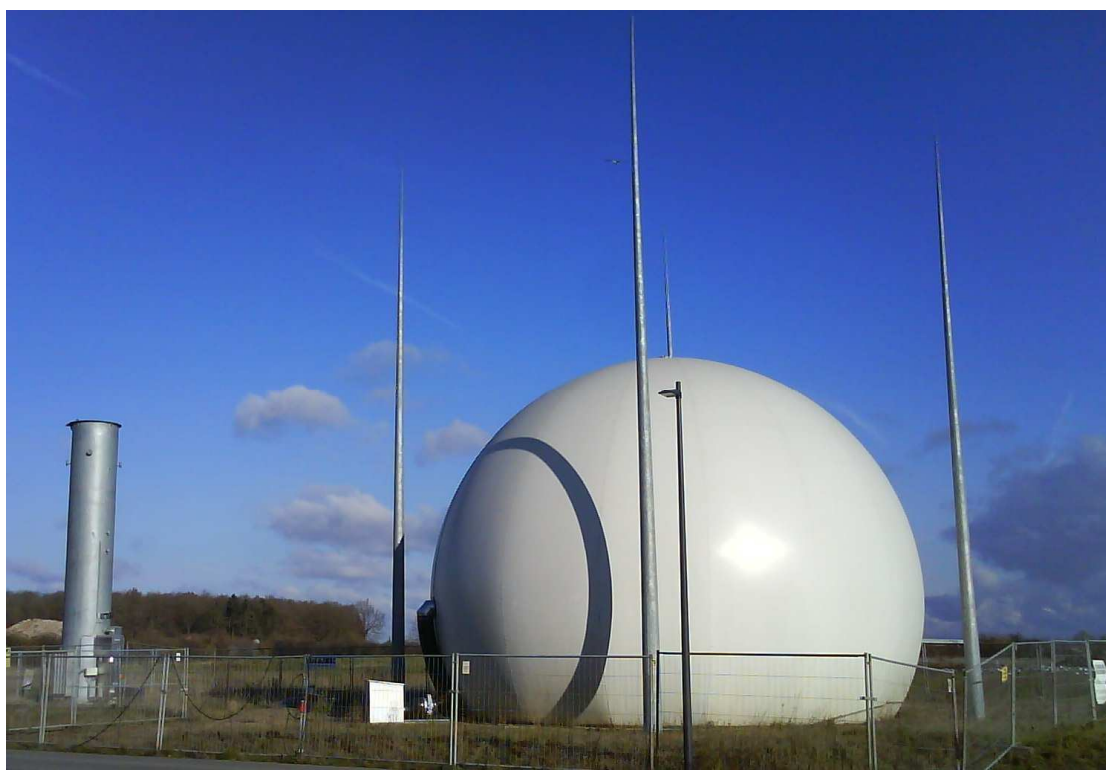




**ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΑΚΩΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ ΚΑΙ
ΑΝΘΟΚΟΜΙΑΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: Κώνσταντος Γιώργος

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: Δρ. Φουντουλάκης Μιχάλης

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2010

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια η διεθνής κοινότητα δείχνει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον στις εναλλακτικές και ανανεώσιμες μορφές ενέργειας. Η νέα Ευρωπαϊκή οδηγία έχει ήδη επιβάλει από το Μάρτιο του 2003 την εκτεταμένη χρήση των βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών για τα επόμενα χρόνια (Directive 2003/30/EC). Το βιοντίζελ είναι ένα υγρό καθαρό βιοκαύσιμο που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ που εφαρμόζεται παγκοσμίως είναι η μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων, που αποτελούν το κύριο συστατικό των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών. Με την μέθοδο αυτή παράγονται μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων που συνιστούν το βιοντίζελ και γλυκερίνη ως παραπροϊόν.

Η αλματώδης αύξηση της παραγωγής βιοντίζελ, έχει σαν αποτέλεσμα την αντίστοιχη αλματώδη αύξηση της παραγόμενης ακατέργαστης γλυκερίνης. Συνέπεια αυτού του γεγονότος είναι να συσσωρεύονται σημαντικές ποσότητες γλυκερίνης στις μονάδες και να έχουμε συνεχιζόμενη πτώση της τιμής πώλησης της. Η μελλοντική υποβάθμιση του προϊόντος αυτού από την υπερεπάρκεια που θα δημιουργηθεί καθιστά απαραίτητο την εύρεση νέων μεθόδων διαχείρισης της γλυκερίνης που παράγεται .

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της γλυκερίνης διαφέρουν ανάλογα το πρωτογενές υλικό και την διαδικασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοντίζελ. Μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες μονάδες της Αμερικής που παράγουν βιοντίζελ από σινάπι, σόγια, ελαιοκράμβη και διάφορα άλλα υλικά έδειξαν σημαντικές διαφορές στα χαρακτηριστικά της ακατέργαστης γλυκερίνης (Thompson and He, 2006). Παραμένει μάλλον άγνωστο το κατά πόσο η διαφοροποίηση στην ποιότητα μπορεί να επηρεάσει και με ποιο τρόπο την οποιαδήποτε διαδικασία επεξεργασίας της γλυκερίνης και αν ο καθαρισμός της είναι προαπαιτούμενος.

Μια από τις διαδικασίες επεξεργασίας και αξιοποίησης της γλυκερίνης θα μπορούσε να είναι και η αναερόβια χώνευση καθώς ταυτόχρονα με την σταθεροποίηση της οποιασδήποτε βιομάζας παράγεται και μεθάνιο. Η αναερόβια βιοαποδόμηση περιγράφεται ως μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων με οριζόντιες και παράλληλες

αντιδράσεις η οποία έχει μελετηθεί επαρκώς και έχει κατανοηθεί σε μεγάλο βαθμό στο παρελθόν (Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991).

Είναι γνωστό από εργασίες στο παρελθόν ότι η γλυκερίνη εμφανίζεται στα ενδιάμεσα στάδια της αναερόβιας χώνευσης και τελικά αποδομείται για την παραγωγή μεθανίου (Angelidaki et al. 1998, Schauder and Schink, 1989). Ωστόσο δεν έχει μελετηθεί η αξιοποίηση της για το σκοπό αυτό λόγω του ότι ήταν πιο συμφέρον μέχρι τώρα να καθαρίζεται και να διατίθεται για την παρασκευή φαρμάκων, καλλυντικών και συνθετικών. Τα νέα δεδομένα που δημιουργούνται από την αύξηση της παραγωγής του βιοντίζελ θα οδηγήσουν αναγκαστικά στην συστηματική μελέτη της αναερόβιας χώνευσης της γλυκερίνης. Οι Hartenbower et al. παρουσίασαν για πρώτη φορά το 2006, έρευνα για την παραγωγή βιοαερίου από γλυκερίνη με ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Στην εργασία αυτή θα επιχειρηθεί να γίνει μια συστηματική μελέτη της δυνατότητας παραγωγής βιοαερίου από την γλυκερίνη και να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας των αναερόβιων χωνευτήρων για την διαδικασία αυτή.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ	6
2. ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	6
2.1 Εισαγωγή	6
2.2 Μικροβιολογία της αναερόβιας επεξεργασίας	7
2.2.1 Μικροβιολογία της μη μεθανογόνου φάσης	10
2.2.2 Μικροβιολογία της μεθανογόνου φάσης	13
2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση.....	15
2.3.1 Θερμοκρασία	15
2.3.2 pH.....	16
2.3.3 Αλκαλικότητα.....	17
2.3.4 Θρεπτικά.....	18
2.3.5 Τοξικές ουσίες	18
2.4 Κινητική της αναερόβιας επεξεργασίας.....	20
2.4.1 Εισαγωγή	20
2.5 Αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων-Σύγχρονη τεχνολογία	21
2.5.1 Εισαγωγή	21
2.5.2 Αναερόβια επεξεργασία ιλύος	22
2.5.3 Αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων.....	24
2.5.4 Αναερόβια επεξεργασία στερεών αποβλήτων	25
3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	27
3.1 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών	27
3.2 Μέτρηση pH	27
3.3 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (ΧΑΟ)	28
3.4 Προσδιορισμός αμμωνίας και ολικού αζώτου κατα Kjeldahl.....	28
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
4.1 Μελέτη του βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού των φαρμακευτικών ουσιών.....	32
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	32
5.1 Προσδιορισμός της απόδοσης σε βιοαέριο.....	32
5.2 Συμπεράσματα.....	35
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	36

1. ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ

Η γλυκερίνη είναι μια τρισθενής αλκοόλη η οποία απαντάται στη φύση σε όλα τα ζωικά και φυτικά λίπη στη μορφή γλυκεριδίων. Όταν αυτά τα λίπη υποστούν μετεστεροποίηση με την προσθήκη αλκοόλης (συνήθως μεθανόλη) για τον σχηματισμό βιοντίζελ, η γλυκερίνη ανακτάται στην αρχική της μορφή ως παραπροϊόν της αντίδρασης.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείτε παγκοσμίως μια αλματώδη αύξηση στην σύνθεση βιοντίζελ. Στην Ευρώπη για παράδειγμα, η ετήσια παραγωγή του συγκεκριμένου βιοκαυσίμου, από 1.065.000 τόνους το 2002 ανήλθε στους 3.184.000 τόνους το 2005 και στους 6.069.000 τόνους το 2006 (European Biodiesel Board, 2006). Αποτέλεσμα αυτής της αύξησης είναι να συσσωρεύονται σημαντικές ποσότητες γλυκερίνης που όπως αναφέρθηκε είναι το κύριο παραπροϊόν της παραγωγής βιοντίζελ. Υπολογίζεται ότι κάθε 9 kg βιοκαυσίμου που παράγεται δημιουργείται 1 kg γλυκερίνης (Dasari *et al.* 2005).

Η καθαρή γλυκερίνη έχει μεγάλο εύρος εφαρμογών στις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμακευτικών, συνθετικών και καλλυντικών. Γι αυτό το λόγο η γλυκερίνη που παράγεται στις μονάδες σύνθεσης βιοντίζελ καθαρίζεται και διοχετεύεται στις διάφορες αυτές εφαρμογές. Ωστόσο, η αλματώδης αύξηση του παραγόμενου βιοντίζελ έχει σαν αποτέλεσμα την υπερεπάρκεια των ποσοτήτων γλυκερίνης. Συνέπεια αυτού του γεγονότος ήταν να πέσει η τιμή της από 0,43 \$ / kg το 2003 στα 0,22 \$ / kg το 2005 (Hartenbower, 2006). Η αναμενόμενη συνέχιση της πτώσης της τιμής της θα καθιστούν οικονομικά ασύμφορο τον καθαρισμό της ακατέργαστης μορφής της από τις μονάδες παραγωγής βιοντίζελ. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητο να βρεθούν άλλοι τρόποι αξιοποίησης του παραπροϊόντος αυτού.

2. ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

2.1 Εισαγωγή

Η διεργασία της αναερόβια χώνευσης η οποία λαμβάνει χώρα και στη φύση μπορεί να προσδιοριστεί ως η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό, απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα (Toerien and Hattingh, 1969).

