

HULLADÉKOK KOMPLEX KEZELÉSE

A biogáz előállítás alapjai

KUTATÓ SZEMINÁRIUM

Készítette: Varga Terézia, tanszéki mérnök

Témavezető: Dr. Bokányi Ljudmilla, egyetemi docens



TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	2
2. AZ ANAEROB LEBONTÁS TÖRTÉNELMI FEJLŐDÉSE	3
3. ANAEROB LEBONTÁS ALAPJAI	5
3.1. Az anaerob biodegradáció alapjelenségei	5
3.2. Az anaerob rothasztás eljárás technikai paraméterei	7
3.3. A biogáz-termelés technológiája.....	10
3.3.1. Az anaerob eljárás csoportosítása.....	10
3.3.2. Anaerob rothasztók típusai	11
3.3.3. Keverés mechanizmusa	16
3.3.4. Biogáz tárolás	17
3.3.5. Biogáz tisztításának lehetőségei	19
3.4. Az előállított biogáz felhasználásának lehetőségei.....	25
4. AZ ANAEROB FOLYAMAT STABILITÁSÁNAK VIZSGÁLATA	28
4.1. A folyamat stabilitásának indikátorai	28
4.2. A folyamat stabilitását befolyásoló tényezők	30
4.3. A folyamat szabályzása.....	35
4.4. Az anaerob folyamat monitoringja	37
5. REFERENCIA	43

1. BEVEZETÉS

Az anaerob lebontás hulladékkezelési eljárás, melyet szerte a világon alkalmaznak. Az első anaerob eljárásokat csak szennyvíziszapok kezelésére használták, manapság azonban az anaerob rendszerek sikeresen alkalmazhatók ipari, mezőgazdasági és települési hulladékok kezelésére. A szilárd hulladékok lerakására vonatkozó környezetvédelmi előírások szigorodásával a fejlődő országokban nőtt az anaerob rendszerek elterjedése.

Napjainkban az európai országok új telepek létrehozását igénylik a növekvő energia áram és a szigorodó környezetvédelmi előírások következtében, s a cél nem csak a hulladékok anaerob módon történő kezelése és stabilizálása, hanem értékes termékek, pl. hő, energia, stb., termelése. Számos országban a biogáz fontos forrása a megújuló energiának. Nagy figyelmet fordítanak a gáz tisztítására és felhasználására például üzemanyagként vagy a gázhálózatba való betáplálásaként.

Európában Németország a legnagyobb biogáz termelő. 2007 év végére 3750 mezőgazdasági biogáz telep létesült.

Ebben a tanulmányban az anaerob lebontás alapjai, a biogáz technológiák és berendezések, a biogáz tisztítási és felhasználási lehetőségei, végezetül pedig a folyamat monitoringa kerül bemutatásra.

2. AZ ANAEROB LEBONTÁS TÖRTÉNELMI FEJLŐDÉSE

Plinius írta le először a mocsár felszíne alól kilépő villogó fények megjelenését és a 17. században Van Helmont megállapította, hogy a gyúlékony gáz kibocsátása a szerves anyagok bomlásából származik. Volta 1776-ban bizonyította, hogy a gáz mennyisége összefüggésben van az üledékben lévő rothadó növényzet mennyiségével, valamint a gáz robbanó keveréket képez a levegővel. 1804-1810 között Dalton, Henry és Davy meghatározta a metán kémiai összetételét [1].

1884-ben Gayon bizonyította, a trágya 35 °C-os fermentálása eredményeként, hogy az anaerob lebontás során keletkező gáz felhasználható fűtésre és világításra. Bechamp szerint az „organizmus” felelős az etanolból való metán termelésért és feltételezték, hogy ez az organizmus egy keverék populáció, mivel a szubsztráttól függően különböző fermentációs termékek keletkeztek. 1876-ban Herter megfogalmazta, hogy a szennyvíziszapból származó acetát sztöchiometriailag egyenlő mennyiségű metánná és szén-dioxiddá alakul át.

1890-es években Omelianski azonosította az organizmusokat, melyek képesek hidrogént, ecetsavat és butánsavat termelni, valamint leírta a metán alakulását hidrogénből és szén-dioxidból: $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Soehngen (1910), aki igazolta Omelianski állításait, feljegyezte, hogy a komplex anyagok fermentációja oxidációs, redukciós folyamatokon halad keresztül, melynek eredménye hidrogén, szén-dioxid és ecetsav. Továbbá, szintén igazolta, hogy hidrogén és szén-dioxid reakciójából metán képződik, illetve feltételezte, hogy az ecetsav egyszerű dekarboxileződésével metán és szén-dioxid jön létre [1].

Az 1930-as években jelent meg a „szén-dioxid redukció elmélet”, ami leírta, hogy az ecetsav oxidációja a hidrogén atomok leválasztását eredményezi és a metán a szén-dioxiddal való kombináció következménye. Ezzel ellentétben Buswell és Solo (1948) kimutatta, hogy a metán keletkezése acetátból nem CO_2 redukción megy végbe. Majd Stadtman és Barker (1949), valamint Pine és Barker (1956) által végrehajtott kísérletekkel a dekarboxilációs hipotézist igazolták. 1965-ben Jeris és McCarty leírta, hogy kb. 70 % metán keletkezik a legtöbb szerves komponens és az acetátból származó komponensek keverékének teljes fermentálása során.

Barker (1940) tanulmányai során azonosította az organizmust, *Methanobacterium omelianski*-t, ami az etanolt oxidálja acetáttá és metánná. Később Hungate (1950) kifejlesztett egy módszert, amivel azonosítani tudott számos baktériumot, ami képes átalakítani a CO_2 és

H₂-t metánná. Hipotézisek kezdtek megjelenni és kísérletekkel próbálták igazolni a többszörös-organizmus elvét.

1967-ben Bryant és társai leírták, hogy az eredeti M. omelianski kultúra két baktérium fajt tartalmazott. Az egyik faj az etanolt alakította át acetáttá és hidrogénné, a másik pedig a szén-dioxidot és a felszabaduló hidrogént metánná. Így felismerték, hogy az egyszerű komponensek, mint pl. etanol, teljes oxidációja metánná és szén-dioxiddá a különböző lebontó anaerob baktérium fajok kombinációját és összehangolt metabolizmusát igényli.

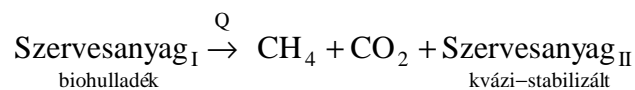
1896-ban az iszapból termelt gázt az utcák megvilágítására használták Angliában, míg 1897-ben emberi hulladékokból származó biogáz biztosította a világítást Bombay-ban, Indiában.

Időről időre új berendezések és üzemelési módszerek fejlődtek ki az anaerob lebontás optimalizálása érdekében. Eleinte az anaerob eljárást szennyvíziszapok lebontására alkalmazták, később Kína és India kiterjesztette a technológiát. Először kisméretű üzemek jelentek meg energiatermelés és fertőtlenítési célból, később nagyméretű biogáz telepek alakultak a technikai fejlődések és a növekvő energia árak következtében. Az európai országok igyekeztek új telepeket létrehozni a magas energia árak és a környezetvédelmi előírások miatt.

3. ANAEROB LEBONTÁS ALAPJAI

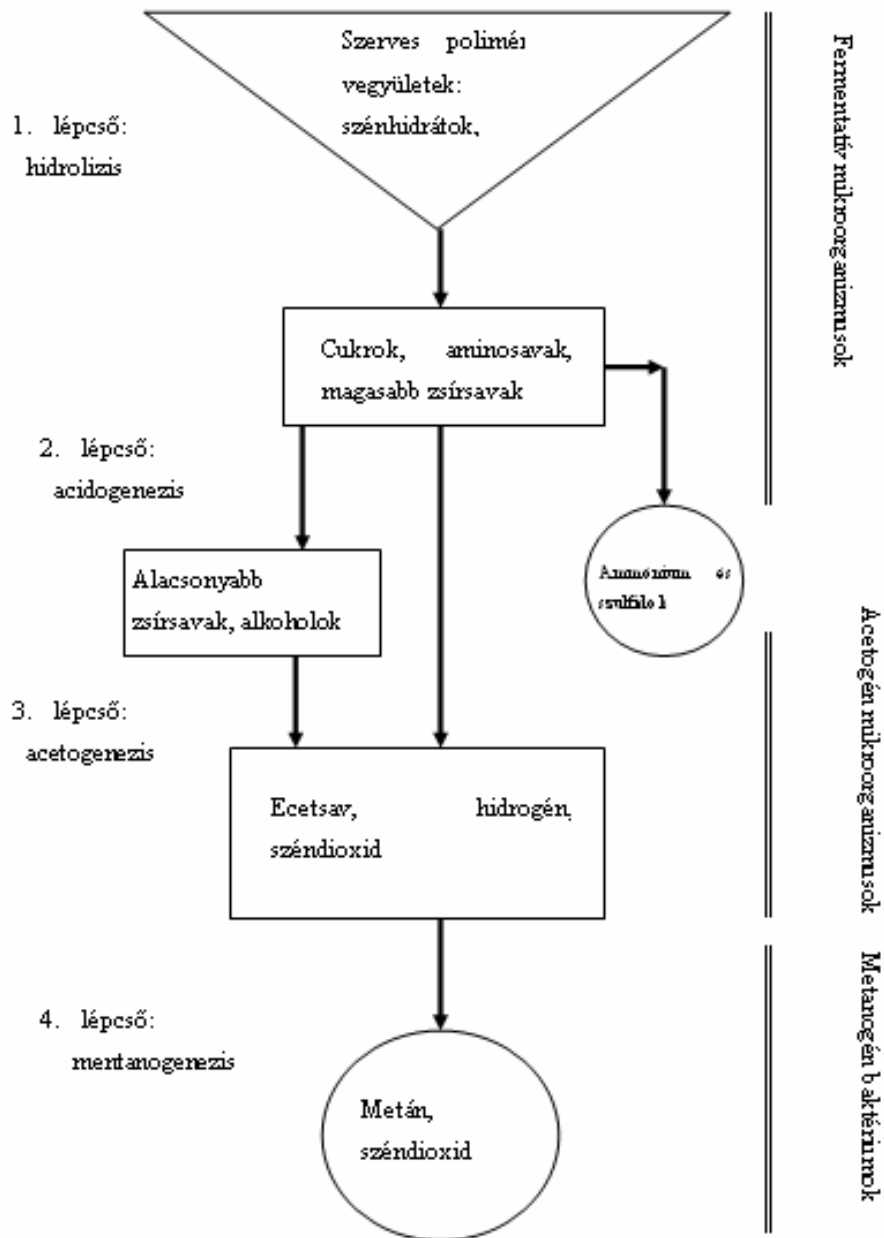
3.1. Az anaerob biodegradáció alapjelenségei

Az anaerob rothasztás, más szóval a biogáz-termelés levegő kizárásával és hő bevitelével történő szervesanyag lebomlási-stabilizálási folyamat, amely során hasznosítható és környezetbarát biogáz, valamint hasznosítható és kvázi-stabilizált szervesanyag képződik:



Az anaerob biológiai lebontás bonyolult és összetett folyamat, melyet enzimkatalitikus reakciók sorozata jellemez. A lebontás első lépcsőjében a biohulladék szénhidrátjai, fehérjéi és zsírsavak a polimer-molekuláris állapotból egyszerűbb vegyületekké alakulnak át: magasabb zsírsavakká, aminosavakká, cukrokká, stb. Az anaerob lebontás első lépcsője tehát a hidrolízis. A hidrolízis termékei tovább degradálódnak oldható zsírsavakká, CO₂-vé és alkoholokká. Ez a folyamat a savas-fermentációs (erjedési) biokémiai folyamat, amely levegő kizárásával megy végbe. Ezeket az enzimkatalitikus reakciókat - ugyanúgy, mint az első lépcsőben - a fermentatív mikroorganizmusok exoenzimjeinek segítségével katalizálják: Lactobacillusok, Propionibacillusok, Clostridiumok, Proteusok, Alcaligenesek, Enterobacillusok, gombák, stb. obligát anaerob vagy fakultatív aerob mikroorganizmusok [2]. Az anaerob lebontás második lépcsőjét acidogenezisnek nevezik. Ebben a lépcsőben képződik az ammónium és a szulfidok is.

