

Τάσεις και προοπτικές αξιοποίησης αποβλήτων και βιομάζας

***Γεράσιμος Λυμπεράτος
Καθηγητής ΕΜΠ***

Βιομάζα

Λάδια



Αμυλο



Πατάτα



Καλαμπόκι



Σακχαρόκαλαμο



Κυτταρίνη



Απόβλητα



Ποσοστό πρώτων υλών της βιομηχανίας τροφίμων που καταλήγει ως απόβλητο

Food sector	Production processes	% of wastes and by-products
Fish sector	Fish canning	30 - 65
	Fish filleting, curing, salting and smoking	50 - 75
	Crustaceans processing	50 - 60
	Molluscs processing	20 - 50
Meat sector	Beef slaughtering	40 - 52
	Pig slaughtering	35
	Poultry slaughtering	31 - 38
Dairy sector	Milk, butter and cream production	Negligible
	Yoghurt production	2 - 6
	Fresh, soft and cooked cheese	85 - 90
Wine sector	White wine production	20 - 30
	Red wine production	20 - 30
Vegetable sector	Fruit and vegetable juice production	30 - 50
	Fruit and vegetable processing and preservation	5 - 30
	Vegetable oil production	40 - 70
	Corn starch production	41 - 43
	Potato starch production	80
	Wheat starch production	50
	Sugar production and sugar beet	86

Στόχοι μεθόδων επεξεργασίας

- Η **αποτροπή** των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της μη ασφαλούς διάθεσης
- Η παραγωγή χρήσιμων προϊόντων
 - Βιοκαύσιμα (βιοαέριο, βιοϋδρογόνο, βιοαιθανόλη, βιοντήζελ)
 - Εδαφοβελτιωτικό (κομπόστ)
 - **Βιοπλαστικά**
- Η παραγωγή **ενέργειας**

Βιοτεχνολογική αξιοποίηση βιομάζας

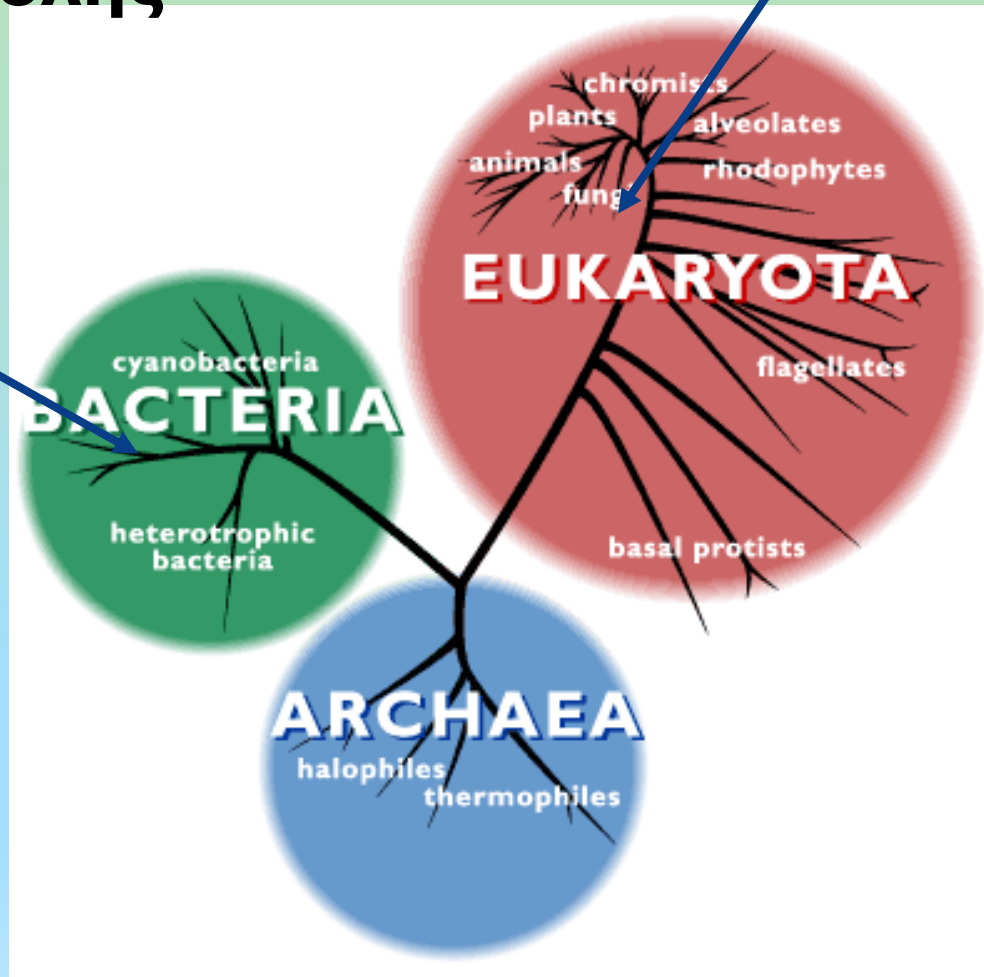
- Ήπιες διεργασίες χωρίς περιβαλλοντικές επιπτώσεις
- Παράγουν:
 - **Υλικά** όπως βιοπολυμερή, ηλεκτρικό οξύ, διαλύτες κλπ
 - **Καύσιμα** :
 - Βιοαιθανόλη (ώριμη τεχνολογία)
 - Βιοαέριο (αναερόβια χώνευση, ώριμη τεχ.)
 - Υδρογόνο (αναπτυσσόμενη τεχνολογία)
 - Μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου (στα σπάργανα)