Ιστορικά η ύπαρξη αυτών των αερίων ήταν γνωστή από την αρχαιότητα, ωστόσο η παρατήρηση του Alessandro Volta (1776) ότι σε ιζήματα από βαλτώδεις περιοχές παράγεται ένα εύφλεκτο αέριο οδήγησε την επιστημονική κοινότητα στην μελέτη της βιολογικής παραγωγής του μεθανίου.

Ένα αιώνα νωρίτερα ο Leeuwenhoek (1680) ήταν ο πρώτος επιστήμονας που παρατήρησε αναερόβιους μικροοργανισμούς. Ωστόσο, την εποχή εκείνη δεν ήταν ακόμη κατανοητή η ανακάλυψη του αυτή. Έτσι έπρεπε να περάσουν περίπου 200 χρόνια για να πιστοποιηθεί η ύπαρξη αναερόβιων βακτηρίων από τον Louis Pasteur (1862). Το 1913 ο Beijerinck επανέλαβε με ακρίβεια τα πειράματα του Leeuwenhoek και ταυτοποίησε τον αναερόβιο μικροοργανισμό *Clostridium butyricum*.

Σήμερα, η αναερόβια επεξεργασία με ταυτόχρονη παραγωγή μεθανίου είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την σταθεροποίηση της παραγόμενης λάσπης στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, ενώ χρησιμοποιείται ακόμη για την επεξεργασία στερεών απορριμμάτων και αστικών λυμάτων (Metcalf and Eddy, 1991, Gunaseelan, 1997, Van Starckenburg, 1997).

Από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα μέχρι τώρα έχουν δημοσιευθεί πολλές εργασίες για την λειτουργία αναερόβιων αντιδραστήρων. Ωστόσο, υπήρχαν δυσκολίες στη σύγκριση των αποτελεσμάτων, λόγω του μεγάλου πλήθους υποστρωμάτων και μικροοργανισμών που λαμβάνουν μέρος στη συνολική διεργασία. Γι' αυτό το λόγο τα τελευταία χρόνια καταβλήθηκαν σημαντικές προσπάθειες για να συνδεθούν η μικροβιολογία και η βιοχημεία της αναερόβιας χώνευσης και οι θεωρητικές και πρακτικές παρατηρήσεις των αναερόβιων βιοαντιδραστήρων.

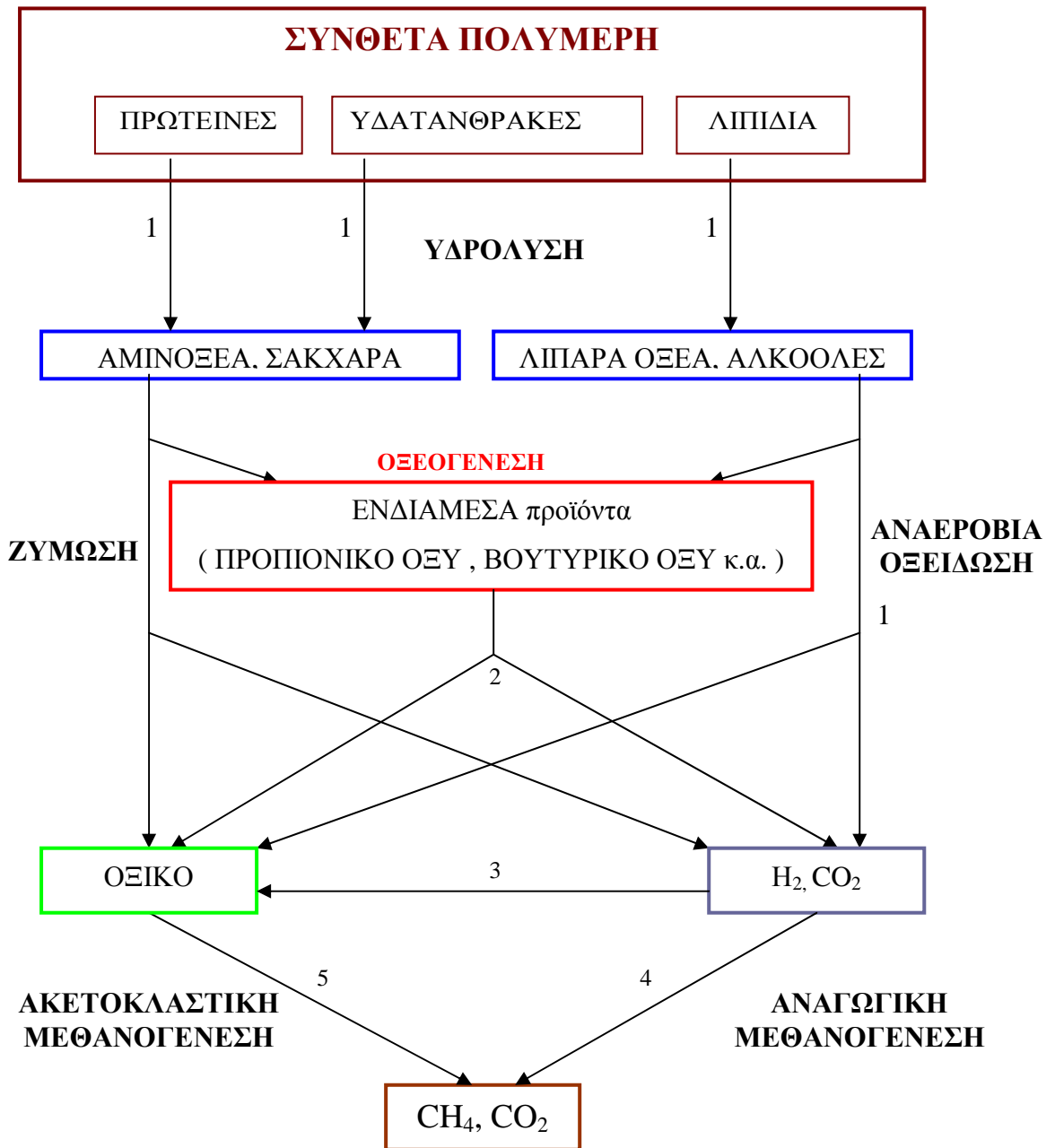
Στο κεφάλαιο αυτό σημειώνονται οι κύριες αναφορές για την μικροβιολογία και την βιοχημεία της αναερόβιας επεξεργασίας καθώς και η σημερινή τεχνολογία για την λειτουργία αναερόβιων αντιδραστήρων.

2.2 Μικροβιολογία της αναερόβιας επεξεργασίας

Η αναερόβια βιοαποδόμηση του σύνθετου οργανικού υλικού περιγράφεται ως μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων με οριζόντιες και παράλληλες αντιδράσεις (Σχήμα 3.1) (Pavlostathis and Giraldo-Gomez,1991, Guger and Zehnder, 1983). Αρχικά, σύνθετες πολυμερικές ενώσεις όπως είναι οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λίπη υδρολύονται από εξωκυτταρικά ένζυμα σε διαλυτά προϊόντα μικρότερου μεγέθους έτσι ώστε να μπορούν να εισχωρήσουν διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης στο εσωτερικό του κυττάρου. Αυτές οι σχετικά απλές διαλυτές ενώσεις ζυμώνονται ή οξειδώνονται αναερόβια σε πτητικά λιπαρά οξέα, αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και αμμωνία. Τα πτητικά λιπαρά οξέα μετατρέπονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, είτε από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από το υδρογόνο είτε από το οξικό.

Η συνολική διαδικασία της μετατροπής του σύνθετου οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να υποδιαιρεθεί σε 7 στάδια ανάλογα με το σχήμα 2.1 (Pavlostathis and Giraldo-Gomez,1991).

1. Υδρόλυση του σύνθετου οργανικού υλικού
2. Ζύμωση των αμινοξέων και των σακχάρων
3. Αναερόβια οξείδωση των μεγάλου μήκους λιπαρών οξέων και αλκοολών
4. Αναερόβια οξείδωση των ενδιάμεσων προϊόντων
5. Παραγωγή οξικού από διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο
6. Μετατροπή του οξικού σε μεθάνιο
7. Παραγωγή μεθανίου με αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από υδρογόνο



Σχήμα 2.1 Μετατροπή του οργανικού υλικού προς μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991).

Οι κύριες ομάδες βακτηρίων που παίρνουν μέρος σε αυτές τις αντιδράσεις χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες: (1) βακτήρια ζύμωσης, (2) οξικογόνα βακτήρια που παράγουν υδρογόνο, (3) οξικογόνα βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο, (4)

μεθανογόνα βακτήρια που ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα, (5) ακετοκλαστικά μεθανογόνα βακτήρια.

Ένα γενικό κριτήριο κατάταξης των μικροοργανισμών είναι η σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζεται η κατάταξη των μικροοργανισμών ανάλογα με την ικανότητα τους να χρησιμοποιούν - και με ποιο τρόπο - το οξυγόνο.

Πίνακας 2.1 Κατάταξη των μικροοργανισμών με κριτήριο τη σχέση της κυτταρικής τους λειτουργίας με το οξυγόνο (Αγγελής, 2000).

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

Γενικά στην αναερόβια χώνευση μπορούμε να πούμε ότι σε πρώτο στάδιο ένα ετερογενές σύμπλεγμα μικροοργανισμών μετατρέπει τις πρωτεΐνες, τους υδατάνθρακες και τα λίπη, κυρίως σε λιπαρά οξέα και, σε ένα δεύτερο στάδιο, τα τελικά προϊόντα του μεταβολισμού των μικροοργανισμών του πρώτου σταδίου μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από μια ξεχωριστή φυσιολογικά ομάδα αυστηρώς αναερόβιων βακτηρίων που ονομάζονται μεθανογόνα βακτήρια

(Toerien and Hattingh, 1969). Στη συνέχεια μελετώνται ξεχωριστά οι δύο αυτές κύριες ομάδες μικροοργανισμών που συμβάλλουν στην αναερόβια επεξεργασία.

2.2.1 Μικροβιολογία της μη μεθανογόνου φάσης

Έχει διαπιστωθεί η παρουσία διαφόρων ομάδων μικροοργανισμών στο στάδιο της μη μεθανογόνου φάσης της αναερόβιας χώνευσης όπως είναι τα βακτήρια, τα πρωτόζωα και οι μύκητες ενώ έχουν απομονωθεί πολλά είδη των μικροοργανισμών αυτών. Η ύπαρξη, ο αριθμός, ο τύπος και το είδος των μικροοργανισμών αυτών κάτω από αναερόβιες συνθήκες εξαρτάται από τα ποιοτικά και τα ποσοτικά χαρακτηριστικά των προς επεξεργασία αποβλήτων (Hobson et al, 1974).

