

ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΓΙΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΓΡΟ-ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΝΕΡΟΥ

Σ.Ι. Πάτσιος*, Κ.Ν. Κοντογιαννόπουλος, Μ. Ατζιάρας, Σ.Τ. Μητρούλη, Α.Ι. Καράμπελας

Εργαστήριο Φυσικών Πόρων & Εναλλακτικών Μορφών Ενέργειας, Ινστιτούτο Χημικών
Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θέρμη, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

(* patsios@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην Ευρώπη, παράγονται ετησίως περισσότεροι από 700 εκ. τόνοι Αγρο-Βιομηχανικών Παραπροϊόντων και Αποβλήτων (ΑΒΠΑ). Υγρά ρεύματα ΑΒΠΑ παράγονται κυρίως κατά το στάδιο της επεξεργασίας και μεταποίησης των αγροτικών προϊόντων, με χαρακτηριστικά παραδείγματα ελαιοτριβεία, οινοποιεία, μονάδες παραγωγής χυμού και κομπόστας (π.χ. ροδάκινου, πορτοκαλιού κ.α.), μονάδες επεξεργασίας λαχανικών (π.χ. ντομάτας) κτλ. Τα υγρά ΑΒΠΑ χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο και βιοδιασπασιμότητα, εποχικότητα, ενώ είναι συνήθως η ύπαρξη βιοδραστικών ενώσεων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Οι συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας των ΑΒΠΑ (κυρίως αερόβια βιολογική επεξεργασία) εστιάζονται στην επεξεργασία τους για να καταστούν κατάλληλα (σύμφωνα με τα νομοθετικά όρια) για διάθεση σε κάποιον φυσικό αποδέκτη, ενώ συνήθως αντιμετωπίζουν προβλήματα λόγω υψηλού ή μεταβαλλόμενου φορτίου, ύπαρξης παρεμποδιστικών ουσιών, υψηλής ενεργειακή κατανάλωση κ.α. Καινοτόμες τεχνολογίες μεμβρανών μπορούν να συνδυαστούν για τη διαχείριση υγρών ΑΒΠΑ με στόχο την αξιοποίησή τους (π.χ. μέσω της ανάκτησης βιοδραστικών ουσιών, όπως πολυφαινολών), και παράλληλα την παραγωγή υψηλής ποιότητας εκροής για επαναχρησιμοποίηση σε άρδευση ή άλλες δευτερεύουσες χρήσεις.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάπτυξη και πιλοτική επίδειξη καινοτόμων τεχνολογιών μεμβρανών για την αξιοποίηση υγρών ΑΒΠΑ με έμφαση σε απόβλητα οινοποίησης και επεξεργασίας φρούτων. Υγρά απόβλητα οινοποιείας, προερχόμενα κυρίως από την πλύση δεξαμενών ερυθρής οινοποίησης, χρησιμοποιήθηκαν για ανάκτηση αντιοξειδωτικών ενώσεων (πολυφαινόλες) μέσω διήθησης σε εμπορικά διαθέσιμες μεμβράνες υπερδιήθησης (UF) και νανοδιήθησης (NF). Οι επιδόσεις των μεμβρανών αναφορικά με το ποσοστό συγκράτησης πολυφαινολών και την τάση έμφραξης τους (fouling) αξιολογήθηκαν τόσο σε εργαστηριακά πειράματα όσο και σε δοκιμές πιλοτικής κλίμακας. Μεμβράνες NF με τυπικό μέγεθος πόρων 1000 Da, επέδειξαν υψηλή απόδοση διαχωρισμού των πολυφαινολών (> 70%) και ικανοποιητική ανηγμένη ροή διηθήματος (flux), αποδίδοντας συμπύκνωμα μέτριας αντιοξειδωτικής ικανότητας με μετρηθείσα ενεργή συγκέντρωση υποδιπλασιασμού, $EC_{50} = 1.4 \text{ ml sample/mg DPPH}$). Όσον αφορά τα υγρά ΑΒΠΑ επεξεργασίας φρούτων, αναπτύχθηκε εργαστηριακά και επιδείχθηκε σε πιλοτική κλίμακα (για χρονική διάρκεια τριών περίπου μηνών) μια μέθοδος δύο σταδίων, αποτελούμενη από έναν αναερόβιο βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου (anSBR), ακολουθούμενο από έναν αερόβιο βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (aMBR). Η συνολική απόδοση απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου ήταν υψηλότερη από 98.0% σε όλα τα μετρηθέντα δείγματα, ενώ η υψηλής ποιότητας εκροή ($COD < 40 \text{ mg/L}$) ήταν κατάλληλη για άρδευση. Παράλληλα, παρήχθη βιοαέριο ($0.152 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{gCOD}$) το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά. Συμπερασματικά, οι επιδειχθείσες τεχνολογίες σε πιλοτική κλίμακα (δηλ. ειδικές μεμβράνες διαχωρισμού και το υβριδικό σύστημα anSBR/aMBR) εμφάνισαν συνολικά ικανοποιητική λειτουργία με υψηλές αποδόσεις ανάκτησης βιοδραστικών ενώσεων και απομάκρυνσης οργανικού φορτίου αντίστοιχα. Οι καινοτόμες αυτές εφαρμογές διεργασιών μεμβρανών αποτελούν αξιόλογα παραδείγματα βιώσιμης ανάπτυξης με ταυτόχρονη αξιοποίηση ΑΒΠΑ, ανακύκλωση νερού και προστασία του περιβάλλοντος.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην Ευρώπη, παράγονται ετησίως περισσότεροι από 700 εκ. τόνοι Αγρο-Βιομηχανικών Παραπροϊόντων και Αποβλήτων (ΑΒΠΑ)^[1]. Υγρά ΑΒΠΑ παράγονται κυρίως κατά το στάδιο της επεξεργασίας και μεταποίησης των αγροτικών προϊόντων, με χαρακτηριστικά παραδείγματα ελαιοτριβεία, οινοποιεία, μονάδες παραγωγής χυμού και κομπόστας (π.χ. ροδάκινου, πορτοκαλιού κ.α.), μονάδες επεξεργασίας λαχανικών (π.χ. ντομάτας) κτλ. Έχει υπολογιστεί ότι ετησίως παράγονται περισσότερα από 77,5 εκ. m³ υγρών ΑΒΠΑ σε ολόκληρη την Ευρωπαϊκή Ένωση, ενώ μόνο κατά την επεξεργασία της βιομηχανικής τομάτας στην Ελλάδα παράγονται περίπου 104.000 m³ υγρών ΑΒΠΑ κατά μέσο όρο κάθε χρόνο^[2].