A lebontás spontán módon a harmadik degradációs szakasszal folytatódik. A harmadik lépcsőben (acetogenezis) a savas baktériumok enzimeinek segítségével ecetsav, hidrogén és szén-dioxid keletkezik. Ez a metán-termelés tulajdonképpeni szubsztrátja. E lépcsőben a Syntrophobacter wolinii, Syntrophomonas wolfei és a Syntrophus buswellii, továbbá a Selenomonas, Clostridium, Ruminococcus és Desulfovibrio mikroorganizmusok játszanak fontos szerepet [2].



1. ábra: A biogáz-képződés lépcsői [2]

Az anaerob degradáció negyedik lépcsője a metán-képződés, azaz a metanogenezis. Ekkor a metánképző, szulfátredukáló és denitrifikáló anaerob mikroorganizmusok endoenzimjeinek segítségével katalizálják a III. lebontási szakasz ecetsavját és a II. lebontási szakasz melléktermékeit. A biohulladékok karbon-tartalmának 90-95 %-a alakul át biogázzá. E lépcső végterméke a biogáz, azaz metán és szén-dioxid keveréke.

3.2. Az anaerob rothasztás eljárástechnikai paramétere

C/N arány: a mikroorganizmusok szempontjából rendkívül fontos tényező a szén/nitrogén és a szén/foszfor arány. Az anaerob baktériumok a szenet kb. 30-szor gyorsabban fogyasztják el, mint a nitrogént, így az optimális szén/nitrogén arány 20-30 közötti értékre tehető [3]. Az optimálisnál magasabb arány esetén szén marad a szubsztrátban, míg a nitrogén teljesen elfogy, ezáltal a baktériumok elpusztulnak. Így a nitrogén visszakerül a folyamatba, a folyamat lelassul és kevesebb gáztermelődést eredményez. Másrészt, alacsony szén/nitrogén arány ammónia akkumulációt eredményezhet, ami gátolja a metanogén baktériumokat, továbbá a hátramaradó nitrogén a keletkező trágya minőségét csökkenti.

pH: Az anaerob baktériumok, főként a metanogének nagyon érzékenyek a sav koncentrációra, amely gátolja szaporodásukat. A lebontás optimális pH értéke 5,5 – 8,5 közötti érték [3], azonban az acidogenezis, illetve a metanogenezis eltérő pH értéket igényel. A túltöltés vagy az inhibitorok hatására bekövetkező illó-zsírsavak akkumulációja a pH érték csökkenését okozhatja. A pH azonban szabályozható mésztej, nátrium-karbonát oldat, vagy akár a maradékanyag kezelése során keletkező szűrlés visszavezetésével.

A nedvességtartalom mind a mikroorganizmusok metabolizmusa, mind pedig az enzimkatalitikus reakció szempontjából nagy fontosságú, azonban az aerob biodegradációhoz képest az anaerob lebontás optimális nedvességtartalma, ill. szárazanyag tartalma tágabb határok között jelölhető meg. A szárazanyag tartalom 0,1...60 % között mozog [2].

A szárazanyag-tartalom értéke szerint az alábbi eljárástechnikai típusokat lehet kijelölni:

nedves eljárás: 0,1 ... 5 % szárazanyag-tartalom;

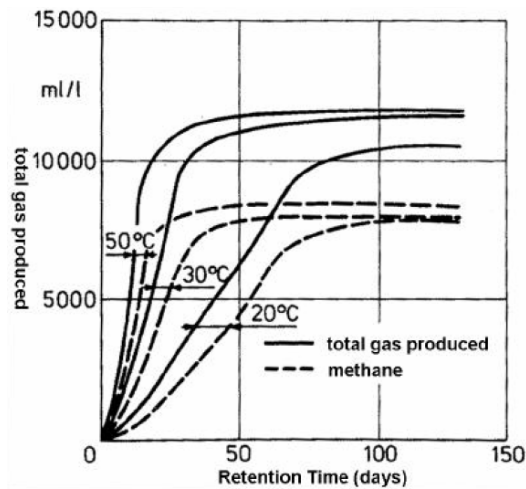
szuszpenziós eljárás: 5 ... 15 % szárazanyag-tartalom,

félszáraz eljárás: 15 ... 25 % szárazanyag-tartalom,

száraz eljárás: 25...60 % szárazanyag-tartalom mellett.

A hőmérséklet. Mivel az anaerob lebontás endoterm folyamat, így a rendszerbe hőt kell bevinni. A biogáz előállítás során három hőmérsékleti tartományt különböztethetünk meg, a pszihrofil (10-25°C), a mezofil (25-35°C), illetve a termofil (49-60°C) hőmérsékleti tartományt. A termofil folyamat reakció-kinetikai szempontból természetesen előnyösebb, a reakciósebesség mintegy 10...20 %-kal nagyobb, mint a mezofil folyamaté. A gazdaságossági

számítások döntik el, hogy egy konkrét esetben a mezofil, avagy a termofil folyamat az előnyösebb.



2. ábra: Szennyvíziszap gázhozama a tartózkodási idő és a hőmérséklet függvényében [4]

Inhibitorok. Az anaerob degradációs folyamat mikroorganizmusaira az alkáli- és alkáli-földfémek ($C \geq 5$ g/l); a nehézfémek ($c \geq 5$ mg/l), a klórozott szénhidrogének ($c \geq 3$ mg/l) és a cianidok egyaránt inhibitorok. A 0,1 g/l-es koncentrációnál nagyobb szulfát-ion koncentrációknál a metanobakterek inhibíciója következik be. A fény is inhibitor-hatású.

Szemcseméret. A szemcseméret-eloszlás határozza meg az enzimkatalitikus reakcióban résztvevő érintkezési felületet, amely a koncentráció-gradiens mellett az anyagátbocsátási folyamat intenzitását alapvetően befolyásolja.

A szemcseméret és a fajlagos felület fordítottan-arányos viszonyban vannak egymással. A finom szemcseméret-eloszlás előnyös az anyagkezelés és a reaktor-üzemeltetés (keverés, termékek elvezetése, stb.) szempontjából is.

Hidraulikus tartózkodási idő (HRT): az az átlagos idő, amíg a szubsztrát a rothasztó reaktorban marad. A kívánt tartózkodási idő függ a folyamat paramétereitől, pl. hőmérséklettől, valamint a hulladék tulajdonságaitól.

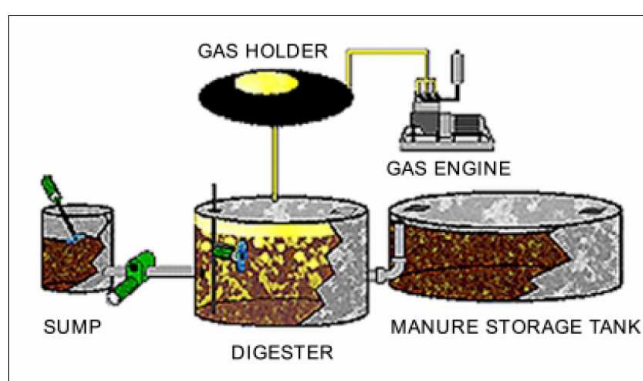
Szerves töltési arány (OLR): az a szerves anyag mennyiség (KOI, vagy illó szilárdban kifejezve), amely beadásra kerül naponta a reaktor m^3 térfogatára vonatkoztatva. A szerves töltési fok az anaerob lebontási folyamat biológiai átalakítási kapacitását fejezi ki. Egy bizonyos mennyiség fölött a biogáz hozam alacsonyabbá válik az iszapban akumulálódó

inhibitorok következtében. Ez egy nagyon fontos paraméter, mivel a túltöltés a folyamat leállítását eredményezheti.

3.3. A biogáz-termelés technológiája

3.3.1. Az anaerob eljárás csoportosítása

Minden biogáz telep ugyanazokat az alap berendezéseket tartalmazza: rothasztó, gáztároló, gázmotor, keverők, stb. Egy biogáz telep alap felszereltsége látható a 3. ábrán. Az anaerob lebontás eljárásai a teljes szilárdanyag tartalom, a hőmérséklet, a feladás módja és az eljárás lépcsőinek száma alapján csoportosíthatók.



3. ábra: Biogáz telep alap felszereltsége [5]

3.3.1.1. Egy- vagy többlépcsős eljárások

A mezőgazdasági biogáz telepeken egy- vagy kétlépcsős technológiát alkalmaznak. Az egy lépcsős megoldásban a fermentáció különböző szakaszai, mint pl. hidrolízis, acidogenezis, az ecetsav- és metán-keletkezés egyetlen reaktorban valósul meg, míg a többlépcsős eljárásoknál a különböző lépések elkülönített tartályokban mennek végbe, megkönnyítve az egyes folyamatok optimalizálását. Általában két reaktort alkalmaznak. Az egyikben a hidrolízis/cseppfolyósítás és acetogenezis, ami esetben a cellulóz hidrolízisének sebessége a korlátozó tényező, a másodikban pedig metanogenezis megy végbe, ahol a mikroba szaporodás a sebesség korlátozó [6].

3.3.1.2. Nedves vagy száraz eljárások

Az alacsony szárazanyagú eljárásoknál az össz. szárazanyag kevesebb, mint 10% [6]. Ezt évtizedek óta alkalmazzák szennyvíztisztító telepről származó iszapok stabilizálására. Általában a hulladékot vízzel keverik az alacsony szilárd tartalom elérése érdekében, így nagy mennyiségű víz felhasználást igényel, ami környezeti és gazdasági problémát okozhat, de a

hulladék keverése szennyvíziszappal vagy a víztelenítő lépésből származó víz visszaforgatásával megoldást jelenthet. A száraz rendszerekben a szilárdanyag tartalom 20-40% között van [6], ami viszont szállítási és kezelési problémákat okozhat. A kiindulási anyag szállítható szalagokon, csigás berendezésben vagy nagy teljesítményű szivattyúban. Ez a felépítés sokkal robusztusabb és sokkal drágább, mint a nedves eljárás.

3.3.1.3. Adagolási módok

Az anaerob rendszer lehet folyamatos, szakaszos vagy félfolyamatos rendszerű.

A folyamatos üzemű rendszerben a szubsztrát, (főként alacsony szilárdanyag tartalmú iszapok), folyamatosan kerül beadásra és eltávolításra egy viszonylag konstans biogáz hozamot eredményezve. Általában két rothasztót alkalmaznak, így a szubsztrát két lépcsőben kerül lebontásra. Az eljárás előnye, hogy a rothasztó reaktorok, mint tároló egységek is alkalmazhatók.

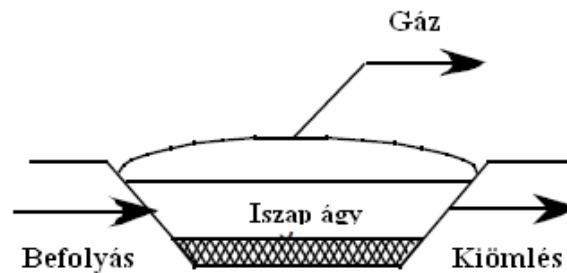
A szakaszos üzemű rendszerek esetében a szubsztrát beadásra kerül a rothasztóba, majd a viszonylag teljes lebontás után a szubsztrát kiürítésre kerül és a reaktorokat friss anyaggal töltik fel és a lebontási folyamat kezdődik előlről. Ebben az esetben a biogáz termelés nem folyamatos. A gázhozam a folyamat közepén a legmagasabb, az elején és végén alacsonyabb. A félfolyamatos üzemű eljárásoknál először a reaktor szakaszos üzeműként működik, de a lebontást követően az anyagnak csak egy része kerül eltávolításra, mielőtt a friss anyagot beadagolják.

3.3.2. Anaerob rothasztók típusai

Az 1950-es évek elején még nem alkalmaztak mechanikai keverést a rothasztókban, ami következtében egy felúszó-, valamint a reaktor aljában egy összetömörült iszapréteg keletkezett csökkentve a reaktor kapacitását. A keverés bevezetése nemcsak megakadályozta az iszapréteg keletkezését, de a lebontási folyamat hatékonyságát is növelte.