Η κύρια κατηγορία μικροοργανισμών που απαντώνται στους αναερόβιους αντιδραστήρες είναι τα βακτήρια. Στη μη μεθανογόνο φάση υπάρχουν είτε προαιρετικά αναερόβια είτε υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια.. Ο O'Shaughnessy το 1914 ανέφερε την ύπαρξη κολοβακτηριδίων, απονιτροποιητικών, λιπολυτικών και κυτταρινολυτικών βακτηρίων σε αναερόβια επεξεργασμένη ιλύ. Επίσης ο Gaub (1924) κατάφερε να απομονώσει 16 αερόβια και 5 προαιρετικά αναερόβια βακτήρια από αναερόβια λάσπη. Ωστόσο η πλειονότητα των βακτηρίων είναι αυστηρώς αναερόβια και βρίσκονται σε ποσότητες 100 φορές μεγαλύτερες από τα προαιρετικά αναερόβια (Toerien and Hattingh, 1969). Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζονται διάφορα είδη μη μεθανογόνων βακτηρίων που έχουν καταγραφεί στην αναερόβια χώνευση. Όσον αφορά την υδρόλυση του σύνθετου οργανικού υλικού λαμβάνουν μέρος διάφορα βακτήρια όπως είναι τα κυτταρινολυτικά βακτήρια που παράγουν κυρίως οξικό και προπιονικό οξύ, τα ημικυτταρινολυτικά βακτήρια που παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή αμμωνίας κατά την διάσπαση των αμινοξέων, τα αμυλολυτικά βακτήρια, τα πρωτεϊνολυτικά βακτήρια και τα λιπολυτικά βακτήρια. Έχει βρεθεί ότι τα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια παίζουν σημαντικό ρόλο στην υδρολυτική ενεργότητα του χωνευτήρα, ιδιαίτερα όταν επεξεργάζονται αστικά λύματα (Hobson et al, 1974). Σε παρόμοια συμπεράσματα έφθασαν και οι Toerien et al. (1967) υποστηρίζοντας ότι τα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια είναι η κύρια ομάδα μικροοργανισμών για την παραγωγή οξέων, σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες

(Burbank et al. 1966) που θεωρούσαν τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια ως τα σημαντικότερα για την παραγωγή οξέων.

Πίνακας 2.2 Μη μεθανογόνα βακτήρια που έχει διαπιστωθεί η παρουσία τους στην αναερόβια χώνευση (Toerien and Hattingh, 1969)

Γένος	Είδος	Αναφορά
<i>Aerobacter</i>	<i>A.aerogenes</i>	Toerien (1967a)
<i>Aeromonas</i>	<i>Aeromonas sp.</i>	Kotze et al. (1968)
<i>Alcaligenes</i>	<i>A. boukerii</i>	Toerien (1967b)
<i>Bacillus</i>	<i>B. cereus</i>	Hattingh et al. (1967)
<i>Bacteroides</i>	<i>Bacteroides sp.</i>	Post et al. (1967)
<i>Clostridium</i>	<i>C. aminovalericum</i>	Hardman and Stadman (1960)
<i>Escherichia</i>	<i>E. coli</i>	McCarty et al. (1962)
<i>Leptospira</i>	<i>L. biflexa</i>	Toerien (1967b)
<i>Micrococcus</i>	<i>M. candidus</i>	Toerien (1967a)
<i>Neisseria</i>	<i>N. catarrhalis</i>	McCarty et al. (1962)
<i>Pseudomonas</i>	<i>P. denitrificans</i>	Burbank et al. (1966)
<i>Sarcina</i>	<i>S. lutea</i>	Burbank et al. (1966)
<i>Streptococcus</i>	<i>S. diploidus</i>	Buck et al. (1953)
<i>Streptomyces</i>	<i>S. bikiniensis</i>	Toerien (1967a)

Ορισμένα από τα βακτήρια που υπάρχουν στους αναερόβιους αντιδραστήρες, όπως τα υποχρεωτικά αερόβια νιτροποιητικά βακτήρια, εισάγονται σε αυτούς μέσω της τροφοδοσίας και θεωρούνται ‘μολυσματικοί’ μικροοργανισμοί που δεν είναι όμως σε ενεργή μορφή (Hobson et al, 1974). Σημαντικό ρόλο στην όλη διαδικασία παίζουν δυο ιδιαίτερες μορφές αναερόβιων βακτηρίων, αυτά που ανάγουν τα SO_4^- σε υδρόθειο (sulfate-reducing bacteria) και τα ομοοξικογόνα που μετατρέπουν το CO_2 και το H_2 σε οξικό (homoacetogenic).

Μεταβολισμός των μη μεθανογόνων βακτηρίων

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, για την πλήρη διάσπαση του οργανικού υλικού απαιτείται ένα πλήθος διαφορετικών βακτηρίων προκειμένου να έρθουν σε πέρας ένας αριθμός αντιδράσεων απαραίτητων για την αποδόμηση του πολύπλοκου υποστρώματος. Έχει

βρεθεί η παρουσία διαφόρων εξωκυτταρικών ενζύμων όπως είναι η κελοβιάση (cellobiase), η πρωτεάση (protease) και η αμυλάση (amylase) σε αναερόβιους αντιδραστήρες (Kotze et al. 1968). Τα εξωκυτταρικά ένζυμα, ή εξωένζυμα, διασπών το σύνθετο οργανικό υπόστρωμα (λίπη, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες) σε μικρότερα μόρια.

Ειδικότερα η αποδόμηση των λιπιδίων αρχίζει με τη βοήθεια του ενζύμου λιπάση προκαλώντας β-οξειδωση. Ο τελικός δέκτης ηλεκτρονίων για την β-οξειδωση των λιπαρών οξέων μεγάλου μοριακού βάρους κάτω από αναερόβιες συνθήκες είναι το διοξείδιο του άνθρακα (McCarty et al. 1968).

Από την άλλη μεριά, οι πρωτεΐνες διασπώνται εξωκυτταρικά σε πολυπεπίδια και αμινοξέα από την πρωτεάση (Lackey and Hendricson, 1958). Περαιτέρω διάσπαση των αμινοξέων γίνεται με τη βοήθεια διαφόρων διαφορετικών μηχανισμών, ανάλογα με τους μικροοργανισμούς που εμπλέκονται κάθε φορά. Τα τελικά προϊόντα της αποδόμησης των πρωτεϊνών είναι τα οργανικά οξέα (McCarty et al. 1962).

Τέλος, οι υδατάνθρακες αποδομούνται με τη βοήθεια διαφόρων ενζύμων παράγοντας διάφορα προϊόντα όπως : υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα, αιθανόλη, μυρμηκικό, οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, βαλερικό, γαλακτικό οξύ και διάφορα άλλα οξέα. Τα προϊόντα αυτά της ζύμωσης διαφέρουν ανάλογα με το είδος ή το γένος των βακτηρίων καθώς επίσης και με τις συνθήκες που αναπτύσσονται (Hobson et al, 1974).

Τα τελικά προϊόντα του μη μεθανογόνου πληθυσμού είναι τα κορεσμένα λιπαρά οξέα, το υδρογόνο, το διοξείδιο το άνθρακα και η αμμωνία. Οι ενώσεις αυτές είναι πολύ σημαντικές για την λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης, καθώς αποτελούν ενεργειακές πηγές για την ανάπτυξη ακολούθως των βακτηρίων.

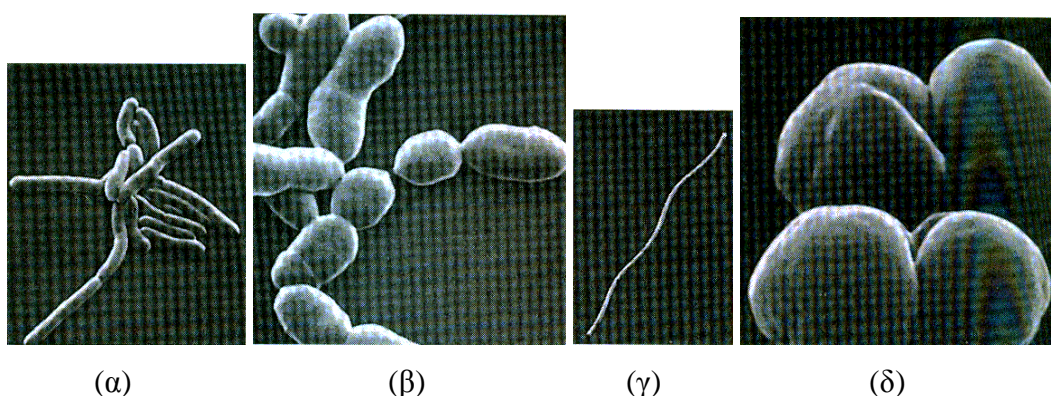
Γενικά λοιπόν μπορούμε να πούμε ότι σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα πραγματοποιούνται μια σειρά από πολύπλοκες βιοχημικές αντιδράσεις από διαφορετικούς σε φυσιολογία μικροοργανισμούς. Τα τελικά προϊόντα της μη μεθανογόνου φάσης χρησιμοποιούνται στη συνέχεια από τους μεθανογόνους

μικροοργανισμούς, όπως θα δούμε παρακάτω, για την τελική μετατροπή του σύνθετου οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.

2.2.2 Μικροβιολογία της μεθανογόνου φάσης

Η παραγωγή μεθανίου είναι το βασικό χαρακτηριστικό των μεθανογόνων μικροοργανισμών και αποτελεί το κύριο καταβολικό προϊόν τους. Φυλογενετικά οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί ανήκουν στα αρχαιοβακτήρια που διαφέρουν από τα κοινά βακτήρια σε ορισμένα χαρακτηριστικά, όπως είναι η θέση των λιπιδίων στην κυτταρική μεμβράνη, η έλλειψη πεπτιδογλυκάνης, διαφορές στην αλληλουχία του RNA κ.α (Ferry, 1993).

Έχει βρεθεί μια μεγάλη ποικιλία μεθανογόνων μικροοργανισμών που διαφέρουν σε μέγεθος και σχήμα (Εικόνα 2.1). Επίσης υπάρχουν τόσο θετικοί όσο και αρνητικοί κατά Gram μεθανογόνοι. Γι' αυτό το λόγο, η κατάταξη τους δεν γίνεται με βάση το στίγμα τους κατά Gram αλλά με βάση την αλληλουχία της αλυσίδας του RNA. Στον πίνακα 2.3 παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά των μεθανογόνων αρχαιοβακτηρίων.



Εικόνα 2.1 Κύτταρα μεθανογόνων αρχαιοβακτηρίων που δείχνουν την μορφολογική ποικιλία των μικροοργανισμών αυτών. α) *Methanobrevibacter ruminantium* (διάμετρος κυττάρου 0.7 μm) β) *Methanobacterium AZ* (διάμετρος κυττάρου 1 μm) γ) *Methanospirillum hungatii* (διάμετρος κυττάρου 0.4 μm) δ) *Methanosarcina barkeri* (διάμετρος κυττάρου 1.7 μm) (Madigan et al, 1997).

Πίνακας 2.3 Χαρακτηριστικά μεθανογόνων μικροοργανισμών (Madigan et al, 1997).

