



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ
ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΑΛΓΗ

Παπαδά Αικατερίνη

Αθήνα, Μάρτιος 2012

Επιβλέπων: Κ. Νουτσόπουλος,
Λέκτορας Ε.Μ.Π.

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΠΜΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Διερεύνηση Εναλλακτικών Μεθόδων Παραγωγής Βιοκαυσίμων από Άλγη

Το περιεχόμενο της ανά χείρας μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί προϊόν της δικής μου πνευματικής προσπάθειας. Η ενσωμάτωση σε αυτήν υλικού τρίτων, δημοσιευμένου ή μη, γίνεται με δόκιμη αναφορά στις πηγές, που δεν επιτρέπει ασάφειες ή παρερμηνείες.

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Κ. ΝΟΥΤΣΟΠΟΥΛΟΣ, ΛΕΚΤΟΡΑΣ Ε.Μ.Π.

ΠΑΠΑΔΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

ΑΘΗΝΑ 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία ανατέθηκε από τον κύριο Νουτσόπουλο Κωνσταντίνο, Λέκτορα του Ε.Μ.Π. και πραγματοποιήθηκε κατά το χρονικό διάστημα 2011-2012.

Στη συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκαν τα μικροάλλα ως εναλλακτική πηγή βιοκαυσίμων, οι τεχνολογίες που εφαρμόζονται για την καλλιέργειά τους καθώς και οι διεργασίες παραγωγής βιοκαυσίμων από τη βιομάζα τους. Η έρευνα δεν περιλάμβανε πειραματικό μέρος και βασίστηκε σε βιβλιογραφικά δεδομένα.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω:
τον κύριο **Νουτσόπουλο Κωνσταντίνο** για την ανάθεση του θέματος και την βοήθειά του κατά την εκπόνηση της εργασίας.

Αθήνα, Μάρτιος 2012

Παπαδά Αικατερίνη

Περιεχόμενα

Περίληψη	ix
Abstract.....	x
1. Βιοκαύσιμα.....	Error! Bookmark not defined.
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Βιοκαύσιμα Πρώτης Γενιάς.....	3
1.2.1 Βιοντήζελ.....	3
1.2.1.1 Φυτά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντήζελ	5
1.2.2 Βιοαιθανόλη	7
1.2.3 Βιοαέριο.....	8
1.3 Βιοκαύσιμα Δεύτερης Γενιάς.....	8
1.4 Βιοκαύσιμα Τρίτης Γενιάς.....	9
1.4.1 Έλαια από μικροάλγη	Error! Bookmark not defined.
1.4.2 Είδη μικροαλγών που χρησιμοποιούνται για βιοκαύσιμα	Error! Bookmark not defined.
1.4.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή λιπιδίων	Error! Bookmark not defined.
1.5 Βιοκαύσιμα Τέταρτης Γενιάς.....	Error! Bookmark not defined.
2. Μικροάλγη	Error! Bookmark not defined.
2.1 Περιγραφή.....	Error! Bookmark not defined.
2.1.1 Συνθήκες ανάπτυξης	Error! Bookmark not defined.
2.1.2 Πολλαπλασιασμός.....	Error! Bookmark not defined.
2.1.3 Επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα στα άλγη.....	20
2.2. Εμπορευματοποίηση και παραγόμενα προϊόντα μικροαλγών	21
2.2.1 Διατροφή ανθρώπου.....	21
2.2.2 Διατροφή ζώων	Error! Bookmark not defined.
2.2.3 Καλλυντικά	Error! Bookmark not defined.

2.2.4 Μόρια υψηλής αξίας.....	Error! Bookmark not defined.
2.3 Παραγωγή λιπιδίων και υδρογονανθράκων	31
2.4 Καλλιέργεια μικροαλγών σε λύματα.....	32
2.4.1 Ανάπτυξη μικροαλγών σε αστικά λύματα.....	33
2.4.2 Ανάπτυξη μικροαλγών σε γεωργικά λύματα.....	34
2.4.3 Ανάπτυξη μικροαλγών σε βιομηχάνικα λύματα	34
2.4.4 Παραγωγή λιπιδίων ανάλογα με το είδος των λυμάτων	34
3. Συστήματα Καλλιέργειας Αλγών	Error! Bookmark not defined.9
3.1 Ανοιχτά συστήματα	Error! Bookmark not defined.
3.1.1 Χαρακτηριστικά του συστήματος	39
3.1.2 Τεχνητές λίμνες ελισσόμενου στίβου (Raceway Ponds)	Error! Bookmark not defined.
3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τα ανοιχτά συστήματα	43
3.2.1 Ηλιακό φως.....	43
3.2.2 Νερό.....	44
3.2.3 Θρεπτικά στοιχεία και CO ₂	44
3.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις συστημάτων ανοιχτών τεχνητών λιμνών	Error! Bookmark not defined.5
3.3.1 Νερό.....	Error! Bookmark not defined.5
3.3.2 Έδαφος.....	46
3.3.3 Βιοποικιλότητα	47
3.3.4 Αέρας	47
3.3.5 Ενέργεια	Error! Bookmark not defined.
3.4. Κλειστοί βιοαντιδραστήρες.....	48
3.4.1 Χαρακτηριστικά του συστήματος.....	48
3.4.1.1 Λειτουργικά χαρακτηριστικά	Error! Bookmark not defined.
3.4.2 Είδη φωτοβιοαντιδραστήρων.....	51
3.4.2.1 Φωτοβιοαντιδραστήρες επίπεδης πλάκας.....	51
3.4.2.2 Σωληνοειδείς φωτοβιοαντιδραστήρες.....	52
3.4.2.3 Φωτοβιοαντιδραστήρες Κάθετης Στήλης.....	55
3.4.2.4 Εσωτερικά φωτιζόμενοι φωτοβιοαντιδραστήρες.....	56
3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τα κλειστά συστήματα.....	57
3.5.1 Ηλιακό φως.....	57

3.5.2 Νερό.....	57
3.5.3 Θρεπτικά στοιχεία και CO ₂	Error! Bookmark not defined.
3.6 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις των συστημάτων κλειστών βιοαντιδραστήρων	97
3.6.1 Νερό.....	59
3.6.2 Έδαφος.....	59
3.6.3 Βιοποικιλότητα	59
3.6.4 Αέρας.....	60
3.6.5 Ενέργεια	60
3.7 Αξιολόγηση και εφαρμογές των συστημάτων καλλιέργειας.....	104
4 Διεργασίες συγκομιδής μικροαλγών	64
4.1 Εισαγωγή.....	64
4.2 Κροκίδωση	64
4.2.1 Χημική κροκίδωση (ανόργανα χημικά)	65
4.2.2 Χημική κροκίδωση (πολυηλεκτρολύτες)	65
4.2.3 Βιοκροκίδωση.....	65
4.2.4 Ηλεκτροκροκίδωση	65
4.3 Μέθοδος επίπλευσης διαλυμένου αέρα (Dissolved air flotation).....	66
4.4 Διακοπτόμενη επίπλευση αέρα (Suspended air flotation).....	66
4.5 Πήξη και αιώρηση με ηλεκτρισμό	67
4.6 Συμπιεστές Belt Filter.....	68
4.7 Φυγοκέντρωση.....	68
4.8 Καθίζηση.....	68
4.9 Διήθηση.....	69
5. Διαδικασίες εξαγωγής ελαίων.....	70
5.1 Εισαγωγή	70
5.2 Εξαγωγή με οργανικό διαλύτη.....	70
5.2.1 Βασικές αρχές	70
5.3 Εξαγωγή με υπερκρίσιμο ρευστό	74
5.3.1 Βασικές αρχές.....	74
6. Διαδικασίες Παραγωγής Βιοκαυσίμων.....	78
6.1 Θερμοχημική Μετατροπή.....	78
6.1.1 Αεριοποίηση.....	78

6.1.2	Υγροποίηση.....	79
6.1.3	Πυρόλυση.....	80
6.1.4	Υδρογόνωση.....	81
6.2	Βιοχημική Μετατροπή	82
6.2.1.	Ζύμωση	82
6.2.2	Μετεστεροποίηση.....	83
6.3	Αξιολόγηση των μεθόδων	84
6.3.1	Αεριοποίηση	84
6.3.2	Υγροποίηση	84
6.3.3	Πυρόλυση.....	85
6.3.4	Υδρογόνωση.....	86
6.3.5	Ζύμωση.....	87
6.3.6	Μετεστεροποίηση.....	87
7.	Οικονομική ανάλυση για πέντε διαφορετικά συστήματα καλλιέργειας αλγών.....	89
7.1	Υποθέσεις.....	89
7.2	Περιγραφή των πέντε περιπτώσεων.....	142
7.3	Τοποθεσία εγκαταστάσεων	142
7.4	Υποθέσεις σχετικά με την απόδοση της βιομάζας	142
7.5	Σχεδιασμός των τεχνητών λιμνών καλλιέργειας	142
7.6	Υλικά επιστρωμάτων και κόστη.....	142
7.7	Παροχή CO ₂ και περιορισμοί λόγω pH	142
7.8	Περιπτώσεις 1 και 2: Έμφαση στην επεξεργασία λυμάτων σε εγκαταστάσεις έκτασης 100ha	142
7.8.1	Προεπεξεργασία και Πρωτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων	142
7.8.2	Λίμνες καλλιέργειας μικροαλγών και επεξεργασίας λυμάτων	142
7.8.3	Χαρακτηριστικά λυμάτων	142
7.8.4	Κατανομή CO ₂	142
7.8.5	Πρωτοβάθμια χώνευση λυμάτων	142
7.8.6	Συγκομιδή μικροαλγών	142
7.8.7	Διεργασίες μετατροπής της βιομάζας των αλγών σε βιοκαύσιμα	142
7.8.7.1	Αναερόβια χώνευση.....	142
7.8.7.2	Εξαγωγή ελαίων από μικροάλγη	142
7.8.8	Ισοζύγιο θρεπτικών και άνθρακα-ενέργεια-προϊόντα.....	142

7.9 Μέθοδος υπολογισμού κόστους	142
7.9.1 Ανάλυση κόστους για την περίπτωση 1	142
7.9.2 Ανάλυση κόστους για την περίπτωση 2.....	142
7.10 Περιπτώσεις 3 και 4: Έμφαση στην παραγωγή βιοκαυσίμων(έκταση 100ha η κάθε μία).....	142
7.10.1 Μηχανολογικός σχεδιασμός της εγκατάστασης.....	142
7.10.2 Χειριστές, Διοικητικό Προσωπικό, Ισοζύγιο θρεπτικών και άνθρακα, Προϊόντα	142
7.10.2.1 Χειριστές και Διοίκηση.....	142
7.10.2.2 Ισοζύγιο θρεπτικών και άνθρακα.....	142
7.10.2.3 Παραγωγή βιοκαυσίμων.....	142
7.11. Ανάλυση κόστους για την περίπτωση 3.....	142
7.12 Ανάλυση κόστους για την περίπτωση 4.....	142
7.13 Περίπτωση 5:Έμφαση στην παραγωγή βιοκαυσίμων σε εγκαταστάσεις έκτασης 400ha	142
7.14 Σύγκριση κόστους και ανάλυση ευαισθησίας.....	142
8. Συμπεράσματα και προτάσεις.....	142
9. Βιβλιογραφία	142

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη των συστημάτων καλλιέργειας μικροαλγών με μέσο ανάπτυξης τα λύματα και η παραγωγή βιοκαυσίμων από την παραχθείσα βιομάζα. Αρχικά διευκρινίστηκε ο όρος βιοκαύσιμα και διακρίθηκαν οι επιμέρους κατηγορίες αυτών με χαρακτηριστικά παραδείγματα προϊόντων. Σε μία από αυτές τις κατηγορίες και συγκεκριμένα στην τρίτη γενιά ανήκουν και τα βιοκαύσιμα που προέρχονται από τα μικροάλγη.

Προκειμένου να γίνει κατανοητή η σχέση των βιοκαυσίμων με τα μικροάλγη αναλύθηκε η λειτουργία των μικροαλγών και δόθηκαν πλήρη στοιχεία για τα λιπίδια που περιέχονται σε αυτά και αποτελούν πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή βιοντήζελ. Σχετικά με την καλλιέργεια των μικροαλγών τονίστηκε ότι το μέσο καλλιέργειας, ειδικά όταν η διεργασία αποσκοπεί στην παραγωγή βιοκαυσίμων πρέπει να είναι λύματα, ώστε η διεργασία να είναι οικονομικά αποδεκτή.

Ακολούθως, μελετήθηκαν τα στάδια επεξεργασίας για την παραγωγή των βιοκαυσίμων ξεκινώντας από τα συστήματα καλλιέργειας των αλγών. Παρουσιάστηκαν τόσο τα ανοιχτά όσο και τα κλειστά συστήματα με έμφαση στα πρώτα λόγω χαμηλότερου κόστους. Εν συνεχεία, περιγράφηκαν λεπτομερώς οι διεργασίες που εφαρμόζονται για την εξαγωγή των ελαίων από τη βιομάζα. Για το τελικό στάδιο της παραγωγής παρατέθηκαν οι εφαρμοζόμενες διαδικασίες ανάλογα με το είδος του βιοκαυσίμου που πρόκειται να παραχθεί.

Τέλος, παρουσιάστηκε μέρος της έρευνας που διεξήχθη από το Πανεπιστήμιο του Berkeley για πέντε διαφορετικά συστήματα καλλιέργειας μικροαλγών καθώς και η οικονομική εκτίμηση των συστημάτων αυτών.

Abstract

The purpose of the present post graduate project is to study the microalgaee cultivation systems through the use of wastewater and the biofuel production from the algae biomass. Initially the term biofuels was defined and was categorized in separate sections with specific examples of the products. In one of these categories and more specifically in the third generation belong the biofuels that come from the microalgae.

In order to make clear the connection between biofuels and microalgae, the operation of the microalgae was analysed and were given elements in full details for the lipids, that consist the primary molecules for the biodiesel production. In connection with the cultivation of the microalgae it was emphasized that the mean of the cultivation, especially when the procedure aims to the biofuels production, must be wastewater, so as the system to be economically accepted.

In addition, the fuel production stages were analysed beginning from the algae cultivation systems. It was presented not only the open but also the closed systems with emphasis in the first ones because of lower cost. Furthermore, the oil extraction procedures were described. For the final stage of the production the applied procedures were given according to the kind of the biofuel that is going to be produced.

Finally, a part of the survey that conducted by the University of Berkeley (California), was presented for five different microalgae cultivation systems and their economical evaluation.

Extended Abstract

In the present research, the stages of the production of biofuels from microalgae, which have been cultivated into wastewater were studied. In addition an example of application of these systems was given, as well as its economical analysis.

In detailed, in the first chapter the definition of the biofuels was given and four generations in which they are categorized, were analysed. From these generations the interest was focused on the third, as in this belong the biofuels that come from microalgae. The main advantage of them is to produce thirty times more energy per unit of cultivated acre in comparison to the plant cultivations as well as that they don't demand pesticides or fresh water since they can be developed into sea water or in wastewater. The produced fuels of this category, with the bigger interest in the field of transport is the biodiesel and the bioethanol.

In the second chapter the microalgae were described and their two basic categories the macroalage and the microalgae. The microalgae were distinguished into prokaryotic and eycaryotic and were chosen for the biofuels production because they are characterized by bigger photosynthetic ability, quicker growth rates, bigger oil percentage that are primary chemical substances for the biodiesel production and they don't affect negatively the food supply.

In the third chapter the cultivation systems of the microalagae biomass were analysed. These systems were categorized into open and closed. The opened are composed from one or more shallow ponds into several forms of cyclic or raceway. Since they are vulnerable to the environmental conditions, they are chosen because they appear better use of light, lower energy demands, easier maintainance and cleaning while they are cheaper for the biomass production in a large scale. The closed systems are more stable than the ponds, yet they are limited because of the small mass transfer, of the higher energy demands, of the demanding maintainance and the temperature's control.

In the fourth chapter were described the harvest processes of the biomass, which separated in two stages. In the first stage it takes place the separation of the biomass from the means in which was cultivated and is succeeded through the sedimentation and floating technology. The second stage includes systems that cause concentration of the liquid phase through centrifugation and specific filter press.

In the fifth chapter an analysis of the oil extract methods was made. In the first method it was used a mixture of polar/non polar solvent (hexane/isopropanol) for the extraction both the neutral and the polar lipids. Specifically, the non polar solvent

forms van der Waals associations with the neutral lipids, yet the polar forms hydrogen bonds with the polar lipids as a result the total extraction of them. Consequently the lipids will be led to the filtration followed by distillation for the solvent removal. In the second method it was used supercritical carbon dioxide. The supercritical fluid is introduced in the extraction vessel and lipids are absorbed from the microalgae biomass and are led to a micrometering valve where the lipids are collected. It is about a method environmentally friendly that is still under research.

In the sixth chapter it is presented the conversion processes of microalgae becoming energy. According to the water content of biomass the methods were discriminated in two categories: the thermochemical and the biochemical.

In the thermochemical belong:

- Gasification: Partial oxidation with air or steam at high temperatures with result the synthesis gas.
- Liquefaction Procession with solution of alkali or alkaline earth salt with result the biogas production and viscus oil.
- Pyrolysis: Heating of biomass in the absence of air with result the production of bio-oil.
- Hydrogenation: Saturation of organic compounds in the presence of the catalyst and solvent with the result of the production of liquid hydrocarbons.

In biochemicals belong the fermentation that produces ethanol and the transesterification that produces biodiesel. Specifically during the fermentation in the first step the starch of microalgae is released from the cells with the aid of mechanical equipment or an enzyme. When the cells begin to degrade, *Saccharomyces cerevisiae* yeast is added to the biomass to begin fermentation. The product is ethanol. Transesterification is a process of exchanging the alkoxy group of an ester compound by another alcohol. The reactions are often catalysed by an acid or a base, using homogeneous or heterogeneous catalytic process. Transesterification is the reaction of a fat or oil with an alcohol to form esters and glycerol.

In the last chapter was studied the description of five different cases of microalgae biofuel production. The two of them emphasized on the wastewater treatment, with simultaneous production of biogas and unrefined oil as byproducts. The difference of these two units is that the first included solvent extraction unit but the second didn't. The rest three systems emphasized the biofuel production without wastewater treatment. As a result it doesn't take place the primary digestion of the wastewater since they are used mainly to replace evaporative water and nutrient losses. In order to understand the above processes, the following figures are presented. The Figure 1 shows the case, which emphasize the wastewater treatment

with production of biogas only. The Figure 2 shows the cases that gives emphasis on oil production.

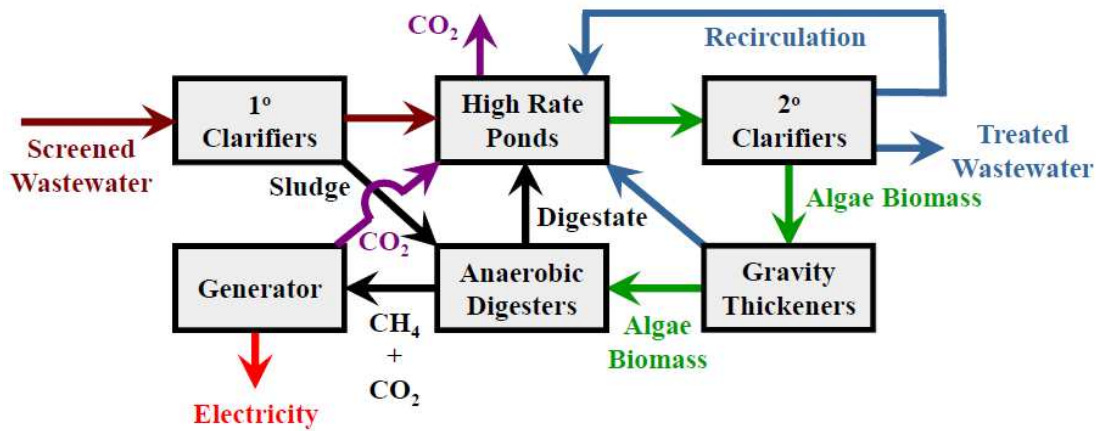


Figure 1: Process schematic for case 2 (wastewater treatment emphasis with production of biogas only). *Source:* T.J Lundquist et al. (2010)

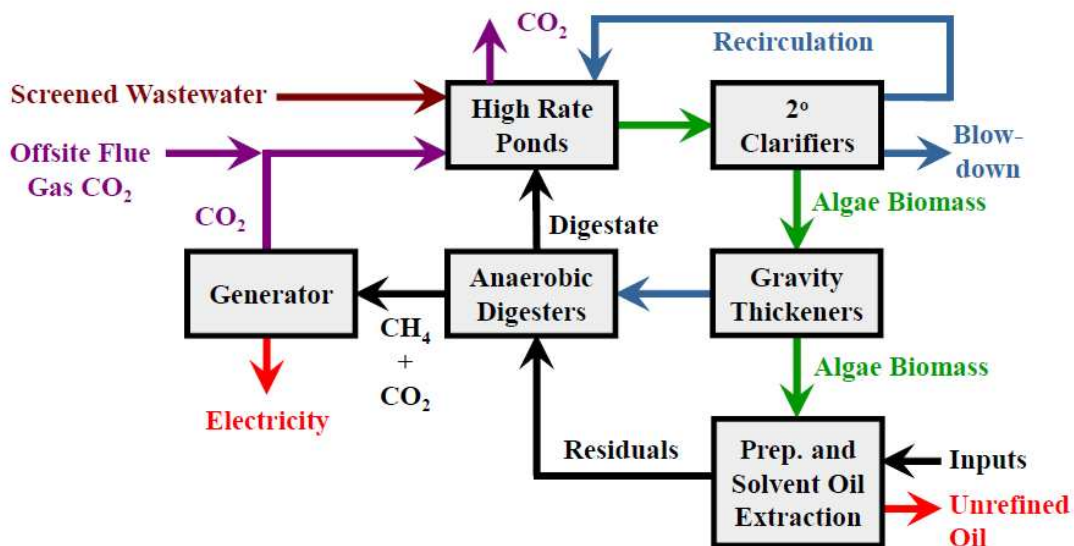


Figure 2: Process schematic for cases 3 and 5 (biofuel emphasis with both oil and biogas produced). *Source:* T.J Lundquist et al. (2010).

From the economical analysis of the five cases it has come up that the cases 1 and 2 with biofuels production as a byproduct are highly favorable economically. Case 1 results in results in a cost of production that is about a third of current petroleum oil prices. Case 2 achieves positive net revenue without any income from the sale of biogas-derived electricity meaning that the wastewater treatment revenues more than cover the capital and operating costs of the facility. However, these results

are highly sensitive to changes in either costs or revenues, because total costs nearly equal total revenues for both cases 1 and 2.

The economics are not favorable for cases 3 and 4, where wastewaters are only supplementary to biofuel production and, thus wastewater credits are much smaller. However, even these small amounts of credit reduce oil or electricity costs by about 20%. For case 5, which is similar to case 3 but four times larger, economies of scale reduce the cost of production by a quarter, to \$240/barrel, still much too high for current or foreseeable economics of renewable biofuels, even including greenhouse gas credits.

Generally, from the study of all stages of the procedure results that cost of microalgae oil production depends on several factors such as the biomass yield of cultivation systems, the oil content and the cost of extraction. From the time being the price of the microalgae oil is higher than the fossil oil. For this reason the microalgae cultivation is mainly used for high value products that are being used either as nutrients additives or as cosmetics.

1. Βιοκαύσιμα

1.1 Εισαγωγή

Οι μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις καλύπτονται από τις συμβατικές πηγές ενέργειας όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Τα καύσιμα που βασίζονται στο πετρέλαιο έχουν περιορισμένα αποθέματα, τα οποία είναι συγκεντρωμένα σε συγκεκριμένες ανά τον κόσμο περιοχές. Πρόκειται για πηγές που είναι στα πρόθυρα να εκλείψουν. Η έλλειψη αυτή των αποθεμάτων πετρελαίου είναι που καθιστά τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας πιο ελκυστικές (Sheenan et al., 2008a, Ayhan Demirbas, 2007).

Καθώς οι παγκόσμιες ενεργειακές απαιτήσεις αυξάνονται συνεχώς, ο τρόπος που ενδείκνυται για την κάλυψη αυτών είναι μέσω των εναλλακτικών πηγών καυσίμων. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα βιοκαύσιμα και συγκεκριμένα το βιοντήζελ το οποίο είναι ένα πολλά υποσχόμενο βιοκαύσιμο (Fernando et al., 2006). Ο όρος **βιοκαύσιμα** αναφέρεται σε καύσιμα τα οποία παράγονται από ανανεώσιμες ύλες του εμβιόκοσμου και χρησιμοποιούνται πρωτογενώς είτε κατόπιν επεξεργασίας. Τα βιοκαύσιμα μελετώνται διότι είναι καθαρά, μη τοξικά, βιοαποικοδομήσιμα, έχουν αμελητέες εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα, οξειδίων του θείου και μικροσωματιδίων. Επιπλέον, δεν συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου καθώς το CO₂ που απελευθερώνεται κατά την καύση είχε δεσμευθεί από το φυτό. Στις ανεπτυγμένες χώρες επικρατεί μία αυξανόμενη τάση προς τη βιοενέργεια και τα βιοκαύσιμα που γίνονται όλο και πιο ανταγωνιστικά ως προς το κόστος σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα (Puhan et al., 2005, Ayhan Demirbas, 2007).

Στην κατηγορία των βιοκαυσίμων ανήκουν:

- Βιοντήζελ: Μεθυλεστέρας παραγόμενος από φυτικά έλαια και ζωικά λίπη.
- Βιοαιθανόλη: Πρόκειται για αιθανόλη παραγόμενη από σακχαρούχα και αμυλούχα φυτά.
- Βιοαέριο: Παράγεται από βιομάζα ή/και από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων.
- Βιομεθανόλη: Πρόκειται για μεθανόλη παραγόμενη από βιομάζα.
- Βιοδιμεθυλαιθέρας: Πρόκειται για διμεθυλαιθέρα που παράγεται από βιομάζα.
- Βιο-ETBE: Αιθυλοτριτοβουτυλαιθέρας που παράγεται από βιοαιθανόλη.
- Βιο-MTBE: Μεθυλοτριτοβουτυλαιθέρας που παράγεται από βιομεθανόλη.

- **Συνθετικά βιοκαύσιμα:** Πρόκειται για συνθετικούς υδρογονάνθρακες ή μίγμα αυτών που έχουν προέλθει από βιομάζα.
- **Καθαρά φυτικά έλαια:** Έλαια φυτών παραγόμενα με μεθόδους όπως η συμπίεση, η έκθλιψη φυσικά ή εξευγενισμένα αλλά μη χημικώς τροποποιημένα.
- **Βιουδρογόνο:** Υδρογόνο που παράγεται από βιομάζα ή/και από βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων (Τουλούμης Α, 2010).

Τα βιοκαύσιμα διακρίνονται σε:

- 1) **Πρώτης Γενιάς:** Στόχος τους είναι η παραγωγή βιοκαυσίμων από διαθέσιμες πρώτες ύλες. Προέρχονται από σάκχαρα, άμυλο, φυτικά έλαια και ζωικά λίπη. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται είναι σπόροι δημητριακών, σακχαρότευτλα, σακχαροκάλαμο (για την παραγωγή βιοαιθανόλης) και ελαιούχοι σπόροι (για την παραγωγή βιοντήζελ).

Τα μειονεκτήματα των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς είναι ότι η πλειονότητα των πρώτων υλών χρησιμοποιείται στη διατροφική αλυσίδα των ανθρώπων και των ζώων και η χρήση τους για παραγωγή βιοκαυσίμων έχει αρνητική επίδραση στη διαθεσιμότητα των τροφών και στη διατήρηση της βιοποικιλότητας. Επιπλέον, η διαδικασία παραγωγής τους έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή παραπροϊόντων.

- 2) **Δεύτερης Γενιάς:** Στόχος τους είναι η χρήση πρώτων υλών που δεν χρησιμοποιούνται για τροφές. Αυτό είναι και το βασικό πλεονέκτημά τους σε σχέση με τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται είναι:

- ✓ **Φυτά** πλούσια σε κυτταρίνη όπως γλυκό σόργο, αγριαγκινάρα
- ✓ **Γεωργικά παραπροϊόντα** όπως άχυρα, φύλλα και κελύφη καρπών
- ✓ **Βιομηχανικά παραπροϊόντα** όπως πριονίδι, όξινα έλαια, λιπαρά οξέα και απόβλητα σφαγείων

Τα βιοκαύσιμα που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι το βιοντήζελ, η βιοαιθανόλη, η βιομεθανόλη, το βιοϋδρογόνο, το συνθετικό (FT) ντήζελ, το πράσινο ντήζελ και η συνθετική κηροζίνη.

Τα κύρια μειονεκτήματα των βιοκαυσίμων αυτής της γενιάς είναι η διαθεσιμότητα των πρώτων υλών καθώς και των απαιτούμενων γεωργικών εκτάσεων αλλά και του ύδατος.

3) **Τρίτης Γενιάς:** Στόχος τους είναι η αύξηση της απόδοσης παραγωγής των πρώτων υλών. Προέρχονται από βιομάζα μεγάλης στρεμματικής απόδοσης και οι χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες είναι τα μικροάλγη. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι:

- Υπολογίζεται ότι μπορούν να αποδώσουν περίπου 30 φορές περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα καλλιεργούμενης έκτασης.

- Χρήση διοξειδίου του άνθρακα ως θρεπτική ύλη των μικροοργανισμών.

Τα βιοκαύσιμα που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι το βιοντήζελ, το συνθετικό ή πράσινο ντήζελ, η βιοαιθανόλη κλπ.

4) **Τέταρτης Γενιάς:** Στόχος τους είναι η ανάπτυξη βιομάζας με αυξημένη δέσμευση CO₂ και διεργασιών παραγωγής βιοκαυσίμων αρνητικού άνθρακα με γεω-αποθήκευση CO₂.

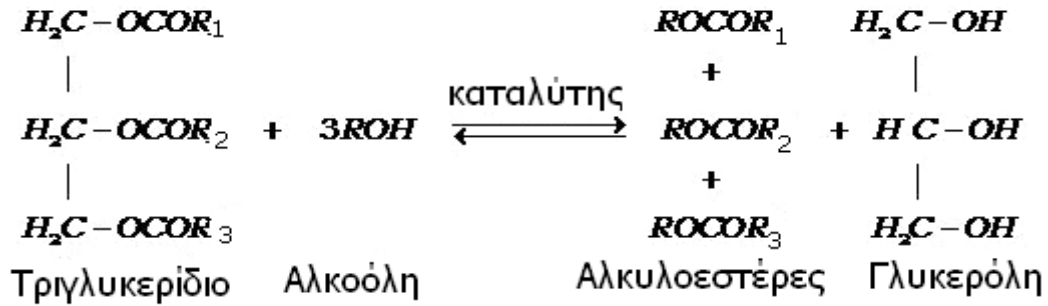
Τα βιοκαύσιμα που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι το βιοϋδρογόνο, το βιομεθάνιο, τα συνθετικά βιοκαύσιμα κλπ (Τουλούμης Α, 2010).

1.2 Βιοκαύσιμα Πρώτης Γενιάς

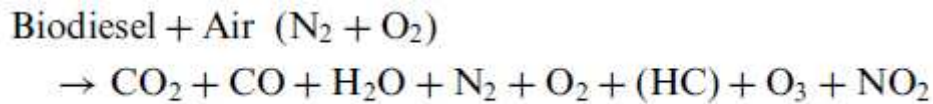
1.2.1 Βιοντήζελ

Ένα εναλλακτικό ως προς το ντήζελ πετρελαίου καύσιμο θα πρέπει να είναι τεχνικά εφικτό, οικονομικά ανταγωνιστικό, περιβαλλοντικά αποδεκτό και εύκολα διαθέσιμο. Το εναλλακτικό αυτό είδος ντήζελ ορίζεται ως βιοντήζελ. Η χρήση αυτού θα αυξήσει την εκπομπή κάποιων ρύπων ενδεχομένως αλλά θα μειώσει την εκπομπή άλλων (Ayhan Demirbas, 2007).

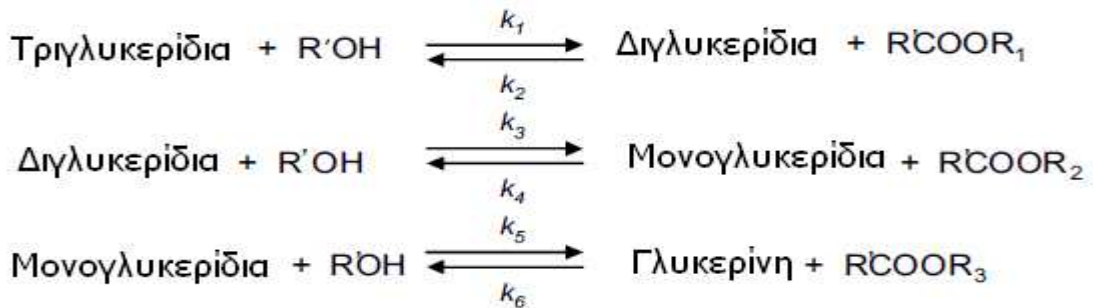
Ως **βιοντήζελ** ορίζεται ο μονοαλκυλοεστέρας φυτικών ελαίων ή ζωικών λιπών. Τα φυτικά έλαια και λίπη εμφανίζουν ιξώδες 10 -17 φορές μεγαλύτερο από το ντήζελ πετρελαίου. Η χημική μετατροπή των ελαίων στον αντίστοιχο λιπαρό εστέρα (βιοντήζελ) ονομάζεται μετεστεροποίηση και έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ιξώδους του ελαίου. Η αντίδραση πραγματοποιείται με ή χωρίς παρουσία καταλύτη μέσω πρωτοταγούς ή δευτεροτούς μονουδροξυλικής αλειφατικής αλκοόλης με 1 έως 4 άτομα άνθρακα όπως δείχνει και το ακόλουθο σχήμα (Ayhan Demirbas, 2007):



Τυπική αντίδραση καύσης στον κινητήρα:



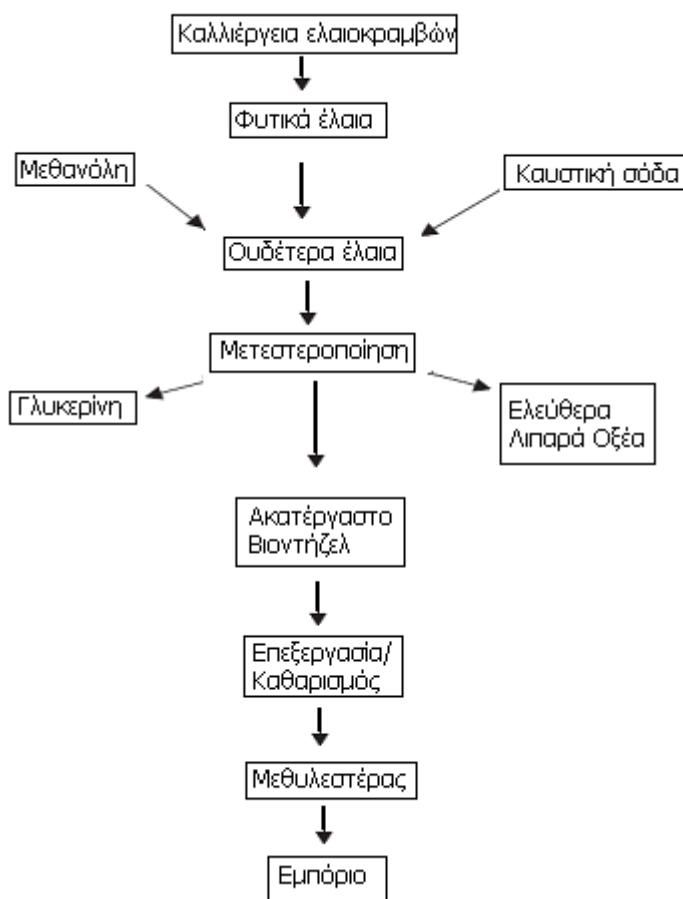
Γενικά ως εστεροποίηση ορίζεται η αντίδραση μεταξύ ενός εστέρα (triglyceride) μίας αλκοόλης (glycerine) με μία δεύτερη αλκοόλη (μεθανόλη) προς το σχηματισμό εστέρα της δεύτερης αλκοόλης (μεθυλεστέρας). Τα τριγλυκερίδια (TAGs) είναι οι τριεστέρες της γλυκερόλης (1,2,3 προπανοτριόλη) με λιπαρά οξέα μακριάς υδρογονανθρακικής αλυσίδας. Αποτελούν κύριο συστατικό των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών σε ποσοστό που ανέρχεται έως και 98%. Κατά την διεξαγωγή της αντίδρασης παράγονται ως ενδιάμεσα προϊόντα διγλυκερίδια (DAGs) και μονογλυκερίδια (MAGs) σύμφωνα με το επόμενο σχήμα (Ayhan Demirbas, 2007):



Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την αντίδραση της ομάδας RO' με τον καρβονυλικό άνθρακα του τριγλυκεριδίου με αποτέλεσμα τον σχηματισμό τετραεδρικού ενδιάμεσου. Η αντίδραση του ενδιάμεσου με την αλκοόλη σχηματίζει το ιόν RO' του δευτέρου σταδίου. Στο τελευταίο στάδιο η αναδιάταξη του τετραεδρικού ενδιάμεσου οδηγεί σε έναν εστέρα και ένα διγλυκερίδιο (Ma and Hanna 1999, Buddolla Viswanath et al., 2010)

Η εστεροποίηση εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι οποίοι συνδέονται με τις συνθήκες αντίδρασης (Meher et al 2006). Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, η περιεχόμενη υγρασία, η συγκέντρωση και το είδος του καταλύτη, η αναλογία της αλκοόλης ως προς τα έλαια, το είδος της αλκοόλης, ο χρόνος και η θερμοκρασία αντίδρασης, η ένταση της ανάμιξης και οι οργανικοί συνδιαλύτες αποτελούν

καθοριστικούς παράγοντες για τη βιωσιμότητα της αντίδρασης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι περισσότερες μελέτες για την εστεροποίηση έχουν γίνει σε βρώσιμα έλαια με χρήση μεθανόλης και NaOH/KOH ως καταλύτες (Meher et al 2006). Υπάρχουν πολλές μελέτες που αναφέρονται σε έλαια από μικροάλγη (Miao and Wu 2006, Song et al 2008). Το επόμενο σχήμα παρουσιάζει τα στάδια παραγωγής του βιοντήζελ (Buddolla Viswanath et al., 2010).



Σχήμα 1.1: Στάδια παραγωγής του βιοντήζελ. Προέλευση: Buddolla V. et al. 2010 μετά από προσαρμογή.

1.2.1.1 Φυτά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντήζελ

Τα περισσότερα έλαια των φυτών έχουν ένα ιδιαίτερα υποσχόμενο προφίλ εστερικών λιπαρών οξέων και παράγουν τιμές κετανίου κοντά στο 60. Το επικρατέστερο φυτό για παραγωγή βιοκαυσίμων παγκοσμίως είναι η κανόλα που ανήκει στο είδος των ελαιοκραμβών και εμφανίζει απόδοση ελαίων της τάξεως των 127 gal/acre/yr.



Εικόνα 1.1: Φυτεία ελαιοκράμβης που καλλιεργήθηκε για την παραγωγή βιοντήζελ. Πηγή: http://www.dupontelastomers.com/autofocus/a2/af2.asp?article=af2_biofuel.

Η σόγια καλλιεργείται για την υψηλή της περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και λιπίδια. Πρόκειται για φυτό που ανήκει στην κατηγορία των ψυχανθών, διαθέτει δηλαδή το πλεονέκτημα να εισάγει με φυσικό τρόπο άζωτο ξανά στο έδαφος πράγμα ιδιαίτερα σημαντικό για την βιωσιμότητα των καλλιεργειών. Στις ΗΠΑ η παραγωγή βιοντήζελ από έλαια σόγιας είναι η επικρατέστερη επιλογή παρότι η απόδοση ελαίων είναι μικρότερη από 50 gal/acre/yr. Ωστόσο, με την ευρείας κλίμακας παραγωγή σόγιας που χρησιμοποιείται κατά τις εναλλαγές των καλλιεργειών με καλαμπόκι τα ολικά ποσά απόδοσης ελαίων αυξάνονται και καθιστούν αυτή την πηγή οικονομικά αξιόλογη (Ysuf, 2007).

Σε χώρες με τροπικό κλίμα προτιμώνται η καρύδα και οι φοίνικες. Ωστόσο, κάθε φυτό όπως το καλαμπόκι, η φυσικιά, ο ηλίανθος, το κενταύριο και η καρύδα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζεται μια λίστα με το περιεχόμενο ελαίων και την σύνθεση των λιπαρών οξέων των πιο σημαντικά υποσχόμενων για την παραγωγή βιοκαυσίμων φυτών αλλά και ζωικών πηγών.

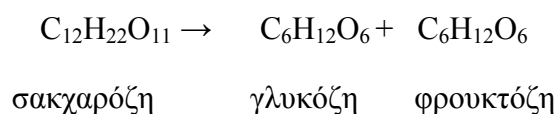
Πίνακας 1.1: Περιεχόμενο σε έλαια και λιπαρά οξέα (%wt των ολικών λιπιδίων) από φυτικές πηγές.

Πηγή	Περιεχόμενο ελαίων	Αριθμός Κετανίου	Παλμιτικό 16:0	Παλμιτικό 16:1	Στεαρικό 18:0	Ολεϊκό 18:1	Λινολεϊκό 18:2	Λινολεϊκό 18:3
Κανόλα	30	55	3.5	–	0.9	64.4	22.3	8.2
Λάδι ελιάς	20	60	9.2	0.8	3.4	80.4	4.5	0.6
Ηλιέλαιο	47	52	6.0	–	4.2	18.7	69.3	–
Κενταύριο	60		5.2	–	2.2	76.3	16.2	–
Σογιέλαιο	18	53	10.6	–	4.8	22.5	52.3	8.2
Φοινικέλαιο	35	65	47.9	–	4.2	37.0	9.1	0.3
Βαμβακέλαιο	40	55	28.7	–	0.9	13.0	57.4	–
Έλαιο παπαρούνας	–	–	12.6	0.1	4.0	22.3	60.2	0.5
Σησαμέλαιο	49	–	13.1	–	3.9	52.8	30.2	–
Λινέλαιο	35	–	5.1	0.3	2.5	18.9	18.1	55.1
Έλαιο σιταριού	11	–	20.6	1.0	1.1	16.6	56.0	2.9
Καλαμποκέλαιο	–	53	11.8	–	2.0	24.8	61.3	–
Καστορέλαιο	–	–	1.1	–	3.1	4.9	1.3	–
Δαφνέλαιο	–	–	25.9	0.3	3.1	10.8	11.3	17.6
Φυστικέλαιο	48	–	11.4		2.4	48.3	32.0	0.9
Έλαιο φουντουκιού	62	–	4.9	0.2	2.6	83.6	8.5	0.2
Έλαιο Καρυδιού	60	–	7.2	0.2	1.9	18.5	56.0	16.2
Έλαιο αμυγδάλου	54	–	6.5	0.5	1.4	70.7	20.0	–
Έλαιο καρύδας	35	70	9.7	0.1	3.0	6.9	2.2	–
Jatropha curcas		–	13.3	1.0	4.9	32.0	45.0	0.2
Έλαιο ρυζιού	10	–	21.5	–	2.9	38.4	34.4	2.2
Έλαιο καμελίνας		–	5.4	–	2.6	14.3	14.3	38.4
Νυχτολούλουδο	17	–	6.0	–	2.0	11.0	81.0	

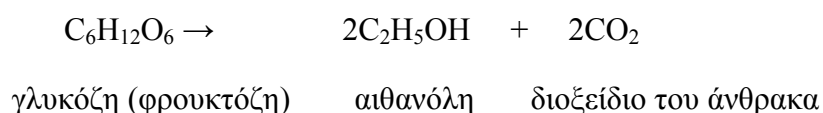
Προέλευση: Caye M. Drapcho et al. 2008.

1.2.2 Βιοαιθανόλη

Η **βιοαιθανόλη** μπορεί να παραχθεί από πλήθος υδατανθράκων (με γενικό μοριακό τύπο: $(\text{CH}_2\text{O})_n$). Η ζύμωση της σακχαρόζης πραγματοποιείται με τη χρήση εμπορικών ενζυμικών σκευασμάτων. Αρχικά η σακχαρόζη υδρολύεται προς γλυκόζη και φρουκτόζη.



Στο επόμενο στάδιο, η γλυκόζη και η φρουκτόζη μετατρέπονται σε αιθανόλη.



Το **άμυλο** μπορεί επίσης να μετατραπεί σε D-γλυκόζη, με τη βοήθεια του ενζύμου γλυκοαμυλάση. Μετά τη διαδικασία της υδρόλυσης λαμβάνουν χώρα διεργασίες όπως η ζύμωση, η απόσταξη και η αφυδάτωση με σκοπό την παραγωγή άνυδρης βιοαιθανόλης. Το καλαμπόκι, το οποίο περιέχει άμυλο σε ποσοστό 60-70%, αποτελεί τη βασική πρώτη ύλη παγκοσμίως για τη βιομηχανική παραγωγή βιοαιθανόλης. Οι κύριες πηγές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή της είναι καλλιέργειες όπως το σόργο, τα τεύτλα, το καλαμπόκι, το σιτάρι, ο μίσχανθος, το ξύλο ιτιάς και άλλες (Τουλούμης Α. 2010).

1.2.3 Βιοαέριο

Η αναερόβια χώνευση είναι μια φυσική διεργασία μέσω της οποίας οι μικροοργανισμοί διασπούν τη βιοδιασπώμενη ύλη απουσία οξυγόνου. Από τη διεργασία αυτή παράγεται «βιοαέριο» που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (50%-80%) και διοξείδιο του άνθρακα (20%-50%). Το μεθάνιο είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, το οποίο χρησιμοποιείται σε όλη την Ευρώπη για θέρμανση, καθώς και σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρισμού. Εάν η διεργασία αυτή λάβει χώρα σε ένα ελεγχόμενο περιβάλλον ώστε να είναι δυνατή η συλλογή και αποθήκευση του προκύπτοντος αερίου, παράγεται μεθάνιο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μία πηγή ανανεώσιμου καυσίμου. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας της αναερόβια χώνευσης παράγονται προϊόντα που είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα στη γεωργία (Τουλούμης Α. 2010).

Μέσω της αναερόβιας χώνευσης είναι δυνατή η επεξεργασία σχεδόν κάθε οργανικής ύλης, π.χ. βιοδιασπώμενα απορρίμματα, όπως απορρίμματα χαρτιού, κομμένα χόρτα, αποφάγια, αστικά λύματα, ζωικά απόβλητα και μακροάλγη (θαλάσσια φύκια).

1.3 Βιοκαύσιμα Δεύτερης Γενιάς

Στην κατηγορία αυτή των βιοκαυσίμων ανήκουν τα συνθετικά βιοκαύσιμα που παράγονται με θερμοχημικές και καταλυτικές διεργασίες όπως η πυρόλυση, η εξαερίωση και η μέθοδος Fischer-Tropsch. Ακόμη, το υδρογόνο που προέρχεται από το αέριο σύνθεσης ανήκει στην κατηγορία αυτή. Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι διεργασίες που ακολουθούνται για την παραγωγή των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς (Τουλούμης Α. 2010)

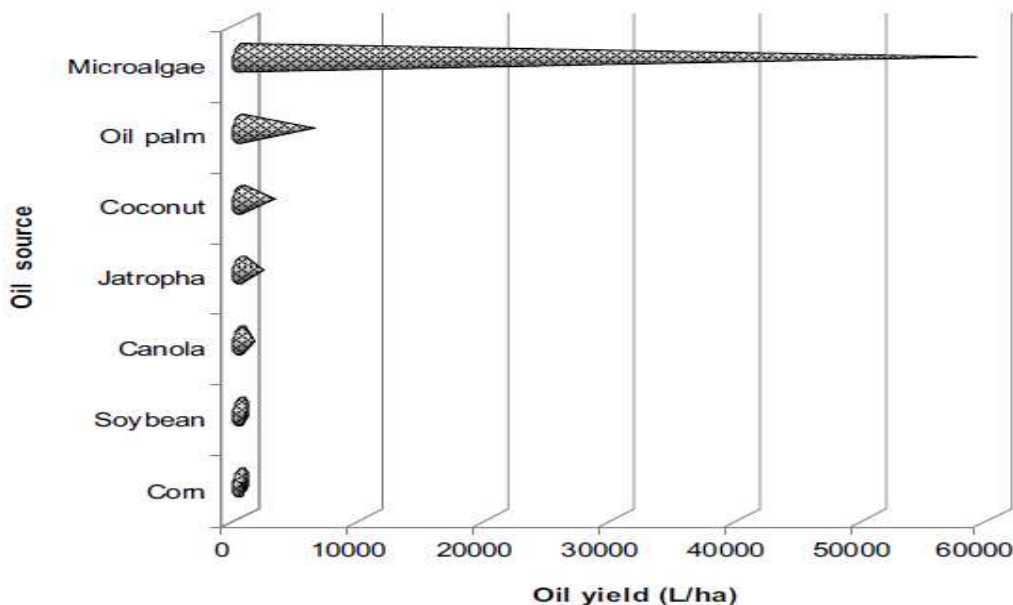
Πίνακας 1.2: Διεργασίες που ακολουθούνται για την παραγωγή των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς.

Τύπος Βιοκαυσίμου	Ονομασία	Διεργασία
Συνθετικά βιοκαύσιμα	Fischer-Tropsch Βιοντίζελ	Εξαέρωση, wgs, σύνθεση, HDC
	Αλκοόλη από αέριο σύνθεσης	Εξαέρωση, σύνθεση
	HTU ντίζελ	HTU, HDO, διύλιση
	Ντίζελ πυρόλυσης	Πυρόλυση, HDO, διύλιση
Βιομεθανόλη	Μεθανόλη	Εξαέρωση, wgs, σύνθεση
Βιοαιθανόλη	Αιθανόλη από κυτταρίνη	Υδρόλυση, Ζύμωση, απόσταξη
Βιο-MTBE	MTBE	Σύνθεση
Βιοδιμεθυλαιθέρας	DME	Εξαέρωση, wgs, σύνθεση
Βιουδρογόνο	Υδρογόνο από αέριο σύνθεσης	Εξαέρωση, wgs, απομάκρυνση CO ₂
Βιοαέριο	Φυσικό αέριο από αέριο σύνθεσης	Εξαέρωση, wgs, σύνθεση, απομάκρυνση CO ₂ -H ₂ O
	Συνθετικό φυσικό αέριο	Εξαέρωση

Πηγή: Τουλούμης Α. 2010

1.4 Βιοκαύσιμα Τρίτης Γενιάς

Το βιοντίζελ που παράγεται από αγροτικές σοδειές ή λίπη ζώων και εξάγεται μέσω των υπάρχουσών μεθόδων δεν δύναται να αντικαταστήσει τα συμβατικά καύσιμα μεταφοράς. Ωστόσο, ως εναλλακτική λύση προτείνεται το βιοντίζελ από μικροάλη. Τα έλαια των μικροαλγών μπορούν να αντικαταστήσουν τις δημοφιλέστερες τροφοδοσίες παραγωγής ελαίων όπως: soybean, canola, jathropha, palm, λίπη ζώων κτλ. Το βιοντίζελ που προέρχεται από γεωργικές καλλιέργειες δεν αποτελεί ανταγωνιστικό προϊόν, το οποίο θα οδηγούσε στην αντικατάσταση του συμβατικού πετρελαίου. Το σενάριο αυτό αλλάζει δραματικά εάν χρησιμοποιηθούν έλαια από μικροάλη για την παραγωγή αυτού, όπως δείχνει το επόμενο σχήμα (Buddolla V . et al., 2010).



**Σχήμα 1.2: Απόδοση σε έλαια των διαφόρων πηγών βιοκαυσίμων.
Πηγή: Buddolla V. et al 2010.**

Σύμφωνα με εκτιμήσεις, η απόδοση (per acre) των ελαίων από μικροάλγη είναι πάνω από 200 φορές περισσότερη από την απόδοση των ελαίων που προέρχονται από τα πιο παραγωγικά φυτά. Το βιοντήζελ των μικροαλγών δε διαφέρει σημαντικά από εκείνο των υπόλοιπων φυτών.

Το βιοντήζελ από μικροάλγη μπορεί να χρησιμοποιηθεί στους υπάρχοντες κινητήρες πετρελαίου χωρίς να απαιτούνται σημαντικές τροποποιήσεις και είναι συμβατό με την υπάρχουσα υποδομή διανομής πετρελαίου (Du et al. 2008). Ο τρέχων οικονομικός σχεδιασμός τοποθετεί την τιμή του βιοντήζελ από μικροάλγη μεταξύ 6.50-8.00 USD ανά γαλόνι (Rosenberg et al 2008). Το προερχόμενο από μικροάλγη βιοντήζελ είναι το μόνο βιοκαύσιμο που θα μπορούσε να αντικαταστήσει τα συμβατικά καύσιμα χωρίς να επηρεάσει αρνητικά την προμήθεια τροφίμων, όπως συμβαίνει με τα βιοκαύσιμα από έλαια φυτών (Chisti 2008). Η ταχύτατη εξάπλωση της παραγωγής βιοντήζελ από μικροάλγη παρατηρείται όχι μόνο στις ανεπτυγμένες χώρες όπως η Γερμανία, οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Ιταλία και η Γαλλία αλλά και σε άλλες όπως η Κίνα, η Βραζιλία, η Ινδία, η Ινδονησία και η Μαλαισία. Οι παράγοντες οι οποίοι πρέπει να μελετηθούν με σκοπό τη μείωση του κόστους παραγωγής των βιοκαυσίμων είναι: η μεγιστοποίηση των περιεχόμενων λιπιδίων και άλλων προδρόμων των βιοκαυσίμων, η αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης των κυττάρων, ο προσδιορισμός των χημικών που προκαλούν μεταβολικές αλλαγές και η εφαρμογή πολυβάθμιων συστημάτων ανάπτυξης.

1.4.1 Έλαια από μικράλγη

Έχει παρατηρηθεί σημαντική ανάπτυξη μεθόδων που στοχεύουν στην παραγωγή ελαίων από μικροάλγη αλλά και μικροβιακούς σχηματισμούς που παρουσιάζουν ελαιώδη χαρακτηριστικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή βιοκαυσίμων (Sheenan et al. 2008). Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με τις συνθέσεις σε λιπαρά οξέα ορισμένων αλγών αλλά και μυκήτων. Αυτά τα είδη όχι μόνο παράγουν τα τυπικά λιπαρά οξέα που παράγονται και από άλλα φυτά αλλά παράγουν επίσης μακρές αλυσίδες πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (LC-PUFA) που είναι ιδιαίτερα σημαντικά για τον μεταβολισμό των ζώων (συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου) ενώ ταυτόχρονα βοηθούν τις λειτουργίες των κυττάρων καθώς και την ανάπτυξη των εγκεφαλικών κυττάρων.

Πίνακας 1.3: Περιεχόμενο σε έλαια και λιπαρά οξέα από μικροάλγη και μικροβιακές πηγές.

Έλαια από Μικροοργ.	Περιεχ. Ελαίων (%dw)	Λαυρικό 14:0	Παλμτικό 16:0	Παλμιτικό 16:1	Παλμιτικό 18:0	Ολεϊκό 18:1	Λινολεϊκό 18:2	Λινολεϊκό c 18:3	ArA 20:4 ω-6	ErA 20:5 ω-3	DhA 22:6 ω-3
Algae											
<i>Amphidinium carterae</i>	–	8.0	15.0	5.0	–	5.0	6.0	17.0	–	4.0	2.0
<i>Botryococcus braunii</i>	50	–	15.4	10.6	28.2	13.3	22.12	–	–	–	–
<i>Chlorellas</i>	30	–	25.0	2.0	0.9	5.0	20	19.0	–	–	–
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	45	–	22.0	3.0	0.9	6.5	18	27.0	–	–	–
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	13	–	14.6	3.7	–	18.1	12.3	15.8	–	–	–
<i>Chlorella vulgaris</i>	38	–	26.0	2.0	0.8	16.0	24	20.0	–	–	–
<i>Chlorella protothecoides</i>	55	1.3	12.9	–	2.7	60.8	17.3	–	–	–	–
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	15	17.0	17.0	1.0	3.0	10.0	–	–	–	–	44.0
<i>Cylindrotheca fusiformis</i>	14		25.1	27.0	1.6	3.8	0.5	0.5	9.1	12	0.7
<i>Dunaliella salina</i>	55	0.4	48.9	–	0.5	17.5	8.1	2.3	–	–	–
<i>Dunaliella bardawi</i>	8	–	1.7	1.3	–	2.5	2.5	0.5	1.5	1.02	–
<i>Isochrysis</i>	–	–	14.5	4.5	–	21.4	2.5	6.0	–	0.2	8.3
<i>Isochrysis galbana</i>	29	12.0	10.0	11.0	0.7	3.0	2.0	–	–	25.0	11.0
<i>Nannochloropsis</i>	50	–	27.9	32.4	2.1	10.4	1.9	–	2.1	20.1	0.5
<i>Neochloris oleoabundans</i>	45	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Nitzschia closterium</i>	21	17.1	30.7	0.3	–	0.9	1.9	7.1	2.3	0.2	

Έλαια από Μικροοργ.	Περιεχ. Ελαίων (%dw)	Λαυρικό 14:0	Παλμτικό 16:0	Παλμιτικό 16:1	Παλμιτικό 18:0	Ολεϊκό 18:1	Λινολεϊκό 18:2	Λινολεϊκό c 18:3	ArA 20:4 ω-6	ErA 20:5 ω-3	DhA 22:6 ω-3
<i>Nitzschia laevis</i>	46	–	15.4	43.9	1.3	7.9	5.0	0.8	3.7	11.9	–
<i>Nitzschia cf. Ovalis</i>	46	–	18.8	28.2	–	0.7	0.2	0.4	2.6	24.0	4.0
<i>Nitzschia paleacea</i>	20	11.5	29.5	1.3	–	1.2	0.8	18.1	1.2	0.6	
<i>Pavlova lutheri</i>	15	–	26	26.0	0.4	3.0	2.0	0.6	–	15.5	7.5
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	25	5.9	14.5	8.8	0.3	0.7	0.8	2.7	3.2	24.3	1.0
<i>Schizochytrium</i>	77	4.0	55.0	–	–	1.0	–	–	13.0	–	30.0
<i>Spirulina platensis</i>	10	–	35.8	0.9	–	5.0	16.3	18.2	–	–	–
<i>Tetraselmis</i>	18	–	17.5	3.3	1.2	17.9	6.0	17.0	1.3	4.2	–
<i>Tetraselmis sueica</i>	19	–	20.3	2.7	1.2	12.4	13.8	11.8	1.8	4.3	–
<i>Thalassiosira</i>	–	–	20.7	42.0	–	0.7	1.8	1.5	0.2	11.3	0.8
Filamentous fungi											
<i>Aspergillus terreus</i>	57	2	23	–	–	14	40	21	–	–	–
<i>Cunninghamella japonica</i>	60	–	16	–	14	48	4	8	–	–	–
<i>Mortierella alpina 1S-4126</i>	56	2.4	15.0	–	2.3	10.0	7.2	4.0	40.3	–	–
<i>Mortierella elongata</i>	43	–	9.4	–	3.5	50.9	8.2	3.5	16.5	–	–
<i>Mucor circinelloides</i>	20	–	23	1		40	11	16	–	–	–
<i>Penicillium spinulosum</i>	64	–	18	–	12	12	43	21	–	–	–
<i>Pythium irregulare</i>	43	16.8	18.6	4.1	2.8	17.3	16.0	1.2	8.2	10.5	–
Yeast											
<i>Cryptococcus albidus</i>	65	–	12.0	1.0	3	73.0	12.0	–	–	–	–
<i>Lipomyces starkey</i>	63	–	34	6	5	51	3	–	–	–	–
<i>Rhodotorula glutinis</i>	72	–	37	1	3	47	8	–	–	–	–
<i>Trichosporon pullulans</i>	65	–	15	–	2	57	24	1	–	–	–

Προέλευση: Caye M. Drapcho et al. 2008

Τα μικροάλγη παρουσίασαν αξιόλογες ικανότητες ανάπτυξης σε μια σειρά από διαφορετικές συνθήκες που συνάντησαν για πολλά εκατομμύρια χρόνια και αποτελούν έναν από τους πρωτόγονους ευκαρυωτικούς οργανισμούς στον πλανήτη (Richmond, 2004). Διαθέτουν τις δυνατότητες τόσο των μιτοχονδρίων όσο και των χλωροπλαστών με αποτέλεσμα να μπορούν να επιβιώνουν και να αναπτύσσονται σε μια σειρά από διαφορετικά περιβάλλοντα αρκεί να υπάρχει κάποια ποσότητα νερού και μικροθρεπτικών συστατικών. Μπορούμε να συναντήσουμε μικροάλγη από σκοτεινά σπητικά περιβάλλοντα μέχρι περιβάλλοντα με υψηλές συγκεντρώσεις άλατος. Αυτή η διευρυμένη προσαρμοστικότητα τους τα καθιστά κατάλληλα για να επιτευχθεί μαζική παραγωγή ελαίων τόσο για την χρήση σε βιοκαύσιμα όσο και σε τρόφιμα. Τα μικροάλγη και γενικότερα τα άλγη παρουσιάζουν μια σημαντική συσσώρευση λιπιδίων που ξεπερνά το 80% του βάρους τους (Sparaole 2006).