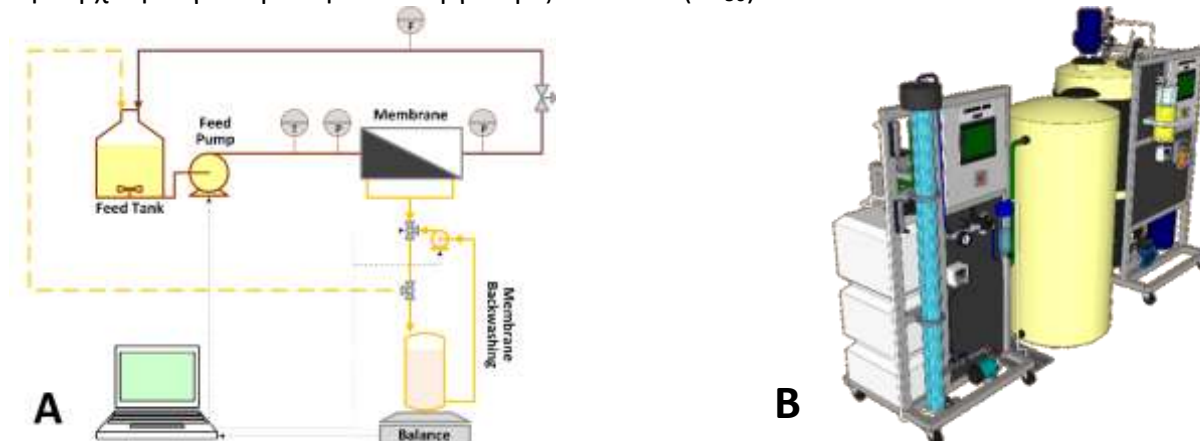
Τα υγρά ΑΒΠΑ χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο, σχετικά υψηλή βιοδιασπασιμότητα και εποχικότητα, ενώ είναι συνήθως η ύπαρξη βιοδραστικών ενώσεων, οι οποίες εφόσον ανακτηθούν μπορούν να αποτελέσουν προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας^[3,4]. Οι συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας των ΑΒΠΑ (κυρίως αερόβια βιολογική επεξεργασία) εστιάζονται στην επεξεργασία τους για να καταστούν κατάλληλα (σύμφωνα με τα νομοθετικά όρια) για διάθεση σε κάποιον φυσικό αποδέκτη, ενώ συνήθως αντιμετωπίζουν προβλήματα λόγω υψηλού ή μεταβαλλόμενου φορτίου, ύπαρξης παρεμποδιστικών ουσιών, υψηλής ενεργειακής κατανάλωσης κ.α. Καινοτόμες τεχνολογίες διαχωρισμού με μεμβράνες μπορούν να συνδυαστούν για τη διαχείριση υγρών ΑΒΠΑ με στόχο την αξιοποίησή τους μέσω της ανάκτησης βιοδραστικών ουσιών (π.χ. πολυφαινολών) και παράλληλα την παραγωγή υψηλής ποιότητας εκροής για επαναχρησιμοποίηση σε άρδευση ή άλλες χρήσεις.

