



**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΩΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΜΕΣΩ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβληθείσα στη

Σχολή Χημικών Μηχανικών

του

Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Υπό

Μαρία Π. Αλεξανδροπούλου

Για την απόκτηση του Τίτλου του

Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών

του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Αθήνα, 2017

Ευχαριστίες

Τελειώνοντας τη διδακτορική μου διατριβή, δεν θα μπορούσα παρά να ευχαριστήσω ορισμένα άτομα τα οποία, το καθένα με το δικό του τρόπο, βοήθησαν στην περάτωσή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω τη διδακτορική μου διατριβή στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας του ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ αλλά και για την επίβλεψη σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων αλλά και της συγγραφής.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τη Δρ. Γεωργία Αντωνοπούλου για την άψογη συνεργασία σε όλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής αλλά και μετέπειτα, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές της για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Ευχαριστώ επίσης τους καθηγητές κ. Απόστολο Βλυσίδα, κ. Δημήτρη Κέκο, κ. Δημήτρη Χατζηαβραμίδα, κ. Ευάγγελο Τόπακα, κ. Μαρία Λοϊζίδου, και κ. Ελένη Γρηγοροπούλου για το γεγονός ότι δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην επταμελή επιτροπή.

Δεν θα μπορούσα βέβαια να παραλείψω και τους συναδέλφους στο εργαστήριο. Συγκεκριμένα, ευχαριστώ ιδιαίτερος τη Δρ. Ιωάννα Ντάικου για την πολύτιμη βοήθειά της στο κομμάτι της αναγνώρισης των μικροοργανισμών αλλά και για την ευχάριστη συνεργασία, καθώς και τους Γιάννη Κουμέλη και Γιώργο Δημητρέλλο για τη βοήθειά τους. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Μαρία Καμιλάρη για τη βοήθειά της στην αναγνώριση των μικροοργανισμών.

Τέλος, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε φίλους και συγγενείς για τη στήριξη που μου παρείχαν σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής. Συγκεκριμένα, ευχαριστώ πολύ την καλή μου φίλη Τζόαν, τον Παναγιώτη καθώς και τη μητέρα μου Νάντια.

Σύντομο βιογραφικό σημείωμα

Προσωπικά στοιχεία

Όνομα: Μαρία

Επώνυμο: Αλεξανδροπούλου

Όνομα πατέρα: Παναγιώτης

Όνομα μητέρας: Αδαμαντία

Ημερομηνία γέννησης: 20/12/1986

Σπουδές

Ιούλιος 2011: Πτυχίο Χημικού Μηχανικού. Πολυτεχνική σχολή, Πανεπιστήμιο Πατρών. Βαθμός πτυχίου 6.83

2012-σήμερα: Υποψήφια διδάκτορας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Ξένες γλώσσες



Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά

1. Antonopoulou, G., **Alexandropoulou, M.**, Lytras, C., Lyberatos, G.: Modeling of anaerobic digestion of food industry wastes in different bioreactor types. *Waste and Biomass Valorization*, 6(3), **2015**, 335-341
- 2 **Alexandropoulou, M.**, Antonopoulou, G., Lyberatos, G.: Food industry waste's exploitation via anaerobic digestion and fermentative hydrogen production in an Up-Flow Column Reactor. *Waste and Biomass Valorization*, 7(4), **2016**, 711-723

- 3 **Alexandropoulou, M.**, Antonopoulou, G., Fragkou, E., Ntaikou, I., Lyberatos, G.: Fungal pretreatment of willow sawdust and its combination with alkaline treatment for enhancing biogas production. *Journal of Environmental Management*, 203, **2017**, 704-713
- 4 **Alexandropoulou, M.**, Antonopoulou, G., Ntaikou, I., Lyberatos, G.: Fungal pretreatment of willow sawdust with *Abortiporus biennis* for anaerobic digestion: Impact of an external nitrogen source. *Sustainability*, 9(1), **2017**, Article No.130
- 5 **Alexandropoulou, M.**, Antonopoulou, G., Trably, E., Carrere, H., Lyberatos, G.: Continuous biohydrogen production from a food industry waste: Influence of operational parameters and microbial community analysis. Accepted in *Journal of Cleaner Production*. (DOI 10.1016/j.jclepro.**2017**.11.078)
- 6 **Alexandropoulou, M.**, Antonopoulou, G., Lyberatos, G.: A novel approach of modeling continuous dark hydrogen fermentation. Accepted for publication in *Bioresource Technology*. (DOI 10.1016/j.biortech.**2017**.12.005)

Συμμετοχές σε διεθνή συνέδρια

1. **M. Alexandropoulou**, G. Antonopoulou and G. Lyberatos. *Biofuels production from food wastes*. Oral presentation, Proceedings (CD) in 7th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries (EMCC7), Corfu, 27 April – 1May **2012**, p46.
2. K. Valta, A. Sotiropoulos, E. Katsou, G. Antonopoulou, **M. Alexandropoulou**, G. Lyberatos, M. Loizidou. *Biochemical Methane Potential of Kitchen Waste Dried at Source*. Proceedings (CD) in International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Athens, Greece, 28-29 June **2012**.
3. **M. Alexandropoulou**, G. Antonopoulou and G. Lyberatos. *Hydrogen and methane production from food industry wastes*. Proceedings (CD) in 13th world congress on Anaerobic Digestion. Santiago de Compostela, Spain, 25-28 June **2013**.
4. K. Valta, D. Malamis, A. Sotiropoulos, T. Kosanovic, G. Antonopoulou., **M. Alexandropoulou**, S. Jonuzaj, G. Lyberatos, and M. Loizidou. *Assessment of the effect of drying temperature and composition on the biochemical methane potential of in-house dried household food waste*. Proceedings (CD) in IWA Regional Conference on Waste and Wastewater Management, Science and Technology. Lemeson, Cyprus, 25-28 June **2013**.

5. **M. Alexandropoulou**, G. Antonopoulou and G. Lyberatos. *Fermentative hydrogen production from food industry wastes*. Oral presentation. Proceedings (CD) in 13th International Conference on the Environmental Science and Technology (CEST2013), Athens, Greece, 5-7 September **2013**.
6. **M. Alexandropoulou**, G. Antonopoulou and G. Lyberatos. *ADM1-based modeling of a continuous anaerobic digester for biogas production from food industry waste(water)s* . Proceedings (CD) in IWA Regional Symposium on Water, Wastewater and Environment: Tradition and Culture. 22-24 March **2014**, Patras, Greece.
7. **M. Alexandropoulou**, C. Lytras, G. Antonopoulou and G. Lyberatos. *Modeling of anaerobic digestion of starchy food wastes in different bioreactor types*. Oral presentation. Proceedings (CD) in 5th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, Rio De Janeiro, Brazil, August 25-28 **2014**, pages 632-641
8. **M. Alexandropoulou**, G. Antonopoulou and G. Lyberatos. *Fermentative hydrogen production from food industry wastes in a CSTR-type reactor: The influence of Hydraulic Retention Time*. Oral presentation. Proceedings (CD) International Conference on Industrial Waste & Wastewater Treatment & Valorisation, 21-23 May **2015**, President Hotel, Athens
9. **M. Alexandropoulou**, G. Antonopoulou, I. Ntaikou and G. Lyberatos *Using Leiotrametes menziesii and Abortiporus biennis for biological pretreatment of willow sawdust for enhancing biogas production*. Oral presentation. Proceedings (CD) in 3rd International Conference on Sustainable Solid Waste Management, 2-4 July **2015**, Tinos Island, Greece
10. **M. Alexandropoulou**, K. Papadopoulou, G. Antonopoulou and G. Lyberatos. *Optimization of hydrothermal pretreatment of willow sawdust for biohydrogen production*. Proceedings (CD) in 6th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, Albi, France, May 19-21 **2016**.
11. **M. Alexandropoulou**, N. Menis, G. Antonopoulou, I. Ntaikou, G. Lyberatos. *"From waste to fuel: bioconversion of domestic food wastes to energy carriers"* Proceedings (CD) in 5th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Athens, 21-24 June **2017**
12. I. Ntaikou, G. Antonopoulou, **M. Alexandropoulou**, G. Lyberatos *"Energy recovery from domestic food wastes via microbiological processes"*. 6th International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE), 25 – 30 June, **2017**, Thessaloniki, Greece

Συμμετοχές σε ελληνικά συνέδρια

1. **Μ. Αλεξανδροπούλου**, Γ. Αντωνοπούλου και Γ. Λυμπεράτος. *Ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου και αναερόβια παραγωγή μεθανίου από τα στερεά απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων*. Αναρτημένη ανακοίνωση. 4^ο Διεθνές συνέδριο της ΕΕΔΣΑ. Αθήνα, 30 Νοέμβρη- 1 Δεκέμβρη **2012**, σελ 277-284.
2. **Μ. Αλεξανδροπούλου**, Γ. Αντωνοπούλου και Γ. Λυμπεράτος. *Παραγωγή βιοκαυσίμων από απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων*. Αναρτημένη ανακοίνωση. 5^ο Συνέδριο της Επιστημονικής Εταιρίας ΜΙΚΡΟΒΙΟΚΟΣΜΟΣ. Αθήνα, 13-15 Δεκέμβρη **2012**, CD Πρακτικών, περιλήψεις εργασιών σελίδες 186-187.
3. **Μ. Αλεξανδροπούλου**, Γ. Αντωνοπούλου και Γ. Λυμπεράτος. *Συνεχής διεργασία παραγωγής υδρογόνου και μεθανίου από τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων*. Προφορική παρουσίαση. 9^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 23-25 Μαΐου **2013**, CD Πρακτικών
4. **Μ. Αλεξανδροπούλου**, Γ. Αντωνοπούλου, Ι. Ντάικου και Γ. Λυμπεράτος. *Χρήση των μυκήτων λευκής σήψης *Leiotrametes menziesii* και *Abortiporus biennis* για τη βιολογική επεξεργασία ξύλου ιτιάς με σκοπό την παραγωγή βιοκαυσίμων*. Αναρτημένη ανακοίνωση. 6^ο Συνέδριο της Επιστημονικής Εταιρίας ΜΙΚΡΟΒΙΟΚΟΣΜΟΣ. Αθήνα, 3-5 Απρίλη **2015**, CD Πρακτικών, σελ 3-4
5. **Μ. Αλεξανδροπούλου**, Γ. Αντωνοπούλου και Γ. Λυμπεράτος. *Συνεχής διεργασία παραγωγής υδρογόνου από τα στερεά απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων*. Προφορική παρουσίαση. 10^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα 4-6 Ιουνίου **2015**, CD Πρακτικών

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 – Τροφικά απόβλητα	14
1.1 Εισαγωγή	14
1.2 Τροφικά απόβλητα	14
1.2.1 Τροφικά απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων	16
1.3 Συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας και αξιοποίησης των τροφικών αποβλήτων	18
1.4 Εναλλακτικές μέθοδοι αξιοποίησης των τροφικών αποβλήτων με την ταυτόχρονη παραγωγή βιοκαυσίμων και ενέργειας	20
1.4.1 Χημικές μέθοδοι	20
1.4.2 Θερμοχημικές και θερμικές μέθοδοι	21
1.4.3 Βιολογικές μέθοδοι	22
Κεφάλαιο 2- Αναερόβια χώνευση	28
2.1 Εισαγωγή	28
2.2 Μικροοργανισμοί και αντιδράσεις για την παραγωγή μεθανίου	31
2.3 Υποστρώματα για την αναερόβια χώνευση	32
2.4 Λειτουργικοί παράγοντες και συνθήκες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση	34
2.4.1 Λόγος άνθρακα προς άζωτο (C:N)	34
2.4.2 Θερμοκρασία	35
2.4.3 pH, ΠΛΟ και αλκαλικότητα	36
2.4.4 Αμμωνία	37
2.4.5 Μέταλλα, θρεπτικά και ιχνοστοιχεία	39
2.4.6 Τύποι αντιδραστήρων και ΥΧΠ	40
Κεφάλαιο 3- Ζυμωτική Παραγωγή Υδρογόνου	43
3.1 Εισαγωγή	43

3.2 Μικροβιολογία και βιοχημικά μονοπάτια στη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου	43
3.3 Υποστρώματα για τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου	47
3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τα μεταβολικά μονοπάτια της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου και τις αποδόσεις της	48
3.4.1 Μικροβιακή καλλιέργεια και μέθοδοι κατεργασίας της	49
3.4.2 Τύπος αντιδραστήρα	50
3.4.3 Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής	51
3.4.4 pH και θερμοκρασία	52
3.4.5 Μερική πίεση του υδρογόνου	54
3.4.6 Θρεπτικά και ιχνοστοιχεία	55
Κεφάλαιο 4 - Κινητική και μοντέλα στην αναερόβια χώνευση και τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου	57
4.1 Κινητική ανάπτυξης μικροοργανισμών	57
4.2 Κινητική παρεμπόδισης	59
4.3 Κινητική των σταδίων της αναερόβιας χώνευσης	60
4.4 Μαθηματικά μοντέλα για την προσομοίωση της αναερόβιας χώνευσης	61
4.4.1 Εισαγωγή	61
4.4.2 Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1)	65
4.4.3 Εφαρμογές του ADM1	68
4.5 Εφαρμογή και τροποποίηση του ADM1 για την προσομοίωση συστημάτων παραγωγής υδρογόνου	68
Βιβλιογραφία κεφαλαίων 1-4	70
Κεφάλαιο 5 - Υλικά και Μέθοδοι	92
5.1 Υποστρώματα	93
5.2 Τροφοδοσία των υδρογονοπαραγωγών αντιδραστήρων Draw-fill και CSTR	96

5.3 Τροφοδοσία του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής	94
5.4 Τροφοδοσία του μεθανογόνου αντιδραστήρα CSTR	94
5.5 Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες για την παραγωγή υδρογόνου	94
5.5.1 Πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου	94
5.5.2 Πειράματα σε αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας.....	96
5.5.2.1 Αντιδραστήρας άντλησης – πλήρωσης (Draw – Fill reactor).....	96
5.5.2.2 Αντιδραστήρας ανοδικής ροής (UFCR)	98
5.5.2.3 Αντιδραστήρας τύπου CSTR	101
5.6 Πείραμα κατανάλωσης υδρογόνου	104
5.7 Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες για την παραγωγή μεθανίου	105
5.7.1 Πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου για την εύρεση του μεθανογόνου δυναμικού (BMP tests)	105
5.7.2 Πειράματα σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας (CSTR)	105
5.7.3 Συνεχής παραγωγή μεθανίου από το μίγμα των απορροών του αντιδραστήρα ανοδικής ροής	110
5.8 Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού διαφόρων παραμέτρων	112
5.8.1 Αέρια χρωματογραφία	112
5.8.1.1 Μέτρηση ΠΛΟ –αιθανόλης	113
5.8.1.2 Μέτρηση σύστασης υδρογόνου και μεθανίου	114
5.8.2 Μέτρηση παροχής βιοαερίου	115
5.8.3 Προσδιορισμός της υγρασίας και των ολικών στερεών	116
5.8.4 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (ΟΑΣ και ΠΑΣ)	116
5.8.5 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (ΧΑΟ)	116
5.8.6 Προσδιορισμός ολικού αζώτου κατά Kjeldahl	117

5.8.7 Προσδιορισμός αλκαλικότητας	118
5.8.8 Προσδιορισμός υδατανθράκων	118
5.8.9 Προσδιορισμός γαλακτικού οξέος.....	118
5.8.10 Μέτρηση pH	118
5.8.11 Ανάλυση μικροβιακού πληθυσμού	119
5.9 Λογισμικό Aquasim	119
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 5.....	121
Κεφάλαιο 6 – Αποτελέσματα της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου	122
6.1 Πειράματα παραγωγής υδρογόνου σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου	123
6.1.1 Πειράματα παραγωγής υδρογόνου από τις επτά στερεές Β.Τ. ξεχωριστά	123
6.1.2 Πείραμα παραγωγής υδρογόνου από το μίγμα τριών Β.Τ	123
6.1.3 Πείραμα παραγωγής υδρογόνου από το μίγμα των επτά Β.Τ. σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις υδατανθράκων	124
6.1.4 Παραγωγή υδρογόνου από το μίγμα των επτά Β.Τ. σε διαφορετικές τιμές του pH	129
6.2 Συνεχή πειράματα παραγωγής υδρογόνου.....	132
6.2.1 Συνεχής παραγωγή υδρογόνου σε αντιδραστήρα τύπου άντλησης – πλήρωσης (Draw- Fill Reactor)	132
6.2.2 Συνεχής παραγωγή υδρογόνου σε αντιδραστήρα στήλης ανοδικής ροής (UFGR)	136
6.2.3 Συνεχής παραγωγή υδρογόνου σε αντιδραστήρα τύπου CSTR	146
6.2.3.1 Πείραμα πρώτο: επίδραση του ΥΧΠ στη συνεχή διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου σε αντιδραστήρα CSTR	146
6.2.3.2 Πείραμα δεύτερο: επίδραση του pH στη συνεχή διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου	152
6.2.3.3 Πείραμα τρίτο: λειτουργία του αντιδραστήρα CSTR χωρίς την προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος	161

Κεφάλαιο 7 – Αποτελέσματα της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης	166
7.1 Πειράματα παραγωγής μεθανίου σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.....	166
7.1.1 Πειράματα εύρεσης μεθανογόνου δυναμικού (BMP tests) από τις επτά Β.Τ.	166
7.1.2 Πείραμα εύρεσης μεθανογόνου δυναμικού (BMP tests) από το στερεό υπόλειμμα της τροφοδοσίας του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής.....	167
7.2 Συνεχής διεργασία παραγωγής μεθανίου μέσω αναερόβιας χώνευσης.....	168
7.2.1 Συνεχής παραγωγή μεθανίου από το μίγμα των Β.Τ. σε αντιδραστήρα CSTR.....	168
7.2.2 Συνεχής παραγωγή μεθανίου από το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής σε αντιδραστήρα CSTR	175
Βιβλιογραφία κεφαλαίων 6-7.....	180
Κεφάλαιο 8 - Μοντελοποίηση της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου σε συνεχή συστήματα.....	184
8.1 Μοντελοποίηση της διεργασίας της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου στον αντιδραστήρα ανοδικής ροής.....	185
8.2 Μοντελοποίηση της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου στον αντιδραστήρα τύπου CSTR για το πείραμα της επίδρασης του ΥΧΠ.....	198
Κεφάλαιο 9 - Μοντελοποίηση της παραγωγής μεθανίου σε αντιδραστήρα τύπου CSTR μέσω αναερόβιας χώνευσης.....	214
Βιβλιογραφία κεφαλαίων 8-9.....	222
Συμπεράσματα.....	223

Περίληψη

Η διαχείριση των αποβλήτων γενικότερα, και των τροφικών αποβλήτων ειδικότερα, είναι ένα θέμα που απασχολεί την παγκόσμια ερευνητική κοινότητα, καθώς σημαντικές ποσότητες φαγητού καταλήγουν στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων όπου και βιοαποδομούνται, συμβάλλοντας έτσι στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Σύμφωνα με πρόσφατα στοιχεία του FAO (Food and Agriculture Organization), σχεδόν 1.3 δις τόνοι τροφικών αποβλήτων απορρίπτονται κάθε χρόνο παγκοσμίως, γεγονός που υποδεικνύει ότι σχεδόν το 1/3 της συνολικής ποσότητας του φαγητού που παράγεται και προορίζεται για την ανθρώπινη κατανάλωση καταλήγει στα σκουπίδια. Για το λόγο αυτό, κρίνεται σκόπιμη η ανάπτυξη και η βελτιστοποίηση τεχνολογιών οι οποίες αποσκοπούν στην ορθή διαχείριση και στην αξιοποίηση αποβλήτων με βιολογική προέλευση.

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η αξιοποίηση των αποβλήτων μιας μεγάλης ελληνικής βιομηχανίας τροφίμων για την παραγωγή αερίων βιοκαυσίμων μέσω βιολογικών διεργασιών. Ειδικότερα, μελετήθηκε η ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου αλλά και η παραγωγή μεθανίου μέσω αναερόβιας χώνευσης. Οι διεργασίες αυτές έλαβαν χώρα σε μεσόφιλες συνθήκες (35°C) και με τη χρήση μικτών μικροβιακών καλλιεργειών. Τα απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για τις προαναφερθείσες διεργασίες ήταν επτά διαφορετικές στερεές βρεφικές τροφές οι οποίες αποτελούσαν επιστροφές από την αγορά προς τη βιομηχανία.

Πειράματα παραγωγής αερίων βιοκαυσίμων διεξήχθησαν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου αλλά και σε συνεχή συστήματα. Έτσι, αρχικά διερευνήθηκε η παραγωγή μεθανίου και υδρογόνου από όλα τα υποστρώματα μεμονωμένα αλλά και από το μίγμα αυτών σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι όλα τα απόβλητα αλλά και το μίγμα τους αποτελούν υποσχόμενα υποστρώματα για την παραγωγή αερίων βιοκαυσίμων καθώς και ότι δύναται να χρησιμοποιηθούν ως ένα ενιαίο μίγμα αποβλήτων, μια και τόσο τα μίγματα όσο και τα μεμονωμένα απόβλητα οδήγησαν σε παρόμοια παραγωγή υδρογόνου και μεθανίου.

Στη συνέχεια, διεξήχθησαν συνεχή πειράματα ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου σε τρία διαφορετικά είδη βιοαντιδραστήρων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας τύπου CSTR αλλά και αντιδραστήρας άντλησης – πλήρωσης οι οποίοι τροφοδοτήθηκαν με το υδατικό διάλυμα του μίγματος των επτά βρεφικών τροφών. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε και αντιδραστήρας τύπου ανοδικής ροής με πληρωτικό υλικό, ο οποίος όμως, λειτούργησε με το διαλυτό μέρος του ομογενοποιημένου μίγματος των επτά βρεφικών τροφών.

Όσον αφορά τον αντιδραστήρα τύπου CSTR, διεξήχθησαν τρία διαφορετικά πειράματα στα οποία διερευνήθηκε η επίδραση του υδραυλικού χρόνου παραμονής, της ρύθμισης του pH αλλά και της μη ρύθμισης του pH στη λειτουργία του αντιδραστήρα. Η αρχική συγκέντρωση των ολικών υδατανθράκων στα πειράματα αυτά ήταν ίση με 12.43 g/L.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η βέλτιστη τιμή του ΥΧΠ βρέθηκε να είναι ίση με 6 h, ενώ οι αποδόσεις που καταγράφηκαν για αυτές τις συνθήκες ήταν ίσες με $101.75 \pm$

3.71 L H₂/kg αποβλήτου ή 2.19 ± 0.08 mol H₂/ mol υδατανθράκων. Επιπρόσθετα, η βέλτιστη τιμή του pH ήταν ίση με 5.40 ± 0.05, ενώ οι αποδόσεις που καταγράφηκαν ήταν ίσες με 141.47 ± 3.64 L H₂/kg αποβλήτου ή 3.30 ± 0.15 mol H₂/ mol υδατανθράκων. Για το πείραμα της εύρεσης της βέλτιστης τιμής του pH, έλαβε χώρα ο χαρακτηρισμός του μικροβιακού πληθυσμού με μοριακές μεθόδους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι υψηλοί ρυθμοί και αποδόσεις σε υδρογόνο συνδέονται με την ύπαρξη των οικογενειών *Clostridiaceae* και *Ruminococcaceae*, στη μικτή αναερόβια καλλιέργεια.

Στον αντιδραστήρα ανοδικής ροής, διεξήχθη πείραμα στο οποίο διερευνήθηκε η βέλτιστη τιμή του υδραυλικού χρόνου παραμονής, ο οποίος βρέθηκε να είναι ίσος με 12 h, ενώ οι αποδόσεις που καταγράφηκαν για αυτές τις συνθήκες ήταν ίσες με 8.01 ± 0.76 L H₂/kg αποβλήτου ή 0.14 ± 0.01 mol H₂/ mol καταναλισκόμενων υδατανθράκων.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε συνεχές πείραμα παραγωγής μεθανίου μέσω αναερόβιας χώνευσης σε αντιδραστήρα CSTR. Τα απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το μίγμα των επτά βρεφικών τροφών αλλά και το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής. Στην πρώτη περίπτωση οι παράμετροι που ελέγχθηκαν ήταν ο ΥΧΠ αλλά και η θερμική επεξεργασία της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα. Η βέλτιστη λειτουργία του αντιδραστήρα καταγράφηκε για ΥΧΠ = 10 d, και για θερμικά κατεργασμένη τροφοδοσία σε συγκέντρωση ίση με 11 g υποστρώματος/L. Ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου στην περίπτωση αυτή ήταν ίσος με 0.24 ± 0.02 L/L_{αντιδραστήρα}/d. Στην περίπτωση της λειτουργίας του χωνευτήρα με το μίγμα των απορροών του αντιδραστήρα ανοδικής ροής η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης παρεμποδίστηκε λόγω της υψηλής συγκέντρωσης υποστρώματος αλλά και των χημικών που υπήρχαν στις απορροές του οξεογόνου αντιδραστήρα για τη ρύθμιση του pH, με αποτέλεσμα η διεργασία να αποτύχει.

Τέλος, στα πλαίσια της αξιοποίησης των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν από τα συνεχή πειράματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής, χρησιμοποιήθηκε το μαθηματικό μοντέλο ADM1 έτσι ώστε να προβλεφθεί αλλά και να βελτιστοποιηθεί η λειτουργία του αναερόβιου χωνευτήρα CSTR. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, μετά από την εύρεση των σημαντικότερων κινητικών παραμέτρων το μοντέλο ήταν ικανό να προβλέψει ικανοποιητικά τη λειτουργία του αναερόβιου χωνευτήρα με υπόστρωμα το μίγμα των επτά στερεών βρεφικών τροφών.

Σχετικά με τη διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου στα συνεχή συστήματα, δυο καινούρια μαθηματικά μοντέλα σχεδιάστηκαν και εφαρμόστηκαν στο λογισμικό Aquasim έτσι ώστε να περιγραφούν τα αντίστοιχα πειράματα. Σε όλες τις περιπτώσεις τα μαθηματικά μοντέλα μπόρεσαν να προβλέψουν ικανοποιητικά τις λειτουργίες των αντιδραστήρων, αποδεικνύοντας ότι τα μοντέλα αυτά αποτελούν απαραίτητα εργαλεία για την περιγραφή βιοδιεργασιών όπως η ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου.

Κεφάλαιο 1 – Τροφικά απόβλητα

1.1 Εισαγωγή

Τον 21^ο αιώνα, με την ύπαρξη των σούπερ-μάρκετ, των καταστημάτων έτοιμου φαγητού αλλά και της βιομηχανίας τροφίμων, οι άνθρωποι των αναπτυγμένων χωρών, απέκτησαν διαφορετικές διατροφικές συνήθειες τόσο σε σχέση με τους προγόνους τους αλλά και σε σχέση με τους κατοίκους των αναπτυσσόμενων χωρών. Εκτός από το γεγονός ότι έχουν εύκολη και γρήγορη πρόσβαση σε φαγητό, το βιοτικό τους επίπεδο έχει επίσης αυξηθεί με αποτέλεσμα να έχουν τη δυνατότητα να απορρίπτουν περισσότερο φαγητό. Επιπρόσθετα, με την ευκολία που προσφέρουν οι συσκευασίες τροφίμων, οι καταναλωτές αγοράζουν τρόφιμα τα οποία δεν χρειάζονται πραγματικά και τα απορρίπτουν εύκολα, κάτι που δεν γινόταν μερικές δεκαετίες ή αιώνες πριν. Ως αποτέλεσμα αυτής της κατάστασης, σε μερικά σημεία του πλανήτη τόνι φαγητού πετιούνται στα σκουπίδια. Αντίθετα, σε κάποια άλλα μέρη του κόσμου, και κυρίως στις αναπτυσσόμενες χώρες, άνθρωποι πεθαίνουν από την πείνα. Ερευνα που διεξήχθη το 2012 από τον Οργανισμό Ηνωμένων Εθνών, απέδειξε ότι 870 εκατομμύρια άνθρωποι, που ισοδυναμούν με τον πληθυσμό των Ηνωμένων Πολιτειών, του Καναδά και της Ευρωπαϊκής Ένωσης μαζί, δεν έχουν αρκετό φαγητό για να σιτιστούν. Η συντριπτική πλειοψηφία των ανθρώπων αυτών (98%) βρίσκεται στις αναπτυσσόμενες χώρες, όπου σχεδόν το 15% του πληθυσμού τους υποσιτίζεται. Όπως γίνεται αντιληπτό από τα παραπάνω, τόσο τα τροφικά απόβλητα όσο και ο υποσιτισμός είναι δυο εξίσου σημαντικά προβλήματα στις σύγχρονες κοινωνίες. Μιας και η ποσότητα των τροφικών αποβλήτων που παράγονται παγκοσμίως είναι κάτι παραπάνω από αρκετή έτσι ώστε να καλύψει τις ανάγκες των υποσιτιζόμενων ατόμων, γίνεται κατανοητό, ότι το πρόβλημα των τροφικών αποβλήτων, δεν είναι μόνο ένα πρόβλημα περιβαλλοντικό και οικονομικό, αλλά λαμβάνει και μια ηθική διάσταση (Melikoglu et al., 2013)

1.2 Τροφικά απόβλητα

Ο όρος τροφικά απόβλητα ή τροφικά υπολείμματα, αναφέρεται στα τρόφιμα τα οποία δεν έχουν καταναλωθεί ή/και στα υπολείμματα της προετοιμασίας φαγητού τα οποία μπορεί να προέρχονται από κατοικίες, εμπορικά καταστήματα, ξενοδοχεία, εστιατόρια, καφετέριες, κυλικεία, εταιρείες, βιομηχανίες αλλά και εργοστάσια επεξεργασίας τροφίμων (Demirbas et al., 2011; Melikoglu et al., 2013; Zhang et al., 2014; Uçkun Kiran et al., 2014). Σύμφωνα με τους Girotto et al. (2015) ως τροφικά απόβλητα ορίζονται οποιαδήποτε υλικά προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο, τα οποία απορρίπτονται, χάνονται, αποδομούνται ή μολύνονται. Τα τροφικά απόβλητα μπορεί να είναι μαγειρεμένα ή μη τρόφιμα, εδώδιμα μέρη ή και μη (Karmee and Lin, 2014), ενώ η παραγωγή τους καλύπτει όλο τον κύκλο ζωής των τροφίμων από την παραγωγή, την αποθήκευση, τη διανομή, την πώληση μέχρι και την κατανάλωση (Karmee and Lin, 2014; Mirabella et al., 2014). Συνήθως, έχουν υψηλό οργανικό φορτίο, και βρίσκονται

σε υγρή ή στερεή μορφή (Galanakis, 2012). Τα τροφικά υπολείμματα, έχουν οι δυο κύριες πηγές προέλευσης, α) φυτική και β) ζωική (ElMekawy et al., 2015) ενώ αποτελούνται κυρίως από χαλασμένα φρούτα και λαχανικά, υπολείμματα από ψάρια και πουλερικά, φλούδες από φρούτα και λαχανικά, κρέας, κόκκαλα, κελύφη οστρακοειδών, σάλτσες, καρυκεύματα, κελύφη αυγών, τυριά, παγωτά, γιαούρτια, φύλλα τσαγιού, κόκκους καφέ, ψωμί, μπισκότα, επιδόρπια, μαρμελάδες, δημητριακά κ.α. (Karmee and Lin, 2014; ElMekawy et al., 2015; Karmee, 2016). Σύμφωνα με βιβλιογραφική ανασκόπηση, οι τρεις κύριες κατηγορίες τροφικών αποβλήτων που παράγονται στις αναπτυγμένες χώρες είναι το κρέας, τα φρούτα και τα λαχανικά, και το ψωμί και τα προϊόντα αρτοποιίας (Melikoglu et al., 2013).

Από χημικής άποψης, τα τροφικά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από οργανικά συστατικά όπως υδατάνθρακες και τα πολυμερή τους (άμυλο, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη), λιγνίνη, πρωτεΐνες, λιπίδια, οργανικά οξέα, φωσφορικά και βιταμίνες, όμως περιέχουν και ένα μικρό ποσοστό ανόργανων συστατικών τα οποία είναι κυρίως ιχνοστοιχεία (Zhang et al., 2014; Uçkun Kiran et al., 2014; ElMekawy et al., 2015; Karmee, 2016). Σύμφωνα με τους Uçkun Kiran et al., (2014) μια τυπική σύσταση των τροφικών υπολειμμάτων δίνεται στον πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1. Τυπική σύσταση τροφικών αποβλήτων (ξ.β.= ξηρού βάρους) (Uçkun Kiran et al., 2014)

Συστατικό	Τιμή (% ξ.β.)
Ολικοί Υδατάνθρακες	35.5 – 69
Άμυλο	24 – 46.1
Κυτταρίνη	1.6 – 16.9
Λιπίδια	6.4 – 24.1
Πρωτεΐνες	3.9 – 21.9

Η σύσταση των τροφικών υπολειμμάτων διαφέρει ανάλογα με την προέλευσή τους καθώς εξαρτάται και από τις διατροφικές συνήθειες της κοινωνίας από την οποία προέρχονται (Zhang et al., 2014). Τα τροφικά υπολείμματα αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών αποβλήτων τόσο στις αναπτυγμένες όσο και στις αναπτυσσόμενες χώρες (Browne and Murphy, 2013; Zhang et al., 2014; Thi et al., 2015; Pham et al., 2015; Karmee, 2016). Σύμφωνα με τον FAO (Food and Agricultural Organization) περίπου 1.3 δισεκατομμύρια τόνοι τροφικών αποβλήτων απορρίπτονται ετησίως σε όλο τον κόσμο, ενώ η ποσότητα αυτή ισούται με το 1/3 της ποσότητας των τροφίμων που παράγονται με σκοπό την κατανάλωσή τους από τον άνθρωπο (Uçkun Kiran et al., 2014; Thi et al., 2015; ElMekawy et al., 2015; Karmee, 2016). Μέσα στα επόμενα 25 χρόνια, η ποσότητα των τροφικών αποβλήτων που παράγονται αναμένεται να αυξηθεί λόγω της αυξανόμενης αστικοποίησης και βιομηχανοποίησης, της αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού και της οικονομικής ανάπτυξης κάποιων χωρών (Uçkun Kiran et al., 2014; ElMekawy et al., 2015).

1.2.1 Τροφικά απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων

Οι βιομηχανίες τροφίμων είναι καλά οργανωμένες και εξοπλισμένες βιομηχανικές μονάδες που επεξεργάζονται πρώτες ύλες μετατρέποντάς τις σε τρόφιμα κατάλληλα συσκευασμένα και τυποποιημένα για κατανάλωση. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται γεωργικά και ζωικά προϊόντα, τα οποία μετατρέπονται σε μια μεγάλη ποικιλία βρώσιμων και πόσιμων τελικών προϊόντων.

Η βιομηχανία τροφίμων και ποτών αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς τομείς της βιομηχανικής παραγωγής στην Ευρώπη, γιατί, συγκριτικά με άλλες βιομηχανίες, βρίσκεται πολύ υψηλά σε επίπεδα πωλήσεων, στον αριθμό των εταιριών αλλά και στον αριθμό των ατόμων που απασχολεί (Giokas et al., 2015). Όμως, το γεγονός ότι τα προϊόντα που παράγονται είναι αρκετά ευπαθή, σε συνδυασμό με τη συμπεριφορά των καταναλωτών αλλά και διάφορα προβλήματα στην εφοδιαστική αλυσίδα, έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων τροφικών αποβλήτων (Zhang et al., 2016). Η παραγωγή των αποβλήτων αυτών, εντοπίζεται σε όλες τις φάσεις της παραγωγής και της κατανάλωσης και οφείλεται σε διάφορους λόγους. Μερικοί από αυτούς είναι η καταστροφή ή ο τραυματισμός των προϊόντων κατά τη διάρκεια της μεταφοράς, τα ακατάλληλα συστήματα μεταφοράς, τα προβλήματα κατά την αποθήκευση, οι απώλειες ή η μόλυνση κατά την παραγωγική διαδικασία και η ακατάλληλη συσκευασία. Οι αγορές παράγουν επίσης τροφικά απόβλητα λόγω προβλημάτων κατά τη συντήρηση (Parfitt et al., 2010).

Οι βασικές κατηγορίες αποβλήτων που παράγονται από τη βιομηχανία τροφίμων είναι οι εξής:

- Απόβλητα που έχουν ως βάση τα φρούτα και λαχανικά. Τα απόβλητα αυτά παράγονται σε μεγάλες ποσότητες ενώ αποτελούν ένα μείζον πρόβλημα για τους Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α), λόγω της μεγάλης βιοαποδομησιμότητάς τους. Η βιοαποδομησιμότητά τους αυτή αλλά και η μεγάλη περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες τα καθιστά ιδανικά υποστρώματα για την ανάκτηση ενέργειας μέσω βιολογικών διεργασιών.
- Απόβλητα που σχετίζονται με την παραγωγή ελαιολάδου. Συνήθως, πρόκειται για ένα σκουρόχρωμο υγρό, το οποίο είναι πλούσιο σε οργανικά όπως σάκχαρα, οργανικά οξέα, αλκοόλες, πηκτίνη, κολλοειδή, ταννίνες και λιπίδια. Η δυσκολία στη διάθεση των αποβλήτων ελαιοτριβείου, σχετίζεται κυρίως με τις υψηλές τιμές Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (ΧΑΟ) και Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (ΒΑΟ), αλλά και στις υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών ουσιών όπως οι φαινόλες οι οποίες καθιστούν την αποδόμησή τους εξαιρετικά δύσκολη και κοστοβόρα.
- Απόβλητα που προέρχονται από ζυμωτικές διεργασίες. Τα απόβλητα αυτά μπορεί να προέρχονται από ζυθοποιίες, από αποστακτήρια αλλά και από οινοποιεία. Οι βιομηχανίες

αυτές, παράγουν υγρά απόβλητα τα οποία έχουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά όπως οι υψηλές τιμές ΒΑΟ και ΧΑΟ, αλλά διαφέρουν στις συγκεντρώσεις κάποιων οργανικών ουσιών όπως οι ταννίνες, οι φαινόλες και τα οργανικά οξέα.

- Απόβλητα που σχετίζονται με την παραγωγή γαλακτοκομικών προϊόντων. Η βιομηχανία παραγωγής γαλακτοκομικών προϊόντων αποτελεί σημαντικό μέρος της βιομηχανίας τροφίμων, και συμβάλλει σημαντικά στην παραγωγή υγρών αποβλήτων, η διάθεση των οποίων έχει μεγάλο κόστος. Τα απόβλητα αυτά, συμβάλλουν σημαντικά στη μόλυνση των επιφανειακών υδάτων αλλά και του εδάφους. Μερικά από τα χαρακτηριστικά τους είναι τα εξής: υψηλό οργανικό φορτίο, σημαντικές διακυμάνσεις στις τιμές του pH (4.2 – 9.4), σχετικά υψηλές τιμές αιωρούμενων στερεών και μεγάλη διακύμανση στις ποσότητες που παράγονται ανά εποχή. Τα απόβλητα που σχετίζονται με την παραγωγή γαλακτοκομικών προϊόντων, περιέχουν κυρίως πρωτεΐνες, άλατα, λιπαρές ουσίες και λακτόζη. Συνήθως, τα απόβλητα αυτά, πριν την επεξεργασία τους υφίστανται μια προεπεξεργασία με συνδυασμούς βιολογικών και φυσικο-χημικών μεθόδων.
- Απόβλητα που έχουν ως βάση το κρέας και τα πουλερικά. Τα απόβλητα που έχουν ως βάση το κρέας, προέρχονται από σφαγεία αλλά και από μονάδες όπου το κρέας μαγειρεύεται και κόβεται σε κομμάτια και μπορεί να είναι κατεψυγμένο, ψημένο, ή και σε άλλες μορφές. Τα απόβλητα που προέρχονται από τα σφαγεία είναι αυτά που συμβάλλουν περισσότερο στην περιβαλλοντική μόλυνση σε σχέση με αυτά των υπόλοιπων μονάδων. Τα απόβλητα αυτά περιέχουν σημαντικές ποσότητες αίματος, λιπών, πρωτεϊνών, υπολειμμάτων διαφόρων ιστών, εσωτερικών οργάνων κ.α. Τα απόβλητα των σφαγείων, συνήθως έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία (90–95%) και σε άζωτο, έχουν υψηλό ΒΑΟ και είναι δύσοσμα. Σε αυτού του είδους τα απόβλητα, η κατάλληλη διαχείριση είναι απαραίτητη προϋπόθεση για να διασφαλιστεί ότι τα υψηλά επίπεδα παθογόνων μικροοργανισμών που πιθανόν να υπάρχουν περιορίζονται.
- Απόβλητα που έχουν ως βάση τα θαλασσινά. Ένα από τα πιο σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι παραθαλάσσιες περιοχές, είναι ο μεγάλος όγκος αποβλήτων που παράγονται από δραστηριότητες όπως η αλιεία, η ιχθυοκαλλιέργεια και από βιομηχανίες που ασχολούνται με τα θαλασσινά. Συνήθως τα απόβλητα αυτά, καταλήγουν ξανά στη θάλασσα, χωρίς να έχουν υποστεί καμία επεξεργασία προηγουμένως. Δεδομένου ότι τα απόβλητα αυτά έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, είναι γεγονός ότι δημιουργείται ένα πολύ μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα στα θαλάσσια οικοσυστήματα.
- Άλλα απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων. Εκτός από τα προαναφερθέντα απόβλητα διάφοροι άλλοι τύποι αποβλήτων παράγονται από τη βιομηχανία τροφίμων και έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποστρώματα για την παραγωγή βιοκαυσίμων αλλά για και την

αιεφόρο ανάπτυξη. Μεταξύ αυτών, βρίσκονται υγρά που προέρχονται από την έκπλυση εξοπλισμών, απόβλητα που προέρχονται από την παραγωγή δημητριακών, την παραγωγή σοκολάτας, απόβλητα που έχουν σαν βάση τη ζάχαρη, η μελάσα κ.α. (Kosseva, 2009; ElMekawy et al., 2015).

Όπως έγινε αντιληπτό, τα απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων, αποτελούν ένα πολύ σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, λόγω της μόλυνσης που μπορούν να προκαλέσουν, ενώ η απόρριψη ή η επεξεργασία τους, είναι διαδικασίες αρκετά δαπανηρές για τις βιομηχανίες. Είναι επίσης γνωστό, ότι η βιομηχανία τροφίμων καταναλώνει σημαντικές ποσότητες ενέργειας σε διαδικασίες παραγωγής, στην αποθήκευση των προϊόντων αλλά και στη διανομή τους. Η σύσταση, η ποσότητα και η διαθεσιμότητα των αποβλήτων αυτών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως από τη φύση των προϊόντων, το στάδιο της επεξεργασίας από το οποίο προέρχονται αλλά και από την υπάρχουσα τεχνολογία στην εκάστοτε βιομηχανία. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα τροφικά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από οργανικά συστατικά, έτσι μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν ως πηγή άνθρακα και θρεπτικών για την βιολογική παραγωγή καυσίμων αλλά και χρήσιμων χημικών (Zhang et al., 2016). Τα απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων δηλαδή, θα μπορούσαν να στηρίξουν τη δημιουργία ενός καινοτόμου και αιεφόρου τομέα βιομηχανικής ανάπτυξης όπως είναι τα βιοδιωλιστήρια.

Αντίστοιχα, οι ελληνικές βιομηχανίες τροφίμων, ποτών και καπνού, αποτελούν το μεγαλύτερο βιομηχανικό κλάδο της ελληνικής παραγωγικής βιομηχανίας λόγω της ανταγωνιστικότητας και της έντονης επενδυτικής και εμπορικής δραστηριότητας τους (Giokas et al., 2015), παίζοντας έτσι, ζωτικό ρόλο στην ανάπτυξη και την αυτονομία της χώρας. Είναι, λοιπόν, απαραίτητο να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στη χρήση και εξοικονόμηση ενέργειας από τα απόβλητά τους μέσω διαφόρων μεθόδων επεξεργασίας και αξιοποίησης τους.

1.3 Συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας και αξιοποίησης των τροφικών αποβλήτων

Είναι κοινά αποδεκτό, ότι όταν τα τροφικά υπολείμματα απορρίπτονται, το πρόβλημα δεν τελειώνει εκεί (Melikoglu et al., 2013). Τα τροφικά απόβλητα, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας τους σε υγρασία, αποτελούν ένα εύκολα βιοαποδομήσιμο οργανικό υπόστρωμα. Επίσης, είναι γνωστό, ότι συνήθως τα τροφικά απόβλητα έχουν υψηλά ποσοστά ΧΑΟ και ΒΑΟ, γεγονός το οποίο επηρεάζει τους τρόπους και το κόστος της επεξεργασίας τους (ElMekawy et al., 2015). Χωρίς την εφαρμογή κάποιας αποδοτικής επεξεργασίας η απόρριψη τους μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Οι παραδοσιακές μέθοδοι επεξεργασίας των τροφικών υπολειμμάτων περιλαμβάνουν την υγειονομική τους ταφή, την αποτέφρωση και την αερόβια χώνευση ή κομποστοποίηση.

Στις περισσότερες χώρες, τα τροφικά απόβλητα καταλήγουν στους Χ.Υ.Τ.Α μαζί με τα υπόλοιπα αστικά στερεά απόβλητα (Zhang et al., 2014). Όταν όμως τα τροφικά απόβλητα θάβονται στις χωματερές, το ενεργειακό τους περιεχόμενο χάνεται (Melikoglu et al., 2013).

Εκτός αυτού, η υγειονομική ταφή των τροφικών αποβλήτων δημιουργεί πολλά προβλήματα στο δημόσιο βίο, όπως η άσχημη μυρωδιά, στη δημοσία υγεία, καθώς επίσης και πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα (Zhang et al., 2014). Είναι γνωστό, ότι στους Χ.Υ.Τ.Α. παράγεται CO₂, CH₄ και άλλες τοξικές αέριες ενώσεις (Karmee, 2016). Συγκεκριμένα, το CH₄ είναι το αέριο που παράγεται σε μεγαλύτερες ποσότητες και συμβάλλει σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (Karmee, 2016). Σύμφωνα με τους Adhikari et al. (2009) η υγειονομική ταφή των τροφικών αποβλήτων μπορεί να αυξήσει κατά 8% τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου, ενώ υπολογίζεται επίσης, ότι από κάθε τόνο τροφικών υπολειμμάτων παράγονται 4.5 τόνοι εκπομπών CO₂ (Kosseva, 2009). Ένα άλλο πρόβλημα που σχετίζεται με την υγειονομική ταφή, είναι η διαρροή των στραγγισμάτων του Χ.Υ.Τ.Α στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα. Τα στραγγίσματα, είναι υγρά τα οποία προέρχονται από τους Χ.Υ.Τ.Α και μπορεί να είναι τοξικά. Κατά την υγειονομική ταφή ενός τόνου αστικών στερεών αποβλήτων, παράγονται από 0.17 έως 0.25 m³ στραγγισμάτων (Ozkaya, 2005). Επιπρόσθετα, οι Χ.Υ.Τ.Α καταλαμβάνουν αρκετά μεγάλες εκτάσεις των μητροπόλεων, γεγονός το οποίο αποτελεί ένα επιπλέον μειονέκτημα (Karmee, 2016).

Η αποτέφρωση είναι μια ώριμη τεχνολογία, η οποία περιλαμβάνει την καύση των αποβλήτων και την μετατροπή τους σε θερμότητα και ενέργεια. Η θερμότητα που παράγεται από τη διεργασία αυτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη λειτουργία ατμοστρόβιλων και την παραγωγή ενέργειας, ή και σε εναλλάκτες θερμότητας που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία (Pham et al., 2015). Η αποτέφρωση είναι μια μέθοδος που εφαρμόζεται σε αρκετές χώρες και αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο για τη μείωση του όγκου των αποβλήτων αλλά και της έκτασης των Χ.Υ.Τ.Α. Συγκριτικά με άλλες μεθόδους επεξεργασίας, θεωρείται ενεργοβόρα και δαπανηρή καθώς το κεφάλαιο που απαιτείται αλλά και κόστος συντήρησης είναι αρκετά υψηλό. Επιπρόσθετα, ο εξοπλισμός που απαιτείται για τον έλεγχο των αέριων εκπομπών είναι ακριβός (Thi et al., 2015). Η παράγωγή διοξινών είναι ένας από τους κύριους κινδύνους που σχετίζονται με τη διεργασία αυτή. Αυτό συμβαίνει όταν τα τροφικά υπολείμματα, τα οποία έχουν υψηλή υγρασία, καίγονται μαζί με άλλα απόβλητα τα οποία έχουν χαμηλή υγρασία και υψηλή θερμιδική αξία (Uçkun Kiran et al., 2014; ElMekawy et al., 2015). Εκτός από τις διοξίνες, οι εκπομπές βαρέων μετάλλων αλλά και το ανόργανο υπόλειμμα που προκύπτει (στάχτη), είναι κάποιιοι από τους λόγους για τους οποίους κάποιες χώρες αντιμετωπίζουν με δυσπιστία την αποτέφρωση, ενώ κάποιες άλλες την έχουν ήδη απαγορεύσει (Pham et al., 2015).

Η αερόβια χώνευση ή κομποστοποίηση είναι μια βιολογική διεργασία κατά την οποία, τα στερεά και ημι-στερεά οργανικά απόβλητα μετατρέπονται σε ένα προϊόν σε μορφή χύματος, το οποίο ονομάζεται κόμποστ. Τα τροφικά απόβλητα, όπως και όλα τα βιοαποδομήσιμα απόβλητα μπορούν να υποστούν κομποστοποίηση, όσο τηρούνται οι απαιτούμενες για τη διεργασία συνθήκες. Έτσι, το απόβλητο που θα υποστεί την επεξεργασία αυτή, θα πρέπει να έχει συγκεκριμένο λόγο άνθρακα προς άζωτο (C:N), ο οποίος θα επιτρέπει τη μικροβιακή δράση. Ο λόγος αυτός θα πρέπει να βρίσκεται μεταξύ 25:1 και 35:1. Το περιεχόμενο σε υγρασία θα πρέπει να είναι μεταξύ 50 και 65%, η παροχή του οξυγόνου θα πρέπει να είναι επαρκής ενώ το μέγεθος των σωματιδίων θα πρέπει να είναι μικρό (Melikoglu et al., 2013). Η αερόβια χώνευση λαμβάνει

ολοένα και περισσότερη προσοχή καθώς αντικαθιστά την υγειονομική ταφή των τροφικών αποβλήτων και μειώνει τον όγκο των αποβλήτων κατά 40% (Melikoglu et al., 2013; Huang et al., 2015). Βέβαια, η μέθοδος αυτή είναι σχετικά δαπανηρή, ενώ πιθανά παραβλήματα που μπορεί να προκαλέσει, είναι η μόλυνση των επιφανειακών και των υπόγειων υδάτων και η έντονη δυσσομία (Melikoglu et al., 2013; Huang et al., 2015).

1.4 Εναλλακτικές μέθοδοι αξιοποίησης των τροφικών αποβλήτων με την ταυτόχρονη παραγωγή βιοκαυσίμων και ενέργειας

Τα τελευταία χρόνια, καταβάλλονται σημαντικές προσπάθειες για την αποτελεσματική και σταθερή παραγωγή βιοκαυσίμων αλλά και άλλων προϊόντων από τα τροφικά απόβλητα μέσω εναλλακτικών μεθόδων αξιοποίησης και επεξεργασίας. Οι μέθοδοι αυτές είναι φιλικές προς το περιβάλλον καθώς μεταξύ άλλων οδηγούν, έμμεσα, στη μείωση την παραγωγής μεθανίου από τους Χ.Υ.Τ.Α, ενώ παράλληλα, συμβάλλουν στη διατήρηση και την προστασία των φυσικών πόρων όπως ο γαιάνθρακας και τα ορυκτά καύσιμα.

Οι μέθοδοι της ενεργειακής μετατροπής των τροφικών αποβλήτων διακρίνονται σε χημικές, σε θερμοχημικές και θερμικές, αλλά και σε βιολογικές. Η επιλογή της μεθόδου μετατροπής επιλέγεται λαμβάνοντας υπόψη διάφορες παραμέτρους όπως η χημική σύσταση των αποβλήτων, ο λόγος C:N, η περιεχόμενη υγρασία κ.α.

1.4.1 Χημικές μέθοδοι

- Μετεστεροποίηση λιπών και ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ.

Το βιοντίζελ, είναι το τελικό προϊόν της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων, με κάποια αλκοόλη μικρού μοριακού βάρους. Τα τριγλυκερίδια αποτελούν το κύριο συστατικό (σε ποσοστό μέχρι και 98% κ.β.) των φυτικών ελαίων και των ζωικών λιπών. Ως αλκοόλη χρησιμοποιείται συνήθως η μεθανόλη, λόγω του χαμηλού κόστους αλλά και των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων της. Ειδικοί καταλύτες, όπως ισχυρές βάσεις και οξέα καθώς και ένζυμα βοηθούν την αντίδραση (Van Gerpen, 2005). Από χημική άποψη, το βιοντίζελ, αποτελείται από μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (Fatty Acid Methyl Esters–FAME), ενώ περιέχει τόσο κορεσμένους όσο και ακόρεστους FAME (Karmee, 2016). Το βιοντίζελ, είναι ένα φιλικό προς το περιβάλλον, εναλλακτικό υγρό καύσιμο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιονδήποτε κινητήρα ντίζελ, χωρίς καμία περαιτέρω τροποποίηση. Το βιοντίζελ, ξεκίνησε να παράγεται ευρέως στις αρχές του 1990 και από τότε η παραγωγή του αυξάνεται σταθερά (Balat and Balat, 2008). Το βιοντίζελ, μπορεί να αναμειχθεί με το πετρέλαιο έτσι ώστε να προκύψει ένα μίγμα πετρελαίου και βιοντίζελ. Με τη χρήση του βιοντίζελ σε συμβατικούς κινητήρες πετρελαίου, μειώνονται δραστικά οι εκπομπές των άκαυστων υδρογονανθράκων, του CO, των θεικών, των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων αλλά και των αιωρούμενων σωματιδίων. Η

μείωση των εκπομπών αυτών αυξάνεται όσο η ποσότητα του βιοντίζελ στο προαναφερθέν μίγμα αυξάνεται (Ulusoy et al., 2009). Στις μέρες μας, το μεγάλο κόστος του βιοντίζελ είναι το κύριο εμπόδιο για την εμπορευματοποίησή του, καθώς η παραγωγή του είναι πιο ακριβή από αυτήν του πετρελαίου και των καυσίμων με βάση το πετρέλαιο.

1.4.2 Θερμοχημικές και θερμικές μέθοδοι

- Πυρόλυση, αεριοποίηση και υδροθερμική απανθράκωση

Κατά την πυρόλυση, τα τροφικά υπολείμματα, απουσία οξυγόνου, μετατρέπονται σε βιοέλαιο το οποίο, μαζί με το αέριο σύνθεσης (syngas) το οποίο αποτελείται από CO και H₂, και το στερεό υπόλειμμα που παράγεται (bio-char) αποτελούν τα κύρια προϊόντα της διεργασίας. Κατά την αεριοποίηση, τα τροφικά υπολείμματα μετατρέπονται σε ένα καύσιμο αέριο μίγμα, το οποίο προκύπτει από τη μερική οξείδωσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες (από 800-900°C) (McKendry, 2002). Το χαμηλής θερμιδικής αξίας αέριο που παράγεται, μπορεί να καεί απ' ευθείας ή να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε κινητήρες και καυστήρες αερίου. Το παραγόμενο αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης και σαν πρώτη υλη για την παραγωγή χημικών (π.χ. μεθανόλης). Η πυρόλυση και η αεριοποίηση στερεών αποβλήτων, είναι σύνθετες διεργασίες οι οποίες αποτελούνται από ένα σύνολο φυσικών και χημικών αντιδράσεων οι οποίες λαμβάνουν χώρα, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 600° C, ενώ η ακριβής θερμοκρασία εξαρτάται από τον τύπο του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται αλλά και από τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου, όπως η θερμοκρασία τήξης κ.α.

Και οι δυο διεργασίες χρησιμοποιούνται για οργανικά απόβλητα, και για το λόγο αυτό θεωρούνται κατάλληλες και για την επεξεργασία των τροφικών αποβλήτων. Παράγεται επίσης, αέριο σύνθεσης το οποίο αποτελείται κυρίως από CO και H₂ αλλά περιέχει και ένα μικρό ποσοστό CO₂ και CH₄. Η πυρόλυση παράγει βιο-έλαιο, του οποίου η θερμογόνος δύναμη είναι περίπου 17 MJ/kg (Digman and Kim, 2008). Οι διεργασίες αεριοποίησης, από την άλλη, επηρεάζονται σημαντικά από τις ιδιότητες των στερεών αποβλήτων τα οποία επεξεργάζονται. Οι πιο σημαντικές ιδιότητες, μεταξύ άλλων, είναι η στοιχειακή σύνθεση, η θερμογόνος δύναμη, το περιεχόμενο σε στάχτη, υγρασία και πτητικά, καθώς και προσμίξεις όπως N, S, Cl, αλκάλια, βαρέα μέταλλα κ.α. (Pham et al., 2015).

Η υδροθερμική απανθράκωση, είναι μια θερμική μέθοδος η οποία λαμβάνει ολοένα και περισσότερη προσοχή από τους ερευνητές, ειδικά για απόβλητα τα οποία έχουν υψηλό περιεχόμενο σε υγρασία (80-90%). Η υδροθερμική απανθράκωση εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 1913 ως μέθοδος για την παραγωγή άνθρακα από κυτταρίνη (Libra et al., 2011).

Η υδροθερμική απανθράκωση είναι μια διεργασία η οποία μετατρέπει τα τροφικά υπολείμματα σε μια πλούσια ενεργειακή πηγή ενώ λαμβάνει χώρα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (180-350°C). Κατά την υδροθερμική απανθράκωση, το υπόστρωμα υπόκειται σε μία σειρά από ταυτόχρονες αντιδράσεις, μεταξύ των οποίων είναι η υδρόλυση, η συμπύκνωση, η

αφυδάτωση και η αποκαρβοξυλίωση (Sevilla and Fuertes, 2009; Funke and Ziegler, 2010; Berge et al., 2011; Libra et al., 2011). Το τελικό προϊόν της διεργασίας, είναι μια αποστειρωμένη, εύκολη στην αποθήκευση και τη μεταφορά πηγή ενέργειας. Το προϊόν αυτό ονομάζεται hydro-char, και η σύστασή του θεωρείται ανάλογη με αυτή του λιγνίτη (Berge et al., 2011). Τα χαρακτηριστικά του το καθιστούν ιδανικό για τη χρήση του σε διάφορων ειδών εφαρμογές όπως είναι η προσρόφηση ρύπων (Liu et al., 2010; Parshetti et al., 2014), η τροφοδοσία σε κελιά καυσίμου άνθρακα (Cao et al., 2007; Paraknowitsch et al., 2009) αλλά και σαν εδαφοβελτιωτικό (Spokas and Reicosky, 2009).

Η υδροθερμική απανθράκωση τροφικών αποβλήτων έχει μελετηθεί εκτενώς με τη χρήση διάφορων υποστρωμάτων όπως είναι τα υπολείμματα από ψάρια (Kang et al., 2001), το πίτυρο ρυζιού (Sugano et al., 2012), το πίτυρο σιταριού (Reisinger et al., 2013), τα απόβλητα από την παρασκευή τόφου (Tian et al., 2012), το γλυκό καλαμπόκι (Lu and Berge, 2014), τα κελύφη φιστικιών (Huff et al., 2014), τα κελύφη αυγών (Wu et al., 2013), τα υπολείμματα πορτοκαλιού (Pellera et al., 2012), οι φλούδες από σταφύλια και γλυκοπατάτες (Wu et al., 2013), ο πολτός από ζαχαρότευτλα (Cao et al., 2013), τα στέμφυλα (Pala et al., 2014), το πυρηνέλαιο (Pellera et al., 2012), τα υπολείμματα σιτηρών που χρησιμοποιούνται στην ποτοποιία (Heilmann et al., 2011; Poerschmann et al., 2014), καθώς και τα τροφικά υπολείμματα από εστιατόρια (Li et al., 2013; Kaushik et al., 2014). Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας με τη θερμοκρασία να κυμαίνεται από 200–350° C και το χρόνο από 0.2 – 120 h. Τα αποτελέσματα, έδειξαν ότι η υδροθερμική απανθράκωση τροφικών αποβλήτων είναι αποδοτική καθώς παράγεται hydro-char, το οποίο έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα αλλά και σε ενέργεια (15 – 30 kJ/g στερεών). Οι Lu et al., (2012) υποστήριξαν, ότι η ενέργεια που προκύπτει από το hydro-char της υδροθερμικής απανθράκωσης τροφικών αποβλήτων μπορεί να είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που παράγεται κατά την αποτέφρωσή τους.

Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί, ότι στις θερμικές μεθόδους επεξεργασίας των τροφικών αποβλήτων ανήκει και η αποτέφρωση η οποία αναλύθηκε προηγουμένως καθώς θεωρείται συμβατική μέθοδος .

1.4.3 Βιολογικές μέθοδοι

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας βασίζονται στην ανάπτυξη και δράση των μικροοργανισμών, οι οποίοι επεξεργάζονται τα βιοαποδομήσιμα απόβλητα όπως είναι και τα τροφικά απόβλητα, σε υγρό περιβάλλον υπό χαμηλή θερμοκρασία και πίεση. Για το λόγο αυτό, οι μέθοδοι αυτές θεωρούνται φιλικές προς το περιβάλλον, αξιόπιστες, και σε αρκετές περιπτώσεις οικονομικά βιώσιμες λύσεις. Είναι δε, ιδιαίτερα χρήσιμες για την παραγωγή ανανεώσιμων μορφών ενέργειας. Επίσης, οι τεχνικές αυτές, είναι κατάλληλες για την αποκεντρωμένη παραγωγή ενέργειας σε μικρής κλίμακας εγκαταστάσεις σε περιοχές όπου διαθέτουν βιομάζα και απόβλητα, ώστε να αποφεύγονται ενεργειακές δαπάνες και τα έξοδα για μεταφορά. Επομένως οι διεργασίες αυτές θεωρούνται ιδιαίτερα σημαντικές καθώς μέσω αυτών

επιτυγχάνεται η παραγωγή αερίων και υγρών βιοκαυσίμων όπως είναι η βιοαιθανόλη, το μεθάνιο, το υδρογόνο, κ.α.

- Παραγωγή βιοαιθανόλης μέσω ζύμωσης.

Η βιοαιθανόλη, είναι μακράν το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο για μετακίνηση βιοκαύσιμο παγκοσμίως. Οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής παράγουν τη μεγαλύτερη ποσότητα βιοαιθανόλης, κατέχοντας σχεδόν το 47% της παγκόσμιας παραγωγής (Balat and Balat, 2009a). Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε οχήματα τα οποία έχουν σχεδιαστεί για να λειτουργούν με καθαρή αιθανόλη αλλά μπορεί και να χρησιμοποιηθεί αναμεμιγμένη με βενζίνη. Η βιοαιθανόλη είναι ένα καύσιμο που περιέχει 35% οξυγόνο με αποτέλεσμα να μειώνονται οι εκπομπές σωματιδίων και NO_x κατά την καύση της (Demirbas et al., 2011). Τα τελευταία χρόνια, η ζήτηση της αιθανόλης έχει αυξηθεί κατακόρυφα, γιατί εκτός από τη χρήση της σαν καύσιμο, έχει πάρα πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Η αιθανόλη, χρησιμοποιείται κυρίως σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή αιθυλενίου του οποίου η αγοραστική ζήτηση είναι πάνω από 140 εκατομμύρια τόνους το χρόνο, καθώς είναι ένα σημαντικό συστατικό για την παραγωγή πολυαιθυλενίου αλλά και άλλων πλαστικών. Έτσι, η παραγωγή βιοαιθανόλης από φθηνές πρώτες ύλες κερδίζει όλο και περισσότερο ενδιαφέρον από τους ερευνητές (Lundgren and Hjertberg, 2010). Συνήθως, η βιοαιθανόλη παράγεται από καλλιέργειες πλούσιες σε κυτταρίνη και άμυλο. Το άμυλο, μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε γλυκόζη με τη βοήθεια εμπορικών ενζύμων και στη συνέχεια να ζυμωθεί προς αιθανόλη κυρίως από τη ζύμη *Saccharomyces cerevisiae*. Αυτό συμβαίνει, γιατί τα κύτταρα των ζυμών δεν έχουν τη δυνατότητα να μετατρέψουν το άμυλο ή την κυτταρίνη απευθείας σε βιοαιθανόλη. Η χρήση άφθονων, φθηνών και ανανεώσιμων αποβλήτων όπως είναι η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, τα αστικά απόβλητα αλλά και τα τροφικά υπολείμματα, έχουν διερευνηθεί ως εναλλακτικά υποστρώματα για την παραγωγή βιοαιθανόλης (Kim and Dale, 2004; Jensen et al., 2011). Πιο συγκεκριμένα, διαφόρων ειδών τροφικά απόβλητα έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαιθανόλης μεταξύ των οποίων, φλούδες από μπανάνα (Hammond et al., 1996; Oberoi et al., 2011a), πολτός από ζαχαρότευτλα (Rodriguez et al., 2010), υπολείμματα από ανανά (Ban-Koffi and Han, 1990), στέμφυλα (Korkie et al., 2002; Rodriguez et al., 2010), φλούδες από πατάτα (Arapoglou et al., 2010), υπολείμματα εσπεριδοειδών (Boluda-Aguilar et al., 2010; Pourbafrani et al., 2010; Oberoi et al., 2011b), καθώς και τροφικά απόβλητα που προέρχονται από καφετέριες (Kim et al., 2011), αλλά και οικιακά τροφικά υπολείμματα (Matsakas et al., 2014, Alexandropoulou et al., 2017). Λόγω της πολυπλοκότητας των λιγνοκυτταρινούχων συστατικών που μπορεί να βρίσκονται στα τροφικά απόβλητα, διάφορες μέθοδοι προεπεξεργασίας έχουν μελετηθεί, όπως η όξινη, η αλκαλική, η θερμική αλλά και η ενζυμική έτσι ώστε να αυξηθεί η αποδομησιμότητα της κυτταρίνης (Arapoglou et al., 2010; Ma et al., 2011; Oberoi et al., 2011a,b; Singhai et al., 2012; Vavouraki et al., 2013). Η ενζυμική υδρόλυση, είναι πιθανόν η πιο διαδεδομένη μέθοδος προεπεξεργασίας για την παραγωγή αιθανόλης από τροφικά υπολείμματα. Οι Moon et al. (2009) κατέγραψαν απόδοση ίση με 29.1 g αιθανόλης/L χρησιμοποιώντας

ταυτόχρονα γλυκοσιδάσες και αμυλογλυκοσιδάσες. Σε παρόμοια αποτελέσματα (32.2 g αιθανόλης/L), κατέληξαν και οι Uncu and Cekmecelioglu (2011) οι οποίοι χρησιμοποίησαν τροφικά απόβλητα τα οποία είχαν προεπεξεργαστεί με αμυλάσες. Παρά το γεγονός ότι, η προεπεξεργασία μπορεί να διευκολύνει την παραγωγή αιθανόλης, αυξάνοντας την αποδομησιμότητα της κυτταρίνης, τα διαλυτά σάκχαρα μπορούν να αποδομηθούν σχηματίζοντας διάφορους παρεμποδιστές όπως είναι η φουρφουράλη, κυρίως όταν η προεπεξεργασία γίνεται με τη βοήθεια κάποιας βάσης και σε ακραίες συνθήκες (Matsakas et al., 2014). Στις περισσότερες περιπτώσεις, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, για τη ζύμωση χρησιμοποιείται ο μικροοργανισμός *Saccharomyces cerevisiae*, παρόλο που οι Ban-Koffi and Han (1990) χρησιμοποίησαν τον *Zymomonas mobilis*, ενώ οι Korkie et al. (2002) τον *Pichia rhodanensis*. Ο *S. cerevisiae* έχει το μειονέκτημα ότι μπορεί να χρησιμοποιεί μόνο εξόζες (Balat, 2011), όμως, και άλλοι ζυμωτικοί οργανισμοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη χρήση πεντοζών για την περαιτέρω παραγωγή αιθανόλης. Οι Kim et al. (2011), κατέγραψαν αποδόσεις ίσες με 0.43 g αιθανόλης/g Ολικών Στερεών (ΟΣ) και 0.31 g αιθανόλης/g ΟΣ, για τη διεργασία ξεχωριστής υδρόλυσης και ζύμωσης, και για ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση αντίστοιχα. Έτσι, ένα μέσο ενεργειακό περιεχόμενο ίσο με 8.3–11.6 kJ/g ΟΣ μπορεί να εκτιμηθεί για την παραγωγή βιοαιθανόλης από τροφικά απόβλητα εάν λάβουμε υπόψη ότι το ενεργειακό περιεχόμενο της αιθανόλης είναι 26.9 MJ/kg.

- Αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση είναι μια διεργασία πολλαπλών σταδίων κατά την οποία η οργανική ύλη μετατρέπεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα με βιολογικό τρόπο. Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι μια ώριμη τεχνολογία η οποία εφαρμόζεται για την αξιοποίηση και τη διαχείριση των τροφικών αποβλήτων, καθώς αποτελούν ιδανικά υποστρώματα για τη διεργασία αυτή. Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την αναερόβια χώνευση των τροφικών αποβλήτων, τόσο σε συνεχή συστήματα όσο και σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, ενώ οι αποδόσεις που έχουν καταγραφεί κυμαίνονται μεταξύ 82 και 570 L CH₄/kg Πτητικών Στερεών (ΠΣ) (Braguglia et al., 2017). Στους πίνακες που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι αποδόσεις του μεθανίου που καταγράφηκαν σε διάφορα πειράματα παραγωγής βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης τόσο σε συνεχή συστήματα όσο και σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.

Πίνακας 1.2. Αποδόσεις μεθανίου από τροφικά απόβλητα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.

Απόβλητο	Θερμοκρασία	Απόδοση σε μεθάνιο (L CH ₄ /kg ΠΣ)	Αναφορά
Συνθετικά τροφικά απόβλητα	Μεσόφιλη	498	Ariunbaatar et al., (2015)
Τροφικά απόβλητα καντίνας	Μεσόφιλη	467-529	Browne and Murphy, (2013)
Συνθετικά τροφικά απόβλητα	Μεσόφιλη	495	Kong et al., (2016)
Λαχανικά από super market	Μεσόφιλη	445	Lü et al., (2012)
Συνθετικά τροφικά απόβλητα	Μεσόφιλη	82-94	Nathao et al., (2013)
Τροφικά απόβλητα καντίνας	Μεσόφιλη	410	Zhang et al., (2013a)
Τροφικά απόβλητα εστιατορίου	50°C	510	Liu et al., (2009)
Τροφικά απόβλητα καντίνας	Θερμόφιλη	178	Yang et al., (2015)

*ΠΣ = Πτητικών Στερεών

Πίνακας 1.3. Αποδόσεις μεθανίου από τροφικά απόβλητα σε αντιδραστήρες συνεχούς και ημι-συνεχούς λειτουργίας.

Απόβλητο	Θερμοκρασία	ΥΧΠ (d)	Απόδοση σε μεθάνιο (L CH ₄ /kg ΠΣ)	Αναφορά
Απόβλητα κουζίνας	Μεσόφιλη	-	380	Grimberg et al., (2015)
Συνθετικά τροφικά απόβλητα	Θερμόφιλη	50	430	Qiang et al., (2013)
Συνθετικά τροφικά απόβλητα	Θερμόφιλη	30	475	Qiang et al., (2013)
Τροφικά απόβλητα με φρούτα και λαχανικά	Μεσόφιλη	30	328-544	Shen et al., (2013)
Οικιακά τροφικά απόβλητα	Θερμόφιλη	-	400	Yirong et al., (2015)
Τροφικά απόβλητα καντίνας	Μεσόφιλη	25	405	Zhang et al., (2013a)
Τροφικά απόβλητα εστιατορίου	Μεσόφιλη	40	460	Zhang et al., (2015)

- Ζυμωτική Παραγωγή Υδρογόνου

Η ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου είναι μια διεργασία η οποία διεξάγεται κάτω από αναερόβιες συνθήκες, χωρίς απαιτήσεις για φως ενώ συνδέεται άμεσα με το ένα από τα τέσσερα στάδια της αναερόβιας χώνευσης (Alexandropoulou et al., 2016). Είναι επίσης μια πολλά υποσχόμενη και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου από οργανικά υποστρώματα όπως είναι και τα τροφικά απόβλητα (Castillo–Hernández et al., 2015). Τα τελευταία χρόνια, η ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από τα τροφικά απόβλητα μελετάται από ολόένα και περισσότερους ερευνητές καθώς η μεγάλη περιεκτικότητά τους σε υδατάνθρακες καθώς και η διαθεσιμότητά τους τα καθιστούν ιδανικά υποστρώματα για τη διεργασία. Πειράματα ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου με τροφικά απόβλητα έχουν διεξαχθεί τόσο σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου όσο και σε συνεχή συστήματα (Thi et al., 2016), με καθαρές αλλά και μικτές καλλιέργειες. Στους πίνακες που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι αποδόσεις του υδρογόνου που καταγράφηκαν σε διάφορα πειράματα ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου σε συνεχή συστήματα αλλά και σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.

Πίνακας 1.4. Αποδόσεις υδρογόνου από τροφικά απόβλητα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.

Απόβλητο	Θερμοκρασία	Απόδοση σε υδρογόνο	Αναφορά
Τροφικά απόβλητα	35°C	39 mL/g ΠΣ	Pan et al., (2008)
Τροφικά απόβλητα	55°C	57 mL/g ΠΣ	Pan et al., (2008)
Υδρόλυμα τροφικών αποβλήτων	37°C	219.9 mL/g ΠΣ (1.56 mol/ mol γλυκόζης)	Han et al., (2015)
Τροφικά απόβλητα	37°C	162 mL/g ΠΣ (1.71 mol/ mol εξόζης)	Jang et al., (2015)
Τροφικά απόβλητα	37°C	162 mL/g ΠΣ	Gadhe et al., (2014)
Τροφικά απόβλητα	55°C	80.6-85.6 mL/g XAO	Elsamadony et al., (2015)

Πίνακας 1.5. Αποδόσεις υδρογόνου από τροφικά απόβλητα σε αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας.

Απόβλητο	Θερμοκρασία	ΥΧΠ (h)	Απόδοση σε υδρογόνο	Αναφορά
Απόβλητα κουζίνας	-	168	72 mL/g ΠΣ	Jayalaksmi et al., (2009)
Απόβλητα κουζίνας	35°C	38.4	558 mL/g ΠΣ	Tawfik and El-Qelish, (2012)
Τροφικά απόβλητα	34°C	48	20.5 mL/g ΠΣ	Redondas et al., (2012)
Υδρόλυμα τροφικών αποβλήτων	-	6	85.6 mL/g αποβλήτου	Han et al., (2015)
Τροφικά απόβλητα και οργανικό κλάσμα αστικών στερεών αποβλήτων (20:80)	55°C	1.9	38 mL/g ΠΣ	Angeriz-Campoy et al., (2015)
Τροφικά απόβλητα	55°C	120	70.7 mL/g ΠΣ	Algapani et al., (2016)

Οι διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης και της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου αναπτύσσονται αναλυτικά στα δυο επόμενα κεφάλαια, καθώς είναι οι βιολογικές διεργασίες με τις οποίες έγινε η παραγωγή βιοκαυσίμων στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

Κεφάλαιο 2- Αναερόβια χώνευση

2.1 Εισαγωγή

Η αναερόβια χώνευση, μπορεί να περιγραφεί σαν μια ζυμωτική διεργασία η οποία αποτελείται από πολλές χημικές και βιολογικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα απουσία οξυγόνου (Ferrer et al., 2011). Είναι γνωστό, ότι είναι μια από τις τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή της βιομάζας σε ανανεώσιμη ενέργεια και σε άλλα χρήσιμα υλικά όπως οργανικό λίπασμα. Θεωρείται μια βιώσιμη μέθοδος για τη διαχείριση των τροφικών αποβλήτων, ενώ έχει υιοθετηθεί από αρκετές χώρες. Αυτό, συμβαίνει λόγω του υψηλού οργανικού περιεχομένου των τροφικών αποβλήτων αλλά της μεγάλης βιοαποδομησιμότητάς τους (Leung and Wang, 2016). Τα τελευταία χρόνια, η αναερόβια χώνευση των τροφικών αποβλήτων, έχει μελετηθεί αρκετά από τους ερευνητές, καθώς η οργανική ύλη που περιέχεται σε αυτά είναι κατάλληλη για τη μικροβιακή δράση και ανάπτυξη (Zhang and Jahng, 2012). Έναντι των θερμό-χημικών τεχνολογιών μετατροπής της βιομάζας, η αναερόβια χώνευση των τροφικών αποβλήτων υπερέχει, καθώς θεωρείται πιο κατάλληλη λόγω του υψηλού περιεχομένου τους σε υγρασία (Zhang et al., 2007). Κατά την αναερόβια χώνευση, τα οργανικά απόβλητα αποδομούνται βιολογικά και μετατρέπονται σε βιοαέριο (Kim and Oh, 2011). Το βιοαέριο που παράγεται αποτελείται από 40-70% κ.ο. μεθάνιο, 30-60% κ.ο. διοξείδιο του άνθρακα και 1-5% κ.ο. από άλλα αέρια, περιλαμβανομένων του H_2 (0-1%) και του H_2S (0-3%) (Αντωνοπούλου, 2006). Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (1 atm, 0°C), κάθε mol μεθανίου έχει όγκο 22.4 L και είναι ίσο με 64 g ΧΑΟ, και έτσι η μέγιστη θεωρητική παραγωγή σε μεθάνιο είναι ίση με 0.35 L CH_4/g ΧΑΟ που αποδομείται. Το βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό (Biochemical Methane Potential – BMP) των τροφικών αποβλήτων, θεωρείται ότι μπορεί να φτάσει περίπου τα 0.44 – 0.48 $m^3 CH_4/kg$ ΠΣ (Zhang et al., 2011). Αντίστοιχα, οι Curry and Pillay (2012), βρήκαν ότι το μέσο BMP για τα τροφικά απόβλητα είναι περίπου 0.367 $m^3 CH_4/kg$ ΠΣ.

Εκτός από το βιοαέριο, κατά την αναερόβια χώνευση, παράγεται και ένα πλούσιο σε θρεπτικά υγρά (το οποίο εάν δεν χρησιμοποιηθεί μπορεί να αποτελέσει ρύπο) και ένα στερεό υπόλειμμα (το οποίο μεταξύ άλλων μπορεί να και περιέχει λιγνοκυτταρινούχα τα οποία δεν επηρεάζονται από τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης), το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εδαφοβελτιωτικό.

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι η ίδια με αυτή που συμβαίνει φυσικά στους X.Y.T.A άλλα το μεθάνιο που παράγεται χρησιμοποιείται, χωρίς να συμβάλλει στην ένταση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Το μεθάνιο που παράγεται, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή θερμότητας ή/και ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ αφού καθαριστεί από προσμίξεις μπορεί να διοχετευτεί στο εθνικό δίκτυο ή να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο κίνησης. Επίσης, μπορεί να καεί επιτόπου σε καυστήρες για τη θέρμανση του χωνευτήρα ή για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών της εγκατάστασης στην οποία παράγεται. Έτσι, η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης,

συμβάλλει στη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου (και του αποτυπώματος του άνθρακα) μέσω:

- της αντικατάστασης των ορυκτών καυσίμων
- της μείωσης του παραγόμενου μεθανίου από τους Χ.Υ.Τ.Α (το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά την καύση του μεθανίου είναι 25 φορές λιγότερο επιβλαβές σε σχέση με το αντίστοιχο αέριο του θερμοκηπίου, καθώς ανακυκλώνεται από τη φυτική βιομάζα)
- του βιοαερίου ή/και της ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούνται επί τόπου, συνεισφέροντας έτσι σημαντικά στη μείωση του ενεργειακού κόστους λόγω μείωσης των μεταφορών (Hall and Howe, 2012).

Η αναερόβια μικροβιακή μετατροπή της οργανικής ύλης σε μεθάνιο, περιγράφεται ως μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων με οριζόντιες και παράλληλες αντιδράσεις (Kaspar and Wuhrmann, 1978; Zehnder, 1978; Bryant, 1979; Gujer and Zehnder, 1983; Zinder, 1984; Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991). Ωστόσο, μπορεί να περιγραφεί και με μία συνολική αντίδραση (αντίδραση R.1).



Η αναερόβια χώνευση, μπορεί να χωριστεί επίσης σε τέσσερα βασικά στάδια:

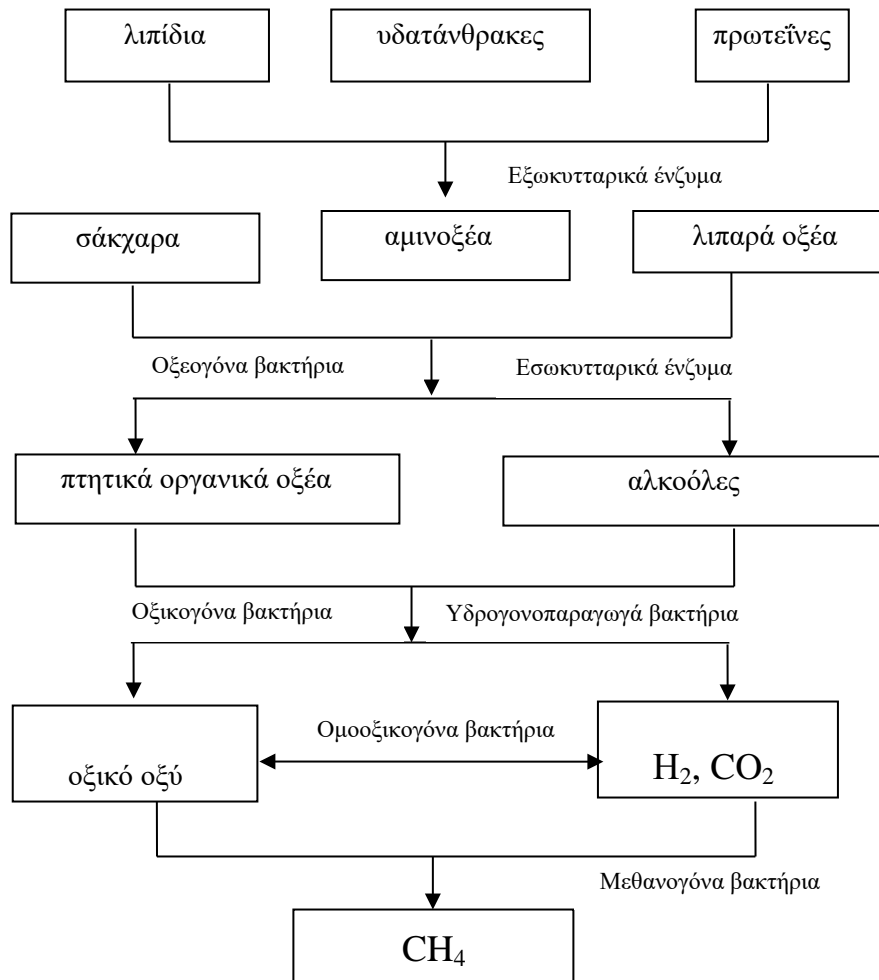
- ❖ **Υδρόλυση** των μεγάλων οργανικών πολυμερών όπως είναι οι υδατάνθρακες, τα λίπη και οι πρωτεΐνες στα μικρότερου μοριακού βάρους συστατικά τους, δηλαδή σε απλά σάκχαρα, λιπαρά οξέα και αμινοξέα αντίστοιχα. Η υδρόλυση, λαμβάνει χώρα με τη βοήθεια εξωκυτταρικών ενζύμων έτσι ώστε τα διαλυτά προϊόντα μικρού μεγέθους να μπορούν να εισχωρήσουν στο κύτταρο, διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης (Αντωνοπούλου, 2006; Hall and Howe, 2012). Η εξωκυτταρική υδρόλυση, συχνά θεωρείται το περιοριστικό βήμα για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης των οργανικών αποβλήτων (Bojja et al., 1995). Είναι γνωστό, ότι οι διαφορετικές ενώσεις, έχουν και διαφορετικούς ρυθμούς υδρόλυσης. Γενικά, η υδρόλυση των υδατανθράκων χρειάζεται μερικές ώρες, ενώ η υδρόλυση των πρωτεϊνών και των λιπιδίων χρειάζεται μερικές μέρες (Leung and Wang, 2016).
- ❖ **Οξεογένεση**, κατά την οποία, τα μονομερή που προέρχονται από τη διεργασία της υδρόλυσης διαχέονται μέσα στα βακτηριακά κύτταρα (π.χ. οξεογόνων βακτηρίων) και αποδομούνται περαιτέρω. Η οξεογένεση δηλαδή, είναι η μετατροπή των μικρού μοριακού βάρους προϊόντων σε Πτητικά Λιπαρά Οξέα (ΠΛΟ) και αλκοόλες, με την παράλληλη παραγωγή υδρογόνου, διοξειδίου του άνθρακα και αμμωνίας.

- ❖ **Οξικογένεση**, κατά την οποία, τα προϊόντα της οξεογένεσης μετατρέπονται κυρίως σε οξικό οξύ με την ταυτόχρονη παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και νερού, μέσω της δράσης των οξικογόνων βακτηρίων.
- ❖ **Μεθανογένεση**, κατά την οποία λαμβάνει χώρα η μετατροπή του οξικού οξέος αλλά και του υδρογόνου που έχει παραχθεί, σε μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό (Hall and Howe, 2012). Η διεργασία αυτή λαμβάνει χώρα με τη βοήθεια μεθανογόνων βακτηρίων τα οποία είναι πολύ ευαίσθητα στις μεταβολές του pH. Το βέλτιστο εύρος pH για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς έχει βρεθεί ότι είναι μεταξύ 6.5 και 7.5. Έξω από αυτό το εύρος τιμών, η παραγωγή μεθανίου μπορεί να μειωθεί ή και να ανασταλεί.

