

**ΣΥΝΕΧΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΑΠΟ
ΤΑ ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

ΤΙΤΛΟΣ: Παραγωγή αερίων βιοκαυσίμων από τα απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων

Συμβουλευτική Επιτροπή: Γεράσιμος Λυμπεράτος Καθηγητής Σχολής ΧΜ ΕΜΠ

Α. Βλυσίδης, Καθηγητής Σχολής ΧΜ ΕΜΠ

Δ. Κεκος, Καθηγητής Σχολής ΧΜ ΕΜΠ

Ημερομηνία έναρξης: 1/7/2012

ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ζυμωτική παραγωγή βιο - υδρογόνου και η παραγωγή βιοαερίου από τα στερεά απόβλητα μιας μεγάλης ελληνικής βιομηχανίας τροφίμων. Τα απόβλητα αυτά ήταν επτά στερεές βρεφικές τροφές, οι οποίες αποτελούσαν επιστρεφόμενα προϊόντα από την αγορά προς τη συγκεκριμένη βιομηχανία. Οι διεργασίες διεξήχθησαν σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση όπου λειτούργησαν σε μεσόφιλες συνθήκες και τροφοδοτούνταν με υδατικά διαλύματα του μίγματος των στερεών αποβλήτων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αναλυτικές μέθοδοι

Το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (d COD), τα ολικά στερεά (TS), τα πτητικά στερεά (VS), τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) και τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) προσδιορίστηκαν σύμφωνα με το Standard Methods [1]. Η μέτρηση των υδατανθράκων έγινε με τη μέθοδο της τρυπτοφάνης [2]. Για τη μέτρηση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος εξοπλισμένος με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID) . Το υδρογόνο και το μεθάνιο προσδιορίστηκαν σε αέριο χρωματογράφο εξοπλισμένο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD).

Παραγωγή υδρογόνου

Η συνεχής διεργασία παραγωγής υδρογόνου διεξήχθη στους 35°C, σε αντιδραστήρα τύπου CSTR (H₂ – CSTR), ενεργού όγκου 400 mL. Ως εμβόλιο χρησιμοποιήθηκε μικτή αναερόβια μικροβιακή καλλιέργεια η οποία είχε υποστεί θερμική κατεργασία στους 100°C για 15 min [3], έτσι ώστε να επιτευχθεί η καταστολή των μικροοργανισμών που καταναλώνουν υδρογόνο χωρίς να επηρεαστούν τα σπορογόνα είδη που παράγουν υδρογόνο. Ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με το υπόστρωμα για να λειτουργήσει σε υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 24 h. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα του μίγματος των επτά στερεών βρεφικών τροφών έτσι ώστε η αρχική συγκέντρωση των υδατανθράκων να είναι 15 g/L.

Παραγωγή μεθανίου

Η αναερόβια χώνευση για την παραγωγή μεθανίου διεξήχθη στους 35°C, σε αντιδραστήρα τύπου CSTR (CH₄ – CSTR), ενεργού όγκου 3 L. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε για HRT = 20, 15 και 10 d. Ως εμβόλιο χρησιμοποιήθηκε μικτή αναερόβια μικροβιακή καλλιέργεια που προήλθε από τον αναερόβιο χωνευτήρα του βιολογικού καθαρισμού της Πάτρας. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα του μίγματος των επτά στερεών βρεφικών τροφών, σε αρχική συγκέντρωση 11.2 g/L.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