Στην παρούσα εργασία, η οποία αποτελεί μέρος του Ευρωπαϊκού έργου H2020 "AGROCYCLE - Sustainable techno-economic solutions for the agricultural value chain", παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάπτυξη και πιλοτική επίδειξη καινοτόμων τεχνολογιών μεμβρανών για την αξιοποίηση υγρών ΑΒΠΑ με έμφαση σε απόβλητα οινοποίησης και επεξεργασίας φρούτων. Υγρά απόβλητα οινοποιείας, τα οποία προέρχονται από την πλύση δεξαμενών ερυθρής οινοποίησης, χρησιμοποιήθηκαν για ανάκτηση αντιοξειδωτικών ενώσεων (πολυφαινόλες) μέσω διήθησης σε εμπορικά διαθέσιμες μεμβράνες υπερδιήθησης (UF) και νανοδιήθησης (NF). Οι επιδόσεις των μεμβρανών αναφορικά με το ποσοστό συγκράτησης οργανικών, πολυφαινολών και σακχάρων, καθώς και με την τάση έμφραξης τους (fouling) αξιολογήθηκαν τόσο σε εργαστηριακά πειράματα όσο και σε δοκιμές πιλοτικής κλίμακας. Όσον αφορά τα υγρά ΑΒΠΑ επεξεργασίας φρούτων, επιδείχθηκε σε μια πιλοτική μονάδα βιομηχανικής κλίμακας, για χρονική διάρκεια τριών περίπου μηνών, η βιολογική τους επεξεργασία μέσω μιας μεθόδου δύο σταδίων, αποτελούμενη από έναν αναερόβιο βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου (anSBR), για την ανάκτηση βιοαερίου, ακολουθούμενο από έναν αερόβιο βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (aMBR), για την παραγωγή υψηλής ποιότητας εκροής κατάλληλη για επαναχρησιμοποίηση για άρδευση.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα εργαστηριακά πειράματα διαχωρισμού και ανάκτησης πολυφαινολικών ενώσεων έγιναν σε κελιά κατά μέτωπο διήθησης (Osmonics Inc., Minnetonka, MN), συνολικού όγκου 300mL, στα οποία τοποθετούνται κυκλικά δοκίμια επίπεδων μεμβρανών ενεργού εμβαδού 12,6cm². Όλα τα πειράματα έγιναν σε συνθήκες σταθερής ανάδευσης (250rpm) και θερμοκρασίας (25 °C) σύμφωνα με υπάρχον εργαστηριακό πρωτόκολλο^[5]. Τα υγρά ΑΒΠΑ προέρχονται από τα νερά πλύσης ανοξειδωτών δεξαμενών ερυθρής οινοποίησης. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν είναι εμπορικά διαθέσιμες, συγκεκριμένα: η μεμβράνη υπερδιήθησης (UF) GR61PP της εταιρίας Alfa Laval, και η μεμβράνη νανοδιήθησης (NF) NF270 της εταιρίας Dow Filmtec. Τα πειράματα εφαπτομενικής διήθησης έγιναν σε πιλοτική μονάδα εργαστηριακής κλίμακας (Σχήμα 1Α), η οποία έχει σχεδιαστεί και κατασκευαστεί στο Εργαστήριο ΕΦΕΜ και η οποία μπορεί να δεχτεί διάφορα στοιχεία εμπορικών μεμβρανών^[6]. Η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε είναι η NF HFW1000 της εταιρίας Pentair. Αρχικά, η μεμβράνη καθαρίστηκε από τα συντηρητικά της με διήθηση