Πιο συγκεκριμένα, η αναερόβια χώνευση του σύνθετου οργανικού υλικού μπορεί να υποδιαιρεθεί και σε επτά επιμέρους διεργασίες :

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 ΠΛΟ)
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

Στην εικόνα 2.1, παρουσιάζεται σχηματικά η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης σύμφωνα με τους Lyberatos and Skiadas, (1999).

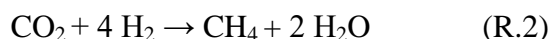


Εικόνα 2.1. Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης της σύνθετης οργανικής ύλης σύμφωνα με τους Lyberatos and Skiadas, (1999).

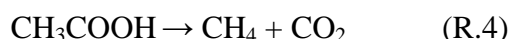
2.2 Μικροοργανισμοί και αντιδράσεις για την παραγωγή μεθανίου

Τα μεθανογόνα βακτήρια είναι αυστηρά αναερόβιοι μικροοργανισμοί, που μπορεί να βρίσκονται στο στομάχι των μηρυκαστικών, αλλά και άλλων ζώων, σε λάσπες αποχετεύσεων, σε απόνερα και γενικά απαντώνται στη φύση σε ανοξικά περιβάλλοντα. Τα κύρια γένη των μεθανογόνων μικροοργανισμών που έχουν προσδιοριστεί είναι το *Methanobacterium*, ο *Methanobacillus*, και οι κόκκοι *Methanosarcina* (Αντωνοπούλου, 2006). Συγκεκριμένα, οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

Υδρογονοτροφικοί μεθανογόνοι. Περίπου το 30% του μεθανίου που παράγεται προέρχεται από τη δράση των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων, ενώ οι αντίστοιχες αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου φαίνονται στις αντιδράσεις R.2 και R.3 (Gerardi, 2003).



Οξικολυτικοί μεθανογόνοι. Περίπου το υπόλοιπο 70% του μεθανίου που παράγεται προέρχεται από τη δράση των οξικολυτικών μεθανογόνων μικροοργανισμών, ενώ η αντίστοιχη αντίδραση παραγωγής μεθανίου φαίνεται στην αντίδραση R.4 (Gerardi, 2003). Όπως γίνεται αντιληπτό, οι οξικολυτικοί μεθανογόνοι, μετατρέπουν το οξικό οξύ σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.



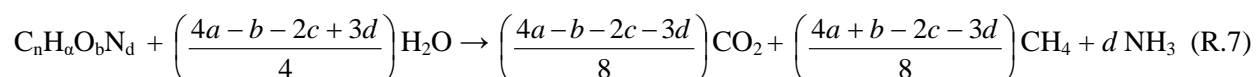
Μεθυλοτροφικοί μεθανογόνοι. Το μεταβολικό μονοπάτι των αντιδράσεων με μεθυλομάδες δεν είναι τόσο συνηθισμένο όσο τα δυο προηγούμενα. Όμως, όταν στο υπόστρωμα υπάρχουν μεθυλομάδες οι μεθυλοτροφικοί μεθανογόνοι παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή μεθανίου, όπως γίνεται αντιληπτό και από τις αντιδράσεις R.5 και R.6, στις οποίες φαίνεται η αναγωγή της μεθανόλης και της τριμεθυλαμίνης σε μεθάνιο (Gerardi, 2003).



2.3 Υποστρώματα για την αναερόβια χώνευση

Όλοι οι τύποι βιομάζας, όπως είναι η βιολογική ιλύς που προκύπτει από την πρωτοβάθμια και τη δευτεροβάθμια επεξεργασία των αστικών αποβλήτων, τα αγροτικά και τα βιομηχανικά απόβλητα αλλά και το οργανικό κλάσμα των αστικών αποβλήτων μπορούν να αποτελέσουν πιθανά υποστρώματα για την παραγωγή βιοαερίου μέσω της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης (Leung and Wang, 2016). Θεωρείται επίσης σκόπιμη η χρήση των τροφικών απόβλητων καθώς αποτελούν ιδανικά υποστρώματα για τη διεργασία αφού παρουσιάζουν υψηλή βιοαποδομησιμότητα, μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανικά αλλά και καλή αναλογία άνθρακα και θρεπτικών συστατικών. Στα τροφικά απόβλητα τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποστρώματα για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, ανήκουν μεταξύ άλλων, τα υπολείμματα φρούτων και λαχανικών (Lee et al., 1999; Gunaseelan, 2004),

υπολείμματα από πατάτα (Parawira et al., 2005; Zhang et al., 2007), οικιακά τροφικά απόβλητα (Park et al., 2008; Banks et al., 2011), απόβλητα από χώρους εστίασης και αναψυκτήρια (Kim et al., 2008; Koike et al., 2009; Zhang and Jang, 2012), ο ορός τυρογάλακτος (Fernandez et al., 2015), απόβλητα τα οποία προέρχονται από βιομηχανίες τροφίμων (Fiore et al., 2016) και πολλά άλλα. Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των τροφικών αποβλήτων που επιλέγονται για την παραγωγή βιοαερίου, μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση αλλά και τη σταθερότητα της διεργασίας. Έτσι, οι παράγοντες αυτοί θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά το σχεδιασμό και τη λειτουργία ενός αναερόβιου χωνευτήρα. Το περιεχόμενο σε υγρασία, ο λόγος άνθρακα προς άζωτο (C:N), τα ΠΣ, τα θρεπτικά συστατικά, το μέγεθος των σωματιδίων και η βιοαποδομησιμότητα, είναι μερικές κρίσιμες παράμετροι που χαρακτηρίζουν τα τροφικά υπολείμματα που υπόκεινται σε αναερόβια χώνευση (Zhang et al., 2007). Η σύσταση των τροφικών αποβλήτων σε υδατάνθρακες, λίπη και πρωτεΐνες, διαφέρει ανάλογα με την προέλευση τους, ενώ τα πολυμερή αυτά επηρεάζουν άμεσα την αναερόβια χώνευση. Γενικά, η απόδοση της διεργασίας, και η μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, μπορεί να προβλεφθεί σύμφωνα με την παρακάτω εμπειρική εξίσωση (Curry and Pillay, 2012):



Από την παραπάνω αντίδραση είναι φανερό ότι η ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου αερίου μίγματος (βιοαέριο) σε μεθάνιο εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του άνθρακα στο υποστρώμα. Έτσι, οι υδατάνθρακες μετατρέπονται σε ίσες ποσότητες μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, η μεθανόλη και τα λιπίδια σε περισσότερο μεθάνιο από διοξείδιο του άνθρακα ενώ το μυρμηκικό οξύ και το οξαλικό οξύ δίνουν μεγαλύτερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα από μεθάνιο. Θα πρέπει, ωστόσο, να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στη σύσταση του υποστρώματος σε λιπίδια, γιατί θεωρητικά, έχουν υψηλό μεθανογόνο δυναμικό αλλά στην πραγματικότητα, μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στη διεργασία (Lansing et al., 2010). Τα λιπίδια είναι δυνατόν να παρεμποδίσουν την αναερόβια χώνευση όταν υδρολύονται προς λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους. Έτσι, μπορεί να προκληθεί μείωση του φαινομένου της μεταφοράς μάζας μεταξύ των διαλυτών οργανικών ουσιών και των μικροοργανισμών λόγω βλαβών της κυτταρικής μεμβράνης (Fernandez et al., 2005; Cirne et al., 2007). Για να αποφευχθούν τα προβλήματα που μπορεί να υπάρξουν από υποστρώματα πλούσια σε λιπίδια, μια πιθανή λύση είναι η συγχώνευση (Li et al., 2002). Οι πρωτεΐνες από την άλλη πλευρά, μπορεί να οδηγήσουν σε υψηλά επίπεδα αμμωνίας. Όμως, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 2.1, τα υποστρώματα που είναι πλούσια σε πρωτεΐνες παρουσιάζουν υψηλό δυναμικό παραγωγής βιοαερίου (Leung and Wang, 2016).

Πίνακας 2.1. Στοιχειομετρία παραγωγής μεθανίου μέσω αναερόβιας χώνευσης από διάφορους τύπους υποστρωμάτων (Leung and Wang, 2016).

Υπόστρωμα	Στοιχειομετρία	Απόδοση βιοαερίου (m ³ /kg ΠΣ)	CH ₄ (%)
Λιπίδια	$C_{50}H_{90}O_6 + 24.5 H_2O \rightarrow 34.75 CH_4 + 12.25 CO_2$	1.425	69.5
Υδατάνθρακες	$(C_6H_{10}O_5)_n + n H_2O \rightarrow 3n CH_4 + 3n CO_2$	0.830	50.0
Πρωτεΐνες	$C_{16}H_{24}O_5N_4 + 14.5 H_2O \rightarrow 8.25 CH_4 + 3.75 CO_2 + 4NH_4^+ + 4HCO_3^-$	0.764	68.8
Α.Σ.Α	$C_{46}H_{73}O_{31}N + 14 H_2O \rightarrow 24 CH_4 + 21CO_2 + NH_4^+ + HCO_3^-$	0.888	53.3

Α.Σ.Α. = Αστικά Στερεά Απόβλητα

2.4 Λειτουργικοί παράγοντες και συνθήκες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση είναι μια πολύπλοκη διεργασία, η οποία περιλαμβάνει μια ποικιλία μικροοργανισμών οι οποίοι μετατρέπουν το εκάστοτε υπόστρωμα σε βιοαέριο. Οι μικροοργανισμοί αυτοί, για να αναπτυχθούν και να δράσουν απαιτούν ένα ευνοϊκό περιβάλλον (Weiland, 2010). Η σύσταση του τελικού προϊόντος της αναερόβιας χώνευσης εξαρτάται ισχυρά από τα είδη των μικροοργανισμών που συμμετέχουν στη διεργασία. Εάν οι μικροοργανισμοί αυτοί, βρίσκονται στο βέλτιστο δυνατό περιβάλλον, μια επιτυχημένη διεργασία μπορεί να επιτευχθεί. Βέβαια, το βέλτιστο περιβάλλον για τους μικροοργανισμούς αυτούς εξαρτάται από διάφορες λειτουργικές συνθήκες (Gerardi, 2003) όπως είναι το pH και η θερμοκρασία. Άλλες παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν επίσης, τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι ο λόγος άνθρακα προς άζωτο (C:N), ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (ΥΧΠ), το μέγεθος των σωματιδίων του υποστρώματος, οι τοξικές ουσίες κ.α. (Balat and Balat, 2009b). Η επίδραση αυτών των παραμέτρων, αναπτύσσεται στη συνέχεια.

2.4.1 Λόγος άνθρακα προς άζωτο (C:N)

Η αναλογία του άνθρακα και του αζώτου στο υπόστρωμα είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Για τα βακτήρια, ο άνθρακας αποτελεί πηγή ενέργειας, ενώ το άζωτο χρησιμεύει για την ανάπτυξη τους (Hilkieh Igoni et al., 2008). Εάν το ποσοστό του αζώτου είναι χαμηλό, ο πληθυσμός των βακτηρίων αυξάνεται με αργούς ρυθμούς και κατά συνέπεια απαιτείται περισσότερος χρόνος για την αποδόμηση του υποστρώματος. Από την άλλη πλευρά, μεγάλο ποσοστό αζώτου στο υπόστρωμα μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αέριας αμμωνίας η οποία αναστέλλει την ανάπτυξη των βακτηρίων (Fontenot et al., 2007). Στις αναερόβιες διεργασίες, ο ρυθμός αποδόμησης του άνθρακα είναι 30 έως 35 φορές πιο γρήγορος από το ρυθμό μετατροπής του αζώτου. Για το λόγο αυτό, γενικά, ο βέλτιστος λόγος άνθρακα προς άζωτο (C:N) είναι από 30:1 έως 35:1 (Hilkieh Igoni et al., 2008). Άλλοι επιστήμονες υποστηρίζουν ότι η επαρκής αναλογία

C:N είναι ίση με 40:1 (Kaplinsky, 1952), ενώ οι Sanders and Bloodgood (1956) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η βέλτιστη αναλογία είναι ίση με 16:1. Όμως, στην πραγματικότητα, ο βέλτιστος λόγος μπορεί να διαφέρει, καθώς εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος αλλά και από άλλους λειτουργικούς παράγοντες.

2.4.2 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση, επειδή επηρεάζει όχι μόνο την δραστηριότητα των ενζύμων και των συνενζύμων που καταλύουν τις αντιδράσεις αλλά επηρεάζει και την απόδοση σε μεθάνιο (Zhang et al., 2014). Η υδρόλυση και η οξεογένεση είναι τα δύο στάδια τα οποία επηρεάζονται πιο εύκολα από φυσικοχημικούς παράγοντες (όπως π.χ. από τη θερμοκρασία και το pH) παρά από βιολογικούς (Komemoto et al., 2009). Η θερμοδυναμική επίσης, υποδεικνύει ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν τις ενδόθερμες αντιδράσεις (π.χ. τη μετατροπή του προπιονικού σε οξικό, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο), όμως αντίθετα δεν ευνοεί τις εξώθερμες αντιδράσεις όπως είναι οι υδρογονοτροφικές (Rehm et al., 2000; Appels et al., 2011). Η θερμοκρασία λειτουργίας της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης συνήθως χωρίζεται σε τρεις περιοχές: στην ψυχρόφιλη (12 – 16°C), στην μεσόφιλη (35 – 37°C), και στην θερμόφιλη (55–60°C). Η μεσόφιλη και η θερμόφιλη περιοχή προτιμώνται στα περισσότερα αναερόβια πειράματα καθώς οι υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να οδηγήσουν σε υψηλότερους ρυθμούς υδρόλυσης και κατ' επέκταση σε παραγωγή περισσότερου βιοαερίου (Chae et al., 2008). Αν και γενικά, θεωρείται ότι η παραγωγή μεθανίου στη θερμόφιλη περιοχή είναι περίπου ίδια με αυτήν της μεσόφιλης (Gallert and Winter, 1997), υπάρχουν αντικρουόμενες έρευνες σχετικά με τις αποδόσεις της αναερόβιας χώνευσης στις δύο περιοχές αυτές. Θεωρείται επίσης, ότι, οι υψηλότερες θερμοκρασίες μπορούν να προκαλέσουν αστάθεια στο σύστημα, ενώ, παράλληλα αυξάνονται και οι ενεργειακές απαιτήσεις (Gallert and Winter, 1997). Ο Malina, (1964) διαπίστωσε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 32 στους 52°C οδήγησε σε μείωση της παραγωγής βιοαερίου ενώ αντίθετως, οι Micolucci et al. (2016) παρατήρησαν αύξηση στην παραγωγή βιοαερίου στους 55 °C σε σχέση με τους 35 °C. Οι Malina et al. (1992) επίσης, αναφέρουν σαν βέλτιστες θερμοκρασιακές περιοχές για τη λειτουργία αναερόβιων συστημάτων τη μεσόφιλη (κοντά στους 35 °C) και την θερμόφιλη (55 °C με 60°C), ανάμεσα στις οποίες οι ρυθμοί ανάπτυξης των μικροοργανισμών μειώνονται. Η μείωση αυτή, θεωρείται ότι οφείλεται στην έλλειψη προσαρμογής των μικροοργανισμών (Macki and Bryant, 1981). Εξάλλου σε θερμοκρασίες κοντά στους 70°C ή και μεγαλύτερες, οι ρυθμοί των μεθανογόνων βακτηρίων μειώνονται (Zinder et al., 1984).

2.4.3 pH, ΠΛΟ και αλκαλικότητα

Ο μικτός μικροβιακός πληθυσμός ενός αναερόβιου χωνευτήρα περιλαμβάνει μια μεγάλη ποικιλία βακτηριακών ειδών, το καθένα από τα οποία έχει μια βέλτιστη τιμή pH. Για το στάδιο της υδρόλυσης, η βέλτιστη τιμή pH είναι περίπου στο 6.0 (Madigan et al., 1997), ενώ για την οξικογένεση βρίσκεται μεταξύ του 6.0 και του 7.0 (Mudrack and Kunst, 1991). Οι αλλαγές στο pH επηρεάζουν τόσο το ρυθμό της υδρόλυσης, όσο και το ρυθμό της οξεογένεσης. Στην αναερόβια χώνευση, η βέλτιστη περιοχή των τιμών του pH, είναι ένα αποτέλεσμα της συνεισφοράς των διαφορετικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα (Kotzé et al., 1969). Έτσι, έχει αποδειχθεί, ότι ουδέτερες τιμές του pH (κοντά στο 7.0) είναι αυτές στις οποίες η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης παρουσιάζει τις καλύτερες αποδόσεις (Zhang et al., 2005). Για τη μεθανογένεση, τα περισσότερα βακτήρια απαιτούν ένα εύρος pH μεταξύ 6.5 και 7.5 (Buekens, 2005). Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζονται μερικά παραδείγματα μεθανογόνων μικροοργανισμών με τις αντίστοιχες βέλτιστες τιμές του pH.

Πίνακας 2.2. Βέλτιστες τιμές pH ανάπτυξης των μεθανογόνων μικροοργανισμών (Βλάσσης, 2011).

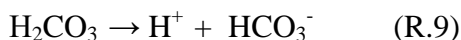
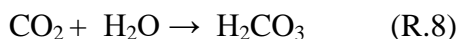
Γένος	pH
<i>Methanospaera</i>	6.8
<i>Methanothermus</i>	6.5
<i>Methanogenium</i>	7.0
<i>Methanolacinia</i>	6.6 – 7.2
<i>Methanomicrobium</i>	6.1 – 6.9
<i>Methanospirillum</i>	7.0 – 7.5
<i>Methanococcoides</i>	7.0 – 7.5
<i>Methanohalobium</i>	6.5 – 7.5
<i>Methanolobus</i>	6.5 – 6.8
<i>Methanotherix</i>	7.1 – 7.8

Είναι γνωστό, ότι η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και η παραγωγή βιοαερίου μπορούν να παρεμποδιστούν όταν παρατηρηθεί σημαντική πτώση της τιμής του pH (Jain and Mattiasson, 1998). Γι' αυτό σε τιμές του pH κάτω από 6 και πάνω από 8 η παραγωγή του μεθανίου μειώνεται σημαντικά (Barker, 1956).

Τα ΠΛΟ, τα οποία περιλαμβάνουν κυρίως το οξικό, το προπιονικό, το βουτυρικό, και το βαλερικό οξύ είναι τα κυριότερα ενδιάμεσα προϊόντα της αναερόβιας χώνευσης των οργανικών αποβλήτων (Buyukkamaci and Filibeli, 2004; Palacio-Barco et al., 2010; Cysneiros et al., 2012; Pham et al., 2012) και παράγονται στο στάδιο της οξεογένεσης (Leung and Wang, 2016). Είναι κοινά αποδεκτό, ότι τα ΠΛΟ επηρεάζουν το pH του αντιδραστήρα, ενώ υπάρχει μια αντίστροφη σχέση μεταξύ αυτών των δύο παραμέτρων (Veeken et al., 2000). Γενικά, τα ΠΛΟ που παράγονται μπορούν να μετατραπούν στο τελικό στάδιο σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα

από τα μεθανογόνα βακτήρια. Όμως, τα ΠΛΟ μπορούν να συσσωρευτούν σε περιπτώσεις υψηλών οργανικών φορτίσεων, έχοντας σαν αποτέλεσμα τη μείωση του pH, ακόμα και την αποτυχία της διεργασίας (Buyukkamaci and Filibeli, 2004; Palacio-Barco et al., 2010; Zhang et al., 2013a). Αυτό, μπορεί να συμβεί, γιατί τα μεθανογόνα βακτήρια των οποίων ο ρυθμός ανάπτυξης είναι αρκετά αργός, παρεμποδίζονται (Gerardi, 2003). Μεταξύ των τεσσάρων οξέων, το οξικό και το προπιονικό, παίζουν τον πιο σημαντικό ρόλο στην παραγωγή του βιοαερίου (Zhang et al., 2013b), καθώς οι συγκεντρώσεις τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτης αστάθειας για την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (Buyukkamaci and Filibeli, 2004). Προγενέστερες έρευνες, απέδειξαν ότι για λόγο προπιονικού προς οξικό οξύ μεγαλύτερο από 1.4 ή για συγκέντρωση οξικού οξέος μεγαλύτερη από 0.8 g/L ο αναερόβιος χωνευτήρας μπορεί να οδηγηθεί σε οξύνιση, δηλαδή σε αστοχία (Pullammanappallil et al., 2001; Buyukkamaci and Filibeli, 2004).

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την τιμή του pH και κατ' επέκταση τη λειτουργία ενός αναερόβιου χωνευτήρα είναι και η αλκαλικότητα. Η αλκαλικότητα, οφείλεται κυρίως στα ιόντα HCO_3^- τα οποία προέρχονται από την παραγωγή CO_2 κατά τη βιολογική αποδόμηση των οργανικών ενώσεων. Οι αντίστοιχες αντιδράσεις είναι οι παρακάτω :



Η αλκαλικότητα, αποτελεί μέτρο της ρυθμιστικής ικανότητας ενός αναερόβιου χωνευτήρα. Έτσι, υψηλές τιμές αλκαλικότητας αποτελούν ένδειξη ενός καλά ασφαλισμένου συστήματος στις διακυμάνσεις του pH, ενώ χαμηλές τιμές αλκαλικότητας υποδεικνύουν ότι μια απότομη αύξηση στη συγκέντρωση των ΠΛΟ μπορεί να προκαλέσει μείωση στο pH και παύση της βιολογικής δραστηριότητας (Αντωνοπούλου, 2006).

2.4.4 Αμμωνία

Η αμμωνία σχηματίζεται κατά τη αποδόμηση των πρωτεϊνών ή άλλων οργανικών υποστρωμάτων τα οποία είναι πλούσια σε άζωτο, και βρίσκεται κυρίως είτε με τη μορφή του αμμωνίου (NH_4^+), είτε ως ελεύθερη αμμωνία (NH_3) (Whelan et al., 2010; Appels et al., 2011; Yenigün and Demirel, 2013). Αποτελεί ένα απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τη μικροβιακή ανάπτυξη, όμως, σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να είναι τοξική για τους μικροοργανισμούς (Kim and Oh, 2011; Walker et al., 2011; Yenigün and Demirel, 2013). Είναι κοινά αποδεκτό, ότι η αμμωνία, παίζει σημαντικό ρόλο στην εξισορρόπηση του λόγου C:N, ο οποίος, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως επηρεάζει σημαντικά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (Wang

et al., 2012). Γενικά, έχει παρατηρηθεί, ότι όταν ο λόγος C:N του υποστρώματος ήταν κάτω από 30, η αμμωνία ήταν σε χαμηλά επίπεδα, έχοντας ως αποτέλεσμα χαμηλότερες αποδόσεις σε μεθάνιο. Πολλές μελέτες ανέφεραν ότι η αμμωνία μπορεί να βελτιώσει τη ρυθμιστική ικανότητα στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, καθώς τα ΠΛΟ που παράγονται κατά τη διεργασία της χώνευσης, μπορούν να «εξουδετερωθούν» από την αμμωνία (Banks and Humphreys, 1998; Wang et al., 2012; Zhang et al., 2013b; Wang et al., 2013). Οι αντιδράσεις μεταξύ της αμμωνίας και των ΠΛΟ έχουν αναφερθεί από τους Zhang et al. (2013b), και είναι οι παρακάτω (αντιδράσεις R.10 – R.12).



Με τον τύπο C_xH_yCOOH συμβολίζονται τα ΠΛΟ. Μια συσσώρευση ΠΛΟ μπορεί να παρατηρηθεί όταν ο Ρυθμός Οργανικής Φόρτισης αυξάνεται (ΡΟΦ), αυξάνοντας έτσι και τον κίνδυνο αποτυχίας της διεργασίας. Η αμμωνία όμως, μπορεί να αντιδράσει με τα ΠΛΟ, αποτρέποντας την παρεμπόδιση.

Παρά την ρυθμιστική της ικανότητα, η αμμωνία, έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να αποτελέσει παρεμποδιστικό παράγοντα για τα βακτήρια όταν βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις (Chen et al., 2008; Appels et al., 2011; Zeshan et al., 2012; Fernandes et al., 2012). Αυτό, μπορεί να συμβεί, γιατί η αμμωνία μπορεί να διαχυθεί μέσα στην κυτταρική μεμβράνη και να εμποδίσει την κυτταρική λειτουργία λόγω της διατάραξης της ισορροπίας καλίου – πρωτονίων (Kayhanian, 1999). Αρκετές μελέτες έχουν επισημάνει ότι η ευαισθησία των οξικολυτικών μεθανογόνων στην αμμωνία είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων (Chen et al., 2008; Walker et al., 2011) και για το λόγο αυτό είναι πολύ πιθανό να σταματήσει η παραγωγή του μεθανίου (Lauterbok et al., 2012). Μεταξύ των μεθανογόνων, οι *Methanosaeta concilii* και *Methanosarcina barkeri* επέδειξαν τη μεγαλύτερη ευαισθησία στις αυξανόμενες συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας (Sprott and Patel, 1986). Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας, αυξάνεται με την αύξηση των τιμών της θερμοκρασίας και του pH, π.χ. στην περίπτωση που το pH είναι ίσο με 7 και η θερμοκρασία ίση με 35°C, λιγότερο από το 1% της συνολικής αμμωνίας βρίσκεται ως ελεύθερη αμμωνία. Όμως, για την ίδια θερμοκρασία η ελεύθερη αμμωνία αυξάνεται στο 10 % για pH 8.

Ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων πάνω από τις οποίες παρουσιάζεται παρεμπόδιση έχουν αναφερθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες. Οι Chen et al. (2008), παρατήρησαν μείωση της απόδοσης σε μεθάνιο κατά 50% όταν η συγκέντρωση της αμμωνίας ήταν από 1.7 – 14 g/L. Οι Yenigün and Demirel (2013), επίσης κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι αποτυχία της διεργασίας μπορεί να παρατηρηθεί σε συγκεντρώσεις αμμωνίας από 1.7- 1.8 g/L και

συγκεκριμένα απέδειξαν ότι η παρεμπόδιση προκλήθηκε κυρίως από την ελεύθερη αμμωνία και όχι από τα ιόντα αμμωνίου. Το μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων αμμωνίας στις οποίες μπορεί να προκληθεί παρεμπόδιση εξαρτάται από τις διαφορές στην τροφοδοσία, στην μαγιά που χρησιμοποιείται σαν εμβόλιο, στις περιβαλλοντικές συνθήκες (π.χ. θερμοκρασία, pH κ.α.), (Yenigün and Demirel, 2013), αλλά και στην περίοδο εγκλιματισμού (Chen et al., 2008).

2.4.5 Μέταλλα, θρεπτικά και ιχνοστοιχεία

Εκτός από τα θρεπτικά στοιχεία (C, H, O, N), τα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένων των ιόντων των ελαφρών μετάλλων (Na, K, Mg, Ca, Al) και των ιόντων των βαρέων μετάλλων (Cr, Co, Cu, Zn, Ni, κτλ) (Jin et al., 1998), θεωρούνται επίσης απαραίτητα για τα αναερόβια βακτήρια, καθώς τα κατιόντα αυτά παίζουν έναν πολύ σημαντικό ρόλο στη σύνθεση και στη δράση των ενζύμων (Agler et al., 2008; Zhang et al., 2011; Schattauer et al., 2011; Facchin et al., 2013). Όμως, όταν οι συγκεντρώσεις των μεταλλικών ιόντων είναι αρκετά υψηλές, υπάρχει η πιθανότητα να προκληθεί παρεμπόδιση (Appels et al., 2011).

Οι Chen et al. (2008), κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η βέλτιστη συγκέντρωση νατρίου για τους υδρογονοτροφικούς μεθανογόνους μικροοργανισμούς σε μεσόφιλες συνθήκες ήταν ίση με 350 mg/L, ενώ για συγκέντρωση μικρότερη από 400 mg/L, το κάλιο, μπορεί να βελτιώσει τη διεργασία της μεσόφιλης αλλά και της θερμόφιλης αναερόβιας χώνευσης. Οι Jackson–Moss et al. (1989), ανέφεραν, ότι δεν παρατηρήθηκε παρεμπόδιση της αναερόβιας χώνευσης όταν η συγκέντρωση του ασβεστίου αυξήθηκε στα 7000 mg/L. Αντίθετα, οι Yu et al. (2001), παρατήρησαν ότι η βέλτιστη συγκέντρωση ασβεστίου ήταν ίση με 150-300 mg/L. Οι Huang and Pinder, (1995), από την άλλη πλευρά, διαπίστωσαν ότι συγκέντρωση ασβεστίου, μεγαλύτερη από 120 mg/L, θα μπορούσε να οδηγήσει σε παρεμπόδιση του κυτταρικού μεταβολισμού σε ένα σύστημα με βιοφίλμ. Οι Kugelman and McCarty, (1964) επίσης, ανέφεραν ως όριο τοξικότητας συγκέντρωση ασβεστίου ίση με 200 mg/L.

Σε αντίθεση με άλλες τοξικές ουσίες, τα βαρέα μέταλλα, δεν είναι βιοαποδομήσιμα, και για το λόγο αυτό μπορεί να συσσωρευτεί τους (Sterritt and Lester, 1980; Chen et al., 2008). Τα βαρέα μέταλλα, μπορεί να προκαλέσουν παρεμπόδιση στους αναερόβιους μικροοργανισμούς καθώς μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά τη λειτουργία και τη δομή των ενζύμων (Chen et al., 2008). Παλαιότερες έρευνες έχουν δείξει ότι ο βαθμός της παρεμπόδισης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η ολική συγκέντρωση των μετάλλων, η χημική μορφή των μετάλλων, το pH καθώς και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Lin and Chen, 1999; Zayed and Winter, 2000).

Η παρεμπόδιση από βαρέα μέταλλα, παρατηρείται συνήθως στην αναερόβια χώνευση αστικών λυμάτων, ιλύος ή βιομηχανικών αποβλήτων (Appels et al., 2011; Chen et al., 2008). Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα τροφικά απόβλητα είναι πάντα σε πάρα πολύ χαμηλά επίπεδα (Zhang et al., 2011; Zhang and Jang, 2012), ενώ, άλλα μέταλλα, όπως το νάτριο και το κάλιο βρίσκονται γενικά, σε υψηλές συγκεντρώσεις (Zhang et al., 2013b; Dai et

al., 2013). Για τη βελτίωση των αποδόσεων της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης, η προσθήκη μετάλλων αλλά και η χρήση πλούσιων σε μέταλλα υποστρωμάτων έχει διερευνηθεί από αρκετούς ερευνητές. Οι Zhang et al, (2011), μελέτησαν την αναερόβια συγχώνευση τροφικών αποβλήτων με απόβλητα από χοιροστάσιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα ιχνοστοιχεία, έπαιξαν πολύ σημαντικό ρόλο στην αύξηση των αποδόσεων της διεργασίας. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Zhang et al, (2013a), οι οποίοι διεξήγαγαν πειράματα αναερόβιας συγχώνευσης τροφικών αποβλήτων με κοπριά βοοειδών. Οι Zhang and Jang, (2012), κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι η απόδοση ενός αναερόβιου συστήματος με την προσθήκη ιχνοστοιχείων βελτιώθηκε εμφανώς σε σχέση με ένα σύστημα το οποίο λειτούργησε χωρίς την προσθήκη ιχνοστοιχείων.

2.4.6 Τύποι αντιδραστήρων και ΥΧΠ

Ο σχεδιασμός ενός αναερόβιου χωνευτήρα είναι ένα σύνθετο εγχείρημα διότι περιλαμβάνει πληθώρα παραμέτρων, απαιτήσεων αλλά και περιορισμών. Οι αντιδραστήρες για την παραγωγή βιοαερίου μπορούν να σχεδιαστούν ως ενός σταδίου αλλά και ως δύο σταδίων λαμβάνοντας υπόψη τον τύπο του υποστρώματος που επεξεργάζονται, καθώς και οικονομικές και τεχνικές παραμέτρους. Σε έναν χωνευτήρα ενός σταδίου, όλα τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης (δηλαδή η υδρόλυση, η οξεογένεση, η οξικογένεση και η μεθανογένεση) λαμβάνουν χώρα σε ένα μόνο αντιδραστήρα (Liu et al., 2011). Ένα τέτοιο σύστημα, έχει κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με ένα διβάθμιο σύστημα, όπως η σταθεροποίηση του αποβλήτου, ο εύκολος χειρισμός και το χαμηλό κόστος (Halalshah et al., 2005). Όμως, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα ΠΛΟ αλλά και άλλα οργανικά οξέα τα οποία παράγονται κατά το στάδιο της οξεογένεσης μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά τα μεθανογόνα βακτήρια.

Επιπρόσθετα, ένας χωνευτήρας ενός σταδίου μπορεί να λειτουργήσει τόσο ως αντιδραστήρας διαλείποντος έργου αλλά και ως συνεχής. Σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου μιας φάσης, τα υποστρώματα εισάγονται στην αρχή, ενώ απομακρύνονται ύστερα από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Οι Zhang et al. (2007), διεξήγαγαν πειράματα αναερόβιας χώνευσης σε θερμοφιλες συνθήκες, παρατηρώντας ότι το 80% του συνολικού μεθανίου, παρήχθη στις 10 πρώτες ημέρες. Συνήθως, απαιτείται μια περίοδος περίπου ίση με 28 ημέρες για να φτάσει η παραγωγή του μεθανίου σε πλατό, ενώ στην συγκεκριμένη περίπτωση επετεύχθη απόδοση ίση με 435 mL CH₄/g ΠΣ. Αυτά τα αποτελέσματα, είναι παρόμοια με αυτά που προέκυψαν από πειράματα εύρεσης του βιοχημικού μεθανογόνου δυναμικού από τους Cho et al. (1995), οι οποίοι κατέγραψαν απόδοση ίση με 472 mL CH₄/g ΠΣ, χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα τροφικά απόβλητα. Βέβαια, η παραγωγή μεθανίου ανά γραμμάριο ΠΣ, μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τον τύπο και την προέλευση του υποστρώματος.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η αναερόβια χώνευση σε αντιδραστήρα ενός σταδίου μπορεί να διεξαχθεί και με συνεχή τρόπο. Ο αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης (Continuous Stirred Tank Reactor – CSTR) αλλά και ο αναερόβιος αντιδραστήρας ανοδικής

ροής με κουβέρτα ιλύος (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket–UASB) είναι δυο τύποι αντιδραστήρα που χρησιμοποιούνται πιο συχνά (Leung and Wang, 2016). Άλλοι τύποι αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται επίσης στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι ο αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης με ανακυκλοφορία, ο αντιδραστήρας σταθεράς κλίνης με ανοδική ή καθοδική ροή, ο αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης, ο αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (ABR), καθώς και ο περιοδικός αντιδραστήρας με ανακλαστήρες (PABR) (Βλάσσης, 2011).

Είναι κοινά αποδεκτό, ότι ένα διβάθμιο σύστημα, παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με έναν αντιδραστήρα ενός σταδίου. Έτσι, σε ένα διβάθμιο σύστημα, η απορροή από τον οξεογόνο αντιδραστήρα (κυρίως ΠΛΟ), αποτελεί υπόστρωμα για το μεθανογόνο αντιδραστήρα. Τα ΠΛΟ, τα οποία διοχετεύονται στον μεθανογόνο αντιδραστήρα, καταναλώνονται γρήγορα από τα μεθανογόνα βακτήρια χωρίς να συσσωρεύονται ή να παρεμποδίζουν τη διεργασία. Όμως, όταν η οργανική φόρτιση είναι αρκετά υψηλή ή όταν η υδρόλυση γίνεται πολύ γρήγορα, υπάρχει πιθανότητα ο μεθανογόνος αντιδραστήρας να παρεμποδιστεί. Η κινητική των αντιδράσεων, τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος αλλά και οι λειτουργικές παράμετροι και των δύο αντιδραστήρων, αποτελούν παράγοντες που παίζουν σημαντικό ρόλο για την επιτυχία της διεργασίας (Leung and Wang, 2016).

Σε αντίθεση με έναν αντιδραστήρα ενός σταδίου, σε ένα διβάθμιο σύστημα, η υδρόλυση και η οξεογένεση, λαμβάνουν χώρα στον πρώτο αντιδραστήρα, ενώ το στάδιο της μεθανογένεσης γίνεται στον δεύτερο αντιδραστήρα (Leung and Wang, 2016). Η χρήση ενός διβάθμιου συστήματος, ενδείκνυται κυρίως για υποστρώματα, τα οποία έχουν μεγάλη βιοαποδομησιμότητα, όπως είναι και τα τροφικά απόβλητα (Cho et al., 1995). Είναι γνωστό, ότι τα διάφορα στάδια της αναερόβιας χώνευσης χρειάζονται διαφορετικές βιοχημικές και φυσικοχημικές συνθήκες. Έτσι, εφόσον ένα διβάθμιο σύστημα μπορεί να δημιουργήσει δύο διαφορετικά περιβάλλοντα ευνοϊκά για την κάθε ομάδα μικροοργανισμών, θεωρητικά είναι πιο αποδοτικό (Parawira et al., 2005).

Για ένα συνεχές σύστημα, οι χρόνοι παραμονής παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο. Ο χρόνος παραμονής, είναι ο χρόνος που απαιτείται για να αποδομηθεί πλήρως το οργανικό υλικό. Είναι γνωστό, ότι σχετίζεται με το ρυθμό της μικροβιακής ανάπτυξης και εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας, το ΡΟΦ αλλά και από τη σύσταση του υποστρώματος. Δύο χρόνοι παραμονής θα αναφερθούν στη συνέχεια: ο χρόνος παραμονής των στερεών (ΧΠΣ), και ο ΥΧΠ. Ως ΧΠΣ, ορίζεται ο μέσος χρόνος που τα βακτήρια (στερεά) περνάνε μέσα στον αντιδραστήρα, ενώ ο ΥΧΠ δίνεται από τον παρακάτω τύπο (Ekama and Wentzel, 2008):

$$ΥΧΠ = \frac{V}{Q} \quad (\text{Eq.1})$$

Όπου V είναι ο όγκος του αντιδραστήρα, και Q είναι ο ρυθμός εισροής της τροφοδοσίας.

Συνήθως, για την επεξεργασία αποβλήτων σε μεσόφιλες συνθήκες, απαιτείται ένας μέσος χρόνος παραμονής περίπου 15 – 30 d. Η επιλογή του βέλτιστου ΥΧΠ, εξαρτάται από τη σύνθεση του υποστρώματος, αλλά και από το ΡΟΦ. Η μείωση του ΥΧΠ, συνήθως οδηγεί σε συσσώρευση των ΠΛΟ, ενώ, ένας μεγαλύτερος από το βέλτιστο ΥΧΠ μπορεί να οδηγήσει σε μη αξιοποίηση των συστατικών του χωνευτήρα. Για τη μείωση του ΥΧΠ κάτω από τις 10 d, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη, ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, απαιτούν τουλάχιστον 2.5 – 4 d, για να αναπτυχθούν. Δηλαδή, υπάρχει σοβαρός κίνδυνος έκπλυσης των μικροοργανισμών σε πολύ χαμηλούς ΥΧΠ (Βλάσσης, 2011). Γενικά, ένας χαμηλός ΡΟΦ και ένας υψηλός ΥΧΠ θεωρούνται ο καλύτερος συνδυασμός για την επίτευξη σταθερής λειτουργίας και μέγιστων αποδόσεων μεθανίου. Διακυμάνσεις στον ΧΠΣ αποσταθεροποιούν και μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά τη λειτουργία αναερόβιων συστημάτων (Nges and Liu, 2010). Τέλος, αξίζει να σημειωθεί, ότι μία από τις παραμέτρους που λαμβάνονται υπόψη και η οποία καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τον τύπο του αντιδραστήρα είναι ο λόγος ΧΠΣ/ΥΧΠ (Βλάσσης, 2011).

Κεφάλαιο 3- Ζυμωτική Παραγωγή Υδρογόνου

3.1 Εισαγωγή

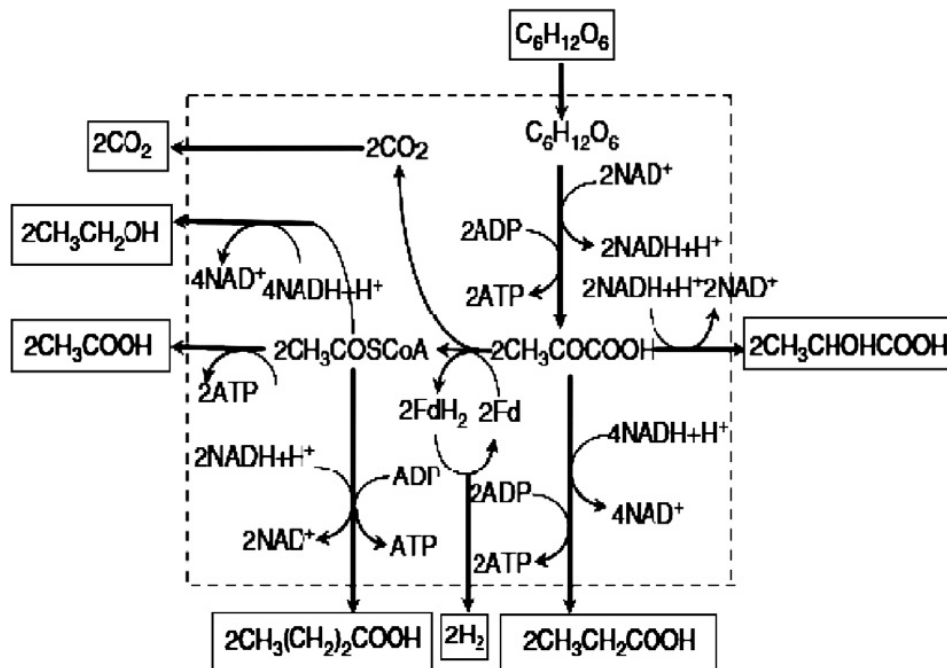
Το Υδρογόνο (H_2) θεωρείται μια φιλική προς το περιβάλλον και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Θεωρείται επίσης, μια ιδανική εναλλακτική για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων καθώς έχει τη μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση από όλα τα γνωστά καύσιμα (142 kJ/g), ενώ κατά την καύση του το μοναδικό παρα-προϊόν που παράγεται είναι το νερό (Zhang et al., 2016), μειώνοντας με αυτό τον τρόπο τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου κατά 57–73%. Η παραγωγή υδρογόνου μέσω βιολογικών διεργασιών αποτελεί ένα ενδιαφέρον επιστημονικό πεδίο που σχετίζεται με την τεχνολογική ανάπτυξη και την παραγωγή ενέργειας. Το υδρογόνο, μπορεί να παραχθεί από βιολογικές διεργασίες που χρειάζονται την ηλιακή ακτινοβολία, αλλά και από διεργασίες οι οποίες είναι ανεξάρτητες από αυτήν. Στις πρώτες ανήκει η βιοφωτόλυση και η ζύμωση με φώς, ενώ στις δεύτερες ανήκει η σκοτεινή ζύμωση καθώς και τα βιο-ηλεκτροχημικά συστήματα (μικροβιακά κελιά καυσίμου και μικροβιακά ηλεκτρολυτικά κελιά) (Azwar et al., 2014; Ghimire et al., 2015). Μεταξύ των βιολογικών διεργασιών η σκοτεινή ζύμωση ή ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου είναι η πιο πολλά υποσχόμενη λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους και των υψηλών ρυθμών παραγωγής (Cai et al., 2011; Ghimire et al., 2015).

3.2 Μικροβιολογία και βιοχημικά μονοπάτια στη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου

Κατά τη διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου, τα πλούσια σε υδατάνθρακες υποστρώματα, αποδομούνται αναερόβια από υδρογονοπαραγωγούς μικροοργανισμούς όπως προαιρετικά και υποχρεωτικά αναερόβιους. Το μοριακό υδρογόνο, παράγεται κατά τη διεργασία της αποβολής της περίσσειας ηλεκτρονίων μέσω της δράσης του ενζύμου υδρογονάση (Das and Veziroglu, 2001; Li and Fang, 2007). Στα αναερόβια περιβάλλοντα, τα πρωτόνια (H^+), μπορούν να δράσουν σαν δέκτες ηλεκτρονίων έτσι ώστε να αντιδράσουν με τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την οξειδωση των οργανικών υποστρωμάτων, παράγοντας υδρογόνο. Σε αντίθεση με την αερόβια αναπνοή όπου το οξυγόνο ανάγεται δίνοντας σαν τελικό προϊόν το νερό (Das and Veziroglu, 2008; Wang and Wan, 2009).

Κατά τη ζύμωση της γλυκόζης – ως πρότυπο υπόστρωμα – τα υδρογονοπαραγωγά βακτήρια, αρχικά, μετατρέπουν τη γλυκόζη σε πυροσταφυλικό οξύ μέσω του μονοπατιού της γλυκόλυσης παράγοντας τριφωσφορική αδενοσίνη (ATP) και διφωσφορική αδενοσίνη (ADP) και την ανηγμένη μορφή του νικοτιναμιδο-αδένινο-δινουκλεοτιδίου (NADH) (Li and Fang, 2007). Το πυροσταφυλικό, στη συνέχεια οξειδώνεται περαιτέρω προς ακέτυλο-συνένζυμο Α (ακέτυλο- CoA), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και υδρογόνο μέσω της οξειδωαναγωγικής δράσης της φερρεδοξίνης (Puryate Ferredoxin Oxidoreductase - PFOR) και της υδρογονάσης.

Ανάλογα με τον τύπο των μικροοργανισμών και τις περιβαλλοντικές συνθήκες, το πυροσταφυλικό μπορεί επίσης να μετατραπεί και σε ακέτυλο-CoA και μυρμηκικό τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε υδρογόνο και CO₂. Επίσης, το ακέτυλο-CoA μπορεί να μετατραπεί και σε οξικό, βουτυρικό αλλά και αιθανόλη (Li and Fang, 2007). Η ζύμωση των σύνθετων υδατανθράκων από μικτούς αναερόβιους μικροοργανισμούς μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή πολλών ενδιάμεσων αλλά και τελικών προϊόντων τα οποία εξαρτώνται από τις λειτουργικές παραμέτρους όπως είναι ο τύπος του υποστρώματος, η οργανική φόρτιση, το pH, η θερμοκρασία αλλά και άλλες παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν την κατανομή του μικροβιακού πληθυσμού στους βιο-αντιδραστήρες. Στην εικόνα 3.1, παρουσιάζονται τα μεταβολικά μονοπάτια που εμπλέκονται στη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου της γλυκόζης (Demirbas et al., 2011).



Εικόνα 3.1. Μεταβολικά μονοπάτια στη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου (Demirbas et al., 2011)

Στα βιοχημικά μονοπάτια αυτά, συμμετέχουν διαφόρων ειδών μικροοργανισμοί όπως υποχρεωτικά αναερόβιοι (*Clostridia*, μεθυλοτροφικοί, βακτήρια του κεκρύφαλου, μεθανογόνα βακτήρια, αρχαία, κ.α.), προαιρετικά αναερόβιοι (*Escherichia coli*, *Enterobacter*, *Citrobacter*) αλλά ακόμα και αερόβιοι (*Alcaligenes*, *Bacillus*) (Li and Fang, 2007).

Μεταξύ των διαφόρων μεταβολιτών που παράγονται κατά τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου, το οξικό και το βουτυρικό οξύ είναι τα πιο συνηθισμένα προϊόντα της ζύμωσης

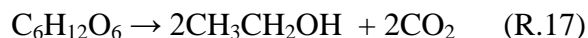
(Hawkes et al., 2007). Οι κύριες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου, από τους προαιρετικά αναερόβιους μικροοργανισμούς είναι οι παρακάτω:



Όταν το μεταβολικό μονοπάτι που ακολουθείται είναι αυτό που ευνοεί την παραγωγή οξικού οξέος, τότε η στοιχειομετρική απόδοση του υδρογόνου είναι ίση με 4 mol για κάθε mol γλυκόζης σύμφωνα με την αντίδραση R.13, ενώ η απόδοση του υδρογόνου είναι 2 mol για κάθε mol γλυκόζης όταν το τελικό προϊόν είναι το βουτυρικό οξύ (αντίδραση R.14) (Li and Fang, 2007). Όμως, η πραγματική απόδοση του υδρογόνου είναι συνήθως χαμηλότερη από την θεωρητική αφού ένα μέρος του υποστρώματος χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη της βιομάζας, ενώ η αποδόμηση των υποστρωμάτων μπορεί να γίνει και μέσω άλλων μεταβολικών μονοπατιών τα οποία δεν συνδέονται με την παραγωγή υδρογόνου (Hallenbeck and Benemann, 2002; Nath and Das, 2004). Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, κάποια μεταβολικά μονοπάτια, οδηγούν στην ταυτόχρονη παραγωγή αιθανόλης και οξικού, οδηγώντας σε στοιχειομετρική απόδοση υδρογόνου ίση με 2 mol για κάθε mol γλυκόζης (αντίδραση R.15) (Li and Fang, 2007).



Ο μικροοργανισμός *Clostridium butyricum*, ο οποίος έχει μελετηθεί αρκετά και ανήκει στο γένος *Clostridia*, θεωρείται υπεύθυνος για την παραγωγή βουτυρικού οξέος ως κύριο προϊόν της ζύμωσης μαζί με οξικό και υδρογόνο (Hawkes et al., 2007). Ένα άλλο μεταβολικό μονοπάτι, είναι αυτό της παραγωγής προπιονικού οξέος από το *Clostridium articum*, το οποίο συνοδεύεται από την κατανάλωση υδρογόνου (αντίδραση R.16). Υπάρχουν επίσης και μεταβολικά μονοπάτια τα οποία οδηγούν στην παραγωγή μόνο αιθανόλης και γαλακτικού οξέος από το *Clostridium barkeri*, σύμφωνα με τα οποία το ισοζύγιο του υδρογόνου είναι μηδενικό (αντιδράσεις R.17 και R.18) (Khanal et al., 2003).



Οι Hawkes et al. (2007) καθώς και οι Kim et al. (2006a) πρότειναν το λόγο του βουτυρικού προς το οξικό οξύ (λόγος B/A) ως έναν ποσοτικό δείκτη για την απόδοση του υδρογόνου ο οποίος σχετίζεται με τα μεταβολικά μονοπάτια. Οι Kim et al. (2006a) βρήκαν ότι οι λόγοι B/A ήταν ευθέως ανάλογοι με τις αποδόσεις του υδρογόνου (mol H₂/mol εξόζης) σε πείραμα ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου που διεξήγαγαν με υπόστρωμα σακχαρόζη σε αντιδραστήρες τύπου CSTR, οι οποίοι λειτούργησαν με οργανική φόρτιση από 10 – 60 g XAO/L, pH ίσο με 5.5 και ΥΧΠ ίσο με 12 h. Στην ίδια εργασία, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι λόγος B/A μεγαλύτερος του 2.6 υποδεικνύει μια σταθερή και αποδοτική διεργασία παραγωγής υδρογόνου από αναερόβιους μικροοργανισμούς. Στη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση μικτών καλλιεργειών, έχει παρατηρηθεί ότι όταν ο λόγος B/A είναι ίσος με 3:2, η απόδοση του υδρογόνου ισούται με 2.5 mol H₂ ανά mol εξόζης που αποδομείται, σύμφωνα με την αντίδραση 3.7 (Hawkes et al., 2007).



Σε αντίθετα συμπεράσματα κατέληξαν οι Guo et al. (2013), οι οποίοι διεξήγαγαν πειράματα με λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα. Συγκεκριμένα, υποστήριξαν, ότι ο λόγος αυτός ίσως να μην αποτελεί πάντα μια σωστή ένδειξη, ειδικά σε πειράματα διαλείποντος έργου όπου η ομοοξικογένεση επικρατεί. Επομένως, υψηλές συγκεντρώσεις οξικού δεν υποδεικνύουν πάντα και μεγαλύτερες αποδόσεις σε υδρογόνο. Μερικοί ομοοξικογόνοι που ανήκουν στο γένος *Clostridium* (π.χ. *C. acetivum*) μπορούν να μειώσουν την απόδοση σε υδρογόνο μετατρέποντας το H₂ και το CO₂ σε οξικό ή ακόμα μπορούν να μετατρέψουν τη γλυκόζη απευθείας σε οξικό (αντιδράσεις R.20 και R.21) (Kim et al., 2006a; Hawkes et al., 2007). Όμως, η ανάλυση των διαλυτών μεταβολικών προϊόντων μπορεί να δώσει μια ένδειξη για τα μεταβολικά μονοπάτια που ακολουθήθηκαν αλλά και για τη διεργασία παραγωγής υδρογόνου (Ghimire et al., 2015).



Τα *Clostridia*, έχουν ταυτοποιηθεί ως οι κυρίαρχοι υδρογονοπαραγωγικοί μικροοργανισμοί στη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου όταν αυτή διεξάγεται με τη χρήση μεσόφιλων μικτών καλλιεργειών και σε pH 5.5 (Fang et al., 2002). Οι Fang et al. (2002), υποστήριξαν ότι το 64.6% των μικροοργανισμών σχετίζονται με τρία είδη *Clostridium* (*Clostridiaceae*), το 18.8 % με τα *Enterobacteriaceae*, και το 3.1 % με το *Streptococcus bovis* (*Streptococcaeae*) βασιζόμενοι στη φυλογενετική ανάλυση των αλληλουχιών του rDNA. Οι Rafrafi et al. (2013), ανέφεραν, ότι μερικοί μικροοργανισμοί παρά το γεγονός ότι δεν είναι κυρίαρχοι, μπορούν να επιδρούν σημαντικά στη διεργασία της ζύμωσης. Η παρουσία κάποιων

ειδών όπως είναι και το *E. coli* μπορεί να αυξήσει την απόδοση σε υδρογόνο στρέφοντας τα μεταβολικά μονοπάτια προς την παραγωγή οξικού και βουτυρικού οξέος, ενώ άλλα είδη όπως ο *Bacillus* spp. και ο *Lactobacillus* spp. μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση των αποδόσεων του υδρογόνου στρέφοντας το μεταβολισμό προς την παραγωγή γαλακτικού οξέος.

Άλλες μελέτες οι οποίες είχαν ως στόχο την ταυτοποίηση των μικροοργανισμών του μικροβιακού πληθυσμού σε έναν αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου ο οποίος επεξεργάζεται άχυρο ρυζιού σε θερμοφίλες συνθήκες, έδειξαν ότι τα υδρολυτικά και τα ζυμωτικά βακτήρια όπως είναι τα *Clostridium pasterianum*, *Clostridium stercorarium*, και το *Thermoanaerobacterium saccharolyticum* επικράτησαν (Chen et al., 2012). Οι Shin et al. (2004), ανίχνευσαν τους υδρογονοπαραγωγούς μικροοργανισμούς *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* και *Desulfotomaculum geothermicum*, σε μία θερμοφίλη οξεογόνα καλλιέργεια, ενώ τα στελέχη *Thermotogales* και τα είδη *Bacillus* ανιχνεύτηκαν σε μια μεσόφιλη οξεογόνα καλλιέργεια με τη μέθοδο PCR – DGGE (Polymerase Chain Reaction – Denaturing Gradient Gel Electrophoresis) κατά τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από τροφικά απόβλητα.

Στις μικτές καλλιέργειες που περιέχουν ζυμωτικούς μικροοργανισμούς, μπορεί να βρεθούν και κάποιοι «ανεπιθύμητοι» μικροοργανισμοί οι οποίοι μειώνουν τη συνολική απόδοση του υδρογόνου, είτε καταναλώνοντας το υδρογόνο που παράγεται (υδρογονοκαταναλωτές), είτε μη ακολουθώντας τα βιοχημικά μονοπάτια της σύνθεσης του υδρογόνου (Li and Fang, 2007). Μεταξύ των κυριότερων υδρογονοκαταναλωτών, βρίσκονται τα μεθανογόνα, τα ομοοξικογόνα βακτήρια, καθώς και τα βακτήρια αναγωγής των θεικών (Sulfate Reducing Bacteria – SRB). Η δραστηριότητα των υδρογονοκαταναλωτών μπορεί να περιοριστεί ή και να ανασταλεί με διάφορες μεθόδους προεπεξεργασίας της μικροβιακής καλλιέργειας ή ακόμα ελέγχοντας τις συνθήκες λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα (Wang and Wan, 2009; Guo et al., 2010). Η δραστηριότητα των μεθανογόνων και των SRB βακτηρίων μπορεί να περιοριστεί σημαντικά με τη λειτουργία του αντιδραστήρα σε τιμές του pH μικρότερες του 6, αλλά και ελέγχοντας τον ΥΧΠ και το ΡΟΦ. Επομένως, γίνεται αντιληπτό, ότι η βιολογική παραγωγή υδρογόνου από μια μικτή ζυμωτική καλλιέργεια είναι μια περίπλοκη και σύνθετη διεργασία η οποία επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους όπως είναι ο τύπος του υποστρώματος, η προέλευση αλλά και η κατεργασία της μικροβιακής καλλιέργειας, καθώς και ο σχεδιασμός και η λειτουργία του βιοαντιδραστήρα (Ghimire et al., 2015).

3.3 Υποστρώματα για τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου

Το υπόστρωμα που θα χρησιμοποιηθεί, παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση και στο ρυθμό παραγωγής του υδρογόνου αλλά και στην οικονομία της διεργασίας. Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζει το περιεχόμενο του υποστρώματος σε υδατάνθρακες, η διαθεσιμότητα αλλά και ο ρυθμός βιοαποδόμησής του (Karpdan and Kargi, 2006; Chong et al., 2009; Ntaïkou et al., 2010; Guo et al., 2010; Ren et al., 2011). Υποστρώματα τα οποία αποτελούνται από εμπορικά σάκχαρα και υδατάνθρακες έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε πειράματα ζυμωτικής

παραγωγής υδρογόνου και συγκεκριμένα έχει χρησιμοποιηθεί γλυκόζη, σακχαρόζη, αραβινόζη, ξυλόζη, κυτταρίνη καθώς και άμυλο (Ueno et al., 1995; Danko et al., 2008; Lin et al., 2008; Wang and Wan, 2009). Όμως, η αειφόρα παραγωγή υδρογόνου απαιτεί τα υποστρώματα να προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές (Hawkes et al., 2007; Ren et al., 2011). Η δεύτερης γενιάς πηγές βιομάζας, όπως είναι οι υπολειμματικοί τύποι βιομάζας, είναι άφθονες και έτσι θα μπορούσαν να υποστηρίξουν την τροφοδοσία της διεργασίας της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου (Kardan and Kargi, 2006; Guo et al., 2010; Show et al., 2012).

Σε πιο πρόσφατες μελέτες που αφορούν τη βιολογική παραγωγή υδρογόνου, έχουν χρησιμοποιηθεί σύνθετα υποστρώματα όπως είναι το οργανικό κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων (Valdez-vazquez et al., 2005; Nissilä et al., 2011; Chen et al., 2012; Tawfik and El-Qelish, 2012), τα οικιακά τροφικά απόβλητα (Lee et al., 2010), τα αγροτικά υπολείμματα όπως η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα (π.χ. άχυρο ρυζιού, άχυρο σίτου, κοτσάνια καλαμποκιού κ.α.), απόβλητα κτηνοτροφείων (Kardan and Kargi, 2006; Show et al., 2012), καθώς και αγροτοβιομηχανικά απόβλητα όπως είναι αυτά που προέρχονται από βιομηχανίες που επεξεργάζονται τρόφιμα. Μεταξύ των τελευταίων, βρίσκονται τα απόβλητα ελαιοτριβείου (Eroglu et al., 2006; Ntaikou et al., 2009), ο ορός τυρογάλακτος (Venetsaneas et al., 2009; Kargi et al., 2012; Teli et al., 2014; Moreno et al., 2015), άλλα απόβλητα γαλακτοβιομηχανιών (Venkata Mohan et al., 2008; Gadhe et al., 2013) καθώς και απόβλητα που προέρχονται από την επεξεργασία φοινικέλαιου (O-Thong et al., 2007, 2008; Tabatabaei et al., 2009; Mohammadi et al., 2011).

Με βάση τη διαθεσιμότητά τους, σχετικά φθηνά υποστρώματα για τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου θα πρέπει να διερευνηθούν και να αποτιμηθεί το δυναμικό τους για παραγωγή υδρογόνου. Τα μεταβολικά μονοπάτια που ακολουθούνται κατά τη διεργασία αυτή, εξαρτώνται μεταξύ άλλων από το εκάστοτε υπόστρωμα αλλά και από τον μικροβιακό μεταβολισμό (Li and Fang, 2007). Είναι πλέον, κοινά αποδεκτό, ότι ο τύπος του υποστρώματος επηρεάζει σημαντικά την απόδοση σε υδρογόνο (Guo et al., 2013; Choi and Ahn, 2013). Έτσι, οι Monlau et al. (2012) και οι Guo et al. (2013), κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα διαλυτά και εύκολα προσβάσιμα σάκχαρα αποτελούν το βασικό συστατικό της βιομάζας που μπορεί να μετατραπεί σε υδρογόνο. Όμως, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, μια σειρά από παράγοντες επηρεάζουν την παραγωγή του υδρογόνου οι οποίοι θα αναλυθούν στη συνέχεια.

3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τα μεταβολικά μονοπάτια της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου και τις αποδόσεις της

Η ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση μικτών καλλιεργειών, αποτελεί μια σύνθετη και περίπλοκη διεργασία όπου οι περιβαλλοντικοί παράγοντες και οι λειτουργικές συνθήκες του βιοαντιδραστήρα, όπως είναι η θερμοκρασία, το pH, και η μερική πίεση του υδρογόνου καθορίζουν τα μεταβολικά μονοπάτια που ακολουθούνται από τους μικροοργανισμούς που παράγουν υδρογόνο (Liu et al., 2006; Li and Fang, 2007; Wang and Wan, 2009; Guo et al., 2010). Άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την παραγωγή

του υδρογόνου, είναι ο τύπος του υποστρώματος, και η μέθοδος προεπεξεργασίας που μπορεί να υποστεί, ο τύπος του βιοαντιδραστήρα που θα χρησιμοποιηθεί, η προέλευση της μικροβιακής καλλιέργειας καθώς και οι διάφοροι τρόποι κατεργασίας της (Ghimire et al., 2015). Οι σημαντικότερες από τις παραμέτρους αυτές θα αναλυθούν στη συνέχεια.

3.4.1 Μικροβιακή καλλιέργεια και μέθοδοι κατεργασίας της

Η μικροβιακή καλλιέργεια που χρησιμοποιείται ως μαγιά για την εκκίνηση του αντιδραστήρα, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο για τη διεργασία της παραγωγής υδρογόνου. Αρκετές μελέτες έχουν διεξαχθεί χρησιμοποιώντας καθαρές καλλιέργειες και διαφόρων ειδών υποστρώματα. Διάφορα είδη που ανήκουν στα γένη *Clostridia* και *Enterobacter* έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πειράματα με καθαρές καλλιέργειες.

Τα βακτήρια που μπορούν να παράγουν υδρογόνο, συνήθως βρίσκονται σε περιβάλλοντα όπως είναι το χώμα, η βιολογική ιλύς και το κομπόστ. Επομένως, όλα αυτά τα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εμβόλιο για τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου (Li and Fang, 2007). Συγκεκριμένα, η κοπριά αγελάδας, η αναερόβια ιλύς, τα αστικά στερεά απόβλητα αλλά και το χώμα είναι συνήθεις πηγές μικτών καλλιιεργειών. Γενικά, οι μικτές καλλιέργειες προτιμώνται έναντι των καθαρών καλλιιεργειών καθώς έχουν οικονομικά οφέλη (λόγω του ότι δεν έχουν απαιτήσεις για διατήρηση άσηπτων συνθηκών λειτουργίας), καθώς επίσης οι επιλογές των υποστρωμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι πολύ περισσότερες (Valdez-vazquez et al., 2005; Li and Fang, 2007; Wang and Wan; 2009). Βέβαια, η κατεργασία των μικτών καλλιιεργειών θεωρείται απαραίτητη για την αύξηση της παραγωγής του υδρογόνου αφενός και για την παρεμπόδιση των χρηστών υδρογόνου αφ' ετέρου (Wang and Wan, 2009).

Η κατεργασία της μικροβιακής καλλιέργειας, συχνά βασίζεται στο γεγονός ότι οι υδρογονοπαραγωγοί μικροοργανισμοί, όπως είναι τα *Clostridia*, έχουν την ιδιότητα να δημιουργούν σπόρια (Li and Fang, 2007; Venkata Mohan et al., 2008; Wang and Wan, 2008; Faloye et al., 2013). Οι μικροοργανισμοί αυτοί, έχουν περισσότερες πιθανότητες να επιβιώσουν στις ακραίες συνθήκες που υφίστανται κατά την κατεργασία, σε σχέση με τα μη σπορογόνα βακτήρια όπως είναι τα μεθανογόνα. Αυτό, συμβαίνει γιατί, τα σπόρια όταν βρεθούν ξανά σε ευνοϊκές συνθήκες έχουν τη δυνατότητα να αναγεννώνται (Li and Fang, 2007; Wong et al., 2014). Η θερμική κατεργασία των μικτών καλλιιεργειών, για τον εμπλουτισμό τους σε υδρογονοπαραγωγούς μικροοργανισμούς είναι μια διαδικασία απλή, φθηνή αλλά και αποτελεσματική (Li and Fang, 2007; Wang and Wan, 2009). Συγκεκριμένα, η επιλογή των επιθυμητών μικροοργανισμών, μπορεί να γίνει είτε μέσω παστερίωσης για δύο συνεχόμενες περιόδους των 20 min στους 80°C, είτε μέσω βρασμού της καλλιέργειας (100°C) για 15 min (Αντωνοπούλου, 2006). Όμως, έχει αναφερθεί, ότι τα αποτελέσματα της θερμικής κατεργασίας μπορεί να είναι διαφορετικά, ανάλογα με την προέλευση του εμβολίου, εάν είναι δηλαδή ενεργός ιλύς ή αναερόβια λάσπη (Wang and Wan, 2009). Κάποιες μελέτες (Zhu and Beland, 2006; O-Thong et al., 2009), ανέφεραν ότι η απόδοση του υδρογόνου που προήλθε από θερμικά

κατεργασμένη καλλιέργεια ήταν μικρότερη από αυτή που επιτεύχθηκε από καλλιέργειες που είχαν υποστεί άλλες μεθόδους επεξεργασίας. Αυτό, θα μπορούσε να εξηγηθεί λόγω της παρεμπόδισης των μη σπορογόνων υδρογονοπαραγωγών βακτηρίων. Από την άλλη πλευρά, η χημική προεπεξεργασία με οξύ ή βάση, βασίζεται στο γεγονός ότι η δραστηριότητα των μεθανογόνων παρεμποδίζεται σε τιμές του pH μικρότερες του 6.3 και μεγαλύτερες του 7.8 (Li and Fang, 2007). Αντίθετα, τα *Clostridia sp.* και άλλοι υδρογονοπαραγωγοί δεν επηρεάζονται σε όξινα pH (μικρότερα του 6) (Ghimire et al., 2015).

Οι υπόλοιπες μέθοδοι επεξεργασίας όπως είναι π.χ. η χημική κατεργασία και ο αερισμός στοχεύουν στην επιλεκτική παρεμπόδιση των μεθανογόνων, οι οποίοι είναι αρκετά ευαίσθητοι στις περιβαλλοντικές αλλαγές. Είναι γνωστό, ότι εκτός από το γεγονός ότι είναι αυστηρά αναερόβιοι, οι μεθανογόνοι είναι αρκετά ευαίσθητοι σε κάποια χημικά (Li and Fang, 2007). Έτσι, το οξυγόνο μπορεί να προκαλέσει παρεμπόδιση στη δράση τους κατά τον αερισμό (Zhu and Beland, 2006; Wang and Wan, 2008). Όπως στην περίπτωση των Wang and Wan (2008), οι οποίοι εξέθεσαν τη μικροβιακή καλλιέργεια σε ατμοσφαιρικό αέρα για 24 h με αποτέλεσμα να παρεμποδιστούν οι μεθανογόνοι. Επίσης, χημικές ουσίες, όπως είναι το νιτρικό 2-βρωμοαιθανοσουλφονικό οξύ (sodium 2-bromoethanesulfonic acid ή BESA), το ιωδοπροπάνιο, το χλωροφόρμιο και το ακετυλένιο έχουν χρησιμοποιηθεί για να παρεμποδίσουν τους μεθανογόνους (Li and Fang, 2007; Venkata Mohan et al., 2008; Wang et al., 2011). Συγκεκριμένα, η χημική ουσία BESA δρα παρεμποδίζοντας τη δράση του συνενζύμου M-αναγωγάση, το οποίο είναι ένα συνένζυμο κλειδί για τη μεθανογένεση (Zhu and Beland, 2006; Venkata Mohan et al., 2008). Προκειμένου να επιλεγεί η κατάλληλη μέθοδος επεξεργασίας για τον εμβολιασμό αντιδραστήρων μεγαλύτερης κλίμακας πέραν της εργαστηριακής, αρκετοί παράγοντες θα πρέπει να ληφθούν υπόψη. Μερικοί από τους παράγοντες αυτούς είναι το κόστος, η βιωσιμότητα, η πολυπλοκότητα της εκάστοτε μεθόδου, αλλά και ο χρόνος που απαιτείται.

Τα τελευταία χρόνια, όλο και περισσότερα πειράματα διεξάγονται χωρίς τη χρήση μαγιάς για τον εμβολιασμό των αντιδραστήρων κατά την εκκίνηση. Έτσι, έχουν χρησιμοποιηθεί οι μικροοργανισμοί που ήταν παρόντες στο ίδιο το υπόστρωμα, δηλαδή η ενδογενής μικροβιακή καλλιέργεια (Kim et al., 2009; Antonopoulou et al., 2011; Favaro et al., 2013).

3.4.2 Τύπος αντιδραστήρα

Διάφοροι τύποι βιοαντιδραστήρων έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου σε πειράματα εργαστηριακής κλίμακας με τη χρήση μιας μεγάλης ποικιλίας υποστρωμάτων. Τα περισσότερα πειράματα έχουν διεξαχθεί σε αντιδραστήρες CSTR (Antonopoulou et al., 2010; Antonopoulou et al., 2011; Zhu et al., 2013). Επίσης, αρκετές έρευνες έχουν διεξαχθεί σε αναερόβιους αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης (Anaerobic Fluidized Bed Reactor – AFBR), σε αναερόβιους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία (Anaerobic Sequencing Batch Reactor – ASBR), σε αντιδραστήρες

σταθεράς κλίνης, UASB αντιδραστήρες, αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης, σε αναερόβιους αντιδραστήρες με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor – ABR), αντιδραστήρες εμβολικής ροής ή και σε βιοαντιδραστήρες μεμβράνης (Membrane BioReactor – MBR) (Bakonyi et al., 2014) με απώτερο σκοπό την αύξηση των αποδόσεων του υδρογόνου και του ρυθμού παραγωγής του.

Σύμφωνα με μελέτες, η παραγωγή υδρογόνου, σχετίζεται με το μορφή του μικροβιακού πληθυσμού, γι' αυτό, διάφορες μέθοδοι κατακράτησης των κυττάρων έχουν διερευνηθεί (Zhang et al., 2008; Show et al., 2010, 2011; Dounavis et al., 2015). Έτσι, τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας έχει προσελεύσει η ανάπτυξη αναερόβιων συστημάτων που επιτρέπει το σχηματισμό συμπαγών βιολογικών συσσωματωμάτων (granules) καθώς και η ανάπτυξη συστημάτων με ακινητοποιημένα βακτήρια (βιοφίλμ) πάνω σε διάφορα υλικά έτσι ώστε να αυξηθεί η συγκέντρωση των βακτηρίων στον αντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα από τις έρευνες αυτές, έδειξαν, ότι ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου ενός βιοαντιδραστήρα εξαρτάται από την ικανότητά του να διατηρεί μια υψηλή βακτηριακή πυκνότητα. Οι Gavala et al. (2006), κατέγραψαν μεγαλύτερους ρυθμούς παραγωγής υδρογόνου σε έναν UASB αντιδραστήρα στον οποίο η βιομάζα βρισκόταν σε μορφή συσσωματωμάτων, σε σχέση με έναν CSTR ο οποίος λειτουργούσε σε χαμηλούς YXΠ (19.05 και 8.42 mmol H₂/h/L αντίστοιχα, για YXΠ = 2 h).

Αντίθετα, οι Show et al. (2010) σε έρευνα που διεξήγαγαν, συνέκριναν τη λειτουργία ενός CSTR και ενός AFBR αντιδραστήρα για την παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα γλυκόζη. Όσον αφορά τη μορφή της βιομάζας μέσα στον αντιδραστήρα, οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: CSTR με αιωρούμενη βιομάζα και με συσσωματώματα και AFBR με συσσωματώματα και με βιοφίλμ. Η μεγαλύτερη απόδοση σε υδρογόνο, καταγράφηκε για τον αντιδραστήρα CSTR με αιωρούμενη βιομάζα και ήταν ίση με 1.92 mol H₂/ mol γλυκόζης.

3.4.3 Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής

Ο YXΠ μπορεί να επηρεάσει την υδρόλυση του υποστρώματος και κατ' επέκταση την παραγωγή των ενδιάμεσων αλλά και των τελικών προϊόντων της ζυμωτικής παραγωγής του υδρογόνου. Εκτός από την υδρόλυση, ο YXΠ επηρεάζει σημαντικά και το στάδιο της μεθανογένεσης. Σε αρκετές μελέτες έχει διερευνηθεί η επίδραση του YXΠ στην παραγωγή του υδρογόνου (Kim et al., 2006b; Liu et al., 2008a; Antonopoulou et al., 2008; Pakarinen et al., 2011; Dos Reis and Silva, 2011). Ο YXΠ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως παράμετρος παρεμπόδισης των υδρογονοκαταναλωτών και αυτό γιατί οι ρυθμοί ανάπτυξης των υδρογονοπαραγωγών είναι διαφορετικοί από αυτούς των χρηστών υδρογόνου. Έχει αναφερθεί επίσης, ότι σε χαμηλούς χρόνους παραμονής ευνοείται η παραγωγή υδρογόνου καθώς οι μεθανογόνοι εκπλένονται, και η παραγωγή υδρογόνου αυξάνεται όσο ο YXΠ μειώνεται (Oh et al., 2004; Kim et al., 2006b; Liu et al., 2008a; Pakarinen et al., 2011). Βέβαια, ο βέλτιστος YXΠ για τη διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου εξαρτάται από τον τύπο του

υποστρώματος που χρησιμοποιείται καθώς ο ρυθμός της υδρόλυσης εξαρτάται από την βιοαποδομησιμότητα του υποστρώματος (Ghimire et al., 2015).

Οι Liu et al. (2008a), διερεύνησαν την επίδραση του pH και του ΥΧΠ στην παραγωγή υδρογόνου από οικιακά απόβλητα σε έναν αντιδραστήρα CSTR ο οποίος λειτουργούσε στους 70°C. Η επίδραση του ΥΧΠ (1, 2, 3, 4 και 6 d) σε σταθερό pH ίσο με 7, και η επίδραση του pH (5, 5.5, 6, 6.5 και 7) για σταθερό ΥΧΠ ίσο με 3 d, διερευνήθηκαν. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων για διαφορετικούς ΥΧΠ και σταθερό pH ίσο με 7, έδειξαν μια αστάθεια στην παραγωγή υδρογόνου και την μετέπειτα δράση μεθανογόνων μικροοργανισμών. Όμως, ο συνδυασμός ΥΧΠ = 3 d, και pH = 7, αποτέλεσε τις βέλτιστες συνθήκες, για την βιολογική παραγωγή υδρογόνου.

3.4.4 pH και θερμοκρασία

Το pH και η θερμοκρασία, είναι ίσως οι πιο σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν τα μεταβολικά μονοπάτια της παραγωγής υδρογόνου, αλλά και της υδρογονοκατανάλωσης, καθώς οι διεργασίες αυτές μπορούν να λάβουν χώρα ταυτόχρονα (Khanal et al., 2003; Hu et al., 2005). Η λειτουργία ενός αντιδραστήρα στις όξινες περιοχές του pH (κάτω από 6), γενικά, παρεμποδίζει τη δράση των μεθανογόνων τόσο σε μεσόφιλες όσο και σε θερμοφίλες συνθήκες, όμως σύμφωνα με τους Luo et al. (2011), η παρεμπόδιση των ομοοξικογόνων μπορεί να επιτευχθεί σε θερμοφίλες θερμοκρασίες και για pH ίσο με 5.5. Επομένως, είναι φανερό ότι η ρύθμιση του pH και της θερμοκρασίας της διεργασίας στις βέλτιστες τιμές παίζει πολύ σημαντικό ρόλο για την παραγωγή του υδρογόνου καθώς οι παράμετροι αυτές μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τη δράση των χρηστών του υδρογόνου.

Το pH είναι μια από τις παραμέτρους «κλειδιά», που μπορεί να επηρεάσουν τα μεταβολικά μονοπάτια που ακολουθούνται, καθώς επηρεάζει άμεσα τη δραστηριότητα του ενζύμου υδρογονάση, ένα ένζυμο που παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου (Dabrock et al., 1992). Ένα όξινο pH εκτός του ότι επηρεάζει την υδρογονάση, μπορεί να προκαλέσει και παρεμπόδιση των μεθανογόνων σε ένα σύστημα με μικτή μικροβιακή καλλιέργεια (Khanal et al., 2003; Li and Fang, 2007).

Το βέλτιστο εύρος για τις τιμές του pH ποικίλλει και κυμαίνεται από 4.5 (Khanal et al., 2003) έως και 9 (Lee et al., 2002) για τη ζύμωση της σακχαρόζης. Μια πιθανή εξήγηση όσον αφορά αυτό το μεγάλο εύρος τιμών στις διάφορες εργασίες είναι οι διαφορές στην προέλευση και στις μεθόδους κατεργασίας της μικροβιακής καλλιέργειας, οι διάφοροι τύποι υποστρωμάτων αλλά και οι ΡΟΦ που εφαρμόζονται (Wang and Wan, 2009).

Είναι κοινά αποδεκτό, ότι το pH λειτουργίας του αντιδραστήρα επηρεάζει τα μεταβολικά προϊόντα της ζύμωσης αλλά και τις αποδόσεις του υδρογόνου. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα κύρια μεταβολικά προϊόντα που συνοδεύουν την παραγωγή του υδρογόνου είναι το βουτυρικό και το οξικό οξύ. Έχει αναφερθεί, ότι περισσότερο βουτυρικό οξύ παράγεται σε pH= 4 – 6, ενώ ίσες ποσότητες οξικού και βουτυρικού οξέος παράγονται σε pH= 6.5 – 7 (Αντωνοπούλου, 2006).

Σύμφωνα, με άλλες μελέτες, στην ουδέτερη περιοχή του pH, ευνοείται η παραγωγή μόνο οξικού οξέος (Ghimire et al., 2015). Οι Khanal et al. (2003) οι οποίοι διερεύνησαν τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου σε ένα εύρος αρχικών τιμών του pH από 4.5 έως 7.5 κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι συγκεντρώσεις του βουτυρικού και του οξικού είναι ανεξάρτητες από την τιμή του pH. Παρόμοια, οι Luo et al. (2010), κατέγραψαν το βουτυρικό οξύ ως κυρίαρχο ΠΛΟ της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου από ενσίρωμα κασάβα, σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου τόσο σε αρχικό pH ίσο με 5 αλλά και 7. Οι Luo et al. (2011), επίσης, κατέγραψαν το οξικό οξύ ως κυρίαρχο μεταβολικό προϊόν όταν το pH ήταν ίσο με 7, ενώ το βουτυρικό οξύ επικράτησε όταν το αρχικό pH ήταν ίσο με 5.5 σε πειράματα διαλείποντος έργου που διεξήχθησαν σε μεσόφιλες συνθήκες (37°C), και με όξινη επεξεργασία της μικροβιακής καλλιέργειας. Σε μια άλλη μελέτη, που αφορούσε τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από ορρό τυρογάλακτος σε τιμές του pH από 5.5 έως 7.7 και σε θερμοκρασία 39°C, οι De Giannis et al. (2014), ανέφεραν ως βέλτιστη τιμή του pH = 6, και κυρίαρχο μεταβολικό προϊόν το οξικό οξύ σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από την αυτήν που το pH ήταν ίσο με 6.5 όπου το βουτυρικό και το προπιονικό οξύ κυριάρχησαν.

Έχει παρατηρηθεί επίσης, ότι σε χαμηλότερες τιμές του pH (≤ 4.5), ευνοείται η παραγωγή οργανικών διαλυτών (Van Ginkel and Logan, 2005). Κατά τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου με υπόστρωμα γλυκόζη, από το βακτήριο *C. pasteurianum*, σε τιμές του pH μικρότερες του 5, ευνοήθηκε η παραγωγή βουτανόλης και ακετόνης (Dabrock et al., 1992). Η επιλογή του κατάλληλου pH λειτουργίας, εξαρτάται από τον τύπο του υποστρώματος και το ΡΟΦ, καθώς επηρεάζει σημαντικά τις συγκεντρώσεις των ΠΛΟ που παράγονται κατά τη ζύμωση. Έχει αναφερθεί ότι, το βέλτιστο εύρος τιμών του pH για τη ζύμωση τροφικών αποβλήτων, κυμαίνεται μεταξύ 4.5 και 7, ενώ για τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα από 6.5 έως 7 (Guo et al., 2010). Παρόμοια, η βέλτιστη θερμοκρασία για τις ζυμωτικές διεργασίες διαφέρει, ανάλογα με τον τύπο του υποστρώματος και το pH.

Ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, μεταξύ των οποίων μεσόφιλες (35°C), θερμοφιλες (55°C) και υπερθερμόφιλες (>65°C) έχουν μελετηθεί έτσι ώστε να προσδιοριστεί η επίδρασή τους στην παραγωγή υδρογόνου (Shin et al., 2004; Valdez-vazquez et al., 2005; Kongjan and Angelidaki, 2010). Οι μελέτες αυτές, απέδειξαν, ότι η θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει τα μεταβολικά μονοπάτια και κατ' επέκταση τα μεταβολικά προϊόντα που συνοδεύουν τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου. Οι Valdez-vazquez et al. (2005), παρατήρησαν μεγαλύτερες αποδόσεις σε υδρογόνο κατά τη θερμοφιλή ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου σε σχέση με αυτές που επιτεύχθηκαν στη μεσόφιλη περιοχή. Επίσης, το οξικό οξύ ήταν το κυρίαρχο μεταβολικό προϊόν κατά τη θερμοφιλή ζύμωση ενώ το βουτυρικό οξύ κυριάρχησε στη μεσόφιλη θερμοκρασία. Επίσης, τα πειραματικά αποτελέσματα από τη ζύμωση οικιακών οργανικών αποβλήτων σε υπερθερμόφιλες θερμοκρασίες (70°C) και σε pH ίσο με 7, έδειξαν το οξικό οξύ ως το κύριο μεταβολικό προϊόν της ζύμωσης (Liu et al., 2008b). Αντίθετα, οι Shin et al. (2004) έδειξαν ότι το οξικό οξύ ήταν το κύριο μεταβολικό προϊόν σε μεσόφιλες συνθήκες, ενώ το βουτυρικό οξύ κυριάρχησε και η παραγωγή του υδρογόνου ευνοήθηκε σε θερμοφιλες συνθήκες, κατά τη βιολογική παραγωγή υδρογόνου από τροφικά απόβλητα και σε pH ίσο με 5.5. Σε πειράματα που

διεξήγαγαν οι Wang and Wan (2011), για τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από γλυκόζη, η μέγιστη ικανότητα αποδόμησης υποστρώματος, η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο καθώς και ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής επιτεύχθηκαν σε θερμοκρασία ίση με 37.5°C

Όπως έγινε αντιληπτό, οι αποδόσεις του υδρογόνου εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, καθώς επηρεάζει το ρυθμό της υδρόλυσης, την κατανομή των μεταβολικών προϊόντων αλλά και τη μικροβιακή ανάπτυξη (Shin et al., 2004; Valdez-vazquez et al., 2005; Kim et al., 2006b; Αντωνοπούλου, 2006). Κάποιοι τύποι βιομάζας, όπως είναι τα αγροτικά υπολείμματα, απαιτούν μεγαλύτερες θερμοκρασίες έτσι ώστε να επιτευχθούν μεγαλύτερες αποδόσεις υδρογόνου καθώς η υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών παρουσιάζει μεγαλύτερη δυσκολία σε σχέση με άλλα υποστρώματα (Guo et al., 2010), έτσι, οι Kongjan and Angelidaki (2010), μελέτησαν την υπερθερμόφιλη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από άχυρου σίτου. Παρόμοια, οι θερμόφιλες θερμοκρασίες έχουν εφαρμοστεί και στη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από τροφικά υπολείμματα (Shin et al., 2004). Αντίθετα, για τα εύκολα αποδομήσιμα υποστρώματα, προτιμώνται οι μεσόφιλες θερμοκρασίες για την επίτευξη των μέγιστων αποδόσεων σε υδρογόνο. Οι διαφορές στη βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας οφείλονται στο ποσοστό των εύκολα αποδομήσιμων συστατικών που περιέχει το κάθε υπόστρωμα, αλλά και στις διάφορες μικροβιακές καλλιέργειες που χρησιμοποιούνται για την εκκίνηση των βιοαντιδραστήρων.

Γενικά, οι θερμόφιλες διεργασίες θεωρούνται λιγότερο σταθερές στις περιβαλλοντικές αλλαγές, και παρουσιάζουν μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις από τις μεσόφιλες, γεγονός που καθιστά τη μεσοφιλική ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου περισσότερο ελκυστική και ενεργειακά συμφέρουσα από την παραγωγή υδρογόνου στη θερμόφιλη περιοχή.