Γένος	Μορφολογία	Gram αντίδραση	Υπόστρωμα για μεθανογένεση
<i>Methanobacterium</i>	Ράβδοι	+ ή -	H ₂ +CO ₂ , μυρμηγκικό
<i>Methanobrevibacter</i>	Ράβδοι	+	H ₂ +CO ₂ , μυρμηγκικό
<i>Methanosphaera</i>	Κόκκοι	+	Μεθανόλη + H ₂
<i>Methanothermus</i>	Ράβδοι	+	H ₂ +CO ₂ , S
<i>Methanococcus</i>	Κόκκοι	-	H ₂ +CO ₂ , μυρμηγκικό προσταφυλικό+CO ₂ ,
<i>Methanomicrobium</i>	Ράβδοι	-	H ₂ +CO ₂ , μυρμηγκικό
<i>Methanogenium</i>	Κόκκοι	-	H ₂ +CO ₂ , μυρμηγκικό
<i>methanospirillum</i>	Σπιρίλια	-	H ₂ +CO ₂ , μυρμηγκικό
<i>Methanoplanus</i>	Δίσκοι	-	H ₂ +CO ₂ , μυρμηγκικό
<i>Methanosarcina</i>	Κόκκοι	+	H ₂ +CO ₂ , μεθανόλη, μεθυλαμίνες, οξικό
<i>Methanolobus</i>	Κόκκοι	-	Μεθανόλη, μεθυλαμίνες
<i>Methanoculleus</i>	Κόκκοι	-	H ₂ +CO ₂ , μυρμηγκικό, αλκοολές
<i>Methanohallobium</i>	Κόκκοι	-	Μεθανόλη, μεθυλαμίνες
<i>Methanococcoides</i>	Κόκκοι	-	Μεθανόλη, μεθυλαμίνες
<i>Methanohalophilus</i>	Κόκκοι	-	Μεθανόλη, μεθυλαμίνες, μεθυλοσουλφίδια
<i>Methanotherix</i>	Ράβδοι	-	οξικό
<i>Methanopyrus</i>	Ράβδοι	+	H ₂ +CO ₂
<i>methanocorpusculum</i>	κόκκοι	-	H ₂ +CO ₂ , μυρμηγκικό, αλκοολές

Υπάρχουν τρεις διαφορετικές ομάδες υποστρωμάτων που μπορούν να καταναλώσουν οι οργανισμοί αυτοί παράγοντας ενέργεια για τις λειτουργίες του κυττάρου. α) τύπου διοξειδίου του άνθρακα, β) μεθυλομάδες, γ) οξικό. Στον πίνακα 2.4 παρουσιάζονται οι κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου.

Πίνακας 2.4 Κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου.

Αντιδράσεις		ΔG° (KJ)
Υπόστρωμα	προϊόντα	
τύπου CO ₂		
CO ₂ + 4H ₂	→ CH ₄ + 2H ₂ O	-131
4HCOOH + 4H ⁺	→ CH ₄ + 3CO ₂ + 2H ₂ O	-145
4CO + 2H ₂ O	→ CH ₄ + 3CO ₂	-210
Μεθυλομάδες		
4CH ₃ OH	→ 3CH ₄ + CO ₂ + 2H ₂ O	-319
4CH ₃ NH ₃ Cl + 2H ₂ O	→ 3CH ₄ + CO ₂ + 4NH ₄ Cl	-230
Οξικό		
CH ₃ COO ⁻ + H ₂ O	→ CH ₄ + 3CO ₂ + 2H ₂ O	-31

Όλοι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν NH₄⁺ ως πηγή αζώτου ενώ σε όλα τα είδη είναι απολύτως απαραίτητα το νικέλιο, ο σίδηρος και το κοβάλτιο ως ιχνοστοιχεία (Madigan et al, 1997). επίσης, έχει βρεθεί ένας σημαντικός αριθμός συνενζύμων που είναι μοναδικά και τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στη λειτουργία των οργανισμών αυτών (Ferry, 1993).

2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια γώνευση.

Εκτός από τα απαραίτητα υποστρώματα και τους κατάλληλους μικροβιακούς πληθυσμούς υπάρχουν και ορισμένοι περιβαλλοντικοί παράγοντες, όπως είναι η θερμοκρασία, το pH, η αλκαλικότητα, τα θρεπτικά στοιχεία και οι τοξικές ουσίες που επιδρούν στη διαδικασία παραγωγής μεθανίου κατά την αναερόβια επεξεργασία.

2.3.1 Θερμοκρασία

Η μεθανογένεση είναι από τις διεργασίες που εξαρτώνται ισχυρά από τη θερμοκρασία. Μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν βρεθεί σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιακών περιοχών από 2 °C σε θαλάσσια ιζήματα μέχρι πάνω από 100°C σε γεωθερμικές περιοχές (Ferry, 1993). Γενικά οι ρυθμοί των αντιδράσεων αυξάνονται με την θερμοκρασία μέχρι τους 60°C. Για παράδειγμα, ο χρόνος διπλασιασμού της

παραγόμενης ποσότητας H_2-CO_2 στους $37^\circ C$ για τον *Methanococcus voltae* είναι περίπου 2 ώρες ενώ ο αντίστοιχος χρόνος για τον *Methanococcus thermolithotrophicus* στους $65^\circ C$ είναι 1 ώρα.

Έχουν βρεθεί δυο βέλτιστες θερμοκρασιακές περιοχές για την λειτουργία αναερόβιων αντιδραστήρων, η μεσόφιλη ($\sim 35^\circ C$) και η θερμόφιλη ($55^\circ C$ με $60^\circ C$), ανάμεσα στις οποίες οι ρυθμοί μειώνονται (Malina et al, 1992). Η μείωση αυτή θεωρείται ότι οφείλεται στην έλλειψη προσαρμογής των μικροοργανισμών (Macki and Bryant, 1981). Ωστόσο, έχει αναφερθεί αναερόβια επεξεργασία λυμάτων σε χωνευτήρες που λειτουργούσαν ακόμη και στους $15^\circ C$ (Zeeman et al, 1988).

Αυτή η θερμοφιλική τάση των μεθανογόνων μικροοργανισμών είναι κοινή σχεδόν για όλα τα αρχαιοβακτήρια (Woese, 1987). Για να προσαρμοστεί ένας μικροοργανισμός σε υψηλές θερμοκρασίες θα πρέπει να μπορεί να διατηρήσει τη δομή και τις λειτουργίες των μακρομορίων του (πρωτεΐνες, νουκλεϊνικά οξέα και λιπίδια) καθώς αυξάνει η θερμοκρασία (Sundaram, 1986). Φαίνεται ότι οι μεθανογόνοι έχουν αυτούς τους κατάλληλους μηχανισμούς να διατηρούν σταθερές τις πρωτεΐνες τους. επίσης, επειδή μόνο τα αρχαιοβακτήρια μπορούν να αναπτυχθούν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $90^\circ C$, τα λιπίδια που σχηματίζουν τη μεμβράνη θα πρέπει να έχουν ειδικά χαρακτηριστικά για να διατηρούν την συνοχή της. Αξιοσημείωτο είναι ότι ενώ οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αντέχουν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας μπορούν να αποβούν μοιραίες για την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

2.3.2. pH

Οι περισσότερες διεργασίες αναερόβιας επεξεργασίας λειτουργούν σε περίπου ουδέτερο pH. Διαφοροποιήσεις από αυτή την περιοχή παρατηρούνται εξαιτίας της συσσώρευσης όξινων ή βασικών μεταβολικών προϊόντων όπως είναι τα λιπαρά οξέα ή η αμμωνία, αντίστοιχα. Η αύξηση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων είναι από τα πιο κοινά προβλήματα των αναερόβιων αντιδραστήρων και συμβαίνει συνήθως όταν οι οξικογόνοι ή οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν παρεμποδιστεί με αποτέλεσμα τα οξέα να μην καταναλώνονται από αυτούς και να συσσωρεύονται στον χωνευτήρα. Η ευαισθησία στη μείωση του pH είναι μεγαλύτερη για τα μεθανογόνα

βακτήρια απ' ότι στα ζυμωτικά βακτήρια. Κατά συνέπεια, ενώ η παραγωγή των οξέων από τους ζυμωτικούς μικροοργανισμούς συνεχίζεται, η μεθανογένεση έχει παρεμποδιστεί αυξάνοντας συνεχώς το πρόβλημα της οξύτητας στον αντιδραστήρα και οδηγώντας τελικά σε αποτυχία τη διεργασία.

Ωστόσο, παραγωγή μεθανίου έστω και σε μικρές ποσότητες μπορεί να συμβεί είτε σε όξινο είτε σε βασικό περιβάλλον υποδηλώνοντας ότι η μεθανογένεση δεν περιορίζεται μόνο στα όρια του ουδέτερου pH. Η *Methanosarcina barkeri* και η *Methanosarcina vacuolata*, δυο μεθανοβακτήρια που καταναλώνουν οξικό, αναπτύσσονται και σε pH~5 (Maestrojuan and Boone, 1991). Επίσης μεθανογόνοι μικροοργανισμοί σε βαλτώδη τύρφη παράγουν σημαντικές ποσότητες μεθανίου σε pH~3 ενώ η βέλτιστη τιμή τους είναι σε pH~6 (Williams and Crawford, 1984). Από την άλλη μεριά, έχει παρατηρηθεί ανάπτυξη μεθανοβακτηρίων σε pH~9 (Blotvogel, 1985).

2.3.3. Αλκαλικότητα

Μεθανογόνοι μικροοργανισμοί έχουν βρεθεί σε διαφορετικής αλκαλικότητας περιβάλλοντα, από γλυκά μέχρι υπεραλατούχα νερά. Ωστόσο έχει αναφερθεί ότι αλκαλικότητες πάνω από 0.2 M Na⁺ παρεμποδίζουν την παραγωγή μεθανίου (Boone, 1991).

Η επαρκής ποσότητα αλκαλικότητας είναι σημαντική για τη ρύθμιση του pH. Σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα παράγεται αλκαλικότητα (κατά τη διάσπαση των οργανικών υποστρωμάτων) κυρίως σε μορφή διτανθρακικών που βρίσκονται σε ισορροπία με το διοξείδιο του άνθρακα στην αέρια φάση (στο συγκεκριμένο pH). Οι εξισώσεις που αναπαριστούν την ισορροπία αυτή είναι οι εξής:



Η συγκέντρωση των ιόντων [H⁺] και του pH του συστήματος μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση ισορροπίας :

$$[H^+] = k_1 \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}$$

Σε τιμές pH από 6.6 μέχρι 7.4 και σε τυπική σύσταση διοξειδίου του άνθρακα στην αέρια φάση 30 με 40%, η διττανθρακική αλκαλικότητα κυμαίνεται από 1000mg/l μέχρι 5000mg/l CaCO₃. Όταν η συγκέντρωση των πτητικών οξέων είναι μικρή σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα, η ολική αλκαλικότητα είναι σχεδόν ίση με την διττανθρακική αλκαλικότητα (Malina et al, 1991).

2.3.4. Θρεπτικά

Για να πραγματοποιηθεί η διάσπαση των οργανικών μορίων και να παραχθεί μεθάνιο χρειάζεται να υπάρχουν στον αναερόβιο αντιδραστήρα κάποια απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη και των μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Γενικά, τα επίπεδα στην τροφοδοσία των βασικών θρεπτικών C και N συνήθως εκφράζονται με το λόγο COD:N που πρέπει να κυμαίνεται από 400:7 έως 1000:7 (Henze and Harremoës, 1983). Παρόμοια ο βέλτιστος λόγος N:P είναι 7:1 (Stronach et al, 1986).