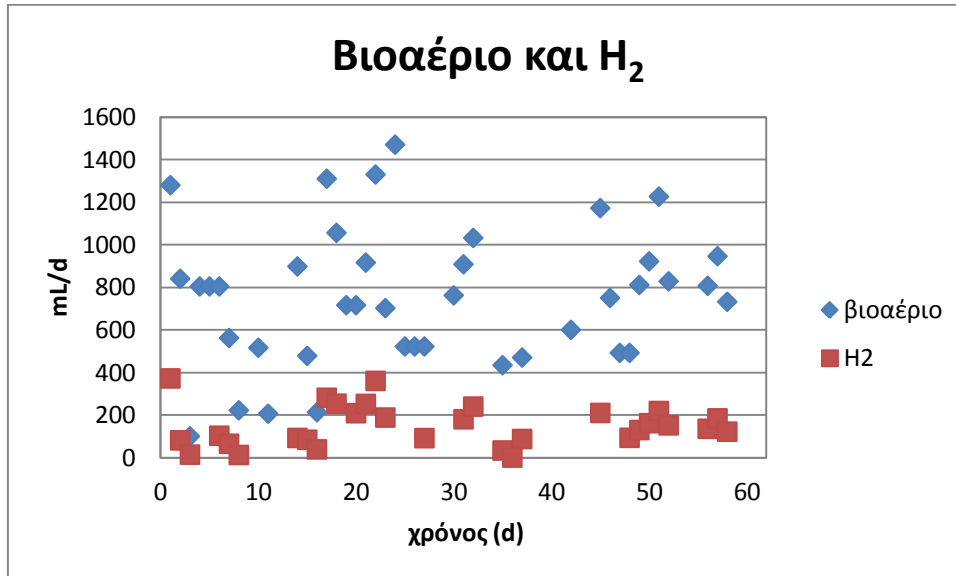
Τα χαρακτηριστικά του μίγματος των επτά στερεών βρεφικών τροφών παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Είναι προφανές ότι το μίγμα των αποβλήτων αυτό, αποτελείται κυρίως από υδατάνθρακες, γεγονός που το καθιστά υποσχόμενο υπόστρωμα για τη ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου.

Πίνακας 1. Τα κύρια χαρακτηριστικά του μίγματος των αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκε στις δυο βιοδιεργασίες.

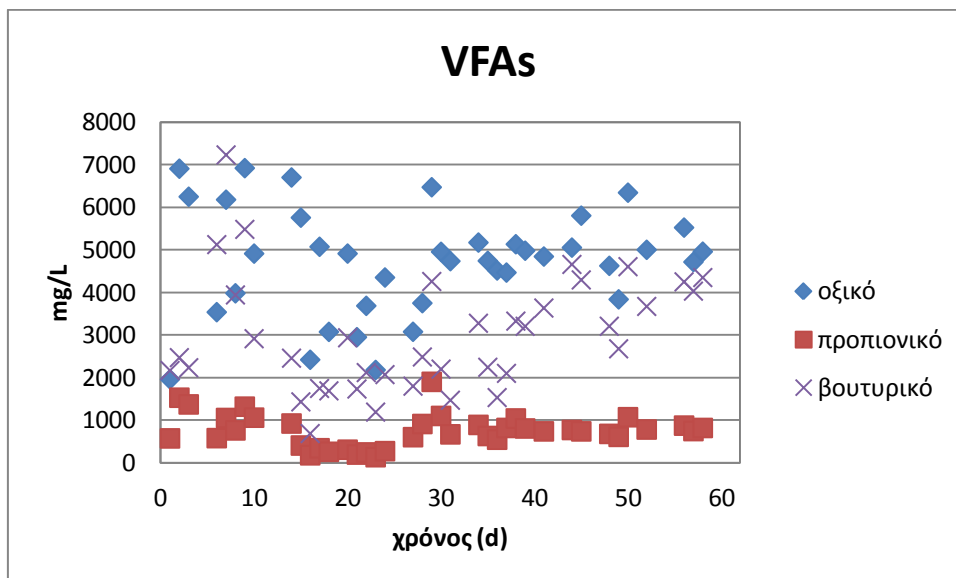
Χαρακτηριστικό	Τιμή
TS, (%)	94.88 ± 0.08
VS, (%)	75.98 ± 0.13
Διαλυτό COD, (g/g)	0.52 ± 0.07
Διαλυτοί υδατάνθρακες, (g/g)	0.42 ± 0.09

Παραγωγή υδρογόνου

Η παραγωγή βιοαερίου και υδρογόνου παρουσιάζονται στο σχήμα 1, ενώ η παραγωγή των κύριων VFAs (οξικό, προπιονικό και βουτυρικό) παρουσιάζονται στο σχήμα 2.



Σχήμα 1. Ρυθμοί παραγωγής βιοαερίου και υδρογόνου συναρτήσει του χρόνου στον H₂ – CSTR.



Σχήμα 2. Παραγωγή VFAs (οξικό, προπιονικό και βουτυρικό) συναρτήσει του χρόνου στον H₂ – CSTR.

Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα παρουσίασαν χαμηλή διακύμανση από την 40^η ημέρα και έπειτα. Τα κύρια χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα στη μόνιμη κατάσταση φαίνονται στον πίνακα 2.