3.4.5 Μερική πίεση του υδρογόνου

Η μερική πίεση του υδρογόνου στο εσωτερικό ενός βιοαντιδραστήρα, μπορεί να επηρεάσει τη ζυμωτική παραγωγή του υδρογόνου, καθώς χαμηλή μερική πίεση του υδρογόνου στην αέρια φάση διευκολύνει τη μεταφορά μάζας του υδρογόνου από τη υγρή στην αέρια φάση (Mandal et al., 2006; Bastidas – Oyanedel et al., 2012). Επίσης, η παραγωγή του υδρογόνου δεν ευνοείται θερμοδυναμικά με αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Αυτό συμβαίνει γιατί η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων υδρογόνου, μπορεί να προκαλέσει παρεμπόδιση στη δράση του ενζύμου υδρογονάση. Η υδρογονάση, εμπλέκεται στην οξείδωση και την αναγωγή της φερρεδοξίνης. Εάν η συγκέντρωση του υδρογόνου στην υγρή φάση αυξηθεί, δεν ευνοείται η οξείδωση της φερρεδοξίνης με αποτέλεσμα να ανάγεται και η παραγωγή του υδρογόνου να μειώνεται (Ghimire et al., 2015).

Οι Lee et al. (2012), οι οποίοι μελέτησαν τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από σακχαρόζη σε έναν αντιδραστήρα CSTR, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μείωση της μερικής πίεσης του υδρογόνου οδήγησε σε αύξηση την παραγωγή του υδρογόνου. Όταν ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε ΥΧΠ ίσο με 6 h, η μέγιστη απόδοση του υδρογόνου που καταγράφηκε ήταν ίση με 4.5 mol H₂/mol σακχαρόζης. Παρομοίως, στη μελέτη που διεξήγαγαν οι Mandal et al. (2006),

βρήκαν ότι η μείωση της πίεσης από τα 760 mm Hg στα 380 mm Hg, οδήγησε σε υψηλότερες αποδόσεις υδρογόνου.

Οι Jung et al. (2011), πρότειναν διάφορες μεθόδους για την απομάκρυνση του διαλυμένου υδρογόνου από την υγρή φάση. Μεταξύ των οποίων, η ισχυρή ανάδευση, η διαβίβαση N₂ και CO₂, αλλά και η χρήση μεμβρανών οι οποίες είναι διαπερατές από το υδρογόνο. Επίσης, η μερική πίεση του υδρογόνου, μπορεί να μειωθεί απευθείας, με τη μείωση της πίεσης λειτουργίας του αντιδραστήρα μέσω της χρήσης αντλίας κενού. Όμως, η χρήση αντλίας κενού, μπορεί να αυξήσει το κόστος της διεργασίας, ενώ η διαβίβαση N₂ και CO₂ μπορεί να καταστήσει την ανάκτηση του υδρογόνου δύσκολη λόγω της αραιώσης που υφίσταται. Ένας αποτελεσματικός τρόπος μείωσης της μερικής πίεσης του υδρογόνου θα μπορούσε να είναι η συνεχής συλλογή του παραγόμενου βιοαερίου από την αέρια φάση του βιοαντιδραστήρα (Ghimire et al., 2015).

3.4.6 Θρεπτικά και ιχνοστοιχεία

Οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στις ζυμωτικές διεργασίες χρειάζονται θρεπτικά στοιχεία τα οποία είναι απαραίτητα για τη βακτηριακή δράση και ανάπτυξη. Έτσι, θρεπτικά, όπως είναι το άζωτο, τα φωσφορικά, τα μεταλλικά ιόντα και άλλα θρεπτικά αποτελούν σημαντικά συστατικά για τη δράση των ενζύμων και την ανάπτυξη της βιομάζας, επηρεάζοντας κατ' επέκταση και την παραγωγή του υδρογόνου. Διάφοροι τύποι βιομάζας οι οποίοι είναι πλούσιοι σε υδατάνθρακες, μπορεί να παρουσιάζουν έλλειψη σε θρεπτικά (όπως είναι το άζωτο και ο φώσφορος) ή και σε μεταλλικά στοιχεία (όπως είναι τα ιχνοστοιχεία). Για το λόγο αυτό, τα συστατικά αυτά θα πρέπει να προστίθενται συμπληρωματικά, για τη βέλτιστη μικροβιακή δράση αλλά και για την μετατροπή των πλούσιων σε υδατάνθρακες υποστρωμάτων σε υδρογόνο.

- Άζωτο και φώσφορος

Το άζωτο είναι ζωτικής σημασίας για τους υδρογονοπαραγωγούς μικροοργανισμούς καθώς αποτελεί συστατικό των πρωτεϊνών, των νουκλεϊκών οξέων και των ενζύμων. Παρομοίως, ο φώσφορος, εκτός του ότι είναι ένα απαραίτητο θρεπτικό, δρα και ως ρυθμιστικό των βιοχημικών αντιδράσεων (Wang and Wan, 2009). Κατά τη θερμοφιλή ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από απόβλητα παραγωγής φοινικέλαιου, οι O-Thong et al. (2007;2008) απέδειξαν ότι η προσθήκη σιδήρου (257 mg Fe²⁺/L), αλλά και η ρύθμιση του λόγου C:N από το 95 στο 74 (χρησιμοποιώντας πεπτόνη ως πηγή αζώτου) καθώς και του λόγου C:P από το 650 στο 559 (με τη χρήση Na₂HPO₄·2H₂O) μπορούν να ευνοήσουν την παραγωγή του υδρογόνου. Στις μελέτες αυτές, ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου αυξήθηκε κατά 60% (O-Thong et al., 2008) και η απομάκρυνση του ΧΑΟ αυξήθηκε από το 35.5 ± 9.8% στο 62.2 ± 2.8% (O-Thong et al., 2007) σε σύγκριση με το απόβλητο παραγωγής φοινικέλαιου στο οποίο δεν είχαν προστεθεί θρεπτικά.

Παρομοίως, οι Argun et al. (2008), μελέτησαν την επίδραση των λόγων C:N και C:P με την προσθήκη αζώτου και φωσφόρου, στην απόδοση του υδρογόνου και στον ειδικό ρυθμό παραγωγής υδρογόνου κατά τη ζύμωση διαλύματος που περιείχε σιτάρι σε μορφή πούδρας. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής, έδειξαν ότι η μέγιστη απόδοση υδρογόνου που ήταν ίση με 281 mL H₂/g αμύλου επετεύχθη για λόγο C:N ίσο με 200 και λόγο C:P ίσο με 1000. Όμως, σε αντίθεση με τα προηγούμενα, υπάρχουν μελέτες οι οποίες υποδεικνύουν άλλους λόγους C:N και C:P ως βέλτιστους. Οι Lin and Lay (2004), πέτυχαν 500% και 80% αύξηση της απόδοσης του υδρογόνου και του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου αντίστοιχα σε σύγκριση με το τυφλό πείραμα, με λόγο C:N ίσο με 47 σε πείραμα που διεξήχθη με τη χρήση μικτής καλλιέργειας. Παρόμοια, οι O-Thong et al. (2007;2008) κατέγραψαν τη μέγιστη παραγωγή υδρογόνου και απομάκρυνση ΧΑΟ για λόγο C:N ίσο με 74 και για λόγο C:P ίσο με 559. Ένας τρόπος για τη διατήρηση των τιμών του λόγου C:N στα επιθυμητά επίπεδα είναι η χρήση κατά τη ζύμωση παραπάνω από ένα αποβλήτων. Έτσι, έχει καταγραφεί η χρήση κοπριάς χοίρων ως πηγή αζώτου μαζί με απόβλητα λαχανικών (Tenca et al., 2011) καθώς και η χρήση αμύλου που προέρχεται από κασάβα μαζί με τα μικροφύκη *Chlorella pyrenoidosa* κατά τη διάρκεια της ζύμωσης (Xia et al., 2014).

- Μεταλλικά ιόντα και ιχνοστοιχεία.

Είναι γνωστό, ότι υψηλές συγκεντρώσεις μεταλλικών ιόντων έχουν ανασταλτική δράση για τους υδρογονοπαραγωγούς μικροοργανισμούς (Li and Fang, 2007; Lin and Shei, 2008), όμως σε μικρές ποσότητες, μπορούν να βελτιώσουν τη λειτουργία του αντιδραστήρα (Karadag and Puhakka, 2010). Οι Karadag and Puhakka (2010) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο σίδηρος και το νικέλιο ευνόησαν τη λειτουργία του αντιδραστήρα, ενώ η παραγωγή του υδρογόνου αυξήθηκε κατά 71%.

Κεφάλαιο 4 - Κινητική και μοντέλα στην αναερόβια χώνευση και τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου

4.1 Κινητική ανάπτυξης μικροοργανισμών

Η κινητική της ανάπτυξης των μικροοργανισμών βασίζεται σε δυο θεμελιώδεις σχέσεις: το ρυθμό ανάπτυξης και το ρυθμό κατανάλωσης υποστρώματος (Lawrence and McCarty, 1970). Ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών r_x , σχετίζεται με τη συγκέντρωσή τους, σύμφωνα με εξισώσεις της μορφής:

$$r_x = \frac{dx}{dt} = \mu(S, x) \cdot x \quad (\text{Eq.2})$$

όπου $\mu [=] T^{-1}$ είναι ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών που είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του περιοριστικού θρεπτικού συστατικού (υπόστρωμα $S [=] ML^{-3}$) και της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών $x [=] ML^{-3}$, ενώ $t [=] T$ είναι ο χρόνος.

Η ενδογενής αναπνοή, ο θάνατος των βακτηρίων και η λύση των κυττάρων τους, είναι διεργασίες που οδηγούν σε μείωση της κυτταρικής μάζας. Η επίδραση των διεργασιών αυτών στον καθαρό ρυθμό ανάπτυξης, συχνά χρησιμοποιείται ως τροποποίηση στο ρυθμό μικροβιακής ανάπτυξης (Lawrence και McCarty, 1970; Lawrence, 1971) ως εξής:

$$r_x = \frac{dx}{dt} = (\mu - b)x \quad (\text{Eq.3})$$

όπου b : είναι ο ειδικός ρυθμός θανάτου των μικροοργανισμών $[=] T^{-1}$

Η κατανάλωση του χρησιμοποιούμενου υποστρώματος δίνεται από την σχέση:

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{(dx/dt)}{Y} \quad (\text{Eq.4})$$

όπου Y : είναι ο συντελεστής απόδοσης της βιομάζας $[=] MM^{-1}$: $(\Delta x / \Delta S)$ (παραγόμενη βιομάζα / καταναλισκόμενο υπόστρωμα)

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (Eq.2) και (Eq.4) προκύπτει:

$$\frac{1}{x} \frac{dS}{dt} = \frac{\mu}{Y} = K_m = U_m \quad (\text{Eq.5})$$

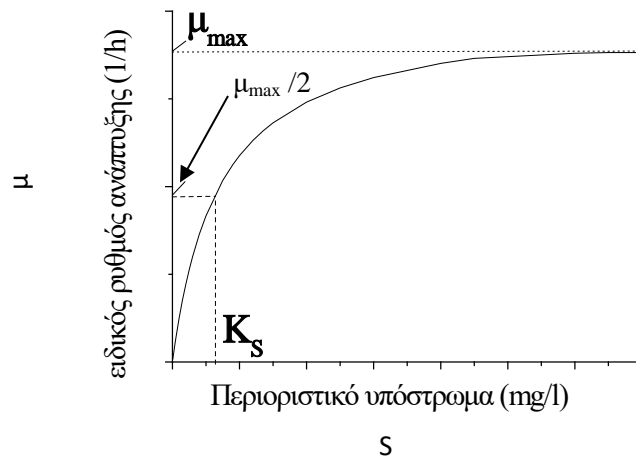
όπου K_m ή U_m : ο ειδικός ρυθμός χρήσης υποστρώματος $[=] MM^{-1}T^{-1}$

Η επίδραση της συγκέντρωσης του περιοριστικού υποστρώματος στον ειδικό ρυθμό μικροβιακής ανάπτυξης περιγράφεται από διάφορα μαθηματικά μοντέλα (Monod, 1949; Moser, 1958; Contois, 1959; Grau et al., 1975; Chen and Hashimoto, 1978) (πίνακας 4.1). Το πιο απλό και ευρύτερα χρησιμοποιούμενο, είναι το μοντέλο Monod, που περιγράφει τον ειδικό ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών ως εξής:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S} \quad (\text{Eq. 6})$$

όπου $\mu_{\max} [=] T^{-1}$: ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης, $K_s [=] ML^{-3}$: σταθερά κορεσμού (είναι ίση με την συγκέντρωση υποστρώματος στην οποία ο ειδικός ρυθμός ισούται με το μισό του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης $\mu = \mu_{\max} / 2$).

Η εξάρτηση του ειδικού ρυθμού ανάπτυξης από την συγκέντρωση του περιοριστικού υποστρώματος παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.1. Παρά το γεγονός ότι η εξίσωση Monod είναι εμπειρική, χρησιμοποιείται ευρύτατα για μικροβιακά συστήματα.



Διάγραμμα 4.1. Σχηματική αναπαράσταση της κινητικής Monod.

Πίνακας 4.1. Εκφράσεις του ειδικού ρυθμού ανάπτυξης, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος (Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991; Gavala et al., 2003)

Μοντέλο	Ειδικός ρυθμός ανάπτυξης, μ	Ρυθμός χρήσης υποστρώματος
Πρώτης τάξεως	$\mu = \frac{kS}{S_0 - S} - b$	$-\frac{dS}{dt} = kS$
Grau et al.	$\mu = \frac{\mu_{\max}S}{S_0} - b$	$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{\max}S}{YS_0}x$
Monod	$\mu = \frac{\mu_{\max}S}{K_S + S} - b$	$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{\max}S}{Y(K_S + S)}x$
Moser	$\mu = \frac{\mu_{\max}S^n}{K_S + S^n} - b$	$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{\max}S^n}{Y(K_S + S^n)}x$
Contois	$\mu = \frac{U_m S}{BX + S} - b$	$-\frac{dS}{dt} = \frac{U_m S}{Y(BX + S)}x$
Chen and Hashimoto	$\mu = \frac{\mu_{\max}S}{KS_0 + (1-K)S} - b$	$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{\max}S}{Kx + YS}x$

U_m : $\mu_{\max}/(1-\alpha)$, α : σταθερά, S_0 : συγκέντρωση υποστρώματος στην είσοδο του αντιδραστήρα, $B = \alpha/Y(1-\alpha)$.

4.2 Κινητική παρεμπόδισης

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η αναερόβια χώνευση, είναι ευαίσθητη στην παρεμπόδιση και την τοξικότητα που προκαλούν διάφορες ουσίες. Ο βαθμός της παρεμπόδισης εξαρτάται από τη φύση και τη συγκέντρωση του παρεμποδιστή, καθώς και από το εάν το σύστημα έχει εκτεθεί ξανά στη συγκεκριμένη τοξική ουσία.

Προκειμένου να περιγραφεί η επίδραση των παρεμποδιστικών και τοξικών παραγόντων στη μικροβιακή ανάπτυξη, χρησιμοποιούνται κάποιες διορθωτικές σταθερές παρεμπόδισης οι οποίες ενσωματώνονται στην εξίσωση Monod. Στην περίπτωση όπου η παρεμπόδιση είναι αντιστρέψιμη, τρεις τύποι μοντέλων προτείνονται: τα ανταγωνιστικά, μη ανταγωνιστικά και τα ανανταγωνιστικά (Lehninger, 1975). Ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος (U) δίνεται από τις εξισώσεις:

Ανταγωνιστικά μοντέλα:
$$U = \frac{kS}{K_s \left(1 + \frac{I}{K_I} \right) + S} \quad (\text{Eq.7})$$

Μη ανταγωνιστικά:
$$U = \frac{kS}{K_s + S \left(1 + \frac{I}{K_I} \right)} \quad (\text{Eq.8})$$

Ανανταγωνιστικά:
$$U = \frac{kS}{(K_s + S) \left(1 + \frac{I}{K_I} \right)} \quad (\text{Eq.9})$$

όπου I : η συγκέντρωση του παρεμποδιστή, K_I : ο συντελεστής παρεμπόδισης, k : ο μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος (συγκέντρωσης S) και K_S : η σταθερά κορεσμού

4.3 Κινητική των σταδίων της αναερόβιας χώνευσης

- Κινητική της υδρόλυσης

Η υδρόλυση των οργανικών πολυμερών γίνεται με τη δράση ενζύμων (τις υδρολάσες), ενώ η διαλυτοποίηση της σύνθετης οργανικής ύλης, δεν είναι απαραίτητα ενζυμικά καταλυόμενη διεργασία. Η υδρόλυση του οργανικού πολυμερούς συχνά περιγράφεται από κινητική πρώτης τάξεως (Gujer and Zehnder, 1983; Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991).

$$\frac{dS}{dt} = -k_h S \quad (\text{Eq.10})$$

όπου S [=] ML^{-3} : η συγκέντρωση του αποδομήσιμου οργανικού υλικού και k_h [=] T^{-1} : η σταθερά υδρόλυσης.

- Κινητική της οξεογένεσης

Είναι γνωστό, ότι τα κύρια προϊόντα που προκύπτουν από τη ζύμωση, είναι τα ΠΛΟ, το γαλακτικό οξύ, η αιθανόλη, το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα. Κατά τη αποδόμηση των λιπαρών οξέων μεγάλου μοριακού βάρους σε μικρότερου μοριακού βάρους λιπαρά οξέα, παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού διάσπασης, με αύξηση του μήκους της αλυσίδας ή με μείωση

του βαθμού κορεσμού των ακόρεστων λιπαρών οξέων (Novak and Carlson, 1970). Η ζύμωση των αμινοξέων είναι μια πολύ σύνθετη διαδικασία και οδηγεί στην παραγωγή ΠΛΟ, ηλεκτρικού οξέος και υδρογόνου. Η χημική σύνθεση, η προέλευση και η προεπεξεργασία του υποστρώματος έχει σημαντική επίδραση στον ρυθμό και την έκταση της ζύμωσης των αμινοξέων (Chen and Russell, 1988; Wallace, 1986).

- Κινητική της οξικογένεσης

Τα κύρια προϊόντα από την αναερόβια οξείδωση των λιπαρών οξέων μικρού μοριακού βάρους (π.χ. προπιονικό, βουτυρικό), είναι το οξικό οξύ και το υδρογόνο (McInerney and Bryant, 1981; Dolfing, 1988). Η μετατροπή αυτή ονομάζεται οξικογένεση. Για την επιτυχή διάσπαση των ενώσεων αυτών, είναι απαραίτητη η απομάκρυνση της μεγαλύτερης ποσότητας του υδρογόνου που παράγεται.

- Κινητική της μεθανογένεσης

Το οξικό είναι το σημαντικότερο υπόστρωμα για τη μεθανογένεση. Το μεγαλύτερο ποσοστό του παραγόμενου μεθανίου στους αναερόβιους αντιδραστήρες, προέρχεται από την κατανάλωση οξικού οξέος. Αν και μόλις το 30-35% του μεθανίου που παράγεται στους αναερόβιους χωνευτήρες προέρχεται από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από το υδρογόνο, η μεταφορά και η χρήση του υδρογόνου είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς καθορίζει τους ρυθμούς των αντιδράσεων που έχουν το υδρογόνο ως προϊόν.

4.4 Μαθηματικά μοντέλα για την προσομοίωση της αναερόβιας χώνευσης

4.4.1 Εισαγωγή

Η μαθηματική προσομοίωση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης είχε ως κίνητρο την ανάγκη για αποδοτική λειτουργία των αναερόβιων συστημάτων και πρωτοεμφανίστηκε στις αρχές της δεκαετίας του '70. Τα πρώτα μοντέλα που προτάθηκαν ήταν σχετικά απλά λόγω των περιορισμένων γνώσεων σχετικά με τη διεργασία. Διάφοροι παράγοντες, όπως η διερεύνηση σε πειραματικό επίπεδο, αλλά και η εξέλιξη της επιστήμης των υπολογιστών οδήγησαν στην ανάπτυξη λεπτομερέστερων μοντέλων τα τελευταία χρόνια.

Οι πρώτες προσεγγίσεις, επικεντρώθηκαν στην περιγραφή του περιοριστικού βήματος της διεργασίας, λαμβάνοντας υπόψη ότι η αναερόβια χώνευση είναι μια διεργασία με πολλά στάδια όπου ένα βήμα πιο αργό από τα υπόλοιπα καθορίζει το συνολικό ρυθμό (Hill and Barth, 1977). Αυτό το περιοριστικό βήμα, όμως, μπορεί να είναι διαφορετικό κάτω από διαφορετικές

λειτουργικές συνθήκες (Spreece, 1996). Μερικοί ερευνητές, θεώρησαν τη μεθανογένεση ως το περιοριστικό βήμα ή τη μετατροπή των λιπαρών οξέων σε βιοαέριο ή την υδρόλυση των αιωρούμενων στερεών (Eastman and Ferguson, 1981). Αυτού του είδους τα μοντέλα ήταν απλά και εύκολα στο χειρισμό, όμως δεν μπορούσαν να περιγράψουν ικανοποιητικά τη διεργασία, ειδικά σε μεταβατικές περιόδους (Donoso – Bravo et al., 2011).

Τα δεύτερης γενιάς μοντέλα, θεωρούσαν τη συγκέντρωση των ΠΛΟ, παράμετρο «κλειδί», ενσωματώνοντας επίσης την οξειογένεση και την οξικογένεση (Hill, 1982). Η μερική πίεση του υδρογόνου, ως μια βασική ρυθμιστική παράμετρος η οποία επηρεάζει το οξειδωαναγωγικό δυναμικό της υγρής φάσης αλλά και τα περισσότερα μικροβιακά είδη, έχει συμπεριληφθεί σε αρκετά μοντέλα (Costello et al., 1991; Ruzicka, 1996). Το οξειδωαναγωγικό δυναμικό (εκφρασμένο ως ο λόγος $NADH/NAD^+$), είναι συνάρτηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου και προσδιορίζει την παραγωγή των ΠΛΟ, σε αυτή την ομάδα των μοντέλων.

Επιπλέον μελέτες, οι οποίες αφορούσαν τη μικροβιολογία των αναερόβιων συστημάτων, οδήγησαν σε μια ακόμα γενιά μοντέλων ακόμα πιο εξελιγμένα (Siegrist et al., 1993; Angelidaki et al., 1993, 1999; Vavilin et al., 1994, 1995; Kalyuzhnyi and Davlyatshina, 1997; Kalyuzhnyi, 1997; Kalyuzhnyi and Fedorovich, 1998; Batstone et al., 2000; Tartakovsky et al., 2002; Keshtkar et al., 2003; Haag et al., 2003). Στα μοντέλα αυτά, έχουν προστεθεί επιπλέον διεργασίες αλλά και μικροβιακά είδη, στην κινητική λαμβάνεται υπόψη και η παρεμπόδιση καθώς επίσης έχουν θεωρηθεί και διαφορετικά υποστρώματα (Donoso – Bravo et al., 2011).

Ως λύση στην ανάγκη για την ύπαρξη ενός γενικού μοντέλου που θα περιγράφει τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, το IWA (International Water Association) Task Group ανέπτυξε το Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1) (Batstone et al., 2002), έτσι ώστε να υπάρχει μια κοινή βάση για την περαιτέρω ανάπτυξη των μαθηματικών μοντέλων αλλά και για την ύπαρξη εργασιών με συγκρίσιμα αποτελέσματα. Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση, που αφορά τα μοντέλα που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς για την περιγραφή της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης.

Πίνακας 4.2. Μοντέλα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης (Donoso – Bravo et al., 2011)

Αναφορά	Μοντέλο	Παράμετροι	Μετρήσεις	Μέθοδοι Υπολογισμού
Διαλείποντος έργου				
Batstone et al., 2009	ADM1	2 Κ.Π. (υδρόλυση)	Βιοαέριο	Τεχνική αναζήτησης κλίσης (Gradient search technique)
Lopez and Borzacconi, 2010	Μοντέλο για σύνθετα υποστρώματα	7 Κ.Π.	Μεθάνιο	Πολλαπλή τυχαία αναζήτηση (Multiple shooting)
Palatsi et al., 2010	ADM1	3 Α.Σ., 4 Κ.Π.	Μεθάνιο, οξικό, βουτυρικό, προπιονικό οξύ	Μη γραμμική ελαχιστοποίηση σταθμισμένων τετραγώνων (Non-linear weighted square minimization)
Noykova and Gyllenberg, 2000	Μοντέλο με 3 αντιδράσεις	2 Κ.Π., 2 Σ.Α	Βιοαέριο	Hooke και Jeeves μέθοδος βελτιστοποίησης, ελάχιστα τετράγωνα (Hooke and Jeeves optimization method, least-square)
Muller et al., 2002	Μονοδ και μη-ανταγωνιστικό μοντέλο	1 Α.Σ., 2 Κ.Π., 1 Σ.Α.	Βιοαέριο	Μη γραμμική ελαχιστοποίηση σταθμισμένων τετραγώνων (Non-linear weighted square minimization)
Lokshina et al., 2001	Μονοδ και Haldane εξισώσεις	1 λόγος (Α.Σ./Σ.Α.), 1 Σ.Α., 3 Κ.Π.	Μεθάνιο	Μη γραμμική παλινδρόμηση με τον αλγόριθμο Marquardt-Levenberg (Non-linear regression with the Marquardt-Levenberg algorithm)
Flotats et al., 2003	ADM1	3 Κ.Π., 2 Σ.Α	Οξικό, προπιονικό, βαλερικό, μεθάνιο	Συνδυασμένη τυχαία ευθεία αναζήτηση με αναζήτηση κλίσης (Combination of random direct search and gradient methods)
Συνεγή συστήματα				
Batstone et al., 2009	ADM1	2 Κ.Π. (υδρόλυση)	Βιοαέριο, VSS	Τεχνική αναζήτησης κλίσης (Gradient search technique)
Bernard et al., 2001	Μοντέλο με 2 αντιδράσεις	4 Κ.Π., 6 Σ.Α., 1 Φ.Χ.Σ.	Μεθάνιο, CO ₂ , ΧΑΟ, ΠΛΟ, ανόργανος άνθρακας	Γραμμικοποίηση σε μόνιμες καταστάσεις (Linearization at different steady states)
Haag et al., 2003	Μοντέλο με 3 αντιδράσεις	26 Α.Σ., 8 Κ.Π., 4 Σ.Α., 6 Σ.Μ.	ΧΑΟ, ΤΟC, ΠΛΟ	Κατευθυνόμενη μέθοδος αναζήτησης ακολουθούμενη από μέθοδο βασισμένη

				στην αναζήτηση κλίσης (Directed search method followed by a gradient- based method)
Batstone and Keller., 2003	ADM1	6 Κ.Π.	Βιοαέριο, ΠΛΟ, pH, % CH ₄	Μέθοδος διατέμνουσας (Secant method)
Lopez and Borzacconi, 2009	Μοντέλο με 2 αντιδράσεις	6 Σ.Α.	Βιοαέριο, ΧΑΟ, ΠΛΟ, σύσταση βιοαερίου	Ελάχιστα τετράγωνα (Least – squares criterion)
Ghaniyari-Benis et al., 2010	Μοντέλο με 1 αντίδραση	1 Κ.Π.	ΧΑΟ	Μη γραμμική παλινδρόμηση με χρήση κριτηρίου ελαχίστων τετραγώνων (Non- linear regression using least-squares criterion)
Bhunia and Ghangrekar, 2008	Monod, Grau 2 ^{ns} τάξης και Haldane εξισώσεις	3 Κ.Π., 1 Σ.Α., 1 Σ.Μ.,	ΧΑΟ, ΠΑΣ	Γραμμικοποίηση σε μόνιμες καταστάσεις (Linearization at different steady states)
Kalfas et al., 2006	ADM1	2 Κ.Π., 2 Σ.Α.	Βιοαέριο, σύσταση βιοαερίου, pH, ΧΑΟ, ΠΛΟ, ΟΑΣ, ΠΑΣ	Μέθοδος διατέμνουσας με χρήση κριτηρίου μη σταθμισμένων τετραγώνων (Secant method using unweighted least-square criterion)
Koch et al., 2010	ADM1	5 Κ.Π., 1 Σ.Μ.	Βιοαέριο, σύσταση βιοαερίου, NH ₄ , ΠΛΟ, αλκαλικότητα, Ολικά Στερεά	Προσδιορισμός του τροποποιημένου συντελεστή Nash- Sutcliffe (Evaluation of the modified Nash- Sutcliffe coefficient)

Κ.Π.: Κινητικές παράμετροι, Α.Σ.: Αρχικές συνθήκες, Σ.Α.: Συντελεστής απόδοσης, Φ.Χ.Σ.: Φυσικό-χημικές σταθερές, Σ.Μ.: Συντελεστής μετατροπής

4.4.2 Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1)

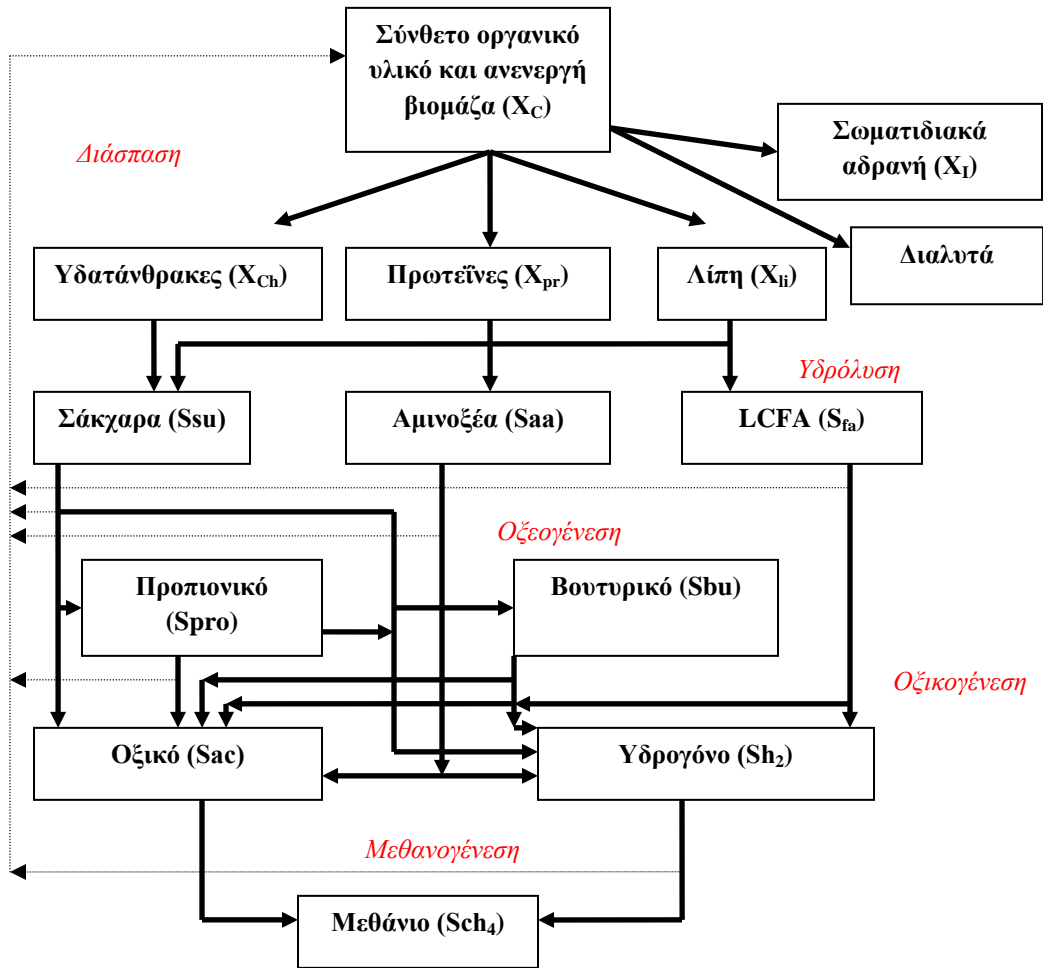
Το μοντέλο ADM1, είναι ένα δομημένο μαθηματικό μοντέλο το οποίο περιλαμβάνει τις κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη μετατροπή των σύνθετων οργανικών υποστρωμάτων σε μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και αδρανή προϊόντα. Μία συνολική εικόνα της δομής του παρουσιάζεται στην εικόνα 4.1. Όπως φαίνεται και από την εικόνα, το μοντέλο περιλαμβάνει τα εξής βήματα: διάσπαση, υδρόλυση, οξεογένεση, οξικογένεση και τέλος μεθανογένεση. Αρχικά, λαμβάνει χώρα η διάσπαση που είναι ένα εξωκυτταρικό, μη βιολογικό βήμα, κατά το οποίο μετατρέπεται το σύνθετο, στερεό οργανικό υπόστρωμα σε αδρανή υποστρώματα, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λίπη. Τα προϊόντα της διάσπασης υδρολύονται ενζυμικά σε μονοσακχαρίτες, αμινοξέα και λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους (LCFA), αντίστοιχα. Η διάσπαση συμπεριλήφθηκε στο μοντέλο με σκοπό να περιγράψει τη διαλυτοποίηση του σωματιδιακού σύνθετου στερεού υλικού, ενώ τα βήματα της υδρόλυσης για να περιγράψουν τη διαλυτοποίηση των σχετικά καθαρών υποστρωμάτων (όπως είναι η κυτταρίνη, το άμυλο και οι πρωτεΐνες).

Στη συνέχεια, τα σάκχαρα και τα αμινοξέα αποδομούνται από δυο ξεχωριστές ομάδες οξεογόνων μικροοργανισμών, παράγοντας ΠΛΟ, υδρογόνο, και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ τα LCFA οξειδώνονται αναερόβια προς οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Στο στάδιο της οξικογένεσης, τα οργανικά οξέα μετατρέπονται σε οξικό, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα από ομάδες οξικογόνων μικροοργανισμών που χρησιμοποιούν βουτυρικό και βαλερικό (ένα είδος μικροοργανισμών) και προπιονικό. Το υδρογόνο που παράγεται από αυτούς τους μικροοργανισμούς καταναλώνεται από μια ειδική ομάδα μεθανογόνων (υδρογονοχρήστες μεθανογόνοι), ενώ το οξικό από μεθανογόνα οξικολυτικά βακτήρια.

Το μοντέλο αποτελείται από μεταβλητές κατάστασης οι οποίες περιγράφουν τη συμπεριφορά των διαλυτών και των σωματιδιακών συστατικών. Τα διαλυτά συστατικά είναι αυτά που μπορούν να περάσουν μέσα από τα κυτταρικά τοιχώματα των μικροοργανισμών και περιλαμβάνουν τα μονομερή των σύνθετων πολυμερών (μονοσακχαρίτες, αμινοξέα, και LCFA), τα ΠΛΟ, το υδρογόνο και το μεθάνιο. Στην εικόνα 4.1 τα διαλυτά είδη αναπαρίστανται με “S”. Εκτός από τα οργανικά συστατικά, το μοντέλο περιλαμβάνει ανόργανο άνθρακα (CO_2 και HCO_3^-) και άζωτο (NH_3 και NH_4^+). Όλα τα είδη, τα οποία δίστανται συναρτήσει της τιμής του pH (ΠΛΟ και αμμωνία) έχουν μεταβλητές για τις πρωτονιομένες και για τις μη πρωτονιομένες μορφές τους (π.χ. S_{VFA} , S_{VFA}^-). Το μοντέλο διατηρεί επίσης ισοζύγιο φορτίου, ανάμεσα στα ιοντικά είδη, συμπεριλαμβανομένων των ανόργανων κατιόντων και ανιόντων και των κατιόντων υδρογόνου.

Τα σωματιδιακά είδη συνίστανται είτε από διάφορα είδη της ενεργού βιομάζας ή από τα σωματιδιακά υποστρώματα, τα οποία δεν μπορούν να περάσουν απευθείας μέσα στα κυτταρικά τοιχώματα. Στην εικόνα 4.1 τα σωματιδιακά είδη αναπαρίστανται με “X”. Τα μικροβιακά είδη που θεωρούνται στο μοντέλο, είναι οι μικροοργανισμοί που ζυμώνουν τα σάκχαρα, αυτοί που ζυμώνουν τα αμινοξέα, αυτοί που οξειδώνουν τα LCFA, αυτοί που χρησιμοποιούν το προπιονικό, αυτοί που καταναλώνουν το βουτυρικό και το βαλερικό (ένα είδος), καθώς και οι

οξικολυτικοί και οι υδρογονογρήστες μεθανογόνοι. Τα μη μικροβιακά σωματιδιακά είδη περιλαμβάνουν τα προϊόντα της διάσπασης των σύνθετων οργανικών (υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λίπη) αλλά και τα σύνθετα οργανικά τα οποία είτε εισέρχονται στην διεργασία με την τροφοδοσία, είτε προέρχονται από το θάνατο και την αποσύνθεση των μικροβιακών ειδών.



Εικόνα 4.1. Συνολική δομή του μοντέλου ADM1

Όλες οι διεργασίες της διάσπασης και της υδρόλυσης, περιγράφονται με κινητική πρώτης τάξης. Για τις ενδοκυτταρικές βιοχημικές αντιδράσεις που περιγράφουν την κατανάλωση των υποστρωμάτων χρησιμοποιείται κινητική τύπου Monod, ενώ ο θάνατος της βιομάζας αναπαρίσταται με κινητική πρώτης τάξης.

Το μοντέλο περιλαμβάνει επίσης και διάφορες παρεμποδιστικές λειτουργίες, όπως από το pH, το υδρογόνο και την ελεύθερη αμμωνία. Συγκεκριμένα, η παρεμπόδιση από το pH επιβάλλεται σε όλα τα είδη μικροοργανισμών που εμπλέκονται στις διεργασίες μετατροπής υποστρωμάτων. Η παρεμπόδιση από τη συσσώρευση υδρογόνου επιβάλλεται στις οξικογόνες ομάδες μικροοργανισμών, ενώ οι οξικολυτικοί μεθανογόνοι θεωρείται ότι παρεμποδίζονται από την ελεύθερη αμμωνία. Η παρεμπόδιση από το pH εκφράζεται από μία εμπειρική εξίσωση, ενώ η παρεμπόδιση από το υδρογόνο και την ελεύθερη αμμωνία περιγράφονται από τη συνάρτηση της μη ανταγωνιστικής παρεμπόδισης. Επίσης, χρησιμοποιείται κινητική τύπου Monod διπλού περιορισμού για το ανόργανο άζωτο προκειμένου να παρεμποδίζεται η ανάπτυξη σε περίπτωση έλλειψης αζώτου, καθώς και συναγωνιστική κατανάλωση του βουτυρικού και βαλερικού από την ίδια ομάδα μικροοργανισμών που αποδομεί και τα δυο οργανικά οξέα.

Πέρα από τις αντιδράσεις ισορροπίας μεταξύ οξέων και βάσεων, περιλαμβάνονται και μηχανισμοί που περιγράφουν τις φυσικοχημικές διεργασίες μεταφοράς, μεταξύ υγρής και αέριας φάσης. Έτσι, η μεταφορά μάζας μεταξύ υγρού-αερίου, των αέριων συστατικών (μεθανίου, διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου) γίνεται με εξισώσεις μεταφοράς μάζας. Θα πρέπει να αναφερθεί επίσης, ότι στο μοντέλο δεν περιλαμβάνεται η καθίζηση των στερεών.

Το μοντέλο ως ένα σύνολο κανονικών διαφορικών εξισώσεων, περιλαμβάνει συνολικά 32 μεταβλητές δυναμικής κατάστασης, 19 βιοχημικά κινητικές διεργασίες, 3 κινητικές διεργασίες μεταφοράς υγρής-αέριας φάσης και 6 ισορροπίες οξέων-βάσεων. Οι μονάδες με τις οποίες χρησιμοποιούνται στο μοντέλο είναι οι εξής:

- Συγκέντρωση σε [kg COD m⁻³=g COD/L]
- Συγκέντρωση (μη-COD) σε [kmole C m⁻³]
- Συγκέντρωση (Άζωτο, μη-COD) σε [kmole N m⁻³]
- Πίεση σε [bar]
- Θερμοκρασία σε [K]
- Μήκος σε (απόσταση) [m]
- Όγκος σε [m³]
- Ενέργεια σε [J]
- Χρόνος σε [d]

Όπως γίνεται αντιληπτό, όλα τα μεγέθη που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο εκφράζονται σε μονάδες ΧΑΟ (COD), και συγκεκριμένα σε kg COD m⁻³ = g COD L⁻¹, εξαιτίας της χρήσης της συγκεκριμένης μονάδας στο χαρακτηρισμό των αποβλήτων. Τα συστατικά που δεν μπορούν να

εκφραστούν σε μονάδες COD όπως είναι ο ανόργανος άνθρακας (CO_2 και HCO_3^-) και το ανόργανο άζωτο (NH_3 και NH_4^+) εκφράζονται σε μονάδες μοριακής συγκέντρωσης και συγκεκριμένα σε $\text{kmole m}^{-3} = \text{M}$.

4.4.3 Εφαρμογές του ADM1

Πολλές εφαρμογές του ADM1 υπάρχουν στη βιβλιογραφία με μια μεγάλη ποικιλία υποστρωμάτων όπως π.χ. ενσίρωμα γρασιδιού (Koch et al., 2010), αστικά απόβλητα μαζί με ενεργό ιλύ (Derbal et al., 2010), απόβλητα ελαιοτριβείου (Fezzani and Cheikh, 2008; 2009), κυανιούχα υποστρώματα (Zaher et al., 2006), μικροφύκη (Mairet et al., 2011), τροφικά απόβλητα λαχανικών μαζί με κοπριά (Galí et al., 2009), απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων (Barrera et al., 2015), οικιακά τροφικά απόβλητα (Atallah et al., 2014) αλλά και ιλύς (Mendes et al., 2015). Είναι γνωστό, ότι το ADM1, εκτός από τη χρήση του για την προσομοίωση διεργασιών, είναι ένα σημαντικό εργαλείο και για την βελτιστοποίηση τους. Οι Zaher et al. (2009), προσδιόρισαν τη βέλτιστη αναλογία των διάφορων στερεών αποβλήτων που θα πρέπει να περιέχει το ρεύμα εισόδου, αλλά και τον ΥΧΠ έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί ο ρυθμός παραγωγής του βιοαερίου.

4.5 Εφαρμογή και τροποποίηση του ADM1 για την προσομοίωση συστημάτων παραγωγής υδρογόνου

Παρά το γεγονός ότι τα τελευταία χρόνια, υπάρχει πληθώρα ερευνών που αφορούν τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου, τα κινητικά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί ή/και χρησιμοποιηθεί για να περιγράψουν τη διεργασία είναι σχετικά περιορισμένα (Antonopoulou et al., 2012). Η πλειονότητα των ερευνητών, έχουν προσαρμόσει και τροποποιήσει ήδη υπάρχοντα μαθηματικά (ή εμπειρικά) μοντέλα για να περιγράψουν τα πειραματικά τους αποτελέσματα (Pradhan et al., 2016). Για παράδειγμα, πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει την τροποποιημένη εξίσωση Gompertz η οποία προτάθηκε από τους Zwietering et al. (1990), για να προβλέψουν την παραγωγή υδρογόνου σε πειράματα διαλείποντος έργου με τη χρήση διαφορετικών υποστρωμάτων και μικροβιακών καλλιιεργειών (Lay et al., 1999; Fang et al., 2006; Yuan et al., 2011). Όμως, η εξίσωση αυτή, δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε συνεχή συστήματα και δεν μπορεί να προβλέψει τις συγκεντρώσεις των υποστρωμάτων που έχουν καταναλωθεί αλλά ούτε και τα μεταβολικά προϊόντα που παράγονται μαζί με το υδρογόνο (Antonopoulou et al., 2012).

Γενικά, από τα μαθηματικά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή της αναερόβιας χώνευσης, εκείνα που δίνουν έμφαση στην επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου κατά τη βιοαποδόμηση της γλυκόζης προς ενδιάμεσα μεταβολικά προϊόντα (στάδιο

της οξεογένεσης), είναι και εκείνα που με κατάλληλες τροποποιήσεις μπορούν να περιγράψουν ικανοποιητικά την αναερόβια παραγωγή υδρογόνου (Κουτρούλη, 2008). Μεταξύ των οποίων, βρίσκεται και το ADM1, το οποίο είναι ένα ολοκληρωμένο και περιεκτικό κινητικό μοντέλο το οποίο βασίζεται σε κινητικές εξισώσεις τύπου Monod (Pradhan et al., 2015). Την τελευταία δεκαετία, πολλοί ερευνητές έχουν τροποποιήσει κατάλληλα το ADM1 έτσι ώστε να μοντελοποιήσουν τη διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου από διάφορα απόβλητα (Gadhamshetty et al., 2010; Yu and Drapcho, 2011; Antonopoulou et al., 2012; Frascari et al., 2013; Pradhan et al., 2015) με την πρώτη προσπάθεια να γίνεται από τους Peiris et al. (2005).

Οι πιο συνηθισμένες τροποποιήσεις και παρεμβάσεις που εφαρμόζονται στο ADM1, έτσι ώστε να είναι πιο εμπιστεύσιμο και να περιγράφει καλύτερα τη διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου είναι, ο περιορισμός της δράσης των μεθανογόνων και των οξικογόνων μικροοργανισμών, η εισαγωγή του γαλακτικού οξέος και της αιθανόλης ως μεταβολικά προϊόντα αλλά και η εισαγωγή της διεργασίας της υδρογονοκατανάλωσης όπου αυτό χρειάζεται (Κουτρούλη, 2008; Antonopoulou et al., 2012).

Βιβλιογραφία κεφαλαίων 1-4

- Adhikari, B.K., Barrington, S., Martinez, J.: Urban food waste generation: challenges and opportunities. *Int. J. Environ. Waste Manage.* 2009; 3: 4 – 21
- Agler, M.T., Garcia, M.L., Lee, E.S., Schlicher, M., Angenent, L.T.: Thermophilic anaerobic digestion to increase the net energy balance of corn grain ethanol. *Environ. Sci. Technol.* 2008; 42: 6723-9
- Alexandropoulou, M., Antonopoulou, G., Lyberatos, G.: Food industry waste's exploitation via anaerobic digestion and fermentative hydrogen production in an Up-Flow Column Reactor. *Waste Biomass Valor.* 2016; 7(4): 711-723
- Alexandropoulou, M., Menis, N., Antonopoulou, G., Ntaikou, I., Lyberatos, G.: From waste to fuel: bioconversion of domestic food wastes to energy carriers. 5th International Conference on Sustainable Solid Waste Management. 21-24 June, Athens, Greece. Conference Proceedings
- Algapani, D.E., Qiao, W., Su, M., di Pumpo, F., Wandera, S.M., Adani, F., Dong, R.: Bio-hydrolysis and bio-hydrogen production from food waste by thermophilic and hyperthermophilic anaerobic process. *Bioresour. Technol.* 2016; 216: 768-777
- Angelidaki, I., Ellegard, L., Ahring, B.K.: A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and Bioengineering* 1999; 63(3): 363-372
- Angelidaki, I., Ellegard, L., Ahring, B.K.: A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotechnology and Bioengineering* 1993; 42(2): 159-166
- Angeriz-Campoy, R., Álvarez-Gallego, C.J., Romero-García, L.I.: Thermophilic anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) with food waste (FW): enhancement of bio-hydrogen production. *Bioresour. Technol.* 2015; 194: 291-296
- Antonopoulou, G., Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Angelopoulos, K., Lyberatos, G.: Biofuels generation from sweet sorghum: Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass. *Bioresour. Technol.* 2008; 99(1): 110-119
- Antonopoulou, G., Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Lyberatos, G.: Effect of substrate concentration on fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011; 36: 4846-51
- Antonopoulou, G., Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Lyberatos, G.: Influence of pH on fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35: 1921-8
- Antonopoulou, G., Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Lyberatos, G.: Modeling of fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract based on modified ADM1. *Int. J. Hydrogen Energy* 2012; 37: 191-208
- Appels, L., Assche, A.V., Willems, K., Degreève, J., Impe, J.V., Dewil, R.: Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Bioresour. Technol.* 2011; 102: 4124-30

- Arapoglou, D., Varzakas, T., Vlyssides, A., Israilides, C.: Ethanol production from potato peel waste (PPW). *Waste Manage.* 2010; 30(10): 1898-1902
- Argun, H., Kargi, F., Kapdan, I., Oztekin, R.: Biohydrogen production by dark fermentation of wheat powder solution: effects of C/N and C/P ratio on hydrogen yield and formation rate. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008; 33: 1813-9
- Ariunbaatar, J., Di Petra, E.S., Panico, A., Frunzo, L., Esposito, G., Lens, P.N.L., Pirozzi, F.: Effect of ammoniacal nitrogen on one-stage and two-stage anaerobic digestion of food waste. *Waste Manage.* 2015; 38: 388-398
- Atallah, N.M., El-Fadel, M., Ghanimeh, S., Saikaly, P., Abou-Najm, M.: Performance optimization and validation of ADM1simulations under anaerobic thermophilic conditions. *Bioresour. Technol.* 2014; 174: 243-255
- Azwar, M.Y., Hussain, M.A., Abdul-Wahab, A.K.: Development of biohydrogen production by photobiological, fermentation and electrochemical processes: a review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2014; 31:158-173
- Bakonyi, P., Nemestóthy, N., Simon, V., Bélafi – Bakó, K.: Fermentative hydrogen production in anaerobic membrane bioreactors: A review. *Bioresour. Technol.* 2014; 156: 357-363
- Balat, M., Balat, H.: A critical review of biodiesel as a vehicular fuel. *Energy Convers. Manage.* 2008; 49: 2727-41
- Balat, M., Balat, H.: Biogas as a renewable energy source – A review. *Energy sources part A: Recovery, Utilization & Environmental Effects* 2009b; 31(4): 1280-93
- Balat, M., Balat, H.: Recent trends in global production and utilization of bioethanol fuel. *Appl Energy* 2009a; 86: 2273-82
- Balat, M.: Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. *Energy Convers. Manage.* 2011; 6: 281-284
- Ban-Koffi, L., Han, Y.W.: Alcohol production from pineapple waste. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 1990; 6: 281-284
- Banks, C.J., Chesshire, M., Heaven, S., Arnold, R.: Anaerobic digestion of source-segregated domestic food waste: performance assessment by mass and energy balance. *Bioresour. Technol.* 2011; 102(2): 612-20
- Banks, C.J., Humphreys, P.N.: The anaerobic treatment of a lingo-cellulosic substrate offering little natural pH buffering capacity. *Water Sci. Technol.* 1998; 38: 29-35
- Barker, H.A.: Biological formation of methane. *Ind. Eng. Chem* 1956; 48: 1438- 1442
- Barrera, E.L., Spanjers, H., Solon, K., Amerlinck, Y., Nopens, I., Dewulf, J.: Modeling the anaerobic digestion of cane-molasses vinasse: Extension of the Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1) with sulfate reduction for a very high strength and sulfate rich wastewater. *Water Research* 2015; 71: 42-54
- Bastidas–Oyanedel, J.R., Mohd–Zaki, Z., Zeng, R.J., Bernet, N., Pratt, S., Steyer, J.P., Batsone, D.J.: Gass controlled hydrogen fermentation. *Bioresour. Technol.* 2012; 110: 503-9

- Batstone, D., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T., Siegrist, H., Vavilin, V.A.: Anaerobic Digestion Model No. 1. (ADM1). Iwa Task Group. IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, IWA Publishing, London, 2002
- Batstone, D., Keller, J., Newell, R., Newland, M.: Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I: model development. *Bioresour. Technol.* 2000; 75: 67-74
- Batstone, D., Keller, J.: Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model No.1. *Water Science and Technology* 2003; 47 (12): 199-206
- Batstone, D., Tait, S., Starrenburg, D.: Estimation of hydrolysis parameters in full-scale anaerobic digesters. *Biotechnology and Bioengineering* 2009; 102(5): 1513-1520
- Berge, N.D., Ro, K.S., Mao, J., Flora, J.R., Chappell, M.A., Bae, S.: Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environ. Sci. Technol.* 2011; 45 (13): 5696 – 5703
- Bernard, O., Hadj-Sadok, Z., Dochain, D., Genovesi, A., Steyer, J.P.: Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnology and Bioengineering* 2001; 75(4): 424-438
- Bhunia, P., Ghangrekar, M.M.: Analysis, evaluation and optimization of kinetic parameters for performance appraisal and design of UASB reactors. *Bioresour. Technol.* 2008; 99(7): 2123-2140
- Boluda-Aguilar, M., García-Vidal, L., González-Castañeda Fdel, P., López-Gómez, A.: Mandarin peel wastes pretreatment with steam explosion for bioethanol production. *Bioresour. Technol.* 2010; 101(10): 3506-3513
- Borja, R., Banks, C.J., Martin, A., Khalfaoui, B.: Anaerobic digestion of palm oil mill effluent and condensation water waste: an overall kinetic model for methane production and substrate utilization. *Bioprocess Biosyst Eng.* 1995; 13: 87-95
- Braguglia, C.M., Gallipoli, A., Gianico, A., Pagliaccia, P.: Anaerobic bioconversion of food waste into energy: A critical review. *Bioresour. Technol.* 2017; *article in press*
- Browne, J.D., Murphy, J.D.: Assessment of the resource associated with biomethane from food waste. *Applied Energy* 2013; 104: 170 – 177
- Bryant, M.P.: Microbial methane production-theoretical aspects. *J. Anim. Sci.* 1979; 48: 193-201
- Buekens, A.: Energy recovery from residual waste by means of anaerobic digestion technologies. *The Future of Residual Waste Management in Europe Conference, Luxemburg* 15 pp. 2005
- Buyukkamaci, N., Filibeli, A.: Volatile fatty acid formation in an anaerobic hybrid reactor. *Process Biochem* 2004; 39:1491-4
- Cai, G., Jin, B., Monis, P., Saint, C.: Metabolic flux network and analysis of fermentative hydrogen production. *Biotechnol. Adv.* 2011; 29: 375-387
- Cao, D., Sun, Y., Wang, G.: Direct carbon fuel cell: fundamentals and recent developments. *J.Power Sources* 2007; 167 (2): 250-257
- Cao, X., Ro, K.S., Libra, J.A., Kammann, C.I., Lima, I., Berge, N., Li, L., Li, Y., Chen, N., Yang, J., Deng, B., Mao, J.: Effects of biomass types and carbonization conditions on the chemical characteristics of hydrochars. *J. Agric. Food Chem.* 2013; 61: 9401-9411

- Castillo–Hernández, A., Mar–Alvarez, I., Moreno-Andrade, I.: Start-up and operation of continuous stirred-tank reactor for biohydrogen production from restaurant organic solid waste. *Int. J. Hydrogen Energy* 2015; 40: 17239-17245
- Chae, K.J., Jang, A., Yim, S.K., Kim, I.S.: Effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. *Bioresour. Technol.* 2008; 99(1): 1-6
- Chen, C.C., Chuang, Y.S., Lin, C.Y., Lay, C.H., Sen, B.: Thermophilic dark fermentation of untreated rice straw using mixed cultures for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* 2012; 37: 15540-6
- Chen, G., Russell J.B.: Sodium-dependent transport of branched-chain amino acids by a monensin-sensitive ruminal peptostreptococcus. *Appl. Environ. Microbiol.* 1988; 55: 2658-2663
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S.: Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour. Technol.* 2008; 99(10): 4044-64
- Chen, Y.R., Hashimoto A.G.: Kinetics of methane fermentation. *Biotechnology and Bioengineering Symp.* 1978; 8: 269-282
- Cho, J.K., Park, S.C., Chang, H.N.: Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food wastes. *Bioresour. Technol.* 1995; 52: 245-53
- Choi, J., Ahn, Y.: Characteristics of biohydrogen fermentation from various substrates. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013; 39: 3152-9
- Chong, M., Sabaratnam, V., Shirai, Y., Ali, M., Hassan, M.A.: Biohydrogen production from biomass and industrial wastes by dark fermentation. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009; 34: 3277-87
- Cirne, D.G., Paloumet, X., Bjornsson, L., Alves, M.M.: Anaerobic digestion of lipid-rich waste – Effects of lipid concentration. *Renewable Energy* 2007; 32(6): 965 – 75
- Contois, D.E.: Kinetics of bacterial growth. Relationship between population density and specific growth rate of continuous cultures. *J. Gen. Microbiol.* 1959; 21: 40-50
- Costello, D.J., Greenfield, P.F., Lee, P.L.: Dynamic modeling of a single-stage high-rate anaerobic reactor. 1. Model derivation. *Water Research* 1991; 25 (7): 847-858
- Curry, N., Pillay, P.: Biogas prediction and design of a food waste to energy system for the urban environment. *Renewable Energy* 2012; 41: 200-09
- Cysneiros, D., Banks, C.J., Heaven, S., Karatzas, K.A.G.: The effect of pH control and ‘hydraulic flush’ on hydrolysis and Volatile Fatty Acids (VFA) production and profile in anaerobic leach bed reactors digesting a high solids content substrate. *Bioresour. Technol.* 2012; 123: 263-71
- Dabrock, B., Bahl, H., Gottschalk, G.: Parameters affecting solvent production by *Clostridium pasteurianum*. *Appl. Environ. Microbiol.* 1992; 58: 1233-9
- Dai, C., Duan, N., Dong, B., Dai, L.: High-solids anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste in comparison with mono-digestions: stability and performance. *Waste Manag.* 2013; 33: 308-16

- Danko, A.S., Abreu, A.A., Alves, M.M.: Effect of arabinose concentration on dark fermentation hydrogen production using different mixed cultures. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008; 33(17): 4527-32
- Das, D., Veziroglu, T.: Advances in biological hydrogen production processes. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008; 33: 6046-57
- Das, D., Veziroglu, T.N.: Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *Int. J. Hydrogen Energy* 2001; 26: 13-28
- De Gioannis, G., Friargiu, M., Massi, E., Muntoni, A., Poletini, A., Pomi, R., Spiga, D.: Biohydrogen production from dark fermentation of cheese whey: influence of pH. *Int. J. Hydrogen Energy* 2014; 39: 20930-41
- Demirbas, M.F., Balat, M., Balat, H.: Biowastes – to – biofuels. *Energy Conversion and Management* 2011; 52: 1815 – 1828
- Derbal, K., Bencheikh–Lehocine, M., Cecchi, F., Meniai, A.H., Pavan, P.: Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition. *Bioresour. Technol.* 2010; 100 (4): 1539-43
- Digman, B., Kim, D.S.: Review: Alternative Energy from food processing wastes. *Environ Prog.* 2008; 27(4): 524 - 537
- Dolfing, J.: Acetogenesis. In: *Biology of Anaerobic Microorganisms*. Zehnder A.J.B. (ed). John Wiley & Sons, Inc., New York.1988; pp: 415-468
- Donoso–Bravo, A., Mailier, J., Martin, C., Rodríguez, J., Aceves-Lara, C.A., Vande Wouwer, A.: Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review. *Water Research* 2011; 45: 5347-5364
- Dos Reis, C.M., Silva, E.L.: Effect of upflow velocity and hydraulic retention time in anaerobic fluidized-bed reactors used for hydrogen production. *Chem. Eng. J.* 2011; 172: 28-36
- Dounavis, A.S., Ntaikou, I., Lyberatos, G.: Production of biohydrogen from crude glycerol in an upflow column bioreactor. *Bioresour. Technol.* 2015; 198: 701-708
- Eastman, J.A., Ferguson, J.F.: Solubilization of particulate organic-carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *Journal of Water Pollution Control Federation.* 1981; 53(3): 352-366
- Ekama, G.A., Wentzel, M.C.: Organic material removal. *Biol. Wastewater Treat: Princ, Modell Des* 2008; 53
- ElMekawy, A., Srikanth, S., Bajracharya, S., Hegab, H.M., Nigam, P.S., Singh, A., Mohan, S.V., Pant, D.: Food and agricultural wastes as substrates for bioelectrochemical system (BES): The synchronized recovery of sustainable energy and waste treatment. *Food Research International* 2015; 73: 213 – 215
- Elsamadony, M., Tawfik, A., Suzuki, M.: Surfactant-enhanced biohydrogen production from organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) via dry anaerobic digestion. *Appl. Energy* 2015; 149: 272-282
- Eroglu, E., Eroglu, I., Gunduz, U., Turker, L., Yucel, M.: Biological hydrogen production from olive mill wastewater with two-stage processes. *Int. J. Hydrogen Energy* 2006; 31: 1527-35

- Facchin, V., Cavinato, C., Fatone, F., Pavan, P., Cecchi, F., Bolzonella, D.: Effect of trace element supplementation on the mesophilic anaerobic digestion of food waste in batch trials: the influence of inoculums origin. *Biochem. Eng. J.* 2013; 70: 71-7
- Faloye, F.D., Kana, E.B.G., Schmidt, S.: Optimization of hybrid inoculums development techniques for biohydrogen production and preliminary scale-up. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013; 38:11765-73
- Fang, H.H.P., Lin, C.L., Zhang, T.: Acidophilic biohydrogen production from rice slurry. *Int. J. Hydrogen Energy* 2006; 31: 683-92
- Fang, H.H.P., Zhang, T., Liu, H.: Microbial diversity of a mesophilic hydrogen-producing sludge. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2002; 58: 112-8
- Favaro, L., Alibardi, L., Lanagnolo, M.C., Casella, S., Basaglia, M.: Effects of inoculum and indigenous microflora on hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013; 38: 11774-9
- Fernandes, T.V., Keesman, K.J., Zeeman, G., van Lier J.B.: Effect of ammonia on the anaerobic hydrolysis of cellulose and tributyrin. *Biomass Bioenergy* 2012; 47: 316-23
- Fernandez, A., Sanchez, A., Font, X.: Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats and animal and vegetable origin. *Biochemical Engineering Journal* 2005; 26(1): 22-28
- Fernandez, C., Cuetos, M.J., Martinez, E.J., Gomez, X.: Thermophilic anaerobic digestion of cheese whey: Coupling H₂ and CH₄ production. *Biomass and Bioenergy* 2015; 81: 55-62
- Ferrer, I., Garfí, M., Uggetti, E., Ferrer-Martí, L., Calderón, A., Velo, E.: Biogas production in low-cost household digesters at the Peruvian Andes. *Biomass and Bioenergy* 2011; 35: 1668-74
- Fezzani, B., Cheikh, R.: Extension of the anaerobic digestion model No.1 (ADM1) to include phenolic compounds biodegradation processes for the simulation of anaerobic co-digestion of olive mill wastes at thermophilic temperatures. *J. Hazard. Mat.* 2009; 162(2-3): 1563-1570
- Fezzani, B., Cheikh, R.: Implementation of IWA anaerobic digestion model no.1 (ADM1) for simulating the thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a semi-continuous tubular digester. *Chem. Eng. J.* 2008; 141 (1-3): 75-88
- Fiore, S., Ruffino, B., Campo, G., Roati, C., Zanetti, M.C.: Scale-up evaluation of the anaerobic digestion of food-processing industrial wastes. *Renewable Energy* 2016; 96: 949-959
- Flotats, X., Ahring, B.K., Angelidaki, I.: Parameter identification of thermophilic anaerobic degradation of valerate. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2003; 109 (1-3): 47-62
- Fontenot, Q., Bonvillain, C., Kilgen, M., Boopathy, R.: Effects of temperature, salinity and carbon:nitrogen ratio on sequencing batch reactor batch reactor treating shrimp aquaculture wastewater. *Bioresour. Technol.* 2007; 98(9) : 1700-03
- Fascari, D., Cappelletti, M., Mendes, J.D.S., Alberini, A., Sciminelli, S., Manfreda, C., Longanesi, L., Zannoni, D., Pinelli, D., Fedi, S. : A kinetic study of biohydrogen production from glucose, molasses and cheese whey by suspended and attached cells of *Thermotoga neapolitana*. *Bioresour. Technol.* 2013; 147: 553-61

- Funke, A., Ziegler, F: Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanism for process engineering. *Biofuels Bioprod. Bioref.* 2010; 4(2): 160-177
- Gadhamshetty, V., Arudchelvam, Y., Nirmalakhandan, N., Johnson, D.C.: Modeling dark fermentation for biohydrogen production: ADM1-based model vs Gompertz model. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35:479-90
- Gadhe, A., Sonawane, S.S., Varma, M.N.: Optimization of conditions for hydrogen production from complex dairy wastewater by anaerobic sludge using desirability function approach. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013; 38: 6607-17
- Gadhe, A., Sonawane, S.S., Varma, M.N.: Ultrasonic pretreatment for an enhancement of biohydrogen production from complex food waste. *Int. J. Hydrogen Energy* 2014; 39: 7721-7729
- Galanakis, C.M.: Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications. *Trends in Food Science and Technology* 2012; 26: 68 - 87
- Galí, A., Benabdallah, T., Astals, S., Mata-Alvarez, J.: Modified version of ADM1 model for agro-waste application. *Bioresour. Technol.* 2009; 100: 2783-90
- Gallert, C., Winter, J.: Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: effect of ammonia on glucose degradation and methane production. *Applied Microbiology and Biotechnology* 1997; 48(3): 405-10
- Gavala H.N., Angelidaki I., Ahring B.K.: Kinetics and modeling of anaerobic digestion process. *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology* 2003; 81: 58-91
- Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Ahring, B.: Biological hydrogen production in suspended and attached growth anaerobic reactor systems. *Int. J. Hydrogen Energy* 2006; 31: 1164-75
- Gerardi, H.M.: *The microbiology of anaerobic digesters.* 2003. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
- Ghaniyari-Benis, S., Martin, A., Borja, R.: Kinetic modelling and performance prediction of a hybrid anaerobic baffled reactor treating synthetic wastewater at mesophilic temperature. *Process Biochemistry* 2010; 45(10): 1616-1623
- Ghimire, A., Frunzo, L., Pirozzi, F., Trably, E., Escudie, R., Lens, P.N.L., Esposito, G.: A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: process parameters and use of by-products. *Appl. Energy* 2015; 144: 73-95
- Giokas, D., Eriotis, N., Dokas, I.: Efficiency and productivity of the food and beverage listed firms in the pre-recession and recessionary periods in Greece. *Applied Economics* 2015; 47(19): 1927 – 1941
- Girotto, F., Alibardi, L., Cossu, R.: Food waste generation and industrial uses: A review. *Waste Manag.* 2015; 45: 32 - 41
- Grau, P., Dohanyos M., Chudoba J.: Kinetics of multicomponent substrate removal by activated sludge. *Wat. Res.* 1975; 9: 637-642
- Grimberg, S.J., Hilderbrandt, D., Kinnunen, M., Rogers, S.: Anaerobic digestion of food waste through an operation of a mesophilic two-phase pilot scale digester- assessment of variable loadings on system performance. *Bioresour. Technol.* 2015; 178: 226-229

- Gujer, W., Zehnder A.J.B.: Conversion process in anaerobic digestion, *Water Sci. Technol.* 1983; 15: 127-167
- Gunasselan, V.N.: Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass Bioenergy* 2004; 26(4): 389-99
- Guo, X.M., Trably, E., Latrille, E., Carrère, H., Steyer, J.P.: Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: a review. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35: 10660-73
- Guo, X.M., Trably, E., Latrille, E., Carrère, H., Steyer, J.P.: Predictive and explicative models of fermentative hydrogen production from solid organic waste: role of butyrate and lactate pathways. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013; 39:1-10
- Haag, J.E., Vande Wouwer, A., Queinnec, I.: Macroscopic modelling and identification of an anaerobic waste treatment process. *Chemical Engineering Science* 2003; 58: 4307-4316
- Halalsheh, M., Sawajneh, Z., Zu'bi, M., Zeeman, G., van Lier, J.B., Fayyad, M., Lettinga, G.: Treatment of strong domestic sewage in a 96 m³ UASB reactor operated in ambient temperatures: two- stage versus single-stage reactor. *Bioresour. Technol.* 2005; 96(5): 577-85
- Hall, G.M., Howe, J.: Energy from waste and the food processing industry. *Process Safety and Environmental Protection* 2012; 90: 203-212
- Hallenbeck, P.C., Benemann, J.R.: Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. *Int. J. Hydrogen Energy* 2002; 27: 1185 -93
- Hammond, J.B., Egg, R., Diggins, D., Coble, C.G.: Alcohols from bananas. *Bioresour. Technol.* 1996; 56: 125-130
- Han, W., Liu, D.N., Shi, Y.W., Tang, J.H., Li, Y.F., Ren, N.Q.: Biohydrogen production from food waste hydrolysate using continuous mixed immobilized sludge reactors. *Bioresour. Technol.* 2015; 180: 54-58
- Hawkes, F., Hussy, I., Kyazze, G., Dinsdale, R., Hawkes, D.: Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: principles and progress. *Int. J. Hydrogen Energy* 2007; 32: 172-84
- Heilmann, S.M., Jader, L.R., Sadowsky, M.J., Schendel, F.J., Keitz, M.G.V., Valentas, K.J.: Hydrothermal carbonization of distiller's grains. *Biomass Bioenergy* 2011; 35: 2526-2533
- Hilkiah Igoni, A., Ayotamuno, M.J., Eze, C.L., Ogaji, S.O.T., Probert, S.D.: Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste. *Applied Energy* 2008; 85(6): 430-38
- Hill, D.T., Barth, C.: A dynamical model for simulation of animal waste digestion. *Journal of Water Pollution Control Association* 1977; 10: 2129-2143
- Hill, D.T.: A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis. *Transactions of the ASAE* 1982; 25(5): 1374-1380
- Hu, Z.H., Yu, H.Q., Zhu, R.F.: Influence of particle size and pH on anaerobic degradation of cellulose by ruminal microbes. *Int. Biodeterior. Biodegradat.* 2005; 55: 233-8
- Huang, H., Singh, V., Qureshi, N.: Butanol production from food waste: a novel process for producing sustainable energy and reducing environmental pollution. *Biotechnol. Biofuels* 2015; 8: 147

- Huang, J., Pinder, K.L.: Effects of calcium on development of anaerobic acidogenic biofilms. *Biotechnol. Bioeng.* 1995; 45: 212-8
- Huff, M.D., Kumar, S., Lee, J.W.: Comparative analysis of pinewood, peanut shell, and bamboo biomass derived biochars produced via hydrothermal and pyrolysis. *J. Environ. Manage.* 2014; 146: 410 - 416
- Jackson–Moss, C.A., Duncan, J.R., Cooper, D.R.: The effect of calcium on anaerobic digestion. *Biotechnol. Lett.* 1989; 11(3): 219-24
- Jain, S.R., Mattiasson, B.: Acclimatization of methanogenic consortia for low pH biomethanation process. *Biotechnology letters* 1998; 20(8): 771 – 5
- Jang, S., Kim, D.H., Yun, Y.M., Lee, M.K., Moon, C., Kang, W.S., Kwak, S.S., Kim, M.S.: Hydrogen fermentation of food waste by alkali shock pretreatment: microbial community analysis and limitation of continuous operation. *Bioresour. Technol.* 2015; 186: 215-222
- Jayalaksmi, S., Joseph, K., Sukumaran, V.: Bio hydrogen generation from kitchen waste in an inclined plug flow reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009; 34: 8854-8858
- Jensen, J.W., Felby, C., Jorgensen, H.: Cellulase hydrolysis of unsorted MSW. *Appl Biochem Biotechnol.* 2011; 165(7-8): 1799-811
- Jin, P., Bhattacharya, S.K., Williams, C.J., Zhang, H.: Effects of sulfide addition on copper inhibition in methanogenic systems. *Water Res.* 1998; 32: 977-88
- Jung, K.W., Kim, D.H., Kim, S.H., Shin, H.S.: Bioreactor design for continuous dark fermentative hydrogen production. *Bioresour. Technol.* 2011; 102: 8612-20
- Kalfas, H., Skiadas, I.V., Gavala, H.N., Stamatelatos, K., Lyberatos, G.: Application of ADM1 for the simulation of anaerobic digestion of olive pulp under mesophilic and thermophilic conditions. *Water Science and Technology* 2006; 54(4): 149-156
- Kalyuzhnyi, S.V., Davlyatshina, M.A.: Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modeling. 1. Kinetic investigation. *Bioresour. Technol.* 1997; 59(1): 73-80
- Kalyuzhnyi, S.V., Fedorovich, V.V.: Mathematical modelling of competition between sulphate reduction and methanogenesis in anaerobic reactors. *Bioresour. Technol.* 1998; 65(3): 227-242
- Kalyuzhnyi, S.V.: Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modeling. 2. Description, verification and application of model. *Bioresour. Technol.* 1997; 59(2-3): 249-258
- Kang, K., Quitain, A.T., Daimon, H., Noda, R., Goto, N., Hu, H.Y., Fujie, K.: Optimization of amino acids production from waste fish entrails by hydrolysis in sub- and supercritical water. *Can. J. Chem. Eng.* 2001; 79(1): 65-70
- Kapdan, I.K., Kargi, F.: Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microb. Technol.* 2006; 38: 569-82
- Kaplovsky, A.J.: Volatile acid production during of several industrial wastes. *Sewage ind. Wastes* 1952; 24: 194-201
- Karadag, D., Puhakka, J.A.: Effect of changing temperature on anaerobic hydrogen production and microbial community composition in an open-mixed culture bioreactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35: 8554-60

- Kargi, F., Eren, N.S., Ozmihci, S.: Hydrogen gas production from cheese whey powder (CWP) solution by thermophilic dark fermentation. *Int. J. Hydrogen Energy* 2012; 37: 2260-6
- Karmee, S.K., Lin, C.S.K.: Valorisation of food waste to biofuel: current trends and technological challenges. *Sustainable Chemical Processes* 2014; 2: 22
- Karmee, S.K.: Liquid biofuels from food waste: Current trends, prospect and limitation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016; 53: 945 - 953
- Kaspar, H.F., Wuhmann, K.: Kinetic parameters and relative turnovers of some important catabolic reactions in digesting sludge. *Appl. Environ. Microbiol.* 1978; 36: 1-7
- Kaushik, R., Parshetti, G., Liu, Z., Balasubramanian, R.: Enzyme- assisted hydrothermal treatment of food waste for co-production of hydrochar and bio-oil. *Bioresour. Technol.* 2014; 168: 267-274
- Kayhanian, M.: Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions. *Environ. Technol.* 1999; 20: 355-65
- Keshtkar, A., Meyssami, B., Abolhamd, G., Ghaforian, H., Khalagi Asadi, M.: Mathematical modeling of non-ideal mixing continuous flow reactors for anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresour. Technol.* 2003; 87(1): 113-124
- Khanal, S., Chen, W.H., Li, L., Sung, S.: Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. *Int. J. Hydrogen Energy* 2003; 29: 1123-31
- Kim, D.H., Kim, S.H., Shin, H.S.: Hydrogen fermentation of food waste without inoculum addition. *Enzyme Microb. Technol.* 2009; 45: 181-7
- Kim, D.H., Oh, S.E.: Continuous high-solids anaerobic co-digestion of organic solid wastes under mesophilic conditions. *Waste Manage.* 2011; 31: 1943-8
- Kim, J.H., Lee, J.C., Pak, D.: Feasibility of producing ethanol from food waste. *Waste Manage.* 2011; 31(9-10): 2121-2125
- Kim, J.K., Han, G.H., Oh, B.R., Chun, Y.N., Eom, C.Y., Kim, S.W.: Volumetric scale-up of a three stage fermentation system for food waste treatment. *Bioresour. Technol.* 2008; 99: 4394-9
- Kim, J.K., Oh, B.R., Chun, Y.N., Kim, S.W.: Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste. *J. Biosci. Bioeng.* 2006 b; 102: 328-32
- Kim, S., Dale, B.E.: Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass Bioenergy* 2004; 26 (4): 361-75
- Kim, S.H., Han, S.K., Shin, H.S.: Effect of substrate concentration on hydrogen production and 16S rDNA – based analysis of the microbial community in a continuous fermenter. *Process Biochem.* 2006a; 41: 199-207
- Koch, K., Lubken, M., Gehring, T., Wichern, M., Horn, H.: Biogas from grass-silage measurements and modeling with ADM1. *Bioresour. Technol.* 2010; 101(21): 8158-8165
- Koike, Y., An, M.Z., Tang, Y.Q., Syo, T., Osaka, N., Morimura, S., Kida, K.: Production of fuel ethanol and methane from garbage by high-efficiency two-stage fermentation process. *J. Biosci. Bioeng.* 2009; 108(6): 508-12

- Komemoto, K., Lim, Y.G., Nagao, N., Onoue, Y., Niwa, C.: Effect of temperature on VFA's and biogas production in anaerobic solubilization of food waste. *Waste Manag.* 2009; 29 (12): 2950-55
- Kong, X., Wei, Y., Xu, S., Liu, J., Li, H., Liu, Y., Yu, S.: Inhibiting excessive acidification using zero-valent iron in anaerobic digestion of food waste at high organic load rates. *Bioresour. Technol.* 2016; 211: 65-71
- Kongjan, P., Angelidaki, I.: Extreme thermophilic biohydrogen production from wheat straw hydrolysate using mixed culture fermentation: effect of reactor configuration. *Bioresour. Technol.* 2010; 101: 7789-96
- Korkie, L.J., Janse, B.J.H., Viljoen-Bloom, M.: Utilizing grape pomace for ethanol production. *S. Afr. J. Enol. Viticult.* 2002; 23: 31-36
- Kosseva, M.R.: Processing of Food Wastes. *Advances in Food and Nutrition Research* 2009; 58: 57 – 136
- Kotzé, J.P., Thiel, P.G., Hatting, W.H.P.: Review paper: Anaerobic digestion II. The characterization and control of anaerobic digestion. *Water Research.* 1966; 3: 459-493
- Kugelman, I.J., McCarty, P.L.: Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment. *J. Water. Pollut. Control Fed.* 1964; 37: 97-116
- Lansing, S., Martin, J.F., Botero, R.B., Da Silva, T.N.: Methane production in low-cost, Unheated, plug-flow digesters treating swine manure and used cooking grease. *Bioresour. Technol.* 2010; 101: 4362 - 70
- Lauterbok, B., Ortner, M., Haider, R., Fuchs, W.: Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor. *Water Res.* 2012; 46: 4861-9
- Lawrence A.W. Application of process kinetics to design of anaerobic processes. In: *Anaerobic Biological Treatment processes*, F.G. Pohland (eds.) *Advances in chemistry series No.105*: 163-189, American Chemical Society, Washington, D.C. 1971
- Lawrence, A.W., McCarty, P.L.: A unified basis for biological treatment, design and operation. *J. Sanit. Eng. Div.* 1970; 96: 757-778
- Lay, J.J., Lee, Y.J., Noike, T.: Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. *Water Res.* 1999; 33: 2579-86
- Lee, J.P., Lee, J.S., Park, S.C.: Two-phase methanization of food wastes in pilot scale. *Appl Biochem. Biotechnol. – Part A Enzyme Eng Biotechnol* 1999; 77-79: 585-93
- Lee, K.S., Tseng, T.S., Liu, Y.W., Hsiao, Y.D.: Enhancing the performance of dark fermentative hydrogen production using a reduced pressure fermentation strategy. *Int. J. Hydrogen Energy* 2012; 37: 15556-62
- Lee, Y.J., Miyahara, T., Noike, T.: Effect of pH on microbial hydrogen fermentation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2002; 77: 694-8
- Lee, Z.K., Li, S.L., Kuo, P.C., Chen, I.C., Tien, Y.M., Huang, Y.J., Chuang, C.P., Wong, S.C., Cheng, S.S.: Thermophilic bio-energy process study on hydrogen fermentation with vegetable kitchen waste. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35: 13458-66
- Lehninger A.L. *Biochemistry*, 2nd ed. Worth Publishers, New York, 1975

- Leung, D.Y.C., Wang, J.: An overview on biogas generation from anaerobic digestion of food waste. *International Journal of Green Energy* 2016; 13(2): 119-131
- Li, C., Fang, H.H.P.: Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2007; 37: 1-39
- Li, L., Diederick, R., Flora, J.R., Berge, N.D.: Hydrothermal carbonization of food waste and associated packaging materials for energy source generation. *Waste Manage.* 2013; 33(11): 2478– 2492
- Li, Y.Y., Sasaki, H., Yamashita, K., Seki, K., Kamigochi, I.: High-rate methane fermentation of lipid-rich food wastes by a high-solid co-digestion process. *Water Science and Technology* 2002; 45(12): 143-50
- Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., Titirici, M.M., Fuhner, C., Bens, O., Kern, J., Emmerich, K.H.: Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2011; 2: 71 – 106
- Lin, C.Y., Shei, S.H.: Heavy metal effects on fermentative hydrogen production using natural mixed microflora. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008; 33: 587-93
- Lin, C.Y., Wu, C.C., Hung, C.H.: Temperature effects on fermentative hydrogen production from xylose using mixed anaerobic cultures. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008; 33(1): 43-50
- Lin, C.Y.C.Y., Lay, C.H.: Carbon/nitrogen-ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora. *Int. J. Hydrogen Energy* 2004; 29: 41-5
- Lin, Y.P., Chen, C.C.: Effect of heavy metals on the methanogenic UASB granule. *Water Res.* 1999; 33: 409-16
- Liu, D., Liu D., Zeng, R.J., Angelidaki, I.: Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process. *Water Res.* 2006; 40: 2230-6
- Liu, D., Zeng, R.J., Angelidaki, I.: Effects of pH and hydraulic retention time on hydrogen production versus methanogenesis during anaerobic fermentation of organic household solid waste under extreme-thermophilic temperature (70 degrees C). *Biotechnol. Bioeng.* 2008a; 100: 1108-14
- Liu, D., Zeng, R.J., Angelidaki, I.: Enrichment and adaptation of extreme-thermophilic (70°C) hydrogen producing bacteria to organic household solid waste by repeated batch cultivation. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008b; 33: 6492-7
- Liu, G., Zhang, R., El-Mashad, H.M., Dong, R.: Biogasification of green and food wastes using anaerobic-phased solids digester system. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2011; 168: 78-90
- Liu, G., Zhang, R., El-Mashad, H.M., Dong, R.: Effect of feed to inoculum ratios on biogas yields of food and green wastes. *Bioresour. Technol.* 2009; 100: 5103-5108
- Liu, Z., Zhang, F.S., Wu, J.: Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel* 2010; 89(2): 510-514
- Lokshina, L., Vavilin, V., Kettunen, H., Rentala, J., Holliger, C., Nozhennikova, A.: Evaluation of kinetic coefficients using integrated Monod and Haldane models for low-temperature acetoclastic methanogenesis. *Water Research* 2001; 35 (12): 2913-2922

- Lopez, I., Borzacconi, L.: Modelling a full-scale UASB reactor using a COD global balance approach and state observers. *Chemical Engineering Journal* 2009; 146: 1-5
- Lopez, I., Borzacconi, L.: Modelling of slaughterhouse solid waste anaerobic digestion: determination of parameters and continuous reactor simulation. *Waste Management* 2010; 30: 1813-1821
- Lü, F., Hao, L., Zhu, M., Shao, L., He, P.: Initiating methanogenesis of vegetable waste at low inoculums-to-substrate ratio: importance of spatial separation. *Bioresour. Technol.* 2012; 105: 169-173
- Lu, X., Berge, N.D.: Influence of feedstock chemical composition on product formation and characteristics derived from the hydrothermal carbonization of mixed feedstocks. *Bioresour. Technol.* 2014; 166: 120-131
- Lu, X., Jordan, B., Berge, N.D.: Thermal conversion of municipal solid waste via hydrothermal carbonization: comparison of carbonization products to products from current waste management techniques. *Waste Manage.* 2012; 32 (7): 1353-1365
- Lundgren, A., Hjertberg, T.: Ethylene from renewable resources. In: *Surfactants Renewable Resources*. John Wiley & Sons, Ltd.; 2010.p.109-26
- Luo, G., Karakashev, D., Xie, L., Zhou, Q., Angelidaki, I.: Long-term effect of inoculum pretreatment on fermentative hydrogen production by repeated batch cultivations: homoacetogenesis and methanogenesis as competitors to hydrogen production. *Biotechnol. Bioeng.* 2011; 108: 1816-27
- Luo, G., Xie, L., Zou, Z., Zhou, Q., Wang, J.Y.: Fermentative hydrogen production from cassava stillage by mixed anaerobic microflora: effects of temperature and pH. *Appl. Energy* 2010; 87: 3710-7
- Lyberatos, G., Skiadas, I.V.: Modelling of anaerobic digestion – a review. *Global Nest: Int. J.* 1999; 1: 63-76
- Ma, J., Duong, T.H., Smits, M., Verstraete, W., Carballa, M.: Enhanced biomethanation of kitchen waste by different pretreatments. *Bioresour. Technol.* 2011; 102(2): 592-599
- Macki, R.I., Bryant, M.P.: Metabolic activity of fatty acid-oxidizing bacteria and the contribution of acetate, propionate, butyrate and CO₂ to methanogenesis in cattle waste in 40 and 60°C. *Appl. Environ. Microbiol.* 1981; 41: 1363-1373
- Madigan, M.T., Martinko, J.H., Parker, J.: *Brock-Biology of Microorganisms*. Prentice Hall International Inc. 1997
- Mairet, F., Bernard, O., Ras, M., Lardon, L., Steyer, J.P.: Modeling anaerobic digestion of microalgae using ADM1. *Bioresour. Technol.* 2011; 102(13): 6823-9
- Malina, J.F. *Water and Sewage Works*. 1964; 11: 52
- Malina, J.F., Pohland, F.G.Jr.: *Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes*. Water Quality Management Library. 1992, Vol.7
- Mandal, B., Nath, K., Das, D.: Improvement of biohydrogen production under decreased partial pressure of H₂ by *Enterobacter cloacae*. *Biotechnol. Lett.* 2006; 28: 831-5
- Matsakas, L., Kekos, D., Loizidou, M., Christakopoulos, P.: Utilization of household food waste for the production of ethanol at high dry material content. *Biotechnol. Biofuels*. 2014; 7: 4-13