Προτιμώμενο βιομηχανικό στέλεχος

Ζύμη (*Saccharomyces cerevisiae*)

Παραγωγή βιοαιθανόλης

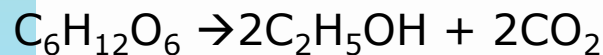
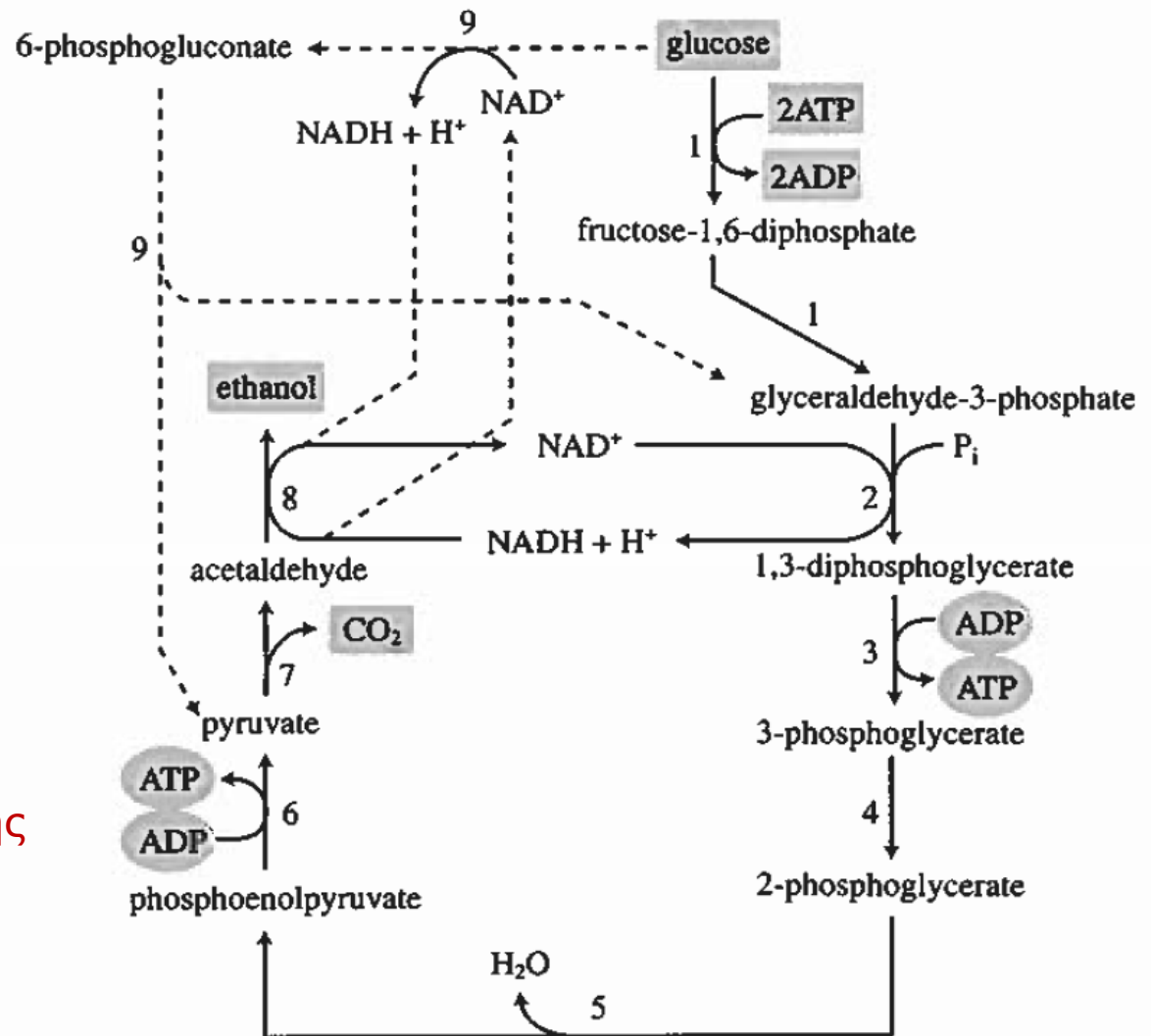
Z. mobilis
E. coli



Παραγωγή βιοαιθανόλης από *Saccharomyces cerevisiae* και *Zymomonas mobilis*

Figure 8.2 Ethanol fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* and *Zymomonas mobilis*.