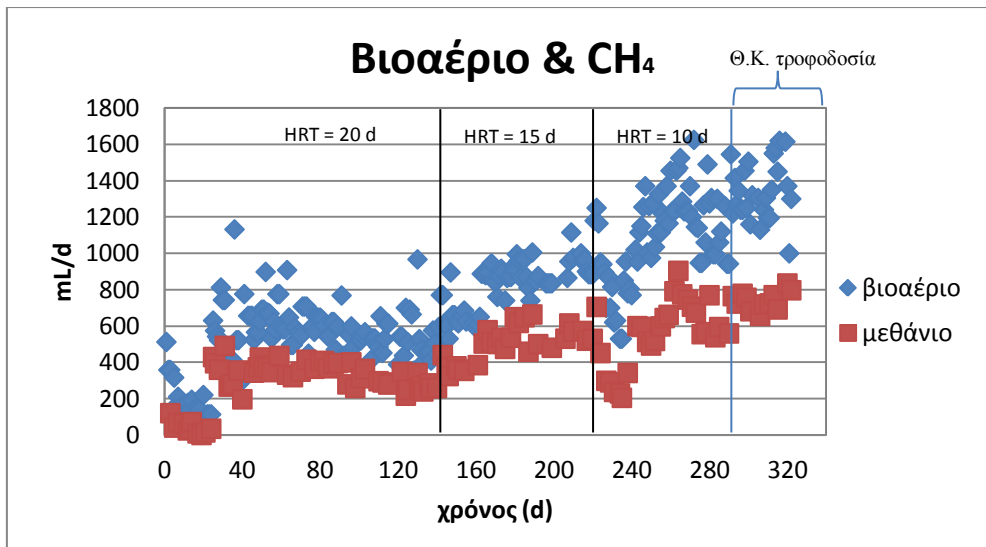
Πίνακας 2. Τα κύρια χαρακτηριστικά του H₂-CSTR στη μόνιμη κατάσταση.

Χαρακτηριστικό	Τιμή
pH	5.5 ± 0.1
TSS, (g/L)	6.1 ± 0.5
VSS, (g/L)	5.7 ± 0.50
Περιεκτικότητα σε H ₂ , (%)	17.4 ± 1.4
Ρυθμός παραγωγής υδρογόνου, (L/L/d)	0.39 ± 0.06

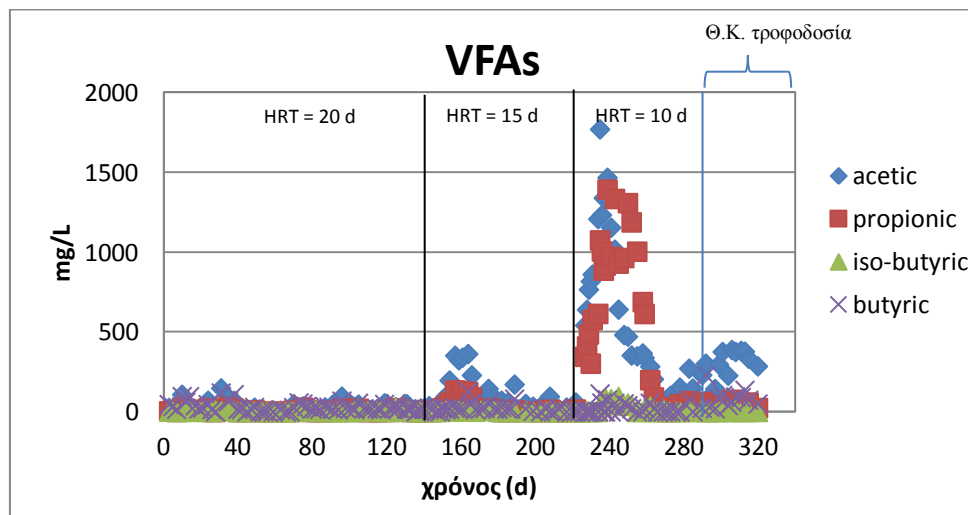
Τα κύρια μεταβολικά προϊόντα που μετρήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα ήταν το οξικό, το προπιονικό και το βουτυρικό οξύ. Στην παρούσα εργασία, η απόδοση σε υδρογόνο ήταν 0.22 ± 0.02 mol H₂/mol γλυκόζης που καταναλώθηκε και κατ' επέκταση 18.36 L H₂/kg αποβλήτου, η οποία είναι αρκετά μικρότερη από τη μέγιστη θεωρητική.