- McInerney, M.J., Bryant, M.P.: Basic principles of bioconversions in anaerobic digestion and methanogenesis. In: Biomass Conversion Processes for energy and fuels. Sofer S.R and Zaborsky O.R., (eds) Plenum Press, New York, chap. 15,1981
- McKendry, P.: Energy production from biomass (Part 2): conversion technologies. *Bioresour. Technol.* 2002; 83: 47 – 54
- Melikoglu, M., Lin, C.S.K., Webb, C.: Analysing global food waste problem: pinpointing the facts and estimating the energy content. *Cent. Eur. J. Eng.* 2013; 3(2): 157 – 164
- Mendes, C., Esquerre, K., Quieroz, L.M.: Application of Anaerobic Digestion Model No.1 for simulating anaerobic mesophilic sludge digestion. *Waste Manag.* 2015; 35: 89-95
- Micolucci, F., Gottardo, M., Cavinato, C., Pavan, P., Bolzonella, D.: Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of the liquid fraction of pressed biowaste for high energy yields recovery. *Waste Manag.* 2016; 48: 227-235
- Mirabella, N., Castellani, V., Sala, S.: Current options for the valorization of food manufacturing waste: a review. *Journal of Cleaner Production* 2014; 65: 28 – 41
- Mohammadi, P., Ibrahim, S., Mohamad Anuar, M.S., Law, S.: Effects of different pretreatment methods on anaerobic mixed microflora for hydrogen production and COD reduction from palm oil mill effluent. *J. Clean. Prod.* 2011; 19: 1654-8
- Monlau, F., Sambusiti, C., Barakat, A., Guo, X.M., Latrille, E., Trably, E., Steyer, J.P., Carrère, H.: Predictive models of biohydrogen and biomethane production based on the compositional and structural features of lignocellulosic materials. *Environ. Sci. Technol.* 2012; 46(21): 12217-25
- Monod, J.: The growth of bacterial cultures. *Ann. Rev. Microbiol.* 1949; 3: 371-394
- Moon, H.C., Song, I.S., Kim, J.C., Shirai, Y., Lee, D.H., Kim, J.K., Chung, S.O., Kim, D.H., Oh, K.K., Cho, Y.S.: Enzymatic hydrolysis of food waste and ethanol fermentation. *Int. J. Energy. Res.* 2009; 33: 164-172
- Moreno, R., Escapa, A., Cara, J., Carracedo, B., Gómez, X.: A two-stage process for hydrogen production from cheese whey: integration of dark fermentation and biocatalyzed electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 2015; 40: 1-8
- Moser, H.: The dynamics of bacterial populations maintained in the chemostat. Carnegie Institute Washington Publ. 1958, No 614
- Mudrack, K., Kunst, S.: *Biologie der Abwasserreinigung.* 3 edition, Stuttgart, Germany: Gustav Fischer Verlag. 1991
- Muller, T.G., Noykova, N., Gyllenberg, M., Timmer, J.: Parameter identification in dynamical models of anaerobic wastewater treatments. *Mathematical Biosciences* 2002; 177: 147-160
- Nath, K., Das, D.: Improvement of fermentative hydrogen production: various approaches. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2004; 65: 520-9
- Nathao, C., Sirisukpoka, U., Pisutpaisal, N.: Production of hydrogen and methane by one and two stage fermentation of food waste. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013; 38: 15764-15769

- Nges, I.A., Liu, J.: Effects of solid retention time on anaerobic digestion of dewatered- sewage sludge in mesophilic and thermophilic conditions. *Renewable Energy* 2010; 35: 2200-6
- Nissilä, M.E., Tähti, H.P., Rintala, J.A., Puhakka, J.A.: Thermophilic hydrogen production from cellulose with rumen fluid enrichment cultures: Effects of different heat treatments. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011; 102: 1482-90
- Novak, J.T., Carlson D.A.: The kinetic of anaerobic long chain fatty acid degradation. *J. Water Poll. Control Fed.* 1970; 37: 178
- Noykova, N., Gyllenberg, M.: Sensitivity analysis and parameter estimation in a model of anaerobic wastewater treatment processes with substrate inhibition. *Bioprocess Engineering* 2000; 23: 343-349
- Ntaikou, I., Antonopoulou, G., Lyberatos, G.: Biohydrogen production from biomass and wastes via dark fermentation: a review. *Waste Biomass Valor.* 2010; 1: 21-39
- Ntaikou, I., Kourmentza, C., Koutrouli, E.C., Stamatelatos, K., Zampraka, A., Kornaros, M., Lyberatos, G.: Exploitation of olive mill wastewater for combined biohydrogen and biopolymers production. *Bioresour. Technol.* 2009; 100: 3724-30
- Oberoi, H.S., Vadlani, P.V., Nanjundaswamy, A., Bansal, S., Singh, S., Kaur, S., Babbar, N.: Enhanced ethanol production from kinnow mandarin (*Citrus reticulata*) waste via a statistically optimized simultaneous saccharification and fermentation process. *Bioresour. Technol.* 2011b; 102 (2): 1593-1601
- Oberoi, H.S., Vadlani, P.V., Saida, L., Bansal, S., Hughes, J.D.: Ethanol production from banana peels using statistically optimized simultaneous saccharification and fermentation process. *Waste Manage.* 2011a; 31(7): 1576-1584
- Oh, Y.K., Kim, S.H., Kim, M.S., Park, S.: Thermophilic biohydrogen production from glucose with trickling biofilter. *Biotechnol. Bioeng.* 2004; 88: 690-8
- O-Thong, S., Prasertsan, P., Birkeland, N.K.: Evaluation of methods for preparing hydrogen-producing seed inocula under thermophilic condition by process performance and microbial community analysis. *Bioresour. Technol.* 2009; 100: 909-18
- O-Thong, S., Prasertsan, P., Intrasungkha, N., Dhamwichukom, S., Birkeland, N.K.: Optimization of simultaneous thermophilic fermentative hydrogen production and COD reduction from palm oil mill effluent by *Thermoanaerobacterium*-rich sludge. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008; 33: 1221-31
- O-Thong, S., Prasertsan, P., Intrasungkha, N., Dhamwichukom, S., Birkeland, N.K.: Improvement of biohydrogen production and treatment efficiency on palm oil mill effluent with nutrient supplementation at thermophilic condition using an anaerobic sequencing batch reactor. *Enzyme Microb. Technol.* 2007; 41: 583-90
- Ozkaya, B.: Chlorophenols in leachates originating from different landfills and aerobic composting plants. *Journal of Hazardous Materials* 2005; 124: 107 - 112
- Pakarinen, O., Karapaju, P., Rintala, J.: The effect of organic loading rate and retention time on hydrogen production from a methanogenic CSTR. *Bioresour. Technol.* 2011; 102:8952-7

- Pala, M., Kantarli, I.C., Buyukisik, H.B., Yanik, J.: Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: a comparative evaluation. *Bioresour. Technol.* 2014; 161: 255-262
- Palacio-Barco, E., Robert-Peillard, F., Boudenne, J.L., Coulomb, B.: On-line analysis of volatile fatty acids in anaerobic treatment processes. *Anal Chim Acta* 2010; 668:74-9
- Palatsi, J., Illa, J., Prenafeta-Boldu, F.X., Laureni, M., Fernandez, B., Angelidaki, I., Flotats, X.: Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: batch tests, microbial community structure and mathematical modelling. *Bioresour. Technol.* 2010; 101(7), 2243-2251
- Pan, J., Zhang, R., El-Mashad, H.M., Sun, H., Ying, Y.: Effect of food to microorganism ratio on biohydrogen production from food waste via anaerobic fermentation. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008; 33: 6968-6975
- Paraknowitsch, J.P., Thomas, A., Antonietti, M.: Carbon colloids prepared by hydrothermal carbonization as efficient fuel for indirect carbon fuel cells. *Chem. Mater.* 2009; 21: 1170-1172
- Parawira, W., Murtoa, M., Read, J.S., Mattiasson, B.: Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste. *Process Biochemistry* 2005; 40(9): 2945-52
- Parfitt, J., Barthel, M., Macnaughton, S.: Food waste within food supply chains: quantification and potential for change to 2050. *Phil. Trans. R. Soc.* 2010; 365: 3065 – 3081
- Park, Y.J., Hong, F., Cheon, J., Hidaka, T., Tsuno, H.: Comparison of thermophilic anaerobic digestion characteristics between single-phase and two-phase systems for kitchen garbage treatment. *J. Biosci. Bioeng.* 2008; 105(1): 48-54
- Parshetti, G.K., Chowdhury, S., Balasubramanian, R.: Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters. *Bioresour. Technol.* 2014; 161: 310-319
- Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gomez, E.: Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Critical Reviews in Environ. Control.* 1991; 21(5-6): 411-490
- Pellera, F.M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J.Y., Gidarakos, E.: Adsorption of Cu (II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *J. Environ. Manage.* 2012; 96: 35-42
- Pham, T.N., Nam, W.J., Jeon, Y.J., Yoon, H.H.: Volatile fatty acids production from marine microalgae by anaerobic fermentation. *Bioresour Technol.* 2012; 124: 500-3
- Pham, T.P.T., Kaushik, R., Parshetti, G.K., Mahmood, R., Balasubramanian, R.: Food waste-to-energy conversion technologies: Current status and future directions. *Waste Manag.* 2015; 38: 399 – 408
- Pieris, B.R.H., Rathnasiri, P.G., Johansen, J.E., Kuhn, A., Bakke, R.: ADM1 simulations of hydrogen production. *ADSW 2005 Conference proceedings. Vol 1. Mathematical Modeling:* 398-405
- Poerschmann, J., Weiner, B., Wedwitschka, H., Baskyr, I., Koehler, R., Kopinke, F.D.: Characterization of biocoals and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. *Bioresour. Technol.* 2014; 164: 162 – 169

- Pourbafrani, M., Forgacs, G., Horvarth, I.S., Niklasson, C., Taherzadeh, M.J.: Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. *Bioresour. Technol.* 2010; 101(11): 4246-4250
- Pradhan, N., Dipasquale, L., d'Ippolito, G., Fontana, A., Panico, A., Pirozzi, F., Lens, P.N.L., Esposito, G.: Kinetic modeling of fermentative hydrogen production by *Thermotoga neapolitana*. *Int. J. Hydrogen Energy* 2016; 41: 4931-4940
- Pradhan, N., Dipasquale, L., d'Ippolito, G., Panico, A., Lens, P.N.L., Esposito, G., Fontana, A.: Hydrogen production by the thermophilic bacterium *Thermotoga neapolitana*. *Int. J. Mol. Sci.* 2015; 16(6): 12578-12600
- ñillammanappallil, P.C., Chynoweth, D.P., Lyberatos, G., Svoronos, S.A.: Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid. *Bioresour. Technol.* 2001; 78:165–9
- Qiang, H., Niu, Q., Chi, Y., Li, Y.: Trace metals requirements for continuous thermophilic methane fermentation of high solid food waste. *Chem. Eng. J.* 2013; 222: 330-336
- Rafrafi, Y., Trably, E., Hamelin, J., Latrille, E., Meynial-Salles, I., Benomar, S., Giudici-Ortoni, M.-T., Steyer, J.-P.: Sub-dominant bacteria as keystone species in microbial communities producing biohydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013; 33: 1-11
- Redondas, V., Gómez, X., García, S., Pevida, C., Rubiera, F., Morán, A., Pis, J.J.: Hydrogen production from food wastes and gas post treatment by CO₂ adsorption. *Waste Manage.* 2012; 32(1): 60-66
- Rehm, H.J., Reed, G., Pühler, A., Stadler, P.J.W. *Biotechnology*, vol. 11A: environmental processes I. 2nd ed. New York : Wiley; 2000
- Reisinger, M., Tirpanalan, O., Pruckler, M., Huber, F., Kneifel, W., Novalin, S.: Wheat bran biorefinery- a detailed investigation on hydrothermal and enzymatic treatment. *Bioresour. Technol.* 2013; 144: 179 – 185
- Ren, N., Guo, W., Liu, B., Cao, G., Ding, J.: Biological hydrogen production by dark fermentation: challenges and prospects towards scale-up production. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2011; 22: 365-70
- Rodriguez, L.A., Toro, M.E., Vazquez, F., Correa-Daneri, M.I., Gouiric, S.C., Vallejo, M.D., Bioethanol production from grape and sugar beet pomaces by-solid state fermentation. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35(11): 5914- 5917
- Ruzicka, M.: The effect of hydrogen on acidogenic glucose cleavage. *Water Research* 1996; 30(10): 2447-2451
- Sanders, F.A., Bloodgood, D.L.: The effect of nitrogen-to-carbon ratio on anaerobic decomposition. *Water Pollut. Control Fed. J.* 1956; 37: 1741-1752
- Schattauer, A., Abdoun, E., Weiland, P., Plohl, M., Heiermann, M.: Abundance of trace elements in demonstration biogas plants. *Biosyst. Eng.* 2011; 108: 57-65
- Sevilla, M., Fuertes, A.B.: The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon* 2009; 47(9): 2281 – 2289

- Shen, F., Yuan, H., Pang, Y., Chen, S., Zhu, B., Zou, D., Liu, Y., Ma, J., Yu, L., Li, X.: Performances of anaerobic co-digestion of fruit and vegetable waste (FVW) and food waste (FW): single-phase vs. two-phase. *Bioresour. Technol.* 2013; 144: 80-85
- Shin, H.S., Youn, J.H., Kim, S.H.: Hydrogen production from food waste in anaerobic mesophilic and thermophilic acidogenesis. *Int. J. Hydrogen Energy* 2004; 29: 1355-63
- Show, K.Y., Lee, D.J., Chang, J.S.: Bioreactor and process design for biohydrogen production. *Bioresour. Technol.* 2011; 102: 8524-33
- Show, K.Y., Lee, D.J., Tay, J.H., Lin, C.Y., Chang, J.S.: Biohydrogen production: current perspectives and the way forward. *Int. J. Hydrogen Energy* 2012; 37: 15616-31
- Show, K.Y., Zhang, Z.P., Tay, J.H., Liang, D.T., Lee, D.J., Ren, N., Wang, A.: Critical assessment of anaerobic processes for continuous biohydrogen production from organic wastewater. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35(24): 13350-13355
- Siegrist, H., Renggli, D., Gujer, W.: Mathematical-Modeling of anaerobic mesophilic sewage-sludge treatment. *Water Science and Technology* 1993; 27(2): 25–36
- Singhai, Y., Bansal, S.K., Singh, R.: Evaluation of biogas production from solid waste using pretreatment method in anaerobic condition. *Int. J. Emerg. Sci.* 2012; 2(3): 405-414
- Speece, R.E.: *Anaerobic Biotechnology: For Industrial Wastewater*. Archae Press 1996
- Spokas, K.A., Reicosky, D.C.: Impacts of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. *Ann. Environ. Sci.* 2009; 3: 179-193
- Sprott, G.D., Patel, G.B.: Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria. *Syst. Appl. Microbiol.* 1986; 7(2-3): 358-63
- Sterritt, R.M., Lester, J.N.: Interaction of heavy metals with bacteria. *Sci. Total Environ.* 1980; 14(1): 5-17
- Sugano, M., Yuze, M., Komatsu, A., Enomoto, T., Kakuta, Y., Hirano, K.: Extraction of valuable compounds from hydrothermally reacted rice bran and wheat bran. *Waste Biomass Valor.* 2012; 3(4): 381 – 393
- Tabatabaei, M., Zakaria, M.R., Rahim, R.A., Wright, A.G., Shirai, Y., Abdullah, N., Sakai, K., Ikeno, S., Mori, M., Kazunori, N., Sulaiman, A., Hassan, M.A.: PCR-based DGGE and FISH analysis of methanogens in an anaerobic closed digester tank for treating palm oil mill effluent. *Electron. J. Biotechnol.* 2009; 12 (3)
- Tartakovsky, B., Morel, E., Steyer, J.P., Guiot, S.R.: Application of a variable structure model in observation and control of an anaerobic digester. *Biotechnology Progress* 2002; 18(4): 898-903
- Tawfik, A., El-Qelish, M.: Continuous hydrogen production from co-digestion of municipal food waste and kitchen wastewater in mesophilic anaerobic baffled reactor. *Bioresour. Technol.* 2012; 114: 270-4
- Teli, A., Ficara, E., Malpei, F.: Bio-hydrogen production from cheese whey by dark fermentation. *Chem. Eng. Trans.* 2014; 37: 613-8

- Tenca, A., Schievano, A., Perazzolo, F., Adani, F., Oberti, R.: Biohydrogen from thermophilic co-fermentation of swine manure with fruit and vegetable waste: maximizing stable production without pH control. *Bioresour. Technol.* 2011; 102: 8582-8
- Thi, N.B.D., Kumar, G., Lin, C.Y.: An overview of food waste management in developing countries: Current status and future perspective. *Journal of Environmental Management* 2015; 157: 220 – 229
- Thi, N.B.D., Lin, C.-Y., Kumar, G.: Waste-to-wealth for valorization of food waste to hydrogen and methane towards creating a sustainable ideal source of bioenergy. *J. Clean. Prod.* 2016; 122: 29-41
- Tian, Y., Kumabe, K., Matsumoto, K., Takeuchi, H., Xie, Y., Hasegawa, T.: Hydrolysis behavior of tofu waste in hot compressed water. *Biomass Bioenergy* 2012; 39: 112 – 119
- Uçkun Kiran, E., Trzcinski, A.P., Ng, W.J., Liu, Y.: Bioconversion of food waste to energy: A review. *Fuel* 2014; 134: 389 – 399
- Ueno, Y., Kawai, T., Sato, S., Otsuka, S., Morimoto, M.: Biological production of hydrogen from cellulose by natural anaerobic microflora. *J. Ferment. Bioeng.* 1995; 79(4): 395-7
- Ulusoy, W., Arslan, R., Kaplan, C.: Emission characteristics of sunflower oil methyl ester. *Energy Sources* 2009; 31: 906-10
- Uncu, O.N., Cekmecelioglu, D.: Cost-effective approach to ethanol production and optimization by response surface methodology. *Waste Manage.* 2011; 31: 636-643
- Valdez-vazquez, I., Rios-Leal, E., Esparza-García, F., Cecchi, F., Poggi-Varaldo, H.M.: Semi-continuous solid substrate anaerobic reactors for H₂ production organic waste: Mesophilic versus thermophilic regime. *Int. J. Hydrogen Energy* 2005; 30: 1383-91
- Van Gerpen, J.: Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology* 2005; 86(10): 1097 - 1107
- Van Ginkel, S., Logan, B.E.: Inhibition of biohydrogen production by undissociated acetic and butyric acids. *Environ Sci. Technol.* 2005; 39: 9351-6
- Vavilin, V.A., Rytow, S.V., Lokshina, L.Y.: Modelling hydrogen partial pressure change as a result of competition between the butyric and propionic groups of acidogenic bacteria. *Bioresour. Technol.* 1995; 54(2): 171-177
- Vavilin, V.A., Vasiliev, V.B., Ponomarev, A.V., Rytow, S.V.: Simulation-model methane as a tool for effective biogas production during anaerobic conversion of complex organic-matter. *Bioresour. Technol.* 1994; 48(1): 1-8
- Vavouraki, A.I., Angelis, E.M., Kornaros, M.: Optimization of thermo – chemical hydrolysis of kitchen wastes. *Waste Manage.* 2013; 33(3): 740-745
- Veeken, A., Kalyuzhnyi, S., Scharff, H., Hamelers, B.: Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste. *Environmental Engineering* 2000; 126(12): 1076-1081
- Venetsaneas, N., Antonopoulou, G., Stamatelatu, K., Kornaros, M., Lyberatos, G.: Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. *Bioresour. Technol.* 2009; 100: 3713-7

- Venkata Mohan, S., Lalit Babu, V., Sarma, P.N.: Effect of various pretreatment methods on anaerobic mixed microflora to enhance biohydrogen production utilizing dairy wastewater as substrate. *Bioresour. Technol.* 2008; 99: 59-67
- Walker, M., Iyer, K., Heaven, S., Banks, C.J.: Ammonia removal in anaerobic digestion by biogas stripping: an evaluation of process alternatives using a first order rate model based on experimental findings. *Chem. Eng. J.* 2011; 178: 138-45
- Wallace, R.J.: Catabolism of amino acids by *Megasphaera elsdenii* LC1, *Appl. Environ. Microbiol.* 1986; 51: 1141-1143
- Wang, J., Wan, W.: Combined effects of temperature and pH on biohydrogen production by anaerobic digested sludge. *Biomass Bioenergy* 2011; 35: 3896-901
- Wang, J., Wan, W.: Comparison of different pretreatment methods for enriching hydrogen-producing bacteria from digested sludge. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008; 33: 2934-41
- Wang, J., Wan, W.: Factors influencing fermentative hydrogen production: a review. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009; 34: 799-811
- Wang, Q., Peng, L., Su, H.: The effect of a buffer function on the semi-continuous anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 2013; 139: 43-9
- Wang, X., Yang, G., Feng, Y., Ren, G., Han, X.: Optimizing feeding composition and carbon-nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy chicken manure and wheat straw. *Bioresour. Technol.* 2012; 120: 78-83
- Wang, Y.Y., Ai, P., Hu, C.X., Zhang, Y.L.: Effects of various pretreatment methods of anaerobic mixed microflora on biohydrogen production and the fermentation pathway of glucose. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011; 36: 390-6
- Weiland, P.: Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology & Biotechnology* 2010; 85(4): 849-60
- Whelan, M.J., Everitt, T., Villa, R.: A mass transfer model of ammonia volatilisation from anaerobic digestate. *Waste Manag.* 2010; 30: 1808-12
- Wong, Y.M., Wu, T.Y., Juan, J.C.: A review of sustainable hydrogen production using seed sludge via dark fermentation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014; 34: 471-82
- Wu, S.C, Tsou, H.K., Hsu, H.C., Hsu, S.K., Liou, S.P., Ho, W.F.: A hydrothermal synthesis of eggshell and fruit waste extract to produce nanosized hydroxyapatite. *Ceram. Int.* 2013; 39: 8183-8188
- Xia, A., Cheng, J., Ding, L., Lin, R., Song, W., Zhou, J., Cen, K.: Enhancement of energy production efficiency from mixed biomass of *Chlorella pyrenoidosa* and cassava starch through combined hydrogen fermentation and methanogenesis. *Appl. Energy* 2014; 120: 23-30
- Yang, L., Huang, Y., Zhao, M., Huang, Z., Miao, H., Xu, Z., Ruan, W.: Enhancing biogas generation performance from food wastes by high-solids thermophilic anaerobic digestion: effect of pH adjustment. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2015; 105: 153-159
- Yenigün, O., Demirel, B.: Ammonia inhibition in anaerobic digestion: a review. *Process Biochem* 2013; 48: 901-11

- Yirong, C., Heaven, S., Banks, C.J.: Effect of a trace element addition strategy on volatile fatty acid accumulation in thermophilic anaerobic digestion of food waste. *Waste Biomass Valor.* 2015; 6: 1-12
- Yuan, X., Shi, X., Zhang, P., Wei, Y., Guo, R., Wang, L.: Anaerobic biohydrogen production from wheat stalk by mixed microflora: Kinetic model and particle size influence. *Bioresour. Technol.* 2011;102: 9007 – 9012.
- Yu, H.Q., Tay, J.H., Fang, H.H.P.: The roles of calcium in sludge granulation during UASB reactor start-up. *Wat. Res.* 2001; 35(4): 1052-60
- Yu, X., Drapcho, C.M.: Hydrogen production by the hyperthermophilic bacterium *Thermotoga neapolitana* using agricultural-based carbon and nitrogen sources. *Boil. Eng. Trans.* 2011; 4: 101-12
- Zaher, U., Li, R., Jeppsson, U., Steyer, J.P., Chen, S.: GISCOD: general integrated solid waste co-digestion model. *Water Res.* 2009; 43(10): 2717-27
- Zaher, U., Moussa, M., Widyatmika, I., van Der Steen, P., Gijzen, H., Vanrollghem, P.: Modelling anaerobic digestion acclimatisation to a biodegradable toxicant: application to cyanide. *Water Sci. Technol.* 2006; 54(4): 129-37
- Zayed, G., Winter, J.: Inhibition of methane production from whey by heavy metals-protective effect of sulfide. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2000; 53: 726-31
- Zehnder, A.J.B.: Ecology of methane formation, In: *Water Pollution Microbiology*, R Mitchell (ed), 1978, Vol.2 , pp: 349-376. John Wiley and Sons, New York
- Zeshan, Karthikeyan, O.P., Visvanathan, C.: Effect of C/N ratio and ammonia-N accumulation in a pilot scale thermophilic dry anaerobic digester. *Bioresour. Technol.* 2012; 113: 294-302
- Zhang, B., Zhang, L.L., Zhang, S.C., Shi, H.Z.: The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion. *Environmental Technology* 2005; 26(3): 329-40
- Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., Tan, T.: Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014; 38: 383-392
- Zhang, C., Su, H., Tan, T.: Batch and semi-continuous anaerobic digestion of food waste in a dual solid-liquid system. *Bioresour. Technol.* 2013a; 145: 10-6
- Zhang, C., Xiao, G., Peng, L., Su, H., Tan, T.: The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure. *Bioresour. Technol.* 2013b; 129: 170-6
- Zhang, L., Jahng, D.: Long-term anaerobic digestion of food waste stabilized by trace elements. *Waste Manage.* 2012; 32: 1509-1515
- Zhang, L., Lee, Y.W., Jahng, D.: Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements. *Bioresour. Technol.* 2011; 102(8): 5048-59
- Zhang, R., El-Mashad, H.M., Hartman, K., Wang, F., Liu, G., Choate, C., Gamble, P.: Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 2007; 94(4): 929-35
- Zhang, W., Wu, S., Guo, J., Zhou, J., Dong, R.: Performance and kinetic evaluation of semi-continuously fed anaerobic digesters treating food waste: role of trace elements. *Bioresour. Technol.* 2015; 178: 297-305

- Zhang, Z., O'Hara, I.M., Mundree, S., Gao, B., Ball, A.S., Zhu, N., Bai, Z., Jin, B.: Biofuels from food processing wastes. *Current Opinion in Biotechnology* 2016; 38: 97-105
- Zhang, Z., Show, K., Tay, J., Liang, D., Lee, D.: Biohydrogen production with anaerobic fluidized bed reactors– a comparison of biofilm-based and granule-based systems. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008; 33:1559-64
- Zhu, G., Liu, C., Li, J., Ren, N., Liu, L., Huang, X.: Fermentative hydrogen production from beet sugar factory wastewater treatment in a continuous stirred tank reactor using anaerobic mixed consortia. *Front. Environ. Sci. Eng.* 2013; 7(1): 143-150
- Zhu, H., Beland, M.: Evaluation of alternative methods of preparing hydrogen producing seeds from digested wastewater sludge. *Int. J. Hydrogen Energy* 2006; 31: 1980-8
- Zinder, S.H., Anguish, T., Cardwell, S.C.: Effects of temperature on methanogenesis in a thermophilic (58 °C) digester. *Applied Environmental Microbiology*. 1984; 47: 808 – 813
- Zinder, S.H.: *Microbiology of anaerobic conversion of organic wastes to methane: recent developments.* ASM. 1984; 50: 294-298
- Zwietering, M.H., Jongenburger, I., Rombouts, F.M., van't Riet, K.: Modeling of the bacterial growth curve. *Appl. Environ. Microbiol.* 1990; 56: 1875-81

Διδακτορικές Διατριβές

- Αντωνοπούλου Γ. (2006) Ανάπτυξη ολοκληρωμένης διεργασίας παραγωγής υδρογόνου και βιοαερίου από ενεργειακή καλλιέργεια γλυκού σόργου. Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών. Σχολή Πολυτεχνική. Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
- Βλάσσης Θ. (2011) Διεργασίες ενεργειακής αξιοποίησης γλυκερόλης με παραγωγή βιοαερίου, βιουδρογόνου, ή/και ηλεκτρικού ρεύματος με μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου. Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών. Σχολή Πολυτεχνική. Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
- Κουτρούλη Ε. (2008) Βιοτεχνολογική αξιοποίηση αποβλήτων ελαιοτριβείων για παραγωγή υδρογόνου. Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών. Σχολή Πολυτεχνική. Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

Κεφάλαιο 5 - Υλικά και Μέθοδοι

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός αρκετών παραμέτρων, προκειμένου να χαρακτηριστούν πλήρως τα στάδια παραγωγής υδρογόνου και μεθανίου από τα μελετώμενα υποστρώματα. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν το ολικό και διαλυτό ΧΑΟ, το ολικό άζωτο κατά Kjeldahl, τα ΠΛΟ, το γαλακτικό οξύ, οι ολικοί και οι διαλυτοί υδατάνθρακες. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις pH, αλκαλικότητας, υγρασίας, συγκέντρωσης Ολικών και Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (ΟΑΣ και ΠΑΣ), παροχής και σύστασης βιοαερίου σε μεθάνιο και υδρογόνο.

Οι ποσοτικοί προσδιορισμοί του ολικού ΧΑΟ, των ολικών υδατανθράκων, του ολικού αζώτου, της αλκαλικότητας, του pH, και της συγκέντρωσης ΟΑΣ και ΠΑΣ έγιναν σε δείγματα που ελήφθησαν είτε από τους αντιδραστήρες είτε από τις αντίστοιχες τροφοδοσίες τους. Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού ΧΑΟ, των διαλυτών υδατανθράκων, των ΠΛΟ, και του γαλακτικού οξέος προσδιορίζονταν στο διαλυτό μέρος των δειγμάτων που προέκυπτε μετά από διήθηση υπό κενό μέσω ηθμών ινών υάλου με διάμετρο πόρων 0.7 μ m (Whatman GF/F, 47mm).

Ακολουθεί η περιγραφή όλων των αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν αλλά και των πειραματικών διατάξεων και των διαδικασιών που ακολουθηθήκαν για την παραγωγή αερίων βιοκαυσίμων από τα απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων.

5.1 Υποστρώματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, μελετήθηκε η παραγωγή αερίων βιοκαυσίμων μέσω βιολογικών διεργασιών από τα στερεά απόβλητα μιας μεγάλης ελληνικής βιομηχανίας τροφίμων. Τα απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν επτά διαφορετικές τροφές βρεφικής ηλικίας (βρεφικές τροφές I έως VII) οι οποίες αποτελούσαν επιστροφές από το εμπόριο στην εταιρεία.

Μετά από αρχικό χαρακτηρισμό που διεξήχθη για κάθε βρεφική τροφή (B.T.) ξεχωριστά παρατηρήθηκε ότι όλες οι B.T. είχαν παρόμοια σύσταση όσον αφορά το περιεχόμενό τους σε υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη καθώς και σε ολικά και πτητικά στερεά. Επιπρόσθετα, μετά από προκαταρκτικά πειράματα παραγωγής αερίων βιοκαυσίμων που διεξήχθησαν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου για κάθε B.T. ξεχωριστά αλλά και για μίγματα τους, παρατηρήθηκε ότι το δυναμικό παραγωγής υδρογόνου και μεθανίου όλων των B.T. αλλά και των μιγμάτων τους ήταν παρόμοιο. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκε όλα τα συνεχή πειράματα παραγωγής βιοκαυσίμων να διεξαχθούν με το μίγμα των επτά στερεών B.T. Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά του μίγματος αυτού.

Πίνακας 5.1. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του μίγματος των επτά στερεών βρεφικών τροφών.

Χαρακτηριστικό	Τιμή
Ολικά στερεά (%)	94.88 ± 0.08
Πτητικά στερεά (%)	97.99 ± 0.00
Ολικοί υδατάνθρακες (g/g)	0.78 ± 0.00
Διαλυτοί υδατάνθρακες (g/g)	0.41 ± 0.00
Πρωτεΐνες (g/g)	0.11 ± 0.01
Λιπαρά (g/g)	0.06 ± 0.00

Όπως γίνεται αντιληπτό από τον παραπάνω πίνακα, το μίγμα των επτά B.T. είναι ένα οργανικό υπόστρωμα πλούσιο σε υδατάνθρακες, ενώ παράλληλα περιέχει πρωτεΐνες και λιπαρά, γεγονός που το καθιστά υποσχόμενη πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου και μεθανίου μέσω των βιολογικών διεργασιών που αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια.

5.2 Τροφοδοσία των υδρογονοπαραγωγών αντιδραστήρων Draw-fill και CSTR

Η τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκε στα συνεχή πειράματα παραγωγής υδρογόνου με τους αντιδραστήρες τύπου άντλησης-πλήρωσης και CSTR ήταν το υδατικό διάλυμα του ομογενοποιημένου μίγματος των επτά Β.Τ. με συγκέντρωση υποστρώματος ίση με 21 g/L.

5.3 Τροφοδοσία του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής

Στον υδρογονοπαραγωγό αντιδραστήρα ανοδικής ροής χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα, το υδατικό διάλυμα του ομογενοποιημένου μίγματος των επτά Β.Τ., από το οποίο είχαν αφαιρεθεί τα στερεά. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή της τροφοδοσίας, ήταν η αραιώση 40 g/L από το μίγμα των επτά Β.Τ. με νερό, η διήθηση του διαλύματος αυτού με τη βοήθεια φίλτρου με διάμετρο πόρων 8 μm και τέλος η φυγοκέντρωση του διηθήματος αυτού στις 4100 rpm για χρονικό διάστημα 10 min. Το υπερκείμενο που προέκυπτε μετά από τη διαδικασία της φυγοκέντρωσης, συλλεγόταν, αποτελώντας την τροφοδοσία του αντιδραστήρα. Η συγκέντρωση των υδατανθράκων στο διάλυμα της τροφοδοσίας ήταν ίση με 16.5 g/L.

5.4 Τροφοδοσία του μεθανογόνου αντιδραστήρα CSTR

Η τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκε στο συνεχές πείραμα παραγωγής μεθανίου μέσω αναερόβιας χώνευσης στον αντιδραστήρα τύπου CSTR ήταν το υδατικό διάλυμα του ομογενοποιημένου μίγματος των επτά στερεών Β.Τ. με συγκέντρωση υποστρώματος ίση με 11.2 g/L. Επίσης, κατά τη λειτουργική περίοδο του αντιδραστήρα στην οποία διερευνήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυτών υδατανθράκων στην παραγωγή μεθανίου, η τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκε ήταν η προαναφερόμενη αλλά θερμικά κατεργασμένη. Η θερμική κατεργασία της τροφοδοσίας γινόταν στους 90°C για 15 min.

5.5 Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες για την παραγωγή υδρογόνου

5.5.1 Πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου

Για τον προσδιορισμό του δυναμικού των υποστρωμάτων σε υδρογόνο, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Τα πειράματα διεξήχθησαν εις διπλούν στους 35.5°C, υπό ανάδευση. Ως μικροβιακή καλλιέργεια χρησιμοποιήθηκε μικτή αναερόβια καλλιέργεια η οποία είχε υποστεί θερμική επεξεργασία στους 100°C για διάστημα 15 min (Lay, 2001). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρύτατα για την επεξεργασία των μικροβιακών καλλιιεργειών ενώ ο βασικός στόχος της είναι να επιτευχθεί η καταστροφή-καταστολή των μικροοργανισμών που καταναλώνουν υδρογόνο όπως π.χ. των

μεθανογόνων ή των ομοοξικογόνων, χωρίς όμως να επηρεάζονται από την θέρμανση τα σπορογόνα είδη που παράγουν υδρογόνο.

Τα πειράματα έγιναν σε φιαλίδια τύπου serum vials των 160 mL (εικόνα 5.1) στα οποία εισήχθησαν 10 mL μικροβιακής καλλιέργειας και κατάλληλες ποσότητες δείγματος έτσι ώστε η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος να είναι η επιθυμητή. Επιπλέον, προστέθηκαν 40 mL θρεπτικού διαλύματος αποτελούμενο σε (g/L) από: NaH_2PO_4 (8.92), $\text{NaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5.2), εκχύλισμα ζυμών (0.625) και 10 mL/L μαγιάς ενός διαλύματος ιχνοστοιχείων το οποίο περιείχε σε (g/L): $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (7.21), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.7), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (22.5), NH_4Cl (35.9), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16.2), KCl (117), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.8), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.7), H_3BO_3 (0.51), $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.24), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.23), ZnCl_2 (0.19), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2), H_2WO_4 (0.01).

Σε όλα τα φιαλίδια εξασφαλίστηκαν οι αναερόβιες συνθήκες μέσω απομάκρυνσης του οξυγόνου, με τη διαβίβαση αερίου μίγματος N_2/CO_2 . Επίσης, διεξήχθησαν τυφλά πειράματα τα οποία περιείχαν μόνο θερμικά κατεργασμένη αναερόβια καλλιέργεια αλλά και πειράματα ελέγχου στα οποία το υπόστρωμα αντικαταστάθηκε από γλυκόζη προκειμένου να ελεγχθεί η ικανότητα παραγωγής υδρογόνου από τη μικροβιακή καλλιέργεια. Τέλος, τα φιαλίδια σφραγίζονταν με ειδικά πώματα τύπου rubber stoppers και με καλύμματα αλουμινίου (aluminum crimps). Το παραγόμενο αέριο συλλεγόταν σε κατάλληλες σύριγγες με τις οποίες γίνονταν μετρήσεις του όγκου του αλλά και της σύστασής του σε υδρογόνο σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα.



Εικόνα 5.1. Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (φιαλίδιο τύπου serum vial).

5.5.2 Πειράματα σε αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας

Τα πειράματα συνεχούς παραγωγής υδρογόνου από το ομογενοποιημένο μίγμα των στερεών αποβλήτων διεξήχθησαν σε τρεις τύπους αντιδραστήρων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας τύπου CSTR αλλά και αντιδραστήρας άντλησης – πλήρωσης (Draw-Fill Reactor) καθώς επίσης, χρησιμοποιήθηκε και αντιδραστήρας τύπου ανοδικής ροής (UpFlow Column Reactor – UFCR) με πληρωτικό υλικό, ο οποίος λειτούργησε με το διαλυτό μέρος του ομογενοποιημένου μίγματος των επτά Β.Τ.

5.5.2.1 Αντιδραστήρας άντλησης – πλήρωσης (Draw – Fill Reactor)

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν κυλινδρικός και κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα, ενώ περιβαλλόταν από ένα διπλό τοίχωμα, στο εσωτερικό του οποίου έρεε νερό, το οποίο συνδεόταν με υδατόλουτρο, εξασφαλίζοντας έτσι μεσόφιλες συνθήκες (35°C). Ως ενεργός όγκος, χρησιμοποιήθηκε ολόκληρος ο όγκος του αντιδραστήρα ο οποίος ήταν ίσος με 0.82 L. Η ανάδευση γινόταν περιοδικά, ενώ η τροφοδοσία και η άντληση της απορροής γίνονταν μια φορά την ημέρα, με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας.

Αρχικά, γινόταν η άντληση των 3/4 του όγκου του αντιδραστήρα, ενώ στη συνέχεια ακολουθούσε η προσθήκη της ίδιας ποσότητας νέας/φρέσκιας τροφοδοσίας. Η τροφοδοσία αλλά και η απορροή γίνονταν πάντα όταν υπήρχε ανάδευση στον αντιδραστήρα, ενώ η φιάλη που περιείχε την τροφοδοσία βρισκόταν σε θερμοκρασία 4°C. Η φιάλη της τροφοδοσίας ήταν κλειστή, ενώ το οξυγόνο από την υγρή και την αέρια φάση είχε απομακρυνθεί μέσω διαβίβασης αδρανούς αέριου μίγματος N₂/CO₂.

Στην επάνω εξωτερική επιφάνεια του αντιδραστήρα, υπήρχε σωληνάκι με ελαστικό υμένιο σιλίκονης (septum) για την αέρια δειγματοληψία, αλλά και για τη συλλογή του παραγόμενου βιοαερίου, ενώ η δειγματοληψία του υγρού γινόταν από έναν άλλο σωλήνα, ο οποίος κατέληγε 5 cm πάνω από τον πυθμένα του αντιδραστήρα. Υγρά και αέρια δείγματα λαμβάνονταν 10–15 min πριν ξεκινήσει η άντληση της απορροής του αντιδραστήρα. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου, η κατάσταση του αντιδραστήρα ελεγχόταν καθημερινά μέσω μέτρησης του ρυθμού του παραγόμενου βιοαερίου και της σύστασής του σε υδρογόνο, του pH, της συγκέντρωσης των υδατανθράκων, του διαλυτού ΧΑΟ και των ΠΛΟ. Στην εικόνα 5.2 παρουσιάζεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη συνεχή ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου στον αντιδραστήρα τύπου άντλησης – πλήρωσης, αλλά και ο τρόπος λειτουργίας της.

Για την εκκίνηση του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε μεσόφιλη, μικτή αναερόβια μικροβιακή καλλιέργεια που ελήφθη από τον αναερόβιο χωνευτήρα της μονάδας επεξεργασίας των αστικών λυμάτων της πόλης των Πατρών. Η καλλιέργεια υπέστη θερμική κατεργασία στους 100°C για διάστημα 15 min έτσι ώστε να επιλεγούν οι σπορογόνοι, υδρογονοπαραγωγοί μικροοργανισμοί. Τα χαρακτηριστικά της αναερόβιας καλλιέργειας, τόσο της θερμικά αλλά και της μη θερμικά κατεργασμένης, παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε με την αναερόβια καλλιέργεια ως διαλείπωντος έργου χωρίς την προσθήκη τροφοδοσίας για μια μέρα, έως ότου να παρατηρηθεί παραγωγή υδρογόνου. Στη συνέχεια, ξεκίνησε να τροφοδοτείται και λειτούργησε συνεχώς για 28 ημέρες, σε ΥΧΠ ίσο με 32 h.

Πίνακας 5.3. Βασικά χαρακτηριστικά της μικτής αναερόβιας καλλιέργειας που χρησιμοποιήθηκε στον αντιδραστήρα άντλησης – πλήρωσης, ως εμβόλιο για την εκκίνησή του.

Χαρακτηριστικό	Τιμή	
	Μη θερμικά κατεργασμένη καλλιέργεια	Θερμικά κατεργασμένη καλλιέργεια
pH	7.43 ± 0.01	7.99 ± 0.01
ΟΑΣ (g/L)	26.92 ± 0.2	26.88 ± 0.4
ΠΑΣ (g/L)	16.31 ± 0.1	15.54 ± 0.1
Διαλυτό ΧΑΟ (g/L)	0.74 ± 0.0	4.00 ± 0.01
Ολικό ΧΑΟ (g/L)	27.26 ± 0.1	

5.5.2.2 Αντιδραστήρας ανοδικής ροής (UFCR)

Ο αντιδραστήρας ανοδικής ροής ήταν κυλινδρικός, κατασκευασμένος από plexi glass, και περιβαλλόταν από ένα διπλό τοίχωμα, στο εσωτερικό του οποίου έρεε νερό και το οποίο συνδεόταν με υδατόλουτρο, εξασφαλίζοντας έτσι μεσόφιλες συνθήκες (35°C). Το ύψος του αντιδραστήρα ήταν 30.5 cm και η διάμετρός του 5.9 cm. Σε ύψος 2 cm από τον πυθμένα του αντιδραστήρα βρισκόταν σωληνάκι από το οποίο εισερχόταν η τροφοδοσία ενώ σε ύψος 24.5 cm βρισκόταν σωληνάκι από το οποίο εξερχόταν η απορροή. Η τροφοδοσία γινόταν με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας, ενώ ταυτόχρονα λάμβανε χώρα η απορροή λόγω υπερχειλίσεως και έτσι ο όγκος του αντιδραστήρα παρέμενε σταθερός. Η απορροή συλλεγόταν σε φιάλη (φιάλη απορροής) η οποία ήταν συνδεδεμένη με σακούλες συλλογής του παραγόμενου βιοαερίου. Η τροφοδοσία ήταν συνεχής, ενώ η φιάλη που την περιείχε βρισκόταν σε θερμοκρασία 4°C και υπό συνεχή ανάδευση. Η φιάλη της τροφοδοσίας ήταν κλειστή, ενώ το οξυγόνο από την υγρή και την αέρια φάση είχε απομακρυνθεί μέσω διαβίβασης αδρανούς αερίου μίγματος N₂/CO₂. Στην επάνω εξωτερική επιφάνεια του αντιδραστήρα υπήρχε σωληνάκι με ελαστικό υμένιο σιλικόνης για την αέρια δειγματοληψία, ενώ η δειγματοληψία του υγρού γινόταν από έναν άλλο

σωλήνα, ο οποίος βρισκόταν σε ύψος 18 cm πάνω από τον πυθμένα του αντιδραστήρα. Το εσωτερικό του αντιδραστήρα ήταν γεμάτο με κεραμικά πληρωτικά υλικά, με βάση το πυρίτιο, τα οποία ήταν πορώδη και βοηθούσαν στην ακινητοποίηση της βιομάζας και στη δημιουργία βιοφίλμ στο εσωτερικό του. Τα πληρωτικά υλικά ήταν κυλινδρικά με μέση εσωτερική διάμετρο 0.84 ± 0.05 cm, μέση εξωτερική διάμετρο 1.48 ± 0.03 cm και μέσο ύψος 1.35 ± 0.05 cm, ενώ η ειδική τους επιφάνειά τους ήταν ίση με $600 \text{ m}^2/\text{L}$. Ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα σε κατάσταση πλήρωσης ήταν 0.6 L, ενώ ο λειτουργικός του όγκος ήταν 0.5 L.

Υγρά και αέρια δείγματα λαμβάνονταν σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα ανάλογα με τον ΥΧΠ στον οποίο λειτουργούσε κάθε φορά ο αντιδραστήρας, ενώ οι παράμετροι οι οποίες εξετάζονταν ήταν ο ρυθμός του παραγόμενου βιοαερίου και της σύστασής του σε υδρογόνο, το pH, η συγκέντρωση των υδατανθράκων, το διαλυτό ΧΑΟ και οι συγκεντρώσεις των ΠΛΟ, της αιθανόλης και του γαλακτικού οξέος. Στην εικόνα 5.3 παρουσιάζεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη συνεχή ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου με τη χρήση του αντιδραστήρα ανοδικής ροής.



Εικόνα 5.3. Η πειραματική διάταξη του συνεχούς οξεογόνου αντιδραστήρα με ανοδική ροή για παραγωγή υδρογόνου.

Όπως αναφέρθηκε, η τροφοδοσία του αντιδραστήρα ανοδικής ροής ήταν το υδατικό διάλυμα του ομογενοποιημένου μίγματος των επτά στερεών Β.Τ. από το οποίο είχαν αφαιρεθεί τα στερεά. Στο διάλυμα της τροφοδοσίας, γινόταν επίσης προσθήκη 5 g/L NaOH, 6.8 g/L K₂HPO₄, 2 g/L ουρίας (NH₂CONH₂) και 0.5 g/L εκχυλίσματος ζυμών, για την κάλυψη των αναγκών της μικροβιακής καλλιέργειας σε θρεπτικά αλλά και για τη διατήρηση του pH στα επιθυμητά επίπεδα. Τα βασικά χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα παρουσιάζονται στον πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

Χαρακτηριστικό	Τιμή
pH	12.0 ± 0.4
ΟΑΣ (g/L)	2.93 ± 0.1
ΠΑΣ (g/L)	1.18 ± 0.6
Διαλυτό ΧΑΟ (g/L)	21.7 ± 0.7
Διαλυτοί υδατάνθρακες (g/L)	16.5 ± 0.5

Για την εκκίνηση του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής χρησιμοποιήθηκε ενδογενής μικροβιακή καλλιέργεια, όπως αρχικά είχε προταθεί από τους Antonopoulou et al. (2008). Η ενδογενής μικροβιακή καλλιέργεια, προήλθε από το μίγμα των επτά στερεών Β.Τ. Συγκεκριμένα, υδατικό διάλυμα του μίγματος των Β.Τ. επωάστηκε στο εσωτερικό του αντιδραστήρα στους 35°C για χρονικό διάστημα 48 h έτσι ώστε να ενεργοποιηθούν οι ενδογενείς μικροοργανισμοί που βρίσκονταν στο υπόστρωμα. Στη συνέχεια, και αφού καταγράφηκε περιεκτικότητα υδρογόνου στην αέρια φάση ίση με 60% ο αντιδραστήρας λειτούργησε με συνεχή τρόπο ανάλογα με τον επιθυμητό ΥΧΠ. Ο αντιδραστήρας, λειτούργησε συνεχώς για 54 ημέρες και σε ΥΧΠ ίσους με 12, 8, 6, 4 και 2 h. Στον πίνακα 5.5 αναφέρονται οι ΥΧΠ στους οποίους λειτούργησε ο αντιδραστήρας καθώς και οι αντίστοιχες ημέρες που αυτοί επιβλήθηκαν.

Πίνακας 5.5. Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά (ΥΧΠ και ημέρες) του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

ΥΧΠ (h)	Λειτουργική περίοδος (ημέρες)
12	1 – 17
8	18 – 39
6	40 – 44
4	45 – 47
2	48 – 54

Τα χαρακτηριστικά του υδατικού διαλύματος από το οποίο προήλθε η ενδογενής μικροβιακή καλλιέργεια για την επώαση του αντιδραστήρα ήταν τα παρακάτω: pH= 6.97, ΟΑΣ = 10.42 g/L, ΠΑΣ = 10.37 g/L, και συγκέντρωση ολικών υδατανθράκων ίση με 13.5 g/L.

5.5.2.3 Αντιδραστήρας τύπου CSTR

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση αυτή, ήταν ‘τύπου’ CSTR (η ανάδευση και η τροφοδοσία δεν ήταν συνεχόμενες αλλά γίνονταν περιοδικά), κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και είχε συνολικό όγκο 0.82 L και λειτουργικό 0.4 L. Ήταν κυλινδρικός και περιβαλλόταν από ένα διπλό τοίχωμα, στο εσωτερικό του οποίου έρεε νερό, το οποίο συνδεόταν με υδατόλουτρο, εξασφαλίζοντας έτσι τις μεσόφιλες συνθήκες λειτουργίας (35°C). Αναδευόταν περιοδικά για 15 min, 2 φορές την ώρα, με τη βοήθεια ρυθμιζόμενου χρονοδιακόπτη. Στην επάνω εξωτερική επιφάνειά του, υπήρχε σωληνάκι με ελαστικό υμένιο σιλικόνης που επέτρεπε τη δειγματοληψία αερίου, ενώ η δειγματοληψία του υγρού γινόταν από έναν άλλο σωλήνα που κατάληγε 5 cm πάνω από τον πυθμένα του αντιδραστήρα.

Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα γινόταν με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας. Η αντλία ήταν κατάλληλα βαθμονομημένη έτσι ώστε ο αντιδραστήρας να τροφοδοτείται κάθε 3h, αλλά παράλληλα να διατηρείται ο επιθυμητός ΥΧΠ. Ταυτόχρονα με την τροφοδοσία, λάμβανε χώρα η απορροή του λόγω υπερχειλίσης και έτσι ο όγκος του αντιδραστήρα διατηρούταν σταθερός. Η απορροή του αντιδραστήρα συλλεγόταν σε φιάλη (φιάλη απορροής) η οποία ήταν συνδεδεμένη με σακούλες συλλογής του παραγόμενου αερίου. Η τροφοδοσία γινόταν πάντα όταν υπήρχε ανάδευση στον αντιδραστήρα, ενώ η φιάλη που την περιείχε φυλασσόταν σε θερμοκρασία 4°C μέσα σε ψυγείο, γεγονός που εξασφάλιζε τη συντήρηση των περιεχόμενων σακχάρων στην τροφοδοσία. Η φιάλη της τροφοδοσίας ήταν κλειστή ενώ το οξυγόνο από την υγρή και την αέρια φάση της είχε απομακρυνθεί μέσω διαβίβασης αδρανούς μίγματος N₂/CO₂. Η αρχική συγκέντρωση των υδατανθράκων για κάθε τρίωρο κύκλο τροφοδοσίας υπολογιζόταν από την σχέση :

$$S = S_o - (S_o - S_{in}) * e^{-\frac{Q}{V}t} \quad (\text{Eq.11})$$

όπου S είναι η συγκέντρωση των υπολειπόμενων υδατανθράκων μετά το τέλος της τροφοδοσίας, S_o η αρχική συγκέντρωσή τους και S_{in} η συγκέντρωσή τους στο ξεκίνημα της τροφοδοσίας, δηλαδή η μετρούμενη συγκέντρωση των υδατανθράκων στο τέλος κάθε τρίωρου κύκλου, Q είναι η ογκομετρική παροχή της τροφοδοσίας, V ο όγκος του αντιδραστήρα και t η διάρκεια της τροφοδοσίας. Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται ο τύπος αυτός για τον υπολογισμό των υδατανθράκων είναι το γεγονός ότι λόγω των κατασκευαστικών χαρακτηριστικών του

αντιδραστήρα, κατά την είσοδο της τροφοδοσίας γινόταν μια ταυτόχρονη αραιώση της τροφοδοσίας λόγω της εξόδου της στην απορροή.

Υγρά και αέρια δείγματα λαμβάνονταν 10-15 min πριν ξεκινήσει η τροφοδοσία του αντιδραστήρα. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου, η κατάσταση του αντιδραστήρα ελεγχόταν καθημερινά μέσω μέτρησης του ρυθμού του παραγόμενου βιοαερίου και της σύστασής του σε υδρογόνο, του pH, της συγκέντρωσης των υδατανθράκων, του διαλυτού ΧΑΟ και των ΠΛΟ. Πλήρης χαρακτηρισμός της υγρής και αέριας φάσης του αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν σε περιόδους μόνιμης κατάστασης. Μόνιμη κατάσταση στην περίπτωση αυτή σήμαινε σταθερή κατάσταση του αντιδραστήρα ανάμεσα στους συνεχόμενους τριώρους κύκλους τροφοδοσίας.

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να αναφερθεί ότι διεξήχθησαν τρία διαφορετικά πειράματα στον οξεογόνο αντιδραστήρα τύπου CSTR, έτσι ώστε να διερευνηθεί η επίδραση του ΥΧΠ και του pH, στη διεργασία της συνεχούς ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου από το υδατικό διάλυμα των στερεών αποβλήτων της βιομηχανίας τροφίμων.

Όσον αφορά την εκκίνηση του αντιδραστήρα, και στα τρία πειράματα έγινε με τη χρήση ενδογενούς μικροβιακής καλλιέργειας. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: ο αντιδραστήρας πληρωνόταν με υδατικό διάλυμα του μίγματος των επτά στερεών βρεφικών τροφών, με συγκέντρωση 21 g/L, και διοχετεύονταν σε αυτό, μίγμα αδρανούς αερίου N_2/CO_2 . Στη συνέχεια, επωαζόταν στους 35°C έτσι ώστε να ενεργοποιηθούν οι ενδογενείς μικροοργανισμοί του υποστρώματος. Μετά από 48 h, και αφού η περιεκτικότητα της αέριας φάσης σε υδρογόνο ήταν ικανοποιητική, ο αντιδραστήρας λειτουργούσε με συνεχή τρόπο.

Στη συνέχεια, περιγράφονται τα ειδικά χαρακτηριστικά και οι συνθήκες λειτουργίας για το κάθε ένα από τα τρία πειράματα που διεξήχθησαν στον αντιδραστήρα CSTR.

➤ Πείραμα πρώτο: επίδραση του ΥΧΠ

Στο πρώτο πείραμα, αμέσως μετά την εκκίνηση, η λειτουργία του αντιδραστήρα μετατράπηκε σε συνεχή ενώ οι ΥΧΠ που επιβλήθηκαν ήταν ίσοι με 12, 8, 6 και 4 h. Συγκεκριμένα, ο αντιδραστήρας λειτούργησε για 54 συνεχόμενες ημέρες. Έτσι, αρχικά λειτούργησε σε ΥΧΠ = 12 h (ημέρες 1-20), στη συνέχεια ο ΥΧΠ μειώθηκε στις 8 h (ημέρες 21-39), στις 6 h (ημέρες 40-48), και τελικά στις 4 h (ημέρες 49-54), ενώ σε κάθε πειραματική περίοδο επιτεύχθηκε μόνιμη κατάσταση.

Στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα, προστίθεντο 5 g/L NaOH και 6.8 g/L KH_2PO_4 (Buffer Solution ή BS) έτσι ώστε να διατηρείται το pH του αντιδραστήρα στα επιθυμητά επίπεδα για τη διεργασία. Επίσης, προστίθεντο 0.5 g/L εκχυλίσματος ζυμών και 2 g/L ουρία (NH_2CONH_2), έτσι ώστε να συμπληρώνεται πιθανή έλλειψη αζώτου στην τροφοδοσία. Τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας αυτής, παρουσιάζονται στον πίνακα 5.6.

Πίνακας 5.6. Τα βασικά χαρακτηριστικά του υδατικού διαλύματος του μίγματος των επτά στερεών Β.Τ. που χρησιμοποιήθηκε σαν τροφοδοσία στο πρώτο πείραμα του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα τύπου CSTR.

Χαρακτηριστικό	Τιμή
pH	11.61 ± 0.44
ΟΑΣ (g/L)	13.40 ± 1.05
ΠΑΣ (g/L)	10.80 ± 0.42
Ολικοί υδατάνθρακες (g/L)	12.43 ± 0.73
Διαλυτοί υδατάνθρακες (g/L)	7.94 ± 0.35
Ολικό ΧΑΟ (g/L)	21.30 ± 4.07
Διαλυτό ΧΑΟ (g/L)	12.85 ± 1.90

➤ Πείραμα δεύτερο: επίδραση του pH

Στο δεύτερο πείραμα που διεξήχθη στον υδρογονοπαραγωγό αντιδραστήρα CSTR, διερευνήθηκε η επίδραση του pH στη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από το μίγμα των επτά στερεών Β.Τ. Ο ΥΧΠ ορίστηκε να είναι ίσος με 12 h, ενώ διατηρήθηκε σε αυτή την τιμή για όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, η οποία ήταν ίση με 80 ημέρες. Οι διαφορετικές τιμές του pH (5 – 5.9), επιτεύχθηκαν μεταβάλλοντας τις αναλογίες των συστατικών του BS. Αρχικά, ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με το υδατικό διάλυμα των επτά Β.Τ. το οποίο είχε συμπληρωθεί με το BS. Όταν επιτεύχθηκε η πρώτη μόνιμη κατάσταση η συγκέντρωση των συστατικών του BS μειώθηκε στα 3/4 της αρχικής (3.75 g/L NaOH και 5.1 g/L KH₂PO₄) (3/4 BS). Στη συνέχεια, και μετά από κάθε μόνιμη κατάσταση, οι συγκεντρώσεις των συστατικών του BS μειώνονταν σταδιακά έως ότου να μηδενιστούν και τελικά να μην προστίθεται καθόλου BS (0 BS). Συγκεκριμένα, υπήρξαν έξι επιμέρους πειραματικές περιόδους αναφορικά με τη συγκέντρωση του BS : a) BS b) 3/4 BS c) 1/2 BS d) 1/3 BS e) 1/4 BS και f) 0 BS. Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να αναφερθεί ότι σε όλη τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου στην τροφοδοσία προστίθεντο ουρία και εκχύλισμα ζυμών σε συγκεντρώσεις ίσες με 0.5 g/L και 2 g/L, αντίστοιχα. Όπως γίνεται αντιληπτό τα βασικά χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας του πειράματος αυτού, είναι τα ίδια με αυτά της τροφοδοσίας του προηγούμενου πειράματος (πίνακας 5.6), με τη διαφορά ότι όσο μειώνονταν τα συστατικά του BS μεταβαλλόταν και το pH της τροφοδοσίας.

➤ Πείραμα τρίτο: επίδραση της μη ρύθμισης του pH

Στο τρίτο πείραμα που διεξήχθη στον οξεογόνο αντιδραστήρα CSTR, ο ΥΧΠ ορίστηκε και πάλι να είναι ίσος με 12 h, για όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, η οποία ήταν ίση με 21 ημέρες. Όσον αφορά τη συγκέντρωση του BS, ήταν μηδενική σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το πείραμα αυτό διεξήχθη έτσι ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της μη ρύθμισης

του pH στον υδρογονοπαραγωγό αντιδραστήρα CSTR όταν αυτή επιβάλλεται από την εκκίνηση του αντιδραστήρα. Ωστόσο, στην τροφοδοσία, γινόταν προσθήκη ουρίας αλλά και εκχυλίσματος ζυμών σε συγκεντρώσεις ίσες με 0.5 g/L και 2 g/L, αντίστοιχα. Η εκκίνηση του αντιδραστήρα έγινε όπως και στα δυο προηγούμενα πειράματα με την επώαση του υδατικού διαλύματος του μίγματος των επτά Β.Τ. για 48 h, στους 35°C.

5.6 Πείραμα κατανάλωσης υδρογόνου

Σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, η πειραματικά μετρούμενη απόδοση σε υδρογόνο ήταν πολύ μικρότερη από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη απόδοση παραγωγής υδρογόνου, με βάση τα μετρούμενα μεταβολικά προϊόντα. Στην περίπτωση του αντιδραστήρα άντλησης – πλήρωσης, αφού πραγματοποιήθηκαν οι απαραίτητοι έλεγχοι για τη στεγανότητα του συστήματος, και αποδείχθηκε ότι δεν υπάρχει κανένα πρόβλημα, το γεγονός αυτό αποδόθηκε στην ύπαρξη ομοοξικογόνων μικροοργανισμών (χρήστες υδρογόνου) μέσα στην καλλιέργεια, όπου η συνύπαρξή τους με τους οξεογόνους μικροοργανισμούς είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του παραγόμενου υδρογόνου (Ueno et al., 1996; Hussy et al., 2000).

Προκειμένου να διερευνηθεί η ύπαρξή τους ή μη μέσα στην καλλιέργεια πραγματοποιήθηκε το εξής πείραμα: 50 mL μικτής αναερόβιας καλλιέργειας που προήλθε από τον αντιδραστήρα άντλησης - πλήρωσης ο οποίος λειτουργούσε σε μόνιμη κατάσταση τοποθετήθηκαν μέσα σε φιαλίδιο τύπου serum vial ολικού όγκου 160 mL. Στην αέρια φάση του αντιδραστήρα τοποθετήθηκαν 33 mL αέριου υδρογόνου καθαρότητας 100%, έτσι ώστε η περιεκτικότητά του να είναι ίση με 30%. Το πείραμα διεξήχθη εις διπλούν και τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 35°C, υπό ανάδευση. Σε διάστημα 145 h και σε τακτά χρονικά διαστήματα έγιναν μετρήσεις της σύστασης της αέριας φάσης σε υδρογόνο, έτσι ώστε να διερευνηθεί εάν η συγκέντρωση του υδρογόνου στην αέρια φάση θα μειωνόταν ή όχι.

5.7 Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες για την παραγωγή μεθανίου

5.7.1 Πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου για την εύρεση του μεθανογόνου δυναμικού (BMP tests)

Για την εύρεση του βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού των εξεταζόμενων υποστρωμάτων πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (Biochemical Methane Potential - BMP tests). Τα πειράματα διεξήχθησαν εις διπλούν με αρχική συγκέντρωση 2g ΟΣ/L στους 35.5°C σύμφωνα με τους Owens and Chynoweth (1993). Χρησιμοποιήθηκαν φιαλίδια τύπου serum vials των 160 mL στα οποία εισήχθησαν 20 mL μικτής αναερόβιας καλλιέργειας, 80 mL νερό και 10 mL διαλύματος ιχνοστοιχείων/L αναερόβιας καλλιέργειας η σύσταση του οποίου αναφέρθηκε στην παράγραφο 5.5.1. Σε όλα τα φιαλίδια έγινε προσθήκη 1 mL Na₂S ως αναγωγικό μέσο ενώ εξασφαλίστηκαν οι αναερόβιες συνθήκες με απομάκρυνση του οξυγόνου, μέσω διαβίβασης αερίου μίγματος N₂/CO₂. Επίσης, τυφλά πειράματα διεξήχθησαν τα οποία περιείχαν μικτή αναερόβια καλλιέργεια χωρίς την προσθήκη υποστρώματος για τον προσδιορισμό της παραγωγής βιοαερίου μόνο από την καλλιέργεια, αλλά και πειράματα ελέγχου στα οποία το υπόστρωμα αντικαταστάθηκε από γλυκόζη προκειμένου να ελεγχθεί η ικανότητα παραγωγής μεθανίου από τη μαγιά. Τα φιαλίδια σφραγίστηκαν με ειδικά πώματα τύπου rubber stoppers και με καλύμματα αλουμινίου (aluminum crimps). Το παραγόμενο βιοαέριο συλλεγόταν σε κατάλληλες σύριγγες με τις οποίες γίνονταν μετρήσεις του όγκου του αλλά και της σύστασής του σε μεθάνιο σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα.

5.7.2 Πειράματα σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας (CSTR)

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για την αναερόβια χώνευση των στερεών Β.Τ. ήταν ένας μεσόφιλος (35°C) 'τύπου' CSTR αναερόβιος χωνευτήρας, ενεργού όγκου 3L και συνολικού 5L. Ήταν κυλινδρικός και περιβαλλόταν από ένα διπλό τοίχωμα, στο εσωτερικό του οποίου έρεε νερό, το οποίο συνδεόταν με υδατόλουτρο, εξασφαλίζοντας έτσι τις μεσόφιλες συνθήκες (35°C). Η ανάδευση γινόταν περιοδικά για 15 min, 2 φορές την ώρα, με τη βοήθεια ρυθμιζόμενου χρονοδιακόπτη.

Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα γινόταν με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας. Η αντλία ήταν έτσι βαθμονομημένη, ώστε να τον τροφοδοτεί για 1 min, 3, 4 και 6 φορές την ημέρα, στους ΥΧΠ 20, 15 και 10 d. Η τροφοδοσία γινόταν πάντα όταν υπήρχε ανάδευση στο χωνευτήρα, ενώ η φιάλη που την περιείχε φυλασσόταν σε θερμοκρασία 4°C μέσα σε ψυγείο. Ταυτόχρονα με την τροφοδοσία, λάμβανε χώρα η απορροή του αντιδραστήρα λόγω υπερχειλίσης και έτσι ο όγκος του διατηρούταν σταθερός. Η απορροή του αντιδραστήρα συλλεγόταν σε φιάλη η οποία ήταν συνδεδεμένη με τις σακούλες συλλογής του παραγόμενου βιοαερίου. Η φιάλη της τροφοδοσίας

ήταν κλειστή ενώ το οξυγόνο από την υγρή και την αέρια φάση της είχε απομακρυνθεί μέσω διαβίβασης αδρανούς μίγματος N_2/CO_2 .

Αμέσως μετά τη φιάλη απορροής, ήταν συνδεδεμένη κατάλληλη οβίδα που διέθετε ελαστικό υμένιο σιλικόνης επιτρέποντας τη δειγματοληψία αερίου. Η δειγματοληψία του υγρού γινόταν από ένα σωλήνα που βρισκόταν στο επάνω εξωτερικό μέρος του αντιδραστήρα και κατέληγε 5cm πάνω από τον πυθμένα του. Το παραγόμενο βιοαέριο συλλεγόταν και μετριοταν με τη μέθοδο εκτόπισης οξυσιμένου υγρού. Η χρησιμοποιούμενη διάταξη του μεθανογόνου αντιδραστήρα παρουσιάζεται στην εικόνα 5.4.



Εικόνα 5.4. Η πειραματική διάταξη του συνεχούς αναερόβιου αντιδραστήρα για παραγωγή μεθανίου.

Η κατάσταση του αντιδραστήρα ελεγχόταν 3-4 φορές την εβδομάδα με μετρήσεις του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου και της σύστασής του σε μεθάνιο, του pH, της αλκαλικότητας, των ΟΑΣ και ΠΑΣ, της συγκέντρωσης του ολικού και διαλυτού ΧΑΟ και των ΠΛΟ. Πλήρης χαρακτηρισμός της υγρής και αέριας φάσης του αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν σε περιόδους μόνιμης κατάστασης.

Ως τροφοδοσία του αντιδραστήρα, αρχικά χρησιμοποιήθηκε το υδατικό διάλυμα του ομογενοποιημένου μίγματος των επτά στερεών Β.Τ., ενώ στη συνέχεια, η απορροή του οξυογόνου αντιδραστήρα ανοδικής ροής, σε μια προσπάθεια σύζευξης των δύο διεργασιών. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί ήπιος εγκλιματισμός της αναερόβιας μικτής μικροβιακής καλλιέργειας, η φόρτιση του χωνευτήρα, αμέσως μετά την εκκίνησή του, επιλέχθηκε να είναι

χαμηλή (2 g ΟΣ/L). Μετά τις 20 πρώτες ημέρες (ένας ΥΧΠ), η αρχική συγκέντρωση του μίγματος των Β.Τ. αυξήθηκε στα 11.2 g/L, συγκέντρωση στην οποία ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε ΥΧΠ ίσο με 20, 15, 10 και ξανά στις 15 d. Το χρονικό διάστημα που ο αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν με το μίγμα των Β.Τ, προστίθεντο 7.5 g/L NaHCO₃ και 10 mL/L διαλύματος ιχνοστοιχείων η σύσταση του οποίου περιγράφεται στην παράγραφο 5.5.1. Αξίζει να σημειωθεί ότι, κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα σε ΥΧΠ ίσο με 10 d η τροφοδοσία ήταν η προαναφερόμενη αλλά για μια μικρή περίοδο ήταν θερμικά κατεργασμένη έτσι ώστε να επιτευχθεί/διευκολυνθεί η διαλυτοποίηση των υδατανθράκων και να διερευνηθεί η επίδραση της προεπεξεργασίας (που συνεπάγεται την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυτών υδατανθράκων) στην παραγωγή μεθανίου και βιοαερίου. Στον πίνακα 5.7, παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά της μη θερμικά κατεργασμένης τροφοδοσίας, αλλά και της θερμικά κατεργασμένης τροφοδοσίας του αναερόβιου αντιδραστήρα. Όπως φαίνεται από τον πίνακα, η εφαρμογή της θερμικής επεξεργασίας στην τροφοδοσία του μεθανογόνου αντιδραστήρα, οδήγησε σε μια αύξηση της συγκέντρωσης των διαλυτών υδατανθράκων κατά 19%.

Πίνακας 5.7. Τα βασικά χαρακτηριστικά των τροφοδοσιών που χρησιμοποιήθηκαν στον αναερόβιο χωνευτήρα, κατά την περίοδο της λειτουργίας του με το μίγμα των Β.Τ.

Χαρακτηριστικό	Τροφοδοσία	Θερμικά κατεργασμένη τροφοδοσία
pH	7.99 ± 0.13	8.59 ± 0.07
ΟΑΣ (g/L)	5.34 ± 0.63	6.08 ± 0.39
ΠΑΣ (g/L)	4.87 ± 0.68	5.54 ± 0.37
Διαλυτό ΧΑΟ (g/L)	5.16 ± 0.60	6.86 ± 0.95
Ολικοί υδατάνθρακες (g/L)	8.71 ± 0.05	8.71 ± 0.05
Διαλυτοί υδατάνθρακες (g/L)	4.56 ± 0.04	5.43 ± 0.07
Αλκαλικότητα (mg CaCO ₃ /L)	4071	-

Η εκκίνηση του μεθανογόνου αντιδραστήρα έγινε με επώαση για 1 d στους 35°C μεσόφιλης αναερόβιας μικτής μικροβιακής καλλιέργειας που ελήφθη από τον αναερόβιο χωνευτήρα της μονάδας επεξεργασίας των αστικών λυμάτων της πόλης των Πατρών. Για το χρονικό αυτό διάστημα ο αντιδραστήρας λειτούργησε ως διαλείπωντος έργου ενώ στη συνέχεια ξεκίνησε να τροφοδοτείται με το μίγμα των Β.Τ. έτσι ώστε ο ΥΧΠ να είναι ο επιθυμητός. Τα χαρακτηριστικά της αναερόβιας καλλιέργειας που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζονται στον πίνακα 5.8.

Πίνακας 5.8. Τα βασικά χαρακτηριστικά της αναερόβιας καλλιέργειας που χρησιμοποιήθηκε για την εκκίνηση του μεθανογόνου αντιδραστήρα.

Χαρακτηριστικό	Τιμή
pH	7.24
ΟΑΣ (g/L)	25.3
ΠΑΣ (g/L)	15.8

Στον πίνακα 5.9 αναφέρονται τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα (οι ημέρες λειτουργίας του, η οργανική του φόρτιση και ο ΥΧΠ), για το χρονικό διάστημα που τροφοδοτήθηκε με το υδατικό διάλυμα του μίγματος των Β.Τ.

Πίνακας 5.9. Τα βασικά χαρακτηριστικά της λειτουργίας του μεθανογόνου αντιδραστήρα CSTR με το μίγμα των επτά Β.Τ.

Ημέρες	Συγκέντρωση υποστρώματος	ΥΧΠ (d)
0-20	2 g υποστρώματος /L	20
21-141	11.2 g υποστρώματος /L	20
142-220	11.2 g υποστρώματος /L	15
221-289	11.2 g υποστρώματος /L	10
290-322	11.2 g υποστρώματος /L	10
323-600	11.2 g υποστρώματος /L	15

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να αναφερθεί ότι, την 453^η ημέρα πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός του αντιδραστήρα με μικτή μικροβιακή καλλιέργεια που προήλθε από τον αναερόβιο χωνευτήρα του βιολογικού καθαρισμού της Πάτρας. Η αναλογία σύμφωνα με την οποία έγινε ο εμβολιασμός του αντιδραστήρα ήταν: όγκος εμβολίου προς όγκο αντιδραστήρα, ίσος με 1/10. Ο εμβολιασμός έγινε, καθώς στην απορροή του αντιδραστήρα διακρίνονταν δύο φάσεις, γεγονός που υποδείκνυε ότι η σύσταση της καλλιέργειας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα έχει αρχίσει να μεταβάλλεται.

Επιπρόσθετα, όταν ο αντιδραστήρας λειτουργούσε για δεύτερη φορά σε ΥΧΠ = 15 d, και ενώ βρισκόταν σε μόνιμη κατάσταση, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαταραχής (κρουστικές επιβολές) με καθαρά υποστρώματα. Συγκεκριμένα, τα υποστρώματα αυτά, ήταν το οξικό, το προπιονικό και το βουτυρικό οξύ, τα οποία αποτελούν τα σημαντικότερα ενδιάμεσα προϊόντα της αναερόβιας χώνευσης. Η επιβολή του οξικού οξέος πραγματοποιήθηκε την 523^η ημέρα, του βουτυρικού οξέος την 530^η ημέρα, ενώ του προπιονικού οξέος την 549^η ημέρα.

Σκοπός αυτών των πειραμάτων ήταν: α) κυρίως να προσδιοριστούν οι κινητικές παράμετροι των οξέων (από τη μοντελοποίηση της αναερόβιας χώνευσης των στερεών αποβλήτων) και β) να ελεγχθεί η σταθερότητα του αντιδραστήρα (ευστάθεια της μόνιμης

κατάστασής του) σε αιφνίδιες μεταβολές είτε της συγκέντρωσης είτε της σύστασης της τροφοδοσίας του.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τα πειράματα διαταραχής ήταν η ίδια και για τα τρία υποστρώματα. Απαραίτητη προϋπόθεση για κάθε πείραμα, ήταν ο αντιδραστήρας να βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση. Έτσι, πριν από την έναρξη κάθε πειράματος, λαμβανόταν δείγμα από το εσωτερικό του αντιδραστήρα, για να πιστοποιηθεί η μόνιμη κατάσταση σε αυτόν. Τα καθαρά υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα υψηλής καθαρότητας άλατα: τριένυδρο οξικό νάτριο ($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ως πηγή οξικού οξέος, προπιονικό νάτριο ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$) ως πηγή προπιονικού οξέος και βουτυρικό νάτριο ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$) ως πηγή βουτυρικού οξέος. Οι ποσότητες που επιλέχθηκαν ήταν καθορισμένες, ώστε οι τελικές συγκεντρώσεις τους μέσα στον αντιδραστήρα να είναι ίσες με 1200 mg XAO/L για το οξικό οξύ, 1000 mg XAO/L για το προπιονικό οξύ, και 1200 mg XAO/L για το βουτυρικό οξύ. Το εξεταζόμενο υπόστρωμα προστίθετο σε 50 mL απιονισμένου νερού και ακολουθούσε ισχυρή ανάδευση μέχρι να παρατηρηθεί πλήρης διαλυτοποίηση. Ακολούθως, τα 50 mL αυτού του διαλύματος προστίθεντο ακαριαία στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια πλαστικής σύριγγας. Η προσθήκη γινόταν αμέσως μετά από την καθημερινή τροφοδοσία και ενώ ο αντιδραστήρας βρισκόταν υπό ανάδευση. Στόχος αυτής της προσθήκης, ήταν να αυξηθεί κατά πολύ η συγκέντρωση της κάθε εξεταζόμενης ουσίας και να μελετηθεί η απόκριση του αντιδραστήρα στην επιβολή αυτή. Στη συνέχεια και αφού είχε λάβει χώρα η προσθήκη της εξεταζόμενης ουσίας, λαμβάνονταν δείγματα από το εσωτερικό του αντιδραστήρα σε τακτά χρονικά διαστήματα, στα οποία γίνονταν οι εξής αναλύσεις: pH, συγκέντρωση ΠΛΟ και συγκέντρωση διαλυτού XAO. Επίσης, κατά τη διάρκεια της διαταραχής αλλά και μετά τη λήξη αυτής παρακολουθείτο η παραγωγή μεθανίου για να πιστοποιηθεί η τελική μετατροπή της εξεταζόμενης ουσίας σε μεθάνιο. Η δειγματοληψία από το εσωτερικό του χωνευτήρα συνεχιζόταν μέχρι να καταναλωθεί όλη η προστιθέμενη ποσότητα του εξεταζόμενου υποστρώματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της εκάστοτε διαταραχής ο αντιδραστήρας τροφοδοτούταν κανονικά. Επίσης, το χρονικό διάστημα που μεσολαβούσε μεταξύ κάθε διαταραχής ήταν αρκετό έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ξανά η ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα (μόνιμη κατάσταση).

5.7.3 Συνεχής παραγωγή μεθανίου από το μίγμα των απορροών του αντιδραστήρα ανοδικής ροής

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, αρχικά ο μεθανογόνος αντιδραστήρας λειτούργησε σε τρεις ΥΧΠ (20, 15, 10 και στη συνέχεια ξανά στις 15 d) χρησιμοποιώντας ως τροφοδοσία του, το υδατικό διάλυμα του ομογενοποιημένου μίγματος των επτά Β.Τ. Τη δεύτερη φορά που λειτούργησε σε ΥΧΠ ίσο με 15 d, ως τροφοδοσία του χρησιμοποιήθηκε και το μίγμα όλων των απορροών του οξεογόνου αντιδραστήρα ανοδικής ροής. Βασικός σκοπός της τελευταίας λειτουργικής περιόδου, ήταν η σύζευξη των δύο διεργασιών, δηλαδή της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου και της αναερόβιας χώνευσης, για τη συνδυασμένη παραγωγή υδρογόνου και μεθανίου από τα απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων. Στον πίνακα 5.10 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά του μίγματος των απορροών του οξεογόνου αντιδραστήρα ανοδικής ροής που χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Πίνακας 5.10. Τα βασικά χαρακτηριστικά του μίγματος των απορροών του οξεογόνου αντιδραστήρα ανοδικής ροής που χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία του αναερόβιου αντιδραστήρα, κατά την σύζευξη των διεργασιών της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου και της αναερόβιας χώνευσης.

Χαρακτηριστικό	Τιμή
pH	6.74 ± 0.20
ΟΑΣ (g/L)	2.54 ± 0.44
ΠΑΣ (g/L)	1.48 ± 0.27
Διαλυτό ΧΑΟ (g/L)	19.11 ± 0.49
Ολικό ΧΑΟ (g/L)	20.65 ± 0.60
Ολικοί υδατάνθρακες (g/L)	0.25 ± 0.00
Διαλυτοί υδατάνθρακες (g/L)	0.14 ± 0.00
Αλκαλικότητα (mg CaCO ₃ /L)	5919.23 ± 168
Οξικό οξύ (g/L)	3.64 ± 0.10
Προπιονικό οξύ (g/L)	0.58 ± 0.02
Ισο – βουτυρικό οξύ (g/L)	0.22 ± 0.01
Βουτυρικό οξύ (g/L)	4.37 ± 0.24
Εξανοϊκό οξύ (g/L)	0.82 ± 0.09

Είναι γνωστό, ότι στη συνδυασμένη παραγωγή υδρογόνου και μεθανίου, τα ΠΛΟ αποτελούν ένα ιδανικό υπόστρωμα για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης τα οποία τελικά μετατρέπονται σε μεθάνιο. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 5.10 το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής ήταν πλούσιο σε ΠΛΟ τα οποία, ως γνωστόν, συνοδεύουν τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου. Συγκεκριμένα, το βουτυρικό ήταν το οξύ με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση η οποία ήταν ίση με 4.37 ± 0.24 g/L. Επίσης, όπως ήταν

αναμενόμενο, οι συγκεντρώσεις των ολικών και διαλυτών υδατανθράκων ήταν πολύ χαμηλές λόγω του ότι είχαν καταναλωθεί κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Επιπρόσθετα, το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα παρουσίασε υψηλή τιμή αλκαλικότητας καθώς στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα προστίθεντο ορισμένες ποσότητες χημικών (NaOH, K₂HPO₄, NH₂CONH₂) για τη ρύθμιση του pH του αντιδραστήρα.

Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του μεθανογόνου αντιδραστήρα με υπόστρωμα το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής, παρατηρήθηκε παρεμπόδιση της λειτουργίας του η οποία συνοδεύταν από μια συσσώρευση του ΧΑΟ. Για το λόγο αυτό, έγιναν κάποιες μετατροπές και παρεμβάσεις τόσο στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα όσο και στον τρόπο λειτουργίας του. Συγκεκριμένα, οι αλλαγές που έγιναν ήταν η αραιώση του μίγματος των απορροών με το υδατικό διάλυμα του μίγματος των Β.Τ. σε δύο διαφορετικές αναλογίες, η λειτουργία του αντιδραστήρα ως διαλείποντος έργου έτσι ώστε να καταναλωθεί το συσσωρευμένο ΧΑΟ αλλά και η αύξηση του ΥΧΠ από τις 15 στις 20 d. Οι αλλαγές αυτές παρουσιάζονται στον πίνακα 5.11.

Πίνακας 5.11. Οι συνθήκες λειτουργίας του μεθανογόνου αντιδραστήρα κατά τη σύζευξη της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης με τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου.

Ημέρες	Μετατροπή	Περίοδος λειτουργίας
1-32	Τροφοδοσία με το μίγμα των απορροών του αντιδραστήρα ανοδικής ροής	a
33-52	Αραιώση της τροφοδοσίας με το υδατικό διάλυμα του μίγματος των στερεών τροφών σε αναλογία όγκων 1 : 1	b
53-72	Λειτουργία ως αντιδραστήρας διαλείποντος έργου	c
73-77	Αραιώση της τροφοδοσίας με το υδατικό διάλυμα του μίγματος των στερεών τροφών σε αναλογία όγκων 1: 2	d
78-101	Λειτουργία ως αντιδραστήρας διαλείποντος έργου	e
102-106	Αλλαγή του ΥΧΠ = 20 d	f

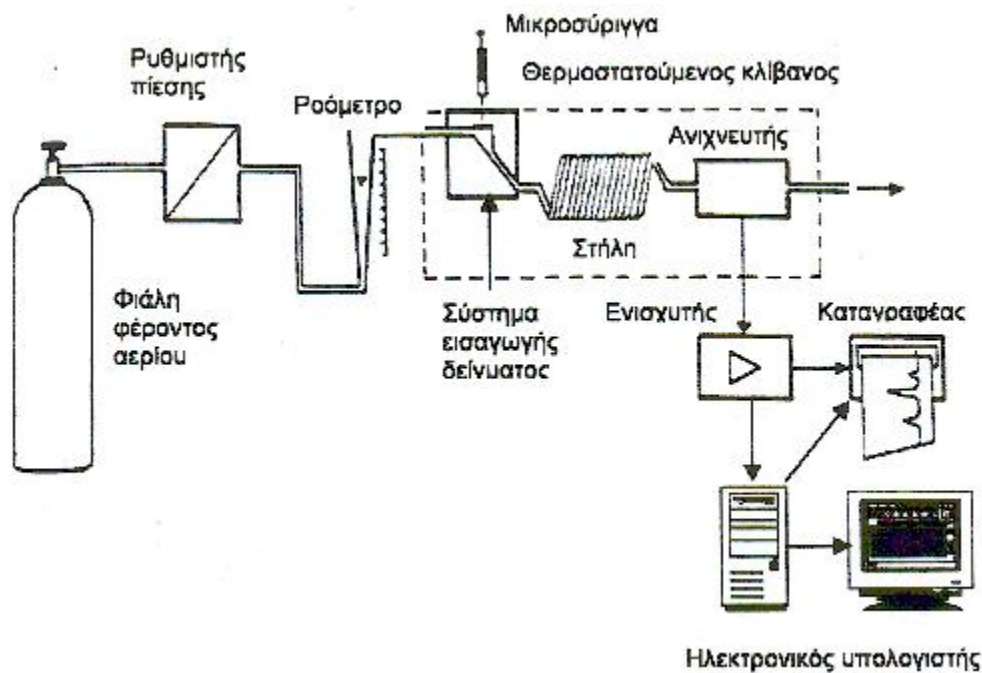
Όπως φαίνεται από τον πίνακα 5.11 οι διάφορες αλλαγές που επιβλήθηκαν στον αντιδραστήρα σηματοδότησαν έξι διαφορετικές λειτουργικές περιόδους (a-f).

5.8 Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού διαφόρων παραμέτρων

5.8.1 Αέρια χρωματογραφία

Η χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού η οποία βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς κλάδους της επιστήμης. Σε όλους τους χρωματογραφικούς διαχωρισμούς, το δείγμα κινείται σε μια κινητή φάση η οποία μπορεί να είναι ένα αέριο, ένα υγρό ή ένα υπερκρίσιμο ρευστό. Στη συνέχεια η κινητή φάση εξαναγκάζεται να διέλθει μέσω μιας στατικής φάσης η οποία είναι καθηλωμένη σε μια στήλη ή σε μια στερεά επιφάνεια. Οι δύο φάσεις επιλέγονται έτσι ώστε τα συστατικά του δείγματος να κατανέμονται μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης σε διαφορετικό βαθμό. Τα συστατικά τα οποία κατακρατούνται ισχυρότερα από τη στατική φάση κινούνται αργά κατά τη ροή της κινητής φάσης. Αντίθετα, τα συστατικά τα οποία κατακρατούνται ασθενέστερα από τη στατική φάση, κινούνται ταχύτερα. Ως αποτέλεσμα των διαφορών αυτών, τα συστατικά του δείγματος διαχωρίζονται καταλαμβάνοντας το καθένα ξεχωριστές ζώνες, όπου στη συνέχεια τα συστατικά αυτά μπορούν να προσδιοριστούν ποιοτικά ή/και ποσοτικά.

Στην αέρια χρωματογραφία το δείγμα εξατμίζεται και εγχέεται στην κεφαλή μιας χρωματογραφικής στήλης. Η έκλυση πραγματοποιείται με ροή αδρανούς αερίου το οποίο αποτελεί την κινητή φάση. Η κινητή φάση δεν αλληλεπιδρά με τα μόρια του αναλυτή. Ο μόνος ρόλος της είναι η διακίνηση του αναλυτή κατά μήκος της στήλης.