Επίσης διάφορα ιχνοστοιχεία είναι απαραίτητα για τη μεθανογένεση όπως είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το βάριο, το βολφράμιο, ο μόλυβδος, το σελήνιο και το κοβάλτιο. Τα στοιχεία αυτά συνήθως εμπλέκονται στο ενζυμικό σύστημα των μεθανογόνων και οξικογόνων βακτηρίων (Stronach et al, 1986). Στις περισσότερες περιπτώσεις αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων τα ιχνοστοιχεία που είναι απαραίτητα βρίσκονται σε περίσσεια στην τροφοδοσία.

2.3.5 Τοξικές ουσίες

Η διαδικασία της παραγωγής μεθανίου μπορεί να παρεμποδιστεί από διάφορες ουσίες που είναι τοξικές για την μεθανογένεση όπως είναι το οξυγόνο, η αμμωνία, τα λιπαρά οξέα, τα βαρέα μέταλλα, τα θειούχα και θειικά ιόντα και διάφορες άλλες ξενοβιοτικές ενώσεις.

Το οξυγόνο είναι τοξικό ακόμα και σε ίχνη για τα αυστηρώς αναερόβια μεθανογόνα βακτήρια. Μελέτες, ωστόσο, έδειξαν ότι ενώ οι μεθανογόνοι δεν αναπτύσσονται και δεν παράγουν μεθάνιο, ορισμένοι από αυτούς είναι αρκετά ανθεκτικοί στο οξυγόνο.

Για παράδειγμα ο *Methanobrevibacter arboriphilus* και ο *Methanobacterium thermoautotrophicum* μπορούν να συντηρηθούν για μερικές ώρες μετά την έκθεση τους στο οξυγόνο, ενώ ο *Methanosarcina barkeri* αντέχει για πάνω από 24 ώρες (Kiener and Leisinger, 1983).

Η αμμωνία επίσης μπορεί να δράσει παρεμποδιστικά στην διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης. Η τιμή της συγκέντρωσης που είναι τοξική στους μικροοργανισμούς εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως είναι το pH και η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων, καθώς και από τον τρόπο που εκτίθεται στα μεθανοβακτήρια, με την ελεύθερη μορφή να θεωρείται γενικά πιο τοξική από την ιονισμένη μορφή (Malina et al, 1991). Η συγκέντρωση αμμωνίας που παρεμποδίζει την παραγωγή μεθανίου είναι μεταξύ 1500 και 3000 mg/l ενώ από 4000 mg/l και πάνω επέρχεται πλήρης αναστολή της διεργασίας (Stronach et al, 1986). Από την άλλη μεριά, ο μη μεθανογόνος πληθυσμός επηρεάζεται σε συγκεντρώσεις αμμωνίας μεγαλύτερες από 6000 mg/l (Cross et al, 1983).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων παρεμποδίζει την μεθανογένεση. Οι επιπτώσεις που έχουν οι ουσίες αυτές εξαρτώνται συχνά και από άλλες περιβαλλοντικές συνθήκες (pH, αλκαλικότητα) που επικρατούν στον αναερόβιο αντιδραστήρα. Πτητικά οξέα, όπως το οξικό και το βουτυρικό, εμφανίζουν μικρή τοξικότητα όταν το pH είναι ουδέτερο. Αντίθετα, το προπιονικό οξύ, είναι τοξικό και για τα μεθανογόνα και για τα οξεογόνα βακτήρια. Επίσης τα ανώτερα λιπαρά οξέα (π.χ στεατικό, παλμιτικό, λαουρικό κ.ά.) παρεμποδίζουν τη δραστηριότητα των οξικολυτικών μεθανογόνων βακτηρίων. Γενικά τα πτητικά λιπαρά οξέα αναγνωρίζονται ως τα πιο σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα της αναερόβιας διεργασίας και προτείνονται ως οι παράμετροι ελέγχου όλης της διαδικασίας (Ahring and Angelidaki, 1997, Pind et al, 1999).

Η παρουσία βαρέων μετάλλων σε συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων όπως είδαμε είναι απαραίτητη για την λειτουργία πολλών βακτηρίων. Ωστόσο, όταν οι ουσίες αυτές βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, επιδρούν αρνητικά στην αναερόβια χώνευση. Είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με ακρίβεια τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που αρχίζουν να είναι τοξικά, αφού εξαρτώνται από τις συνθήκες λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, ενώ είναι πιθανό, τα βακτήρια να

προσαρμόζονται στην παρουσία μετάλλων και να αυξάνει σταδιακά η ανθεκτικότητα τους σε αυτά. Γενικά η σειρά που μειώνεται η τοξικότητα των μετάλλων είναι $Ni > Ca > Pb > Cr > Zn$ (Hayes et al, 1978).

Το υδρόθειο (H_2S) και γενικότερα τα θειούχα ανιόντα (HS^- , S^{2-}) είναι από τους πιο ισχυρούς παρεμποδιστές της αναερόβιας χώνευσης. Μελέτες έδειξαν ότι είναι τοξικό για τα μεθανογόνα βακτήρια σε συγκεντρώσεις μεταξύ 200-1500 mg/l. Η τοξικότητα του υδρόθειου όπως και των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από το pH.

Τέλος η παρουσία διαφόρων ανθρωπογενών ενώσεων στην αναερόβια διεργασία έχει αρνητικές επιπτώσεις στο σύστημα. Γενικά διάφορες οργανικές ενώσεις που περιλαμβάνουν αλκύλομάδες, αλογονομάδες, νιτροομάδες και θειοομάδες, παρεμποδίζουν την παραγωγή μεθανίου. Η παρεμπόδιση της αναερόβιας χώνευσης από αυτές τις ξеноβιοτικές ενώσεις παρουσιάστηκε λεπτομερέστερα σε προηγούμενο κεφάλαιο (2.2.2).

2.4 Κινητική της αναερόβιας επεξεργασίας.

2.4.1 Εισαγωγή

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης αποτελείται από πολύπλοκες αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος διάφοροι μικροβιακοί πληθυσμοί. Για την προσομοίωση και την πρόβλεψη των συνθηκών λειτουργίας των αναερόβιων αντιδραστήρων έχουν αναπτυχθεί διάφορα μαθηματικά μοντέλα που βασίζονται σε βασικές αρχές μικροβιακής κινητικής.

Γενικά η κινητική βιολογικής ανάπτυξης βασίζεται σε σε δυο θεμελιώδεις σχέσεις : το ρυθμό ανάπτυξης και το ρυθμό κατανάλωσης υποστρώματος (Lawrence and McCarty, 1970).

Εφόσον η ανάπτυξη ενός μικροοργανισμού σχετίζεται με τη συγκέντρωση του, ο ρυθμός ανάπτυξης του δίνεται από την εξίσωση :

$$\frac{dX}{dt} = (\mu - b)X \quad (1)$$

όπου X : η συγκέντρωση των μικροοργανισμών,

t : ο χρόνος,

μ : ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών

b : ο ειδικός ρυθμός θανάτου των μικροοργανισμών

Από την άλλη μεριά η κατανάλωση υποστρώματος δίνεται από την σχέση :

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{(dX / dt)}{Y} \quad (2)$$

όπου Y : ο συντελεστής απόδοσης (παραγόμενη βιομάζα/καταναλισκόμενο υπόστρωμα)

Η επίδραση της συγκέντρωσης του περιοριστικού υποστρώματος στο ρυθμό μικροβιακής ανάπτυξης περιγράφεται από διάφορα μαθηματικά μοντέλα (Πίνακας 2.5). Το απλούστερο και ευρύτερα χρησιμοποιούμενο μοντέλο είναι το μοντέλο Monod :

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S} \quad (3)$$

όπου μ_{\max} : ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης

K_s : σταθερά κορεσμού (ισούται με την συγκέντρωση υποστρώματος στην οποία ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης ισούται με το ήμισυ του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης)

S : η συγκέντρωση του υποστρώματος

2.5 Αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων-Σύγχρονη τεχνολογία .

2.5.1 Εισαγωγή

Η αναερόβια χώνευση είναι τις περισσότερες φορές η πιο συμφέρουσα οικονομικά βιολογική μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων, λόγω της υψηλής ανάκτησης ενέργειας (παραγωγή βιοαερίου) και των περιορισμένων περιβαλλοντικών επιπτώσεων του

συστήματος κατά την λειτουργία του. Η διεργασία βρίσκει εφαρμογή εδώ και πολλές δεκαετίες, κυρίως στην επεξεργασία ιλύος, με στόχο την μείωση των στερεών και της υγρασίας (σταθεροποίηση της ιλύος). Ο σχεδιασμός αναερόβιων αντιδραστήρων που επιτυγχάνουν σημαντική μείωση των διαλυτών οργανικών σε μικρούς χρόνους παραμονής είχε ως αποτέλεσμα, η αναερόβια χώνευση να μπορεί να συναγωνισθεί τα αερόβια συστήματα και στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Επίσης, τα τελευταία χρόνια, λόγω της εκτεταμένης χρήσεως των Χ.Υ.Τ.Α που πλέον τείνουν να καταργηθούν, έχουν αναπτυχθεί βιολογικά συστήματα για την αναερόβια χώνευση του οργανικού κλάσματος των στερεών απορριμμάτων.

Γενικά, τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της αναερόβιας επεξεργασίας είναι (Malina et al, 1992): α) Η μικρή παραγωγή βιολογικής ιλύος, β) Η υψηλή απόδοση της επεξεργασίας, γ) το χαμηλό αρχικό κεφάλαιο, δ) η μη απαίτηση οξυγόνου, ε) η παραγωγή μεθανίου (καύσιμο), στ) οι μικρές απαιτήσεις σε θρεπτικά, και ζ) το χαμηλό λειτουργικό κόστος. Από την άλλη μεριά, η σχετικά μεγάλη ευαισθησία της διεργασίας και η λειτουργία της σε υψηλές θερμοκρασίες (30-35°C ή 50-55°C) μπορούν να αποτελέσουν μειονεκτήματα για την αποδοτική εφαρμογή της. Σε γενικές γραμμές, η μέχρι τώρα εμπειρία από την λειτουργία των μονάδων έδειξε ότι η αναερόβια χώνευση είναι περισσότερο συμφέρουσα για επεξεργασία λυμάτων με οργανικό φορτίο πάνω από 2.000 mg COD/L. Ωστόσο δεν αποκλείεται η επιτυχία συστημάτων που λειτουργούν και κάτω από αυτό το όριο (Scheliinkhout and Collazos, 1991, Draaijer et al, 1991).

Στη συνέχεια, θα μελετηθούν οι τεχνολογικές εφαρμογές της αναερόβιας χώνευσης στην επεξεργασία ιλύος, υγρών και στερεών αποβλήτων και οι συνθήκες που πρέπει να υπάρχουν για την σωστή λειτουργία των συστημάτων αυτών.

2.5.2 Αναερόβια επεξεργασία ιλύος

Η αναερόβια επεξεργασία της ιλύος έχει ως στόχο την μετατροπή της σε ένα αβλαβές και αφυδατωμένο υλικό. Κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, ένα κλάσμα των οργανικών στερεών μετατρέπεται βιολογικά σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ πολλοί παθογόνοι μικροοργανισμοί καταστρέφονται. Το τελικό

προϊόν είναι μια σταθεροποιημένη ιλύς που μπορεί να εναποτεθεί με ασφάλεια στο έδαφος.

Η μείωση της μάζας και του όγκου της ιλύος από τη μετατροπή των πτητικών στερεών του οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, συνήθως φθάνει το 30-40% της αρχικής προστιθέμενης ποσότητας (Malina et al, 1992). Η σταθεροποιημένη ιλύς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό σε αγροτικές καλλιέργειες καθώς περιέχει άζωτο, φώσφορο και άλλα θρεπτικά.

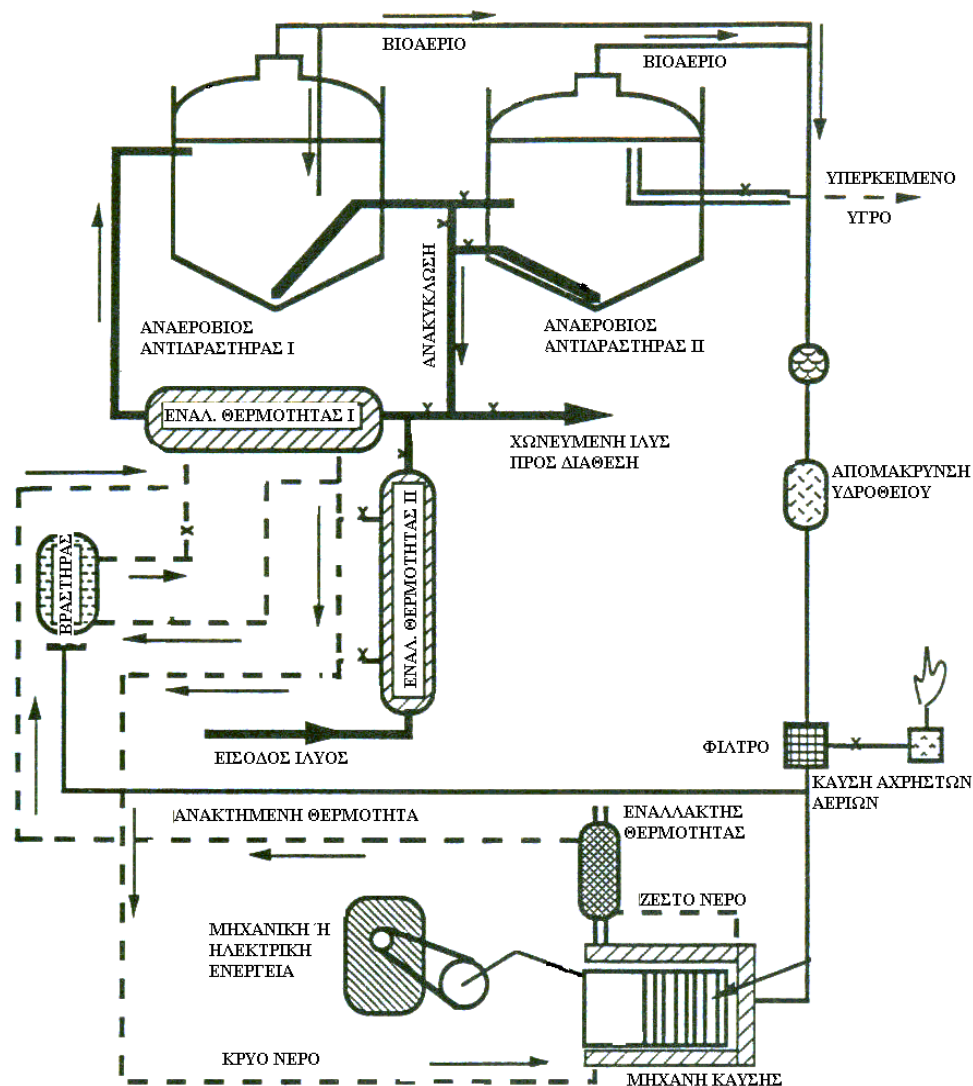
Για την αποδοτική λειτουργία ενός αναερόβιου αντιδραστήρα, απαιτείται να ρυθμιστούν διάφοροι παράμετροι του συστήματος όπως είναι το pH, η αλκαλικότητα, η θερμοκρασία, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής κ.α. Στον πίνακα 2.7 αναφέρονται οι βέλτιστες και οι μέγιστες συνθήκες λειτουργίας αναερόβιας επεξεργασίας ιλύος.

Πίνακας 2.7 Περιβαλλοντικές και λειτουργικές συνθήκες για μέγιστη παραγωγή μεθανίου κατά την αναερόβια χώνευση ιλύος (Malina et al, 1992).

Μεταβλητή	Βέλτιστη τιμή	Ακραίες τιμές
pH	6.8-7.4	6.4-7.8
Οξειδοαναγωγικό δυναμικό (ORP) (mV)	-520 με -530	-490 με -550
Πτητικά οξέα (mg/l οξικού οξέος)	50-500	>2000
Αλκαλικότητα (mg/l CaCO ₃)	1500-3000	1000-5000
Θερμοκρασία		
Μεσόφιλη	30-35 °C	20-40 °C
Θερμόφιλη	50-56 °C	45-60 °C
Υδραυλικός χρόνος παραμονής (d)	10-15	7-30
Σύσταση βιοαερίου		
CH ₄ (%κ.ο)	65-70	60-75
CO ₂ (%κ.ο)	30-35	25-40

Το μεθάνιο που παράγεται από τη διεργασία μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί από το σύστημα (ως πηγή ενέργειας) για τη διατήρηση της θερμοκρασίας που λειτουργεί ο αντιδραστήρας καθώς και για την θέρμανση των κτιρίων, και την παραγωγή μηχανικής ή ηλεκτρικής ενέργειας. Στο σχήμα 2.2, παρουσιάζεται ένα τέτοιο

ολοκληρωμένο σύστημα αναερόβιας επεξεργασίας ιλύος που χρησιμοποιεί το παραγόμενο μεθάνιο.



Σχήμα 2.2 Αναερόβια χώνευση συστήματος με ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση βιοαερίου (Βασισμένο στους Galwardi et al, 1974).

Μελέτες έδειξαν ότι παράγονται περίπου 0.75 με 1.0 m³ βιοαερίου ανά kg πτητικών στερεών που απομακρύνονται.

2.5.3 Αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Η αναερόβια χώνευση αστικών λυμάτων μπορεί να αποτελέσει μια αποτελεσματική λύση για την διαχείριση των αποβλήτων αυτών. Πειραματικές μελέτες, καθώς και αντιδραστήρες που βρίσκονται ήδη σε λειτουργία, απέδειξαν ότι είναι εφικτή η

αναερόβια επεξεργασία αστικών λυμάτων σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 20°C (Shellinkhout et al, 1992, Lettinga et al, 1983).

Οι καθοριστικοί παράγοντες για τη διεργασία είναι η θερμοκρασία των λυμάτων, οι συγκεντρώσεις τυχόν τοξικών ενώσεων, οι διακυμάνσεις στη ροή και την ποιότητα των λυμάτων και τα χαρακτηριστικά των αιωρούμενων στερεών. Σήμερα υπάρχουν εκατοντάδες αναερόβιοι χωνευτήρες που επεξεργάζονται υγρά αστικά λύματα κυρίως στις ανεπτυγμένες χώρες. Στον πίνακα 2.8 παρουσιάζονται οι συνθήκες της λειτουργίας τους (Foresti, 2002).

Πίνακας 2.8 Συνθήκες λειτουργίας αναερόβιων αντιδραστήρων που επεξεργάζονται αστικά λύματα.

Μεταβλητή	Συνθήκες λειτουργίας
Θερμοκρασία	>20 °C
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	6-10 h
Οργανικό φορτίο	<3000 (mg COD/l)
Μέση απομάκρυνση ΧΑΟ	65-80% της τροφοδοσίας

Το σημαντικότερο πρόβλημα των μονάδων αυτών είναι η σχετικά 'κακή' ποιότητα της απορροής, για το λόγο αυτό συνήθως είναι απαραίτητη η επεξεργασία της απορροής και με κάποια άλλη μέθοδο.

Επίσης η αναερόβια χώνευση εφαρμόζεται για την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων τα οποία περιέχουν υψηλό οργανικό φορτίο. Παράδειγμα τέτοιων αποβλήτων που μπορούν να διαχειριστούν με αναερόβια επεξεργασία είναι τα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα (Τσώνης, 1988, Γαβαλά, 1998).

2.5.4 Αναερόβια επεξεργασία στερεών αποβλήτων.

Με τον όρο στερεά απόβλητα εννοούμε συνήθως στα υλικά εκείνα που περιέχουν υγρασία κάτω από 85-90%. Υπάρχουν πολλά γεωργικά και βιομηχανικά απόβλητα που ικανοποιούν το κριτήριο αυτό. Ωστόσο, κυρίως αναφερόμαστε στα αστικά στερεά απορρίμματα, η ημερήσια παραγωγή των οποίων στην Ευρώπη ανέρχεται τους 400.000 τόνους. Λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκύπτουν από

την εναπόθεση τους στους Χ.Υ.Τ.Α και της αναμενόμενης οδηγίας για την απαγόρευση της πρακτικής αυτής, αναζητούνται νέοι τρόποι για την επεξεργασία τους. Η αναερόβια χώνευση του οργανικού κλάσματος των στερεών απορριμμάτων είναι πλέον μια ανταγωνιστική μέθοδος επεξεργασίας.

Για τη διεργασία αυτή χρησιμοποιούνται αναερόβιοι αντιδραστήρες με μεγάλους χρόνους παραμονής αφού το περιοριστικό βήμα για τη λειτουργία των μονάδων είναι ο ρυθμός υδρόλυσης των στερεών. Επίσης, η ποιότητα των απορριμμάτων παίζει καθοριστικό ρόλο για την επιτυχή λειτουργία των χωνευτήρων. Έτσι, ο τρόπος διαλογής του οργανικού κλάσματος των απορριμμάτων καθώς και η ανάμιξη των στερεών απορριμμάτων με άλλα απόβλητα πλούσια σε οργανικό φορτίο καθορίζουν και την ποσότητα του μεθανίου που παράγεται (Πίνακας 2.9) (Nallathambi Gunaseelan, 1997).

Πίνακας 2.9 Απόδοση στην παραγωγή μεθανίου κατά την επεξεργασία διαφορετικών ποιοτικά στερεών αποβλήτων (Nallathambi Gunaseelan, 1997).

Απόβλητα	Απόδοση σε CH ₄ (m ³ kg ⁻¹ VS)
Α.Σ.Α (μηχανική διαλογή)	0.390
Α.Σ.Α (μηχανική διαλογή) + ιλύς	0.403
Α.Σ.Α (διαλογή στην πηγή)	0.399
Α.Σ.Α + στερεά απόβλητα φρούτων & λαχανικών	0.510

Α.Σ.Α : Αστικά Στερεά Απόβλητα

3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.3 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Ο προσδιορισμός των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο, που περιγράφεται στο βιβλίο “ Standard Methods for the examination of water and wastewater ”.

Ολικά αιωρούμενα στερεά (ΟΑΣ) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα καλώς αναμεμιγμένου δείγματος διηθείται σε προζυγισμένο ηθμό ινών ύαλου. Το υλικό που κατακρατείται στον ηθμό ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 103 –105°C. Η αύξηση του βάρους του ηθμού αντιπροσωπεύει τα ολικά αιωρούμενα στερεά.

Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά αποτελούν το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών, το οποίο εξαερώνεται στους 550°C. Για τον προσδιορισμό τους, ο ηθμός στον οποίο έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά πυρακτώνεται, μέχρι σταθερού βάρους σε πυραντήριο στους 550°C. Η μείωση του βάρους του ηθμού αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά.

3.4 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH γινόταν με τη χρήση φορητού πεχαμέτρου AS-501 της Crison .

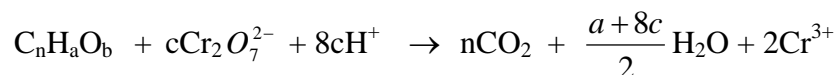


Εικόνα 3.1 φορητό πεχάμετρο AS-501 της Crison

3.5 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (ΧΑΟ)

Ως χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (ΧΑΟ) ορίζεται η ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου, που απαιτείται για την οξείδωση των συστατικών ενός δείγματος από ισχυρά οξειδωτικό μέσο. Ο προσδιορισμός του ΧΑΟ βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι οργανικές ενώσεις, με ελάχιστες εξαιρέσεις, μπορούν να οξειδωθούν από ισχυρά οξειδωτικά. Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) με θέρμανση και σε ισχυρά όξινες συνθήκες. Ως καταλύτης για την οξείδωση των αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιείται θειικός άργυρος ($AgSO_4$). Για την αποφυγή της δέσμευσης των ιόντων αργύρου από χλωριούχα, βρωμιούχα και ιωδιούχα ιόντα, τα οποία συνήθως υπάρχουν στα απόβλητα, γίνεται προσθήκη ιόντων υδραργύρου με τη μορφή θειικού υδραργύρου ($HgSO_4$), τα οποία συμπλοκοποιούνται με τα ιόντα αλογόνων, οδηγώντας τα σε ίζημα.

Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται γενικά από την εξίσωση:



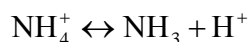
$$\text{όπου } c = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

Ο προσδιορισμός του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου έγινε με τη μέθοδο της κλειστής επαναρροής που περιγράφεται στο Standard Methods, με φωτομέτρηση στα 600 nm των ιόντων Cr^{3+} που προκύπτουν από την οξείδωση του οργανικού υλικού, ενώ του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, με τη μέθοδο της ανοικτής επαναρροής με τιτλοδότηση των ιόντων Cr^{3+} με αραιό δ/μα H_2SO_4 (0.02N) παρουσία δείκτη.

3.6 Προσδιορισμός αμμωνίας και ολικού αζώτου κατα Kjeldahl

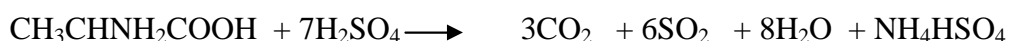
Ο προσδιορισμός της αμμωνίας έγινε με τη μέθοδο της απόσταξης όπως περιγράφεται στο Standard Methods. Στο προς ανάλυση δείγμα προστίθεται ρυθμιστικό διάλυμα

τετραβορικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) και υδροξειδίου του νατρίου και ρυθμίζεται το pH στο 9.5 με πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, με αποτέλεσμα να μεταφέρεται η χημική ισορροπία των ιόντων αμμωνίου προς τα δεξιά .



Στη συνέχεια ακολουθεί απόσταξη, μέχρι να συλλεχθεί όγκος αποστάγματος ίσος με το 70-80% του αρχικού όγκου του δείγματος. Το απόσταγμα συλλέγεται μέσα σε μία κωνική φιάλη που περιέχει διάλυμα βορικού οξέος (H_3BO_3) και δείκτη. Ο δείκτης είναι διάλυμα προπανόλης με τις χρωστικές ουσίες methyl blue και methyl red. Το διάλυμα αυτό κατακρατεί την αμμωνία που περιέχεται στο απόσταγμα, μετατρέποντας τη σε ιόντα αμμωνίου. Στο τέλος της απόσταξης, προσδιορίζεται η ισοδύναμη ποσότητα αμμωνίας στο διάλυμα με τιτλοδότηση του αποστάγματος με πρότυπο διάλυμα θειικού οξέος.

Η μέθοδος Kjeldahl προσδιορίζει το άζωτο που βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα -3 και έγινε σύμφωνα με τις οδηγίες του “Standard Methods”. Χρησιμοποιήθηκε συσκευή μικρο- Kjeldahl με φιάλες χωρητικότητας 50 ml δείγματος. Η βασική αρχή του προσδιορισμού είναι η εξής: παρουσία θειικού οξέος (H_2SO_4), θειικού καλίου (K_2SO_4) και θειικού υδραργύρου (HgSO_4) και κάτω από θερμοκρασία βρασμού του θειικού οξέος (340°C), το οργανικό άζωτο και η ελεύθερη αμμωνία μετατρέπονται σε αμμωνιακό άλας (NH_4HSO_4), αφού προηγηθεί οξείδωση (χώνευση) του οργανικού υλικού. Ως παράδειγμα της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα, είναι η οξείδωση της αλανίνης (Sawyer McCarty ,1978b).



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

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Μελέτη του βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού των φαρμακευτικών ουσιών

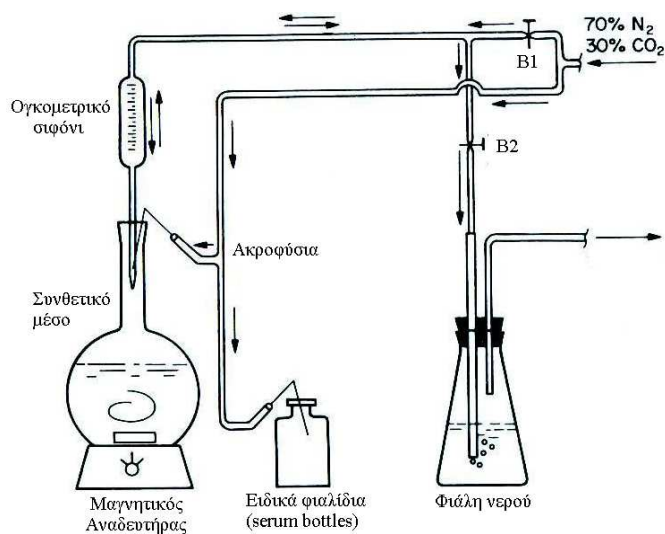
Το βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό (Biochemical Methane Potential) είναι μια μέτρηση της βιοαποδομησιμότητας των προς εξέταση ενώσεων (Owen et al, 1979) σε πειράματα διαλείποντος έργου. Στη συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιήθηκε η οδηγία του οργανισμού περιβαλλοντικής προστασίας των Ηνωμένων Πολιτειών (US Environmental Protection Agency) με τίτλο: ‘‘Fate, Transport and Transformation Test Guidelines -OPPTS 835.3400 Anaerobic Biodegradability of Organic Chemicals’’ που βασίζεται ακριβώς στη μέτρηση του βιοχημικά μεθανογόνου δυναμικού των οργανικών ενώσεων (Owen et al, 1979, Healy and Young, 1977, Miller and Wolin, 1974).

Περίληπτικά για το πείραμα: 100ml αναερόβιας ιλύος προστίθενται σε ειδικά φιαλίδια (serum bottles) χωρητικότητας 160ml. Στα επιλεγμένα φιαλίδια, τοποθετείται και η προς εξέταση ουσία (γλυκερίνη) σε ποσότητα ίση με 1 ml. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, μετράται η παραγωγή βιοαερίου. Η βιοαποδομησιμότητα των ενώσεων υπολογίζεται συγκρίνοντας την παραγωγή βιοαερίου στα φιαλίδια που δεν περιέχουν (τυφλό) με αυτά που περιέχουν την εξεταζόμενη ουσία.

Το εμβόλιο της αναερόβιας ιλύος που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από τον αναερόβιο αντιδραστήρα του βιολογικού καθαρισμού λυμάτων του Δήμου Ηρακλείου (Πίνακας 4.1) με υδραυλικό χρόνο παραμονής της ιλύος ~20 ημέρες. Η προσθήκη του συνθετικού υποστρώματος και της αναερόβιας μαγιάς στα δοχεία παρουσιάζεται στο σχήμα 4.1.

Συνολικά μελετήθηκε η παραγωγή βιοαερίου για :

- Καθαρή γλυκερίνη
- Ακατέργαστη γλυκερίνη
- Μίγμα ακατέργαστης γλυκερίνης και πρωτοβάθμιας ιλύος
- Πρωτοβάθμια ιλύ



Σχήμα 4.1 Σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας για την αναερόβια μεταφορά του συνθετικού μέσου στα ειδικά φιαλίδια (serum bottles).

Με κατάλληλο άνοιγμα και κλείσιμο των βαλβίδων, επιτυγχάνεται η προθήκη του μέσου κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Σε επιλεγμένα φιαλίδια είχε προστεθεί όπως είπαμε ποσότητα της εξεταζόμενης ουσίας καθώς και τυφλά (καμία προσθήκη) δείγματα. Στη συνέχεια, τα φιαλίδια (serum bottles) τοποθετούνταν σε υδατόλουτρο στους 35°C για 8 περίπου εβδομάδες (Εικόνα 5.1). Σε τακτά χρονικά διαστήματα υπολογίζοταν η ποσότητα βιοαερίου που παράγονταν με την βοήθεια σήρρηγας ενώ λαμβάνοταν υγρό δείγμα και αναλύοταν ως προς το οργανικό φορτίο (COD).

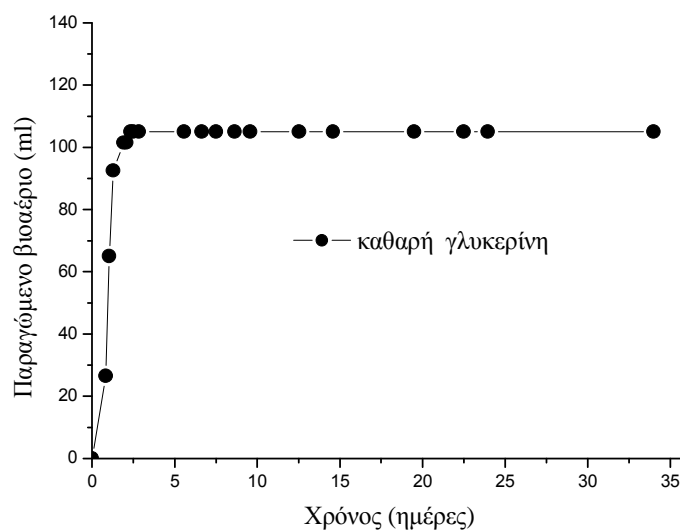


Εικόνα 4.1 Πειραματική διάταξη (τα φιαλίδια στο υδατόλουτρο)

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Προσδιορισμός της απόδοσης σε βιοαέριο

Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου στα φιαλίδια με την καθαρή γλυκερίνη. Αρχικά παρουσιάστηκε ραγδαία αύξηση στην παραγωγή βιοαερίου, όμως μετά από 2 ημέρες μηδενίστηκε. Μια πιθανή εξήγηση είναι η έλλειψη θρεπτικών αφού λόγω του ότι η γλυκερίνη ήταν καθαρή δεν περιείχε θρεπτικά στοιχεία με αποτέλεσμα η αναλογία COD/N/P να μην είναι η επιθυμητή.