1.4.2 *Είδη Μικροαλγών που χρησιμοποιούνται για βιοκαύσιμα*

Οι τρεις επικρατέστερες ομάδες μικροάλγων τα οποία έχουν στοχοποιηθεί ώστε να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοντήζελ είναι τα **διάτομα (*Bacillariophyceae*)** που περιέχουν πάνω από 100.000 είδη μικροάλγων τα οποία στο μεγαλύτερο μέρος του σχετίζονται με υφάλμυρα και αλμυρά περιβάλλοντα, τα **μπλε-πράσινα άλγη (*Cyanophyceae*)** τα οποία επί της ουσίας είναι βακτήρια τα οποία περιέχουν χλωροπλάστες και είναι ιδιαίτερα σημαντικά για την ρύθμιση του αζώτου σε υδάτινα περιβάλλοντα και τέλος τα **χρυσά άλγη (*Chrysophyceae*)** τα οποία περιλαμβάνουν πάνω από 1.000 γνωστά είδη τα οποία είναι ικανά να αποθηκεύσουν τον άνθρακα ως έλαια και πολύπλοκους υδρογονάνθρακες (Sheenan, 1998).

Τα μονοπύρηνα πράσινα μικροάλγη, *dinoflagellates* και τα διάτομα παρουσιάζουν ιδιαίτερα σημαντικές ικανότητες ανάπτυξης σε ένα μεγάλο εύρος διαφορετικών περιβαλλοντικών συνθηκών, ακόμα και σε ύδατα που εμφανίζουν αλατότητα σε επίπεδο κορεσμού (Azachi, 2002). Ένας τέτοιος μικροοργανισμός που ανήκει στην κατηγορία των μικροάλγων είναι η ***Dunaliella salina***, η οποία μπορεί να αναπτύσσεται σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας μέσω ιοντικής ομοιόστασης χωρίς την ανάγκη ύπαρξης άκαμπτου κυτταρικού τοιχώματος με αυτό-ρυθμιζόμενο μεταβολισμό της γλυκερόλης, εξισορροπώντας έτσι την εξωτερική πίεση όσμωσης. Τα κύτταρα τα οποία αναπτύσσονται σε περιβάλλοντα με υψηλή περιεκτικότητα σε άλατα συνηθίζουν να ενισχύουν την παραγωγή C18 λιπαρών οξέων στην μορφή λιπιδίων μέσω μεταβολικών διαδικασιών salt-induced desaturase (δηλαδή ενζύμων τα οποία αφαιρούν δύο άτομα υδρογόνου από τα λιπαρά οξέα).

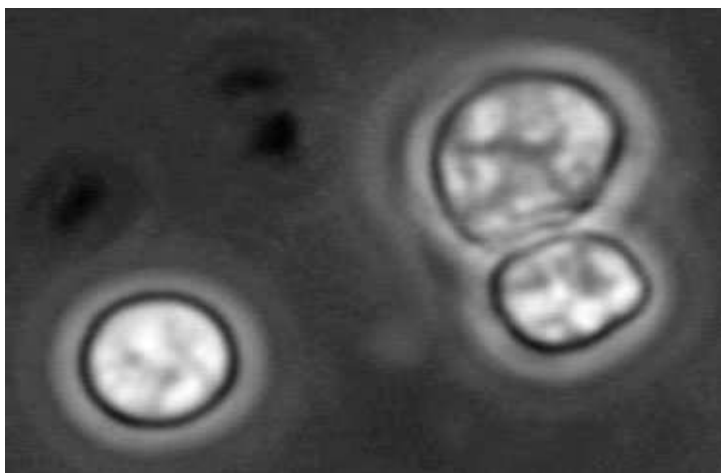
Ένας άλλος οργανισμός ο οποίος αποτελεί βασική πηγή για έλαια παραγόμενα από μονοκύτταρους οργανισμούς είναι ο ***Cryptocodinium cohnii*** ο οποίος και έχει μελετηθεί εκτενώς (De Swaaf, M. E., et al. 2003, Sijtsma, L., and M. E. de Swaaf. 2004, De Swaaf, M. E., L. Sijtsma, and J. T. Pronk. 2003). Το συγκεκριμένο μάλιστα είδος αποτελεί και έναν από τους πιο εμπορικά εκμεταλλεύσιμους την παρούσα

χρονική στιγμή μιας και περιέχει μεγάλα ποσά DHA οξέων τα οποία είναι περίπου το 60% των λιπαρών οξέων τα οποία χρησιμοποιούνται σε συμπληρώματα διατροφής.

1.4.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή λιπιδίων

Τα μικροάλγη έχουν προταθεί για την χρήση τους στην παραγωγή βιοκαυσίμων κύριως λόγω του ότι παρουσιάζουν υψηλότερη φωτοσυνθετική ικανότητα, υψηλότερη παραγωγή βιομάζας αλλά και γρηγορότερους ρυθμούς ανάπτυξης σε σύγκριση με τα υπόλοιπα είδη φυτών τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων (Miao, X., and Q. Wu. 2004). Τα περισσότερα μικροάλγη τα οποία καλλιεργούνται σε υδάτινα περιβάλλοντα συνήθως αναπτύσσονται υπό αυτοτροφικές συνθήκες.

Σε αυτοτροφικές συνθήκες τα άλγη χρησιμοποιούν το φως του ήλιου ως πηγή ενέργειας και το διοξείδιο του άνθρακα ως πηγή άνθρακα. Συγκεκριμένα είδη αλγών μπορούν να αναπτυχθούν και σε ετεροτροφικές συνθήκες. Στην ετεροτροφική ανάπτυξη τα μικροάλγη χρησιμοποιούν τους διάφορους βιολογικούς σχηματισμούς ως πηγή ενέργειας και άνθρακα. Ερευνητές (Miao, X., and Q. Wu. 2004) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα πράσινα άλγη *Chlorella protothecoides* παράγουν υψηλότερα λιπίδια σε αναλογία βιομάζας όταν αναπτύσσονται σε ετεροτροφικές συνθήκες απ'ότι όταν αναπτύσσονται σε αυτοτροφικές συνθήκες. Το είδος *Chlorella vulgaris* παρουσίασε αύξηση της παραγόμενης βιομάζας όταν καλλιεργήθηκε σε μικτές τροφικές συνθήκες (Miao, X., and Q. Wu. 2004). Μικτές τροφικές συνθήκες είναι οι συνθήκες εκείνες κατά τις οποίες ο μικροοργανισμός χρησιμοποιεί τόσο την ενέργεια του ήλιου όσο και την ενέργεια από την γλυκόζη (Jones, D. 2007) (Caye 2008).



Εικόνα 1.2: Φωτογραφία τους είδους Chlorella (Scott Davis, Clemson University Aquaculture Center, Clemson, SC.)

Η συσσώρευση των ελαίων σε μικροοργανισμούς συνήθως επηρεάζεται από τις αναλογίες C:N όπου η εξάντληση του αζώτου έχει ως αποτέλεσμα τον επιταχυμένο σχηματισμό τριακυλογλυκερόλης (TAG) (Wynn, J., et al. 2005, Cohen

2005). Επίσης η θερμοκρασία έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει σημαντικά την σύνθεση των λιπαρών οξέων των ελαίων ενώ οι χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να συντελέσουν προς τον σχηματισμό μακρών αλυσίδων πολυακόρεστων λιπαρών οξέων αλλά σε συνδυασμό με μειωμένους ρυθμούς ανάπτυξης και κατά συνέπεια την ύπαρξη κινδύνου στον σχηματισμό λιπιδίων (Walker, T. H., H. D. Cochran, and G. J. Hulbert. 1999).

Οι βιομηχανικοί βιο-αντιδραστήρες για την παραγωγή λιπιδίων συνήθως λειτουργούν με παρτίδες παρεχόμενης τροφής. Σε αυτούς η πρώτη φάση της λειτουργίας επικεντρώνεται στην επίτευξη υψηλής κυτταρικής πυκνότητας χωρίς τον περιορισμό αζώτου ενώ στη συνέχεια το μέσο της καλλιέργειας αλλάζει σε υψηλότερες αναλογίες C:N ή στην εξάντληση του αζώτου ώστε να επιτευχθεί σχηματισμός ελαίων. Καθώς η καλλιέργεια αλλάζει ιδιοφάση από την ενεργή-ανάπτυξη στην έλλειψη αζώτου, τα κύτταρα χάνουν την ικανότητα τους να διαχωρίζονται ενώ επίσης στερούνται και των μαστιγίων τους λόγω των μειωμένων πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων που απαιτούνται για τον διαχωρισμό του κυττάρου. Ο μεταβολισμός μετατοπίζεται κυρίως στον σχηματισμό τρικυλογλυκερόλης (TAG) καθώς τα κύτταρα κυστοποιούνται (Wynn, J., et al. 2005, Cohen 2005).

Ο κορεσμός του φωτός των μικροαλγών είναι μια ιδιαίτερα σημαντική μεταβλητή για την παραγωγή ελαίων από φωτοτροπικούς μηχανισμούς και οι τυπικές σταθερές κορεσμού κυμαίνονται από $15 \mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$ (Mann, J. E., and J. Myers. 1968., Caye 2008) για την *P. tricornutum* μέχρι $200 \mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$ (Molina Grima, E., et al. 2000) για την *P. Cruentum*, που αποτελούν μόλις ένα μικρό μέρος μιας τυπικής έντασης φωτός κατά τη διάρκεια του μεσημεριού ($2000 \mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$). Για τιμές που υπερβαίνουν τις προαναφερθείσες για τους εν λόγω οργανισμούς, μπορεί να συμβεί αναστρέψιμη υπεριώδης βλάβη στους φωτοσυνθετικούς μηχανισμούς προκαλώντας μειωμένους ρυθμούς ανάπτυξης (Chisti, Y. 2007).

Τα συνηθέστερα μέσα για την ανάπτυξη των αλγών είναι οι τεχνητές λίμνες, οι βιο-αντιδραστήρες και οι φωτό-βιοαντιδραστήρες. Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει η ανάπτυξη των αλγών σε φυσικές λίμνες είναι οι δύσκολες μέθοδοι συγκομιδής και η πιθανή μόλυνση του φυσικού περιβάλλοντος από είδη τα οποία τελικά θα κατέστρεφαν τις καλλιέργειες μικροαλγών κυρίως λόγω μη ελέγξιμων παραγόντων. Για αυτούς του λόγους τα μικροάλγη τα οποία προορίζονται για εμπορική εκμετάλλευση συνήθως παράγονται σε ελεγχόμενα περιβάλλοντα όπως είναι οι τεχνητές λίμνες και οι βιοαντιδραστήρες (Richmond 2004).

1.5 Βιοκαύσιμα Τέταρτης Γενιάς

Για τα βιοκαύσιμα τέταρτης γενιάς έχουν προταθεί κατά καιρούς διάφοροι ορισμοί όπως:

- ✚ Γενετικά τροποποιημένες καλλιέργειες, οι οποίες καταναλώνουν περισσότερο CO₂ κατά την ανάπτυξή τους σε σχέση με εκείνο που απελευθερώνεται κατά την κάυση τους.
- ✚ Γενετικά τροποποιημένες καλλιέργειες σε συνδυασμό με συνθετικά βακτήρια τα οποία θα μετατρέπουν τα παραγόμενα βιοκαύσιμα σε ακόμη πιο αποδοτικά καύσιμα.
- ✚ Γενετικά τροποποιημένα ή συνθετικά βακτήρια , τα οποία μετατρέπουν το CO₂ της ατμόσφαιρας άμεσα σε καύσιμα προς χρήση.

Ο πιο αντιπροσωπευτικός ορισμός τους δίνεται με βάση το **ισοζύγιο του άνθρακα**. Συγκεκριμένα, ως τέταρτης γενιάς βιοκαύσιμα χαρακτηρίζονται εκείνα που αποδίδουν λιγότερο άνθρακα κατά την κάυση τους (αρνητικό ισοζύγιο άνθρακα) σε σχέση με εκείνο που δεσμεύεται κατά την ανάπτυξή τους. Για το λόγο αυτό, αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη κατηγορία σε σχέση με τις υπόλοιπες οι οποίες παρουσιάζουν ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα. Πρόκειται για μια τεχνολογία που βρίσκεται ακόμα σε ερευνητικό επίπεδο (Ayhan Demirbas, 2007).

2. Μικροάλγη

2.1 Περιγραφή

Ως άλγη χαρακτηρίζονται οι οργανισμοί που αναπτύσσονται σε υδατικό περιβάλλον και χρησιμοποιούν την ηλιακή ακτινοβολία και το διοξείδιο του άνθρακα για την ανάπτυξή τους. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα κυανόφυτα, τα χλωρόφυτα, τα χαρόφυτα, τα ροδόφυτα, τα γλαυκόφυτα, τα διάτομα, το φυτοπλαγκτόν, τα φαιόφυτα, τα χρυσόφυτα, τα πυρρόφυτα και τα ευγληνόφυτα. Πρόκειται για μη αγγειακά φυτά, δηλαδή χωρίς συγκεκριμένο σύστημα διανομής των θρεπτικών και διαχωρίζονται σε μακροάλγη και μικροάλγη.

Τα μακροάλγη είναι μεγαλύτερα σε μέγεθος (διαστασιολογούνται σε ίντσες), πολυκυτταρικά άλγη και αναπτύσσονται συνήθως σε λίμνες. Μπορούν να αναπτυχθούν με διάφορους τρόπους και είναι γνωστά ως φύκη. Τα μικροάλγη, αντίθετα είναι μικροσκοπικά (διαστασιολογούνται σε μικρόμετρα) μονοκυτταρικά άλγη. Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται τα προκαρυωτικά κυανοβακτήρια, τα ευκαρυωτικά πράσινα άλγη και τα διάτομα (T. J. Lundquist et al., 2010).

Παρόλο που τα μικροάλγη πραγματοποιούν οξυγονοπαραγωγική φωτοσύνθεση (χρησιμοποιούν το οξυγόνο για να παράγουν νερό και αξιοποιούν το διοξείδιο του άνθρακα με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας), πολλά μπορούν να χρησιμοποιήσουν οργανικά υποκατάστατα (γλυκόζη, οξικό οξύ) στο φως ή στο σκοτάδι (μιξοτροφική και ετεροτροφική ανάπτυξη αντίστοιχα) και κάποια εξελίσσονται σε μη φωτοσυνθετικά, άχρωμα είδη που ζουν στο σκοτάδι (T. J. Lundquist et al., 2010).

Τα είδη των αλγών που παρουσιάζουν ενδιαφέρον σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι τα χλωρόφυτα, τα χρυσόφυτα και τα ευγληνόφυτα.

Τα **χλωρόφυτα** συναντώνται συνήθως είτε σε ολιγοτροφικά καθαρά νερά είτε σε ευτροφικά αλμυρά νερά. Εμφανίζουν ποικιλία κυτταρικής οργάνωσης αλλά μόνο οι μονοκυτταρικοί και νηματοειδείς τύποι απαντώνται σε υδάτινα συστήματα. Κάποια από αυτά μπορούν να κινηθούν αφού φέρουν μαστίγιο. Το τελικό προϊόν της φωτοσύνθεσης, το άμυλο αποθηκεύεται σε θέσεις που ονομάζονται πυρηνοειδή. Τα πιο κοινά γένη χλωρόφυτων είναι τα *Chlamydomonas*, *Scenedesmus* και *Spyrogyra*.

Τα **χρυσόφυτα** περιλαμβάνουν την ομάδα των διατόμων. Τα διάτομα συναντώνται κυρίως σε γλυκά και αλμυρά νερά, σε ιζήματα και στο έδαφος. Περιέχουν χλωροφύλλες a και c και τα κυτταρικά τους τοιχώματα περιέχουν πυρίτιο.

Αποτελούν την πηγή των γεωλογικών σχηματισμών που είναι γνωστή ως «γη διατόμων». Χαρακτηριστικά γένη διατόμων είναι τα: *Navicula*, *Tabbellaria* και *Synedra*.

Τα **ευγλενόφυτα** είναι μονοκύτταροι μικροοργανισμοί που φέρουν ένα ή περισσότερα μαστίγια. Τα μονοβλέφαρα, καθαρού πράσινου χρώματος αχλαδόμορφα επιμήκη μονοκύτταρα μικροφύκη συναντώνται στα στάσιμα γλυκα και ακάθαρτα νερά και ανήκουν στην Τάξη Euglenales, στην ομάδα των Flagellatae (Μαστιγωτά). Δεν έχουν σταθερό κυτταρικό τοίχωμα αλλά περιβάλλονται από μια δομή που λέγεται πλασμοκάλυμμα. Λόγω αυτής της δομής κάποια είδη παρουσιάζουν ευκαμψία και το κύτταρο εμφανίζεται να έχει μια ρευστή διαστελλόμενη και συστελλόμενη μορφή. Τυπικό γένος των ευγλενόφυτων είναι το *Euglena* (Καλλογιανάκη, 2010).

Τα μικροάλγη παρουσιάζουν επίσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην ανάπτυξη μελλοντικών σεναρίων για παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας. Κάποια είδη μικροαλγών είναι αποτελεσματικά στην παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου μέσω της βιοφωτόλυσης, ενώ η βιομάζα τους μπορεί να καεί όπως το ξύλο με ταυτόχρονη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού. Η βιομάζα των αλγών περιλαμβάνει τα εξής κύρια συστατικά: υδρογονάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια. Το γεγονός ότι τα έλαια βρίσκονται υπό τη μορφή τριγλυκεριδίων, καθιστά τη βιομάζα των αλγών πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ. Τα μικροάλγη αναπτύσσονται ταχύτερα από τα χερσαία φυτά και συγκεκριμένα διπλασιάζουν το μέγεθός τους κάθε 24 ώρες. Κατά τη διάρκεια της μέγιστης ανάπτυξής τους μπορεί να επιτευχθεί διπλασιασμός ακόμη και κάθε 3.5 ώρες (Chisti 2007). Το περιεχόμενο των αλγών σε έλαια κυμαίνεται από 20% έως 50% ξηρού βάρους, ενώ κάποια είδη φτάνουν το 80% (Meeting 1996, Sparaole et al. 2006). Επομένως, σε σύγκριση με τα χερσαία φυτά, τα οποία απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους ανάπτυξης και περιλαμβάνουν έλαια σε ποσοστό 5% ξηρού βάρους, τα άλγη πλεονεκτούν για την παραγωγή βιοκαυσίμων.

Ένα ακόμη πλεονέκτημα των αλγών είναι ότι μπορούν να εξεταστούν εύκολα υπό εργαστηριακές συνθήκες και να εισαχθούν στη βιομάζα τους σταθερά ισότοπα, επιτρέποντας έτσι την πραγματοποίηση γενετικών και μεταβολικών ερευνών σε πολύ μικρότερη χρονική περίοδο από ότι τα συμβατικά φυτά (Καλλογιανάκη, 2010).



Εικόνα 2.1 : Microalgae sp. Πηγή: Καλλογιανάκη 2010

2.1.1 Συνθήκες Ανάπτυξης

Τα μικροάλγη είναι διάχυτα κατανεμημένα στη βιόσφαιρα και αναπτύσσονται υπό ευρύτατη ποικιλία συνθηκών. Καλλιεργούνται είτε σε συνθήκες γλυκού νερού είτε σε νερό υψηλής αλατότητας. Επιβιώνουν σε υγρό έδαφος, στην άμμο της ερήμου και σε όλα τα ενδιάμεσα υποστρώματα. Το ευρύ φάσμα των οικολογικών τους απαιτήσεων παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της ποικιλίας των μεταβολικών προϊόντων που παράγουν (Καλλογιανάκη, 2010).

2.1.2 Πολλαπλασιασμός

Τα μικροάλγη καλλιεργούνται είτε σε ανοιχτά συστήματα, όπως πηγές και λίμνες είτε σε κλειστά ελεγχόμενα συστήματα, όμοια με εκείνα των διαδικασιών ζύμωσης. Τα ανοιχτά συστήματα απαιτούν μικρότερο κεφάλαιο και είναι ευκολότερα στη διαχείρισή τους, ενώ τα κλειστά εμφανίζουν υψηλότερο κόστος λειτουργίας. Επίσης τα κλειστά συστήματα δεν επηρεάζονται από τις κλιματολογικές συνθήκες και ελέγχονται στενά για την άριστη απόδοση και ποιότητα. Ανάλογα με το είδος καλλιεργούμενου οργανισμού και τους υδρογονάνθρακες που παράγει, εντοπίζονται δύο προσεγγίσεις για την παραγωγή ενέργειας από τη βιομάζα των μικροαλγών,. Η πρώτη είναι η βιολογική μετατροπή των θρεπτικών στοιχείων σε λιπίδια ή υδρογονάνθρακες. Η δεύτερη περιλαμβάνει τη θερμοχημική υγροποίηση της βιομάζας των αλγών σε υδρογονάνθρακες προς χρήση. Αντιπροσωπευτικά είδη αλγών είναι τα: *Scenedesmus sp*, *Chlamydomonas sp*, *Chlorella sp*, *Spirogyra sp*, *Dunaliella sp*, *Euglena sp*, *Prymnesium sp*, *Porphyridium sp* και *Syneococcus sp* (Καλλογιανάκη, 2010).

2.1.3 Επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα στα άλγη

Τα συνεχώς αυξανόμενα επίπεδα CO₂ στην ατμόσφαιρα επηρεάζουν τη φωτοσύνθεση και την ανάπτυξη των υδρόβιων φυτών. Η αύξηση του ατμοσφαιρικού CO₂ έχει ως αποτέλεσμα αύξηση της πρωτογενούς παραγωγής φυτοπλαγκτόν στους ωκεανούς και την ενίσχυση της φωτοσύνθεσης και ανάπτυξης κάποιων αλγών. Ακόμη, επιδρά στη σύνθεση του ανόργανου άνθρακα σε γλυκά νερά. Με την προσθήκη ανόργανου άνθρακα σε λίμνες με φύκια, και ιδίως σε ευτροφικές αλκαλικές λίμνες όπου κυριαρχούν μικροάλγη, περιορίζεται σε μεγάλο βαθμό η φωτοσύνθεση του φυτοπλαγκτόν (Καλλογιαννάκη, 2010).

Κοινά μικροάλγη του γλυκού νερού, όπως το *Chlamydomonas reinhardtii*, *Chlorella pyrenoidosa* και *Scenedesmus obliquus* όταν αναπτύσσονται υπό υψηλές συγκεντρώσεις CO₂ παρουσιάζουν αλλαγές στα φωτοσυνθετικά τους χαρακτηριστικά.



Σχήμα 2.1: Εισροές που προστίθενται στο διάλυμα των αλγών. Πηγή: Καλλογιαννάκη 2010.

2.2 Εμπορευματοποίηση και παραγόμενα προϊόντα μικροαλγών

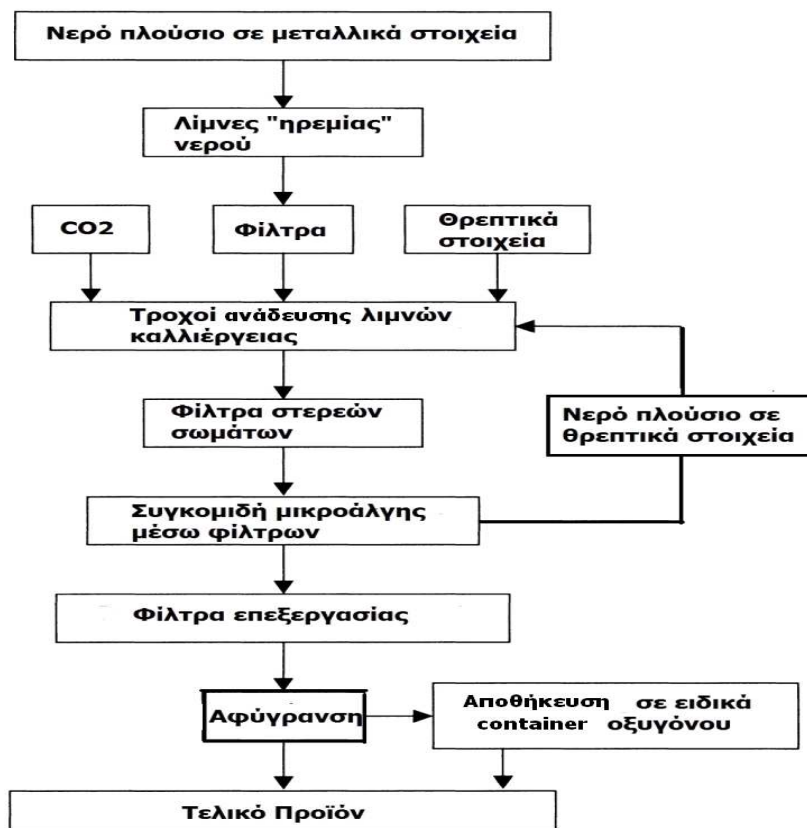
2.2.1 Διατροφή ανθρώπου

Τα μικροάλγη που προορίζονται για την διατροφή των ανθρώπων βρίσκονται στην αγορά υπό διάφορες μορφές όπως οι ειδικές ταμπλέτες, οι κάψουλες ή και σε υγρή μορφή. Μικροάλγη περιέχονται επίσης στα συστατικά διαφόρων τροφών όπως είναι τα μακαρόνια, οι μπάρες δημητριακών, τα αναψυκτικά και οι τσίχλες (Ymaguchi K. 1997, Liang, S., Xueming, L., Chen, F., and Chen, Z., 2004, Sparaole 2006). Λόγω των πολλών διαφορετικών χημικών ιδιοτήτων τους, τα μικροάλγη μπορούν να δράσουν ως διατροφικά πρόσθετα ή ως φυσικές χρωστικές ουσίες για τρόφιμα (Borowitzka, M. A., 1999, Soletto et al. 2005). Οι εφαρμογές που συναντώνται στην αγορά τροφίμων προέρχονται κυρίως από τα ακόλουθα τέσσερα είδη: *Arthrospira*, *Chlorella*, *D. salina* και *Aphanizomenon flos-aquae*.

Η *Arthrospira* χρησιμοποιείται στην διατροφή του ανθρώπου λόγω της υψηλής της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες αλλά και της εξαιρετικής της διατροφικής αξίας. Επιπλέον, τα μικροάλγη εμφανίζουν και ορισμένες ιδιότητες που σχετίζονται με τη βελτίωση της υγείας του ανθρώπου, όπως είναι η ανακούφιση από την υπερλιπιδαιμία, η καταπολέμηση της υπέρτασης, η προστασία από την νεφρική ανεπάρκεια, η ενίσχυση της ανάπτυξης του εντερικού *Lactobacillus* αλλά και η μείωση των επιπέδων της γλυκόζης (Vilchez, C., et al, 1997). Ένα σημαντικό μέρος της παραγωγής τους είδους *Arthrospira* λαμβάνει χώρα στην Κίνα και την Ινδία. Ο μεγαλύτερος παραγωγός παγκοσμίως είναι η εταιρεία Hainan Simai Enterprising η οποία βρίσκεται στην Κίνα και διαθέτει ετήσια παραγωγή 200 τόνων σκόνης μικροαλγών που αντιστοιχεί στο 25% της ολικής εθνικής παραγωγής, ενώ αποτελεί το 10% της παγκόσμιας παραγωγής. Η μεγαλύτερη εγκατάσταση παραγωγής μικροαλγών για διατροφή ανήκει στην εταιρεία Earthrise Farms , καλύπτει μια έκταση 440.000 m² και βρίσκεται στην Calipatria των ΗΠΑ.

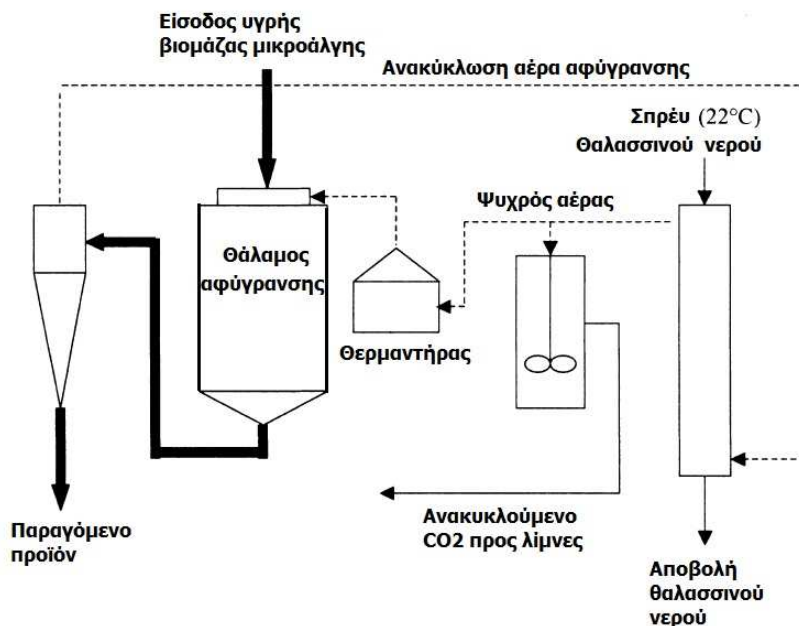


Εικόνα 2.2: Φάρμα *Arthrospira* στην Calipatria των Η.Π.Α. Πηγή: Sparaole, P. 2006



**Εικόνα 2.3: Διαδικασία παραγωγής μικροαλγών στην Calipatria των ΗΠΑ.
Πηγή: Spolaore, P. 2006**

Τα προϊόντα από την συγκεκριμένη εγκατάσταση εξάγονται σε περισσότερες από 20 χώρες σε όλο τον κόσμο. Εκτός των προαναφερθεισών εταιρειών υπάρχει και μια σειρά από πολλές άλλες, οι οποίες παράγουν και εμπορεύονται προϊόντα διατροφής από μικροάλγη. Για παράδειγμα, η εταιρεία Myanmar Spirulina Factory στην Myanmar πουλάει ταμπλέτες, τσίπς, ζυμαρικά και εκχυλίσματα από μικροάλγη, ενώ η εταιρεία Cyanotech στην Hawaii των ΗΠΑ παράγει μια σειρά από προϊόντα όπως μικροάλγη σε σκόνη. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι η Cyanotech είναι η εταιρεία η οποία ανέπτυξε την αρχική διαδικασία για την αφύγρυνση της βιομάζας, με σκοπό να αποφευχθεί η οξείδωση του καροτενίου και των λιπαρών οξέων που συνέβαινε λόγω της χρήσης των μέχρι τότε αφυγραντήρων. Η συγκεκριμένη μέθοδος περιλαμβάνει ένα κλειστό σύστημα αφύγρυνσης στο οποίο υπάρχουν χαμηλά επίπεδα οξυγόνου μέσω της εισαγωγής αζώτου και διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης, στην εν λόγω μέθοδο χρησιμοποιείται θαλασσινό νερό που βρίσκεται σε θερμοκρασία 22°C έτσι ώστε να επιτευχθεί απομάκρυνση της υγρασίας και ξήρανση της βιομάζας σε 6 δευτερόλεπτα (Spolaore, 2006).



Εικόνα 2.4: Διαδικασία Cyanotech για την ξήρανση της βιομάζας της των μικροαλγών στην εγκατάσταση στην Calipatria στις ΗΠΑ. Προέλευση: Sparaole, P. 2006 μετά από μετατροπή

Το είδος *Chlorella* παράγεται σε περισσότερες από 70 εταιρείες. Η εταιρεία Taiwan Chlorella Manufacturing Co (Ταϊpei, Taiwan) είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός με 400 τόνους ξηρής βιομάζας ετησίως. Σημαντικά μεγέθη παραγωγής υπάρχουν και στο Klötze της Γερμανίας (130-150 τόνοι ανά έτος) μέσω της χρήσης ενός σωληνοειδούς βιό-αντιδραστήρα. Αυτός ο αντιδραστήρας αποτελείται από συμπαγείς κάθετες και οριζόντιες σωληνώσεις, συνολικού μήκους περίπου 500.000m και συνολικού όγκου 700 m³.

Οι συνολικές ετήσιες πωλήσεις του είδους *chlorella* είναι πάνω από 38 εκατομμύρια αμερικάνικα δολάρια. Η πιο σημαντική ουσία της *chlorella* είναι η β-1,3-γλυκάνη η οποία είναι ένας ενεργός παράγοντας διέγερσης του ανοσοποιητικού συστήματος, ενώ επίσης μειώνει τα λιπίδια στο αίμα και καταπολεμά τις ελεύθερες ρίζες (Sparaole, 2006). Κάποιες άλλες ιδιότητες της *chlorella* που βελτιώνουν την υγεία του οργανισμού, είναι η καταπολέμηση του γαστρικού έλκους και της δυσκοιλιότητας, ενώ αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα για την αθηροσκλήρωση και την υπερχοληστερολαιμία. Τέλος εμφανίζει και αντικαρκινικές ιδιότητες (Jong-Yuh et al., 2005).

Το είδος *D.Salina* είναι σημαντικό λόγω του β-καροτενίου που περιέχει, και ανέρχεται έως και στο 14% της μάζας του. Ένα ακόμη σημαντικό είδος μικροαλγών το οποίο και βρίσκεται στην αγορά των τροφίμων είναι το *A.flosaquae* (Beneddeti 2004, Pugh 2001).

2.2.2 Διατροφή Ζώων

Τα μικροάλγη εκτός από την διατροφή των ανθρώπων μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις τροφές αρκετών ζώων, όπως τα ψάρια (ιχθυοκαλλιέργειες) ή τα κατοικίδια και τα ζώα φάρμας. Συγκεκριμένα, το 30% της παγκόσμιας παραγωγής της *Arthrospira* χρησιμοποιείται για την τροφή ζώων και πάνω από το 50% αυτής χρησιμοποιείται σαν διατροφικό πρόσθετο (Becker 2004). Το 1999 η παραγωγή μικροαλγών για χρήση σε ιχθυοκαλλιέργειες έφτασε τους 1.000 τόνους (το 62% χρησιμοποιείται για διατροφή μαλάκιων, το 21% για γαρίδες και το 16% για ψάρια) για να στηρίξει μια παγκόσμια παραγωγή 43×10^6 t φυτών και ζώων (Muller- Fuega 2004, Brown, 1997). Οι κυριότερες εφαρμογές μικροαλγών στις ιχθυοκαλλιέργειες σχετίζονται είτε με τη διατήρηση του χρώματος της σάρκας των ψαριών (πχ του σολομού) είτε για την προαγωγή σημαντικών βιολογικών λειτουργιών των ψαριών.

Τα μικροάλγη είναι απαραίτητα είτε για απευθείας κατανάλωση όπως συμβαίνει στα μαλάκια και σε κάποια είδη γαρίδας, είτε έμμεσα ως τροφή για τα θηράματα με τα οποία τρέφονται μικρά ψάρια (Brown et al., 1997). Τα είδη μικροαλγών τα οποία χρησιμοποιούνται συχνότερα είναι: *Chlorella*, *Tetraselmis*, *Isochrysis*, *Pavlova*, *Phaeodactylum*, *Chaetoceros*, *Nannochloropsis*, *Skeletonema* και *Thalassiosira* (Muller- Fuega 2000). Για να χρησιμοποιηθούν στις ιχθυοκαλλιέργειες τα μικροάλγη πρέπει να πληρούν ορισμένες προϋποθέσεις, όπως το να μπορούν να καλλιεργηθούν σχετικά εύκολα και να μην περιέχουν τοξικές ουσίες. Επίσης πρέπει να διαθέτουν το σωστό μέγεθος και σχήμα, έτσι ώστε να είναι δυνατή η κατανάλωση και η χώνευσή τους από τους οργανισμούς της εκάστοτε ιχθυοκαλλιέργειας, ώστε να απορροφηθούν και όλες οι απαραίτητες ουσίες. Το περιεχόμενο των μικροαλγών σε πρωτεΐνες είναι ένας πολύ βασικός διατροφικός παράγοντας. Επιπλέον το περιεχόμενο σε ακόρεστα λιπαρά οξέα (π.χ. εικοσαπεντανοϊκό οξύ ή EPA), αραχιδονικά οξέα (AA) και το δεκαεξαενοϊκό οξύ (DHA) είναι μεγάλης σημασίας για την ανάπτυξη των οργανισμών της ιχθυοκαλλιέργειας αλλά και για την ρύθμιση του μεταβολισμού τους και κατ' επέκταση της ανάπτυξης τους (Reitan et al. 1997, Nichols, 2003, Becker 2004). Εδώ πρέπει να σημειωθεί πως οι αναλογίες των προαναφερθέντων οξέων DHA, EPA και AA μπορεί κατά περίπτωση να είναι περισσότερο σημαντικές από ότι τα επίπεδα τους εντός των μικροαλγών (Sparaole 2006). Πρέπει να αναφερθεί επίσης ότι ορισμένες έρευνες πάνω στο θέμα της ιχθυοκαλλιέργειας μέσω μικροαλγών έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα πως η μίξη των αναφερθέντων ειδών είναι περισσότερο αποδοτική από πλευράς διατροφικής αξίας από ότι θα ήταν η χρήση ενός μόνο συγκεκριμένου είδους (Becker 2004).

Τα μικροάλγη παρότι αποτελούν τροφή για το ζωοπλαγκτόν, βοηθούν επίσης στην σταθεροποίηση και την βελτίωση του είδους της καλλιέργειας. Σε πολλά είδη ψαριών, τα οποία αναπτύσσονται σε ιχθυοκαλλιέργειες στις οποίες εισήχθηκαν μικροάλγη παραπλεύρως βελτιώθηκε τόσο η επιβίωση τους όσο και η ανάπτυξη και η ποιότητα τους (Chuntapa et al., 2003, Lio-Po 2005). Αυτό έχει να κάνει με την

βελτίωση και την σταθεροποίηση του οξυγόνου στο νερό λόγω των διαδικασιών των μικροαλγών αλλά και της αναπαραγωγής του, ενώ ταυτόχρονα επιτυγχάνεται καλύτερη ρύθμιση του pH.

Παρότι η χρήση των μικροαλγών στις ιχθυοκαλλιέργειες εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα, ωστόσο είναι ακόμα περιορισμένη. Αυτό συμβαίνει διότι η καλλιέργεια τους εμφανίζει υψηλό κόστος ενώ απαιτείται και ιδιαίτερη φροντίδα κατά την παραγωγή, τη συγκέντρωση και την αποθήκευση τους (Becker, W., 2004). Αυτή η τάση έχει ως αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται στις ιχθυοκαλλιέργειες υποκατάστατα διαίτας κάνοντας χρήση μικροαλγών σε αποξηραμένη μορφή, δηλαδή σκόνη ή σε ειδικές κάψουλες (Becker 2004).

Τα μικροάλγη όπως αναφέρθηκε χρησιμοποιούνται εκτός από τις ιχθυοκαλλιέργειες και για κατοικίδια ζώα ή την ανάπτυξη και εκμετάλλευση ζώων φάρμας (Becker, 2004). Η *Arthrospira* για παράδειγμα έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε γάτες, σκύλους, πουλιά, άλογα, αγελάδες κλπ. Τα μικροάλγη παρουσιάζουν θετική επίδραση σε αυτά τα ζώα τόσο ως προς την ανάπτυξη της φυσιολογίας τους (μέσω της παροχής σημαντικών βιταμινών, μετάλλων και λιπαρών οξέων) όσο και ως προς την εξωτερική εμφάνιση τους καθώς βελτιώνεται μια σειρά από βιολογικές λειτουργίες όπως είναι το ανοσοποιητικό σύστημα και η γονιμότητα του ζώου (Certik, 1999). Στην ανάπτυξη των πουλερικών η χρήση μικροαλγών στην διατροφή τους σε ένα ποσοστό 5-10% μπορεί να αντικαταστήσει με ασφάλεια την χρήση κάποιων συμβατικών πρωτεϊνών. Η παρατεταμένη διατροφή με μικροάλγη σε υψηλότερες συγκεντρώσεις έχει αντίστροφα αποτελέσματα από τα επιθυμητά.

2.2.3 Καλλυντικά

Κάποια από τα είδη των μικροαλγών χρησιμοποιούνται πλέον στη βιομηχανία της περιποίησης του δέρματος και των καλλυντικών γενικότερα. Αυτά είναι τα *Arthrospira* και *Chlorella* (Stolz, P. and Obermayer, B., 2005). Τα εκχύλισματά τους μπορούν να βρεθούν κυρίως σε προϊόντα τα οποία σχετίζονται με την περιποίηση του προσώπου και του δέρματος, π.χ. κρέμες αντιγήρανσης και αναζωογόνησης αλλά και σε κρέμες για peeling προσώπου. Μικροάλγη μπορούν επίσης να βρεθούν σε προϊόντα αντηλιακών και περιποίησης μαλλιών. Για παράδειγμα, πρωτεϊνούχο εκχύλισμα από την *Arthrospira* επιδιορθώνει βλάβες που έχουν προκληθεί στο δέρμα λόγω γήρανσης ενώ ταυτόχρονα το αναζωογονεί. Αυτό συμβαίνει καθώς προσφέρει άμεσα σημαντικές πρωτεΐνες που χρησιμοποιούνται στην λειτουργία των δερματικών κυττάρων (Protulines, Exsymol S.A.M., Monaco). Εκχύλισμα από το είδος *Chlorella vulgaris* ενεργοποιεί την σύνθεση κολλαγόνου στο δέρμα με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται μερική αναγέννηση ιστών (Stolz, 2005).

2.2.4 Μόρια υψηλής αξίας

Τα μικροάλγη εκτός από τη χρήση τους ως διατροφικά συμπληρώματα είναι ιδιαίτερα σημαντικά λόγω συγκεκριμένων μορίων που αναπτύσσουν. Η αποκομιδή αυτών των μορίων μπορεί να γίνει όταν αυτά φτάσουν σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις. Έτσι αποκομίζονται σημαντικά προϊόντα όπως είναι τα λιπαρά οξέα, οι χρωστικές ουσίες αλλά και βιοχημικά ισότοπα.

Τα ζώα και τα περισσότερα φυτά δεν διαθέτουν τα απαραίτητα ένζυμα έτσι ώστε να συνθέσουν πολυακόρεστα λιπαρά οξέα με 18 άτομα άνθρακα (Certik, et al. 1999, Gill 1997). Για αυτό τον λόγο πρέπει να λάβουν τέτοια μόρια μέσω των τροφών τους. Τα έλαια από ψάρια είναι βασικές πηγές για μακρίες αλυσίδες PUFA (Poly Unsaturated Fatty Acids), αλλά υπάρχουν προβλήματα ως προς την ασφάλεια της κατανάλωσης τους καθώς υπάρχει ο κίνδυνος συγκέντρωσης επικίνδυνων τοξινών στα ψάρια (Apt, K. E. Et al., 1999). Επιπλέον, η χρήση ελαίων ψαριών ως πρόσθετο τροφής περιορίζεται από προβλήματα τα οποία έχουν να κάνουν με δυσάρεστες οσμές και γεύση αλλά και λόγω της φτωχής οξειδωτικής σταθερότητας (Certik, 1999, Abril, 2003). Εφόσον τα PUFA βρίσκονται σε ψάρια τα οποία έχουν τραφεί με μικροάλγη από περιβάλλον ωκεανού τότε είναι λογικό να θεωρούνται τα μικροάλγη ως πιθανές πηγές PUFA (Jiang et al., 1999).

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα PUFA ορισμένων μικροαλγών. Επί του παρόντος το DHA είναι το μόνο PUFA μικροαλγών, το οποίο είναι διαθέσιμο στο εμπόριο. Ακόμα και αν κάποια είδη μικροαλγών έχουν επιδείξει σημαντική παραγωγή EPA (*Porphyridium purpureum*, *Phaeodactylum tricornutum*, *Isochrysis galbana*, *Nannochloropsis* sp. and *Nitzschia laevis*) επί του παρόντος δεν υπάρχουν έλαια από μικροάλγη τα οποία να είναι οικονομικά ανταγωνιστικά σε σχέση με άλλες πηγές.

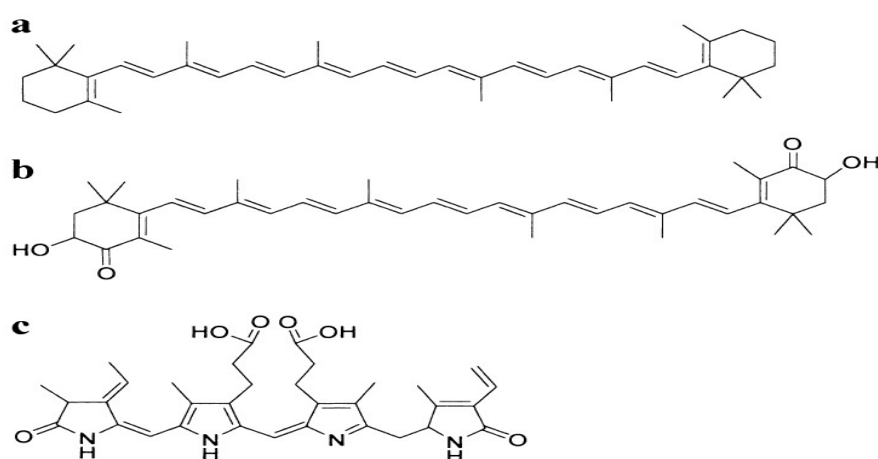
Πίνακας 2.1: Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα μικροαλγών.

PUFA	Δομή	Εφαρμογή	Παραγόμενοι μ/ο
γ-Λινολεϊκό οξύ (GLA)	18:3 ω6, 9, 12	Πρόσθετα στη διατροφή νεογνών Συμπληρώματα διατροφής	Arthrospira
Αραχιδονικό οξύ (AA)	20:4 ω6, 9, 12, 15	Πρόσθετα στη διατροφή νεογνών Συμπληρώματα διατροφής	Porphyridium
Εικοσιπεντανοϊκό Οξύ (EPA)	20:5 ω3, 6, 9, 12, 15	Συμπληρώματα διατροφής Aquaculture	Nannochloropsis, Phaeodactylum
Δοκοσαεξανοϊκό Οξύ (DHA)	22:6 ω3, 6, 9, 12, 15, 18	Πρόσθετα στη διατροφή νεογνών Συμπληρώματα διατροφής Υδατοκαλλιέργεια	Cryptocodinium, Schizochytrium

Προέλευση: Spolaore, 2006 μετά από μετατροπή.

Το DHA είναι ω-3 λιπαρό οξύ, το οποίο μπορεί να βρεθεί σε ιστούς εντός του σώματος. Αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά οξέα, τα οποία χρειάζονται για τις εγκεφαλικές λειτουργίες. Επίσης παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο για την κατασκευή των κυττάρων του αμφιβληστροειδούς του ματιού και είναι ένα από τα βασικά στοιχεία του ιστού της καρδιάς (Kroes, 2003, Ward, 2005). Το DHA εντοπίζεται σε συγκεκριμένο αριθμό τροφών όπως είναι τα ψάρια. Επίσης βρίσκεται σαν συστατικό στο μητρικό γάλα αν και δεν εντοπίζεται αντίστοιχα στο αγελαδινό γάλα. Από το 1990 και μετά μια σειρά από οργανισμούς οι οποίοι ασχολούνται με την ανθρώπινη διατροφή άρχισαν να συνιστούν να συμπεριλαμβάνεται το DHA στην διατροφή ειδικότερα των νεογνών. Η παγκόσμια αγορά για τις τροφές των νεογνών υπολογίζεται ότι κυμαίνεται περίπου στα 10 εκατομμύρια δολάρια ετησίως.

Άλλα μόρια ιδιαίτερης σημασίας τα οποία βρίσκονται στα μικροάλγη είναι οι διάφορες φυσικές χρωστικές ουσίες. Μία από τις πιο γνωστές χρωστικές ουσίες είναι το καροτένιο και από αυτά τα πιο γνωστά είδη τα οποία χρησιμοποιούνται είναι το β-καροτένιο, η ασταξανθίνη αλλά και η λουτεΐνη, η ζεαξανθίνη, το λυκοπένιο και η μπιξίνη (Champo, 2000, Vilchez 1997). Η πιο σημαντική τους χρήση είναι ως φυσικές χρωστικές ουσίες για τις τροφές αλλά και σαν πρόσθετα συστατικά για τις τροφές των ζώων. Οι καροτίνες βρίσκουν επίσης εφαρμογή και στην βιομηχανία των καλλυντικών κυρίως στα αντηλιακά σκευάσματα. Η θρεπτική αξία της καροτίνης οφείλεται κυρίως στην ικανότητα της να δρα ως προβιταμίνη A που σημαίνει ότι μπορεί να μετατραπεί σε βιταμίνη A (García-González et al., 2005). Επίσης τα καροτενοειδή εμφανίζουν αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες (Del Campo et al., 2000).



Εικόνα 2.5: Χημική δομή χρωστικών ουσιών μικροαλγών. (a) β-καροτένιο, (b) ασταξανθίνη, (c) φυκοερυθρίνη. *Προέλευση:* Spolaore, 2006 μετά από μετατροπή

Η *D.salina* είναι το καταλληλότερο είδος μικροαλγών για την μαζική παραγωγή β-καροτένιου, καθώς μπορεί να παράξει έως και το 14% του ξηρού της βάρους. Το συγκεκριμένο είδος μπορεί να καλλιεργηθεί σε εξωτερικούς χώρους, σε ανοιχτές τεχνητές λίμνες καθώς είναι ένας οργανισμός ο οποίος αναπτύσσεται κυρίως σε ψυχρά κλίματα. Για την παραγωγή του συγκεκριμένου είδους υπάρχουν αρκετές μεγάλες εγκαταστάσεις που λειτουργούν αυτή την στιγμή στην Αυστραλία, το Ισραήλ, τις ΗΠΑ και την Κίνα (García-González et al., 2005). Ο βασικότερος παραγωγός του συγκεκριμένου είδους είναι η εταιρεία Cognis Nutrition and Health, οι εγκαταστάσεις της οποίας καλύπτουν πάνω από 800 εκτάρια γης. Τα προϊόντα τα οποία παράγονται από το είδος *D. Salina* είναι τριών ειδών: εκχυλίσματα β-καροτένιου, σκόνη *Dunaliella* για χρήση από τον άνθρωπο και *Dunaliella* για χρήση σε διάφορες τροφές. Οι τιμές αυτών των προϊόντων διαφέρουν μεταξύ 300 και 3,000 \$/kg (Ben-Amotz, A.,2004). Η ασταξανθίνη καταναλώνεται κυρίως στην βιομηχανία παραγωγής σολομού. Η αγορά της συγκεκριμένης χρωστικής ουσίας υπολογίζεται περίπου στα 200 εκατομμύρια δολάρια ετησίως με την μέση της τιμή να κυμαίνεται περίπου στα 2,500 \$/kg (Hejazi et al., 2004). Η ασταξανθίνη μπορεί να συντεθεί είτε με τεχνητούς τρόπους (BASF, Ludwigshafen, Γερμανία) (Olaizola, 2003) είτε με φυσικούς. Η φυσικά παραγόμενη ασταξανθίνη παράγεται από το είδος μικροαλγών που ονομάζεται *H. Pluvialis* μέσω μιας καλλιέργειας δύο σταδίων όπου η συγκέντρωση της μπορεί να φτάσει το 1.5 με 3% του ξηρού της βάρους (Lorenz, 2000). Στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η βελτιστοποίηση της παραγωγής της βιομάζας και στο δεύτερο στάδιο γίνεται η αποκομιδή της ασταξανθίνης. Η τιμή της φυσικής ασταξανθίνης δεν μπορεί να ανταγωνιστεί αυτή της τεχνητής αλλά κατά περίπτωση η αποκλειστική χρήση της φυσικής ασταξανθίνης επιβάλλεται (Guerin, 2003). Τέτοιες περιπτώσεις είναι η παραγωγή πουλερικών , κυπρίνων και τσιπούρας.

Πίνακας 2.2: Σύγκριση μεταξύ μικροβιακών και συνθετικών πηγών καροτενοειδών.

Μόριο	Αρχικά	Ισομερή	Τιμή (US\$)	Παραγωγός
β-Καροτένιο	Dunaliella	Όλα τα -trans και τα 9-cis	300–3000/kg	Cognis Nutrition and Health (Hutt Lagoon and Whyalla, Australia), Cyanotech (Kona, Hawaii, USA), Inner Mongolia Biological Eng. (Inner Mongolia, China), Nature Beta Technologies Biotechnology (Tianjin, China) (Eilat, Israel), Tianjin Lantai
	Synthetic	Όλα τα -trans	--	
Ασταξανθίνη	Haematococcus	3S, 3'S	--	Cyanotech (Kona, Hawaii, USA), Mera Pharmaceuticals (Kailua-Kona, Hawaii, USA), Bioreal (Kihei, Hawaii, USA), Parry's Pharmaceuticals (Chennai, India), Algatech (Kibbutz Ketura, Israel)
	Phaffia yeast	3R, 3'R		DSM (Heerlen, The Netherlands)
	Synthetic	3S, 3'S-3R, 3'R-3R, 3'S (meso)	≈2500/kg	Hoffman–La Roche (Basel, Switzerland) and BASF (Ludwigshafen, Germany)

Προέλευση: Spolaore, 2006 μετά από μετροπή.

Τα μόρια της φυκοβιλιπρωτεΐνης χρησιμοποιούνται συνήθως ως φυσικές βαφές αν και αρκετές έρευνες έχουν αποδείξει ότι εμφανίζουν φαρμακευτικές ιδιότητες. Το μόριο της φυκοβιλιπρωτεΐνης προέρχεται από τα μικροάλγη *Arthrospira* και *Porphyridium*. Λόγω του ότι η φυκοβιλιπρωτεΐνη χρησιμοποιείται ως φυσική βαφή η πρώτη και πιο σημαντική της εφαρμογή είναι η χρήση της ως φυσική χρωστική ουσία η οποία αντικαθιστά τις συνθετικές χρωστικές ουσίες. Η εταιρεία Dainippon Ink & Chemicals (Sakura) έχει αναπτύξει ένα προϊόν το οποίο ονομάζεται “Lina blue” και χρησιμοποιείται ως συστατικό στις τσίγλες, σε διάφορα προϊόντα όπως είναι οι παγωμένες γρανίτες, τα γλυκά, τα αναψυκτικά αλλά ακόμα και σε γαλακτοκομικά προϊόντα. Επίσης, το συγκεκριμένο μόριο χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία και σε μια σειρά καλλυντικών προϊόντων (Viskari, 2003). Στην φαρμακοβιομηχανία η φυκοβιλιπρωτεΐνη λόγω των ιδιοτήτων της (συντελεστές υψηλής μοριακής απορροφητικότητας, υψηλή σταθερότητα ολιγομερών και υψηλή φωτό-σταθερότητα) είναι ιδανική για να χρησιμοποιηθεί ως φθορίζουσα ουσία

υψηλής ευαισθησίας. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να υποδηλώσουν την ύπαρξη αντισωμάτων, υποδοχέων και άλλων βιολογικών μορίων, επίσης χρησιμοποιούνται σε πειράματα διαγνωστικής και μικροσκοπίας (Bermejo Román et al., 2002). Η τιμή της φυκοβιλιπρωτεΐνης κυμαίνεται μεταξύ 3-25 \$/mg αλλά υπάρχουν περιπτώσεις όπου μπορεί να φτάσει τα 1,500 \$/mg. Η παγκόσμια αγορά του συγκεκριμένου μορίου ανέρχεται στο 50 εκατομμύρια δολάρια περίπου (Sparaole, 2006).

Πίνακας 2.3: Τιμές διαφόρων προϊόντων που βασίζονται σε μόρια παραγόμενα από μικροάλη.

Όνομα Προϊόντος	Τιμή (US\$)	Διανομέας
R-phycoerythrin	3.25–14/mg	Cyanotech
Allophycocyanin	6–17/mg	Cyanotech
Streptavidin: B-phycoerythrin	145/mg	Martek
Goat anti-mouse IgG: R-phycoerythrin	165/mg	Martek
Sensilight PBXL1: anti GST	1500/mg	Martek
Mixed fatty acids	60/g	Spectra Stable Isotopes
¹³ C-mixed free fatty acids	200/g	Spectra Stable Isotopes
¹³ C-DHA (>95%)	38000/g	Spectra Stable Isotopes
¹⁵ N-alanine	260/g	Spectra Stable Isotopes
² H7, ¹³ C, ¹⁵ N4-arginine	5900/g	Spectra Stable Isotopes
dATP-CN	26000/g	Spectra Stable Isotopes

Προέλευση: Sparaole, 2006 μετά από μετροπή.

Τα μικροάλη αποτελούν μια ιδανική πηγή για σταθερές ενώσεις ισotόπων. Η ικανότητα τους να φωτοσυνθέτουν τους επιτρέπει να ενσωματώνουν σταθερά ισotόπα (¹³C, ¹⁵N και ²H) από σχετικά φθηνά ανόργανα μόρια (¹³CO₂, ¹⁵NO₃, ²H₂O) σε οργανικές ενώσεις υψηλής αξίας (π.χ. αμινοξέα, υδρογονάνθρακες, λιπίδια και νουκλεϊκά οξέα). Τα βιοχημικά σταθερά ισotόπα χρησιμοποιούνται κυρίως για δύο σκοπούς:

- Ενσωμάτωση σε πρωτεΐνες, υδρογονάνθρακες και νουκλεϊκά οξέα, ώστε να διευκολυνθεί ο δομικός καθορισμός τους σε ατομικό επίπεδο
- Για έρευνες που διεξάγονται σχετικά με τον μεταβολισμό τόσο των ζώων όσο και του ανθρώπου

Η αγορά τους υπολογίζεται ότι αποδίδει σε κέρδη 13 εκατομμύρια δολάρια ετησίως (Sparaole, 2006).

Πίνακας 2.4: Παραγωγή μικροαλγών για προϊόντα που προορίζονται για την αγορά τροφίμων.

Άλγη	Ετήσια Παραγωγή	Παραγωγός Χώρα	Εφαρμογή και Προϊόντα
Arthrospira	3000 t ξ.βάρους	Κίνα, Ινδία, Η.Π.Α, Μυανμάρ, Ιαπωνία	Διατροφή ανθρώπων και ζώων, καλλυντικά, φυκοβιλιπρωτεΐνες
Chlorella	2000 t ξ.βάρους	Ταϊβάν, Γερμανία, Ιαπωνία	Διατροφή ανθρώπων, υδατοκαλλιέργεια, καλλυντικά
Dunaliella salina	1200 t ξ.βάρους	Αυστραλία, Ισραήλ, Η.Π.Α., Κίνα	Διατροφή ανθρώπων, καλλυντικά, β-καροτένιο
Aphanizomenon flos-aquae	500 t ξ.βάρους	Η.Π.Α.	Διατροφή ανθρώπων
Haematococcus pluvialis	300 t ξ.βάρους	Η.Π.Α., Ινδία, Ισραήλ	Υδατοκαλλιέργεια, ασταξανθίνη
Cryptocodinium cohnii	240 t DHA	Η.Π.Α.	DHA
Shizochytrium	10 t DHA	Η.Π.Α.	DHA

Προέλευση: Sparaloe, 2006 μετά από μετροπή.

2.3 Παραγωγή λιπιδίων και υδρογονανθράκων από άλγη

Τα λιπίδια και οι υδρογονάνθρακες βρίσκονται σε ολόκληρη την κυτταρική μάζα των μικροαλγών, αποθηκεύουν έγκλειστα προϊόντα στο κυτόπλασμα και αποτελούν λειτουργικά συστατικά διαφόρων μεμβρανών. Σε κάποιες περιπτώσεις εκκρίνονται εξωκυττάρια σαν αμιγή ελαιούχα σφαιρίδια. Η λιπιδική σύνθεση μπορεί να ρυθμιστεί με την προσθήκη ή τον περιορισμό συγκεκριμένων στοιχείων στη διατροφή. Για παράδειγμα η έλλειψη αζώτου ή πυριτίου αυξάνουν τη συνολική παραγωγή λιπιδίων. Ο τύπος και το επίπεδο των υδρογονανθράκων που παράγονται συχνά δέχεται επιδράσεις από περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως: το φως, η θερμοκρασία, η συγκεντρωση των ιόντων και το pH. Παρ' ότι είναι συνηθισμένο να συναντάται συγκέντρωση των λιπιδίων σε επίπεδα 20-40% σε ξηρό δείγμα, σε ορισμένες περιπτώσεις η ποσότητα των λιπιδίων που βρίσκεται στα μικροάλγη μπορεί να είναι ασυνήθιστα υψηλή. Η συγκέντρωση υδρογονανθράκων στο ξηρό δείγμα του στελέχους *Botryococcus*, φτάνει έως και 90% σε συγκεκριμένες συνθήκες (Καλλογιαννάκη, 2010).