Εικόνα 5.5. Βασικά μέρη ενός αέριου χρωματογράφου

Τα βασικά μέρη ενός αέριου χρωματογράφου είναι: το φέρον αέριο και το σύστημα ρύθμισης της ροής, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, η χρωματογραφική στήλη, ο ανιχνευτής, ο θερμοστατούμενος φούρνος και το σύστημα καταγραφής και αποθήκευσης δεδομένων. Το φέρον αέριο βρίσκεται σε χαλύβδινες κυλινδρικές φιάλες υπό μεγάλη πίεση και παρέχεται στη συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης (μανόμετρα) που ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής τους. Το δείγμα εισάγεται στο θερμαινόμενο θάλαμο είτε με σύριγγα που τρυπάει ένα λεπτό ελαστικό υμένιο (septum) είτε με ειδική βαλβίδα. Το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη, όπου διαχωρίζονται το ένα από το άλλο και διέρχονται από τον ανιχνευτή που στέλνει σήμα στον καταγραφέα. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται σε θερμαινόμενο φούρνο, αν και τα δύο τελευταία μπορούν να θερμανθούν χωριστά. Σε πίεση 1atm και θερμοκρασίες από 25-30°C συνηθισμένα φέροντα αέρια είναι το ήλιο, το αργό, το άζωτο και το υδρογόνο, τα οποία θεωρούνται χημικώς αδρανή, είναι σχετικά φθηνά, εύκολα διαθέσιμα στο εμπόριο και δεν είναι επικίνδυνα στη χρήση τους (εκτός του υδρογόνου, το οποίο είναι ιδιαίτερα εύφλεκτο). Όσον αφορά τα κυριότερα είδη ανιχνευτών, είναι τρία: ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (Flame Ionisation Detector, FID), ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD), και ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector, ECD)

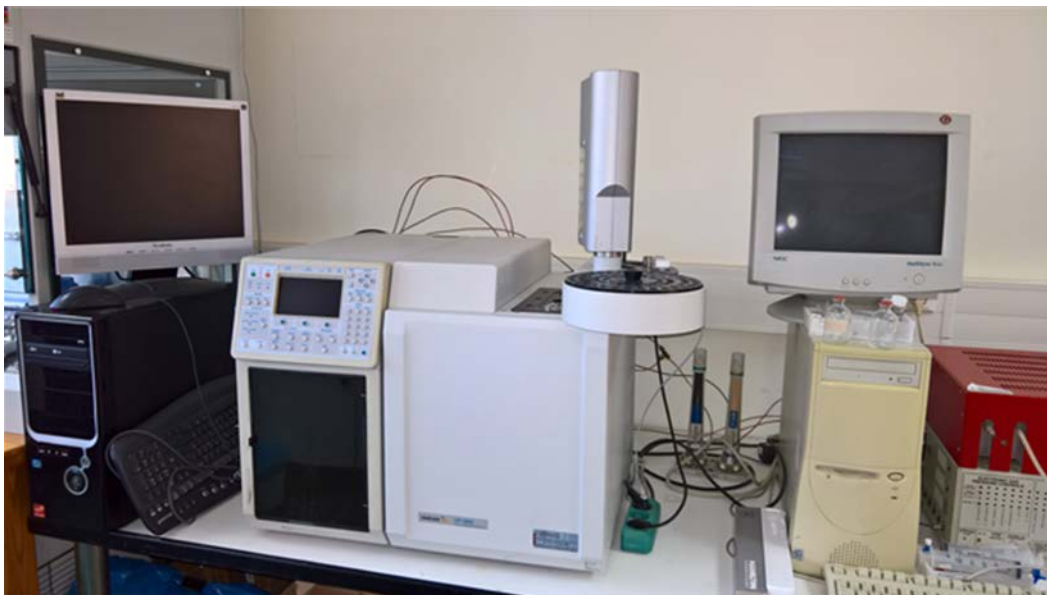
5.8.1.1 Μέτρηση ΠΛΟ –αιθανόλης

Η μέτρηση των ΠΛΟ και της αιθανόλης, γινόταν σε αέριο χρωματογράφο της εταιρίας Varian (CP-3800). Η στήλη διαχωρισμού ήταν τριχοειδής (Agilent technologies INC. 30 m^x 0.53 mm) και ο ανιχνευτής ήταν ιονισμού φλόγας (FID). Το φέρον αέριο ήταν ήλιο, το οποίο προωθούσε το δείγμα με ροή 15 mL/min.

Τα διηθημένα δείγματα, οξυνίζονταν με προσθήκη διαλύματοςθειϊκού οξέος (1 mL δείγματος + 30 μL H₂SO₄ 20% κ.ο). Στη συνέχεια 10 μL οξυνισμένου δείγματος εγχέονταν με μικροσύριγγα στο σύστημα υποδοχής του δείγματος θερμοκρασίας 175°C.

Για την ανάλυση των ΠΛΟ χρησιμοποιήθηκε θερμοκρασιακό πρόγραμμα στο φούρνο όπου η θερμοκρασία, ήταν αρχικά στους 105 °C, αυξανόταν σταδιακά, αρχικά με ρυθμό 15°C/min μέχρι τους 160°C, και στη συνέχεια με ρυθμό 20°C/min μέχρι τους 235°C, όπου η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή για 3 min. Η θερμοκρασία στον ανιχνευτή ήταν 225°C.

Για τη μέτρηση της αιθανόλης η θερμοκρασία του φούρνου, που περιείχε τη στήλη αυξανόταν σταδιακά από τους 60°C τη στιγμή της εγχύσεως (όπου έμενε σταθερή για 1 min) στους 230°C, με ρυθμό 45°C/min, όπου και έμενε σταθερή για 0.5 min. Η θερμοκρασία στον ανιχνευτή ήταν στους 200°C.



Εικόνα 5.6. Αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.

5.8.1.2 Μέτρηση σύστασης υδρογόνου και μεθανίου

Ο προσδιορισμός του ποσοστού σε υδρογόνο και μεθάνιο στα προς ανάλυση αέρια δείγματα γινόταν επίσης μέσω αέριας χρωματογραφίας. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκε ο χρωματογράφος SRI 8610c MG#1 ο οποίος ήταν εξοπλισμένος με δύο στήλες σε σειρά. Την molecular sieve column, 6 ft., O.D. 1/8 in., I.D. 21 mm και τη silica gel column, 6 ft., O.D. 1/8 in. Ήταν εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD. Για τον προσδιορισμό του μεθανίου χρησιμοποιήθηκε φέρον αέριο ήλιο (He) σε παροχή 20 mL/min, ο φούρνος των στηλών ήταν στους 80°C, η βαλβίδα έγχυσης του δείγματος στους 90°C και η θερμοκρασία του ανιχνευτή στους 100°C. Για τον προσδιορισμό του υδρογόνου οι θερμοκρασίες ήταν οι ίδιες, όμως το φέρον αέριο ήταν το άζωτο (N₂) επίσης με παροχή 20 mL/min .



Εικόνα 5.7. Αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας

5.8.2 Μέτρηση παροχής βιοαερίου

Η συλλογή του παραγόμενου όγκου του βιοαερίου στα συνεχή συστήματα γινόταν μέσα σε κατάλληλες σακούλες (σακούλες συλλογής βιοαερίου), σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η μέτρηση της παροχής βιοαερίου βασιζόταν στη μέθοδο εκτόπισης του οξυνοσιμένου νερού, όπου το παραγόμενο βιοαέριο διοχετευόταν σε φιάλη που περιείχε οξυνοσιμένο υδατικό διάλυμα ($\text{pH} < 3$) και εκτόπιζε όγκο οξυνοσιμένου υγρού ισοδύναμο με τον αέριο όγκο του. Η παροχή προέκυπτε από το λόγο του όγκου του εκτοπιζόμενου υγρού προς τον αντίστοιχο χρόνο.

5.8.3 Προσδιορισμός της υγρασίας και των ολικών στερεών

Ο προσδιορισμός των ολικών στερεών και της υγρασίας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο, που περιγράφεται στο βιβλίο “Standard Methods for the examination of water and wastewater” (APHA, 1995).

Τα Ολικά Στερεά (ΟΣ) ορίζονται ως η ύλη που απομένει μετά από εξάτμιση στους 103-105°C. Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα δείγματος ξηραίνεται σε φούρνο στους 103-105°C, μέχρι σταθερού βάρους, πάνω σε προζυγισμένη κάψα. Η αύξηση του βάρους της κάψας, μετά την ξήρανση αντιστοιχεί στα ΟΣ. Από την άλλη, η μείωση του βάρους του δείγματος λόγω ξήρανσης, αντιστοιχεί στην υγρασία του δείγματος.

5.8.4 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (ΟΑΣ και ΠΑΣ)

Ο προσδιορισμός των ΟΑΣ και των ΠΑΣ πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο, που περιγράφεται στο “Standard Methods for the examination of water and wastewater” (APHA, 1995).

Ως ΟΑΣ χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα καλώς αναμεμειγμένου 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 αντιστοιχεί στα ΟΑΣ.

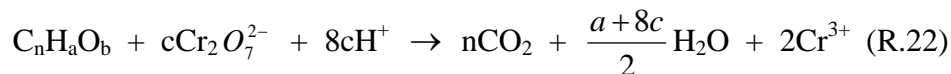
Τα ΠΑΣ αποτελούν το κλάσμα των ΟΑΣ, το οποίο εξαερώνεται στους 550°C. Για τον προσδιορισμό τους, ο ηθμός στον οποίο έχουν κατακρατηθεί τα ΟΑΣ πυρακτώνεται, μέχρι σταθερού βάρους σε πυραντήριο στους 550°C. Η μείωση του βάρους του ηθμού αντιστοιχεί στα ΠΑΣ.

5.8.5 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (ΧΑΟ)

Ως ΧΑΟ ορίζεται η ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου, που απαιτείται για την οξείδωση των συστατικών ενός δείγματος από ένα ισχυρά οξειδωτικό μέσο. Ο προσδιορισμός του ΧΑΟ βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι οργανικές ενώσεις, με ελάχιστες εξαιρέσεις, μπορούν να οξειδωθούν από ισχυρά οξειδωτικά. Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) με θέρμανση και σε ισχυρά όξινες συνθήκες. Ως καταλύτης για την οξείδωση των αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιείται θειϊκός άργυρος ($AgSO_4$). Για την αποφυγή της δέσμευσης των ιόντων αργύρου από χλωριούχα, βρωμιούχα και ιωδιούχα ιόντα, τα οποία συνήθως υπάρχουν στα απόβλητα, γίνεται προσθήκη ιόντων

υδραργύρου με τη μορφή θειϊκού υδραργύρου (HgSO_4), τα οποία συμπλοκοποιούνται με τα ιόντα αλογόνων, οδηγώντας τα σε ίζημα.

Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται γενικά από την εξίσωση (Sawyer and McCarty, 1978):



όπου $c = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$

Ο προσδιορισμός του ΧΑΟ έγινε με τη μέθοδο της κλειστής επαναρροής που περιγράφεται στο “Standard Methods for the examination of water and wastewater” (APHA, 1995) με φωτομέτρηση στα 600 nm. Η μέθοδος βασίζεται στη φωτομέτρηση των ιόντων Cr^{3+} που προκύπτουν από την οξείδωση του οργανικού υλικού (αντίδραση R.22).

5.8.6 Προσδιορισμός ολικού αζώτου κατά Kjeldahl

Η μέθοδος Kjeldahl προσδιορίζει το άζωτο που βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα -3 και έγινε σύμφωνα με τις οδηγίες του “Standard Methods for the examination of water and wastewater” (APHA, 1995). Χρησιμοποιήθηκε συσκευή μικρο-Kjeldahl με φιάλες χωρητικότητας 50 ml δείγματος. Η βασική αρχή του προσδιορισμού είναι η εξής: παρουσία θειϊκού οξέος (H_2SO_4), θειϊκού καλίου (K_2SO_4) και θειϊκού υδραργύρου (HgSO_4) και κάτω από θερμοκρασία βρασμού του θειϊκού οξέος (340°C), το οργανικό άζωτο και η ελεύθερη αμμωνία μετατρέπονται σε αμμωνιακό άλας (NH_4HSO_4), αφού προηγηθεί οξείδωση (χώνευση) του οργανικού υλικού.

Μετά το τέλος της χώνευσης, προστίθεται αντιδραστήριο υδροξειδίου του νατρίου για την ανύψωση της τιμής του pH και αντιδραστήριο θειοθειϊκού νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) για τη διάσπαση των συμπλόκων του υδραργύρου με τα αμμωνιόντα, και ακολουθεί απόσταξη. Η αποσταχθείσα αμμωνία κατακρατείται από διάλυμα βορικού οξέος και δείκτη. Η ποσότητα της προσδιορίζεται εν συνεχεία με τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα θειϊκού οξέος 0.02 N.

5.8.7 Προσδιορισμός αλκαλικότητας

Ως αλκαλικότητα ορίζεται η ικανότητα ενός διαλύματος να εξουδετερώνει οξέα και αντιστοιχεί στο άθροισμα όλων των βασικών ενώσεων σε αυτό. Συνήθως το μεγαλύτερο ποσοστό της αλκαλικότητας ενός αποβλήτου οφείλεται στα ανθρακικά (CO_3^{2-}), όξινα ανθρακικά (HCO_3^-) και στα ιόντα υδροξυλίου (OH^-). Άλλες ενώσεις οι οποίες συνεισφέρουν στην αύξηση της αλκαλικότητας είναι τα βορικά, φωσφορικά και πυριτικά άλατα.

Ο προσδιορισμός της αλκαλικότητας γινόταν με τιτλοδότηση γνωστού όγκου δείγματος με πρότυπο διάλυμα θειϊκού οξέος 0.1 N έως ότου η τιμή του pH να φτάσει στο 4.5, όπως περιγράφεται στο “Standard Methods for the examination of water and wastewater” (APHA, 1995). Η τιμή της αλκαλικότητας εκφρασμένη σε mg CaCO_3/L , δίνεται από την εξίσωση:

$$\text{Αλκαλικότητα} = A \cdot N \cdot 50000 / V \quad (\text{Eq.12})$$

όπου: A = τα mL του θειϊκού οξέος που χρησιμοποιήθηκαν για την τιτλοδότηση

N = η κανονικότητα του θειϊκού οξέος

V = ο όγκος του δείγματος σε mL

5.8.8 Προσδιορισμός υδατανθράκων

Ο προσδιορισμός των υδατανθράκων γινόταν σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται από τον Josefsson (1983). Η μέθοδος περιλαμβάνει αντίδραση των υδατανθράκων με L-τρυπτοφάνη παρουσία βορικού και θειϊκού οξέος για 20 min μέσα σε υδατόλουτρο που βράζει και φωτομέτρηση στα 520 nm. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των υδατανθράκων γίνεται με τη χρήση πρότυπης καμπύλης οπτικής απορρόφησης συναρτήσεως της συγκέντρωσης πρότυπων διαλυμάτων D-γλυκόζης. Έχει αποδειχτεί ότι η τρυπτοφάνη δίνει παράγωγα της ίδιας περίπου έντασης απορρόφησης με διαφορετικούς μονοσακχαρίτες.

5.8.9 Προσδιορισμός γαλακτικού οξέος

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του γαλακτικού οξέος στα προς ανάλυση δείγματα έγινε με τη χρήση ειδικών kit της εταιρείας Megazyme (Megazyme D-/L-Lactic acid assay kits).

5.8.10 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH γινόταν με τη χρήση φορητού πεχαμέτρου HI 8224 της Hanna.

5.8.11 Ανάλυση του μικροβιακού πληθυσμού

Η ανάλυση του μικροβιακού πληθυσμού διεξήχθη στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας του Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), που βρίσκεται στην πόλη Narbonne της Γαλλίας. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στην εργασία Alexandropoulou et al., 2018.

5.9 Λογισμικό Aquasim

Η εφαρμογή των μαθηματικών μοντέλων έγινε με το λογισμικό AQUASIM 2.0 (Reichert, 1998), το οποίο αναπτύχθηκε στην Ελβετία, από το ελβετικό ομοσπονδιακό ινστιτούτο Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG). Η έκδοση AQUASIM 1.0 (Reichert, 1994a), που αναπτύχθηκε την περίοδο 1991-1994, αρχικά σχεδιάστηκε για χρήση μόνο από το EAWAG, αλλά η επέκταση των δυνατοτήτων του προγράμματος (Reichert, 1994b; 1995), κατέστησαν το πρόγραμμα διαθέσιμο για το κοινό.

Το AQUASIM είναι ένα πρόγραμμα ιδανικό για την προσομοίωση υδατικών συστημάτων. Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έγινε είτε με προσομοίωση (simulation) είτε με τον υπολογισμό παραμέτρων (parameter estimation).

Η προσομοίωση περιλάμβανε τη σύγκριση των υπολογιζόμενων από το μοντέλο αποτελεσμάτων με τα πειραματικά μετρούμενα δεδομένα. Η εκτέλεση μιας προσομοίωσης ήταν ισοδύναμη με την αριθμητική ολοκλήρωση ενός συστήματος κανονικών και μερικών διαφορικών εξισώσεων με το χρόνο που ταυτόχρονα επέλυε και τις εμπλεκόμενες αλγεβρικές εξισώσεις. Η ύπαρξη συστηματικής απόκλισης ανάμεσα στις προβλέψεις του μοντέλου και στα πειραματικά σημεία πιθανό να σήμαινε ότι η συγκεκριμένη θεώρηση επιδεχόταν αρκετές διορθώσεις.

Με υπολογισμό των παραμέτρων γινόταν χρήση των πειραματικών δεδομένων προκειμένου να υπολογιστούν κάποιες παράμετροι που περιέχονταν στη δομή του μοντέλου. Ήταν απαραίτητη σε περιπτώσεις όπου τα δεδομένα του πειράματος ήταν σημαντικά, ώστε να καθορίζουν τις τιμές των παραμέτρων αυτών, οι οποίες δεν περιγράφονταν ικανοποιητικά από τις αντίστοιχες του μοντέλου.

Κατά τον υπολογισμό των παραμέτρων, οι παράμετροι του μοντέλου υπολογίζονταν με τη χρήση του AQUASIM, μέσω της ελαχιστοποίησης του αθροίσματος των τετραγώνων των αποκλίσεων ανάμεσα στα πειραματικά μετρούμενα και τα υπολογιζόμενα από το μοντέλο, δεδομένα, σύμφωνα με τη σχέση:

$$x^2(p) = \sum_{v=1}^n \left(\frac{y_{meas,v} - y_v(p)}{\sigma_{meas,v}} \right)^2 \quad (\text{Eq.13})$$

όπου $y_{\text{meas},v}$: η νιοστή μέτρηση, $\sigma_{\text{meas},v}$: η τυπική απόκλιση, $y_v(p)$: η υπολογιζόμενη από το μοντέλο τιμή της παραμέτρου σύμφωνα με την νιοστή μέτρηση, $p=(p_1, \dots, p_m)$ οι παράμετροι του μοντέλου και n : ο αριθμός των πειραματικών σημείων. Η ελαχιστοποίηση του αθροίσματος της εξίσωσης Eq.13 γινόταν και με τους δύο διαθέσιμους αριθμητικούς αλγόριθμους: αρχικά με τον αλγόριθμο simplex (Nelder and Mead, 1965) και ακολούθως με τον αλγόριθμο secant (Ralston and Jennrich, 1978). Η μέθοδος simplex είχε το πλεονέκτημα ότι μπορούσε να εφαρμοστεί ακόμα και στην περίπτωση όπου οι αρχικές τιμές των παραμέτρων ήταν πολύ μακριά από αυτές που οδηγούσαν στην ελαχιστοποίηση του χ^2 , δηλαδή όταν οι αρχικές τιμές απείχαν πολύ από τις λύσεις. Αντίθετα, η μέθοδος secant είχε πρόβλημα με τις μη ακριβείς αρχικές τιμές αλλά οδηγούσε πιο γρήγορα και πιο κοντά σε ένα καλά καθορισμένο ελάχιστο, δηλαδή σε μία βέλτιστη λύση.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 5

- Alexandropoulou, M., Antonopoulou, G., Trably, E., Carrere, H., Lyberatos, G.: Continuous biohydrogen production from a food industry waste: Influence of operational parameters and microbial community analysis. *J. Clean. Prod.* 2018; 174: 1054-1063
- Antonopoulou, G., Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Angelopoulos, K., Lyberatos, G.: Biofuels generation from sweet sorghum: Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass. *Bioresour. Technol.* 2008; 99(1): 110-119
- APHA, AWWA, WPCF. In: Franson. M.A. (Ed.), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC. 1995
- Hussy, I., Hawkes, F.R., Dinsdale, R., Hawkes, D.L.: Continuous fermentative hydrogen production from wheat starch co-product by mixed microflora. *Biotechnol. Bioeng.* 2000; 84: 619–626
- Joseffson, B.: Rapid spectrophotometric determination of total carbohydrates. In: *Methods of seawater analysis*. In: K. Grasshoff, M. Ehrhardt, K. Kremling (ed). Verlag Chemie GmbH. 1983; 340-342
- Lay, J.J.: Biohydrogen generation by mesophilic anaerobic fermentation of microcrystalline cellulose. *Biotechnol. Bioeng.* 2001; 74: 280–287
- Nelder, J., Mead, R.: A simplex method for function minimization. *Computer Journal* 1965; 7: 308-313
- Owens, J.M., Chynoweth, D.P.: Biochemical methane potential of municipal solid waste (MSW) components. *Wat. Sci. Technol.* 1993; 27: 1-14
- Ralston, M., Jennrich, R.: DUD- a derivative- free algorithm for nonlinear least squares. *Technometrics* 1978; 20(1): 7-14
- Reichert, P.: *AQUASIM 2.0-User Manual*. Technical report, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Dübendorf, Switzerland 1998
- Reichert, P.: *AQUASIM-A tool for simulation and data analysis of aquatic systems*. *Wat. Sci. Tech.* 1994b; 30(2): 21-30
- Reichert, P.: Concepts underlying a computer program for the identification and simulation of aquatic systems. *Schriftenreihe der EAWAG 7*, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Dübendorf, Switzerland 1994a
- Reichert, P.: Design techniques of a computer program for the identification of processes and the simulation of water quality in aquatic systems. *Environmental Software* 1995; 10(3): 199-210
- Sawyer, C.N., McCarty, P.L.: *Chemical Oxygen Demand*. In: *Chemistry for Environmental Engineering*. McGraw-Hill 1978; 503-513
- Ueno, Y., Otsuka, S., Morimoto, M.: Hydrogen production from industrial wastewater by anaerobic microflora in chemostat culture. *J. Ferment. Bioeng.* 1996; 82: 194-197

Κεφάλαιο 6 – Αποτελέσματα της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου

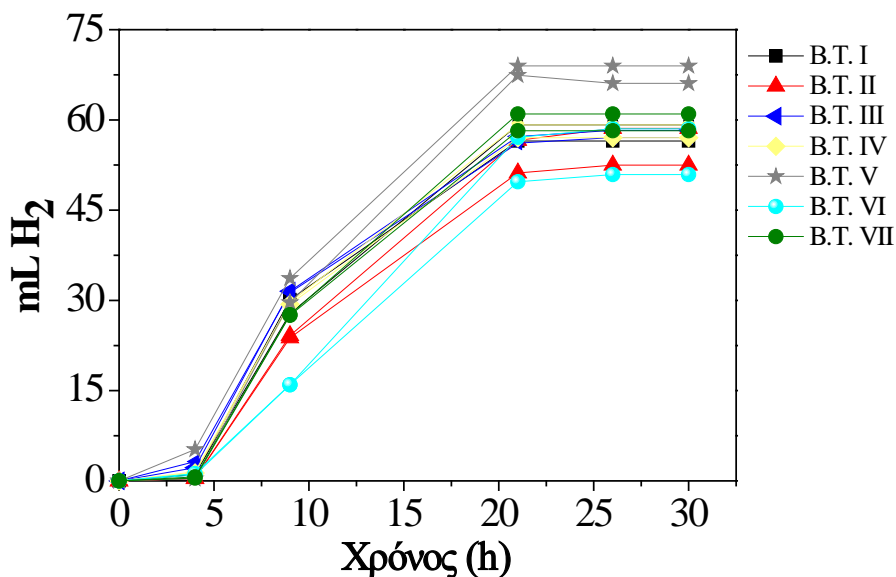
Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου από τα στερεά απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Αρχικά, διεξήχθησαν προκαταρκτικά πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου για την εύρεση του δυναμικού παραγωγής υδρογόνου από τα συγκεκριμένα απόβλητα αλλά και για την εύρεση των βέλτιστων πειραματικών συνθηκών.

Στη συνέχεια, διεξήχθησαν συνεχή πειράματα σε τρία είδη βιοαντιδραστήρων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης (CSTR) αλλά και αντιδραστήρας άντλησης – πλήρωσης (Draw – Fill reactor) οι οποίοι τροφοδοτήθηκαν με το μίγμα των επτά Β.Τ. και με την ίδια συγκέντρωση υποστρώματος. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε και αντιδραστήρας τύπου ανοδικής ροής με πληρωτικό υλικό (UpFlow Column Reactor), ο οποίος όμως, λειτούργησε με το διαλυτό μέρος του ομογενοποιημένου μίγματος των επτά Β.Τ., το οποίο προέκυψε μετά από εκχύλιση.

6.1 Πειράματα παραγωγής υδρογόνου σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου

6.1.1 Πειράματα παραγωγής υδρογόνου από τις επτά στερεές Β.Τ. ξεχωριστά

Τα συγκεκριμένα πειράματα, διεξήχθησαν με αρχική συγκέντρωση ολικών υδατανθράκων ίση με 5 g/L, ενώ διήρκεσαν περίπου 30 ώρες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όλες οι στερεές Β.Τ. αποτελούν υποσχόμενα υποστρώματα για τη διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου. Από το διάγραμμα 6.1 γίνεται φανερό ότι όλες οι Β.Τ. οδήγησαν σε παρόμοια παραγωγή υδρογόνου και συγκεκριμένα το δυναμικό τους κυμάνθηκε από 173.3 – 205.2 L H₂/kg υποστρώματος. Τα αποτελέσματα αυτά, είναι σε συμφωνία με αυτά των Alexandroulou et al. (2017), οι οποίοι μελέτησαν τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από απόβλητα κουζίνας σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Στην περίπτωση αυτή, η απόδοση του υδρογόνου ήταν ίση με 115.46 ± 1.45 L H₂/kg υποστρώματος.

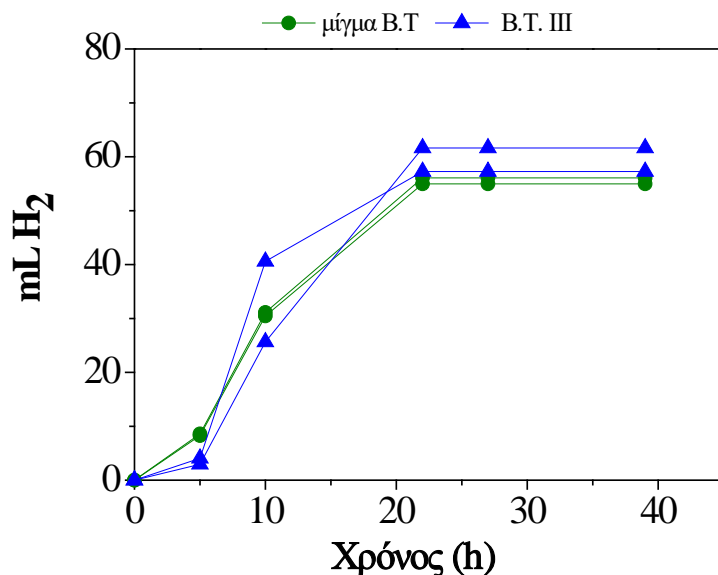


Διάγραμμα 6.1. Παραγωγή υδρογόνου από τις επτά Β.Τ. έναντι του χρόνου.

6.1.2 Πείραμα παραγωγής υδρογόνου από το μίγμα τριών Β.Τ

Στο επόμενο πείραμα που διεξήχθη, εξετάστηκε η παραγωγή υδρογόνου από ένα μίγμα των Β.Τ., με σκοπό το χειρισμό και την επεξεργασία τους ως ένα ενιαίο μίγμα στερεών αποβλήτων. Για το μίγμα αυτό, επιλέχθηκαν τυχαία τρεις Β.Τ. (οι Β.Τ. III, IV και V) και αναμίχθηκαν σε τέτοιες αναλογίες έτσι ώστε η αρχική συγκέντρωση των ολικών υδατανθράκων στο μίγμα να είναι 5 g/L. Στην ίδια συγκέντρωση υδατανθράκων χρησιμοποιήθηκε μεμονωμένα και η Β.Τ. III με σκοπό να γίνει σύγκριση του παραγόμενου υδρογόνου από το μίγμα και το μεμονωμένο υπόστρωμα. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 6.2, το μίγμα των τριών στερεών

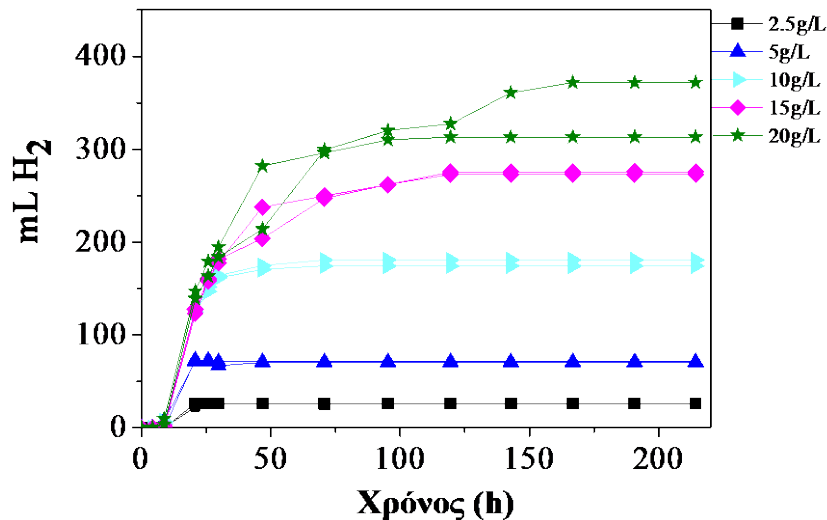
υποστρωμάτων οδήγησε σε παρόμοια παραγωγή υδρογόνου με το μεμονωμένο υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, το μίγμα των τριών στερεών Β.Τ. οδήγησε σε παραγωγή 170.4 ± 2.5 L H₂/kg υποστρώματος, ενώ η Β.Τ. ΙΙΙ σε παραγωγή 180.6 ± 2.9 L H₂/kg υποστρώματος. Τα αποτελέσματα από το πείραμα αυτό οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι όλες οι Β.Τ. μπορούν να αντιμετωπιστούν ως ένα ενιαίο ρεύμα αποβλήτων.



Διάγραμμα 6.2. Παραγωγή υδρογόνου από το μίγμα των τριών Β.Τ. (Β.Τ ΙΙΙ, ΙV και V) αλλά και από τη μια από τις τρεις μεμονωμένα (Β.Τ ΙΙΙ).

6.1.3 Πείραμα παραγωγής υδρογόνου από το μίγμα των επτά Β.Τ. σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις υδατανθράκων

Είναι κοινά αποδεκτό, ότι ένας από τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου είναι η συγκέντρωση των υδατανθράκων. Για το λόγο αυτό, στο παρόν πείραμα μελετήθηκε η παραγωγή του υδρογόνου από το μίγμα των επτά Β.Τ. σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις υδατανθράκων (2.5, 5, 10, 15 και 20 g/L). Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 6.3, η ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου αυξήθηκε με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των υδατανθράκων.



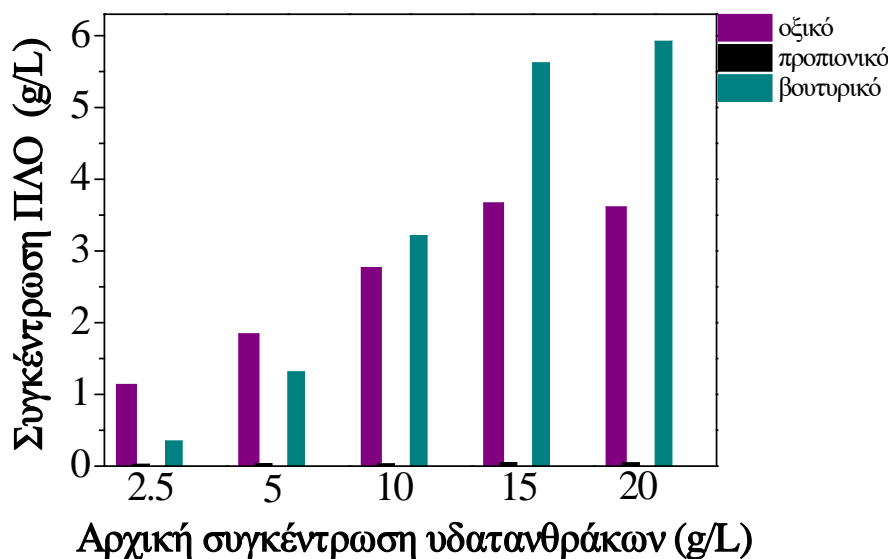
Διάγραμμα 6.3. Παραγωγή υδρογόνου από το μίγμα των επτά Β.Τ. σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις υδατανθράκων.

Οι στοιχειομετρικές αποδόσεις σε υδρογόνο που προέκυψαν από το πείραμα αυτό, παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1. Είναι φανερό ότι η μεγαλύτερη απόδοση σε υδρογόνο παρατηρήθηκε για συγκέντρωση υδατανθράκων ίση με 15 g/L. Για ακόμα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υδατανθράκων (20 g/L) η απόδοση σε υδρογόνο μειώθηκε ελαφρώς, αν και λαμβάνοντας υπόψη το στατιστικό σφάλμα των δυο επαναλήψεων, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η διαφορά της απόδοσης των δυο τελευταίων συγκεντρώσεων είναι πολύ μικρή, με αποτέλεσμα και οι δυο συγκεντρώσεις να θεωρούνται κατάλληλες για την αποδοτικότερη παραγωγή υδρογόνου. Όπως προκύπτει από τον πίνακα 6.1, οι στοιχειομετρικές αποδόσεις που επετεύχθησαν για αρχικές συγκεντρώσεις υδατανθράκων ίσες με 10 και 15 g/L ήταν αρκετά υψηλές (2.71 ± 0.04 και 2.77 ± 0.03 mol H₂/mol γλυκόζης αντίστοιχα). Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Chang et al. (2011), οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης των υδατανθράκων στη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου με υπόστρωμα γλυκόζη. Η μέγιστη στοιχειομετρική απόδοση που καταγράφηκε στην περίπτωση αυτή, ήταν ίση με 1.78 mol H₂/mol γλυκόζης για αρχική συγκέντρωση υδατανθράκων ίση με 15 g/L.

Πίνακας 6.1. Αποδόσεις υδρογόνου του μίγματος των επτά Β.Τ. σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υδατανθράκων.

Συγκέντρωση υδατανθράκων (g/L)	Απόδοση H ₂ (LH ₂ /kg υποστρώματος)	Απόδοση H ₂ (mol H ₂ /mol καταναλισκόμενης γλυκόζης)
2.5	154.2 ± 0.4	1.72 ± 0.01
5.0	198.3 ± 1.1	2.19 ± 0.01
10.0	248.8 ± 6.3	2.71 ± 0.04
15.0	259.4 ± 3.1	2.77 ± 0.03
20.0	241.2 ± 27.0	2.58 ± 0.31

Είναι γνωστό ότι κατά τη διάρκεια της ζύμωσης των σακχάρων μαζί με το υδρογόνο παράγονται μεταβολικά προϊόντα όπως είναι τα ΠΛΟ, το γαλακτικό οξύ και η αιθανόλη. Στο διάγραμμα 6.4 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των κυριότερων μεταβολικών προϊόντων που παρήχθησαν μαζί με το υδρογόνο από το μίγμα των αποβλήτων, στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις υδατανθράκων.



Διάγραμμα 6.4. Παραγωγή ΠΛΟ από το μίγμα των επτά στερεών αποβλήτων σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις υδατανθράκων.

Τα κυριότερα μεταβολικά προϊόντα ήταν το οξικό οξύ και το βουτυρικό οξύ, ενώ προπιονικό οξύ εμφανίστηκε σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Είναι προφανές ότι σε μικρές συγκεντρώσεις υδατανθράκων (2.5-5 g/L) το οξικό οξύ ήταν το κυρίαρχο μεταβολικό προϊόν ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (10-20 g/L) το κύριο μεταβολικό προϊόν ήταν το βουτυρικό οξύ. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Giordano et al. (2011), οι οποίοι βρήκαν ότι τα κυρίαρχα μεταβολικά προϊόντα κατά τη μικτή ζύμωση τροφικών αποβλήτων ήταν το οξικό και το βουτυρικό οξύ. Η μεταβολή αυτή στην κατανομή των μεταβολικών προϊόντων πιθανόν να οφείλεται είτε στην αλλαγή των μεταβολικών μονοπατιών που ακολουθούν οι μικροοργανισμοί σε διαφορετικές αρχικές συνθήκες ή στην αλλαγή της σύστασης του μικροβιακού πληθυσμού κάτω από διαφορετικές αρχικές συνθήκες. Η μικτή ζύμωση οξέων με το βουτυρικό οξύ, να είναι το κυρίαρχο μεταβολικό προϊόν και το οξικό οξύ να ακολουθεί σε μικρότερες συγκεντρώσεις συνεπάγεται την ύπαρξη βακτηρίων του γένους *Clostridium* στο μικτό μικροβιακό πληθυσμό (Antonopoulou et al., 2008).

Με βάση τις αντιδράσεις παραγωγής οξικού, βουτυρικού και προπιονικού οξέος (αντιδράσεις R.13, R.14 και R.16) προκύπτει ότι για κάθε mol οξικού και βουτυρικού οξέος παράγονται 2 mol υδρογόνου και για κάθε mol προπιονικού οξέος καταναλώνεται 1 mol υδρογόνου. Το θεωρητικά υπολογιζόμενο υδρογόνο, ισούται με το άθροισμα των mol υδρογόνου που προέρχονται από την παραγωγή οξικού και βουτυρικού οξέος μείον τα mol υδρογόνου που καταναλώνονται για την παραγωγή του προπιονικού οξέος. Με βάση τη σχέση αυτή, υπολογίζονται τα θεωρητικά mol του υδρογόνου, τα οποία και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 6.2).

Πίνακας 6.2. Μετρούμενο και θεωρητικά υπολογιζόμενο υδρογόνο που προκύπτει από το μίγμα των επτά στερεών Β.Τ. σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υδατανθράκων.

Συγκέντρωση υδατανθράκων (g/L)	Υδρογόνο μετρούμενο (mmol)	Υδρογόνο θεωρητικά υπολογιζόμενο (mmol)
2.5	1.07 ± 0.00	2.27 ± 2.26
5.0	2.90 ± 0.01	4.54 ± 0.36
10.0	7.27 ± 0.58	8.24 ± 0.56
15.0	11.22 ± 0.07	12.46 ± 0.38
20.0	14.00 ± 1.70	12.72 ± 0.47

Είναι φανερό ότι το μετρούμενο υδρογόνο είναι μικρότερο από το θεωρητικά υπολογιζόμενο, στις χαμηλές κυρίως συγκεντρώσεις υδατανθράκων. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται σε δυο επιπλέον αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της διεργασίας (αντιδράσεις R.20 και R.21). Με βάση τις αντιδράσεις αυτές προκύπτει ότι μπορεί να παραχθεί οξικό οξύ με παράλληλη κατανάλωση υδρογόνου καθώς επίσης και ότι μπορεί να παραχθεί οξικό οξύ από τη γλυκόζη χωρίς την ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου. Αποτέλεσμα αυτού, αποτελεί το γεγονός ότι ο υπολογισμός του υδρογόνου με βάση το οξικό οξύ μπορεί να

είναι εσφαλμένος και μάλιστα με αυτόν τον τρόπο να υπερτιμάται η τιμή του θεωρητικά υπολογιζόμενου υδρογόνου. Σε παρόμοια αποτελέσματα οδηγήθηκαν οι Antonopoulou et al. (2008) υπολογίζοντας το υδρογόνο που αναμενόταν με βάση την παραγωγή των μεταβολικών προϊόντων, όταν εκχύλισμα γλυκού σόργου χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή υδρογόνου από την ενδογενή μικτή μικροβιακή καλλιέργεια σε έναν αντιδραστήρα τύπου CSTR. Σε μεγάλες βέβαια συγκεντρώσεις, λαμβάνοντας υπόψη και τις αποκλίσεις των πειραματικών μετρήσεων, οι τιμές του μετρούμενου υδρογόνου συμφωνούν με τις τιμές του θεωρητικά υπολογιζόμενου.

Προκειμένου να ελεγχθεί εάν προσδιορίστηκαν όλα τα μεταβολικά προϊόντα της ζύμωσης, υπολογίστηκε το θεωρητικά υπολογιζόμενο ΧΑΟ και συγκρίθηκε με την αντίστοιχη τιμή του πειραματικά μετρούμενου. Το θεωρητικά υπολογιζόμενο ΧΑΟ προκύπτει από το άθροισμα του ΧΑΟ που απαιτείται για την οξείδωση των ΠΛΟ (οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, ισο-βουτυρικό, βαλερικό και ισο-βαλερικό) και των διαλυτών υδατανθράκων (σε ισοδύναμα γλυκόζης). Οι τιμές του μετρούμενου και του θεωρητικά υπολογιζόμενου ΧΑΟ συνοψίζονται στον πίνακα 6.3.

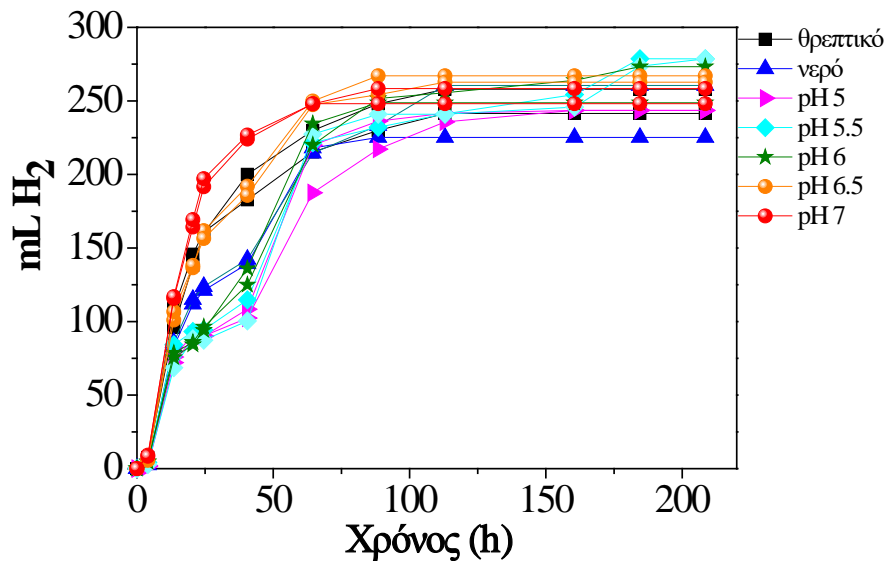
Πίνακας 6.3. Μετρούμενο και θεωρητικά υπολογιζόμενο ΧΑΟ του μίγματος των επτά Β.Τ. στο πείραμα παραγωγής υδρογόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις υδατανθράκων.

Συγκέντρωση υδατανθράκων (g/L)	ΧΑΟ μετρούμενο (g/L)	ΧΑΟ θεωρητικά υπολογιζόμενο (g/L)
2.5	3.95 ± 0.04	2.05 ± 0.23
5.0	6.51 ± 0.15	4.67 ± 0.26
10.0	11.36 ± 0.13	9.16 ± 0.41
15.0	16.45 ± 0.55	14.63 ± 0.32
20.0	21.38 ± 0.17	15.50 ± 0.91

Όπως παρατηρείται από τον παραπάνω πίνακα, το θεωρητικά υπολογιζόμενο ΧΑΟ είναι μικρότερο από το μετρούμενο, γεγονός που οφείλεται στην παραγωγή επιπλέον μεταβολικών προϊόντων, όπως είναι π.χ. το γαλακτικό οξύ και η αιθανόλη τα οποία όμως δεν προσδιορίστηκαν.

6.1.4 Παραγωγή υδρογόνου από το μίγμα των επτά Β.Τ. σε διαφορετικές τιμές του pH

Στο πείραμα αυτό, μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής τιμής του pH στην παραγωγή υδρογόνου από το μίγμα των επτά Β.Τ. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα του προηγούμενου πειράματος, η αρχική συγκέντρωση υδατανθράκων επιλέχθηκε να είναι ίση με 15 g/L καθώς σε αυτή τη συγκέντρωση παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη απόδοση σε υδρογόνο. Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος, πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του αρχικού pH από 5 έως 7, προσθέτοντας είτε οξύ (HCl 6N) είτε βάση (NaOH 6N). Ως τυφλό δείγμα επιλέχθηκε δείγμα χωρίς ρύθμιση του pH (μόνο με το θρεπτικό διάλυμα που περιέχει το ρυθμιστικό) αλλά και δείγμα όπου δεν προστέθηκε καθόλου θρεπτικό διάλυμα αλλά αντικαταστάθηκε με νερό. Στο διάγραμμα 6.5 παρουσιάζεται η ποσότητα του υδρογόνου που παρήχθη για διαφορετικές αρχικές τιμές του pH αλλά και από το δείγμα με νερό. Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα, σε όλες τις διαφορετικές τιμές pH επετεύχθη παραγωγή υδρογόνου.



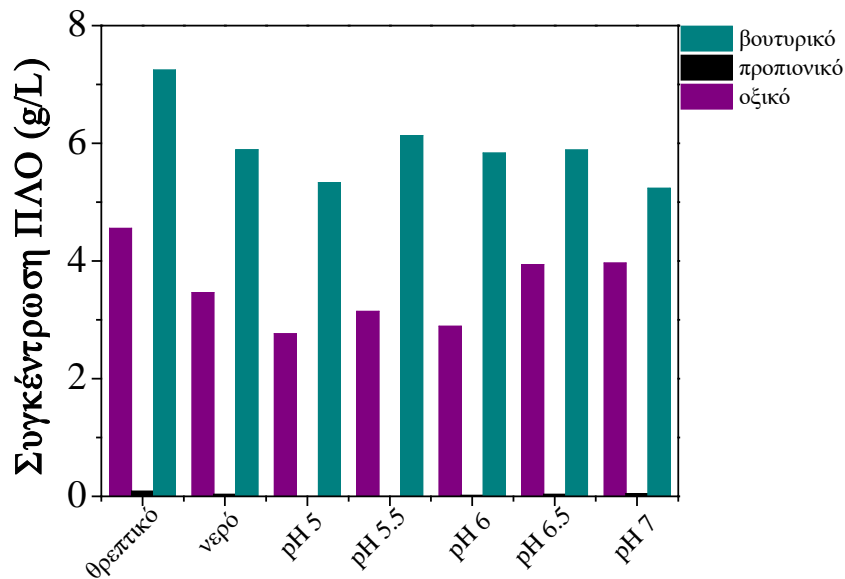
Διάγραμμα 6.5. Παραγωγή υδρογόνου από το μίγμα των επτά Β.Τ. συγκέντρωσης υδατανθράκων 15 g/L σε διαφορετικές αρχικές τιμές pH.

Οι αποδόσεις σε υδρογόνο των πειραμάτων αυτών συνοψίζονται στον πίνακα 6.4. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, παρατηρείται ότι οι διαφορετικές αρχικές τιμές του pH αλλά και η αντικατάσταση του θρεπτικού μέσου με νερό, δίνουν παρόμοια απόδοση σε υδρογόνο, με βέλτιστη απόδοση αυτή που προκύπτει σε αρχική τιμή pH ίση με 5.5. Αρκετές μελέτες αναφέρουν ότι η βέλτιστη απόδοση σε υδρογόνο, λαμβάνει χώρα για τιμές pH μεταξύ 5 και 6 (Yasin et al., 2013; Sivagurunathan et al., 2016). Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.4, το pH στο τέλος των πειραμάτων μειώθηκε, ενώ κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 4 και 4.5. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα βιβλιογραφικά δεδομένα, καθώς αρκετές μελέτες υποστηρίζουν ότι

το τελικό pH κατά την αναερόβια παραγωγή του υδρογόνου είναι κοντά στο 4.0 - 4.8 ανεξαρτήτως της αρχικής τιμής του pH (Liu and Shen, 2004; Morimoto et al., 2004). Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το ότι η διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου συνοδεύεται από την παραγωγή ΠΛΟ. Αξίζει να σημειωθεί επίσης, ότι οι αποδόσεις σε υδρογόνο είναι αρκετά υψηλές, γεγονός που συμφωνεί και με τις συγκεντρώσεις των παραγόμενων μεταβολικών προϊόντων. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 6.6, κατά τη διάρκεια της διεργασίας παρήχθησαν βουτυρικό οξύ και οξικό οξύ που ευνοούν την παραγωγή υδρογόνου, ενώ το προπιονικό οξύ που συνδέεται με την κατανάλωση υδρογόνου, βρισκόταν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

Πίνακας 6.4. Απόδοση υδρογόνου του μίγματος των επτά Β.Τ. συγκέντρωσης 15 g/L σε διαφορετικές αρχικές τιμές του pH.

Αρχικό pH	Απόδοση H ₂ (LH ₂ /kg υποστρώματος)	Απόδοση H ₂ (mol H ₂ /mol καταναλισκόμενης γλυκόζης)	Τελικό pH
Θρεπτικό	240.8 ± 6.5	2.59 ± 0.09	4.58 ± 0.00
Νερό	223.2 ± 3.1	2.60 ± 0.07	4.21 ± 0.00
5.0	227.5 ± 0.1	2.83 ± 0.18	3.95 ± 0.07
5.5	260.1 ± 0.0	2.88 ± 0.08	3.98 ± 0.01
6.0	243.7 ± 16.3	2.65 ± 0.21	4.23 ± 0.04
6.5	247.2 ± 2.9	2.66 ± 0.03	4.44 ± 0.00
7.0	236.5 ± 6.9	2.59 ± 0.08	4.50 ± 0.00



Διάγραμμα 6.6. Συγκέντρωση ΠΛΟ κατά την παραγωγή υδρογόνου από το μίγμα των επτά Β.Τ. σε διαφορετικές αρχικές τιμές του pH.

Σύμφωνα με το διάγραμμα 6.6, σε όλα τα πειράματα το κυρίαρχο μεταβολικό προϊόν ήταν το βουτυρικό οξύ, ανεξάρτητα από το αρχικό pH. Η αναλογία βουτυρικού προς οξικό είναι παρόμοια σε όλες τις περιπτώσεις, εκτός από τις τιμές pH 6.5 και 7 όπου η αναλογία μειώνεται αρκετά. Το γεγονός αυτό έχει επιβεβαιωθεί και από παλαιότερες μελέτες καθώς όπως έχει αναφερθεί, περισσότερο βουτυρικό οξύ παράγεται σε τιμές του pH μεταξύ 4 έως 6 (Kardan and Kargi, 2006), ενώ παρόμοιες ποσότητες οξικού και βουτυρικού οξέος παράγονται σε pH= 6.5 -7 (Fang and Liu, 2002).

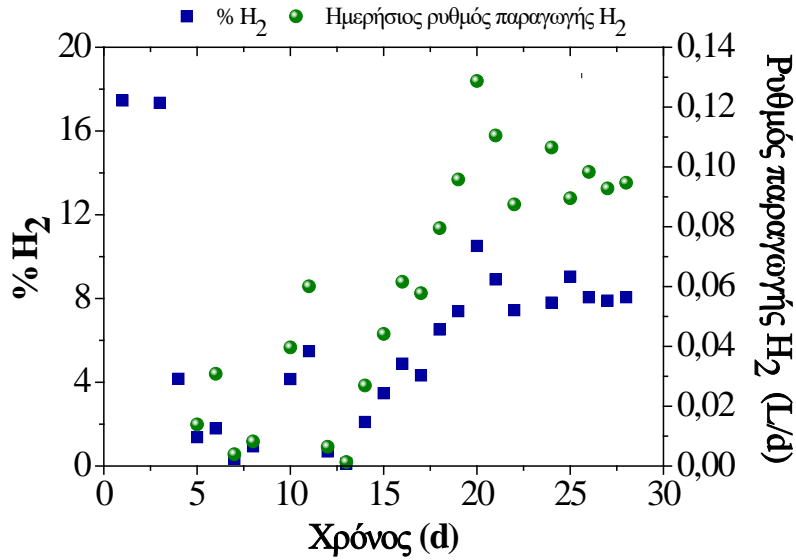
6.2 Συνεχή πειράματα παραγωγής υδρογόνου

6.2.1 Συνεχής παραγωγή υδρογόνου σε αντιδραστήρα τύπου άντλησης – πλήρωσης (Draw- Fill Reactor)

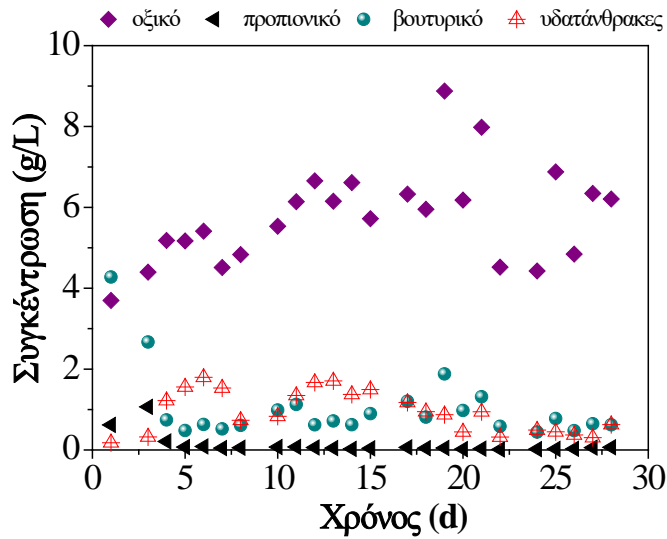
Από το διάγραμμα 6.7, στο οποίο παρουσιάζονται η ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου σε υδρογόνο και ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου σε συνάρτηση με το χρόνο, γίνεται αντιληπτό ότι η παραγωγή του υδρογόνου στο πείραμα αυτό ήταν αρκετά χαμηλή. Συγκεκριμένα, τις πρώτες 20 ημέρες οι περισσότερες μετρούμενες παράμετροι του αντιδραστήρα παρουσίασαν διακυμάνσεις, όμως από την 21^η ημέρα και έπειτα οι διακυμάνσεις αυτές μειώθηκαν σημαντικά. Για το λόγο αυτό, η περίοδος λειτουργίας από την 21^η ημέρα και μετά, χαρακτηρίστηκε ως μόνιμη κατάσταση. Έτσι, στη μόνιμη κατάσταση, ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου ήταν ίσος με $0.12 \pm 0.01 \text{ L/L}_{\text{αντιδραστήρα}}/\text{d}$. Ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου που βρέθηκε στην παρούσα εργασία είναι αρκετά μικρότερος από τον αντίστοιχο που επετεύχθη από τους Lee et al. (2010), ο οποίος μελέτησαν τη παραγωγή υδρογόνου σε έναν αντιδραστήρα CSTR, ο οποίος όμως λειτουργούσε ασυνεχώς με απόβλητα τα οποία προέρχονταν από οικιακές κουζίνες. Ειδικότερα, ο ρυθμός παραγωγής που καταγράφηκε στην εργασία αυτή ήταν ίσος με $1.0 \text{ L/L}_{\text{αντιδραστήρα}}/\text{d}$.

Η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου παρουσίασε αρκετές διακυμάνσεις στην αρχή της λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στον εγκλιματισμό της μικτής μικροβιακής καλλιέργειας. Από την 21^η ημέρα και έπειτα, η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου σε υδρογόνο σταθεροποιήθηκε στο $8.17 \pm 0.6 \%$, ποσοστό το οποίο θεωρείται αρκετά χαμηλό για τη διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου από ένα πλούσιο σε υδατάνθρακες υπόστρωμα, όπως είναι το μίγμα των Β.Τ.

Στο διάγραμμα 6.8, παρουσιάζεται η κατανομή των κυριότερων μεταβολικών προϊόντων και των μη καταναλισκόμενων υδατανθράκων στη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα άντλησης - πλήρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο, ενώ στον πίνακα 6.5 είναι συγκεντρωμένα τα κυριότερα χαρακτηριστικά, οι ρυθμοί και οι αποδόσεις του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της μόνιμης κατάστασης.



Διάγραμμα 6.7. Η ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου σε υδρογόνο και ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα άντλησης - πλήρωσης.



Διάγραμμα 6.8. Η κατανομή των κυριότερων μεταβολικών προϊόντων και των μη καταναλισκόμενων υδατανθράκων στη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα άντλησης-πλήρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο.

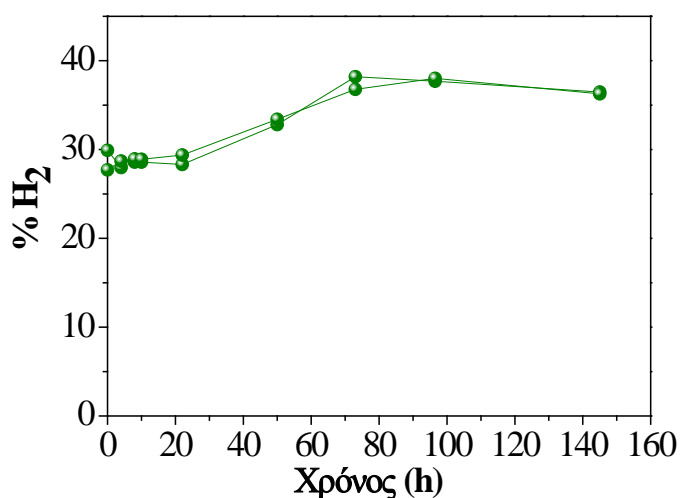
Η συγκέντρωση των διαλυτών, μη καταναλισκόμενων, υδατανθράκων μέσα στον αντιδραστήρα παρουσίασε διακύμανση στην αρχή της λειτουργίας του, αλλά κατά τη διάρκεια της μόνιμης κατάστασης η τιμή τους ήταν σταθερή και διατηρήθηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα, γεγονός που υποδεικνύει την σχεδόν πλήρη κατανάλωσή τους, και το ότι ο αντιδραστήρας δεν ήταν κινητικά περιορισμένος.

Πίνακας 6.5. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά, ρυθμοί και αποδόσεις του οξεογόνου αντιδραστήρα άντλησης-πλήρωσης στη μόνιμη κατάσταση.

Χαρακτηριστικό	Τιμή
pH	4.5 ± 0.0
ΟΑΣ (g/L)	4.9 ± 0.1
ΠΑΣ (g/L)	4.4 ± 0.2
Περιεκτικότητα βιοαερίου σε υδρογόνο (%)	8.17 ± 0.6
Οξικό οξύ (g/L)	5.89 ± 1.34
Βουτυρικό οξύ (g/L)	0.70 ± 0.30
Προπιονικό οξύ (g/L)	Δεν ανιχνεύτηκε
Διαλυτό ΧΑΟ μετρούμενο (g/L)	18.84 ± 0.53
Διαλυτό ΧΑΟ θεωρητικό (g/L)	8.43
Ρυθμός παραγωγής βιοαερίου (L/d)	1.19 ± 0.11
Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου (L/d)	0.10 ± 0.01
Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου (L/L _{αντιδραστήρα} / d)	0.12 ± 0.01
Απόδοση σε υδρογόνο (L/kg αποβλήτου)	7.37 ± 0.65
Απόδοση σε υδρογόνο (L/kg ΠΣ αποβλήτου)	7.52 ± 0.67
Απόδοση σε υδρογόνο (L/L _{τροφοδοσίας})	0.16 ± 0.01
Απόδοση σε υδρογόνο (mol/mol καταναλισκόμενων υδατανθράκων)	0.07 ± 0.00

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 6.5, το pH της ζύμωσης ήταν σε όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα σταθερό και ίσο με 4.5, τιμή που συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα (Won and Lau, 2015; Ghimire et al., 2016). Τα κυριότερα μεταβολικά προϊόντα της ζύμωσης, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 6.8 αλλά και από τον πίνακα 6.5, ήταν το οξικό και το βουτυρικό οξύ με το οξικό οξύ να είναι το κυρίαρχο μεταβολικό προϊόν, με πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση από αυτήν του βουτυρικού. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τον πίνακα 6.5, το θεωρητικά υπολογιζόμενο ΧΑΟ είναι μικρότερο από το μετρούμενο, ενώ ο λόγος θεωρητικό/μετρούμενο είναι ίσος με 44.76 %. Το γεγονός αυτό, οφείλεται στην παραγωγή επιπλέον μεταβολικών προϊόντων, όπως είναι π.χ. το γαλακτικό οξύ και η αιθανόλη τα οποία όμως δεν προσδιορίστηκαν.

Ο θεωρητικά υπολογιζόμενος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου με βάση του παραγόμενα μεταβολικά προϊόντα, ήταν κατά πολύ μεγαλύτερος από τον πειραματικά μετρούμενο. Συγκεκριμένα, ο μέσος όρος του θεωρητικά υπολογιζόμενου ρυθμού παραγωγής υδρογόνου για την περίοδο της μόνιμης κατάστασης ήταν ίσος με 173.47 ± 41.46 mmol/d, ενώ ο αντίστοιχος πειραματικά μετρούμενος ήταν ίσος με 3.97 ± 0.35 mmol/d. Μια πιθανή εξήγηση για τη διαφορά αυτή, θα μπορούσε να είναι ότι μια ποσότητα του παραγόμενου οξικού οξέος προήλθε από την αντίδραση κατανάλωσης του υδρογόνου (αντίδραση R.20). Για το λόγο αυτό, κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα διεξήχθη πείραμα υδρογονοκατανάλωσης σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Οι αντιδραστήρες αυτοί, περιείχαν μαγιά προερχόμενη από την απορροή του αντιδραστήρα άντλησης – πλήρωσης, ενώ στην αέρια φάση τους είχε διαβιβαστεί υδρογόνο υψηλής καθαρότητας. Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού, παρουσιάζονται στο διάγραμμα 6.9 και όπως γίνεται αντιληπτό, προέκυψε ότι στον αντιδραστήρα δεν υπήρχαν υδρογονοκαταναλωτές μικροοργανισμοί, καθώς η αρχική συγκέντρωση του υδρογόνου στην αέρια φάση των αντιδραστήρων δε μειώθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος.



Διάγραμμα 6.9. Πείραμα υδρογονοκατανάλωσης από την απορροή του αντιδραστήρα άντλησης-πλήρωσης.

Ένα άλλο πιθανό σενάριο που θα μπορούσε να εξηγήσει τη διαφορά στον θεωρητικά υπολογιζόμενο και τον μετρούμενο ρυθμό παραγωγής του υδρογόνου, είναι μια ποσότητα του παραγόμενου οξικού οξέος να προέρχεται από την κατανάλωση της γλυκόζης χωρίς την ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου (αντίδραση R.21).

Στον πίνακα 6.5 παρουσιάζονται επίσης, οι κυριότεροι ρυθμοί και οι αποδόσεις της μόνιμης κατάστασης του οξεογόνου αντιδραστήρα άντλησης - πλήρωσης. Η απόδοση σε υδρογόνο ήταν ίση με 7.37 ± 0.65 L H₂/kg αποβλήτου. Η απόδοση επίσης του υδρογόνου σε mol/mol καταναλισκόμενων διαλυτών υδατανθράκων σε ισοδύναμα γλυκόζης ήταν ίση με 0.07 ± 0.00 , η οποία είναι αρκετά μικρή σε σχέση με τις αντίστοιχες άλλων εργασιών που μπορούν να βρεθούν

στη βιβλιογραφία. Συγκριτικά, αναφέρεται ότι στην εργασία των Liu et al. (2014), οι οποίοι μελέτησαν τη συνεχή ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από άχυρο ρυζιού σε ΥΧΠ ίσο με 4 h, η απόδοση που καταγράφηκε ήταν ίση με 1.02 mol H₂/mol εξόζης, η οποία αντιστοιχούσε σε 16.32 L H₂/L_{αντιδραστήρα}/d.

Έτσι, παρά τη σταθερή πορεία του αντιδραστήρα, οι αποδόσεις που επετεύχθησαν δεν ήταν ικανοποιητικές με αποτέλεσμα τα υπόλοιπα πειράματα ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου να διεξαχθούν σε διαφορετικούς τύπους αντιδραστήρα αλλά και με διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες.

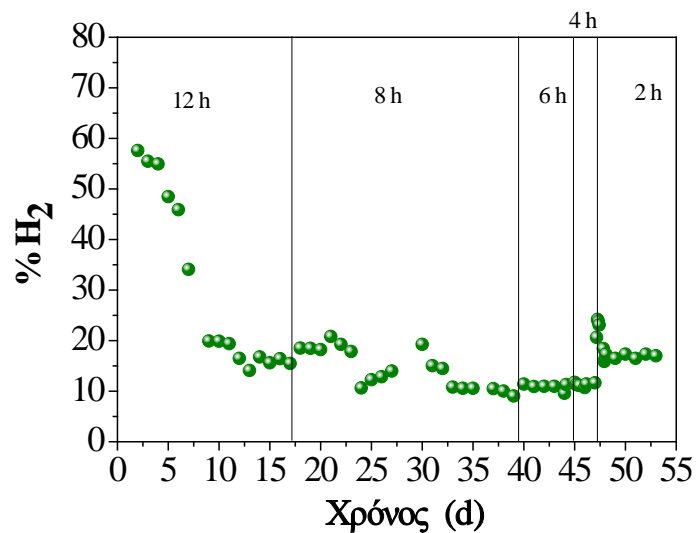
6.2.2 Συνεχής παραγωγή υδρογόνου σε αντιδραστήρα στήλης ανοδικής ροής (UFCR)

Είναι γνωστό ότι ο ΥΧΠ είναι μια πολύ σημαντική λειτουργική παράμετρος, η οποία επηρεάζει το ρυθμό παραγωγής υδρογόνου αλλά και την ευστάθεια ενός οξεογόνου αντιδραστήρα (Antonopoulou et al., 2008; Sivagurunathan et al., 2015). Για το λόγο αυτό, στο παρόν πείραμα, μελετήθηκε η επίδραση του ΥΧΠ στη λειτουργία του αντιδραστήρα ανοδικής ροής. Στον πίνακα 6.6 παρουσιάζονται οι ΡΟΦ που αντιστοιχούν στον κάθε ΥΧΠ που επιβλήθηκε στον αντιδραστήρα.

Πίνακας 6.6. Οι ΡΟΦ που αντιστοιχούν στον κάθε ΥΧΠ που επιβλήθηκε στον αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

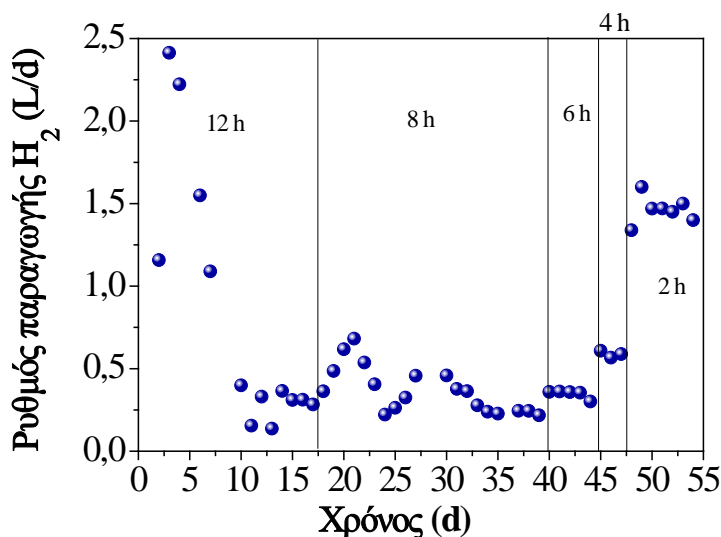
ΥΧΠ (h)	ΡΟΦ (g υδατανθράκων/L _{αντιδραστήρα} /d)	ΡΟΦ (g ΧΑΟ/L _{αντιδραστήρα} /d)
12	33	43.4
8	49.5	65.1
6	66	86.8
4	99	130.2
2	198	360.4

Για κάθε ΥΧΠ που μελετήθηκε, ο αντιδραστήρας έφτασε σε μόνιμη κατάσταση καθώς οι παράμετροι που καταγράφονταν παρουσίασαν χαμηλή διακύμανση (λιγότερο από 10 %). Στα διαγράμματα που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι κυριότερες παράμετροι που ελέγχθηκαν κατά την πειραματική περίοδο (διαγράμματα 6.10 – 6.14).



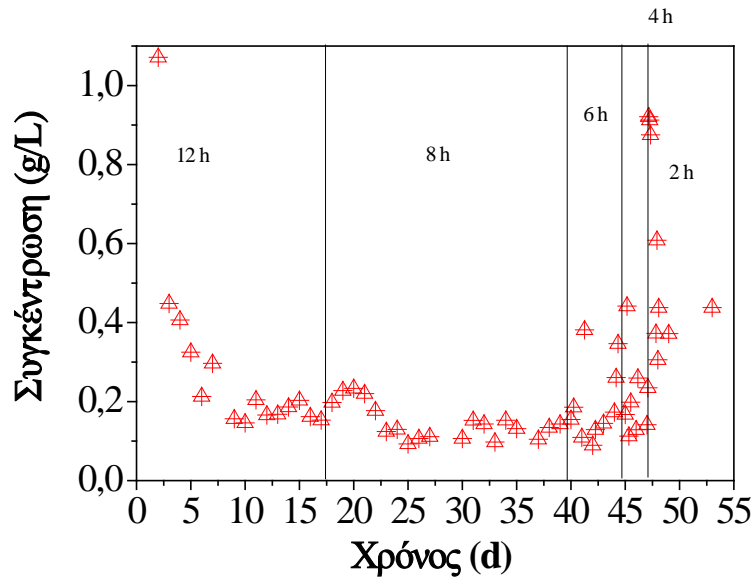
Διάγραμμα 6.10. Η ποσοστιαία σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου σε υδρογόνο στον αντιδραστήρα ανοδικής ροής συναρτήσει του χρόνου.

Το βιοαέριο που παρήχθη αποτελείτο κυρίως από υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ μέσω μετρήσεων που έγιναν βρέθηκε πως δεν περιείχε μεθάνιο, υποδεικνύοντας ότι δεν υπήρξε μεθανογόνα δραστηριότητα στον αντιδραστήρα. Κατά την εκκίνηση του αντιδραστήρα και την επώασή του με την ενδογενή μικροβιακή καλλιέργεια για διάστημα 48 h, η περιεκτικότητα του υδρογόνου στην αέρια φάση ήταν αρκετά υψηλή και περίπου ίση με 57 % (διάγραμμα 6.10). Όμως, κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα με συνεχή τρόπο, η περιεκτικότητα σε υδρογόνο μειώθηκε σταδιακά μέχρι το 16 % όπου και σταθεροποιήθηκε τη 12^η ημέρα για ΥΧΠ ίσο με 12 h. Στη συνέχεια, και για τους επόμενους ΥΧΠ (8, 6 και 4 h), η περιεκτικότητα του υδρογόνου στο παραγόμενο βιοαέριο κυμάνθηκε μεταξύ 10 και 11 %. Τελικά για ΥΧΠ ίσο με 2 h, το υδρογόνο σταθεροποιήθηκε πάλι στο 17 %. Οι τιμές αυτές είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες που επιτεύχθηκαν σε άλλες μελέτες οι οποίες αφορούν τη μεσόφιλη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από τροφικά απόβλητα σε άλλους τύπους βιοαντιδραστήρων. Συγκεκριμένα, οι Castillo – Hernández et al. (2015), οι οποίοι μελέτησαν την παραγωγή υδρογόνου από τροφικά απόβλητα σε αντιδραστήρα CSTR και για ΥΧΠ ίσους με 24, 12 και 8 h, ανέφεραν περιεκτικότητα υδρογόνου στην αέρια φάση ίση με 39 % για τους δυο πρώτους ΥΧΠ (24 και 12 h) και 35 % για τις 8 h. Επίσης, οι Nam et al. (2016), κατέγραψαν περιεκτικότητα υδρογόνου ίση με 50 % όταν μελέτησαν την παραγωγή υδρογόνου μέσω συγχώνευσης τροφικών αποβλήτων και ενεργού ιλύος σε έναν αντιδραστήρα τύπου SBR (Sequencing Batch Reactor) και σε ΥΧΠ ίσο με 72 h.

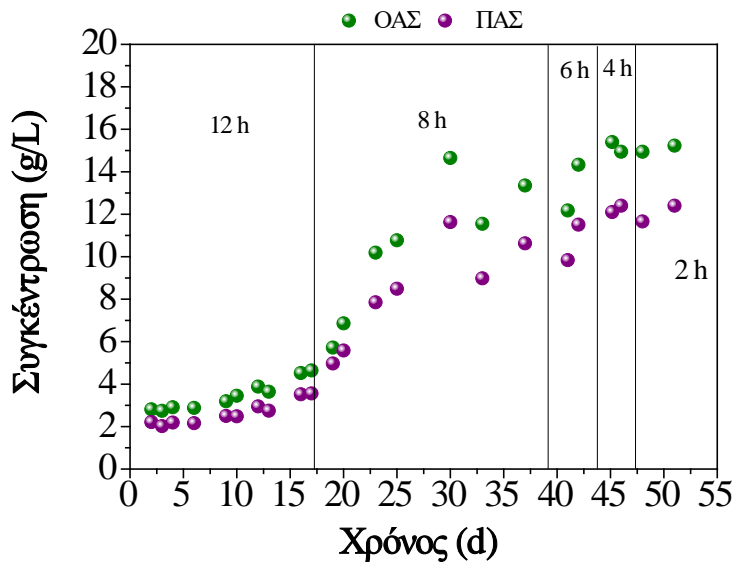


Διάγραμμα 6.11. Ο ημερήσιος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου του αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

Οι ρυθμοί παραγωγής βιοαερίου και υδρογόνου επηρεάστηκαν σημαντικά από τη μείωση του ΥΧΠ. Έτσι, ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου επετεύχθη για ΥΧΠ ίσο με 2 h και αντιστοιχούσε σε $1.47 \pm 0.19 \text{ L H}_2/\text{d}$ (διάγραμμα 6.11), αφού όπως ήταν αναμενόμενο, ο ΡΟΦ ήταν ο υψηλότερος και ίσος με $198 \text{ g υδατανθράκων}/\text{L}_{\text{αντιδραστήρα}}/\text{d}$ ή $260.4 \text{ g XAO}/\text{L}_{\text{αντιδραστήρα}}/\text{d}$ (πίνακας 6.6). Ο μεγαλύτερος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου ήταν $2.94 \pm 0.37 \text{ L H}_2/\text{L}_{\text{αντιδραστήρα}}/\text{d}$ (πίνακας 6.7) και αντιστοιχούσε σε ΥΧΠ ίσο με 2 h. Παρόμοιες αποδόσεις ελήφθησαν από τους Venetsaneas et al. (2009) οι οποίοι μελέτησαν τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από απόβλητο τυροκομείου σε αντιδραστήρα τύπου CSTR, με ενδογενή μικροβιακή καλλιέργεια και σε ΥΧΠ ίσο με 24 h.



Διάγραμμα 6.12. Η συγκέντρωση των διαλυτών, μη καταναλισκόμενων υδατανθράκων συναρτήσει του χρόνου στον υδρογονοπαραγωγό αντιδραστήρα ανοδικής ροής.



Διάγραμμα 6.13. Η συγκέντρωση των ΟΑΣ και των ΠΑΣ συναρτήσει του χρόνου στον υδρογονοπαραγωγό αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα 6.13, τα ΟΑΣ και τα ΠΑΣ είχαν την τάση να συσσωρεύονται στον αντιδραστήρα λόγω των κατασκευαστικών του χαρακτηριστικών, δηλαδή λόγω του ότι ο αντιδραστήρας ήταν πληρωμένος με τον φορέα ακινητοποίησης, που ως σκοπό είχε την αύξηση της βιομάζας μέσα στον αντιδραστήρα, με τη δημιουργία βιοφίλμ.

Στον πίνακα 6.7 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά της κάθε μόνιμης κατάστασης που επετεύχθη σε διαφορετικούς ΥΧΠ στον αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

Πίνακας 6.7. Τα βασικά χαρακτηριστικά, οι ρυθμοί και οι αποδόσεις που καταγράφηκαν κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα ανοδικής ροής σε μόνιμη κατάσταση σε κάθε ΥΧΠ.

ΥΧΠ (h)	12	8	6	4	2
pH	6.23 ± 0.03	6.04 ± 0.10	5.85 ± 0.02	5.76 ± 0.02	5.73 ± 0.02
ΟΑΣ (g/L)	2.55 ± 0.06	12.45 ± 1.27	13.25 ± 1.25	15.17 ± 0.33	15.09 ± 0.21
ΠΑΣ (g/L)	1.76 ± 0.05	9.80 ± 1.16	10.67 ± 1.18	12.25 ± 0.21	12.03 ± 0.52
Ρυθμός παραγωγής βιοαερίου (L/d)	1.98 ± 0.13	2.36 ± 0.15	3.22 ± 0.07	5.17 ± 0.12	8.68 ± 0.80
Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου (L/d)	0.32 ± 0.03	0.24 ± 0.02	0.35 ± 0.03	0.59 ± 0.02	1.47 ± 0.19
Περιεκτικότητα βιοαερίου σε υδρογόνο (%)	16.16 ± 0.57	10.26 ± 0.65	10.77 ± 0.69	11.31 ± 0.32	17.42 ± 0.96
Κατανάλωση υδατανθράκων (%)	100	100	100	100	100
Ρυθμός παραγωγής βιοαερίου (L/L _{αντιδραστήρα} /d)	3.96 ± 0.26	4.72 ± 0.29	6.44 ± 0.15	10.34 ± 0.25	17.35 ± 1.60
Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου (L/L _{αντιδραστήρα} /d)	0.64 ± 0.06	0.43 ± 0.04	0.69 ± 0.05	1.18 ± 0.04	2.94 ± 0.37
Απόδοση σε υδρογόνο (mol H ₂ /mol υδατανθράκων)	0.14 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.11 ± 0.01
Απόδοση σε υδρογόνο (L H ₂ / kg αποβλήτου)	8.01 ± 0.76	4.03 ± 0.34	4.33 ± 0.32	4.90 ± 0.17	6.12 ± 0.77

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.7, το pH της καλλιέργειας παρουσίασε σταδιακή μείωση με τη μείωση του ΥΧΠ από 6.23 ± 0.03 (ΥΧΠ=12 h) σε 5.73 ± 0.02 (ΥΧΠ=2 h). Παρά το γεγονός ότι η βέλτιστη τιμή του pH για τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου είναι μια παράμετρος «αμφιλεγόμενη», με τις τιμές να κυμαίνονται από τις πολύ όξινες έως και βασικές περιοχές, το εύρος των τιμών που αναφέρονται πιο συχνά είναι μεταξύ του 5 και του 6 (Kardan and Kargi, 2006; Dounavis et al., 2015). Οι διαφορές αυτές μπορεί να οφείλονται τόσο στις διαφορετικές λειτουργικές παραμέτρους που έχουν εφαρμοστεί στα διάφορα πειράματα, όσο και στα διαφορετικά υποστρώματα που έχουν εξεταστεί.

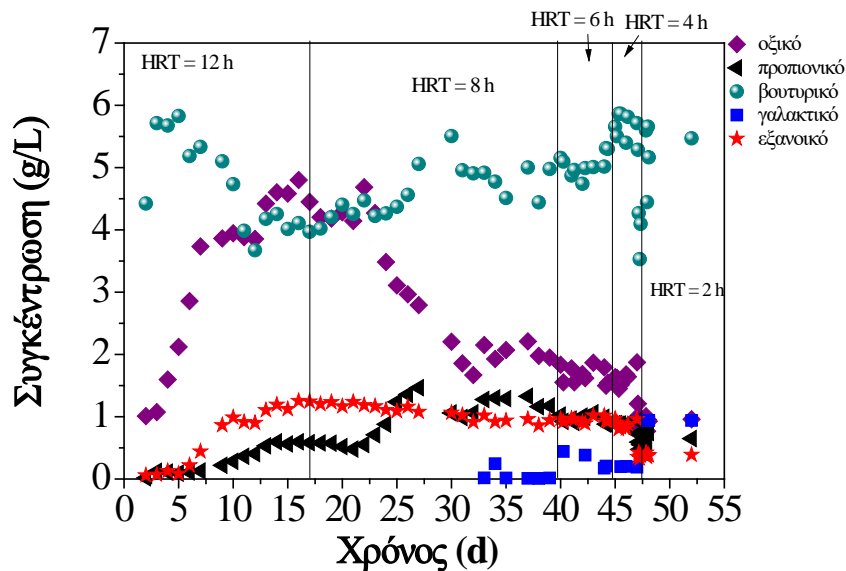
Η ποσοστιαία μετατροπή των διαλυτών υδατανθράκων ήταν σχεδόν ίση με 100 % σε όλους τους ΥΧΠ κάτι που υποδείκνυε ότι ο αντιδραστήρας δεν ήταν κινητικά περιορισμένος. Το

γεγονός αυτό, υποδεικνύει ότι ίσως ο ΥΧΠ του αντιδραστήρα θα μπορούσε να μειωθεί περαιτέρω χωρίς να επηρεαστεί η λειτουργία του. Τα αποτελέσματα αυτά, είναι σε αντίθεση με αυτά άλλων εργασιών που αφορούν τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από σακχαρούχα απόβλητα (Djalma Nunes Ferraz Júnior et al., 2014a) και τη γλυκόζη (Djalma Nunes Ferraz Júnior et al., 2014b), σε αντιδραστήρες ανοδικής ροής με ακινητοποιημένη βιομάζα. Σε αυτές τις εργασίες, η αύξηση του ΡΟΦ οδήγησε σε σημαντική μείωση της κατανάλωσης του υποστρώματος.

Η απόδοση σε υδρογόνο (εκφρασμένη σε mol ανά mol διαλυτών καταναλισκόμενων υδατανθράκων σε ισοδύναμα γλυκόζης αλλά και σε L ανά kg αποβλήτου), μεγιστοποιήθηκε για ΥΧΠ ίσο με 12 h (πίνακας 6.7). Η απόδοση αυτή ήταν ίση με 0.14 ± 0.01 mol H₂/ mol καταναλισκόμενων υδατανθράκων. Η τιμή αυτή είναι αρκετά μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες που επετεύχθησαν για ΥΧΠ ίσους με 8, 6 και 4 h. Οι χαμηλές αποδόσεις αυτές, θα μπορούσαν να αποδοθούν στο γεγονός ότι ενώ ο ΡΟΦ αυξήθηκε σε χαμηλότερους ΥΧΠ, ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου δεν αυξήθηκε αναλογικά με τη μείωση του ΥΧΠ, παρά το ότι η κατανάλωση των υδατανθράκων ήταν σχεδόν πλήρης. Μόνο στην περίπτωση που ο ΥΧΠ ήταν ίσος με 2 h, και όταν ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου ήταν σχετικά υψηλός (2.94 ± 0.37 L/L_{αντιδραστήρα}/d), η απόδοση σε υδρογόνο αυξήθηκε στα 0.11 ± 0.01 mol H₂/ mol καταναλισκόμενων υδατανθράκων.

Είναι γνωστό ότι, η αναερόβια παραγωγή υδρογόνου από οργανικά υποστρώματα, συνοδεύεται από την παράγωγή ΠΛΟ αλλά και αλκοολών τα οποία αποτελούν τα τελικά προϊόντα της ζύμωσης (Dabrock et al., 1992; Hawkes et al., 2002). Η παραγωγή γαλακτικού οξέος ως μεταβολικό προϊόν της ζύμωσης (αντίδραση R.18) έχει αναφερθεί επίσης και σε αρκετές εργασίες (Moreno-Andrade et al., 2015).

Η κατανομή των διαλυτών μεταβολικών προϊόντων σε κάθε μόνιμη κατάσταση του αντιδραστήρα παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.14 αλλά και στον πίνακα 6.8.



Διάγραμμα 6.14. Η παραγωγή των κυριότερων διαλυτών μεταβολικών προϊόντων συναρτήσσει του χρόνου στον υδρογονοπαραγωγό αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

Πίνακας 6.8. Κατανομή των κυριότερων διαλυτών μεταβολικών προϊόντων σε μόνιμη κατάσταση για κάθε ΥΧΠ του αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

ΥΧΠ (h)	Βουτυρικό οξύ (g/L)	Οξικό οξύ (g/L)	Προπιονικό οξύ (g/L)	Γαλακτικό οξύ (g/L)	Εξανοϊκό οξύ (g/L)
12	4.00 ± 0.21	4.46 ± 0.36	0.55 ± 0.08	-	1.14 ± 0.14
8	4.77 ± 0.24	2.05 ± 0.11	1.25 ± 0.07	-	0.94 ± 0.05
6	4.98 ± 0.14	1.73 ± 0.12	1.00 ± 0.04	0.14 ± 0.01	0.96 ± 0.05
4	5.60 ± 0.23	1.61 ± 0.13	0.89 ± 0.02	0.21 ± 0.00	0.89 ± 0.06
2	5.47 ± 0.27	0.96 ± 0.04	0.65 ± 0.02	0.94 ± 0.02	0.39 ± 0.02

Είναι φανερό, ότι τα κύρια μεταβολικά προϊόντα της ζύμωσης ήταν το βουτυρικό, το οξικό, το προπιονικό, το γαλακτικό αλλά και το καπροϊκό ή εξανοϊκό οξύ. Βαλερικό, ισοβαλερικό και ισο-βουτυρικό οξύ καθώς και αιθανόλη δεν ανιχνεύθηκαν σε όλη τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου. Όπως γίνεται αντιληπτό, η κατανομή των μεταβολιτών μεταβλήθηκε κατά τη μείωση του ΥΧΠ από τις 12 στις 2 h. Για ΥΧΠ ίσο με 12 h, τα κυρίαρχα μεταβολικά προϊόντα ήταν το οξικό και το βουτυρικό οξύ, ενώ για τους υπόλοιπους ΥΧΠ το βουτυρικό οξύ κυριάρχησε. Έτσι, οι μέγιστες συγκεντρώσεις του βουτυρικού οξέος καταγράφηκαν για ΥΧΠ ίσους με 4 και 2 h (5.60 ± 0.23 και 5.47 ± 0.27 g/L αντίστοιχα). Αντίθετα, η συγκέντρωση του

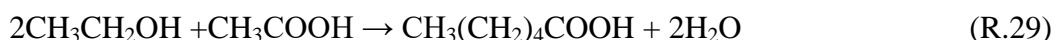
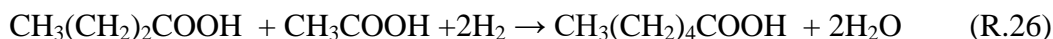
οξικού οξέος μειώθηκε σταδιακά με τη μείωση του ΥΧΠ (από 4.46 ± 0.36 g/L για ΥΧΠ = 12 h σε 0.96 ± 0.04 g/L για ΥΧΠ = 2 h). Οι Reungsang et al. (2013), οι οποίοι μελέτησαν την παραγωγή υδρογόνου από τροφικά απόβλητα σε έναν αντιδραστήρα CSTR και σε ΥΧΠ ίσους με 84, 72, 60 και 48 h, ανέφεραν ότι το βουτυρικό οξύ ήταν το κυρίαρχο μεταβολικό προϊόν σε όλη τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου, ενώ το οξικό οξύ ανιχνεύτηκε σε χαμηλότερες ποσότητες.