απεσταγμένου νερού (DW) ενώ μετρήθηκε και η αρχική της διαπερατότητα. Ακολούθησε λειτουργία 2 ωρών με DW για τη συμπίεση των μεμβρανών σε πίεση 20% υψηλότερη από την πίεση των πειραμάτων, ενώ η εφαπτομενική ταχύτητα ρυθμίστηκε ίση με 0,34m/s. Δείγματα από την τροφοδοσία, το διήθημα και το συμπύκνωμα χαρακτηρίστηκαν ως προς τις τιμές pH και αγωγιμότητας, καθώς και τη συγκέντρωση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)^[7], Ολικών Πολυφαινολικών Ενώσεων (TPh)^[8] και Ολικών Σακχάρων (TPS)^[9]. Η μέτρηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των δειγμάτων μετρήθηκε με την μέθοδο Brand-Williams et al. (1995)^[10] και εκφράστηκε ως η ποσότητα δείγματος (ml) ανά mg DPPH[·] που απαιτείται για να μειώσει στο μισό την αρχική συγκέντρωση των ενεργών ριζών DPPH[·] (EC₅₀).



Σχήμα 1. Α) Σχηματική παράσταση πιλοτικού συστήματος εφαπτομενικής διήθησης NF, και Β) Τρισδιάστατη (3D) αναπαράσταση πιλοτικού συστήματος αναερόβιου SBR εν σειρά με αερόβιο MBR.

Οι πιλοτικές δοκιμές επεξεργασίας υγρών ΑΒΠΑ από την επεξεργασία φρούτων πραγματοποιήθηκαν σε ένα πιλοτικό σύστημα βιομηχανικής κλίμακας anSBR/aMBR το οποίο σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στο Εργαστήριο ΕΦΕΜ (Σχήμα 1B). Τα κύρια μέρη του πιλοτικού συστήματος είναι: α) ο anSBR αντιδραστήρας ενεργού όγκου 400L με κατάλληλο σύστημα ανάδευσης (200rpm) και ρύθμισης θερμοκρασίας (35 °C), β) ένα δοχείο εξισορρόπησης 0,5m³ μεταξύ του anSBR και του aMBR, και γ) ο aMBR αντιδραστήρας ενεργού όγκου 200L, ο οποίος περιλαμβάνει μια εμβαπτισμένη μεμβράνη UF (Koch PURON) συνολικής επιφάνειας 2.86 m². Το πιλοτικό σύστημα, το οποίο είναι πλήρως αυτοματοποιημένο και επιτρέπει τον έλεγχο και λειτουργία όλων των λειτουργιών από απόσταση μέσω δικτύου 3G, τοποθετήθηκε και λειτούργησε με πραγματικό υγρό ΑΒΠΑ σε βιομηχανία παραγωγής χυμών και κομπόστας φρούτων κατά την παραγωγική περίοδο 2018 για τρεις μήνες (Ιούλιος - Σεπτέμβριος). Ο εμβολιασμός του anSBR έγινε με αναερόβια ενεργό ιλύ από μονάδα αναερόβιας χώνευσης κοπριάς βοοειδών. Η αρχική συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών (TSS) της ενεργού ιλύος ήταν 42,1 g/L, και αραιώθηκε σε αναλογία 1:4 με νερό ώστε η αρχική συγκέντρωση TSS στον anSBR να είναι περίπου 10 g/L. Ο εγκλιματισμός του anSBR διήρκησε περίπου δύο εβδομάδες τροφοδοτώντας συνεχώς αυξανόμενη ποσότητα υγρών ΑΒΠΑ της βιομηχανίας φρούτων. Ο εμβολιασμός του aMBR έγινε με αερόβια ενεργό ιλύ από τη μονάδα επεξεργασίας υγρών ΑΒΠΑ της βιομηχανίας, και επομένως δεν απαιτήθηκε περίοδος εγκλιματισμού. Η αρχική συγκέντρωση TSS στον aMBR ήταν περίπου 7,3g/L. Δείγματα από την τροφοδοσία (πραγματικό υγρό ΑΒΠΑ μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία), την έξοδο του anSBR, και το διήθημα του aMBR συλλεγόταν ανά 3 περίπου ημέρες και χαρακτηρίστηκαν ως προς τις τιμές pH, και αγωγιμότητας, συγκέντρωσης TOC, TSS, Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD), Βιολογικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD₅), Ολικού Αζώτου (TN), Ολικού Φωσφόρου (TP), και θολότητας^[7]. Παράλληλα, δείγματα βιοαερίου, του οποίου ο ογκομετρικός ρυθμός παραγωγής καταγραφόταν καθημερινά, αναλύθηκαν σε εργαστηριακό σύστημα Αέριας Χρωματογραφίας (GC/TCD) για τον προσδιορισμό της σύστασής του ως προς CH₄, CO₂, O₂, N₂, CO, και H₂.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα πειράματα κατά μέτωπο διήθησης υγρού ΑΒΠΑ οινοποίησης έγιναν υπό σταθερή διαμεμβρανική πίεση 4 και 10bar για τη μεμβράνες GR61PP και NF270, αντίστοιχα. Τα πειράματα πιλοτικής κλίμακας έγιναν επίσης υπό σταθερή διαμεμβρανική πίεση 1,5bar. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Όσον αφορά τα πειράματα κατά μέτωπο διήθησης και οι δύο μεμβράνες (GR61PP και NF270) παρουσιάζουν υψηλή απόδοση συγκράτησης ΤΡΗ φτάνοντας σε ποσοστό συγκράτησης 71,3% και 90,6%, αντίστοιχα. Αντίθετα, στην πιλοτική δοκιμή εφαιπτομενικής διήθησης η μεμβράνη HFW1000 παρουσίασε χαμηλότερο ποσοστό συγκράτησης ΤΡΗ (σχεδόν 70,9%) σε σχέση με την NF270, και παρόμοιο με την UF GR61PP. Όμως, όσον αφορά την αντιοξειδωτική ικανότητα των συμπυκνωμάτων, και οι τρεις μεμβράνες παρουσίασαν παρόμοιες τιμές EC_{50} ίσες με 1,41, 1,40 και 1,40 ml sample/mg DPPH', για τις GR61PP, NF270 και HFW1000, αντίστοιχα. Τα δεδομένα αυτά δείχνουν ότι δεν υπάρχει γραμμική συσχέτιση ανάμεσα στη συγκέντρωση ΤΡΗ και την αντι-οξειδωτική ικανότητα ενός δείγματος.