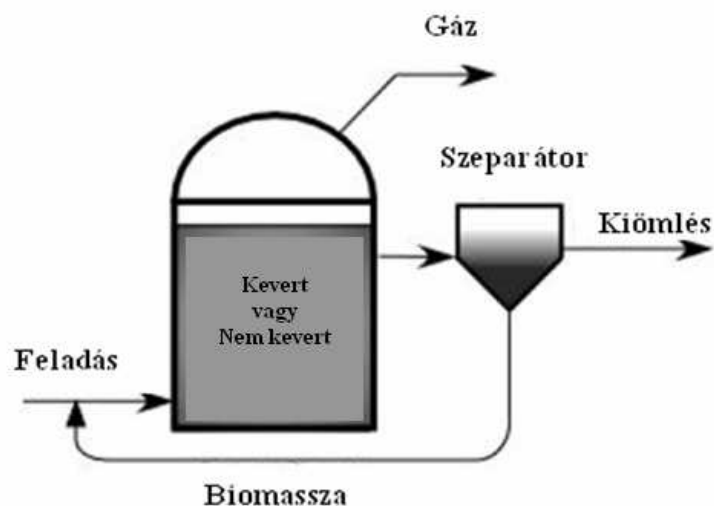
Anaerob lagúnák az 1950-es években jelentek meg. Ezek a fedett tavak pszihrofil vagy talaj hőmérsékleten működtek, ennek következtében alacsony gázhozammal jellemezhetők. Előnye az alacsony költség, másrészt hátránya, hogy nagy területet és hosszú tartózkodási időt igényel. A nyers víz belép a tó alján és keveredik az iszaptakaróban lévő aktív mikroorganizmusokkal [7]. A szennyvíz bevezetése előtt a szilárd rész általában leválasztásra

kerül a szilárd anyag felhalmozódásának elkerülése érdekében. Az anaerob lagúna rendszerek alkalmasak energiatermelésre egy úszó takarófedél által.



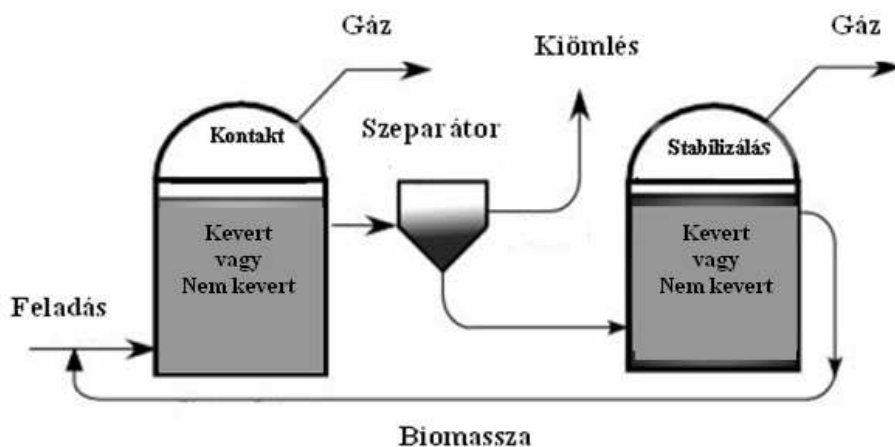
4. ábra: Az anaerob lagúna [8]

Az 1950-es évek alatt terjedt el a keverés használata, valamint az anaerob kontakt eljárás kifejlesztése jelentőssé vált. Stander felismerte a nagy baktérium populáció metán- termelő reaktorban való fenntartásának jelentőségét. A baktériumoknak a kiömlő áramból történő leválasztásával és reaktorban tartásával a tartózkodási idő csökkenthető. Később igazolta elképzelését egy anaerob „clarigester” reaktorral, melyhez egy reaktoron kívül elhelyezett ülepítő tartályt alkalmazott a baktériumok visszaforgatásához. Ettől függetlenül Schroeffer és társa [8] hasonló koncepciót dolgozott ki az anaerob kontakt eljárás terén. A kontakt reaktorban a baktériumok visszatartása az első lépésben a szilárd anyag leválasztásával és koncentráálásával történik egy elkülönített tartályban, majd ezt követően a szilárd fázis folyamatba való visszaforgatására kerül sor. A kontakt reaktor lehet teljes keverésű vagy dugós áramlású (plug flow), valamint működhet mezofil vagy termofil hőmérsékleti körülmények mellett. A szeparátorok nagyon különböző típusait vizsgálták. Először gravitációs leválasztót vagy iszapsűrítőt vizsgáltak, később megjelentek a lamellás vagy tányéros szeparátorok a lebontás utáni biomassza koncentrálásra. Centrifugák, gravitációs szalagok, membránok és egyéb mechanikai technikákat is alkalmaztak, végül Burke [8] kifejlesztette a gáz flotálást.



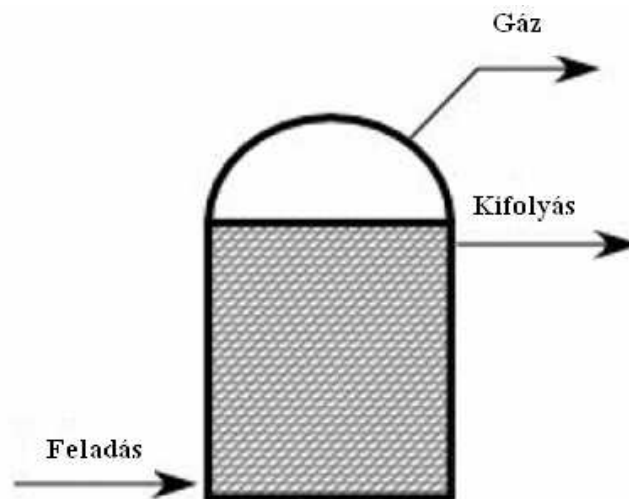
5. ábra: Kontakt reaktor [8]

A kontakt reaktorok egyik típusa sorba rendezett batch reaktor. Ennél a típusnál a lebontás és szétválasztás ugyanazon tartályban megy végbe, ezért általában két vagy több reaktort alkalmaznak, melyekben a szétválasztás gravitációsan történik. Az anaerob kontakt stabilizálási eljárás ennél sokkal hatékonyabb. Ebben az esetben a szerves anyag bekerül a kontakt reaktorba, majd a baktériumokat, illetve a nehezen bomló szerves anyagokat áthelyezik egy másik reaktorba a további lebontás céljából.



6. ábra: Kontakt stabilizálás [8]

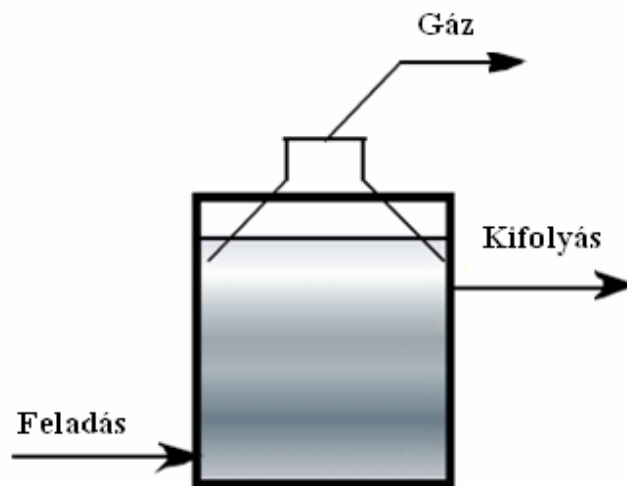
Young és McCarty kifejlesztette az anaerob filter eljárást [1]. Később Switzenbaum és Jewell megalkotta az „anaerob rögzített filmes expandált ágy” reaktort, melyben a hulladék egy szuszpendált közeg ágyon halad át. A reaktor előnye, hogy nem tömődik el, hátránya viszont, hogy nagymértékű recirkulációt igényel a baktériumok közegben tartása érdekében.



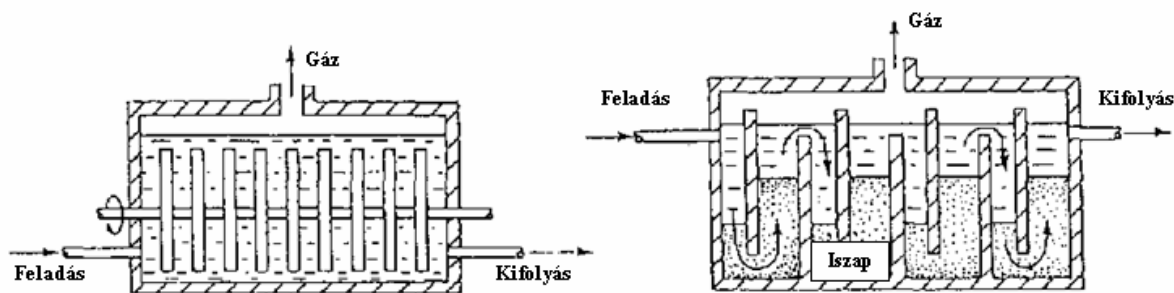
7. ábra: Fix ágyas reaktor [1]

Lettinga kifejlesztett egy hasonló eljárást, mely a gáz és a szuszpendált szilárd anyag szétválasztásának különböző eljárásait tartalmazta. Ez az UASB reaktor (felúszó anaerob iszaptakarós reaktor), mely nagyobb érintkezési felületet biztosít a gáz és folyadék fázis között. Az UASB reaktor, amelyet szerencsére a világon alkalmaztak ipari hulladékok kezelésére, a baktériumokat pelletek formájában tartalmazza és nagyon hatékony az oldódó szerves anyagok metánná történő átalakítása tekintetében. Egyik változata a terelőfalas reaktor, ami azonban nem alkalmas szemcsés hulladékok lebontására.

Forgó bioreaktorokat szintén alkalmaztak szennyvizek kezelésére.

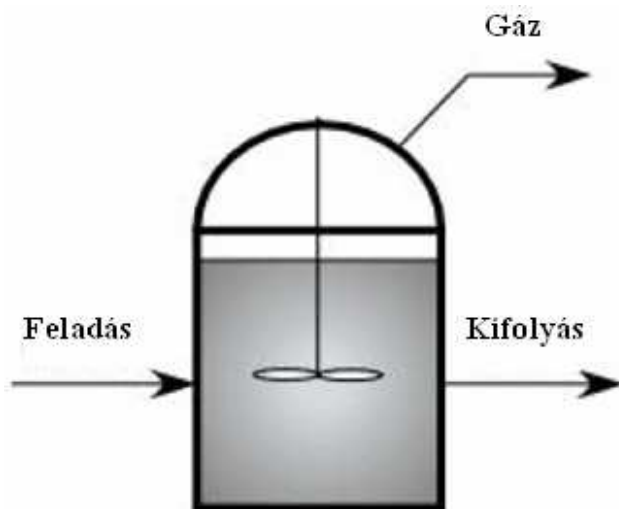


8. ábra: UASB reaktor (upflow anaerobic sludge blanket reactor) [8]



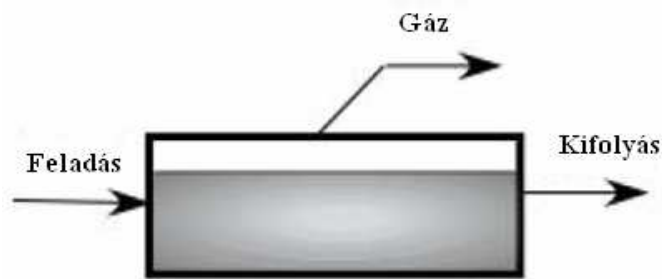
9. ábra: Anaerob forgó biológiai reaktor (bal) és Horizontális terelőfalas reaktor (jobb) [1]

A teljesen kevert reaktorok a leggyakrabban alkalmazott típusai az anaerob rothasztóknak. Sok szennyvíztisztító telep kedveli ezt az eljárást, ami szintén működhet mezofil vagy termofil hőmérsékleti tartományban és a fűtést főként spirális áramlású hőcserélő biztosítja. A teljesen kevert reaktor típus biomassza növekedésen alapuló eljárás. Mivel az anaerob baktérium állandóan elhasználódik a folyamat során, új baktériumoknak kell termelődni. Amikor viszont a baktériumot visszatartjuk a hulladék egy része, amely új baktérium sejtekké alakulna át, gázzá alakul, így a visszatartott biomasszás rendszer sokkal hatékonyabb, mint a baktériumnövekedésen alapuló.



10. ábra: Teljes keverésű reaktor [8]

A dugós áramlású anaerob rothasztó, mely lehet vízszintes vagy függőleges kialakítású, szintén baktériumnövekedésen alapuló rendszer. A hulladék belép a reaktor egyik oldalán, a másik oldalon pedig ki és a baktériumot nem tartjuk vissza. A szilárd anyagokat, mint pl. homok, hordalék, melyek kiülednek a reaktor aljára, időszakonként el kell távolítani és a reaktort le kell zárni a tisztítási időszak alatt.