Όπως και στο προηγούμενο πείραμα, έτσι και στο παρόν, σύμφωνα με τους αντίστοιχους υπολογισμούς που έγιναν, προέκυψε ότι ο μετρούμενος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου, ήταν αρκετά μικρότερος από τον αναμενόμενο ρυθμό παραγωγής υδρογόνου με βάση τα μεταβολικά προϊόντα. Μια πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να είναι ότι μια σημαντική ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου καταναλώνεται από υδρογονοκαταναλωτές μικροοργανισμούς όπως είναι τα ομοοξικογόνα βακτήρια (αντίδραση R.20) (Antonopoulou et al., 2008; 2012). Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 6.8 η παραγωγή γαλακτικού οξέος ανιχνεύτηκε για πρώτη φορά για ΥΧΠ = 6 h, ενώ η συγκέντρωσή του μεγιστοποιήθηκε για ΥΧΠ = 2 h (0.94 ± 0.02 g/L). Το γεγονός αυτό είναι μια ισχυρή ένδειξη για το ότι το γαλακτικό οξύ μπορεί να είναι ένα ενδιάμεσο μεταβολικό προϊόν το οποίο μετατρέπεται σε άλλα προϊόντα όπως το οξικό και προπιονικό οξύ (R.23 και R.24) (Antonopoulou et al., 2012).



Στους υψηλότερους ΥΧΠ (12 και 8 h), φαίνεται πως το γαλακτικό οξύ μετατρέπεται σε τελικά προϊόντα, ενώ σε χαμηλότερους ΥΧΠ συσσωρεύεται λόγω του κινητικού περιορισμού της αντίδρασης κατανάλωσής του προς οξικό και προπιονικό οξύ. Τα αποτελέσματα αυτά, είναι σε συμφωνία με αυτά των Sivagurunathan et al. (2015), οι οποίοι ανέφεραν ότι η μέγιστη συγκέντρωση γαλακτικού οξέος καταγράφηκε για τον μικρότερο ΥΧΠ (1.5 h) που επιβλήθηκε σε αντιδραστήρα με ακινητοποιημένη βιομάζα, ο οποίος λειτούργησε σε ΥΧΠ από 8 – 1.5 h, με απόβλητα ποτοποιίας.

Είναι επίσης, αξιοσημείωτο, το γεγονός ότι μεταξύ των μεταβολικών προϊόντων, συγκαταλέγεται το εξανοϊκό ή καπροϊκό οξύ. Η παραγωγή του ευνοήθηκε στους υψηλότερους ΥΧΠ καθώς η συγκέντρωσή του ήταν ίση με 1.14 ± 0.14 g/L για ΥΧΠ = 12 h και μόλις 0.39 ± 0.02 g/L για ΥΧΠ = 2 h. Μια πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να είναι ότι το καπροϊκό οξύ δεν παράγεται απ' ευθείας από το πυροσταφυλικό οξύ, όπως τα άλλα ΠΛΟ, αλλά δευτερογενώς μέσω της κατανάλωσης του βουτυρικού, του οξικού ή/και της αιθανόλης (αντιδράσεις R.25 – R.29) (Thauer et al., 1968; Ding et al., 2010).



Έτσι, σε υψηλότερους ΥΧΠ, είναι πιθανό να μην υπάρχει κινητικός περιορισμός για τη μετατροπή του βουτυρικού, του οξικού ή/και της αιθανόλης σε καπροϊκό και ίσως για το λόγο αυτό να περιορίζεται η παραγωγή του στους χαμηλούς ΥΧΠ. Σύμφωνα με τους Ding et al. (2010), το καπροϊκό οξύ παράγεται από συγκεκριμένα μικροβιακά είδη όπως είναι τα *Clostridium kluyveri*. Η παραγωγή του καπροϊκού οξέος στο συγκεκριμένο πείραμα θα μπορούσε να συσχετιστεί και με τον τύπο του αντιδραστήρα, καθώς η παραγωγή του έχει αναφερθεί και σε άλλες εργασίες που ασχολούνται με τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από ακινητοποιημένες μίκτες οξεογόνες καλλιέργειες (Ding et al., 2010; Dounavis et al., 2015).

Στον πίνακα 6.9 παρουσιάζεται ο λόγος του μετρούμενου προς το θεωρητικά υπολογιζόμενο διαλυτό ΧΑΟ. Όπως έχει αναφερθεί, το θεωρητικά υπολογιζόμενο ΧΑΟ προκύπτει από το άθροισμα του ΧΑΟ των διαφόρων μεταβολικών προϊόντων (γαλακτικό, βουτυρικό, προπιονικό, οξικό και καπροϊκό οξύ) καθώς και του ΧΑΟ των μη καταναλισκόμενων υδατανθράκων σε ισοδύναμα γλυκόζης.

Πίνακας 6.9. Το ποσοστό του μετρούμενου διαλυτού ΧΑΟ σε σχέση με το θεωρητικά υπολογιζόμενο ΧΑΟ, στις μόνιμες καταστάσεις του αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

ΥΧΠ (h)	ΧΑΟ θεωρητικό/ μετρούμενο (%)
12	78
8	80
6	79
4	85
2	80

Συγκεκριμένα, οι τιμές του μετρούμενου ΧΑΟ ήταν ίσες με 18.5 ± 1.3 , 18.1 ± 0.7 , 17.9 ± 0.8 , 17.5 ± 1.0 , 17.6 ± 0.9 g/L, για τους ΥΧΠ ίσους με 12, 8, 6, 4 και 2 h, αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τιμές του θεωρητικά υπολογιζόμενου ΧΑΟ ήταν ίσες με 14.5, 14.5, 14.1, 14.9, 14.0 g/L. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η συγκέντρωση του διαλυτού ΧΑΟ της τροφοδοσίας ήταν ίση με 21.7 ± 0.7 g/L, είναι φανερό ότι έλαβε χώρα απομάκρυνση διαλυτού ΧΑΟ, η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί τόσο στην παραγωγή υδρογόνου στην αέρια φάση του αντιδραστήρα αλλά και στην

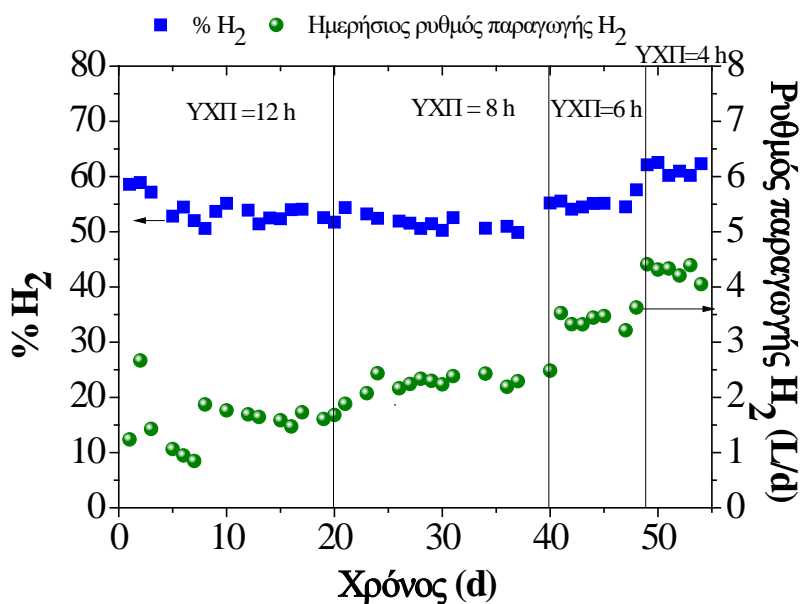
παραγωγή/αύξηση της βιομάζας του βιοφίλμ. Δεδομένου ότι 17.6 ± 0.8 g/L από το διαλυτό ΧΑΟ μετατράπηκαν κατά τη ζύμωση (16.5 ± 0.5 g/L υδατάνθρακες στην τροφοδοσία και 100% κατανάλωσή τους), είναι φανερό ότι η υδρόλυση έλαβε χώρα σε κάποιο βαθμό και ευνοήθηκε στους υψηλότερους ΥΧΠ (για ΥΧΠ = 12 h η συγκέντρωση του μετρούμενου ΧΑΟ είναι μεγαλύτερη). Τέλος, το γεγονός ότι οι λόγοι που παρουσιάζονται στον πίνακα 6.9 είναι μικρότεροι από 100 %, υποδεικνύει ότι ίσως υπήρχαν κάποια ακόμα μεταβολικά προϊόντα τα οποία δεν ανιχνεύτηκαν.

6.2.3 Συνεχής παραγωγή υδρογόνου σε αντιδραστήρα τύπου CSTR

6.2.3.1 Πείραμα πρώτο: επίδραση του ΥΧΠ στη συνεχή διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου σε αντιδραστήρα CSTR

Το πρώτο πείραμα που διεξήχθη στον αντιδραστήρα CSTR διήρκησε 54 συνεχόμενες ημέρες. Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 5, ο αντιδραστήρας αρχικά λειτούργησε σε ΥΧΠ = 12 h (ημέρες 1-20), στη συνέχεια ο ΥΧΠ μειώθηκε στις 8 h (ημέρες 21-39), στις 6 h (ημέρες 40-48), και τελικά στις 4 h (ημέρες 49-54), ενώ σε κάθε πειραματική περίοδο επιτεύχθηκε μόνιμη κατάσταση. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα δεν ανιχνεύτηκε μεθάνιο στην αέρια φάση, σύμφωνα με τις αντίστοιχες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν.

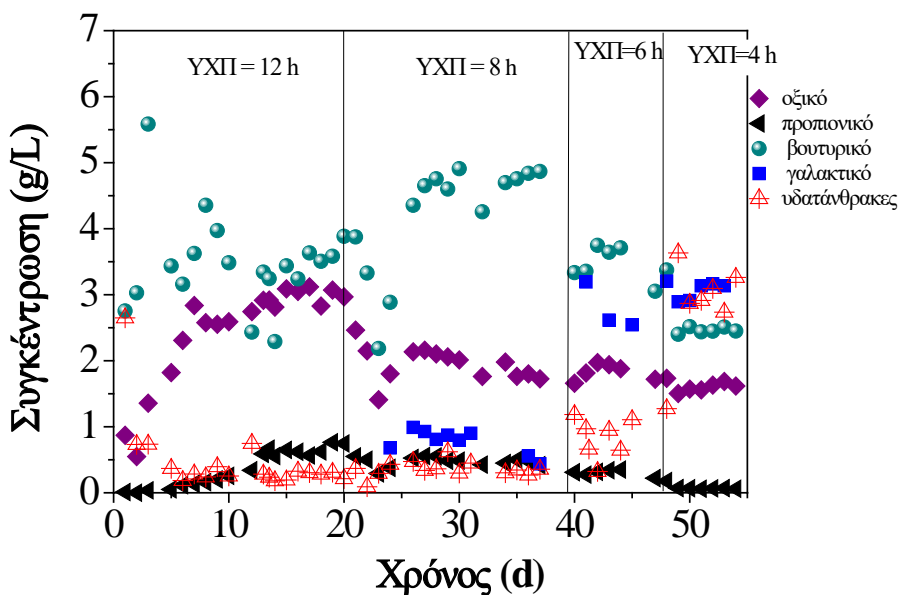
Στο διάγραμμα 6.15 παρουσιάζεται το περιεχόμενο σε υδρογόνο στην αέρια φάση καθώς και ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου σε όλους τους ΥΧΠ. Από το διάγραμμα αυτό καθώς και από τον πίνακα 6.10, γίνεται αντιληπτό, ότι επιτεύχθηκε μια μακρά σε διάρκεια και σταθερή στο χρόνο λειτουργία του αντιδραστήρα. Σε όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα, το περιεχόμενο του βιοαερίου σε υδρογόνο κυμάνθηκε μεταξύ 50 και 60 %, σύσταση παρόμοια με αυτή των Algarani et al. (2018), οι οποίοι κατέγραψαν περιεκτικότητα σε υδρογόνο ίση με 62 ± 13.3 %, στην αέρια φάση ενός υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR, ο οποίος ήταν μέρος ενός διβάθμιου συστήματος και λειτουργούσε στους 55°C , χρησιμοποιώντας τροφικά απόβλητα σε ΥΧΠ ίσο με 5 d. Επίσης, οι Yeshanew et al. (2016) κατέγραψαν 30 – 40 % περιεκτικότητα υδρογόνου στο βιοαέριο που παρήχθη από έναν αντιδραστήρα CSTR, ο οποίος τροφοδοτούνταν με τροφικά απόβλητα, ενώ ο ΥΧΠ του μειωνόταν σταδιακά από τις 6 έως τις 3.7 d.



Διάγραμμα 6.15. Η ποσοστιαία σύσταση της αέριας φάσης σε υδρογόνο και ο ημερήσιος ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου στον οξεογόνο αντιδραστήρα CSTR, για διαφορετικούς ΥΧΠ.

Όπως ήταν αναμενόμενο, οι ρυθμοί παραγωγής βιοαερίου και υδρογόνου αυξήθηκαν με τη μείωση του ΥΧΠ. Όταν ο ΥΧΠ ήταν ίσος με 12 h, ο ημερήσιος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου ήταν ίσος με $1.65 \pm 0.06 \text{ L H}_2/\text{d}$, και αυξήθηκε σταδιακά με τη μείωση του ΥΧΠ. Έτσι, οι υψηλότεροι ρυθμοί παραγωγής υδρογόνου και βιοαερίου παρατηρήθηκαν για ΥΧΠ ίσο με 4 h, και ήταν ίσοι με $4.32 \pm 0.08 \text{ L H}_2/\text{d}$ και $7.03 \pm 0.15 \text{ L}$ βιοαερίου/d, αντίστοιχα.

Στο διάγραμμα 6.16 παρουσιάζεται η κατανομή των διαλυτών μεταβολικών προϊόντων και των μη καταναλισκόμενων υδατανθράκων κατά την πειραματική περίοδο του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα για διαφορετικούς ΥΧΠ, ενώ στον πίνακα 6.10 συνοψίζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά των τεσσάρων μονίμων καταστάσεων που επιτεύχθηκαν.



Διάγραμμα 6.16. Η κατανομή των διαλυτών μεταβολικών προϊόντων και των μη καταναλισκόμενων υδατανθράκων κατά την πειραματική περίοδο του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα για διαφορετικούς ΥΧΠ.

Πίνακας 6.10. Η επίδραση του ΥΧΠ στα κυριότερα χαρακτηριστικά των τεσσάρων μονίμων καταστάσεων του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR.

	ΥΧΠ= 12 h	ΥΧΠ= 8 h	ΥΧΠ= 6 h	ΥΧΠ= 4 h
pH	5.72 ± 0.07	5.68 ± 0.05	5.46 ± 0.08	5.48 ± 0.07
ΟΑΣ (g/L)	7.82 ± 0.40	6.45 ± 0.28	6.61 ± 0.25	7.88 ± 0.54
ΠΑΣ (g/L)	6.72 ± 0.45	5.34 ± 0.18	5.45 ± 0.11	6.60 ± 0.42
Περιεκτικότητα βιοαερίου σε υδρογόνο (%)	52.43 ± 1.03	50.95 ± 0.75	55.70 ± 1.34	61.47 ± 1.06
Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου (L/d)	1.65 ± 0.06	2.25 ± 0.06	3.49 ± 0.13	4.32 ± 0.08
Ρυθμός παραγωγής βιοαερίου (L/d)	3.15 ± 0.10	4.42 ± 0.16	6.26 ± 0.11	7.03 ± 0.15
Διαλυτοί υδατάνθρακες (g/L)	0.26 ± 0.05	0.39 ± 0.12	1.07 ± 0.34	3.13 ± 0.35
Ολικοί υδατάνθρακες (g/L)	1.62 ± 0.02	2.12 ± 0.15	3.10 ± 0.21	4.80 ± 0.23
Οξικό οξύ (g/L)	2.94 ± 0.12	2.00 ± 0.17	1.83 ± 0.10	1.57 ± 0.05
Βουτυρικό οξύ (g/L)	3.19 ± 0.52	4.71 ± 0.19	3.46 ± 0.16	2.45 ± 0.05
Προπιονικό οξύ (g/L)	0.63 ± 0.08	0.50 ± 0.05	0.26 ± 0.08	0.07 ± 0.00
Γαλακτικό οξύ (g/L)	-	0.77 ± 0.20	2.89 ± 0.36	3.03 ± 0.14
Διαλυτό ΧΑΟ μετρούμενο (g/L)	15.59 ± 0.69	17.10 ± 0.30	15.60 ± 0.48	16.98 ± 0.36
Διαλυτό ΧΑΟ θεωρητικό (g/L)	10.58	12.95	13.09	12.79
% ΧΑΟ (θεωρητικό/μετρούμενο)	68	76	82	76

Σύμφωνα με τον πίνακα 6.11 ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου παρατηρήθηκε για ΥΧΠ=4 h, και ήταν ίσος με $10.79 \pm 0.21 \text{ L H}_2/\text{L}_{\text{αντιδραστήρα}}/\text{d}$, τιμή η οποία είναι αρκετά μεγαλύτερη από αντίστοιχες οι οποίες έχουν επιτευχθεί σε παρόμοιους αντιδραστήρες και χρησιμοποιώντας τον ενδογενή μικροβιακό πληθυσμό ως εμβόλιο (Antonopoulou et al., 2008; Venetsaneas et al., 2009). Παρά το γεγονός όμως ότι ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου μεγιστοποιήθηκε στους μικρότερους ΥΧΠ, οι αποδόσεις του υδρογόνου σε $\text{L H}_2/\text{kg}$ υποστρώματος μεγιστοποιήθηκαν για ΥΧΠ ίσους με 12 και 6 h, και ήταν ίσοι με 96.27 ± 3.36 και 101.75 ± 3.71 αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι οι ΥΧΠ μεταξύ 12 και 6 h, ίσως είναι πιο αποδοτικοί για τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από το συγκεκριμένο υπόστρωμα.

Όσον αφορά τις αποδόσεις του υδρογόνου εκφρασμένες σε mol/mol ολικών καταναλισκόμενων υδατανθράκων σε ισοδύναμα γλυκόζης, μεγιστοποιήθηκαν για τους χαμηλότερους ΥΧΠ. Αυτό, θα μπορούσε να αποδοθεί στο γεγονός ότι σε αυτούς τους ΥΧΠ, η παραγωγή του υδρογόνου αυξήθηκε ενώ παράλληλα η απομάκρυνση των υδατανθράκων μειώθηκε. Όπως προκύπτει και από το διάγραμμα 6.16 και τον πίνακα 6.10, όπου παρουσιάζεται

η συγκέντρωση των μη καταναλισκόμενων υδατανθράκων σε ισοδύναμα γλυκόζης, για τους δυο πρώτους ΥΧΠ (12 και 8 h), η συγκέντρωση των ολικών υδατανθράκων ήταν ίση με 1.62 ± 0.02 και 2.12 ± 0.15 g/L αντίστοιχα, ενώ η κατανάλωσή τους ήταν ίση με 86.97 ± 1.55 % και 82.96 ± 1.98 % αντίστοιχα. Για ΥΧΠ ίσο με 6 h, παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης των υδατανθράκων (3.10 ± 0.21 g/L), ενώ η κατανάλωσή τους ήταν ίση με 75.06 ± 0.88 %. Για ΥΧΠ ίσο με 4 h, μια σημαντική ποσότητα των υδατανθράκων εισόδου δεν καταναλώθηκε (4.80 ± 0.23 g/L). Στην περίπτωση αυτή, παρατηρήθηκε μια σημαντική μείωση της κατανάλωσης των υδατανθράκων (61.38 ± 2.33 %), υποδεικνύοντας ότι ο αντιδραστήρας ξεκίνησε να περιορίζεται κινητικά σε τόσο χαμηλούς ΥΧΠ.

Το γεγονός ότι ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου αυξήθηκε παρά το γεγονός ότι η κατανάλωση των υδατανθράκων μειώθηκε σε χαμηλούς ΥΧΠ, αποτελεί μια ισχυρή ένδειξη ότι το υδρογόνο μπορεί να παράγεται και από άλλα υποστρώματα εκτός από τους υδατάνθρακες. Είναι γνωστό, από τον αρχικό χαρακτηρισμό των υποστρωμάτων, ότι το μίγμα των στερεών Β.Τ. είναι πλούσιο σε πρωτεΐνες (0.11 g/g υποστρώματος), που θα μπορούσαν να υδρολυθούν προς αμινοξέα, τα οποία επίσης θα μπορούσαν να μεταβολιστούν περαιτέρω κατά τη διάρκεια της οξεογένεσης σε υδρογόνο και ΠΛΟ (Batstone et al., 2002). Το γεγονός ότι οι αποδόσεις του υδρογόνου ήταν μεγαλύτερες (από 1.59 ± 0.15 έως 2.47 ± 0.05 mol/mol καταναλισκόμενων υδατανθράκων) σε σύγκριση με άλλες εργασίες στις οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί παρόμοιες πειραματικές διατάξεις και συνθήκες (Antonopoulou et al., 2008; 2010; 2011), επαληθεύει την υπόθεση αυτή, ενώ θα μπορούσε να αποδοθεί και στο γεγονός ότι οι προαναφερθείσες εργασίες πραγματοποιούνται τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου ενός απλούστερου υποστρώματος που περιείχε μόνο σάκχαρα.

Πίνακας 6.11. Οι κυριότεροι ρυθμοί και αποδόσεις που καταγράφηκαν στις μόνιμες καταστάσεις του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR, κατά τη διάρκεια του πειράματος μείωσης του ΥΧΠ.

Χαρακτηριστικό	Τιμή			
	ΥΧΠ= 12 h	ΥΧΠ= 8 h	ΥΧΠ= 6 h	ΥΧΠ= 4 h
Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου (L/L _{αντιδραστήρα} /d)	4.13 ± 0.14	5.63 ± 0.15	8.72 ± 0.32	10.79 ± 0.21
Απόδοση σε υδρογόνο (mol H ₂ / mol υδατανθράκων*)	1.59 ± 0.15	1.61 ± 0.12	2.19 ± 0.08	2.47 ± 0.05
Απόδοση σε υδρογόνο (L H ₂ /L _{τροφοδοσίας})	2.06 ± 0.07	1.88 ± 0.05	1.74 ± 0.08	1.80 ± 0.03
Απόδοση σε υδρογόνο (L H ₂ /kg αποβλήτου)	96.27 ± 3.36	87.60 ± 2.40	101.75 ± 3.71	83.94 ± 1.63
Απόδοση σε υδρογόνο (L H ₂ /kg ΠΣ αποβλήτου)	98.24 ± 3.43	89.40 ± 2.45	103.84 ± 3.79	85.67 ± 1.66

* αναφέρεται σε ολικούς καταναλισκόμενους υδατάνθρακες.

Στο σημείο αυτό, αξίζει να αναφερθεί ότι στον αντιδραστήρα, η υδρόλυση έλαβε χώρα ακόμα και σε χαμηλούς ΥΧΠ. Με βάση τον χαρακτηρισμό της τροφοδοσίας που παρουσιάζεται στον πίνακα 5.6 το περιεχόμενο της σε διαλυτούς υδατάνθρακες ήταν ίσο με 7.94 ± 0.35 g/L, ενώ το διαλυτό ΧΑΟ ήταν ίσο με 12.85 ± 1.90 g/L. Όμως, όπως προκύπτει από τον πίνακα 6.10 το διαλυτό ΧΑΟ μέσα στον αντιδραστήρα κυμάνθηκε μεταξύ 15.59 ± 0.69 και 17.10 ± 0.30 g/L. Το γεγονός ότι το διαλυτό ΧΑΟ μέσα στον αντιδραστήρα ήταν μεγαλύτερο από το διαλυτό ΧΑΟ της τροφοδοσίας επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι οι υδατάνθρακες ή οι πρωτεΐνες ή/και τα λίπη υδρολύθηκαν σε όλους τους ΥΧΠ.

Το pH του αντιδραστήρα κυμάνθηκε μεταξύ 5.46 - 5.72. Σύμφωνα με τους Kothari et al. (2012), αυτό το εύρος των τιμών του pH (5.5 - 6.0) είναι ιδανικό για την καταστολή της μεθανογένεσης, καθώς αποτελεί έναν πολύ σημαντικό παράγοντα για την επιτυχή διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου. Το εύρος των τιμών του pH που καταγράφηκε στο πείραμα αυτό, είναι λίγο υψηλότερο από το αντίστοιχο που καταγράφηκε από τους Antonopoulou et al. (2008), οι οποίοι μελέτησαν τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από το εκχύλισμα γλυκού σόργου σε διαφορετικούς ΥΧΠ. Στην εργασία αυτή, η υψηλότερη απόδοση σε υδρογόνο επετεύχθη για τιμή του pH ίση με 5.3. Παρά το γεγονός ότι οι προαναφερθείσες εργασίες αναφέρουν ότι οι βέλτιστες τιμές του pH για τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου κυμαίνονται μεταξύ του 5-5.7, έχουν αναφερθεί και άλλες τιμές ως βέλτιστες για τη διεργασία. Για παράδειγμα, οι Wang et al. (2010) οι οποίοι μελέτησαν τη βιολογική παραγωγή υδρογόνου από απόβλητα κουζίνας σε έναν αντιδραστήρα CSTR, ανέφεραν ότι το pH λειτουργίας του αντιδραστήρα ήταν ίσο με 4.4. Επιπρόσθετα, οι Valdez-vazquez et al. (2009) οι οποίοι χρησιμοποίησαν ένα απόβλητο το οποίο αποτελείτο κατά 60% από τροφικά απόβλητα και κατά 40% από χαρτί σε έναν αντιδραστήρα ημι-συνεχούς λειτουργίας ανέφεραν τιμή του pH ίση με 6.4. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στα διαφορετικά είδη εμβολίων που έχουν χρησιμοποιηθεί, στα διαφορετικά υποστρώματα, στις διαφορετικές πειραματικές διατάξεις, αλλά και στο μεγάλο εύρος των τιμών του pH που έχουν μελετηθεί (Wang and Wan, 2009).

Οι συγκεντρώσεις των κυριότερων μεταβολικών προϊόντων που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα για διαφορετικούς ΥΧΠ, παρουσιάζονται στο διάγραμμα 6.16, ενώ οι τιμές τους κατά τη διάρκεια των μόνιμων καταστάσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 6.10. Ισο-βουτυρικό και ισο-βαλερικό δεν ανιχνεύτηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου ενώ το προπιονικό και το βαλερικό οξύ παρήχθησαν σε μικρές ποσότητες. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις του προπιονικού οξέος υποδεικνύουν μια επιτυχημένη και αποδοτική διεργασία, καθώς η παραγωγή του σχετίζεται με χαμηλότερες αποδόσεις υδρογόνου (Guo et al., 2010; Sivagurunathan et al., 2015).

Όπως γίνεται αντιληπτό, η κατανομή των μεταβολικών προϊόντων ήταν διαφορετική για τις διάφορες τιμές των ΥΧΠ. Για ΥΧΠ ίσο με 12 h, τα κυρίαρχα μεταβολικά προϊόντα ήταν το οξικό και το βουτυρικό οξύ με συγκεντρώσεις 2.94 ± 0.12 g/L και 3.19 ± 0.52 g/L, αντίστοιχα. Για ΥΧΠ ίσο με 8 h, το βουτυρικό οξύ επικράτησε (4.71 ± 0.19 g/L), ενώ η συγκέντρωση του οξικού οξέος μειώθηκε στα 2.00 ± 0.17 g/L. Το γαλακτικό οξύ άρχισε να παράγεται για ΥΧΠ ίσο με 8h ενώ η συγκέντρωσή του ήταν ίση με 0.77 ± 0.20 g/L. Για ΥΧΠ ίσο με 6 h, τόσο το

βουτυρικό όσο και το γαλακτικό οξύ κυριάρχησαν με τις συγκεντρώσεις τους να είναι ίσες με 3.46 ± 0.16 g/L και 2.89 ± 0.36 g/L αντίστοιχα, ενώ τέλος, για ΥΧΠ ίσο με 4 h, το γαλακτικό οξύ ήταν το κυρίαρχο μεταβολικό προϊόν (3.03 ± 0.14 g/L) ενώ η συγκέντρωση του βουτυρικού οξέος μειώθηκε στα 2.45 ± 0.05 g/L.

Σχετικά με το γαλακτικό οξύ, η παραγωγή του αυξήθηκε με τη μείωση του ΥΧΠ από τις 6 στις 4 h, ενώ η συγκέντρωσή του μεγιστοποιήθηκε στον χαμηλότερο ΥΧΠ. Έτσι, θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι το γαλακτικό οξύ είναι ένα ενδιάμεσο μεταβολικό προϊόν, το οποίο μετατρέπεται σε άλλα προϊόντα, όπως το οξικό και το προπιονικό (Antonopoulou et al., 2008; Alexandropoulou et al., 2016). Στον υψηλότερο ΥΧΠ που ήταν ίσος με 12 h, το γαλακτικό οξύ μετατρέπεται πλήρως σε προϊόντα, ενώ σε χαμηλότερους ΥΧΠ, το γαλακτικό οξύ συσσωρεύεται λόγω του κινητικού περιορισμού της κατανάλωσής του προς οξικό και προπιονικό οξύ, σύμφωνα με τις αντιδράσεις R.23 και R.24.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν από το πείραμα αυτό, είναι σε συμφωνία με τα αντίστοιχα που ελήφθησαν από το πείραμα ζυμωτικής παραγωγής στον αντιδραστήρα ανοδικής ροής. Στην περίπτωση αυτή, η μέγιστη συγκέντρωση του γαλακτικού οξέος καταγράφηκε στον χαμηλότερο ΥΧΠ που ήταν ίσος με 2 h.

Είναι γνωστό, ότι οι αποδόσεις του υδρογόνου σχετίζονται με την κατανομή των μεταβολικών προϊόντων αλλά και με τα μεταβολικά μονοπάτια που ακολουθούν οι διαφορετικοί μικροβιακοί πληθυσμοί. Στον πίνακα 6.12 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές του θεωρητικά υπολογιζόμενου ρυθμού παραγωγής υδρογόνου με βάση τις πειραματικά μετρούμενες συγκεντρώσεις του οξικού, του βουτυρικού και του προπιονικού οξέος, καθώς και ο ρυθμός παραγωγής που προκύπτει μόνο από τη συγκέντρωση του βουτυρικού οξέος. Στον πίνακα 6.12, οι ρυθμοί αυτοί συγκρίνονται και με τους πειραματικά μετρούμενους ρυθμούς παραγωγής υδρογόνου.

Πίνακας 6.12. Οι ρυθμοί παραγωγής υδρογόνου υπολογιζόμενοι με βάση τις μετρούμενες συγκεντρώσεις του οξικού, του βουτυρικού και του προπιονικού οξέος που παρήχθησαν, με βάση μόνο τη συγκέντρωση του βουτυρικού οξέος και ο πειραματικά μετρούμενος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου, του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR, για την κάθε μόνιμη κατάσταση σε ΥΧΠ 12, 8, 6 και 4 h.

Ρυθμοί παραγωγής υδρογόνου (mmol/d)			
	Θεωρητικά υπολογιζόμενος με βάση τα τρία οξέα	Θεωρητικός με βάση το βουτυρικό οξύ	Πειραματικά μετρούμενος
ΥΧΠ = 12 h	138.71 ± 4.24	65.02 ± 3.77	67.50 ± 2.35
ΥΧΠ = 8 h	193.38 ± 20.21	122.26 ± 18.27	93.08 ± 3.55
ΥΧΠ = 6 h	217.56 ± 9.51	125.74 ± 5.83	142.89 ± 6.36
ΥΧΠ = 4 h	256.82 ± 5.86	133.69 ± 2.64	176.58 ± 3.43

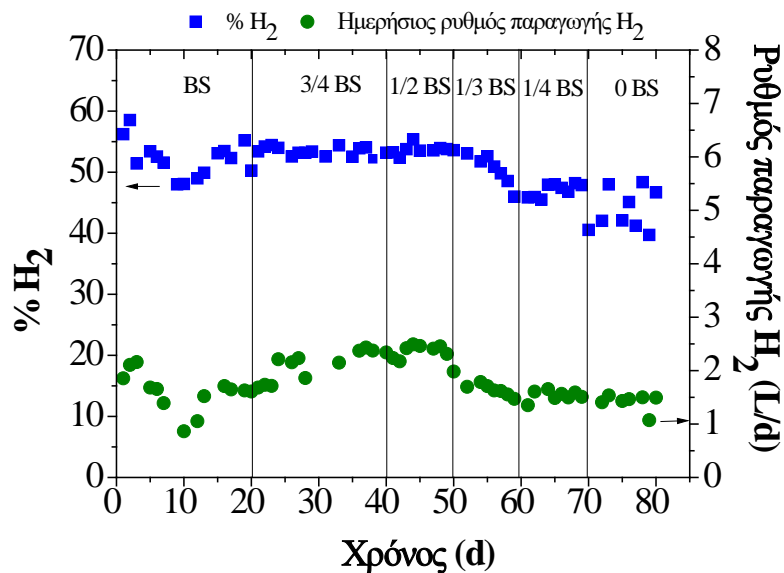
Γίνεται αντιληπτό, ότι σε όλες τις περιπτώσεις ο πειραματικά μετρούμενος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου ήταν αρκετά χαμηλότερος από τον θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση τα τρία οξέα (οξικό, βουτυρικό, προπιονικό). Έτσι, θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι ένα μέρος του οξικού οξέος που παρήχθη προέρχεται από την αντίδραση (R.21), σύμφωνα με την οποία δεν παράγεται υδρογόνο κατά την αποδόμηση της γλυκόζης, καθώς και ότι η παραγωγή του υδρογόνου σχετίζεται με την παραγωγή του βουτυρικού οξέος σύμφωνα με την αντίδραση R.14. Επίσης, σύμφωνα με τους Batstone et al. (2002), μπορεί να θεωρηθεί ότι ένα μέρος του υδρογόνου ίσως να παράγεται και από άλλα μεταβολικά μονοπάτια κατά τη διάρκεια της οξεογένεσης από τα αμινοξέα.

Για παράδειγμα, για ΥΧΠ ίσο με 12 h, ο μετρούμενος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου ήταν σχεδόν ίσος με τον αντίστοιχο ρυθμό που υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο τη συγκέντρωση του βουτυρικού οξέος. Το γεγονός αυτό, υποδεικνύει ότι κάτω από αυτές τις συνθήκες το μεταβολικό μονοπάτι που ακολούθησαν οι μικροοργανισμοί είναι αυτό που περιγράφεται από την αντίδραση R.14, όπου τα σάκχαρα μετατρέπονται σε βουτυρικό οξύ και υδρογόνο.

6.2.3.2 Πείραμα δεύτερο: επίδραση του pH στη συνεχή διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου σε αντιδραστήρα CSTR

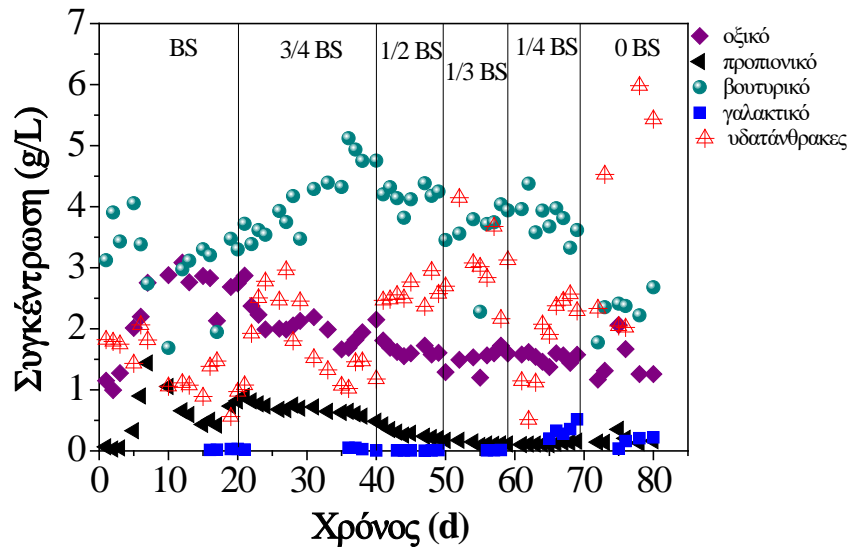
Το δεύτερο πείραμα, στο οποίο διερευνήθηκε η επίδραση της τιμής του pH στη συνεχή παραγωγή υδρογόνου διήρκεσε 80 ημέρες. Ο ΥΧΠ επιλέχθηκε να είναι ίσος με 12 h, λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το προηγούμενο πείραμα στο οποίο το εύρος των τιμών του ΥΧΠ μεταξύ 6-12 h, έδειξε να είναι το βέλτιστο για τη διεργασία (απόδοση 96.27 ± 3.36 L H₂/kg υποστρώματος). Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 5, υπήρξαν έξι διαφορετικές περιόδους όσον αφορά τη συγκέντρωση του ρυθμιστικού διαλύματος (BS) (α) BS β) 3/4 BS γ) 1/2 BS δ) 1/3 BS ε) 1/4 BS και στ) 0 BS) έτσι ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της τιμής του pH στη διεργασία. Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να αναφερθεί ότι σε όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα, δεν ανιχνεύτηκε μεθάνιο στην αέρια φάση του αντιδραστήρα σύμφωνα με μετρήσεις που έγιναν. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την απουσία ή την καταστολή των μεθανογόνων μικροοργανισμών στην καλλιέργεια.

Στο διάγραμμα 6.17, παρουσιάζεται το ποσοστό του υδρογόνου στην αέρια φάση καθώς και ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου σε όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ενώ στο διάγραμμα 6.18, παρουσιάζεται η κατανομή των διαλυτών μεταβολικών προϊόντων και των μη καταναλισκόμενων υδατανθράκων του.



Διάγραμμα 6.17. Η % περιεκτικότητα του υδρογόνου στην αέρια φάση, και ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου στον υδρογονοπαραγωγό αντιδραστήρα CSTR, κατά τη διάρκεια του πειράματος επίδρασης του pH.

Η περιεκτικότητα του υδρογόνου στην αέρια φάση κυμάνθηκε από 46 – 54 %, υποδεικνύοντας μία μακρά και σταθερή λειτουργία στην πάροδο του χρόνου, όπως και στο προηγούμενο πείραμα. Τα αποτελέσματα αυτά, είναι διαφορετικά από αυτά των Antonopoulou et al. (2010), οι οποίοι μελέτησαν τη συνεχή ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από το εκχύλισμα γλυκού σόργου σε διαφορετικές τιμές του pH. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής, η σταδιακή μείωση των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος, οδήγησε άμεσα σε μια μείωση του pH κάτω από το 4, ενώ η παραγωγή του υδρογόνου διακόπηκε κάτω από αυτές τις συνθήκες.



Διάγραμμα 6.18. Η κατανομή των διαλυτών μεταβολικών προϊόντων και των μη καταναλισκόμενων υδατανθράκων, κατά την περίοδο της λειτουργίας του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR, κάτω από διαφορετικές τιμές του pH.

Το pH του αντιδραστήρα κυμάνθηκε από 5.91 ± 0.07 έως 5.00 ± 0.32 , λόγω της σταδιακής μείωσης των συστατικών του BS, όπως φαίνεται στον πίνακα 6.13. Αρχικά, το pH του αντιδραστήρα ήταν ίσο με 5.91 ± 0.07 (BS) και μειώθηκε βαθμιαία έως τις τιμές 5.55 ± 0.02 , 5.40 ± 0.05 , 5.32 ± 0.11 και 5.31 ± 0.04 , όταν η συγκέντρωση των συστατικών του BS μειώθηκε στα 3/4 (3/4 BS), 1/2 (1/2 BS), 1/3 (1/3 BS) και στο 1/4 (1/4 BS) της αρχικής συγκέντρωσης αντίστοιχα. Μια περαιτέρω μείωση του pH παρατηρήθηκε έως την τιμή 5.00 ± 0.32 όταν δεν γινόταν προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος (0 BS).

Πίνακας 6.13. Η επίδραση της συγκέντρωσης του ρυθμιστικού διαλύματος στα κυριότερα χαρακτηριστικά των έξι μόνιμων καταστάσεων του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR.

	BS	3/4BS	1/2 BS	1/3 BS	1/4BS	0 BS
pH	5.91 ± 0.07	5.55 ± 0.02	5.40 ± 0.05	5.32 ± 0.11	5.31 ± 0.04	5.00 ± 0.32
ΟΑΣ (g/L)	5.70 ± 0.35	5.16 ± 0.11	5.66 ± 0.06	5.84 ± 0.15	5.81 ± 0.47	5.81 ± 0.50
ΠΑΣ (g/L)	4.86 ± 0.37	4.54 ± 0.10	5.21 ± 0.02	5.48 ± 0.20	5.51 ± 0.39	5.71 ± 0.50
Περιεκτικότητα σε H ₂ (%)	52.93 ± 1.82	53.34 ± 0.86	54.00 ± 0.69	49.76 ± 1.19	47.66 ± 0.56	45.69 ± 2.67
Ρυθμός παραγωγής H ₂ (L /d)	1.66 ± 0.04	2.38 ± 0.04	2.43 ± 0.06	1.60 ± 0.04	1.53 ± 0.05	1.47 ± 0.03
Ρυθμός παραγωγής βιοαερίου (L /d)	3.13 ± 0.10	4.46 ± 0.08	4.49 ± 0.10	3.22 ± 0.03	3.21 ± 0.09	3.24 ± 0.13
Διαλυτοί υδατάνθρακες (g/L)	0.59 ± 0.36	1.28 ± 0.22	2.62 ± 0.21	2.89 ± 0.76	2.32 ± 0.25	3.87 ± 2.13
Ολικοί υδατάνθρακες (g/L)	1.62 ± 0.10	1.97 ± 0.11	4.78 ± 0.15	4.39 ± 0.14	4.50 ± 0.07	8.32 ± 0.12
Οξικό οξύ (g/L)	2.65 ± 0.30	1.90 ± 0.20	1.61 ± 0.06	1.63 ± 0.08	1.51 ± 0.10	1.66 ± 0.40
Βουτυρικό οξύ (g/L)	3.13 ± 0.69	4.15 ± 0.19	4.89 ± 0.18	3.83 ± 0.18	3.68 ± 0.24	2.49 ± 0.17
Προπιονικό οξύ (g/L)	0.67 ± 0.20	0.58 ± 0.07	0.25 ± 0.04	0.11 ± 0.00	0.13 ± 0.02	0.24 ± 0.10
Γαλακτικό οξύ (g/L)	0.02 ± 0.00	0.03 ± 0.02	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.34 ± 0.12	0.16 ± 0.08
Διαλυτό ΧΑΟ (g/L)	16.87 ± 0.46	16.94 ± 0.10	16.20 ± 0.29	16.67 ± 0.48	14.44 ± 0.88	14.70 ± 0.27

Στον πίνακα 6.14 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του ρυθμιστικού διαλύματος στους ρυθμούς και τις αποδόσεις του υδρογόνου των έξι μόνιμων καταστάσεων του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR.

Πίνακας 6.14. Η επίδραση της συγκέντρωσης του ρυθμιστικού διαλύματος στους ρυθμούς και τις αποδόσεις του υδρογόνου των έξι μόνιμων καταστάσεων του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR.

Χαρακτηριστικό	Τιμή					
	BS	3/4 BS	1/2 BS	1/3 BS	1/4 BS	0BS
Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου (L/L _{αντιδραστήρα} /d)	4.14 ± 0.10	5.95 ± 0.10	6.06 ± 0.16	4.00 ± 0.10	3.82 ± 0.11	3.68 ± 0.08
Απόδοση σε υδρογόνο (mol H ₂ /mol υδατανθράκων*)	1.59 ± 0.12	2.37 ± 0.09	3.30 ± 0.15	2.07 ± 0.14	2.01 ± 0.08	3.73 ± 0.20
Απόδοση σε υδρογόνο (LH ₂ /L _{τροφοδοσίας})	2.07 ± 0.05	2.98 ± 0.05	3.03 ± 0.08	2.00 ± 0.05	1.91 ± 0.06	1.84 ± 0.04
Απόδοση σε υδρογόνο (L H ₂ / kg αποβλήτου)	96.57 ± 2.39	138.82 ± 2.24	141.47 ± 3.64	93.37 ± 2.39	89.23 ± 2.65	85.90 ± 1.82

* αναφέρεται σε ολικούς καταναλισκόμενους υδατάνθρακες.

Η κατανάλωση των ολικών υδατανθράκων σε ισοδύναμα γλυκόζης, κυμάνθηκε από 86.97 ± 2.22 % – 84.19 ± 1.95 %, στο εύρος του pH από 5.91 ± 0.07 έως 5.55 ± 0.02 (BS και 3/4 BS) και στη συνέχεια μειώθηκε στο 61.55 ± 3.01 % – 63.79 ± 2.06 % για το εύρος του pH από 5.40 ± 0.05 έως 5.31 ± 0.04, όταν η συγκέντρωση των συστατικών του BS μειώθηκε από το 1/2 στο 1/4 της αρχικής του συγκέντρωσης. Με περαιτέρω μείωση της τιμής του pH έως την τιμή 5.00 ± 0.32, ο αντιδραστήρας άρχισε να περιορίζεται κινητικά, καθώς η κατανάλωση των υδατανθράκων μειώθηκε στο 33.05 ± 1.02 %, ενώ η συγκέντρωσή τους ήταν ίση με 8.32 ± 0.12 g/L, όταν η συγκέντρωση του ρυθμιστικού διαλύματος ήταν μηδενική.

Από τον πίνακα 6.14 προκύπτει ότι ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου μεγιστοποιήθηκε όταν το pH ήταν ίσο με 5.40 ± 0.05 (1/2 BS) και ήταν ίσος με 2.43 ± 0.06 L H₂/d ή 6.06 ± 0.16 L H₂/L_{αντιδραστήρα}/d. Παρά το γεγονός αυτό, υψηλοί ρυθμοί παραγωγής υδρογόνου καταγράφηκαν σε όλες τις μόνιμες καταστάσεις, ακόμα και όταν η τιμή του pH ήταν η χαμηλότερη. Όταν η τιμή του pH ήταν ίση με 5.40 ± 0.05 (1/2 BS), η απόδοση σε υδρογόνο μεγιστοποιήθηκε,

αντιστοιχώντας σε 141.47 ± 3.64 L H₂/kg υποστρώματος. Η απόδοση αυτή, ήταν κατά 46.5% υψηλότερη από την αντίστοιχη που επετεύχθη όταν το pH ήταν ίσο με 5.91 ± 0.07 (BS). Το γεγονός αυτό, είναι αρκετά πλεονεκτικό για την οικονομία της διεργασίας, καθώς η μείωση του pH από το 5.91 ± 0.07 στο 5.40 ± 0.05 αντιστοιχεί σε μία μείωση των χημικών ίση με 50 % (από το BS σε 1/2 BS), ενώ παράλληλα οι αποδόσεις του υδρογόνου αυξάνονται. Είναι γενικά γνωστό ότι, η λειτουργία ενός υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα σε χαμηλές τιμές του pH μπορεί να είναι πλεονεκτική καθώς απαιτείται προσθήκη μικρότερων ποσοτήτων αλκαλικών ενώσεων για τη ρύθμιση του pH, και κατ' επέκταση τα έξοδα που απαιτούνται είναι λιγότερα. Παρά το γεγονός αυτό, στην παρούσα εργασία, μια περαιτέρω μείωση των συστατικών του BS στο 1/3 αλλά και στο 1/4 της αρχικής τους συγκέντρωσης οδήγησαν σε αποδόσεις ίσες με 93.37 ± 2.39 και 89.23 ± 2.65 L H₂/ kg υποστρώματος, αντίστοιχα, ενώ απόδοση ίση με 85.90 ± 1.82 L H₂/kg υποστρώματος παρατηρήθηκε όταν δεν προστίθετο BS στην τροφοδοσία. Το γεγονός αυτό, υποδεικνύει ότι για όλες τις τιμές του επετεύχθη μια επιτυχημένη διεργασία παραγωγής υδρογόνου.

Σχετικά με τις αποδόσεις εκφρασμένες σε mol H₂/mol ολικών καταναλισκόμενων υδατανθράκων, υψηλές αποδόσεις παρατηρήθηκαν όταν το pH ήταν 5.40 ± 0.05 , ενώ η μέγιστη απόδοση παρατηρήθηκε για pH ίσο με 5.00 ± 0.32 (0 BS), και ήταν ίση με 3.73 ± 0.20 . Το γεγονός αυτό, θα μπορούσε να αποδοθεί στο ότι, για αυτή την τιμή του pH, ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου ήταν υψηλός, ενώ η απομάκρυνση των υδατανθράκων ήταν αρκετά χαμηλή. Το γεγονός ότι ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου ήταν σε υψηλά επίπεδα, ενώ ο αντιδραστήρας ήταν κινητικά περιορισμένος, θα μπορούσε να είναι μια ισχυρή ένδειξη ότι υπό αυτές τις συνθήκες, το υδρογόνο μπορεί να παράγεται και από άλλα υποστρώματα εκτός από τους υδατάνθρακες. Η υπόθεση αυτή, έγινε και για τη λειτουργία του αντιδραστήρα σε διαφορετικούς ΥΧΠ.

Σύμφωνα με την παρούσα εργασία, το βέλτιστο pH για τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από το υδατικό διάλυμα των επτά Β.Τ. είναι μεταξύ 5.40 ± 0.05 και 5.00 ± 0.32 . Ο Lay (2000), ανέφερε ότι η ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου έλαβε χώρα στο εύρος των τιμών του pH, μεταξύ 4.7 και 5.7, με βέλτιστη τιμή το 5.2, όταν ένας συνεχής αντιδραστήρας λειτούργησε με άμυλο σε ΥΧΠ ίσο με 17 h, με μικτή μικροβιακή καλλιέργεια. Επιπλέον, οι Antonopoulou et al. (2010) πρότειναν, από οικονομικής άποψης, ως βέλτιστη τιμή του pH το 4.7, για τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από το εκχύλισμα γλυκού σόργου, καθώς η παραγωγικότητα και οι αποδόσεις του υδρογόνου ήταν σε υψηλά επίπεδα για το εύρος των τιμών του pH από 5.3 - 4.7. Παρά το γεγονός ότι στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ένα μεγάλο εύρος βέλτιστων τιμών του pH για τη ζύμωση σε συνεχή συστήματα, είναι γνωστό ότι μια όξινη τιμή του pH λειτουργίας ευνοεί την αποδοτικότητα της διεργασίας, καθώς παρεμποδίζει τη μεθανογόνο δραστηριότητα τόσο σε μεσόφιλες όσο και θερμοφιλες συνθήκες (Ghimire et al., 2015).

Στο διάγραμμα 6.18 παρουσιάζεται η κατανομή των διαλυτών μεταβολικών προϊόντων σε όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα, ενώ οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων τους παρουσιάζονται στον πίνακα 6.13. Ισο-βαλερικό και βαλερικό οξύ δεν ανιχνεύθηκαν, ενώ ισο-βουτυρικό οξύ παρήχθη σε πολύ μικρές ποσότητες σε αυτές τις συνθήκες. Τα κυριότερα

μεταβολικά προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν το οξικό, το βουτυρικό και το προπιονικό οξύ. Η παραγωγή του οξικού οξέος ευνοήθηκε σε υψηλές τιμές του pH, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση που καταγράφηκε ήταν ίση με 2.65 ± 0.30 g/L για pH ίσο με 5.91 ± 0.07 . Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 6.18, το κυρίαρχο μεταβολικό προϊόν, σε όλες τις μόνιμες καταστάσεις, ήταν το βουτυρικό οξύ. Η συγκέντρωσή του ήταν ίση με 4.15 ± 0.19 και 4.89 ± 0.18 g/L για τιμές του pH ίσες με 5.55 ± 0.02 (3/4 BS) και 5.40 ± 0.05 (1/2 BS) αντίστοιχα, και μειώθηκε για τις υπόλοιπες τιμές του pH. Το γεγονός αυτό, επιβεβαιώνει το ότι οι αποδόσεις του υδρογόνου σχετίζονται με τη παραγωγή του βουτυρικού οξέος (Hawkes et al., 2002; Antonopoulou et al., 2008; 2011), καθώς η μείωση της συγκέντρωσης του βουτυρικού οξέος συνοδεύτηκε και από μια αντίστοιχη μείωση του υδρογόνου.

Από την άλλη πλευρά, το γαλακτικό οξύ, ξεκίνησε να παράγεται σε μικρές ποσότητες, όταν η συγκέντρωση του BS μειώθηκε σημαντικά (1/4 BS και 0 BS), κάτι που προκάλεσε και τη μείωση των αποδόσεων του υδρογόνου. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το γαλακτικό οξύ θεωρείται ενδιάμεσο προϊόν, το οποίο για ΥΧΠ ίσο με 12 h και για υψηλές τιμές του pH (από 5.91 ± 0.07 έως 5.32 ± 0.11) καταναλωνόταν πλήρως προς άλλα προϊόντα. Όταν η τιμή του pH μειώθηκε στο 5.00 ± 0.32 , ο ρυθμός παραγωγής του γαλακτικού οξέος πιθανόν να ήταν υψηλότερος από το ρυθμό κατανάλωσής του, και έτσι παρατηρήθηκαν μικρές ποσότητες γαλακτικού οξέος. Το γεγονός αυτό, αποτελεί μια ισχυρή ένδειξη για το ότι το pH αποτελεί μια σημαντική παράμετρο που επηρεάζει τους ρυθμούς των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα και κατ' επέκταση την κατανομή των μεταβολικών προϊόντων, ακόμα και για τον ίδιο ΥΧΠ.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι, οι ρυθμοί και οι αποδόσεις του υδρογόνου που επιτεύχθηκαν στο πρώτο πείραμα του αντιδραστήρα CSTR, όπου μελετήθηκε η επίδραση του ΥΧΠ είναι σχεδόν ίσοι με τους αντίστοιχους ρυθμούς και αποδόσεις που επιτεύχθηκαν στο παρόν πείραμα με τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (ΥΧΠ =12 h, και pH = 5.91 ± 0.07 (BS)), επιβεβαιώνοντας την επαναληψιμότητα του πειράματος.

Στον πίνακα 6.15 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές του θεωρητικά υπολογιζόμενου ρυθμού παραγωγής με βάση τις συγκεντρώσεις των τριών οξέων (βουτυρικού, οξικού και προπιονικού) αλλά και με βάση μόνο το βουτυρικό οξύ. Οι ρυθμοί αυτοί, συγκρίνονται επίσης και με τον πειραματικά μετρούμενο ρυθμό παραγωγής του υδρογόνου. Όπως γίνεται αντιληπτό, σε όλες τις περιπτώσεις ο πειραματικά μετρούμενος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου ήταν μικρότερος από τον θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση όλα τα μεταβολικά προϊόντα, κάτι το οποίο συνέβη και στο πείραμα της επίδρασης του ΥΧΠ. Επίσης, στις περισσότερες περιπτώσεις, ο πειραματικά μετρούμενος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου ήταν μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο ρυθμό ο οποίος υπολογίστηκε με βάση τη συγκέντρωση του βουτυρικού οξέος. Μόνο στις περιπτώσεις όπου το pH ήταν ίσο με 5.32 ± 0.11 και 5.31 ± 0.04 (1/3 και 1/4 BS), και τα προφίλ των μεταβολικών προϊόντων ήταν παρόμοια μεταξύ τους, το πειραματικά μετρούμενο υδρογόνο ήταν παρόμοιο με το υδρογόνο που υπολογίστηκε με βάση τη συγκέντρωση του βουτυρικού οξέος. Το γεγονός ότι ο μετρούμενος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου ήταν υψηλότερος από τον υπολογιζόμενο με βάση μόνο τη συγκέντρωση του βουτυρικού οξέος, αποτελεί μια ένδειξη για το ότι το υδρογόνο μπορεί να παράγεται και από άλλες πηγές εκτός από τα σάκχαρα, είτε ότι μια

ποσότητα του υδρογόνου μπορεί να παράγεται μέσω της παραγωγής του οξικού οξέος μέσω της αντίδρασης R.13, ενώ ταυτόχρονα μια ποσότητα του οξικού οξέος παράγεται από την αντίδραση R.21. Γίνεται αντιληπτό λοιπόν, ότι το pH επηρεάζει τους ρυθμούς των διαφόρων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την παραγωγή των επιμέρους μεταβολικών προϊόντων.

Πίνακας 6.15. Οι ρυθμοί παραγωγής υδρογόνου υπολογιζόμενοι με βάση τις μετρούμενες συγκεντρώσεις του οξικού, του βουτυρικού και του προπιονικού οξέος που παρήχθησαν, με βάση τη συγκέντρωση μόνο του βουτυρικού οξέος και ο πειραματικά μετρούμενος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου, για τον υδρογονοπαραγωγό αντιδραστήρα CSTR σε διαφορετικές τιμές pH.

Ρυθμοί παραγωγής υδρογόνου (mmol/d)			
	Θεωρητικά υπολογιζόμενος με βάση τα τρία οξέα	Θεωρητικός με βάση το βουτυρικό	Πειραματικά μετρούμενος
BS	120.34 ± 18.65	56.90 ± 12.53	67.71 ± 1.68
3/4BS	133.35 ± 3.46	88.92 ± 3.21	97.34 ± 1.57
1/2 BS	115.72 ± 4.89	75.41 ± 3.40	99.19 ± 2.56
1/3 BS	111.92 ± 5.45	69.68 ± 3.26	66.47 ± 1.68
1/4 BS	105.76 ± 6.23	66.93 ± 4.38	62.57 ± 1.86
0 BS	83.34 ± 9.46	44.02 ± 3.48	60.23 ± 1.28

Ανάλυση μικροβιακών πληθυσμών

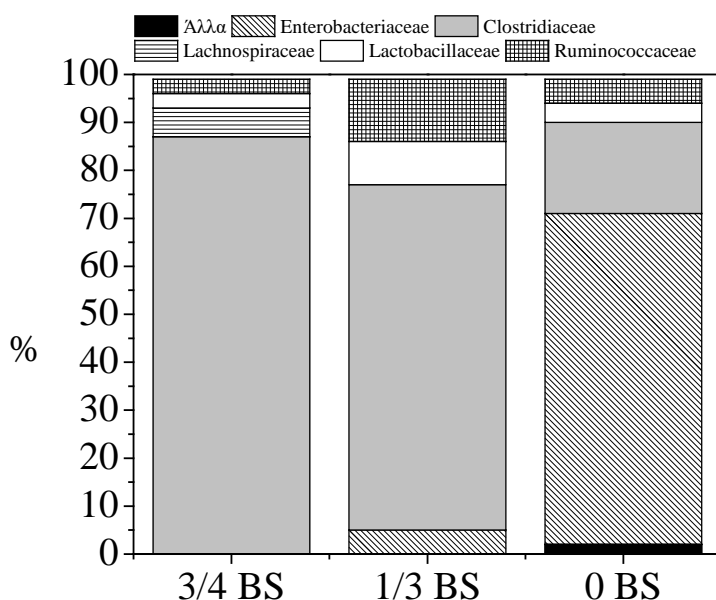
Για τη βαθύτερη κατανόηση της διεργασίας της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου από το υδατικό διάλυμα του μίγματος των επτά Β.Τ., έλαβε χώρα ο χαρακτηρισμός της μικροβιακής κοινότητας για το δεύτερο πείραμα που διεξήχθη στον αντιδραστήρα CSTR. Έτσι, δείγματα για την ανάλυση του μικροβιακού πληθυσμού ελήφθησαν από την κάθε λειτουργική περίοδο του αντιδραστήρα (BS, 3/4 BS, 1/2 BS, 1/3 BS, 1/4 BS και 0 BS). Οι αναλύσεις έδειξαν ότι τα δείγματα που προήλθαν από τις μόνιμες καταστάσεις των λειτουργικών περιόδων BS, 3/4 BS και 1/2 BS, όπου η τιμή του pH κυμάνθηκε από 5.91 ± 0.07 έως 5.40 ± 0.05 , είχαν την ίδια κατανομή όσον αφορά το μικροβιακούς πληθυσμούς. Επίσης, τα δείγματα τα οποία προήλθαν από τις περιόδους 1/3 BS και 1/4 BS θεωρήθηκαν παρόμοια ($pH = 5.32 \pm 0.11$ και 5.31 ± 0.04). Για το λόγο αυτό, η φυλογενετική ταξινόμηση παρουσιάζεται για τις πειραματικές περιόδους όπου οι συγκεντρώσεις του ρυθμιστικού διαλύματος ήταν ίσες με 3/4 BS ($pH = 5.55 \pm 0.02$), 1/3 BS ($pH = 5.32 \pm 0.11$) και 0 BS ($pH = 5.00 \pm 0.32$), στις οποίες παρατηρήθηκαν διαφορετικές δομές των μικροβιακών πληθυσμών (διάγραμμα 6.19). Γενικά, ο μικροβιακός πληθυσμός του αντιδραστήρα δεν παρουσίασε μεγάλη ποικιλία, με το 98% των μικροοργανισμών να αποτελείται από πέντε διαφορετικές οικογένειες. Τα βακτήρια που ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα, σχετίζονται με τις οικογένειες *Clostridiaceae*, *Lactobacillaceae*, *Enterobacteriaceae* και *Ruminococcaceae*. Επίσης, στο δείγμα όπου η συγκέντρωση του BS ήταν ίση με τα 3/4 της

αρχικής του συγκέντρωσης (3/4 BS), ανιχνεύτηκε και η οικογένεια *Lachnospiraceae*. Όπως γίνεται αντιληπτό, όταν το pH ήταν ίσο με 5.55 ± 0.02 (3/4 BS) και 5.32 ± 0.11 (1/3 BS), το προφίλ των μικροοργανισμών αποτελείτο κυρίως από την οικογένεια *Clostridiaceae*, που αντιστοιχούσε στο 87 % και 72 % των ταυτοποιημένων βακτηρίων αντίστοιχα. Το γεγονός ότι το γένος *Clostridium* υπερίσχυσε, η παρουσία του οποίου συνοδεύεται από την παραγωγή του βουτυρικού οξέος, δικαιολογεί τους υψηλούς ρυθμούς και αποδόσεις σε υδρογόνο που επιτεύχθηκαν κάτω από τις συνθήκες αυτές (Chatellard et al. 2016). Επίσης, το 3 % (3/4 BS) και το 13 % (1/3 BS) της μικροβιακής καλλιέργειας συνδέεται με την οικογένεια *Ruminococcaceae*. Καθώς τα βακτήρια της οικογένειας *Ruminococcaceae* θεωρούνται υδρογονοπαραγωγά βακτήρια (Chatellard et al. 2016), μπορεί να θεωρηθεί ότι πάνω από το 90% του βακτηριακού πληθυσμού αποτελείτο από υδρογονοπαραγωγά βακτήρια, όταν η τιμή του pH ήταν ίση με 5.55 ± 0.02 (3/4 BS) και 5.32 ± 0.11 (1/3 BS). Συγκριτικά, αναφέρεται ότι, οι Si et al. (2015), οι οποίοι μελέτησαν την παραγωγή υδρογόνου σε έναν αντιδραστήρα ανοδικής ροής με υπόστρωμα γλυκόζη, όταν ανέλυσαν την μικροβιακή κοινότητα του αντιδραστήρα για YXP = 4 h, παρατήρησαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό αποτελείτο από τις οικογένειες *Clostridiaceae* και *Ruminococcaceae*. Στην περίπτωση αυτή, ένα μικρότερο ποσοστό των μικροοργανισμών που υπήρχε στην καλλιέργεια, άνηκε στην οικογένεια *Leuconostocaceae*, η οποία θεωρείται ότι παράγει γαλακτικό οξύ και αιθανόλη. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι οι Chatellard et al. (2016), πραγματοποίησαν εμπλουτισμό μικτών καλλιεργειών με στελέχη της οικογένειας *Ruminococcaceae* όταν χρησιμοποίησαν κυτταρινούχα υποστρώματα για τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου. Γίνεται δηλαδή αντιληπτό ότι χρησιμοποιώντας σύνθετα υδατανθρακικά υποστρώματα όπως και τα αμυλούχα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, παρατηρείται η ύπαρξη υδρογονοπαραγωγών βακτηρίων και κατ' επέκταση υψηλές αποδόσεις υδρογόνου στις χαμηλές τιμές του pH, τόσο για απλούς όσο και για σύνθετους υδατάνθρακες. Η παρατήρηση αυτή, επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι η παραγωγή του υδρογόνου συνδέεται περισσότερο με τα μεταβολικά μονοπάτια που σχετίζονται με την αποδόμηση των υδατανθράκων παρά με αυτά της αποδόμησης των πρωτεϊνών ή των λιπιδίων, όπως έδειξαν οι Monlau et al. (2012). Το γεγονός ότι στα δείγματα από τη λειτουργική περίοδο 3/4 BS (το οποίο είχε παρόμοια δομή μικροβιακού πληθυσμού με το δείγμα BS) και 1/3 BS (το οποίο είχε παρόμοιο προφίλ με το δείγμα 1/4 BS), περισσότερο από το 85% του μικροβιακού πληθυσμού αποτελείτο από τις οικογένειες *Clostridiaceae* και *Ruminococcaceae*, είναι σε συμφωνία με τους υψηλούς ρυθμούς και αποδόσεις του υδρογόνου που επιτεύχθηκαν από τα αντίστοιχα πειράματα.

Αντίθετα, όταν δεν προστίθετο BS στον αντιδραστήρα και το pH του μειώθηκε στο 5.00 ± 0.32 , παρατηρήθηκε μια αλλαγή στο προφίλ της μικροβιακής καλλιέργειας, με την οικογένεια *Enterobacteriaceae* να αποτελεί πάνω από το 69 % της καλλιέργειας, ενώ η οικογένεια *Clostridiaceae*, αποτέλεσε μόνο το 27 % του συνολικού πληθυσμού. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, η παραγωγή του υδρογόνου μειώθηκε και ο λόγος του βουτυρικού προς το οξικό οξύ μειώθηκε λόγω της αντίστοιχης μείωσης της συγκέντρωσης του βουτυρικού οξέος (από τα 4.15 ± 0.19 g/L όταν η συγκέντρωση του ρυθμιστικού διαλύματος ήταν ίση με τα 3/4 του BS

στα 2.49 ± 0.17 g/L όταν η συγκέντρωσή του ήταν μηδενική (0 BS)). Επιπρόσθετα, ο αντιδραστήρας ξεκίνησε να περιορίζεται κινητικά, καθώς μια μεγάλη ποσότητα των ολικών αλλά και των διαλυτών υδατανθράκων δεν καταναλώνονταν, κάτω από αυτές τις συνθήκες. Δηλαδή, η διαφορετική κατανομή των μεταβολικών προϊόντων σε αυτή την τιμή του pH, δικαιολογείται και από τη διαφορετική κατανομή των βακτηρίων που κυριάρχησαν στον αντιδραστήρα.

Τέλος, σε όλη την πειραματική περίοδο, ένα μικρό ποσοστό των βακτηρίων που ανιχνεύτηκαν στον αντιδραστήρα σχετίζονταν με την οικογένεια *Lactobacillaceae* (3-9%). Το γεγονός ότι το γαλακτικό οξύ συσσωρεύτηκε μεταξύ των μεταβολικών προϊόντων, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, καθώς θεωρείται ότι είναι ένα ενδιάμεσο μεταβολικό προϊόν το οποίο συσσωρεύεται κυρίως σε χαμηλούς ΥΧΠ (4 h), θα μπορούσε να εξηγηθεί από τη συγκέντρωση των βακτηρίων που παράγουν γαλακτικό οξύ και ανήκουν στην οικογένεια *Lactobacillaceae*.



Διάγραμμα 6.19. Η κατανομή των βακτηριακών οικογενειών κατά τη διάρκεια των πειραματικών περιόδων 3/4 BS, 1/3 BS και 0 BS, του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR.

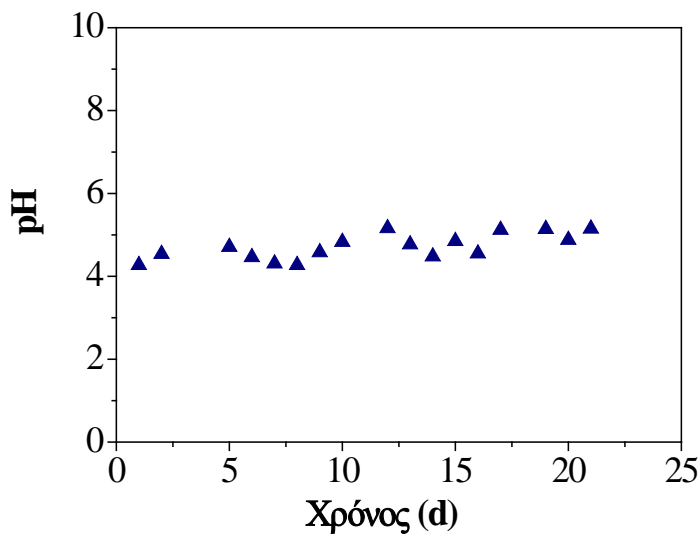
6.2.3.3 Πείραμα τρίτο: λειτουργία του αντιδραστήρα CSTR χωρίς την προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος

Σε συνέχεια του προηγούμενου πειράματος στο οποίο διερευνήθηκε η επίδραση της σταδιακής μείωσης του pH στη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου, πραγματοποιήθηκε ένα τρίτο πείραμα, χωρίς την προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος. Το πείραμα αυτό διεξήχθη έτσι ώστε να

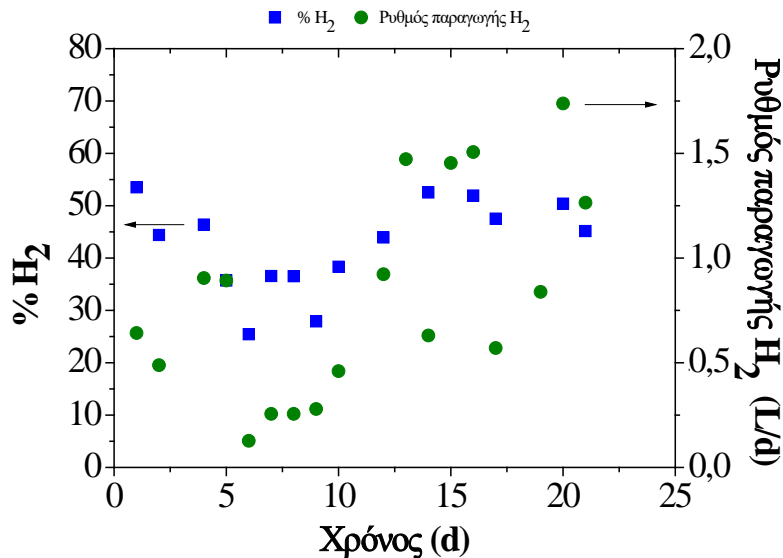
διερευνηθεί η επίδραση της μη ρύθμισης του pH στον υδρογονοπαραγωγό αντιδραστήρα CSTR όταν αυτή επιβάλλεται από την εκκίνηση του αντιδραστήρα και για να διερευνηθεί το εάν η ενδογενής μικροβιακή καλλιέργεια έχει την ικανότητα να εγκλιματιστεί, και να παράγει υδρογόνο χωρίς τη ρύθμιση του pH.

Το πείραμα, διήρκησε 21 ημέρες, ενώ η περίοδος από την 16^η ημέρα και μέχρι το τέλος της λειτουργίας του αντιδραστήρα, θεωρήθηκε ως μόνιμη κατάσταση, αν και πολλές από τις εξεταζόμενες παραμέτρους ήταν αρκετά ασταθείς. Ο ΥΧΠ επιλέχθηκε να είναι ίσος με 12 h, όπως και στο προηγούμενο πείραμα παραγωγής υδρογόνου που διεξήχθη στον αντιδραστήρα τύπου CSTR.

Το pH του αντιδραστήρα κυμάνθηκε στο 4.93 ± 0.28 , τιμή η οποία είναι αρκετά κοντά με αυτήν η οποία καταγράφηκε στην τελευταία λειτουργική περίοδο του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα (5.00 ± 0.32) στον οποίο η συγκέντρωση των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος μειωνόταν σταδιακά, (0 BS και ΥΧΠ = 12 h). Το γεγονός ότι η τιμή του pH του αντιδραστήρα ήταν σχετικά σταθερή και σε μια τιμή που βρίσκεται μέσα στα όρια που αναφέρονται ως βέλτιστα για τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου αποδεικνύει τη μεγάλη ρυθμιστική ικανότητα της καλλιέργειας (διάγραμμα 6.20).



Διάγραμμα 6.20. Το pH του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR, κατά τη διάρκεια του πειράματος της μη ρύθμισης του pH.

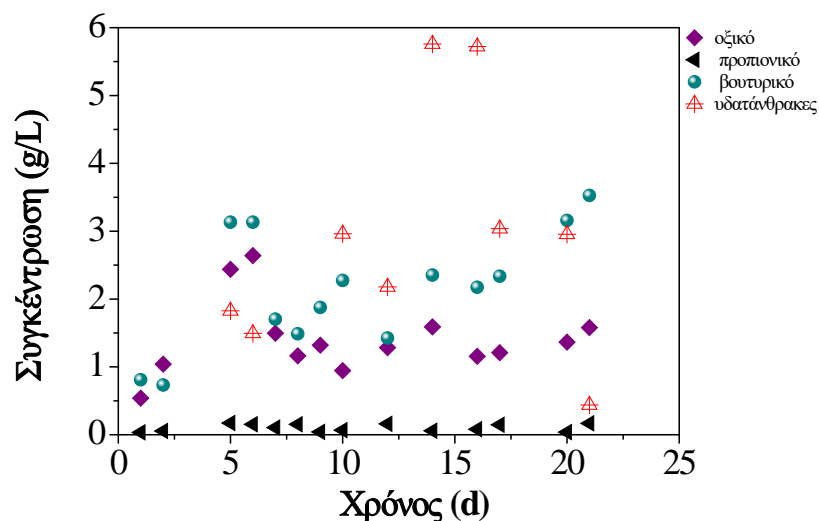


Διάγραμμα 6.21. Η περιεκτικότητα του υδρογόνου στην αέρια φάση, και ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου στον υδρογονοπαραγωγό αντιδραστήρα CSTR, κατά τη διάρκεια του πειράματος της μη ρύθμισης του pH.

Όπως γίνεται αντιληπτό, από το διάγραμμα 6.21, παρά το γεγονός ότι η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου ήταν σχετικά σταθερή (45-52%), η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου και κατ' επέκταση του υδρογόνου παρουσίασε μια σχετικά ασταθή συμπεριφορά.

Η κατανάλωση των ολικών υδατανθράκων σε ισοδύναμα γλυκόζης παρουσίασε επίσης μεγάλες διακυμάνσεις, με τα αντίστοιχα ποσοστά να κυμαίνονται από 32.53 – 96.18%. Σχετικά με τις αποδόσεις εκφρασμένες σε mol H₂/mol ολικών καταναλισκόμενων υδατανθράκων κυμάνθηκαν μεταξύ του 0.28 – 3.7 κάτι που οφείλεται στο ότι και η παραγωγή του υδρογόνου αλλά και η κατανάλωση των υδατανθράκων ήταν αρκετά ασταθείς.

Στο διάγραμμα 6.22 παρουσιάζεται η κατανομή των διαλυτών μεταβολικών προϊόντων σε όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα, ενώ οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων τους παρουσιάζονται στον πίνακα 6.16. Ισο-βαλέρικό και βαλερικό οξύ δεν ανιχνεύτηκαν, ενώ ισο-βουτυρικό οξύ παρήχθη σε πολύ μικρές ποσότητες σε αυτές τις συνθήκες. Τα κυριότερα μεταβολικά προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν το οξικό, το βουτυρικό και το προπιονικό οξύ.



Διάγραμμα 6.22. Τα διαλυτά μεταβολικά προϊόντα που παρήχθησαν καθώς και οι μη καταναλισκόμενοι υδατάνθρακες κατά την περίοδο λειτουργίας του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR, χωρίς τη ρύθμιση του pH.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 6.22, το κυρίαρχο μεταβολικό προϊόν σε όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα, ήταν το βουτυρικό οξύ. Οξικό οξύ παρήχθη επίσης, ενώ οι συγκεντρώσεις του προπιονικού οξέος ήταν σε χαμηλά επίπεδα. Όσον αφορά τους διαλυτούς υδατάνθρακες σε ισοδύναμα γλυκόζης, η συγκέντρωσή τους παρουσίασε και αυτή διακυμάνσεις όπως έγινε και με τους ολικούς υδατάνθρακες.

Πίνακας 6.16. Τα βασικά χαρακτηριστικά της λειτουργίας του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR, κατά τη διάρκεια του πειράματος χωρίς τη ρύθμιση του pH.

Χαρακτηριστικό	Τιμή
pH	4.93 ± 0.28
ΟΑΣ (g/L)	5.92 ± 1.00
ΠΑΣ (g/L)	5.77 ± 0.99
Περιεκτικότητα βιοαερίου σε υδρογόνο (%)	48.75 ± 3.01
Οξικό οξύ (g/L)	1.33 ± 0.19
Βουτυρικό οξύ (g/L)	2.80 ± 0.65
Προπιονικό οξύ (g/L)	0.11 ± 0.06
Διαλυτό ΧΑΟ (g/L)	15.63 ± 0.60
% ΧΑΟ (θεωρητικό/μετρούμενο)	64.01

Σύμφωνα με τον πίνακα 6.16 ο λόγος του θεωρητικού προς το μετρούμενο διαλυτό ΧΑΟ είναι ίσος με 64.01%, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα διαλυτά μεταβολικά προϊόντα δεν προσδιορίστηκαν πλήρως. Τα μεταβολικά προϊόντα αυτά μπορεί να είναι το γαλακτικό οξύ ή και

η αιθανόλη, των οποίων ο προσδιορισμός δεν πραγματοποιήθηκε. Στον πίνακα 6.17 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των ρυθμών παραγωγής υδρογόνου και βιοαερίου αλλά και των αποδόσεων του υδρογόνου για τη λειτουργία του οξεογόνου αντιδραστήρα.

Πίνακας 6.17. Οι ρυθμοί και οι αποδόσεις που επιτεύχθηκαν κατά την περίοδο λειτουργίας του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR, χωρίς τη ρύθμιση του pH.

Χαρακτηριστικό	Τιμή
Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου (L/d)	1.27 ± 0.50
Ρυθμός παραγωγής βιοαερίου (L/d)	2.59 ± 0.97
Απόδοση υδρογόνου (L H ₂ /L _{αντιδραστήρα} /d)	3.17 ± 1.21
Απόδοση υδρογόνου (L H ₂ / kg υποστρώματος)	74.07 ± 29.45
Απόδοση υδρογόνου (L H ₂ /L _{τροφοδοσίας})	1.59 ± 0.63

Είναι φανερό, ότι οι ρυθμοί και οι αποδόσεις που επιτεύχθηκαν στο παρόν πείραμα είναι μικρότερες σε σχέση με αυτές του προηγούμενου πειράματος και για τις ίδιες λειτουργικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, η απόδοση του αντιδραστήρα σε L H₂/kg υποστρώματος, παρουσίασε μια μείωση της τάξης του 13.77 %. Επίσης η απόδοση αυτή είναι κατά 47.64% μικρότερη από την μέγιστη που επιτεύχθηκε στο προηγούμενο πείραμα (λειτουργική περίοδος 1/2 BS). Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι στο παρόν πείραμα, η εκκίνηση του αντιδραστήρα αλλά και όλη η λειτουργία του έλαβε χώρα χωρίς τη ρύθμιση του pH με αποτέλεσμα η λειτουργία του να μην είναι απόλυτα σταθερή. Αυτό, μπορεί να εξηγηθεί καθώς το pH επιδρά άμεσα στη δράση του ενζύμου της υδρογονάσης, καθώς και στο μεταβολικό δίκτυο της μικροβιακής καλλιέργειας (Dabrock et al., 1992). Παρά την ασταθή συμπεριφορά του αντιδραστήρα, η απόδοσή του, θα μπορούσε να θεωρηθεί ικανοποιητική λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η λειτουργία του έλαβε χώρα εξ' ολοκλήρου χωρίς την προσθήκη χημικών για τη ρύθμιση του pH.

Όπως έγινε αντιληπτό από τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού, το pH είναι μια παράμετρος η οποία επηρεάζει σημαντικά τη διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου. Παρά το γεγονός όμως ότι η λειτουργία του οξεογόνου αντιδραστήρα παρουσίασε κάποιες διακυμάνσεις, για να εξαχθεί συμπέρασμα για το εάν η λειτουργία του αντιδραστήρα χωρίς προσθήκη χημικών είναι προτιμότερη, θα πρέπει να διεξαχθεί τεχνοοικονομική μελέτη και για τα δύο σενάρια, στην οποία θα ληφθούν υπόψη τόσο οι απαιτήσεις και το κόστος των χημικών όσο και οι αποδόσεις σε υδρογόνο.

Κεφάλαιο 7 – Αποτελέσματα της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης

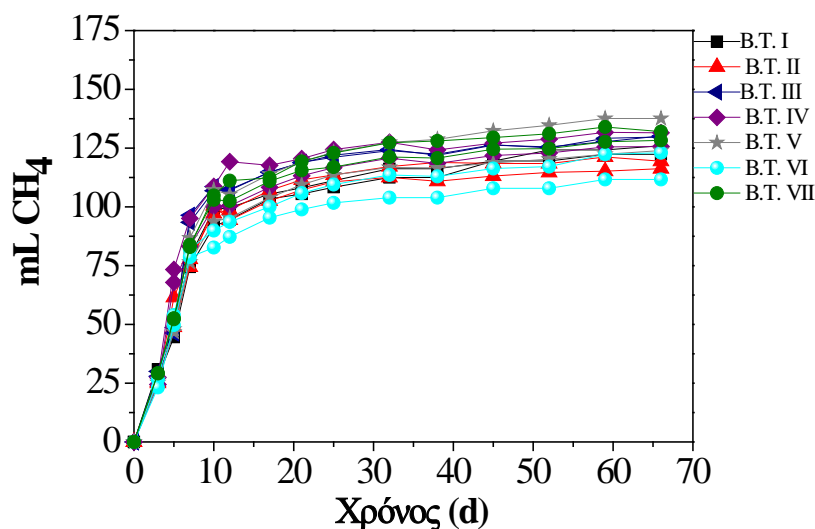
Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα αναερόβιας χώνευσης με τα στερεά απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων. Αρχικά, διεξήχθησαν προκαταρκτικά πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου για την εύρεση του μεθανογόνου δυναμικού από τα συγκεκριμένα απόβλητα.

Στη συνέχεια, διεξήχθησαν συνεχή πειράματα σε αντιδραστήρα CSTR για την παραγωγή μεθανίου και βιοαερίου από το μίγμα των επτά στερεών βρεφικών τροφών, αλλά και από το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

7.1 Πειράματα παραγωγής μεθανίου σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου

7.1.1 Πειράματα εύρεσης μεθανογόνου δυναμικού (BMP tests) από τις επτά Β.Τ.

Τα πειράματα παραγωγής μεθανίου από τα στερεά απόβλητα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, διεξήχθησαν για τις επτά στερεές Β.Τ. ξεχωριστά, και για το ισομοριακό μίγμα τους. Τα πειράματα αυτά, διεξήχθησαν με αρχική συγκέντρωση ΟΣ ίση με 2 g/L. Τα πειράματα διήρκησαν 66 ημέρες και στο παρακάτω διάγραμμα δίνεται συγκριτικά ο όγκος του παραγόμενου μεθανίου όλων των στερεών Β.Τ. κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου (διάγραμμα 7.1).



Διάγραμμα 7.1. Συγκριτικό διάγραμμα παραγωγής μεθανίου όλων των Β.Τ.