Παραγωγή μεθανίου

Ο μεθανογόνος αντιδραστήρας λειτούργησε σε HRT 20, 15 και 10 d, ενώ η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος στην τροφοδοσία ήταν 11.2 g/L. Κατά τη διάρκεια του HRT=10 d, (από την 289^η ημέρα και έπειτα) η τροφοδοσία ήταν θερμικά κατεργασμένη (Θ.Κ.) έτσι ώστε να επιτευχθεί η διαλυτοποίηση των υδατανθράκων και να διερευνηθεί η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυτών υδατανθράκων στη λειτουργία του αντιδραστήρα. Στο σχήμα 3 παρουσιάζονται η παραγωγή βιοαερίου και μεθανίου ενώ η κατανομή των κύριων VFAs παρουσιάζεται στο σχήμα 4. Τα κύρια χαρακτηριστικά των μόνιμων καταστάσεων του CH₄-CSTR παρουσιάζονται στον πίνακα 3.



Σχήμα 3. Ρυθμοί παραγωγής βιοαερίου και μεθανίου συναρτήσει του χρόνου στον CH_4 – CSTR.



Σχήμα 4. Παραγωγή VFAs συναρτήσει του χρόνου στον CH_4 – CSTR.

Όπως φαίνεται από τα σχήματα 3 και 4, η λειτουργία του μεθανογόνου αντιδραστήρα ήταν σταθερή και στους χρόνους παραμονής που αυτός λειτούργησε. Μια σημαντική συσσώρευση των VFAs (οξικού και προπιονικού) παρουσιάστηκε κατά τη μεταβολή του υδραυλικού χρόνου παραμονής από τις 15 στις 10 d η οποία, όμως, μειώθηκε όταν ο μικροβιακός πληθυσμός εγκλιματίστηκε στις νέες συνθήκες.

Πίνακας 3. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του αναερόβιου αντιδραστήρα για όλες τις συνθήκες λειτουργίας.

Χαρακτηριστικό	Τιμή			
	HRT = 20 d	HRT = 15 d	HRT = 10 d	HRT = 10 d Θ.Κ. τροφοδοσία
pH	7.3 ± 0.1	7.2 ± 0.0	7.1 ± 0.0	7.3 ± 0.1
TSS (g/L)	4.93 ± 0.6	3.37 ± 0.6	3.25 ± 1.0	3.86 ± 0.6
VSS (g/L)	4.08 ± 0.49	2.81 ± 0.58	2.62 ± 0.81	3.36 ± 0.5
CH₄ (%)	60.2 ± 2.1	60.9 ± 2.7	55.5 ± 2.3	57.4 ± 5.3
Ρυθμός παραγωγής CH₄ (mL/d)	262.6 ± 16.71	555.9 ± 36.25	563.3 ± 23.49	752.5 ± 37.31
% απομάκρυνση διαλυτού ΧΑΟ	94.7 ± 1.1	95.4 ± 1.2	79.4 ± 6.8	85.9 ± 3.9
Ρυθμός παραγωγής CH₄, (L /L/d)	0.09 ± 0.00	0.19 ± 0.01	0.19 ± 0.00	0.25 ± 0.01

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 3 ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής μεθανίου σημειώθηκε για HRT = 10 d και για τροφοδοσία θερμικά κατεργασμένη, ο οποίος ήταν ίσος με 0.25 ± 0.01 L CH₄/L αντιδραστήρα/d που αντιστοιχεί σε 223.8 ± 11.1 L CH₄/kg αποβλήτου. Εξάγεται, λοιπόν, το συμπέρασμα ότι η συνεχής αναερόβια χώνευση των στερεών αποβλήτων βιομηχανίας τροφίμων υπό τις προαναφερθείσες συνθήκες αποτελεί υποσχόμενη διεργασία για τη βιώσιμη παραγωγή μεθανίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the examination of water and wastewater. Franson MA, editors. Washington, DC: American Public Health Association (1995)
- [2] Joseffson B., Rapid spectrophotometric determination of total carbohydrates. Methods of seawater analysis. In: K. Grasshoff, M. Ehrhardt, K. Kremling (ed) p 340-342. Verlag Chemie GmbH. (1983)
- [3] Chen C.C. and Lin C.Y. Start – up of anaerobic hydrogen producing reactors seeded with sewage sludge, Acta Biotechnol., **21**: 371-379 (2001)