Σχήμα 5.1. Παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση καθαρής γλυκερίνης

Στα σχήματα 2, 3 και 4 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου για α) την ακατέργαστη γλυκερίνη, β) το μίγμα ακατέργαστης γλυκερίνης και πρωτοβάθμια ύλος και γ) της πρωτοβάθμιας ύλος. Στην συνέχεια υπολογίστηκε ο ειδικός ρυθμός παραγωγής με βάση την εξίσωση :

$$B = B_0(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

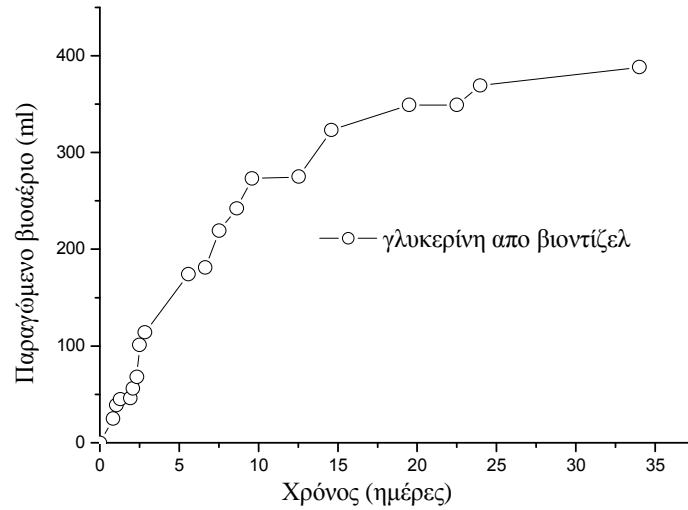
Όπου:

B το παραγόμενο βιοαέριο σε χρόνο t .

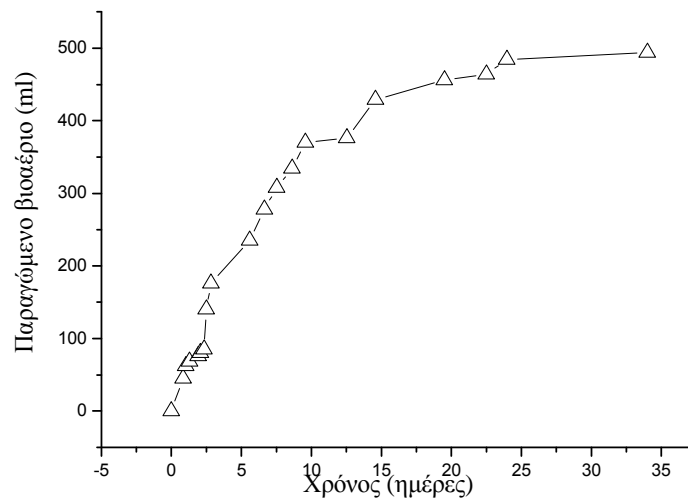
Βο το τελικό παραγόμενο βιοαέριο

k υπολογίζεται ως ο αντίστροφος χρόνος έτσι ώστε η τιμή B να είναι ίση με $0.632B_0$

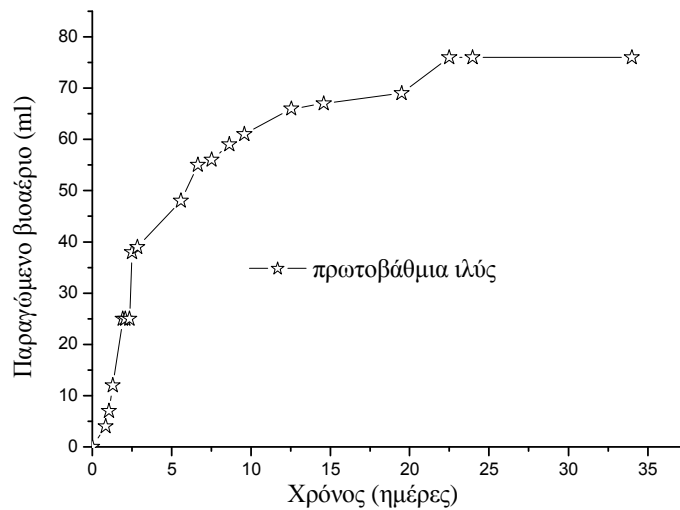
(Nallathambi Gunaseelan, 2004)



Σχήμα 5.2. Παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση ακατέργαστης γλυκερίνης



Σχήμα 5.3. Παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια συγχώνευση ακατέργαστης γλυκερίνης και πρωτοβάθμια επεξεργασμένης αστικής ιλύος.



Σχήμα 5.4. Παραγωγή βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση πρωτοβάθμιας επεξεργασμένης αστικής ιλύος.

Βλέπουμε ότι η μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου βρέθηκε για το μίγμα ακατέργαστης γλυκερίνης και πρωτοβάθμιας ιλύος. Ενώ και η ακατέργαστη γλυκερίνη από μόνη της βγάζει σημαντικές ποσότητες βιοαερίου. Στον πίνακα 6.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το ρυθμό παραγωγής βιοαερίου σε όλες τις περιπτώσεις.

Πίνακας 5.1. Βιοχημικά μεθανογόνο δυναμικό για την γλυκερίνη και την πρωτοβάθμια ιλύ.

Δείγμα	Μεθανογόνο δυναμικό (lt/g COD που προστέθηκε)	Σταθερά παραγωγής βιοαερίου (1/d)
Ακατέργαστη γλυκερίνη	0.403	0.100
Ακατέργαστη γλυκερίνη και πρωτοβάθμια ιλύς	0.302	0.110
Πρωτοβάθμια ιλύς	0.108	0.190

5.2 Συμπεράσματα

Το μεθανογόνο δυναμικό της ακατέργαστης γλυκερίνης είναι πολύ μεγαλύτερο από την πρωτοβάθμια ιλύ. Επομένως μπορούμε να πούμε ότι η γλυκερίνη είναι ένα υλικό εύκολα βιοαποδομήσιμο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαερίου δίνοντας εξαιρετικά υψηλές αποδόσεις. Επιπροσθέτως θα πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω του πολύ υψηλού οργανικού φορτίου που περιέχει η γλυκερίνη θα πρέπει να αραιώνεται κατά την τροφοδοσία της στους αναερόβιους αντιδραστήρες για να μην δημιουργούνται προβλήματα υπερφόρτισης (overloading).

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Λυμπεράτος Γ. 1995. Μηχανική υγρών αποβλήτων. Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών.
- Τσώνης Σ. 1988 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων. Διαδακτορική διατριβή, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστημίου Πατρών.
- Φουντουλάκης Μ. 2005. Τύχη και επίδραση ξενοβιοτικών ουσιών κατά την αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων και ιλύος. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστημίου Πατρών.
- Φουντουλάκης Μ. 2009. Εκτίμηση της δυνατότητας αξιοποίησης της γλυκερίνης για παραγωγή Υδρογόνου και βιοαερίου. Τελική έκθεση, Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών, ΤΕΙ Κρήτης.
- Angelidaki, I., Ahring, B.K. 1997. Co-digestion of olive oil mill wastewaters with manure, household waste or sewage sludge. *Biodegradation*, 8, 221-226.
- APHA, 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed. American Public Health Association, Washington DC, USA.
- Ergüder, T.H., Güven, E., Demirer, G.N. 2000. Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. *Process Biochem.* 36, 243-248.
- Hartmann, H., Ahring, B.K. 2005. Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of co-digestion with manure. *Water Res.* 39, 1543-1552.
- Ma, J., Van Wambeke, M., Carballa, M., Verstraete, W. Improvement of the anaerobic treatment of potato processing wastewater in a UASB reactor by co-digestion with glycerol. *Biotechnol. Lett.* 30, 861-867.
- Nallathambi Gunaseelan V. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass Bioenergy* 2004; 26(4):389-99.

Owen, W.F., Stuckey, D.C., Healy, J.B., Young, L.Y. and McCarty, P.L. (1979)

Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity.

Water Res., 13, 485-492.

Schauder, R., Schink, B. 1989. *Anaerovibrio glycerini* sp. nov., an anaerobic

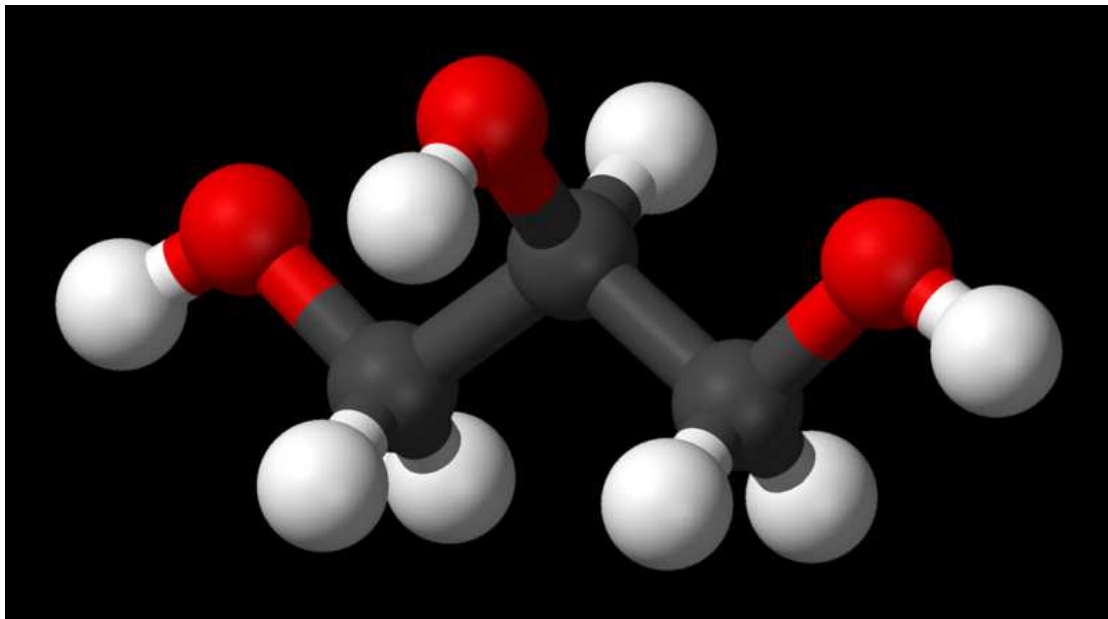
bacterium fermenting glycerol to propionate, cell matter, and hydrogen. Arch.

Microbiol. 152, 473-478.

Zhang, R., El-Mashad, H.M., Hartman, K., Wang, F., Liu, G., Choate, C., Gamble,

P. 2007. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion.

Bioresour. Technol. 98, 929-935.



το μόριο της γλυκερίνης