Τα παραπάνω πειράματα έδειξαν ότι όλα τα στερεά υποστρώματα οδήγησαν σε παρόμοια παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου. Συγκεκριμένα το μεθανογόνο δυναμικό που

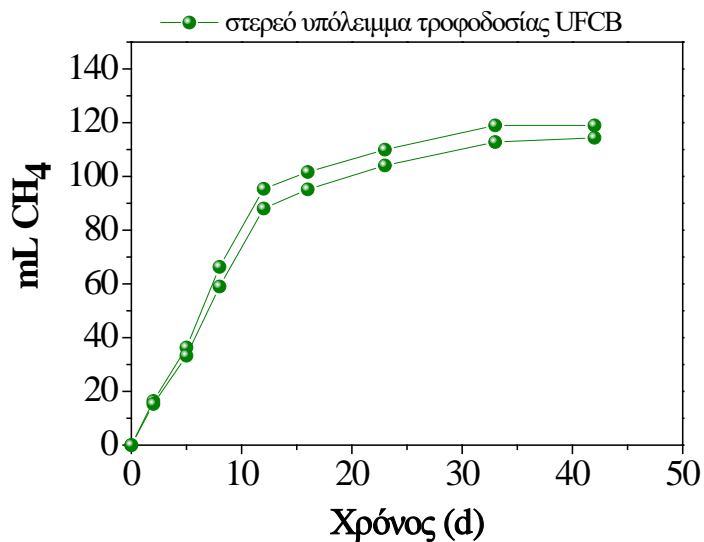
προέκυψε από όλες τις στερεές Β.Τ., κυμάνθηκε από 448.8 ± 10.2 έως 460.3 ± 12.9 L CH₄/kg υποστρώματος. Εφόσον όλες οι στερεές Β.Τ. παρουσίασαν παρόμοια βιοαποδομησιμότητα, κρίθηκε σκόπιμος ο χειρισμός και η επεξεργασία τους ως ένα ενιαίο μίγμα. Το ίδιο συμπέρασμα εξήχθη και από τα αποτελέσματα του πειράματος εύρεσης του μεθανογόνου δυναμικού που διεξήχθη με το ισομοριακό μίγμα των επτά στερεών Β.Τ. (τα δεδομένα δεν παρουσιάζονται).

7.1.2 Πείραμα εύρεσης μεθανογόνου δυναμικού (BMP tests) από το στερεό υπόλειμμα της τροφοδοσίας του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 5.3 ως τροφοδοσία του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής χρησιμοποιήθηκε το υδατικό διάλυμα του ομογενοποιημένου μίγματος των επτά Β.Τ. από το οποίο είχαν αφαιρεθεί τα στερεά. Στο παρόν πείραμα, μελετήθηκε η αναερόβια χώνευση του στερεού υπολείμματος της τροφοδοσίας αυτής έτσι ώστε να υπάρχει μια ολοκληρωμένη μελέτη όσον αφορά τη διαχείριση του συγκεκριμένου αποβλήτου.

Για το συγκεκριμένο πείραμα, χρησιμοποιήθηκε μικτή αναερόβια καλλιέργεια η οποία είχε προέλθει από τον αναερόβιο χωνευτήρα της μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων που βρίσκεται στην Μεταμόρφωση της Αθήνας. Τα χαρακτηριστικά της καλλιέργειας ήταν τα παρακάτω: pH = 6.87, διαλυτό ΧΑΟ = 0.11 g/L, ΟΑΣ = 36.02 g/L, ΠΑΣ = 19.40 g/L. Το πείραμα διεξήχθη με αρχική συγκέντρωση υποστρώματος ίση με 2 g ΠΣ/L.

Η παραγωγή μεθανίου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων με το στερεό υπόλειμμα, παρουσιάζεται στο διάγραμμα 7.2. Ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου ήταν υψηλός τις 15 πρώτες ημέρες ενώ στη συνέχεια μειώθηκε. Η απόδοση σε μεθάνιο μετά την αφαίρεση των τυφλών πειραμάτων ήταν ίση με 462.6 ± 20.9 L CH₄/kg ΠΣ που αντιστοιχούν σε 52.0 ± 1.7 L CH₄/kg υποστρώματος, υποδεικνύοντας τη μεγάλη βιοαποδομησιμότητα του υποστρώματος. Γίνεται έτσι αντιληπτό, ότι το υδατικό διάλυμα του μίγματος των Β.Τ. μπορεί να χρησιμοποιηθεί πλήρως μετά τη διαδικασία απομάκρυνσης των στερεών του, καθώς το διαλυτό μέρος του μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου μέσω του αντιδραστήρα ανοδικής ροής, ενώ το στερεό υπόλειμμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μεθανίου.



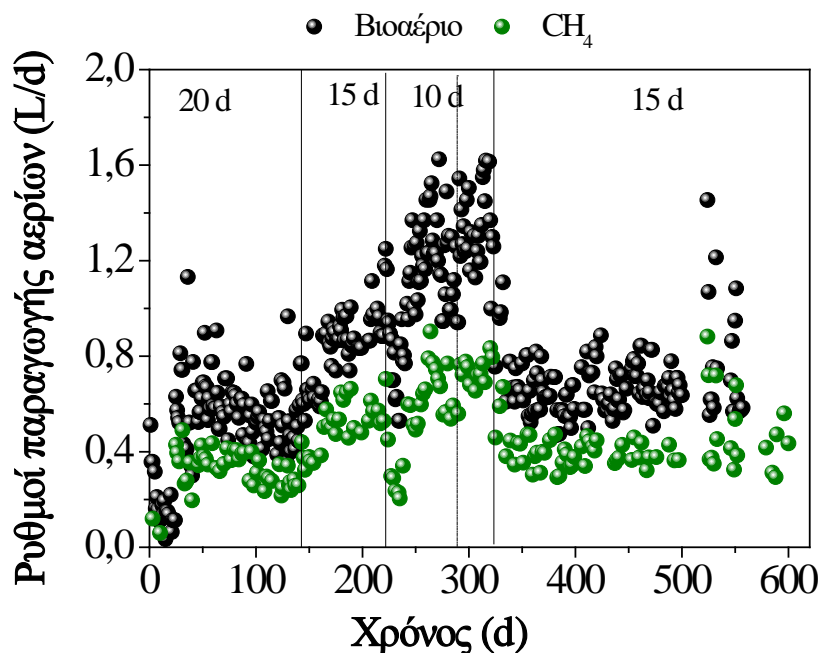
Διάγραμμα 7.2. Παραγωγή μεθανίου από το στερεό υπόλειμμα της τροφοδοσίας του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

7.2 Συνεχής διεργασία παραγωγής μεθανίου μέσω αναερόβιας χώνευσης.

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 5, η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη συνεχή παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου μέσω αναερόβιας χώνευσης από τα στερεά απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων, ήταν ένας αντιδραστήρας τύπου CSTR. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του, μελετήθηκαν η επίδραση του ΥΧΠ αλλά και της προεπεξεργασίας του τροφοδοτούμενου υποστρώματος. Ως τροφοδοσία του μεθανογόνου αντιδραστήρα, αρχικά χρησιμοποιήθηκε το υδατικό διάλυμα του ομογενοποιημένου μίγματος των επτά στερεών βρεφικών τροφών, ενώ στη συνέχεια, η απορροή του οξεογόνου αντιδραστήρα ανοδικής ροής, σε μια προσπάθεια σύζευξης των δύο διεργασιών.

7.2.1 Συνεχής παραγωγή μεθανίου από το μίγμα των Β.Τ. σε αντιδραστήρα CSTR.

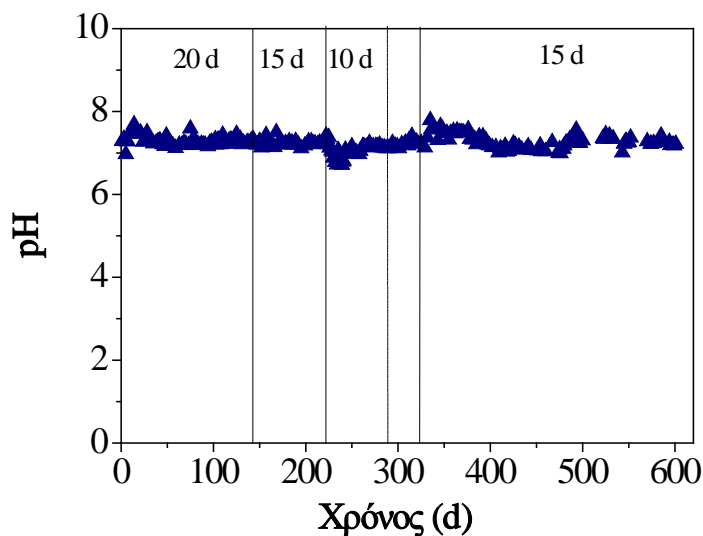
Στην παράγραφο αυτή, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από την πρώτη φάση της λειτουργίας του μεθανογόνου αντιδραστήρα, κατά τη διάρκεια της οποίας τροφοδοτήθηκε με το υδατικό διάλυμα του ομογενοποιημένου μίγματος των επτά στερεών Β.Τ.



Διάγραμμα 7.3. Ημερήσια παραγωγή μεθανίου και βιοαερίου του αναερόβιου χωνευτήρα κατά την περίοδο λειτουργίας του με το μίγμα των επτά Β.Τ.

Η διακεκομμένη οριζόντια γραμμή σηματοδοτεί την περίοδο όπου για ΥΧΠ= 10 d, η τροφοδοσία ήταν θερμικά κατεργασμένη.

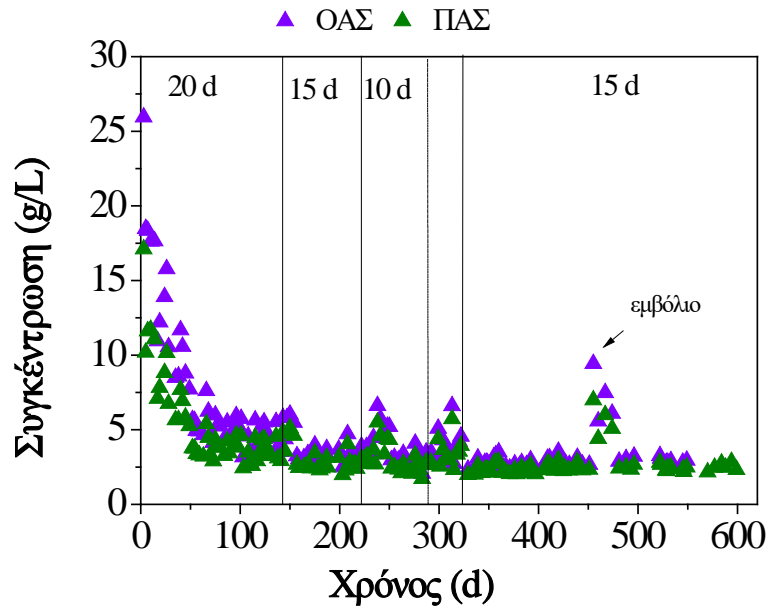
Όπως προκύπτει από το διάγραμμα 7.3, οι ρυθμοί παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου ήταν διαφορετικοί για την εκάστοτε περίοδο λειτουργίας, ενώ μεγιστοποιήθηκαν για ΥΧΠ ίσο με 10 d και συγκεκριμένα όταν η τροφοδοσία του αντιδραστήρα ήταν θερμικά κατεργασμένη (1.3 ± 0.15 L βιοαερίου/d και 0.73 ± 0.07 L CH₄/d). Αυτός ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου είναι κατά 9% μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο ο οποίος επετεύχθη κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα σε ΥΧΠ ίσο με 10 d, και με τροφοδοσία η οποία δεν είχε υποστεί θερμική κατεργασία. Παρά το γεγονός ότι ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου μεγιστοποιήθηκε σε ΥΧΠ ίσο με 10 d, και με τροφοδοσία θερμικά κατεργασμένη, η απόδοση σε μεθάνιο μεγιστοποιήθηκε (247.9 ± 0.15 L CH₄/kg αποβλήτου) όταν ο χωνευτήρας λειτούργησε σε ΥΧΠ ίσο με 15 d για πρώτη φορά (πίνακας 7.2).



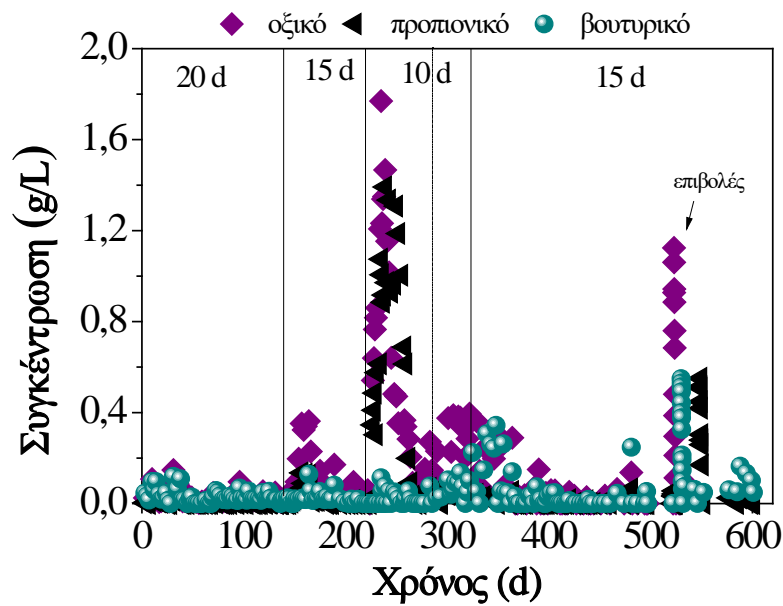
Διάγραμμα 7.4. Το pH του μεθανογόνου αντιδραστήρα CSTR κατά την περίοδο λειτουργίας του με το μίγμα των επτά Β.Τ.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 7.4, το pH του αντιδραστήρα ήταν σταθερό σε όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του με το μίγμα των επτά Β.Τ, και κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 7.0 και 7.3. Οι τιμές αυτές του pH, είναι ιδανικές για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (Mao et al., 2015). Μια μικρή πτώση της τιμής του pH παρατηρήθηκε κατά τη μεταβατική περίοδο από τον ΥΧΠ ίσο με 15 d σε 10 d, λόγω της συσσώρευσης των ΠΛΟ που παρατηρήθηκε την ίδια περίοδο (διάγραμμα 7.6).

Οι συγκεντρώσεις των ΟΑΣ και ΠΑΣ στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, παρουσιάζονται στο διάγραμμα 7.5. Γενικά, η συγκέντρωση των ΠΑΣ αποτελεί μια εκτίμηση για τη συγκέντρωση της βιομάζας που βρίσκεται στον αντιδραστήρα (Βλάσσης, 2011). Όπως γίνεται αντιληπτό, οι συγκεντρώσεις των ΟΑΣ και ΠΑΣ ακολούθησαν παρόμοια συμπεριφορά, ενώ μειώθηκαν με το χρόνο. Αυτό συνέβη λόγω του ότι η εκκίνηση του αντιδραστήρα έγινε με μια αναερόβια καλλιέργεια πλούσια σε στερεά, τα οποία ξεπλύθηκαν με την πάροδο του χρόνου, καθώς η τροφοδοσία του αντιδραστήρα είχε μικρότερη συγκέντρωση στερεών. Επίσης, όπως ήταν αναμενόμενο, μια σημαντική αύξηση των στερεών του αντιδραστήρα παρατηρήθηκε κατά την περίοδο που έγινε το εμβόλιο με καινούρια μικτή μικροβιακή καλλιέργεια. Βέβαια, όπως φαίνεται από το διάγραμμα 7.5 η αύξηση αυτή εξομαλύνθηκε σύντομα.



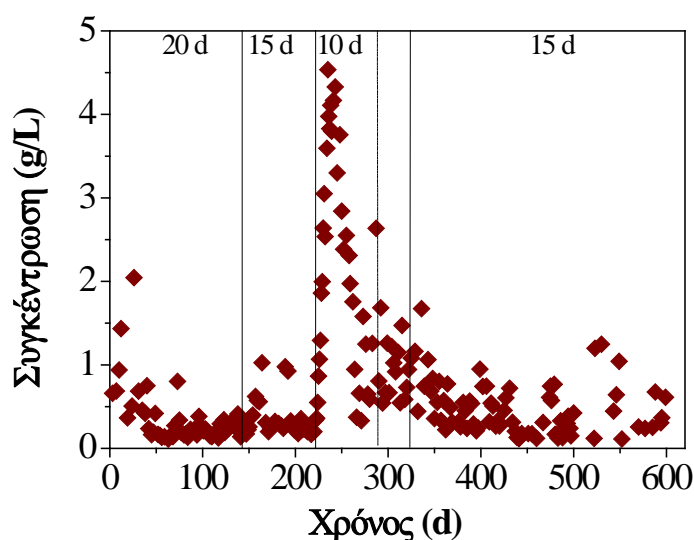
Διάγραμμα 7.5. Οι συγκεντρώσεις των ΟΑΣ και ΠΑΣ κατά την περίοδο λειτουργίας του μεθανογόνου αντιδραστήρα με το μίγμα των επτά Β.Τ.



Διάγραμμα 7.6. Κατανομή των κυριότερων ΠΛΟ κατά την περίοδο της λειτουργίας του αναερόβιου χωνευτήρα με το μίγμα των Β.Τ.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 7.6 στον ΥΧΠ ίσο με 20 d, η λειτουργία του αντιδραστήρα ήταν σταθερή με συγκεντρώση ΠΛΟ (κυρίως οξικό, προπιονικό και βουτυρικό

οξύ) σε πολύ χαμηλά επίπεδα (σχεδόν μηδέν), ενώ αιθανόλη και γαλακτικό οξύ δεν ανιχνεύτηκαν. Όταν ο ΥΧΠ μειώθηκε από τις 20 στις 15 d, μια αμελητέα συσσώρευση ΠΛΟ έλαβε χώρα, η οποία όμως πολύ σύντομα εξομαλύνθηκε. Αντίθετα, στην επόμενη αλλαγή του ΥΧΠ, (από τις 15 στις 10 d) παρατηρήθηκε μια σημαντική συσσώρευση ΠΛΟ. Παρά το γεγονός αυτό, ο χωνευτήρας επανήλθε και επετεύχθη μια νέα μόνιμη κατάσταση για ΥΧΠ ίσο με 10 d. Η συγκέντρωση του διαλυτού ΧΑΟ (διάγραμμα 7.7), στην περίπτωση αυτή, ήταν ίση με 1.05 ± 0.35 g/L, η οποία αντιστοιχεί σε 79 % απομάκρυνση του διαλυτού ΧΑΟ. Στους υψηλότερους ΥΧΠ, η απομάκρυνση του διαλυτού ΧΑΟ ήταν υψηλότερη. Συγκεκριμένα, ήταν πάνω από 94% τόσο για ΥΧΠ ίσο με 20 αλλά και 15 d.



Διάγραμμα 7.7. Το πειραματικά μετρούμενο διαλυτό ΧΑΟ του μεθανογόνου αντιδραστήρα κατά την περίοδο της λειτουργίας του με το μίγμα των Β.Τ

Το πειραματικά μετρούμενο διαλυτό ΧΑΟ, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 7.7, ακολούθησε την ίδια συμπεριφορά με τα ΠΛΟ. Για ΥΧΠ ίσους με 20 και 15 d η συγκέντρωση του ΧΑΟ ήταν πολύ χαμηλή ενώ στη διάρκεια της μεταβολής του ΥΧΠ από τις 15 στις 10 d, παρουσιάστηκε μία σημαντική αύξηση της συγκέντρωσής του, λόγω της αύξησης των συγκεντρώσεων των ΠΛΟ η οποία στη συνέχεια μειώθηκε αρκετά.

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά της λειτουργίας του αντιδραστήρα για κάθε μόνιμη κατάσταση, παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1. Η ποσοστιαία σύσταση του μεθανίου στην αέρια φάση του αντιδραστήρα, δεν επηρεάστηκε σημαντικά κατά την περίοδο λειτουργίας του και κυμάνθηκε μεταξύ 55.5 ± 2.3 και 60.9 ± 2.7 %. Οι τιμές αυτές για το περιεχόμενο του βιοαερίου σε μεθάνιο είναι σε συμφωνία με αρκετές μελέτες οι οποίες πραγματεύονται την αναερόβια χώνευση τροφικών αποβλήτων (Banks et al., 2011; Grimberg et al., 2015).

Πίνακας 7.1. Τα βασικά χαρακτηριστικά των μόνιμων καταστάσεων του μεθανογόνου αντιδραστήρα, κατά την περίοδο της λειτουργίας του με το μίγμα των επτά Β.Τ.

Χαρακτηριστικό	ΥΧΠ				
	20 d	15 d	10 d	10 d (θ.κ.)	15 d
pH	7.3 ± 0.1	7.2 ± 0.1	7.1 ± 0.1	7.3 ± 0.1	7.2 ± 0.2
Περιεκτικότητα βιοαερίου σε μεθάνιο (%)	60.2 ± 2.1	60.9 ± 2.7	55.5 ± 2.3	57.4 ± 5.3	59.5 ± 2.6
Ρυθμός παραγωγής μεθανίου (L/d)	0.26 ± 0.02	0.56 ± 0.04	0.67 ± 0.10	0.73 ± 0.07	0.37 ± 0.00
ΟΑΣ (g/L)	4.93 ± 0.6	3.37 ± 0.6	3.25 ± 1.0	3.86 ± 0.6	3.02 ± 0.2
ΠΑΣ (g/L)	4.08 ± 0.49	2.81 ± 0.58	2.62 ± 0.81	3.36 ± 0.5	2.51 ± 0.2
Διαλυτό ΧΑΟ (g/L)	0.27 ± 0.06	0.23 ± 0.06	1.05 ± 0.35	0.89 ± 0.25	0.34 ± 0.21
% απομάκρυνση διαλυτού ΧΑΟ	94.7 ± 1.1	95.4 ± 1.2	79.4 ± 6.8	85.9 ± 3.9	94.3 ± 3.5

*θ.κ. = θερμικά κατεργασμένη τροφοδοσία

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 7.1 και το διάγραμμα 7.3 ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου όταν ο ΥΧΠ ίσος με 15 d, εφαρμόστηκε για δεύτερη φορά (ημέρες 323 – 558), ήταν χαμηλότερος από τον αντίστοιχο για τον ίδιο ΥΧΠ, ο οποίος εφαρμόστηκε για πρώτη φορά, ενώ η περιεκτικότητα του μεθανίου στην αέρια φάση και το pH της καλλιέργειας, ήταν στα ίδια επίπεδα. Η ασυμφωνία αυτή, θα μπορούσε να αποδοθεί στο γεγονός ότι, ο αντιδραστήρας δεν επανήλθε πλήρως έπειτα από τη μείωση του ΥΧΠ από τις 15 σε 10 d. Σύμφωνα με το διάγραμμα 7.6, κατά την αλλαγή αυτή, παρατηρήθηκε μια συσσώρευση ΠΛΟ η οποία μπορεί να οδήγησε στην απώλεια μιας σημαντικής ποσότητας της ενεργής βιομάζας, οδηγώντας έτσι σε χαμηλότερους ρυθμούς παραγωγής μεθανίου αλλά και αποδόσεις (εάν συγκριθούν οι δύο μόνιμες καταστάσεις για ΥΧΠ ίσο με 15 d). Είναι δηλαδή, πολύ πιθανόν κάποια μικροβιακά είδη να εκπλύθηκαν κατά τη μείωση του ΥΧΠ. Στην υπόθεση αυτή, συνηγορεί και το γεγονός ότι τα ΠΑΣ μειώθηκαν ελαφρώς την δεύτερη φορά που ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε ΥΧΠ ίσο με 15 d, σε σχέση με την πρώτη φορά.

Στον πίνακα 7.2 παρουσιάζονται οι κυριότεροι ρυθμοί και αποδόσεις που καταγράφηκαν κατά την περίοδο της λειτουργίας του μεθανογόνου αντιδραστήρα με το μίγμα των επτά στερεών Β.Τ.

Πίνακας 7.2. Οι κυριότεροι ρυθμοί και αποδόσεις που καταγράφηκαν κατά την περίοδο της λειτουργίας του μεθανογόνου αντιδραστήρα με το μίγμα των επτά στερεών Β.Τ.

Χαρακτηριστικό	ΥΧΠ				
	20 d	15 d	10 d	10 d (θ.κ.)	15 d
Ρυθμός παραγωγής μεθανίου (L/L _{αντιδραστήρα} /d)	0.09 ± 0.00	0.19 ± 0.01	0.22 ± 0.03	0.24 ± 0.02	0.12 ± 0.00
Ρυθμός παραγωγής μεθανίου (L/L _{τροφοδοσίας})	1.75 ± 0.11	2.78 ± 0.18	2.24 ± 0.33	2.42 ± 0.23	2.47 ± 0.05
Απόδοση σε μεθάνιο (L/kg υποστρώματος)	156.2 ± 9.93	247.9 ± 16.15	199.6 ± 29.59	216.2 ± 20.81	165.4 ± 3.22
Απόδοση σε μεθάνιο (L/kg ΟΣ υποστρώματος)	159.4 ± 10.14	253.0 ± 16.48	203.7 ± 30.20	220.7 ± 21.24	168.8 ± 3.28

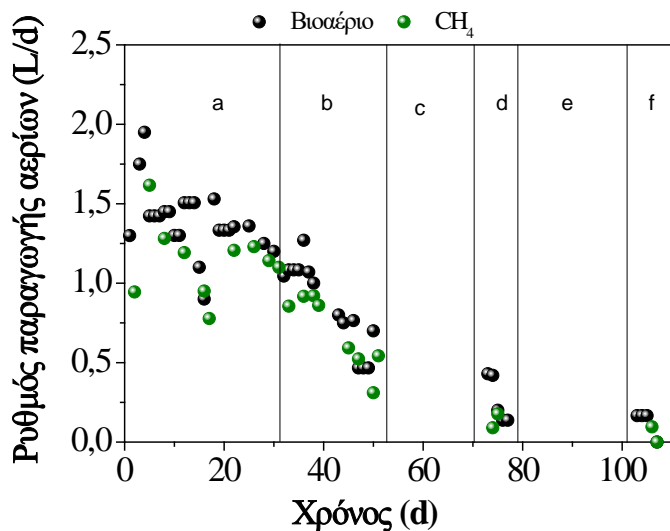
Σύμφωνα με τον πίνακα 7.2, ο μεγαλύτερος ρυθμός παραγωγής μεθανίου σε L/L_{αντιδραστήρα}/d επετεύχθη για ΥΧΠ ίσο με 10 d, ενώ η τροφοδοσία του ήταν θερμικά κατεργασμένη, και ήταν ίσος με 0.24. Συγκριτικά, αναφέρεται ότι οι Zhang and Jahng (2012) οι οποίοι μελέτησαν την αναερόβια χώνευση τροφικών αποβλήτων σε έναν αντιδραστήρα ημισυνεχούς λειτουργίας, σε ΥΧΠ = 20 d και θερμοκρασία ίση με 37°C, κατέγραψαν ρυθμό παραγωγής μεθανίου ίσο με 1.0 L /L_{αντιδραστήρα} /d.

Επιπρόσθετα, η μεγαλύτερη απόδοση σε L CH₄/kg ΟΣ ή L CH₄/L_{τροφοδοσίας}, καταγράφηκε για ΥΧΠ ίσο με 15 d. Για το λόγο αυτό, μετά την επίτευξη μόνιμης κατάστασης στη λειτουργία του αντιδραστήρα στις 10 d, ο χρόνος παραμονής αυξήθηκε ξανά στις 15 d, ώστε να πραγματοποιηθούν κινητικά πειράματα και να αναπτυχθεί το μαθηματικό μοντέλο για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης αλλά και για να πραγματοποιηθεί η σύζευξη των διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης και της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου .

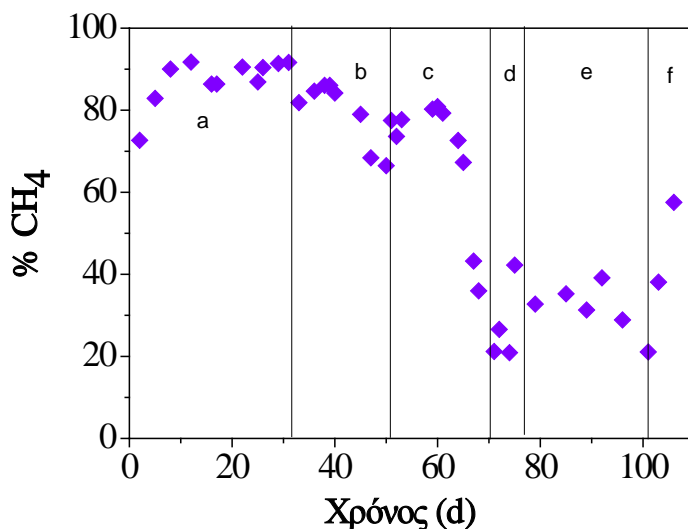
7.2.2 Συνεχής παραγωγή μεθανίου από το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής σε αντιδραστήρα CSTR.

Στην παράγραφο αυτή, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από τη δεύτερη φάση της λειτουργίας του, όπου ο μεθανογόνος αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής. Βασικός σκοπός της τελευταίας λειτουργικής περιόδου, ήταν η σύζευξη των δύο διεργασιών, δηλαδή της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου και της αναερόβιας χώνευσης της απορροής του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα, για τη συνδυασμένη παραγωγή υδρογόνου και μεθανίου από τα απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 7.8 οι ρυθμοί παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου στην πρώτη περίοδο λειτουργίας (περίοδος a) παρουσίασαν μια σχετικά ασταθή συμπεριφορά, ενώ από την 32^η ημέρα και έπειτα, και οι δύο ρυθμοί άρχισαν να μειώνονται σταδιακά έως ότου να μηδενιστούν. Η μείωση αυτή, οφείλεται στην παρεμπόδιση των μεθανογόνων μικροοργανισμών η οποία προκλήθηκε από τη συσσώρευση των ΠΛΟ που παρατηρήθηκε (διάγραμμα 7.11).



Διάγραμμα 7.8. Οι ρυθμοί παραγωγής αερίων (βιοαερίου και μεθανίου) σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αναερόβιου χωνευτήρα με το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

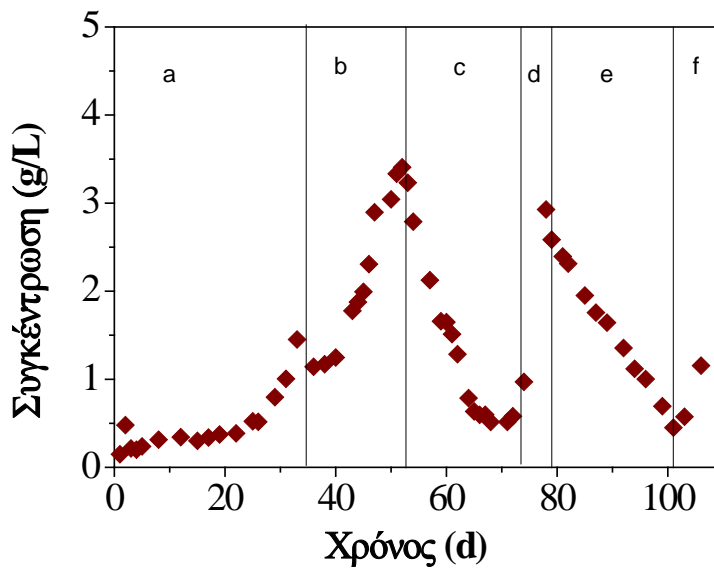


Διάγραμμα 7.9. Η ποσοστιαία σύσταση σε μεθάνιο του παραγόμενου βιοαερίου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αναερόβιου χωνευτήρα με το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

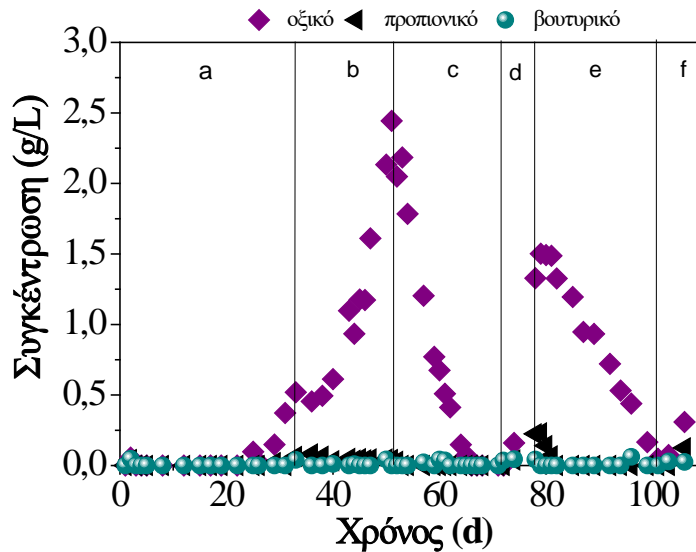
Σύμφωνα με το διάγραμμα 7.9 η σύσταση του βιοαερίου σε μεθάνιο, ακολούθησε και αυτή μια πτωτική πορεία κατ' αναλογία με την παραγωγή των αερίων. Κατά τη διάρκεια της λειτουργικής περιόδου a, το ποσοστό του μεθανίου στην αέρια φάση ήταν περίπου ίσο με 90 %, ποσοστό το οποίο είναι αρκετά υψηλό σε σχέση με την τυπική σύσταση του βιοαερίου που προέρχεται από τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Το γεγονός αυτό, θα μπορούσε να αποδοθεί στη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από την αμμωνία που περιείχε το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής, λόγω της προσθήκης στην τροφοδοσία του σημαντικής ποσότητας ουρίας για τη ρύθμιση του pH.

Στο διάγραμμα 7.10 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του διαλυτού ΧΑΟ στον αντιδραστήρα κατά τη σύζευξη των δύο αντιδραστήρων. Όπως γίνεται φανερό, όταν ο αντιδραστήρας λειτουργούσε με συνεχή τρόπο, το διαλυτό ΧΑΟ είχε την τάση να συσσωρεύεται, γεγονός που υποδείκνυε ότι ο αντιδραστήρας ήταν κινητικά περιορισμένος. Συγκεκριμένα, την 52^η ημέρα, όταν ο αντιδραστήρας λειτουργούσε σε ΥΧΠ ίσο με 15 d και η τροφοδοσία του ήταν το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα μαζί με το μίγμα των βρεφικών τροφών σε αναλογία 1 προς 1, το διαλυτό ΧΑΟ ήταν ίσο 3.41 g/L. Η τιμή αυτή είναι η μέγιστη η οποία καταγράφηκε κατά τη διάρκεια της σύζευξης των δύο διεργασιών, ενώ για να καταναλωθεί αυτή η ποσότητα του ΧΑΟ χρειάστηκε ο αντιδραστήρας να λειτουργήσει ως διαλείπωντος έργου για 20 d. Μετά από την περίοδο αυτή, ο αντιδραστήρας λειτούργησε ξανά με συνεχή τρόπο σε ΥΧΠ ίσο με 15 d, ενώ ως τροφοδοσία του χρησιμοποιήθηκε το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα αραιωμένο με το μίγμα των Β.Τ σε αναλογία 1 προς 2. Τη λειτουργική περίοδο αυτή, σε διάστημα μόλις 5 d

παρατηρήθηκε ξανά μια σημαντική συσσώρευση του ΧΑΟ, με την τιμή του να φτάνει περίπου στα 3 g/L. Το γεγονός αυτό, θα μπορούσε να εξηγηθεί και από το ότι την 72^η ημέρα και πριν ακριβώς την έναρξη της λειτουργικής περιόδου d, η συγκέντρωση των ΠΑΣ και κατ' επέκταση της βιομάζας μέσα στον αντιδραστήρα ήταν μόλις 0.65 g/L. Η τιμή αυτή είναι αρκετά μικρότερη από την συγκέντρωση των ΠΑΣ (2.51 ± 0.2 g/L) όταν ο αναερόβιος χωνευτήρας λειτουργούσε σε ΥΧΠ ίσο με 15 d και τροφοδοτούταν με το υδατικό διάλυμα του μίγματος των Β.Τ. Στη συνέχεια, ο αντιδραστήρας λειτούργησε εκ νέου ως διαλείπωντος έργου (περίοδος e), ενώ όταν λειτούργησε ξανά με συνεχή τρόπο και σε μεγαλύτερο ΥΧΠ (20 d) (περίοδος f) το διαλυτό ΧΑΟ είχε ξανά την τάση να συσσωρεύεται.



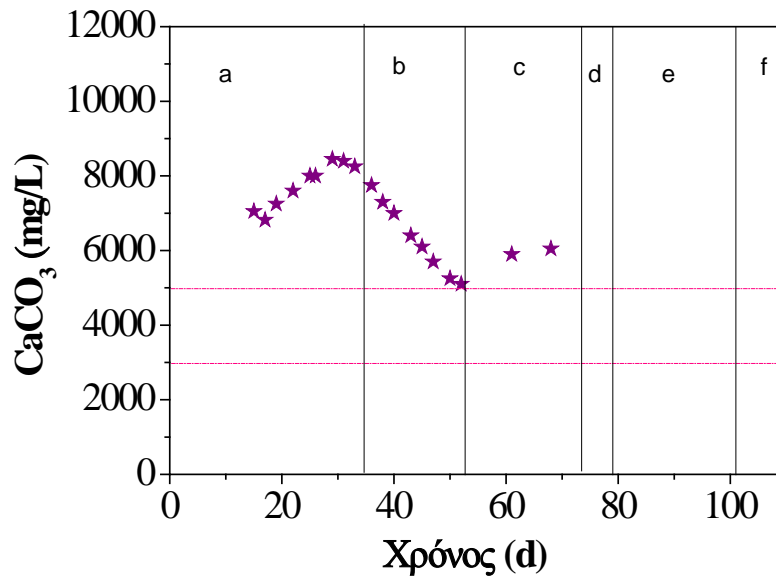
Διάγραμμα 7.10. Η συγκέντρωση του διαλυτού ΧΑΟ στο μεθανογόνο αντιδραστήρα CSTR κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του με το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής.



Διάγραμμα 7.11. Οι συγκεντρώσεις του οξικού, του βουτυρικού και του προπιονικού οξέος που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του μεθανογόνου αντιδραστήρα με το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 7.11 το οξικό οξύ ήταν το μεταβολικό προϊόν το οποίο ανιχνεύτηκε σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, ακολουθώντας την ίδια συμπεριφορά με το διαλυτό ΧΑΟ του αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, η μέγιστη συγκέντρωση οξικού οξέος που καταγράφηκε ήταν ίση με 2.44 g/L, όταν και το διαλυτό ΧΑΟ του αντιδραστήρα μεγιστοποιήθηκε (λειτουργική περίοδος b). Είναι γνωστό ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις ΠΛΟ προκαλούν παρεμπόδιση στο στάδιο της μεθανογένεσης, ενώ ταυτόχρονα συνδέονται και με αποτυχία της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης. Σύμφωνα με τους Vavilin et al. (1996) ικανοποιητική λειτουργία του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται όταν η συγκέντρωση των ΠΛΟ είναι μικρότερη από 250 mg/L, ενώ άλλες μελέτες έδειξαν ότι για συγκέντρωση 2000 mg/L του βουτυρικού, προπιονικού και οξικού οξέος παρατηρείται παρεμπόδιση (Scenz, 1947; Buswell and Mueller, 1952). Στο παρόν πείραμα, η μείωση της παραγωγής του μεθανίου παρατηρήθηκε όταν η συγκέντρωση του οξικού οξέος έφτασε περίπου τα 0.5 g/L.

Στο διάγραμμα 7.12 παρουσιάζονται οι τιμές της αλκαλικότητας που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αναερόβιου χωνευτήρα με το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής.



Διάγραμμα 7.12. Οι τιμές της αλκαλικότητας που καταγράφηκαν στο μεθανογόνο αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της διεργασίας της σύζευξης της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου με την αναερόβια χώνευση. Η περιοχή ανάμεσα στις κόκκινες γραμμές υποδεικνύει το εύρος των τιμών που θεωρούνται ως βέλτιστες για την εύρυθμη λειτουργία ενός μεθανογόνου συστήματος σύμφωνα με τον McCarty (1964).

Η αλκαλικότητα η οποία εκφράζεται σε μονάδες συγκέντρωσης $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$, αποτελεί μέτρο της ρυθμιστικής ικανότητας των συστατικών ενός αναερόβιου χωνευτήρα. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 7.12 η αλκαλικότητα του αντιδραστήρα τη λειτουργική περίοδο a, κατά την οποία ο αντιδραστήρας τροφοδοτούταν μόνο με το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα, αυξανόταν συνεχώς, ενώ οι τιμές της κυμάνθηκαν από 6818 έως και 8450 $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$. Στη συνέχεια, όταν πραγματοποιήθηκε αραίωση των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα με το μίγμα των βρεφικών τροφών σε αναλογία 1:1, οι τιμές της αλκαλικότητας μειώνονταν σταθερά. Παρά το γεγονός αυτό, όλες οι μετρήσεις της αλκαλικότητας βρίσκονταν πάνω από τα όρια της εύρυθμης λειτουργίας ενός μεθανογόνου αντιδραστήρα τα οποία κυμαίνονται από τα 3000 έως και τα 5000 $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ (McCarty, 1964).

Το γεγονός αυτό, θα μπορούσε να εξηγήσει την παρεμπόδιση της οξικογένεσης και της μεθανογένεσης που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα. Ένας άλλος λόγος στον οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί η αποτυχία της διεργασίας, είναι το γεγονός ότι η φόρτιση που επιβλήθηκε στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της σύζευξης ήταν αρκετά υψηλή και σχεδόν διπλάσια από αυτήν που του είχε επιβληθεί με το μίγμα των επτά στερεών Β.Τ. Για το λόγο αυτό, ο ΥΧΠ αυξήθηκε στις 20 d, όμως ο αντιδραστήρας δεν μπόρεσε να επανακάμψει και τελικά η διεργασία απέτυχε, με την παραγωγή του μεθανίου να σταματά την 106^η ημέρα.

Βιβλιογραφία κεφαλαίων 6 - 7

- Alexandropoulou, M., Antonopoulou, G., Lyberatos, G., Food industry waste's exploitation via anaerobic digestion and fermentative hydrogen production in an Up-Flow Column Reactor. *Waste Biomass Valor.* 2016; 7(4): 711-723
- Alexandropoulou, M., Menis, N., Antonopoulou, G., Ntaikou, I., Lyberatos, G.: From waste to fuel: bioconversion of domestic food wastes to energy carriers. *Proceedings in 5th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Athens, Greece, 21-24 June, 2017*
- Algapani, D.E., Qiao, W., di Pumpo, F., Bianchi, D., Wandera, S.M., Adani, F., Dong, R.: Long-term bio- H_2 and bio- CH_4 production from food waste in a continuous two-stage system: Energy efficiency and conversion pathways. *Bioresour. Technol.* 2018; 248: 204-213
- Antonopoulou, G., Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Angelopoulos, K., Lyberatos, G.: Biofuels generation from sweet sorghum: Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass. *Bioresour. Technol.* 2008; 99(1): 110-119
- Antonopoulou, G., Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Lyberatos, G.: Effect of substrate concentration on fermentative hydrogen production of sweet sorghum extract. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011; 36(8): 4843-4851.
- Antonopoulou, G., Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Lyberatos, G.: Influence of pH on fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35: 1921-8
- Antonopoulou, G., Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Lyberatos, G.: Modeling of fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract based on modified ADM1. *Int. J. Hydrogen Energy* 2012; 37: 191-207
- Banks, C.J., Chesshire, M., Heaven, S., Arnold, R.: Anaerobic digestion of source-segregated domestic food waste: Performance assessment by mass and energy balance. *Bioresour. Technol.* 2011; 102: 612-620
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T., Siegrist, H., Vavilin, V.A.: *Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) IWA Scientific and Technical Report No. 13*, IWA Publishing, London. 2002.
- Buswell, M.A., Mueller, H.F.: Mechanism of methane fermentation. *Industrial and Engineering Chemistry.* 1952; 44(3): 550-552
- Castillo-Hernández, A., Mar-Alvarez, I., Moreno-Andrade, I.: Start-up and operation of continuous stirred-tank reactor for biohydrogen production from restaurant organic solid waste. *Int. J. Hydrogen Energy* 2015; 40 (48): 17239 - 17245
- Chang, S., Li, J.Z., Liu F., Wang, S.J.: Effect of initial substrate and biomass concentrations on anaerobic fermentative hydrogen production in batch reactors. *J. Harbin Institute of Technol.* 2011; 18(6): 11-15
- Chatellard, L., Trably, E., Carrère, H.: The type of carbohydrates specifically selects microbial community structures and fermentation patterns. *Bioresour. Technol.* 2016; 221: 541-549
- Dabrock, B., Bahl, H., Gottschalk, G.: Parameters affecting solvent production by *Clostridium acetobutyricum*. *Appl Environ Microbiol.* 1992; 58: 1233 - 1239

- Ding, H.B., Tan, G.Y.A., Wang, J.Y.: Caproate formation in mixed-culture fermentative hydrogen production. *Bioresour. Technol.* 2010; 101: 9550-9559
- Djalma Nunes Ferraz Júnior, A., Wenzel, J., Etchebehere, C., Zaiat, M.: Effect of organic loading rate on hydrogen production from sugarcane vinasse in thermophilic acidogenic packed bed reactors. *Int. J. Hydrogen Energy* 2014a; 39: 16852 – 16862
- Djalma Nunes Ferraz Júnior, A., Zaiat, M., Gupta, M., Elbeshbishy, E., Hafez, H., Nakhla, G.: Impact of organic loading rate on biohydrogen production in an up-flow anaerobic packed bed reactor (UAnPBR). *Bioresour. Technol.* 2014b; 164: 371 – 379
- Dounavis, A.S., Ntaikou, I., Lyberatos, G.: Production of biohydrogen from crude glycerol in an upflow column bioreactor. *Bioresour. Technol.* 2015; 198: 701-708
- Fang, H.H.P., Liu, H.: Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresour. Technol.* 2002; 82: 87–93
- Ghimire, A., Frunzo, L., Pirozzi, F., Trably, E., Escudie, R., Lens, P.N.L., Esposito, G.: A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products. *Appl. Energy* 2015; 144: 73–95
- Ghimire, A., Sposito, F., Frunzo, L., Trably, E., Escudié, R., Pirozzi, F., Lens, P.N.L., Esposito, G.: Effects of operational parameters on dark fermentative hydrogen production from biodegradable complex waste biomass. *Waste Manag.* 2016; 50: 55-64
- Giordano, A., Cantu C., Spangi A.: Monitoring the biochemical hydrogen and methane potential of the two-stage dark fermentative process. *Bioresour. Technol.* 2011; 102: 4474–4479
- Grimberg, S.J., Hilderbrandt, D., Kinnunen, M., Rogers, S.: Anaerobic digestion of food waste through the operation of a mesophilic two-phase pilot scale digester – Assessment of variable loadings on system performance. *Bioresour. Technol.* 2015; 178: 226-229
- Guo, X.M., Trably, E., Latrille, E., Carrere, H., Steyer, J.P.: Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35(19): 10660-10673
- Hawkes, F.R., Dinsdale, R., Hawkes, D.L., Hussy, I.: Sustainable fermentative biohydrogen: Challenges for process optimization. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2002; 27: 1339 - 1347
- Kapdan, I.K., Kargi, F.: Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Technology* 2006; 38(5): 569–582
- Kothari, R., Singh, D.P., Tyagi, V.V., Tyagi, S.K.: Fermentative hydrogen production – An alternative clean energy source. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2012; 16(4): 2337 – 2346
- Lay, J.J.: Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen. *Biotechnol. Bioeng.* 2000; 68(3): 269-278
- Lee, Z.K., Li, S.L., Kuo, P.C., Chen, I.C., Tien, Y.M., Huang, Y.J.: Thermophilic bio-energy process study on hydrogen fermentation with vegetable kitchen waste. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35: 13458-66
- Liu, C.M., Wu, S.Y., Chu, C.Y., Chou, Y.P.: Biohydrogen production from rice straw hydrolyzate in a continuously external circulating bioreactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 2014; 39: 19317-19322

- Liu, G., Shen, J.: Effects of culture medium and medium conditions on hydrogen production from starch using anaerobic bacteria. *J. Biosci. Bioeng.* 2004; 98: 251–256
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., Ren, G.: Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015; 45: 540-555
- McCarty, P.L.: *Anaerobic Waste Treatment Fundamentals: I. Chemistry and Microbiology; II. Environmental Requirements and Control; III. Toxic Materials and Their Control; IV. Process Design, Public Works*, 1964; Nos. 9-12
- Monlau, F., Sambusiti, C., Barakat, A., Guo, X.M., Latrille, E., Trably, E., Steyer, J.P., Carrere, H.: Predictive models of biohydrogen and biomethane production based on the compositional and structural features of lignocellulosic materials. *Env. Sci. Technol.* 2012; 46 (21): 12217–12225
- Moreno-Andrade, I., Carrillo-Reyes, J., Santiago, S.G., Bujanos-Adame, M.C.: Biohydrogen from food waste in a discontinuous process: Effect of HRT and microbial community analysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 2015; 40: 17246-17252
- Morimoto, M., Atsuko, M., Atif, A.A.Y., Ngan, M.A, Fakhru'l-Razi, A, Iyuke, S.E., Bakir, A.M.: Biological production of hydrogen from glucose by natural anaerobic microflora. *Int. J. Hydrogen Energy* 2004; 29: 709–13
- Nam, J.Y., Kim, D.H., Kim, S.H., Lee, W., Shin, H.S., Kim, H.W.: Harnessing dark fermentative hydrogen from pretreated mixture of food waste and sewage sludge under sequencing batch mode. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016; 23(8): 7155-7161
- Reungsang, A., Sreela-or, C., Plangklang, P.: Non-sterile bio-hydrogen fermentation from food waste in a continuous stirred tank reactor (CSTR): Performance and population analysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013; 38: 15630-15637
- Schlenz, H.E.: Important considerations in sludge digestion; practical Aspects, *Sewage Works Journal* 1947; 19: 19-27
- Si, B., Li, J., Li, B., Zhu, Z., Shen, R., Zhang, Y., Liu, Z.: The role of hydraulic retention time on controlling methanogenesis and homoacetogenesis in biohydrogen production using upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor and packed bed reactor (PBR). *Int J Hydrogen Energy* 2015; 40: 11414-11421
- Sivagurunthan, P., Kumar, G., Bakonyi, P., Kim, S.-H., Kobayashi, T., Xu, K.Q., Lakner, G., Tóth, G., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K. : A critical review on issues and overcoming strategies for the enhancement of the dark fermentative hydrogen production in continuous systems. *Int. J. Hydrogen Energy* 2016; 41: 3820-3836
- Sivagurunthan, P., Sen, B., Lin, C.Y.: High rate fermentative hydrogen production from beverage wastewater . *Applied Energy* 2015; 147: 1-9
- Thauer, R.K., Jungermann, K., Henninger, H., Wenning, J., Decker K.: The energy metabolism of *Clostridium kluyveri*. *Eur. J. Biochem.* 1968; 4: 173-180
- Valdez-vazquez, I., Ponce-Noyola, M.T., Poggi-Varaldo, H.M.: Nutrients related to spore germination improve H₂ production from heat-shock-treated consortia. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009; 34(10): 4291-4295

- Vavilin, V.A., Rytov, S.V., Lockshina, L.Y.: A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresour. Technol.* 1996; 56: 229-237
- Venetsaneas, N., Antonopoulou, G., Stamatelatou, K., Kornaros, M., Lyberatos, G.: Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. *Bioresour. Technol.* 2009; 100(15): 3713-3717
- Wang, J., Wan, W.: Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009; 34(2): 799-811
- Wang, Y.H., Li, S.L., Chen, I.C., Tseng, I.C., Cheng, S.-S.: A study of the process control and hydrolytic characteristics in a thermophilic hydrogen fermentor fed with starch-rich kitchen waste by using molecular-biological methods and amylase assay. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35(23): 13004-13012
- Won, S.G., Lau, A.K.: Effects of manipulating cyclic duration and pH on fermentative hydrogen production in an anaerobic sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Science and Health* 2015; 50(7): 750-756
- Yasin, N.H.M., Mumtaz, T., Hassan, M.A., Abd Rahman, N.: Food waste and food processing for biohydrogen production: A review. *Journal of Environmental Management* 2013; 130: 375-385
- Yeshanew, M.M., Frunzo, L., Pirrozi, F., Lens, P.N.L., Esposito, G.: Production of biohydrogen from food waste via an integrated system of continuously stirred tank and anaerobic fixed bed reactors. *Bioresour. Technol.* 2016; 220: 312-322
- Zhang, L., Jahng, D.: Long-term anaerobic digestion of food waste stabilized by trace elements. *Waste Manag.* 2012; 32: 1509-1515

Διδακτορικές Διατριβές

Βλάσσης Θ. (2011) Διεργασίες ενεργειακής αξιοποίησης γλυκερόλης με παραγωγή βιοαερίου, βιουδρογόνου, ή/και ηλεκτρικού ρεύματος με μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου. Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών. Σχολή Πολυτεχνική. Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

Κεφάλαιο 8- Μοντελοποίηση της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου σε συνεχή συστήματα

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί, παρουσιάζεται η μοντελοποίηση της διεργασίας της συνεχούς ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου από τα στερεά απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων. Συγκεκριμένα, τα συνεχή πειράματα, τα αποτελέσματα των οποίων χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία μοντέλων ήταν αυτά που διεξήχθησαν στον αντιδραστήρα CSTR στον οποίο εξετάστηκε η επίδραση του ΥΧΠ, αλλά και αυτά που διεξήχθησαν στον υδρογονοπαραγωγό αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

Η εφαρμογή των μαθηματικών μοντέλων έγινε με το λογισμικό Aquasim 2.0 (Reichert, 1998) το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για την προσομοίωση υδατικών συστημάτων. Οι βιοχημικές αντιδράσεις καθώς και οι αντιδράσεις ισορροπίας μεταξύ οξέων – βάσεων εισήχθησαν στα μοντέλα με τη μορφή διαφορικών και αλγεβρικών εξισώσεων αντίστοιχα. Οι βέλτιστες τιμές των κινητικών παραμέτρων υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο secant, ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων των αποκλίσεων μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων και των τιμών που προέκυψαν από την πρόβλεψη του μοντέλου.

Παρά το γεγονός ότι τα τελευταία χρόνια έχουν εκδοθεί αρκετές μελέτες που πραγματεύονται τη συνεχή ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου, οι εργασίες που αφορούν τη μοντελοποίηση της διεργασίας είναι περιορισμένες. Επίσης, τα περισσότερα μοντέλα που ήδη υπάρχουν αφορούν την παραγωγή υδρογόνου από απλά υποστρώματα (κυρίως απλά σάκχαρα). Το μοντέλο του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR, λαμβάνει υπόψη τη σύνθετη δομή του υποστρώματος, περιλαμβάνοντας στη δομή του μοντέλου συστατικά όπως είναι οι πρωτεΐνες και τα λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα η μοντελοποίηση συστημάτων ακινητοποιημένης βιομάζας είναι αρκετά περιορισμένη.

Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα μοντέλα που παρουσιάζονται στη συνέχεια, αποτελούν μια καινοτόμα προσέγγιση όσον αφορά την περιγραφή της διεργασίας της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου σε συνεχή συστήματα, καθώς όλες οι βιομετατροπές που έχουν θεωρηθεί, έχουν σταθερή στοιχειομετρία και αποδόσεις βιομάζας, οι οποίες έχουν προσδιοριστεί μέσω ημίσεων αντιδράσεων ενώ οι ρυθμοί των αντιδράσεων διαφέρουν.

8.1 Μοντελοποίηση της διεργασίας της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου στον αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

Ενεργά μονοπάτια – Βιοχημικές διεργασίες

Η δομή του μοντέλου περιλαμβάνει τα κυριότερα βήματα που εμπλέκονται στη βιολογική μετατροπή της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα ανοδικής ροής σε υδρογόνο. Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 5, η τροφοδοσία του αντιδραστήρα ήταν το υδατικό διάλυμα του ομογενοποιημένου μίγματος των επτά Β.Τ., από το οποίο είχαν αφαιρεθεί τα στερεά. Για το λόγο αυτό, η τροφοδοσία θεωρήθηκε ότι αποτελείται μόνο από διαλυτά σάκχαρα (S_{su}). Έτσι, τα αμινοξέα (S_{aa}) και τα λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους (LCFA) (S_{fa}), καθώς και όλα τα σωματιδιακά συστατικά τέθηκαν ίσα με το μηδέν. Η μικτή μικροβιακή καλλιέργεια θεωρήθηκε ότι αποτελείται από οξεογόνους μικροοργανισμούς (X_{ac}), οξικογόνους που καταναλώνουν το βουτυρικό οξύ (X_{bu}), οξικογόνους που καταναλώνουν το προπιονικό οξύ (X_{pro}) καθώς και από υδρογονοκαταναλωτές μικροοργανισμούς (X_{H2}). Το κάθε είδος μικροοργανισμού θεωρήθηκε ότι εμπλέκεται σε διαφορετικά μεταβολικά μονοπάτια και βιοχημικές αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, οι οξεογόνοι μικροοργανισμοί θεωρήθηκε ότι αποδομούν τα σάκχαρα και το γαλακτικό οξύ, ενώ παράγουν και εξανοϊκό οξύ από οξικό. Τα δύο είδη των οξικογόνων μικροοργανισμών καταναλώνουν το βουτυρικό προς οξικό οξύ και το προπιονικό προς οξικό οξύ αντίστοιχα, ενώ οι υδρογονοκαταναλωτές (ομοοξικογόνοι) χρησιμοποιούν το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα για την παραγωγή οξικού οξέος. Οι παραπάνω βιομετατροπές έχουν σταθερή στοιχειομετρία και αποδόσεις βιομάζας, οι οποίες έχουν προσδιοριστεί μέσω ημίσεων αντιδράσεων (bioenergetics) (Rittman and McCarty, 2001), όμως οι ρυθμοί των αντιδράσεων διαφέρουν.

Τα ενεργά μεταβολικά μονοπάτια του μοντέλου παρουσιάζονται στην εικόνα 8.1 ενώ αναφέρονται στη συνέχεια:

- Κατανάλωση των σακχάρων προς βουτυρικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα από τους οξεογόνους μικροοργανισμούς (αντίδραση R.14)
- Κατανάλωση των σακχάρων προς γαλακτικό οξύ από τους οξεογόνους μικροοργανισμούς (αντίδραση R.18)
- Κατανάλωση του γαλακτικού οξέος και μετατροπή του σε οξικό και προπιονικό οξύ από τους οξεογόνους μικροοργανισμούς (αντίδραση R.23)
- Κατανάλωση του οξικού οξέος προς εξανοϊκό από τους οξεογόνους μικροοργανισμούς (αντίδραση R.28)

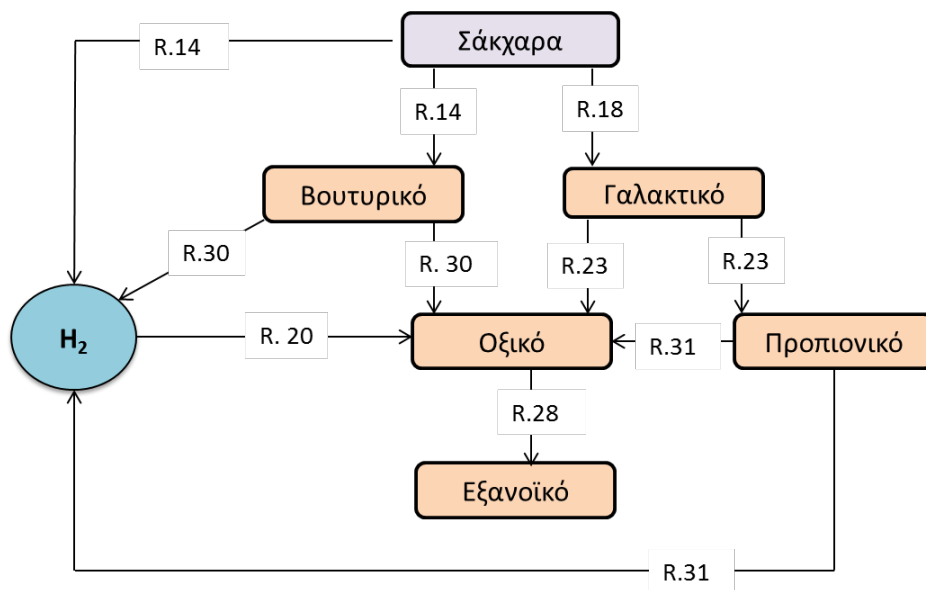
- Κατανάλωση του βουτυρικού οξέος προς οξικό οξύ και υδρογόνο από τους οξικογόνους μικροοργανισμούς που καταναλώνουν το βουτυρικό (αντίδραση R.30)



- Κατανάλωση του προπιονικού οξέος προς οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα από τους οξικογόνους μικροοργανισμούς που καταναλώνουν το προπιονικό οξύ (αντίδραση R.31)



- Κατανάλωση του υδρογόνου προς οξικό από ομοοξικογόνους υδρογονοκαταναλωτές μικροοργανισμούς (αντίδραση R.20)
- Θάνατος της βιομάζας, με κινητική πρώτης τάξης.



Εικόνα 8.1. Διάγραμμα ροής που απεικονίζει τις αντιδράσεις του μοντέλου για τον αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

Ρυθμοί των βιοχημικών διεργασιών

Οι βιοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα στο κύτταρο περιγράφονται από κινητική κατανάλωσης υποστρώματος, ενώ παράλληλα περιλαμβάνουν και συντελεστές παρεμπόδισης οι οποίοι αντιστοιχούν σε παρεμπόδιση λόγω του pH, λόγω της αμμωνίας, καθώς και σε περιορισμό της μικροβιακής ανάπτυξης λόγω της έλλειψης ανόργανου αζώτου. Συγκεκριμένα, οι ρυθμοί των αντιδράσεων για όλα τα μονοπάτια στα οποία εμπλέκεται η οξειογόνος βιομάζα (αντιδράσεις R.14, R.18, R.23, R.28) περιγράφονται από κινητική Monod σύμφωνα με την εξίσωση Eq.14:

$$r = k_m \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X_{ac} \cdot I_{pH_bac} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{NH3_bac} \quad (\text{Eq.14})$$

όπου r είναι ο ρυθμός κατανάλωσης για α) τα σάκχαρα β) το γαλακτικό οξύ και γ) το οξικό οξύ (d^{-1}), k_m είναι ο μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης ($kgCOD_S \ kgCOD_X^{-1} \ d^{-1}$), K_s είναι η σταθερά κορεσμού ($kgCOD_S \ m^{-3}$), S είναι η συγκέντρωση του κάθε υποστρώματος (σάκχαρα, γαλακτικό, οξικό οξύ) ($kgCOD \ m^{-3}$), X_{ac} είναι η συγκέντρωση της οξειογόνου βιομάζας ($kgCOD \ m^{-3}$), I_{pH_bac} είναι ο συντελεστής που περιγράφει την παρεμπόδιση λόγω του pH, $I_{IN,lim}$ είναι ο συντελεστής που περιγράφει τον περιορισμό των οξειογόνων λόγω της έλλειψης ανόργανου αζώτου και I_{NH3_bac} είναι ο συντελεστής παρεμπόδισης της μικροβιακής ανάπτυξης λόγω της αμμωνίας. Οι συντελεστές παρεμπόδισης/περιορισμού εισήχθησαν στο μοντέλο με εξισώσεις οι οποίες περιγράφονται από τους Batstone et al. (2002).

Οι ρυθμοί των αντιδράσεων για τα μονοπάτια στα οποία εμπλέκονται οι οξειογόνοι μικροοργανισμοί (αντιδράσεις R.30 και R.31) περιγράφονται επίσης από κινητική Monod σύμφωνα με την εξίσωση Eq.15:

$$r = k_m \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X \cdot I_{pH_acet} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{NH3_bac} \quad (\text{Eq.15})$$

όπου r είναι ο ρυθμός κατανάλωσης για α) το βουτυρικό και β) το προπιονικό οξύ, S είναι η συγκέντρωση του κάθε υποστρώματος (βουτυρικό, προπιονικό), X είναι η συγκέντρωση της οξειογόνου βιομάζας (X_{bu} ή X_{pro}), και I_{pH_acet} είναι ο συντελεστής για την παρεμπόδιση των οξειογόνων λόγω του pH. Ο συντελεστής αυτός συμπεριλήφθηκε στη δομή του μοντέλου καθώς τα δυο μονοπάτια που περιγράφονται από τις αντιδράσεις R.30 και R.31 είναι ενεργά μόνο για $pH > 6.2$.

Για την περιγραφή του ρυθμού κατανάλωσης του υδρογόνου, χρησιμοποιήθηκε κινητική τύπου Moser, η οποία συμπεριλάμβανε και συντελεστές παρεμπόδισης, σύμφωνα με την εξίσωση Eq.16:

$$r = k_{m_H2} \cdot \frac{S_{-H2}^3}{K_{s_H2} + S_{-H2}^3} \cdot X_{H2} \cdot I_{pH_H2} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{NH3_bac} \quad (\text{Eq.16})$$

όπου r είναι ο ρυθμός κατανάλωσης του υδρογόνου, S_{-H2} είναι η συγκέντρωση του υδρογόνου, X_{H2} είναι η συγκέντρωση της ομοοξικογόνου βιομάζας, και I_{pH_H2} είναι ο συντελεστής παρεμπόδισης λόγω του pH για τους ομοοξικογόνους. Ο συντελεστής αυτός συμπεριλήφθηκε στη δομή του μοντέλου καθώς το μονοπάτι αυτό είναι ενεργό για τιμές του pH μεταξύ 4 –7, ενώ η αντίστοιχη εξίσωση περιγράφεται από τους Batstone et al. (2002).

Θάνατος της βιομάζας

Ο θάνατος όλων των τύπων της βιομάζας περιγράφηκε από κινητική πρώτης τάξης σύμφωνα με την εξίσωση Eq.17, ενώ η νεκρή βιομάζα θεωρήθηκε ότι παραμένει στο σύστημα σαν σύνθετο σωματιδιακό υλικό.

$$r = k_{dec} \cdot X \quad (\text{Eq. 17})$$

Στην εξίσωση Eq.17, το X είναι η συγκέντρωση της βιομάζας (kgCOD m^{-3}), και το k_{dec} είναι η σταθερά θανάτου (d^{-1}). Θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι οξεογόνοι και οι οξικογόνοι έχουν την ίδια σταθερά θανάτου, ενώ οι χρήστες υδρογόνου διαφορετική. Συγκεκριμένα, η τιμή του k_{dec} για τους οξεογόνους και τους οξικογόνους είναι ίση με 0.01 d^{-1} , ενώ για τους υδρογονοκαταναλωτές είναι ίση με 0.02 d^{-1} .

Στοιχειομετρία και αποδόσεις βιομάζας

Οι αποδόσεις της βιομάζας Y ($\text{kgCOD}_X \text{ kgCOD}_S^{-1}$) για το κάθε υπόστρωμα υπολογίστηκαν σύμφωνα με τους (Rittman and McCarty, 2001). Οι υπολογισμοί που αφορούν τη στοιχειομετρία, βασίστηκαν στις αντίστοιχες ημίσειες αντιδράσεις, στις οποίες γίνεται υπολογισμός της συνεισφοράς των ισοδύναμων ηλεκτρονίων του υποστρώματος μεταξύ της παραγωγής ενέργειας (καταβολισμός του δότη ηλεκτρονίων προς προϊόντα) και της σύνθεσης της βιομάζας. Θεωρώντας ότι ένα μέρος των ηλεκτρονίων των υποστρωμάτων χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή ενέργειας (f_e) και ένα άλλο μέρος για την κυτταρική σύνθεση (f_s), η σχέση των f_e και f_s περιγράφεται από την εξίσωση Eq.18.

$$f_s + f_e = 1 \quad (\text{Eq.18})$$

Έτσι, η απόδοση της μικροβιακής βιομάζας για την κάθε αντίδραση υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την αντίδραση σύνθεσης της βιομάζας με πηγές άνθρακα και ενέργειας το εκάστοτε υπόστρωμα, την αμμωνία ως πηγή αζώτου (λόγω της ουρίας που προστίθετο σαν πηγή αζώτου) και τον εμπειρικό τύπο $C_5H_7O_2N$ για την περιγραφή της βιομάζας.

Για τον υπολογισμό των στοιχειομετρικών συντελεστών f ($kg\ COD\ kgCOD^{-1}$) των προϊόντων από τα υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν οι συνολικές αντιδράσεις, και οι αντίστοιχες αποδόσεις υπολογίστηκαν σε ισοδύναμα COD. Οι συνολικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν την παραγωγή ενέργειας και την κυτταρική σύνθεση ελήφθησαν χρησιμοποιώντας τις ημίσειες αντιδράσεις του δότη (R_d), του δέκτη (R_a) αλλά και την ημίσεια αντίδραση της κυτταρικής σύνθεσης (R_c), χρησιμοποιώντας την εξίσωση Eq.19 (Rittman and McCarty, 2001):

$$R = f_e R_a + f_s R_c - R_d \quad (\text{Eq.19})$$

Οι συντελεστές των ρυθμών των βιοχημικών αντιδράσεων για τα διαλυτά συστατικά, όπως εισήχθησαν στο μοντέλο παρουσιάζονται στον πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1. Οι συντελεστές των ρυθμών για τα διαλυτά συστατικά του μοντέλου.

	S_{su}	S_{la}	S_{hex}	S_{bu}	S_{ac}	S_{pro}	S_{hy}	X_{ac}	X_{bu}	X_{pro}	X_{hy}
R.14	-1			$(1-Y_{su_bu})f_{su_bu}$			$(1-Y_{su_bu})f_{su_hy}$	Y_{su_bu}			
R.18	-1	$(1-Y_{su_la})f_{su_la}$						Y_{su_la}			
R.23		-1			$(1-Y_{la})f_{la_ac}$	$(1-Y_{la})f_{la_pro}$		Y_{la}			
R.28			$(1-Y_{ac})f_{ac_hex}$		-1		$-(1-Y_{ac})f_{ac_hy}$	Y_{ac}			
R.30				-1	$(1-Y_{bu})f_{bu_ac}$		$(1-Y_{bu})f_{bu_hy}$		Y_{bu}		
R.31					$(1-Y_{pro})f_{pro_ac}$	-1	$(1-Y_{pro})f_{pro_hy}$			Y_{pro}	
R.20					$(1-Y_{hy})f_{hy_ac}$		-1				Y_{hy}

Εφαρμογή του μοντέλου

Ο αντιδραστήρας, θεωρήθηκε ως ένα σύστημα τριών φάσεων, υγρού, στερεού και βιοφίλμ. Ο όγκος του βιοφίλμ θεωρήθηκε ότι αποτελεί το 15% του ενεργού όγκου του αντιδραστήρα. Τα φαινόμενα μεταφοράς που αφορούν την οξεογόνο και την οξικογόνο βιομάζα θεωρήθηκε ότι λαμβάνουν χώρα μεταξύ της υγρής φάσης και του βιοφίλμ σύμφωνα με την εξίσωση Eq.20.

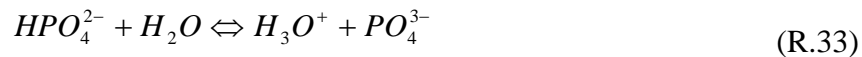
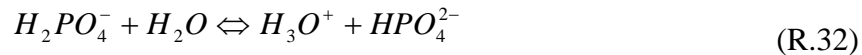
$$q = \text{transfer_x} (S_{\text{bulk}} - S_{\text{biofilm}}) \quad (\text{Eq.20})$$

όπου transfer_x είναι συντελεστής μεταφοράς και ίσος με 0.0015, S_{bulk} είναι η συγκέντρωση της κάθε ουσίας στην υγρή φάση και S_{biofilm} είναι η συγκέντρωσή της στο βιοφίλμ.

Για την καλύτερη περιγραφή της λειτουργίας του αντιδραστήρα, έγιναν δυο διαφορετικές προσομοιώσεις. Η πρώτη, έγινε μέχρι το ύψος του αντιδραστήρα στο οποίο γινόταν η δειγματοληψία (17.75 cm), ενώ η δεύτερη μέχρι το ύψος της απορροής (24.5 cm). Οι προβλέψεις για το βιοαέριο και το υδρογόνο προήλθαν από τη δεύτερη προσομοίωση, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι προέκυψαν από την πρώτη προσομοίωση.

Φυσικο-χημικές διεργασίες

Οι αντιδράσεις ισορροπίας μεταξύ οξέων και βάσεων για τα οργανικά οξέα (οξικό, βουτυρικό και προπιονικό), καθώς και του ανόργανου αζώτου και του νερού εισήχθησαν στο μοντέλο με τη μορφή αλγεβρικών εξισώσεων όπως προτάθηκε από τους Batstone et al. (2002). Επίσης, δύο εξισώσεις ισορροπίας συμπεριλήφθησαν στη δομή του μοντέλου έτσι ώστε να περιγραφεί η ισορροπία μεταξύ οξέος – βάσης λόγω του γαλακτικού οξέος και του εξανοϊκού οξέος. Δύο επιπλέον εξισώσεις ισορροπίας μεταξύ οξέος – βάσης (αντιδράσεις R.32 και R.33) εισήχθησαν στο μοντέλο έτσι ώστε να περιγραφεί η είσοδος του φωσφόρου στο σύστημα λόγω της προσθήκης του KH_2PO_4 στην τροφοδοσία.



Παραγωγή υδρογόνου

Σύμφωνα με το μοντέλο, η διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου έλαβε χώρα σε ένα σταθερού όγκου διαμέρισμα με τρεις φάσεις να συνυπάρχουν. Έτσι, οι ρυθμοί παραγωγής του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα περιγράφονται από τις εξισώσεις Eq.21 και Eq.22:

$$H_2flow = Q_{out} * \frac{S_{H_2}}{16} * 1000 * 22.4 \frac{T}{298} \quad (Eq.21)$$

$$CO_2flow = Q_{out} * S_{CO_2} * 1000 * 22.4 \frac{T}{298} \quad (Eq.22)$$

όπου H_2flow και CO_2flow είναι οι ρυθμοί παραγωγής του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα αντίστοιχα ($L d^{-1}$), Q_{out} είναι ο ρυθμός ροής της απορροής ($m^3 d^{-1}$), S_{H_2} και S_{CO_2} είναι οι συγκεντρώσεις του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα στην υγρή φάση ($kg COD m^{-3}$ και $kg mol m^{-3}$, αντίστοιχα) και T είναι η θερμοκρασία λειτουργίας.

Δεδομένα εισόδου

Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα αποτελούταν από σάκχαρα και αδρανή αφού κατά τη διαδικασία της παρασκευής της τροφοδοσίας απομακρύνονταν όλα τα στερεά.

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ανόργανων συστατικών που εισήχθησαν στον αντιδραστήρα, οι συγκεντρώσεις της ουρίας και των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος ($NaOH$ και KH_2PO_4) που προστίθεντο στον αντιδραστήρα συμπεριλήφθηκαν στη δομή του μοντέλου. Συγκεκριμένα, η αμμωνία και το διοξείδιο του άνθρακα που προέρχονταν από τη διάσταση της ουρίας, θεωρήθηκαν ως δεδομένα εισόδου για το άζωτο και τον ανόργανο άνθρακα. Η συγκέντρωση των ανιόντων τέθηκε ίση με το άθροισμα των συγκεντρώσεων των ιόντων του Na^+ και του K^+ , που προήλθαν από τις διαστάσεις των $NaOH$ και KH_2PO_4 , ενώ η συγκέντρωση των OH^- θεωρήθηκε ίση με τη συγκέντρωση των OH^- που προήλθαν από τη διάσταση του $NaOH$ του ρυθμιστικού διαλύματος.

Χαρακτηρισμός της τροφοδοσίας και δεδομένα εισόδου

Τα κύρια χαρακτηριστικά της σύστασης της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα, όπως εισήχθησαν στο μοντέλο, παρουσιάζονται στον πίνακα 8.2. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι συγκεντρώσεις των αμινοξέων, των λιπαρών οξέων μεγάλου μοριακού βάρους, του οξικού, του βουτυρικού, του προπιονικού, του βαλερικού, του γαλακτικού οξέος και του υδρογόνου τέθηκαν ίσες με το μηδέν αφού καμία από τις ενώσεις αυτές δεν ανιχνεύτηκε στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα.

Πίνακας 8.2. Σύσταση της τροφοδοσίας του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής για τα ανόργανα και τα οργανικά συστατικά.

Συστατικό		Τιμή
<i>Ανόργανα συστατικά</i>		<i>Μονάδες, M</i>
	Ανιόντα	0.028
	Κατιόντα	0.045
	OH ⁻	0.125
	Ανόργανο άζωτο	0.037
	Ανόργανος άνθρακας	0.053
	Φώσφορος	0.051
<i>Οργανικά συστατικά</i>		<i>Μονάδες, kg COD m⁻³</i>
	Διαλυτοί υδατάνθρακες	17.6
	Διαλυτά αδρανή	2.5

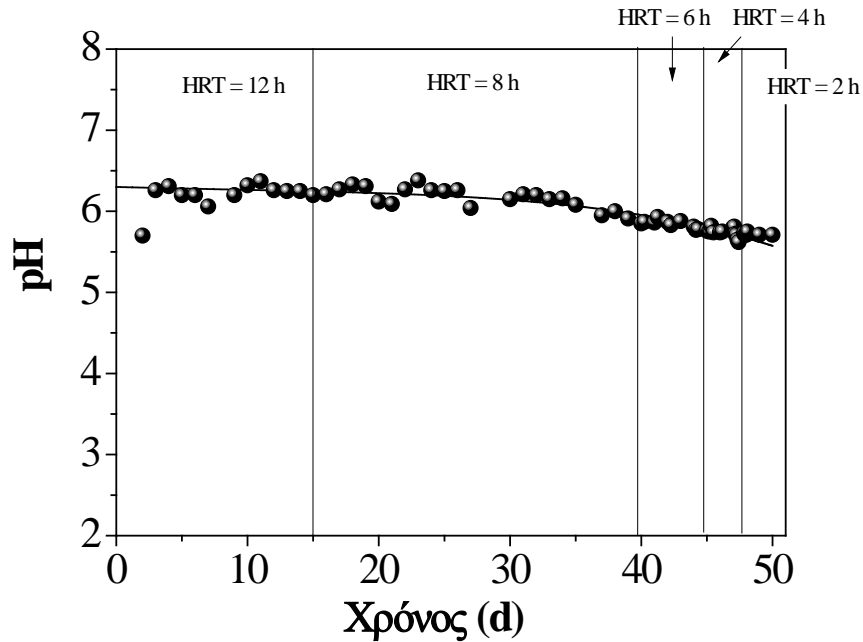
Υπολογισμός στοιχειομετρικών και κινητικών παραμέτρων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το μοντέλο περιλαμβάνει τις κύριες μεταβολικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου στον αντιδραστήρα ανοδικής ροής. Στον πίνακα 8.3 παρουσιάζονται οι αποδόσεις της βιομάζας και οι στοιχειομετρικοί συντελεστές όλων των συστατικών που υπολογίστηκαν.

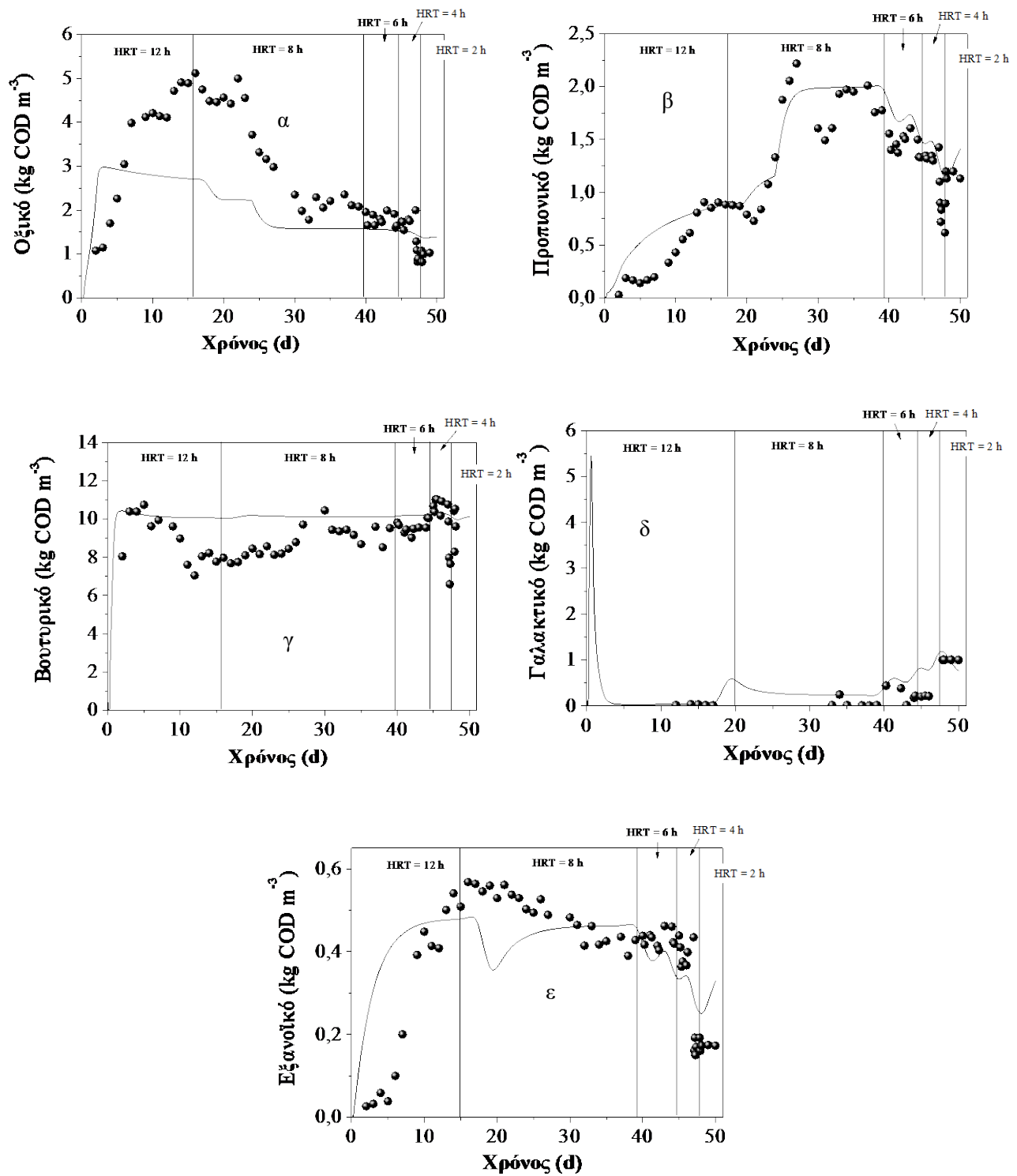
Πίνακας 8.3. Αποδόσεις βιομάζας και στοιχειομετρικοί συντελεστές που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο

	Αποδόσεις βιομάζας		Στοιχειομετρικοί συντελεστές	
	Σύμβολο	Τιμή (kg COD kg COD ⁻¹)	Σύμβολο	Τιμή (kg COD kg COD ⁻¹)
R.14	Y _{su_bu}	0.13	f _{su_bu}	0.83
			f _{su_hy}	0.17
R.18	Y _{su_la}	0.16	f _{su_la}	1.00
R.23	Y _{la}	0.07	f _{la_ac}	0.22
			f _{la_pro}	0.78
R.28	Y _{ac}	0.05	f _{ac_hex}	1.33
			f _{ac_hy}	0.33
R.30	Y _{bu}	0.06	f _{bu_hy}	0.20
			f _{bu_ac}	0.80
R.31	Y _{pro}	0.04	f _{pro_hy}	0.43
			f _{pro_hy}	0.57
R.20	Y _{hy}	0.21	f _{hy_ac}	0.94

Οι κυριότερες κινητικές παράμετροι του μοντέλου υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τη λειτουργία του αντιδραστήρα σε διαφορετικούς ΥΧΠ, μέσω μη γραμμικού παραμετρικού υπολογισμού και παρουσιάζονται στον πίνακα 8.4., ενώ οι προσαρμογές του μοντέλου για τις κυριότερες εξεταζόμενες παραμέτρους κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα παρουσιάζονται στα διαγράμματα 8.1 και 8.2.



Διάγραμμα 8.1. Προσαρμογή του μοντέλου (γραμμή) στα πειραματικά δεδομένα (κύκλοι) των τιμών του pH κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του οξεογόνου αντιδραστήρα ανοδικής ροής για διαφορετικές τιμές του ΥΧΠ.



Διάγραμμα 8.2. Προσαρμογή του μοντέλου (γραμμές) στα πειραματικά δεδομένα (κύκλοι) των συγκεντρώσεων του α) οξικού β) προπιονικού γ) βουτυρικού δ) γαλακτικού και ε) εξανοϊκού οξέος κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του οξεογόνου αντιδραστήρα ανοδικής ροής για διαφορετικές τιμές του ΥΧΠ.

Πίνακας 8.4. Κινητικές σταθερές που υπολογίστηκαν από το μοντέλο μέσω προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα

Παράμετρος	Σύμβολο	Μονάδες	Τιμή
Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης σακχάρων προς βουτυρικό	$k_{m_su_bu}$	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	22.00
Σταθερά κορεσμού για τα σάκχαρα προς βουτυρικό	$K_{s_su_bu}$	kgCOD m ⁻³	0.50
Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης σακχάρων προς γαλακτικό	$k_{m_su_la}$	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	116.09
Σταθερά κορεσμού για τα σάκχαρα προς γαλακτικό	$K_{s_su_la}$	kgCOD m ⁻³	19.98
Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης γαλακτικού	k_{m_la}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	0.65
Σταθερά κορεσμού γαλακτικού	K_{s_la}	kgCOD m ⁻³	0.05
Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης οξικού	k_{m_ac}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	0.05
Σταθερά κορεσμού οξικού	K_{s_ac}	kgCOD m ⁻³	0.01
Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης βουτυρικού	k_{m_bu}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	0.48
Σταθερά κορεσμού βουτυρικού	K_{s_bu}	kgCOD m ⁻³	0.0005
Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης προπιονικού	k_{m_pro}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	10.00
Σταθερά κορεσμού προπιονικού	K_{s_pro}	kgCOD m ⁻³	0.50
Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υδρογόνου	k_{m_hy}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	8.00
Σταθερά κορεσμού υδρογόνου	K_{s_hy}	kgCOD m ⁻³	0.03
Σταθερά θανάτου οξεογόνων και οξικογόνων	k_{dec}	d ⁻¹	0.01
Σταθερά θανάτου υδρογονοκαταναλωτών	k_{dec_hy}	d ⁻¹	0.02

Αντίθετα με άλλα μοντέλα που περιγράφουν τη διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου τα οποία βασίζονται στο ADM1, και τα οποία θεωρούν ότι οι οξεογόνοι μικροοργανισμοί καταναλώνουν τα σάκχαρα προς οξικό, προπιονικό, βουτυρικό αιθανόλη και γαλακτικό ακολουθώντας την ίδια κινητική Monod (Antonopoulou et al., 2012), στο παρόν μοντέλο έχει θεωρηθεί ότι η κατανάλωση των σακχάρων προς τα διαφορετικά μεταβολικά προϊόντα γίνεται μέσω διαφορετικών μονοπατιών, με διαφορετικούς ρυθμούς που περιγράφονται από κινητική Monod. Έτσι, οι κινητικές σταθερές που υπολογίστηκαν και αφορούν τις αντιδράσεις R.14 και R.18 ήταν ίσες με $k_{m_su_bu} = 22.00 \text{ kgCOD kgCOD}^{-1} \text{ d}^{-1}$ και $K_{s_su_bu} = 0.50 \text{ kgCOD m}^{-3}$, και $k_{m_su_la} = 116.09 \text{ kgCOD kgCOD}^{-1} \text{ d}^{-1}$ και $K_{s_su_la} = 19.98 \text{ kgCOD m}^{-3}$.