2.4 Καλλιέργεια μικροαλγών σε λύματα

Πολλά είδη μικροαλγών αναπτύσσονται σε λύματα λόγω της ικανότητάς τους να αξιοποιούν τα θρεπτικά στοιχεία που βρίσκονται σε αυτά. Τα στοιχεία αυτά είναι το άζωτο, ο φώσφορος και ο οργανικός άνθρακας. Η χρήση μικροαλγών στους βιολογικούς καθαρισμούς είχε προταθεί και παλαιότερα αλλά μέχρι πρότινος οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνταν ήταν κυρίως η χημική επεξεργασία μέσω του συστήματος ενεργού ιλύος (Oswald et al., 1957). Παρότι η χρήση των μικροαλγών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι σχετικά περιορισμένη παγκοσμίως, ωστόσο εφαρμόζεται σε κάποιες εγκαταστάσεις μικρής κλίμακας. Η χρήση τους γίνεται είτε μέσω των συμβατικών λιμνών οξείδωσης (σταθεροποίησης) είτε μέσω των περισσότερο ανεπτυγμένων ανοιχτών τεχνητών λιμνών της μορφής ελίσσόμενου στίβου. Η δεύτερη μέθοδος έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική για την χρήση της σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων (Green et al., 1995; Hoffmann, 1998).

Ο βασικότερος στόχος των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων είναι η απομάκρυνση των θρεπτικών στοιχείων, καθώς αν καταλήξουν σε λίμνες ή ποτάμια μπορεί να οδηγήσουν στο φαινόμενο του ευτροφισμού. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση του φωσφόρου είναι ιδιαίτερα δύσκολο να επιτευχθεί. Οι κυριότερες μέθοδοι είναι η κατακρήμνιση με χρήση ειδικών χημικών, έτσι ώστε να παραχθεί στέρεο προϊόν υψηλής περιεκτικότητας σε φώσφορο (σφαιρίδια φωσφόρου) είτε ή μετατροπή του σε ενεργό ιλύ μέσω ειδικών **μικροβιακών οργανισμών** (Hoffmann, 1998). Παρόλα αυτά ο φώσφορος που ανακτάται με αυτούς τους τρόπους δεν είναι πλήρως ανακυκλώσιμος και χρειάζεται συνήθως περαιτέρω επεξεργασία ώστε να μετατραπεί σε λίπασμα. Τα μικροάλγη είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην απομάκρυνση αζώτου, φωσφόρου αλλά και άλλων τοξικών μετάλλων από τα λύματα (Ahluwalia et al., 2002) και κατ' επέκταση παίζουν σημαντικό ρόλο στην τριτοβάθμια επεξεργασία αυτών. Τα μικροάλγη είναι το ίδιο αποτελεσματικά στην απομάκρυνση φωσφόρου όσο και οι άλλες χημικές μέθοδοι που εφαρμόζονται. Το βασικό πλεονέκτημα τους έναντι των χημικών μεθόδων είναι το χαμηλότερο κόστος αφού δε γίνεται χρήση ειδικών χημικών, καθώς επίσης και τα χαμηλότερα ποσά ενέργειας που απαιτούνται. Για παράδειγμα, η παραγωγή O_2 από τη φωτοσύνθεση των μικροαλγών αναιρεί την ανάγκη για χρήση μηχανικού αερισμού και κατ' επέκταση του αντίστοιχου οικονομικού κόστους (Mallik, 2002). Η οξυγόνωση των λιμνών επεξεργασίας είναι ιδιαίτερα σημαντική έτσι ώστε να επιτραπεί η αποτελεσματική βιοαποκατάσταση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων από ετεροτροφικά αερόβια βακτήρια (Munoz and Guieysse, 2006).

Επιπροσθέτως η χρήση μικροαλγών για την επεξεργασία των λυμάτων είναι περιβαλλοντικά πιο αποδεκτή και βιώσιμη καθώς δεν παράγει επιπλέον ρύπους όπως είναι τα παρα-προϊόντα της λυματολάσπης και παρέχει τη δυνατότητα για αποτελεσματική ανακύκλωση των θρεπτικών στοιχείων. Για παράδειγμα, η

ανακτώμενη βιομάζα που προέρχεται από μικροάλγη αφενός είναι πλούσια σε άζωτο και φώσφορο αφετέρου θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα χαμηλού κόστους ή ως ζωοτροφή (Munoz et al., 2006; Wilkie et al., 2002).

2.4.1 Ανάπτυξη μικροαλγών σε αστικά λύματα

Η συμβατική επεξεργασία των αστικών λυμάτων περιλαμβάνει τη φάση της ιζηματοποίησης των στερεών υλικών, την δευτεροβάθμια επεξεργασία όπου αφαιρούνται τα οργανικά υλικά και την τριτοβάθμια όπου λαμβάνει χώρα επιπλέον επεξεργασία του νερού πριν αυτό εναποτεθεί στο περιβάλλον. Κατά την τελευταία φάση πραγματοποιείται η αφαίρεση αζώτου και φωσφόρου και κατ' επέκταση είναι το καταλληλότερο σημείο για τη χρήση καλλιέργειας μικροαλγών.

Ορισμένα από τα είδη των μικροαλγών τα οποία ενδείκνυνται για το περιβάλλον των αστικών λυμάτων είναι τα *Chlorella* και *Scenedesmus*. Τα συγκεκριμένα είδη αφαιρούν πάνω από το 80% της αζωτούχας αμμωνίας και του φωσφόρου στις δευτεροβάθμιες ροές επεξεργασίας των αστικών λυμάτων. Σύμφωνα με άλλες έρευνες (Lau et al., 1995) τα μικροάλγη απομάκρυναν τα θρεπτικά συστατικά κατά το πρώτο στάδιο επεξεργασίας των αστικών λυμάτων σε επίπεδα 90% για το άζωτο και 80% για τον φώσφορο. Στην συγκεκριμένη έρευνα έγινε μια σύγκριση ανάλογα με την αρχική πυκνότητα των μικροαλγών από τιμές 1×10^7 κύτταρα/mL έως και χαμηλότερες της τάξεως των 5×10^5 κυττάρων/mL. Από τη σύγκριση προέκυψε ότι οι ρυθμοί ανάπτυξης δεν παρουσίαζαν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα διαφορετικά είδη επεξεργασίας και με εξαίρεση την περίπτωση με την χαμηλή αρχική πυκνότητα, τα ολικά ποσά των θρεπτικών στοιχείων τα οποία αφαιρέθηκαν ήταν περίπου ίσα. Επομένως η αποτελεσματική ανάπτυξη των μικροαλγών και η ταυτόχρονη αφαίρεση των θρεπτικών στοιχείων δεν εξαρτώνται σημαντικά από την αρχική κυτταρική πυκνότητα των μικροαλγών.

Μια άλλη έρευνα (Wang et al. 2010) επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη της *Chlorella* σε προ-επεξεργασμένα αστικά λύματα. Οι περισσότερες από τις παραμέτρους που ελέγχθηκαν εμφάνισαν περίπου ίδια αποτελέσματα με τα λύματα τα οποία βρίσκονταν πριν και μετά από την πρωτοβάθμια καθίζηση. Η ανάπτυξη των μικροαλγών ήταν υψηλότερη στα λύματα που προέρχονταν από επεξεργασία με φυγοκέντριση για την αφαίρεση της υγρασίας. Αυτό ίσως να οφειλόταν στο γεγονός ότι στις συγκεκριμένες ροές λυμάτων εμφανίζονταν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σε φώσφορο και άζωτο αν και η αναλογία αζώτου φωσφόρου δεν ήταν η ιδανική για την κλασική ανάπτυξη των μικροαλγών.

Σε μια άλλη μελέτη (Bhatnagar et al., 2010) διερευνήθηκε η χρήση του είδους *Chlorella minutissima* που χρησιμοποιήθηκε σε αστικά λύματα σε λίμνες οξείδωσης στην Ινδία. Η *Chlorella minutissima* αναπτύχθηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις

ακατέργαστων αστικών λυμάτων και στην συνέχεια κυριάρχησε στις τεχνητές λίμνες. Από αναλύσεις που έγιναν βρέθηκε ότι αυτό το είδος των μικροαλγών μπορούσε να αναπτυχθεί ετερότροφα στο σκοτάδι και μιξοτροφικά στο φως αξιοποιώντας διαφορετικά υποστρώματα οργανικού άνθρακα σε ευρεία κλίμακα pH και με την παρουσία αλατιού. Η καλλιέργεια αυτού του είδους βρέθηκε ότι ήταν υψηλότερη σε μιξοτροφικές συνθήκες με παραγωγικότητα βιομάζας η οποία άγγιζε τα 379 mg/L έπειτα από 10 μέρες, σε σύγκριση με βιομάζα 73.03 mg/L που παράχθηκε από φωτο-αυτοτροφικές συνθήκες (Bhatnagar et al., 2010). Κατ' επέκταση το συγκεκριμένο είδος θεωρείται κατάλληλο για χρήση σε συστήματα λιμνών επεξεργασίας υψηλών ρυθμών.

2.4.2 Ανάπτυξη μικροαλγών σε γεωργικά λύματα

Τα γεωργικά λύματα, τα οποία αποτελούνται κυρίως από κοπριά ζώων εμφανίζουν αυξημένο περιεχόμενο σε άζωτο και φώσφορο σε σχέση με τα αστικά λύματα (Wilkie et al., 2002). Παρά την υψηλή συγκέντρωση αυτών, οι μελέτες έχουν δείξει ότι είναι δυνατή η αποτελεσματική καλλιέργεια των μικροαλγών σε αυτά, επιδεικνύοντας αποτελεσματική αφαίρεση αζώτου και φωσφόρου (An et al., 2003; Gonzalez et al., 1997; Wilkie et al., 2002). Για παράδειγμα, το είδος *Botryococcus braunii* καλλιεργήθηκε και αναπτύχθηκε σε γεωργικά λύματα προερχόμενα από χοιροτροφία στα οποία και περιέχονταν 788 mg/L. Από αυτό αφαιρέθηκε το 80% του αρχικά περιεχόμενου νιτρικού αζώτου (An et al., 2003).

Οι μελέτες οι οποίες διενεργήθηκαν για την καλλιέργεια μικροαλγών σε κοπριά από βοοειδή έδειξαν ότι η ανάπτυξη βενθικών μικροαλγών ήταν περισσότερο εφικτή από ότι η ανάπτυξη πλανκτονικών μικροαλγών λόγω του υψηλότερου ρυθμού απορρόφησης τους (Mulbry et al., 2008; Mulbry and Wilkie, 2001; Wilkie and Mulbry, 2002). Κάνοντας χρήση βενθικών μικροαλγών σε ανακυκλούμενα λύματα μαζί με φρέσκια κοπριά, η οποία εισάγονταν καθημερινά, βρέθηκε ότι οι ρυθμοί ανάπτυξης καθώς και η απορρόφηση των θρεπτικών συστατικών ήταν αρκετά υψηλοί και ισοδύναμοι με τις τιμές που παρατηρήθηκαν στα αστικά λύματα (Wilkie and Mulbry, 2002).

2.4.3 Ανάπτυξη μικροαλγών σε βιομηχανικά λύματα

Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας των βιομηχανικών λυμάτων σε άζωτο και φώσφορο αλλά και της υψηλής περιεκτικότητας διάφορων τοξικών μετάλλων, οι παρατηρούμενοι ρυθμοί ανάπτυξης είναι χαμηλοί. Κατ' επέκταση υπάρχουν λιγότερες δυνατότητες αξιοποίησης των βιομηχανικών λυμάτων για παραγωγή βιομάζας σε μεγάλη κλίμακα. Επιπλέον, τα αστικά και τα γεωργικά λύματα είναι περισσότερο διαθέσιμα και με περισσότερα κοινά χαρακτηριστικά από ότι τα βιομηχανικά λύματα. Παρόλα αυτά, σε μια έρευνα (Chinnasamy et al., 2010) η οποία αφορούσε την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων κλωστοϋφαντουργίας, βρέθηκε

ότι μπορούσε να υπάρξει ικανοποιητική παραγωγή βιομάζας. Σε μια τέτοια βιομηχανική εγκατάσταση στην πόλη Dalton των ΗΠΑ παράγονται περίπου 100-115 ML/day. Στα συγκεκριμένα λύματα συμπεριλαμβάνονται χημικά και χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στα διάφορα στάδια της παραγωγής συμπεριλαμβανομένων και ανόργανων στοιχείων, όπως είναι διάφορα μέταλλα αλλά και χαμηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου και αζώτου. Αυτό το είδος βιομηχανικών λυμάτων περιέχει σχετικά χαμηλή συγκέντρωση τοξινών και εμφανίζει ικανοποιητικά ποσοστά αζώτου και φωσφόρου ώστε να μπορεί να συντηρήσει κάποια είδη μικροαλγών, *B. Braunii*, *Chlorella saccharophila* και *Pleurochrysis carterae* τα οποία αναπτύχθηκαν σε ικανοποιητικό βαθμό.

2.4.4 Παραγωγή λιπιδίων ανάλογα με το είδος των λυμάτων

Τα μικροάλλα μπορούν να παράγουν λιπίδια σε σημαντικές συγκεντρώσεις κατά περίπτωση. Ο τύπος των λιπιδίων τα οποία συσσωρεύονται, είτε αυτά είναι κορεσμένα λιπαρά οξέα, είτε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, είτε γλυκολιπίδια, είτε τριακυλγλυκερόλες αλλά και η ποσότητα των λιπιδίων (ορισμένες φορές το 80% του ξηρού βάρους) που θα παραχθεί εξαρτάται από το είδος των μικροαλγών και από τις συνθήκες ανάπτυξης (Chisti, 2007; Griffiths and Harrison, 2009; Hu et al., 2008). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις λιπιδίων που έχουν καταγραφεί είναι είτε από μικροάλλα που αναπτύχθηκαν σε φωτοβιοαντιδραστήρες είτε από μικροάλλα που καλλιεργήθηκαν batch σε πειραματικά εργαστήρια. Αντίθετα, σε μικροάλλα που καλλιεργήθηκαν σε τεχνητές ανοιχτές λίμνες δεν παρατηρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις λιπιδίων (Griffiths and Harrison, 2009). Επιπλέον, οι υψηλές αυτές συγκεντρώσεις τείνουν να συνδέονται με χαμηλή παραγωγή βιομάζας ειδικότερα όταν έχει προκληθεί περιορισμός των θρεπτικών στοιχείων όπως είναι ο φώσφορος και το άζωτο (Dean et al., 2010; Rodolfi et al., 2009). Έτσι ο προσδιορισμός της παραγωγικότητας λιπιδίων από καλλιέργειες λυμάτων εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Πίνακας 2.5: Σύγκριση της παραγωγής βιομάζας και λιπιδίων σε μικροάλλα που αναπτύχθηκαν από διάφορα είδη λυμάτων. nd – not determined; DW – dry weight, a Estimated from biomass value of 1000 mg L⁻¹ after 40 days.

Είδος Αποβλήτων	Είδη Μικροαλγών	Παραγωγικό τητα βιομάζας (DW) (mg/L day)	Ποσοστ ό Λιπιδίου v (%DW)	Παραγωγικότ ητα Λιπιδίων (mg/L day)
Αστικά (πρωτοβάθμια επεξεργασμένα)	nd	25	nd	nd

Αστικά (centrate)	Chlamydomonas reinhardtii (biocoil-grown)	2000	25.25	505
Αστικά (δευτεροβάθμια επεξεργασμένα)	Scenedesmus obliquus	26	31.4	8
Αστικά (δευτεροβάθμια επεξεργασμένα)	Botryococcus braunii	345.6	17.85	62
Αστικά (πρωτοβάθμια επεξεργασμένα+CO ₂)	Mix of Chlorella sp., Microcystis sp., Actinastrum sp.	270.7	9	24.4
Γεωργικά (απόβλητα χοίρων με υψηλά NO ₃ -N)	B. braunii	700	nd	69
Γεωργικά (γαλακτοκομικά απόβλητα με αφρό πολυστυρενίου)	Chlorella sp.	2.6 gm ⁻² day ⁻¹	9	230 mgm ⁻² day ⁻¹
Γεωργικά (κόπρανα χοίρων)	Scenedesmus sp.	6	0.9	0.54
Γεωργικά (γαλακτοκομικά απόβλητα μετά από αναερόβια χώνευση)	Mix of Microsporawilleana, Ulothrix zonata, Ulothrix aequalis, Rhizoclonium hieroglyphicum, Oedogonium sp.	5.5 gm ⁻² day ⁻¹	nd	nd
Γεωργικά (απόβλητα χοίρων, maximum manure loading rate)	R. hieroglyphicum	10.7 gm ⁻² day ⁻¹	0.7	72 mgm ⁻² day ⁻¹
Γεωργικά (dairy effluent + CO ₂ , μέγιστο φορτίο λιπασμάτων)	R. hieroglyphicum	17.9 gm ⁻² day ⁻¹	1.2	210 mgm ⁻² day ⁻¹
Γεωργικά (αναερόβια χωνευμένα γαλακτοκομικά απόβλητα, 20 x dilution)	Chlorella sp.	81.4	13.6	11
Γεωργικά (γαλακτοκομικά απόβλητα, 25% αραιώση)	Mix of Chlorella sp., Microcystis sp., Actinastrum sp.	59	29	17
Βιομηχανικά	B. braunii	34	13.20	4.5
Βιομηχανικά	Chlorella saccharophila	23	18.10	4.2
Βιομηχανικά	Dunaliella tertiolecta	28	15.20	4.3
Βιομηχανικά	Pleurochrysis carterae	33	12.00	4.0
Artificial wastewater	Scenedesmus sp.	126.54	12.8	16.2

Προέλευση: Pittman, 2011 μετά από μετροπή

Σε μια σειρά από πειραματικές μελέτες, όπου αναπτύχθηκαν μικροάλγη σε λύματα παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση των λιπιδίων κυμαινόταν σε επίπεδα μικρότερα από 10% DW μέχρι 25-30%, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις και με την

προϋπόθεση ότι υπήρχε υψηλή παραγωγή βιομάζας τα επίπεδα των λιπιδίων αυξάνονταν. Τα μικροάλγη που καλλιεργήθηκαν στην βιομηχανική μονάδα κλωστουφαντουργίας που προαναφέρθηκε βρέθηκε περιεχόμενο σε λιπίδια μεταξύ 12 και 18.1% DW ανάλογα με το κάθε είδος. Λαμβάνοντας υπόψη και τη βιομάζα των κυττάρων (23-34 mg/L ανά ημέρα) αλλά και το ποσό των λυμάτων που παράγονταν ετησίως υπολογίστηκε ότι τα ποσά της βιομάζας ήταν της τάξεως των 16.1 μέχρι 28.1tn/ha-yr και η υπολογιζόμενη απόδοση λιπιδίων κυμαινόταν στα 3260 - 3830 L/ha/έτος (Chinnasamy et al., 2010). Από τα στοιχεία αυτά προκύπτει ότι η χρήση των μικροαλγών στο συγκεκριμένο είδος λυμάτων μπορεί στο μέλλον να εφαρμοσθεί και να δώσει αξιόλογα αποτελέσματα.

Σε μια έρευνα σχετική με την καλλιέργεια του είδους *Chlamydomonas reinhardtii* σε αστικά λύματα βρέθηκε σημαντική αντοχή επιβίωσης σε στραγγίδια από ξήρανση λυματολάσπης με απόδοση λιπιδίων 16.6% DW (Kong et al., 2010). Όταν το είδος αυτό μεταφέρθηκε σε βιολογικά πηνία (ειδικοί κλειστοί βιοαντιδραστήρες) υπήρξε καλλιέργεια με σταθερές αυξητικές τάσεις για ένα μήνα περίπου. Επιπλέον, το περιεχόμενο λιπιδίων από τον βιοαντιδραστήρα έφτασε το 25.25% DW και παρατηρήθηκε παραγωγικότητα βιομάζας $2000 \text{ mg L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ με παραγωγικότητα λιπιδίων $505 \text{ mg L}^{-1} \text{ day}^{-1}$. Η συγκεκριμένη παραγωγικότητα των λιπιδίων μπορεί να συνδεθεί και με την αποτελεσματική αφαίρεση αζώτου και φωσφόρου από τα απόβλητα (Kong et al., 2010). Αντίστοιχα επίπεδα λιπιδίων παρατηρήθηκαν στο είδος *B. Braunii* που καλλιεργήθηκε σε δευτεροβάθμια επεξεργάσματα αστικά απόβλητα (17.85% DW). Ωστόσο, τα θετικά αποτελέσματα που αναφέρθηκαν δεν ισχύουν για όλα τα είδη των μικροαλγών. Για παράδειγμα η ανάπτυξη του είδους *Scenedesmus* με την χρήση απόβλητων από χοίρους έδειξε ότι παρά τη σημαντική ανάπτυξη του είδους, τα λιπαρά οξέα είχαν μειωθεί σημαντικά (Kim et al., 2007).

Σε άλλη έρευνα (Woertz et al. 2009) προσδιορίστηκε το περιεχόμενο των λιπιδίων από αναμειγμένες καλλιέργειες μικροαλγών, οι οποίες αρχικά είχαν απομονωθεί από τοπικές λίμνες συγκέντρωσης λυμάτων και στην συνέχεια είχαν αναπτυχθεί σε αναερόβιους χωνευτές από λύματα βοοειδών. Μετά από έξι μέρες καλλιέργειας η περιεκτικότητα σε λιπίδια μετρήθηκε από 14 έως 29% DW, ανάλογα με την συγκέντρωση των απόβλητων που υπήρχε εντός της καλλιέργειας. Η υπολογιζόμενη ημερήσια παραγωγικότητα ήταν $2.8 \text{ g m}^{-2} / \text{ημέρα}$. Σε παρόμοια έρευνα που είχε γίνει, (Wang et al. 2010) το ολικό περιεχόμενο των λιπαρών οξέων κυμαίνονταν μεταξύ 9 και 13.7% DW με την ξηρή βιομάζα των κυττάρων των μικροαλγών να είναι περίπου $1.47\text{-}1.71 \text{ g L}^{-1}$, ενώ η αντίστοιχη συγκέντρωση των λιπαρών οξέων ήταν $0.141 \text{ έως } 0.233 \text{ g L}^{-1}$ που αντιστοιχούσε σε ημερήσια παραγωγή λιπιδίων $11 \text{ mg L}^{-1} / \text{ημέρα}$. Σε άλλη έρευνα για το είδος *Chlorella* σε απόβλητα βοοειδών πραγματοποιήθηκε σύγκριση της ανάπτυξης των μικροαλγών που έγινε σε καλλιέργεια κλειστού βιοαντιδραστήρα και καλλιέργειας που έγινε με την χρήση ειδικών συστατικών στήριξης των μικροαλγών. Τα ολικά λιπαρά οξέα που

μετρήθηκαν ήταν της τάξεως του 9% DW, αλλά η απόδοση της βιομάζας ήταν αρκετά μεγαλύτερη για τα μικροάλλα που αναπτύχθηκαν προσκολλημένα στον ειδικό αφρό. Η απόδοση των λιπαρών οξέων ήταν 2.59 g m^{-2} και η παραγωγικότητα 230 mg m^{-2} ανά ημέρα.

Τέλος η έρευνα των Mulbry et al., 2008 εστίασε στην παραγωγή βιομάζας και λιπιδίων σε λύματα από χοιροτροφία και σε λύματα από μονάδες βοοειδών με ή χωρίς επιπλέον χρήση διοξειδίου του άνθρακα. Η ολική συγκέντρωση λιπιδίων ήταν μεγαλύτερη στα μικροάλλα που καλλιεργήθηκαν σε λύματα από χοιροτροφείο, (περίπου 9.3% DW), αλλά η παραγωγικότητα της βιομάζας ήταν μεγαλύτερη στα λύματα από τα βοοειδή ($21.3 \text{ g DW m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ σε σύγκριση με $10.7 \text{ g DW m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ των λυμάτων του χοιροτροφείου). Κατ' επέκταση η υψηλότερη παραγωγικότητα σε λιπαρά οξέα παρατηρήθηκε στα μικροάλλα από λύματα βοοειδών με τιμές στα 156 mg λιπαρών οξέων $\text{m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ (χωρίς επιπρόσθετο CO_2) και 210 mg λιπαρών οξέων $\text{m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ (με επιπρόσθετο CO_2). Οι αντίστοιχες τιμές για τα μικροάλλα από χοιροτροφία ήταν 86 mg λιπαρών οξέων $\text{m}^{-2} \text{ day}^{-1}$.

3. Συστήματα Καλλιέργειας Αλγών

3.1 Ανοιχτά Συστήματα

Τα ανοιχτά συστήματα, λόγω της τεχνικής απλότητας και της προσαρμοστικότητας που παρουσιάζουν αποτελούν τη συχνότερα εφαρμοζόμενη μέθοδο καλλιέργειας αλγών.

3.1.1 Χαρακτηριστικά του συστήματος

Τα ανοιχτά συστήματα αποτελούνται από μία ή περισσότερες αβαθείς λίμνες που εκτίθενται στην ατμόσφαιρα είτε εξωτερικά (χωρίς κάλυμμα) είτε στεγασμένες σε θερμοκήπια. Έχουν διάφορα σχήματα όπως κυκλικές, λιμνοθάλασσες, ή τεχνητών καναλιών ελισσόμενου στίβου που είναι και τα πιο συχνά εφαρμοζόμενα για την καλλιέργεια αλγών (Catie Ryan, 2009).

Τα σύγχρονα εμπορικής κλίμακας συστήματα σχεδιάζονται σαν υψηλού αερισμού λίμνες, σε σχηματισμούς ελισσόμενου στίβου με κουπιά ανάδευσης, αντλίες κυματισμών ή διαφράγματα για την κυκλοφορία του νερού, των θρεπτικών, των αερίων και των αλγών. Οι κυκλικές λίμνες, οι εκτεταμένες λίμνες και οι αεριζόμενες λιμνοθάλασσες εφαρμόζονται επίσης συχνά χωρίς βέβαια την ίδια ικανότητα ανάμειξης (Catie Ryan, 2009).



Εικόνα 3.11: Τεχνητές λίμνες ελισσόμενου στίβου. *Προέλευση: Drapcho & Bruna, 2006.*

Τα ανοιχτά συστήματα έχουν σχεδιαστεί για φωτοαυτοτροφικές μονοκαλλιέργειες. Σε δεδομένη θερμοκρασία τα περισσότερα είδη μικροαλγών μοιράζονται τις ίδιες περιβαλλοντικές παραμέτρους όπως η αφθονία φωτός, τα θρεπτικά συστατικά και το pH που είναι χαρακτηριστικό της ανάπτυξής τους. Τα περισσότερα είδη μικροαλγών παράγονται εμπορικά σε ανοιχτά συστήματα (π.χ. *Chlorella*, *Spirulina*, και *Dunaliella*), ενώ εκείνα που προορίζονται για την παραγωγή

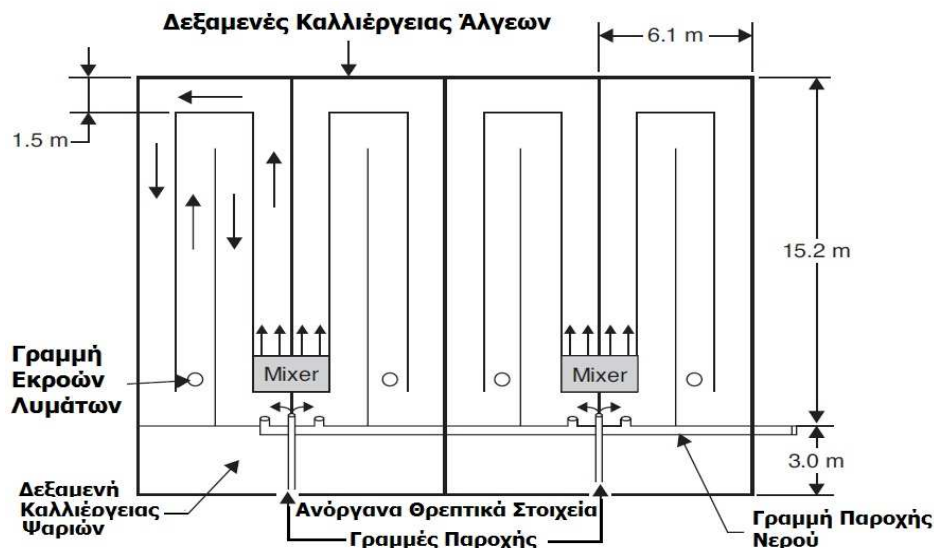
βιοκαυσίμων παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα ως προς τις περιβαλλοντικές συνθήκες και απαιτούν περιβάλλον απολλαγμένο από μολυσματικά είδη αλγών και πρωτόζωα.

3.1.2 Τεχνητές λίμνες ελισσόμενου στίβου (*Raceway Ponds*)

Οι τεχνητές λίμνες έχουν κατασκευασθεί για πολλούς και διάφορους σκοπούς όπως η παραγωγή ελαίων για τροφές και καύσιμα ή η χρήση τους ως χωριστά συστήματα υδάτινων καλλιεργειών (Partitioned Aquaculture Systems PAS). Τα PAS συστήματα χρησιμοποιούνται κυρίως για την εκτροφή ψαριών. Αποτελούν μέρος πολύπλοκων οικοσυστημάτων, στα οποία τα άλγη και τα ψάρια εργάζονται μαζί σε υψηλές συγκεντρώσεις και διατηρούνται σε ξεχωριστά σημεία της τεχνητής λίμνης η οποία έχει την μορφή ελισσόμενου στίβου. Σε αυτά χρησιμοποιείται ένας ειδικός τροχός ο οποίος αναμιγνύει το οξυγόνο και τα διάφορα άλλα θρεπτικά στοιχεία (Caye, 2008).

Τα μειονεκτήματα των τεχνητών λιμνών υπό την μορφή ελισσόμενου στίβου (διαφόρων σχημάτων και διαδρομών) είναι παρόμοια με εκείνα που παρουσιάζονται στην καλλιέργεια αλγών σε φυσικές λίμνες. Συγκεκριμένα, υπάρχει ο κίνδυνος μόλυνσης του συστήματος με μικροοργανισμούς, οι οποίοι το αποσταθεροποιούν καθώς διαταράσσουν την ανάπτυξη και την καλλιέργεια των ειδών των μικροαλγών (Caye, 2000). Για το σκοπό αυτό τοποθετούνται καλύμματα στην επιφάνεια της τεχνητής λίμνης με στόχο να κάνουν το σύστημα περισσότερο σταθερό, μη επηρεαζόμενο από εξωγενείς παράγοντες. Ωστόσο, μια τέτοια μέθοδος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του λειτουργικού κόστους της εγκατάστασης (Caye, 2008).

Οι τεχνητές λίμνες ελισσόμενου στίβου παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα και χρησιμοποιούνται ήδη από το 1950 για διάφορους σκοπούς. Αρχικά αυτού του είδους οι τεχνητές λίμνες λειτουργούσαν παραπλεύρως των σταθμών παραγωγής ενέργειας από λιγνίτη, ώστε να εκμεταλλεύονταν τα υψηλά ποσά διοξειδίου του άνθρακα που εκλύονταν και τα δέσμευαν.



Σχήμα 3.1: Τεχνητή λίμνη ελίσσόμενου στίβου. *Προέλευση:* Ysuf 2007 μετά από προσαρμογή.

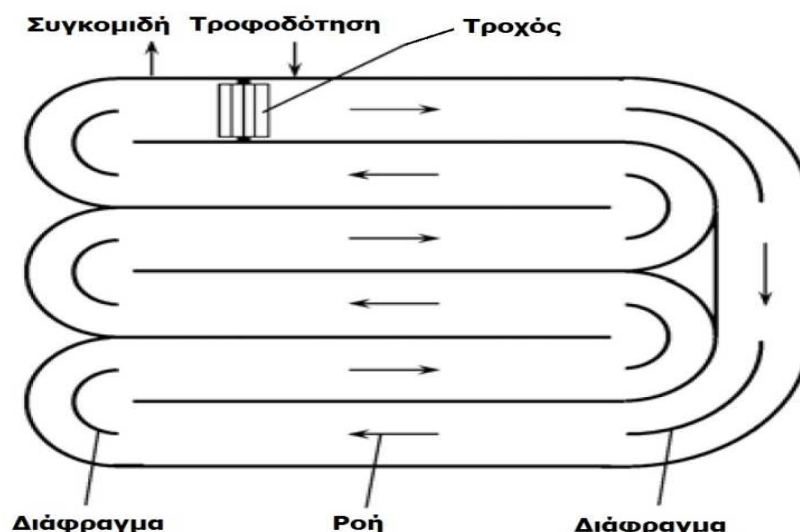
Σήμερα τα μεγαλύτερα συστήματα τεχνητών λιμνών ελίσσόμενου στίβου χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τροφίμων και συστατικών συμπληρωμάτων διατροφής. Το μεγαλύτερο σύστημα διαθέτει επιφάνεια 440.000 m², ανήκει στην εταιρεία Earthrise Nutritional και χρησιμοποιείται για την παραγωγή κυανοβακτηρίων για τροφή (Spolaore, P. 2006).

Το σύστημα συνήθως αποτελείται από λωρίδες νερού που ελίσσονται στην πορεία τους και έχουν βάθος περίπου 0.3m. Είναι κατασκευασμένες από τσιμέντο ενώ κάποιες φορές είναι επενδεδυμένες με λευκό πλαστικό (Caye, 2008). Το νερό κυκλοφορεί εντός της τεχνητής λίμνης μέσω ενός τροχού, ο οποίος εξασφαλίζει την επαρκή ανάμειξη των στοιχείων του νερού αλλά και την αποφυγή της καθίζησης. Τα θρεπτικά στοιχεία τροφοδοτούνται εντός του συστήματος κοντά στα σημεία που είναι τοποθετημένοι οι τροχοί και η τροφοδότηση λαμβάνει χώρα κατά τις ώρες που υπάρχει μέγιστη ηλιοφάνεια, οπότε και τα μικροάλγη είναι περισσότερο ενεργά. Η συγκομιδή των αλγών πραγματοποιείται στο τέλος των τεχνητών καναλιών πριν τους τροχούς ανάδευσης (Chisti, Y. 2007). Η ρύθμιση της θερμοκρασίας και η ψύξη των λιμνών επιτυγχάνεται κυρίως μέσω της εξάτμισης. Η θερμοκρασία αυξομειώνεται κατά την διάρκεια της ημέρας αλλά εξαρτάται και από την εποχή. Οι απώλειες του νερού από την εξάτμιση ορισμένες φορές είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Λόγω αυτών των απωλειών οι τεχνητές λίμνες χρησιμοποιούν το διοξείδιο του άνθρακα λιγότερο αποτελεσματικά σε σχέση με τους βιοαντιδραστήρες.

Οι τεχνητές λίμνες ελίσσόμενου στίβου είναι αρκετά πιο φθηνές στην κατασκευή τους σε σχέση με τους βιοαντιδραστήρες. Ωστόσο, είναι λιγότερο παραγωγικές και σχετίζονται με σημαντικές απώλειες (για παράδειγμα εξάτμιση του νερού ή ανατροφοδότηση του) με αποτέλεσμα οι βιοαντιδραστήρες να θεωρούνται περισσότερο ανταγωνιστικοί, ειδικότερα όταν έχουν τεθεί πιο στενά όρια

παρακολούθησης της όλης διαδικασίας, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της συμπαραγωγής βιοκαυσίμων και θρεπτικών συστατικών για την βιομηχανία των τροφίμων.

Το πλεονέκτημα των τεχνητών στίβων για την παραγωγή μικροαλγών είναι ότι από πλευράς κόστους είναι οι φθηνότερες εγκαταστάσεις καλλιέργειας και παραγωγής μικροαλγών μεγάλης κλίμακας. Οι τεχνητές λίμνες δεν μπορούν να συγκριθούν άμεσα ως προς την έκταση που απαιτείται με άλλες μεθόδους καλλιέργειας φυτών για την παραγωγή βιομάζας, καθώς μπορούν να βρεθούν ακόμα και σε περιοχές στις οποίες δεν υπάρχει δυνατότητα καλλιέργειας φυτών. Ένα ακόμα από τα πλεονέκτηματά τους είναι το ότι παρουσιάζουν χαμηλές ενεργειακές ανάγκες, ενώ επίσης η συντήρησή τους και ο καθαρισμός τους είναι αρκετά ευκολότερος. Το 2008 το κόστος παραγωγής της *Dunaliella salina* (ένα από τα συνηθέστερα είδη μικροαλγών) σε ένα σύστημα τεχνητής λίμνης κυμαίνονταν στα 2.55 €/κιλό ξηρής βιομάζας, το οποίο όμως θεωρούνταν αρκετά υψηλό ώστε να δικαιολογηθεί η παραγωγή βιοκαυσίμων (Brennan, 2010).



Σχήμα 3.2: Κάτοψη Τεχνητής λίμνης ελίσσόμενου στίβου. Προέλευση: Ysuf 2007 μετά από προσαρμογή.

Πρέπει να σημειωθεί πως υπάρχουν υποκατηγορίες των τεχνητών λιμνών. Συγκεκριμένα, υπάρχουν τα ανοιχτά συστήματα τεχνητών λιμνών, όπου η επιφάνεια της λίμνης δεν καλύπτεται, και τα κλειστά συστήματα όπου η επιφάνεια της λίμνης είναι σκεπασμένη. Η κάθε κατηγορία έχει τα πλεονεκτήματά της και τα μειονεκτήματά της. Για παράδειγμα, οι ανοιχτές λίμνες είναι φθηνότερες, όπως είναι αναμενόμενο και συντηρούνται πιο εύκολα. Ωστόσο, υπόκεινται σε πιθανές μολύνσεις από ξένους μικροοργανισμούς με αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση του συστήματος ενώ υπάρχει και το πρόβλημα της εξάτμισης του νερού. Οι κλειστές λίμνες από την άλλη είναι ασφαλείς όσον αφορά την σταθερότητα του συστήματος καθώς είναι δυσκολότερο να προσβληθούν από εξωγενείς παράγοντες ενώ ταυτόχρονα η εξάτμιση

του νερού περιορίζεται σε πολύ σημαντικό βαθμό. Αυτό όμως απαιτεί επιπρόσθετα κόστη για την εγκατάσταση των ειδικών καλυμμάτων αλλά και για την συντήρηση της εγκατάστασης. Επίσης υπάρχουν και συστήματα τεχνητών λιμνών όπου γίνεται συνδυασμός κλειστών και ανοιχτών σημείων στην όλη διαδικασία. Ακόμα υπάρχουν και τεχνητές λίμνες οι οποίες εφαρμόζουν ετεροτροφικές μεθόδους για την ανάπτυξη των μικροαλγών (Ysuf, 2007, Brennan, 2010).

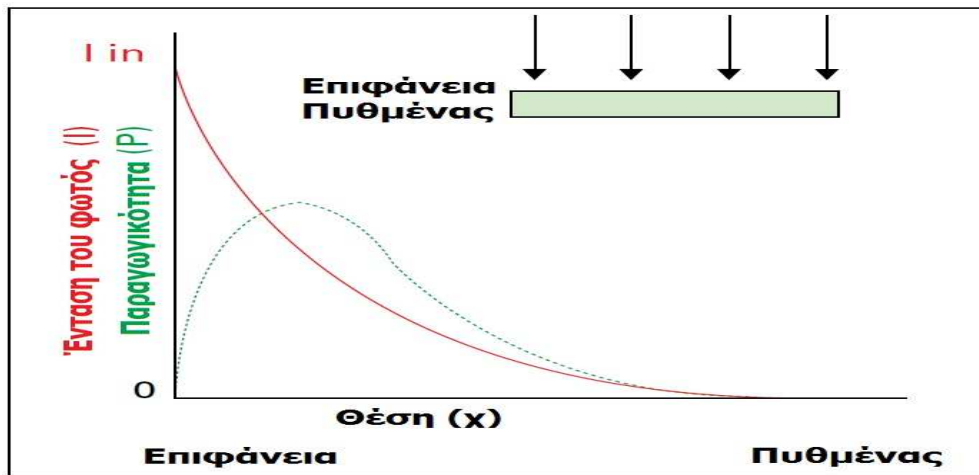
Για να λειτουργήσει ένα σύστημα τεχνητής λίμνης για την καλλιέργεια μικροαλγών απαιτούνται: φως, νερό, θρεπτικά στοιχεία για τα μικροάλγη και διοξείδιο του άνθρακα.

3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τα ανοιχτά συστήματα

3.2.1 Ηλιακό φως

Οποιοδήποτε φωτοσυνθετικό σύστημα για να λειτουργήσει σωστά απαιτεί την ύπαρξη άφθονου φωτός. Χωρίς φως τα μικροάλγη δεν είναι σε θέση να παράγουν ενέργεια για να αναπτυχθούν. Μία ανοιχτή τεχνητή λίμνη παρουσιάζει μεγαλύτερη φωτοσυνθετική απόδοση από τους φωτοβιοαντιδραστήρες, εφόσον διαθέτει μεγαλύτερη επιφάνεια, άρα επιτρέπει μεγαλύτερη πρόσβαση του φωτός στα μικροάλγη. Παρόλα αυτά, η αποδοτική χρήση του φυσικού ηλιακού φωτός παρουσιάζει πολλές προκλήσεις στις οποίες πρέπει να ανταπεξέλθει ο σχεδιασμός μιας τεχνητής λίμνης. Τέτοιοι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι: οι διαφοροποιήσεις στην ποσότητα του φωτός ανάλογα με την περιοχή, την εποχή, το κλίμα αλλά και την διάρκεια της ημέρας, τις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται καθώς επίσης και το είδος των μικροαλγών που θα χρησιμοποιηθούν για την αξιοποίηση του ηλιακού φωτός.

Ενδεχόμενη συννεφιά θα είχε αρνητικά αποτελέσματα στην παραγωγικότητα μιας τεχνητής λίμνης. Επίσης, θα πρέπει να προσεχθεί και η ύπαρξη κτισμάτων που κατά περίπτωση μπορεί να δημιουργήσουν σκιά στην επιφάνεια της τεχνητής λίμνης. Οι τροχοί ανάδευσης βοηθούν στην ανάδευση των αλγών εξισορροπώντας έτσι την έκθεση στο ηλιακό φως. Όταν δεν λαμβάνει χώρα ανάδευση από τους τροχούς, τα άλγη που βρίσκονται στην επιφάνεια της λίμνης απορροφούν περισσότερες ποσότητες φωτός, με αποτέλεσμα να προκαλείται το φαινόμενο της φωτοαναστολής κατά το οποίο η περαιτέρω έκθεση των αλγών στο φως αναστέλλει την παραγωγικότητα τους. Ταυτόχρονα τα άλγη τα οποία βρίσκονται βαθύτερα στην τεχνητή λίμνη δεν λαμβάνουν ποσότητες φωτός οπότε μειώνεται η ανάπτυξη τους (Catie Ryan, 2009).



Σχήμα 3.3: Ένταση του φωτός και παραγωγικότητα σε μια ανοιχτή τεχνητή λίμνη. Η παραγωγικότητα είναι μέγιστη στην επιφάνεια όπου το φως είναι και πιο έντονο. Παρόλα αυτά αν το φως στην επιφάνεια είναι πολύ έντονο για εκτεταμένο χρονικό διάστημα τα άλγη μπορεί και να καταστραφούν (Wageningen University, <http://www.algae.wur.nl/UK/technologies/production/open systems/>)

3.2.2 Νερό

Στα συστήματα ανοιχτών τεχνητών λιμνών μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα είδη υδάτων όπως το γλυκό νερό, το υφάλμυρο, το αλκαλικό, το θαλασσινό αλλά και νερό που εμφανίζει ευτροφισμό. Επίσης είναι δυνατή η αξιοποίηση διαφόρων μιγμάτων νερού αλλά και λυμάτων. Ο τύπος του νερού που είναι διαθέσιμος καθορίζει το είδος της καλλιέργειας των μικροαλγών που θα αναπτυχθεί καθώς και τα θρεπτικά στοιχεία τα οποία χρειάζονται.

Τα υφάλμυρα ύδατα ή τα ύδατα που προέρχονται από λύματα διαφέρουν ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες της κάθε εποχής, την παρουσία λιπασμάτων, εντομοκτόνων και μετάλλων. Πρέπει να τονισθεί ότι οι διαφορές στην ποιότητα του νερού παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα της βιομάζας που παράγεται. Αναλυτικότερα, από τη βιομάζα που παράχθηκε σε ύδατα με υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων δεν μπορούν να παραχθούν προϊόντα που προορίζονται για τροφή ζώων. Επομένως είναι επιτακτική η σωστή διαχείριση των μετάλλων και των χημικών παραπροϊόντων που μπορεί να βρίσκονται εντός των υδάτων στα οποία αναπτύσσεται κάποια καλλιέργεια μικροαλγών (Catie Ryan, 2009).

3.2.3 Θρεπτικά στοιχεία και CO₂

Τα μικροάλγη για να αναπτυχθούν απαιτούν ορισμένα θρεπτικά στοιχεία, όπως το άζωτο, ο φώσφορος και το διοξείδιο του άνθρακα. Κάθε ένα από αυτά αποτελεί σημαντικό στοιχείο για τον κύκλο ανάπτυξης του μικροοργανισμού. Ύδατα

στα οποία παρατηρείται το φαινόμενο του ευτροφισμού ή διαφόρων ποιοτήτων, όπως από ζωικά κατάλοιπα, γεωργικές επεξεργασίες ή εκροές βιομηχανικών λυμάτων, είναι συνήθως πλούσια σε άζωτο, φώσφορο και σε μεταλλικά στοιχεία. Η χρήση τέτοιων υδάτων βοηθά κατά πολύ στην ανάπτυξη των μικροαλγών και ταυτόχρονα μειώνει την ανάγκη για τεχνητή παροχή αυτών των στοιχείων. Αντίθετα, τα ύδατα που στερούνται τέτοιων θρεπτικών αποτελούν μηχανισμό ελέγχου για την προστασία από τη μόλυνση του συστήματος από εξωγενείς παράγοντες, βελτιώνουν την συσσώρευση λιπιδίων ενώ μειώνεται η διαίρεση των κυττάρων.

Στα συστήματα που δεν χρησιμοποιούνται λύματα τα θρεπτικά στοιχεία πρέπει να εισάγονται με τεχνητούς τρόπους. Τέτοια στοιχεία είναι τα φωσφορικά οξέα, η ουρία ή η αμμωνία. Οι τεχνητές λίμνες ελισσόμενου στίβου αξιοποιούν τους τροχούς ανάδευσης για την ανάμιξη αερίων και θρεπτικών στοιχείων αλλά και για την ισορροπημένη διανομή του ηλιακού φωτός εντός των υδάτων.

Το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα επαρκεί για την ανάπτυξη των αλγών στο φυσικό περιβάλλον. Ωστόσο, για τα εμπορικά συστήματα καλλιέργειας μικροαλγών απαιτείται η τεχνητή εισαγωγή είτε καθαρού διοξειδίου του άνθρακα, είτε CO₂ σε υγρή μορφή έτσι ώστε να δοθεί ώθηση στην παραγωγικότητα του συστήματος. Επιπρόσθετος θερμός αέρας ή εισαγωγή διοξειδίου του άνθρακα σε ψυχρά κλίματα μπορεί να συντηρήσει την θερμοκρασία των ανοιχτών τεχνητών λιμνών εξασφαλίζοντας έτσι την επιβίωση των μικροαλγών αλλά και την ανάπτυξη τους (Mockus et al., 2009, Catie Ryan, 2009).

3.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις συστημάτων ανοιχτών τεχνητών λιμνών

3.3.1 Νερό

Οι ανοιχτές τεχνητές λίμνες που έχουν σχεδιασθεί για την καλλιέργεια μικροαλγών απαιτούν γενικά μεγάλες ποσότητες νερού. Η απαίτηση αυτή αποτελεί πρόβλημα για τις περιοχές όπου δεν είναι πραγματοποιείται ανάκτηση νερού από άλλες διαδικασίες ή σε περιοχές όπου η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων δεν είναι κομμάτι της διαδικασίας της καλλιέργειας μικροαλγών. Πρέπει να τονισθεί πως δεν έχει υπάρξει μέχρι στιγμής άμεση σύγκριση των απαιτήσεων σε νερό των συστημάτων ανοιχτών τεχνητών λιμνών σε σχέση με τις χερσαίες καλλιέργειες φυτών. Παρόλα αυτά, οι σημαντικές απαιτήσεις νερού δημιουργούν προκλήσεις για τα βιοκαύσιμα που παράγονται από μικροάλγη, ειδικότερα όταν η πλειονότητα τέτοιων συστημάτων βρίσκεται σε περιοχές με περιορισμένα αποθέματα νερού (Νοτιοδυτικές ΗΠΑ, Χώρες με ξηρά κλίματα). Βέβαια σε περιπτώσεις που είναι

δυνατή η ενσωμάτωση τέτοιων συστημάτων σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων δεν τίθενται οι παραπάνω προβληματισμοί.

Μια ακόμη παράμετρος που πρέπει να εξετασθεί είναι η επίδραση που θα είχε στον υδροφόρο ορίζοντα η παρουσία εκατομμυρίων στρεμμάτων τεχνητών λιμνών. Πιθανές επιπτώσεις μπορεί να υπήρχαν και ως προς την αλμυρότητα των υπόγειων υδάτων, τη ρύθμιση των θρεπτικών στοιχείων του εδάφους, και τις φυσικές απορροές ποταμών και των τεχνητών συλλεκτών ύδατος. Παρόμοια με την ανάπτυξη μεγάλων αστικών περιοχών έτσι και η εκτεταμένη καλλιέργεια μικροαλγών θα έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία αδιαπέραστων επιφανειών μεγάλης έκτασης που θα δεσμεύουν σημαντικές ποσότητες βρόχινου νερού, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διήθηση του εντός των εδαφών και η συλλογή του σε πηγάδια και υδάτινους συλλέκτες. Το πόσο θα επηρεαστεί μια περιοχή από τον συγκεκριμένο παράγοντα σχετίζεται με την έκταση των εγκαταστάσεων.

Η μείωση των απορροών των τοπικών ποταμών μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα, καθώς αυτά μπορεί να εμφανιστούν σε περιοχές με χρόνια φαινόμενα λειψυδρίας με αποτέλεσμα να επιτείνουν το φαινόμενο. Εδώ πρέπει να σημειωθεί, ότι ακόμα και αν οι τεχνητές λίμνες είναι εγκατεστημένες εντός των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων θα απαιτείται κατά διαστήματα επιπρόσθετο νερό λόγω της εξάτμισης που υπάρχει από την επιφάνεια της λίμνης.

Αντίθετα οι τεχνητές λίμνες οι οποίες βρίσκονται σε παράκτια μέρη μπορούν να χρησιμοποιούν θαλασσινό νερό στο οποίο και θα καλλιεργούνται τα αντίστοιχα είδη μικροαλγών. Οι υψηλοί ρυθμοί εξάτμισης μπορεί να επηρεάσουν άμεσα την αλατότητα του νερού αλλά και τα θρεπτικά του στοιχεία, επηρεάζοντας έτσι την παραγωγή των μικροαλγών (Catie Ryan, 2009).

3.3.2 Έδαφος

Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της καλλιέργειας μικροαλγών για βιοκαύσιμα είναι η υψηλή απόδοση ανά μονάδα γης σε σύγκριση με τα παραδοσιακά γεωργικά σπαρτά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Παρόλα αυτά, τα συστήματα ανοιχτών τεχνητών λιμνών είναι τα λιγότερο αποδοτικά συστήματα ως προς το έδαφος που απαιτείται σε σχέση με άλλα συστήματα καλλιέργειας αλγών. Εκτός των άλλων, τα ανοιχτά συστήματα τα οποία χρησιμοποιούνται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων συνήθως απαιτούν επιπρόσθετες λίμνες για την ωρίμανση των αλγών αλλά και για την καθίζηση ιζημάτων. Σε αυτές τις περιπτώσεις θα πρέπει να γίνεται αξιολόγηση της χρήσης της γης για τέτοιες εφαρμογές λαμβάνοντας υπόψη τα οφέλη από την παραγωγή βιοκαυσίμων.

Επίσης οι τεχνητές λίμνες ορισμένες φορές είναι επικαλυμμένες στους πυθμένες τους με ειδικά συνθετικά υλικά, τα οποία προστατεύουν την καλλιέργεια των μικροαλγών αλλά και το έδαφος από πιθανές μολύνσεις. Επίσης εμποδίζουν την διείσδυση των λυμάτων (στις τεχνητές λίμνες εντός εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών λυμάτων) στο υπόγεια νερά του οικοσυστήματος. Η χρήση επικαλυμμάτων αυξάνει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, οι οποίες διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο της κάθε επικάλυψης αλλά και τον αριθμό των τεχνητών λιμνών στις οποίες χρησιμοποιούνται. Πυθμένες ενισχυμένοι με πύλο μπετονίτη είναι η πιο οικονομική λύση, αλλά για την σωστή τοποθέτησή τους απαιτείται μεγάλη προσοχή. Οι συνθετικές μεμβράνες από την άλλη είναι η πιο αποτελεσματική τεχνολογία αλλά εμφανίζουν περιβαλλοντικά προβλήματα σχετικά με την τοξικότητα του υλικού της μεμβράνης αλλά και την ανακύκλωσή του μετά από τη χρήση. (Catie Ryan, 2009).

3.3.3 Βιοποικιλότητα

Η διατήρηση της καθαρότητας μιας καλλιέργειας μικροαλγών είναι αρκετά δύσκολη δουλειά που απαιτεί τον αποκλεισμό φυσικών και γηγενών μορφών ζωής που κατοικούν σε υδάτινα περιβάλλοντα. Οι ανησυχίες των γηγενών πληθυσμών πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και καλό είναι οι τεχνητές λίμνες καλλιέργειας μικροαλγών να κατασκευάζονται σε περιοχές όπου δεν υπάρχει άμεση επαφή με άλλα οικοσυστήματα ή σε περιοχές όπου η ύπαρξη τέτοιων τεχνητών λιμνών δεν θα μπορούσε να επηρεάσει άλλους οργανισμούς (συνήθως μεγάλες άγονες εκτάσεις). (Catie Ryan, 2009).

3.3.4 Αέρας

Η ύπαρξη ανοιχτών τεχνητών λιμνών επηρεάζει συνήθως τον αέρα της γύρω περιοχής και συγκεκριμένα αυξάνει την ολική υγρασία αυτού, λόγω της ύπαρξης μεγάλης μάζας νερού στην περιοχή (Catie Ryan, 2009).

3.3.5 Ενέργεια

Για τον προσδιορισμό των ενεργειακών αναγκών στα ανοιχτά συστήματα λιμνών πρέπει να ληφθεί υπόψη συγκεκριμένος αριθμός εισαγόμενων ενεργειακών μεταβλητών όπως είναι ο εμβολιασμός της καλλιέργειας, οι παροχές CO₂, η εξισορρόπηση των θρεπτικών στοιχείων, η λειτουργία του τροχού ανάδευσης, η συντήρηση των μηχανημάτων και οι πιθανές αναβαθμίσεις που αυτά μπορεί να χρειάζονται καθώς και το σύστημα καθαρισμού της λίμνης. Γενικώς οι τεχνητές λίμνες ελισσόμενου στίβου χρησιμοποιούν μικρότερα ποσά ενέργειας σε σχέση με άλλα συστήματα καλλιέργειας μικροαλγών (Catie Ryan, 2009).

Παρότι η εισαγωγή CO₂ δεν είναι απαραίτητη για την καλλιέργεια των μικροαλγών σε ανοιχτές τεχνητές λίμνες, σε αρκετά από αυτά τα συστήματα έχει ενσωματωθεί η χρήση CO₂ από άλλες διεργασίες που μπορεί να λαμβάνουν χώρα σε παράπλευρες εγκαταστάσεις. Για παράδειγμα, γίνεται χρήση CO₂ από σταθμούς παραγωγής ενέργειας.

Η χρήση υγρού CO₂ αποτελεί μειονέκτημα της διεργασίας καθώς για να διανεμηθεί θα πρέπει να έχει υποβληθεί σε ενεργειακά απαιτητική διαδικασία υγροποίησης υπό πίεση.

Γενικά, οι ενεργειακές ανάγκες είναι υψηλότερες σε ψυχρότερα κλίματα, όπου απαιτείται η εισαγωγή θερμού αέρα ώστε να διατηρηθεί η καλλιέργεια σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (Catie Ryan, 2009).

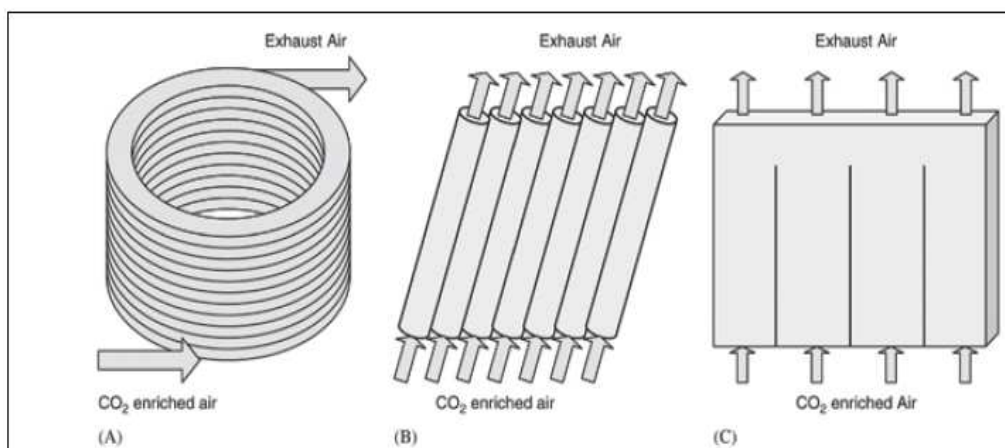
3.4 Κλειστοί βιοαντιδραστήρες

Οι κλειστοί φωτοβιοαντιδραστήρες (PBR) αποτελούν μία εναλλακτική τεχνολογία για την καλλιέργεια των μικροαλγών, η οποία στοχεύει στο να ξεπεραστούν οι βιολογικοί και περιβαλλοντικοί φραγμοί που αντιμετωπίζουν τα ανοιχτά συστήματα. Πρόκειται για πιο σύνθετα τεχνολογικά συστήματα σε σχέση με τις τεχνητές λίμνες, αλλά υπόσχονται την παραγωγή βιομάζας μεγαλύτερης πυκνότητας. Επίσης, παρουσιάζουν περιβαλλοντικά οφέλη όπως η μείωση των εισροών συγκεκριμένων φυσικών πηγών (Catie Ryan, 2009).

3.4.1 Χαρακτηριστικά του συστήματος

Οι κλειστοί φωτοβιοαντιδραστήρες είναι εσώκλειστα δοχεία καλλιέργειας που έχουν σχεδιαστεί να αξιοποιούν το απαραίτητο για τη φωτοσύνθεση ηλιακό φως, με σκοπό την ελεγχόμενη παραγωγή βιομάζας. Προκειμένου να συνδυασθεί η κατανομή του φωτός με τη μεγιστοποίηση της πυκνότητας της καλλιέργειας και του ολικού περιεχομένου σε έλαια, έχουν προταθεί διάφορα σχέδια κλειστών φωτοβιοαντιδραστήρων. Γενικά ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, στους εσωτερικούς και στους εξωτερικούς. Οι εσωτερικοί φωτοβιοαντιδραστήρες απαιτούν τεχνητό φωτισμό. Οι εξωτερικοί αξιοποιούν το φως της ημέρας ενώ κάποιες φορές απαιτούν και τεχνητό φως. Οι κλειστοί φωτο-βιοαντιδραστήρες παρουσιάζουν υψηλότερη ογκομετρική παραγωγικότητα σε σχέση με τις ανοιχτές λίμνες. Τα πιο αποδοτικά συστήματα PBR μεγάλης κλίμακας είναι εκείνα που φιλοξενούν μεγάλο όγκο, καταλαμβάνουν μικρό χώρο, έχουν υψηλή παραγωγή βιομάζας ενώ για τα εξωτερικά συστήματα είναι εκείνα που έχουν διάφανες και μεγάλες επιφάνειες φωτισμού (Catie Ryan, 2009).

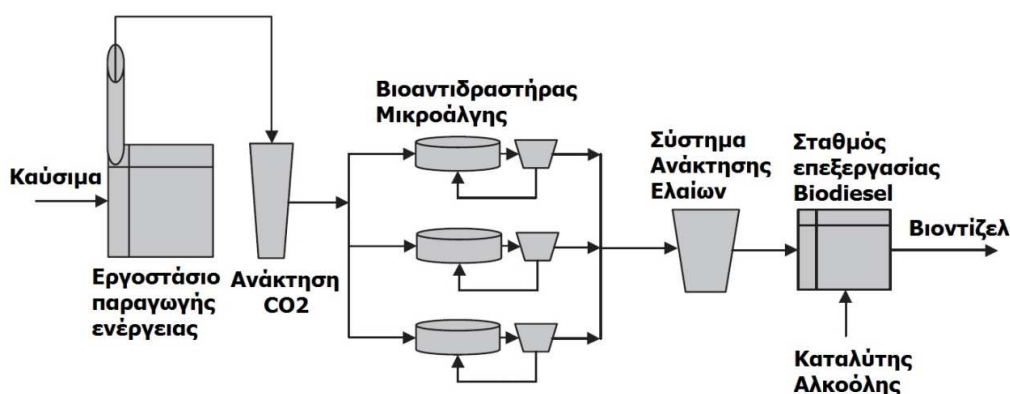
Γενικά οι κλειστοί φωτοβιοαντιδραστήρες διακρίνονται σε εσωτερικούς/εξωτερικούς με περίβλημα πολυαιθυλενίου ή με θήκες που επιπλέουν στο νερό, σε εξωτερικούς σωληνοειδείς και επίπεδης πλάκας που διατίθενται σε διάφορες παραλλαγές (σχήμα 3.4), σε εσωτερικές στήλες ή αρθρωτά συστήματα δεξαμενών (σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4: Ημιδιαφανείς φωτοβιοαντιδραστήρες που τροφοδοτούνται με αέρα εμπλουτισμένο σε CO₂. *Προέλευση:* Muñoz and Guieysse, 2006 μετά από προσαρμογή.

Τα συνεχούς λειτουργίας και υβριδικά συστήματα κλειστών φωτοβιοαντιδραστήρων, τα οποία είναι παραλλαγές γραμμικών και ενός βήματος διαδικασιών καλλιέργειας, έχουν συζητηθεί κατά καιρούς αλλά αντιμετωπίζουν βιολογικούς και οικονομικούς φραγμούς για παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Κάθε σύστημα PBR παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, ωστόσο σε σχέση με τις ανοιχτές λίμνες έχουν καλύτερο έλεγχο θερμοκρασίας, pH και έντασης φωτός ενώ παράγουν μεγαλύτερης πυκνότητας βιομάζα καταλαμβάνοντας λιγότερο χώρο (Catie Ryan, 2009).

Επιπλέον, τα συστήματα των φωτοαντιδραστήρων μπορούν να συνδεθούν με σταθμούς παραγωγής ενέργειας λιγνίτη αποτελώντας έτσι φίλτρα για τον καθαρισμό των εξαγόμενων από την λειτουργία του σταθμού ρύπων (σχήμα 3.5) (Pulz, O. 2001).



Σχήμα 3.5: Βιοαντιδραστήρας μικροαλγών σε συνδυασμό με σταθμό παραγωγής ενέργειας από λιγνίτη για την δέσμευση CO₂ και την παραγωγή βιοκαυσίμων.
Προέλευση: Caye Drapcho, 2008 μετά από προσαρμογή.

Άλλα είδη βιοαντιδραστήρων έχουν βγει στο εμπόριο για την παραγωγή λιπιδίων από μικροάλγη ή ακόμα και από μύκητες, με σκοπό την παραγωγή υψηλής ποιότητας προϊόντων που διατίθενται στην αγορά τροφίμων και των συμπληρωμάτων διατροφής (Cohen, 2005).

Σε έρευνα που έχει γίνει (Chisti, Y. 2007) διαπιστώθηκε ότι τα κλειστά συστήματα βιοαντιδραστήρων που παράγουν 100.000 kg βιομάζας μικροαλγών αξιοποιώντας 183.333 kg διοξειδίου του άνθρακα ετησίως, μπορούν να παράγουν περισσότερα έλαια καταλαμβάνοντας μικρότερες περιοχές από αυτές που καταλάμβαναν οι αντίστοιχες εγκαταστάσεις ανοιχτών τεχνητών λιμνών. Αυτό συνέβαινε κυρίως λόγω της υψηλότερης ογκομετρικής παραγωγικότητας (1.5 kg/m³/day σε σχέση με 0.12 kg/m³/day) και της αποδοτικότερης χρήσης του διοξειδίου του άνθρακα καθώς στις ανοιχτές τεχνητές λίμνες υπάρχουν αρκετές απώλειες από τις ανοιχτές επιφάνειες.

3.4.1.1 Λειτουργικά Χαρακτηριστικά

Οι μέγιστοι ρυθμοί παραγωγής οξυγόνου (κατά τη μέγιστη ηλιοφάνεια) σε ένα κλασικό κλειστό βιοαντιδραστήρα είναι 10 g O₂ m⁻³ min⁻¹. Επίπεδα οξυγόνου υψηλότερα από τις τιμές κορεσμού του αέρα έχουν ως αποτέλεσμα την αναστολή της φωτοσύνθεσης των μικροαλγών, όπως συμβαίνει αντίστοιχα και με τις ανοιχτες τεχνητές λίμνες (Molina Grima et al., 2001). Εκτός αυτού πρέπει να σημειωθεί ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου σε συνδυασμό με έντονο φωτισμό μπορεί να επιφέρουν φωτο-οξειδωση και καταστροφή των μικροαλγών. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν είναι δυνατή η αφαίρεση του πλεονάζοντος διαλυμένου οξυγόνου μέσα στις σωληνώσεις του αντιδραστήρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να τίθεται

περιορισμός στο μήκος ενός σωλήνα πριν κριθεί απαραίτητη η αφαίρεση του οξυγόνου. Η καλλιέργεια των μικροαλγών θα πρέπει κατά περιόδους να υφίσταται εξαέρωση μέσω ειδικών σημείων της όλης διαδικασίας

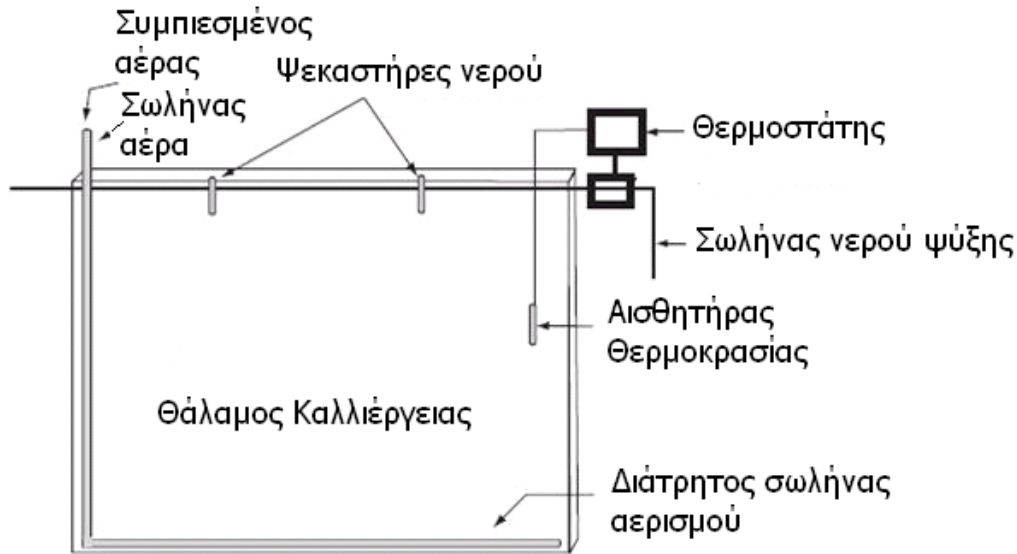
Κατά την διάρκεια της ημέρας οι φωτοβιοαντιδραστήρες απαιτούν ψύξη του υγρού εντός του οποίου αναπτύσσονται τα μικροάλγη. Επιπροσθέτως απαιτείται ρύθμιση της θερμοκρασίας κατά τις βραδινές ώρες, όπου λαμβάνει χώρα η διαδικασία της αναπνοής, και συγκεκριμένα απαιτείται μείωση της θερμοκρασίας ώστε να μειωθούν οι απώλειες της βιομάζας. Οι κλειστοί βιοαντιδραστήρες οι οποίοι βρίσκονται στην ύπαιθρο, κατά την διάρκεια της νύχτας μπορούν να διατηρήσουν χαμηλότερες θερμοκρασίες χωρίς να απαιτείται η ρύθμιση αυτής με τεχνητά μέσα πέραν απλών εναλλακτών θερμότητας. Συνήθως οι εναλλάκτες θερμότητας βρίσκονται στον κύλινδρο της απαέρωσης. Εναλλακτικά μπορούν να τοποθετηθούν στους βρόχους των σωληνώσεων. Ένας άλλος τρόπος ψύξης του κλειστού βιοαντιδραστήρα που έχει αποδειχθεί ότι εμφανίζει ικανοποιητικά αποτελέσματα, ειδικά σε ξηρά κλίματα, είναι ο ψεκασμός των σωληνώσεων με νερό (Tredici, 1999).

Τα συστήματα των κλειστών φωτοβιοαντιδραστήρων είναι σχεδιασμένα να υποστηρίζουν την καλλιέργεια ενός συγκεκριμένου είδους μικροαλγών κάθε φορά. Ένα από τα μειονεκτήματα των βιοαντιδραστήρων είναι η πιθανότητα να δημιουργηθούν εντός των σωληνώσεων λεπτά στρώματα από μικροάλγη που προσκολλώνται στα τοιχώματα αυτών εμποδίζοντας έτσι το φως να περάσει εντός των σωληνών (Chisti, 2007).

3.4.2 Είδη φωτοβιοαντιδραστήρων

3.4.2.1 Φωτο-Βιοαντιδραστήρες Επίπεδης Πλάκας

Οι φωτο-βιοαντιδραστήρες επίπεδης πλάκας παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της μεγάλης φωτιζόμενης επιφάνειας που διαθέτουν. Κατασκευάζονται συνήθως από διαφανή υλικά με σκοπό τη μέγιστη αξιοποίηση της ενέργειας του ηλιακού φωτός. Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου είναι χαμηλότερη από εκείνη που επιτυγχάνεται στους οριζόντιους σωληνοειδείς φωτοβιοαντιδραστήρες. Από έρευνες που έχουν διεξαχθεί (Hu et al., 1996,; Richmond, 2000) έχει προκύψει ότι οι φωτο-βιοαντιδραστήρες επίπεδης πλάκας παρουσιάζουν υψηλή απόδοση ως προς τη φωτοσύνθεση και για το λόγο αυτό είναι κατάλληλοι για την καλλιέργεια μικροαλγών (C.Y Ugwu et al., 2008)

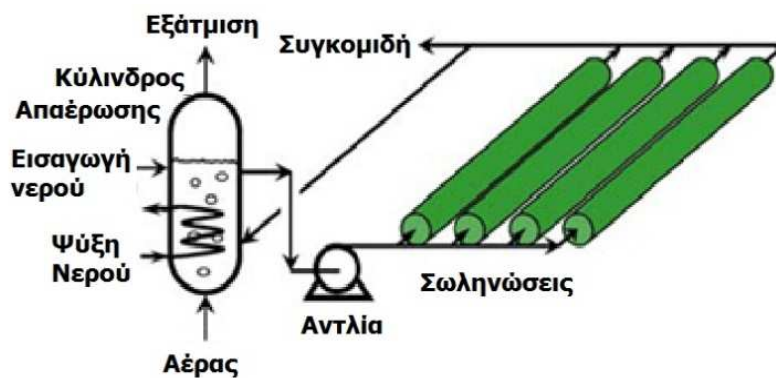


Σχήμα 3.6: Φωτοβιοαντιδραστήρας επίπεδης πλάκας. *Προέλευση:* C.U. Ugwu et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

3.4.2.2 Σωληνοειδείς Φωτοβιοαντιδραστήρες

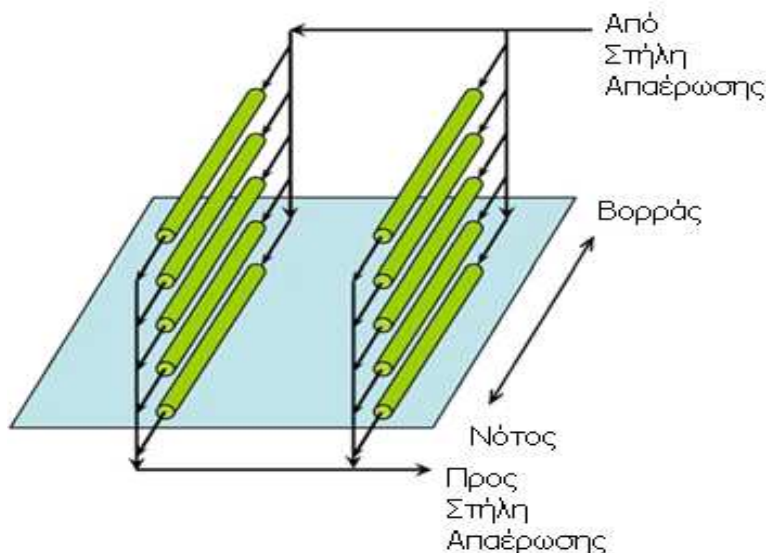
Ανάμεσα στα προτεινόμενα είδη φωτοβιοαντιδραστήρων, οι σωληνοειδείς είναι οι καταλληλότεροι για υπαίθρια καλλιέργεια βιομάζας. Κατασκευάζονται συνήθως από γυάλινους ή πλαστικούς σωλήνες και η ανακύκλωση της βιομάζας γίνεται είτε μέσω αντλίας είτε μέσω εμφύσησης αέρα. Το σχήμα τους μπορεί να είναι οριζόντιας σερπατίνας (Chaumont et al., 1998; Molina et al., 2001;), σχεδόν οριζόντιοι (Tredici and Chini Zittelli 1998) κάθετοι (Pirt et al., 1983), κωνικοί (Watanabe and Saiki 1997) κεκλιμένοι (Lee and Low, 1991; Ugwu et al., 2002).

Εκτίθενται είτε στο φυσικό φως του ήλιου με προσανατολισμό από τα βόρεια προς τα νότια, είτε με τεχνητό φωτισμό, ο οποίος όμως είναι λιγότερο αποδοτικός καθώς απαιτείται κατανάλωση ενέργειας. Ωστόσο, από έρευνες που έχουν διεξαχθεί προκύπτει ότι μέσω του τεχνητού φωτισμού παράγεται προϊόν κατάλληλο για βιοκαύσιμα υψηλότερης ποιότητας (Christi, Y. 2007, C.Y Ugwu et al., 2008).



Σχήμα 3.7: Σωληνοειδής φωτό-βιοαντιδραστήρες με κατεύθυνση παράλληλη προς το έδαφος. Προέλευση: Y. Chisti, 2007 μετά από προσαρμογή.

Οι σωλήνες στους οποίους συλλέγεται το ηλιακό φως για την φωτοσύνθεση των μικροαλγών έχουν διάμετρο 0.1m. Μέσω ειδικής αντλίας που λειτουργεί με αέρα πραγματοποιείται η μεταφορά της βιομάζας μέσω των υάλινων σωλήνων του βιοαντιδραστήρα από μια δεξαμενή που χρησιμοποιείται για την απαέρωση του πλεονάζοντος οξυγόνου που παράχθηκε κατά την φωτοσύνθεση των μικροαλγών. Πολλές φορές για τη μεγιστοποίηση της παραγόμενης βιομάζας οι σωληνώσεις τοποθετούνται παράλληλα προς το έδαφος σαν φράχτες που το διατρέχουν (C.Y Ugwu et al., 2008).



Σχήμα 3.8: Φωτοβιοαντιδραστήρες μορφής φράχτη. Προέλευση:Y. Chisti, 2007 μετά από προσαρμογή

Πολλές φορές η βάση στην οποία εδράζεται ο βιοαντιδραστήρας είναι βαμμένη σε άσπρο χρώμα ή έχει καλυφθεί με φύλλα λευκού πλαστικού με σκοπό την αύξηση της αντανάκλασης του ηλιακού φωτός και κατά συνέπεια την αύξηση του

φωτός που απορροφάται από τα μικροάλλα εντός των σωλήνων. Σε κάποια είδη φωτοβιοαντιδραστήρων οι σωληνώσεις είναι φτιαγμένες από ελαστικό πλαστικό και έχουν τοποθετηθεί υπό την μορφή πηνίου.



**Εικόνα 3.2: Φωτό-βιοαντιδραστήρας υπό την μορφή πηνίου χωρητικότητας 1000 λίτρων (Murdoch University, Australia)
Πηγή: T. J. Lundquist, 2007**

Πηνία διατήρησης χαμηλής θερμοκρασίας είναι τοποθετημένα εντός της δεξαμενής απαέρωσης για την ρύθμιση της θερμοκρασίας. Εκτός από τον τυπικό σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα έχουν προταθεί και άλλοι διαφορετικοί τρόποι διάταξης των γυάλινων σωληνώσεων όπως είναι για παράδειγμα το ελικοειδές σχήμα αλλά ακόμα και η χρήση οπτικών ινών, ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση του φωτός (Pulz, O. 2001).

Γενικά διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια αλλά έχουν το μειονέκτημα της μικρής μεταφοράς μάζας. Η μεταφορά μάζας (συσσώρευση οξυγόνου) αποτελεί πρόβλημα κυρίως κατά την κατασκευή αντιδραστήρων μεγαλύτερης κλίμακας. Συγκεκριμένα, σε αυτούς παρατηρούνται πολύ υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου (Torzillo et al. 1986; Richmond et al., 1993; Molina et al., 2001).

Επίσης η φωτοαναστολή είναι σύνηθες φαινόμενο στους εξωτερικούς σωληνοειδείς αντιδραστήρες (Vorshak and Torzillo, 2004). Κατά την αύξηση κλίμακας των αντιδραστήρων, όπου αυξάνεται η διάμετρος των σωλήνων, μειώνεται η αναλογία της εκτιθέμενης επιφάνειας ως προς τον όγκο. Από την άλλη το μήκος των σωλήνων πρέπει να διατηρηθεί όσο το δυνατόν πιο μικρό κατά την αύξηση κλίμακας. Στην περίπτωση αυτή τα κύτταρα που βρίσκονται στο χαμηλότερο τμήμα των σωλήνων δεν λαμβάνουν αρκετή ποσότητα φωτός εκτός και αν υπάρχει κάποιος μηχανισμός ανάδευσης. Μια τυπική γραμμή σωληνώσεως βιοαντιδραστήρα δεν

ξεπερνά σε μήκος τα 80 m, αλλά το ακριβές μήκος εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι η συγκέντρωση της βιομάζας, η ένταση του φωτός, ο ρυθμός της ροής, αλλά και η συγκέντρωση του οξυγόνου στην είσοδο της σωλήνωσης.

Ακόμη οι μακριοί σωληνοειδείς αντιδραστήρες χαρακτηρίζονται από διαβάθμιση οξυγόνου και CO₂ κατά μήκος αυτών. Καθώς το περιεχόμενο των σωληνώσεων μετακινείται, το pH αυξάνεται λόγω της κατανάλωσης του διοξειδίου του άνθρακα (Camacho Rubio et al., 1999). Αυτό σημαίνει ότι σε διάφορα σημεία κατά μήκος των σωληνώσεων θα πρέπει να γίνεται εκ νέου εισαγωγή CO₂, έτσι ώστε να αποφευχθεί η μεγάλη μείωση του. Η αύξηση του pH κατά μήκος μπορεί να οδηγήσει στην επανανθράκωση των καλλιιεργειών με αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους της παραγωγής της καλλιιεργείας.

Επιπλέον ο έλεγχος της θερμοκρασίας στους περισσότερους σωληνοειδείς αντιδραστήρες είναι δύσκολος. Παρότι μπορεί να γίνει εγκατάσταση κάποιου θερμοστάτη, η διαδικασία εφαρμογής του είναι δύσκολη και εξαιρετικά ακριβή. Ένα ακόμη πρόβλημα αποτελεί και η προσκόλληση της βιομάζας στις επιφάνειες των σωλήνων.

Η καθίζηση της βιομάζας εμποδίζεται μέσω της διατήρησης υψηλής ροής εντός των σωληνώσεων. Η ροή αυτή ρυθμίζεται είτε από μηχανικές αντλίες είτε από αεροσυμπιεστές (C.Y Ugwu et al., 2008).

Η χρήση μηχανικών αντλιών μπορεί να προκαλέσει ζημιά στην παραγόμενη βιομάζα (Chisti, 1999a; García Camacho et al., 2001, 2007; Sánchez Mirón et al., 2003; Mazzuca Sobczuk et al., 2006) αλλά είναι αρκετά πιο εύκολη στον σχεδιασμό. Οι αεροσυμπιεστές από την άλλη είναι λιγότερο ευέλικτοι ως προς την χρήση σε σχέση με τις μηχανικές αντλίες και απαιτούν την παροχή αέρα για να λειτουργήσουν αλλά δεν δημιουργούν προβλήματα στην παραγωγή της βιομάζας.

Εδώ πρέπει να σημειωθεί πως οι σωληνώσεις των φωτό-βιοαντιδραστήρων πρέπει να καθαρίζονται περιοδικά. Αυτό πραγματοποιείται μέσω της χρήσης αυτοματοποιημένων διαδικασιών αφαιρώντας τα μικροάλλα, εισάγοντας ειδικά καθαριστικά και αντλώντας στην συνέχεια πάλι τα μικροάλλα εντός των σωληνώσεων.

3.4.2.3 Φωτοβιοαντιδραστήρες Κάθετης Στήλης

Για την καλλιιεργεία μικροαλγών έχουν μελετηθεί διάφορα σχέδια και κλίμακες αντιδραστήρων κάθετης στήλης (Choi et al., 2003; Vega-Estrada et al., 2005; Garcia-Malea Lopez et al., 2006; Kaewpintong et al., 2007). Οι αντιδραστήρες αυτοί είναι συμπαγείς, χαμηλού κόστους και εύκολοι στη λειτουργία τους (Sanchez Miron et al., 2002).

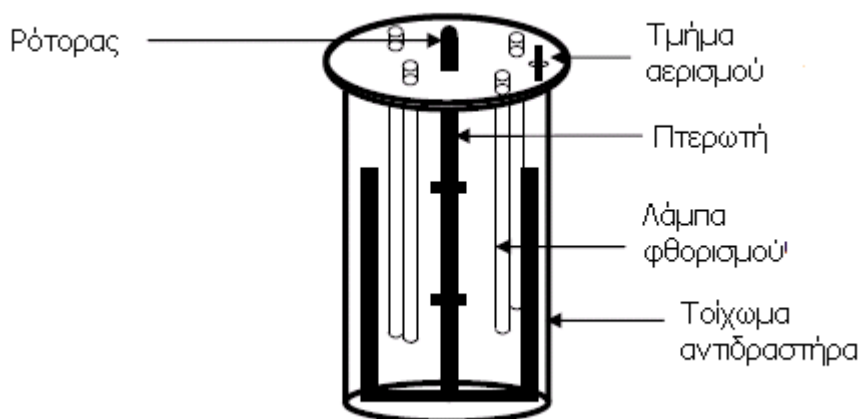


Εικόνα 3.3: Αντιδραστήρες Κάθετης Στήλης. Προέλευση: T. J. Lundquist, 2007 μετά από προσαρμογή.

Επιπλέον είναι πολλά υποσχόμενοι για εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Έχει διαπιστωθεί ότι οι αντιδραστήρες στήλης φυσαλίδας και οι αντιδραστήρες με εμφύσηση αέρα (πάνω από 0.19m διάμετρο) επιτυγχάνουν τελική συγκέντρωση βιομάζας και ειδικό ρυθμό ανάπτυξης σε τιμές συγκρίσιμες με εκείνες που επιτυγχάνονται από τους σωληνοειδείς (Sanchez Miron et al., 2002). Κάποιοι αντιδραστήρες στήλης φυσαλίδας εξοπλίζονται είτε με κεκλιμένους σωλήνες είτε με ξεχωριστούς κυλίνδρους. Στην πρώτη περίπτωση η ανάμιξη γίνεται από τις υψηλότερες προς τις χαμηλότερες ζώνες του αντιδραστήρα, μέσω των τοιχωμάτων των σωληνώσεων (C.Y Ugwu et al., 2008).

3.4.2.4 Εσωτερικά Φωτιζόμενοι Φωτοβιοαντιδραστήρες

Κάποιοι φωτοβιοαντιδραστήρες φωτίζονται εσωτερικά με λάμπες φθορισμού. Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζεται ένας τέτοιος αντιδραστήρας.



Σχήμα 3.9: Εσωτερικά Φωτιζόμενος Φωτοβιοαντιδραστήρας. Προέλευση: C.U.Ugwu et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

Οι αντιδραστήρες αυτοί είναι εξοπλισμένοι με φτερωτές για την έντονη ανάδευση της καλλιέργειας των αλγών. Ο αέρας και το διοξείδιο του άνθρακα τροφοδοτούνται μέσω συστήματος ψεκασμού. Το συγκεκριμένο είδος αντιδραστήρων μπορεί να τροποποιηθεί ώστε να αξιοποιεί τόσο την ηλιακή ενέργεια όσο και την ενέργεια από τεχνητή πηγή φωτός (Ogbonna et al., 1999). Στην περίπτωση αυτή, η τεχνητή πηγή ανάβει όταν η ένταση του ηλιακού φωτός μειωθεί κάτω από μία συγκεκριμένη τιμή (κατά τη διάρκεια συννεφιάς ή της νύχτας). Υπάρχουν επίσης αναφορές για τη χρήση οπτικών ινών για τη συλλογή και διανομή του ηλιακού φωτός σε κυλινδρικούς φωτοβιοαντιδραστήρες (Mori, 1985; Matsunaga et al., 1991). Το κυριότερο πλεονέκτημα των αντιδραστήρων αυτών είναι ότι μπορούν να αποστειρωθούν με θερμότητα υπό πίεση ελαχιστοποιώντας έτσι τα μολυσματικά είδη (C.Y Ugwu et al., 2008).

3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τα κλειστά συστήματα

3.5.1 Ηλιακό φως

Η αποτελεσματική αξιοποίηση του ηλιακού φωτός για την φωτοσύνθεση των μικροαλγών είναι ένα από τα βασικά εμπόδια για την χρήση των κλειστών βιοαντιδραστήρων σε μεγάλη κλίμακα και οι προσπάθειες για την ανεύρεση λύσης επικεντρώνονται στον αποτελεσματικό σχεδιασμό του συστήματος των σωληνώσεων, έτσι ώστε να πραγματοποιείται αποτελεσματικότερη χρήση του ηλιακού φωτός. Για παράδειγμα τα σωληνοειδή συστήματα κλειστών βιοαντιδραστήρων έχουν αποτελεσματικότερη απορρόφηση του ηλιακού φωτός από ότι οι βιοαντιδραστήρες επίπεδης πλάκας. Αυτό έχει να κάνει κυρίως με την μεγαλύτερη επιφάνεια του συστήματος (Muñoz R. and Guieysse B., 2006, Catie Ryan, 2009)).

Σε ορισμένα συστήματα γίνεται ταυτόχρονη χρήση φυσικού ηλιακού φωτός αλλά και τεχνητού φωτός. Οι τεχνητές πηγές φωτός (π.χ. λάμπες φθορισμού) μπορούν να παρέχουν φωτισμό είτε εκτός του βιοαντιδραστήρα είτε εντός αυτού μέσω ειδικών ράβδων που παράγουν φως και είναι τοποθετημένες εντός των δεξαμενών του συστήματος (Catie Ryan, 2009).

3.5.2 Νερό

Όπως συμβαίνει στις ανοιχτές τεχνητές λίμνες έτσι και στους κλειστούς βιοαντιδραστήρες καλλιέργειας μικροαλγών, ως πρώτη ύλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε νερό πλούσιο σε θρεπτικά στοιχεία αζώτου και φωσφόρου (ευτροφικά νερά) είτε νερό το οποίο προέρχεται από κάποια δεξαμενή λυμάτων. Παρότι η μόλυνση των μικροαλγών δεν είναι κάτι που μπορεί να συμβεί εύκολα λόγω της φύσης του κλειστού συστήματος, ωστόσο θα πρέπει να σημειωθεί πως η χρήση νερού το οποίο

δεν έχει αποστειρωθεί μπορεί να είναι επικίνδυνη καθώς μπορεί να περιέχει ιούς ή μικροοργανισμούς που θα μπορούσαν να βλάψουν τα μικροάλλα (Catie Ryan, 2009).

Ακόμη σε αντίθεση με τα συστήματα ανοιχτών τεχνητών λιμνών, οι κλειστοί βιοαντιδραστήρες μπορούν να σχεδιασθούν έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η εναλλαγή της θερμότητας με το περιβάλλον και κατ' επέκταση να ρυθμίζεται ευκολότερα η θερμοκρασία του συστήματος καθώς επίσης να ελαχιστοποιείται η εξάτμιση του νερού. Αυτή η ικανότητα των κλειστών συστημάτων μεταφράζεται σε καλλιέργεια μεγαλύτερης διάρκειας καθώς η παραγωγή της βιομάζας δεν επηρεάζεται εύκολα από εξωτερικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες (Catie Ryan, 2009).

3.5.3 Θρεπτικά στοιχεία και CO₂

Στις περιπτώσεις που ο φώσφορος και το άζωτο δεν παρέχονται στο σύστημα του κλειστού βιοαντιδραστήρα μέσω του νερού, τότε πρέπει να παρέχονται υπό την μορφή φωσφορικών οξέων και αζωτούχας αμμωνίας. Αυτό μάλιστα θα πρέπει να γίνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα για να εξασφαλιστεί η βέλτιστη παραγωγικότητα βιομάζας από το σύστημα. Στους βιοαντιδραστήρες λόγω του σχεδιασμού τους η αξιοποίηση ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα δεν είναι δυνατή. Αντίθετα, το διοξείδιο του άνθρακα θα πρέπει να παρέχεται με τεχνητά μέσα (διάλυμα ανόργανου άνθρακα) έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η ανάπτυξη των μικροαλγών. Η αποτελεσματική εισαγωγή και μίξη του CO₂ καθώς και όλων των υπόλοιπων θρεπτικών στοιχείων είναι καίριας σημασίας για την σταθερότητα του συστήματος (Catie Ryan, 2009).

3.6 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις συστημάτων κλειστών βιο-αντιδραστήρων

3.6.1 Νερό

Όπως συμβαίνει και με τις ανοιχτές τεχνητές λίμνες έτσι και στην περίπτωση των κλειστών βιο-αντιδραστήρων η χρήση του νερού έχει να κάνει καθαρά με την τοποθεσία της εγκατάστασης, τους τοπικούς περιορισμούς λόγω κάποιας συγκεκριμένης νομοθεσίας αλλά και την διαθεσιμότητα αυτού. Αξίζει να σημειωθεί ότι ανάλογα με το σχεδιασμό του βιο-αντιδραστήρα μπορεί να είναι ευκολότερη η χρήση ακάθαρτων νερών από εγκαταστάσεις λυμάτων (Catie Ryan, 2009).

3.6.2 Έδαφος

Σε αντίθεση με τις ανοιχτές τεχνητές λίμνες, στους κλειστούς βιοαντιδραστήρες η καλλιέργεια των μικροαλγών είναι ανεξάρτητη από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η χρήση συγκεκριμένων εδαφών εξαρτάται από την εγγύτητα τους σε πηγές νερού ή σε εγκαταστάσεις βιολογικών καθαρισμών. Οι βιο-αντιδραστήρες οι οποίοι δεν στεγάζονται εντός κάποιου θερμοκηπίου ή άλλης τεχνητής κατασκευής και βρίσκονται στην ύπαιθρο μπορούν να καλύψουν μεγαλύτερες εκτάσεις γης λόγω της ανάγκης αξιοποίησης του ηλιακού φωτός (Catie Ryan, 2009).

Ο σχεδιασμός κάποιων συγκεκριμένων ειδών βιοαντιδραστήρων μπορεί να αξιοποιεί καλύτερα τον φυσικό φωτισμό, όπως συμβαίνει για παράδειγμα με τις κάθετου προσανατολισμού σωληνώσεις πολυαιθυλενίου. Άλλοι βιοαντιδραστήρες είναι σχεδιασμένοι να τοποθετούνται στις οροφές διαφόρων κτιρίων ή σε εκτάσεις όπου υπάρχουν και άλλες εγκαταστάσεις όπως οι ηλιακοί συλλέκτες, οι ανεμογεννήτριες κλπ, αξιοποιώντας καλύτερα την διατιθέμενη γη (Catie Ryan, 2009).

3.6.3 Βιοποικιλότητα

Αν και η καλλιέργεια μικροαλγών σε κλειστούς βιοαντιδραστήρες δεν αποτελεί άμεση απειλή για την ποιότητα του εδάφους και της βιοποικιλότητας, ωστόσο θα μπορούσαν να υπάρξουν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα εάν τα λύματα που μπορεί να χρησιμοποιούνται στην διαδικασία απελευθερώνονταν στο περιβάλλον. Επίσης το είδος των μικροαλγών το οποίο καλλιεργείται στον βιοαντιδραστήρα μπορεί να βλάψει τους μικροοργανισμούς που κατοικούν στο εκάστοτε φυσικό περιβάλλον, αν αυτό αφηθεί ελεύθερο στο οικοσύστημα με αποτέλεσμα να εμφανιστούν φαινόμενα ευτροφισμού αλλά και μόλυνσης των εδαφών. Αν και τέτοιες περιπτώσεις είναι σπάνιες, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη στον σχεδιασμό και τη λειτουργία των κλειστών βιοαντιδραστήρων και να

ληφθούν τα αντίστοιχα μέτρα ασφαλείας (Catie Ryan, 2009).

3.6.4 Αέρας

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για την λειτουργία των βιοαντιδραστήρων απαιτείται η τροφοδοσία των μικροαλγών με διοξείδιο του άνθρακα. Για το λόγο αυτό τοποθετούνται κοντά σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας (ειδικά με λιγνίτη), έτσι ώστε να φιλτράρεται το παραγόμενο καυσαέριο. Επιπλέον, η αύξηση της απαιτούμενης ενέργειας για την λειτουργία του βιοαντιδραστήρα μπορεί να αυξήσει αντίστοιχα τον κύκλο ζωής των εκπομπών του άνθρακα ανάλογα με τα ποσά του άνθρακα και τον τύπο της ενέργειας που χρησιμοποιείται (Catie Ryan, 2009).

3.6.5 Ενέργεια

Στην περίπτωση που κάποιος βιοαντιδραστήρας δεν έχει πρόσβαση σε φυσικό φωτισμό και είναι τοποθετημένος σε εσωτερικές εγκαταστάσεις, τότε απαιτείται επιπλέον κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή τεχνητού φωτισμού με αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα ειδικότερα σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας.

Σε αντίθεση με τις ανοιχτές τεχνητές λίμνες, οι κλειστοί βιοαντιδραστήρες είναι στενά συνδεδεμένοι με την παροχή ενέργειας. Η αποτελεσματική διανομή του φωτός συχνά απαιτεί την ύπαρξη μεγάλων επιφανειών και βελτιωμένης διάχυσης του φωτός μέσω μιας πιο πυκνής καλλιέργειας. Οι μεγαλύτερες επιφάνειες απαιτούν περισσότερα υλικά για την κατασκευή του εκάστοτε βιοαντιδραστήρα αλλά και μεγαλύτερη έκταση γης. Η επίτευξη μεγαλύτερης πυκνότητας απαιτεί μεγαλύτερες τιμές υδραυλικού χρόνου παραμονής (HRT) για την αποκομιδή της βιομάζας. Όσο πιο πυκνή είναι η ανάπτυξη των μικροαλγών τόσο πιο δύσκολη είναι η διείσδυση του φωτός. Κατ' επέκταση η χρήση του νερού, ο φωτισμός, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και τα υλικά κατασκευής πρέπει πάντα να αξιολογούνται έναντι στα απαιτούμενα ποσά ενέργειας που μπορεί να χρειαστούν (Catie Ryan, 2009).

3.7 Αξιολόγηση και Εφαρμογές των Συστημάτων Καλλιέργειας

Οι λίμνες επεξεργασίας αποβλήτων (λίμνες οξείδωσης) δεν είναι κατάλληλες για την παραγωγή μικροαλγών. Οι μη προβλέψιμες συνθήκες καλλιέργειας μειώνουν την παραγωγικότητα και καθιστούν τη συγκομιδή δύσκολη και δαπανηρή λόγω των κροκιδωτικών που απαιτούνται. Τα χημικά αυτά παρεμποδίζουν την μετατροπή της βιομάζας σε βιοκαύσιμα. Μόνο οι λίμνες ελισσόμενου στίβου με μηχανική ανάδευση, γνωστές και ως υψηλού αερισμού, είναι κατάλληλες για την παραγωγή βιομάζας αλγών σε μεγάλη κλίμακα και με χαμηλό κόστος με σκοπό είτε την παραγωγή βιοκαυσίμων, είτε την επεξεργασία αποβλήτων είτε άλλων εφαρμογών. Οι κυκλικές λίμνες (εικόνα 3.4) που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του είδους *Chlorella* στην Ιαπωνία και την Άπω Ανατολή δεν διαστασιοποιούνται πάνω από 1000m² καθιστώντας τις μη πρακτικές για παραγωγή μεγάλης κλίμακας (T. J. Lundquist et al, 2010).



Εικόνα 3.4: Κυκλικές λίμνες 500 m² για την παραγωγή του είδους *Chlorella* (Ιαπωνία) Προέλευση: T. J. Lundquist, 2007 μετά από προσαρμογή.

Οι λίμνες υψηλού αερισμού που χρησιμοποιούνται για την εμπορική παραγωγή αλγών λειτουργούν με βάθος υγρού μεταξύ 20 και 40cm, είναι εξοπλισμένες με τροχούς ανάδευσης και καταλαμβάνουν περίπου 5ha. Η παραγωγικότητα αυτών των λιμνών είναι σχεδόν μία τάξη μεγαλύτερη από εκείνη των λιμνών χωρίς ανάμειξη, όταν χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία αποβλήτων ή στην παραγωγή του είδους *Dunaliella*. Ο κύριος παράγοντας του ενδιαφέροντος κατά τη λειτουργία είναι η ανάμειξη. Η ταχύτητα ροής του καναλιού είναι 15-30 cm/s. Υψηλότερες ταχύτητες απαιτούν και περισσότερη ενέργεια ειδικά όταν πρόκειται για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Ένας ακόμη παράγοντας είναι το ισοζύγιο O₂ και CO₂ των λιμνών, το οποίο προϋποθέτει τη βελτιστοποίηση του βάρους, της ταχύτητας ανάμειξης, του pH/αλκαλικότητας, του μεγέθους της λίμνης και άλλων παραμέτρων (Weissman et al 1998).

Η κύρια εναλλακτική τεχνολογία των φωτοβιοαντιδραστήρων περιλαμβάνει δοχεία διαφόρων σχημάτων τα οποία έχουν διαστασιολογηθεί σε μέγεθος 1 ha. Οι σωληνοειδείς αντιδραστήρες είναι η κύρια τεχνολογία για εμπορικές εφαρμογές τόσο σε σχήμα με μικρή διάμετρο περιβλήματος (περίπου 5cm) (εικόνα 3.5) όσο και μεγαλύτερης διαμέτρου (>10cm) τύπου θήκης (T. J. Lundquist et al, 2010).



Εικόνα 3.5: Παραγωγή του είδους *Haemotococcus pluvialis* σε σωληνοειδείς φωτοβιοαντιδραστήρες . Κάθε σωλήνας έχει μήκος 100m και διάμετρο 5 cm. (Algatel Co., Israel) Προέλευση: T. J. Lundquist, 2007 μετά από προσαρμογή.

Πολλά άλλα σχήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για πιλοτικής κλίμακας παραγωγή όπως οι επίπεδες πλάκας ή οι αντιδραστήρες με θόλο σε σχήμα ημισφαιρίου (εγκατάσταση στη Hawaii, εικόνα 3.6)



Εικόνα 3.6: Παραγωγή του είδους *Haemotococcus pluvialis* σε θολωτούς φωτοβιοαντιδραστήρες (Fuji Co. Hawaii) (θόλοι διαμέτρου 1m) Προέλευση: T. J. Lundquist, 2007 μετά από προσαρμογή.

Τυπικά κάθε μονάδα φωτοβιοαντιδραστήρα καταλαμβάνει 10-100m² .Έτσι η αντικατάσταση μιας λίμνης υψηλού αερισμού 4 ha θα απαιτούσε εκατοντάδες έως χιλιάδες τέτοια συστήματα. Επιπλέον, περιορίζονται σημαντικά λόγω της μικρής μεταφοράς μάζας. Ωστόσο, οι φωτοβιοαντιδραστήρες θα μπορούσαν να αποτελέσουν το αρχικό στάδιο της παραγωγής πριν τις ανοιχτές λίμνες, καταλαμβάνοντας μια μικρή περιοχή (0.1%) του συνολικού συστήματος παραγωγής βιοακαυσίμων. Περισσότερες βαθμίδες θα απαιτούνταν για την περίπτωση των κλειστών λιμνών, αν και η χρήση αυτών αποφεύγεται λόγω του υψηλού κόστους (T. J. Lundquist et al, 2010).

4. Διεργασίες Συγκομιδής μικροαλγών

4.1 Εισαγωγή

Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της βιομάζας από άλγη είναι η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης της. Ωστόσο, η δυνατότητα αυτή συναντά κάποιους περιορισμούς που σχετίζονται με τις τεχνολογίες συγκομιδής των μικροαλγών (Craggs, 1997, Roelman, 1997). Η υγρασία που περιέχουν τα μικροάλη ακόμα και όταν καλλιεργούνται σε κλειστούς βιοαντιδραστήρες, όπου η πυκνότητα των κυττάρων είναι μεγαλύτερη, ανέρχεται στο 99% της μάζας τους. Η συγκομιδή των μικροαλγών δεν είναι μια από τις ευκολότερες διεργασίες (Teixeira and Rosa, 2006). Αυτό οφείλεται στο μικρό τους μέγεθος, στα αρνητικά φορτία που συγκεντρώνονται στις επιφάνειες, αλλά και στο γεγονός ότι εμφανίζονται πυκνά και σταθερά στρώματα μικροαλγών στις επιφάνειες των μέσων προς επεξεργασία με αποτέλεσμα να δημιουργούνται προβλήματα (Henderson, 2008). Έτσι κρίνεται απαραίτητη η χρήση πηκτικών μέσων για την καθίζηση της βιομάζας προκειμένου αυτή να διαχωριστεί και να επεξεργασθεί (Molina Grima, 2003).

Οι τεχνικές που σχετίζονται με την συγκομιδή της βιομάζας διαχωρίζονται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται διαχωρισμός της βιομάζας των μικροαλγών από το μέσο στο οποίο καλλιεργήθηκε και επιτυγχάνεται μέσω ίζηματοποίησης και τεχνολογιών επίπλευσης. Το προϊόν του σταδίου αυτού είναι μια υδαρής φάση με ολικό περιεχόμενο στερεών 0.5-0.6%. Το δεύτερο στάδιο της συγκομιδής περιλαμβάνει συστήματα που προκαλούν πύκνωση της υδαρούς φάσης, επιτυγχάνοντας συνολική συγκέντρωση στερεών 10-20% μέσω τεχνικών φυγοκέντρωσης και ειδικών φιλτροπρεσσών. Ο βαθμός της πύκνωσης της βιομάζας εξαρτάται από την τελική χρήση του προϊόντος που θα παραχθεί. Για παράδειγμα η επεξεργασία της φάσης από πρώτο στάδιο δίνει προϊόν που είναι κατάλληλο για χρήση σε αναερόβια χώνευση, ενώ το προϊόν του δεύτερου σταδίου είναι καταλληλότερο για βιοκαύσιμα (Wiley, 2011).

4.2 Κροκίδωση

Τα κύτταρα των αλγών φέρουν αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες. Όταν το φορτίο τους εξουδετερωθεί τότε τα άλγη αγγλομερίζονται σε συστάδες κροκίδων. Οι κροκίδες αυτές στη συνέχεια διαχωρίζονται ταχύτατα από την καλλιέργεια. Η κροκίδωση μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους.

4.2.1 Χημική Κροκίδωση (Ανόργανα χημικά)

Τα άλγη μπορούν να κροκιδωθούν μέσω της προσθήκης ανόργανων χημικών όπως το θειικό αργίλιο, ο θειικός σίδηρος, ο χλωριούχος σίδηρος, και ο ασβέστης, τα οποία εξουδετερώνουν ή μειώνουν το αρνητικό φορτίο των κυττάρων προκαλώντας το σχηματισμό κροκίδων. Η απαίτηση υψηλών δόσεων αυτών των χημικών καθιστά τη διαδικασία πολύ ακριβή για την παραγωγή βιοκαυσίμων (Brennan L. Et al., 2010).

4.2.2 Χημική Κροκίδωση (Πολυηλεκτρολύτες)

Τα οργανικά πολυμερή χρησιμοποιούνται προκειμένου να αποτελέσουν το συνδετικό κρίκο μεταξύ των κυττάρων των μικραλγών προωθώντας το σχηματισμό σταθερότερων κροκίδων. Σε σχέση με τα ανόργανα κροκιδωτικά οι πολυηλεκτρολύτες απαιτούνται σε μικρότερες δόσεις και λόγω της χαμηλότερης τοξικότητάς τους αποτελούν πιο ελκυστική επιλογή. Το κόστος χρήσης των πολυηλεκτρολυτών εκτιμάται από 5-50\$ ανά τόνο (Brennan L. Et al., 2010).

4.2.3 Βιοκροκίδωση

Κάποια μικροάλγη συσσωματώνονται φυσικά αν αφαιθούν σε ηρεμία σε λίμνες καθίζησης για αρκετό χρόνο. Αυτό παρατηρείται σε περιβάλλον συγκεκριμένων προδιαγραφών όπως μειωμένου αζώτου, pH και διαλυμένου οξυγόνου (Brennan L. Et al., 2010).

4.2.4 Ηλεκτροκροκίδωση

Η ηλεκτροκροκίδωση είναι μία μέθοδος κροκίδωσης που βασίζεται στην κίνηση ηλεκτρικά φορτισμένων σωματιδίων σε ηλεκτρικό πεδίο στο οποίο τα συσσωματούμενα είδη παράγονται από την οξείδωση της ανόδου. Συγκεκριμένα, κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος το υλικό της ανόδου καταναλώνεται ελευθερώντας στο διάλυμα ιόντα μετάλλου. Τα ιόντα δρουν ως κροκιδωτικά ενώ στην κάθοδο παράγεται υδρογόνο. Τα κροκιδωτικά ιόντα ενώνονται με τα άλγη σχηματίζονται συσσωματώματα, τα οποία κατευθύνονται προς την επιφάνεια με τη βοήθεια των παραγόμενων από την κάθοδο φυσαλίδων. Η συγκεκριμένη μέθοδος λειτουργεί ανεξάρτητα από το μέγεθος ή τη μορφολογία των αλγών με απόδοση διαχωρισμού πάνω από 96% και με ενεργειακή κατανάλωση 0.3kWh/m³ (Brennan L. Et al., 2010).

4.3 Μέθοδος επίπλευσης διαλυμένου αέρα (Dissolved Air Flotation)

Μετά τη διαδικασία της κροκίδωσης, οι κροκίδες πρέπει να παραμείνουν σε ηρεμία πριν ανακτηθούν με άντληση από την επιφάνεια του υγρού ή πρέπει να απομακρυνθούν μέσω επίπλευσης διαλυμένου αέρα. Αυτό περιλαμβάνει τη συμπίεση κάποιας ποσότητας υγρού σε διαλυμένο πρόσθετο αέρα. Όταν το συμπιεσμένο υγρό αναμειχθεί με την υπόλοιπη καλλιέργεια που είναι σε ατμοσφαιρική πίεση, τότε ο αέρας εξέρχεται με τη μορφή φυσαλίδων που επιτίθεται στις κροκίδες παρασύροντάς τις προς την επιφάνεια (Al-Shamrani, 2002; Lundh, 2000).

Το στρώμα των μικροαλγών, το οποίο συγκεντρώνεται στην επιφάνεια αφαιρείται μέσω μεθόδων απομάκρυνσης. Ένα μέρος των σωματιδίων που έχουν συγκεντρωθεί κάτω από το συγκεκριμένο στρώμα κατευθύνεται ξανά στον φυσητήρα για συμπίεση (Chung, 2000). Κάποιοι ερευνητές παρατήρησαν ότι φυσαλίδες αερίου διαμέτρου μεταξύ 10-100 micro απαιτούνται ώστε να βελτιστοποιηθεί η αποδοτικότητα της επίπλευσης (Al-Shamrani, 2002). Μικρότερες φυσαλίδες απαιτούνται για αποτελεσματικότερο διαχωρισμό επειδή διαθέτουν μεγαλύτερη ταχύτητα ανύψωσης. Το μέγεθος των φυσαλίδων σχετίζεται με την πίεση του φυσητήρα και συνήθως απαιτούνται υψηλές πιέσεις. Μια ελάχιστη πίεση των 390 kPa απαιτείται έτσι ώστε ο φυσητήρας να παράξει φυσαλίδες του κατάλληλου μεγέθους για να γίνει ο διαχωρισμός.

Οι μονάδες της εν λόγω μεθόδου συνήθως είναι ακριβές στην λειτουργία τους λόγω των αναγκών ενέργειας του φυσητήρα στον οποίο και οφείλεται το 50% του κόστους λειτουργίας.

4.4 Διακοπτόμενη Επίπλευση Αέρα (Suspended Air Flotation)

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι παρόμοια με αυτή που αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.3, κυρίως στο ότι χρησιμοποιεί φυσαλίδες οι οποίες αναγκάζουν τα συσσωματώματα των μικροαλγών να ανέλθουν στην επιφάνεια. Η βασική διαφορά ανάμεσα στην μέθοδο επίπλευσης διαλυμένου αέρα και διακοπτόμενης επίπλευσης είναι ότι η δεύτερη παράγει μικροφυσαλίδες με επιφανειακές δραστικές ουσίες, χωρίς να υπάρχει η ανάγκη του συμπιεστή και του φυσητήρα. Ατίθεται η μέθοδος SAF αποτελείται από μια δεξαμενή ανάδευσης, μια αντλία ανακυκλοφορίας χαμηλής πίεσης και από τη συσκευή επίπλευσης. Μέσα στην δεξαμενή ανάδευσης γίνεται ο συνδυασμός των δραστικών ουσιών και του νερού έτσι ώστε να παραχθούν οι μικροφυσαλίδες (Wiley, 2009).

Το μίγμα του νερού με τις μικροφυσαλίδες στην συνέχεια διοχετεύεται στην συσκευή επίπλευσης. Οι μικροφυσαλίδες προσκολλούνται στα συσσωματώματα των μικροαλγών αναγκάζοντάς τα να ανέλθουν στην επιφάνεια όπου και συλλέγονται (Wiley, 2009). Ερευνητές διαπίστωσαν ότι η μέθοδος SAF εμφάνισε υψηλότερους ρυθμούς παραγωγής σε σχέση με την DAF ως προς την αφαίρεση των μικροαλγών

από το νερό. Η ιδιότητα αυτή αποδίδεται στην ταχύτερη ανάδυση των φυσαλίδων στο νερό του αντιδραστήρα και οφείλεται στην χαμηλή διεπιφανειακή τάση ανάμεσα στο υγρό και τις αέριες φυσαλίδες αλλά και στην ηλεκτροστατική έλξη ανάμεσα στα άλγη και τις ουσίες που χρησιμοποιούνται. Επίσης λόγω της απουσίας του συμπιεστή σε αυτή την μέθοδο οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι μικρότερες. Το μειονέκτημα της μεθόδου SAF είναι η χρήση των ειδικών χημικών που προκαλούν την δημιουργία των μικροφυσαλίδων τα οποία θεωρητικά αυξάνουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου της όλης διαδικασίας (εκτός των GHG που παράγονται για την τροφοδότηση της διαδικασίας με ενέργεια)

4.5 Πήξη και αιώρηση με ηλεκτρισμό

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι περισσότερο φιλική προς το περιβάλλον από ότι οι δυο προηγούμενες. Σε αυτή προκαλείται ηλεκτροχημική οξείδωση μέσω της χρήσης μεταλλικών ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα να αποσταθεροποιούνται οι αιωρούμενες στην επιφάνεια του υγρού συγκεντρώσεις αλγών (Chen, 2004; Jiang, 2002; Mollah, 2001, 2004; Rodriguez, 2007). Τα ηλεκτρόδια, τα οποία συνήθως αποτελούνται από αλουμίνιο ή σίδηρο, απελευθερώνουν φορτισμένα ιόντα στο διάλυμα. Τα ιόντα υδρολύονται σε πολυμερή σιδήρου και υδροξειδίου του αλουμινίου τα οποία μπορούν να δράσουν και ως πηκτικοί παράγοντες. Κατά την διάρκεια της συγκεκριμένης διαδικασίας παράγονται φυσαλίδες υδρογόνου και οξυγόνου στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα με αποτέλεσμα να φτάνει στην επιφάνεια το δείγμα της αλγών όπου και προσλαμβάνεται με ειδικές μεθόδους (Mollah, 2004).

Η μόνη λειτουργική παράμετρος που καθορίζει την λειτουργία της συγκεκριμένης διαδικασίας είναι η πυκνότητα του ρεύματος που χρησιμοποιείται καθώς μέσω αυτού καθορίζεται ο όγκος των φυσαλίδων που δημιουργούνται. Οι φυσαλίδες συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 17 και 40 μm τα οποία επαρκούν ώστε να υπάρξει αποτελεσματική επίπλευση του προς συλλογή υλικού. Η πυκνότητα των στοιχείων που παράγονται και καθορίζουν την αποκομιδή των αλγών μπορεί να ποσοτικοποιηθεί κάνοντας χρήση του νόμου του Faraday και είναι:

$$n(M) = \frac{It}{zF}$$

Όπου z είναι η κατάσταση οξείδωσης του ηλεκτροδίου, I είναι η πυκνότητα του ρεύματος μετρούμενη σε $A\ cm^{-2}$, t είναι ο χρόνος σε δευτερόλεπτα, M είναι το υλικό του ηλεκτροδίου, n είναι τα moles του διαλυτού μετάλλου και F είναι η σταθερά του Faraday (96 485 C/mol).

Λόγω του ότι η συγκεκριμένη μέθοδος παράγει η ίδια τα απαιτούμενα για τη λειτουργία της στοιχεία, εξοικονομούνται τα κόστη αγοράς, μεταφοράς, αποθήκευσης και χρήσης χημικών που απαιτούνται σε άλλες διαδικασίες (Abuzaid, 2002; Bukhari,

2008; Mollah, 2001). Το βασικό στοιχείο της μεθόδου είναι η χρήση ρεύματος. Η μέθοδος απαιτεί μικρή συντήρηση πέραν της αλλαγής των ηλεκτροδίων. Ο ηλεκτρισμός που απαιτείται μπορεί να παρασχεθεί από ανανεώσιμες πηγές με αποτέλεσμα να μειωθούν οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (Mollah, 2004; Rodriguez, 2007).

4.6 Συμπιεστές Belt Filter

Τα συστήματα της συγκεκριμένης μεθόδου αποτελούν δευτερεύοντα συστήματα αφύγρανσης. Χρησιμοποιούν την βαρύτητα και την μηχανική πίεση ώστε να απομακρύνουν το υγρό περιεχόμενο της βιομάζας (Wiley, 2011). Η υδαρής φάση των αλγών εισάγεται σε ειδικές μεταφορικές ταινίες οι οποίες έχουν πόρους μέσω των οποίων επιτυγχάνεται στράγγισμα μέσω βαρύτητας. Στην συνέχεια, η μεταφορική ταινία διέρχεται εντός σημείων όπου αντίστοιχες μεταφορικές ταινίες συμπύκνωσης μεταξύ τους πιέζοντας περαιτέρω την βιομάζα και απομακρύνοντας και άλλα υγρά. Τέτοιου είδους συστήματα είναι κατάλληλα κυρίως για μικροάλγη μεγάλου μεγέθους όπως : *Coelastrum proboscideum* και η *Spirulina platensis* (Metcalf & Eddy, 2003). Για μικρότερα είδη η μέθοδος δεν είναι και τόσο αποτελεσματική.

4.7 Φυγοκέντρωση

Η φυγοκέντρωση είναι ευρέως εφαρμοζόμενη βιομηχανικά διαδικασία όπου ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω της φυγόκεντρου δύναμης. Η ανάκτηση της βιομάζας των μικροαλγών με αυτή τη μέθοδο προτιμάται γενικά διότι μπορεί να αφαιρέσει αποτελεσματικά και γρήγορα άλγη στο μέγεθος βακτηρίων (Molina Grima, 2003). Η συμπύκνωση της βιομάζας που επιτυγχάνεται με τη φυγοκέντρωση είναι 10-22%. Μεγαλύτερη συμπύκνωση θα μπορούσε να επιτευχθεί με χρήση και άλλων μεθόδων συμπύκνωσης πριν τη φυγοκέντρωση, ειδικότερα για καλλιέργειες χαμηλής κυτταρικής πυκνότητας.

Παρότι τέτοια συστήματα είναι ιδιαίτερα αξιόπιστα και εμφανίζουν σημαντικά ποσοστά ανάκτησης της βιομάζας, μειονεκτούν στο ότι απαιτούνται σεβαστά ποσά ενέργειας (3,000 kWh/ton) ενώ χρειάζεται αρκετή συντήρηση (Schenk, 2008).

4.8 Καθίζηση

Η μέθοδος της καθίζησης είναι μια ανέξοδη διαδικασία, η οποία επιτρέπει τον διαχωρισμό των κροκιδωμένων αλγαλικών κυττάρων από το υγρό μέσο λόγω της επίδρασης φυσικών βαρυτικών δυνάμεων. Αυτή η διαδικασία παράγει μια υγρή ογκώδη λάσπη αλγών, λόγω της χαμηλής συμπύκνωσης των υλικών αλλά και των χαμηλών ταχυτήτων συγκέντρωσης. Οι δεξαμενές οι οποίες χρησιμοποιούνται για την διαδικασία της καθίζησης απαιτούν μεγάλους χρόνους παραμονής αλλά και

χαμηλές ροές με σκοπό να μην υπάρξει επαναιώρηση των στρωμάτων των μικροαλγών στην επιφάνεια του μέσου (French, 2000; Green, 1996; Teixeira and Rosa, 2006).

4.9 Διήθηση

Η διήθηση έχει ως στόχο τον διαχωρισμό των σωματιδίων μέσω φίλτρων συγκεκριμένης διαμέτρου. Κάποια σωματίδια διαπερνούν το φίλτρο ενώ άλλα συγκρατούνται ανάλογα με το μέγεθός τους. Η διήθηση μπορεί να διεξαχθεί υπό πίεση ή υπό κενό με ενεργειακές απαιτήσεις που κυμαίνονται $0.2-0.88 \text{ kWh/m}^3$ και $0.1-5.9 \text{ kWh/m}^3$ αντίστοιχα (Brennan L. Et al., 2010).

5. Διεργασίες Εξαγωγής Ελαίων

5.1 Διαδικασία Εξαγωγής Ελαίων

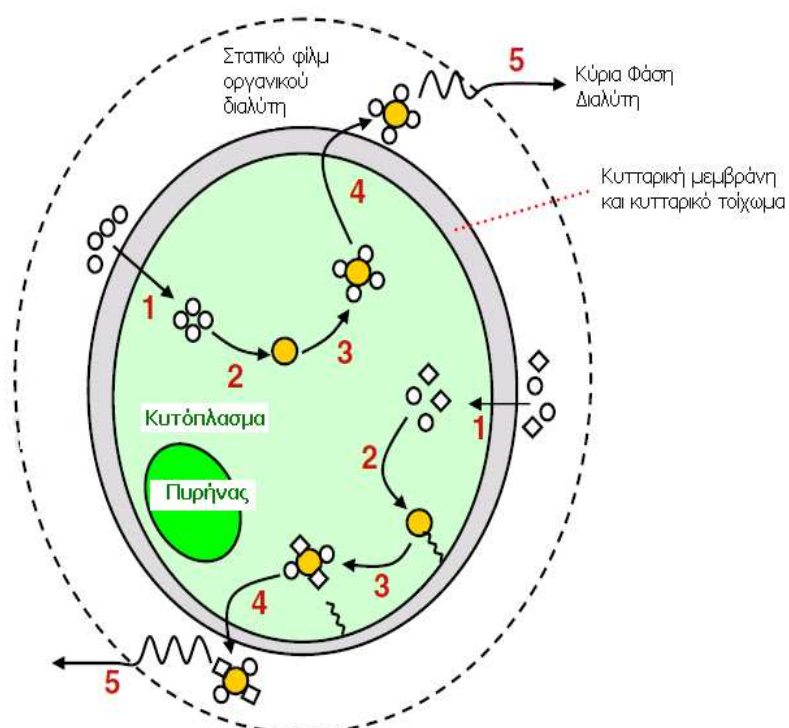
Ανάλογα με τη διαδικασία προεπεξεργασίας που έχει υποστεί η βιομάζα των αλγών, πριν υποβληθεί σε εξαγωγή ελαίων βρίσκεται σε μία από τις ακόλουθες φυσικές καταστάσεις: συμπυκνωμένη, συμπυκνωμένη κατόπιν διαταραχής ή σε μορφή ξηρής σκόνης. Κατά τη διαδικασία της εξαγωγής η βιομάζα εκτίθεται σε διαλύτη έκλυσης, ο οποίος προκαλεί την εξαγωγή των λιπιδίων από τις μήτρες των κυττάρων. Αμέσως μετά το διαχωρισμό των λιπιδίων από το υπόλειμμα της βιομάζας, το διαλύτη και το νερό, η μάζα τους μπορεί να μετρηθεί βαρυμετρικά. Ιδανικά μία τεχνολογία εξαγωγής λιπιδίων από μικροάλγη πρέπει να παρουσιάζει εκλεκτικότητα ως προς τα λιπίδια, ώστε να μην πραγματοποιείται ταυτόχρονη εξαγωγή ανταγωνιστικών ως προς αυτά παραγόντων όπως οι πρωτεΐνες και οι υδατάνθρακες. Για να επιτευχθεί μείωση του ρεύματος κλασματοποίησης-καθαρισμού, η τεχνολογία εξαγωγής ελαίων πρέπει επίσης να είναι εκλεκτική ως προς τις ακυλογλυκερόλες σε σχέση με άλλα κλάσματα λιπιδίων τα οποία δεν μετατρέπονται εύκολα σε βιοντήζελ όπως τα πολικά λιπίδια και τα μη-ακυλογλυκερούχα ουδέτερα λιπίδια (ελεύθερα λιπαρά οξέα, υδρογονάνθρακες, στερόλες, κετόνες, καροτένια και χλωροφύλες) (Medina et al., 1998). Επιπρόσθετα, η εφαρμοζόμενη τεχνολογία εξαγωγής πρέπει να είναι αποδοτική (σε όρους χρόνου και ενέργειας), μη δραστική με τα λιπίδια, σχετικά φθηνή (σε όρους κόστους κεφαλαίου και λειτουργικού κόστους) και ασφάλης (Kates, 1986b). Στη συνέχεια, θα αναλυθεί η χρήση οργανικού διαλύτη για την εξαγωγή των λιπιδίων που είναι η πιο συχνά εφαρμοζόμενη μέθοδος καθώς και η χρήση υπερκρίσιμου ρευστού (Halim R. et al., 2012).

5.2 Εξαγωγή με οργανικό διαλύτη

5.2.1 Βασικές Αρχές

Οι αρχές που διέπουν αυτή τη μέθοδο εξαγωγής ελαίων βασίζονται στο νόμο της Χημείας: « Τα όμοια διαλύουν όμοια». Λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των υδροφοβικών αλυσίδων των λιπαρών οξέων, τα ουδέτερα λιπίδια συνδέονται με ασθενείς δεσμούς van der Waals μεταξύ τους με αποτέλεσμα να σχηματίζονται σφαιρίδια στο κυττόπλασμα (Kates, 1986b; Medina et al., 1998). Ο μηχανισμός που έχει προταθεί για τη λειτουργία του διαλύτη παρουσιάζεται στο σχήμα 6 και χωρίζεται σε 5 βήματα. Ότα ένα κύτταρο αλγών εκτεθεί σε μη πολικό οργανικό διαλύτη, όπως το εξάνιο ή το χλωροφόρμιο, ο διαλύτης εισχωρεί μέσω της

κυτταρικής μεμβράνης στο κυττόπλασμα (βήμα 1) όπου αλληλεπιδρά με τα ουδέτερα λιπίδια μέσω δυνάμεων van der Waals (βήμα 2) προς σχηματισμό συμπλέγματος οργανικού διαλύτη-λιπιδίων (βήμα 3). Το σύμπλεγμα αυτό, λόγω της βαθμίδας συγκέντρωσης, διαχέεται μέσω της κυτταρικής μεμβράνης (βήμα 4) και το στατικό φιλμ του οργανικού διαλύτη περιβάλλει το κύτταρο (βήμα 5) μέσα στην κύρια συγκέντρωση αυτού. Σαν συνέπεια, τα ουδέτρα λιπίδια εξάγονται από το κύτταρο και παραμένουν αδιάλυτα στον μη πολικό οργανικό διαλύτη. Το στατικό φιλμ δημιουργείται λόγω της αλληλεπίδρασης του οργανικού διαλύτη και του κυτταρικού τοιχώματος. Το φιλμ αυτό περιβάλλει το κύτταρο και παραμένει αμετάβλητο από οποιοδήποτε ροή διαλύτη ή από διαταραχή (Halim R. et al., 2012).



Σχήμα 5.1: Σχηματικό διάγραμμα των μηχανισμών δράσης του οργανικού διαλύτη. *Προέλευση:* Sarmidi et al. μετά από προσαρμογή.

Ωστόσο, κάποια ουδέτερα λιπίδια εντοπίζονται ως συμπλέγματα με πολικά λιπίδια στο κυττόπλασμα. Το σύμπλεγμα αυτό είναι ισχυρά συνεδμεμένο μέσω δεσμών υδρογόνου με πρωτεΐνες της κυτταρικής μεμβράνης. Οι αλληλεπιδράσεις van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ του μη πολικού οργανικού διαλύτη και των ουδέτερων λιπιδίων του συμπλέγματος είναι ανίσχυρες να διαταράξουν αυτούς τους συνδυασμούς λιπιδίων-πρωτεϊνών της μεμβράνης. Από την άλλη, πολικοί οργανικοί διαλύτες (ισοπροπανόλη ή μεθανόλη) μπορούν να διαταράξουν τα συμπλέγματα αυτά, σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου με πολικά λιπίδια του συμπλέγματος. (Kates, 1986b; Medina et al., 1998). Ο μηχανισμός κατά τον οποίο μίγμα μη πολικού-

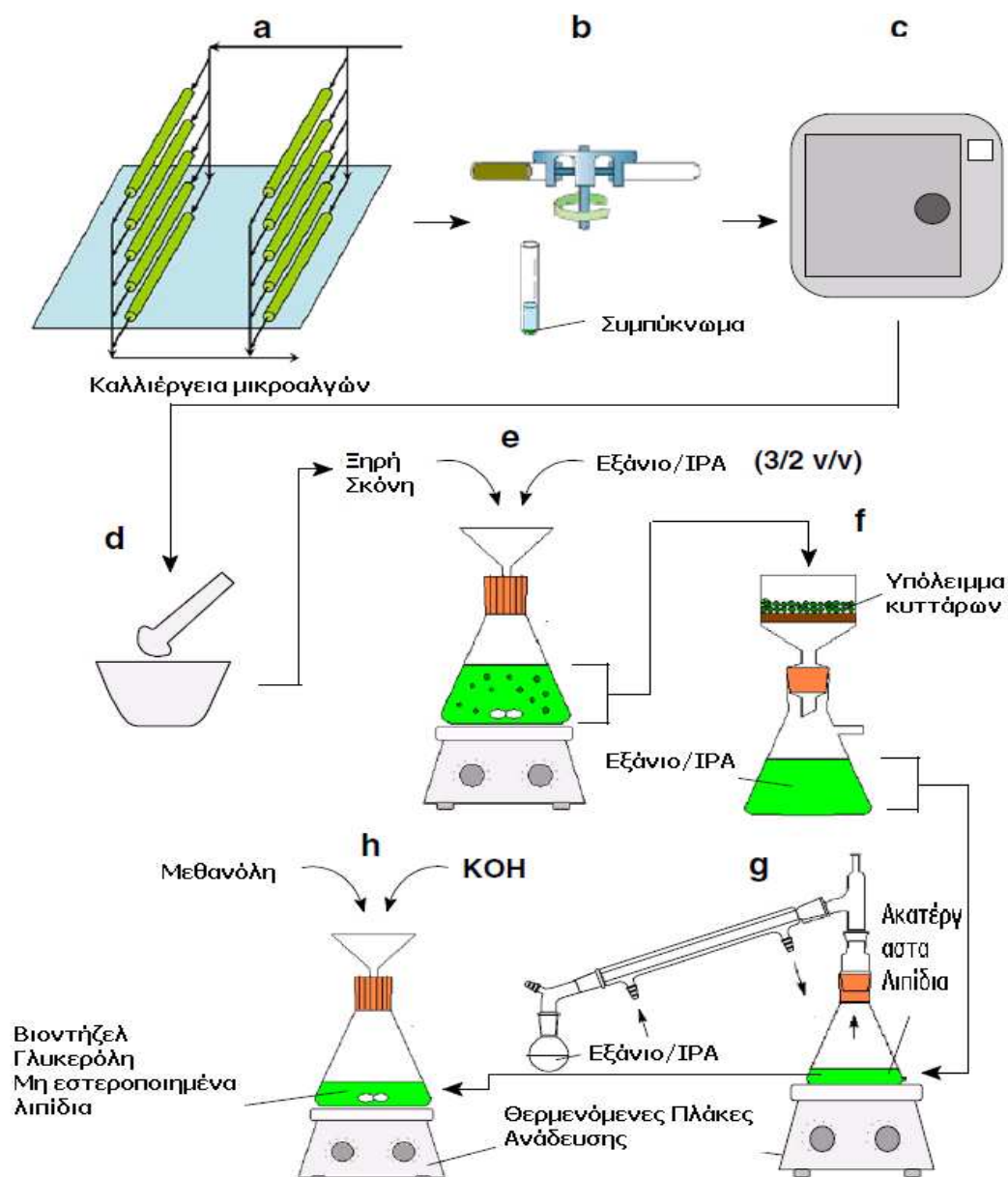
πολικού οργανικού διαλύτη χρησιμοποιείται για την εξαγωγή συμπλεγμάτων λιπιδίων που βρίσκονται στην μεμβράνη παρουσιάζεται στο χαμηλότερο τμήμα του σχήματος 5.1 και διαχωρίζεται επίσης σε πέντε βήματα. Το μίγμα διαλυτών διεισδύει μέσω της κυτταρικής μεμβράνης στο κυττόπλασμα (βήμα 1) όπου αλληλεπιδρά με σύμπλεγμα λιπιδίων (βήμα 2). Κατά την αλληλεπίδραση, ο μη πολικός οργανικός διαλύτης περιβάλλει το σύμπλεγμα των λιπιδίων και σχηματίζει δεσμούς van der Waals με τα ουδέτερα λιπίδια του συμπλέγματος, ενώ ο πολικός οργανικός διαλύτης περιβάλλει επίσης το σύμπλεγμα των λιπιδίων αλλά σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με τα πολικά λιπίδια αυτού. Οι δεσμοί υδρογόνου είναι αρκετά ισχυροί ώστε να μετακινήσουν τους σχηματισμούς λιπιδίων-πρωτεϊνών συνδέοντας τα λιπίδια στην κυτταρική μεμβράνη. Ένα σύμπλεγμα οργανικού διαλύτη-λιπιδίων δημιουργείται και διαχωρίζεται από την κυτταρική μεμβράνη (βήμα 3). Το σύμπλεγμα αυτό διαχέεται μέσω της κυτταρικής μεμβράνης (βήμα 4) και ένα στατικό φίλμ οργανικού διαλύτη περιβάλλει το κύτταρο (βήμα 5) μέσα στην κύρια μάζα του διαλύτη. Επομένως, η προσθήκη ενός πολικού οργανικού διαλύτη σε ένα μη πολικό διευκολύνει την εξαγωγή των συμπλεγμάτων των ουδέτερων λιπιδίων που εδράζονται στη μεμβράνη. Ωστόσο, η διαδικασία αναπόφευκτα οδηγεί στην ταυτόχρονη εξαγωγή και των πολικών λιπιδίων (Halim R. et al., 2012).

Στις περισσότερες εργαστηριακές εφαρμογές, η προσθήκη τόσο μη πολικού όσο και πολικού οργανικού διαλύτη γίνεται για την πληρέστερη εξαγωγή όλων των ουδέτερων λιπιδίων είτε με τη μορφή ελεύθερων σφαιριδίων είτε ως συμπλεγμάτων προσαρμοσμένων στη μεμβράνη. Σε προγενέστερη μελέτη, όπου διερευνήθηκε η εξαγωγή λιπιδίων από το είδος *Chlorococcum sp.* (Halim et al., 2011), παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη ισοπροπανόλης σαν συνδιαλύτη βελτίωσε τη συνολική απόδοση λιπιδίων ενός συστήματος καθαρού εξανίου περισσότερο από 300% (τελική συνολική απόδοση λιπιδίων συστήματος καθαρού εξανίου= 0.015 g λιπιδίων/ g ξηρής βιομάζας μικροαλγών, τελική συνολική απόδοση λιπιδίων συστήματος εξανίου/ισοπροπανόλης (3/2/v/v)=0.068 g λιπιδίων/ g ξηρής βιομάζας μικροαλγών) (Halim R. et al., 2012)..

Όταν χρησιμοποιείται μίγμα πολικού/μη πολικού οργανικού διαλύτη (όπως εξάνιο/ισοπροπανόλη ή χλωροφόρμιο/μεθανόλη) όλοι οι διαλύτες προστίθενται ταυτόχρονα στη βιομάζα στην απαιτούμενη ογκομετρική αναλογία. Καθώς τα υπολείμματα των κυττάρων απομακρύνονται με μέθοδο διαχωρισμού υγρού-στερεού (όπως η φίλτραση), ο διφασικός διαχωρισμός του αρχικά μονοφασικού οργανικού μίγματος προκαλείται με την απότομη ισοογκομετρική προσθήκη του μη πολικού οργανικού διαλύτη και του νερού. Κατά την ολοκλήρωση του διφασικού διαχωρισμού τα ουδέτερα και πολικά λιπίδια θα συνεχίσουν να αποτελούν μέρος της οργανικής φάσης (μίγμα μη πολικού οργανικού διαλύτη και πολικού οργανικού διαλύτη), ενώ η υδατική φάση (μίγμα νερού και πολικού οργανικού διαλύτη) θα περιέχει πρωτίστως ανταγωνιστικά των λιπιδίων μόρια (πρωτεΐνες και υδατάνθρακες) (Kates, 1986b; Medina et al., 1998). Επομένως μέσω του διφασικού διαχωρισμού επιτυγχάνεται όχι μόνο η απομάκρυνση του υπολείμματος του νερού αλλά και των

ανταγωνιστών των λιπιδίων από το μίγμα οργανικού διαλύτη-λιπιδίων. Η οργανική φάση μεταγγίζεται και υφίσταται εξάτμιση ώστε να παραληφθούν ανεπεξέργαστα και χωρίς υγρασία λιπίδια, τα οποία θα κλασματοποιηθούν και θα υποστούν μετεστεροποίηση.

Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για την παραγωγή βιοντήζελ από μικροάλγη με τη χρήση μίγματος οργανικού διαλύτη (Halim R. et al., 2012)..



Σχήμα 5.2: Σχηματικό διάγραμμα των βημάτων που ακολουθούνται εργαστηριακά για την εξαγωγή λιπιδίων από μικροάλγη με σκοπό την παραγωγή βιοντήζελ. a)Καλλιέργεια με φωτοβιοαντιδραστήρες, b)Απομάκρυνση νερού με φυγοκέντριση, c)Ξήρανση (προεπεξεργασία) σε φούρνο, d)Μείωση μεγέθους σωματιδίων, e)Εξαγωγή λιπιδίων με μίγμα εξανίου/ισοπροπανόλης, f)Απομάκρυνση των υπολειμμάτων των

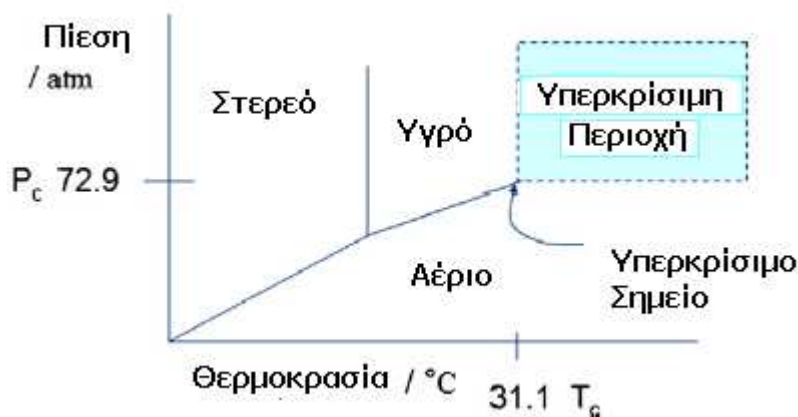
κυττάρων με φίλτραυση, γ)Απομάκρυνση του διαλύτη σε μονάδα απόσταξης, η)Μετεστεροποίηση με καταλύτη αλκάλειος.

5.3 Εξαγωγή με υπερκρίσιμο ρευστό

Πρόκειται για μία ανερχόμενη πράσινη τεχνολογία, η οποία ενδέχεται να αντικαταστήσει την παραδοσιακή μέθοδο με οργανικό διαλύτη.

5.3.1 Βασικές Αρχές

Όταν η θερμοκρασία και η πίεση ενός ρευστού αυξάνονται πάνω από τις κρίσιμες τιμές (T_c , P_c), τότε το ρευστό εισέρχεται στην υπερκρίσιμη περιοχή (σχήμα 10) (Pourmortzavani and Hajimirsadeghi 2007; Reverchon and de Marco, 2006; Taylor, 1996).



Σχήμα 5.3: Διάγραμμα φάσεων P-T για το διοξείδιο του άνθρακα.

Το υπερκρίσιμο ρευστό είναι κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης εξαγωγής για την ανάκτηση των λιπιδίων από τη βιομάζα των αλγών λόγω των ακόλουθων λόγων:

➤ Συντονισμένη ισχύς διαλύτη

Η ισχύς του διαλύτη υπερκρίσιμου ρευστού είναι συνάρτηση της πυκνότητας, η οποία μπορεί συνεχώς να προσαρμόζεται στις μεταβολές της θερμοκρασίας και της πίεσης εξαγωγής. Επομένως, η ισχύς αυτή μπορεί να ρυθμιστεί ώστε να αλληλεπιδρά πρωταρχικά με τα ουδέτερα λιπίδια (ακυλογλυκερόλες).

➤ Εϋνοική Μεταφορά Μάζας

Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1, το υπερκρίσιμο ρευστό παρουσιάζει φυσικές ιδιότητες ενδιάμεσες του υγρού και του αερίου (Taylor 1996). Αυτές οι

ιδιότητες επιτρέπουν την ταχύτατη διείσδυση του υγρού στις μήτρες των κυττάρων, με αποτέλεσμα την υψηλότερη απόδοση λιπιδίων σε μικρότερο χρόνο εξαγωγής.

Πίνακας 5.1: Φυσικές Ιδιότητες τυπικού ρευστού σε διάφορες φάσεις.

	Πυκνότητα (kg/m³)	Ιξώδες (μPa·s)	Συντελεστής Διάχυσης (mm²/s)
Αέριο	1	10	1-10
Υπερκρίσιμο ρευστό	100-1000	50-100	0.01-0.1
Υγρό	1000	500-1000	0.001

Προέλευση: Halim R. et al., 2012 μετά από προσαρμογή.

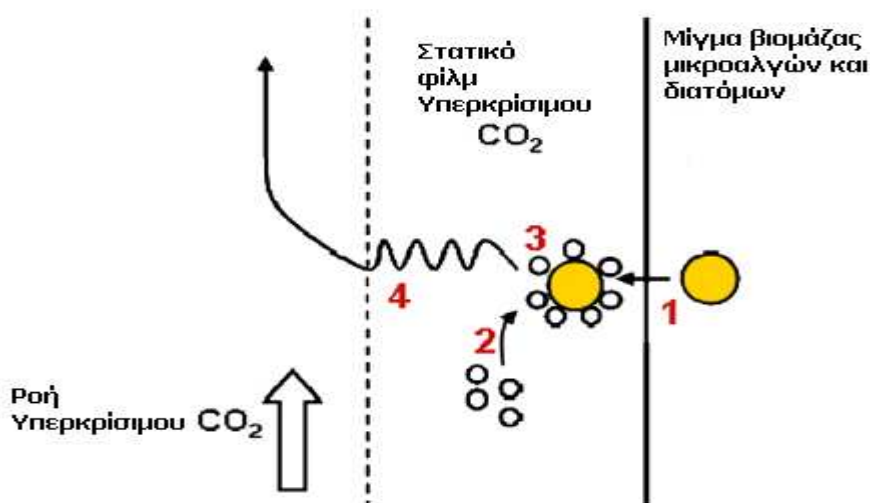
➤ **Παραγωγή ανεπεξέργαστων λιπιδίων που δεν περιέχουν διαλύτη**

Τα λιπίδια που αποκτούνται με εξαγωγή από υπερκρίσιμο ρευστό δεν περιέχουν διαλύτη. Κατά συνέπεια δεν απαιτείται ενέργεια για την απομάκρυνση αυτού σε επόμενο στάδιο επεξεργασίας (Halim R. et al., 2012).

Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα (SCCO₂) χρησιμοποιείται κυρίως στην πλειοψηφία των διαδικασιών εξαγωγής με υπερκρίσιμο ρευστό. Η τιμή της κρίσιμης πίεσής του (72.9 atm) επιτρέπει ελαφρώς τη μείωση του κόστους, ενώ η χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία (31.1°C) καθιστά επιτυχή την εξαγωγή των θερμικά ευαίσθητων κλασμάτων των λιπιδίων χωρίς την καταστροφή τους. Το SCCO₂ οδηγεί σε ασφαλή εξαγωγή λόγω της χαμηλής τοξικότητάς του, της χαμηλής ευφλεκτικότητάς του και της ιδιότητας του να μην αντιδρά (Macias-Sanchez et al., 2007; Taylor, 1996). Εάν τα κύτταρα των μικροαλγών πρόκειται να καλλιεργηθούν σε σταθμούς παραγωγής με άνθρακα, τότε το CO₂ που απαιτείται για την υπερκρίσιμη μετατροπή μπορεί να αποκτηθεί συμβατικά από τα παραγόμενα καυσαέρια (Halim R. et al., 2012).

Στο σχήμα 5.6 παρουσιάζεται μια μονάδα εξαγωγής με υπερκρίσιμο CO₂ εργαστηριακής κλίμακας για την ανάκτηση λιπιδίων από βιομάζα αλγών (Applied Separations 2007). Ένα μίγμα βιομάζας (συμπυκνωμένη ή σε σκόνη) και υλικών (διάτομα) σε συγκεκριμένη αναλογία τοποθετούνται σε δοχείο εξαγωγής, το οποίο είναι εξοπλισμένο με πηγή θερμότητας. Μία αντλία τροφοδοσίας μεταφέρει CO₂ από το σημείο παραγωγής του εντός του δοχείου εξαγωγής σε πίεση μεγαλύτερη από την

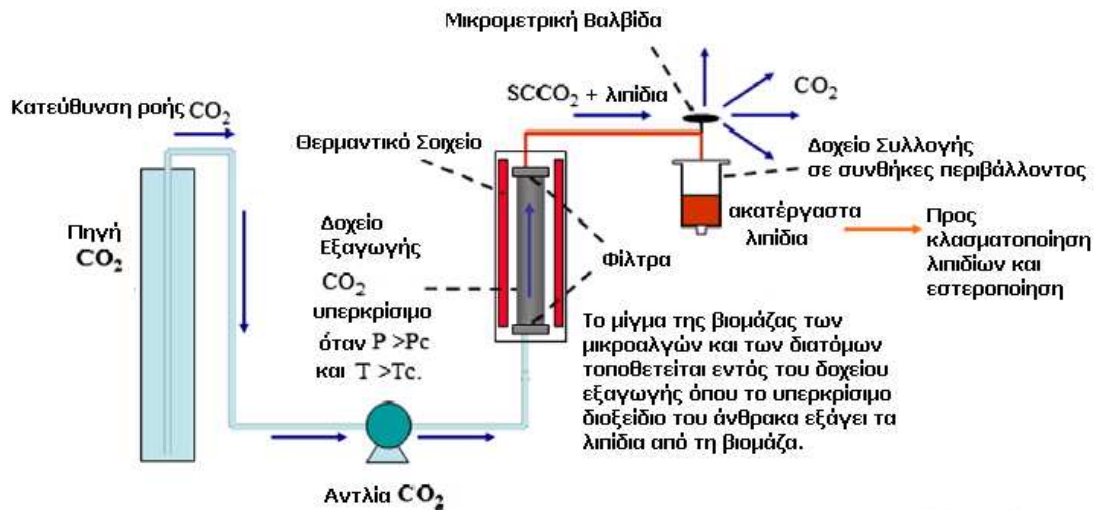
κρίσιμη. Μόλις θερμανθεί το δοχείο ($T > T_c$) το συμπιεσμένο διοξείδιο του άνθρακα μεταβαίνει στην υπερκρίσιμη περιοχή και πραγματοποιείται η εξαγωγή των λιπιδίων από τη βιομάζα (σχήμα 5.4).



Σχήμα 5.4: Σχηματικό διάγραμμα του μηχανισμού δράσης του υπερκρίσιμου ρευστού CO_2 . Προέλευση: T. J. Lundquist, 2007 μετά από προσαρμογή.

Κατά τη διάρκεια εξαγωγής των λιπιδίων, η βιομάζα των αλγών και τα διάτομα ενώνονται ισχυρά εντός του κυλινδρικού δοχείου εξαγωγής. Το υπερκρίσιμο CO_2 ταξιδεύει στην επιφάνεια των συσσωματωμάτων και τα λιπίδια εκροφώνονται από τη βιομάζα των αλγών. Αμέσως μετά τη διάλυση το SCCO_2 εμπεριέχει τα λιπίδια σε μορφή συμπλέγματος SCCO_2 -λιπίδια. Το σύμπλεγμα μετακινείται λόγω της βαθμίδας συγκέντρωσης, διαχέεται μέσω του στατικού φίλμ SCCO_2 και εισάγεται στην κύρια μάζα του SCCO_2 (Halim R. et al., 2012).

Στον πυθμένα καθώς και στην κορυφή του δοχείου χρησιμοποιούνται ειδικά υλικά για την συγκράτηση της βιομάζας και των διατόμων που μπορεί να παρασυρθούν από τη ροή του ρευστού. Τα υλικά αυτά λειτουργούν σαν φίλτρα για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων των αλγών. Στη συνέχεια, το μίγμα SCCO_2 -λιπιδίων, καθώς και κάποια ποσότητα νερού εγκαταλείπουν το δοχείο εξαγωγής και οδηγούνται στη δεξαμενή συλλογής, όπου χρησιμοποιείται μία μικρομετρική βαλβίδα για την αποσυμπίεση του εισερχόμενου ρευστού (σχήμα 5.6). Μετά την αποσυμπίεση το SCCO_2 μαζί με το υπολειμματικό νερό επιστρέφουν στην αέρια φάση και τα εξαγόμενα λιπίδια λαμβάνονται ως ίζημα στο δοχείο συλλογής. Έτσι τα λιπίδια αυτά είναι απαλλαγμένα από την παρουσία διαλύτη και δεν απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία τους. Επιπλέον, η αυτή η μέθοδος εξαγωγής μπορεί να λειτουργήσει είτε ως batch είτε ως συνεχούς λειτουργίας (Halim R. et al., 2012).



Σχήμα 5.6: Σχηματικό διάγραμμα εξαγωγής με υπερκρίσιμο CO₂ εργαστηριακής κλίμακας. Προέλευση: Halim R. et al., 2012 μετά από προσαρμογή.

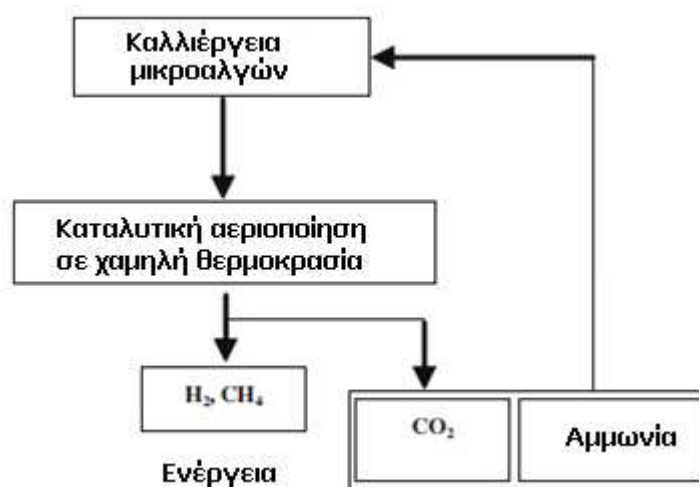
6. Διαδικασίες Παραγωγής Βιοκαυσίμων

6.1 Θερμοχημική Μετατροπή

Οι θερμοχημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται όταν από τη βιομάζα των αλγών παράγονται είτε έλαια είτε βιοαέριο. Οι διαθέσιμες τεχνολογίες αναλύονται ακολούθως.

6.1.1 Αεριοποίηση

Ως αεριοποίηση ονομάζεται η χημική διεργασία, μέσω της οποίας οι υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε αέριο σύνθεσης με μερική οξείδωση με οξυγόνο ή ατμό σε υψηλές θερμοκρασίες, περίπου 800-900°C. Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής ενός συστήματος παραγωγής καυσίμου μέσω καταλυτικής αεριοποίησης βιομάζας μικροαλγών σε χαμηλή θερμοκρασία (Sarmidi, 2009).

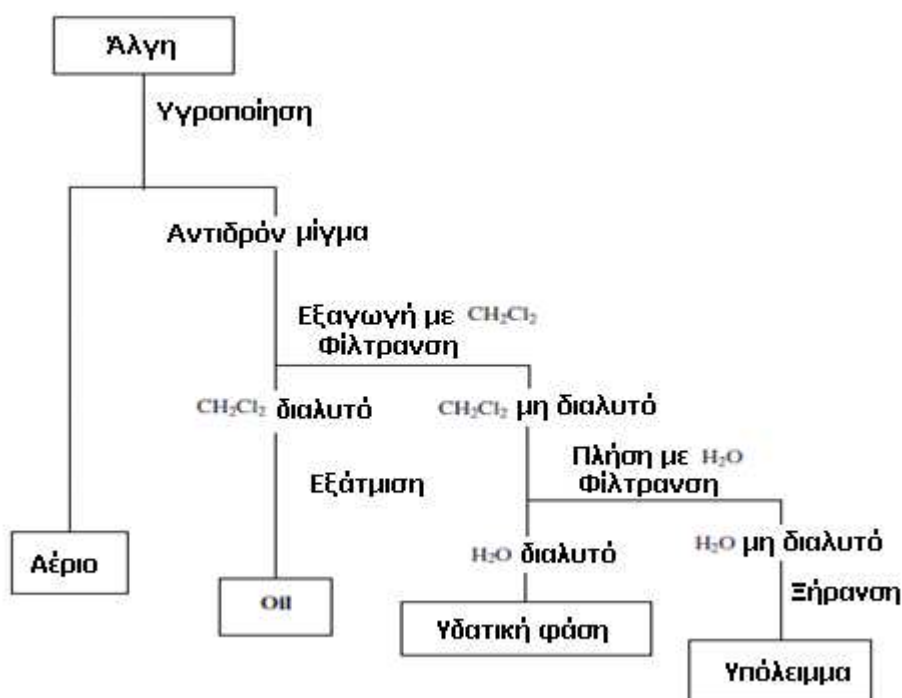


Σχήμα 6.1: Διάγραμμα ροής ενός συστήματος μικροαλγών για την παραγωγή καυσίμου μέσω αεριοποίησης. Προέλευση: Sarmidi, 2009 μετά από προσαρμογή.

Ένα σύστημα παραγωγής ενέργειας που επίσης έχει προταθεί είναι ο συνδυασμός της χρήσης μικροαλγών με ανακύκλωση αζώτου με χαμηλής θερμοκρασίας καταλυτική αεριοποίηση της βιομάζας. Ο Elliot έχει επίσης αναπτύξει τη μέθοδο της αεριοποίησης βιομάζας με υψηλό ποσοστό υγρασίας. Στην περίπτωση αυτή, η βιομάζα μετατρέπεται απευθείας σε αέριο καύσιμο πλούσιο σε μεθάνιο χωρίς ξήρανση. Επιπλέον, το άζωτο μετατρέπεται σε αμμωνία κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης (Sarmidi, 2009).

6.1.2 Υγροποίηση

Τα ιζήματα των κυττάρων των μικροαλγών διαχωρίζονται μέσω φυγοκέντρωσης και είναι πλούσια σε υγρασία. Το γεγονός αυτό τα καθιστά κατάλληλες πρώτες ύλες για τη διαδικασία της υγροποίησης. Η άμεση υδροθερμική υγροποίηση με υπερκρίσιμο νερό είναι μία τεχνολογία που εφαρμόζεται για την μετατροπή της υγρής βιομάζας σε υγρό καύσιμο. Τα στάδια διαχωρισμού παρουσιάζονται στο επόμενο σχήμα (Sarmidi, 2009).



Σχήμα 6.2: Σχεδιάγραμμα διαχωρισμού των προϊόντων της υγροποίησης. Προέλευση: Sarmidi, 2009 μετά από προσαρμογή.

Η υγροποίηση διεξάγεται σε υδατικό διάλυμα άλατος αλκάλων ή αλκαλικών γαιών στους 300°C και σε πίεση 10 MPa χωρίς μείωση αερίου όπως το υδρογόνο ή/και το μονοξείδιο του άνθρακα. Διεξάγεται σε αυτόκλειστο από ανοξείδωτο χάλυβα με μηχανική ανάδευση. Το αυτόκλειστο, αφού πληρωθεί με κύτταρα μικροαλγών, διοχετεύεται άζωτο για την απομάκρυνση του αέρα. Η αντίδραση ξεκινά με θέρμανση του αυτόκλειστου, ώστε να επιτευχθεί συγκεκριμένη θερμοκρασία και με αύξηση της πίεσης. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή για διάστημα 5-60 λεπτών.

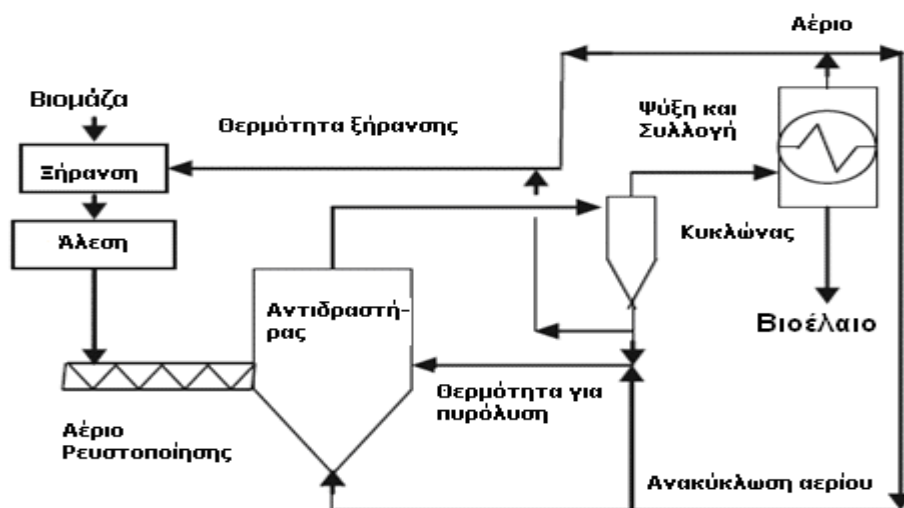
Στη συνέχεια γίνεται εκχύλιση με διχλωρομεθάνιο, ώστε να διαχωριστούν τα προϊόντα. Το εκχύλισμα διχλωρομεθανίου διηθείται προκειμένου να απμακρυνθεί

από το αντιδρών μείγμα. Το διήθημα που παραλαμβάνεται διηθείται εκ νέου και εξατμίζεται στους 30 °C σε χαμηλή πίεση, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός σκούρου καφέ χρώματος ιξώδους ελαίου. Η υδατική φάση που παραλήφθηκε από την πρώτη διήθηση πλένεται με νερό και διηθείται για την απομάκρυνση του αδιάλυτου κλάσματος διχλωρομεθανίου.

6.1.3 Πυρόλυση

Πυρόλυση είναι η μετατροπή της βιομάζας σε βιοκαύσιμο, με θέρμανση της βιομάζας στους 500 °C απουσία αέρα ή με θέρμανση παρουσία καταλύτη σε υψηλούς ρυθμούς (10^3 - 10^4 K/s) και σε μικρό χρόνο παραμονής αερίου ακολουθούμενη από ταχύτατη ψύξη. Σε προγενέστερες μελέτες είχε ακολουθηθεί η αργή μέθοδος πυρόλυσης, όπου ο ρυθμός θέρμανσης ήταν χαμηλός και ο χρόνος παραμονής μεγάλος. Η αύξηση του χρόνου παραμονής μπορεί να προκαλέσει εκ νέου διάσπαση των βασικών προϊόντων με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης και την αρνητική επίδραση της ποιότητας των βιοκαυσίμων. Επίσης, αυξάνεται η ενέργεια που απαιτείται για τη διεργασία. Λόγω αυτών, οι μέθοδοι ταχείας πυρόλυσης βιομάζας έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια (Sarmidi, 2009).

Το πλεονέκτημα της ταχείας πυρόλυσης είναι ότι μπορεί άμεσα να παραχθεί το έλαιο. Εάν χρησιμοποιηθεί η τεχνολογία της flash πυρόλυσης τότε η μετατροπή της βιομάζας σε βιοαργό μπορεί να φτάσει και το 80%. Η τεχνολογία της ρευστοποιημένης κλίνης ταχείας πυρόλυσης παρουσιάζεται στο σχήμα που ακολουθεί (Sarmidi, 2009).



Σχήμα 6.3: Διαδικασία Ταχείας Πυρόλυσης. Προέλευση: Sarmidi, 2009 μετά από προσαρμογή.

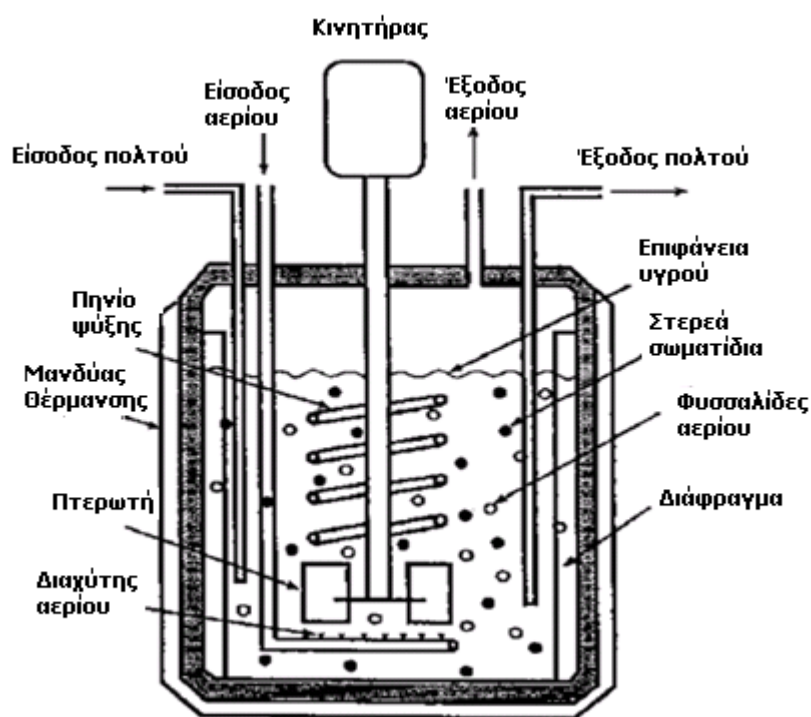
Επειδή τα μικροάλγη έχουν υψηλό ποσοστό υγρασίας η διαδικασία της ξήρανσης απαιτεί υψηλά ποσά ενέργειας. Τα μικροάλγη υποβάλλονται σε πυρόλυση στον αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης. Τα προϊόντα της αντίδρασης οδηγούνται στον κυκλώνα όπου διαχωρίζονται σε στερεό υπόλειμμα (char),

βιοκαύσιμο και αέριο. Το παραγόμενο αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη θέρμανση των πρώτων υλών ή για τη θέρμανση του αντιδραστήρα πυρόλυσης.

6.1.4 Υδρογόνωση

Η υδρογόνωση είναι μία αντίδραση, η οποία πραγματοποιείται παρουσία υδρογόνου με σκοπό τον κορεσμό οργανικών ενώσεων. Συγκεκριμένα, γίνεται προσθήκη ατόμων υδρογόνου στο διπλό δεσμό ενός μορίου παρουσία καταλύτη.

Η υδρογόνωση των αλγών διεξάγεται σε αυτόκλειστο υπό υψηλή θερμοκρασία και πίεση παρουσία καταλύτη και διαλύτη. Πρόκειται για διαδικασία κατά την οποία πρέπει να έρθουν σε επαφή οι εξής τρεις φάσεις: η αέρια (υδρογόνο και υδρογονάνθρακες), η υγρή φάση (μείγμα διαλύτη και υγρού προϊόντος) και η στερεή (άλγη και καταλύτης), ώστε να επιτευχθεί η μετατροπή των αλγών και να προαχθεί η μεταφορά ορμής, μάζας και θερμότητας (Sarmidi, 2009).



Σχήμα 6.4: Συσκευή που χρησιμοποιείται για την υδρογόνωση εντός αυτόκλειστου. Προέλευση: Sarmidi, 2009 μετά από προσαρμογή.

Ένας αντιδραστήρας ανάμιξης που χρησιμοποιείται για την επαφή των τριών φάσεων απεικονίζεται στο προηγούμενο σχήμα. Το αέριο αντιδρών διοχετεύεται δια μέσου του υγρού από έναν διαχυτήρα αερίου που βρίσκεται στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Τα στερεά αντιδρώντα αναμειγνύονται με τα υγρά δημιουργώντας ένα μίγμα λάσπης και τροφοδοτούν τον αντιδραστήρα. Το αέριο και το στερεό αρχικά διαλύονται στην υγρή φάση και διαχέονται με το υγρό προς την επιφάνεια του

καταλύτη. Σε αυτήν λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεταξύ αυτών των συστατικών (Sarmidi, 2009).

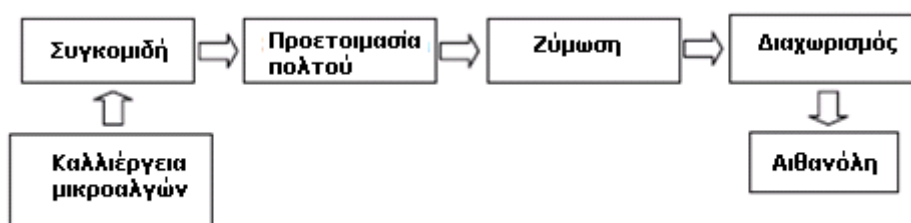
Τα υγρά προϊόντα, τα στερεά σωματίδια και τα μη αντιδρώντα υλικά αφαιρούνται διαρκώς ώστε να διατηρείται σταθερή η στάθμη του υγρού εντός του αντιδραστήρα και η σύνθεση της υγρής φάσης. Τα αέρια προϊόντα και τα μη αντιδρώντα αέρια συγκεντρώνονται στον χώρο πάνω από την επιφάνεια του υγρού και διοχετεύονται εκτός του αντιδραστήρα μέσω μίας σωλήνας αερίου (Sarmidi, 2009).

6.2 Βιοχημική Μετατροπή

Τα κύρια προϊόντα που μπορούν να παραχθούν μέσω βιοχημικών μεθόδων είναι η αιθανόλη και το βιοντήζελ. Αναλυτικά οι μέθοδοι παρουσιάζονται ακολούθως.

6.2.1 Ζύμωση

Η διαδικασία παραγωγής αιθανόλης από μικροάλγη παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.5. Αποτελείται από την καλλιέργεια των μικροαλγών, τη συγκομιδή των κυττάρων, την προετοιμασία του υδαρούς μίγματος, τη ζύμωση και τέλος το διαχωρισμό της αιθανόλης (Sarmidi, 2009).



Σχήμα 6.5: Διαδικασία ζύμωσης μικροαλγών. Προέλευση: Sarmidi, 2009 μετά από προσαρμογή.

Η ζύμωση χρησιμοποιείται βιομηχανικά σε μεγάλη κλίμακα για την παραγωγή αιθανόλης από καλαμοσάκχαρο και άμυλο. Η βιομάζα αναπτύσσεται και το άμυλο μετατρέπεται σε σακχαρόζη μέσω ενζύμων. Στη συνέχεια η σακχαρόζη μετατρέπεται σε αιθανόλη μέσω ζυμών. Η διαδικασία καθαρισμού της αιθανόλης μέσω απόσταξης είναι ένα ενεργειακά απαιτητικό βήμα (Sarmidi, 2009)..

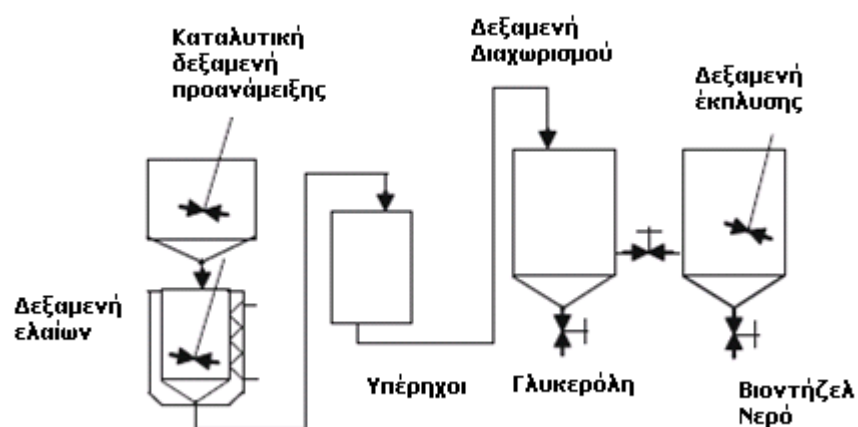
Η διαδικασία παραγωγής αιθανόλης από μικροάλγη μπορεί να διεξαχθεί σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία. Στο πρώτο στάδιο απελευθερώνεται το άμυλο από τα κύτταρα των μικροαλγών με τη βοήθεια μηχανικού εξοπλισμού ή μέσω ενζύμων. Όταν τα κύτταρα αρχίζουν να αποσυντίθενται προστίθεται στη βιομάζα η ζύμη *Saccharomyces cerevisiae*, ώστε να ξεκινήσει η ζύμωση. Το παραγόμενο

προϊόν είναι η αιθανόλη, η οποία αποστραγγίζεται από τη δεξαμενή και οδηγείται σε νέα ώστε να τροφοδοτήσει μία μονάδα απόσταξης.

Έχει επίσης μελετηθεί η παραγωγή αιθανόλης με ζύμωση σε συνθήκες απουσίας φωτός από το είδος πράσινων μικροαλγών *Chlorococcum littorale*. Υπό αναερόβιες, σκοτεινές συνθήκες το 27% του αμύλου καταναλώνεται εντός 24 ωρών στους 25°C. Η αποσύνθεση του κυτταρικού αμύλου επιταχύνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η αιθανόλη, το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο είναι τα προϊόντα της διαδικασίας. Η μέγιστη παραγωγή αιθανόλης που επιτεύχθηκε ήταν 450 l/mol/g-ξηρού βάρους στους 30 °C.

6.2.2 Μετεστεροποίηση

Μετεστεροποίηση είναι η διαδικασία ανταλλαγής μιας αλκοξομάδας ενός εστέρα με μια αλκοόλη. Η αντίδραση πραγματοποιείται παρουσία όξινου ή βασικού καταλύτη μέσω ομογενούς ή ετερογενούς κατάλυσης. Πρόκειται για μία αντίδραση λίπους ή ελαίου με μια αλκοόλη προς το σχηματισμό εστέρα και γλυκερόλης. Συγκεκριμένα η αλκοόλη αντιδρά με τα τριγλυκερίδια για το σχηματισμό αυτών των προϊόντων. Το αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι η παραγωγή βιοντήζελ (εστέρα). Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης η αλκοόλη θα πρέπει να βρίσκεται σε περίσσεια. Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται η διαδικασία παραγωγής του βιοντήζελ.



Σχήμα 6.6: Διαδικασία παραγωγής βιοντήζελ. Προέλευση: Sarmidi, 2009 μετά από προσαρμογή.

Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας από τα έλαια, η οποία επιτυγχάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας στους 120 °C για 5-10 λεπτά. Στη συνέχεια το σύστημα αφήνεται να ψυχθεί. Κατόπιν προστίθεται καταλύτης και υδροξείδιο του νατρίου, τα οποία αναδεύονται σε μια δεξαμενή με αποτέλεσμα την παραγωγή μεθοξειδίου του νατρίου. Σε επόμενο στάδιο, καθαρό έλαιο το οποίο έχει θερμανθεί στους 60 °C για 5 λεπτά, αναμιγνύεται με το μεθοξείδιο

του νατρίου και το μείγμα μεταφέρεται σε υπέρηχους ή σε συσκευή ανάμειξης. Εκεί, το διάλυμα αναδεύεται για 30 λεπτά. Στη συνέχεια το διάλυμα αφήνεται να ψυχθεί και ακολουθεί διαχωρισμός, ο οποίος διαρκεί 15-60 λεπτά. Ο μεθυλεστέρας θα επιπλεύσει στην επιφάνεια ενώ η γλυκερίνη που έχει μεγαλύτερη πυκνότητα θα συσσωρευθεί στον πυθμένα. Τέλος, το βιοντήζελ ξεπλένεται, ξηραίνεται και υποβάλλεται σε έλεγχο ποιότητας.

6.3 Αξιολόγηση των Μεθόδων

6.3.1 Αεριοποίηση

Το αποτέλεσμα της αεριοποίησης είναι η μετατροπή της βιομάζας σε αέριο κατάλληλο προς καύση: H_2 , CH_4 , CO_2 και αμμωνία. Το παραγόμενο προϊόν έχει χαμηλή ενεργειακή αξία 4–6 MJ/N m^3 και μπορεί είτε να καεί άμεσα είτε να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε μηχανές αερίου ή σε τουρμπίνες είτε να τροφοδοτήσει την παραγωγή χημικών (π.χ μεθανόλη). Παρόλο που το αέριο σύνθεσης έχει χαμηλότερη θερμαντική αξία σε σχέση με το φυσικό αέριο, η χρήση του σε εργοστάσια παραγωγής ενέργειας είναι εξαιρετικά αποδοτική.

6.3.2 Υγροποίηση

Το αποτέλεσμα της υγροποίησης των μικροαλγών είναι ένα βαρύ έλαιο ή ένα πισσώδες υλικό με απόδοση που ποικίλλει από 35,6% ή 31-44% ή 30-40%. Το υλικό αυτό αποτελείται από άνθρακα (73%), υδρογόνο (9%), άζωτο (5%) και οξυγόνο (13%). Η θερμαντική αξία του είναι 34.7 kJ/g, η οποία είναι σχεδόν ίδια με αυτή του συμβατικού αργού πετρελαίου. Το ιξώδες του είναι 860 cps, παρόμοιο με εκείνο του καστορελαίου. Επίσης έχει υψηλότερο ποσοστό αζώτου από το συμβατικό πετρέλαιο με αποτέλεσμα να απαιτεί ιδιαίτερη επεξεργασία ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός NO_x .

Οι Minowa et al. αναφέρουν απόδοση 37% μέσω υδροθερμικής υγροποίησης στους 300 °C και σε πίεση 10 MPa από *Dunaliella tertiolecta* με περιεχόμενη υγρασία 78.4 wt%. Το προϊόν αποκτήθηκε σε θερμοκρασία αντίδρασης 340 °C, χρόνο παραμονής 60 min και έχει ιξώδες 150–330 mPas και θερμιδική αξία 36 kJ g^{-1} , συγκρίσιμη με εκείνο του μαζούτ. Η θερμιδική αξία μπορεί να υπολογιστεί με βάση τον τύπο του Dulong. Το παραγόμενο αέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1 οι συγκεντρώσεις των συστατικών στο παραγόμενο αέριο ήταν υψηλότερες υποδεικνύοντας την αλλαγή των αλγών υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης.

Πίνακας 6.1 : Παραγωγή μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα κατά τη θερμοχημική υγροποίηση μικροαλγών.

Χρόνος Παραμονής (min)	Δόση Na ₂ CO ₃ (wt%)	Θερμοκρασία Αντίδρασης (°C)	Όγκος Αερίου (lt)	CH ₄ (ppm)	CO ₂ (ppm)
30	0	300	1.1	56	625
	0	340	1.1	376	1250
	5	300	1.4	31	625
	5	340	1.5	227	1300
60	0	300	1.7	65	250
	0	340	1.5	352	1300
	5	300	1.5	74	750
	5	340	1.8	283	650

Προέλευση: Sarmidi, 2009 μετά από προσαρμογή.

6.3.3 Πυρόλυση

Το αποτέλεσμα της πυρόλυσης είναι ένα βιοέλαιο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές, τουρμπίνες ή ως τροφοδοσία σε διυλιστήρια. Πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει την πυρόλυση τριγλυκεριδίων για την απόκτηση προϊόντων κατάλληλων για μηχανές ντήζελ. Σύμφωνα με τους Miao et al. η θερμαντική αξία του βιοελαίου από μικροάλγη είναι κατα μέσο όρο 29MJ/Kg , δηλαδή 1.4 φορές περισσότερη από εκείνη του ξύλου. Στον πίνακα παρουσιάζεται μια σύγκριση των ιδιοτήτων του συμβατικού πετρελαίου με το βιοέλαιο που παράγεται από ταχεία πυρόλυση ξύλου και μικροαλγών.

Πίνακας 6.2: Σύγκριση των ιδιοτήτων του συμβατικού πετρελαίου με το βιοέλαιο που παράγεται από ταχεία πυρόλυση ξύλου και μικροαλγών.

Ιδιότητες	Βιο-καύσιμα		Συμβατικά καύσιμα
	Ξύλο	Μικροάλγη	
C (%)	56.4	61.52	83.0-87.0
H (%)	6.2	8.50	10.0-14.0
O (%)	37.3	20.19	0.05-1.5
N (%)	0.1	9.79	0.01-0.7
S (%)	nd	nd	0.05-5.0
Πυκνότητα (kglt ⁻¹)	1.2	1.16	0.75-1.0
Ιξώδες (Pa's)	0.04-0.20(σε 40°C)	0.10 (σε 40°C)	2-1000 (εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πυκνότητα κ.λ.π)
Θερμαντική αξία (MJ.kg ⁻¹)	21	29	42
Σταθερότητα	Όχι τόσο σταθερό όσο τα συμβατικά καύσιμα	Όχι τόσο σταθερό όσο τα συμβατικά καύσιμα, αλλά πιο σταθερό από εκείνα που προέρχονται από το ξύλο	

Προέλευση: Sarmidi, 2009 μετά από προσαρμογή

Οι φυσικές ιδιότητες του βιοελαίου το καθιστούν καταλληλότερο για χρήση ως μαζούτ σε σχέση με εκείνο από λιγοκυτταρικά υλικά. Επίσης η χαμηλότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο του προσδίδει καλύτερη σταθερότητα κατά την αποθήκευση. Γενικά τα υγρά καύσιμα από πυρόλυση μικροαλγών μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως πρόσθετα στα συμβατικά καύσιμα είτε ως πρώτες ύλες για την παραγωγή χημικών (Sarmidi, 2009).

6.3.4 Υδρογόνωση

Τα άλγη μετατρέπονται σε υγρούς υδρογονάνθρακες σε θερμοκρασίες 400-430 °C και σε μερική πίεση υδρογόνου 7-14MPa παρουσία καταλύτη Κοβαλτίου-Μολυβδενίου. Η υψηλότερη απόδοση ως προς τα προϊόντα ήταν 46,7%. Επίσης αποκτήθηκαν πάνω από 10%wt υγρά προϊόντα και 34% wt αέρια πλούσια σε υδρογονάνθρακες. Γενικά οι υψηλότερες θερμοκρασίες και οι μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής αυξάνουν την απόδοση σε έλαια και μειώνουν την παραγωγή

ασφαλενίων. Η απόδοση σε έλαια μπορεί επίσης να αυξηθεί αυξάνοντας τη μερική πίεση υδρογόνου σε 8,2 MPa. Μία άλλη έρευνα αναφέρει ότι η καταλυτική υδρογόνωση υπό πολλή υψηλή θερμοκρασία και πίεση μπορεί να επιτύχει απόδοση έως και 50% (Sarmidi, 2009).

6.3.5 Ζύμωση

Το προϊόν της ζύμωσης των μικροαλγών είναι η αιθανόλη, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο (100% αλκοόλη) ή ως μίγμα καυσίμου (10% αιθανόλη και 90% βενζίνη). Οι κινητήρες ευέλικτου καυσίμου στη Βραζιλία μπορούν να δουλεύουν είτε με αιθανόλη (100%), είτε με βενζίνη, είτε με μίγματα αυτών των δύο. Στις Ηνωμένες πολιτείες οι αντίστοιχοι κινητήρες μπορούν να δουλεύσουν με μίγματα βενζίνης –αιθανόλης με ποσοστό αιθανόλης που κυμαίνεται από 0% έως 85% και όχι παραπάνω (Sarmidi, 2009).

Το ενεργειακό περιεχόμενο της αιθανόλης είναι 31.1 MJ/kg και ο αριθμός οκτανίου είναι 129, ενώ η συμβατική βενζίνη έχει ενεργειακό περιεχόμενο 44.4 MJ/kg και ελάχιστο αριθμό οκτανίου 91. Το μίγμα που αποτελείται από 90% βενζίνη και 10% αιθανόλη παρουσιάζει περιεχόμενο 33.7 MJ/kg και αριθμό οκτανίου 93/94.

6.3.6 Μετεστεροποίηση

Η μετατροπή των τριγλυκεριδίων ή των ελαίων σε βιοντήζελ μπορεί να φτάσει το 98% ή και περισσότερο. Το παραγόμενο καύσιμο πρέπει να έχει παρόμοιες ιδιότητες με το συμβατικό ντήζελ ή να είναι συμβατό με τους συμβατικούς κινητήρες ντήζελ και να μπορεί να αναμειχθεί σε οποιαδήποτε αναλογία με το συμβατικό ντήζελ (Sarmidi, 2009).

Οι τυπικές προδιαγραφές για το βιοντήζελ B100 είναι ASTM D6751. Το μίγμα συμβολίζεται ως Bxx, όπου ο δείκτης xx δείχνει το ποσοστό του βιοντήζελ στο μείγμα. Οι ιδιότητες του βιοντήζελ από έλαια μικροαλγών είναι συγκρίσιμες με εκείνες του συμβατικού ντήζελ. Το βιοντήζελ εμφανίζει χαμηλότερο σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου σε σχέση με το συμβατικό, όπως φαίνεται και στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 6.3: Σύγκριση ιδιοτήτων βιοντήζελ, συμβατικού ντήζελ και κατά ASTM βιοντήζελ.

Ιδιότητες	Βιοντήζελ από μικροάλγη	Ντήζελ	Βιοντήζελ κατά ASTM
Πυκνότητα (kg·lt ⁻¹)	0.864	0.838	0.86-0.90
Ιξώδες (mm ² s ⁻¹ , cSt σε 40°C)	5.2	1.9-4.1	3.5-5.0
Σημείο ανάφλεξης (°C)	115	75	Ελάχιστο 100
Σημείο στερεοποίησης (°C)	-12	-50 έως 10	-
Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (°C)	-11	-3.0 (μέγιστο -6.7)	Μέγιστο το καλοκαίρι 0 Μέγιστο το χειμώνα <-15
Οξύτητα (mg KOH g ⁻¹)	0.374	Μέγιστη 0.5	Μέγιστο 0.5
Θερμογόνος δύναμη (MJ·kg ⁻¹)	41	40-45	-
Αναλογία H/C	1.81	1.81	-

Προέλευση: Sarmidi, 2009 μετά από προσαρμογή

Η μετεστεροποίηση έχει ως παραπροϊόντα το σχηματισμό σαπουνιού και γλυκερίνης. Η προσπάθεια μείωσης της γλυκερίνης γίνεται μέσω της μεθόδου υπερκρίσιμης μεθανόλης απουσία καταλύτη. Ο υπολογισμός της ποσότητας της παραγόμενης γλυκερίνης γίνεται μέσω του κανόνα του μοχλού, σύμφωνα με τον οποίο 79ml γλυκερίνης αντιστοιχούν σε 1lt χρησιμοποιούμενου ελαίου. Ωστόσο η εμπειρία έχει δείξει ότι σε 1 lt ελαίου αντιστοιχούν 80-120ml γλυκερίνης (Sarmidi, 2009).

7. Οικονομική ανάλυση για πέντε διαφορετικά συστήματα καλλιέργειας μικροαλγών

Το παρόν κεφάλαιο αποτελεί μέρος της έρευνας που διεξήχθη από το Πανεπιστήμιο του Berkeley. Το τμήμα Ενεργειακών Επιστημών του Πανεπιστημίου μελέτησε πέντε διαφορετικά συστήματα καλλιέργειας μικροαλγών και κατέληξε σε οικονομικά μεγέθη, τα οποία δημοσίευσε με τίτλο «A realistic technology and Engineering Assessment of Algae Biofuel Production» τον Οκτώβριο του 2010. Οι συγγραφείς T.J Lundquist, I.C Woertz, N.W.T Quinn και J.R. Benemann είχαν ως στόχο τον υπολογισμό του πραγματικού κόστους των βιοκαυσίμων που παράγονται από μικροάλγη, κάνοντας χρήση του υπάρχοντος τεχνολογικού εξοπλισμού και των πρακτικών που ήδη εφαρμόζονται. Τα αποτελέσματα της έρευνας παρουσιάζονται ακολούθως.

7.1 Υποθέσεις

Η θεμελιώδης βάση στην οποία στηρίχθηκε η έρευνα ήταν ότι η παραγωγή βιοκαυσίμων από μικροάλγη απαιτεί συστήματα καλλιέργειας χαμηλού κόστους, ώστε τα βιοκαύσιμα να είναι ανταγωνιστικά σε σχέση με τα βιοκαύσιμα από άλλες ανανεώσιμες πηγές. Για τον λόγο αυτό για το σχεδιασμό επιλέχθηκαν οι ανοιχτές λίμνες παρά οι κλειστοί βιοαντιδραστήρες.

Τα στάδια επεξεργασίας της βιομάζας που ακολουθήθηκαν ήταν η βιοκροκίδωση για τη συγκομιδή των αλγών, η χρήση διαλύτη εξανίου για την εξαγωγή των ελαίων και η αναερόβια χώνευση για την εξαγωγή του υπολείματος και την ανάκτηση του βιοαερίου. Σε κάποιες περιπτώσεις η ακατέργαστη βιομάζα υφίσταται αναερόβια χώνευση με αποτέλεσμα να περιορίζεται η παραγωγή ελαίου.

Οι βασικές διαφορές μεταξύ των υπάρχοντων εμπορικών συστημάτων για την παραγωγή βιομάζας από μικροάλγη και αυτών που εφαρμόστηκαν στην έρευνα ήταν:

1. Το μεγαλύτερο μέγεθος των λιμνών καλλιέργειας και της συνολικής εγκατάστασης (τεχνητές λίμνες καλλιέργειας των 4 ha και συνολική επιφάνεια εγκαταστάσεων 100 - 400 ha)
2. Η χρήση εναλλακτικών πηγών διοξειδίου του άνθρακα (καυσαέρια) και θρεπτικών συστατικών (λύματα)
3. Η υπόθεση ότι μπορεί να εφαρμοστεί ως μέθοδος συγκομιδής η βιοκροκίδωση, επιτρέποντας τη χρήση λιμνών ηρεμίας ως αρχικό βήμα συγκομιδής το οποίο αποδίδει συντελεστή συγκέντρωσης 30- με 50-.
4. Η χρήση πυλού από το φυσικό περιβάλλον για την επένδυση των λιμνών αποφεύγοντας το υψηλό κόστος της χρήσης πλαστικών υποκαταστάτων.

5. Η υπόθεση της υψηλής παραγωγικότητας της βιομάζας και του υψηλού περιεχομένου σε λιπίδια μέσω της επιλογής των κατάλληλων ειδών μικροαλγών (π.χ. μέση ετήσια συγκομιδή βιομάζας 20 g/m² ανά ημέρα με ποσοστό εξαγωγίμων ελαίων 25% υπό την μορφή τριγλυκεριδίων)

Στις περισσότερες μελέτες που έχουν διεξαχθεί χρησιμοποιούνται οι πέντε αυτές υποθέσεις για την τεχνο-οικονομική έρευνα που αφορά την παραγωγή βιοκαυσίμων από μικροάλγη (Benemann et al. 1977,1978, 1982, Benemann and Ostwald 1996).

Το κύριο πλεονέκτημα της παρούσας έρευνας είναι η λεπτομερής περιγραφή που παρέχεται για τα διαφορετικά σχεδιαστικά είδη καθώς και ο ολοκληρωμένος και σύγχρονος υπολογισμός του κατασκευαστικού κόστους. Μία ακόμη βασική διαφορά είναι η χρήση αστικών αποβλήτων είτε για την αναπλήρωση του νερού που χάνεται λόγω εξάτμισης, είτε για την αναπλήρωση των θρεπτικών συστατικών είτε για την ίδια την επεξεργασία αυτών με αποτέλεσμα την ταυτόχρονη παραγωγή βιοκαυσίμων.

Μία ακόμη υπόθεση που έγινε ήταν ότι τα μικροάλγη θα διατηρηθούν μέσω συχνού εμβολιασμού και ότι θα παραχθεί ένα και μόνο είδος στην τεχνητή λίμνη.

Οι κλειστοί φωτοβιοαντιδραστήρες έπαιξαν σημαντικό ρόλο στο σύστημα καλλιέργειας, αλλά ως αρχικό μόνο στάδιο εμβολιασμού και κατέλαβαν μια μικρή μόνο περιοχή της συνολικής έκτασης (0.1%) λόγω του υψηλού κόστους λειτουργίας και κεφαλαίου. Η αύξηση κλίμακας της μονάδας έγινε μέσω καλυμμένων λιμνών και ανοιχτών επενδεδυμένων με πλαστικό. Οι τελευταίες υπερτερούσαν καθώς μπορούσαν να καθαριστούν εύκολα και να περιορισθεί ο κίνδυνος μόλυνσης της καλλιέργειας.

Τέλος, το σύστημα ανάδευσης με κουπιά, το οποίο εφαρμόζεται ευρέως σε εμπορική κλίμακα δεν είναι απαραίτητο στοιχείο της διεργασίας καθώς υπάρχουν και άλλες επιλογές όπως οι πτερωτές ή οι αναδευτήρες jet. Ωστόσο, τα κουπιά υπερτερούν λόγω της ευκολίας στο χειρισμό, του μικρού κόστους κεφαλαίου και κυρίως λόγω των χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων που υπαγορεύονται από την ταχύτητα ανάδευσης η οποία πρέπει να διατηρείται κάτω από 30cm/s.

7.2 Περιγραφή των πέντε περιπτώσεων

Στον πίνακα που ακολουθεί περιγράφονται οι πέντε εγκαταστάσεις που εξετάστηκαν καθώς και τα κόστη κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης. Οι τέσσερις πρώτες περιπτώσεις ήταν σχετικά μετρίου μεγέθους (100 ha) ενώ η πέμπτη ήταν μεγαλύτερη (400 ha). Όλες οι εγκαταστάσεις θεωρήθηκε ότι βρίσκονταν σε τοπικά δίκτυα και ότι μοιράστηκαν μια κεντρική εγκατάσταση εξαγωγής ελαίων.

Πίνακας 7.1: Πέντε περιπτώσεις των εγκαταστάσεων της έρευνας.

	Έκταση (ha)	Έμφαση λειτουργίας της εγκατάστασης	Προϊόν	Λειτουργία
1 ^η περίπτωση	100	Επεξεργασία λυμάτων	Έλαια	Ετήσια
2 ^η περίπτωση	100	Επεξεργασία λυμάτων	Βιοαέριο	Ετήσια
3 ^η περίπτωση	100	Παραγωγή βιοκαυσίμων	Έλαια	10 μήνες/έτος
4 ^η περίπτωση	100	Παραγωγή βιοκαυσίμων	Βιοαέριο	8 μήνες/έτος
5 ^η περίπτωση	400	Παραγωγή βιοκαυσίμων	Έλαια	10 μήνες/έτος

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή

Σε όλες τις περιπτώσεις η πηγή των θρεπτικών συστατικών, του άνθρακα και του νερού ήταν τα αστικά λύματα. Στις περιπτώσεις 1 και 2 δόθηκε έμφαση στην επεξεργασία των λυμάτων με αποτέλεσμα να την ελάχιστη ανακύκλωση του νερού. Στις περιπτώσεις 3 - 5 δόθηκε έμφαση παραγωγή βιοκαυσίμων με αποτέλεσμα την μέγιστη ανακύκλωση νερού και θρεπτικών, ώστε να είναι μεγαλύτερη η παραγωγή καυσίμου ανά μονάδα νερού και θρεπτικών. Σε όλες τις εγκαταστάσεις πραγματοποιήθηκε και η παραγωγή βιοκαυσίμου αλλά και η επεξεργασία νερού απλά σε κάθε μία δόθηκε έμφαση σε ένα από τα δύο. Οι εγκαταστάσεις της περίπτωσης 5 θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ανεξάρτητα από την εισροή αποβλήτων, με τη χρήση λιπασμάτων και καυσαερίων από διπλανά εργοστάσια με γλυκό ή αλμυρό νερό.

Σε όλες τις εγκαταστάσεις παρήχθησαν είτε έλαια και βιοαέριο είτε μόνο βιοαέριο, το οποίο μετατράπηκε σε ηλεκτρισμό ή θερμότητα. Ο ηλεκτρισμός εν μέρει καταναλώθηκε και εν μέρει οδηγήθηκε προς πώληση. Η παραγόμενη θερμότητα χρησιμοποιήθηκε για τη θέρμανση των χωνευτών.

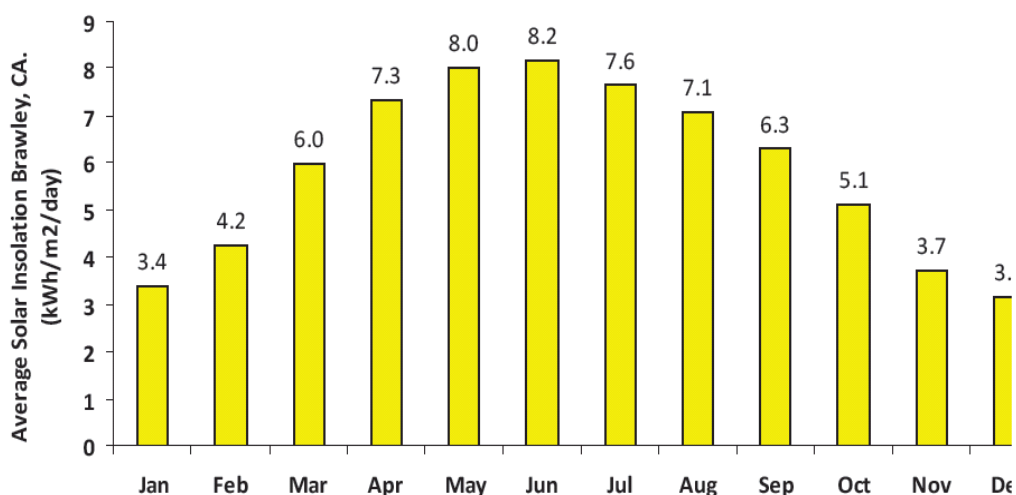
Στις περιπτώσεις που παράχθηκε μόνο βιοαέριο αποφεύχθηκε το κόστος ξήρανσης της βιομάζας και της εξαγωγής ελαίων. Οι εγκαταστάσεις παραγωγής ελαίων εφάρμοσαν αναερόβια χώνευση για την παραγωγή βιοαερίου με κύριο σκοπό την επεξεργασία αυτής την ανακύκλωση του υπολείμματος μετά την εξαγωγή των ελαίων (για τις περιπτώσεις 3-5). Για την αξιολόγηση των οικονομιών κλίμακας των

εγκαταστάσεων η περίπτωση 3 των 100ha συγκρίθηκε με την περίπτωση 5 των 400 ha.

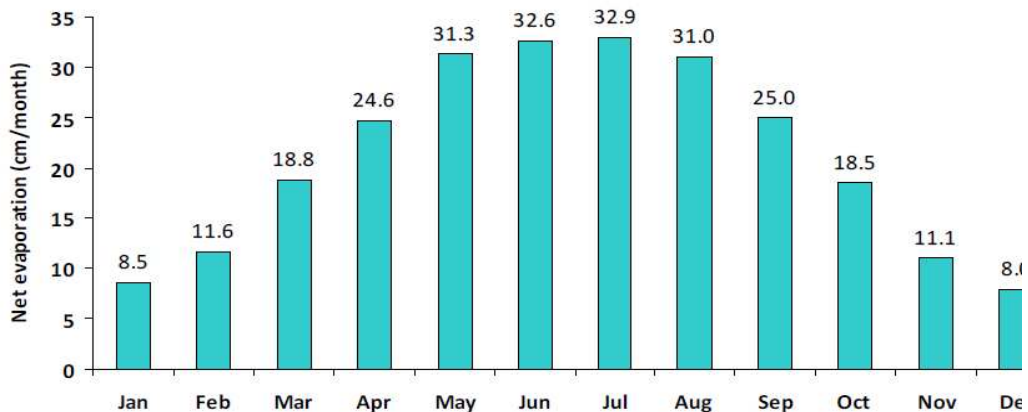
7.3 Τοποθεσία εγκαταστάσεων

Η τοποθεσία που επιλέχθηκε για το σχεδιασμό των εγκαταστάσεων ήταν η περιοχή της νότιας Καλιφόρνιας στις ΗΠΑ, 100 μίλια ανατολικά του San Diego, νοτιανατολικά από την θάλασσα του Salton.

Η καλλιέργεια των αλγών στη συγκεκριμένη περιοχή ευνοήθηκε από την υψηλή ηλιοφάνεια (ετήσιος μέσος όρος ηλιοφάνειας καθημερινά $6\text{kWh/m}^2\text{-day}$, σχήμα 7.1) και από ήπιους ανέμους (μέσος όρος θερμοκρασίας αέρα ανά 24h $12,3^{\circ}\text{C}$ για τον Δεκέμβριο και τον Ιανουάριο) (CIMIS 2010). Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της νύχτας οι θερμοκρασίες ήταν πολύ χαμηλές, γεγονός να δημιουργούσε πρόβλημα στα άλγη. Τα ξηρά επίσης κλίματα οδηγούσαν σε υψηλά ετήσια ποσοστά εξάτμισης (σχήμα 7.2) με μέγιστη τιμή 1cm/day ή $10.000\text{m}^3/\text{day}$ για έκταση 100 ha.



Σχήμα 7.1 : Μέση ηλιοφάνεια ανά ημέρα στην περιοχή Brawley, Imperial Country, California (CIMIS Station 128, 1985-2009). Πηγή: T.J Lundquist et al. (2010)



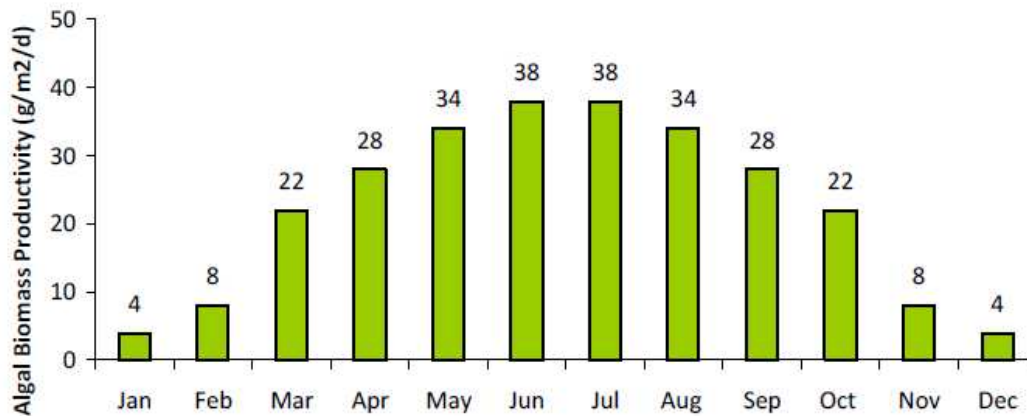
Σχήμα 7.22: Καθαρή μηνιαία εξάτμιση για την Κομητεία Imperial (US Bureau of Reclamation, 2004). Πηγή: T.J Lundquist et al. (2010).

Για το σχεδιασμό των εγκαταστάσεων θεωρήθηκε ότι διατίθενται προς επεξεργασία υψηλά ποσά αστικών λυμάτων (51.700-235.000 ισοδύναμοι κάτοικοι), ενώ και άλλα είδη λυμάτων (από φάρμες ζώων, από γεωργικές καλλιέργειες) θα ήταν κατάλληλες πηγές θρεπτικών και νερού απαιτώντας μικρή τροποποίηση της μονάδας.

7.4 Υποθέσεις σχετικά με την απόδοση της βιομάζας

Όσον αφορά την ετήσια μέση παραγωγικότητα από μικροάλγη θεωρήθηκε ότι ήταν $22 \text{ g/m}^2\text{-day}$ και ότι από την βιομάζα αυτή θα μπορούσε να εξαχθεί ένα ποσοστό ελαίων (τριγλυκερίδιων) 25%. Παρόμοιες τιμές έχουν καταγραφεί για μικρής κλίμακας εγκαταστάσεις στο Ισραήλ, όπου ο ετήσιος ρυθμός παραγωγικότητας και το ποσοστό των περιεχόμενων λιπιδίων ήταν $20 \text{ g/m}^2\text{-day}$ και 25% αντίστοιχα (Ben Amotz, 2009).

Οι μηνιαίες ημερήσιες παραγωγικότητες για την περιοχή της μελέτης συνοψίζονται στην ακόλουθη εικόνα, δίνοντας ετήσιο μέσο όρο 22 g/m^2 (80 mt/ha yr) με μέγιστη μηνιαία παραγωγικότητα η οποία είναι σχεδόν διπλάσια (38 g/m^2 ανά ημέρα) και ελάχιστη μηνιαία παραγωγικότητα που φτάνει μόλις τα 4 g/m^2 ανά ημέρα. Η παρατηρούμενη διαφορά ανάμεσα στην μέγιστη και την ελάχιστη παραγωγικότητα αποτελεί και την ουσιαστική πρόκληση ενός αποτελεσματικού σχεδιασμού εγκατάστασης παραγωγής βιομάζας από μικροάλγη.



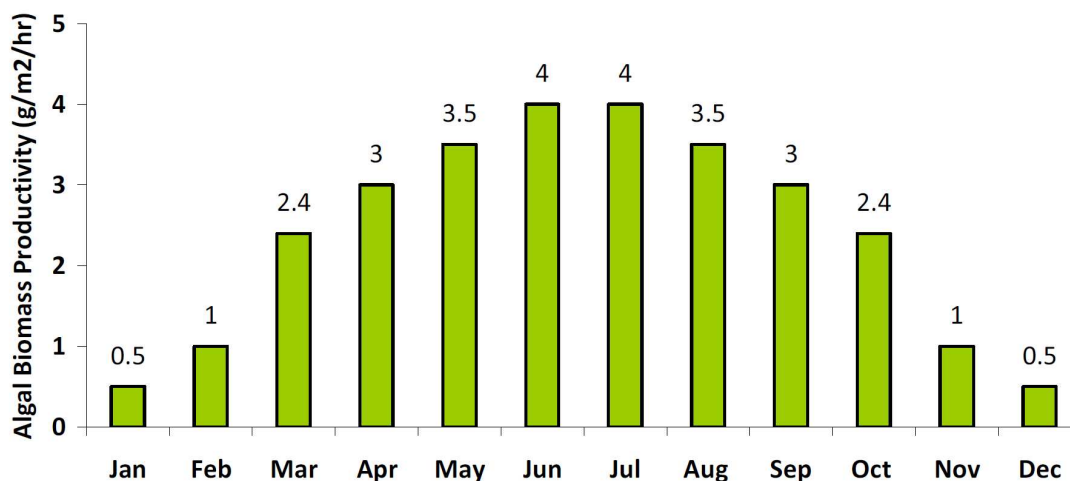
Σχήμα 7.3: Ημερήσια παραγωγικότητα βιομάζας για κάθε μήνα..Πηγή: T.J Lundquist et al. (2010)

Έγινε επίσης η υπόθεση ότι η ανάπτυξη των ανεπιθύμητων ειδών, τα οποία είναι χαμηλότερης παραγωγικότητας αλλά πολύ πιο ανταγωνιστικά, μπορεί να ξεπεραστεί μέσω υψηλών ποσοτήτων του καλλιεργούμενου είδους και της συχνής επανακαλλιέργειας.

Στην εξεταζόμενη περιοχή ο σημαντικότερος παράγοντας που καθόρισε την μηνιαία παραγωγικότητα ήταν η θερμοκρασία και συγκεκριμένα οι χαμηλές θερμοκρασίες που σημειώνονταν τις νυχτερινές ώρες του χειμώνα. Το γεγονός αυτό δεν επέτρεπε στα μικροάλγη να επιτύχουν τη μέγιστη παραγωγικότητα κατά τη διάρκεια της ημέρας παρότι η ηλιοφάνεια ήταν αυξημένη.

Για τις περιπτώσεις 3 και 5 θεωρήθηκε ότι κατά τους χειμερινούς μήνες πάει η λειτουργία της εγκατάστασης, καθώς η παραγωγικότητα ήταν αρκετά χαμηλή και δεν μπορούσε να εξισορροπήσει το κόστος λειτουργίας και ενέργειας για τη συγκεκριμένη περίοδο.

Για τη μέγιστη ωραία παραγωγικότητα επιλέχθηκε η τιμή $4 \text{ g/m}^2\text{-h}$, η οποία καθόρισε την παροχή διοξειδίου του άνθρακα στην εγκατάσταση.



Σχήμα 7.4: Μέγιστη ωριαία παραγωγή βιομάζας για κάθε μήνα .Πηγή: T.J Lundquist et al. (2010)

Όσον αφορά τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (Hydraulic Residence Time - HRT) θεωρήθηκε ότι αυξάνεται το χειμώνα όπου οι ρυθμοί ανάπτυξης μειώνονται λόγω των χαμηλών νυκτερινών θερμοκρασιών, ώστε να διατηρηθεί η καλλιέργεια. Έτσι ο HRT αυξήθηκε από 3 ημέρες το καλοκαίρι σε 5 ημέρες τον χειμώνα.

Ο HRT καθόρισε την παραγωγικότητα της βιομάζας σε g/m² ενώ το βάθος της τεχνητής λίμνης καθόρισε τις συγκεντρώσεις των κυττάρων των μικροαλγών (g/L). Το βάθος της λίμνης επιλέχθηκε 30 cm με βάση τις προηγούμενες αναλύσεις και την εμπειρία. Βάθος μικρότερο από 30cm περιόριζε το μέγεθος της κάθε λίμνης λόγω υδραυλικής, των εκλύσεων διοξειδίου του άνθρακα, της αποθήκευσης του, ενώ επίσης δημιουργούσε διακυμάνσεις στις θερμοκρασίες που αναπτύσσονταν στην καλλιέργεια. Αντίθετα βάθη μεγαλύτερα από 30 cm παρουσίαζαν μειονεκτήματα ως προς τη διαχείριση του νερού κατά τη συγκομιδή της βιομάζας, αλλά μπορεί και να βελτιώναν τις θερμοκρασιακές συνθήκες εντός της λίμνης, την αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα, κλπ.

Μια ακόμη υπόθεση που έγινε σχετίζεται με την παροχή των προς επεξεργασία λυμάτων στις τεχνητές λίμνες. Αναλυτικότερα, για τις εγκαταστάσεις των 100 ha (περιπτώσεις 1 και 2) η ροή των λυμάτων σε μια λίμνη βάθους 30 cm ήταν ρυθμισμένη σταθερά στα 62 ML/D. Αυτή η ροή έχει σαν αποτέλεσμα HRT 5 ημέρες για τον χειμώνα με ταυτόχρονη ανακύκλωση του νερού της καλλιέργειας και 3 ημέρες για το καλοκαίρι. Μέσω της ανακύκλωσης εξασφαλιζόταν αρκετό νερό κατά τη μέγιστη ηλιοφάνεια επιτρέποντας τη μεγιστοποίηση της παραγωγικότητας σε συνθήκες χαμηλού βάθους και μικρού χρόνου παραμονής. Η ροή 62 ML/D μπορεί να παραχθεί από μια αστική περιοχή 235.000 κατοίκων. Για τις εγκαταστάσεις που εστίαζαν στην παραγωγή βιοκαυσίμων (περιπτώσεις 3 και 4) αρκούσε μια παροχή 5 - 14 MLD λυμάτων, ώστε να επιτυγχάνεται η αναπλήρωση των απωλειών λόγω

εξάτμισης. Τέλος για την περίπτωση 5 υπολογίσθηκε ότι απαιτείται μια παροχή της τάξεως των 23 – 59 MLD.

Πίνακας 7.2: Χρόνοι παραμονής (HRT) και επιπλέον εισροή νερού (MLD) για κάθε περίπτωση.

	Χρόνος παραμονής HRT (days)			Επιπλέον νερό (MLD)		
	Καλοκαίρι	Άνοιξη/ Φθινόπωρο	Χειμώνας	Καλοκαίρι	Άνοιξη/ Φθινόπωρο	Χειμώνας
Περίπτωση 1	3	4	5	62	62	62
Περίπτωση 2	3	4	5	62	62	62
Περίπτωση 3	3	4	5	15	11	6
Περίπτωση 4	3	4	5	15	11	6
Περίπτωση 5	3	4	5	59	45	23

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

Σε όλες τις περιπτώσεις της μελέτης μετά των διαχωρισμό των κυττάρων, το υγρό μέσο ανακυκλωνόταν εν μέρει στις λίμνες ανάπτυξης. Η ανακύκλωση του υγρού μέσου ήταν εκτεταμένη για τις περιπτώσεις 3 και 5.

Μια από τις βασικές διαφορές ανάμεσα στις περιπτώσεις είναι η χρήση του διοξειδίου του άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα το οποίο και απαιτείται για την ανάπτυξη των μικροαλγών προερχόταν από τις ακόλουθες βασικές πηγές:

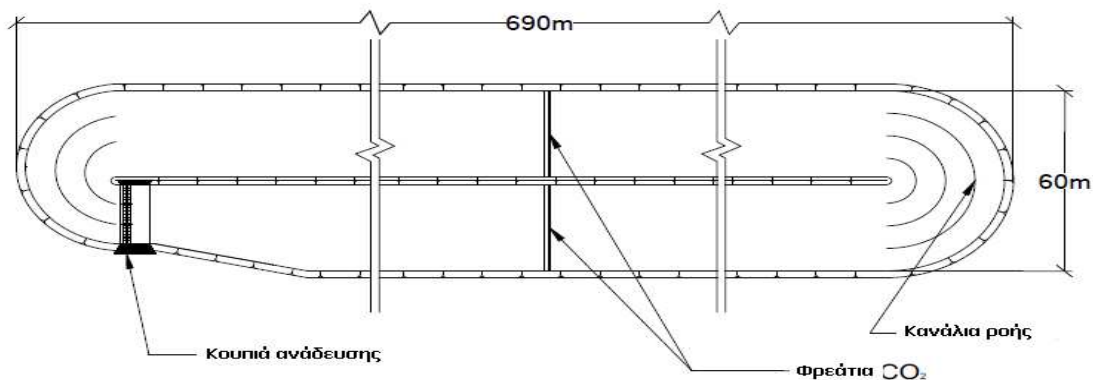
1. CO₂ που απελευθερώνεται κατά την οξείδωση οργανικής ύλης των λυμάτων στις λίμνες καλλιέργειας των αλγών.
2. Ανόργανος άνθρακας από τα λύματα.
3. CO₂ από την καύση βιοαερίου που προέρχεται από πρωτοβάθμια ιλύ.
4. CO₂ από την καύση βιοαερίου που προέρχεται την χώνευση της βιομάζας των αλγών.
5. Απόβλητα από τη χώνευση της πρωτοβάθμιας ιλύος..

6. Απόβλητα από τη χώνευση της βιομάζας των αλγών ή των υπολειμμάτων μετά την εξαγωγή των ελαίων.
7. Εξωγενείς πηγές άνθρακα, όπως για παράδειγμα CO₂ από παρακείμενες μονάδες παραγωγής ενέργειας.

7.5 Σχεδιασμός των τεχνητών λιμνών καλλιέργειας

Το σχέδιο που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των λιμνών είναι αυτό του κλειστού στίβου μονής διαδρομής που παρουσιάζεται στην ακόλουθη εικόνα. Προτιμήθηκε μεταξύ της γεωμετρίας των πολλαπλών καναλιών για την ελαχιστοποίηση των κύριων απωλειών ροής που παρατηρούνται στις στροφές αλλά και λόγω της απλότητας και του χαμηλότερου κόστους.

Οι εγκαταστάσεις και των πέντε περιπτώσεων είχαν πανομοιότυπα συστήματα τεχνητών λιμνών. Για κάθε λίμνη η αναλογία μήκους-πλάτους επηρέαζε το κόστος. Τα στενότερα κανάλια κόστιζαν περισσότερο λόγω της ανάγκης που υπήρχε για υλικά στήριξης της κατασκευής, ενώ οι διευρυμένοι διάδρομοι κόστιζαν περισσότερο λόγω των μεγαλύτερων τροχών και συσκευών ανάδευσης που απαιτούνταν. Επιπλέον τα εξαιρετικά πλατιά κανάλια επηρέαζονταν από την επίδραση των ανέμων σε μεγάλες επιφάνειες ενώ ήταν έντονη και η προσκόλληση των μικροαλγών σε ζώνες μη επαρκούς ανάδευσης. Στην μελέτη επιλέχθηκαν κανάλια πλάτους 30 m.

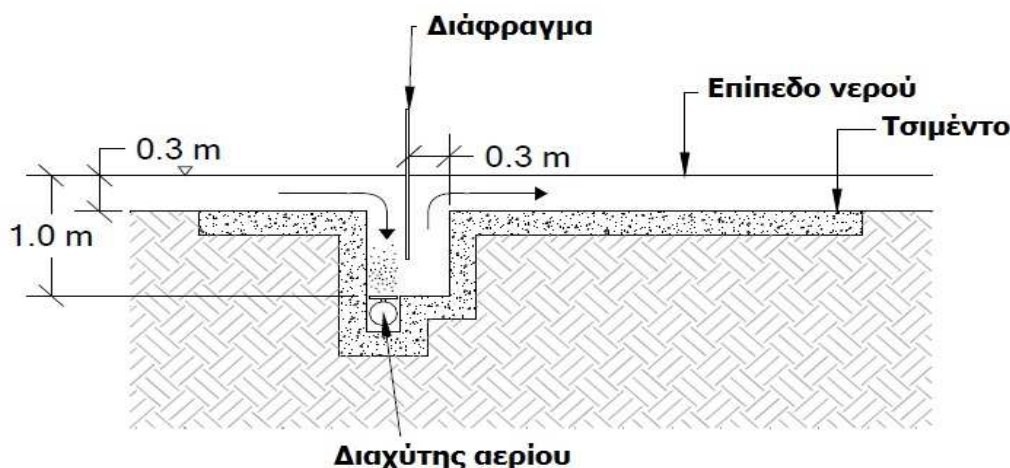


Εικόνα 7.1: Κάτοψη τεχνητής λίμνης επιφάνειας 4ha που χρησιμοποιήθηκε στην μελέτη. Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

Επειδή κάθε λίμνη χρειαζόταν τροχούς ανάδευσης και άλλα εξαρτήματα, απαιτούνταν επιφάνειες τόσο μεγάλες όσο επέβαλλε η οικονομία κλίμακας. Παρόλα αυτά το μήκος του καναλιού περιοριζόταν από την ανάγκη επανανθράκωσης της καλλιέργειας, ήταν απαραίτητη κατά την καλοκαιρινή περίοδο. Το μήκος του καναλιού περιοριζόταν επίσης από την δύναμη της ανάδευσης που απαιτούνταν ώστε να αποσβεστούν οι απώλειες της ταχύτητας της ροής στις στροφές και λαμβάνοντας πάντα υπόψη ένα σταθερό βάθος νερού 30 cm. Η μέγιστη δύναμη ανάδευσης που μπορούσε να γίνει αποδεκτή χωρίς να προκληθούν προβλήματα (διαταραχές στο

νερό, δημιουργία ανομοιομορφίας στην καλλιέργεια κλπ) από τους τροχούς οδήγησε στον σχεδιασμό τεχνητής λίμνης συνολικού μήκους 1.400 m.

Οι αντίστοιχες διαστάσεις των επιμέρους λιμνών ήταν 690m μήκος ανά πλευρά και συνολικό πλάτος 60 m. Η συνολική επιφάνεια κάθε μίας ήταν 4ha. Παράγοντες οι οποίοι δεν επηρέαζαν άμεσα το κόστος της κατασκευής, όπως είναι για παράδειγμα οι εκτροπείς ροής, δεν συμπεριλήφθηκαν στη μελέτη.



Εικόνα 7.2: Διαχύτης αερίου για την ανάπτυξη των μικροαλγών. Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

Η ενέργεια που απαιτήθηκε για την ανάδευση των τεχνητών λιμνών ήταν ο σημαντικότερος παράγοντας στα συστήματα αυτά. Με την ενέργεια που απαιτείται να αυξάνεται εκθετικά ανάλογα την ταχύτητα ροής του μέσου εντός της λίμνης, υπολογίσθηκε ότι μια ταχύτητα μεταξύ 0.20 και 0.25 m/s είναι και η μέγιστη η οποία πρέπει χρησιμοποιείται σε εξαιρετικά σπάνιες περιπτώσεις, για σύντομο χρονικό διάστημα, ή σε περιπτώσεις υψηλών ταχυτήτων που πρέπει να παρέχεται CO₂ στο σύστημα και τα μικροάλγη να είναι σε αιώρηση.

Από το μοντέλο του Manning προέκυψε ότι η συνολική κατανάλωση ενέργειας για 25 τεχνητές λίμνες που λειτουργούν 24 ώρες την ημέρα είναι περίπου 5.754 kwh/μέρα.

Αυτή η τιμή αντιστοιχούσε σε 2.4 kW/ha. Ωστόσο, η ταχύτητα ανάμιξης θα μπορούσε να μειωθεί κατά τις νυχτερινές ώρες και γενικότερα τις περιόδους μειωμένης παραγωγικότητας προκειμένου να ελαττωθεί η ενεργειακή κατανάλωση. Στα πλαίσια της μελέτης έγινε η υπόθεση ότι οι αναδευτήρες θα λειτουργούν 14 ώρες σε μέγιστη ταχύτητα (0.25 m/s) και 10 ώρες σε μειωμένη (0.20 m/s) ώστε να επιτευχθεί μείωση της συνολικής απαιτούμενης ενέργειας από 5.754 kWh/d σε 4.770 kWh/d. Σε ετήσιο μέσο όρο οι τιμές αυτές θα μπορούσαν να μειωθούν περαιτέρω θεωρώντας ότι η μέγιστη ταχύτητα ανάμιξης απαιτείται μόνο σε περιόδους υψηλής παραγωγικότητας. Στην παρούσα μελέτη αγνοήθηκε το γεγονός της διακύμανσης της ταχύτητας ανάμιξης και χρησιμοποιήθηκε για την ενεργειακή κατανάλωση η τιμή 4.770 kWh/d.

Οι λίμνες εμβολιασμού ήταν σχεδιασμένες από ειδικές πλαστικές επικαλύψεις καταλαμβάνοντας μια περιοχή, που αντιστοιχούσε στο 1% των αντίστοιχων λιμνών καλλιέργειας ή σε 10.000 m² για την εγκατάσταση των 100ha. Δέκα τέτοιες λίμνες αποτελούσαν επί της ουσίας μια μικρότερη κλίμακα των λιμνών καλλιέργειας με ξεχωριστούς τροχούς ανάδευσης. Η βασική διαφορά είναι ότι οι λίμνες εμβολιασμού διέθεταν επικάλυψη από ειδικό πλαστικό στον πυθμένα τους για μεγαλύτερη προστασία από πιθανές μολύνσεις. Το κόστος των λιμνών αυτών συμπεριλήφθηκε στο συνολικό κόστος.

7.6 Υλικά επιστρωμάτων και κόστη

Το κόστος κατασκευής μίας τεχνητής λίμνης ήταν άμεσα συνδεδεμένο με το υλικό της επίστρωσης που χρησιμοποιήθηκε στον πυθμένα. Η επίστρωση κρίθηκε απαραίτητη για την προστασία των υπόγειων υδάτων από τα λύματα ή τα θρεπτικά καθώς και για την αποφυγή της απώλειας νερού από τον πυθμένα. Η επιλογή του υλικού επίστρωσης έγινε με βάση το κόστος, τους τοπικούς κανονισμούς και το κόστος του νερού που απαιτήθηκε για την αναπλήρωση απωλειών. Το υλικό με το χαμηλότερο κόστος ήταν ο φυσικός πυλός που να εμπεριέχεται στο έδαφος.

Ακόμα και η πιο φθηνή επίστρωση με την χρήση πλαστικού (\$3.50/ m²) θα είχε ως αποτέλεσμα τον διπλασιασμό του κόστους κατασκευής σε σχέση με την επένδυση από πυλό (πίνακας 7.3). Ωστόσο, ένα τόσο φθηνό υλικό δεν θα ήταν αξιόπιστο και δε θα μπορούσε να συντηρηθεί με τον καιρό, αυξάνοντας έτσι το κόστος λειτουργίας και συντήρησης της εγκατάστασης. Η σωστή και αξιόπιστη λειτουργία των επιστρώσεων του πυθμένα είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς μικρές σχισμές θα επέτρεπαν τη διαρροή των αλγών. Το αποτέλεσμα θα ήταν η αναερόβια ζύμωση και η συσσώρευση φυσαλίδων αερίου, οι οποίες φυσικά θα προκαλούσαν περαιτέρω ζημιά στο επίστρωμα. Τέλος η επίστρωση από βαριά πλαστικά ήταν εξαιρετικά ακριβή και ήταν κατάλληλη μόνο σε περιπτώσεις επεξεργασίας αποβλήτων.

Πίνακας 7.3: Σύγκριση κόστους μεταξύ πλαστικών επιστρώσεων και επιστρώσεων από πυλό για χρήση σε τεχνητές λίμνες συνολικής επιφάνειας 4 εκταρίων.

HRP κόστος κεφαλαίου (\$/λίμνη 4 εκταρίων)	
HRP με επένδυση πλαστικού (36 mil)	\$277.000
HRP με επένδυση πυλού	\$136.000

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

7.7 Παροχή διοξειδίου του άνθρακα και περιορισμοί λόγω pH

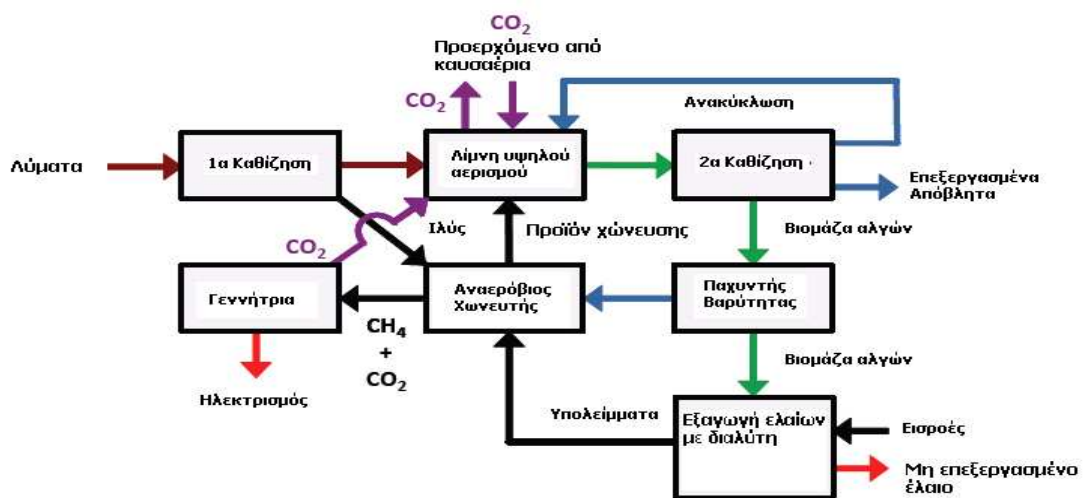
Ως μέγιστη παραγωγικότητα της βιομάζας των μικροαλγών θεωρήθηκε η τιμή: 4 g/m² -h. Η τιμή αυτή λειτούργησε περιοριστικά για την παροχή του CO₂. Με ποσοστό άνθρακα 47.5% στη βιομάζα των αλγών (μέση περιεκτικότητα ελαίων 25%) και θεωρώντας ότι το ποσοστό αυτό προέρχεται από το παρεχόμενο αέριο CO₂, απαιτήθηκε παροχή άνθρακα 1.9 gC/m²-h. Σύμφωνα με προγενέστερες μελέτες (Benemann et al., 1982, Weissman and Goebel, 1987) ολική απόδοση της χρήσης καυσαερίων θεωρήθηκε 75% και έτσι το ποσό CO₂ που απαιτήθηκε ήταν 9.3 g/hr -m² ή 375 kg CO₂/hr για μια λίμνη έκτασης 4 ha. Δεδομένου ότι σε πίεση 1.22 bar και θερμοκρασία 43 °C η πυκνότητα του CO₂ ήταν 2.04 kg/m³, προέκυψε ότι ο όγκος του CO₂ ήταν 183 m³/hr ανά λίμνη. Θεωρώντας ογκομετρικό περιεχόμενο 12.5% CO₂ και κυριαρχία N₂ παρά O₂ εντός των καυσαερίων, το ποσοστό των καυσαερίων που απαιτήθηκε για κάθε λίμνη ήταν 1440 m³/hr ή 24 m³/min ή 36 lt καυσαερίων/m² λίμνης/ώρα.

Από με την μελέτη των ερευνητών προέκυψε ότι πρέπει να μεταφέρονται στο μέσο καλλιέργειας 8.1 g CO₂ στους διαχύτες ανά ώρα, ανά τετραγωνικό μέτρο λίμνης έτσι ώστε να ληφθούν υπόψη και να καλυφθούν και οι πιθανές απώλειες λόγω εξάτμισης. Καθώς κάθε όγκος νερού περνούσε μέσα από τους διαχύτες κάθε 0.78 ώρες, για μια λίμνη βάθους 30 cm, απαιτούνταν να προστεθούν 21 g CO₂/m³ σε κάθε πέρασμα από τη δεξαμενή επανανθράκωσης κατά τη διάρκεια της μέγιστης παραγωγικότητας. Συνολικά 22 g CO₂ ή 0.5 mole CO₂ μπορούν να προστεθούν ανά m³ για αλκαλικότητα 2.5 meq/l, θεωρώντας ότι η επιτρεπτή αλλαγή pH κυμαίνεται ανάμεσα στο 8.5 και 7.5 και η αλκαλικότητα στα 250 mg/L ως CaCO₃.

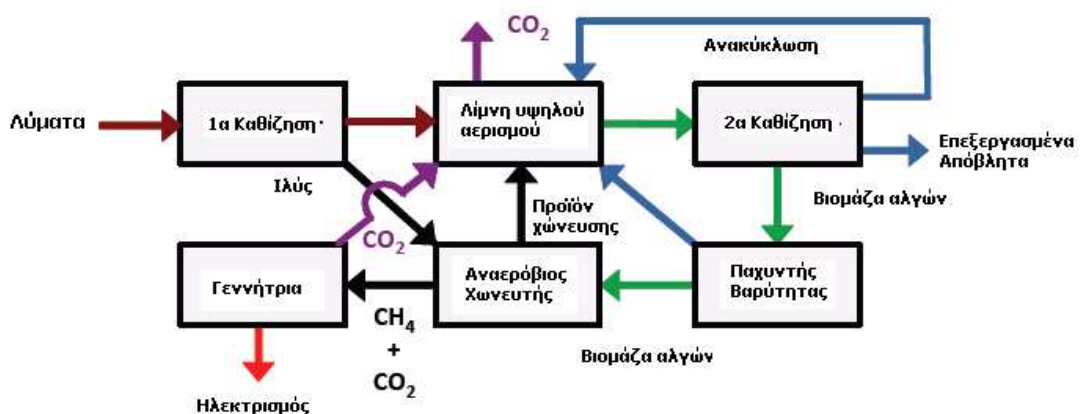
Λόγω της παρουσίας του οργανικού άνθρακα που περιέχουν τα λύματα και της ανακύκλωσης των υπολειμμάτων των αποβλήτων, τα οποία εξαρτώνται από την κάθε περίπτωση, το ποσό του CO₂ το οποίο απαιτείται να διοχετευθεί στις λίμνες ώστε να μεγιστοποιηθεί η ανάπτυξη των μικροαλγών ελαττώθηκε για τις περιπτώσεις 1 έως 4. Για παράδειγμα, το ποσό του άνθρακα το οποίο προστίθεται σε μια λίμνη αποβλήτων BOD θα ήταν 13 g CO₂/m² (για χρόνο παραμονής 3 ημέρες ή για 90 λίτρα προστιθέμενων λυμάτων/m² -d, 120 mg/L BOD και 1.2 g CO₂/g BOD). Με αυτό τον τρόπο θα παρέχονταν αρκετό διοξείδιο του άνθρακα μόνο για δύο ώρες μέγιστης παραγωγικότητας και θα απαιτούνταν πρόσθετες πηγές παροχής CO₂.

7.8 Περιπτώσεις 1 και 2: Έμφαση στην επεξεργασία αστικών λυμάτων σε εγκαταστάσεις έκτασης 100 εκταρίων.

Οι περιπτώσεις σχεδιάστηκαν για παροχή λυμάτων 62 MLD η οποία αντιστοιχεί σε μια πόλη μεσαίου μεγέθους. Πρέπει να σημειωθεί ότι στη μελέτη δεν συμπεριλήφθηκε το δίκτυο αποχετεύσεων το οποίο μπορεί να χρειάζονταν καθώς και οι αντίστοιχες εγκαταστάσεις άντλησης. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο βασικές διαδικασίες που στοχεύουν στην παραγωγή υγρών καυσίμων (σχήμα 7.5) ή βιοαερίου (σχήμα 7.6) σχετίζεται με το ποσό της βιομάζας που αποστέλλεται στους αναερόβιους χωνευτές για παραγωγή ενέργειας εντός της εγκατάστασης και το ποσό το οποίο μετατρέπεται σε υγρά καύσιμα για χρήση εκτός εγκατάστασης.



Σχήμα 7.5: Σχεδιάγραμμα πρώτης περίπτωσης (έμφαση στην επεξεργασία λυμάτων με ταυτόχρονη παραγωγή ελαίων), Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.



Σχήμα 7.6: Σχεδιάγραμμα δεύτερης περίπτωσης (έμφαση στην επεξεργασία λυμάτων και στην παραγωγή βιοαερίου). Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

7.8.1 Προ-επεξεργασία και πρωτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων

Η αρχική επεξεργασία των λυμάτων έγινε μέσω ενός συμβατικού συστήματος επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Η δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης είχε ως στόχους:

1. Τη μείωση της συγκέντρωσης των στερεών στα απόβλητα και την αποφυγή της καθίζησης στα ρηχά μέρη των τεχνητών λιμνών.
2. Τον καθαρισμό του νερού με σκοπό τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της φωτοσύνθεσης.
3. Τη μείωση του BOD.
4. Την παροχή περισσότερων στερεών για αναερόβια χώνευση.

Ωστόσο, οι δεξαμενές πρωτοβάθμιας επεξεργασίας χρησιμοποιήθηκαν μόνο στις περιπτώσεις που εστίασαν στην διαδικασία επεξεργασίας των αποβλήτων και είχαν πρόσθετο κόστος κεφαλαίου. Για τις εγκαταστάσεις με έμφαση στην παραγωγή βιοκαυσίμων, η πρωτοβάθμια καθίζηση περιορίστηκε για λόγους απλούστευσης και θεωρήθηκε ότι τα στέρεα καθιζάνουν στις τεχνητές λίμνες όπου και θα αποσυντεθούν απελευθερώνοντας άνθρακα και άλλα θρεπτικά απαραίτητα για την ανάπτυξη των μικροαλγών.

Η συγκέντρωση BOD στα εισερχόμενα λύματα ήταν της τάξης των 200 mg/L και για ρυθμό απομάκρυνσης κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση 40%, η εκροή των λυμάτων που οδηγείται στις HRP (High Rate Ponds) ήταν 120 mg/L. Η συγκέντρωση αζώτου στη δεξαμενή καθίζησης ήταν 35 mg/L. Το κύριο κριτήριο σχεδιασμού μιας δεξαμενής πρωτοβάθμιας καθίζησης ήταν ο χρόνος παραμονής HRT με τιμές συνήθως 1.5-2.5 ώρες και ο ρυθμός υπερχειλίσης που υπολογίζεται 30-50 m³/m² ανά ημέρα. Επιλέγοντας τιμή 40 m³/m²·d και βάθος 4.3m προέκυψε μία λογική τιμή για το χρόνο παραμονής. Για ροή λυμάτων της τάξεως των 62 MLD απαιτήθηκαν διαχωριστήρες συνολικού όγκου 5,190 m³ και επιφάνειας 1,560 m². Η επιλογή που έγινε στον σχεδιασμό ήταν δύο δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης στην σειρά και άλλη μία σε αναμονή, ώστε να επιτυγχάνεται συνολικός όγκος 7,860 m³. Οι δεξαμενές βρίσκονταν κάτω από το έδαφος με βάση από μπετόν και διέθεταν σύστημα συλλογής. Στις περιπτώσεις που πραγματοποιήθηκε πρωτοβάθμια επεξεργασία συλλέχθηκαν περίπου 166 m³ στερεών/ ημέρα (6% πτητικά στερεά). Τα συλλεχθέντα στερεά οδηγήθηκαν σε δεξαμενές αναερόβιας χώνευσης.

7.8.2 Λίμνες καλλιέργειας μικροαλγών και επεξεργασίας λυμάτων

Μετά τις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης τα λύματα οδηγήθηκαν στις τεχνητές λίμνες υψηλού αερισμού. Σε αυτές ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν κατά μέσο όρο 4

ημέρες και κυμαινόταν από 3 ημέρες το καλοκαίρι σε 5 το χειμώνα. Το οξυγόνο που χρειάστηκε για την ικανοποίηση του φορτίου του BOD αποκτήθηκε είτε μέσω φωτοσύνθεσης, είτε από το στρόβιλο εξάτμισης του βιοαερίου που διοχετευόταν στις λίμνες είτε από την ατμόσφαιρα.

Ο ρυθμός απομάκρυνσης του BOD βασίστηκε στο ότι απαιτούνται 1.1 g O₂ ανά gBOD₅ που αφαιρείται (Oswald et al, 1953) και στο ότι παράγονται 1.55 g O₂ ανά γραμμάριο βιομάζας μικροαλγών. Αυτό σημαίνει ότι ένα γραμμάριο παραγόμενης βιομάζας μπορούσε να αφαιρέσει 1,4 γραμμάρια BOD₅. Μια πρωτοβάθμια παροχή λυμάτων 62 MLD με 120 mg/L BOD₅ θα περιείχε 7.480 kg BOD απαιτώντας 5.340 κιλά παραγόμενης βιομάζας. Κατά την υψηλότερη παραγωγικότητα των 38 g/m²-d θα απαιτούνταν μια περιοχή περίπου 13.5ha. Θεωρώντας μία τεχνητή λίμνη 4 ha και όγκου 12.000 m³ για την μικρότερη χρονική περίοδο HRT του καλοκαιριού θα απαιτούνταν συνολικά 14 λίμνες καλλιέργειας έτσι ώστε να διαχειρισθεί η παροχή των 62 MLD ή μια συνολική έκταση 60 ha.

Εναλλακτικά, μια εγκατάσταση 100 ha θα έπρεπε να παράγει μόλις 5.1 g αλγών/m²-d ώστε να επιτευχθεί η απομάκρυνση όλου του BOD₅. Αυτή η τιμή ήταν κοντά στην τιμή της παραγωγικότητας που θεωρήθηκε για τους δύο ψυχρότερους μήνες του έτους και αν υπάρξει πρόσθετη διάχυση O₂ (τουλάχιστον 1-2 g/m²-d) τότε η εγκατάσταση μπορούσε να επεξεργασθεί BOD₅ καθ' όλη την διάρκεια του έτους. Επιπλέον το χειμώνα, όπου ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν μεγαλύτερος θα απαιτούνταν εγκατάσταση 100 ha, ώστε να είναι δυνατή η επεξεργασία των 62 MLD.

Το καλοκαίρι όπου ο HRT ήταν 3 ημέρες έπρεπε να υπάρχει μια ροή συγκομιδής 103 MLD και 41 MLD για ανακύκλωση (40% του 103 MLD). Την άνοιξη και το φθινόπωρο όπου ο HRT ήταν 4 ημέρες η ροή της ανακύκλωσης μειώθηκε στα 21 MLD.

Για τον υπολογισμό της πρόσληψης αζώτου στις τεχνητές λίμνες, έπρεπε να ληφθεί υπόψη και η ποσότητα αυτού που εξατμίζεται, η οποία εξαρτάται από το pH του μέσου, τα επίπεδα της αμμωνίας και άλλους παράγοντες. Για παράδειγμα, τα λύματα έπρεπε να τροφοδοτηθούν κοντά ή αμέσως μετά τους σταθμούς ανθράκωσης, όπου το pH θα εμπόδιζε την εξάτμιση. Κατά τη στιγμή όπου τα άλγη είχαν χρησιμοποιήσει το CO₂ και το pH είχε αυξηθεί, η αμμωνία θα είχε καταναλωθεί από τα άλγη. Γενικά, θεωρήθηκε ότι οι απώλειες του συνολικού αζώτου που προστίθεται στις λίμνες ήταν 5% και οφείλονταν σε παράγοντες όπως τα βακτήρια που το καταναλώνουν και στη συνέχεια αυτά απομακρύνονται από την καλλιέργεια. Ως εκ τούτου η τιμή συγκέντρωσης του αζώτου 33mgN/L ήταν ικανοποιητική ακόμη και για τη μέγιστη παραγωγή που του καλοκαιριού.

7.8.3 Χαρακτηριστικά λυμάτων

Οι εισροές εντός των HRP που προήλθαν από πρωτοβάθμια επεξεργασία περιλαμβάνουν συγκεντρώσεις 35 mg/L αζώτου και 120 mg/L BOD₅, όπως φαίνεται και στον ακόλουθο πίνακα. Αυτές οι τιμές απομάκρυνσης είναι οι τυπικές που συναντώνται σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Οι αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται στις λίμνες HRP υπολογίσθηκαν με βάση την παραγωγικότητα της βιομάζας και τους γνωστούς ρυθμούς παραγωγής οξυγόνου. Κατ' επέκταση για ένα μέσο φορτίο BOD σε μια τεχνητή λίμνη 12.500 kg/d και ένα μέσο ρυθμό παραγωγής βιομάζας 8.220 kg/d τα μικροάλγη παράγουν πάνω από το 100% του οξυγόνου που χρειάζεται για την οξείδωση.

Πίνακας 7.4: Χαρακτηριστικά των λυμάτων για τις πέντε περιπτώσεις και βαθμός απομάκρυνσης αζώτου και BOD.

	Εισροές (mg/L)	% αφαίρεση	Εκροές (mg/L)
Πρωτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων			
Ολικό άζωτο	35	0%	35
BOD₅	200	40%	120
pH	8.5	--	--
Τεχνητές λίμνες HRP			
Ολικό άζωτο	35	3%	34
BOD₅	120	88%	14
pH	8.5	--	--

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

7.8.4 Κατανομή διοξειδίου του άνθρακα

Προκειμένου να ισορροπήσει η ανάπτυξη των αλγών μεταξύ αζώτου και διαθέσιμου από την πρωτοβάθμια επεξεργασία άνθρακα, έπρεπε να εισαχθεί πρόσθετο διοξείδιο του άνθρακα. Ο άνθρακας κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση παρεχόταν μέσω του BOD₅. Παρόλο που συνέβαλαν και οι ανόργανες πηγές άνθρακα των λυμάτων, το 80-85% του άνθρακα που απαιτήθηκε για την ανάπτυξη των αλγών ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και πάνω από το μισό του μέσου όρου που απαιτήθηκε ετησίως προστέθηκε μέσω των διαχυτών διοξειδίου του άνθρακα.

7.8.5 Πρωτοβάθμια χώνευση των λυμάτων

Τα στερεά τα οποία συλλέχθηκαν κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση οδηγήθηκαν προς αναερόβια χώνευση. Η συγκέντρωση των στερεών αυτών πριν τη χώνευση κυμαινόταν από 4-12% (Metcalf and Eddy, 2003). Στην μελέτη η τιμή που επιλέχθηκε ήταν 6%. Από τα στερεά αυτά, το 4% ήταν πτητικά αιωρούμενα τα οποία θα αποσυντεθούν στους αναερόβιους χωνευτές (Metcalf and Eddy, 2003). Για τα οργανικά αυτά πτητικά το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) ήταν 1.42 g O₂/gVS. Για τον προσδιορισμό της απόδοσης σε μεθάνιο χρησιμοποιήθηκε η τιμή 0.39 CH₄/g COD που καταναλώνεται. Για την αρχική εισροή των 62 MLD στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας επεξεργασίας περίπου 6,978 kgVS/day (166m³) ιλύος μπόρεσαν να συλλεχθούν και να σταλούν προς αναερόβια επεξεργασία. Η μετατροπή επομένως των πτητικών οργανικών σε μεθάνιο θα μπορούσε να οδηγήσει στην παραγωγή 3.860 m³/d ή 151.000 MJ/ day (για ενεργειακή πυκνότητα 39 MJ/m³). Θεωρώντας απόδοση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας 30%, (ποσοστό θερμότητας 3.6 MJ/kWh) υπολογίστηκε ότι κάτω από 13 MWh/d μπορούν να παραχθούν από την πρωτοβάθμια ιλύ.

Για το σχεδιασμό των αναερόβιων χωνευτών εξετάστηκαν οι ακόλουθες δύο επιλογές:

1. Τυπικός αντιδραστήρας ανάμειξης από τσιμέντο για την επεξεργασία αστικών λυμάτων.
2. Αντιδραστήρας εμβολικής ροής με πλαστική επένδυση που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία γεωργικών λυμάτων.

Η βασική παράμετρος σχεδιασμού ήταν η τήρηση ενός ικανοποιητικού υδραυλικού χρόνου παραμονής, ο οποίος επηρεάζεται από τη θερμοκρασία ειδικότερα κατά την χειμερινή περίοδο. Για τον τυπικό αντιδραστήρα ανάμειξης επιλέχθηκε χρόνος παραμονής 20 ημέρες, ενώ για τον χωνευτή εμβολικής ροής 30 ημέρες.

7.8.6 Συγκομιδή μικροαλγών

Για την συγκομιδή των μικροαλγών εφαρμόστηκε φυσική κροκίδωση ακολουθούμενη από καθίζηση (βιοκροκίδωση) χωρίς προσθήκη χημικών κροκιδωτικών. Αυτή η διαδικασία ήταν ανάλογη με την κροκίδωση κατά την επεξεργασία της ενεργού ιλύος. Η βιοκροκίδωση των αλγών έχει εφαρμοστεί σε πιλοτική κλίμακα στις Ηνωμένες Πολιτείες (Benemann et al., 1980) και στη Νέα Ζηλανδία (Craggs and Park, 2009). Σε αντίθεση με παλαιότερες έρευνες (Benemann et al., 1982, Weissman and Goebel 1987) όπου επιλέχθηκε batch διαδικασία καθίζησης και απαιτήθηκαν πολλές μεγάλες δεξαμενές, στην παρούσα επιλέχθηκε μία δεξαμενή συνεχούς ροής που βρίσκεται εντός του εδάφους με

HRT έξι ώρες που μπορεί να απομακρύνει το 95% της βιομάζας των αλγών. Η απομακρυνόμενη βιομάζα συλλέχθηκε σε μια μικρή δεξαμενή στον πυθμένα του διαχωριστήρα με αρχική συγκέντρωση στερεών 1.5%.

Κατά την διάρκεια του καλοκαιριού, της περιόδου δηλαδή υψηλότερης παραγωγικότητας με υδραυλικό φορτίο 10 cm/day και συγκεντρώσεις κυττάρων 380 mg/L στις λίμνες καλλιέργειας, απαιτήθηκε συνολικός όγκος δεξαμενών καθίζησης 23.200 m³ για εγκατάσταση 100 ha και για 24ωρή συγκομιδή. Σε άλλες περιόδους η συγκομιδή μειωνόταν σε 58.500m³/day. Επτά δεξαμενές διαχωρισμού η κάθε μια με ενεργό όγκο 3.900 m³, για μία εγκατάσταση 100ha επέτρεπαν να υπάρχει πάντα μια δεξαμενή εκτός λειτουργίας για συντήρηση.

Τα στερεά που είχαν καθιζάνει, κατά μέγιστο 2.370 m³/day, οδηγήθηκαν σε παχυντές βαρύτητας, όπου θεωρώντας απόδοση 95% και ονομαστική συγκέντρωση στερεών στην έξοδο 3% έδωσαν μέγιστο τελικό όγκο βιομάζας για τη θερινή περίοδο 1.120 m³/day για μια εγκατάσταση 100 ha. Για HRT 4 ώρες ο ολικός όγκος που απαιτήθηκε για τους παχυντές βαρύτητας ήταν 400 m³. Σχεδιάστηκαν δύο μονάδες με τη μία να λειτουργεί ως βοηθητική. Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν με βάση τα δεδομένα της μέγιστης παραγωγικότητας. Για μέση ετήσια παραγωγικότητα 22g/m² η ροή θα μειωνόταν σε 670 m³/day.

Το υπερκείμενο υγρό από την πρώτη δεξαμενή διαχωρισμού των αλγών ανακυκλωνόταν στις λίμνες είτε μερικώς ανάλογα με τον HRT (περιπτώσεις 1 και 2) είτε πλήρως για περαιτέρω ανάπτυξη των μικροαλγών (περιπτώσεις 3 και 5). Το υπερκείμενο υγρό από τους παχυντές βαρύτητας στάλθηκε στην αρχική εισροή των τεχνητών λιμνών σε όλες τις περιπτώσεις.

7.8.7 Διεργασία μετατροπής της βιομάζας των αλγών σε βιοκαύσιμα

Η βιομάζα των αλγών που συλλέχθηκε από τους παχυντές βαρύτητας μπορούσε είτε να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή ελαίων ακολουθούμενη από αναερόβια χώνευση του υπολείμματος, είτε να σταλλεί απευθείας στους αναερόβιους χωνευτές.

7.8.7.1 Αναερόβια χώνευση

Κάποια είδη προεπεξεργασίας όπως η παστερίωση ή η διαταραχή των κυττάρων θα μπορούσαν να επωφελήσουν τη διαδικασία της χώνευσης καθιστώντας τα κύτταρα περισσότερο διαθέσιμα στα βακτήρια. Ωστόσο, περαιτέρω θέρμανση ή διατάραξη των κυττάρων θα απαιτούσε περισσότερη ενέργεια επηρεάζοντας το συνολικό ενεργειακό ισοζύγιο της διεργασίας. Στην παρούσα μελέτη οι διεργασίες προεπεξεργασίας είναι περιορισμένες αλλά ο σχεδιασμός και το κόστος θέρμανσης των χωνευτών χρησιμοποιώντας τη θερμότητα των αποβλήτων από διάφορα σημεία της επεξεργασίας έχει

συμπεριληφθεί.

7.8.7.2 Εξαγωγή ελαίων από μικροάλγη

Το κύριο πρόβλημα κατά την εξαγωγή των ελαίων ήταν το εάν η βιομάζα θα έπρεπε να ξηρανθεί ή να διατηρεί κάποια υγρασία. Η ξήρανση μέσω της χρήσης βιοαερίου ή άλλου καυσίμου δεν ήταν εφικτή λόγω των υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων. Λόγω της θερμότητας εξάτμισης του νερού, η οποία είναι 4,5MJ/kg, το ποσό θερμότητας που θα απαιτούνταν για την ξήρανση 671m³/day ώστε τα στερεά από 3% να φτάσουν σε 80% ήταν 2.910.000 MJ/day. Η τιμή αυτή μπορεί να συγκριθεί μόνο με την τιμή 319.410 MJ/day της παραγωγής μεθανίου από την αναερόβια χώνευση. Ως εκ τούτου η χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας ήταν η μόνη εφικτή μέθοδος για την ξήρανση της βιομάζας χωρίς πρόσθετη κατανάλωση καυσίμου. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της ξήρανσης μπορεί να πραγματοποιηθεί υποβάθμιση των περιεχόμενων ελαίων. Για το λόγο αυτό ένα αβαθές στρώμα (1cm) υδαρούς μάζας μικροαλγών διαχέεται πάνω από ένα στρώμα χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου, ώστε να επιτευχθεί ξήρανση της βιομάζας σε 80% στερεά τουλάχιστον μέσα σε μία ημέρα. Προκειμένου να επιτευχθεί η συγκομιδή των μικροαλγών χωρίς να επηρεαστεί το στρώμα πολυαιθυλενίου, σχεδιάστηκαν στο έδαφος διάδρομοι από τσιμέντο οι οποίοι επιτρέπουν την πρόσβαση σε ειδικά φορτηγά συλλογής. Κατά την καλοκαιρινή περίοδο για τη συγκομιδή 1120m³ αλγών/day σε 100 m²/ m³ απαιτούνταν κλίνες ξήρανσης 11.2 ha.

Η λεπτομερής διαδικασία εξαγωγής ελαίων, η οποία συμπεριλαμβάνει τις απαιτήσεις ηλεκτρισμού, θέρμανσης καθώς και το κόστος πραγματοποιήθηκε από την εταιρεία Crown^{Co} Iron Works, που είναι κύριος προμηθευτής εξοπλισμού εξαγωγής ελαίων. Η μελέτη της εταιρίας αφορούσε βιομάζα που είχε υποστεί ξήρανση και εγκαταστάσεις εξαγωγής σε διάφορες κλίμακες. Το βασικό σύστημα περιελάμβανε την αποξηραμένη βιομάζα υγρασίας 80-85%, η οποία αποστέλλεται σε ειδικούς ξηραντές, ώστε το ξηρό βάρος να ανέλθει σε ποσοστό 90-95%. Η βιομάζα στη συνέχεια αποθηκεύθηκε σε σιλό, ώστε να υπάρχει σταθερή ροή που οδηγείται σε μία κεντρική μονάδα εξαγωγής ελαίων. Εκεί η βιομάζα ελέγχθηκε κατάλληλα και στάλθηκε σε ειδικούς αντιδραστήρες εξαγωγής που χρησιμοποιούσαν διαλύτες εξανίων. Το εξάνιο εξατμίζεται αποτελεσματικά και στη συνέχεια συμπυκνώνεται για να ανακυκλωθεί στη μονάδα.

Η εταιρεία Crown παρείχε υπολογισμούς για εγκαταστάσεις επεξεργασίας/εξαγωγής 105- και 4000 ton βιομάζας/day (ξηρό βάρος). Οι απαιτήσεις σε ηλεκτρισμό και θέρμανση ήταν 851.000 kWh/day και 33.100.000 MJ/day για την εγκατάσταση των 105 ton/day και 16.000.000 kWh/ day και 962.000.000 MJ/day για την εγκατάσταση των 4000 ton βιομάζας/day αντίστοιχα. Οι εγκαταστάσεις εξαγωγής ελαίων δεν εξυπηρετούσαν μία μόνο εγκατάσταση καλλιέργειας αλγών. Συγκεκριμένα, το κόστος κεφαλαίου και το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης εξαγωγής ελαίων των 105 ton/day διαμοιράστηκε σε 5 εγκαταστάσεις καλλιέργειας αλγών, ενώ 50 εγκαταστάσεις 400 ha μοιράστηκαν το κόστος της εγκατάστασης των 4.000mt/ημέρα. Η λογική του διαμελισμού του κόστους

ακολουθήθηκε και στο σχεδιασμό των περιπτώσεων 1, 3 και 5.

7.8.8 *Ισοζύγιο θρεπτικών στοιχείων και άνθρακα- ενέργεια- προϊόντα.*

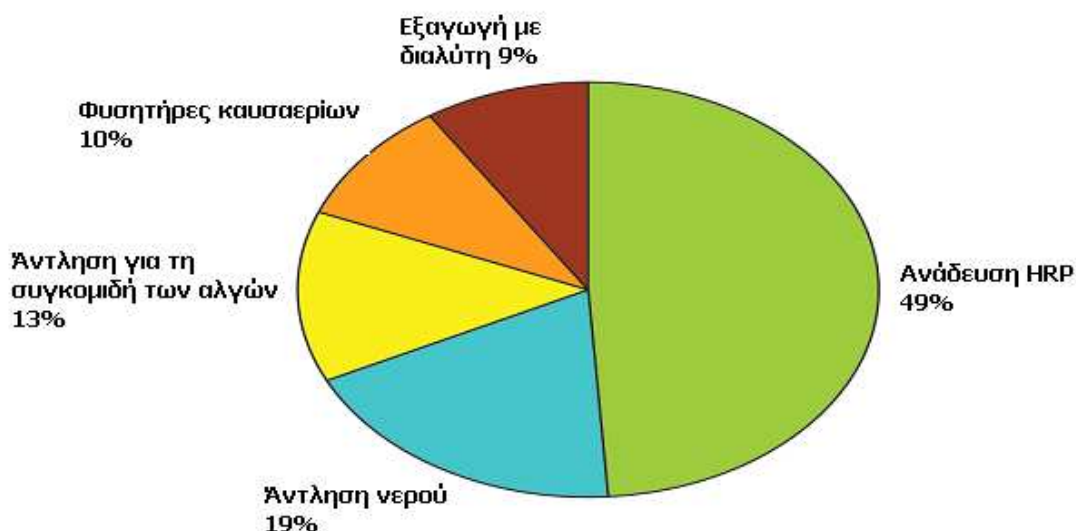
➤ **Ενέργεια**

Η ενέργεια που καταναλώθηκε για τη λειτουργία μιας εγκατάστασης 100 ha ήταν κατά μέσο όρο 10 MWh/d ή 4.1 kW/ha. Για την περίπτωση 1 το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας, το 49%, καταναλώθηκε για την ανάδευση των τεχνητών λιμνών καλλιέργειας (σχήμα 7.7). Η ενέργεια που απαιτήθηκε για την άντληση του νερού της εισόδου, της πρωτοβάθμιας ιλύος και του ρεύματος που έχει καθιζάνει ήταν το αμέσως μεγαλύτερο καταναλισκόμενο ποσό ενέργειας και ακολουθήθηκε από την ενέργεια για την εξαγωγή των ελαίων και την διανομή του CO₂.

Πίνακας 7.5: Απαιτήσεις σε ηλεκτρισμό, θερμότητα και ανθρώπινο δυναμικό για τις εγκαταστάσεις εξαγωγής ελαίων με παραγωγή βιομάζας 105 mt/ημέρα και 4.000 mt/ημέρα.

	Μονάδα εξαγωγής 105 mt/d	Μονάδα εξαγωγής 4,000 mt/d
Βαρέλια που παράγονται ανά ημέρα με περιεχόμενο σε έλαια 25% (bbl/d)	174	6.750
Έκταση τεχνητών λιμνών που απαιτείται για την υποστήριξη της εγκατάστασης εξαγωγής ελαίων (ha)	500	20.000
Απαιτήσεις Ηλεκτρισμού (kWh/d)	2.330	43.800
Απαιτήσεις Θερμότητας (MJ/d)	90.700	2.640.000
Ανάγκη για χειριστές πλήρους απασχόλησης	27	27
Ανάγκη για επιβλέποντες πλήρους απασχόλησης	3	3

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.



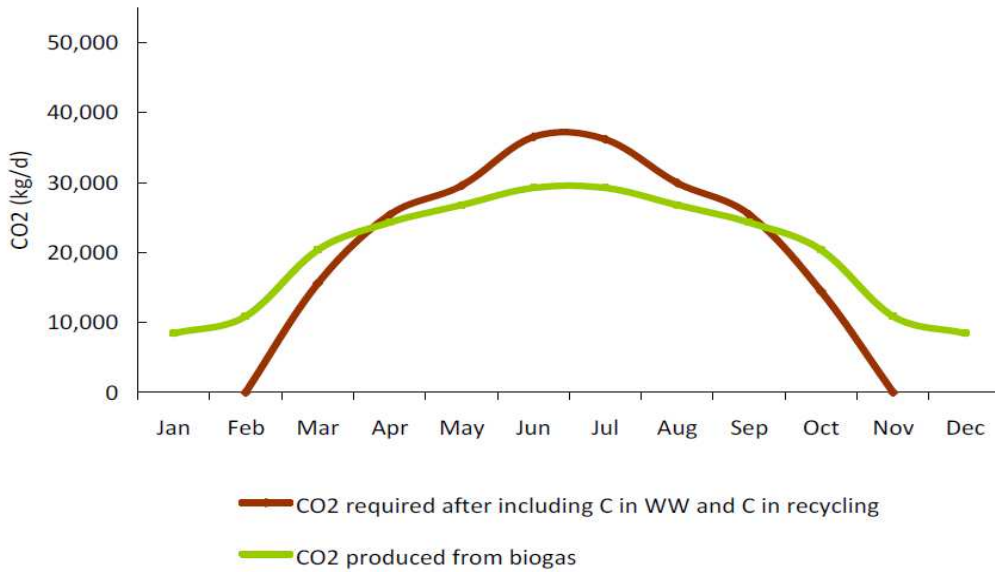
Σχήμα 7.7: Ενεργειακές απαιτήσεις ανά διεργασία για την περίπτωση 1. Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

➤ Ανακύκλωση θρεπτικών στοιχείων και άνθρακα

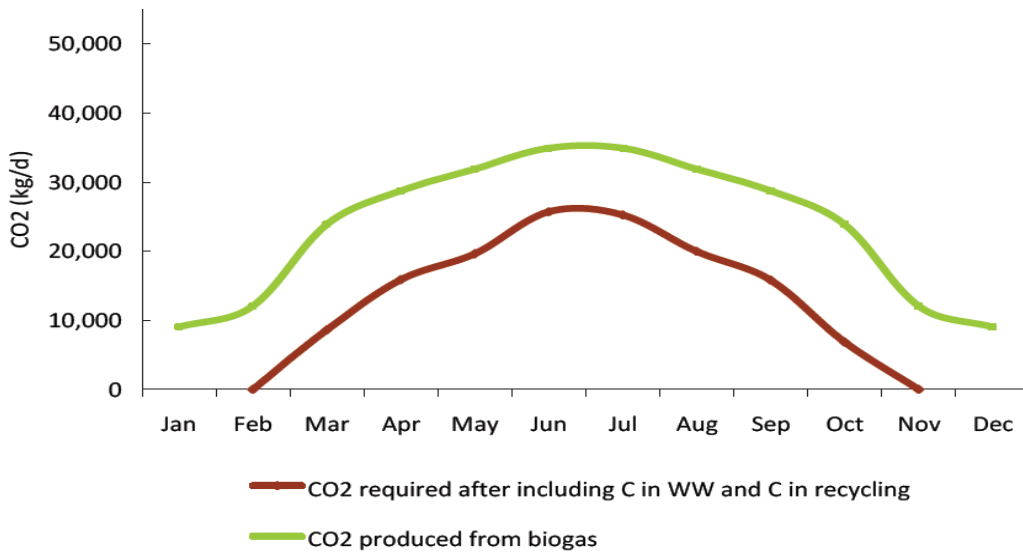
Το νερό και τα θρεπτικά συστατικά, συμπεριλαμβανομένου του άνθρακα θεωρήθηκε ότι ανακυκλώνονται στον βαθμό που είναι δυνατό, έτσι ώστε να μειωθεί το γενικότερο κόστος της εγκατάστασης.

Για την περίπτωση 1, όπου εξαγόταν το 25% της βιομάζας και σχεδόν το 40% του άνθρακα των αλγών ως έλαια, το διοξείδιο του άνθρακα των καυσαερίων από την καύση του βιοαερίου μειώθηκε αντίστοιχα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την έλλειψη CO₂ από το σύστημα και την απαίτηση εισαγωγής του από άλλες πηγές (π.χ λύματα ή καυσαέρια παρακείμενων μονάδων παραγωγής ενέργειας).

Για την περίπτωση 1 όπου έγινε επεξεργασία λυμάτων σε συνδυασμό με την παραγωγή βιοαερίου και ελαίων, η ανάγκη για εξωτερική παροχή CO₂ παρουσιάστηκε μόνο για ένα μέρος του χρόνου ώστε να συμπληρωθεί το ποσό που απελευθερώθηκε από τα λύματα, τις ροές ανακύκλωσης των θρεπτικών και από την αναερόβια χώνευση της πρωτοβάθμιας ιλύος και της βιομάζας (σχήμα 7.8). Αντίθετα στην περίπτωση 2, όπου έγινε επεξεργασία λυμάτων σε συνδυασμό με την παραγωγή βιοαερίου, υπήρχε πλεόνασμα διοξειδίου του άνθρακα λόγω της καύσης του βιοαερίου καθ' όλη την διάρκεια της χρονιάς (σχήμα 7.9).



Σχήμα 7.8: Παραγωγή και απαιτήσεις CO₂ για την περίπτωση 1. Οι απαιτήσεις αναφέρονται στον άνθρακα των αποβλήτων, του ρεύματος ανακύκλωσης του χωνευτή και του υπερκείμενου από τη δεύτερη δεξαμενή καθίζησης. *Πηγή:* T.J Lundquist et al. (2010).



Σχήμα 7.9: Παραγωγή και απαιτήσεις CO₂ για την περίπτωση 2. Οι απαιτήσεις αναφέρονται στον άνθρακα των αποβλήτων, του ρεύματος ανακύκλωσης του χωνευτή, του υπερκείμενου από τη δεύτερη δεξαμενή καθίζησης και του υπερκείμενου από τον παχυντή βαρύτητας. *Πηγή:* T.J Lundquist et al. (2010)

Σε όλες τις περιπτώσεις το ρεύμα εξόδου του χωνευτή ανακυκλώθηκε για την αναπλήρωση των θρεπτικών. Η υπόθεση για το ρεύμα αυτό ήταν πως δε θα προκληθεί σημαντική μείωση της διείσδυσης του φωτός λόγω της συσσώρευσης των μη βιοδιασπώμενων ουσιών. Το σημείο και ο χρόνος προσθήκης του ρεύματος εκροής του χωνευτή χρήζει βελτιστοποίησης, ώστε να επιτευχθούν τα επιθυμητά επίπεδα θρεπτικών, pH, DO, και φωτός στις λίμνες και να μειωθεί η εξάτμιση της αμμωνίας και του διοξειδίου του άνθρακα από αυτές.

➤ Παραγωγή προϊόντων

Το συνολικό ποσό ελαίων που παράχθηκε στις περιπτώσεις 1 και 2 υπολογίστηκε με βάση την παραδοχή ότι η βιομάζα περιέχει ποσοστό ελαίων 25% και το ειδικό βάρος τους είναι 0.92 ή 1.087 L/mt. Για παραγωγικότητα συγκομιδής της τάξεως των 74 mt/ha-yr (20g/m²-d), η παραγωγή ελαίων θα μπορούσε να είναι 20.200 L/ha-yr (2.159gallons/acre-yr ή 12.700barrels/yr) για την περίπτωση 1 όπως φαίνεται στον πίνακα 7.6. Επιπλέον η μικτή ενέργεια που ήταν διαθέσιμη από την αναερόβια χώνευση για την περίπτωση 1 ήταν 99.700 x 10³MJ/yr χωρίς να συμπεριληφθεί η απόδοση της μηχανής, με αποτέλεσμα η συνολική μικτή παραγόμενη ενέργεια να είναι 173.000 x 10³ MJ/ yr (23.300 MJ/tn ή 7.610MJ/ML). Στην περίπτωση 2 η παραγωγή μικτής ενέργειας ήταν πολύ μικρότερη στα 117,000 x 10³ MJ/ yr (15.700 MJ/tn ή 5.140 MJ/ML). Αυτή η διαφορά παρατηρήθηκε λόγω της υψηλότερης ανάκτησης ενέργειας από το έλαιο σε σχέση με το βιοαέριο.

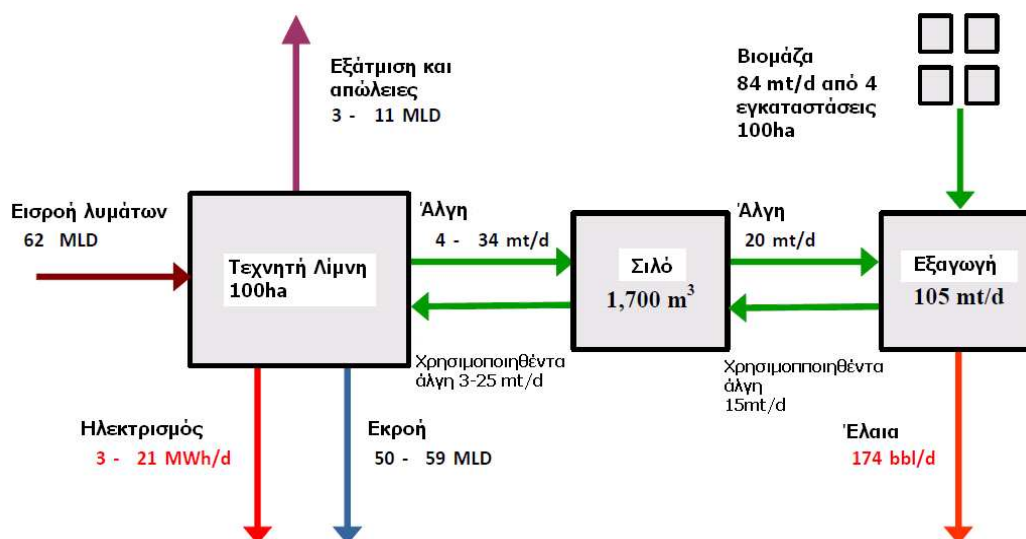
Πίνακας 7.6: Μικτή παραγωγή ενέργειας για τις περιπτώσεις 1 και 2.

Περίπτ.	Εισροή (ML/yr)	Συλλεχ Βιομ. (mt/yr)	Είδος Βιοκαυσίμου	Ποσότητες Προϊόντων	10 ³ MJ/yr	MJ/ mt αλγών	MJ/ML WW εισορής
1	22.740	7.440	Έλαια	12.700 bbl/yr	73.400	9.870	3.230
			Βιοαέριο	2.560.000m ³ CH ₄ /yr	99.700	13.400	4,380
				Άθροισμα	173.000	23.300	7.610
2	22.740	7.440	Βιοαέριο	3.000.000 m ³ CH ₄ /yr	117.000	15.700	5.140

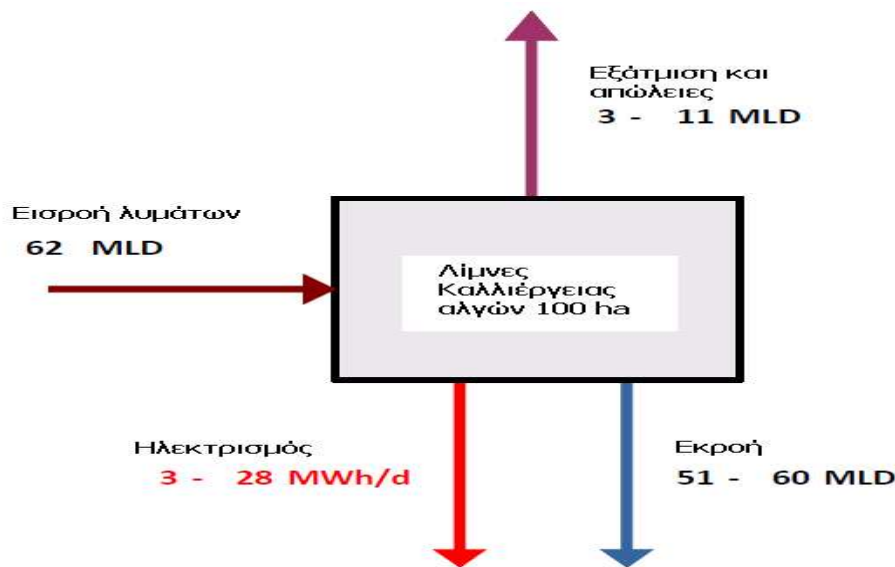
Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

Η βιομάζα των αλγών που συλλέχθηκε στην περίπτωση 1 (4-34 mt/d) και αποθηκεύθηκε στην εγκατάσταση σε ειδικά σιλό, στάλθηκε με σταθερή ροή 20 mt/d σε κεντρική μονάδα εξαγωγής ελαίων μαζί με την βιομάζα που παράγεται από 4 ακόμα μονάδες ίδιου μεγέθους.. Κατ' αυτό τον τρόπο η εγκατάσταση εξαγωγής ελαίων των 100 mt/d ήταν ικανή να παράγει 174 bbl/d ελαίων (σχήμα 7.10). Τα μικροάλγη που χρησιμοποιήθηκαν, αποστέλλονται ξανά στις μονάδες καλλιέργειας και αποθηκεύονται σε ειδικά σιλό ώστε να επανατροφοδοτήσουν τις λίμνες όπως επιβάλλει η απαίτηση σε άνθρακα. Στην περίπτωση 1 παρουσιάστηκε πλεόνασμα ενέργειας προερχόμενης από το βιοαέριο, μεταξύ 3-21 MWh/ d που αντιστοιχούσε συνολικά σε 4,780,000 kWh/yr.

Στην περίπτωση 2 παράχθηκαν 3- 28 MWh/d που αντιστοιχούν συνολικά σε 6,300,000 kWh/yr από την παραγωγή βιοαερίου (σχήμα 7.11). Και στις δύο περιπτώσεις έγινε επεξεργασία λυμάτων, η οποία πέτυχε συνολικό ρυθμό απομάκρυνσης αζώτου 65% κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και ετήσιο μέσο όρο 44%. Εάν αγνοηθεί ο ατμοσφαιρικός επαναερισμός στις λίμνες κατά την διάρκεια του χειμώνα, μπορούσε να επιτευχθεί η ολική απομάκρυνση BOD₅ σε 8 μήνες το χρόνο και ο ετήσιος μέσος όρος να είναι 88%.



Σχήμα 7.10: Απλοποιημένο ισοζύγιο μάζας για την περίπτωση 1 (έμφαση στην επεξεργασία των λυμάτων και στην εξαγωγή ελαίων). Η συγκεκριμένη εικόνα δεν παρουσιάζει το επιπλέον φυσικό αέριο το οποίο εισάγεται και αξιοποιείται στην εγκατάσταση ώστε να αναπληρωθούν οι ανάγκες σε άνθρακα. *Προέλευση:* T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.



Σχήμα 7.11: Απλοποιημένο ισοζύγιο μάζας για την περίπτωση 2 (έμφαση στην επεξεργασία των λυμάτων και στην παραγωγή βιοαερίου). Η συγκεκριμένη εικόνα δεν παρουσιάζει το επιπλέον φυσικό αέριο το οποίο εισάγεται και αξιοποιείται στην εγκατάσταση ώστε να αναπληρωθούν οι ανάγκες σε άνθρακα. *Προέλευση:* T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

7.9 Μέθοδος υπολογισμού κόστους

Η πλειοψηφία των αναλύσεων κόστους έχει βασιστεί στο λογισμικό και τα προγράμματα υπολογισμού κόστους RS Means Costworks^R. Τα κόστη για μία συγκεκριμένη μονάδα διεργασιών υπολογίστηκαν με βάση τις πληροφορίες για το κόστος κατασκευής διαφόρων κύριων εγκαταστάσεων περιβαλλοντικής μηχανικής, τα οποία είχαν πρόσφατα συμμετάσχει σε μεγάλης κλίμακας προγράμματα στη νότια Καλιφόρνια.

➤ Συντελεστές Πολλαπλασιασμού για το Κόστος Κατασκευής

Σύμφωνα με τις τυπικές διαδικασίες υπολογισμού του κόστους, το βασικό κόστος εξοπλισμού πολλαπλασιάζεται με συγκεκριμένους συντελεστές, ώστε να συμπεριληφθεί η τοποθέτησή του. Το κατασκευαστικό κόστος όλης της εγκατάστασης αυξήθηκε ώστε να καλυφθούν τα κόστη μηχανικού, διαχείρισης, εργολάβου και άδειας. Η επιλογή των τιμών των συντελεστών πολλαπλασιασμού είχε μεγάλη επίδραση στον υπολογισμό του συνολικού κόστους και εξαρτήθηκε από την κλίμακα του έργου, τις τοπικές συνθήκες, τον ανταγωνισμό της αγοράς για τα υλικά και τις υπηρεσίες καθώς και από την πολυπλοκότητα του έργου.

Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκαν μεσαίες προς χαμηλές τιμές για τους συντελεστές καθώς η κατασκευή των λιμνών ήταν απλή και ανταγωνιστική και οι περιοχές κατασκευής ήταν χωρίς απότομες κλίσεις και δεν απαιτούσαν εξομάλυνση.

Η διαχείριση της βιομάζας, η επεξεργασία της και η εξαγωγή των ελαίων απαιτούσαν τον μεγαλύτερο εξοπλισμό σε όλη την εγκατάσταση. Το κόστος εγκατάστασης αυτού υπολογίστηκε μέσω των συντελεστών πολλαπλασιασμού επί της τιμής αγοράς του (πίνακας 7.7). Οι αντίστοιχοι συντελεστές για το συνολικό κατασκευαστικό κόστος επιλέχθηκαν από υπολογισμούς που έγιναν για την μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στη νότια Καλιφόρνια από διάφορους οργανισμούς και αναφορές υπολογισμού κόστους (π.χ. Ogershok and Pray, National Construction Estimator 2009; Kawamura and McGivney, 2008). Ο φόρος πώλησης ανήλθε σε ποσοστό 2% επί του συνολικού κόστους.

Πίνακας 7.7: Συντελεστές πολλαπλασιασμού του κόστους εγκατάστασης του εξοπλισμού για την επεξεργασία της βιομάζας των αλγών.

Τύπος εξοπλισμού	Συντελεστής
Ξήρανση και προετοιμασία μικροαλγών	2.0
Εγκατάσταση εξαγωγής ελαίων	3.0

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

Πίνακας 7.8: Συντελεστές πολλαπλασιασμού για κατασκευαστικό κόστος.

Μονάδα	Συντελεστές Πολλαπλασιασμού	
	Τυπικές τιμές για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας απολήτων	Επιλεγθείσες τιμές για την παρούσα έρευνα
Σταθεροποίηση-Αποσταθεροποίηση	1.02-1.10	1.10
Σωληνώσεις	1.10-1.15	1.10
Μηχανολογικά	1.02-1.20	1.05
Νομιμότητα και Διαχείριση	1.02-1.05	1.02
Διαχείριση κατασκευών	1.03-1.12	1.12
Συμβολαιογράφος και έσοδα	1.05-1.35	Μεταβλητά
Ασφάλεια κατασκευών, Τιμολόγια	1.01-1.06	1.04
Απρόοπτα	1.05-1.15	1.10
Άδεια	1.005-1.02	\$100.000 (άθροισμα)

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

- **Κόστος Εγκατάστασης Εξαγωγής Ελαίων**

Όπως αναφέρθηκε, οι εγκαταστάσεις εξαγωγής ελαίων ήταν συγκεντρωμένες και τροφοδοτούσαν περισσότερες από μία εγκαταστάσεις καλλιέργειας αλγών. Κατ' επέκταση κάθε μία σχεδιάστηκε να επεξεργάζεται τουλάχιστον 100mt/day, ώστε να επιτυγχάνεται η οικονομία κλίμακας. Θεωρώντας ότι η βιομάζα διένυε κατά μέσο όρο μία απόσταση 161km από και προς τη κεντρική μονάδα εξαγωγής, το κόστος ήταν 0.20\$/km-mt σύμφωνα με τη μελέτη των Singh et al. 2010. Η μία εγκατάσταση εξαγωγής των 105 mt/ day με κόστος κεφαλαίου \$12.200.000 θα διαμοιραζόταν σε πέντε επιμέρους μονάδες

καλλιέργειας αλγών 100ha (πίνακας 7.10). Το κόστος κεφαλαίου που αποδόθηκε σε κάθε μία ήταν \$2.430.000. Το λειτουργικό κόστος επίσης διαμοιράστηκε σε \$478.000/yr ανά εγκατάσταση 100 ha. Η μεγαλύτερη εγκατάσταση εξαγωγής των 4000 mt/ day είχε κόστος κεφαλαίου \$33.300.000, το οποίο διαμοιράστηκε σε 50 εγκαταστάσεις 400 ha η κάθε μία. Ως εκ τούτου κάθε εγκατάσταση καλλιέργειας μοιράστηκε το 2% του κόστους κεφαλαίου και του λειτουργικού κόστους (πίνακας 7.9).

Πίνακας 7.9: Λειτουργικό κόστος και κόστος κεφαλαίου για τη μονάδα εξαγωγής ελαίων.

	Μονάδα εξαγωγής με τροφοδοσία 105mt/d	Μονάδα εξαγωγής με τροφοδοσία 4.000mt/d
Κόστος ηλεκτρισμού (\$/yr)	\$85.100	\$1.600.000
Κόστος Θέρμανσης (\$/yr)	\$275.000	\$7.980.000
Κόστος διαχείρισης	\$332.000	\$332.000
Λειτουργικό κόστος (\$/yr)	\$1.700.000	\$1.700.000
Συνολικό λειτουργικό κόστος (\$/yr)	\$2.390.000	\$11.600.000
Ποσοστό μοιρασμένο ανά εγκατάσταση	20% Μοιρασμένο σε μία εγκατάσταση 100ha	2% Μοιρασμένο σε μία εγκατάσταση 400ha
Κατανομή Λειτουργικού κόστους σε μία εγκατάσταση (\$/yr)	\$478.000	\$232.000
Συνολικό κόστος κεφαλαίου για προετοιμασία και εξαγωγή (συμπεριλαμβάνει εγκατάσταση και κτίρια)	\$12.200.000	\$33.300.000
Ποσοστό μοιρασμένο ανά εγκατάσταση	20% Μοιρασμένο σε μία εγκατάσταση 100ha	2% Μοιρασμένο σε μία εγκατάσταση 400ha

Κατανομή Λειτουργικού κόστους σε μία εγκατάσταση (\$/yr)	\$2.430.000	\$665.000
---	--------------------	------------------

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή

- **Απαιτήσεις σε Ανθρώπινο Δυναμικό**

Οι λειτουργικές απαιτήσεις των εγκαταστάσεων 100ha ήταν παρόμοιες με εκείνες μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. Συγκεκριμένα, περιελάμβαναν έναν υπεύθυνο εργοστασίου, έναν επιβλέποντα των χειριστών, έναν υπεύθυνο εργαστηρίου και έναν σύμβουλο διοίκησης ώστε το συνολικό κόστος των μισθών ήταν \$375.000 μαζί με τα πρόσθετα οφέλη (bonus) (πίνακας 7.10). Απαιτήθηκαν χειριστές διαφόρων δεξιοτήτων ανάλογα με τον εξοπλισμό με τον οποίο ασχολούνταν. Υπολογίστηκε ότι απαιτούνταν 14 χειριστές πλήρους απασχόλησης. Με μέσο όρο μισθών \$41.100/yr και πρόσθετα οφέλη 30% το ετήσιο κόστος ήταν \$748.000/ yr (πίνακας 7.11). Για την περίπτωση 2, ο αριθμός των χειριστών μειώθηκε σε 11 καθώς μειώθηκαν οι εργαστηριακές ανάγκες αφού δεν υπήρχουν κλίνες ξήρανσης και εξαγωγής της βιομάζας εκτός της μονάδας.

Πίνακας 7.10: Κόστος προσωπικού διαχείρισης για την εγκατάσταση 100ha.

Κόστη Διαχείρισης	\$/yr
Διευθυντής εγκατάστασης	114.000
Επιβλέπων των χειριστών	93.600
Διευθυντής εργαστηρίου	62.400
Γραμματεία	17.700
Συνολικοί μισθοί διαχείρισης	288.000
Οφέλη 30%	86.400
Συνολικά κόστη διαχείρισης	\$375.000

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

Πίνακας 7.11: Κόστος χειριστών για την εγκατάσταση 100ha.

Λειτουργικά κόστη	\$/yr
Μέσος όρος μισθού χειριστή	41.100
Αριθμός χειριστών	14
Σύνολο μισθών χειριστών	575.000
Οφέλη 30%	173.000
Συνολικά λειτουργικά κόστη	\$748.000

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

7.9.1 Ανάλυση κόστους για την περίπτωση 1

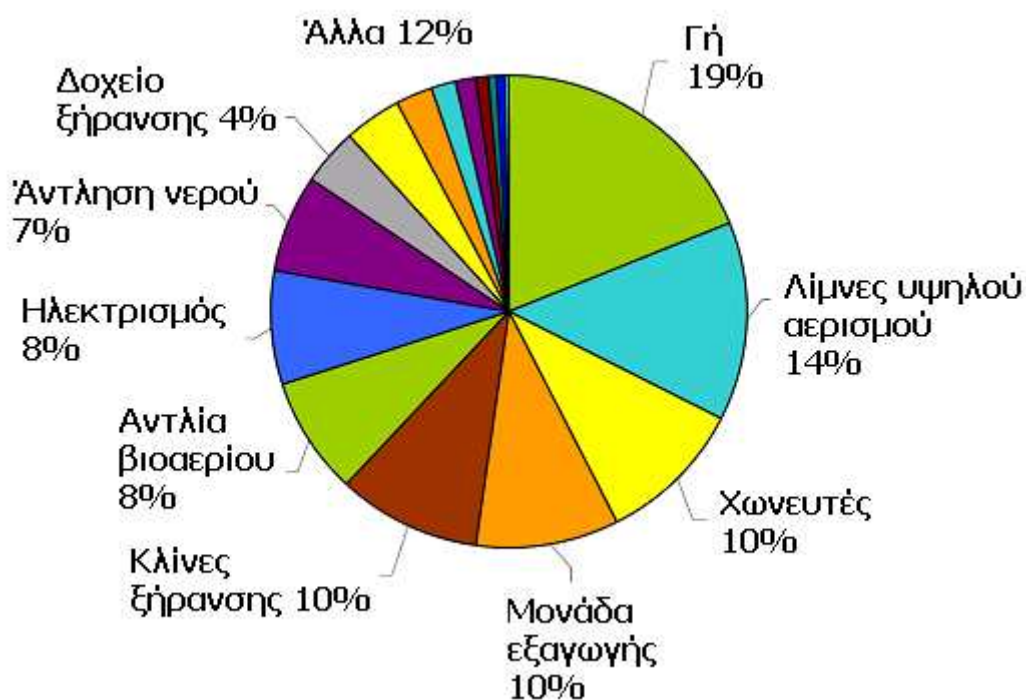
Το αρχικό κόστος κεφαλαίου για την περίπτωση 1 ήταν περίπου 36 εκατομμύρια δολάρια και παρουσιάζεται αναλυτικά στον πίνακα 7.13. Το υψηλότερο κόστος παρατηρήθηκε για την αγορά και διαμόρφωση εκτάσεων γης ακολουθούμενο από το κόστος κατασκευής των τεχνητών λιμνών και εκείνο από το κόστος της εγκατάστασης εξαγωγής ελαίων (πίνακας 7.12 σχήμα 7.12).

Πίνακας 7.12: Κόστος κεφαλαίου για την περίπτωση 1

Κόστος Κεφαλαίου σε \$	
Γή	4.710.000
Λίμνες υψηλού αερισμού	3.410.000
Χωνευτές	2.440.000
Εγκατάσταση εξαγωγής	2.430.000
Κλίνες ξήρανσης	2.420.000
Αντλία βιοαερίου	2.040.000
Ηλεκτρισμός	1.900.000

Άντληση νερού	1.660.000
Δοχεία ξήρανσης	1.020.000
Δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης	948.000
Διανομή CO ₂	594.000
Πρωτοβάθμια καθίζηση	420.000
Οδικό δίκτυο	338.000
Παχυντές	256.000
Κτίρια	120.000
Σιλό αποθήκευσης	109.000
Οχήματα	100.000
Σύνολο	24.915.000
Άδεια	100.000
Σταθεροποίηση/Αποσταθεροποίηση 10%	2.490.000
Ασφάλεια κατασκευής 4%	997.000
Μηχανολογικά, Νομιμοποίηση και Διαχείριση 7%	1.740.000
Διαχείριση κατασκευών 12%	2.990.000
Απρόοπτα 10%	2.490.000
Συνολικό κόστος κεφαλαίου	\$35.722.000

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή



Σχήμα 7.12: Ανάλυση Κόστους Κεφαλαίου για την περίπτωση 1 *Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.*

- **Λειτουργικές Δαπάνες και Έσοδα**

Οι συνολικές λειτουργικές δαπάνες θεωρήθηκαν σταθερές και ανήλθαν σε \$3.0M/yr (πίνακας 7.13). Το κόστος παρασιτικού ηλεκτρισμού δεν περιλήφθηκε στις λειτουργικές δαπάνες ώστε να δοθεί μία ολοκληρωμένη εικόνα ακόμη και αν υπήρχε πλεόνασμα ηλεκτρισμού από την χώνευση των υπολειμμάτων. Τα έσοδα από την πώληση ηλεκτρισμού υπολογίστηκαν στα 830.878 \$/έτος. Στους υπολογισμούς τους δεν συμπεριλήφθηκαν πιθανά έσοδα από επεξεργασία των λυμάτων.

Πίνακας 7.13: Λειτουργικές Δαπάνες για την περίπτωση 1

Λειτουργικές Δαπάνες	
Προσωπικό μονάδας αλγών	\$748.000
Συντήρηση (2% του κεφαλαίου)	\$498.000
Μονάδα εξαγωγής (απαιτήσεις σε προσωπικό και ενεργειακές)	\$478.000
Αγορά ηλεκτρισμού	\$358.000
Διοικητικό προσωπικό	\$375.000

Μεταφορά βιομάζας	\$239.000
Ασφάλιση	\$180.000
Εργαστηριακό τεστ (εξωτερικό)	\$50.000
Συντήρηση οχημάτων	\$15.000
Αναλώσιμα εργαστηρίου και γραφείων	\$12.500
Εκπαίδευση εργαζομένων	\$10.000
Συνολικές λειτουργικές δαπάνες	\$2.960.000

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

- **Οικονομική Σύνοψη για την Περίπτωση 1**

Το ετήσιο κόστος παραγωγής ανήλθε σε \$5.299.000/yr (πίνακας 7.14) Η τιμή του κόστους διαιρέθηκε με τη συνολική παραγόμενη ποσότητα των 12.700barrels/yr και έτσι προέκυψε το κόστος ανά βαρέλι (\$417). Στο κόστος παραγωγής δεν περιλήφθηκαν κόστη όπως οι φόροι ή τα αναλώσιμα έξοδα, αλλά λήφθηκαν υπόψη τα έσοδα από την πώληση του ηλεκτρισμού ή αμοιβές από την επεξεργασία των αποβλήτων.

Πίνακας 7.14:Οικονομική Σύνοψη για την περίπτωση 1.

Οικονομική Σύνοψη	
Συνολικά έσοδα (\$/yr)	\$831.000
Συνολικά λειτουργικά έξοδα (\$/yr)	\$2.960.000
Κόστος κεφαλαίου (\$/yr)	\$3.170.000
Συνολικό κόστος παραγωγής (\$/yr)	\$5.299.000
Συνολική παραγωγή ελαίων (bbl/yr)	12.700
Συνολικό κόστος παραγωγής ανά βαρέλι (\$/bbl)	\$417

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

7.9.2 Ανάλυση κόστους για την περίπτωση 2

Το κόστος κεφαλαίου για την περίπτωση 2 ήταν μειωμένο στα 26 εκατομμύρια δολάρια καθώς δεν περιλήφθηκε μονάδα εξαγωγής ελαίων αλλά μόνο αναερόβιοι χωνευτές. Στον πίνακα 7.15 παρουσιάζονται αναλυτικά τα κόστη καθώς και η ανάγκη δέκα χωνευτών για την επεξεργασία της βιομάζας.

Πίνακας 7.151: Κόστος Κεφαλαίου για την περίπτωση 2.

Κόστος κεφαλαίου	
Γη	4.120.000
Λίμνες υψηλού αερισμού	3.410.000
Αντλία βιοαερίου	2.440.000
Χωνευτές	2.190.000
Ηλεκτρισμός	1.900.000
Σωληνώσεις νερού	1.400.000
Δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης	957.000
Διανομή CO₂	594.000
Δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης	420.000
Παχυντές	256.000
Οδικό δίκτυο	241.000
Κτίρια	120.000
Οχήματα	100.000
Σύνολο	18.148.000

Άδεια	100.000
Σταθεροποίηση/Αποσταθεροποίηση 10%	1.810.000
Ασφάλεια κατασκευών 4%	726.000

Μηχανολογικά, Νομιμοποίηση και Διαχείριση 7%	1.270.000
Διαχείριση κατασκευών 12%	2.180.000
Απρόοπτα 10%	1.810.000
Συνολικό κόστος κεφαλαίου	26.044.000

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

Προκειμένου να προβλεφθεί το κόστος παραγωγής ανά kWh για μία εγκατάσταση με κύριο προϊόν τον ηλεκτρισμό, δεν συμπεριλήφθηκε στα λειτουργικά κόστη η παρασιτική ενέργεια και λήφθηκε υπόψη μόνο η καθαρή εξαγόμενη ενέργεια. Επειδή στην περίπτωση 2 δεν πραγματοποιήθηκε επεξεργασία της βιομάζας από και προς κάποια εγκατάσταση εξαγωγής με διαλύτη, ο αριθμός των χειριστών μειώθηκε από 14 της περίπτωσης 1 σε 11. Το διοικητικό προσωπικό παρέμεινε το ίδιο. Οι συνολικές λειτουργικές δαπάνες μειώθηκαν σε \$1.57M/yr

Πίνακας 7.16: Λειτουργικές Δαπάνες για την περίπτωση 2.

Λειτουργικές Δαπάνες	
Προσωπικό μονάδας αλγών	\$587.000
Διοικητικό προσωπικό	\$375.000
Συντήρηση (2% κόστους κεφαλαίου)	\$363.000
Ασφάλιση	\$180.000
Εργαστηριακό τεστ (εξωτερικό)	\$50.000
Συντήρηση οχημάτων	\$15.000
Αναλώσιμα εργαστηρίου και γραφείων	\$12.500
Εκπαίδευση εργαζομένων	\$10.000
Συνολικές λειτουργικές δαπάνες	\$1.590.000

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή

Για ετήσια παραγωγή ενέργειας 6.300.00 kWh και συνολικό κόστος παραγωγής \$3.900.000/ yr συμπεριλαμβανομένου του χρόνου απόσβεσης των 30 χρόνων, το συνολικό κόστος παραγωγής ανά kWh εκτιμήθηκε \$0.62 (πίνακας 7.17). Στις τιμές αυτές δεν συμπεριλήφθηκαν τα έσοδα από την επεξεργασία των αποβλήτων.

Πίνακας 7.17 Σύνοψη του οικονομικού μοντέλου για την περίπτωση 2.

Οικονομική Σύνοψη	
Συνολικές λειτουργικές δαπάνες (\$/yr)	\$ 1.590.000
Κόστος κεφαλαίου (\$/yr)	\$ 2.310.000
Συνολικό κόστος παραγωγής (\$/yr)	\$ 3.900.000
Συνολικός καθαρός παραγόμενος ηλεκτρισμός (kWh/yr)	\$ 6.300.000
Συνολικό κόστος παραγωγής ανά kWh (\$/ kWh)	\$ 0.62

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

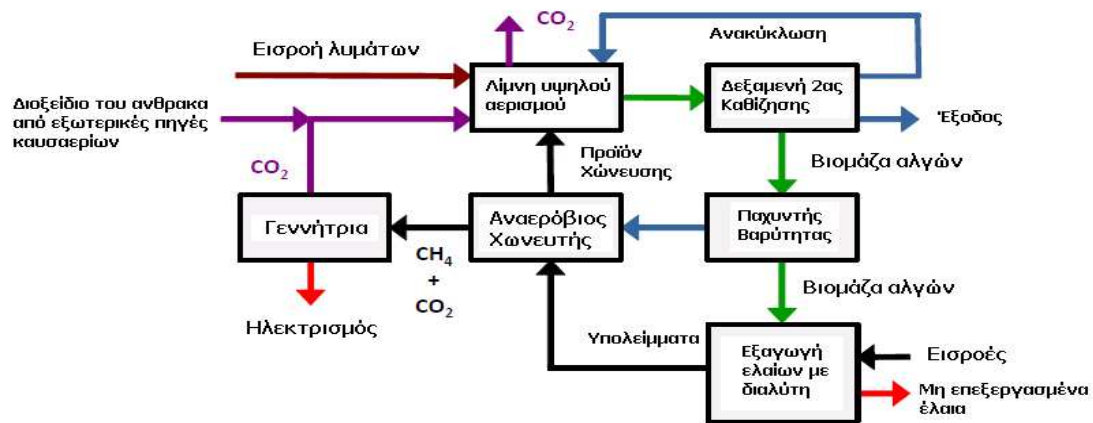
7.10 Περιπτώσεις 3 και 4: Εγκαταστάσεις που δίνουν έμφαση στην παραγωγή βιοκαυσίμων- (Εκταση 100 ha η κάθε μία)

Στις περιπτώσεις 3, 4 και 5 τα λύματα προστέθηκαν μόνο για την αναπλήρωση των απωλειών λόγω εξάτμισης. Οι απαιτούμενες ροές παρουσιάστηκαν ήδη και το ρεύμα εισόδου των λυμάτων αποτελούσε τη μοναδική πηγή παροχής θρεπτικών στην εγκατάσταση. Η ανάλυση του μοντέλου οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η παροχή του νερού αναπλήρωσης αποτέλεσε τον περιοριστικό παράγοντα της διεργασίας και όχι η προσθήκη των θρεπτικών. Ο σχεδιασμός των μονάδων των εγκαταστάσεων ήταν ίδιος με εκείνο των περιπτώσεων 1 και 2 και βασίστηκε στις ίδιες ωριαίες και ημερήσιες τιμές παραγωγικότητας της βιομάζας.

7.10.1 Μηχανολογικός Σχεδιασμός της Εγκατάστασης

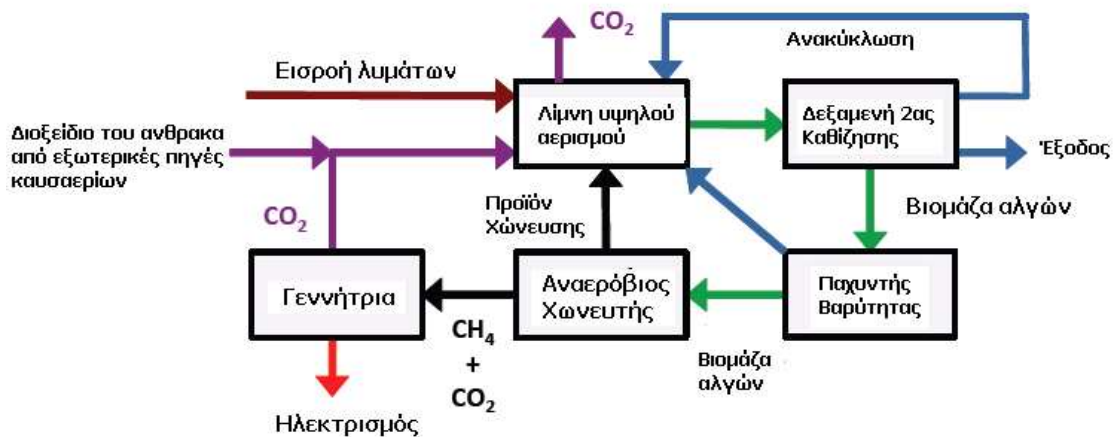
Το διάγραμμα ροής της περίπτωσης 3 (σχήμα 7.13) ήταν παρόμοιο με της περίπτωσης 1 με τη διαφορά ότι δεν πραγματοποιήθηκε πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων και ότι το υπερκείμενο ρεύμα από τη δευτεροβάθμια καθίζηση μαζί με την έξοδο του αναερόβιου χωνευτή ανακυκλώθηκαν στις τεχνητές λίμνες για την ανάκτηση των θρεπτικών και τη μείωση των απαιτήσεων νερού. Η πρωτοβάθμια επεξεργασία θεωρήθηκε ότι δεν πραγματοποιείται εντός της εγκατάστασης, λόγω των σχετικά μικρών και των εξαιρετικά ποικίλων ρευμάτων που απαιτούνται. Επίσης

θεωρήθηκε ότι υπάρχει συμφωνία με μία μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων, ώστε εκείνη να παραλαμβάνει τα επεξεργασμένα πλέον απόβλητα της εγκατάστασης των μικροαλγών ανάλογα με τις ανάγκες. Η απουσία της μονάδας πρωτοβάθμιας επεξεργασίας από το χώρο της εγκατάστασης μείωσε το ποσοστό των παραγόμενων βιοστερεών και κατά συνέπεια την ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου.



Σχήμα 7.13: Διάγραμμα διεργασιών για την περίπτωση 3. Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

Το διάγραμμα ροής για την περίπτωση 4 (σχήμα 7.14) παρουσίασε τις ίδιες ομοιότητες με εκείνες που είχε η περίπτωση 3 ως προς την 1. Αναλυτικότερα, και σε αυτήν δεν πραγματοποιήθηκε πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων εντός της εγκατάστασης και τα ρεύματα που ανακυκλώθηκαν στις τεχνητές λίμνες ήταν και πάλι το υπερκείμενο ρεύμα της δεξαμενής δευτεροβάθμιας καθίζησης και η έξοδος του χωνευτή.



Σχήμα 7.14: Διάγραμμα διεργασιών για την περίπτωση 4. Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή

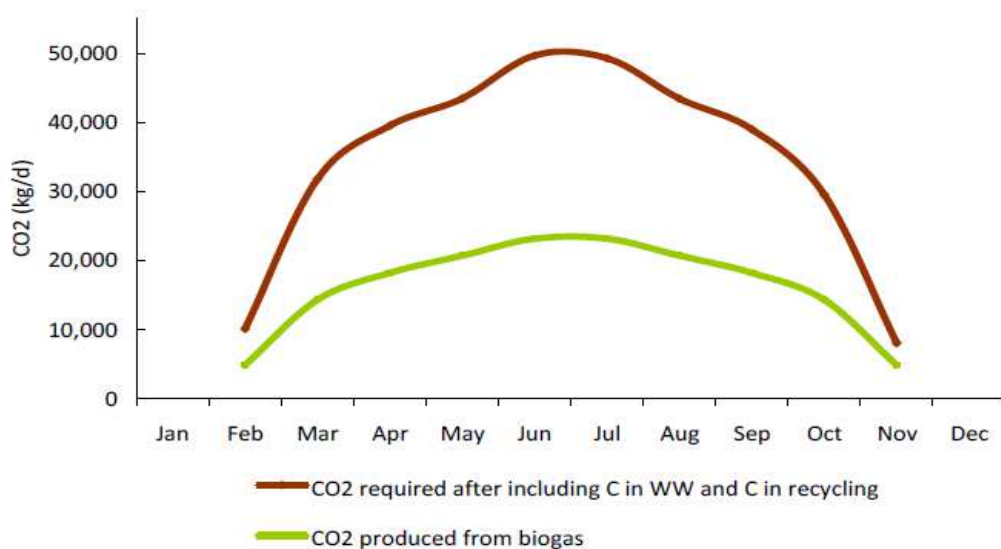
7.10.2 Χειριστές, Διοικητικό Προσωπικό, Ισοζύγιο Θρεπτικών και Άνθρακα, Προϊόντα.

7.10.2.1 Χειριστές και Διοίκηση

Οι απαιτήσεις σε διοικητικό προσωπικό παρέμειναν οι ίδιες με εκείνες των περιπτώσεων 1 και 2. Ωστόσο, ο αριθμός των χειριστών μειώθηκε λόγω της απουσίας της μονάδας πρωτοβάθμιας επεξεργασίας. Ως εκ τούτου στις περιπτώσεις 3 και 4 απαιτούνταν 13 και 10 εργαζόμενοι πλήρους απασχόλησης αντίστοιχα. Η περίπτωση 4 απαιτούσε λιγότερους χειριστές καθώς δεν υπήρχε μονάδα ξήρανσης της βιομάζας αλλά μόνο αναερόβιοι χωνευτές. Οι μισθοί θεωρήθηκε ότι παρέμειναν οι ίδιοι.

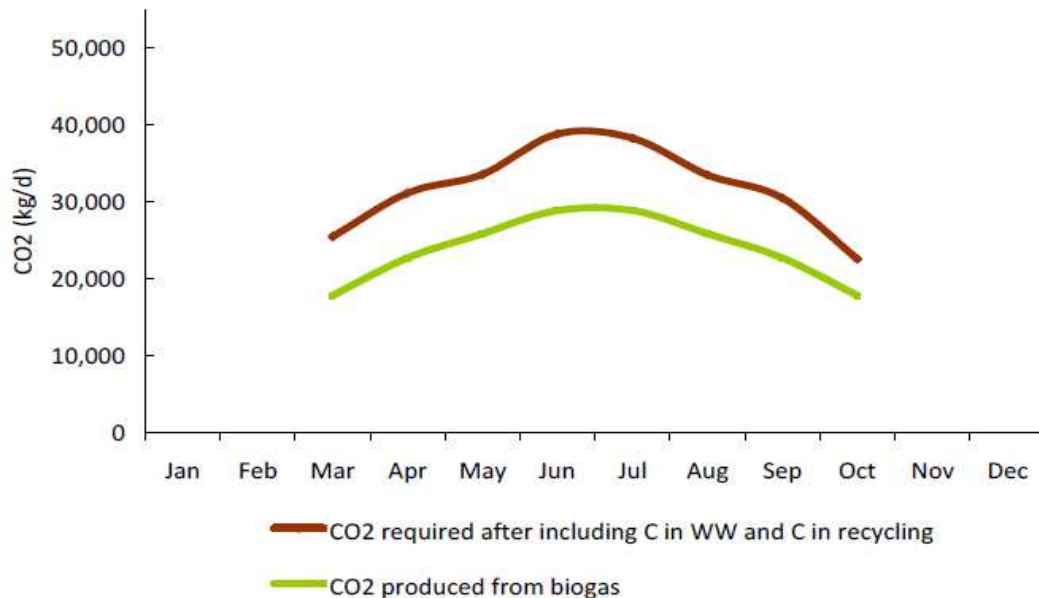
7.10.2.2 Ισοζύγιο θρεπτικών στοιχείων και άνθρακα

Κατά την ανάλυση των απωλειών λόγω εξάτμισης αποδείχθηκε ότι όλα τα θρεπτικά που απαιτούνταν για την ανάπτυξη των αλγών παρέχονταν μέσω του ρεύματος αναπλήρωσης των λυμάτων. Στην περίπτωση 3 παρατηρήθηκε μεγαλύτερη ανάγκη για CO₂ αφού δεν μπορούσε να παραχθεί από την καύση του βιοαερίου εντός της εγκατάστασης, και αντιστοιχούσε σε εγκατάσταση παραγωγής ενέργειας 4.4 MWe κατά την καλοκαιρινή περίοδο της μέγιστης ζήτησης (σχήματα 7.15 και 7.16). Θεωρήθηκε ότι τα καυσαέρια που παράγονταν εισάγονταν στην φάρμα των αλγών.



Σχήμα 7.15: Απαιτήσεις και παραγωγή CO₂ για την περίπτωση 3. Οι απαιτήσεις λαμβάνουν υπόψη τόσο τον άνθρακα των λυμάτων όσο και του ρεύματος ανακύκλωσης από τον αναερόβιο χωνευτή και το δεύτερο διαχωριστήρα προς τις τεχνητές λίμνες. Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

- **Η κόκκινη γραμμή αναφέρεται στις απαιτήσεις CO₂.**
- **Η πράσινη γραμμή αναφέρεται στο διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από το βιοαέριο**



Σχήμα 7.16: Απαιτήσεις και παραγωγή CO₂ για την περίπτωση 4. Οι απαιτήσεις λαμβάνουν υπόψη τόσο τον άνθρακα των λυμάτων όσο και του ρεύματος ανακύκλωσης από τον αναερόβιο χωνευτή, το δεύτερο διαχωριστήρα και τον παχυντή βαρύτητας προς τις τεχνητές λίμνες. Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή

- **Η κόκκινη γραμμή αναφέρεται στις απαιτήσεις CO₂.**
- **Η πράσινη γραμμή αναφέρεται στο διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από το βιοαέριο**
-

7.10.2.3 Παραγωγή βιοκαυσίμων

Η συνολική ποσότητα του νερού αναπλήρωσης, το οποίο παράχθηκε στις περιπτώσεις 3 και 4 ήταν 3.390 και 2.820 ML/ yr αντίστοιχα (πίνακας 7.18). Στην περίπτωση 4 παράχθηκε λιγότερη βιομάζα (6.760 mt/yr) σε σχέση με την περίπτωση 3 (7.200 mt/yr) λόγω του ότι η εγκατάσταση έκλινε για κάποιους μήνες το έτος. Η σύγκριση της συνολικής παραγόμενης ενέργειας στις περιπτώσεις 3 και 4 ήταν παρόμοια με τη σύγκριση των περιπτώσεων 1 και 2, κυρίως στο ότι η περίπτωση η οποία παράγει έλαια παράγει και λιγότερη συνολική ενέργεια. Ωστόσο, και στις δύο περιπτώσεις 3 και 4 παράχθηκε λιγότερη συνολική ενέργεια 139.000×10^3 και 79.100×10^3 MJ/yr από ότι στις περιπτώσεις 1 και 2-διαφορά 34.000×10^3 και 37.900×10^3 αντίστοιχα. Αντίθετα, η ενέργεια που παράχθηκε ανά όγκο νερού αναπλήρωσης ήταν υψηλότερη από ότι στις περιπτώσεις 1 και 2 και ανήλθε σε 40.800 και 28.000 MJ/ ML (πίνακας 7.18). Οπότε η διαφορά με τις περιπτώσεις 1 και 2 ήταν 33.190 και 22.860 MJ/ ML αντίστοιχα.

Πίνακας 7.18: Παραγωγή συνολικής ενέργειας για τις περιπτώσεις 3 και 4.

Περίπτ.	Εισροή (ML/yr)	Συλλεγθ. βιομάζα (mt/yr)	Είδος Βιοκαυσί μου	Ποσότητες Προϊόντων	10 ³ MJ/yr	MJ/ mt αλγών	MJ/ML WW Εισόδου
3	3.390	7.200	Έλαια	12.300bbl/ yr	71.100	9.870	20.900
			Βιοαέρι ο	1.730.000 m ³ CH ₄ /yr	67.600	9.390	19.900
				Άθροισμα	139.00 0	19.300	40.800
4	2.820	6.760	Βιοαέρι ο	2.030.000 m ³ CH ₄ /yr	79.100	11.700	28.000

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

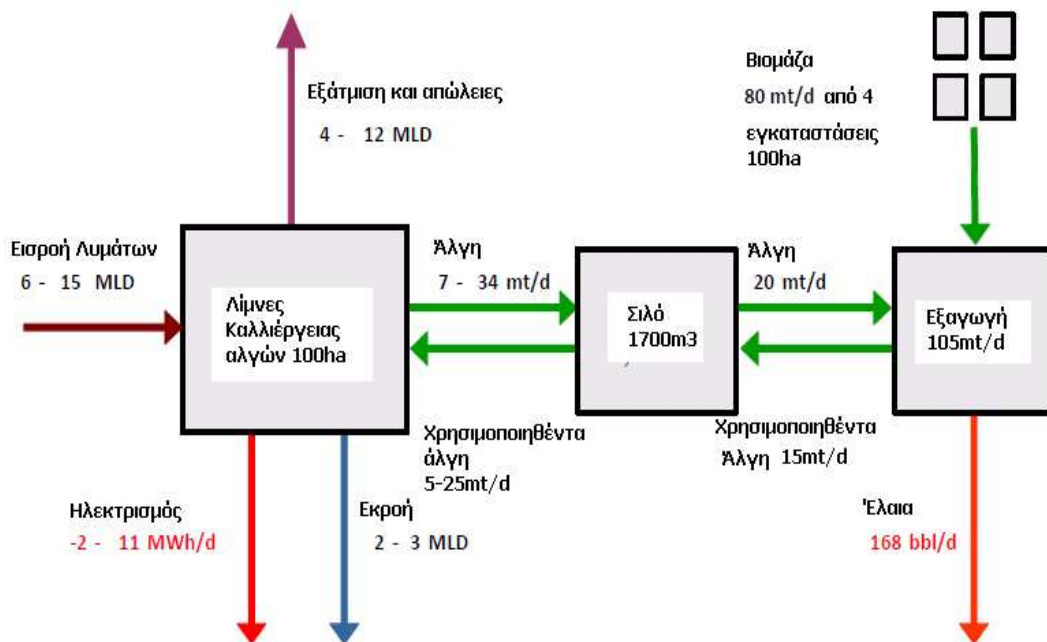
Το συνολικό ποσό ελαίων που παράχθηκε στην περίπτωση 3 ήταν 1.960.000 L/yr ή 12.300 barrels/yr. Ωστόσο, τα έλαια δεν εξάγονταν εντός της εγκατάστασης και όπως στην περίπτωση 1 η βιομάζα αποθηκευόταν πρώτα σε σιλό. Στην συνέχεια, αφού συνδυαζόταν με τη βιομάζα από τέσσερις άλλες εγκαταστάσεις 100ha κατευθυνόταν σε μία κεντρική μονάδα εξαγωγής ελαίων 105mt/d, η οποία παρήγαγε 168bbl/d (σχήμα 7.17). Η χρησιμοποιηθείσα βιομάζα αποστελλόταν εν συνεχεία στα σιλό αποθήκευσης, ώστε να τροφοδοτήσει τους χωνευτές.

Σε αντίθεση με την περίπτωση 1, στην περίπτωση 3 γινόταν εισαγωγή ηλεκτρισμού κατά τους μήνες του Νοεμβρίου - Φεβρουαρίου. Επίσης υπολογίστηκε ότι η παραγωγικότητα για τους μήνες του Δεκεμβρίου και του Ιανουαρίου ήταν αρκετά χαμηλή, ώστε να λειτουργήσει η εγκατάσταση. Ωστόσο, παρά την κατανάλωση ενέργειας τον Νοέμβριο και το Φεβρουάριο (2 MWh/d) η εγκατάσταση εμφάνισε έσοδα και ως εκ τούτου παρέμεινε ανοιχτή. Για όλο το χρόνο, η καθαρή παραγόμενη ενέργεια που προέκυπτε από την παραγωγή

βιοαερίου κυμαινόταν από 2-11MWh/d ή 4.780.000 kWh/yr.

Όπως στην περίπτωση 3, έτσι και στην 4 έπρεπε να εισαχθεί ηλεκτρική ενέργεια κατά τους μήνες Νοεμβρίου - Φεβρουαρίου. Ωστόσο, σε αντίθεση με την 3 δεν υπήρχαν έσοδα από τα έλαια, ώστε να δικαιολογηθεί η λειτουργία της μονάδας με αποτέλεσμα κατά τη διάρκεια των τεσσάρων αυτών μηνών η εγκατάσταση να παραμένει κλειστή.

Η περίπτωση 4 παρήγαγε πλεόνασμα ενέργειας που κυμαινόταν μεταξύ 10 - 17 MWh/d και συνολικά 3.770.000 kWh/yr από την παραγωγή βιοαερίου για οκτώ μήνες λειτουργίας το χρόνο.



Σχήμα 7.17: Απλοποιημένο ισοζύγιο μάζας για την περίπτωση 3. Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.



Σχήμα 7.18: Απλοποιημένο ισοζύγιο μάζας για την περίπτωση 4. Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

7.11 Ανάλυση κόστους για την περίπτωση 3

Το συνολικό κόστος κεφαλαίου για την περίπτωση 3 ήταν \$30.6 εκατομμύρια (πίνακας 7.19) και ήταν λιγότερο από εκείνο της περίπτωσης 1 (\$35.7 εκατομμύρια), λόγω της απουσίας της πρωτοβάθμιας καθίζησης και χώνευσης εντός της εγκατάστασης. Επιπρόσθετα, το κόστος γης μειώθηκε από \$30.000 σε \$15.000/ha και αποδόθηκε στο ότι οι περιπτώσεις 1 και 2 απαιτούσαν μεγαλύτερες ροές αποβλήτων οπότε έπρεπε να είναι κοντά σε μεγάλους δήμους. Για τις περιπτώσεις 3 και 4 που γινόταν παραλαβή μόνο και όχι επιστροφή των αποβλήτων και οι συγκεκριμένες ροές ήταν πολύ χαμηλότερες, δεν απαιτήθηκε εγγύτητα σε μεγάλα αστικά κέντρα με αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους γης.

Πίνακας 7.19: Σύνοψη του κόστους κεφαλαίου για την περίπτωση 3

Κόστος κεφαλαίου	
Λίμνες υψηλού αερισμού	3.410.000
Χωνευτές	2.150.000
Μονάδα εξαγωγής	2.430.000
Κλίνες ξήρανσης	2.420.000
Γη	2.350.000
Ηλεκτρισμός	1.900.000
Άντληση νερού	1.590.000
Αντλία βιοαερίου	1.620.000
Δοχείο ξήρανσης	1.020.000
Δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης	936.000
Διανομή CO₂	594.000
Οδικό δίκτυο	338.000
Παχυντές	255.000
Κτίρια	120.000
Σιλό αποθήκευσης	109.000
Οχήματα	100.000
Σύνολο	21.342.000

Άδεια	100.000
Σταθεροποίηση/Αποσταθεροποίηση 10%	2.130.000
Ασφάλεια κατασκευών 4%	854.000
Μηχανολογικά, Νομιμοποίηση και Διαχείριση 7%	1.490.000

Διαχείριση κατασκευών 12%	2.560.000
Απρόοπτα 10%	2.130.000
Συνολικό κόστος κεφαλαίου	30.606.000

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

Για συνολικά ετήσια έσοδα \$554.000/yr από την παραγωγή ηλεκτρισμού εντός της εγκατάστασης, με λειτουργικές δαπάνες \$2.810.000/yr και αποπληρωμή \$2.720.000/yr, το συνολικό κόστος παραγωγής ήταν \$4.976.000/yr (πίνακας 7.20). Για συνολική παραγωγή 12.300bbl/yr, το κόστος ανά βαρέλι υπολογίστηκε \$405/bbl.

Πίνακας 7.20: Σύνοψη του οικονομικού μοντέλου για την περίπτωση 3.

Οικονομική Σύνοψη	
Συνολικά έσοδα (\$/yr)	\$554.000
Συνολικές λειτουργικές δαπάνες (\$/yr)	\$2.810.000
Κόστος κεφαλαίου (\$/yr)	\$2.720.000
Συνολικό κόστος παραγωγής (\$/yr)	\$4.976.000
Συνολικά παραγόμενα έλαια (bbl/ yr)	12.300
Συνολικό κόστος παραγωγής ανά βαρέλι (\$/bbl)	\$405

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

7.12 Ανάλυση κόστους για την περίπτωση 4

Το συνολικό κόστος κεφαλαίου για την περίπτωση 4 ήταν \$21.3 εκατομμύρια (πίνακας 7.21), το οποίο ήταν λιγότερο από της περίπτωσης 2 των \$26.0 εκατομμυρίων, λόγω των παραγόντων που περιγράφηκαν παραπάνω.

Πίνακας 7.21: Σύνοψη κόστους κεφαλαίου για την περίπτωση 4.

Κόστος κεφαλαίου	
Λίμνες υψηλού αερισμού	3.410.000
Γη	2.060.000

Αντλία βιοαερίου	2.010.000
Χωνευτές	1.900.000
Ηλεκτρισμός	1.900.000
Σωληνώσεις νερού	1.320.000
Δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης	936.000
Διανομή CO ₂	594.000
Παχυντές	255.000
Οδικό δίκτυο	241.000
Κτίρια	120.000
Οχήματα	100.000
Σύνολο	14.846.000

Άδεια	100.000
Σταθεροποίηση/Αποσταθεροποίηση 10%	1.480.000
Ασφάλεια κατασκευών 4%	594.000
Μηχανολογικά, Νομιμοποίηση και Διαχείριση 7%	1.040.000
Διαχείριση κατασκευών 12%	1.780.000
Απρόοπτα 10%	1.480.000
Συνολικό κόστος κεφαλαίου	21.320.000

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή

Με λειτουργικό κόστος \$1.470.000/yr και κεφαλαιακή απαίτηση \$1.890.000/yr, το συνολικό κόστος παραγωγής ήταν \$3.360.000/yr (πίνακας 7.22). Για παραγόμενη ποσότητα \$3.360.000/yr, το κόστος παραγωγής ανά kWh ήταν \$0.89/ kWh. Επιπρόσθετα, τα έσοδα από την επεξεργασία των αποβλήτων είχαν μειωθεί σημαντικά λόγω των μειωμένων ροών της μονάδας αυτής.

Πίνακας 7.222: Σύνοψη του οικονομικού μοντέλου για την περίπτωση 4.

Οικονομική Σύνοψη	
Συνολικές λειτουργικές δαπάνες (\$/yr)	\$1.470.000
Κόστος κεφαλαίου (\$/yr)	\$1.890.000
Συνολικό κόστος παραγωγής (\$/yr)	\$3.360.000
Καθαρός παραγόμενος ηλεκτρισμός (kWh/yr)	\$3.770.000
Συνολικό κόστος παραγωγής ανά kWh (\$/ kWh)	\$0.89

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

7.13 Περίπτωση 5: Έμφαση στην παραγωγή βιοκαυσίμων σε εγκαταστάση έκτασης 400 εκταρίων

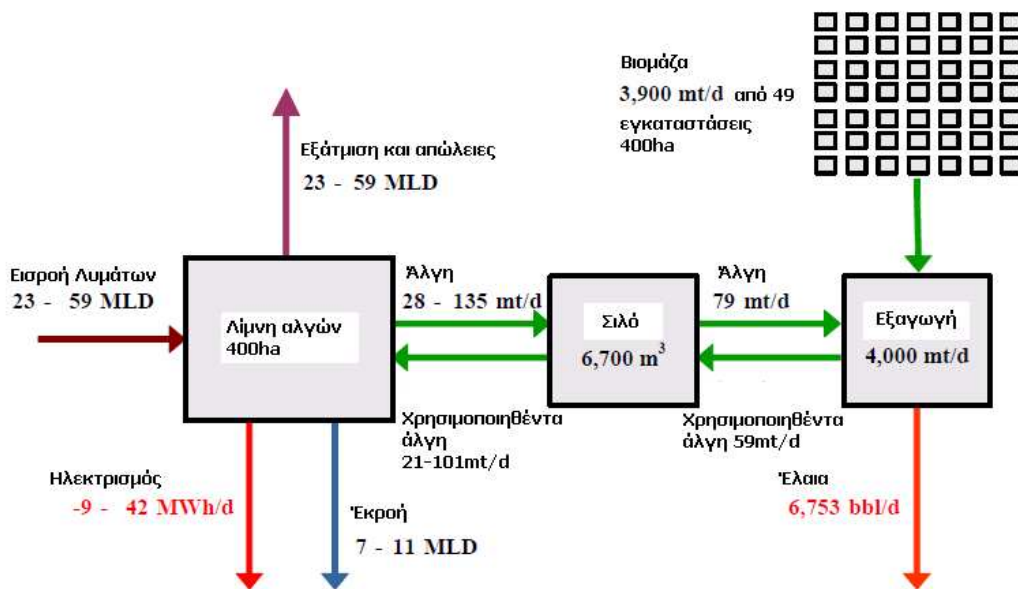
Για τον σχεδιασμό της περίπτωσης 5 η συνολική έκταση των τεχνητών λιμνών αυξήθηκε στα 400ha. Ο σχεδιασμός της εγκατάστασης των 100ha υιοθετήθηκε και επεκτάθηκε σε 4 ενότητες των 100 ha. Όλες οι λειτουργικές παράμετροι διατηρήθηκαν ίδιες με την περίπτωση 3. Ο αριθμός των χειριστών τετραπλασιάστηκε, ενώ οι απαιτήσεις σε διοικητικό προσωπικό παρέμειναν ίδιες. Επίσης, η διοικητική εργασία παρέμεινε η ίδια με τις περιπτώσεις των 100ha. Η μόνη διαφορά σε σχέση με την περίπτωση 3 ήταν ότι η χωρητικότητα της κεντρικής μονάδας εξαγωγής ελαίων αυξήθηκε ώστε να διαχειρίζεται 4.000 mt/d, ροή η οποία μοιράζεται μεταξύ 49 άλλων εγκαταστάσεων μικροαλγών 400 ha. Οι ενεργειακές απαιτήσεις και οι απαιτήσεις προσωπικού αυτής της εγκατάστασης διαλύτη ήταν χαμηλότερες από εκείνες της περίπτωσης 3. Για συνολική εισροή 13,600 ML/yr και συγκομιδή βιομάζας 28,900mt/yr, η συνολική ενέργεια που απαιτήθηκε για την περίπτωση 5 ήταν $556,000 \times 10^3$ MJ/ yr λαμβάνοντας υπόψη και έλαια και το βιοαέριο (πίνακας 7.23). Πρόκειται για την ίδια απόδοση σε ενέργεια των 19.300 MJ/ mt (ή 40.800 MJ/ ML) της περίπτωσης 3.

Πίνακας 7.23: Συνολική παραγωγή ενέργειας για την περίπτωση 5

Περίπτωση	Εισροή ML/yr	Συλλεχθ είσα Βιομάζα (mt/yr)	Βιοκαύσιμα	Ποσότητα Προϊόντων	10 ³ MJ/yr	MJ/mt	MJ/ ML
5	13.600	28.900	Έλαια	43.900bbl/yr	285.000	9.870	20.900
			Βιοαέριο	6.950.000m ³ CH ₄ /yr	271.000	9.390	19.900
				Άθροισμα	556.000	19.300	40.800

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή

Η απαιτούμενη εισροή αποβλήτων για την αναπλήρωση των απωλειών λόγω εξάτμισης κυμάνθηκε μεταξύ 23 και 59 MLD ανάλογα με την εποχή (σχήμα 7.19). Η παραγόμενη από την εγκατάσταση βιομάζα κυμαινόταν από 28-135 mt/d, η οποία στη συνέχεια αποθηκευόταν σε ειδικά σιλό, ώστε να επιτευχθεί σταθερή ροή των 79 mt/d. Η ροή αυτή συνδυάστηκε με τις ροές των άλλων 49 εγκαταστάσεων, ώστε να προκύψει συνολική παροχή 4.000 mt/d, η οποία αποστελλόταν στην μονάδα εξαγωγής ελαίων. Η εγκατάσταση εξαγωγής παρήγαγε 6,753 bbl/d και μια ροή 59 mt/d βιομάζας αποστελλόταν πίσω σε κάθε εγκατάσταση καλλιέργειας μικροαλγών για αποθήκευση, όπου μπορούσε να χωνευθεί.



Σχήμα 7.193: Απλοποιημένο ισοζύγιο μάζας για την περίπτωση 5. Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

Για την περίπτωση 5, το συνολικό κόστος κεφαλαίου ανήλθε σε \$101.6 εκατομμύρια (πίνακας 7.24). Τα περισσότερα από τα κόστη λήφθηκαν από την περίπτωση 3 και πολλαπλασιάστηκαν επί 4, αντανακλώντας την αύξηση της έκτασης των τεχνητών λιμνών. Επίσης, το μοίρασμα της μεγαλύτερης εγκατάστασης εξαγωγής ελαίων της περίπτωσης 5 σε 49 άλλες εγκαταστάσεις, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους ανά εγκατάσταση αλγών από \$2.430.000 σε \$665.000.

Πίνακας 7.24: Σύνοψη κόστους κεφαλαίου για την περίπτωση 5.

Κόστος κεφαλαίου	
Λίμνες υψηλού αερισμού	13.600.000
Κλίνες Ξήρανσης	9.690.00
Γη	9.410.000
Χωνευτές	8.620.000
Ηλεκτρισμός	7.600.000
Αντλία βιοαερίου	6.480.000
Σωληνώσεις νερού	6.370.000
Δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης	3.750.000
Διανομή CO₂	2.380.000
Δοχείο ξήρανσης	2.070.000
Οδικό δίκτυο	1.350.000
Παχυντές βαρύτητας	1.020.000
Μονάδα εξαγωγής ελαίων	665.000
Κτίρια	480.000
Σιλό αποθήκευσης	470.000
Οχήματα	400.000
Σύνολο	74.355.000

Άδεια	100.000
Σταθεροποίηση/Αποσταθεροποίηση 10%	2.600.000
Ασφάλεια κατασκευών 4%	2.970.000
Μηχανολογικά, Νομιμοποίηση και Διαχείριση 7%	5.200.000
Διαχείριση κατασκευών 12%	8.920.000
Απρόοπτα 10%	7.440.000
Συνολικό κόστος κεφαλαίου	101.585.000

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

Με συνολικά έσοδα ανά έτος \$2.220.000/yr από την παραγωγή ηλεκτρισμού, λειτουργικά έξοδα 8.090.000 \$/yr και κεφαλαιακή χρέωση \$9.020.000/yr, το συνολικό κόστος παραγωγής ανήλθε σε 14.890.000 \$/yr (πίνακας 7.25). Για συνολική παραγωγή 49.300bbl/yr, το κόστος παραγωγής ανά βαρέλι ήταν \$302/ bbl. Η τιμή αυτή ήταν μικρότερη από εκείνη των περιπτώσεων 1 και 3 κυρίως λόγω των χαμηλότερων απαιτήσεων για διοικητικό προσωπικό αλλά και του χαμηλότερου κόστους εξαγωγής ελαίων.

Πίνακας 7.25: Σύνοψη οικονομικού μοντέλου για την περίπτωση 5

Οικονομική Σύνοψη	
Συνολικά έσοδα (\$/yr)	\$2.220.000
Συνολικές λειτουργικές δαπάνες (\$/yr)	\$8.090.000
Κόστος κεφαλαίου (\$/yr)	\$9.020.000
Συνολικό κόστος παραγωγής (\$/yr)	\$14.890.000
Συνολική παραγωγή ελαίων (bbl/yr)	49.300
Συνολικό κόστος παραγωγής ανά βαρέλι (\$/ kWh)	\$302

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

7.14 Σύγκριση κόστους και ανάλυση ευαισθησίας

Στον πίνακα 7.26 παρουσιάζονται συνοπτικά και οι πέντε εγκαταστάσεις. Για τις περιπτώσεις όπου δόθηκε έμφαση στην επεξεργασία των αποβλήτων παρατηρήθηκε ελαφρώς υψηλότερο κόστος κεφαλαίου, λόγω της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας που λαμβάνει χώρα εντός των μονάδων αυτών. Ωστόσο, η ύπαρξη της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είχε ως αποτέλεσμα τη χώνευση της πρωτοβάθμιας ιλύος, αυξάνοντας έτσι την παραγωγή ηλεκτρισμού. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η παραγωγή ελαίων για την περίπτωση 3 ήταν ελαφρώς μικρότερη από εκείνη της περίπτωσης 1. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται καθώς η εγκατάσταση 3 δεν λειτουργούσε το χειμώνα. Εν συνεχεία, οι περιπτώσεις επεξεργασίας αποβλήτων παρουσίασαν υψηλότερη πίστωση, αιτιολογώντας το χαμηλότερο κόστος ανά kWh της περίπτωσης 2 σε σχέση με εκείνο της 4. Οι χαμηλότερες λειτουργικές δαπάνες και το μικρότερο κόστος κεφαλαίου οδήγησαν σε μικρότερο κόστος ανά βαρέλι μεταξύ των περιπτώσεων 1 και 3. Στην περίπτωση 5 αντιστοιχεί η μεγαλύτερη παραγωγή ελαίων και το χαμηλότερο κόστος ανά βαρέλι (\$302/bbl).

Πίνακας 7.26: Οικονομική σύνοψη των 5 περιπτώσεων.

Περίπτωση	Έκταση (ha)	Έμφαση	Βιοκαύσιμα	Παραγόμενη Ποσότητα	Κόστος Κεφαλαίου (εκατομ. \$)	Λειτουργικό Κόστος (εκατομ. \$/yr)	Κόστος παραγωγής
1	100	Επεξεργασία Λυμάτων	Έλαια	12.700bbl/yr	36	3	\$417/bbl
2	100	Επεξεργασία Λυμάτων	Βιοαέριο	6.300 MWh/yr	36	1.6	\$0.62/kWh
3	100	Παραγωγή Βιοκαυσίμων	Έλαια	12.300bbl/yr	31	2.8	\$405/bbl
4	100	Παραγωγή Βιοκαυσίμων	Βιοαέριο	3.770MWh/yr	21	1.5	\$0.89/kWh
5	400	Παραγωγή Βιοκαυσίμων	Έλαια	49.300bbl/yr	102	8.1	\$302/bbl

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

Προκειμένου να αναλυθούν τα έσοδα που θα μπορούσαν να προκύψουν από την επεξεργασία των αποβλήτων υπολογίστηκε η απομάκρυνση του BOD για κάθε περίπτωση. Οι τιμές για μία μονάδα επεξεργασίας ποικίλλουν σημαντικά. Θεωρώντας μία τιμή τυπικής αστικής μονάδας \$1.23/kgBOD που απομακρύνεται (AMSA, 2002), τα έσοδα που μπορούν να προκύψουν είναι \$627.000 για την περίπτωση 4 που παραλαμβάνει τη χαμηλότερη ροή και \$4.950.000 για τις περιπτώσεις 1 και 2 που δέχονταν μεγαλύτερες ροές. Συμπεριλαμβανομένων των εσόδων αυτών, το κόστος παραγωγής για την περίπτωση 1 μειώθηκε από \$28/bbl σε \$417/ bbl (πίνακας 7.27). Το κόστος παραγωγής της περίπτωσης 2 έγινε θετικό στα \$0.17/kWh με υψηλότερα έσοδα από ότι κόστη. Οι περιπτώσεις 3 έως 5 παρουσίασαν αρνητικό κόστος παραγωγής, αλλά παρατηρήθηκε βελτίωση σε \$332/bbl για την περίπτωση 3, \$0.72/ kWh για την περίπτωση 4 και \$240/ bbl για την περίπτωση 5.

Πίνακας 7.27: Συνολικό κόστος παραγωγής λαμβάνοντας υπόψη τα έσοδα από την απομάκρυνση του BOD.

Περίπτωση	Έκταση (ha)	Έμφαση	Βιοκαύσιμα	Κόστος Παραγωγής	Έσοδα από την επεξεργασία των λυμάτων (\$/yr)	Συνολικό κόστος παραγωγής
1	100	Επεξεργασία Λυμάτων	Έλαια	\$417/bbl	4.950.000	\$28/bbl
2	100	Επεξεργασία Λυμάτων	Βιοαέριο	\$0.62/kWh	4.950.000	\$0.17/kWh
3	100	Παραγωγή Βιοκαυσίμων	Έλαια	\$405/bbl	754.000	\$332/bbl
4	100	Παραγωγή Βιοκαυσίμων	Βιοαέριο	\$0.89/kWh	627.000	\$0.72/kWh
5	400	Παραγωγή Βιοκαυσίμων	Έλαια	\$302/bbl	3.030.000	\$240/bbl

Προέλευση: T.J Lundquist et al. (2010) μετά από προσαρμογή.

Μεταξύ των εγκαταστάσεων έκτασης 100ha, οι περιπτώσεις παραγωγής ελαίων (1 και 3) πρόσθεσαν σημαντικές δαπάνες σε σχέση με τις περιπτώσεις που παράχθηκε μόνο βιοαέριο (2 και 4). Το κόστος κεφαλαίου ήταν 30-40% υψηλότερο και το λειτουργικό κόστος 100% υψηλότερο λόγω των πρόσθετων εγκαταστάσεων που απαιτούνταν για τις περιπτώσεις παραγωγής ελαίων. Η εγκατάσταση 5 των 400 ha παρουσίασε 3.3 φορές μεγαλύτερο κόστος κεφαλαίου από το ανάλογο της περίπτωσης 3, υποδεικνύοντας την οικονομία κλίμακας. Παρομοίως, το λειτουργικό κόστος της περίπτωσης 5 ήταν μόνο 2.9 φορές υψηλότερο από εκείνο της περίπτωσης 3.

Οι περιπτώσεις 1 και 2, όπου τα βιοκαύσιμα αποτελούσαν παραπροϊόν της επεξεργασίας των αποβλήτων ήταν εξαιρετικά ευνοϊκά οικονομικά. Η περίπτωση 1 κατέληξε σε κόστος παραγωγής που αντιστοιχεί στο ένα τρίτο της τιμής του πετρελαίου. Στην περίπτωση 2 επιτεύχθηκαν θετικά καθαρά έσοδα, χωρίς να ληφθούν υπόψη έσοδα από την πώληση ηλεκτρισμού. Αυτό σημαίνει ότι τα έσοδα από την επεξεργασία των αποβλήτων κάλυψαν το κόστος κεφαλαίου και το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης. Ωστόσο, αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την υψηλή ευαισθησία σε αλλαγές στο κόστος ή στα έσοδα, καθώς το συνολικό κόστος ήταν σχεδόν ισοδύναμο με τα συνολικά έσοδα για τις περιπτώσεις 1 και 2.

Τα οικονομικά δεν ήταν ευνοϊκά για τις περιπτώσεις 3 και 4, όπου το ρεύμα των αποβλήτων ήταν βοηθητικό μόνο της διαδικασίας παραγωγής βιοκαυσίμων και τα έσοδα ήταν χαμηλότερα (κάτω από 15% για τις περιπτώσεις 1 και 2). Ωστόσο, ακόμη και αυτό το μικρό ποσό πίστωσης μείωσε το κόστος ηλεκτρισμού ή ελαίων περίπου 20%.

Για την επίτευξη αλλαγής στις περιπτώσεις 3 και 4, τα έλαια πρέπει να πωληθούν \$332/ bbl και η ηλεκτρική ενέργεια \$0.72/ kWh, πολύ υψηλότερα δηλαδή

από την παρούσα τιμή τους. Ωστόσο, η ανανεώσιμη ενέργεια και η πίστωση από τη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου συνοδεύουν αυτές τις διεργασίες, που επι του παρόντος είναι κερδοσκοπικού χαρακτήρα. Σε κάθε περίπτωση όμως δεν καθιστούν οικονομική την λειτουργία των συγκεκριμένων μονάδων. Για την περίπτωση 5 που είναι παρόμοια με την 3, αλλά τέσσερις φορές μεγαλύτερη σε έκταση, οι οικονομίες κλίμακας μείωσαν το κόστος παραγωγής κατά ένα τέταρτο, σε \$240/ bbl. Η τιμή αυτή εξακολουθεί να είναι εξαιρετικά υψηλή για την παρούσα ή προβλεπόμενη οικονομία των ανανεώσιμων καυσίμων, ακόμη και αν περιλαμβάνει τα έσοδα από τα αέρια του θερμοκηπίου.

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι παραγωγικότητες σε βιομάζα των πέντε περιπτώσεων, οι οποίες ποικίλλουν ανάλογα με την έκταση και τα λειτουργικά χαρακτηριστικά. Στις δύο πρώτες περιπτώσεις όπου οι παροχές των λυμάτων ήταν μεγαλύτερες παράχθηκε περισσότερη βιομάζα σε σχέση με τις περιπτώσεις 3 και 4 όπου οι παροχές ήταν μικρότερες. Στην περίπτωση 5 όπου η παροχή των λυμάτων ήταν επίσης μικρότερη από τις περιπτώσεις 1 και 2, η μεγάλη παραγωγή βιομάζας επιτεύχθηκε λόγω της τετραπλάσιας έκτασης. Για την τελευταία αυτή περίπτωση τόσο η παραγωγή ελαίων όσο και η παραγωγή βιοαερίου ήταν αυξημένη.

Πίνακας 7.28: Απόδοση σε βιομάζα και καύσιμα των πέντε περιπτώσεων.

Περίπτωση	Έμφαση	Παροχή Λυμάτων (ML/yr)	Έκταση (ha)	Χρόνος Λειτουργίας (mo/yr)	Συγκομιδή Βιομάζας (mt/yr)	Παραγωγή Βιοαερίου ($10^6 \text{ m}^3/\text{yr}$)	Παραγωγή ελαίων (bbl/yr)
1	Επεξεργασία Λυμάτων	22.740	100	12	7.440	2.56	12.770
2	Επεξεργασία Λυμάτων	22.740	100	12	7.440	3	-
3	Παραγωγή Βιοκαυσίμων	3.160	100	10	7.200	1.73	12.300
4	Παραγωγή Βιοκαυσίμων	2.820	100	8	6.760	2.03	-
5	Παραγωγή Βιοκαυσίμων	13.600	400	10	28.900	6.95	49.300

8. Συμπεράσματα και προτάσεις

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η λεπτομερής περιγραφή των διαδικασιών παραγωγής βιοκαυσίμων. Συγκεκριμένα, το ενδιαφέρον εστιάζεται στα βιοκαύσιμα τρίτης γενιάς, τα οποία προέρχονται από μικροάλγη. Αυτό συμβαίνει διότι τα μικροάλγη αναπτύσσονται ταχύτερα από τις χερσαίες καλλιέργειες, παρουσιάζουν υψηλότερη απόδοση σε έλαια και δεν επηρεάζουν αρνητικά την προμήθεια τροφίμων. Επιπλέον, η ανάπτυξη τους συνδυάζεται με την επεξεργασία λυμάτων, αφού είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην απομάκρυνση αζώτου, φωσφόρου και άλλων τοξικών μετάλλων και παίζουν σημαντικό ρόλο στην τριτοβάθμια επεξεργασία αυτών.

Για την καλλιέργεια των μικροαλγών αναλύονται τόσο τα ανοιχτά συστήματα όσο και τα κλειστά. Μεταξύ των δύο, τα ανοιχτά και συγκεκριμένα οι λίμνες ελισσόμενου στίβου με μηχανική ανάδευση, είναι καταλληλότερα για την παραγωγή βιομάζας αλγών σε μεγάλη κλίμακα λόγω χαμηλότερου κόστους. Οι κλειστοί φωτοβιοαντιδραστήρες μπορούν να αποτελέσουν το αρχικό μόνο στάδιο πριν τις λίμνες, λόγω των μεγάλων εκτάσεων που απαιτούν, της μικρής μεταφοράς μάζας και του υψηλότερου κόστους.

Το επόμενο βήμα μετά την καλλιέργεια των αλγών είναι η συγκομιδή της βιομάζας, η οποία διαχωρίζεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, όπου η βιομάζα διαχωρίζεται από το μέσο στο οποίο καλλιεργήθηκε και στο δεύτερο όπου πραγματοποιείται πύκνωση της υδαρούς φάσης, μέσω τεχνικών φυγοκέντρισης και ειδικών φίλτροπρεσσών.

Ακολουθως λαμβάνουν χώρα οι διαδικασίες εξαγωγής των λιπιδίων, που αποτελούν πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή βιοντήζελ. Η συνηθέστερα εφαρμοζόμενη μέθοδος είναι η εξαγωγή με χρήση διαλύτη, ενώ αρχίζει να μελετάται εντονότερα και η εξαγωγή με υπερκρίσιμο ρευστό που αποτελεί φιλικότερη ως προς το περιβάλλον επιλογή.

Το τελικό στάδιο της όλης επεξεργασίας των μικροαλγών είναι η παραγωγή των βιοκαυσίμων. Για το σκοπό αυτό διακρίνονται δύο ειδών διαδικασίες ανάλογα με την περιεχόμενη υγρασία της βιομάζας. Συγκεκριμένα, είναι οι θερμοχημικές που έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή είτε ελαίων είτε βιοαερίου και οι βιοχημικές που έχουν ως προϊόν είτε την αιθανόλη είτε το βιοντήζελ.

Όσον αφορά τα πέντε συστήματα εφαρμογής των καλλιεργειών που παρουσιάστηκαν προκύπτει ότι οι δύο πρώτες περιπτώσεις, όπου τα βιοκαύσιμα αποτελούν παραπροϊόν της επεξεργασίας των αποβλήτων είναι εξαιρετικά ευνοϊκές οικονομικά. Η πρώτη

περίπτωση καταλήγει σε κόστος παραγωγής που αντιστοιχεί στο ένα τρίτο της τιμής του πετρελαίου. Στην δεύτερη περίπτωση επιτυγχάνονται θετικά καθαρά έσοδα, χωρίς να ληφθούν υπόψη έσοδα από την πώληση ηλεκτρισμού.

Τα οικονομικά δεν είναι ευνοϊκά για την τρίτη και τέταρτη περίπτωση, όπου το ρεύμα των αποβλήτων είναι βοηθητικό μόνο της διαδικασίας παραγωγής βιοκαυσίμων και τα έσοδα είναι χαμηλότερα (κάτω από 15% για τις δύο πρώτες περιπτώσεις). Ωστόσο, ακόμη και αυτό το μικρό ποσό πίστωσης μειώνει το κόστος ηλεκτρισμού ή ελαίων περίπου κατά 20%. Για την πέμπτη περίπτωση που είναι παρόμοια με την τρίτη, αλλά τέσσερις φορές μεγαλύτερη σε έκταση οι οικονομίες κλίμακας μειώνουν το κόστος παραγωγής κατά ένα τέταρτο, σε \$240/ bbl (5.15€/lt).

Γενικά, ανάγοντας τους υπολογισμούς που έγιναν στην μελέτη των πέντε συστημάτων καλλιέργειας για μία πόλη 10.000 κατοίκων με παροχή λυμάτων 2000m³/day προκύπτει ότι: για συγκέντρωση BOD₅=120 mg/L, περιέχονται $2000 \cdot 10^3 \frac{lt}{day} \cdot 120 \frac{mgBOD}{lt} = 240.000 \cdot 10^3 \frac{mgBOD}{day} = 240 \frac{kgBOD}{day}$ άρα απαιτούνται 171kg βιομάζας, αφού ένα γραμμάριο παραγόμενης βιομάζας μπορεί να αφαιρέσει 1,4 γραμμάρια BOD₅. Θεωρώντας την υψηλότερη παραγωγικότητα των 38 g/m²-d θα απαιτούνταν μια περιοχή περίπου 4.500m² ή 0,4ha ενώ για μέση παραγωγικότητα 22 g/m²-d απαιτούνται 0,7 ha.

Από τη μελέτη όλων των σταδίων επεξεργασίας προκύπτει ότι το κόστος παραγωγής ελαίων από μικροάλγη εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η απόδοση του συστήματος καλλιέργειας σε βιομάζα, το περιεχόμενο ποσοστό ελαίων και το κόστος εξαγωγής αυτών από τη βιομάζα. Προς το παρόν η τιμή των ελαίων που προέρχονται από άλγη είναι μεγαλύτερη από εκείνη του συμβατικού πετρελαίου. Από έρευνα προέκυψε ότι για φωτοβιοαντιδραστήρα χωρητικότητας 10.000tn βιομάζας/yr και ποσοστό ελαίων στα άλγη 30% το κόστος παραγωγής είναι 2.12€/lt ελαίων, ενώ η τιμή του συμβατικού ντήζελ είναι 1.55€/lt. Στην τιμή που υπολογίστηκε δε συμπεριλαμβάνεται η μετατροπή των ελαίων σε βιοντήζελ, αφού ήδη η διαδικασία είναι αρκετά ακριβή για να μπορέσει να είναι και ανταγωνιστική στην αγορά των καυσίμων.

Μέχρι στιγμής η καλλιέργεια των αλγών περιορίζεται κυρίως στην παραγωγή προϊόντων υψηλής αξίας που χρησιμοποιούνται είτε ως διατροφικά πρόσθετα είτε ως καλλυντικά με κύριους εκπροσώπους τις εταιρείες Earthrise Nutritionals, LLC στην Καλιφόρνια και Cyanotech Corp. στη Χαβάη.

Οι περισσότερες έρευνες που σχετίζονται με την παραγωγή ενέργειας από μικροάλγη στρέφονται κυρίως στην αξιοποίηση των θρεπτικών στοιχείων που εμπεριέχονται στα λύματα, έτσι ώστε η ανάπτυξη και συντήρηση μιας καλλιέργειας να απαιτεί μικρότερα οικονομικά ποσά. Πέραν τούτου η χρήση των λυμάτων (αστικά, γεωργικά, κτηνοτροφικά, βιομηχανικά κλπ) εμφανίζει και περιβαλλοντικά οφέλη

κυρίως ως προς την χρήση ανακυκλούμενου νερού. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει περαιτέρω επιβάρυνση στο οικοσύστημα από την άντληση αυτού επιτρέποντας τη χρήση του είτε για καλλιέργειες τροφίμων είτε για πόση. Γενικά, για να είναι βιώσιμη μία εγκατάσταση καλλιέργειας μικροαλγών η οποία συνδυάζει την επεξεργασία λυμάτων απαιτούνται μεγάλες παροχές αυτών, ώστε να επιτευχθεί αντίστοιχη παραγωγή βιομάζας για καύσιμα.

Στο σημείο αυτό αξίζει να τονισθεί ότι εκτός από την επεξεργασία των αποβλήτων που εξετάστηκε ως ταυτόχρονη διεργασία με την καλλιέργεια των αλγών, θα μπορούσε να ληφθεί υπόψη και η παραγωγή τροφής ζώων από το υπόλειμμα της βιομάζας μετά την εξαγωγή ελαίων. Θα μπορούσε επίσης να συνδυαστεί η παραγωγή βιοκαυσίμων με ταυτόχρονη παραγωγή προϊόντων υψηλής αξίας. Για παράδειγμα, το είδος *Haematococcus pluvialis* καλλιεργείται με σκοπό την παραγωγή ασταξανθίνης, της κόκκινης χρωστικής αξίας €1500/kg που χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες (περίπου 200 τόνους) για το χρωματισμό του σολομού στις υδατοκαλλιέργειες. Με περιεχόμενο ασταξανθίνης 2% στη βιομάζα του είδους *Haematococcus pluvialis* και ποσοστό ελαίων 20%, πάνω από 10.000 τόνους βιομάζας και 2.000 τόνοι ελαίων θα μπορούσαν να παραχθούν για εμπορικούς σκοπούς.

Ένα μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι οι σχετικά μεγάλες εκτάσεις που απαιτούνται ώστε να υπάρξει η αντίστοιχη παραγωγή ενέργειας. Για το σκοπό αυτό θα πρέπει να βρεθούν μεγάλες εκτάσεις οι οποίες να μην εμφανίζουν κάποια ιδιαίτερη χρήση για άλλου είδους οικονομικές δραστηριότητες και να μην περιέχουν ευαίσθητα οικοσυστήματα τα οποία θα μπορούσαν να διαταραχθούν από την ύπαρξη της εγκατάστασης.

Πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχουν περιθώρια βελτίωσης της διαδικασίας τόσο σε τεχνολογικό όσο και σε βιολογικό επίπεδο. Συγκεκριμένα:

1. Επιπλέον έρευνες και δοκιμές μπορούν να εστιάσουν στην επιλογή του κατάλληλου είδους μικροαλγών ανάλογα φυσικά με το περιβάλλον στο οποίο θα αναπτυχθεί. Η γενετική μετάλλαξη με τεχνητά μέσα θα μπορούσε επίσης να δώσει επιθυμητά αποτελέσματα μέσω της αύξησης των λιπαρών οξέων αλλά και άλλων χαρακτηριστικών τους όπως είναι η επιμήκυνση της αντοχής τους σε παρατεταμένη ηλιακή έκθεση χωρίς να αναστέλλεται η ανάπτυξη τους.
2. Βελτίωση των συστημάτων ανάμειξης στις τεχνητές λίμνες μέσω εξοικονόμησης ενέργειας και του καλύτερου σχεδιασμού της παραγωγικής ροής.

Ένα ακόμη σημείο το οποίο χρήζει βελτίωσης είναι η πρόσβαση του ηλιακού φωτός σε μεγαλύτερα βάθη των τεχνητών λιμνών. Παρόλο που το βάθος των 30cm δεν είναι μεγάλο, σε περιόδους πυκνής ανάπτυξης τα μικροάλλα που βρίσκονται στον πυθμένα δεν απορροφούν τα ίδια ποσά ηλιακής ενέργειας με εκείνα που βρίσκονται στην επιφάνεια. Θα μπορούσαν επομένως να γίνουν βελτιώσεις σχετικά την

διδυστικότητα του φωτός εντός της λίμνης είτε ρυθμίζοντας στον βέλτιστο δυνατό βαθμό τους αναδευτήρες έτσι ώστε να υπάρξει η μέγιστη απορροφητικότητα από όλους τους μικροοργανισμούς, είτε κάνοντας χρήση κατόπτρων τα οποία κατά περίπτωση θα μπορούσαν να αυξήσουν για μικρά χρονικά διαστήματα την ένταση του φωτισμού έτσι ώστε αυτή να φτάσει βαθύτερα στην λίμνη.

Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι ένας σημαντικός παράγοντας ο οποίος θα επηρεάσει στο μέλλον την ανάπτυξη και τη χρήση μεθόδων παραγωγής ενέργειας από μικροάλγη, είναι οι διεθνείς τιμές των ορυκτών καυσίμων όπου οι τάσεις τους είναι αυξητικές χρόνο με τον χρόνο. Αυτό σημαίνει ότι όσο περισσότερο αυξάνουν οι τιμές αυτές τόσο θα αυξάνεται η ανταγωνιστικότητα άλλων μεθόδων παραγωγής ενέργειας.

Εν κατακλείδι, η παραγωγή των βιοκαυσίμων από μικροάλγη που έχουν αναπτυχθεί σε λύματα αποτελεί ενδιαφέρουσα εναλλακτική μέθοδο, αλλά επειδή το κόστος της διεργασίας είναι αρκετά υψηλό δεν υπάρχουν διαθέσιμες βιβλιογραφικές αναφορές για το κόστος παραγωγής βιοντήζελ από τέτοια συστήματα. Οι βιβλιογραφικές αναφορές μελετούν οικονομικά τη διεργασία μέχρι το στάδιο εξαγωγής των λιπιδίων. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι ακόμη και μέχρι το στάδιο αυτό το κόστος είναι αρκετά υψηλό, με αποτέλεσμα να μην εφαρμόζονται ευρέως τα συστήματα αυτά για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Μία πιο γενική οικονομική εκτίμηση μπορεί να βασισθεί στην ακόλουθη σχέση υπολογισμού του κόστους η οποία έχει προταθεί ώστε η παραγωγή ελαίων από άλγη να είναι ανταγωνιστική ως προς το συμβατικό ντήζελ:

$$C_{ελ.αλγών}=25.9 \times 10^{-3} C_{πετρελ.}$$

Όπου: $C_{ελ.αλγών}$ η τιμή των ελαίων από άλγη σε δολάριο ανά γαλόνι

$C_{πετρελ.}$ η τιμή του αργού πετρελαίου σε δολάρια ανά βαρέλι

Η σχέση αυτή θεωρεί ότι τα έλαια των αλγών έχουν περίπου το 80% της θερμογόνου δύναμης του αργού πετρελαίου. Επομένως, για τιμή πετρελαίου 2.68 €/lt το κόστος των ελαίων από άλγη δε θα πρέπει να υπερβαίνει τα 0.65€/lt ώστε να είναι ανταγωνιστικό με το πετρέλαιο.

9. Βιβλιογραφία

Τουλούμης Α. Γεώργιος, 2010, Βιοκαύσιμα στον Τομέα των Μεταφορών, 125 σελίδες
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

Καλλογιανάκη Καλλιόπη, 2010, Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με Μικροάλγη, 42
σελίδες, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Ηράκλειο

Abril, R., Garrett, J., Zeller, S. G., Sander, W. J., and Mast, R.W.: Safety assessment
of DHA-rich microalgae from *Schizochytrium* sp. Part V: target animal safety/toxicity

Ahluwalia, S.S., Goyal, D., 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of
heavy metals from wastewater. *Bioresour. Technol.* 98, 2243–2257.

Al-Shamrani, A.; James, A.; Xiao, H. (2002) Separation of Oil from Water by
Dissolved Air Flotation. *Colloids Surf. A*, 209 (1), 15–26.

An, J.Y., Sim, S.J., Lee, J.S., Kim, B.W., 2003. Hydrocarbon production from
secondarily treated piggery wastewater by the green alga *Botryococcus braunii*. *J. Appl. Phycol.* 15, 185–191.

Ayhan Demirbas, 2007, Importance of biodiesel as transportation fuel, *Energy Policy*
4661-4670

Azachi, M., et al. 2002. “Salt induction of fatty acid elongas and membrane lipid
modifications in the extreme halotolerant alga *Dunaliella salina*.” *Plant Physiol.*
129:1320–1329.

Becker, W.: Microalgae in human and animal nutrition, p. 312–351. In Richmond, A.
(ed.), *Microalgae for aquaculture. The nutritional value of microalgae for aquaculture*,
p. 380–391 *Handbook of microalgal culture*. Blackwell, Oxford (2004).

Ben Amotz Ami, Bio-Fuel and CO₂ Capture by Algae, ANR Meeting on «Third
generation Biofuels » - 5th February 2009 February 5th, 2009

Benedetti, S., Benvenuti, F., Pagliarani, S., Francogli, S., Scoglio, S., and Canestrari,
F.: Antioxidant properties of a novel phycocyanin extract from the blue-green alga
Aphanizomenon flos-aquae. *Life Sci.*, 75, 2353–2362 (2004).

- Bermejo Román, R., Álvarez-Pez, J. M., Ación Fernández, F. G., and Molina Grima, E.: Recovery of pure B-phycoerythrin from the microalga *Porphyridium cruentum*. *J. Biotechnol.*, 93, 73–85 (2002).
- Bhatnagar, A., Bhatnagar, M., Chinnasamy, S., Das, K., 2010. *Chlorella minutissima* – a promising fuel alga for cultivation in municipal wastewaters. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 161, 523–536.
- Borowitzka, M. A.: Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. *J. Biotechnol.*, 70, 313– 321 (1999).
- Brennan Liam, Philip Owende, *Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 557–577
- Brown, M. R., Jeffrey, S.W., Volkman, J. K., and Dunstan, G. A.: Nutritional properties of microalgae for mariculture. *Aquaculture*, 151, 315–331 (1997).
- Buddolla Viswanath, Taurai Mutanda, Sarah White, and Faizal Bux, 2010, *The Microalgae-A future source of biodiesel*, 37-47, Global Science Books,
- Camacho Rubio F, Ación Fernández FG, García Camacho F, Sánchez Pérez JA, Molina Grima E. Prediction of dissolved oxygen and carbon dioxide concentration profiles in tubular photobioreactors for microalgal culture. *Biotechnol Bioeng* 1998;62: 71–86.
- C.Y Ugwu, H. Aoyagi, H. Uchiyama, 2008, *Photobioreactors for mass cultivation of algae*, *Bioresource technology* 99, 4021-4028
- Catie Ryan, Terrapin Bright Green, LLC, *The Promise of Algae Biofuels*, Natural Resources Defense Council, 2009
- Caye M. Drapcho, Nghiem Phu Nhuan, Terry H. Walker, 2008, “*Biofuels Engineering Process Technology*”, Mc Graw Hill
- Caye, Drapcho, M., and D. E. Brune. 2000. “The partitioned aquaculture system: Impact of design and environmental parameters on algal productivity and photosynthetic oxygen production.” *Aquacult Eng.* 21:151–168.
- Certik, M. and Shimizu, S.: Biosynthesis and regulation of microbial polyunsaturated fatty acid production. *J. Biosci. Bioeng.*, 87, 1–14 (1999).
- Chen, G. (2004) *Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment*. *Sep. Purif. Technol.*, 38 (1), 11–41.

Chisti Y. 1999, Shear sensitivity. In: Flickinger MC, Drew SW, editors. Encyclopedia of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis, and bioseparation, vol. 5. Wiley; 1999. p. 2379–406.

Chisti, Y. 2007. “Biodiesel from microalgae.” *Biotechnol Adv.* 25:294–306.

Chung, Y.; Choi, Y. C.; Choi, Y. H.; Kang, H. S. (2000) A Demonstration Scaling-Up of the Dissolved Air Flotation. *Water Res.*, 34, 817–824.

Chuntapa, D., Powtongsook, S., and Menasveta, P.: Water quality control using *Spirulina platensis* in shrimp culture tanks. *Aquaculture*, 220, 355–366 (2003).

Clarens, A.F., Resurreccion, E.P., White, M.A., Colosi, L.M., 2010. Environmental life cycle comparison of algae to other bioenergy feedstocks. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1813–1819

Cohen, Z., and C. Ratledge (eds.) 2005, *Single Cell Oils*, AOCS Press: Champaign, III.

Craggs, R.; McAuley, P.; Smith, V. (1997) Wastewater Nutrient Removal by Marine Microalgae Grown on a Corrugated Raceway. *Water Res.*, 31, 1701–1707.

De Swaaf, M. E., et al. 2003. “Analysis of docosahexaenoic acid biosynthesis in *Cryptocodinium Cohnii* by c^{13} labeling and desaturase inhibitor experiments.” *J Biotechnol.* 103:21–29.

Dean, A.P., Sigee, D.C., Estrada, B., Pittman, J.K., 2010. Using FTIR spectroscopy for rapid determination of lipid accumulation in response to nitrogen limitation in freshwater microalgae. *Bioresour. Technol.* 101, 4499–4507.

de-Bashan, L.E., Bashan, Y., 2010. Immobilized microalgae for removing pollutants: review of practical aspects. *Bioresour. Technol.* 101, 1611–1627.

Del Campo, J. A., Moreno, J., Rodríguez, H., Vargas, M. A., Rivas, J., and Guerrero, M.G.: Carotenoid content of chlorophycean microalgae: factors determining lutein accumulation in *Muriellopsis* sp. (Chlorophyta). *J. Biotechnol.*, 76, 51–59 (2000).

Demirbas, A. 2003. “Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: A survey.” *Energy Conversion and Management.* 44:2093–2109.

French, K.; Guest, R.; Finch, G.; Haas, C. (2000) Correlating *Cryptosporidium* Removal Using Dissolved Air Flotation in Water Treatment. *Water Res.*, 34, 4116–4119.

García-González, M., Moreno, J., Manzano, J. C., Florencio, F. J., and Guerrero, M. G.: Production of *Dunaliella salina* biomass rich in 9-cis- β -carotene and lutein in a closed tubular photobioreactor. *J. Biotechnol.*, 115, 81–90 (2005).

- Gill, I. and Valivety, R.: Polyunsaturated fatty acids, part 1: occurrence, biological activities and applications. *Trends Biotechnol.*, 15, 401–409 (1997).
- Gonzalez, L.E., Canizares, R.O., Baena, S., 1997. Efficiency of ammonia and phosphorus removal from a Colombian agroindustrial wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus dimorphus*. *Bioresour. Technol.* 60, 259–262.
- Green, F.; Bernstone, L.; Lundquist, T.; Oswald, W. (1996) Advanced Integrated Wastewater Pond Systems for Nitrogen Removal. *Water Sci. Technol.*, 33 (7), 207–217.
- Green, F.B., Lundquist, T.J., Oswald, W.J., 1995. Energetics of advanced integrated wastewater pond systems. *Water Sci. Technol.* 31, 9–20.
- Griffiths, M.J., Harrison, S.T.L., 2009. Lipid productivity as a key characteristic for choosing algal species for biodiesel production. *J. Appl. Phycol.* 21, 493–507.
- Halim Ronald, Danquah K. Michael, Webley A. Paul, Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review, *Biotechnology Advances*, 2012, 24
- Henderson, R.; Baker, A.; Parsons, S.; Jefferson, B. (2008) Characterisation of Algogenic Organic Matter Extracted from Cyanobacteria, Green Algae and Diatoms. *Water Res.*, 42, 3435–3445.
- Holt, P.; Barton, G.; Mitchell, C. (2005) The Future for Electrocoagulation as a Localised Water Treatment Technology. *Chemosphere*, 59, 355–367.
- Hu, Q., Sommerfeld, M., Jarvis, E., Ghirardi, M., Posewitz, M., Seibert, M., Darzins, A., 2008. Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances. *Plant J.* 54, 621–639.
- Jiang, Y., Chen, F., and Liang, S-Z.: Production potential of docosahexaenoic acid by the heterotrophic marine dinoflagellate *Cryptocodinium cohnii*. *Process Biochem.*, 34, 633–637 (1999).
- Jon K. Pittman, Andrew P. Dean, Olumayowa Osundeko, The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources, *Bioresource Technology* 102, 2011, 17-25
- Jong-Yuh, C. and Mei-Fen, S.: Potential hypoglycemic effects of *Chlorella* in streptozotocin-induced diabetic mice. *Life Sci.*, 77, 980–990 (2005).
- Kim, M.K., Park, J.W., Park, C.S., Kim, S.J., Jeune, K.H., Chang, M.U., Acreman, J., 2007. Enhanced production of *Scenedesmus* spp. (green microalgae) using a new medium containing fermented swine wastewater. *Bioresour. Technol.* 98, 2220–2228.

- Kong, Q.X., Li, L., Martinez, B., Chen, P., Ruan, R., 2010. Culture of microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* in wastewater for biomass feedstock production. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 160, 9–18.
- Kroes, R., Schaefer, E. J., Squire, R. A., and Williams, G. M.: A review of the safety of DHA45-oil. *Food Chem. Toxicol.*, 41, 1433–1446 (2003).
- Lau, P.S., Tam, N.F.Y., Wong, Y.S., 1995. Effect of algal density on nutrient removal from primary settled wastewater. *Environ. Pollut.* 89, 59–66.
- Lio-Po, G. D., Leño, E. M., Peñaranda, M.M. D., Villa-Franco, A. U., Sombito, C. D., and Guanzon, N.G.: Antiluminous *Vibrio* factors associated with the ‘green water’ growout culture of the tiger shrimp *Penaeus monodon*. *Aquaculture*, 250, 1–7 (2005).
- Mallick, N., 2002. Biotechnological potential of immobilized algae for wastewater N, P and metal removal: a review. *BioMetals* 15, 377–390.
- Meher LC, Vidya SD, Naik SN. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renew Sust Energy Rev* 2006;10: 248–68.
- Miao, X., and Q. Wu. 2004. “High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides*.” 110(1):85–93.
- Molina Grima, E., et al. 1999. “Photobioreactors: Light regime, mass transfer, and scaleup.” *J Biotechnol.* 70:231–247
- Molina Grima, E., et al. 2000. “Scale-up of tubular photobioreactors.” *J Appl Phycol.* 12:355–368.
- Molina Grima, E., et al. 2001. “Tubular photobioreactors design for algal cultures.” *J Biotechnol.* 92:113–131.
- Molina Grima, E., et al. 2003. “Recovery of microalgal biomass and metabolites: Process options and economics.” *Biotechnol Adv.* 20:491–515.
- Mollah, M.; Morkovsky, P.; Gomes, J.; Kesmez, M.; Parga, J.; Cocke, D. (2004) *Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation.* *J. Hazard. Mater.*, 114 (1–3), 199–210.
- Mulbry, W., Kondrad, S., Buyer, J., 2008. Treatment of dairy and swine manure effluents using freshwater algae: fatty acid content and composition of algal biomass at different manure loading rates. *J. Appl. Phycol.* 20, 1079–1085.
- Muller-Feuga, A.: Microalgae for aquaculture. The current global situation and future trends, p. 352–364. In Richmond, A. (ed.), *Handbook of microalgal culture.* Blackwell, Oxford (2004).

- Muller-Feuga, A.: The role of microalgae in aquaculture: situation and trends. *J. Appl. Phycol.*, 12, 527–534 (2000).
- Munoz, R., Guieysse, B., 2006. Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review. *Water Res.* 40, 2799–2815.
- Olaizola, M.: Commercial development of microalgal biotechnology: from the test tube to the marketplace. *Biomol. Eng.*, 20, 459–466 (2003).
- Oswald, W.J., Gotaas, H.B., Golueke, C.G., Kellen, W.R., 1957. Algae in waste treatment. *Sewage Ind. Wastes* 29, 437–455. (Pittman, 2011, The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources)
- Pugh, N. and Pasco, D. S.: Characterization of human monocyte activation by a water soluble preparation of *Aphanizomenon flos-aquae*. *Phytomedicine*, 8, 445–453 (2001).
- Pulz, O. 2001. “Photobioreactors: Production systems for phototrophic microorganisms.” *Appl Microbiol Biotechnol.* 57:287–293.
- Reitan, K. I., Rainuzzo, J. R., Øie, G., and Olsen, Y.: A review of the nutritional effects of algae in marine fish larvae. *Aquaculture*, 155, 207–221 (1997).
- Renaud, S. M., Thinh, L-V., Lambrinidis, G., and Parry, D. L.: Effect of temperature on growth, chemical composition and fatty acid composition of tropical Australian microalgae grown in batch cultures. *Aquaculture*, 211, 195–214 (2002).
- Richmond, A. 2004. *Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology*. Blackwell Science Ltd.: Oxford, UK.
- Rodriguez, J.; Stopi, S.; Krause, G.; Friedrich, B. (2007) Feasibility Assessment of Electrocoagulation Towards a New Sustainable Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 14 (7), 477–482.
- Sarmidi Amin, Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae, *Energy Conversion and Management* 50 (2009), 1834-1840.
- Schenk, P., Thomas-Hall, S., Stephens, E., Marx, U., Mussgnug, J., Posten, C., Kruse, O., Hankamer, B., 2008. Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production. *Bioenerg. Res.* 1, 20–43.
- Sheehan, J., et al. 1998. “A Look Back at the U.S. Department of Energy’s Aquatic Species Program-Biodiesel from Algae.” U.S. DOE
- Sijtsma, L., and M. E. de Swaaf. 2004. “Biotechnological production and applications of the omega-3 polyunsaturated fatty acid docosahexaenoic acid.” *Appl Microbiol Biotechnol.* 64:146–153.

- Soletto, D., Binaghi, L., Lodi, A., Carvalho, J. C. M., and Converti, A.: Batch and fed-batch cultivations of *Spirulina platensis* using ammonium sulphate and urea as nitrogen sources. *Aquaculture*, 243, 217–224 (2005).
- Spolaore, P. 2006. “Commercial applications of microalgae.” *J Biosci Bioeng.* 1010:87–96.
- T. J. Lundquist, I.C. Woertz, N. W. T. Quinn, J. R. Benenmann, A realistic technology and engineering assessment of algae biofuel production, Energy Biosciences Institute, University of California, Berkeley California, October 2010
- Teixeira, M.; Rosa, M. (2006) Comparing Dissolved Air Flotation and Conventional Sedimentation to Remove Cyanobacterial Cells of *Microcystis aeruginosa* Part I: The Key Operating Conditions. *Sep. Purif. Technol.*, 52 (1), 84–94.
- Todd Lorenz, R. and Cysewski, G. R.: Commercial potential for *Haematococcus microalgae* as a natural source of astaxanthin. *Trends Biotechnol.*, 18, 160–167 (2000).
- Travieso, L., Benitez, F., Dupeiron, R., 1992. Sewage treatment using immobilized microalgae. *Bioresour. Technol.* 40, 183–187.
- Tredici MR. Bioreactors, photo. In: Flickinger MC, Drew SW, editors. *Encyclopedia of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis and bioseparation* Wiley; 1999. p. 395–419
- Vilchez, C., Garbayo, I., Lobato, M. V., and Vega, J. M.: Microalgae-mediated chemicals production and wastes removal. *Enzyme Microb. Technol.*, 20, 562–572 (1997).
- Viskari, P. J. and Colyer, C. L.: Rapid extraction of phycobiliproteins from cultured cyanobacteria samples. *Anal. Biochem.*, 319, 263–271 (2003).
- Wang, L., Li, Y.C., Chen, P., Min, M., Chen, Y.F., Zhu, J., Ruan, R.R., 2010. Anaerobic digested dairy manure as a nutrient supplement for cultivation of oil-rich green microalgae *Chlorella* sp. *Bioresour. Technol.* 101, 2623–2628.
- Ward, O. P. and Singh, A.: Omega-3/6 fatty acids: alternative sources of production. *Process Biochem.*, 40, 3627–3652 (2005).
- Wiley, P.; Brennenman, K.; Jacobson, A. (2009) Improved Algal Harvesting Using Suspended Air Flotation. *Water Environ. Res.*, 81, 702–708.
- Wilkie, A.C., Mulbry, W.W., 2002. Recovery of dairy manure nutrients by benthic freshwater algae. *Bioresour. Technol.* 84, 81–91.

Woertz, I., Feffer, A., Lundquist, T., Nelson, Y., 2009. Algae grown on dairy and municipal wastewater for simultaneous nutrient removal and lipid production for biofuel feedstock. *J. Environ. Eng.* 135, 1115–1122.

Wrigley, T.J., Toerien, D.F., 1990. Limnological aspects of small sewage ponds. *Water Res.* 24, 83–90.

Yuan, W., A. C. Hansen, and Q. Zhang. 2005. “Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl ester and biodiesel fuels.” *Fuel.* 84:943–950.