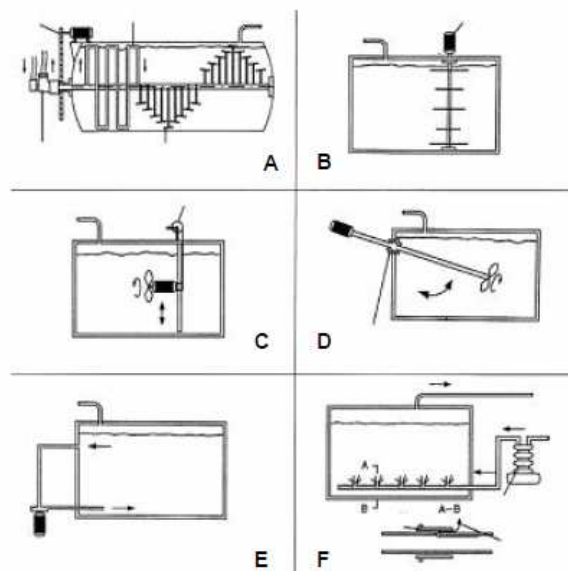


11. ábra: Dugós áramlású reaktor [8]

Számos hibrid eljárást is kifejlesztettek és alkalmaznak a különböző eredetű és tulajdonságú hulladékok következtében. Ezek az eljárások a már ismertetett reaktor típusok kombinációi.

3.3.3. Keverés mechanizmusa

A keverés szükséges a friss szubsztrát beoltásához, a hő megfelelő elosztásához, valamint az iszapréteg kialakulásának elkerülése érdekében, végezetül pedig a szubsztrátban rekedt buborékok kiszabadításához. Nagy térfogatú reaktorokban általában két, három keverőt alkalmaznak különböző mélységekben elhelyezve, míg a kisebb méretű telepek csak egyetlen keverőt szerelnek be gazdasági okok miatt. A keverők típusait a következő ábra szemlélteti.



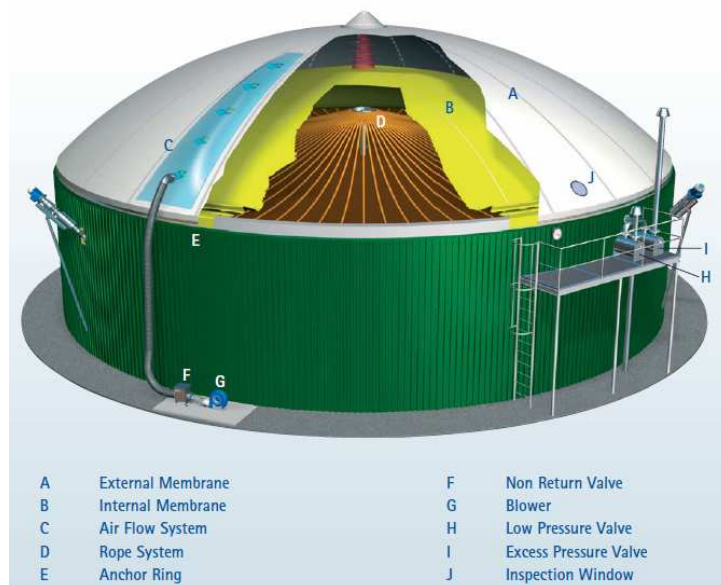
A) Függőleges lapátkeverő	D) Propeller keverő lengő karon
B) Vízszintes lapátkeverő	E) Hidraulikus keverés
C) Állítható propeller keverő	F) Légnyomásos

12. ábra: Keverés típusai (Schulz, 1996) [4]

3.3.4. Biogáz tárolás

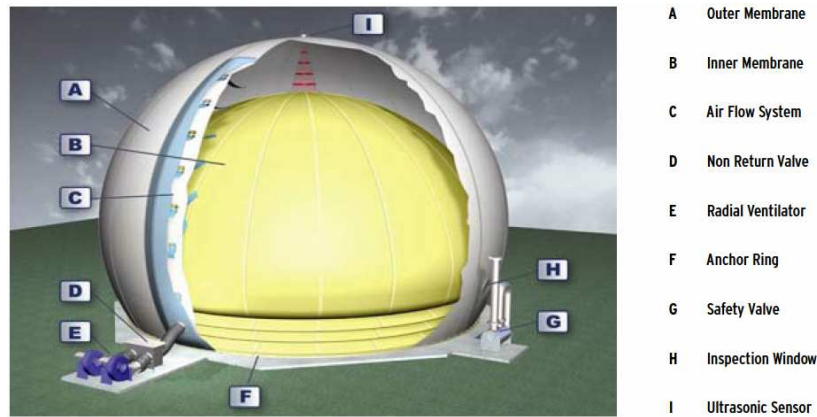
A reaktor tetején levő úszó gáztartály az alacsony nyomású tárolók közé tartozik. Úszó gáz tározóval ellátott különálló tartály szintén alkalmazható a rothasztott iszap tárolására és a nyers biogáz tárolására.

A rugalmas felfújható szerkezetű tető szintén nagyon kedvelt módszer, mivel nagyon olcsó és nem lép reakcióba a biogázban lévő H_2S -el. A takarás ezen típusait gyakran alkalmazzák a dugó-áramlású és a teljes keverésű reaktoroknál. Általában rugalmas membránokat használnak, beleértve pl. a HDPE (magas-sűrűségű polietilén), LDPE (alacsony-sűrűségű polietilén) anyagokat.



13. ábra: Dupla membrán fedél [9]

A biogáz tárolható közepes nyomáson is, de először a biogázt meg kell tisztítani a benne található kénhidrogéntől a tartály korróziójának elkerülése és a biztonságos működés biztosítása érdekében, majd a tisztított gázt komprimálni kell tárolás előtt.



14. ábra: Dupla membrán ballon [9]

A dupla membrános gáztárolók jó megoldást jelentenek a biogáz tárolására. Például a Sattler-féle dupla membrános biogáz tároló tartályok egy külső és egy belső membránból állnak, melyek közrezárják az aktuális gáz teret. Fúvókák biztosítják a levegőt a külső és a belső membrán között, szabályozva a kilépő és belépő gázáram változását a reaktoron belüli gáznyomás konstans értéken tartása érdekében. A levegő bevezetése egy levegőszabályzó szelepen keresztül történik. Mivel a gáztér térfogata változik a gáz be és kiáramlásával egy szintérzékelő egység méri a belső membrán térfogatát és jelet küld a szabályzó kontrolpanelhez. A gáz betápláló- és elvezető csöveket a beton alapba öntik a tároló megépítése előtt, majd hermetikusan lezárják [9].

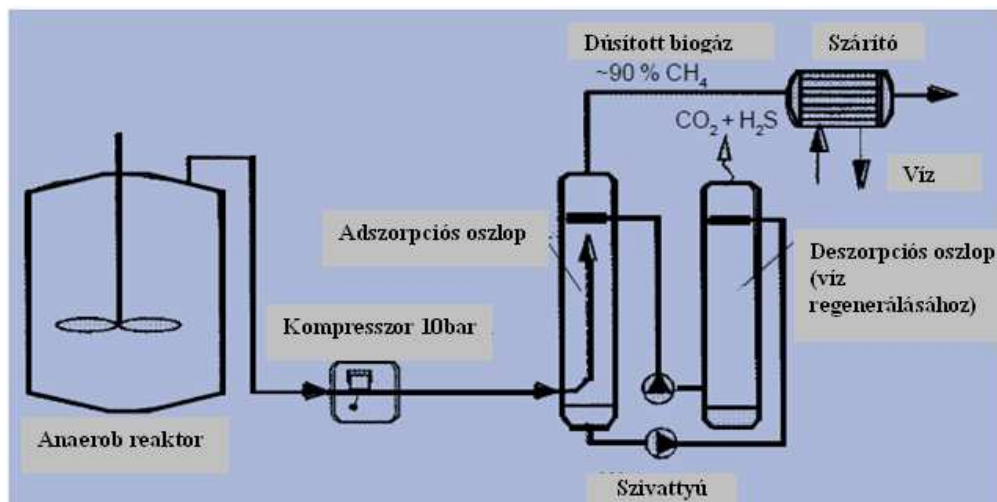
3.3.5. Biogáz tisztításának lehetőségei

Szén-dioxid eltávolítás

1. Fizikai abszorpció

Vizes mosás

Vizes mosás a legegyszerűbb és legolcsóbb módja a biogáz tisztításának. Ez a fizikai eljárás használható egyrészt a szén-dioxid, másrészt a kénhidrogén eltávolítására, mivel ezeknek a gázoknak nagyobb a vízzeloldhatósága, mint a metánnak. Ezen ellenáramú abszorpciós folyamatban a nyers biogázt először komprimálják, majd a töltetes toronyba alulról bevezetik, miközben felülről vizet permeteznek. Az abszorbeált szén-dioxiddal és/vagy kénhidrogénnel szennyezett vizet a mosótorony alján összegyűjtik, regenerálják és visszavezetik az abszorpciós oszlopba. A regenerálás történhet nyomásmentesítéssel vagy levegővel történő kihajtással, viszont ez utóbbi nem ajánlott magas kénhidrogén szennyezettség mellett, mivel működési problémákat okozhat.



15. ábra: Az abszorpciós eljárás sematikus folyamat ábrája [10]

Polietilén-glikol mosás

A vizes mosáshoz hasonlóan a polietilén-glikol mosás szintén fizikai abszorpciós folyamat. A fő különbség az, hogy a szén-dioxid, illetve a kénhidrogén jobban oldódik ebben a Selexol-nak nevezett oldószerben, mint vízben, így a folyamat oldószerigénye is alacsonyabb. Továbbá víz, valamint a szénhidrogének halogénszármazékai (lerakóból

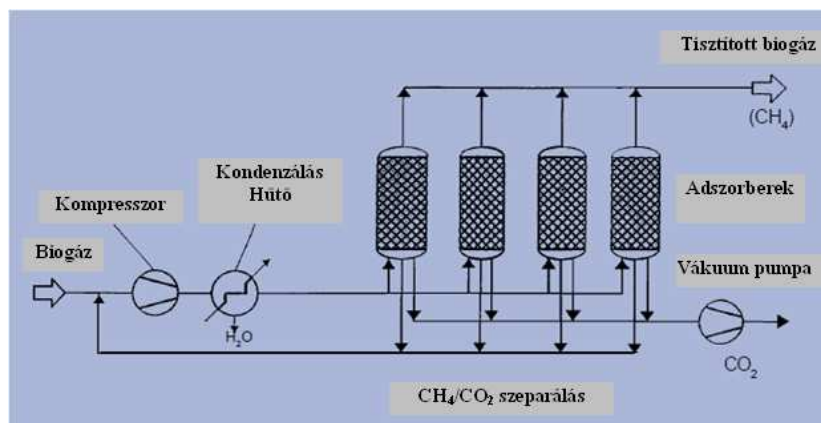
származó biogáz szennyezői) szintén leválaszthatók a Selexol-lal történő mosás során. Az oldószer regenerálható gőzzel vagy inert gázzal.

2. Kémiai abszorpció

A kémiai abszorpció az oldott anyag és az oldat között kialakuló reverzibilis kötésen alapul. Kémiai oldatokként az aminok vizes oldatai (pl. mono-, di- vagy trietanolamin) vagy alkáli sók vizes oldatai (pl. nátrium, kálium, kalcium hidroxidok) alkalmazhatók. Biswas és szerzőtársai szerint, biogáz 10%-os vizes mono-etanolamin (MEA) oldaton való átbuborékolásával a szén-dioxid 40 V/V%-ról 0,5-1 V/V %-ra csökkenthető [11]. Savery és társa javaslata alapján három reagens használható a biogáz kémiai tisztítása során, mégpedig NaOH, KOH és $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [11].

3. Szén molekulaszita

A biogáz különböző gázkomponensei a molekulaszita pórusaiban adszorbeálódnak. Szelektív adszorpció különböző pórusméretekkel és gáznyomásokkal érhető el. A nyomás csökkentésével az eltávolított komponensek deszorbeálhatók. Ezért nevezik ezt az eljárást „nyomáslengéses adszorpciónak” (PSA). A molekulaszita kokszból készül, melynek mikrométeres nagyságú pórusai szénhidrogének hasításával tovább csökkenthetők. Általában négy tartályt telepítenek, melyek egy időben választják le a szén-dioxidot és a vízgőzt. A kénhidrogén (például aktív szénnel vagy vízkondenzálással 4 °C – on) leválasztását követően a biogáz beáramlik az első oszlopba, ahol a nyers gáz tisztítása 6 bar nyomáson történik, s melynek eredménye kevesebb, mint 10 ppm H_2O gőznyomású és legalább 96% metán tartalmú dúsított biogáz [10]. A második oszlopban a nyomást 3 bar-ra csökkentik a negyedik oszloppal való összeköttetés révén, majd a nyomást tovább redukálják atmoszférikus nyomásra és a kiengedett gázt visszavezetik a rothasztóba a további metán kinyerés érdekében. A harmadik oszlopban 0,1 bar nyomást hoznak létre. Végül, a deszorbeált gáz, mely szén-dioxidot és kis mennyiségű metánt tartalmaz, a környezetbe kibocsátható. A deszorbeált gáz visszavezetésével a metán veszteség csökkenthető.



16. ábra: A szén molekulaszitítás biogáz tisztítás sematikus ábrája [10]

4. Membrán szeparálás

A membrános leválasztásnak két alap típusa van, a nagy nyomású gázszeparálás, illetve az alacsony nyomású gáz folyadék abszorpciós szétválasztás. Az első esetben a membrán mindkét oldalán gázfázis található, míg a második esetben folyadék abszorbeálja a membránon átdiffundáló molekulákat.

Magas nyomású gázszeparálás

A nagy nyomású (36 bar) gáz egy aktív szén ágyra kerül előtisztításra, ahol leválasztódnak a szénhidrogének (halogének), illetve a kénhidrogén egy része, majd az acetát-cellulózából készült membrán elkülöníti a kis poláros molekulákat, - mint pl. szén-dioxid, H₂O és a maradék kénhidrogén -, viszont ezek a membránok nem alkalmasak a nitrogén leválasztására. A nyers gáz tisztítása három lépésben megy végbe, mely végeredménye legalább 96%-os metántartalom. Az első két lépésből származó hulladék gáz visszavezetésre kerül a metán kinyerése érdekében. A harmadik lépcső hulladék gázát kiengedik, vagy gőzkazánokban hasznosítják, mivel még mindig tartalmaz kis mennyiségben metánt (10-20%) [10].

Gáz- folyadék abszorpciós membránok

Az áramló gáz azon molekulái, melyek képesek átdiffundálni a membránon az ellenáramú folyadék fázisban abszorbeálódnak. A membrán atmoszférikus nyomáson

működik. Az abszorbens lehet Coral vagy NaOH. Az eljárás nagyon hatékony, a biogáz 55% -os metán tartalma több mint 96 %-ra növelhető [10].

5. Kriogén szeparálás

A kriogén szeparálás során a gázkomponensek elválasztása alacsony hőmérsékleten történő frakcionált kondenzálással és desztillálással megy végbe. A biogáz 80 bar-ra való komprimálását követően szárítjuk, majd fagyasztókészülékkel és hőcserélővel hűtjük. A kondenzált szén-dioxid így leválasztható. A szén-dioxid ezután tovább kezelhető az oldott metán kinyerése céljából. Ezzel a módszerrel több, mint 97 %-os metántartalom érhető el [11].

6. Kémiai átalakítás

Nagy tisztaságú gáz érhető el kémiai átalakítással, viszont ezek az eljárások nagyon drágák. Az egyik kémiai módszer például a metanizálás, amely során a szén-dioxidot és a hidrogént katalitikus úton alakítjuk metánná és vízzé.

Kénhidrogén eltávolítás

A kénhidrogén eltávolítása azért fontos, mivel korróziót okozhat a kompresszorokban, gáz tározó tartályokban és motorokban. A kénhidrogén igen reakcióképes a legtöbb fémmel és a reakcióképesség a hőmérséklettel, nyomással, koncentrációval, valamint a nedvesség tartalommal nő, ezért célszerű a biogáz dúsítási folyamat elején leválasztani.

1. Levegő/oxigén bevezetése a biogáz rendszerbe

A biogáz kéntelenítése megvalósítható mikroorganizmusokkal, melyek főként a Thiobacillusok családjába tartoznak. Sztöchiometrikus mennyiségű oxigén hozzáadása a biogázhoz nagyon fontos a szulfid mikrobiológiai oxidációjához és a kénhidrogén koncentrációjától függően 2-6 % levegő szükséges. A kénmentesítés legegyszerűbb módja a levegő/oxigén közvetlen bevezetése a rothasztóba vagy a tároló tartályba. A hőmérséklettől,

reakció időtől, a levegő mennyiségétől és bevezetés helyétől függően a kénhidrogén koncentrációja 95 %-al csökkenthető [11].



17. ábra: Thiobacillusok által létrejött elemi kén megtapadása a rothasztó felszínén [11]

2. Vas-klorid hozzáadása a rothasztó iszapjához

Vas-klorid közvetlenül hozzáadható a rothasztó iszapjához vagy a szubsztrát előtároló tartályához. A vas-klorid reakcióba lépve a kén-hidrogénnel vas-szulfid sötét eredményez. Ez a tisztítási módszer nagyon hatékony nagy mennyiségű kénhidrogén koncentrációjának csökkentésére, viszont nem megfelelő az üzemanyagként való hasznosítás követelményeinek megfelelő, alacsony és stabil kénhidrogén tartalom előállítására. Ennek következtében ez az eljárás csak részleges leválasztásra alkalmazható.

3. Vas-oxid hozzáadás

A kén-hidrogén könnyen reakcióba lép a vas-hidroxiddal vagy oxiddal, mely során vas-szulfid keletkezik. Az optimális hőmérséklet 25-50 °C közötti érték, valamint a biogáz nem lehet túl száraz, mivel a reakció vizet igényel, másrésről azonban a kondenzálás a vas-oxid (pellettek, szemcsék, stb.) összetapadását okozhatja csökkentve ezáltal a reakciófelületet. A vas-szulfidok oxidálhatók, amely során vas-oxid, vas-hidroxid, illetve elemi kén keletkezik. Az elemi kén megkötődik a felületen és lefedi az aktív vas-oxid felületet. Bizonyos idő után, mely függ a kénhidrogén koncentrációjától, a vas-oxid vagy vas-hidroxid ágyakat cserélni kell. Általában két ágyat alkalmaznak, s míg az egyik ágy a biogáz kénmentesítését végzi, addig a másik ágyon levegővel történő regenerálás megy végbe. Vas-oxiddal borított faforgáccsal nagyobb érintkezési felület biztosítható, de a legnagyobb reakció felület az alumínium gyártás során keletkező vörös iszaptól készült pelletekkel érhető el.

4. Impregnált aktív szén

Kálium-jodiddal kombinált aktív szén szintén alkalmazható kénhidrogén leválasztására. Levegő biogázhoz való hozzáadásával a kénhidrogén katalitikus úton elemi kénné és vízzé alakítható és a kén aktív széneken adszorbeálható. A reakció optimális hőmérséklete 50-70°C, az optimális nyomás 7-8 bar közötti érték [10].

5. Nátrium-hidroxidos mosás

Az abszorpció során nátrium-hidroxid vizes oldatát alkalmazzák. A nátrium-hidroxid és kénhidrogén reakciója során nátrium-szulfid vagy nátrium-hidrogénszulfid keletkezik. Hátránya, hogy a folyamat során létrejövő sók oldhatatlanok és a művelet nem regeneratív, de a legfőbb probléma a nátrium-szulfiddal szennyezett víz nagy mennyiségének deponálása.

6. Biológiai szűrők

Nagyméretű rothasztók esetén gyakran alkalmazzák a vizes mosás és a biológiai kénmentesítés kombinációját. Szűrés előtt kb. 4-6 % levegőt adnak a biogázhoz. A folyadék fázis és a biogáz ellenáramban halad a szűrőágyon. Az ágy biztosítja a mosáshoz szükséges felületet, valamint a kénmentesítő mikroorganizmusok megtapadását.

Oxigén és nitrogén eltávolítása

Oxigén és nitrogén jelenléte a biogázban levegő bekerülését jelenti. Ez gyakran előfordul lerakóknál, ahol a gáz egy permeábilis csövön keresztül kerül összegyűjtésre gyenge vákuum segítségével. Kis mennyiségben az oxigén nem jelent problémát, míg nagy koncentráció esetén magában hordozza a robbanás veszélyét. Az oxigén és a nitrogén membránokkal leválasztható vagy alacsony hőmérsékletű nyomáslengéses adszorpcióval, habár az eljárás költséges, ezáltal az oxigén koncentráció ellenőrzésével a levegő belépése elkerülhető [10].

3.4. Az előállított biogáz felhasználásának lehetőségei

A bioreaktorból kikerülő nyers biogáz átlagos összetétele:

60...65 % CH₄

30...35 % CO₂

Kis mennyiségben, ill. nyomokban:

kénhidrogén, merkaptánok, hidrogén, vízgőz, oxigén, stb.

A biogáz átlagos fűtőértéke [2]:

14...29 MJ/Nm³,

a levegőhöz képesti relatív sűrűsége: 0,8; az égési levegőszükséglete: 6,42 m³/m³; a fajlagos füstgáz fejlődése: 7,33 m³/m³, a gyulladási hőmérséklete: 700 °C.

A biogáz felhasználás területei az alábbiak lehetnek:

- elégetés: hőenergia-termelés,
- elektromos energia-termelés;
- földgázvezetési betáplálás,
- belsőégésű motorokhoz üzemanyagkénti felhasználás.

Fűtés

A kazánok nem igényelnek nagyon jó minőségű gázt. A gáznyomásnak 8-25 mbar körül, a kénhidrogén koncentrációnak pedig 1000 ppm alatt kell lennie [10]. A kondenzáció közben keletkező kénes sav erősen korrozív. Ezért ajánlott rozsdamentes acél használata kémények és kondenzációs égők létesítésénél vagy magas hő-ellenálló műanyag kémények létrehozása.

Kombinált hő és energia egységek

A biogáz felhasználható kombinált hő és energia (CHP) egységekben. A gázmotorok hasonló minőséget igényelnek, mint a kazánok, azonban a kénhidrogén koncentrációnak alacsonyabbnak kell lennie. A CHP egységek alkalmasak mind hő mind pedig villamos

energia előállítására az anaerob biogáz telepen, mivel a termelt hő felhasználható a reaktor fűtésére, a rothasztott iszap sterilizálására, valamint a fennmaradó áram eladható és bevezethető a nemzeti gázhálózatba.

Jármű üzemanyag

A biogáz üzemanyagkénti hasznosítása ugyanazt a motor és jármű konfigurációt igényli, mint a földgáz, azonban sokkal szigorúbb gázminőség mellett. A szén-dioxid, kénhidrogén, ammónia és víz eltávolítása szükséges a korrózió elkerülése, illetve a magasabb fűtőérték elérése érdekében, valamint a mechanikai károk miatt célszerű a szemcsés anyag leválasztása is. A metán tartalomnak 95 % fölött kell lennie.

Üzemanyag cella

Az üzemanyag cellák elektromosságot állítanak elő elektrokémiai reakciók során. Az első lépésben a fűtőanyagból hidrogén keletkezik, majd a hidrogén ezt követően közvetlenül elektromos árammá konvertálódik. A reakció mellékterméke víz és szén-dioxid.

Üzemanyagcella típusa	Elektrolit	Működési hőmérséklet	Elektromos hatásfok	Üzemanyag	Felhasználási terület
AFC alkáli elektrolitos cella	30% kálium-hidroxid oldat, gél	80 °C	elméleti: 70% gyakorlati: 62%	- tiszta H ₂ - O ₂	- járműipar - hadiipar
PEMFC membránú cella	protonáteresztő membrán	80 °C	elméleti: 68% gyakorlati: 50%	- tiszta H ₂ - O ₂ - levegő	- blokkfűtő erőmű - járműipar - hadiipar
DMFC direkt metanol membrán	protonáteresztő membrán	80 °C-130 °C	elméleti: 30% gyakorlati: 26%	- metanol, - O ₂ - levegő	- mobiltelefon - laptop, stb. áramforrása
PAFC foszforsavas cella	tömény foszforsav	200 °C	elméleti: 65% gyakorlati: 60%	- tiszta H ₂ - O ₂ - levegő	- blokkfűtő erőmű - áramforrás
MCFC alkáli-karbonátsó cella	litium-karbonát, kálium-karbonát	650 °C	elméleti: 65% gyakorlati: 62%	- H ₂ - földgáz - széngáz - biogáz - levegő - O ₂	- gőzturbinás, kétlépcsős blokkfűtő erőmű - áramforrás
SOFC oxidkerámia cella	yttrium-cirkon oxidkerámia	800 °C- 1000 °C	elméleti: 65% gyakorlati: 62%	- H ₂ - földgáz - széngáz - biogáz - levegő - O ₂	gőzturbinás, kétlépcsős blokkfűtő erőmű -áramforrás

18. ábra: Az üzemanyagcellák típusai [12]

4. AZ ANAEROB FOLYAMAT STABILITÁSÁNAK VIZSGÁLATA

4.1. A folyamat stabilitásának indikátorai

A szubsztráttól és az folyamat kiegyensúlyozatlanságát okozó tényezők típusaitól függően középtermékek, mint pl. illó-zsírsavak (VFA), alkoholok akkumulálódnak különböző mértékben instabil működési körülmények mellett. Hidraulikus vagy szerves túltöltöttség, szerves vagy szervesetlen toxikus anyagok jelenléte, vagy más zavaró tényezők a folyamat körülményeiben, mint pl. hőmérséklet, szubsztrát változása, a leggyakrabban előforduló zavaró tényezők [13] és a leginkább használt indikátorok közé sorolható a keletkező gázmennyiség, a gáz összetétele, a pH, az illó-szilárd bomlás és a VFA koncentráció. Habár a pH-t, az illó-szilárd csökkenést és a gáz összetételt úgy találták, hogy nagyon lassú a hirtelen zavarok optimális előrejelzésére [14]. A CH_4/CO_2 aránya normális esetben állandó a reaktorban, azonban az arány függ a hőmérséklettől, pH értéktől, szubsztrát összetételtől, valamint a nyomástól, így a metán-hozam jobb indikátor. Azonban Ahring és társa szerint, a metán-hozam önmagában nem elegendő a folyamat stabilitásának jelzésére, mivel ez képes helyre állni az illó-zsírsavak akkumulációjának folytatása ellenére is [15]. Végezetül, a pH lehet indikátor, illetve a nem-egyensúlyi állapot eredménye is. A lúgosságot és a pufferkapacitást jobb indikátornak találták, mint a pH-t. Néhány szerző állítása szerint a VFA/TA (TA: össz. lúgosság) arányának 0,1-0,35 között kell lennie egy jól működő rothasztó esetén [15].