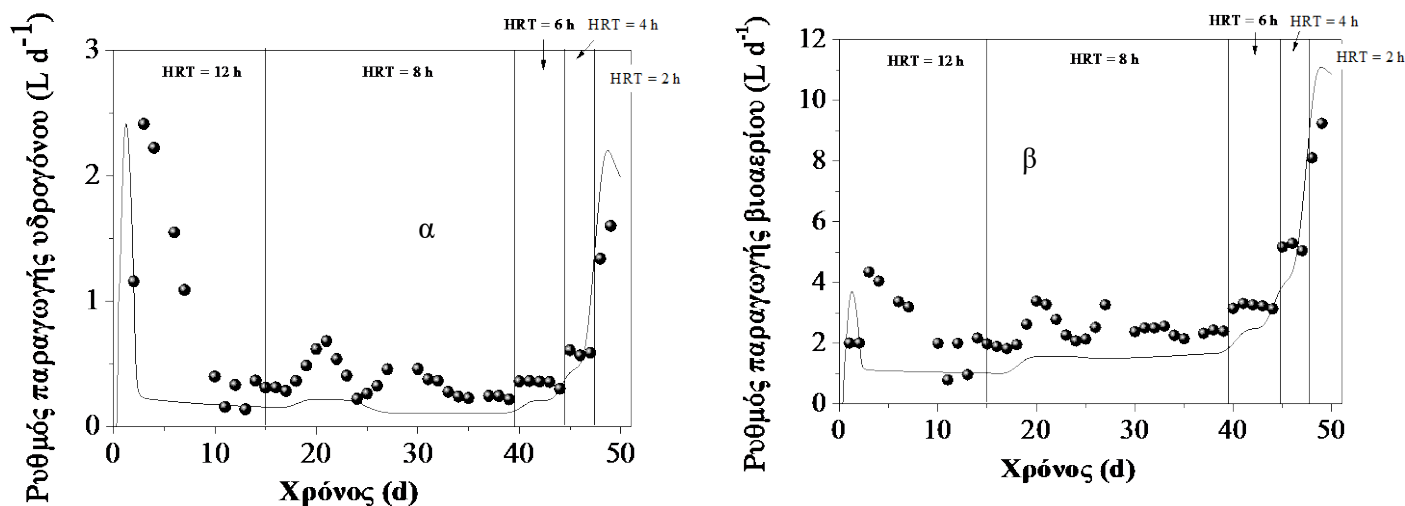
Οι κινητικές σταθερές που αφορούν την κατανάλωση του γαλακτικού οξέος ήταν ίσες με $k_{m_la} = 0.65 \text{ kgCOD kgCOD}^{-1} \text{ d}^{-1}$ και $K_{s_la} = 0.05 \text{ kgCOD m}^{-3}$. Στην τροποποιημένη μορφή του ADM1 που προτάθηκε από τους Antonopoulou et al. (2012), ο μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης του γαλακτικού ήταν ίσος με $k_{m_la} = 10.89 \text{ kg COD kg COD}^{-1} \text{ d}^{-1}$, ο οποίος είναι

17 φορές μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του παρόντος μοντέλου, ενώ θα μπορούσε να αποδοθεί στις διαφορετικές συνθήκες των δύο πειραμάτων.

Πρόβλεψη του μοντέλου για την παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα

Είναι κοινά αποδεκτό, ότι οι αποδόσεις του υδρογόνου σχετίζονται με την κατανομή των μεταβολικών προϊόντων αλλά και με τα αντίστοιχα μονοπάτια που ακολουθούν οι διάφοροι μικροοργανισμοί. Σύμφωνα με το παρόν μοντέλο, η παραγωγή του υδρογόνου συνδέεται με την ταυτόχρονη παραγωγή βουτυρικού οξέος μέσω της αντίδρασης R.14 και με την παραγωγή οξικού οξέος μέσω των αντιδράσεων R.30 και R.31. Επίσης, μια ποσότητα υδρογόνου θεωρείται ότι καταναλώνεται μέσω της κατανάλωσης του οξικού οξέος προς εξανοϊκό (αντίδραση R.28) και μέσω της ομοοξικογένεσης που περιγράφεται από την αντίδραση R.20.

Μετά από τον υπολογισμό των σημαντικότερων κινητικών παραμέτρων των ρυθμών μέσω της προσαρμογής του μοντέλου με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, έγινε πρόβλεψη για τους ρυθμούς παραγωγής υδρογόνου και βιοαερίου για τις διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες του αντιδραστήρα. Η προσομοίωση του μοντέλου για τους ρυθμούς παραγωγής υδρογόνου και βιοαερίου έναντι των πειραματικών δεδομένων για τους όλους τους ΥΧΠ που εφαρμόστηκαν παρουσιάζεται στο διάγραμμα 8.3. Γίνεται αντιληπτό, ότι το μοντέλο ήταν ικανό να προβλέψει αρκετά καλά τους ρυθμούς παραγωγής υδρογόνου και βιοαερίου για όλη την πειραματική περίοδο, επιβεβαιώνοντας τις βασικές υποθέσεις που είχαν γίνει όσον αφορά τα μεταβολικά μονοπάτια που ακολούθησαν οι μικροοργανισμοί της μικτής καλλιέργειας.



Διάγραμμα 8.3. Η πρόβλεψη του μοντέλου (γραμμή) και οι πειραματικές τιμές (κύκλοι) του ρυθμού παραγωγής α) υδρογόνου και β) βιοαερίου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής.

8.2 Μοντελοποίηση της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου στον αντιδραστήρα τύπου CSTR για το πείραμα της επίδρασης του ΥΧΠ.

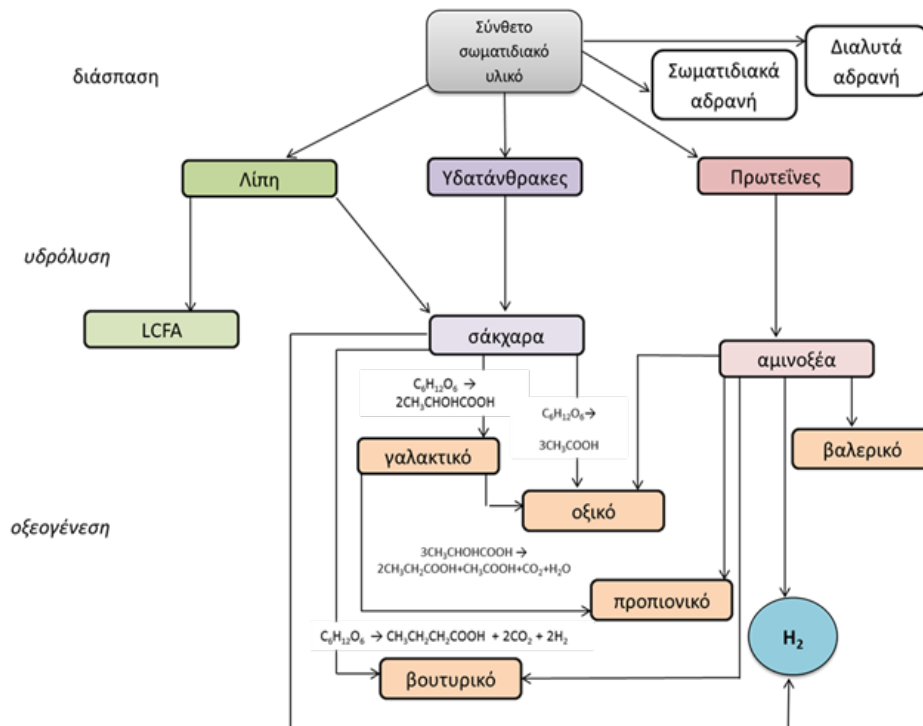
Ενεργά μονοπάτια – Βιοχημικές διεργασίες

Η δομή του συγκεκριμένου μοντέλου, περιλαμβάνει τα κυριότερα βήματα που εμπλέκονται στη βιολογική μετατροπή των σύνθετων οργανικών υποστρωμάτων σε υδρογόνο, κατά τη διάρκεια της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου. Τα βήματα αυτά, είναι η διάσπαση των σύνθετων υποστρωμάτων, η υδρόλυση και η οξεογένεση. Η διάσπαση και η υδρόλυση, είναι βήματα τα οποία θεωρούνται εξωκυτταρικά ενώ σύμφωνα με τον Batstone (2002), περιγράφονται από κινητική πρώτης τάξης. Συγκεκριμένα, κατά τη διάσπαση, το σύνθετο σωματιδιακό υλικό μετατρέπεται σε αδρανή υποστρώματα (σωματιδιακά αδρανή X_I και διαλυτά αδρανή S_I), σε υδατάνθρακες (X_{ch}), πρωτεΐνες (X_{prot}) και λίπη (X_{li}). Κατά τη διάρκεια της ενζυμικής υδρόλυσης τα προϊόντα της διάσπασης μετατρέπονται σε σάκχαρα (S_{su}), αμινοξέα (S_{aa}) και σε λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους (LCFA) (S_{fa}). Οι οξεογόνοι μικροοργανισμοί (X_{ac}), αποδομούν τα σάκχαρα παράγοντας οξικό (S_{ac}), προπιονικό (S_{pro}), βουτυρικό (S_{bu}) και γαλακτικό οξύ (S_{la}) καθώς επίσης υδρογόνο (S_{hy}) και διοξείδιο του άνθρακα (S_{co2}) με σταθερή στοιχειομετρία και αποδόσεις βιομάζας, οι οποίες έχουν προσδιοριστεί μέσω ημίσεων αντιδράσεων (Rittman and McCarty, 2001). Έτσι, κάθε τέτοια αντίδραση, έχει σταθερή στοιχειομετρία αλλά διαφορετικό ρυθμό. Η ίδια οξεογόνα βιομάζα, μετατρέπει επίσης και το γαλακτικό οξύ σε οξικό και προπιονικό οξύ με διαφορετικούς ρυθμούς, παράγοντας επιπλέον ποσότητες βιομάζας. Οι αποδόσεις των αντιδράσεων αυτών υπολογίστηκαν επίσης μέσω ημίσεων αντιδράσεων. Επιπλέον, τα αμινοξέα αποδομούνται από τους οξεογόνους όπως περιγράφεται στο ADM1 (Batstone et al., 2002) με τις αποδόσεις να υπολογίζονται μέσω της διαδικασίας που προτάθηκε από τον Ramsay (1997), ενώ τα λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους δεν μεταβολίζονται περαιτέρω.

Συνολικά, τα ενεργά μεταβολικά μονοπάτια του μοντέλου παρουσιάζονται στην εικόνα 8.2 ενώ αναφέρονται στη συνέχεια:

- Διάσπαση του σύνθετου σωματιδιακού υλικού σε αδρανή, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λίπη.
- Υδρόλυση των υδατανθράκων σε σάκχαρα.
- Υδρόλυση των πρωτεϊνών σε αμινοξέα.
- Υδρόλυση των λιπών σε λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους και σε σάκχαρα.
- Κατανάλωση των σακχάρων προς βουτυρικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα από τους οξεογόνους μικροοργανισμούς (αντίδραση R.14)

- Κατανάλωση των σακχάρων προς οξικό οξύ από τους οξεογόνους μικροοργανισμούς (αντίδραση R.21)
- Κατανάλωση των σακχάρων προς γαλακτικό οξύ από τους οξεογόνους μικροοργανισμούς (αντίδραση R.18)
- Κατανάλωση του γαλακτικού οξέος και μετατροπή του σε οξικό και προπιονικό οξύ από τους οξεογόνους μικροοργανισμούς (αντίδραση R.23)
- Κατανάλωση των αμινοξέων από τους οξεογόνους μικροοργανισμούς και μετατροπή τους σε υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα, οξικό, προπιονικό, βουτυρικό και βαλερικό οξύ.
- Θάνατος της οξεογόνου βιομάζας, με κινητική πρώτης τάξης όπως προτάθηκε από τους Batstone et al. (2002).



Εικόνα 8.2. Διάγραμμα ροής που απεικονίζει τις αντιδράσεις του μοντέλου για τον αντιδραστήρα τύπου CSTR.

Ρυθμοί των βιοχημικών διεργασιών

Σύμφωνα με τη δομή του μοντέλου, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα στο κύτταρο περιγράφονται από κινητική Monod, ενώ παράλληλα περιλαμβάνουν και συντελεστές παρεμπόδισης. Η γενική εξίσωση που περιγράφει τις παραπάνω αντιδράσεις είναι η εξής (Eq.23):

$$r = k_m \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X_{ac} \cdot I_{pH_bac} \cdot I_{IN,lim} \quad (\text{Eq.23})$$

Όπου r είναι ο ρυθμός κατανάλωσης για α) τα σάκχαρα, β) το γαλακτικό οξύ και γ) τα αμινοξέα (d^{-1}), k_m είναι ο μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης του υποστρώματος ($kgCOD_S \cdot kgCOD_X^{-1} \cdot d^{-1}$), K_s είναι η σταθερά κορεσμού ($kgCOD_S \cdot m^{-3}$), S είναι η συγκέντρωση του κάθε υποστρώματος (σάκχαρα, γαλακτικό, αμινοξέα) ($kgCOD \cdot m^{-3}$), X_{ac} είναι η συγκέντρωση της οξεογόνου βιομάζας ($kgCOD \cdot m^{-3}$), ενώ I_{pH_bac} και $I_{IN,lim}$, είναι συντελεστές που αντιστοιχούν σε παρεμπόδιση λόγω του pH και σε περιορισμό των οξεογόνων λόγω της έλλειψης ανόργανου αζώτου αντίστοιχα. Οι συντελεστές αυτοί καθώς και οι εξισώσεις με τις οποίες περιγράφονται αναφέρονται στη εργασία των Batstone et al. (2002).

Στοιχειομετρία και αποδόσεις βιομάζας

Οι αποδόσεις της βιομάζας Y ($kgCOD_X \cdot kgCOD_S^{-1}$) όταν το υπόστρωμα ήταν η γλυκόζη και το γαλακτικό οξύ υπολογίστηκαν σύμφωνα με τους (Rittman and McCarty, 2001). Οι υπολογισμοί που αφορούν τη στοιχειομετρία, βασίστηκαν στις αντίστοιχες ημίσειες αντιδράσεις. Ο τρόπος με τον οποίο έγιναν οι υπολογισμοί είναι ο ίδιος με αυτόν που περιγράφεται στο μοντέλο του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής (παράγραφος 8.1).

Η απόδοση της βιομάζας με υπόστρωμα τα αμινοξέα υπολογίστηκε θεωρητικά, σύμφωνα με τη διαδικασία που πρότεινε ο Ramsay (1997). Όσον αφορά τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των προϊόντων (υδρογόνο, οξικό, βουτυρικό, βαλερικό, προπιονικό οξύ) που παράγονται από την κατανάλωση των αμινοξέων f ($kgCOD \cdot kgCOD^{-1}$), χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές που προτάθηκαν από τους Batstone et al. (2002). Οι συντελεστές των ρυθμών των βιοχημικών αντιδράσεων για τα διαλυτά συστατικά, όπως εισήχθησαν στο μοντέλο παρουσιάζονται στον πίνακα 8.5.

Πίνακας 8.5. Οι συντελεστές των ρυθμών για τα διαλυτά συστατικά που παρουσιάζονται στο μοντέλο του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR.

	S_{su}	S_{la}	S_{aa}	S_{bu}	S_{ac}	S_{pro}	S_{va}	S_{hy}	X_{ac}
R.14	-1			$(1-Y_{su,bu})f_{su,bu}$				$(1-Y_{su,bu})f_{su,hy}$	$Y_{su,bu}$
R.21	-1				$(1-Y_{su,ac})f_{su,ac}$				$Y_{su,ac}$
R.18	-1	$(1-Y_{su,la})f_{su,la}$							$Y_{su,la}$
R.23		-1			$(1-Y_{la})f_{la,ac}$	$(1-Y_{la})f_{la,pr}$			Y_{la}
Κατανάλωση αμινοξέων			-1	$(1-Y_{aa})f_{aa,bu}$	$(1-Y_{aa})f_{aa,ac}$	$(1-Y_{aa})f_{aa,pr}$	$(1-Y_{aa})f_{aa,va}$	$(1-Y_{aa})f_{aa,hy}$	Y_{aa}

Φυσικο-χημικές διεργασίες

Οι αντιδράσεις ισορροπίας μεταξύ οξέων και βάσεων για τα οργανικά οξέα (οξικό, βουτυρικό, προπιονικό και βαλερικό), καθώς και του ανόργανου αζώτου και του νερού εισήχθησαν στο μοντέλο με τη μορφή αλγεβρικών εξισώσεων όπως προτάθηκε από τους Batstone et al. (2002). Δύο εξισώσεις ισορροπίας συμπεριλήφθησαν επίσης στη δομή του μοντέλου έτσι ώστε να περιγραφεί η ισορροπία μεταξύ οξέος – βάσης λόγω του γαλακτικού οξέος και των λιπαρών οξέων μεγάλου μοριακού βάρους. Δύο επιπλέον εξισώσεις ισορροπίας μεταξύ οξέος – βάσης (αντιδράσεις R.32 και R.33) εισήχθησαν στο μοντέλο έτσι ώστε να περιγραφεί η είσοδος του φωσφόρου στο σύστημα λόγω της προσθήκης του KH_2PO_4 στην τροφοδοσία.

Παραγωγή υδρογόνου

Σύμφωνα με το μοντέλο, η διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου έλαβε χώρα σε ένα σταθερού όγκου διαμέρισμα, όπου λάμβαναν χώρα διεργασίες μόνο μεταξύ υγρών. Έτσι, το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα παράγονταν στην υγρή φάση, ενώ εξέρχονταν από τον αντιδραστήρα με ρυθμούς οι οποίοι περιγράφονται από τις εξισώσεις Eq.21 και Eq.22.

Δεδομένα εισόδου

Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα αποτελούταν από υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη (που αποτελούν τη στερεή φάση) σάκχαρα, αμινοξέα, λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους (που αποτελούν την υγρή φάση) και αδρανή (σωματιδιακά και διαλυτά). Οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών αυτών προσδιορίστηκαν σε ισοδύναμα ΧΑΟ και εισήχθησαν στο μοντέλο. Οι συγκεντρώσεις των αμινοξέων και των λιπαρών οξέων μεγάλου μοριακού βάρους τέθηκαν ίσες με το μηδέν, αφού δεν ανιχνεύτηκαν στο μίγμα των στερεών Β.Τ. Τα σωματιδιακά αδρανή θεωρήθηκε ότι είναι ίσα με τη διαφορά μεταξύ των ΟΑΣ και ΠΑΣ που περιέχονταν στο μίγμα των αποβλήτων, ενώ τα διαλυτά αδρανή προέκυψαν από τη διαφορά μεταξύ του ολικού ΧΑΟ και του διαλυτού ΧΑΟ της τροφοδοσίας.

Όσον αφορά τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ανόργανων συστατικών που εισήχθησαν στον αντιδραστήρα, η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια με αυτήν που περιγράφηκε στο μοντέλο του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής (παράγραφος 8.1).

Διόρθωση του ΥΧΠ

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου, παρατηρήθηκε ότι σε όλες τις μόνιμες καταστάσεις οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των ΟΑΣ και ΠΑΣ μέσα στον αντιδραστήρα, ήταν υψηλότερες από τις αντίστοιχες της απορροής (πίνακας 8.6). Το φαινόμενο αυτό, οφειλόταν στα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα, ενώ είχε σαν αποτέλεσμα τη συσσώρευση στερεών και βιομάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Έτσι, ο χρόνος παραμονής των στερεών (SRT), ήταν υψηλότερος από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT). Για το λόγο αυτό, στο μοντέλο εισήχθη μια ακόμα μεταβλητή (t_{res}), η οποία αντιστοιχούσε στον επιπλέον χρόνο παραμονής των στερεών, ενώ ορίστηκε ως εξής:

$$t_{res} = SRT - HRT \quad (\text{Eq.24})$$

Θεωρήθηκε λοιπόν, ότι τα στερεά (η σωματιδιακή βιομάζα) επανακυκλοφορούσαν στον αντιδραστήρα και έτσι η συγκέντρωσή τους διορθώθηκε με βάση την εξίσωση :

$$x = x \cdot \left(Q_{out} - \frac{V_{reactor}}{t_{res} + \frac{V_{reactor}}{Q_{out}}} \right) \quad (\text{Eq.25})$$

Όπου x είναι ο ρυθμός επανακυκλοφορίας των στερεών και της βιομάζας σε kg COD/d , $V_{reactor}$ είναι ο ενεργός όγκος του αντιδραστήρα (m^3) και Q_{out} είναι ο ρυθμός της απορροής (m^3/d).

Στον πίνακα 8.6 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές της μεταβλητής t_{res} για τους διαφορετικούς ΥΧΠ. Η μεταβλητή t_{res} υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τις πειραματικά μετρούμενες συγκεντρώσεις των ΟΑΣ στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (exp_TSS) και στην απορροή (exp_TSS_out) σε $kg\ m^{-3}$. Η σχέση με την οποία υπολογίστηκε η μεταβλητή αυτή είναι η παρακάτω:

$$t_{res} = \frac{exp_TSS * V_{reactor}}{exp_TSS_out * Q_{out}} - HRT \quad (\text{Eq.26})$$

Πίνακας 8.6. Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των ΟΑΣ στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και στην απορροή του, καθώς και οι μέσες τιμές της μεταβλητής t_{res} , για τους διαφορετικούς ΥΧΠ.

ΥΧΠ (h)	t_{res} (h)	exp_TSS ($kg\ m^{-3}$)	exp_TSS_out ($kg\ m^{-3}$)
12	5.4	7.8	5.4
8	1.4	5.5	5.5
6	1.0	6.6	5.8
4	1.3	7.9	5.9

Χαρακτηρισμός της τροφοδοσίας και δεδομένα εισόδου

Η σύσταση και τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας, όπως εισήχθησαν στο μοντέλο, παρουσιάζονται στον πίνακα 8.7. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι συγκεντρώσεις των αμινοξέων, των λιπαρών οξέων μεγάλου μοριακού βάρους, του οξικού, του βουτυρικού, του προπιονικού, του βαλερικού, του γαλακτικού οξέος και του υδρογόνου τέθηκαν ίσες με το μηδέν αφού καμία από τις ενώσεις αυτές δεν ανιχνεύτηκε στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα.

Πίνακας 8.7. Δεδομένα εισόδου για τα οργανικά και τα ανόργανα συστατικά για το μοντέλο του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR .

Συστατικό	Τιμή
<i>Ανόργανα συστατικά</i>	<i>Μονάδες, M</i>
Ανιόντα	0.028
Κατιόντα	0.092
OH ⁻	0.125
Ανόργανο άζωτο	0.074
Ανόργανος άνθρακας	0.023
Φώσφορος	0.051
<i>Οργανικά συστατικά</i>	<i>Μονάδες, $kg\ COD\ m^{-3}$</i>
Σωματιδιακά αδρανή	0.950
Υδατάνθρακες	8.463
Πρωτεΐνες	3.398
Λίπη	3.433
Διαλυτοί υδατάνθρακες	9.302
Διαλυτά αδρανή	0.700

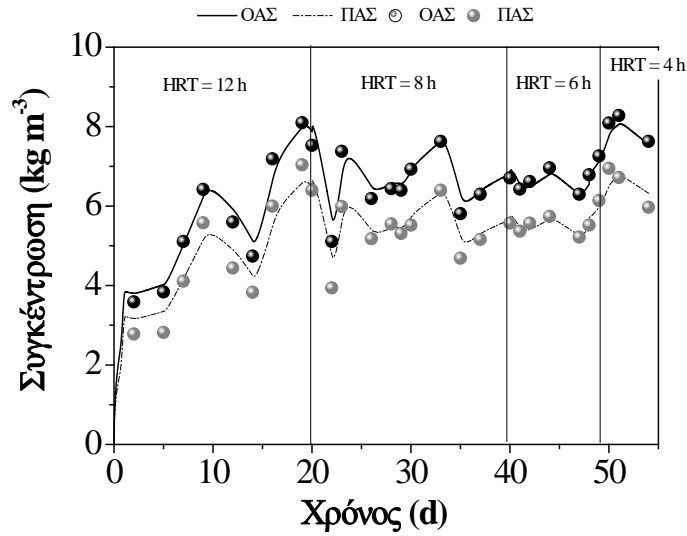
Υπολογισμός στοιχειομετρικών και κινητικών παραμέτρων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το μοντέλο περιλαμβάνει τις κύριες μεταβολικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, οι οποίες έχουν σταθερή στοιχειομετρία, ενώ οι αποδόσεις τις βιομάζας για την αποδόμηση της γλυκόζης και του γαλακτικού οξέος προέκυψαν από τις αντίστοιχες ημίσειες αντιδράσεις. Σχετικά με την απόδοση της οξεογόνου βιομάζας από τα αμινοξέα, υπολογίστηκε θεωρητικά, ενώ για τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των προϊόντων που προέκυψαν από την κατανάλωση των αμινοξέων χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές που προτάθηκαν από τους Batstone et al. (2002). Στον πίνακα 8.8 παρουσιάζονται οι αποδόσεις της βιομάζας και οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των διαλυτών συστατικών που περιλαμβάνει το μοντέλο.

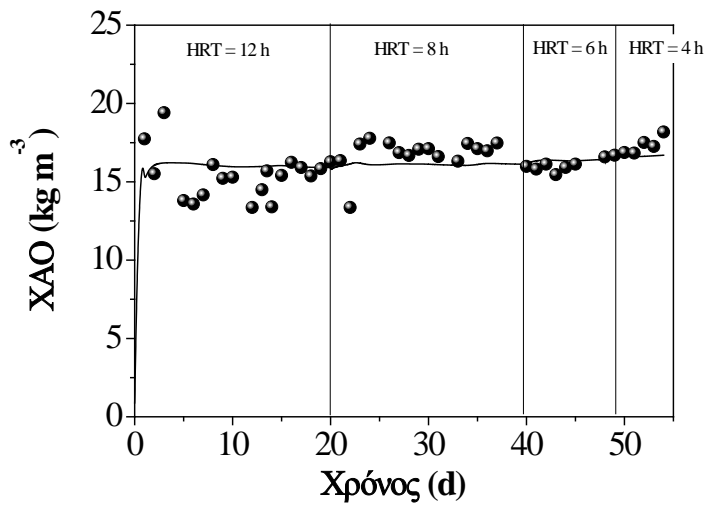
Πίνακας 8.8. Αποδόσεις βιομάζας και στοιχειομετρικοί συντελεστές που εισήχθησαν στο μοντέλο του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR.

Αποδόσεις βιομάζας		Στοιχειομετρικοί συντελεστές		
Σύμβολο	Τιμή (kg COD kg COD ⁻¹)	Σύμβολο	Τιμή (kg COD kg COD ⁻¹)	
R.14	Y_{su_bu}	0.13	f_{su_bu} f_{su_hy}	0.83 0.17
R.21	Y_{su_ac}	0.23	f_{su_ac}	0.69
R.18	Y_{su_la}	0.16	f_{su_la}	1.00
R.23	Y_{la}	0.07	f_{la_ac} f_{la_pr}	0.22 0.78
Κατανάλωση αμινοξέων	Y_{aa}	0.10	f_{aa_bu} f_{aa_ac} f_{aa_pr} f_{aa_va} f_{aa_hy}	0.27 0.33 0.07 0.26 0.07

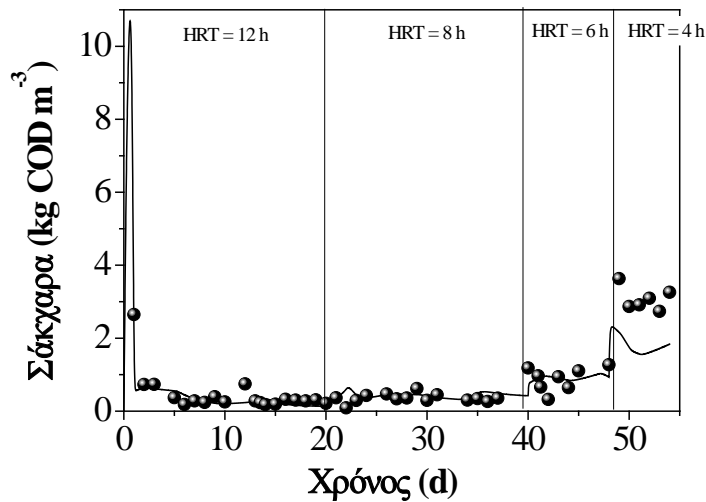
Οι κυριότερες κινητικές παράμετροι του μοντέλου υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τη λειτουργία του αντιδραστήρα σε διαφορετικούς ΥΧΠ, μέσω μη γραμμικού παραμετρικού υπολογισμού. Συγκεκριμένα, οι κινητικές παράμετροι πρώτης τάξης οι οποίες περιγράφουν τη διάσπαση του σύνθετου σωματιδιακού υλικού k_{dis} , ή την υδρόλυση k_{hyd} των υδατανθράκων (X_{ch}), των πρωτεϊνών (X_{prot}) και των λιπών (X_{li}), k_{hyd_ch} , k_{hyd_prot} και k_{hyd_li} , αντίστοιχα, υπολογίστηκαν ταυτόχρονα μέσω προσαρμογής του μοντέλου με τα πειραματικά δεδομένα των ΟΑΣ και ΠΑΣ (διάγραμμα 8.4), του διαλυτού ΧΑΟ (διάγραμμα 8.5) και των σακχάρων (S_{su}) (διάγραμμα 8.6) κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου, καθώς και από την υπολογιζόμενη από το μοντέλο συγκέντρωση των αμινοξέων (S_{aa}).



Διάγραμμα 8.4. Προσαρμογή του μοντέλου (γραμμές) στα πειραματικά δεδομένα (κύκλοι) των ΟΑΣ (μαύρο) και ΠΑΣ (γκρι) κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του οξεογόνου αντιδραστήρα CSTR για διαφορετικές τιμές του ΥΧΠ.

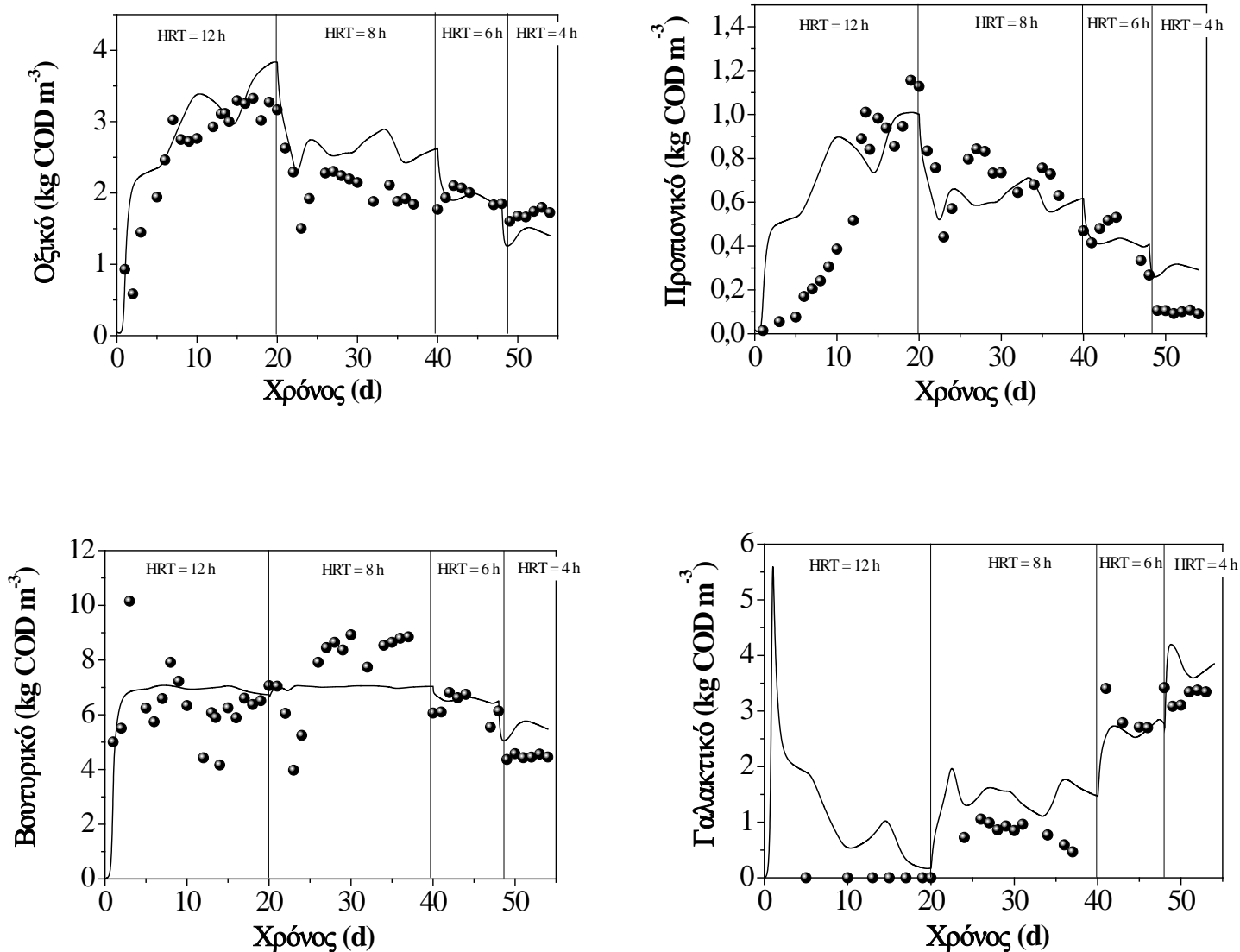


Διάγραμμα 8.5. Προσαρμογή του μοντέλου (γραμμή) στα πειραματικά δεδομένα (κύκλοι) της συγκέντρωσης του διαλυτού XAO κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του οξεογόνου αντιδραστήρα CSTR για διαφορετικές τιμές του ΥΧΠ.

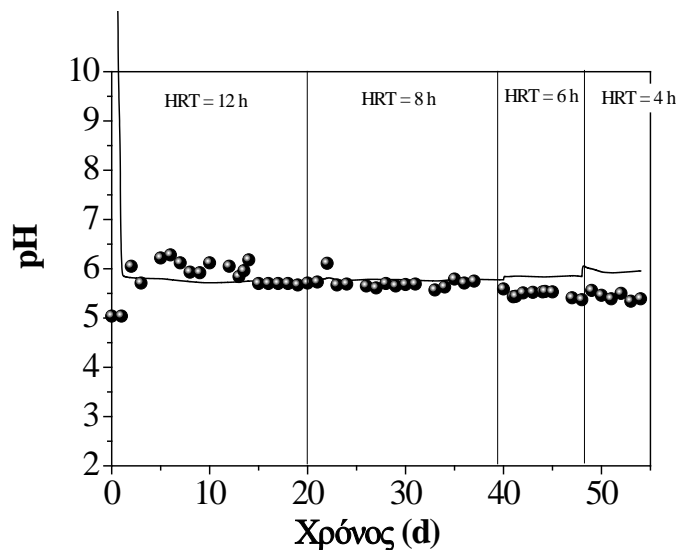


Διάγραμμα 8.6. Προσομοίωση του μοντέλου (γραμμή) στα πειραματικά δεδομένα (κύκλοι) της συγκέντρωσης των σακχάρων κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του οξεογόνου αντιδραστήρα CSTR για διαφορετικές τιμές του ΥΧΠ.

Η συγκέντρωση των αμινοξέων, υπολογίστηκε μέσω προσαρμογής του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα της συγκέντρωσης του βαλερικού οξέος, το οποίο σύμφωνα με τις υποθέσεις του μοντέλου παράγεται αποκλειστικά από την κατανάλωση των αμινοξέων. Έτσι, με την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων του βαλερικού οξέος προσδιορίστηκαν οι κινητικές σταθερές των αμινοξέων (μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης $k_{m_{aa}}$ και σταθερά κορεσμού $K_{s_{aa}}$) καθώς και η συγκέντρωσή τους. Παράλληλα, οι κινητικές σταθερές που σχετίζονται με τις υπόλοιπες αντιδράσεις προσδιορίστηκαν μέσω της προσαρμογής του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα των υπολοίπων μεταβολικών προϊόντων. Έτσι, από τα πειραματικά δεδομένα του οξικού, του βουτυρικού, του προπιονικού και του γαλακτικού οξέος (διάγραμμα 8.7) καθώς και από τα αντίστοιχα των σακχάρων, προσδιορίστηκαν οι κινητικές σταθερές α) της κατανάλωσης των σακχάρων προς βουτυρικό οξύ (αντίδραση R.14) ($k_{m_{su_{bu}}}$ και $K_{s_{su_{bu}}}$), προς οξικό οξύ (αντίδραση R.21) ($k_{m_{su_{ac}}}$ και $K_{s_{su_{ac}}}$) προς γαλακτικό οξύ (αντίδραση R.18) ($k_{m_{su_{la}}}$ και $K_{s_{su_{la}}}$) καθώς και β) της κατανάλωσης του γαλακτικού οξέος (αντίδραση R.23) ($k_{m_{la}}$ και $K_{s_{la}}$). Στο διάγραμμα 8.8 παρουσιάζεται η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα του pH, ενώ στον πίνακα 8.9 παρουσιάζονται οι κυριότερες κινητικές σταθερές του μοντέλου οι οποίες προέκυψαν μετά από την παραμετρική ανάλυση.



Διάγραμμα 8.7. Προσαρμογή του μοντέλου (γραμμές) στα πειραματικά δεδομένα (κύκλοι) των συγκεντρώσεων του α) οξικού β) προπιονικού γ) βουτυρικού και δ) γαλακτικού οξέος κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του οξεογόνου αντιδραστήρα CSTR για διαφορετικές τιμές του ΥΧΠ.



Διάγραμμα 8.8. Προσαρμογή του μοντέλου (γραμμή) στα πειραματικά δεδομένα (κύκλοι) των τιμών του pH κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του οξεογόνου αντιδραστήρα CSTR για διαφορετικές τιμές του ΥΧΠ.

Σύμφωνα με τον πίνακα 8.9, η σταθερά k_{hyd_ch} ήταν ίση με 33 d^{-1} , ενώ οι σταθερές k_{hyd_li} και k_{hyd_prot} που είναι οι σταθερές υδρόλυσης των λιπών και των πρωτεϊνών ήταν ίσες με 99.6 d^{-1} και 0.24 d^{-1} , αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με τιμές σταθερών υδρόλυσης οι οποίες έχουν προκύψει από εργασίες οι οποίες αφορούν τη μοντελοποίηση της αναερόβιας χώνευσης σύνθετων υποστρωμάτων και κυμαίνονται από 0.1 έως 10 d^{-1} (Batstone, 2002; Koch et al., 2010; Girault et al., 2011; Biernacki et al., 2013). Βέβαια, τα διαφορετικά είδη υποστρωμάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί στις διάφορες εργασίες καθώς και τα διάφορα συστατικά από τα οποία αποτελούνται (λίπη, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και αδρανή), θα μπορούσαν να δικαιολογήσουν αυτές τις διαφορές στις τιμές των σταθερών υδρόλυσης.

Ο μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης και η σταθερά κορεσμού για τα αμινοξέα που υπολογίστηκαν ήταν ίσοι με $k_{m_aa} = 11.0 \text{ kgCOD kgCOD}^{-1} \text{ d}^{-1}$ και $K_{s_aa} = 2.02 \text{ kgCOD m}^{-3}$, ενώ οι αντίστοιχες τιμές που προτάθηκαν από τους Batstone et al. (2002) για την αναερόβια χώνευση ιλύος, ήταν ίσες με $k_{m_aa} = 50 \text{ kgCOD kgCOD}^{-1} \text{ d}^{-1}$ και $K_{s_aa} = 0.3 \text{ kgCOD m}^{-3}$.

Πίνακας 8.9. Κινητικές σταθερές που υπολογίστηκαν μέσω προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα.

Παράμετρος	Σύμβολο	Μονάδες	Τιμή
Σταθερά διάσπασης	k_{dis}	d^{-1}	0.70
Σταθερά υδρόλυσης υδατανθράκων	k_{hyd_ch}	d^{-1}	33.0
Σταθερά υδρόλυσης πρωτεϊνών	k_{hyd_prot}	d^{-1}	99.6
Σταθερά υδρόλυσης λιπών	k_{hyd_li}	d^{-1}	0.24
Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης αμινοξέων	k_{m_aa}	$kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$	11.0
Σταθερά κορεσμού για τα αμινοξέα	K_s_{aa}	$kgCOD\ m^{-3}$	2.02
Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης σακχάρων προς βουτυρικό	$k_{m_su_bu}$	$kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$	18.17
Σταθερά κορεσμού για τα σάκχαρα προς βουτυρικό	$K_s_{su_bu}$	$kgCOD\ m^{-3}$	0.49
Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης σακχάρων προς οξικό	$k_{m_su_ac}$	$kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$	4.89
Σταθερά κορεσμού για τα σάκχαρα προς οξικό	$K_s_{su_ac}$	$kgCOD\ m^{-3}$	0.10
Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης σακχάρων προς γαλακτικό	$k_{m_su_la}$	$kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$	116.09
Σταθερά κορεσμού για τα σάκχαρα προς γαλακτικό	$K_s_{su_la}$	$kgCOD\ m^{-3}$	19.98
Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης γαλακτικού	k_{m_la}	$kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$	0.76
Σταθερά κορεσμού γαλακτικού	K_s_{la}	$kgCOD\ m^{-3}$	0.05

Οι κινητικές σταθερές των ρυθμών των αντιδράσεων (R.14, R.21, και R.18) που υπολογίστηκαν ήταν ίσες με $k_{m_su_bu} = 18.17\ kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$ και $K_{s_su_bu} = 0.49\ kgCOD\ m^{-3}$, $k_{m_su_ac} = 4.89\ kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$ και $K_{s_su_ac} = 0.10\ kgCOD\ m^{-3}$ και $k_{m_su_la} = 116.09\ kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$ και $K_{s_su_la} = 19.98\ kgCOD\ m^{-3}$. Στην τροποποιημένη μορφή του ADM1 που προτάθηκε από τους Antonopoulou et al. (2012), ο μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης των σακχάρων υπολογίστηκε μέσω της συγκέντρωσης των σακχάρων η οποία προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα της μόνιμης κατάστασης του οξεογόνου αντιδραστήρα και ήταν ίσος με $k_{m_su} = 20.4\ kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$, ενώ η αντίστοιχη τιμή που προτάθηκε από τους Batstone et al. (2002) ήταν $30\ kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$.

Οι κινητικές παράμετροι που αφορούν την κατανάλωση του γαλακτικού οξέος, k_{m_la} , και K_{s_la} υπολογίστηκαν μέσω προσαρμογής του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα του προπιονικού οξέος, λαμβάνοντας υπόψη τη συγκέντρωση του προπιονικού το οποίο παράγεται μέσω της κατανάλωσης των αμινοξέων, ενώ βρέθηκαν ίσες με $k_{m_la} = 0.76\ kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$ και $K_{s_la} = 0.05\ kgCOD\ m^{-3}$.

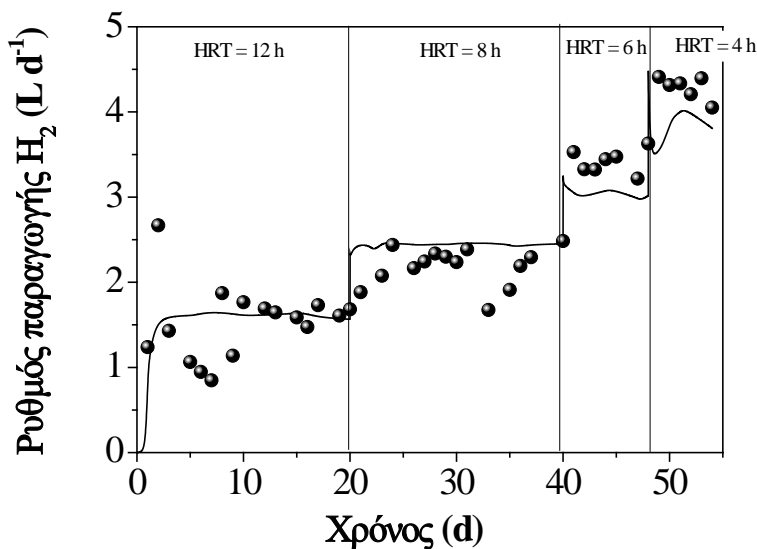
Στην τροποποιημένη μορφή του ADM1 που προτάθηκε από τους Antonopoulou et al. (2012), ο μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης για την κατανάλωση του γαλακτικού οξέος ήταν ίσος με $k_{m_la} = 10.89\ kg\ COD\ kg\ COD^{-1}\ d^{-1}$. Μια πιθανή εξήγηση για τη διαφορά αυτή είναι

οι διαφορετικές πειραματικές συνθήκες καθώς και η διαφορετική προσέγγιση οσον αφορά τη μοντελοποίηση της διεργασίας.

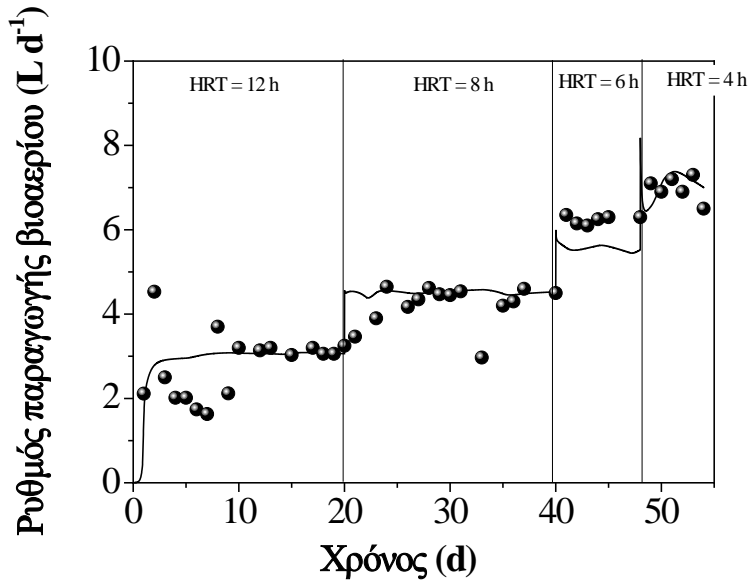
Πρόβλεψη του μοντέλου για την παραγωγή υδρογόνου και βιοαερίου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στο παρόν μοντέλο, η παραγωγή υδρογόνου συνδέεται με την παραγωγή βουτυρικού οξέος, ενώ μια μικρή ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου θεωρείται ότι προέρχεται από τα αμινοξέα.

Μετά τον υπολογισμό των κυριότερων κινητικών παραμέτρων της διεργασίας, το μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για την πρόβλεψη των ρυθμών παραγωγής υδρογόνου και βιοαερίου για τις διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες. Η πρόβλεψη του μοντέλου για τους ρυθμούς παραγωγής υδρογόνου και βιοαερίου αλλά και τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα για τους τέσσερις ΥΧΠ που λειτούργησε ο οξεογόνος αντιδραστήρας, φαίνονται στα διαγράμματα 8.9 και 8.10. Όπως γίνεται αντιληπτό, το μοντέλο πρόβλεψε αρκετά καλά τους ρυθμούς παραγωγής υδρογόνου και βιοαερίου, επιβεβαιώνοντας τις βασικές υποθέσεις που είχαν γίνει σχετικά με τα μεταβολικά μονοπάτια που εμπλέκονται στη διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου από τα στερεά απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων.



Διάγραμμα 8.9. Η πρόβλεψη του μοντέλου (γραμμή) και οι πειραματικές τιμές (κύκλοι) του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του οξεογόνου αντιδραστήρα CSTR για διαφορετικές τιμές του ΥΧΠ.



Διάγραμμα 8.10. Η πρόβλεψη του μοντέλου (γραμμή) και οι πειραματικές τιμές (κύκλοι) του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του οξεογόνου αντιδραστήρα CSTR για διαφορετικές τιμές του ΥΧΠ.

Το γεγονός αυτό, είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 6.2.3.1, όπου έγινε σύγκριση των πειραματικών δεδομένων των ρυθμών παραγωγής υδρογόνου, με τους αντίστοιχους θεωρητικά υπολογιζόμενους ρυθμούς για όλη την πειραματική περίοδο. Για όλους τους ΥΧΠ, ο μετρούμενος ρυθμός παραγωγής υδρογόνου, ήταν αρκετά μικρότερος σε σχέση με τον θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση όλα τα μεταβολικά προϊόντα, υποδεικνύοντας ότι δεν συνοδεύονταν όλα τα μεταβολικά μονοπάτια από την ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου. Παρόμοια, στο μοντέλο θεωρήθηκε ότι δεν παράγεται υδρογόνο κατά την κατανάλωση της γλυκόζης προς οξικό, ενώ η παραγωγή του υδρογόνου συνδέεται με την παραγωγή του βουτυρικού οξέος (αντίδραση R.14). Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να αναφερθεί, ότι τα συμπεράσματα αυτά, προέκυψαν σαν αποτελέσματα του μοντέλου. Δηλαδή, όταν θεωρήθηκε ότι λαμβάνει χώρα η αντίδραση παραγωγής οξικού οξέος από γαλακτικό οξύ με την ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου (αντίδραση R.24) καθώς και η αντίδραση παραγωγής οξικού μέσω κατανάλωσης του υδρογόνου (αντίδραση R.20) οι βέλτιστες τιμές των ρυθμών των αντιδράσεων αυτών που υπολογίστηκαν από το μοντέλο ήταν μηδέν.

Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι, συνδυάζοντας την αντίδραση R.24 με την αντίδραση R.18 προκύπτει η αντίδραση παραγωγής υδρογόνου και οξικού από τη γλυκόζη (αντίδραση R.13).

Για το λόγο αυτό, θεωρείται ότι και το μεταβολικό μονοπάτι της παραγωγής οξικού οξέος και υδρογόνου από υπόστρωμα τη γλυκόζη, είναι πιθανόν ανενεργό. Έτσι, η παραγωγή του υδρογόνου συνδέεται με την παραγωγή βουτυρικού οξέος μέσω της αντίδρασης R.14, κάτι που επαληθεύεται και από τους υπολογισμούς για την παραγωγή υδρογόνου με βάση τα μεταβολικά

προϊόντα. Τα αποτελέσματα αυτά, είναι σε συμφωνία με το μοντέλο, όσον αφορά την κατανάλωση του υδρογόνου, η οποία θεωρείται ότι δεν λαμβάνει χώρα κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες.

Το γεγονός αυτό υποδεικνύει τη χρησιμότητα του μοντέλου αυτού, όσον αφορά την ταυτοποίηση των μεταβολικών μονοπατιών που λαμβάνουν χώρα σε μια συγκεκριμένη διεργασία. Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό, ότι το συγκεκριμένο μοντέλο διευρύνει κατά πολύ τις δυνατότητες της μοντελοποίησης υδρογονοπαραγωγών συστημάτων που λειτουργούν σε διαφορετικούς ΥΧΠ και με σύνθετα υποστρώματα, αποτελώντας έτσι ένα σημαντικό εργαλείο για την περιγραφή και την πρόβλεψη βιολογικών διεργασιών όπως είναι η ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου.

Κεφάλαιο 9 - Μοντελοποίηση της παραγωγής μεθανίου σε αντιδραστήρα τύπου CSTR μέσω αναερόβιας χώνευσης

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 7.1 χρησιμοποιήθηκαν για τη μοντελοποίηση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης από τα απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων με τη βοήθεια του μαθηματικού μοντέλου ADM1 (Batstone et al., 2002). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το μοντέλο ADM1 είναι ένα δομημένο μαθηματικό μοντέλο το οποίο περιλαμβάνει τις κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη μετατροπή των σύνθετων οργανικών υποστρωμάτων σε μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και αδρανή προϊόντα.

Στην παρούσα παράγραφο, αρχικά γίνεται αναφορά των αρχικών συνθηκών και των δεδομένων εισόδου, που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή του μαθηματικού μοντέλου στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης με υπόστρωμα το μίγμα των επτά Β.Τ. Στη συνέχεια, μέσω των κινητικών πειραμάτων που διεξήχθησαν στον αναερόβιο χωνευτήρα με το οξικό, το βουτυρικό και το προπιονικό οξύ, υπολογίζονται οι μέγιστοι ειδικοί ρυθμοί κατανάλωσης (k_m) των τριών οξέων αυτών, καθώς αποτελούν τα κυριότερα ενδιάμεσα μεταβολικά προϊόντα της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης. Ακολούθως, με τη χρήση αυτών των κινητικών παραμέτρων γίνεται προσομοίωση της λειτουργίας του αναερόβιου χωνευτήρα και σύγκριση των προβλέψεων του μοντέλου με τις πειραματικές τιμές.

Σύσταση τροφοδοσίας

Η τροφοδοσία θεωρήθηκε ότι αποτελείται από υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια (που αποτελούν τη στερεή φάση), σάκχαρα, αμινοξέα, λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους (τα οποία αποτελούν την υγρή φάση) αλλά και αδρανή (σωματιδιακά και διαλυτά). Τα αμινοξέα και τα λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους τέθηκαν ίσα με το μηδέν, καθώς δεν ανιχνεύθηκαν στην τροφοδοσία του μεθανογόνου αντιδραστήρα. Για να εισαχθούν οι πραγματικές τιμές των ανόργανων συστατικών, οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων που προστίθεντο στο διάλυμα της τροφοδοσίας συμπεριλήφθησαν στα δεδομένα εισόδου ως συγκεντρώσεις ανιόντων, κατιόντων, ανόργανου αζώτου και φωσφόρου. Επίσης, η προσθήκη του NaHCO_3 στην τροφοδοσία υπολογίστηκε και προστέθηκε στα δεδομένα εισόδου. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα που προερχόταν από την υδρόλυση του NaHCO_3 χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του ανόργανου άνθρακα, ενώ το Na^+ που περιείχε το NaHCO_3 συμπεριλήφθηκε στα κατιόντα. Στον πίνακα 9.1 παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα δεδομένα εισόδου που αφορούν τις συγκεντρώσεις των συστατικών της τροφοδοσίας όπως εισήχθησαν στο ADM1.

Πίνακας 9.1. Δεδομένα εισόδου των συστατικών που εισήχθησαν στη δομή του ADM1, για την περιγραφή της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης από το μίγμα των επτά Β.Τ.

Συστατικό	Τιμή
<i>Ανόργανα συστατικά</i>	<i>Μονάδες, M</i>
Ανιόντα	0.0027
Κατιόντα	0.1077
Ανόργανο άζωτο	0.00786
Ανόργανος άνθρακας	0.0892
Φώσφορος	0.000546
<i>Οργανικά συστατικά</i>	<i>Μονάδες, kg COD m⁻³</i>
Υδατάνθρακες	4.42
Πρωτεΐνες	1.77
Λίπη	1.79
Διαλυτοί υδατάνθρακες	4.86

Διόρθωση του ΥΧΠ

Όπως έγινε και στην περίπτωση του μοντέλου του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα CSTR, στο μοντέλο εισήχθη και μια ακόμα μεταβλητή (t_{res}), η οποία αντιστοιχούσε στον επιπλέον χρόνο παραμονής των στερεών, λόγω της κατακράτησής τους. Οι τιμές της μεταβλητής αυτής για τους τρεις ΥΧΠ, προέκυψαν από μετρήσεις ΟΑΣ στο εσωτερικό και την απορροή του αντιδραστήρα. Στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 9.2) φαίνεται ο επιπλέον χρόνος παραμονής που εισήχθη στη δομή του μοντέλου προκειμένου να περιγράψει την πραγματική λειτουργία του αναερόβιου χωνευτήρα.

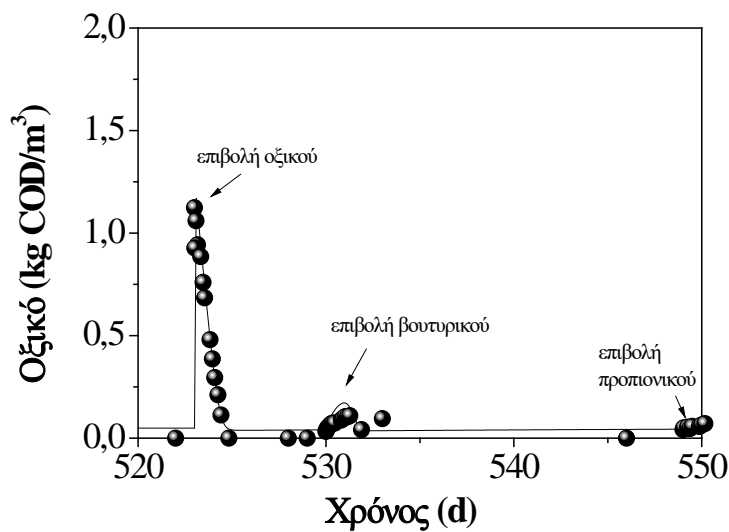
Πίνακας 9.2. Οι τιμές του επιπλέον χρόνου παραμονής των στερεών (t_{res}), σε σχέση με τον ΥΧΠ, που εισήχθησαν στο ADM1.

ΥΧΠ (d)	t_{res} (d)
20	12.92
15	6.18
10	4.12

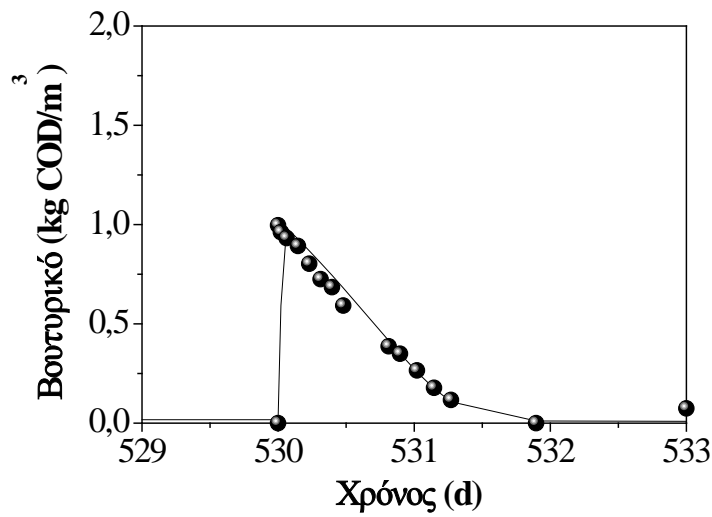
Υπολογισμός των μέγιστων ειδικών ρυθμών κατανάλωσης των οξέων (k_m)

Οι παράμετροι που υπολογίστηκαν, ήταν οι μέγιστοι ειδικοί ρυθμοί κατανάλωσης (k_m), για το οξικό, το προπιονικό και το βουτυρικό οξύ μέσω της προσαρμογής του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα των ΠΛΟ κατά τη διάρκεια των κρουστικών επιβολών τους. Η προσομοίωση των επιβολών των τριών ΠΛΟ έγινε θεωρώντας την κάθε επιβολή ως μια τριγωνική διαταραχή διάρκειας 0.02 d. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι επιβολές έλαβαν χώρα όταν ο αντιδραστήρας λειτουργούσε σε ΥΧΠ ίσο με 15 d, για δεύτερη φορά. Αρχικά, η τιμή του k_m για το οξικό οξύ προσδιορίστηκε μέσω της προσαρμογής της επιβολής του οξικού οξέος στα πειραματικά δεδομένα. Η τιμή αυτή, χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της κατανάλωσης του οξικού κατά τη διάρκεια της επιβολής με το βουτυρικό και το προπιονικό, καθώς το οξικό παράγεται και από τη διάσπαση του βουτυρικού και του προπιονικού σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις R.30 και R.31.

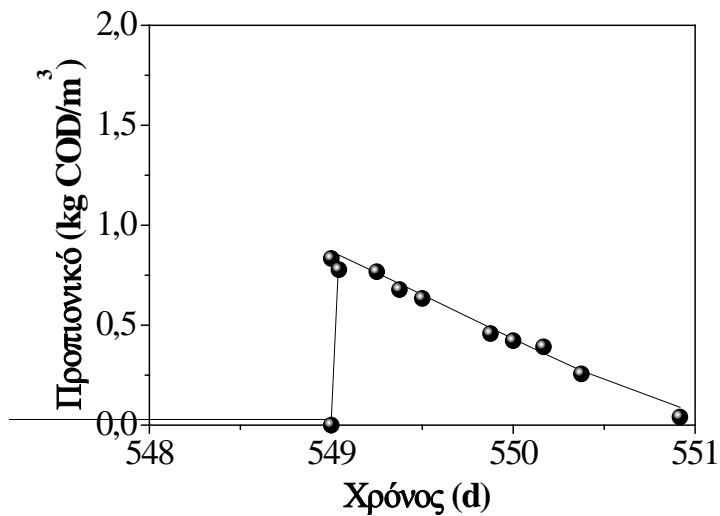
Στη συνέχεια, οι τιμές του k_m για το βουτυρικό και το προπιονικό οξύ προσδιορίστηκαν μέσω της προσαρμογής του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τις επιβολές με το βουτυρικό και το προπιονικό οξύ αντίστοιχα. Στο διαγράμματα 9.1 – 9.3 παρουσιάζονται οι προσομοιώσεις καθώς και οι πειραματικές συγκεντρώσεις των ΠΛΟ κατά τη διάρκεια των τριών επιβολών.



Διάγραμμα 9.1. Πειραματικά δεδομένα (κύκλοι) και πρόβλεψη του μοντέλου (γραμμή) των συγκεντρώσεων του οξικού οξέος στον αναερόβιο αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια των τριών επιβολών.



Διάγραμμα 9.2. Πειραματικά δεδομένα (κύκλοι) και πρόβλεψη του μοντέλου (γραμμή) της συγκέντρωσης του βουτυρικού οξέος στον αναερόβιο αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της επιβολής με το βουτυρικό οξύ.



Διάγραμμα 9.3. Πειραματικά δεδομένα (κύκλοι) και πρόβλεψη του μοντέλου (γραμμή) της συγκέντρωσης του προπιονικού οξέος στον αναερόβιο αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της επιβολής με το προπιονικό οξύ.

Από τα διαγράμματα 9.1 – 9.3 γίνεται αντιληπτό ότι το μοντέλο προέβλεψε αρκετά καλά την απόκριση του αντιδραστήρα στις επιβολές των ΠΛΟ. Οι τιμές των ειδικών ρυθμών κατανάλωσης (k_m) των ΠΛΟ οι οποίες υπολογίστηκαν μετά από την προσαρμογή του μοντέλου παρουσιάζονται στον πίνακα 9.3, ενώ παράλληλα συγκρίνονται και με τις αντίστοιχες τιμές που υπολογίστηκαν από τους Kalfas et al. (2006) και τους Koutrouli et al. (2009), οι οποίοι μοντελοποίησαν την αναερόβια χώνευση ελαιοπολτού σε βιοαντιδραστήρα τύπου CSTR και εφάρμοσαν επίσης διαταραχές ΠΛΟ. Οι τιμές αυτές επίσης συγκρίθηκαν και με αυτές που προτείνονται από τους Batstone et al. (2002).

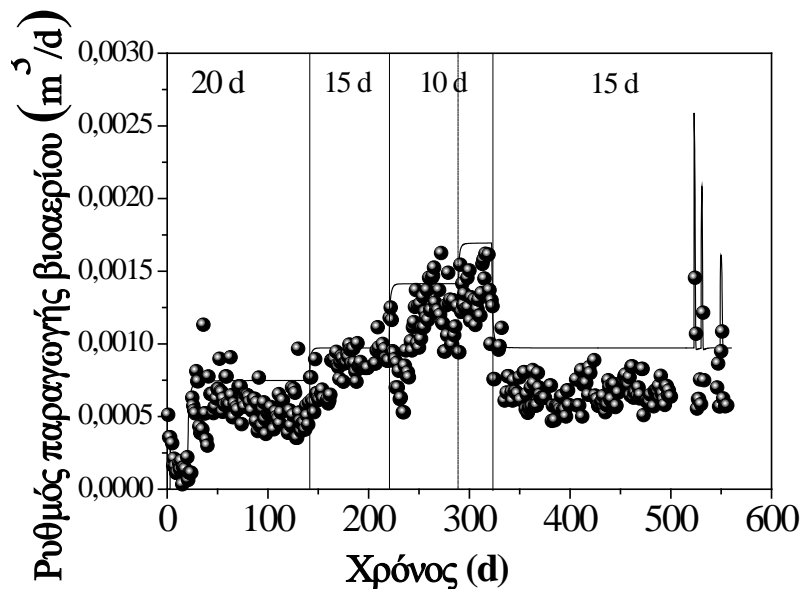
Πίνακας 9.3. Οι μέγιστοι ειδικοί ρυθμοί κατανάλωσης για το οξικό, το βουτυρικό και το προπιονικό οξύ που υπολογίστηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή σε σύγκριση με τις αντίστοιχες που προέκυψαν από άλλες εργασίες.

k_m (kg COD kg COD ⁻¹ d ⁻¹)	Παρούσα εργασία	Koutrouli et al. (2009)	Kalfas et al. (2006)	Batstone et al. (2002)
Οξικό	5.98	8.34	9.99	8.00
Βουτυρικό	14.43	15.55	20.61	20.00
Προπιονικό	8.22	2.02	3.50	13.00

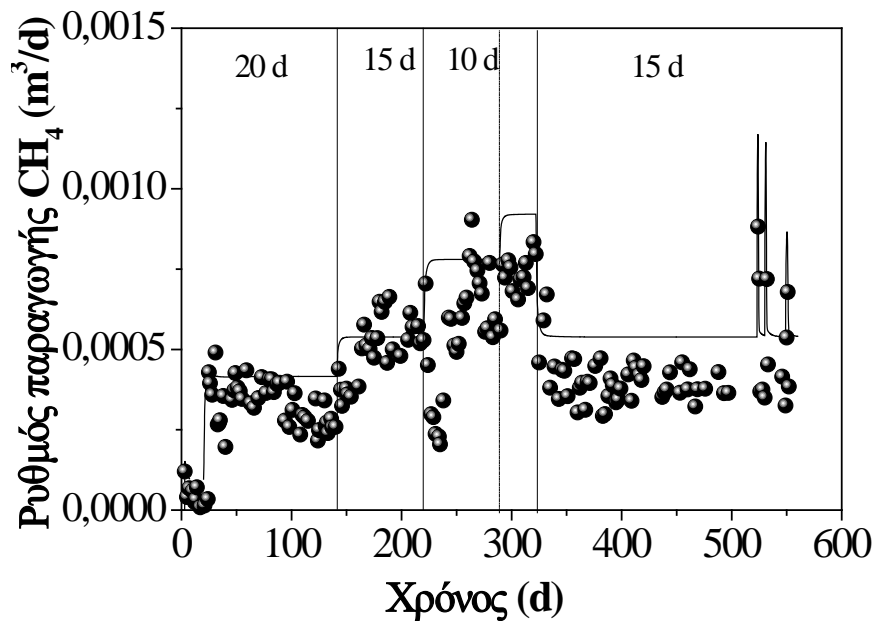
Όπως γίνεται αντιληπτό από τον πίνακα 9.3, οι τιμές των παραμέτρων για την κατανάλωση των οξέων που υπολογίστηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτές που αναφέρονται και σε άλλες εργασίες. Οι διαφορές που εντοπίζονται στις τιμές των κινητικών παραμέτρων αυτών θα μπορούσαν να αποδοθούν στα διαφορετικά υποστρώματα που εξετάστηκαν (ελαιοπολτός, ιλύς) στα διάφορα αναερόβια συστήματα. Γίνεται επίσης αντιληπτό, ότι υπάρχει ένα μεγάλο εύρος τιμών για τον ειδικό ρυθμό κατανάλωσης του προπιονικού οξέος στις τέσσερις εργασίες που παρουσιάζονται στον πίνακα 9.3, αφού οι μικροοργανισμοί που καταναλώνουν προπιονικό οξύ θεωρούνται μια πολύ «ευαίσθητη» ομάδα οξικογόνων βακτηρίων (Koutrouli et al., 2009).

Πρόβλεψη του μοντέλου για τη λειτουργία του μεθανογόνου αντιδραστήρα τύπου CSTR

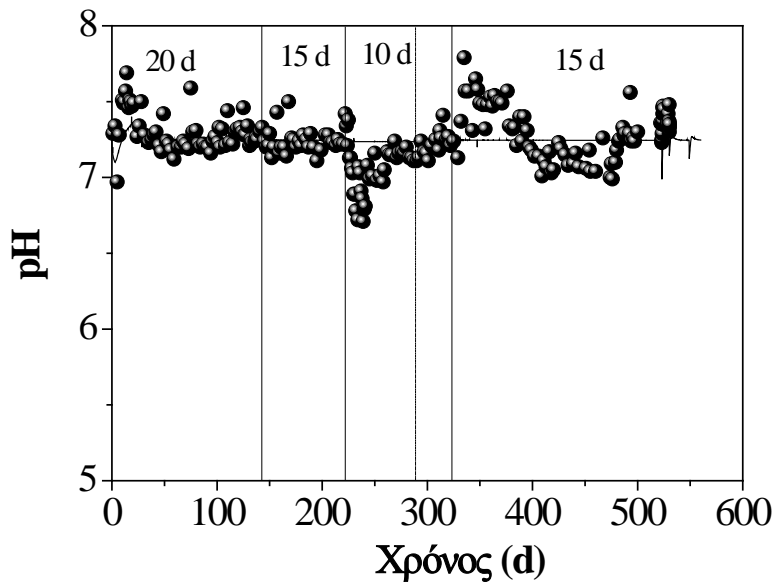
Χρησιμοποιώντας τις τιμές για τις παραμέτρους k_m που υπολογίστηκαν προηγουμένως, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο ADM1 για να προβλέψει τη λειτουργία του μεθανογόνου αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του με το υδατικό διάλυμα του ομογενοποιημένου μίγματος των Β.Τ., χωρίς κάποια τροποποίηση ή υπολογισμό παραμέτρων. Η προσομοίωση του ADM1 για τους ρυθμούς παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου αλλά και για το pH, σε σχέση με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα σε ΥΧΠ ίσους με 20, 15, 10 και 15 d (για δεύτερη φορά) φαίνονται στα διαγράμματα 9.4, 9.5 και 9.6.



Διάγραμμα 9.4. Πειραματικά δεδομένα (κύκλοι) και πρόβλεψη του μοντέλου (γραμμή) του ρυθμού παραγωγής βιοαερίου του μεθανογόνου χωνευτήρα τύπου CSTR, ο οποίος λειτούργησε με απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων.



Διάγραμμα 9.5. Πειραματικά δεδομένα (κύκλοι) και πρόβλεψη του μοντέλου (γραμμή) του ρυθμού παραγωγής μεθανίου του μεθανογόνου χωνευτήρα τύπου CSTR, ο οποίος λειτούργησε με απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων.



Διάγραμμα 9.6. Πειραματικά δεδομένα (κύκλοι) και πρόβλεψη του μοντέλου (γραμμή) του pH του μεθανογόνου χωνευτήρα τύπου CSTR, ο οποίος λειτούργησε με απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα το μοντέλο ήταν ικανό να προβλέψει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα για τις περισσότερες από τις επιβληθείσες πειραματικές συνθήκες. Παρά το γεγονός αυτό, για την πειραματική περίοδο από την 323^η ημέρα έως και την 558^η, όταν δηλαδή ο αντιδραστήρας λειτούργησε για δεύτερη φορά σε ΥΧΠ ίσο με 15 d, οι προβλεπόμενοι ρυθμοί παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου ήταν υψηλότεροι από τους πειραματικά μετρούμενους και ίσοι με τις πειραματικές τιμές που καταγράφηκαν όταν ο αντιδραστήρας λειτούργησε σε ΥΧΠ ίσο με 15 d για πρώτη φορά (από την 142^η ημέρα έως και την 220^η). Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, αυτό μπορεί να οφείλεται σε πιθανή έκπλυση κάποιων μικροβιακών ειδών όταν ο ΥΧΠ του αντιδραστήρα μειώθηκε στις 10 d, και ο αντιδραστήρας άρχισε να περιορίζεται κινητικά συσσωρεύοντας ΠΛΟ.

Βιβλιογραφία κεφαλαίων 8-9

- Antonopoulou, G., Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Lyberatos, G.: Modeling of fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract based on modified ADM1. *Int. J. Hydrogen Energy* 2012; 37: 191-208
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W., Siegrist, H., Vavilin, V.: IWA Task Group on Modelling of Anaerobic Digestion Processes, Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1). IWA Publishing, London. 2002.
- Biernacki, P., Steinigeweg, S., Borchert, A., Uhlenhut, F., Brehm, A.: Application of anaerobic digestion model no.1 for describing an existing biogas power plant. *Biomass Bioenergy* 2013; 59: 441-447
- Girault, R., Rousseau, P., Steyer, J.P., Bernet, N., Béline, F.: Combination of batch experiments with continuous reactor data for ADM1 calibration: application to anaerobic digestion of pig slurry. *Water Sci. Technol.* 2011; 63(11): 2575–2582
- Kalfas, H., Skiadas, I.V., Gavala, H.N., Stamatelatou, K., Lyberatos, G.: Application of ADM1 for the simulation of anaerobic digestion of olive pulp under mesophilic and thermophilic conditions. *Water Sci. Technol.* 2006; 4: 149-156
- Koch, K., Lubken, M., Gehring, T., Wichern, M., Horn, H.: Biogas from grass silage – measurements and modeling with ADM1. *Bioresour. Technol.* 2010; 101: 8158–8165
- Koutrouli, E.C., Kalfas, H., Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Stamatelatou, K., Lyberatos, G.: Hydrogen and methane production through two-stage mesophilic anaerobic digestion of olive pulp. *Bioresour. Technol.* 2009; 100: 3718-3723
- Ramsay, I.R.: Modelling and control of high -rate anaerobic wastewater treatment systems. PhD thesis, University of Queensland Brisbane. 1997
- Reichert, P.: AQUASIM 2.0-User Manual. Technical report, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Dübendorf, Switzerland 1998
- Rittman, B.E. McCarty, P.L.: Environmental Biotechnology: Principles and applications. McGraw-Hill. 2001.

Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η αξιοποίηση των αποβλήτων μιας μεγάλης ελληνικής βιομηχανίας τροφίμων για την παραγωγή αερίων βιοκαυσίμων μέσω βιολογικών διεργασιών. Ειδικότερα, μελετήθηκε η ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου αλλά και η παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου μέσω αναερόβιας χώνευσης. Οι διεργασίες αυτές έλαβαν χώρα σε μεσόφιλες συνθήκες (35°C) και με τη χρήση μικτών μικροβιακών καλλιιεργειών.

Τα απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για τις προαναφερθείσες διεργασίες ήταν επτά διαφορετικές στερεές βρεφικές τροφές οι οποίες αποτελούσαν επιστροφές από την αγορά προς τη βιομηχανία. Ο αρχικός χαρακτηρισμός των αποβλήτων έδειξε ότι τα απόβλητα αυτά, ήταν κατά κύριο λόγο οργανικά, πλούσια σε υδατάνθρακες, ενώ παράλληλα περιείχαν πρωτεΐνες και λιπαρά, γεγονός που τα καθιστά υποσχόμενη πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου και μεθανίου μέσω βιολογικών διεργασιών.

Πειράματα παραγωγής αερίων βιοκαυσίμων διεξήχθησαν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου αλλά και σε συνεχή συστήματα. Έτσι, αρχικά διερευνήθηκε η παραγωγή υδρογόνου από όλα τα υποστρώματα μεμονωμένα αλλά και από το μίγμα αυτών σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι όλα τα απόβλητα αλλά και το μίγμα τους οδήγησαν σε παρόμοιες αποδόσεις υδρογόνου οι οποίες κυμάνθηκαν από 170.4 - 205.2 L H₂/kg υποστρώματος. Στη συνέχεια, διεξήχθησαν πειράματα με το μίγμα των επτά βρεφικών τροφών στα οποία διερευνήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των υδατανθράκων αλλά και του pH. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν η βέλτιστη αρχική συγκέντρωση ολικών υδατανθράκων ήταν ίση με 15 g/L, ενώ το βέλτιστο pH ήταν ίσο με 5.5. Όσον αφορά τα πειράματα εύρεσης του μεθανογόνου δυναμικού από όλες τις βρεφικές τροφές αλλά και από το μίγμα τους, οι αποδόσεις κυμάνθηκαν από 448.8 ± 10.2 έως 460.3 ± 12.9 L CH₄/kg υποστρώματος. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, θεωρήθηκε σκόπιμο όλα τα συνεχή πειράματα παραγωγής βιοκαυσίμων να διεξαχθούν με το ομογενοποιημένο μίγμα των επτά στερεών βρεφικών τροφών.

Στη συνέχεια, διεξήχθησαν συνεχή πειράματα ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου στα οποία διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων στις αποδόσεις της διεργασίας. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε ο τύπος του αντιδραστήρα, η προέλευση της μικτής αναερόβιας καλλιέργειας, η επίδραση του υδραυλικού χρόνου παραμονής αλλά και του pH. Οι τύποι αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τρεις. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας τύπου CSTR αλλά και αντιδραστήρας άντλησης – πλήρωσης οι οποίοι τροφοδοτήθηκαν με το υδατικό διάλυμα του μίγματος των επτά βρεφικών τροφών σε συγκέντρωση ολικών υδατανθράκων ίση με 12.43 g/L. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε και αντιδραστήρας τύπου ανοδικής ροής με πληρωτικό υλικό, ο οποίος όμως, λειτούργησε με το διαλυτό μέρος του ομογενοποιημένου μίγματος των επτά βρεφικών τροφών σε συγκέντρωση υδατανθράκων ίση με 16.5 g/L.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν οι χαμηλότερες αποδόσεις σε υδρογόνο καταγράφηκαν στην περίπτωση του αντιδραστήρα άντλησης – πλήρωσης, ο οποίος λειτούργησε σε υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 32 h, και με μικτή καλλιέργεια η οποία προήλθε από τον

αναερόβιο χωνευτήρα μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Οι αποδόσεις αυτές ήταν ίσες με 7.37 ± 0.65 L H₂/kg αποβλήτου ή 0.07 ± 0.00 mol H₂/ mol καταναλισκόμενων υδατανθράκων.

Στον αντιδραστήρα ανοδικής ροής, ο οποίος λειτούργησε με την ενδογενή μικροβιακή καλλιέργεια, διεξήχθη πείραμα στο οποίο διερευνήθηκε η βέλτιστη τιμή του υδραυλικού χρόνου παραμονής, ο οποίος βρέθηκε να είναι ίσος με 12 h. Οι αποδόσεις που καταγράφηκαν για αυτές τις συνθήκες ήταν ίσες με 8.01 ± 0.76 L H₂/kg αποβλήτου ή 0.14 ± 0.01 mol H₂/ mol καταναλισκόμενων υδατανθράκων.

Όσον αφορά τον αντιδραστήρα τύπου CSTR, ο οποίος λειτούργησε επίσης με την ενδογενή μικροβιακή καλλιέργεια, διεξήχθησαν τρία διαφορετικά πειράματα στα οποία διερευνήθηκε η επίδραση του υδραυλικού χρόνου παραμονής, της ρύθμισης του pH αλλά και της μη ρύθμισης του pH στη λειτουργία του αντιδραστήρα. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η βέλτιστη τιμή του YXΠ βρέθηκε να είναι ίση με 6 h, ενώ οι αποδόσεις που καταγράφηκαν για αυτές τις συνθήκες ήταν ίσες με 101.75 ± 3.71 L H₂/kg αποβλήτου ή 2.19 ± 0.08 mol H₂/ mol υδατανθράκων. Επιπρόσθετα, η βέλτιστη τιμή του pH ήταν ίση με 5.40 ± 0.05 , ενώ οι αποδόσεις που καταγράφηκαν ήταν ίσες με 141.47 ± 3.64 L H₂/kg αποβλήτου ή 3.30 ± 0.15 mol H₂/ mol υδατανθράκων. Για το πείραμα της εύρεσης της βέλτιστης τιμής του pH, έλαβε χώρα ο χαρακτηρισμός της μικροβιακής κοινότητας μέσω μοριακών μεθόδων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι υψηλοί ρυθμοί και αποδόσεις σε υδρογόνο συνδέονται με την ύπαρξη των οικογενειών *Clostridiaceae* και *Ruminococcaceae*, στη μικτή αναερόβια καλλιέργεια. Στο τρίτο πείραμα, η εκκίνηση και όλη η λειτουργία του αντιδραστήρα διεξήχθησαν χωρίς τη ρύθμιση του pH. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ενδογενής μικροβιακός πληθυσμός είχε την ικανότητα να παράγει υδρογόνο χωρίς τη ρύθμιση του pH, όμως η λειτουργία του αντιδραστήρα ήταν αρκετά ασταθής.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε συνεχές πείραμα παραγωγής μεθανίου μέσω αναερόβιας χώνευσης σε αντιδραστήρα CSTR. Τα απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το μίγμα των επτά βρεφικών τροφών αλλά και το μίγμα των απορροών του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα ανοδικής ροής. Στην πρώτη περίπτωση οι παράμετροι που ελέγχθηκαν ήταν ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (από 10 έως 20 d) αλλά και η θερμική επεξεργασία της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα. Η βέλτιστη λειτουργία του αντιδραστήρα καταγράφηκε για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 10 d, και για θερμικά κατεργασμένη τροφοδοσία σε συγκέντρωση ίση με 11 g υποστρώματος/L. Ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου στην περίπτωση αυτή ήταν ίσος με 0.24 ± 0.02 L/L_{αντιδραστήρα}/d. Στην περίπτωση της λειτουργίας του χωνευτήρα με το μίγμα των απορροών του αντιδραστήρα ανοδικής ροής η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης παρεμποδίστηκε λόγω της υψηλής συγκέντρωσης υποστρώματος αλλά και των χημικών που υπήρχαν στις απορροές του οξεογόνου αντιδραστήρα για τη ρύθμιση του pH, με αποτέλεσμα η διεργασία να αποτύχει.

Στα πλαίσια της αξιοποίησης των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν από τα συνεχή πειράματα, χρησιμοποιήθηκε το μαθηματικό μοντέλο ADM1 έτσι ώστε να προβλεφθεί αλλά και να βελτιστοποιηθεί η λειτουργία του αναερόβιου χωνευτήρα CSTR. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, μετά από την εύρεση των σημαντικότερων κινητικών παραμέτρων το μοντέλο ήταν

ικανό να προβλέψει ικανοποιητικά τη λειτουργία του αναερόβιου χώνευτήρα με υπόστρωμα το μίγμα των επτά στερεών βρεφικών τροφών.

Σχετικά με τη διεργασία της ζυμωτικής παραγωγής υδρογόνου στα συνεχή συστήματα, δυο καινούρια μαθηματικά μοντέλα σχεδιάστηκαν και εφαρμόστηκαν στο λογισμικό Aquasim έτσι ώστε να περιγραφούν τα αντίστοιχα πειράματα. Τα μοντέλα αυτά, αποτελούν μια καινοτόμα προσέγγιση όσον αφορά τη μοντελοποίηση της διεργασίας, καθώς όλες οι βιομετατροπές που έχουν θεωρηθεί, έχουν σταθερή στοιχειομετρία και αποδόσεις βιομάζας, οι οποίες έχουν προσδιοριστεί μέσω ημίσεων αντιδράσεων ενώ οι ρυθμοί των αντιδράσεων διαφέρουν. Σε όλες τις περιπτώσεις τα μαθηματικά μοντέλα μπόρεσαν να προβλέψουν ικανοποιητικά τις λειτουργίες των αντιδραστήρων, αποδεικνύοντας ότι τα μοντέλα αυτά αποτελούν απαραίτητα εργαλεία για την περιγραφή βιοδιεργασιών όπως η ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου.

Εν κατακλείδι, εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων αποτελούν ιδανικά υποστρώματα για την παραγωγή αερίων βιοκαυσίμων μέσω βιολογικών διεργασιών, συνδυάζοντας έτσι, την παραγωγή και επεξεργασία των βιομηχανικών τροφικών υπολειμμάτων με την παραγωγή ενέργειας. Ειδικότερα, οι βέλτιστες συνθήκες που βρέθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή για τη συνεχή παραγωγή υδρογόνου, ήταν η χρήση αντιδραστήρα CSTR, με ενδογενή μικροβιακή καλλιέργεια ως μαγιά, pH λειτουργίας ίσο με 5.40, και εύρος υδραυλικού χρόνου παραμονής στις 6 - 12 h. Όσον αφορά την αναερόβια χώνευση, η βέλτιστη λειτουργία του αντιδραστήρα μπορεί να επιτευχθεί για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 10 d, και για θερμικά κατεργασμένη τροφοδοσία. Επίσης, η χρήση κατάλληλα σχεδιασμένων μαθηματικών μοντέλων για την πρόβλεψη και περιγραφή βιοδιεργασιών όπως οι προαναφερθείσες κρίνεται σκόπιμη, καθώς σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι ικανά να προβλέψουν ικανοποιητικά τις λειτουργίες των αντιδραστήρων.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έγινε στα πλαίσια του Ερευνητικού Προγράμματος με τίτλο «Ανάπτυξη καινοτόμων βιοδιεργασιών για την αξιοποίηση των υπολειμμάτων της βιομηχανίας τροφίμων προς παραγωγή βιοκαυσίμων» που χρηματοδοτήθηκε από την ΓΓΕΤ στο γενικότερο πλαίσιο του Προγράμματος «ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ».