	28

3.4.3	Μικροοργανισμοί και υποστρώματα για τη ζυμωτική παραγωγή του υδρογόνου.....	29
3.4.4	Συστήματα για τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου	31
3.4.5	Εκκίνηση (Start – up) βιοαντιδραστήρων παραγωγής υδρογόνου	32
3.4.6	Παράγοντες που επηρεάζουν τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου	34
4	Αναερόβιος χωνευτήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR)	39
5	Περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Periodic Anaerobic Baffled Reactor, PABR).....	40
6	Αναλυτικές Μέθοδοι	42
6.1	Μέτρηση pH	42
6.2	Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών	42
6.3	Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (ΧΑΟ) (Chemical Oxygen Demand, COD)	42
6.4	Μέτρηση παροχής βιοαερίου	43
6.5	Μέτρηση πτητικών λιπαρών οξέων (ΠΛΟ ή Volatile Fatty Acids, VFAs).....	43
6.6	Προσδιορισμός των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (ΟΑΣ) (Total Suspended Solids, TSS)	44
6.7	Προσδιορισμός των Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (ΠΑΣ) (Volatile Suspended Solids, VSS)	44
7	Πειραματική Διάταξη	46
8	Παραγωγή υδρογόνου από βρεφική τροφή	48
8.1	Βρεφική τροφή	48
8.2	Παρουσίαση αποτελεσμάτων	50
8.3	Ανάλυση αποτελεσμάτων	56
9	Παραγωγή Υδρογόνου από μελάσα.....	58
9.1	Μελάσα	58
9.2	Παρουσίαση αποτελεσμάτων	60
9.3	Ανάλυση αποτελεσμάτων	66
10	Συμπεράσματα – Προτάσεις	67
11	Βιβλιογραφία.....	68

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 2. **Σφάλμα! Χρησιμοποιήστε την καρτέλα "Κεντρική σελίδα", για να εφαρμόσετε το 0 στο κείμενο που θέλετε να εμφανίζεται εδώ.** 1 Κατάταξη των μικροοργανισμών με βάση τη σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο.....17

Πίνακας 2.2 Κατάταξη των μικροοργανισμών με βάση τη φυσική θερμοκρασία ανάπτυξη τους.....17

Πίνακας 3.1 Αποδόσεις και ρυθμοί παραγωγής βιοϋδρογόνου από καθαρά υποστρώματα, σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου **Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης**.....32

Πίνακας 1.1.2 Αποδόσεις και ρυθμοί παραγωγής βιοϋδρογόνου από καθαρά υποστρώματα, σε αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση **Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης**.....32

Πίνακας 8.1 Σύσταση του διαλύματος ιχνοστοιχείων.....48

Σφάλμα! Χρησιμοποιήστε την καρτέλα "Κεντρική σελίδα", για να εφαρμόσετε το 0 στο κείμενο που θέλετε να εμφανίζεται εδώ. 8.2 Διατροφική αξία βρεφικής τροφής.....49

Πίνακας 9.1 Διατροφική αξία μελάσας.....59

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 8.1 Το προφίλ του pH του αντιδραστήρα παραγωγής υδρογόνου από βρεφικές τροφές κατά τη λειτουργία του.....	50
Διάγραμμα 8.2 Το προφίλ του pH του διαμερίσματος εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα παραγωγής υδρογόνου από βρεφικές τροφές.....	50
Διάγραμμα 8.3 Τα ολικά αιωρούμενα στερεά συναρτήσει του χρόνου	51
Διάγραμμα 8.4 Τα ολικά αιωρούμενα στερεά στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα συναρτήσει του χρόνου.....	51
Διάγραμμα 8.5 Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά της συναρτήσει του χρόνου.....	52
Διάγραμμα 8.6 Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά εισόδου και εξόδου συναρτήσει του χρόνου.....	52
Διάγραμμα 8.7 Το ολικό ΧΑΟ της τροφοδοσίας και του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο.....	53
Διάγραμμα 8.8 Το ολικό ΧΑΟ στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα συναρτήσει με το χρόνο.....	53
Διάγραμμα 8.9 Το διαλυτό ΧΑΟ της τροφοδοσίας και του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο.....	54
Διάγραμμα 8.10 Το διαλυτό ΧΑΟ εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα συναρτήσει με το χρόνο.....	54
Διάγραμμα 8.11 Ποσότητα παραγόμενου βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου.....	55
Διάγραμμα 8.12 Η μεταβολή των κυριότερων πτητικών λιπαρών οξέων στον αντιδραστήρα συναρτήσει του χρόνου	55
Διάγραμμα 9.1 Το προφίλ του pH του αντιδραστήρα παραγωγής υδρογόνου από μελάσσα κατά τη λειτουργία του.....	60
Διάγραμμα 9.2 Η μεταβολή του pH εισόδου και εξόδου κατα τη λειτουργία του αντιδραστήρα παραγωγής υδρογόνου από μελάσα.....	60
Διάγραμμα 9.3 Τα ολικά αιωρούμενα στερεά συναρτήσει του χρόνου.....	61
Διάγραμμα 9.4 Τα ολικά αιωρούμενα στερεά εισόδου και εξόδου συναρτήσει του χρόνου.....	61
Διάγραμμα 9.5 Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά της συναρτήσει του χρόνου.....	62
Διάγραμμα 9.6 Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά της εισόδου και εξόδου του PABR συναρτήσει του χρόνου.....	62
Διάγραμμα 9.7 Το ολικό ΧΑΟ της τροφοδοσίας και του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο.....	63

Διάγραμμα 9.8 Το ολικό ΧΑΟ στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο.....	63
Διάγραμμα 9.9 Το διαλυτό ΧΑΟ της τροφοδοσίας και του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο.....	64
Διάγραμμα 9.10 Το διαλυτό ΧΑΟ στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο.....	64
Διάγραμμα 9.11 Ποσότητα παραγόμενου βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου.....	65
Διάγραμμα 9.12 Η μεταβολή των κυριότερων πτητικών λιπαρών οξέων στον αντιδραστήρα συναρτήσει του χρόνου.....	65

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1.1 Μέθοδοι θερμοχημικής αξιοποίησης βιομάζας.....	11
Εικόνα 1.2 Μέθοδοι βιοχημικής αξιοποίησης βιομάζας.....	12
Εικόνα 2. Σφάλμα! Χρησιμοποιήστε την καρτέλα "Κεντρική σελίδα", για να εφαρμόσετε το 0 στο κείμενο που θέλετε να εμφανίζεται εδώ. 1 Σχηματική αναπαράσταση της αναερόβιας χώνευσης της σύνθετης οργανικής ύλης (οι αριθμοί υποδεικνύουν τις βακτηριακές ομάδες που συμμετέχουν).....	16
Εικόνα 4.1 Διάταξη και τρόπος λειτουργίας ενός αντιδραστήρα ABR. (α) αρχικό σχέδιο του ABR και (β) το πλέον σύνηθες σχέδιο.....	39
Εικόνα 5.1 Διάταξη ενός αντιδραστήρα PABR. Πάνω αριστερά, σε τρισδιάστατο σχήμα, αναλύεται το ανοδικό και καθοδικό τμήμα του αντιδραστήρα. Πάνω δεξιά, ο αντιδραστήρας με τις βάνες και τα διαμερίσματά του αριθμημένα. Κάτω, η περιοδική αλλαγή των διαμερισμάτων τροφοδοσίας και απορροής.....	41
Εικόνα 7.1 Πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα PABR (1). Στην άνωθι εικόνα διακρίνονται οι ηλεκτρονικές βάνες, (2) η συνδεσμολογία τους, (3) θερμοστάτης και το υδατόλουτρο (4) που περιβάλλει τον αντιδραστήρα..... Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 6	
Εικόνα 7.2 Εγκατάσταση σταθερών σωληνώσεων στον αντιδραστήρα PABR.....	47
Εικόνα 9.1 Μελάσα και ζαχαροκάλαμα.....	58

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την χρήση της επεξεργασίας αποβλήτων τροφίμων (επιστρεφόμενη βρεφική κρέμα) και ακατέργαστης μελάσας προς παραγωγή βιο-υδρογόνου σε έναν αντιδραστήρα PABR. Ο αντιδραστήρας PABR είναι ένα ταχύρυθμο σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με υψηλή οργανική φόρτιση. Ο στόχος της λειτουργίας του PABR ήταν η παραγωγή υδρογόνου, το οποίο αποτελεί μία καλή μορφή αποθήκευσης ενέργειας που μπορεί μετέπειτα να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.

Ως υπόστρωμα της αναερόβιας διεργασίας χρησιμοποιήθηκαν απόβλητα τροφίμων και μελάσσα, υλικά τα οποία περιέχουν υψηλό οργανικό φορτίο. Πιο συγκεκριμένα ως τροφοδοσία του PABR χρησιμοποιήθηκε επιστρεφόμενη βρεφική κρέμα σε υδατικό αιώρημα και ακατέργαστη μελάσα. Στο πρώτο πείραμα, η λειτουργία του PABR διήρκεσε 24 ημέρες, η αρχική συγκέντρωση του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (ΧΑΟ) ή Chemical Oxygen Demand (COD) στην τροφοδοσία ήταν 18,6 g/l, του διαλυτού COD 11,2 g/l και η μέγιστη απομάκρυνση έφτασε το 44%. Οι τιμές των Ολικών και Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (ΟΑΣ, ΠΑΣ) ή Total and Volatile Suspended Solids (TSS, VSS) στον αντιδραστήρα ήταν υψηλές και η μέγιστη απομάκρυνση τους ήταν 77% και 78% αντίστοιχα. Στο δεύτερο πείραμα, ο PABR λειτούργησε για 125 ημέρες, έγινε εγκατάσταση σταθερών σωληνώσεων για τη βελτίωση των ρεολογικών ιδιοτήτων. Η τιμή του COD στην τροφοδοσία ήταν 10 g/l και του διαλυτού COD 7,9 g/l, η μέγιστη απομάκρυνση του COD ήταν 53% και 55% για το ολικό και διαλυτό COD αντίστοιχα. Οι τιμές των TSS και VSS ήταν μικρότερες και η μέγιστη απομάκρυνση ήταν 81% και 74% αντίστοιχα.

Abstract

This thesis presents the use of an anaerobic hydrogen producing process from food waste (returned baby food and molasses) and the production of biogas in a PABR and an ABR reactor. The PABR reactor is a high-rate system that can withstand high organic loading rates and is used for wastewater treatment. The main use of the PABR was biohydrogen production, which is proven to be a good way to store energy that may later be used as fuel.

As a substrate for the anaerobic process food wastes, which contain a high organic load were used. The PABR was fed with molasses and returned baby food dissolved in water. During the first experiment, the operation of the PABR lasted 24 days, the feed concentration of total Chemical Oxygen Demand (tCOD) was 18,6 g/l, that of dissolved COD 11,2 g/l and the maximum COD removal was 44%. The range of Total and Volatile Suspended Solids (TSS, VSS) was high and the maximum VSS and TSS removal rates were 77% and 78% respectively. During the second experiment, the PABR operation lasted 125 days, after appropriate fixed pipelines were installed in order to improve the system's rheological properties. The feed concentration of total COD was 10 g/l and dissolved COD was 7,9 g/l, the maximum total and dissolved COD removal rates were 53% and 55% respectively. The TSS and VSS values were lower and the maximum removal rates were 81% and 74% respectively.

1. Βιομάζα

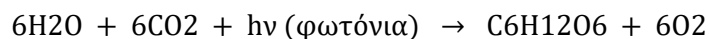
1.1.Εισαγωγή

Η βιομάζα, γενικά, περιλαμβάνει οποιοδήποτε υλικό προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς. Παράλληλα αποτελεί και μία μορφή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας χρησιμοποιώντας ένα ευρύ φάσμα υλικών, όπως γεωργικά και δασοκομικά προϊόντα και υπολείμματα αυτών, φυτά γρήγορης ανάπτυξης, στερεά απορρίμματα και κοπριά ζώων, θαλάσσια και υδρόβια φυτά. Τα υλικά αυτά, δηλαδή, έχουν βιολογική προέλευση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας.

Πρακτικά υπάρχουν δύο τύποι βιομάζας:

- οι υπολειμματικές μορφές που αναφέρονται σε κάθε είδους φυτικά υπολείμματα, όπως υπολείμματα γεωργικών και δασικών καλλιεργειών (π.χ. φύλλα, άχυρο) ή υπολείμματα επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων (π.χ. πυρηνόξυλο, πυρήνες φρούτων), ζωικά απόβλητα (π.χ. απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας από πτηνοτροφεία, βουστάσια), και τα αστικά απορρίμματα (οργανικό τμήμα των αστικών αποβλήτων)
- οι ενεργειακές καλλιέργειες, καλλιέργειες ή φυτά που η καλλιέργεια τους δεν είναι εμπορική και το τελικό προϊόν τους προορίζεται για την παραγωγή ενέργειας και βιοκαυσίμων.

Οι φυτικοί οργανισμοί μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε χημική, αποθηκεύοντας την κατ'αυτό τον τρόπο μέσω της φωτοσυνθετικής δραστηριότητάς τους. Η χλωροφύλλη των φυτών δεσμεύει και μεταφέρει την ενέργεια του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας χρησιμοποιώντας μια σειράς σύνθετων διεργασιών και έχοντας ως βάση πρώτες ύλες το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα, το νερό και ανόργανα άλατα από το έδαφος. Η διεργασία αυτή μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω εξίσωση: ¹



1.2 Παγκόσμιο και Ελληνικό Δυναμικό σε βιομάζα

Σήμερα, η ετήσια παραγόμενη ποσότητα της βιομάζας σε παγκόσμιο επίπεδο υπολογίζεται σε 172 δισεκ. τόνους ξηρού υλικού, έχοντας ενεργειακό περιεχόμενο δεκαπλάσιο της ενέργειας που καταναλώνεται παγκοσμίως. Το μεγάλο αυτό ενεργειακό δυναμικό παραμένει ανεκμετάλλευτο κατά ένα μεγάλο ποσοστό, καθώς καλύπτει μόλις το 14% της παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης σύμφωνα με πρόσφατες εκτιμήσεις. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η ενέργεια η προερχόμενη από βιομάζα αποτελεί ποσοστό περίπου 3-4% της συνολικής ενεργειακής κατανάλωσης. Το ποσοστό αυτό είναι μεγαλύτερο στις αναπτυσσόμενες χώρες, διότι η βιομάζα αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή ενέργειας και καλύπτει το 35% των ενεργειακών απαιτήσεών τους.

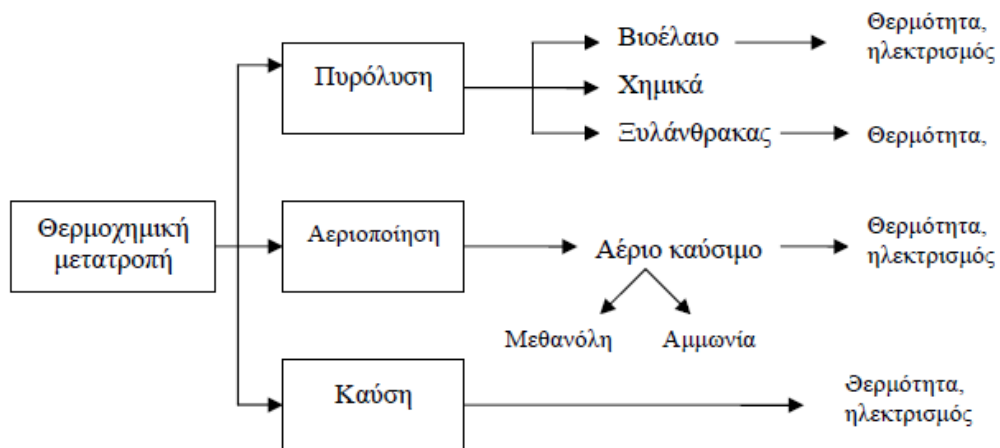
Στην Ελλάδα εκτιμάται ότι το σύνολο της άμεσα διαθέσιμης βιομάζας είναι περίπου 7,5 Mt υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών (σιτηρών, βαμβακιού, καπνού, ηλίανθου, πυρηνόξυλου κ.ά.), καθώς και 2,7 Mt δασικών υπολειμμάτων υλοτομίας (κλαδιά, φλοιοί

κ.ά.). Ακόμη, μεγάλες ποσότητες βιομάζας συγκεντρώνονται από τις ενεργειακές καλλιέργειες, που το ενεργειακό τους δυναμικό είναι ικανό να ξεπεράσει και αυτό των δασικών και γεωργικών υπολειμμάτων. Συνεπώς, το σύνολο αυτό της βιομάζας αντιστοιχεί ενεργειακά στο 30 - 40% της ποσότητας του πετρελαίου που καταναλώνεται ετησίως, λαμβάνοντας υπόψη ότι 1 τόνος βιομάζας ισοδυναμεί με 0,4 τόνους πετρελαίου. Ωστόσο, μόλις το 3% των ενεργειακών αναγκών της Ελλάδας, καλύπτεται από την εκμετάλλευση της διαθέσιμης βιομάζας.²⁰

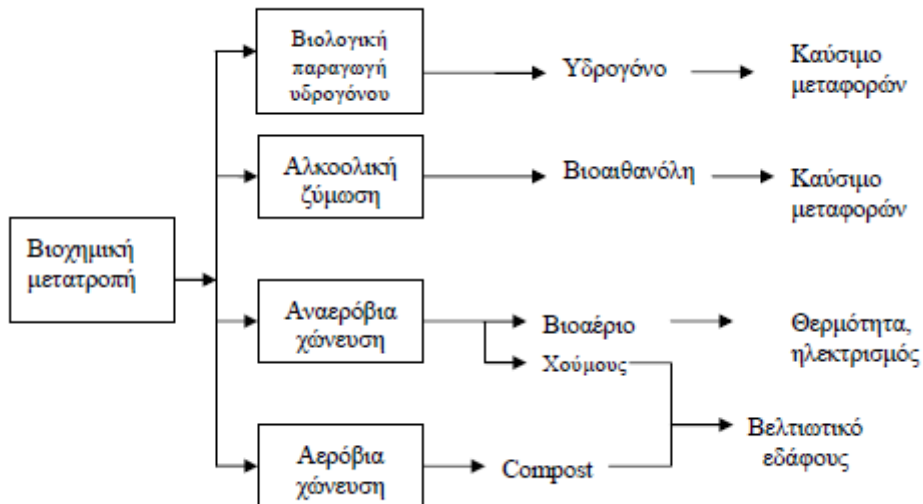
1.3 Μέθοδοι επεξεργασίας της βιομάζας

Οι τεχνολογίες αξιοποίησης της βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας διακρίνονται σε θερμοχημικές, χημικές και βιοχημικές. Στις θερμοχημικές μεθόδους επεξεργασίας συμπεριλαμβάνονται η πυρόλυση, η καύση και η αεριοποίηση της βιομάζας, ενώ στις βιολογικές η αερόβια και αναερόβια επεξεργασία.

Με τη βιοχημική μετατροπή της βιομάζας οδηγούμαστε στην παραγωγή υγρών ή αερίων καυσίμων, που δύνανται να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας καθώς και στον τομέα των μεταφορών (Εικόνα 1.2). Οι κυριότερες βιολογικές διεργασίες συγκαταλέγουν την αναερόβια χώνευση, κατά την οποία λαμβάνεται μεθάνιο, τη βιολογική παραγωγή υδρογόνου, την παραγωγή βιοαιθανόλης και την κομποστοποίηση κατά την οποία παράγεται εδαφοβελτιωτικό.²⁰



Εικόνα 1.1 Μέθοδοι θερμοχημικής αξιοποίησης βιομάζας



Εικόνα 1.2 Μέθοδοι βιοχημικής αξιοποίησης βιομάζας

1.4 Τεχνολογίες αξιοποίησης της βιομάζας στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα η βιομάζα χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή θερμότητας με συμβατικό τρόπο σε οικιακό επίπεδο (π.χ. μαγειρική, θέρμανση) και ως καύσιμο για τη θέρμανση θερμοκηπίων με τη χρήση κατάλληλων λεβήτων. Γίνεται επίσης χρήση της από γεωργικές βιομηχανίες, οι οποίες παράγουν βιομάζα σε σημαντικές ποσότητες ως υπόλειμμα ή υποπροϊόν της παραγωγικής τους διαδικασίας (π.χ. πυρηνελαιουργεία, βιομηχανίες ρυζιού, βιοτεχνίες κονσερβοποίησης) όπου γίνεται καύση των υπολειμμάτων τους με σκοπό την κάλυψη των θερμικών τους αναγκών ή / και μέρος των αναγκών τους σε ηλεκτρική ενέργεια. Επιπλέον, οι βιομηχανίες ξύλου χρησιμοποιούν τα υπολείμματα της διεργασίας τους (πριονίδι, πούδρα κλπ) στοχεύοντας στη κάλυψη των θερμικών αναγκών της μονάδας, καθώς και στην θέρμανση των κτιρίων. Τέλος, γίνεται χρήση της βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού, Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) και για την Παραγωγή βιοκαυσίμων (βιοντήζελ-βιοαιθανόλη) με σκοπό τη χρήση αυτών ως υγρά καύσιμα κυρίως στον τομέα των μεταφορών.⁸

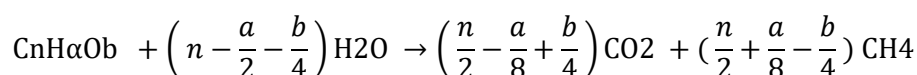
2. Αναερόβια Χώνευση

2.1 Εισαγωγή

Η αναερόβια χώνευση μπορεί να προσδιοριστεί ως η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό, απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.

Η αναερόβια επεξεργασία τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται όχι μόνο για την παραγωγή βιολογικής ύλης, αλλά για την επεξεργασία τόσο αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο, με ταυτόχρονη παραγωγή μεθανίου. Επιπλέον, λόγω του ότι τα Χ.Υ.Τ.Α. τείνουν να καταρτηθούν έχουν αναπτυχθεί βιολογικά συστήματα για την αναερόβια χώνευση του οργανικού κλάσματος των στερεών απορριμμάτων. Σήμερα, η χρήση της αναερόβιας χώνευσης επεκτείνεται και ως εναλλακτική μέθοδος παραγωγής ενέργειας από βιομάζα.

Κατά την αναερόβια χώνευση, τα ηλεκτρόνια που παράγονται από τη διάσπαση της οργανικής ύλης, χρησιμοποιούνται ώστε να αναγάγουν τον άνθρακα στην πιο ανηγμένη οξειδωτική του κατάσταση (-4 στο CH₄). Στην περίπτωση αυτή, οι οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με την εξίσωση:



Η αντίδραση υποδεικνύει ότι η ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου αερίου μίγματος (βιοαέριο) σε μεθάνιο εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα στο υπόστρωμα. Συνεπώς, οι υδατάνθρακες μετατρέπονται σε ίσες ποσότητες μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, η μεθανόλη και τα λιπίδια σε περισσότερο μεθάνιο από διοξείδιο του άνθρακα, το μυρμηκικό οξύ και το οξαλικό οξύ δίνουν μεγαλύτερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα από μεθάνιο, ενώ δεν παράγεται καθόλου μεθάνιο από την υδρόλυση της ουρίας.

Έχοντας κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (1atm, 0°C) ένα mole μεθανίου καταλαμβάνει όγκο 22,4 L και ισούται με 64g COD, οπότε η μέγιστη θεωρητική παραγωγή σε μεθάνιο είναι 0.35 L CH₄ /g COD που αποδομείται.

Σε Ευρωπαϊκό επίπεδο λειτουργούν περισσότεροι από 36.000 αναερόβιοι χωνευτήρες και επεξεργάζονται το 40-50% της λάσπης που παράγεται σε χώρους βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ενώ το μεθάνιο που παράγεται ξεπερνάει τα 15 εκατομμύρια m³/d.

Λαμβάνοντας όλα αυτά υπόψη, η αναερόβια χώνευση είναι ένα σημαντικό στάδιο επεξεργασίας υγρών και στερεών αποβλήτων και αποτελεί στάδιο άλλων διεργασιών που στοχεύουν στην παραγωγή ή και ανάκτηση προϊόντων, έχοντας το σημαντικό πλεονέκτημα της παραγωγής βιοαερίου.

Το βιοαέριο αποτελείται από: 40-70% κ.ο. μεθάνιο, 30-60% κ.ο. διοξείδιο του άνθρακα και 1-5% κ.ο άλλα αέρια, περιλαμβανομένων του H₂ (0-1%) και του H₂S (0-3%). Η θερμιδική αξία του βιοαερίου είναι περίπου 6kWh/m³. Το βιοαέριο που παράγεται από έναν αναερόβιο χωνευτήρα μπορεί να καεί επιτόπου σε καυστήρες για παραγωγή θερμότητας, για τη θέρμανση του χωνευτήρα, καθώς και για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή για την

κάλυψη άλλων ενεργειακών αναγκών, συνεισφέροντας έτσι σημαντικά στη μείωση του ενεργειακού κόστους.²

Η αναερόβια επεξεργασία εμφανίζει κάποια πλεονεκτήματα συγκρινόμενη με τη συμβατική αερόβια επεξεργασία αποβλήτων (διεργασία ενεργού ιλύος).

- Παράγεται ενέργεια με τη μορφή βιοαερίου
- Δύναται η επεξεργασία υγρών απόβλητων με υψηλό οργανικό φορτίο
- Η παραγωγή περίσσειας σταθεροποιημένης λάσπης είναι μικρή
- Οι απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά (όπως N και P) είναι μικρές
- Η ενεργειακή κατανάλωση είναι ελάχιστη, κυρίως για θέρμανση
- Εξοικονομείται το κόστος αερισμού
- Η παραγόμενη λάσπη ενδείκνυται για εδαφοβελτιωτικό
- Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί διατηρούνται χωρίς τροφοδοσία για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς να μειώνεται σημαντικά η ενεργότητά τους³

Τα κυριότερα μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης σε σχέση με τη διεργασία της ενεργού ιλύος είναι τα ακόλουθα:

- Η αργή μικροβιακή ανάπτυξη των μεθανογόνων βακτηριδίων απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους παραμονής, συνεπώς, χρειάζονται μεγαλύτεροι βιοαντιδραστήρες και αυξάνεται το κόστος
- Η εκκίνηση της διεργασίας απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα και διαρκεί από 8 έως και 12 εβδομάδες. Ωστόσο, το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με τη λειτουργία σε ετήσια βάση των μονάδων αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων, στοχεύοντας στην ύπαρξη μεγάλων ποσοτήτων αναερόβιων μικροοργανισμών που μπορούν να αποτελέσουν τη «μαγιά» σε νέους αντιδραστήρες
- Η ευαισθησία σε τοξικές ενώσεις είναι μεγάλη
- Η παράλληλη παραγωγή υδρόθειου προκαλεί δυσοσμία⁴

2.2 Μικροβιολογία και στάδια αναερόβιας χώνευσης (Μεθανογόνοι και μη μεθανογόνοι μικροοργανισμοί)

2.2.1 Γενική περιγραφή της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια μικροβιακή μετατροπή της οργανικής ύλης σε μεθάνιο, περιγράφεται ως μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων με οριζόντιες και παράλληλες αντιδράσεις (Σχήμα 2.1).

Το πρώτο στάδιο είναι το στάδιο της υδρόλυσης, όπου οι σύνθετες πολυμερικές ενώσεις όπως είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λίπη υδρολύονται από εξωκυτταρικά ένζυμα προς διαλυτά προϊόντα μικρού μεγέθους και με αυτόν τον τρόπο μπορούν να εισχωρήσουν στο κύτταρο μέσω της κυτταρικής μεμβράνης.

Στο δεύτερο στάδιο, το στάδιο της οξειογένεσης, οι διαλυτές αυτές ενώσεις ζυμώνονται ή οξειδώνονται υπό αναερόβιες συνθήκες προς πτητικά λιπαρά οξέα, αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και αμμωνία.

Στο επόμενο στάδιο, αυτό της οξικογένεσης, γίνεται μετατροπή των πτητικών λιπαρών οξέων (εκτός του οξικού οξέος) προς οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Το τελικό στάδιο, η μεθανογένεση, γίνεται είτε από το οξικό οξύ, είτε από αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από το υδρογόνο.

Κατά την αναερόβια βιοαποδόμηση βιολογικών στερεών (ενεργός ύλης) παρατηρείται επίσης θάνατος και λύση των κυττάρων πριν την υδρόλυση της οργανικής ύλης.^{5,6}

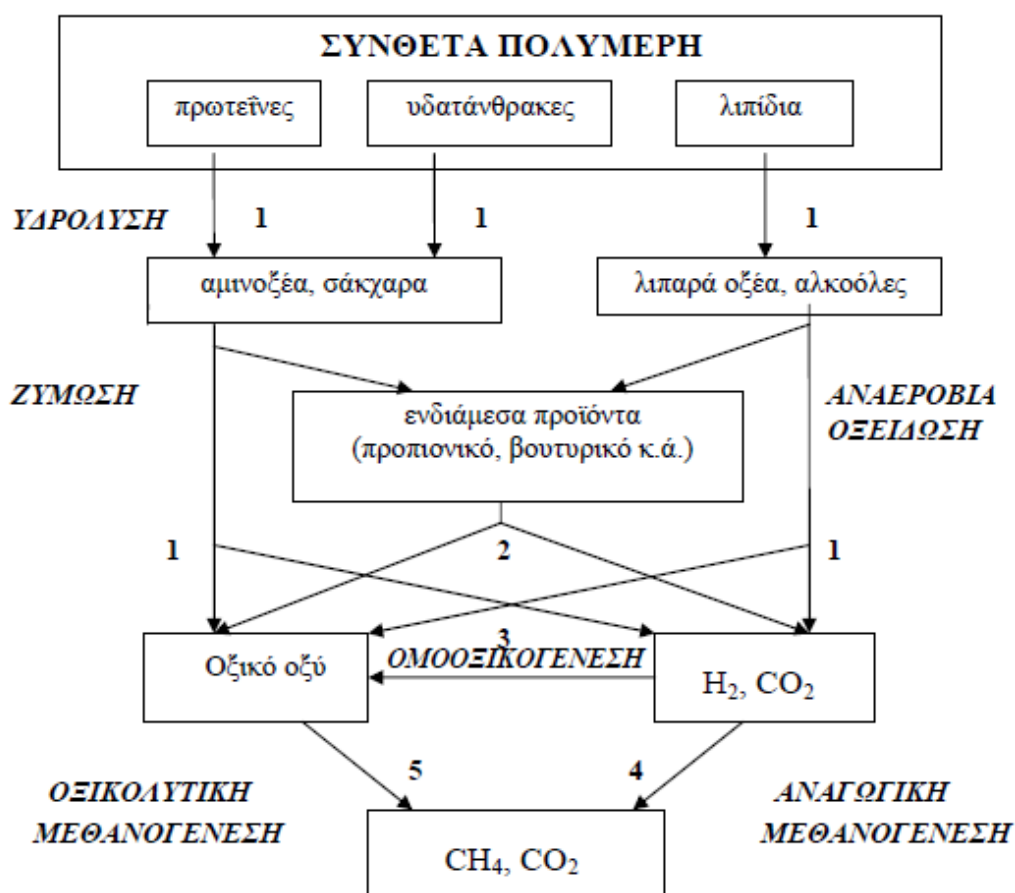
Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης του σύνθετου οργανικού υλικού μπορεί να υποδιαιρεθεί σε επτά διεργασίες, σύμφωνα με το σχήμα 2.1 :

1. Υδρόλυση των σύνθετων οργανικών υλικών
2. Ζύμωση των αμινοξέων και των σακχάρων
3. Αναερόβια οξείδωση των λιπαρών οξέων μεγάλου μήκους και των αλκοολών
4. Αναερόβια οξείδωση των ενδιάμεσων προϊόντων (όπως πτητικών λιπαρών οξέων)
5. Παραγωγή οξικού οξέος από διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (ομοοξικογένεση)
6. Μετατροπή του οξικού οξέος σε μεθάνιο (οξικολυτική μεθανογένεση)
7. Παραγωγή μεθανίου μέσω αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα από υδρογόνο

Οι κύριες ομάδες βακτηρίων που παίρνουν μέρος στις παραπάνω αντιδράσεις είναι οι εξής:

1. βακτήρια ζύμωσης
2. οξικογόνα βακτήρια που παράγουν υδρογόνο
3. οξικογόνα βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο
4. μεθανογόνα βακτήρια που ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα καταναλώνοντας υδρογόνο, και
5. οξικολυτικά μεθανογόνα βακτήρια.

Στην εικόνα 2.1 φαίνονται και οι ομάδες των βακτηριδίων που εμπλέκονται στις διεργασίες για την παραγωγή μεθανίου.⁷



Εικόνα 2.1 Σχηματική αναπαράσταση της αναερόβιας χώνευσης της σύνθετης οργανικής ύλης (οι αριθμοί υποδεικνύουν τις βακτηριακές ομάδες που συμμετέχουν)

2.2.2 Γενικά χαρακτηριστικά μικροοργανισμών

Οι μικροοργανισμοί μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με κάποια χαρακτηριστικά τους. Ένα γενικό κριτήριο αποτελεί η σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο. Στον πίνακα 2.3 φαίνεται η κατάταξη των μικροοργανισμών ανάλογα με το πως χρησιμοποιούν το οξυγόνο. ⁸

Πίνακας 2.2 Κατάταξη των μικροοργανισμών με βάση τη σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο

Μικροοργανισμοί	Ιδιότητα
1. Αερόβιοι	Χρησιμοποιούν το μοριακό οξυγόνο
2. Προαιρετικά αναερόβιοι	Χρησιμοποιούν το μοριακό οξυγόνο αλλά μπορούν να ζήσουν με ζυμωτικό μεταβολισμό και σε αναερόβιες συνθήκες
3. Υποχρεωτικά αναερόβιοι	Δεν διαθέτουν την ικανότητα χρήσης του μοριακού οξυγόνου
3α. Αδιάφοροι αναερόβιοι	Μπορούν να επιβιώσουν και σε αερόβιες συνθήκες
3β. Ανθεκτικοί στον αέρα	Έχουν κάποιο όριο ανοχής στη συγκέντρωση οξυγόνου στο περιβάλλον τους
3γ. Αυστηρά αναερόβιοι	Πεθαίνουν ακόμα και με ίχνη ελεύθερου οξυγόνου στο περιβάλλον τους

Επίσης, οι μικροοργανισμοί και πιο συγκεκριμένα τα βακτήρια μπορούν να διακριθούν με βάση τη θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία αναπτύσσονται (πίνακας 2.3).

Πίνακας 2.3 Κατάταξη των μικροοργανισμών με βάση τη φυσική θερμοκρασία ανάπτυξής τους

Είδος βακτηρίων	Θερμοκρασιακή περιοχή ανάπτυξης (°C)
Ψυχρόφιλα	-5 έως 20
Μεσόφιλα	8 έως 45
Θερμόφιλα	40 έως 70
Υπερθερμόφιλα	65 έως 110

2.2.3 Μικροβιολογία της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης

Σύμφωνα με τη θεώρηση ότι στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης συμμετέχουν δυο κύριες ομάδες μικροοργανισμών, η πρώτη ομάδα συνίσταται από ένα ετερογενές σύμπλεγμα μικροοργανισμών που μετατρέπει τις πρωτεΐνες, τους υδατάνθρακες και τα λίπη σε λιπαρά οξέα και η δεύτερη ομάδα αποτελείται από αυστηρώς αναερόβια βακτήρια, δηλαδή τα μεθανογόνα βακτήρια, και μετατρέπει τα τελικά προϊόντα του μεταβολισμού των μικροοργανισμών του πρώτου σταδίου, σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.⁴

2.3 Υποστρώματα για αναερόβια χώνευση

Έχει γίνει χρήση διάφορων τύπων βιομάζας για την παραγωγή μεθανίου. Η βιολογική ιλύς που παράγεται κατά την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των αστικών

αποβλήτων καθώς και τα αστικά στερεά απόβλητα, είναι από τα πιο συνηθισμένα υποστρώματα της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης. Επίσης, τα ζωικά απόβλητα που είναι πλούσια σε πρωτεΐνες, τα απόβλητα βιομηχανιών όπως βιομηχανίας πατάτας, πλούσια σε άμυλο, και ζάχαρης, πλούσια απλά σάκχαρα, συχνά διασπώνται και σταθεροποιούνται μέσω αναερόβιας επεξεργασίας.

Η αναερόβια χώνευση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος επεξεργασίας σχεδόν κάθε είδους αποβλήτου. Ωστόσο, οι βασικότερες ομάδες ενώσεων οι οποίες συναντώνται είναι οι υδατάνθρακες, τα αμινοξέα, οι πρωτεΐνες, τα λιπαρά οξέα, τα λιπίδια, οι αλκοόλες και μια ομάδα αζωτούχων ενώσεων που προέρχονται από ζωντανά κύτταρα, όπως το δεσοξυριβοζονουκλεϊκό οξύ (DNA), το ριβοζονουκλεϊκό οξύ (RNA) και άλλα συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων.^{9,13}

2.4 Συστήματα αναερόβιας χώνευσης

Κατά τα τελευταία χρόνια, αναπτύχθηκαν διάφορων τύπων αναερόβιοι χωνευτήρες και συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων, δύο τύπων, συμβατικά και ταχύρρυθμα. Η κύρια διαφορά των δύο αυτών συστημάτων βρίσκεται στην διαφορετική αναλογία του χρόνου παραμονής των στερεών (Solids Retention Time) και του υδραυλικού χρόνου παραμονής (Hydraulic Retention Time) (SRT/HRT).

Ο αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση (CSTR) αποτελεί τον πιο συνήθη και απλό τύπο συμβατικού βιοαντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας αυτό έχει την αναλογία SRT/HRT ίση με τη μονάδα και οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται αιωρούμενοι μέσα στο υγρό μέσο. Το πλεονέκτημά του αποτελεί η ικανότητα του να επεξεργάζεται απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις σε αιωρούμενα στερεά και σε διαλυτά οργανικά και να διατηρεί ομοιόμορφες συνθήκες θερμοκρασίας και pH σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα.

Ένας ταχύρρυθμος αντιδραστήρας που δεν έχει υλικό πλήρωσης, όμως περιέχει ακινητοποιημένα βακτήρια ώστε να έχει μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών, είναι ο αντιδραστήρας ανοδικής ροής με κουβέρτα λύος (UASB), που προτάθηκε το 1980 και η πρώτη εφαρμογή ήταν στην κεντρική μονάδα παρασκευής ζάχαρης στην Ολλανδία. Αυτός ο τύπος αντιδραστήρα έχει το σημαντικό πλεονέκτημα του σχηματισμού συμπαγών βιολογικών συσσωματωμάτων από μεθανογόνα βακτήρια, με πολύ καλές ιδιότητες καθίζησης. Η παρουσία των συσσωματωμάτων αυτών είναι σημαντική για τη βιολογική διάσπαση των αποβλήτων, επιτρέποντας παράλληλα τη λειτουργία του αντιδραστήρα σε υψηλούς ρυθμούς επεξεργασίας.¹⁰

Ενας εναλλακτικός ταχύρρυθμος βιοαντιδραστήρας είναι ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (ABR). Ο αντιδραστήρας αυτός αποτελείται από μια σειρά διαδοχικών διαμερισμάτων όπου το υγρό απόβλητο ρέει ανοδικά διαμέσου μιας μερικώς ρευστοποιημένης «κουβέρτας» μικροοργανισμών. Ο ABR παρουσιάζει το πλεονέκτημα του υψηλού ρυθμού μείωσης του οργανικού φορτίου και του χαμηλού υδραυλικού χρόνου παραμονής.^{11,12}

2.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση (θερμοκρασία, pH, αλκαλικότητα, θρεπτικά, τοξικές ουσίες, υδραυλικός χρόνος παραμονής)

2.5.1 Η θερμοκρασία

Η μεθανογένεση εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία, όπως όλες οι μικροβιακές διεργασίες. Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί επιβιώνουν σε ένα μεγάλο φάσμα θερμοκρασιακών περιοχών από 2°C σε θαλάσσια ιζήματα, μέχρι και 100°C σε γεωθερμικές περιοχές. Για την ανάπτυξη το ανώτατο θερμοκρασιακό όριο καθορίζεται από τη θερμική σταθερότητα των συστατικών του κάθε μικροοργανισμού, κυρίως των πρωτεϊνών, των νουκλεϊνικών οξέων και των λιπιδίων, τα οποία απενεργοποιούνται με γρήγορους ρυθμούς στην περιοχή των 50-90°C.

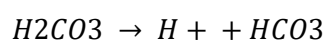
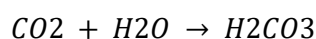
Υπάρχουν δύο βέλτιστες θερμοκρασιακές περιοχές για την λειτουργία αναερόβιων χωνευτήρων: η μεσόφιλη κοντά στους 35°C και η θερμόφιλη 55°C με 60°C, ανάμεσα στις οποίες οι ρυθμοί ανάπτυξης των μικροοργανισμών παρουσιάζουν μείωση. Η μείωση αυτή αποδίδεται στην αδυναμία προσαρμογής των μικροοργανισμών. Σε θερμοκρασίες κοντά στους 70°C ή και μεγαλύτερες, οι ρυθμοί των μεθανογόνων βακτηριδίων μειώνονται, παρ' όλο που το μεγαλύτερο φάσμα υποστρωμάτων είναι διαθέσιμο σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ενώ οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αντέχουν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, οι απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας μπορούν να αποβούν μοιραίες για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.⁷

2.5.2 Το pH και η αλκαλικότητα

Ο ετερογενής μικροβιακός πληθυσμός ενός αντιδραστήρα που λειτουργεί υπό αναερόβιες συνθήκες περιέχει μεγάλη ποικιλία βακτηρίων και το κάθε είδος βακτηρίου έχει μια βέλτιστη περιοχή τιμών pH για την ανάπτυξή του. Στην αναερόβια χώνευση η βέλτιστη περιοχή τιμών pH, είναι αποτέλεσμα της συνεισφοράς των διαφορετικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα.

Η περιοχή τιμών pH 6,4 – 7,2 είναι πιο αποτελεσματική για την παραγωγή του μεθανίου και κάτω από pH = 6 και πάνω από pH = 8, η παραγωγή ελαττώνεται σημαντικά. Ακόμη, μεθανογένεση παρατηρείται τόσο σε όξινο όσο και σε βασικό περιβάλλον, πέρα από την ουδέτερη περιοχή τιμών pH.

Υπάρχουν δύο παράγοντες που επιδρούν στην τιμή του pH ενός χωνευτήρα: η αλκαλικότητα του συστήματος και η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων. Η αλκαλικότητα αποδίδεται κατά κύριο λόγο στα ιόντα HCO₃⁻ τα οποία προέρχονται από την παραγωγή CO₂ κατά τη διάρκεια της βιολογικής αποδόμησης των οργανικών ενώσεων.



Η αλκαλικότητα είναι το μέτρο της ρυθμιστικής ικανότητας των συστατικών ενός αναερόβιου αντιδραστήρα. Συνεπώς υψηλές τιμές αλκαλικότητας υποδεικνύουν ότι το

σύστημα δεν έχει διακυμάνσεις στις τιμές του pH, ενώ χαμηλές τιμές αλκαλικότητας φανερώνουν ότι αν αυξηθεί απότομα η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων, μπορεί να προκληθεί μείωση στο pH και να σταματήσει η βιολογική δραστηριότητα.

Κατά το στάδιο της οξεογένεσης παράγονται λιπαρά οξέα που τείνουν να μειώσουν την τιμή pH στον αντιδραστήρα. Υπό ομαλές συνθήκες η μείωση αυτή του pH ρυθμίζεται από τα ιόντα HCO_3^- . Όταν η ρυθμιστική ικανότητα του συστήματος δεν επαρκεί, τα λιπαρά οξέα συσσωρεύονται και έτσι το pH μειώνεται συνεχώς ώσπου τελικά η διεργασία σταματάει.

Ένα από τα πιο κοινά προβλήματα των αναερόβιων αντιδραστήρων αποτελεί η αύξηση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων και λαμβάνει χώρα συνήθως όταν οι οξικογόνοι ή οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι παρεμποδισμένοι, με αποτέλεσμα τα οξέα να μην καταναλώνονται από αυτούς και να συσσωρεύονται στο χωνευτήρα.

Τα μεθανογόνα βακτήρια παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στη μείωση του pH απ' ό,τι οι ζυμωτικοί, οξεογόνοι μικροοργανισμοί. Συνεπώς, ενώ η παραγωγή των οξέων από τους ζυμωτικούς μικροοργανισμούς συνεχίζεται, η μεθανογένεση είναι παρεμποδισμένη οπότε αυξάνεται συνεχώς το πρόβλημα της οξύτητας στον αντιδραστήρα και τελικά η διεργασία σταματάει. Πτητικά λιπαρά οξέα που έχουν συσσωρευτεί σε συγκεντρώσεις μεταξύ 2000-3000 mg/L ή και μεγαλύτερες, δύνανται να προκαλέσουν παρεμπόδιση στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

Προκειμένου να διασφαλιστεί η τιμή του pH εντός ορίων γίνεται αύξηση της αλκαλικότητας του συστήματος με την προσθήκη υλικών όπως υδροξείδιο του νατρίου ή του ασβεστίου (NaOH , Ca(OH)_2), σε όξινο ανθρακικό ή ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3 , Na_2CO_3) ή αμμωνία (NH_3).¹³

2.5.3 Τα θρεπτικά

Κατά την αναερόβια χώνευση προκειμένου να επιτευχθεί ομαλή λειτουργία της διεργασίας είναι αναγκαία η τροφοδότηση των μικροοργανισμών, με μια ποικιλία θρεπτικών συστατικών, τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη και το μεταβολισμό τους.

Γενικά, κατά τη τροφοδοσία τα επίπεδα των βασικών θρεπτικών C και N εκφράζονται με το λόγο ΧΑΟ: N (όπου ΧΑΟ το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο), το οποίο πρέπει να κυμαίνεται στην περιοχή 400:7 ή 1000:7. Παρόμοια, η βέλτιστη τιμή του λόγου N:P είναι 7:1.

Επιπλέον, για τη μεθανογένεση απαιτούνται διάφορα ιχνοστοιχεία όπως το θείο, το κάλιο, ο σίδηρος, το νικέλιο, το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το νάτριο, το βάριο, ο χαλκός, το βολφράμιο, ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, το σελήνιο και το κοβάλτιο. Τα στοιχεία αυτά συνήθως εμπλέκονται στο ενζυμικό σύστημα των μεθανογόνων και οξικογόνων βακτηρίων. Μπορεί να βρίσκονται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, αλλά η έλλειψή τους παρουσιάζει αρνητική επίδραση στην μικροβιακή ανάπτυξη.

Γενικά κατά την αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων, η συγκέντρωση των θρεπτικών και των ιχνοστοιχείων στην τροφοδοσία ρυθμίζεται σε τιμή διπλάσια της ελάχιστης απαιτούμενης, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται μια μικρή περίσσεια των συστατικών αυτών.⁹

2.5.4 Οι τοξικές ουσίες

Οι μεθανογόνοι θεωρούνται ως οι περισσότερο ευαίσθητοι μικροοργανισμοί ως προς τις τοξικές ουσίες. Συνεπώς, η διαδικασία της μεθανογένεσης μπορεί να παρεμποδιστεί από διάφορες ουσίες που είναι τοξικές, όπως είναι το οξυγόνο, η αμμωνία, τα λιπαρά οξέα, τα βαρέα μέταλλα, τα άλατα, η φορμαλδεΐδη, τα θειούχα και θειϊκά ιόντα και διάφορες άλλες οργανικές ενώσεις.

Το οξυγόνο είναι τοξικό ακόμα και σε ίχνη (ppm) για τα αυστηρώς αναερόβια μεθανογόνα βακτήρια. Παρόλα αυτά έρευνες έχουν δείξει ότι ενώ παρουσία οξυγόνου οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί δεν αναπτύσσονται και δεν παράγουν μεθάνιο, μερικοί από αυτούς είναι αρκετά ανθεκτικοί. Η αμμωνία στη μη ιονισμένη της μορφή (NH_3) δρα παρεμποδιστικά στην αναερόβια χώνευση και η ύπαρξή της σχετίζεται με την παρουσία πτητικών λιπαρών οξέων καθώς και με την ρυθμιστική ικανότητά της να τείνει την τιμή του pH στην ουδέτερη περιοχή. Η τοξικότητά της είναι σχετικά μικρή σε ουδέτερα pH και αυξάνεται με την αύξηση του pH.

Η ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών παρεμποδίζεται επίσης από τη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων. Γενικά τα πτητικά λιπαρά οξέα αποτελούν τα πιο σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα της αναερόβιας διεργασίας και είναι οι παράμετροι ελέγχου όλης της διαδικασίας. Οι επιπτώσεις από την αύξηση των πτητικών λιπαρών οξέων εξαρτώνται και από άλλες περιβαλλοντικές συνθήκες όπως το pH και η αλκαλικότητα που επικρατούν στο αναερόβιο σύστημα. Πτητικά οξέα, όπως είναι το οξικό και το βουτυρικό, εμφανίζουν μικρή τοξικότητα σε ουδέτερο pH. Αντίθετα το προπιονικό οξύ είναι τοξικό τόσο για τα μεθανογόνα όσο και για τα οξεογόνα βακτήρια. Επιπλέον, τα ανώτερα λιπαρά οξέα (π.χ. στεατικό, παλμιτικό, λαουρικό κ.ά.) παρεμποδίζουν τη δραστηριότητα των οξικολυτικών μεθανογόνων βακτηρίων.

Τα βαρέα μέταλλα σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι παρεμποδιστές για την αναερόβια χώνευση. Η σειρά κατά την οποία μειώνεται η τοξικότητα των μετάλλων είναι $\text{Ni} > \text{Ca} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Zn}$. Γενικά, η τοξικότητα των μετάλλων αυτών μειώνεται, όταν γίνεται αντίδραση με το υδρόθειο (προϊόν της αναγωγής των θειϊκών ιόντων) και η οποία οδηγεί στο σχηματισμό αδιάλυτων θειούχων ιζημάτων.

Επιπλέον, παρεμπόδιση μπορεί να προκληθεί από το κατιονικό μέρος κάποιων αλάτων όπως το νάτριο (Na), το οποίο περιέχεται στα βιομηχανικά απόβλητα ή προστίθεται προκειμένου να διορθωθεί η αλκαλικότητα ενός αναερόβιου αντιδραστήρα. Η διεργασία παρεμποδίζεται μερικώς για συγκεντρώσεις Na 3,5 – 5,5 g/L και πλήρως για συγκεντρώσεις περίπου 8 g/L.

Πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις φορμαλδεΐδης (100 mg/L) είναι αρκετές για να προκαλέσουν σημαντική παρεμπόδιση στα μεθανογόνα βακτήρια.

Το υδρόθειο (H_2S) και τα θειούχα ανιόντα (HS^- , S_2^-) γενικότερα αποτελούν τους πιο ισχυρούς παρεμποδιστές της αναερόβιας χώνευσης. Το υδρόθειο σε συγκεντρώσεις μεταξύ 200-1500 mg/L είναι τοξικό για τα μεθανογόνα βακτήρια. Η τοξικότητα του υδρόθειου εξαρτάται από την τιμή του pH.

Τέλος, η παρουσία διαφόρων οργανικών ενώσεων σε υψηλές συγκεντρώσεις έχει αρνητικές επιπτώσεις στο σύστημα. Όμως κάποιες από τις ενώσεις αυτές σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να αποτελέσουν τροφή για τους μικροοργανισμούς. Τέτοιες οργανικές ενώσεις είναι: κάποιοι υδρογονάνθρακες π.χ. οκτάνιο, αλκοόλες, η μεθανόλη, οι φαινόλες, κάποιες αλογονοομάδες, και αρωματικές ενώσεις.⁹

2.5.5 Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής έχει σημαντικό ρόλο στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Ανάλογα με τη θερμοκρασία συνιστώνται διαφορετικοί χρόνοι παραμονής. Όμως, υπάρχει κάποιος βέλτιστος χρόνος παραμονής που σχετίζεται είτε την απομάκρυνση των στερεών είτε με την παραγωγή μεθανίου και συνήθως βρίσκεται κοντά στον ελάχιστο χρόνο παραμονής, με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος έκπλυσης των μεθανοβακτηρίων.

Στους συμβατικούς βιοαντιδραστήρες ο κίνδυνος της έκπλυσης είναι σημαντικός. Τα ταχύρυθμα συστήματα που επιτρέπουν την κατακράτηση της βιομάζας έχουν το πλεονέκτημα να εμφανίζουν μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με τα συμβατικά και επίσης έχουν μεγαλύτερη ικανότητα να απομακρύνουν οργανικό φορτίο, ακόμα και σε πολύ μικρούς χρόνους παραμονής.¹³

3. Υδρογόνο

3.1 Εισαγωγή

Το υδρογόνο ανακαλύφθηκε από τον Άγγλο χημικό Henry Cavendish (1766). Ο Γάλλος χημικός Antoine Lavoisier έδωσε το όνομα του στοιχείου και προέρχεται από τις αρχαίες ελληνικές λέξεις «ύδωρ» και «γένομαι». Η πρώτη πρακτική χρήση του υδρογόνου ήταν για την ανύψωση αερόστατων από το Γάλλο φυσικό Jacques Alexander Cesar Charles (1783). Το 1923 ο Σκοτσέζος ερευνητής Haldane J.B.S. αναφέρει σε δημοσίευσή του ότι, το υδρογόνο θα είναι το καύσιμο του μέλλοντος, καθώς ανεμόμυλοι θα παράγουν ηλεκτρική ενέργεια και θα διασπούν το νερό ηλεκτρολυτικά σε υδρογόνο και οξυγόνο.

Σημαντική έρευνα (1920-1930) για τη χρήση του υδρογόνου στις μεταφορές έκανε ο Γερμανός μηχανικός Rudolf Erren, ο οποίος μετέτρεψε πλήθος κινητήρων ώστε να χρησιμοποιούν υδρογόνο, με εφαρμογές σε αυτοκίνητα, φορτηγά ή τρένα. Το 1937, ύστερα από δέκα επιτυχείς υπερατλαντικές πτήσεις από τη Γερμανία στις ΗΠΑ, το αεροσκάφος Hindenburg εφοδιασμένο με αέριο υδρογόνο εξερράγη, καθώς προσγειωνόταν στο New Jersey. Πρόσφατες έρευνες (1997) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι, η φωτιά δεν προκλήθηκε από το υδρογόνο αλλά από το συνδυασμό του στατικού ηλεκτρισμού (λόγω κακοκαιρίας) και των εύφλεκτων υλικών κατασκευής του. Το 1959, ο μηχανικός Francis T. Bacon κατασκεύασε ένα σύστημα κυψελίδων καυσίμων υδρογόνου με το οποίο παρήγαγε ηλεκτρική ισχύ 5 kW. Την ίδια χρονιά, ο Harry Karl Ihrig κατασκεύασε το πρώτο τροφοδοτούμενο όχημα από κυψελίδες καυσίμων υδρογόνου, ιπποδύναμης 20 hp. Στις ημέρες μας, η Εθνική Υπηρεσία Αεροναυτικής και Διαστήματος (NASA) είναι ο μεγαλύτερος παγκόσμιος χρήστης υγρού υδρογόνου. Το υδρογόνο χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία σε μεγάλο ποσοστό για την παρασκευή αμμωνίας, μεθανόλης, βενζίνης κ.ά.. Επιπλέον πολλές βιομηχανίες παγκοσμίως παράγουν υδρογόνο, όπως επίσης και οχήματα εξοπλισμένα με κυψελίδες καυσίμων που τροφοδοτούνται με υδρογόνο. Η επιστημονική έρευνα και τα σχετικά με το υδρογόνο τεχνολογικά επιτεύγματα εγγυώνται ένα ελπιδοφόρο μέλλον.

Σε θερμοκρασία δωματίου το υδρογόνο βρίσκεται σε αέρια φάση και είναι άοσμο, άχρωμο, μη τοξικό και εύφλεκτο. Βρίσκεται σε αφθονία, καθώς περιέχεται στα κύτταρα, στην κερατίνη, στα ένζυμα που συντελούν στην πέψη, στα μόρια του DNA, και βρίσκεται σε αφθονία στις τροφές υπό τη μορφή λιπών, πρωτεϊνών και υδρογονανθράκων.

Το υδρογόνο βρίσκεται σε ποσοστό 0,07 % στην ατμόσφαιρα και η επιφάνεια της γης αποτελείται από 0,14 % υδρογόνο. Αποτελεί το ελαφρύτερο στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα, διότι η μάζα 1 L υδρογόνου ζυγίζει μόλις 0,09 g, ενώ 1 L αέρα ζυγίζει 1,2 g.²⁶

3.2 Φορέας ενέργειας

Το υδρογόνο θεωρείται μία από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Το βασικότερο πλεονέκτημα του, ως φορέας ενέργειας, είναι η απουσία ρυπογόνων εκπομπών, διότι όταν καίγεται παράγει αποκλειστικά νερό. Ιδανική τεχνολογική ενεργειακή εφαρμογή της καύσης του, είναι οι κυψελίδες καυσίμου, με τις οποίες παράγεται ηλεκτρισμός λόγω της ένωσης υδρογόνου και οξυγόνου που υπάρχει στον αέρα.

Οι κυψελίδες καυσίμου είναι μια προηγμένη εναλλακτική λύση για την αντικατάσταση των μηχανών εσωτερικής καύσης. Πιο συγκεκριμένα, πλεονεκτούν έναντι των μηχανών εσωτερικής καύσης, καθώς προσφέρουν τη δυνατότητα της υψηλότερης απόδοσης, του μικρότερου μεγέθους και της μηδενικής εκπομπής ρύπων. Επιπλέον, οι κυψελίδες καυσίμου είναι έως και τρεις φορές περισσότερο οικονομικές στην κατανάλωση καυσίμου, ενώ η πιθανή αντικατάσταση των κινητήρων εσωτερικής καύσης, υψηλής θερμοκρασίας, θα έχει ως αποτέλεσμα και την αποφυγή ορισμένων επικίνδυνων ρύπων όπως τα οξειδία του αζώτου (NO_x). Η τεχνολογία που χρησιμοποιούν οι κυψελίδες καυσίμου έχει εφαρμοσθεί στην αεροδιαστημική (προγράμματα Gemini και Apollo) και σε διάφορες πολεμικές εφαρμογές, όπως π.χ. στην κίνηση των υποβρυχίων.

Τα τελευταία χρόνια, σχεδόν όλες οι μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες ασχολούνται με την ανάπτυξη αυτοκινήτων που κινούνται με κυψελίδες καυσίμου. Ο ανεφοδιασμός αυτών των αυτοκινήτων μπορεί να γίνει με το υπάρχον δίκτυο διανομής της βενζίνης, γεγονός που αποτελεί πλεονέκτημα σε σχέση με τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα τα οποία χρειάζονται αρκετές ώρες επαναφόρτισης, όταν βρίσκονται σε πλήρη ακινησία. Ακόμη, είναι αθόρυβα και με πολύ μικρότερες απαιτήσεις συντήρησης από τα αυτοκίνητα συμβατικής τεχνολογίας. Κοινή πεποίθηση των μεγαλύτερων αυτοκινητοβιομηχανιών του κόσμου αποτελεί το γεγονός ότι τα αυτοκίνητα που λειτουργούν με κυψελίδες καυσίμου μπορούν να γίνουν πλήρως εμπορεύσιμα, κάτι που θα συντελέσει παράλληλα και στη μείωση της περιβαλλοντικής μόλυνσης σε παγκόσμιο επίπεδο.

Το υδρογόνο πλεονεκτεί ως καύσιμο, έχει υψηλή ενεργειακή απόδοση ανά μονάδα βάρους (122 kJ/kg), δηλαδή το ενεργειακό του περιεχόμενο είναι περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης, 2,4 φορές μεγαλύτερο από αυτό του μεθανίου (50 kJ/kg) και περίπου πέντε φορές μεγαλύτερο από της αιθανόλης (26 kJ/kg).

Ένα ακόμα πλεονέκτημα του υδρογόνου είναι ότι παρασκευάζεται με πάρα πολλές μεθόδους και σε πολλές χώρες, γεγονός που συνεπάγεται την ανάπτυξη αποκεντροποιημένων συστημάτων παραγωγής ενέργειας. Αυτό επιφέρει σημαντικά οφέλη για τα λιγότερο ανεπτυγμένα κράτη, τα οποία εξαρτώνται ενεργειακά από ισχυρότερες χώρες.

Ένα βασικό μειονέκτημα του υδρογόνου, αποτελεί η δυσκολία στην αποθήκευση και την μεταφορά του. Όμως το πρόβλημα επιλύεται με την εφαρμογή σύγχρονων τεχνολογιών, όπως η χρήση μεταλλικών υδριδίων, τα οποία έχουν την δυνατότητα να ροφούν το υδρογόνο σε θερμοκρασία δωματίου και χαμηλές πιέσεις είτε η αποθήκευσή του ως συμπιεσμένο αέριο ή κρυογενικό υγρό. Μια άλλη λύση είναι η αποθήκευση του υδρογόνου στο εσωτερικό μιας νέας μορφής άνθρακα, των νανοσωλήνων άνθρακα, που επιτυγχάνει να ροφά και να αποδίδει το υδρογόνο σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Το υδρογόνο χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία, καθώς αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών. Στη βιομηχανία τροφίμων χρησιμοποιείται για την υδρογόνωση λιπών και ελαίων, στη βιομηχανία αμμωνίας (όπου και καταναλώνεται το 50 % του παραγόμενου υδρογόνου), στην παραγωγή ηλεκτρονικών συσκευών, καθώς και στην αποθείωση και στην αναμόρφωση της βενζίνης στα διυλιστήρια.

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι 50 εκατομμύρια τόνοι υδρογόνου διακινούνται ετησίως σε παγκόσμιο επίπεδο, με ένα ρυθμό αύξησης περίπου 10% ανά έτος. Με βάση το Εθνικό πρόγραμμα των Η.Π.Α για το υδρογόνο, η συνεισφορά του στον τομέα της ενέργειας θα είναι 8-10% έως το 2025. Ακόμα, το υπουργείο Ενέργειας των Η.Π.Α., σχετικά με την ενέργεια, αναφέρει ότι μέχρι το 2040 τα συστήματα που κινούνται και λειτουργούν με υδρογόνο, θα είναι πλήρως διαθέσιμα σε όλες τις πολιτείες της χώρας (United States Department of Energy, 2004).

Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, η οικονομία του υδρογόνου αποτελεί μία από τις πιο ελκυστικές λύσεις, για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών του μέλλοντος. Μπορεί να αποτελείται από ένα συνδεδεμένο δίκτυο:

- ✓ διεργασιών οι οποίες παράγουν υδρογόνο
- ✓ αποθήκευσης του παραγόμενου υδρογόνου με φυσικές ή χημικές μεθόδους
- ✓ μετατροπής της παραγόμενης από το υδρογόνο ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα, στο σημείο ζήτησης.^{14,20}

3.3 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου

3.3.1 Γενικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου

Το μεγαλύτερο ποσοστό του υδρογόνου (περίπου το 90 %) παράγεται μέσω της διεργασίας αναμόρφωσης με ατμό του φυσικού αερίου ή των υδρογονανθράκων, σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον δυο βιομηχανικές μεθόδους παραγωγής του υδρογόνου αποτελούν η αεριοποίηση των βαρέων υδρογονανθράκων και η ηλεκτρόλυση του νερού. Όμως, αυτές οι μέθοδοι απαιτούν συμβατικά καύσιμα ως πηγή ενέργειας ή κάποιες φορές χρησιμοποιούν υδροηλεκτρική ενέργεια. Πιο συγκεκριμένα, κατά την παραγωγή υδρογόνου μέσω αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων καταναλώνεται περίπου το 20-30% του παραγόμενου υδρογονάνθρακα και παράλληλα εκλύονται μεγάλες ποσότητες αερίων του «θερμοκηπίου».

Το πρόβλημα της ρύπανσης παραμένει και στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης, εφόσον η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για την λύση του νερού προς υδρογόνο και οξυγόνο, προέρχεται από ορυκτά καύσιμα. Εάν όμως η ηλεκτρική ενέργεια έχει παραχθεί από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, τότε κατά την παραγωγή του υδρογόνου εκλύονται μηδενικοί ρύποι.

Στην πράσινη αυτή κατεύθυνση η βιομάζα ως ανανεώσιμη πηγή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή του υδρογόνου, είτε μέσω θερμοχημικών μεθόδων αξιοποίησης (π.χ καύση, πυρόλυση, υγροποίηση και αεριοποίηση) είτε μέσω βιολογικών διεργασιών (άμεση και έμμεση βιοφωτόλυση του νερού, βιολογική αναγωγή του ατμού με μονοξείδιο του άνθρακα μέσω αντίδρασης αναμόρφωσης με ατμό ή βιολογική water gas shift αντίδραση, καθώς και φωτοετεροτροφική και ετεροτροφική ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου).¹⁴

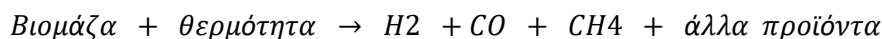
3.3.2 Θερμοχημικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα

Οι θερμοχημικές διεργασίες αξιοποίησης και επεξεργασίας της βιομάζας περιλαμβάνουν την καύση, την υγροποίηση, την πυρόλυση, και την αεριοποίηση. Κατά την καύση, η αποδιδόμενη ενέργεια είναι χαμηλή ενώ η εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου είναι μεγάλη, με αποτέλεσμα να μη θεωρείται ελκυστική τεχνολογία, για την παραγωγή του υδρογόνου. Η υγροποίηση της βιομάζας αποτελεί μία μη υποσχόμενη τεχνολογία λόγω της χαμηλής απόδοσης σε υδρογόνο και των απαιτητικών συνθηκών για την ανάπτυξη και την εφαρμογή της. Συνεπώς, η πυρόλυση και η αεριοποίηση της βιομάζας θεωρούνται εφικτές τεχνολογίες λαμβάνοντας ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον.¹⁶

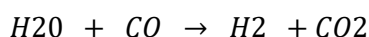
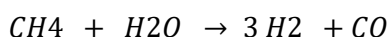
3.3.2.1 Παραγωγή υδρογόνου μέσω πυρόλυσης της βιομάζας

Η πυρόλυση της βιομάζας περιλαμβάνει τη θέρμανση της βιομάζας σε θερμοκρασίες 650-800 K και πιέσεις εύρους 0,1-0,5 MPa, απουσία αέρα, προς σχηματισμό ενός αερίου μίγματος, ενός πλούσιου σε άνθρακα στερεού υπολείμματος και ενός υγρού ελαίου. Μπορούν να διακριθούν δύο διεργασίες: η αργή και η γρήγορη πυρόλυση.

Το υδρογόνο παράγεται απ'ευθείας μέσω της γρήγορης πυρόλυσης, κάτω από υψηλές θερμοκρασίες ακολουθώντας την αντίδραση:



Για να παραχθεί περισσότερο υδρογόνο το CH₄ και οι υπόλοιποι αέριοι υδρογονάνθρακες αναμορφώνονται με ατμό, σύμφωνα με την πρώτη αντίδραση και στη συνέχεια, το παραγόμενο CO μπορεί να μετατραπεί σε υδρογόνο μέσω της αντίδρασης water gas shift (δεύτερη αντίδραση):



Εκτός από την αέρια φάση και τα υγρά προϊόντα μπορούν να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία για την παραγωγή υδρογόνου. Σύμφωνα με πειραματικές μελέτες σημαντικές παράμετροι για τη διεργασία της πυρόλυσης είναι η θερμοκρασία, ο ρυθμός θέρμανσης, ο χρόνος παραμονής και ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης. Έτσι, η παραγωγή του υδρογόνου ευνοείται από υψηλή θερμοκρασία, υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και μεγάλους χρόνους παραμονής της πτητικής υγρής φάσης. Επιπλέον, με τη χρήση καταλυτών στηριζόμενων στο Ni, η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο μπορεί να φτάσει το 90% και δύναται να μεγαλώσει σημαντικά με την περαιτέρω αναγωγή ατμού από CO (water gas shift).

Για την παραγωγή του υδρογόνου μέσω πυρόλυσης έχουν μελετηθεί διάφορα είδη βιομάζας όπως αγροτικά υπολείμματα, σπόροι ελαιοκράμβης, απόβλητα ανθρώπινης χρήσης, όπως πλαστικό, γράσο, καθώς και βιομάζα μαζί με συνθετικά πολυμερή. Σύμφωνα με μελέτες, το κόστος παραγωγής του υδρογόνου μέσω πυρόλυσης της βιομάζας καθιστά

την πυρόλυση ανταγωνιστική διεργασία για την παραγωγή του υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές.¹⁴

3.3.2.2 Παραγωγή υδρογόνου μέσω αεριοποίησης της βιομάζας

Η βιομάζα μπορεί να αεριοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 1000 K), παρουσία οξυγόνου, προς σχηματισμό ενός αερίου μίγματος και ενός πλούσιου σε άνθρακα, στερεού. Η διεργασία αυτή περιγράφεται από την αντίδραση:



Τα αέρια που παράγονται από την παραπάνω αντίδραση, αναμορφώνονται με ατμό και στη συνέχεια επεξεργάζονται μέσω της αντίδρασης αναγωγής του ατμού από CO, μεγαλώνοντας την απόδοση σε υδρογόνο.

Η διεργασία της αεριοποίησης είναι εφαρμόσιμη, όταν η υγρασία της βιομάζας είναι μικρότερη από 25%. Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της διεργασίας, είναι ο σχηματισμός ανεπιθύμητης πίσσας, που μπορεί να οδηγήσει στον πολυμερισμό προς πιο σύνθετες δομές, οι οποίες δεν ευνοούν την παραγωγή του υδρογόνου, μέσω αναμόρφωσης με ατμό. Οι λειτουργικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής αλλά και η χρήση πρόσθετων βοηθητικών ουσιών και καταλυτών μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό και τη μείωση της παραγόμενης πίσσας. Η παρουσία των καταλυτών όχι μόνο μειώνει την περιεκτικότητα σε πίσσα, αλλά βελτιώνει την ποιότητα του παραγόμενου αερίου και την ικανότητα μετατροπής σε υδρογόνο.

Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η διεργασία αεριοποίησης της βιομάζας για την παραγωγή του υδρογόνου, έχει πραγματοποιηθεί μεγάλη ερευνητική προσπάθεια, με διάφορα είδη βιομάζας και διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες. Σύμφωνα με μελέτες που χρησιμοποίησαν αεριοποιητές ρευστοστερεάς κλίνης και κατάλληλο καταλύτη, μπορεί να επιτευχθεί παραγωγή έως και 60 % κ.ο. σε υδρογόνο. Οι μεγάλες αυτές αποδόσεις, καθιστούν την αεριοποίηση της βιομάζας ελκυστική εναλλακτική μέθοδο, για την παραγωγή του υδρογόνου. Επιπλέον, το κόστος της συγκεκριμένης διεργασίας είναι συγκρίσιμο με το αντίστοιχο της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου. Λαμβάνοντας υπόψη και τα περιβαλλοντικά οφέλη, η παραγωγή του υδρογόνου μέσω αεριοποίησης της βιομάζας αποτελεί υποσχόμενη μέθοδο και από οικονομική και από περιβαλλοντική σκοπιά.¹⁴

3.4 Ζύμωτική παραγωγή υδρογόνου

3.4.1 Εισαγωγή

Η ζύμωση ως μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου, αποτελεί μια αναερόβια διεργασία η οποία πραγματοποιείται απουσία φωτός και είναι μέρος της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης (στάδιο της οξεογένεσης). Πλεονεκτεί στο γεγονός ότι επιτρέπει τη συνεχή παραγωγή υδρογόνου, χωρίς την παρουσία ηλιακής ενέργειας και ως εκ τούτου το κόστος της είναι 340 φορές μικρότερο από το αντίστοιχο μιας φωτοσυνθετικής διεργασίας.¹⁵

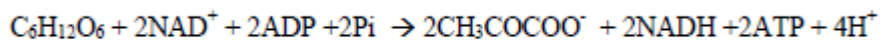
3.4.2 Μικροβιολογία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου

Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν πολύ συχνά ως πηγή άνθρακα τη γλυκόζη ή άλλα απλά σάκχαρα, διότι το ενεργειακό περιεχόμενο (ανά ηλεκτρονικό ισοδύναμο) τέτοιων υποστρωμάτων, είναι μεγαλύτερο συγκρινόμενο με το αντίστοιχο άλλων απλών οργανικών γραμμομορίων.

Γενικά, υπάρχουν τέσσερα διαφορετικά δίκτυα μεταβολισμού της γλυκόζης, όπου όλα οδηγούν σε πυροσταφυλικό οξύ. Τα δίκτυα αυτά είναι:

1. το γλυκολυτικό δίκτυο (Embden – Meyerhof – Parnas ή συντομογραφικά EMP),
2. το δίκτυο μονοφωσφορικής εξόζης (HMP),
3. το δίκτυο Entner – Doudoroff (ED) και
4. το δίκτυο φωσφοκετολάσης (PK).

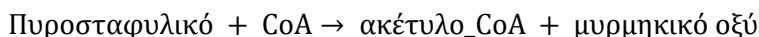
Το πιο συνηθισμένο δίκτυο που ακολουθούν οι μικροοργανισμοί είναι το γλυκολυτικό. Η συνολική αντίδραση προς πυροσταφυλικό ανιόν περιγράφεται από την εξίσωση:



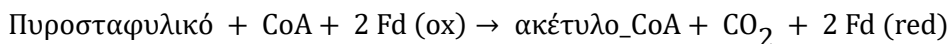
Από την παραπάνω αντίδραση γίνεται φανερό ότι για κάθε γραμμομόριο μεταβολιζόμενης γλυκόζης, παράγονται 2 γραμμομόρια ATP, πράγμα που σημαίνει ότι κατά τη ζύμωση της γλυκόζης αποδίδεται ενέργεια.

Η μικροβιακή παραγωγή του υδρογόνου λαμβάνει χώρα μέσω του αναερόβιου μεταβολισμού του πυροσταφυλικού οξέος, το οποίο σχηματίζεται από τον καταβολισμό διαφόρων υποστρωμάτων. Η αντίδραση του πυροσταφυλικού οξέος μπορεί να καταλυθεί μέσω δύο διαφορετικών ενζυμικών συστημάτων:

1. Μέσω της λύσης του μυρμηκικού οξέος [Pyruvate formate lyase (PFL)]



2. Μέσω της οξειδωαναγωγικής δράσης της φερρεδοξίνης [Pyruvate ferredoxin oxido- reductase (PFOR)]



όπου με:

- ✓ CoA: συμβολίζεται το συνένζυμο A,
- ✓ Ακέτυλο_CoA: το ακέτυλο-συνένζυμο A,
- ✓ Fd (ox): η οξειδωμένη φερρεδοξίνη και
- ✓ Fd (red): η ανηγμένη φερρεδοξίνη

Και στα δύο βιολογικά συστήματα, το πυροσταφυλικό που δημιουργείται από τον κύκλο της γλυκόλυσης, παράγει ακέτυλο-συνένζυμο A από το οποίο παράγεται ATP, δηλαδή ενέργεια με ταυτόχρονη παραγωγή είτε μυρμηκικού οξέος, είτε ανηγμένης φερρεδοξίνης,

από τα οποία και εξάγεται το υδρογόνο. Τα εντερικά βακτήρια παράγουν το υδρογόνο από το μυρμηκικό οξύ, ενώ τα αυστηρά αναερόβια βακτήρια από την οξείδωση του παραγόμενου NADH σε NAD⁺, από την φερρεδοξίνη, μέσω της δράσης του ενζύμου της υδρογενάσης.¹⁵

3.4.3 Μικροοργανισμοί και υποστρώματα για τη ζυμωτική παραγωγή του υδρογόνου

Έχουν χρησιμοποιηθεί πολλοί τύποι οργανικών ενώσεων, όπως είναι οι υδατάνθρακες, τα λίπη και τα αμινοξέα, ως πηγές για την ετεροτροφική παραγωγή του υδρογόνου. Ωστόσο, τη βασικότερη πηγή άνθρακα για αυτές τις διεργασίες αποτελούν οι υδατάνθρακες.

Τα κύρια κριτήρια για την επιλογή υποστρώματος για την παραγωγή του βιοϋδρογόνου είναι η διαθεσιμότητα, το κόστος, η περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες και η ικανότητα για βιοαποδόμηση του υποψήφιου υλικού. Τα απλά σάκχαρα όπως η γλυκόζη, η σακχαρόζη και η λακτόζη αποτελούν εύκολα βιοαποδομήσιμα υποστρώματα και έτσι προτιμώνται περισσότερο για τη μελέτη της ζυμωτικής παραγωγής του υδρογόνου σε εργαστηριακό επίπεδο. Όμως, αυτά τα υποστρώματα παρουσιάζουν μειονέκτημα ως προς το κόστος τους για διεργασίες πιλοτικής ή βιομηχανικής κλίμακας.

Ως υπόστρωμα στη βιολογική παραγωγή του υδρογόνου μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης ενεργειακά φυτά με μεγάλη περιεκτικότητα σε σάκχαρα π.χ το ζαχαρότευτλο, το ζαχαροκάλαμο και το γλυκό σόργο και επίσης ενεργειακοί καρποί με μεγάλη περιεκτικότητα σε άμυλο π.χ το καλαμπόκι και το σιτάρι. Από την άλλη πλευρά, τα αγροτικά υπολείμματα και τα απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων περιέχουν κυρίως άμυλο ή κυτταρίνη και με περαιτέρω προεπεξεργασία υδρολύονται προς απλά σάκχαρα. Καταυτόν τον τρόπο, το άμυλο υδρολύεται προς γλυκόζη και μαλτόζη, είτε μέσω ενζυματικής υδρόλυσης είτε μέσω υδρόλυσης με οξύ. Επιπλέον, τα αγροτικά απόβλητα περιέχουν λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα και χρειάζονται μηχανική ή χημική επεξεργασία. Το περιεχόμενο αυτό σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνη υδρολύεται προς απλά σάκχαρα, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη ζυμωτική παραγωγή του υδρογόνου. Η λιγνίνη που περιέχεται στα αγροτικά απόβλητα αναφέρεται ότι δεν υδρολύεται ενζυμικά.

Στις ζυμωτικές διεργασίες κατά το στάδιο οξεογένεσης μαζί με το υδρογόνο παράγονται διάφορα μεταβολικά προϊόντα, σαν αποτέλεσμα της βιολογικής αποδόμησης των σακχάρων. Το μίγμα των τελικών προϊόντων εξαρτάται σημαντικά από το είδος των μικροοργανισμών που εμπλέκονται και από τις συνθήκες του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο μεγαλώνουν. Τα προϊόντα αυτά είναι κυρίως πτητικά λιπαρά οξέα (οξικό, προπιονικό και βουτυρικό οξύ), γαλακτικό οξύ και αιθανόλη.

Η απόδοση σε υδρογόνο διαφέρει ανάλογα με το τελικό προϊόν. Η παραγωγή του οξικού και του βουτυρικού οξέος ευνοεί την παραγωγή του υδρογόνου, ενώ μικρότερες αποδόσεις σε υδρογόνο σχετίζονται με το σχηματισμό προπιονικού οξέος ή περισσότερο ανηγμένων τελικών προϊόντων, όπως το γαλακτικό οξύ και η αιθανόλη.

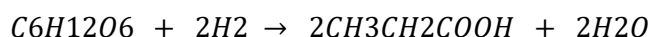
Η γλυκόζη (ή τα αντίστοιχα ισομερή της, ή τα πολυμερή της, π.χ. άμυλο και κυτταρίνη) οδηγεί στην μέγιστη θεωρητική απόδοση των 4 mol H₂/ mol εξόζης, όταν το οξικό οξύ είναι το μοναδικό τελικό προϊόν, κατά τη βιολογική της αποδόμηση:



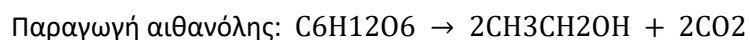
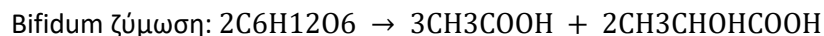
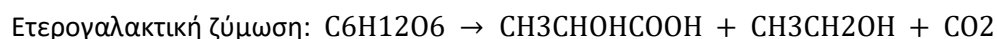
Όταν το βουτυρικό οξύ, αποτελεί το μοναδικό τελικό προϊόν, τότε η θεωρητική απόδοση σε υδρογόνο είναι ίση με το μισό της μέγιστης, δηλαδή με 2 mol H₂/ mol εξόζης:



Η παραγωγή προπιονικού οξέος δεν ευνοεί την παραγωγή του υδρογόνου:



Ο σχηματισμός του γαλακτικού οξέος πραγματοποιείται μέσω τριών μεταβολικών μονοπατιών: της ομογαλακτικής ζύμωσης, της ετερογαλακτικής ζύμωσης και της bifidum ζύμωσης. Τα τρία αυτά μεταβολικά δίκτυα έχουν μηδενικό ισοζύγιο παραγωγής υδρογόνου, δηλαδή υδρογόνο ούτε παράγεται αλλά και ούτε καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της βιολογικής δράσης των μικροοργανισμών. Το ίδιο συμβαίνει και κατά την παραγωγή της αιθανόλης:



Από τις παραπάνω αντιδράσεις είναι φανερό ότι οι μεγαλύτερες θεωρητικές αποδόσεις σχετίζονται με την παραγωγή οξικού και βουτυρικού οξέος. Ωστόσο, στην πράξη πραγματοποιείται μικτή ζύμωση οξέων με αποδόσεις μικρότερες από τη μέγιστη θεωρητική. Οι μεγαλύτερες αποδόσεις από την ζύμωση της γλυκόζης που έχουν αναφερθεί είναι 2-2,4 mol H₂/ mol εξόζης.

Η απόκλιση αυτή από τη μέγιστη θεωρητική (4 mol H₂/ mol εξόζης) οφείλεται στην παραγωγή περίσσειας βουτυρικού οξέος, σε σχέση με το παραγόμενο οξικό οξύ καθώς και άλλων ενδιάμεσων. Τέτοιου είδους ζυμώσεις πραγματοποιούνται κατά τη βιολογική αποδόμηση της γλυκόζης από μικροοργανισμούς που ανήκουν στο γένος Clostridium, όπου το υδρογόνο παράγεται μέσω της οξειδωαναγωγικής δράσης της φερρεδοξίνης και του ενζύμου της υδρογονάσης.

Επιπλέον, η απόκλιση αυτή πιθανόν οφείλεται στη μερική βιοαποδόμηση της γλυκόζης. Όταν η γλυκόζη αποδομείται κατά 95%, οι αποδόσεις σε υδρογόνο ήταν μικρότερες από 1,7 mol H₂/mol γλυκόζης. Συνεπώς, η χρήση του υποστρώματος, ως ενεργειακής πηγής για τη μικροβιακή ανάπτυξη, αποτελεί έναν από τους κύριους λόγους των χαμηλότερων στοιχειομετρικών αποδόσεων σε υδρογόνο, συγκρινόμενων με τις αντίστοιχες θεωρητικές.

3.4.4 Συστήματα για τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου

Διάφορα συστήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για τη ζυμωτική διεργασία παραγωγής υδρογόνου. Οι περισσότερες μελέτες επικεντρώνονται στη βιολογική παραγωγή υδρογόνου από απλά σάκχαρα είτε σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου είτε σε συμβατικούς αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση (CSTR). Στους πίνακες 3.1 και 3.2, παρουσιάζονται οι αποδόσεις και οι ρυθμοί παραγωγής βιοϋδρογόνου από καθαρά υποστρώματα, σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου και αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση, αντίστοιχα.

Τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανάπτυξη αναερόβιων συστημάτων που επιτρέπει το σχηματισμό συμπαγών βιολογικών συσσωματωμάτων (granules) από ζυμωτικά υδρογονοπαραγωγά βακτήρια, καθώς και η ανάπτυξη συστημάτων με ακινητοποιημένα βακτήρια πάνω σε διάφορα υλικά.

Κατά την μελέτη της παραγωγής του υδρογόνου από σακχαρόζη σε αντιδραστήρα ανοδικής ροής με κουβέρτα ιλύος (UASB), σε διάφορους υδραυλικούς χρόνους παραμονής, παρατηρήθηκε ότι σε υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT = 8h) η απόδοση σε υδρογόνο ήταν 1,5 mol/ mol σακχαρόζης. Η απόδοση αυτή ήταν μικρότερη από την αντίστοιχη σε αντιδραστήρα CSTR, 3.47 mol/ mol σακχαρόζης.

Από τη μελέτη παραγωγής υδρογόνου από το προϊόν υδρόλυσης του αμύλου χρησιμοποιήθηκε καθαρή καλλιέργεια του μικροοργανισμού *Enterobacter aerogenes*, ο οποίος αναπτύχθηκε πάνω στο υλικό πλήρωσης μιας πακτωμένης στήλης (packed column).

Από την άλλη, χρησιμοποιώντας ακινητοποιημένα μικροβιακά κύτταρα του *Enterobacter cloacae* πάνω σε λιγνοκυτταρινούχο υλικό μελετήθηκε η παραγωγή του υδρογόνου από διαλυτό άμυλο.

Τέλος έχει γίνει μελέτη για την παραγωγή του υδρογόνου σε μεσόφιλους βιοαντιδραστήρες σταθεράς κλίνης κάνοντας χρήση διαφορετικών υλικών στήριξης και διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες.²⁵

Πίνακας 3.1 Αποδόσεις και ρυθμοί παραγωγής βιοϋδρογόνου από καθαρά υποστρώματα, σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου

Οργανισμός	Πηγή άνθρακα	Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου	Απόδοση σε υδρογόνο	Αναφορά
<i>Klebsiella oxytoca</i> HP1	Γλυκόζη (50 mM)	87.5 ml/L/h	1 mol/mol γλυκόζης	Minnan et al., 2005
<i>E. cloacae</i> ΠΤ-BT 08	Γλυκόζη (1%)	447 ml/L/h	2.2 mol/mol γλυκόζης	Kumar et al., 2000
<i>E. coli</i>	Γλυκόζη (20 g/L)		$4.73 \cdot 10^{-8}$ mol/mol γλυκόζης	Podaestá et al., 1997
Μικτή καλλιέργεια	Γλυκόζη (1g COD/L)		0.9 mol/mol γλυκόζης	Logan και Ginkel, 2002
Μικτή καλλιέργεια	Σακχαρόζη (6 g/L)		300 mL/g XAO	Khanal et al., 2004
<i>Klebsiella oxytoca</i> HP1	Σακχαρόζη(50 mM)		1.5 mol/mol σακχαρόζης	Minnan et al., 2005
<i>Thermoanaerobacterium</i>	Κυτταρίνη (5 g/L)		102 mL/g κυτταρίνης	Liu et al., 2003
<i>Clostridium</i> sp	Μικροκρυσταλλική κυτταρίνη (25 g/L)		2.18 mmol / g κυτταρίνης	Lay, 2004
<i>E. aerogens</i>	Άμυλο (20 g γλυκόζης/L)	17.4 mmol/L/h	1.09 mol/mol γλυκόζης	Fabiano και Parego, 2002
<i>Thermoanaerobacterium</i>	Άμυλο (4.6 g/L)	1.9 mL/h	92 mL/g αμύλου	Zhang et al., 2003
<i>C. pasteurium</i>	Άμυλο (24 g/L)	4.2 mL/h	106 mL/g αμύλου	Liu και Shen, 2004
Μικτή καλλιέργεια	Χυμός ζαχαρότευτλου		1.7 mol/mol εξόζης	Hussy et al., 2005

Πίνακας 3.42 Αποδόσεις και ρυθμοί παραγωγής βιοϋδρογόνου από καθαρά υποστρώματα, σε αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση

Οργανισμός	Πηγή άνθρακα	HRT ^a (h)	Απόδοση σε υδρογόνο	Αναφορά
Μικτή καλλιέργεια	Γλυκόζη (20 g COD/ L)	4	1.1 mol/ mol γλυκόζης	Chen και Lin, 2000
<i>Clostridia</i> sp	Γλυκόζη (20 g COD/ L)	6	1.7 mol/ mol γλυκόζης	Lin και Chang, 2004
Μικτή καλλιέργεια	Γλυκόζη (7 g/ L)	6	2.1 mol /mol γλυκόζης	Fang και Liu, 2002
Μικτή καλλιέργεια	Σακχαρόζη (20 g XAO / L)	8	3.47 mol/ mol σακχαρόζης	Chen et al., 2001
<i>Klebsiella oxytoca</i> HP1	Σακχαρόζη(50 mM)	5	3.6 mol/ mol σακχαρόζης	Minnan et al., 2005
Μικτή καλλιέργεια	Σακχαρόζη (20 g XAO / L)	2	1.48 mol/ mol σακχαρόζης	Chen και Lin, 2003
<i>C.butylicum</i> + <i>E.aerogenes</i>	Άμυλο (2%)	2	2.5 mol /mol γλυκόζης	Yokoi et al., 1998
Μικτή καλλιέργεια	Σιτάλευρο (10 g/ L)	12	0.83 mol/ g αμύλου	Hussy et al., 2000
Μικτή καλλιέργεια	Άμυλο (6 kg άμυλο/ m ³)	20	1.29 L/ g XAO αμύλου	Lay, 2000
<i>C.termolacticum</i>	Λακτόζη (29 mmol / L)	5-35	3 mol/ mol λακτόζης	Collet et al., 2004

3.4.5 Εκκίνηση (Start – up) βιοαντιδραστήρων παραγωγής υδρογόνου

Για μια σταθερή και οικονομική ζυμωτική διεργασία παραγωγής υδρογόνου είναι προτιμότερη η χρήση μικτών μικροβιακών καλλιεργειών, που δεν απαιτούν τη διατήρηση ασηπτικών συνθηκών λειτουργίας.

Ωστόσο οι μικτές μικροβιακές καλλιέργειες σε συνεχή συστήματα παρουσιάζουν δυσκολία στη συνύπαρξη των υδρογονοπαραγωγών μικροοργανισμών, με τους μικροοργανισμούς που καταναλώνουν υδρογόνο, π.χ. τους μεθανογόνους ή τους ομοοξικογόνους. Ως λύση προτείνεται η θερμική επεξεργασία της καλλιέργειας, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τον εμβολιασμό των αντιδραστήρων. Αυτό συμβαίνει διότι κάτω από υψηλές θερμοκρασίες

επιβιώνουν μόνο τα σπορογόνα είδη που παράγουν υδρογόνο, όπως είναι τα clostridia. Συγκεκριμένα, τα clostridia επιλέγονται από φυσικά περιβάλλοντα, είτε μέσω παστερίωσης της ενεργού ιλύος για δύο συνεχόμενες περιόδους των 20 min στους 80°C, είτε μέσω βρασμού αναερόβιας χωνευμένης λάσπης για 15min. Οι δύο αυτές μέθοδοι θερμικής επεξεργασίας οδηγούν σε επιτυχή εκκίνηση (start – up) συνεχών βιοαντιδραστήρων παραγωγής υδρογόνου.

Μολαταύτα, η θερμική κατεργασία μειονεκτεί στο ότι επιλέγονται οι - αυστηρά αναερόβιοι - σπορογόνοι μικροοργανισμοί, οι οποίοι εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία στην παρουσία του οξυγόνου, το οποίο βρίσκεται είτε ως διαλελυμένο στην υγρή φάση, είτε εισάγεται κατά τη διάρκεια της ανάδευσης, στην αέρια φάση. Έτσι το οξεογόνο σύστημα καθίσταται ιδιαίτερα ευαίσθητο ως προς την τοξικότητα που προκαλεί το οξυγόνο.

Έρευνες χρησιμοποίησαν καλλιέργεια από αερόβια πηγή (αερόβιο κομπόστ ενεργού ιλύος) χωρίς παστερίωση και παρατήρησαν ότι η διεργασία παραγωγής υδρογόνου σταθεροποιήθηκε μετά από ένα μεγάλο χρονικό διάστημα από την εκκίνηση του αντιδραστήρα.

Άλλες μελέτες για παραγωγή υδρογόνου από σακχαρόζη χρησιμοποίησαν ως μικροβιακή καλλιέργεια χύμα και κομπόστ από αγρούς (20cm βάθος) στους οποίους καλλιεργήθηκαν σόγια και πατάτες. Τα δείγματα υπέστησαν ξηρή θερμική κατεργασία (1h στους 104°C). Στα πειράματα παρουσιάστηκε μεγάλη περίοδος καθυστέρησης πριν την παραγωγή αερίου υδρογόνου, η οποία σχετίστηκε με τη βλάστηση σπόρων των σπορογόνων μικροοργανισμών. Η βλάστηση σπόρων γενικά απαιτεί ειδικές περιβαλλοντικές συνθήκες και σημαντικό χρόνο.

Σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με θερμικά επεξεργασμένη λάσπη παρατηρήθηκε μια περίοδος καθυστέρησης 4 ημερών για την παραγωγή υδρογόνου από μικροκρυσταλλική κυτταρίνη και 2 ημερών για το μίγμα αστικών στερεών αποβλήτων και βιολογικής λάσπης.

Αν η μικροβιακή καλλιέργεια περιέχει μεθανογόνα βακτήρια, υπάρχουν δύο τρόποι, που μπορούν να εφαρμοστούν ταυτόχρονα ή ο καθένας ξεχωριστά, ώστε να περιοριστεί η δράση τους και επομένως η ανεπιθύμητη κατανάλωση του υδρογόνου. Τα μεθανογόνα βακτήρια πρώτον εμφανίζουν αργούς ρυθμούς ανάπτυξης και γι'αυτό απαιτούν μεγάλους χρόνους παραμονής μέσα στον αντιδραστήρα π.χ. 10 d και δεύτερον η περιοχή τιμών pH όπου οι μικροοργανισμοί αυτοί αναπτύσσονται είναι 6,5-7,6. Συνεπώς, μικροί υδραυλικοί χρόνοι παραμονής συνεπάγονται την έκπλυση των μεθανογόνων μικροοργανισμών και χαμηλές τιμές pH, π.χ μικρότερες από 6, παρεμποδίζουν τη δράση τους.

Τέλος, κατά τη μελέτη της παραγωγής υδρογόνου από σακχαρόζη διατηρήθηκε σταθερό pH = 6,7 και η καλλιέργεια ξεκίνησε με μαγιά χωρίς θερμική επεξεργασία. Ο αντιδραστήρας αρχικά λειτούργησε με ημι-συνεχή τρόπο, με σταδιακή μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής από 20 σε 2,5 d. Στη συνέχεια, τέθηκε σε συνεχή λειτουργία και σε μόνιμη κατάσταση με υδραυλικούς χρόνους παραμονής από 13-6 h. Κατά τη διάρκεια της συνεχούς λειτουργίας βρέθηκε ότι ο βακτηριακός πληθυσμός αποτελούταν κυρίως από το οξεογόνο

βακτήριο *Clostridium pasteurianum*, στο οποίο οφειλόταν κατά μεγάλο βαθμό, η παραγωγή του υδρογόνου.^{17,27}

3.4.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου

Η διαδικασία παραγωγής υδρογόνου από ζυμωτικά βακτήρια εξαρτάται από τις λειτουργικές συνθήκες της διεργασίας, δηλαδή το pH, τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT), τη συγκέντρωση του υποστρώματος, την παρουσία θρεπτικών, την ανάδευση, τη μερική πίεση του παραγόμενου υδρογόνου, τη θερμοκρασία αλλά και την απουσία ή την πλήρη καταστολή μικροοργανισμών, οι οποίοι δρουν ως χρήστες υδρογόνου στην καλλιέργεια. Οι παράμετροι αυτές έχουν άμεση επίδραση στο μικροβιακό μεταβολικό ισοζύγιο και κατά συνέπεια στα τελικά προϊόντα της ζύμωσης.²⁵

3.4.6.1 Το pH

Ο μεταβολισμός των μικτών οξεογόνων μικροοργανισμών εξαρτάται σημαντικά από το pH της καλλιέργειας, το οποίο είναι πολύ κρίσιμη παράμετρος για βιοδιεργασίες, στις οποίες επικρατούν κατά κύριο ρόλο τα clostridia.

Αρκετές έρευνες αναφέρουν ότι σε τιμές pH 5-6 βελτιστοποιείται η απόδοση υδρογόνου. Ο μεγαλύτερος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου από γλυκόζη έλαβε χώρα σε pH = 5,7 και HRT = 4h. Το pH αυτό επιλέγεται επίσης και για την καταστολή των μεθανογόνων μικροοργανισμών.

Άλλες έρευνες θεωρούν την περιοχή τιμών pH 6,8 - 8 ως βέλτιστη. Από την άλλη, αναφέρεται ως βέλτιστη περιοχή τιμών pH 4 – 4,5 για τη ζύμωση της σακχαρόζης σε συνεχή αντιδραστήρα, ενώ σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου pH = 9.

Ο μικροοργανισμός *clostridium* παράγει υδρογόνο χρησιμοποιώντας την οξειδωαναγωγική δράση της φερρεδοξίνης καθώς και τη δράση του ενζύμου υδρογενάση. Όμως η δράση της υδρογενάσης παρεμποδίζεται σε χαμηλές τιμές pH. Επιπλέον, το pH επιδρά και στο μεταβολικό δίκτυο της μικροβιακής καλλιέργειας με αποτέλεσμα να παράγονται διαφορετικού τύπου οργανικά οξέα. Έτσι, σε pH= 4 - 6 παράγεται περισσότερο βουτυρικό οξύ, ενώ σε pH= 6,5 -7 παράγονται ίσες ποσότητες οξικού και βουτυρικού οξέος.

Είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τη ζυμωτική διεργασία να ρυθμιστεί η τιμή του pH σε μια τιμή, στην οποία θα ευνοείται η παραγωγή του υδρογόνου. Αν το pH δεν διατηρείται σε επιθυμητά επίπεδα, παρεμποδίζεται η παραγωγή υδρογόνου ή προκύπτει αλλαγή του κυρίαρχου μικροβιακού πληθυσμού.²⁶

3.4.6.2 Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)

Κατά τη ζύμωση των υδατανθράκων σε ένα σύστημα συνεχούς ροής μία σημαντική παράμετρος είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, ο οποίος ρυθμίζεται έτσι ώστε να επιτευχθεί βέλτιστη παραγωγή βιουδρογόνου.

Σύμφωνα με πειράματα για την παραγωγή του υδρογόνου από γλυκόζη με χρήση μικτής μικροβιακής καλλιέργειας και με χρόνους παραμονής 48, 36, 24, 12, και 6h, παρατηρήθηκε

ότι για HRT = 6h υπήρξε η μεγαλύτερη στοιχειομετρική απόδοση σε υδρογόνο (1,7 mol H₂/ mol γλυκόζης).

Ύστερα από μελέτες για την παραγωγή υδρογόνου από αερόβια κομποστοποιημένη λάσπη, από απόβλητα βιομηχανίας ζάχαρης, σε συνεχές σύστημα, με υδραυλικούς χρόνους παραμονής 3, 2, 1 και 0.5 d παρατηρήθηκε ότι η μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής ευνόησε την παραγωγή του υδρογόνου (2,59 mol H₂/ mol γλυκόζης σε HRT = 0,5d). Ωστόσο η κατανάλωση της γλυκόζης ήταν μεγαλύτερη σε HRT = 3 d (97% αποδόμηση της γλυκόζης).

Συνοψίζοντας, είναι φανερό ότι ο βέλτιστος χρόνος παραμονής είναι διαφορετικός για κάθε διεργασία και εξαρτάται από το είδος της βακτηριακής καλλιέργειας, το υπόστρωμα και το pH.^{18,17}

3.4.6.3 Η συγκέντρωση του υποστρώματος και των θρεπτικών

Σημαντική παράμετρο της ετεροτροφικής διεργασίας παραγωγής υδρογόνου αποτελεί και η συγκέντρωση του χρησιμοποιούμενου υποστρώματος. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του υποστρώματος προκαλείται αλλαγή στα μεταβολικά μονοπάτια στη διάρκεια της ζύμωσης.

Σύμφωνα με μελέτες κατά την παραγωγή υδρογόνου από σακχαρόζη κάτω από διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, παρατηρήθηκε ότι η μετατροπή της σακχαρόζης αυξανόταν σημαντικά, όσο μειωνόταν η συγκέντρωση του υποστρώματος. Από την άλλη, όσο μεγαλύτερες ήταν οι αρχικές συγκεντρώσεις, τόσο υψηλότερες ήταν οι μερικές πιέσεις υδρογόνου και τόσο μειωνόταν η μετατροπή της σακχαρόζης, συνεπώς το υπόστρωμα μετατρεπόταν κυρίως προς αλκοόλες παρά προς οξέα και υδρογόνο.

Ύστερα από μελέτες της επίδρασης της συγκέντρωσης του υποστρώματος στην ικανότητα παραγωγής υδρογόνου τριών διαφορετικών υποστρωμάτων, της σακχαρόζης, των αποβλήτων τροφίμων και του ξηρού -μη λιπαρού- γάλακτος διεξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα: Η σακχαρόζη, ως υπόστρωμα, είχε μέγιστη τιμή απόδοσης σε υδρογόνο σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση υποστρώματος και η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης οδήγησε προς μικρότερες αποδόσεις. Στην περίπτωση των αποβλήτων τροφίμων και γάλακτος, ως υπόστρωμα, η απόδοση σε υδρογόνο παρουσίασε μείωση κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος. Αυτό συνέβη λόγω της μικρότερης περιεκτικότητας των υποστρωμάτων αυτών σε υδατάνθρακες απ' ό,τι η σακχαρόζη.

Η βελτιστοποίηση της διεργασίας απαιτεί την προσθήκη ανόργανων θρεπτικών συστατικών και ιχνοστοιχείων προκειμένου να αναπτυχθούν μικροοργανισμοί. Ο φώσφορος και ο σίδηρος αποτελούν δύο σημαντικά συστατικά για την παραγωγή υδρογόνου από βακτήρια (Hawkes et al., 2002). Σε πειράματα με γλυκόζη, υπό συνθήκες περιορισμού του φωσφόρου, δεν ευνοείται η παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων και υδρογόνου, αλλά παράγονται ανηγμένα μεταβολικά προϊόντα όπως βουτανόλη και αιθανόλη. Επιπλέον, τα φωσφορικά και ανθρακικά ιόντα αποτελούν πολύ συχνά συστατικά ρυθμιστικών διαλυμάτων που στοχεύουν στη διατήρηση του pH της καλλιέργειας. Τέλος, τα φωσφορικά ιόντα είναι προτιμότερα αντί των ανθρακικών για τα ρυθμιστικά διαλύματα καθώς τα ανθρακικά σχετίζονται περισσότερο με το CO₂ στην αέρια φάση, όπου η αύξησή του προκαλεί μείωση της περιεκτικότητας της αέριας φάσης σε υδρογόνο.

Ο σίδηρος είναι συστατικό της υδρογενάσης και η έλλειψή του μειώνει τη δραστηριότητα του συγκεκριμένου ενζύμου. Σύμφωνα με μελέτες για την παραγωγή υδρογόνου από σακχαρόζη μέσω μικτών μικροβιακών πληθυσμών, οι χαμηλές συγκεντρώσεις σιδήρου ευνόησαν την παραγωγή βουτανόλης και αιθανόλης, ωστόσο η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο έγινε όταν προστέθηκαν στο μέσο ανάπτυξης 800 mg FeCl₂/ L. Τέλος, για τη ζύμωση, οι μικροοργανισμοί χρειάζονται την προσθήκη επαρκούς ποσότητας αζώτου για το μεταβολισμό τους. Η μέγιστη παραγωγικότητα σε υδρογόνο συμβαίνει σε αναλογία C/N= 47, ενώ για πολύ μεγαλύτερους λόγους, η κατανομή των μεταβολικών προϊόντων αλλάζει και η παραγωγικότητα σε υδρογόνο μειώνεται σημαντικά λόγω του περιορισμού του αζώτου.¹⁷

3.4.6.4 Η μερική πίεση της συγκέντρωσης του υδρογόνου και η ανάδευση

Ένα πολύ σημαντικό παράγοντα για τη ζυμωτική διεργασία παραγωγής υδρογόνου αποτελεί η συγκέντρωση του υδρογόνου στην υγρή φάση. Η παραγωγή του υδρογόνου δυσχεραίνεται θερμοδυναμικά με την αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Αυτό οφείλεται στην παρεμπόδιση στη δράση της υδρογενάσης. Η μείωση της συγκέντρωσης του υδρογόνου στην υγρή φάση οδηγεί το βακτηριακό πληθυσμό σε μεταβολισμό του ακετύλο-συνενζύμου Α προς μονοπάτια, στα οποία η παραγωγή υδρογόνου γίνεται ευκολότερη, οπότε αυξάνεται η συνολική τελική απόδοση σε υδρογόνο.

Έρευνες έδειξαν ότι η μείωση της μερικής πίεσης του υδρογόνου επέφερε αύξηση στην αναλογία οξικό προς βουτυρικό και υπήρξε επίσης αύξηση του παραγόμενου υδρογόνου. Άλλες έρευνες έδειξαν ότι με τη χρήση N₂ στην αέρια φάση, το παραγόμενο υδρογόνο απομακρυνόταν, με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωση του διαλυμένου υδρογόνου στην υγρή φάση. Με αυτόν τον τρόπο παρατήθηκε αύξηση στην απόδοση του υδρογόνου κατά 68%. Επιπλέον, ύστερα από διαβίβαση αργού στην αέρια φάση έγινε αύξηση της παραγωγής υδρογόνου. Κατά τη διάρκεια θερμόφιλης ετεροτροφικής ζύμωσης, η μερική πίεση του υδρογόνου στην αέρια φάση πρέπει να μένει σε χαμηλά επίπεδα (< 2 kPa), σε αντίθετη περίπτωση μειώνεται ο ρυθμός ανάπτυξης και είναι πιθανή η παραγωγή γαλακτικού οξέος ή αλανίνης αντί για οξικό οξύ, προκαλώντας έτσι μείωση στη συνολική απόδοση του υδρογόνου από τη γλυκόζη. Συνεπώς, προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση, το υδρογόνο θα πρέπει να απομακρύνεται καθώς παράγεται.

Η συγκέντρωση του διαλυμένου υδρογόνου εξαρτάται επίσης από τις συνθήκες ανάδευσης. Όταν αυξήθηκε η ταχύτητα ανάδευσης ενός συνεχούς αντιδραστήρα, αναδευόμενου με μαγνητικό αναδευτήρα (από 100 στις 700 στροφές / min) προκλήθηκε μία σημαντική αύξηση στον ημερήσιο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου σε πειράματα με υπόστρωμα άμυλο. Κατά την ανάδευση της καλλιέργειας του *Clostridium thermocellum* ενισχύθηκε η μεταφορά του υδρογόνου στην αέρια φάση, επιφέροντας παράλληλα μείωση της παρεμπόδισης της υδρογενάσης, η οποία είχε προέλθει από την υψηλή συγκέντρωση του υδρογόνου στην υγρή φάση.¹⁹

3.4.6.5 Η θερμοκρασία

Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας που έχει επίδραση στη ζυμωτική παραγωγή του υδρογόνου είναι η θερμοκρασία. Πολλές διεργασίες, όπως η αποδόμηση του υποστρώματος, η παραγωγή του υδρογόνου, η κατανομή των προϊόντων και η μικροβιακή

επηρεάζονται από τη θερμοκρασία. Η παραγωγή του υδρογόνου έχει μελετηθεί στη μεσόφιλη περιοχή, στη θερμοφιλή περιοχή και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Οι ρυθμοί των αντιδράσεων στη θερμοφιλή περιοχή είναι πιο γρήγοροι απ' ό,τι στις μεσόφιλες συνθήκες, και έτσι κατά τη θερμοφιλική ζύμωση των υδατανθράκων επιτυγχάνονται μεγαλύτερες οργανικές φορτίσεις και μικρότεροι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής. Επιπλέον, η υδρογονάση, το κύριο ένζυμο για την παραγωγή του υδρογόνου, παρουσιάζει βέλτιστη θερμοκρασία μεταξύ 50-70°C και επιτυγχάνονται μεγαλύτερες αποδόσεις. Διατηρώντας υψηλές θερμοκρασίες, μειώνεται η συγκέντρωση του διαλυμένου υδρογόνου στην υγρή φάση καθώς και ευνοείται θερμοδυναμικά η παραγωγή του υδρογόνου. Ωστόσο, οι θερμοφιλες διεργασίες είναι λιγότερο σταθερές στις περιβαλλοντικές αλλαγές και έχουν μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις (λόγω των υψηλότερων θερμοκρασιών) συγκρινόμενες με τις μεσόφιλες, πράγμα που καθιστά τη μεσοφιλική ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου περισσότερο ενεργειακά συμφέρουσα σε σχέση με την παραγωγή υδρογόνου στη θερμοφιλή περιοχή.¹⁹

3.4.6.6 Οι μικροοργανισμοί χρήστες υδρογόνου και οι παρεμποδιστές

Για την επίτευξη μέγιστων ρυθμών παραγωγής υδρογόνου είναι απαραίτητα η πλήρης απουσία ή η παρεμπόδιση της δράσης των μικροοργανισμών που καταναλώνουν υδρογόνο. Τέτοιοι μικροοργανισμοί μπορεί να είναι οι μεθανογόνοι, οι ομοοξικογόνοι, τα βακτήρια γαλακτικού οξέος και άλλοι παρεμποδιστές όπως τα βακτήρια που ανάγουν τα θειϊκά σε υδρόθειο.

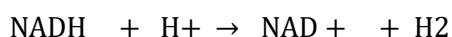
Αν στην καλλιέργεια υπάρχουν υδρογονοχρήστες μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, επιτυγχάνεται καταστολή τους, διατηρώντας χαμηλό pH και μικρούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής. Κάνοντας θερμική κατεργασία της μικροβιακής καλλιέργειας κατά το ξεκίνημα της διεργασίας, η καλλιέργεια απαλλάσσεται από βακτήρια γαλακτικού οξέος και μεθανογόνα βακτήρια. Αν από την άλλη, αναφερόμαστε σε μικτή μικροβιακή καλλιέργεια, λαμβάνουν χώρα άλλες ανταγωνιστικές αντιδράσεις, όπου καταναλώνεται υδρογόνο. Μια τέτοια αντίδραση είναι η ομοοξικογένεση, η οποία πραγματοποιείται και από ορισμένα clostridia:



Όταν η καλλιέργεια έχει ομοοξικογόνους μικροοργανισμούς, παρουσιάζεται μείωση του υδρογόνου που σχηματίζεται από τους ενεργούς οξεογόνους μικροοργανισμούς, ενώ παράλληλα η απόδοση σε οξικό αυξάνεται. Ωστόσο, οι λειτουργικές συνθήκες καταστολής των μικροοργανισμών αυτών δεν είναι πλήρως γνωστές. Ορισμένες μελέτες αναφέρουν ότι η ομοοξικογένεση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί σε pH μικρότερο από 5, ενώ άλλες μελέτες αναφέρουν ότι η ομοοξικογένεση μπορεί να επικρατήσει σαν διεργασία, είτε σε μεγάλους χρόνους παραμονής, είτε λόγω της μείωσης του ρυθμού ανάπτυξης των οξεογόνων, υδρογονοπαραγωγών μικροοργανισμών. Πολλοί ερευνητές συμφωνούν στο ότι οι ομοοξικογόνοι δρουν σε μεγάλους χρόνους παραμονής.

3.4.6.7 Αλλαγή μικροβιακού πληθυσμού

Το υδρογόνο παράγεται μέσω του NADH κατά την επανοξείδωση του ελεύθερου NADH σε NAD⁺ σύμφωνα με την αντίδραση:



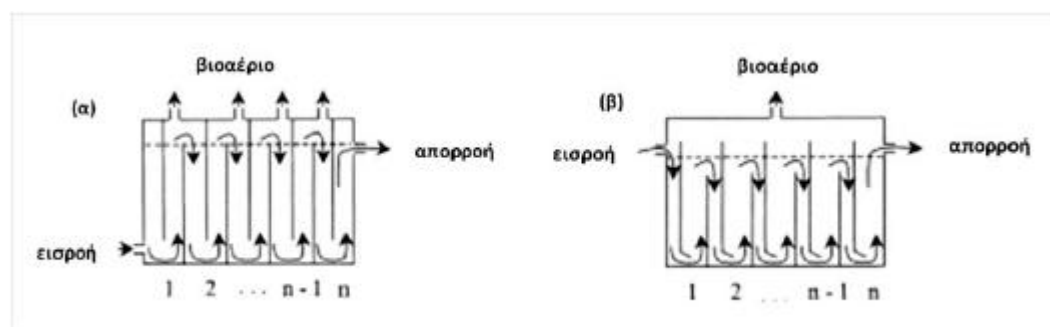
Η απόδοση του υδρογόνου αυξάνεται, αν οι μεταβολικές αντιδράσεις ελεγχθούν από τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν, έτσι ώστε να αυξηθεί το ποσό του ελεύθερου NADH. Τα τελικά προϊόντα που παράγονται κατά τη βιολογική αποδόμηση της γλυκόζης, από τον ίδιο μικροβιακό πληθυσμό, επίσης εξαρτώνται σημαντικά από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Τα ανηγμένα ζυμωτικά προϊόντα όπως η αιθανόλη, η βουτανόλη και το γαλακτικό οξύ, δεν συνοδεύονται κατά την παραγωγή τους από ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και γι'αυτό προκύπτει η ανάγκη να στραφεί ο μεταβολισμός προς την παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων.

Μεγάλες αποδόσεις σε υδρογόνο, θεωρητικά, επιτυγχάνονται όταν παράγεται οξικό οξύ ως τελικό ζυμωτικό προϊόν. Όμως στην πράξη οι υψηλές αποδόσεις σε υδρογόνο εξαρτώνται από την παραγωγή βουτυρικού οξέος, ενώ οι χαμηλές αποδόσεις, από παραγωγή προπιονικού οξέος και ανηγμένων τελικών προϊόντων. Η παραγωγή προπιονικού οξέος από γλυκόζη συνοδεύεται από κατανάλωση υδρογόνου. Στη μικροβιακή καλλιέργεια που παράγει υδρογόνο τα δύο αυτά είδη μικροοργανισμών που παράγουν τα δύο αυτά τελικά προϊόντα, βρίσκονται σε ισορροπία.

Σύμφωνα με μελέτες σχετικά με την επίδραση των αλλαγών του pH (από 5-8) στην κατανομή των τελικών προϊόντων, κατά τη ζύμωση της γλυκόζης από μικτή μικροβιακή καλλιέργεια, σε συνεχή αντιδραστήρα, προέκυψε ότι ύστερα από αύξηση του pH ακολούθησε μια αλλαγή από την παραγωγή του βουτυρικού σε προπιονικό οξύ, λόγω της αλλαγής του κυρίαρχου μικροβιακού πληθυσμού μέσα στην καλλιέργεια.¹⁷

4 Αναερόβιος χωνευτήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR)

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR) αποτελεί έναν τύπο ταχύρρυθμου αντιδραστήρα και αναπτύχθηκε από τον McCarty και τους συνεργάτες του στο Πανεπιστήμιο του Stanford. Χωρίζεται σε διαμερίσματα με κατακόρυφους ανακλαστήρες και εξαναγκάζει το απόβλητο να ρέει κάτω από αυτούς και προς τα πάνω, καθώς κατευθύνεται από την είσοδο προς στην έξοδο. Η ροή αυτή του αποβλήτου (διαδοχικά καθοδική και ανοδική) μειώνει την έκπλυση των βακτηρίων, γεγονός το οποίο επιτρέπει στον ABR να διατηρεί ενεργή βιολογική λάσπη χωρίς τη χρήση οποιωνδήποτε μέσων σταθεροποίησης (πληρωτικού υλικού). Οι μικροοργανισμοί ανυψώνονται και καθιζάνουν ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της ροής και την παραγωγή βιοαερίου, τελικά όμως τείνουν να συσσωρεύονται στο κάτω τμήμα του χωνευτήρα. Με τον τρόπο αυτό το απόβλητο έρχεται σε επαφή με μεγαλύτερη ποσότητα ενεργού λάσπης, καθώς διέρχεται μέσα από τον αντιδραστήρα και ταυτόχρονα τα βακτήρια παράγουν βιοαέριο σε κάθε διαμέρισμα.



Εικόνα 4.1 Διάταξη και τρόπος λειτουργίας ενός αντιδραστήρα ABR. (α) αρχικό σχέδιο του ABR και (β) το πλέον σύνηθες σχέδιο

Ο ABR έχει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

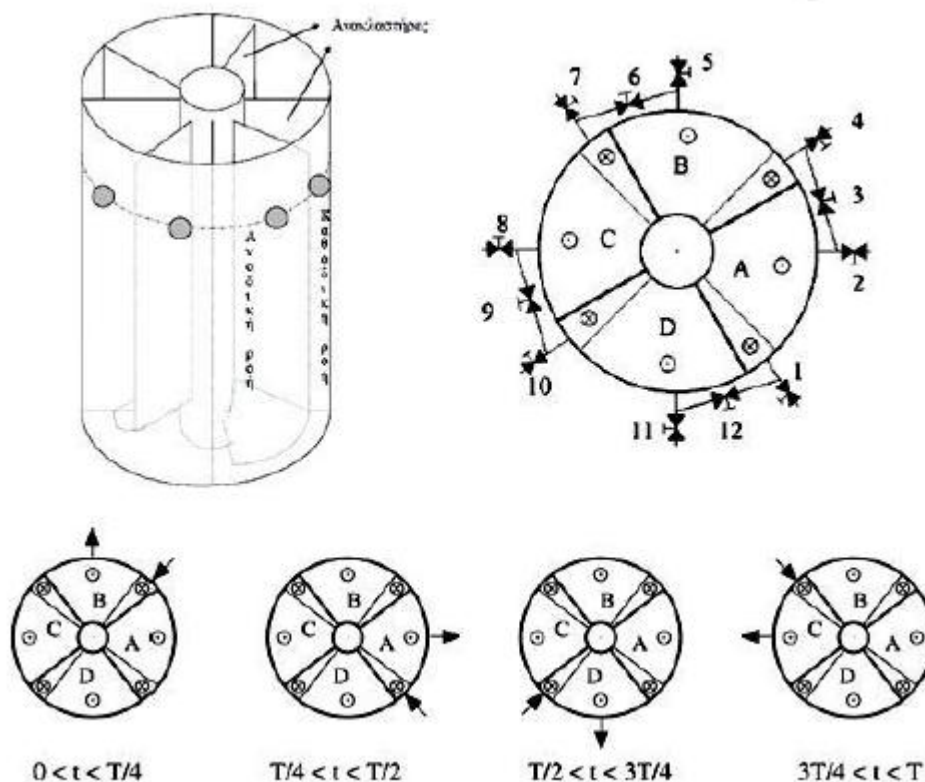
- Χαρακτηρίζεται από απλό σχεδιασμό και φθηνή κατασκευή.
- Δεν απαιτείται ιδιαίτερη κατασκευή για διαχωρισμό βιοαερίου -στερεών -υγρού.
- Η εναλλασσόμενη ανοδική και καθοδική ροή ελαχιστοποιεί την έκπλυση της βιομάζας.
- Μπορεί να λειτουργήσει για μεγάλα χρονικά διαστήματα, χωρίς να είναι απαραίτητη η αφαίρεση περίσσειας λάσπης.
- Είναι σταθερός σε διαταραχές της οργανικής ή της υδραυλικής φόρτισης.

Τα μειονεκτήματα του ABR είναι ότι:

- Είναι κατάλληλος μόνο για την χώνευση αποβλήτων με μικρή συγκέντρωση στερεών.
- Η κατακράτηση βιομάζας εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά καθίζησης.
- Ο χρόνος παραμονής στερεών εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής.²⁰

5 Περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Periodic Anaerobic Baffled Reactor, PABR)

Ο αντιδραστήρας PABR αποτελείται ένα ακόμα τύπο ταχύρρυθμου αντιδραστήρα και αναπτύχθηκε από τους Γεράσιμο Λυμπεράτο και Ιωάννη Σκιαδά στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος (Παν/μο Πατρών, Τμ. Χημικών Μηχανικών). Αποτελείται από δύο ομόκεντρους κυλίνδρους με τον ενδιάμεσο χώρο μοιρασμένο σε τέσσερα διαμερίσματα (compartments) με κατακόρυφα χωρίσματα, τα οποία επικοινωνούν μεταξύ τους στο κάτω τμήμα και στο άνω τμήμα μέσω των σωληνώσεων. Η διάταξή του μοιάζει με αυτή του ABR, μόνο που τα διαμερίσματα βρίσκονται σε κυκλική διάταξη. Κάθε διαμέρισμα, όπως και στον αντιδραστήρα τύπου ABR, αποτελείται από δύο τμήματα: το τμήμα καθοδικής ροής (down flow section) και το τμήμα ανοδικής ροής (up flow section). Η τροφοδοσία εισέρχεται στο εκάστοτε διαμέρισμα μέσω μιας οπής στο πάνω μέρος του καθοδικού τμήματος, ανέρχεται στο ανοδικό τμήμα, εξέρχεται αυτού, και στη συνέχεια εισέρχεται στο επόμενο διαμέρισμα με τη βοήθεια εξωτερικών σωληνώσεων. Τέλος, εξέρχεται του αντιδραστήρα από το ανοδικό τμήμα του διαμερίσματος από όπου γίνεται η απορροή (effluent). Η ροή μεταξύ των διαμερισμάτων πραγματοποιείται σύμφωνα με τη φορά των δεικτών του ρολογιού. Έτσι λόγω της κυκλικής κατασκευής των διαμερισμάτων όλα τα διαμερίσματα μπορούν να γίνουν είτε είσοδος είτε έξοδος του αντιδραστήρα. Αυτή η δυνατότητα εναλλαγής της τροφοδοσίας αποτελεί το κύριο πλεονέκτημα του PABR.



Εικόνα 5.1 Διάταξη ενός αντιδραστήρα PABR. Πάνω αριστερά, σε τρισδιάστατο σχήμα, αναλύεται το ανοδικό και καθοδικό τμήμα του αντιδραστήρα. Πάνω δεξιά, ο αντιδραστήρας με τις βάνες και τα διαμερίσματά του αριθμημένα. Κάτω, η περιοδική αλλαγή των διαμερισμάτων τροφοδοσίας και απορροής

Χαρακτηριστικό του αντιδραστήρα αυτού είναι η κυκλική εναλλαγή (σύμφωνα με τη φορά των δεικτών του ρολογιού) των διαμερισμάτων που τροφοδοτούνται. Η εναλλαγή αυτή πραγματοποιείται με τη βοήθεια ηλεκτροβανών (switching valves), οι οποίες είναι τοποθετημένες κατάλληλα στο σύστημα των εξωτερικών σωληνώσεων. Εκτρέποντας κατάλληλα τη ροή, οι βάνες ελέγχουν εάν το ρευστό που εξέρχεται από το τμήμα ανοδικής ροής ενός διαμερίσματος θα μεταφερθεί στο επόμενο διαμέρισμα ή θα αποτελέσει απορροή. Αντίστοιχα οι βάνες ελέγχουν εάν το καθοδικό μέρος ενός διαμερίσματος θα τροφοδοτηθεί με την απορροή του προηγούμενου ή από καινούργια τροφοδοσία.

Η συχνότητα εναλλαγής της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα αποτελεί μία από τις κύριες παραμέτρους της λειτουργίας του αντιδραστήρα. Στην ακραία περίπτωση όπου η συχνότητα εναλλαγής είναι μηδέν, ο αντιδραστήρας συμπεριφέρεται σαν αντιδραστήρας ABR, ενώ όταν η συχνότητα εναλλαγής τείνει στο άπειρο, η λειτουργία του αντιδραστήρα προσομοιάζει τη λειτουργία ενός αντιδραστήρα UASB. Ρυθμίζοντας έτσι την συχνότητα εναλλαγής της τροφοδοσίας σε μία ενδιάμεση τιμή, ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε μια κατάσταση «ενδιάμεση» (“something between”) των δύο ακραίων καταστάσεων, γεγονός που του προσδίδει το πλεονέκτημα της ευελιξίας.^{21,22}

6 Αναλυτικές Μέθοδοι

6.1 Μέτρηση pH

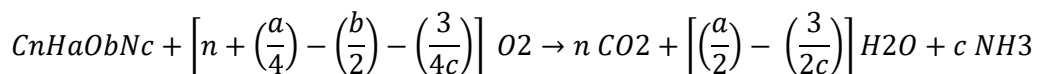
Η μέτρηση του pH γίνεται με την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου, φορητού, βαθμονομημένου, ηλεκτρονικού pH-μέτρου μέσα σε δείγμα όγκου 10-20 ml.

6.2 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

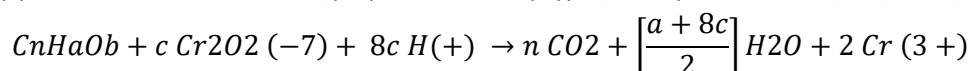
Ο προσδιορισμός των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο, που περιγράφεται στο βιβλίο 'Standard Methods for the examination of water and wastewater'. Ολικά αιωρούμενα στερεά (ΟΑΣ) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα καλώς αναμεμιγμένου δείγματος διηθείται σε προζυγισμένο ηθμό ινών υάλου. Το υλικό που κατακρατείται στον ηθμό ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 103–105°C. Η αύξηση του βάρους του ηθμού αντιπροσωπεύει τα ολικά αιωρούμενα στερεά. Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (ΠΑΣ) αποτελούν το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών, το οποίο εξαερώνεται στους 550°C. Για τον προσδιορισμό τους, ο ηθμός στον οποίο έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά πυρακτώνεται, μέχρι σταθερού βάρους σε πυραντήριο στους 550°C. Η μείωση του βάρους του ηθμού αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά.²³

6.3 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (ΧΑΟ) (Chemical Oxygen Demand, COD)

Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD) χρησιμοποιείται για την μέτρηση της οργανικής ισχύος των και αντιστοιχεί στη συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι οργανικές ενώσεις εκτός κάποιων εξαιρέσεων, μπορούν να οξειδωθούν με τη δράση κάποιου ισχυρού οξειδωτικού μέσου σε όξινο περιβάλλον. Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος (με την προϋπόθεση ότι δεν περιέχει 2 g Cl⁻/l) γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου (K₂Cr₂O₇) με θέρμανση στους 141-143 °C και σε ισχυρά όξινες συνθήκες (παρουσία H⁺). Ως καταλύτης, για την οξείδωση των πτητικών αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιείται θειικός άργυρος (AgSO₄). Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται γενικά από την εξίσωση:



$$\text{όπου } c = \left(\frac{2}{3}\right)n + \left(\frac{1}{6}\right)n - \left(\frac{1}{3}\right)b$$

Ο προσδιορισμός του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (διαλυτό ΧΑΟ) (Dissolved Chemical Oxygen Demand, dCOD) γίνεται με τη μέθοδο κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση στα 600 nm σε ηλεκτρονικό φωτόμετρο (τύπου Hach DR/2010), όπως περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”. Να σημειωθεί ότι η επαναρροή είναι απαραίτητη εξαιτίας της ύπαρξης πτητικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες κάτω από τις συνθήκες θέρμανσης μπορούν να διαφύγουν. Η μέθοδος βασίζεται στην φωτομέτρηση των ιόντων Cr^{3+} , τα οποία προκύπτουν έπειτα από την οξείδωση του οργανικού υλικού από το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και προφανώς όσο περισσότερο διχρωμικό κάλιο έχει αντιδράσει τόσο μεγαλύτερη η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά την φωτομέτρηση. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού ΧΑΟ γίνεται με την αναγωγή της απορρόφησης σε συγκέντρωση, με τη βοήθεια “πρότυπης καμπύλης” βαθμονόμησης. Η καμπύλη αυτή προκύπτει με τη φωτομέτρηση πρότυπων δειγμάτων γνωστού διαλυτού ΧΑΟ.

Το δείγμα προστίθεται στο φιαλίδιο το οποίο περιέχει 1,2 ml διαλύματος διχρωμικού καλίου και 2,8 ml καταλύτη. Το διάλυμα διχρωμικού καλίου περιέχει θειικό οξύ (H_2SO_4) και θειικό υδράργυρο (HgSO_4) και το διάλυμα καταλύτη περιέχει θειικό οξύ και χλωριούχο άργυρο (AgCl). Ο θειικός υδράργυρος προστίθεται στο φιαλίδιο ώστε να προστατέψει τα ιόντα αργύρου, επομένως και την απόδοση του καταλύτη, από ιόντα χλωρίου, βρωμίου και ιωδίου που μπορεί να βρίσκονται στα απόβλητα, δημιουργώντας με τα άνωθι ιόντα ίζημα. Το φιαλίδιο εν συνεχεία ανακινείται έως ότου το μείγμα γίνει ομοιογενές και στη συνέχεια τοποθετείται σε θερμοαντιδραστήρα για θέρμανση (HACH Lange L200) για 120 λεπτά. Στη συνέχεια, όταν τα δείγματα έχουν αποκτήσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, πραγματοποιείται φωτομέτρηση στα 600 nm με τη χρήση αυτόματου φωτόμετρου ²³

6.4 Μέτρηση παροχής βιοαερίου

Η μέτρηση της παροχής βιοαερίου ήταν συνεχής. Αυτό επιτυγχάνεται με το σύστημα καταγραφής της παροχής βιοαερίου, το οποίο αποτελείται από ένα υάλινο σωλήνα σχήματος “U”. Από τη μία πλευρά του σωλήνα γίνεται η εισροή του βιοαερίου με αποτέλεσμα τον εκτοπισμό του ορυκτελαίου προς την άλλη πλευρά, στην οποία είναι τοποθετημένος κατάλληλος πλωτήρας. Μόλις το ορυκτέλαιο εκτοπίσει το πλωτήρα, γίνεται καταγραφή της εκτόπισης και ανοίγει η ηλεκτροβαλβίδα για την εκτόνωση του βιοαερίου. Το σύστημα πρέπει να είναι βαθμονομημένο, έτσι ώστε σύμφωνα με τον αριθμό των εκτοπίσεων να μπορεί να υπολογιστεί ο όγκος που διέφυγε από την βαλβίδα εκτόνωσης.

6.5 Μέτρηση πτητικών λιπαρών οξέων (ΠΛΟ ή Volatile Fatty Acids, VFAs)

Η μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων (ΠΛΟ ή Volatile Fatty Acids, VFAs) της παρούσας εργασίας, γίνεται σε αέριο χρωματογράφο της εταιρίας Shimadzu. Η στήλη διαχωρισμού

είναι τριχοειδής (Agilent FFAP, μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0.53 mm και φιλμ 1 μm) και ο ανιχνευτής είναι φλόγας ιονισμού, όπου η φλόγα εξασφαλίζεται από την καύση υδρογόνου με παροχή αέρα (αέρια υψηλής καθαρότητας). Το φέρον αέριο είναι ήλιο (επίσης υψηλής καθαρότητας), το οποίο προωθεί το δείγμα στη στήλη με ροή 15 ml ανά λεπτό. Τα διηθημένα δείγματα, οξυνίζονται με προσθήκη διαλύματος θειικού οξέος (1 ml δείγματος + 30 ml H₂SO₄, 20 % κατά όγκο). Στη συνέχεια 10 ml οξυνισμένου δείγματος και αφού έχουν απομακρυνθεί με διήθηση τα αδιάλυτα σχηματιζόμενα θειικά ιζήματα, εγχέονται με μικροσύριγγα στον θερμαινόμενο θάλαμο του χρωματογράφου, θερμοκρασίας 175°C. Για την ανάλυση των πτητικών λιπαρών οξέων χρησιμοποιείται θερμοκρασιακό πρόγραμμα στην στήλη (διάρκειας 11 λεπτών περίπου), στο οποίο αρχικά η θερμοκρασία της στήλης είναι στους 105°C, αυξάνεται σταδιακά με ρυθμό 15°C ανά λεπτό μέχρι τους 165°C, και στη συνέχεια με ρυθμό 20°C ανά λεπτό μέχρι τους 235°C και εκεί παραμένει σταθερή για 3 λεπτά. Η θερμοκρασία στον ανιχνευτή είναι σταθερή συνεχώς στους 225°C. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των οξέων γίνεται με την βοήθεια “πρότυπων καμπυλών”, που έχουν προκύψει από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα οξέων πολύ υψηλής καθαρότητας, για διάφορες αραιώσεις.²³

6.6 Προσδιορισμός των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (ΟΑΣ) (Total Suspended Solids, TSS)

Ο προσδιορισμός των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών ακολουθεί την διαδικασία που περιγράφεται στα Standard Methods. Λαμβάνεται δείγμα από τον αντιδραστήρα όγκου 10 ml, το οποίο διηθείται υπό κενό, με τη χρήση κατάλληλης διάταξης, μέσω προζυγισμένου φίλτρου Macherey-Nagel GF-1 διαμέτρου 0,55mm. Το φίλτρο στη συνέχεια τοποθετείται σε φούρνο θερμοκρασίας 105°C για 24 ώρες. Έπειτα, το φίλτρο τοποθετείται σε ξηραντήρα έως ότου έρθει σε θερμική ισορροπία με τον περιβάλλοντα αέρα χωρίς να συσσωρεύει υγρασία. Το φίλτρο κατόπιν ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό τεσσάρων ψηφίων. Η ποσότητα των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$TSS = \frac{(g \text{ πριν την διήθηση} - g \text{ μετά την απομέκρυνση υγρασίας}) * 100ml/l}{ml \text{ δείγματος}}$$

Τα ΟΑΣ αποτελούν μια εκτίμηση για τα συνολικά στερεά που βρίσκονται στην υγρή φάση ενός αναερόβιου αντιδραστήρα.

6.7 Προσδιορισμός των Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (ΠΑΣ) (Volatile Suspended Solids, VSS)

Ο προσδιορισμός των Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών ακολουθεί την διαδικασία που περιγράφεται στα Standard Methods. Το φίλτρο που προκύπτει από την διαδικασία προσδιορισμού των Ολικών Αιωρούμενων Στερεών τοποθετείται σε φούρνο θερμοκρασίας 550°C για τουλάχιστον 30 λεπτά. Έπειτα, το φίλτρο τοποθετείται σε ξηραντήρα έως ότου

έρθει σε θερμική ισορροπία με τον περιβάλλοντα αέρα χωρίς να συσσωρεύει υγρασία. Το φίλτρο κατόπιν ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό τεσσάρων ψηφίων. Η ποσότητα των Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$VSS = \frac{(g \text{ πριν το φούρνο} - g \text{ μετά το φούρνο}) * 100ml/l}{ml \text{ δείγματος}}$$

Τα ΠΑΣ αποτελούν στην ουσία τα οργανικά στερεά που βρίσκονται στην υγρή φάση ενός αναερόβιου χωνευτήρα και επομένως μια πολύ καλή εκτίμηση της βιομάζας.

7 Πειραματική Διάταξη

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας PABR τεσσάρων διαμερισμάτων, ενεργού όγκου 15 L. Ο όγκος της αέριας φάσης ήταν 2 L. Ο αντιδραστήρας ήταν κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα. Οι εξωτερικές σωληνώσεις αποτελούνταν από τμήματα σκληρού PVC (½"), συνδεδεμένες με ηλεκτροκίνητες βαλβίδες. Ο χειρισμός των βαλβίδων γινόταν μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή στον οποίο είχε ενσωματωθεί ειδική κάρτα επικοινωνίας. Το πρόγραμμα χειρισμού έδινε τη δυνατότητα της ρύθμισης της περιόδου λειτουργίας του αντιδραστήρα και του τρόπου εναλλαγής των βαλβίδων.

Στηριγμένα στο καπάκι του αντιδραστήρα και 10cm κάτω από την επιφάνεια του υγρού στο εσωτερικό κάθε διαμερίσματος ήταν τοποθετημένες οι σωληνώσεις δειγματοληψίας. Επίσης στο καπάκι του αντιδραστήρα βρίσκονταν δύο έξοδοι βιοαερίου διαμέσου των οποίων το παραγόμενο βιοαέριο της διεργασίας διοχετευόταν στο σύστημα μέτρησης παροχής βιοαερίου. Η παροχή της τροφοδοσίας του χωνευτήρα περιελάμβανε βαθμονομημένη περισταλτική αντλία συνδεδεμένη με χρονοδιακόπτη, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η καθορισμένη τροφοδότηση του συστήματος. Ο αντιδραστήρας ήταν τοποθετημένος σε λουτρό σταθερής θερμοκρασίας 35°C εξασφαλίζοντας έτσι μεσόφιλες συνθήκες.



Εικόνα 7.1 Πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα PABR (1). Στην άνωθι εικόνα διακρίνονται οι ηλεκτρονικές βάνες, (2) η συνδεσμολογία τους, (3) θερμοστάτης και το υδατόλουτρο (4) που περιβάλλει τον αντιδραστήρα

Για την εναλλαγή της τροφοδοσίας των διαμερισμάτων, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά δώδεκα (12) ηλεκτροκίνητες σφαιρικές βάνες. Οι βάνες αυτές είχαν δύο λειτουργίες: Χειροκίνητη (Manual) και Αυτόματη (Auto). Ο χειρισμός αυτών των βανών γινόταν στη θέση αυτο και πραγματοποιούνταν με τη χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή. Ο υπολογιστής, στον οποίο έχει ενσωματωθεί ειδική κάρτα επικοινωνίας, μέσω ενός προγράμματος χειρισμού, ήλεγχε τις βάνες και επομένως καθιστούσε δυνατό τον έλεγχο της περιόδου εναλλαγής της

τροφοδοσίας (T-switch) αλλά και τον τρόπο εναλλαγής της τροφοδοσίας (σύμφωνα με τη φορά των δεικτών του ρολογιού, αντίθετα με τη φορά των δεικτών του ρολογιού, ή αντιδιαμετρικά. Στο παρόν πείραμα η εναλλαγή πραγματοποιήθηκε με τη φορά των δεικτών του ρολογιού).

Η τροφοδοσία διατηρούνταν, λόγω της φύσης του υλικού, σε ένα τροποποιημένο καταψύκτη για την αποφυγή ανάπτυξης μικροοργανισμών στο υλικό τροφοδοσίας.

Κατά την παραγωγή υδρογόνου από βρεφική τροφή ο αντιδραστήρας λειτούργησε ως περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (Periodic Anaerobic Baffled Reactor, PABR) με περίοδο εναλλαγής της τροφοδοσίας $T_{\text{switch}} = 6$ ώρες και υδραυλικό χρόνο παραμονής HRT = 12 ώρες.

Για την παραγωγή υδρογόνου από μελάσα έγινε εγκατάσταση σταθερών σωληνώσεων στον αντιδραστήρα και ορίστηκε υδραυλικός χρόνος παραμονής HRT = 12 ώρες. Η εγκατάσταση των σταθερών σωληνώσεων φαίνεται στην εικόνα 7.2.



Εικόνα 7.2 Εγκατάσταση σταθερών σωληνώσεων στον αντιδραστήρα PABR

8 Παραγωγή υδρογόνου από βρεφική τροφή

8.1 Βρεφική τροφή

Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα αποτελούνταν από το μείγμα τροφοδοσίας (παιδική κρέμα) που περιγράφηκε παραπάνω, από μείγμα θρεπτικών συστατικών και ιχνοστοιχείων και από άλας όξινου φωσφορικού αμμωνίου ((NH₄)₂HPO₄) με συγκέντρωση 10g παιδικής κρέμας/L τροφοδοσίας, (7ml/10g)*10g παιδικής κρέμας/L τροφοδοσίας = 7 ml διαλύματος θρεπτικών/L τροφοδοσίας και 10 g (NH₄)₂HPO₄/L τροφοδοσίας αντίστοιχα. Η προσθήκη άλατος φωσφορικού αμμωνίου αποτελούσε την πηγή αζώτου και φωσφόρου στο διάλυμα αλλά αποσκοπούσε και στην δημιουργία ρυθμιστικού διαλύματος (buffer) για την ρύθμιση του pH του αντιδραστήρα και την αποφυγή αστοχίας του. Η σύσταση του διαλύματος θρεπτικών παρουσιάζεται στο πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1 Σύσταση του διαλύματος ιχνοστοιχείων (Stamatelatos 2003)

Συστατικό	Συγκέντρωση (mg/L)
CaCl ₂ ·2H ₂ O	22,500
NH ₄ Cl	35,900
MgCl ₂ ·6H ₂ O	16,200
KCl	117
MnCl ₂ ·4H ₂ O	1,800
CoCl ₂ ·6H ₂ O	2,700
H ₃ BO ₃	513
CuCl ₂ ·2H ₂ O	243
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	230
ZnCl ₂	189
NiCl ₂ ·6H ₂ O	200
H ₂ WO ₄	10
FeSO ₄	700

Η βρεφική τροφή περιείχε τα εξής συστατικά:

Αλεύρι σίτου (20,3%), Σακχαρόζη (15,8%), Πλήρες γάλα σε σκόνη (15,2%), Άμυλο αραβοσίτου, Αποβουτυρωμένο γάλα σε σκόνη (11,4%), Ορρός γάλακτος σε σκόνη, Φρουκτο-ολισακχαρίτες, Ανθρακικό Ασβέστιο, Βιταμίνες (L-ασκορβικό νάτριο, DL-α-οξική τοκοφερόλη, νικοτιαμίδιο, D-παντοθενικό ασβέστιο, ριβοφλαβίνη, υδροχλωρική θεαμίνη, ρετινόλη, φολικό οξύ, D-βιοτίνη, χοληκαλσιφερόλη, κυανοκαλαμίνη), Αρωματική ύλη, βανιλίνη, Φρουκτόζη, Μαλτοδεξτρίνη, Φουμαρικός σίδηρος, Γλυκόζη.

Η διατροφική αξία της βρεφικής τροφής ανά 100g σκόνης περιγράφεται στον πίνακα 8.2.

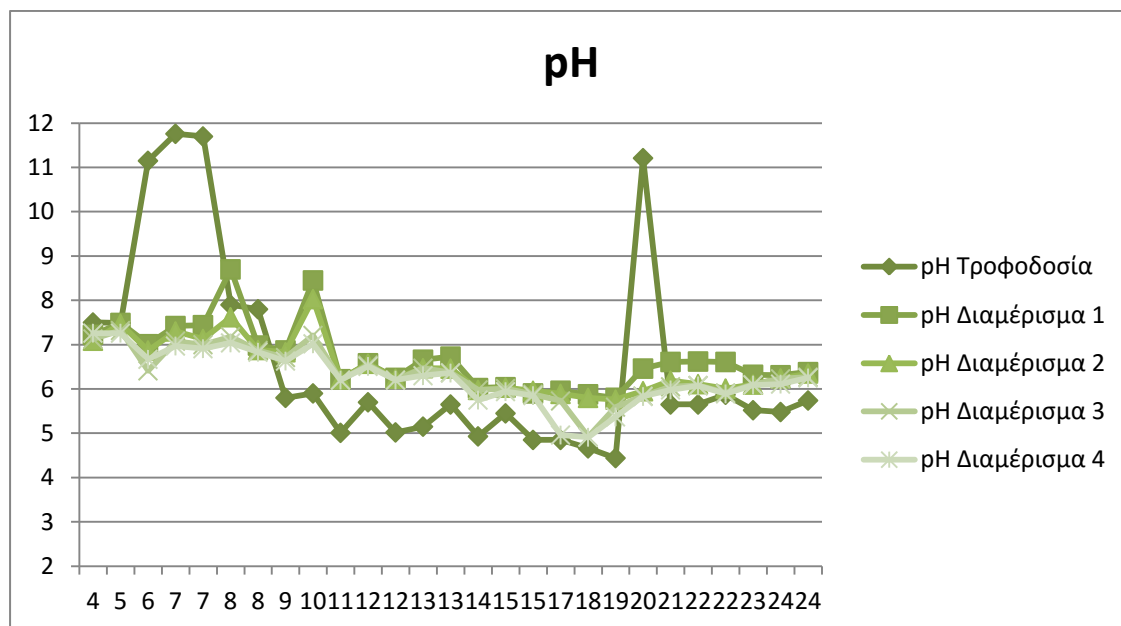
Σφάλμα! Χρησιμοποιήστε την καρτέλα "Κεντρική σελίδα", για να εφαρμόσετε το 0 στο κείμενο που θέλετε να εμφανίζεται εδώ.**8.2 Διατροφική αξία βρεφικής τροφής**

Στοιχείο	Διατροφική Σύμπτωση
Ενέργεια	1733 kJ/410 kcal
Λιπαρά	5,1 g
εκ των οποίων κορεσμένα	3,3 g
Εδώδιμες ίνες	78 g
Πρωτεΐνες	43 g
Αλάτι	1,8 g
Βιταμίνες	12 g
Βιταμίνη Α	0,32 g
Βιταμίνη D	461 μg
Βιταμίνη C	5,2 μg
Βιταμίνη B1	32 mg
Βιταμίνη B2	0,58 mg
Βιταμίνη B6	0,93 mg
Βιταμίνη B12	0,8 mg
Βιταμίνη E	0,8 mg
Φολικό οξύ	4,4 mg
Παντοθενικό οξύ	52 μg
Νιασίνη	2,3 mg
Βιοτίνη	3,1 mg
Μέταλλα	14 μg
Νάτριο	127 mg
Ασβέστιο	461 mg
Σίδηρος	7,6 mg
Κάλιο	299 mg
Μαγνήσιο	29,5 mg
Χαλκός	0,067 mg
Ψευδάργυρος	0,63 mg
Μαγγάνιο	0,14 mg
Ιώδιο	35,7 μg

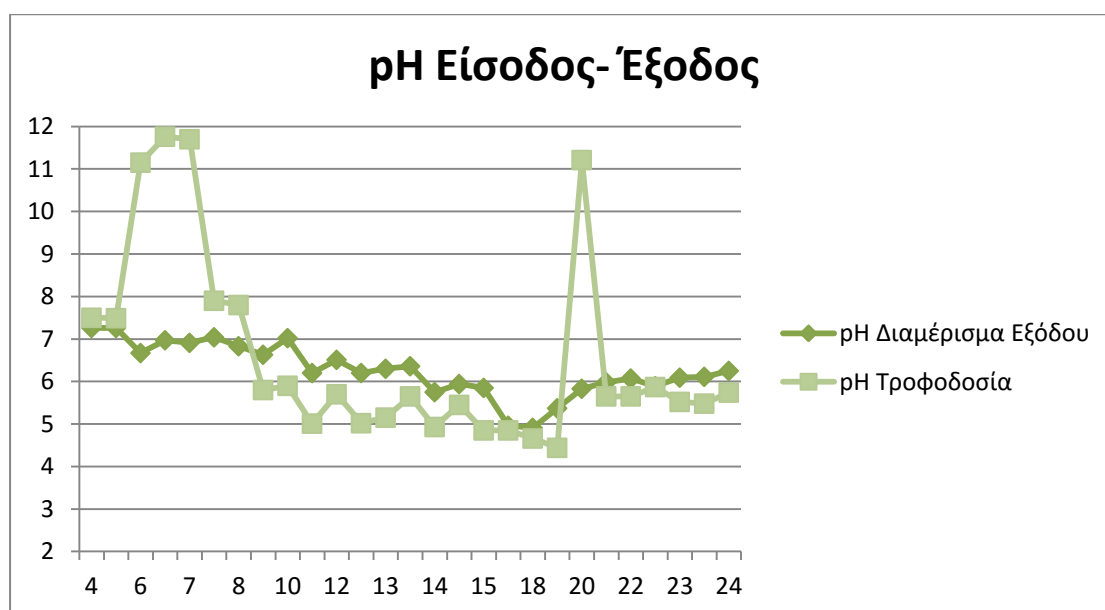
8.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Τα διαγράμματα 8.1 έως 8.12 παρουσιάζουν τη χρονική εξέλιξη των μετρούμενων παραμέτρων κατά τη διάρκεια του πειράματος.

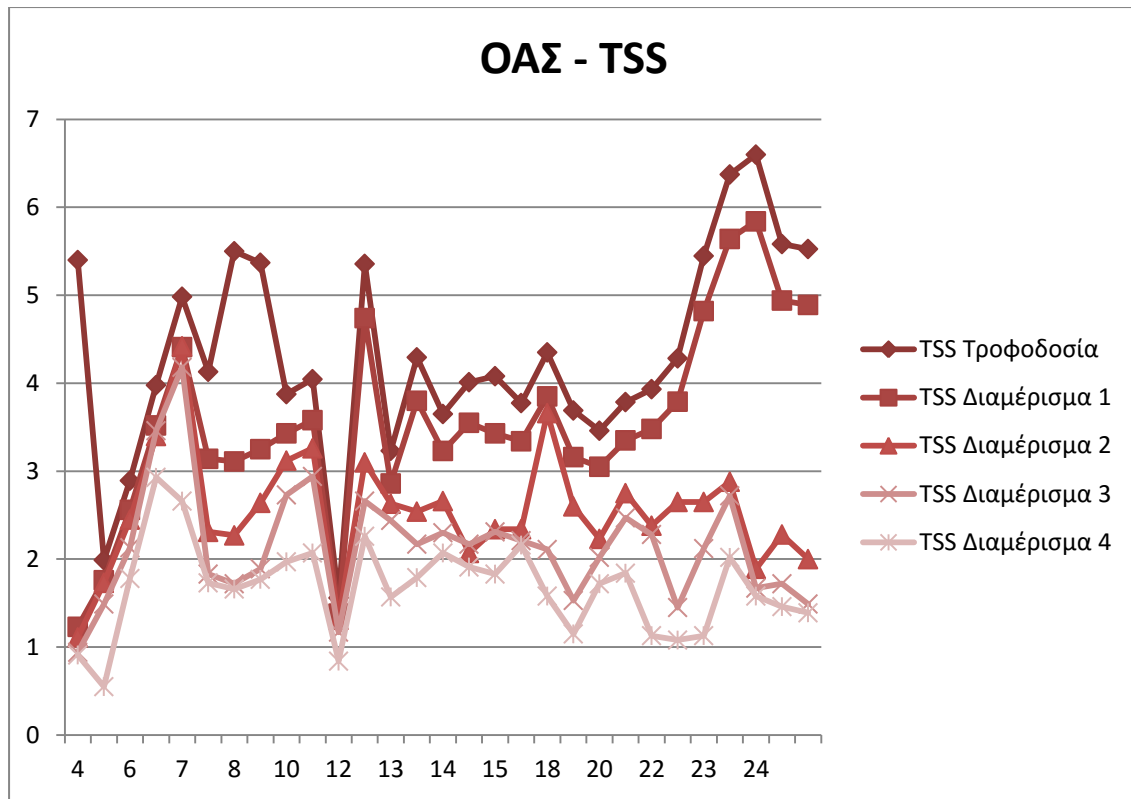
Διάγραμμα 8.1 Το προφίλ του pH του αντιδραστήρα παραγωγής υδρογόνου από βρεφικές τροφές κατά τη λειτουργία του



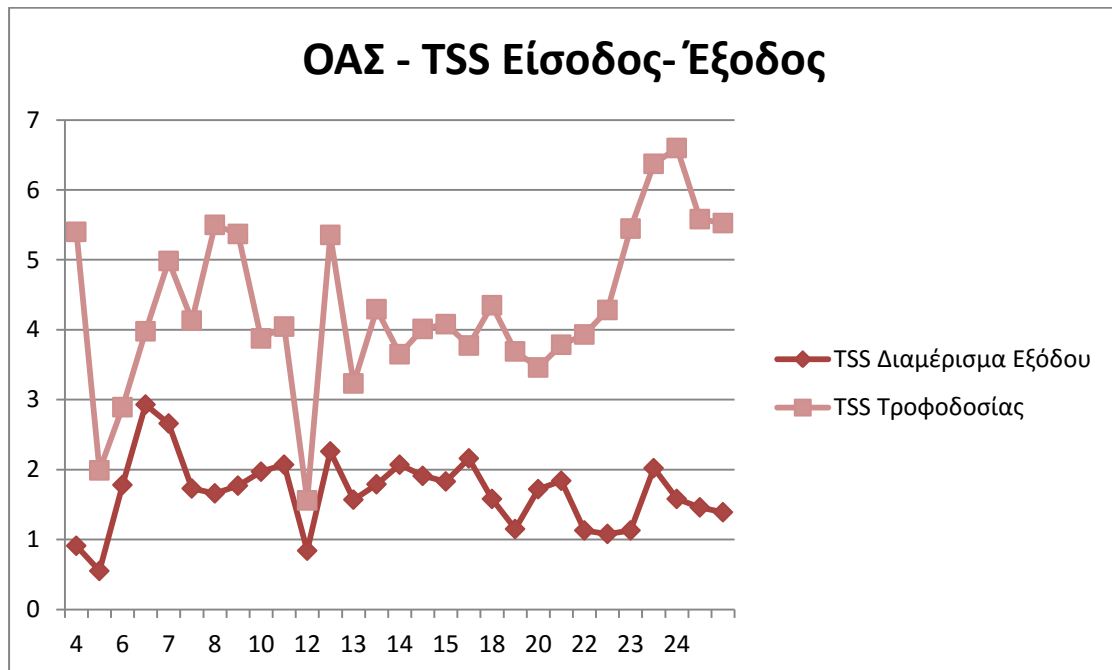
Διάγραμμα 8.2 Το προφίλ του pH του διαμερίσματος εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα παραγωγής υδρογόνου από βρεφικές τροφές



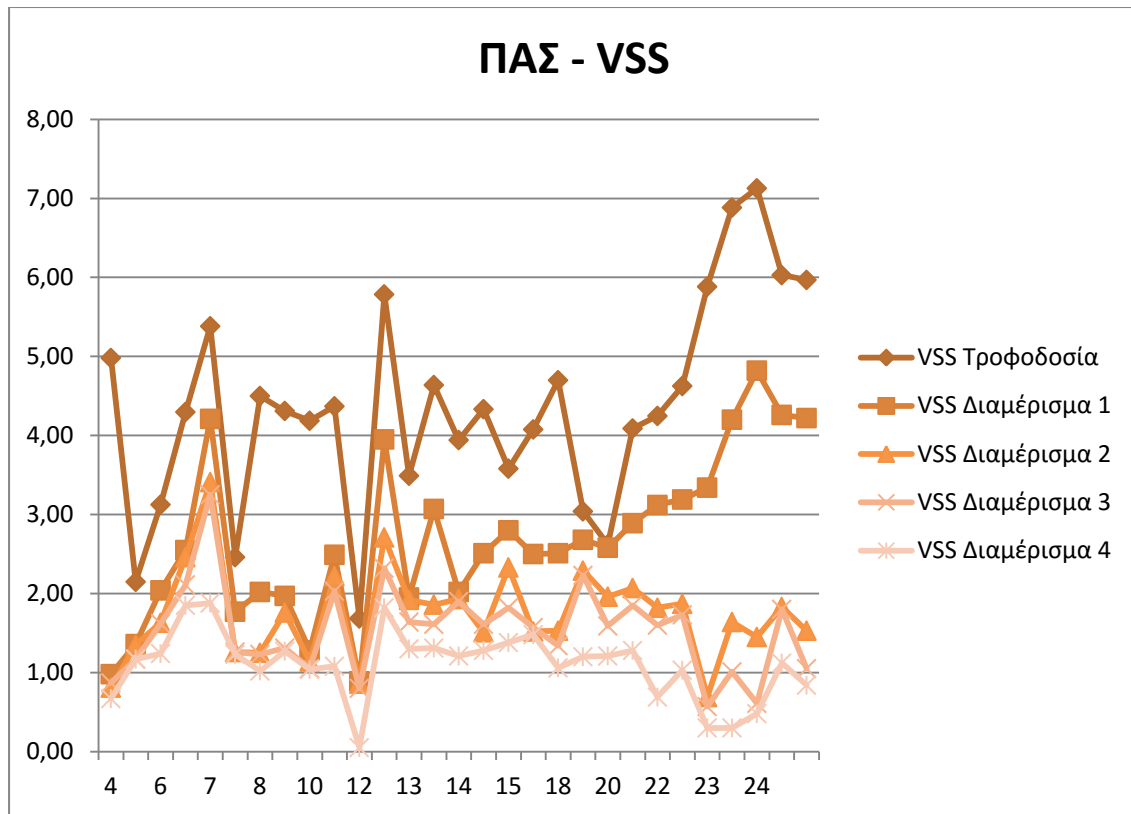
Διάγραμμα 8.3 Τα ολικά αιωρούμενα στερεά συναρτήσει του χρόνου



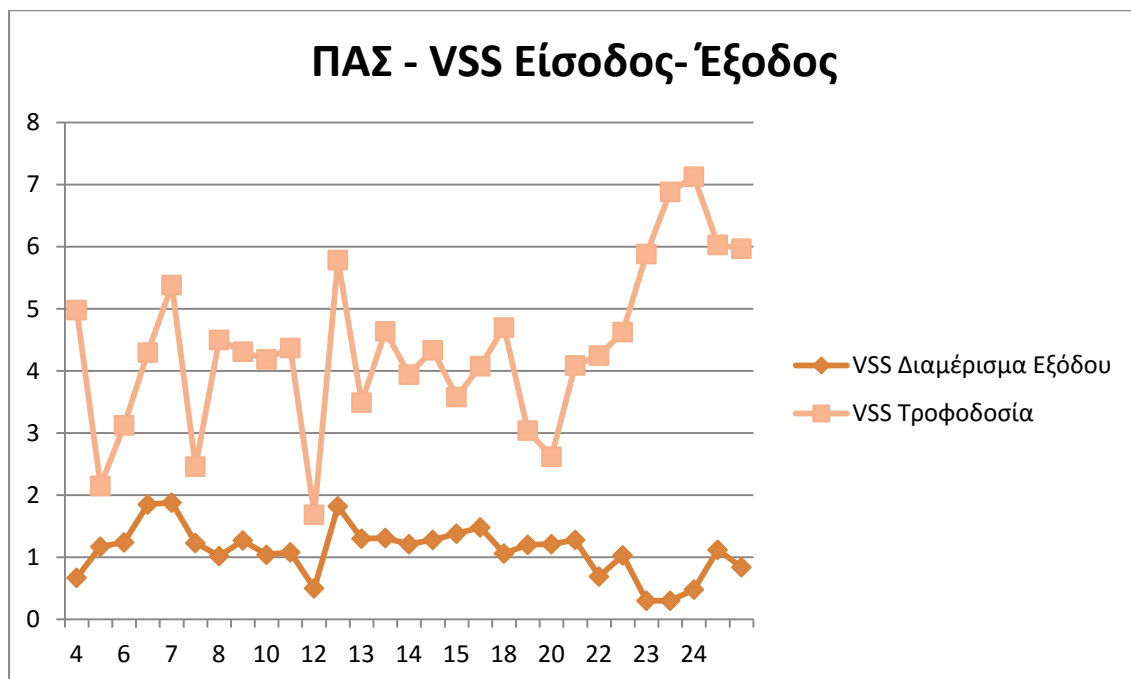
Διάγραμμα 8.4 Τα ολικά αιωρούμενα στερεά στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα συναρτήσει του χρόνου



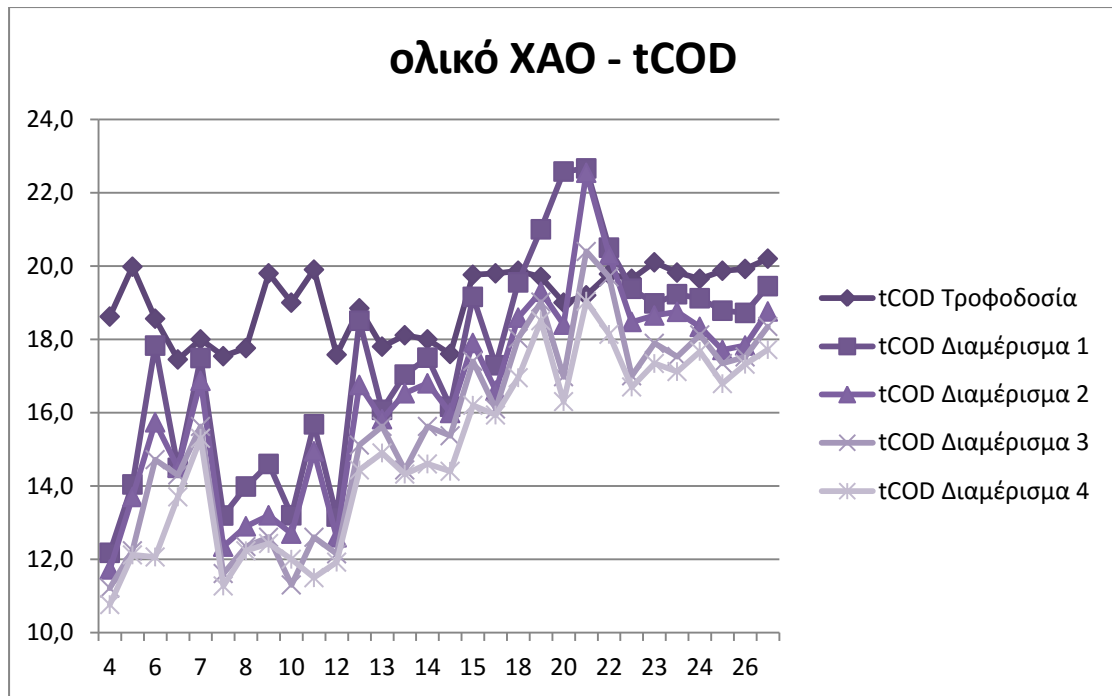
Διάγραμμα 8.5 Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά της συναρτήσεως του χρόνου



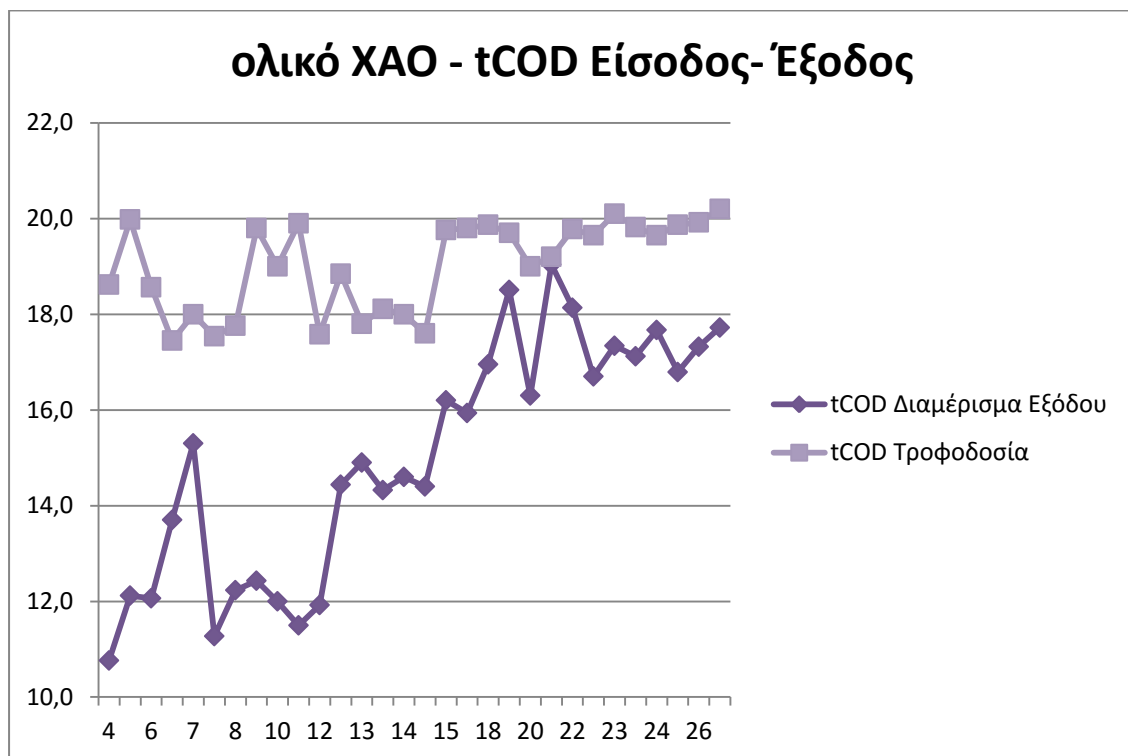
Διάγραμμα 8.6 Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά εισόδου και εξόδου συναρτήσεως του χρόνου



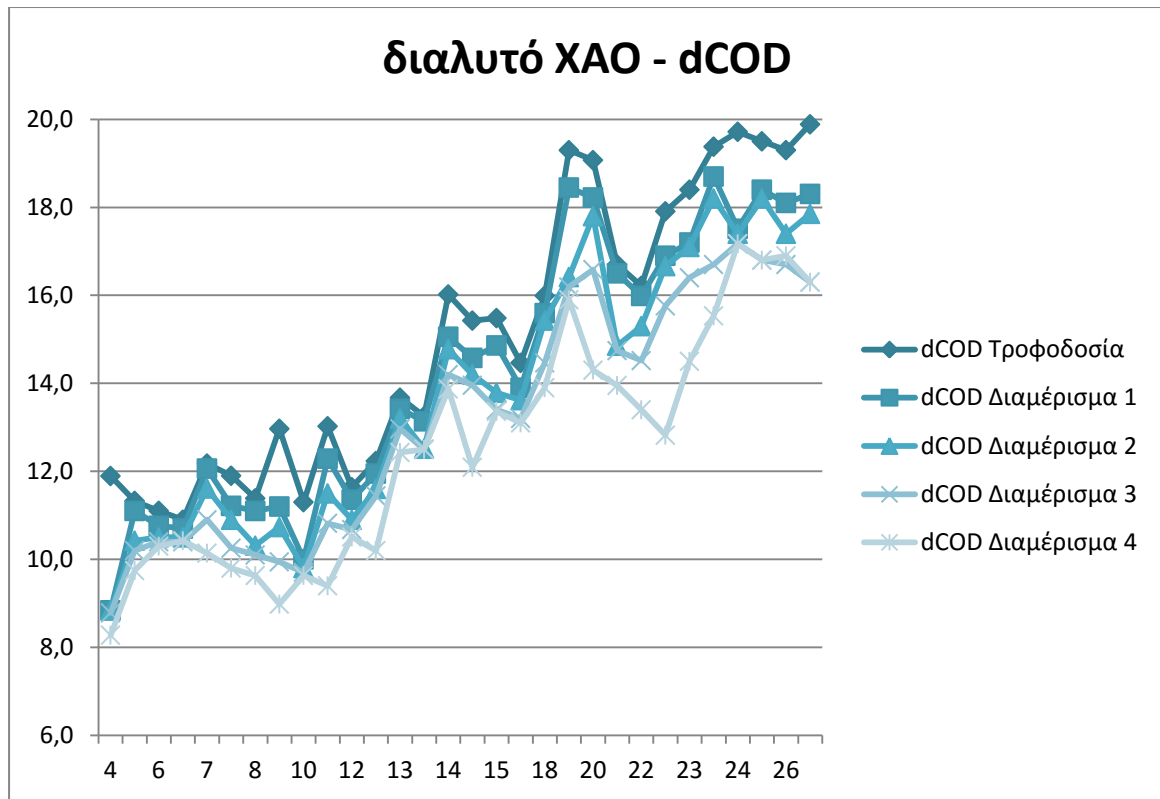
Διάγραμμα 8.7 Το ολικό ΧΑΟ της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο



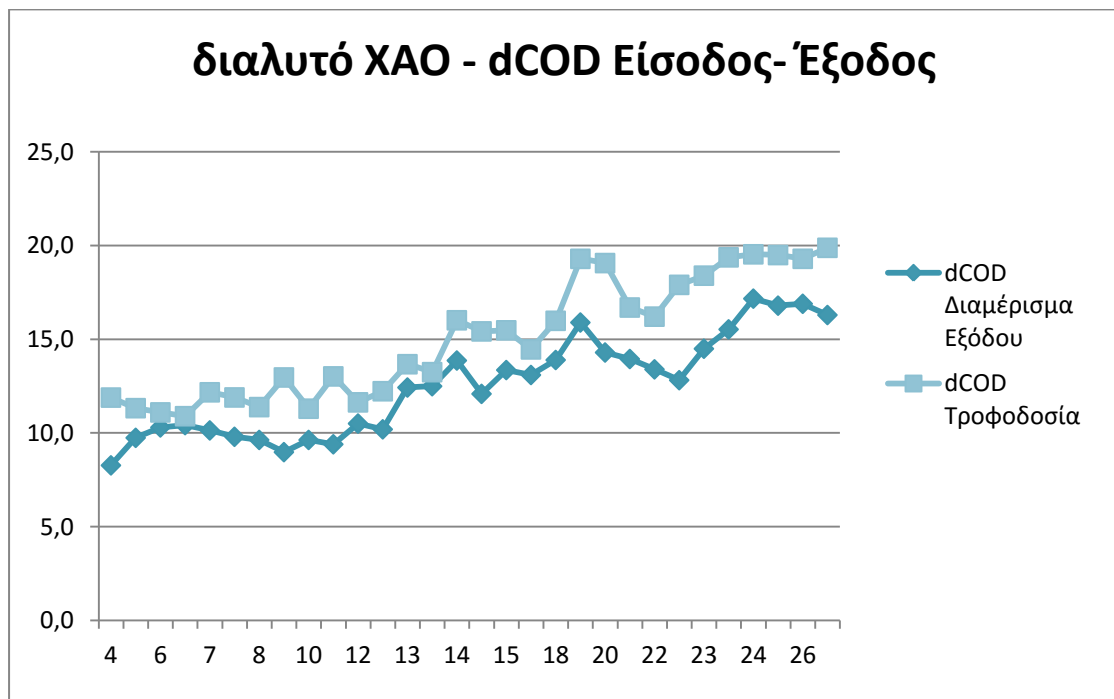
Διάγραμμα 8.8 Το ολικό ΧΑΟ στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα συναρτήσει με το χρόνο



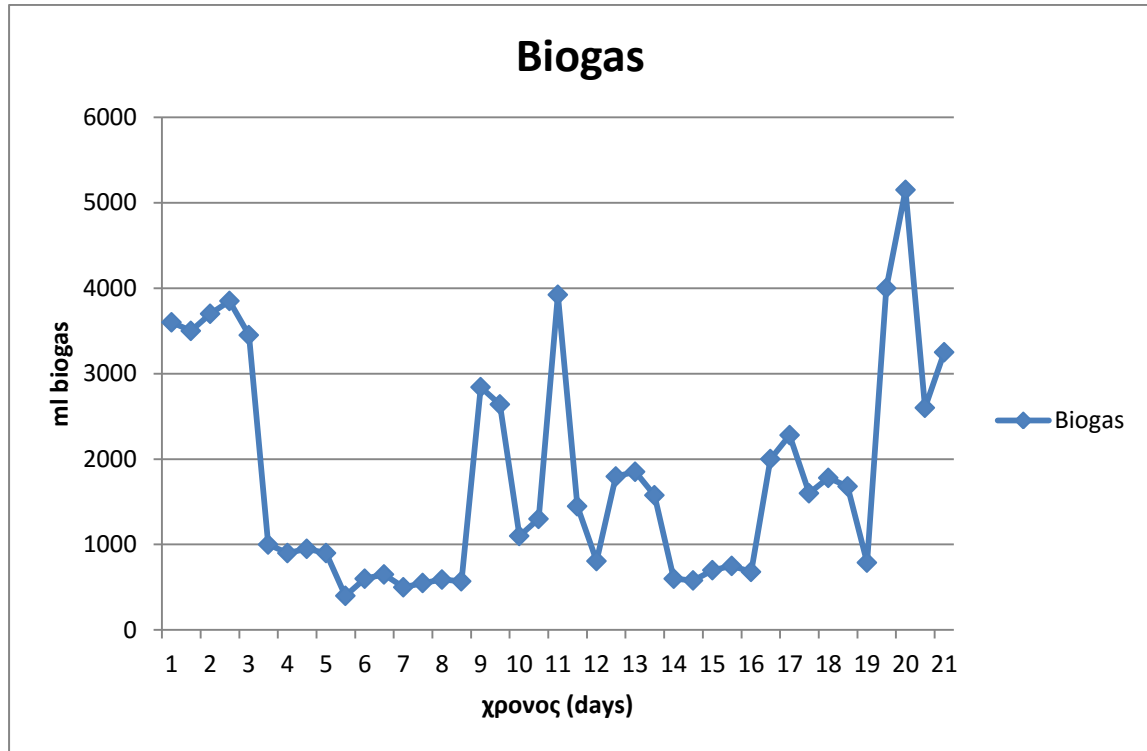
Διάγραμμα 8.9 Το διαλυτό ΧΑΟ της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο



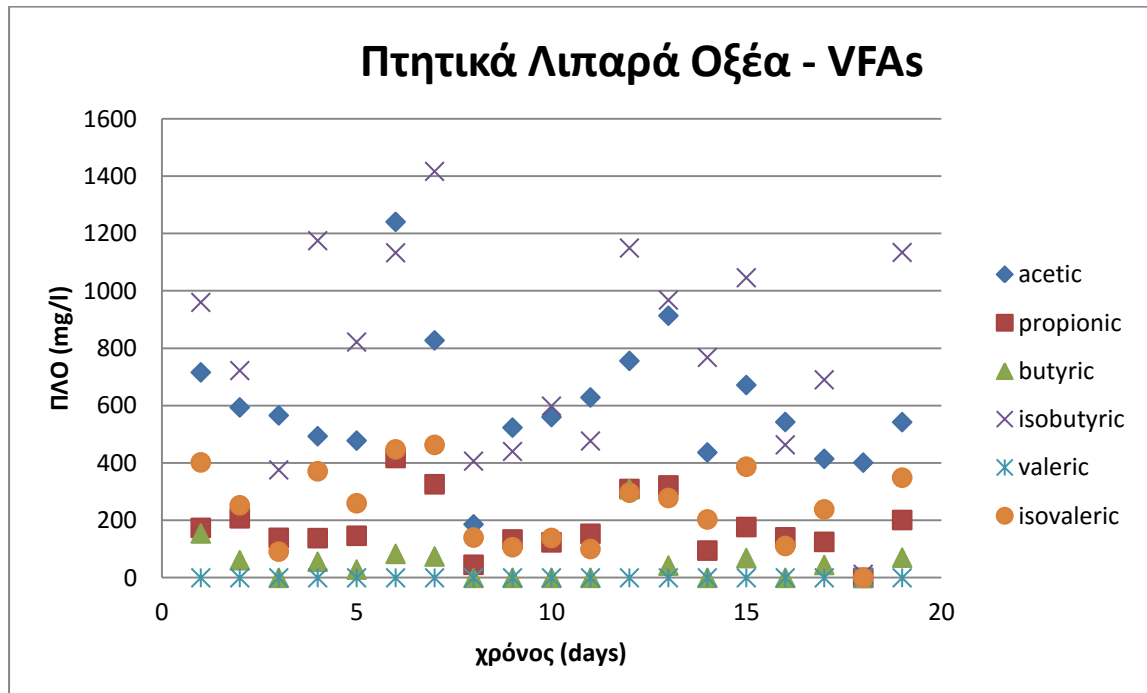
Διάγραμμα 8.10 Το διαλυτό ΧΑΟ εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα συναρτήσει με το χρόνο



Διάγραμμα 8.11 Ποσότητα παραγόμενου βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 8.12 Η μεταβολή των κυριότερων πτητικών λιπαρών οξέων στον αντιδραστήρα συναρτήσει του χρόνου



8.3 Ανάλυση αποτελεσμάτων

Παρατηρείται ότι η απόδοση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) είναι καλή, η απομάκρυνση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) κυμαίνεται στα βιβλιογραφικά δεδομένα, όμως η παραγωγή βιοαερίου δεν είναι ικανοποιητική και παράλληλα τα αιωρούμενα στερεά είναι αυξημένα.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις αναλύσεις για τη σύσταση του βιοαερίου. Στην πρώτη ανιχνεύτηκε υδρογόνο σε ποσοστό 20-30%, ενώ στις επόμενες δύο 45%. Οι σχετικά μικρές αποδόσεις σε υδρογόνο θα μπορούσαν να αποδοθούν σε πιθανή κατανάλωσή του από μικροοργανισμούς χρήστες υδρογόνου που έχουν αναπτυχθεί μέσα στον αντιδραστήρα και χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως υπόστρωμα παράγοντας οξικό οξύ με βάση την αντίδραση:



Αναφορικά με τα ΠΑΣ (VSS), στην αρχή της λειτουργίας του αντιδραστήρα, όπως ήταν αναμενόμενο, παρουσιάζουν μια ελαφρά αύξηση, λόγω του σχηματισμού συσσωματωμάτων στον αντιδραστήρα και της ανάπτυξης της βιομάζας, ένα μέτρο της οποίας αποτελεί και η τιμή των ΠΑΣ (VSS). Στη συνέχεια η τιμή αυτή μειώνεται, πιθανότατα λόγω της σταδιακής απομάκρυνσης της νεοσυσταθείσας βιομάζας διάμεσου της απορρόφης. Μόλις η συσσωμάτωση της βιομάζας ολοκληρωθεί, και τα συσσωματώματα κροκιδωθούν και κατακαθίσουν στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα, η τιμή των ΠΑΣ αναμενόταν να σταθεροποιηθεί παρουσιάζοντας μικρές αυξομειώσεις, στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Ωστόσο παρουσιάστηκε πρόβλημα με τη συσσώρευση στερεών υπολειμμάτων στις σωληνώσεις, οι οποίες ήταν εύκαμπτες και σε συνδυασμό με τον μικρό υδραυλικό χρόνο παραμονής σχηματίστηκαν συσσωματώματα (granules).

Σχετικά με το pH, αρχικά παρατηρείται μια αυξητική τάση της τιμής του pH προς τις τιμές ουδέτερου pH, δηλαδή τις άριστες συνθήκες ανάπτυξης των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Παρόλο που στην αρχή η τιμή του pH ήταν χαμηλή, λόγω του χαμηλού pH της τροφοδοσίας και της μη προσαρμογής του αντιδραστήρα στην αλλαγή, στη συνέχεια, όταν η μικτή καλλιέργεια μεθανογόνων μικροοργανισμών άρχισε να προσαρμόζεται και να επηρεάζει το περιβάλλον του αντιδραστήρα, ανεβάζοντας την τιμή του pH κοντά στο 7. Η συνεχής προσθήκη τροφοδοσίας και τα μεταβολικά και ενδιάμεσα προϊόντα της μεταβολικής δραστηριότητας των μεθανογόνων μικροοργανισμών (πτητικά λιπαρά οξέα, διτανθρακικό οξύ, οξικό οξύ) κατέβαζε τη τιμή του pH. Πιθανότατα η μείωση αυτή να αντισταθμιζόταν από την προσθήκη προσθήκη $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ σε μικρές ποσότητες, ωστόσο δεν έγινε προκειμένου να μην λάβουν χώρα φαινόμενα παρεμπόδισης της χώνευσης από τα ιόντα αμμωνίου.

Τα αποτελέσματα αυτού του πειράματος οδήγησαν στην βελτίωση του συστήματος με την εγκατάσταση σταθερών σωληνώσεων στοχεύοντας στην καλύτερη ρεολογική

συμπεριφορά της τροφοδοσίας, η οποία εκ φύσεως εμπόδιζε στη λειτουργία του αντιδραστήρα.

9 Παραγωγή Υδρογόνου από μελάσα

9.1 Μελάσα

Η λέξη «μελάσα» πέρασε στα ελληνικά ως αντιδάνειο. Προέρχεται από την πορτογαλική λέξη *melaço*, που έχει ως ρίζα το λατινικό *mel*, που και αυτή με τη σειρά της ανάγεται στο ελληνικό «μέλι».

Η μελάσα είναι ένας παχύς χυμός, σαν σιρόπι, που παρασκευάζεται από την επεξεργασία ζαχαροκάλαμου. Ο βαθμός και ο τύπος της μελάσας εξαρτάται από την ωριμότητα των ζαχαροκάλαμων και την μέθοδο παραγωγής. Υπάρχουν διάφοροι τύποι μελάσας ονομάζονται *first molasses*, *second molasses*, *unsulphured molasses*, *sulphured molasses*, και *blackstrap molasses*. Εξάγεται από την διαδικασία της παραγωγής ζάχαρης από το ζαχαροκάλαμο, κατά την οποία τα θρεπτικά συστατικά του ζαχαροκάλαμου συγκεντρώνονται στη μελάσα.



Εικόνα 9.1 Μελάσα και ζαχαροκάλαμα

Στην πρωτογενή της μορφή, η καλή μελάσα από ζαχαροκάλαμο χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία για να δώσει χρώμα στην καστανή ζάχαρη (ποσοστό συμμετοχής 3,5%) και στη μαύρη ακατέργαστη ζάχαρη (ποσοστό συμμετοχής, περίπου 6,5 %). Μελάσα, όμως, περιέχει και το καστανό ρούμι, η σάλτσα μπάρμπεκίου, η σάλτσα γούστερ (Worcestershire).

Στην πρωτογενή της μορφή, η μελάσα χρησιμοποιείται για την παραγωγή ρούμι ή οινοπνεύματος. Η βρώσιμη μελάσα είναι ραφινάριση, για αυτό και η γεύση της είναι πολύ πιο φίνα από της ακατέργαστης. Χρησιμοποιείται ως γλυκαντική ουσία, αντί της ζάχαρης ή του μελιού, γιατί έχει πολύ πιο χαμηλό γλυκαιμικό δείκτη (55), σε σχέση με τη λευκή ζάχαρη (65) ή το μέλι (50-75).

Χρησιμοποιείται, επίσης, ως πρώτη ύλη για την παραγωγή οινοπνεύματος, ζυμών και ζωοτροφών. Η ζαχαρόπιτα είναι ζωοτροφή και παρασκευάζεται από ξηρό πολτό (παραπροϊόν της ζάχαρης) με την προσθήκη μελάσας. Ο νωπός πολτός είναι ζωοτροφή με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νερό από ότι η ζαχαρόπιτα.

Από επεξεργασία 1.000 τόννων τεύτλων με περιεκτικότητα σε ζάχαρη 14,5% παράγονται:

- 115-120 τόννοι ζάχαρη (11,5 - 12,0 %)
- 40 τόννοι μελάσα (περιεκτικότητας σε ζαχαρόζη 47%)
- 35-40 τόνοι ζαχαρόπιτα
- νωπή πούλπα ²⁴

Η διατροφική επισύμνηση της μελάσας ανά 100g προϊόντος αναφέρεται στον παρακάτω πίνακα:

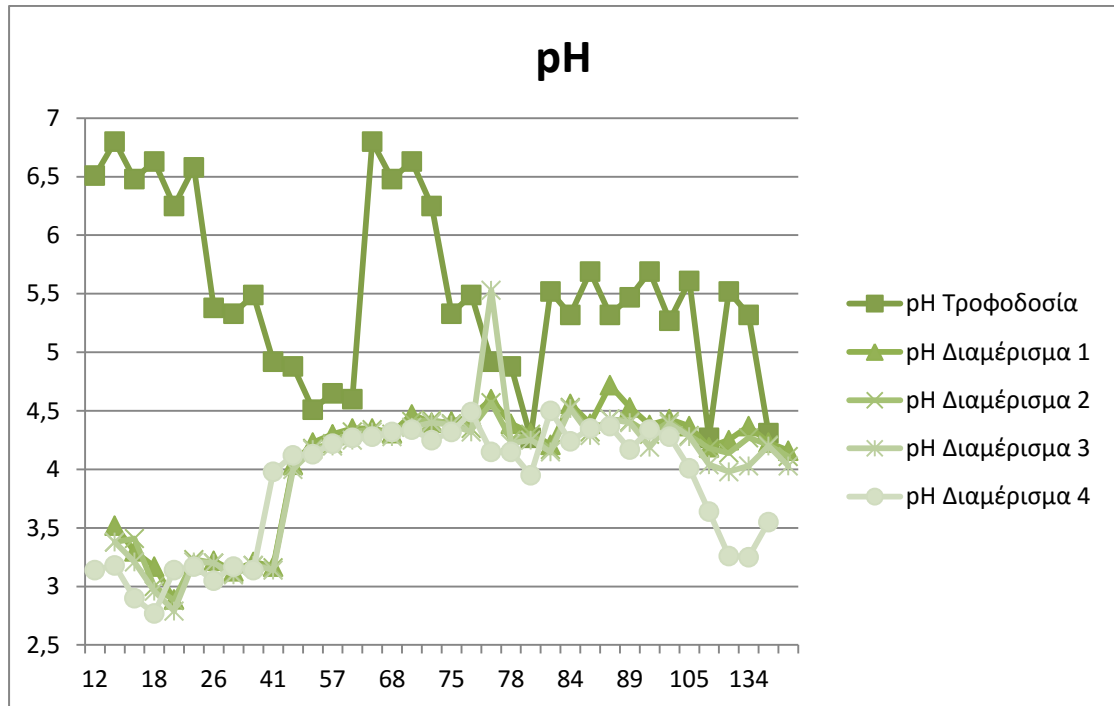
Πίνακας 9.1 Διατροφική αξία μελάσας

Στοιχείο	Διατροφική αξία
Ενέργεια	1210 kJ/284kcal
Λιπαρά	0 g
εκ των οποίων κορεσμένα	0 g
Υδατάνθρακες	59 g
εκ των οποίων Σάκχαρα	59 g
Πρωτεΐνες	2 g
Αλάτι	0,15 g
Ασβέστιο	500 mg
Μαγνήσιο	140 mg
Σίδηρος	9 mg
Κάλιο	1470 mg

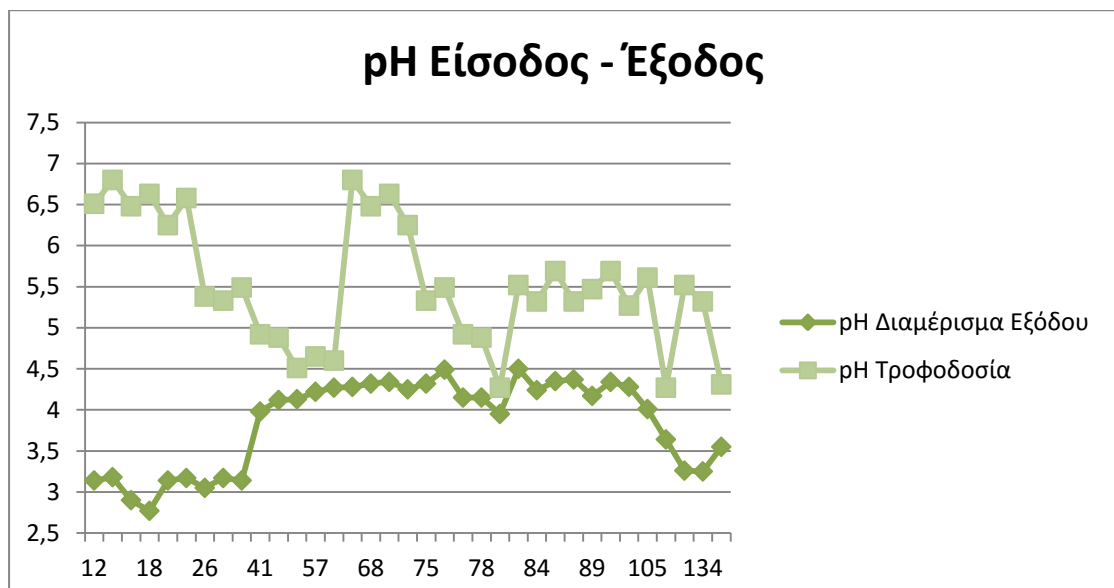
9.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Τα διαγράμματα 9.1 έως 9.12 παρουσιάζουν τη χρονική εξέλιξη των μετρούμενων παραμέτρων κατά τη διάρκεια του πειράματος.

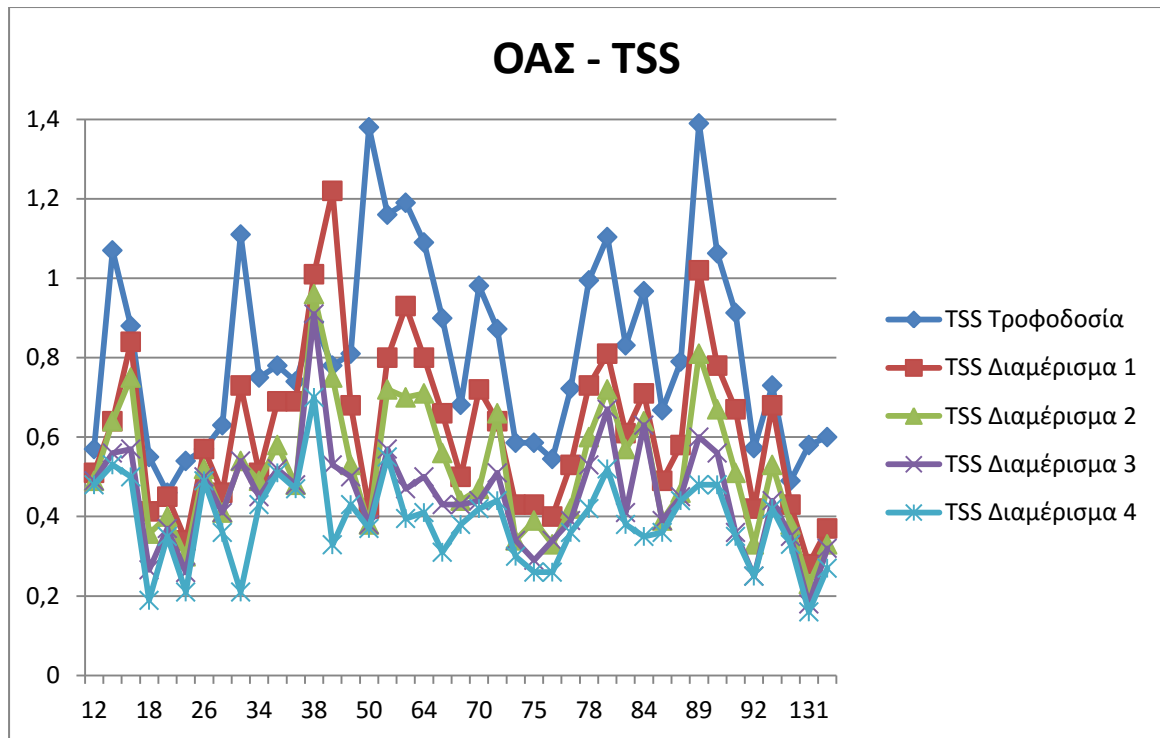
Διάγραμμα 9.1 Το προφίλ του pH του αντιδραστήρα παραγωγής υδρογόνου από μελάσα κατά τη λειτουργία του



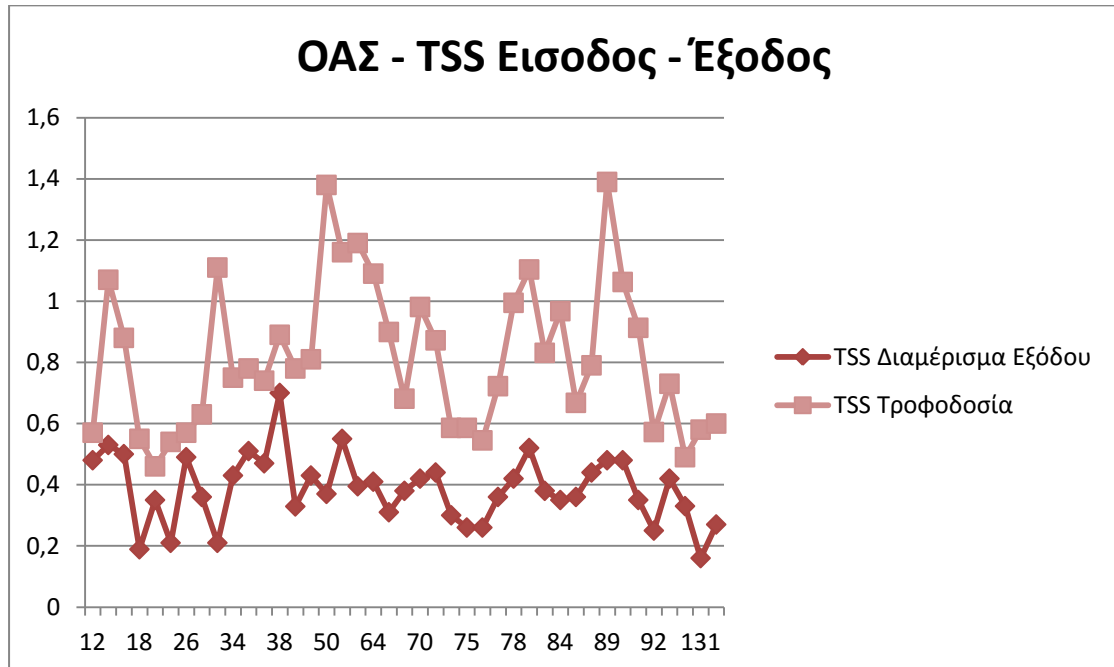
Διάγραμμα 9.2 Η μεταβολή του pH εισόδου και εξόδου κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα παραγωγής υδρογόνου από μελάσα



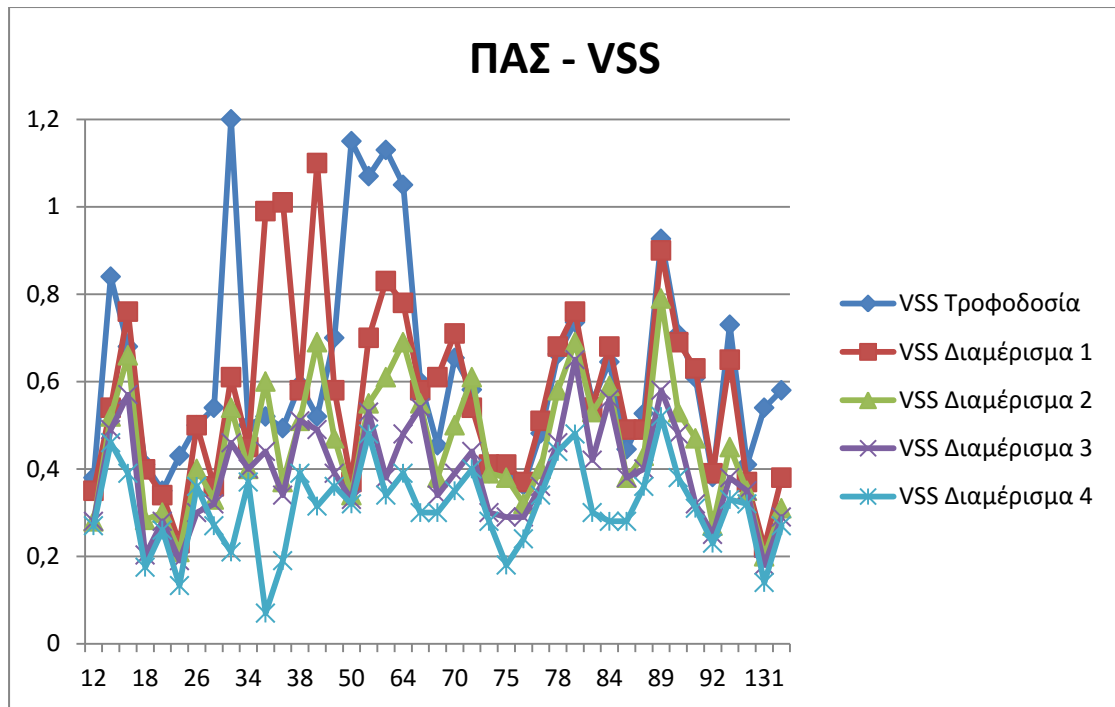
Διάγραμμα 9.3 Τα ολικά αιωρούμενα στερεά συναρτήσει του χρόνου



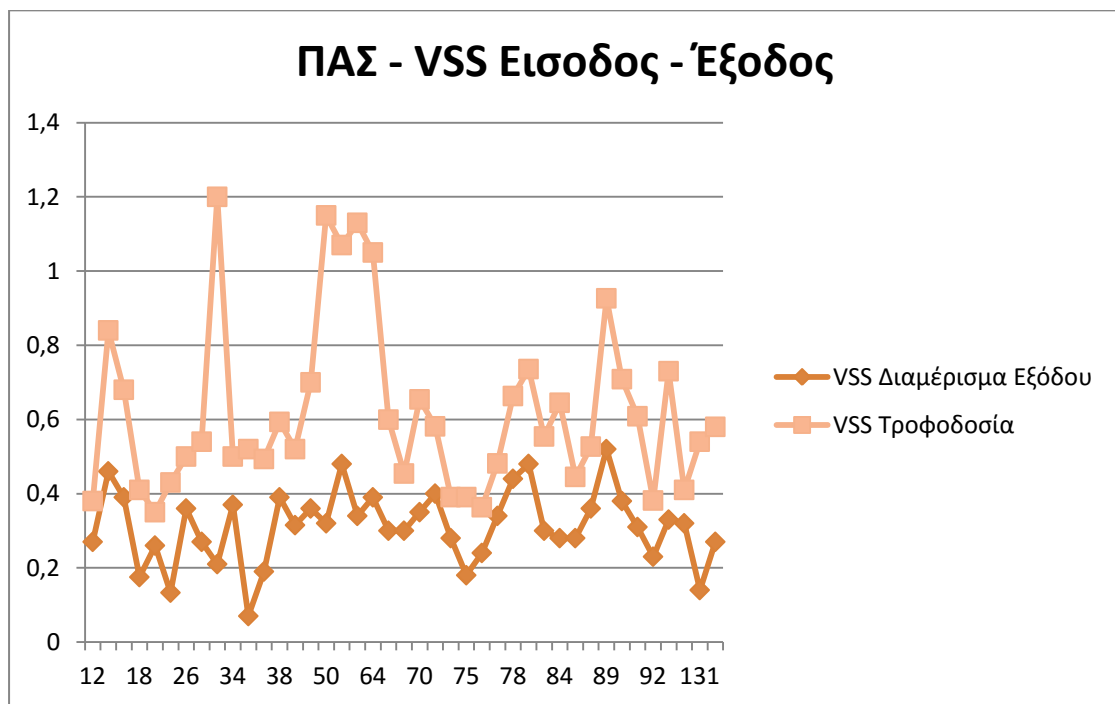
Διάγραμμα 9.4 Τα ολικά αιωρούμενα στερεά εισόδου και εξόδου συναρτήσει του χρόνου



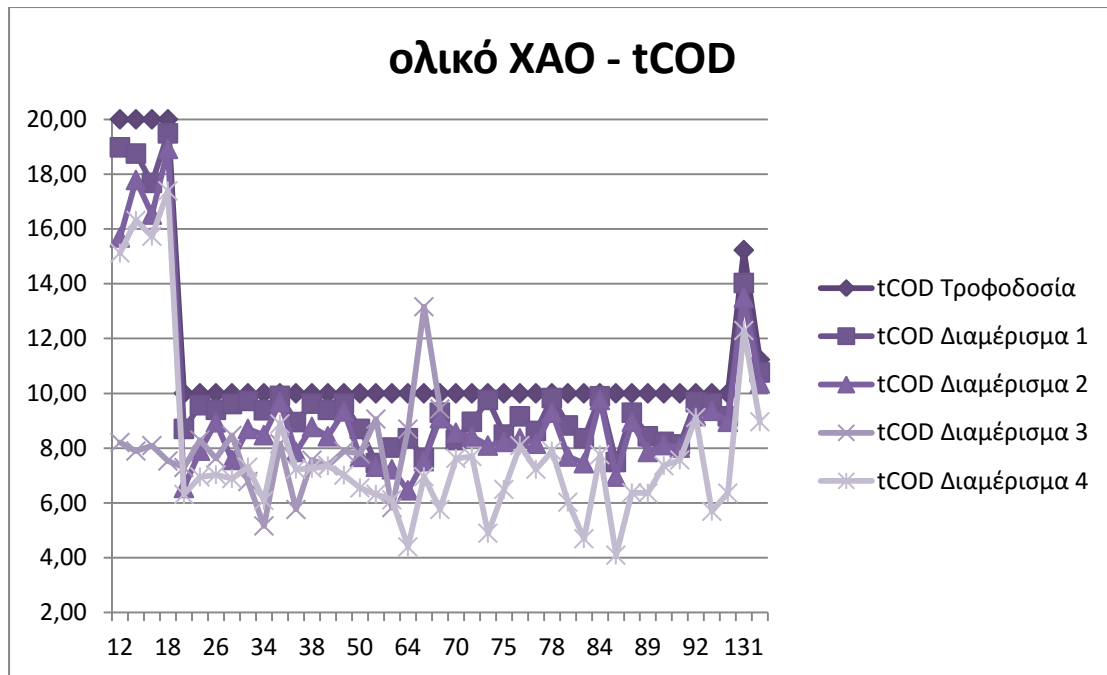
Διάγραμμα 9.5 Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά της συναρτήσεως του χρόνου



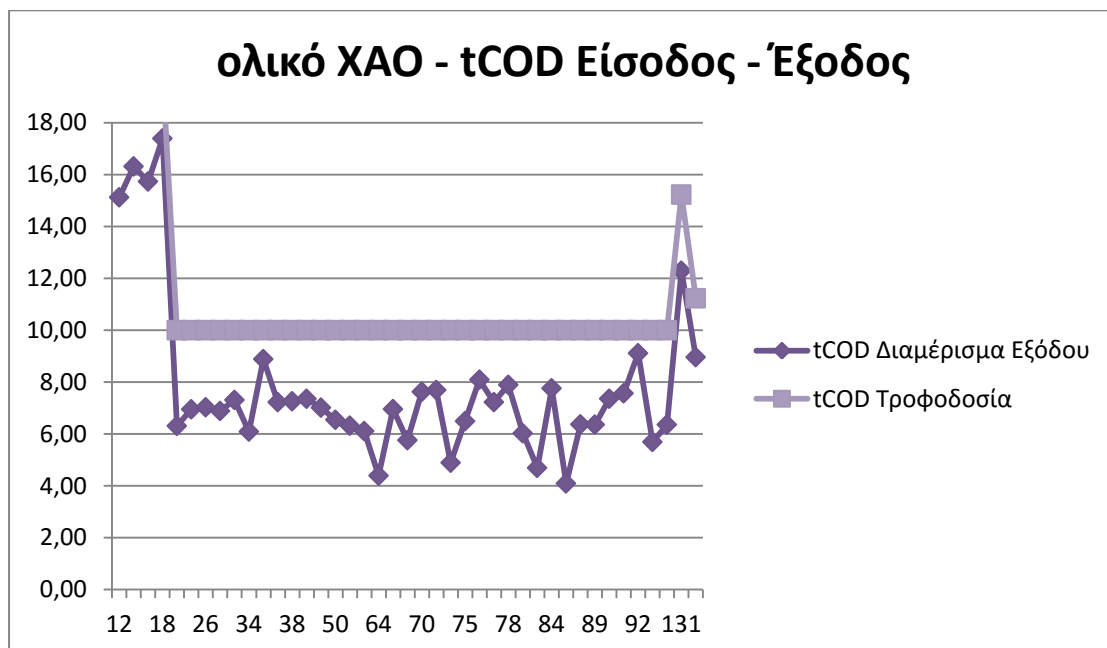
Διάγραμμα 9.6 Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά της εισόδου και εξόδου του ΡΑΒΡ συναρτήσεως του χρόνου



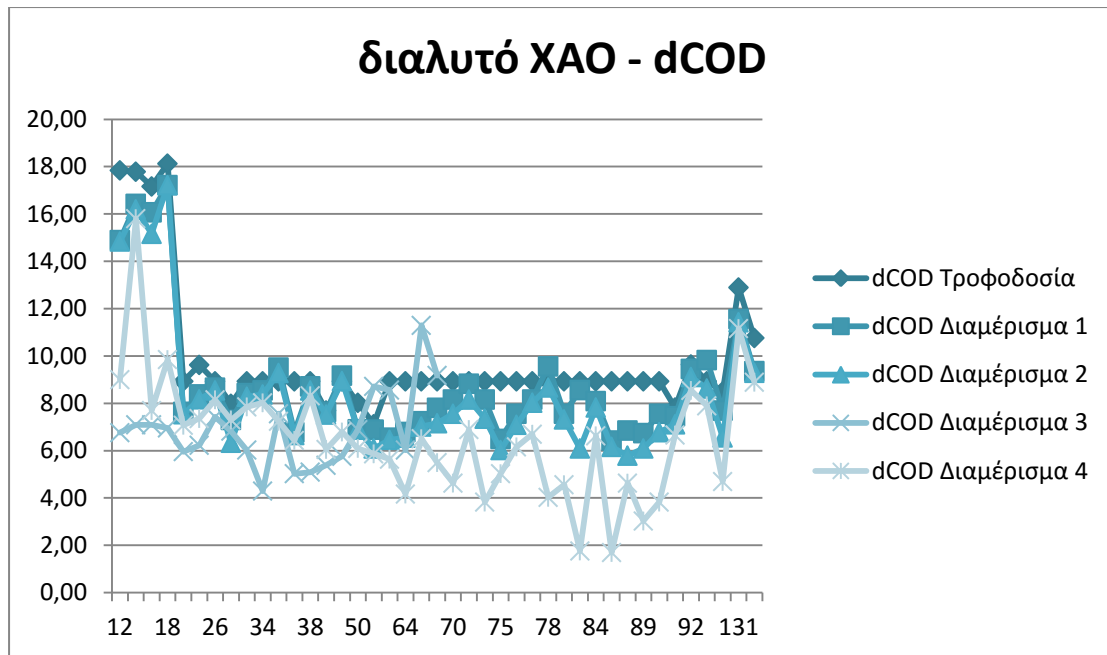
Διάγραμμα 9.7 Το ολικό ΧΑΟ της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο



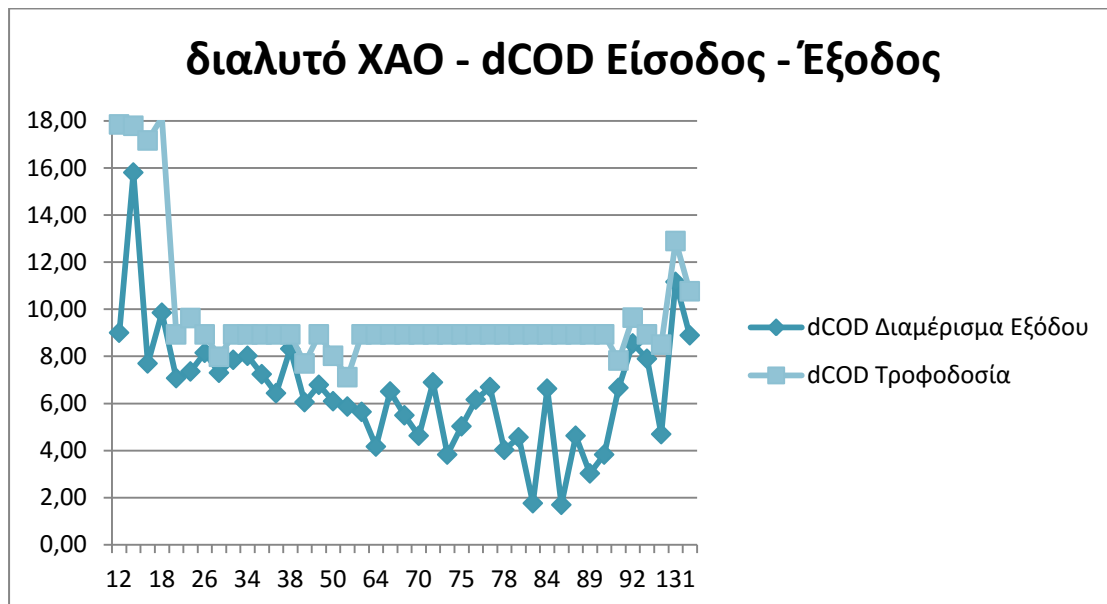
Διάγραμμα 9.8 Το ολικό ΧΑΟ στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο



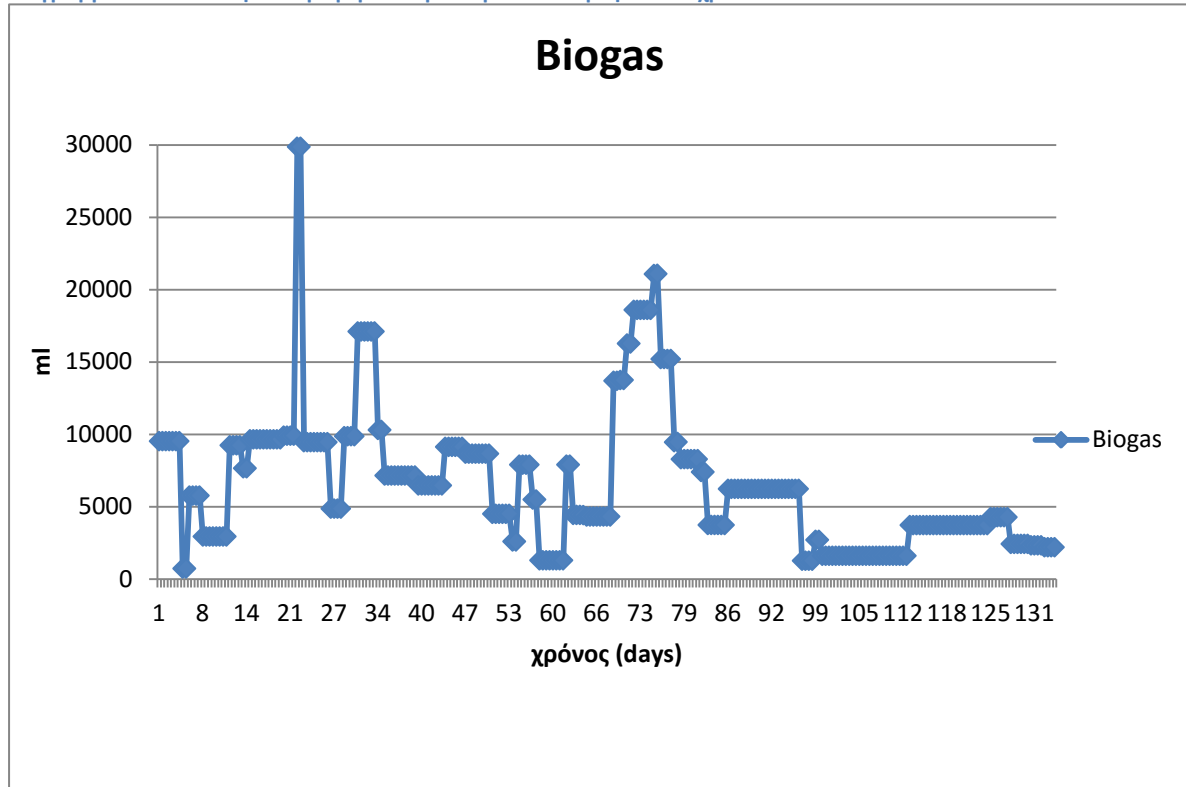
Διάγραμμα 9.9 Το διαλυτό ΧΑΟ της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο



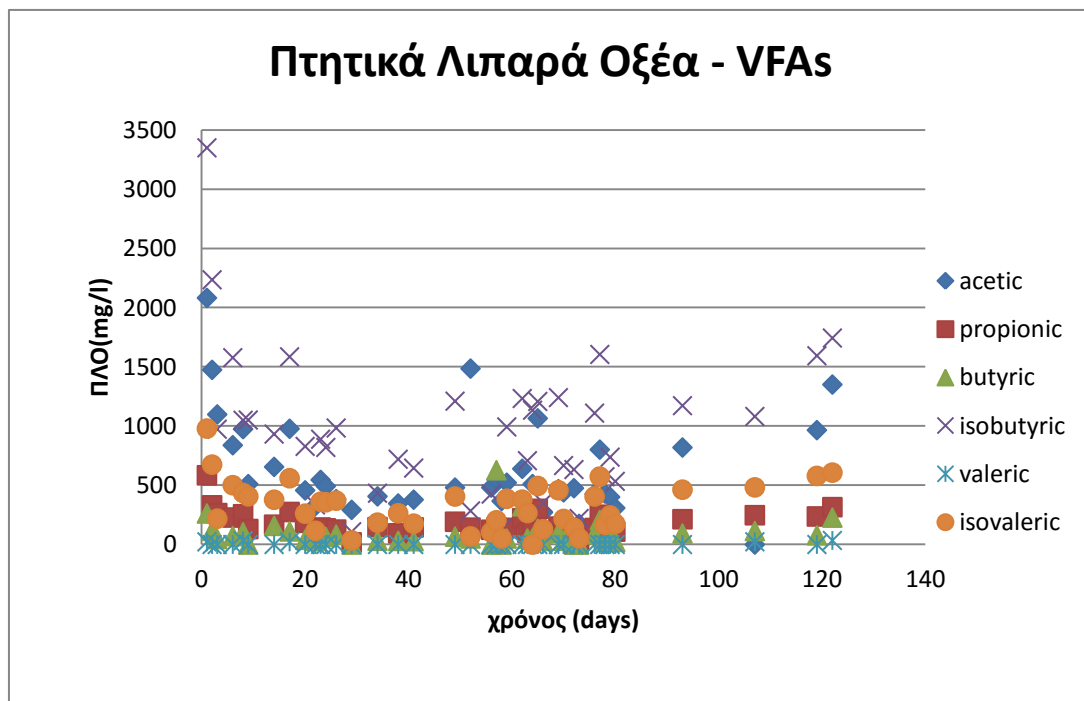
Διάγραμμα 9.10 Το διαλυτό ΧΑΟ στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο



Διάγραμμα 9.11 Ποσότητα παραγόμενου βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 9.12 Η μεταβολή των κυριότερων πτητικών λιπαρών οξέων στον αντιδραστήρα συναρτήσει του χρόνου



9.3 Ανάλυση αποτελεσμάτων

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα, συμπεραίνουμε ότι η απόδοση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) είναι καλύτερη στο δεύτερο πείραμα που χρησιμοποιήθηκε μελάσα, η παραγωγή βιοαερίου σε αυτή τη φάση αυξήθηκε και η απομάκρυνση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) είναι ικανοποιητική. Ακόμη, το πρόβλημα με τα αιωρούμενα στερεά αντιμετωπίστηκε. Σε αυτό συνέβαλε αφενός η χρήση των σταθερών σωληνώσεων στον αντιδραστήρα και αφετέρου η μελάσα που σαν ύλη δεν έχει την τάση να δημιουργεί συσσωματώματα.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι η τιμή των ΠΑΣ (VSS) τείνει να σταθεροποιηθεί. Αυτό οφείλεται ίσως στο γεγονός πως τα ΠΑΣ (VSS) αποτελούν ένα μέτρο των οργανικών στερεών, δηλαδή της βιομάζας. Η βιομάζα οργανώνεται σταδιακά σε βιοκροκίδες, οι οποίες καθιζάνουν στο πυθμένα του αντιδραστήρα. Κατά την ανοδική ροή της τροφοδοσίας διάμεσου της κλίνης στερεών που έχει σχηματιστεί στο πυθμένα, πιο εύκολο είναι να παρασυρθούν τα ανόργανα στερεά (μη πτητικά στερεά, τα οποία αποτελούν μέρος των ΟΑΣ - TSS) παρά τα συσσωματωμένα ΠΑΣ (οργανικά στερεά, VSS). Επομένως, έπειτα από μια συγκεκριμένη περίοδο σταθεροποίησης, η συγκέντρωση των οργανικών στερεών (δηλαδή των ΠΑΣ - VSS) παραμένει σταθερή. Το εύρος των τιμών των ΟΑΣ- TSS και ΠΑΣ - VSS είναι πολύ μικρότερο και αυτό οφείλεται τόσο στην εγκατάσταση σταθερών σωληνώσεων όσο και στη φύση του υποστρώματος.

Πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις για τη σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου και ανιχνεύτηκε υδρογόνο σε ποσοστό 58%. Όπως ήταν αναμενόμενο, το παραγόμενο υδρογόνο είναι περισσότερο συγκριτικά με το πείραμα που χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα βρεφική κρέμα.

Επιπρόσθετα, αναφορικά με το pH, αρχικά παρατηρείται μια αυξητική τάση προς τις τιμές ουδέτερου pH, όπου βρίσκονται οι άριστες συνθήκες ανάπτυξης των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Παρόλο που στην αρχή η τιμή του pH ήταν χαμηλή, λόγω του χαμηλού pH της τροφοδοσίας και της μη προσαρμογής του αντιδραστήρα στην αλλαγή, στη συνέχεια, όταν η μικτή καλλιέργεια μεθανογόνων μικροοργανισμών άρχισε να προσαρμόζεται και να επηρεάζει το περιβάλλον του αντιδραστήρα, ανεβάζοντας την τιμή του pH κοντά στο 7. Η συνεχής προσθήκη τροφοδοσίας και τα μεταβολικά και ενδιάμεσα προϊόντα της μεταβολικής δραστηριότητας των μεθανογόνων μικροοργανισμών (πτητικά λιπαρά οξέα, διτανθρακικό οξύ, οξικό οξύ) κατέβαζε τη τιμή του pH.

Τέλος, σχετικά με το ΧΑΟ - COD, όπως ήταν αναμενόμενο η απομάκρυνση είναι μικρή. Το ΧΑΟ - COD έχει αυξητική τάση, διότι παράγονται οξέα που καταναλώνουν το υδρογόνο και δεν καταναλώνουν το οργανικό φορτίο, οπότε και παρατηρείται μικρή διαφοροποίηση στην έξοδο προς το τέλος του πειράματος.

10 Συμπεράσματα – Προτάσεις

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποσκοπούσε στη μελέτη της λειτουργίας (απομάκρυνση διαλυτού και ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου – tCOD, dCOD - , συγκέντρωση ολικών και αιρούμενων στερεών – TSS, VSS - και απόδοση πτητικών λιπαρών οξέων – VFAs) του περιοδικού αναερόβιου αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR), όταν χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα απόβλητα βιομηχανίας βρεφικών τροφών και ακατέργαστη μελάσα.

Συγκρίνοντας τα δύο πειράματα παρατηρείται ότι η απόδοση των πτητικών λιπαρών οξέων, VFAs και η παραγωγή βιοαερίου είναι μεγαλύτερη με το υπόστρωμα της μελάσας. Το σύστημα παρουσίασε υδραυλικά προβλήματα κατά τη χρήση του υποστρώματος της βρεφικής κρέμας λόγω δημιουργίας συσσωματωμάτων. Οπότε στο δεύτερο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν σταθερές σωληνώσεις για την αποφυγή παρόμοιων ρεολογικών προβλημάτων.

Η παρούσα διπλωματική εργασία προσπάθησε να αναλύσει τη πολύπλοκη διεργασία της αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων με τη χρήση αντιδραστήρα PABR με στόχο την παραγωγή υδρογόνου. Ο συγκεκριμένος τύπος αντιδραστήρα είναι ένας ταχύρρυθμος αντιδραστήρας με πολλές προοπτικές στη χρήση επεξεργασίας αποβλήτων και παραγωγής βιοαερίου. Στο μέλλον θα μπορούσε να μελετηθεί η ικανότητα παραγωγής βιοαερίου χρησιμοποιώντας ως τροφοδοσία απόβλητα από άλλες πολλά υποσχόμενες πηγές για την παραγωγή ενέργειας (π.χ. αποβλήτων ελαιοτριβείου, απόβλητα τυροκομείου) όπως απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανίες επεξεργασίας κρεάτων και πουλερικών, βιομηχανίες παρασκευής έτοιμων τροφών κ.α.). Τέλος, μια ενδιαφέρουσα προοπτική για την αναερόβια χώνευση θα ήταν η σύνδεση δύο αντιδραστήρων PABR στη σειρά, συνδέοντας την απορροή του πρώτου στη τροφοδοσία του δεύτερου προς παραγωγή μεθανίου στοχεύοντας σε μεγαλύτερες αποδόσεις.

11 Βιβλιογραφία

1. www.kape.gr
2. Tsonis S.P και Grigoropoulos S.G. (1988) High rate Anaerobic treatment of olive oil mill wastewater. *Journal Adv. Wat. Pol. Control*.
3. Lettinga G.A., van Velsen F.M., de Zeeuw W.J., Hobma S.W., (1979) The application of anaerobic digestion to the industrial pollution treatment. In: *Anaerobic digestion*. Stafford et al (eds). Applied Science Publishers, London, England: 167-186
4. Gavala H.N., Skiadas I.V., Bozinis N.A., Lyberatos G. (1996) Anaerobic codigestion of agricultural industries wastewaters. *Wat. Sci. Tech.* 34(11): 67-75
5. Pavlostathis S.G. και Giraldo-Gomez E. (1991α) Kinetics of anaerobic Treatment: a critical review. *Critical reviews in Environ Control.* 21(5-6): 411-490
6. Pavlostathis S.G. και Giraldo-Gomez E. (1991β) Kinetics of anaerobic Treatment: *Wat. Sci. Tech.* 24(8): 35-59
7. Zinder S.H., Anguish T., Cardwell S.C. (1984) Effects on temperature on Methanogenesis in a Thermophilic (58oC) Digester. *Applied environmental Microbiology.* 47: 808-813
8. Αγγελής Γ. (2000) Ολοκληρωμένη διαχείριση αποβλήτων ελαιουργείων με χρήση αυτόνομων και συνδυασμένων βιοτεχνολογικών μεθόδων επεξεργασίας. Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών. Σχολή Πολυτεχνική. Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
9. Ghanem K.M., El-Refai A.H., El-Gazaerly M.A. (1992) Methane production from beet pulp. *Resource Conservation and Recycling* 6: 267-275
10. Lettinga G. και Hulsoff Pol L.W. (1991) UASB – process design for various types of wastewaters. *Wat. Sci. Tech.* 24(8): 87-107
11. Bachmann A., Beard V.L., McCarty P.L. (1985) Performance characteristics of the anaerobic baffled reactor. *Water Res.* 19: 99-106
12. Bachmann A., Beard V.L., McCarty P.L (1982) Comparison of fixed film reactors with a m sludge blanket reactor. *Proceedings of the First International Conference on Fixed-Film biological processes*, eds Wu Y.C and Smith E.D., Noyes Data, NJ
13. Kotzé J.P., Thiel P.G., Toerien D.F., Hattingh W.H., Siebert M.L. (1968) A biological-chemical study of several anaerobic digesters. *Water Res.*1: 351
14. Kapdan I.K και Kargi F. (2006) Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial. Technology.*
15. Morimoto M (2002) Why is the anaerobic fermentation in the production of the biohydrogen attractive? IN the proceedings of conversion of biomass into bioenergy. Organized by New energy and Industrial Technology Development Organization (NEPO), Japan and Malaysian Palm oil Board (MPOP)
16. Chang J.S., Lee K.S., Lin P/J. (2002). Biohydrogen production with fixed-bed bioreactors. *Int J Hydrogen Energy*
17. Ueno Y., Otauka S., Morimoto M. (1996) Hydrogen production from industrial wastewater by anaerobic microflora in chemosta culture.
18. Lin C-Y and Chang R-C. (1999) Hydrogen production during the anaerobic acidogenic conversion of glucose. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.*

19. Lin C-Y. και Chang R-C. (2004) Fermentative hydrogen production at ambient temperature. Int J Hydrogen Energy.
20. Hall DO B., Rosilo-Calle F., de Groot P. (1992) Biomass energy lessons from case studies in developoing countries.
21. Skiadas, V.I. and Lyberatos, G., The Periodic Anaerobic Baffled Reactor, Water Research, 38, 401-408, 1998.
22. Σκιαδάς, Ι., “Περιοδικός Αναερόβιος Χωνευτήρας Εναλλασσόμενης Καθοδικής και Ανοδικής Ροής”, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1998
23. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition, Ed. Eaton, D.A., Lenore, S.C., Greenberg, E.A., APHA-AWWA-WEP, 1995
24. <http://www.ebz.gr/>
25. Ntaikou, I., Antonopoulou, G., Lyberatos, G. Biohydrogen production from biomass and wastes via dark fermentation: A review. Waste and Biomass Valorization.
26. Antonopoulou, G., Gavala, HN., Skiadas IV, Lyberatos, G. Influence of pH in fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract. International Journal of Hydrogen Energy.
27. Eleni C. Koutrouli, Haralabos Kalfas, Hariklia N. Gavala, Gerasimos Lyberatos, Hydrogen and methane production through two-stage mesophilic anaerobic digestion of olive pulp.