A jó folyamat indikátort a következők jellemzik: az instabilitást a korai szakaszban felismeri, közvetlenül tükrözi a rendszer metabolikus helyzetét, valamint az adott paraméter zavar utáni relatív változása jelentős, összehasonlítva a háttérszórások és elemzési bizonytalanságokkal.

Először az illó-zsírsav (VFA) koncentrációt tekintették a legjobb paraméternek a folyamat megfelelő szabályzásának tekintetében és számos tanulmány készült a folyamat stabilitása és a VFA összefüggéséről [14], viszont az szintén megállapításra került, hogy nem lehet egy, a folyamat stabilitását jellemző, abszolút VFA szintet definiálni, annak következtében, hogy a szubsztrát összetételétől vagy a működési körülményektől függően minden anaerob rendszernek megvan a saját „normális” VFA koncentráció szintje. Néhány

esetben a propionát-ot javasolták, hogy jobb folyamat indikátor, míg a propionát/acetát arányt szintén kinyilvánították, hogy alkalmazható, mint a folyamat instabilitásának indikátora. Ezzel szemben, Pullammanappallil és társai úgy találták, hogy a propionsav 2750 mg/l koncentrációban még akár 6,5 pH érték alatt sem befolyásolja kedvezőtlenül a metántermelést, míg McCarty és Brouseau szerint a propion koncentrációt 8000mg/l-ig képes tolerálni az anaerob lebontási folyamat. Pullammanappallil és társai szerint a propionsav indikátorként való alkalmazása előtt szükséges annak a reakciónak a meghatározása, ami ennek a savnak a kialakulását eredményezi. Azt találták, hogy a propionsav akkumulációja a glükóz katabolizmusa következtében jelent meg, és nem a folyamat instabilitása eredményeként, így előfordulhat nagy mennyiségű propionsav, mialatt az anaerob folyamat akadálytalanul működik [13].

A butirát és valerát izoformjait szintén a folyamat instabilitásának legjobb indikátorának tekintették. Ahring és társai szerint a VFA akkumuláció csak figyelmeztetése és nem oka a folyamat kiegyensúlyozatlanságának és a butirát és izobutirát kombinációjának figyelése biztosítja a legjobb eszközt a folyamat leállításának korai észrevételéhez és megakadályozásához [13,14].

Magas hidrogén koncentráció az illó savak lebontásának gátlását okozhatja illó-zsírsav akkumulációt eredményezve, így hidrogén akkumuláció képes jelezni a folyamat instabilitását a korai stádiumban [15]. Megállapították, hogy a hidrogén gyorsan reagál a könnyen bontható szerves anyagok túltöltésére, azonban hatástalan a lassan degradálható anyagok esetében, ugyanis a szilárd hidrolízis a reakciót elfojtja. Mindamellett Archer szerint [15] a hidrogén gyorsan reagál a szerves túltöltésre, azonban gyorsan visszaáll a normális koncentrációra az illó-zsírsavak akkumulációja nélkül. Következésképpen, a hidrogén önmagában nem megfelelő indikátor, csak más paraméterek kombinációjával.

Magas szénmonoxid koncentráció jelentkező nehézfémek inhibíciója során, valamint szennyvíziszap lebontása során jelezte a szerves és hidraulikus túltöltöttséget. Hickey and Switzenbaum kijelentette, hogy a gáznemű szénmonoxid mennyisége az acetát koncentrációjával egyenesen, míg a metán koncentrációjával fordítottan arányos. Azonban a szilárd hidrolízis szintén elfojtja a szénmonoxid reakcióját [15].

4.2. A folyamat stabilitását befolyásoló tényezők

Szubsztrát és tápanyag

A termelt biogáz mennyisége függ a szubsztrát típusától és összetételétől. Az input-ot általában a kémiai oxigén igény (KOI) vagy az össz. illó szilárd (VS) függvényében adjuk meg. Nagyon fontos különbséget tenni a bontható és az inert frakció között, mivel a KOI és a VS fő része inert. Például nagyobb mennyiségű biogáz állítható elő sertés trágyából, mint tehén trágyából, mert a zsír és fehérje tartalom a sertés trágya esetén magasabb, míg a lignin és a lassan bomló szénhidrát mennyisége kevesebb.

Szintén fontos a szubsztrát beadásának szabályozása. Az alultáplálás nem okoz folyamat meghibásodást, viszont gazdaságtalan az alacsony gázhozam miatt, illetve amiatt, hogy a reaktor kapacitása nem teljesen kihasznált, továbbá a mikrobiális populáció egy lassú, nem-dinamikus állapotban van jelen. A töltési arány növelésével nő a biogáz hozam is, másrészt azonban a túltöltés a folyamat meghibásodásához vezethet az illó-zsírsavak akkumulációja következtében. Azt találták, hogy általában a szerves túltöltés a pH érték és a metán termelődés csökkenését eredményezi, de a túltöltés megszűnte után a pH ismét megnövekszik és stabilizálódik. Duff, Kennedy és Lane szerint az alkalitás fontos szerepet játszik a túltöltés hatásainak minimalizálásban [16].

Dohányos és társai szerint bármilyen változás a működési paraméterekben az illó-zsírsavak egyidejű növekedését okozhatja, ami viszont a pH csökkenését eredményezheti, ami következtében a KOI lebontás csökkenése, valamint a biogáz termelés csökkenése léphet fel. K. Kim lejegyezte, hogy a hidraulikus tartózkodási idő egy bizonyos érték alatt a pH és a KOI eltávolítás csökkenését, illetve a biogáz termelődés leállítását okozhatja [17]. Hasonlóan, Ahring és társai azt találták, hogy a hidraulikus tartózkodási idő csökkentése után a metán tartalom szintén csökkent, de stabilizálódott és az illó-zsírsavak, főleg a propionsav és izobutirát koncentrációja növekedett a perturbáció hatására, míg a propion/acetát arány lassan növekedett [14]. Megfelelő tápanyagok, mint pl. karbon, nitrogén, foszfor, kén, kálium, nikkal, stb., szükségesek a mikrobiális sejtnövekedéshez, de a legtöbb tápanyag nagy mennyiségben inhibitorrá válhat.

Hőmérséklet

A legtöbb anaerob rothasztó mezofil (30-40°C) körülmények között működik, azonban a termofil (50-60°C) hőmérsékleten való üzemeltetésnek számos előnye van, mint pl. a termofil lebontási arány magasabb, a szükséges kezelési idő harmada a mezofil rothasztókéhoz képest. Továbbá, a szubsztrát is jobban hozzáférhető, a gáztermelődés magasabb, a kirothasztott iszap könnyebben vízteleníthető és végezetül, a patogén szervezetek elpusztításának aránya is magasabb, mint mezofil hőmérsékletek mellett [16,17]. A termofil lebontást kritizálták, mondván, hogy kevésbé stabil, bonyolultabban szabályozható, és sokkal érzékenyebb a környezeti változásokra. Hanze és Harremoes leírta, hogy termofil lebontás alacsonyabb nettó hozamot termel, mint a mezofil eljárás és ez az alacsony hozam jellemzően lassú felfutást („start-up”), valamint rossz alkalmazkodást eredményez a töltési arány -, szubsztrát változás és toxikus anyagok vonatkozásában [16]. Dániában kísérletek és ismeretek nagy mennyiségét gyűjtötték össze a termofil rothasztók felfutásáról, működéséről és szabályzásáról. A mezofil és termofil telepek megfigyelése és összehasonlítása során kimutatták, hogy a termofil rothasztók épp oly stabilak és működtethetők, mint a mezofil telepek [18]. Ahring a tanulmányában leírta, hogy a hőmérséklet 55°C fölé emelésével a biogáz-hozam csökkent, de egy hosszú alkalmazkodási idő után a gázhozam stabilizálódott 61°C-on viszont a VFA koncentráció, főleg a propionsav esetén, még mindig magas volt az 55°C-on mért értékhez viszonyítva. Tovább növelve a hőmérsékletet, 64°C-ra, a biogáz termelődés tovább csökkent helyreállítás nélkül, viszont az illó-zsír-sav koncentráció nem növekedett tovább [14,18].

K. Kim és társai, akik a fahulladék anaerob lebontását vizsgálták, leírták, hogy a termofil hőmérséklet (<55°C) sokkal hatékonyabb biogáz termelésre, mint a mezofil tartományban, valamint a KOI eltávolítás hatékonysága növekszik 50°C-ig [17]. Chen és társai azt tapasztalták, hogy az istállótrágya lebontásának kinetikai előnye van termofil hőmérsékleten, azonban ez az előny 55°C felett jelentéktelen [17].

Ahring és társai szerint a hőmérséklet növelésének van a legnagyobb hatása a metántermelésre. A metántermelés megszűnik a hőmérséklet emelése után és nem indul újra, kihangsúlyozva ezzel a folyamat stabil üzemelési hőmérsékletének fontosságát [14].

pH

A pH érték befolyásolja az enzim aktivitást a mikroorganizmusokban, melyek a maximális aktivitásukhoz különböző pH értéket igényelnek. A pH szintén befolyásolja a különböző komponensek sav-bázis egyensúlyát a rothasztóban. Gyenge sav inhibíciót okozhat a szabad illó-zsírsav alacsony pH mellett, míg gyenge bázis inhibíciót okozhat a magas pH érték mellett a szabad ammónia. A pufferkapacitás, azaz a pH változással szembeni ellenállás szintén nagyon fontos. Bikarbonát és illó zsírsavak a fő pufferek, de más komponensek, mint pl. ammónia, hidrogén-szulfid, vagy hidrogén-foszfát befolyásolhatja a pH-t magas koncentrációban [15].

Keverés

Stroot és társai szerint [15] minimális keverés a reaktorban magasabb töltési arányt képes tolerálni az intenzív keveréssel ellentétben. Vavilin és Angelidaki szerint magas szerves töltés esetén az intenzív keverés elsavasodást és a folyamat leállítását eredményezheti, alacsony keverési intenzitás azonban nélkülözhetetlen a lebontási folyamat alatt [15].

Gátló komponensek

Ammónia fontos tápanyag a lebontásban részt vevő baktériumok számára, másrészt gátolja a metanogenezist egy bizonyos koncentráció fölött [19].

Az istállótrágya anaerob lebontása során inhibíció a magas ammónia koncentráció következtében lép fel. Az ammónián kívül az istállótrágya tartalmaz komponenseket, melyekből ammónia szabadul fel a lebontáskor. Például a sertés és baromfi trágya össz. ammónia koncentrációja magasabb, mint 4gN/liter [20,21]. Számos tanulmány foglalkozik az ammónia inhibíció szintjével, azonban az eredmények ellentmondásba ütköznek a vizsgálatok eltérő körülményei következtében. Mc Carty kijelentette, hogy ammónia inhibíció jelenik meg 1,5 és 3 gN/liter koncentráció között 7,4-es pH fölött, míg Koster és Lettinga szerint az ammónia inhibíció megjelenik 1,7 gN/liter-nél 7,5 pH-nál [20]. Hasimoto; Angelidaki és Ahring tapasztalatai azt mutatták, hogy a biogáz lebontás adaptációja az ammóniához tolerál 4gN/liter össz. ammóniát.

A szabad ammónia koncentrációt úgy tekintették, mint azt az aktív komponenst, mely ammónia inhibíciót okoz [19,20,21]. A szabad-ammónia koncentráció elsősorban függ a hőmérséklettől, pH értéktől és az össz. ammónia koncentrációtól. Néhány szerző úgy találta, hogy a magas ammónia koncentrációjú hulladékok fermentációja sokkal könnyebben gátolható termofil körülmények között, mint mezofil hőmérsékleten [21]. Istállótrágyát használó biogáz reaktorok gyakran magas pH-val rendelkeznek, főleg termofil hőmérsékleten a szabad-ammónia koncentráció sokkal magasabb, mint a korábban leírt inhibíciós szintek. A szabad-ammónia koncentrációja növekedik a hőmérséklet emelkedésével, valamint a biogáz eljárás érzékenyebbé válik a pH érték növekedésével, mely növekedéssel tovább nő a szabad ammónia koncentráció. Angelidaki és Ahring vizsgálta a különböző ammónia koncentrációk hatását a marhatrágya anaerob termofil lebontása alatt egy folyamatos üzemű labor reaktorban és azt tapasztalták, hogy az instabil eljárás illó-zsírsav akkumulációt eredményezett, ami által a pH érték csökkent és ezáltal csökkent a szabad-ammónia koncentráció a reaktorban. Ezzel magyarázható az, hogy a folyamat képes stabilizálódni magas ammónia koncentráció mellett alacsony, de stabil metán-hozammal. Angelidaki és Ahring tanulmányaiban megfogalmazták, hogy az acetoclastic metanogéneket befolyásolja elsősorban az ammónia. Ez az eredmény megegyezett a többi tanulmánnyal, másrészt Wiegand és Zeeman szerint azonban termofil körülmények között a hidrogenotróp metanogének sokkal érzékenyebbek, mint az acetoclastic metanogének.

Néhányan vizsgálták az ammónia és a hőmérséklet együttes hatását. Hasimoto és társai korábban leírták, hogy 30 és 60°C között a hőmérsékletnek nincs hatása a marhatrágyából származó végső metánhozamra [19]. Angelidaki és társai mérései szerint a hőmérséklet 55-ről 64°C-ra való emelésével a biogáz-hozam csökkent mind alacsony, mind magas ammónia koncentráció mellett, habár úgy tűnt, hogy a folyamat alkalmazkodott a magas hőmérséklethez alacsony ammónia koncentráció mellett. Szintén megfigyelték, hogy az acetát lebontást nagymértékben befolyásolta a hőmérséklet növelése. A hőmérséklet csökkentése során eltérő tapasztalatokat találtak. A biogáz hozamot a hőmérséklet nem befolyásolta 40-55°C között alacsony ammónia koncentráció mellett, addig magasabb ammónia koncentrációnál a hőmérséklet 55°C alá csökkentése felszabadulást hozott az ammónia inhibíciója alól, nagyobb biogáz mennyiséget és a VFA koncentrációjának csökkenését eredményezve. Angelidaki és társa azt feltételezte, hogy a hőmérséklet nettó hatása a szabad-ammónia koncentrációtól függ, mivel abban az esetben, ha a szabad-ammónia koncentráció egy bizonyos kritikus érték fölött van a hőmérséklet csökkenésének pozitív nettó eredménye van, míg a kritikus érték alatt, az eredmény negatív lehet a hőmérsékletnek a

növekedési sebességen gyakorolt hatása következtében [19]. Ahring szintén vizsgálta a termofil reaktorban az üzemelési hőmérséklet növelésének hatását alacsony ammónia koncentráció mellett, és azt találta, hogy a biogáz hozam ugyanaz volt 61°C-on, mint 55°C esetében egy hosszú adaptációs idő után, de az illó zsírsav koncentrációja a kifolyó anyagáramban magasabb volt nagyobb hőmérséklet mellett [18].

A magas VFA koncentráció toxikus hatását sokan tanulmányozták, és megállapították, hogy a toxicitás fő oka a pH érték csökkenése. Néhány tanulmány megfogalmazta, hogy a VFA koncentrációnak önmagában nincs negatív hatása a biogáz termelés folyamatára.

Szulfát és kén

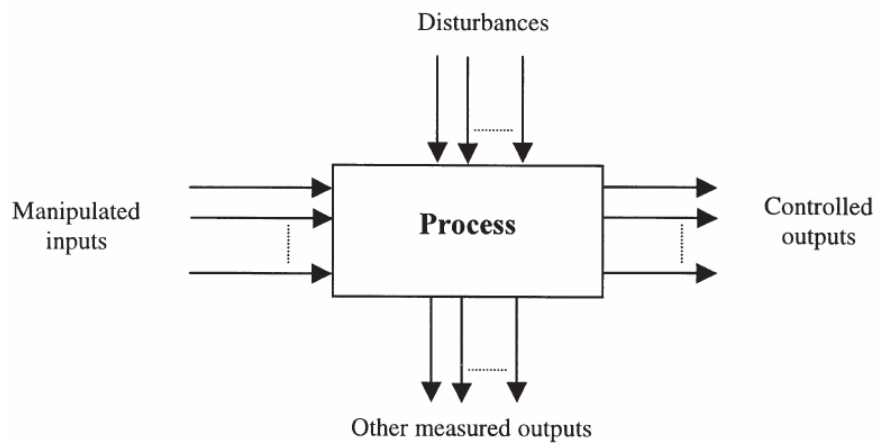
Szulfát és kén komponensek a fehérje hulladékokban fordulnak elő. Alacsony szulfát koncentrációnál a szulfát-redukáló baktérium verseng a metanogén baktériummal a hidrogénért és acetátért, míg magas koncentrációnál az acetogén mikroorganizmussal versenyez a propionátért és butirátért. A szulfidnak, ami a szulfát redukció alatt keletkezik, szintén negatív hatása van még alacsony koncentráció mellett is a nemdiszociáló fajok, mint pl. H₂S miatt, mivel a semleges molekulák képesek átdiffundálni a sejtmembránon [15].

Nehézfémek

A nehézfémek toxikusak ionos formában, mert a sejtmembrán ioncserélő oldalán adszorbeálódnak. Néhány vegyület, mint pl. réz, nikkel, kis mennyiségben tápanyag, de nagy koncentrációban toxikus hatású. A fémeknek a metanogén aktivitásra ható toxikussága a következő sorrendbe állítható Codina és társai szerint: Zn<Cr<Cu<Cd<Ni<Pb [15].

4.3. A folyamat szabályzása

A folyamat szabályzásának a célja az eljárás stabilitásának biztosítása, valamint a zavaró tényezők hatásának megszüntetése.

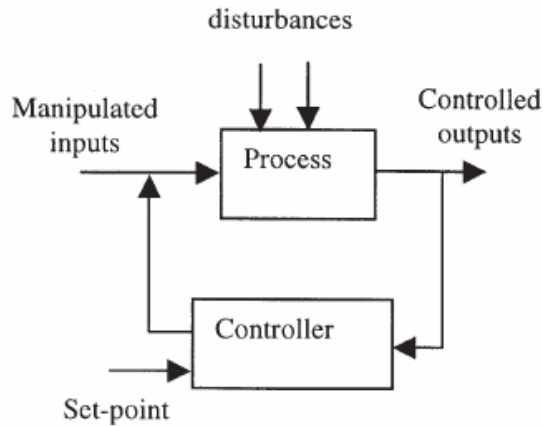


19. ábra: Input és output változók [22]

A bemenő paraméterek, melyek a környezetnek a folyamatra gyakorolt hatását fejezik ki, magába foglalja a manipulált paramétereket, mint pl. hígítási arány, pH, stb., és a zavaró tényezőket, mint pl. szubsztrát összetétel, inhibitorok, stb.. A kimenő paraméterek kifejezik a folyamatnak a környezetre gyakorolt hatását és csoportosíthatjuk őket, mint mért és nem-mért paraméterek.

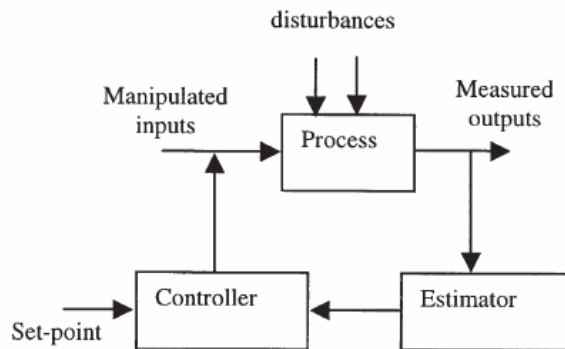
Általában 3 féle szabályzási konfigurációt alkalmaznak:

1. Visszacsatolásos szabályzás: a szabályozott kimenő paramétereket mérjük és közvetlenül felhasználjuk a módosított paraméterek beállításra.



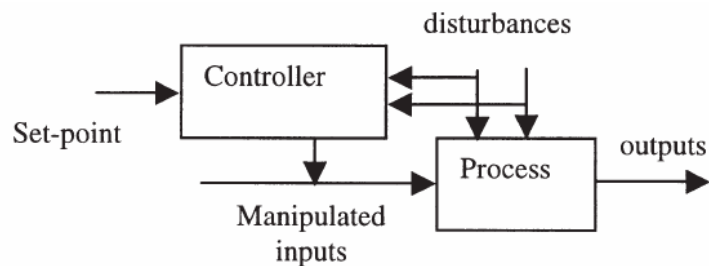
20. ábra: Általános visszacsatolós szabályzás konfigurációja [22]

2. Kikövetkeztetett visszacsatolás: a mért (nem a szabályozott) kimenő paramétereket felhasználja egy kalkulátor, ami felbecsüli a folyamat állapotát és kiszámítja a szabályozott változókat,(ha ezek nem mért értékek), majd ezen a becslésen alapulva a vezérlő meghatározza a módosított bemenő paraméterek értékeit.



21. ábra: Kikövetkeztetett visszacsatolás konfigurációja [22]

3. Előcsatolós szabályzás: A vezérlő méri a zavaró tényezőket és felhasználja ezeket a módosított bemenő paraméterek számításához.



22. ábra: Előrcsatolós szabályzás konfigurációja [22]

4.4. Az anaerob folyamat monitoringja

Biogáz-hozam és összetétel

Inhibitorok a biogáztermelés csökkenését eredményezik, míg a túltöltés először növeli a gázmennyiséget, majd a biogáz hozam csökken a VFA akkumulációja következtében.

A CH₄ és CO₂ aránya közel állandó az anaerob folyamat során. Ezek a komponensek gázkromatográfval vagy infravörös készülékekkel határozhatók meg.

A bikarbonát általában a fő puffer, ami a CO₂ termelődés miatti alkalitást meghatározza. A hidrogén-karbonát mennyiségét a folyadék fázisban meghatározhatjuk a CO₂ szabályozott sztrippelésével, miközben mérjük a kihajtott CO₂ mennyiséget.

A biogáz hidrogén tartalmának figyelése szintén fontos. A hidrogén tartalom csökkenhet az alultáplálás hatására és nőhet a túltöltés következtében, valamint ha elér egy inhibíciós szintet, akkor a középtermékek akkumulációját okozhatja. Néhány szerző megfogalmazta, hogy a hidrogén koncentráció már a korai stádiumban jelzi a reaktor kiegyensúlyozatlanságát, de a hidrogén koncentráció nem feltétlenül tükrözi az inhibíció mértékét és az etetést [22]. Mások szerint az oldott oxigén jobban összefügg a szerves töltési fokkal. A gáz fázis hidrogén koncentrációja mérhető például higany-higany oxigén detektor cellával, vagy palládium fém oxid félvezetővel (Pd-MOS), míg az oldott hidrogén mennyiség meghatározható például amperometriás módszerrel vagy tömegspektroszkópiával, valamint a reaktorban lévő spirális szilikon csővel és végezetül teflon membránnal a szilikon membránok vagy csövek helyett, mivel a teflon membrán kevésbé permeábilis H₂S-re.

A kénhidrogén elektronikus szenzorokkal vagy gázmérő műszerekkel való monitoringja szintén szükséges, mivel a kénhidrogén könnyen átalakulhat kénsavvá és korróziót okozhat.

Középtermékek

A különböző középtermékek az anaerob folyamat során keletkeznek például szénhidrátokból, zsírokból, fehérjékből és tovább bomlanak más termékekké vagy metánná, illetve szén-dioxiddá. Így a középtermékek megfigyelése információt nyújt a mikrobák aktivitásáról, továbbá az illó-zsírsvak jelzik a folyamat állapotát. A nem-oldható szénhidrátok és a nagyon elágazó polimerek meghatározhatók HPLC-vel (high performance

liquid chromatography) vagy GCMS-el (gas chromatography- mass spectrometry), míg az oldható szénhidrogének, mint glükóz és xilóz, meghatározására a HPLC szintén alkalmas lehet, ha a minta szuszpenzált anyag tartalma alacsony és az szűréssel leválasztható. Az illó zsírsavak koncentrációja mérhető vagy GC (gas chromatography) vagy HPLC módszerrel vagy titrálással.

Szervetlen komponensek

Az ammónia mérése nagyon fontos állati hulladékok, vagy fehérjében gazdag hulladékok estében, mivel a szabad-ammónia nagy mennyiségben inhibitor lehet a metanogén folyamat számára. Az összes oldott ammónia mennyiség, szabad-ammónia formájában, függ a hőmérséklettől, pH-tól. A szabad-ammónia koncentráció nő a hőmérséklet és a pH növekedésével, viszont aktív mátrixok, mint pl. aktív szén, hozzáadásával csökkenthető az ammónia gátló hatása. A mérő berendezések elektródos, kolorimetriás/ fotometriás módszereken alapulnak alacsony szuszpenzált szilárd tartalmú szennyvizek esetében, azonban ezen eljárások használata például állati hulladékoknál nehézkes.

A pH, melyet elektródokkal könnyen mérhetünk, a kémiai egyensúlyt jelzi. A biomassza aktivitása szintén függ a reaktorban lévő pH értékétől, viszont a pH mérése önmagában nem elegendő a specifikus összetevők és aktivitások meghatározásához, ezért csak, mint kiegészítő mérés alkalmazható, amely leírja a rothasztó állapotát. Szóval a pH nem szükségképpen tükrözi a metabolikus aktivitást a pufferek (mint pl. bikarbonát, ammónia, illó zsírsavak) miatt. A folyadék fázis összes alkalitás mérésével (TA) – a minta pH 3,7-re történő titrálásával – a puffer kapacitás becsülhető. Az össz. lúgosság kifejezi a folyadéknak az elsavasodással szembeni pH csökkenés nélküli ellenálló képességét. Az egyetlen probléma, hogy az össz. lúgosság magába foglalja az illó-zsírsavakat, így a VFA koncentrációjának növekedése az össz. alkalitás értékében is növekedést okoz. Ennélfogva a bikarbonát alkalitás (BA) mérése megfelelőbb. Ez meghatározható a minta 5,75 pH értékre való titrálásával. Hawkes és társai kidolgoztak egy módszert a bikarbonát alkalitás on-line megfigyelésére. A CO₂-vel telített kifolyó anyagáram mellékágát alkalmazták, és a pH-t savakkal 4 alá csökkentették. Azt tapasztalták, hogy az elpárolgó szén-dioxid arányos a BA-val [22].

Szerves anyag tartalom

A folyamat hatékonysága kiszámítható, ha ismert a szerves anyag tartalom az anaerob lebontás előtt és után. Ennek egyik módja az illó szilárd tartalom (VS) meghatározása. Ebben az esetben először az összes szilárd tartalmat mérjük, mint szárazanyag tartalmat legalább 1 órás 103-105°C-on történő szárítás után. Az illó szilárd ezután meghatározható a száraz anyag 1 órás 550°C-on való izzítása utáni veszteséggént. Amennyiben a szuszpenzált anyag leválasztható a mintából 1,2µm-es szűrővel, az összes szuszpenzált szilárd (TSS) tartalom vagy illó szuszpenzált szilárd mennyiség (VSS) szintén meghatározható. Általában az azonos típusú hulladékok közel azonos TS/VS aránnyal rendelkeznek. Tehát, ha a TS ismert a VS már becsülhető.

Az összes szerves szén (TOC) mérésére sokkal alkalmasabb az alacsony koncentrációjú oldott szerves anyag meghatározására. A TOC meghatározható az összes víz elpárologtatásával, majd az összes karbon CO₂-dá való kémiai oxidációjával. A CO₂ infravörös analizátorokkal mérhető. TOC meghatározása szuszpenzált anyagoknál nem megfelelő. A kémiai oxigén igény (KOI) egy másik módja az összes szerves anyag mennyiségének becslésére, mely meghatározható kémiai oxidációval destruktív hőmérsékleten. A KOI előnye, hogy minden hulladék típus esetén érvényesül a 350LCH₄·(kg KOI)⁻¹ átalakítási tényező. Másrészt viszont a KOI magába foglalja a biológiailag nem bontható szerves anyagot.

A biológiai oxigén igényt (BOI) becsülhetjük a minta 5 napos aerob lebontása során elhasznált oxigén mennyiségének mérésével, ezért nevezik BOI₅-nek. Az aerob lebontás nem feltétlenül tükrözi az anaerob körülmények között biológiailag bontható szerves komponensek összességét.

Metabolikus aktivitás

Az anaerob folyamat monitoringjának a célja általában a metabolikus aktivitás optimalizálása. A hagyományos módszereket, pl. a morfológiai vizsgálatot, a mikroorganizmusok populációjának jellemzéséhez elégtelennek találták. Más kultiváláson alapuló eljárások, mint pl. a legvalószínűbb szám vagy a sejt-képző egység, szelektívek, és ezeket szintén nem tekintették alkalmasnak a populációk egzakt jellemzéséhez, bár széles körben alkalmazták. Molekuláris technológiákat fejlesztettek ki az anaerob

mikroorganizmusok azonosítására és mennyiségi meghatározására. Mind az immunológiai, mind az RNA, DNA vizsgálaton alapuló technológiák alkalmasak az azonosításhoz. Kémiai indikátorok szintén használhatók. Például koenzim F420 és NADH könnyen azonosítható fluoreszcens monitoringgal, míg más komponensek mérhetők közel-infravörös (NIR) spektroszkópiával.

5.5. Módosított paraméterek

A módosított paraméterek azok a folyamat paraméterek, amelyeket közvetlenül változtathatunk automatikus, vagy emberi beavatkozás révén és amelyek befolyásolják az egész folyamat kialakulását. Ezek a változók magukba foglalják a külső fizikai tényezőket, mint pl. hőmérséklet, térfogati és töltési arány, valamint a belső fizikai kondíciókat, mint pl. pH, keverés, belső hőmérséklet a jellegzetes komponensek koncentrációja.

HRT, SRT, OLR

A hígítási arány (D) a hidraulikus tartózkodási idő (HRT) reciproka. Az iszap tartózkodási ideje (SRT) növelhető a kifolyó anyag iszapjának visszaforgatásával alacsony terhelésű reaktoroknál, míg a nagy terhelésű reaktoroknál a HRT növelhető a kiáramló anyag visszavezetésével alacsonyabb szerves töltési arányt (OLR) eredményezve. Általában a HRT-nek valamivel magasabbnak kell lennie, mint a meghatározott érték, annak érdekében, hogy biztosítsunk egy stabilabb folyamatot, viszont az OLR-t figyelembe kell venni, mivel a hulladék szerves tartalma közel állandó. A HRT, SRT és OLR értékeit gyakran lehatárolhatjuk egy $\pm 10\%$ -os szórási tartománnyal, ha folyamatos üzemet tartunk fent.

pH, alkalitás

A pH szabályozható egyszerű sav vagy lúg hozzáadásával. A pH tekintetében lehetséges a beadni kívánt anyag pH-jának vagy pedig a reaktor pH-jának a szabályozása, ez utóbbi azonban sokkal bonyolultabb a reaktor dinamikai viszonyai következtében, amikor az ion egyensúly változik. Így az alkalitás szabályozása sokkal megfelelőbb, mint a direkt pH szabályozás. Az aktuális bikarbonát alkalitás függ a hulladék összetételétől és a kívánt pH értéktől, viszont normális esetben el kell érnie az $1000 \text{mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ értéket, azonban ez az érték általában 2000 és 3000 $\text{mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ között előnyösebb, mivel magasabb lúgosság sokkal stabilabb pH-t biztosít. A BA szabályozása megvalósítható bikarbonát sók adagolásával, de a termelt CO_2 hozzávetése a kiinduló anyaghoz szintén lehetséges.

Hulladékkezelés és co-fermentálás

A hulladékkezelés szintén lehet manipulált paraméter. A hulladékok kombinálásával optimalizálható a C/N arány, az ORL és a szárazanyag tartalom a reaktorban. Co-fermentálással szabályozható az ammónia és más komponensek inhibíciója, ezen kívül a co-fermentálás lehetővé teszi az energia-gazdag hulladékok együttes kezelését az alacsony potenciálú hulladékokkal. A hulladékkezelés célja a magasabb metán hozam elérése.

5. REFERENCIA

- [1] U. Marchaim, *Biogas process for sustainable development*, FAO Corporate Document Repository, 1992
- [2] Dr. Bokányi L.: *Biológiailag lebontható hulladékok kezelése*, Kézirat, Miskolci Egyetem Eljárástechnikai Tanszék, 2004
- [3] S. Verma, *Anaerobic Digestion of Biodegradable Organics in Municipal Solid Wastes*, Columbia University, 2002
- [4] A. Wellinger, *Process Design of Agricultural Digesters*, Nova Energie GmbH, 1999
- [5] T. Fischer, A. Krieg, *Planning and Construction of Biogas Plants for Solid Waste Digestion in Agriculture*, Krieg & Fischer Ingenieure GmbH
- [6] F. Monnet, *An Introduction to Anaerobic Digestion of Organic Wastes*, Final Report, 2003
- [7] Anaerobic Lagoons, Wastewater Technology Fact Sheet, Municipal Technology Branch, 2002
- [8] D. A. Burke P.E, *Dairy Wastes Anaerobic Digestion Handbook*, Options for Recovering Beneficial Products from Dairy Manure, Environmental Energy Company, 2001
- [9] <http://www.sattler-europe.com/sattler-web/en/>
- [10] *Biogas upgrading and utilization*, IEA Bioenergy, Energy from biological conversion of organic waste
- [11] S. S. Kapdi, V. K. Vijay, S. K. Rajendra Prasad, *Biogas Scrubbing, Compression and Storage: Perspective and Prospectus in Indian Context*, Centre for Rural Development and Technology, Indian Institute of Technology, 2004
- [12] http://www.biner.hu/fileadmin/templates/image/hidrogen/Mi_az_uezemanyagcella.pdf
- [13] P.C. Pullammanappallil, D. P. Chynoweth, G. Lyberatos, S. A. Svoronos, *Stable Performance of Anaerobic Digestion in the Presence of a High Concentration of Propionic Acid*, Bioresource Technology, Vol. 78, pp 165-169, 2001
- [14] B. K. Ahring, I. Angelidaki, *Volatile Fatty Acid as Indicators of Process Imbalance in Anaerobic Digestors*, Appl. Microbiol Biotechnol, Vol. 43, pp 559-565, 1995
- [15] K. Boe, *Online Monitoring and Control of the Biogas Process*, PhD Thesis, Technical University of Denmark, 2006
- [16] S.J.B. Duff, K.J. Kennedy, *Effect of Hydraulic and Organic Overloading on Thermophilic Downflow Stationary Fixed Film (DSFF) Reactor*

- [17] J. K. Kim, B. R. Oh, Y. N. Chun, S. W. Kim, *Effect of Temperature and Hydraulic Retention Time on Anaerobic Digestion of Food Waste*, Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 102, No. 4, pp 328-332, 2006
- [18] B. K. Ahring, *Methanogenesis in Thermophilic Biogas Reactors*, Antonie von Leeuwenhoek 67, pp 91-102, 1995
- [19] I. Angelidaki, B.K. Ahring, *Anaerobic Thermophilic Digestion of Manure at Different Ammonia Loads: Effect of Temperature*, Water Resourche, Vol 28, No 3, pp 727-731, 1994
- [20] I. Angelidaki, B. K. Ahring, *Thermophilic Anaerobic Digestion of Livestock Waste: the Effect of Ammonia*, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol 38, pp 560-564, 1993
- [21] K. H. Hansen, I. Angelidaki, B. K. Ahring, *Anaerobic Digestion of Swine Manure: Inhibition by Ammonia*, Water Resourche, Vol 32, No 1, pp 5-12, 1998
- [22] Peter F. Pind, I. Angelidaki, B. K. Ahring, K. Stamatelatos, G. Lyberatos, *Monitoring and Control of Anaerobic Reactors*, Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, Vol. 82, 2003