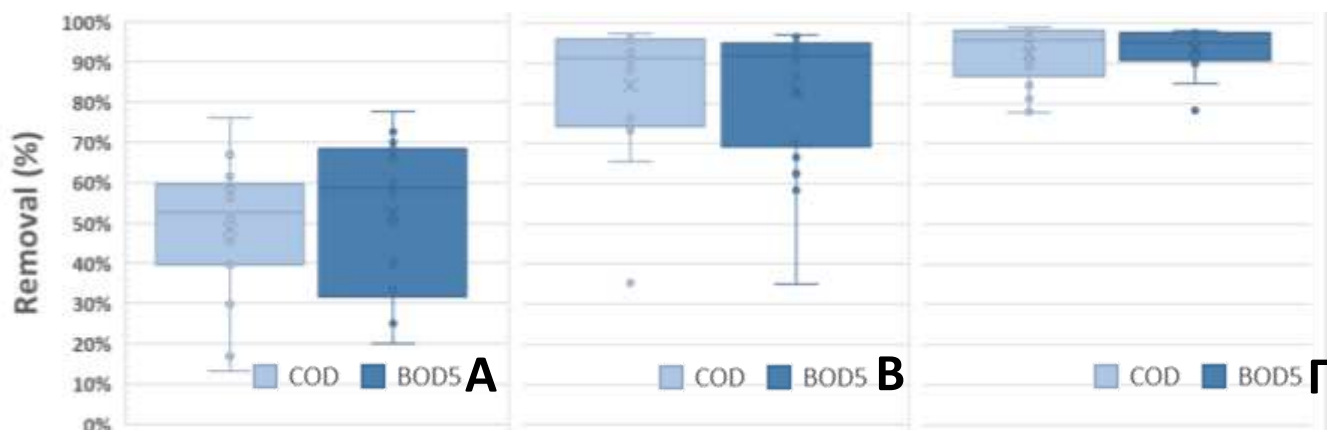
Το φαινόμενο της έμφραξης/ρύπανσης των μεμβρανών (fouling) ήταν αρκετά έντονο για την μεμβράνη GR61PP, η οποία στα 40 L/m² ανηγμένου διηθήματος εμφάνισε 72% πτώση της ανηγμένης ροής διηθήματος, ενώ οι μεμβράνες NF270, και HFW1000, για την ίδια ανηγμένη ροή διηθήματος, παρουσίασαν 25% και 37% πτώση, αντίστοιχα. Είναι φανερό ότι μεμβράνες με μέγεθος πόρων της τάξης της νανοδιήθησης, έχουν καλύτερη συμπεριφορά ως προς την έμφραξη κατά τη διήθηση υγρών ΑΒΠΑ οινοποίησης^[6], επειδή ο κυρίαρχος μηχανισμός ρύπανσης φαίνεται ότι είναι η δημιουργία μιας σχετικά "χαλαρής" στοιβάδας (cake) στην επιφάνεια της μεμβράνης, σε αντίθεση με την μεμβράνη GR61PP, όπου λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους των πόρων (UF) φαίνεται να επικρατεί η έμφραξη των πόρων ή/και η εναπόθεση υλικού στο εσωτερικό τους. Τέλος, μεταξύ των δύο μεμβρανών νανοδιήθησης, η HFW1000 εμφανίζει σαφώς καλύτερα χαρακτηριστικά λειτουργίας καθώς η διήθηση επιτυγχάνεται με διαμεμβρανική πίεση σχεδόν 7 φορές χαμηλότερη από την μεμβράνη NF270, ενώ και ο βαθμός συμπύκνωσης (VCF) που επετεύχθη είναι σαφώς υψηλότερος.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός της τροφοδοσίας, του διηθήματος και του συμπυκνώματος από τα πειράματα διαχωρισμού/ανάκτησης πολυφαινολικών ενώσεων.

Μεμβράνη	VCF	Ελάττωση ανηγμένης ροής @ 40 L/m ²	EC (mS/cm)	TOC (mg/L)	TPh (mg GAE/L)	Σάκχαρα (mg/L)	EC ₅₀ (ml sample/ mg DPPH')
GR61PP	Τροφοδοσία		2,37	2428	142,1	399	6,20
	Διήθημα	1,6	72%	2,18	1386	40,8	n.a.
	Συμπύκνωμα			2,44	2421	181,3	1,41
NF270	Τροφοδοσία		2,37	2428	142,1	399	6,20
	Διήθημα	1,8	25%	0,91	777	13,3	4
	Συμπύκνωμα			3,33	2725	215,9	701
HFW1000	Τροφοδοσία		2,37	2428	142,9	399	6,20
	Διήθημα	5,4	37%	1,95	1837	41,6	23
	Συμπύκνωμα			3,05	3250	378,2	1730

Τα αποτελέσματα από την επιδεικτική λειτουργία του πιλοτικού συστήματος anSBR/aMBR ήταν άκρως ικανοποιητικά καθ' όλη τη διάρκεια των δοκιμών (Σχήμα 2). Ο βαθμός απομάκρυνσης οργανικού φορτίου (COD) ήταν περίπου 40 - 60% στον anSBR, 75 - 95% στον aMBR, και 88 - 98% στο σύστημα συνολικά. Παρόμοιες τιμές απομάκρυνσης καταγράφηκαν και για τη συγκέντρωση BOD₅. Πρέπει να τονιστεί ότι τα αποτελέσματα αναφέρονται στο σύνολο των ημερών λειτουργίας, συμπεριλαμβανομένων και των ημερών εγκλιματισμού του anSBR. Ο βαθμός απομάκρυνσης COD και BOD₅ του anSBR βελτιώνεται μετά την περίοδο του εγκλιματισμού, κατά την οποία η απόδοση καθίζησης της ενεργού ιλύος δεν ήταν ικανοποιητική με αποτέλεσμα να παρατηρείται διαφυγή

(wash-out) ενεργού ιλύος και να μειώνεται η απόδοση απομάκρυνσης COD και BOD₅. Σε κάθε περίπτωση, η ελάττωση του οργανικού φορτίου των υγρών ΑΒΠΑ κατά 50% περίπου στο αναερόβιο στάδιο είναι αρκετά σημαντική καθώς συνεπάγεται σημαντική μείωση των απαιτήσεων αερισμού (άρα και της ενεργειακής δαπάνης) κατά το επόμενο αερόβιο στάδιο.



Σχήμα 2. Διαγράμματα *box-and-whisker* για το ποσοστό απομάκρυνσης COD και BOD₅ Α) στον αναερόβιο SBR, Β) στον αερόβιο MBR, και Γ) συνολικά στο πιλοτικό σύστημα.

Η ικανοποιητική απόδοση λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος anSBR/aMBR φαίνεται και από τα βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της τελικής εκροής του συστήματος (δηλ. του διηθήματος του aMBR), τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Με εξαίρεση την αγωγιμότητα, η οποία είναι σχετικά υψηλή λόγω της χρήσης σόδας για την αποφλοίωση των φρούτων προς κονσερβοποίηση, οι υπόλοιπες φυσικοχημικές παράμετροι είναι εντός των ορίων για διάθεση σε φυσικό αποδέκτη ή για επαναχρησιμοποίηση για αρδευτικούς σκοπούς. Το οργανικό φορτίο είναι πολύ χαμηλό (COD = 20,8 ± 11,8 mg/L) ενώ εξαιρετικά χαμηλή είναι η συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών (TSS = 0,33 ± 0,66 mg/L) και θολότητας (0,8 ± 0,5 NTU).

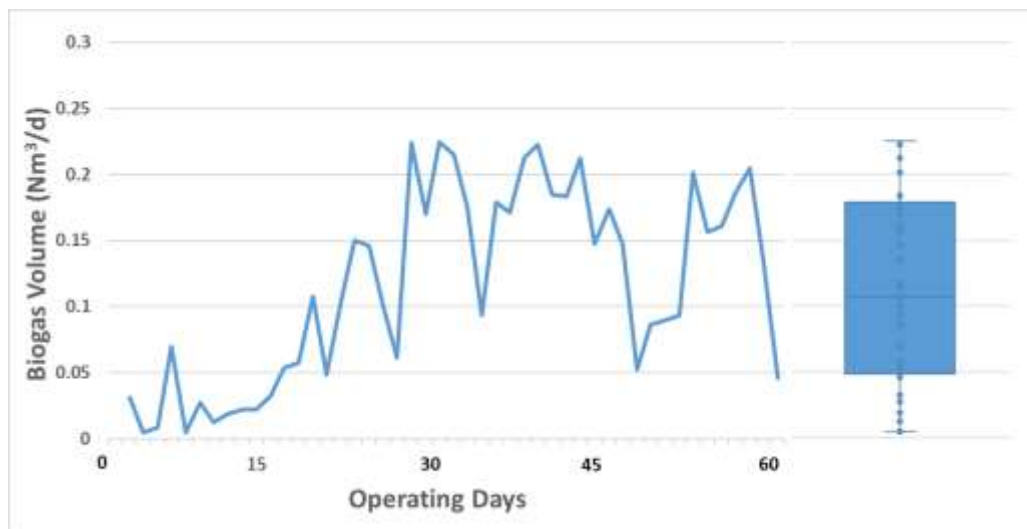
Πίνακας 2. Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις βασικών φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του διηθήματος του συστήματος anSBR/aMBR κατά την επιδεικτική λειτουργία σε εργοστάσιο επεξεργασίας φρούτου.

Παράμετρος	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση
pH	8,49	0,40
Αγωγιμότητα (μS/cm)	1814	557
TSS (mg/L)	0.33	0.66
COD (mg/L)	20,8	11,8
BOD ₅ (mg/L)	13,5	5,7
Total Nitrogen (mg/L)	27,2	16,8
Total Phosphorus (mg/L)	5,8	4,6
Θολότητα (NTU)	0,8	0,5

Σχετικά με την παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου παρατηρήθηκε σημαντική διακύμανση (Σχήμα 3). Κατά τις πρώτες είκοσι ημέρες λειτουργίας η παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου είναι μικρότερη από 0,05 Nm³/d. Μετά τη φάση εγκλιματισμού, η ποσότητα αυξάνεται και παρόλες τις διακυμάνσεις κυμαίνεται περί τα 0,15 Nm³/d, ενώ κάποιες ημέρες ξεπερνάει τα 0,2 Nm³/d. Όσον αφορά τη σύσταση του βιοαερίου, η συγκέντρωση του CH₄ είναι αρκετά υψηλή με μια μέση τιμή 62,8% v/v, ενώ η μέση σύσταση του CO₂ είναι 24,9% v/v και των N₂ και O₂ κάτω από 5% v/v. Η υψηλή συγκέντρωση CH₄, πιθανώς σχετίζεται με την υψηλή συγκέντρωση σακχάρων στα υγρά ΑΒΠΑ, και με βάση την ογκομετρική ροή παραγωγής βιοαερίου, η απόδοση παραγωγής μεθανίου υπολογίστηκε κατά μέσο όρο ίση με 0,152 Nm³ CH₄/g COD που απομακρύνθηκε, δηλ. περίπου 43,4% της θεωρητικής τιμής 0,35 Nm³ CH₄/g COD.

Τέλος, όσον αφορά την απόδοση διήθησης της μεμβράνης UF του aMBR, ήταν εξαιρετική καθ' όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος. Είναι χαρακτηριστικό ότι η διαμεμβρανική

πίεση λειτουργίας δεν ξεπέρασε τα 180mbar στα 8,0 LMH ανηγμένης ροής διηθήματος, και επομένως δεν απαιτήθηκε χημικός καθαρισμός των μεμβρανών, που πραγματοποιείται όταν η διαμεμβρανική πίεση ξεπεράσει περίπου τα 450 - 500 mbar.



Σχήμα 3. Χρονική εξέλιξη του παραγόμενου βιοαερίου στον αναερόβιο SBR και διακύμανση των τιμών σε διάγραμμα box-and-whisker.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι επιδειχθείσες τεχνολογίες σε πιλοτική κλίμακα (δηλ. ειδικές μεμβράνες διαχωρισμού και το υβριδικό σύστημα anSBR/aMBR) εμφάνισαν συνολικά ικανοποιητική λειτουργία με υψηλές αποδόσεις ανάκτησης βιοδραστικών ενώσεων και απομάκρυνσης οργανικού φορτίου αντίστοιχα. Οι καινοτόμες αυτές εφαρμογές διεργασιών μεμβρανών αποτελούν αξιόλογα παραδείγματα βιώσιμης ανάπτυξης με ταυτόχρονη αξιοποίηση ΑΒΠΑ (μέσω ανάκτησης πολυφαινολικών ενώσεων και παραγωγής βιοαερίου), ανακύκλωση νερού και προστασία του περιβάλλοντος.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου "Sustainable techno-economic solutions for the agricultural value chain - AGROCYCLE, grant agreement No 690142", και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση μέσω του προγράμματος έρευνας και καινοτομίας "Horizon2020".



Co-funded by the Horizon 2020 programme of the European Union

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. Pawwelczyk (2005), EU policy and legislation on recycling of organic wastes to agriculture. XIIth International Congress, ISAH vol.1, Warsaw, Poland.
- [2] Σ.Ι. Πάτσιος, Κ.Ν. Κοντογιαννόπουλος, Σ.Τ. Μητρούλη, Κ.Β. Πλάκας, Α.Ι. Καράμπελας (2017), 11^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 25-27 Μαΐου, Θεσσαλονίκη.
- [3] C.M. Galanakis, P. Tsatalas, Z. Charalambous, I.M. Galanakis. Environ. Technol. Innov. 10 (2018) 62-70.
- [4] A. Giacobbo, J. Matos, A. Meneguzzi, A.M. Bernardes. Sep. Purif. Technol. 143 (2015) 12-18.
- [5] S.T. Mitrouli, A.J. Karabelas, N.P. Isaias, Desalination 260 (2010) 91-100.
- [6] Κ.Ν. Κοντογιαννόπουλος, Σ.Ι. Πάτσιος, Σ.Τ. Mitrouli, Α.Ι. Karabelas. J Chem. Technol. Biotechnol. 92 (2017) 2934-2943.
- [7] L.S. Clesceri, A.D. Eaton, A.E. Greenberg, A.P.H.A., A.W.W.A., W.E.F., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, 1998.
- [8] V.L. Singleton, J.A. Rossi. Am. J Enol. Viticult. 16 (1965) 144-158.
- [9] M. DuBois, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers, F. Smith. Anal. Chem. 28 (1956) 350-356.
- [10] W. Brand-Williams, M.E. Cuvelier, C. Berset. LWT - Food Sci. Technol. 28 (1995) 25-30.