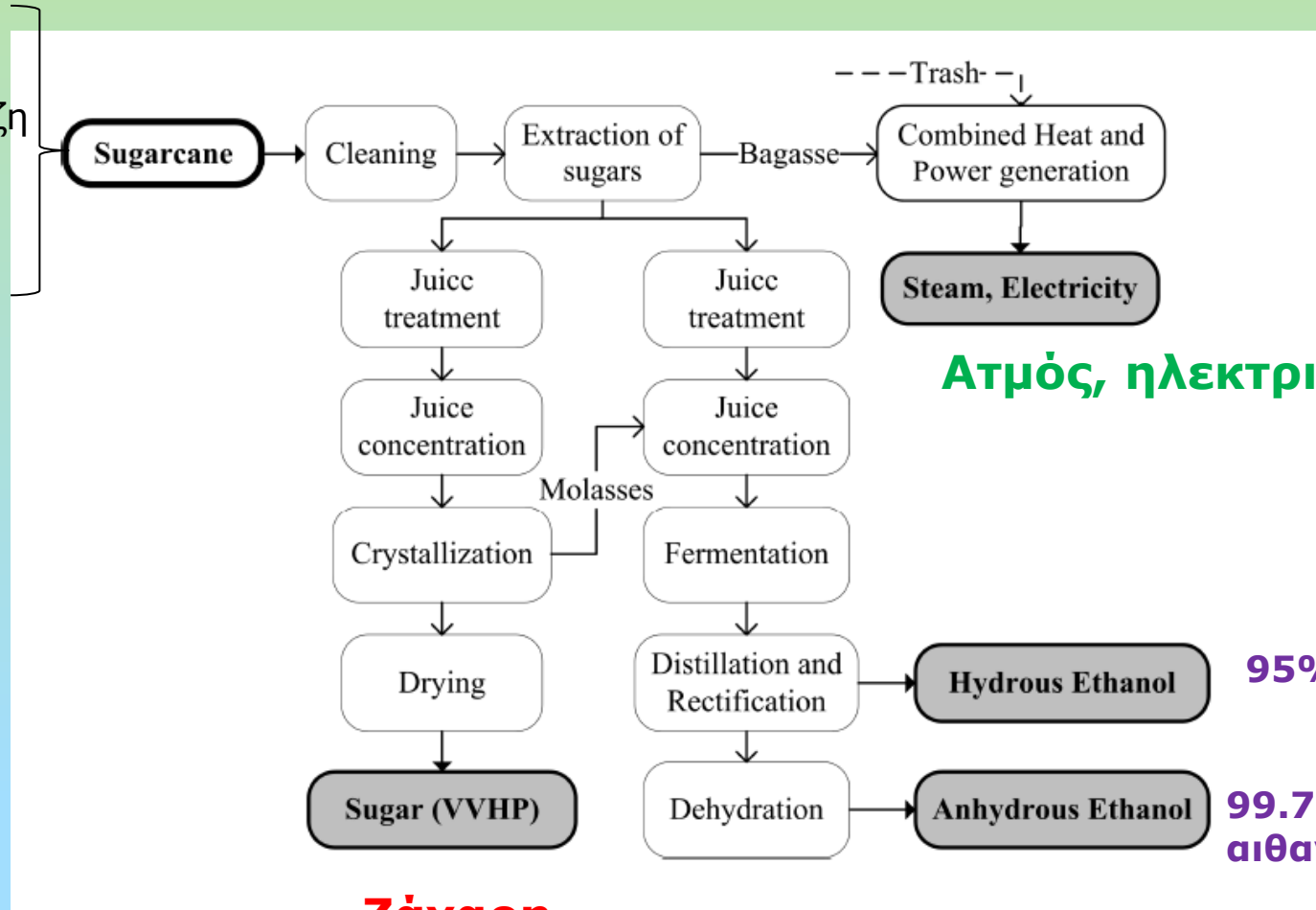
1–6, EMP pathway (in solid lines); 7, pyruvate decarboxylase; 8, alcohol dehydrogenase; 9, ED pathway (in dotted lines).



Μέγιστη απόδοση αιθανόλης
2 mol/mol or 0.511 g/g εξόξης

Η παραγωγή αιθανόλης από σακχαρόκαλαμο

71% νερό
15% σακχαρόζη
13% ίνες
1% λοιπά



Ατμός, ηλεκτρισμός

95% αιθανόλη

99.7%
αιθανόλη

Ζάχαρη

Ο σακχαρόμυλος Itacema



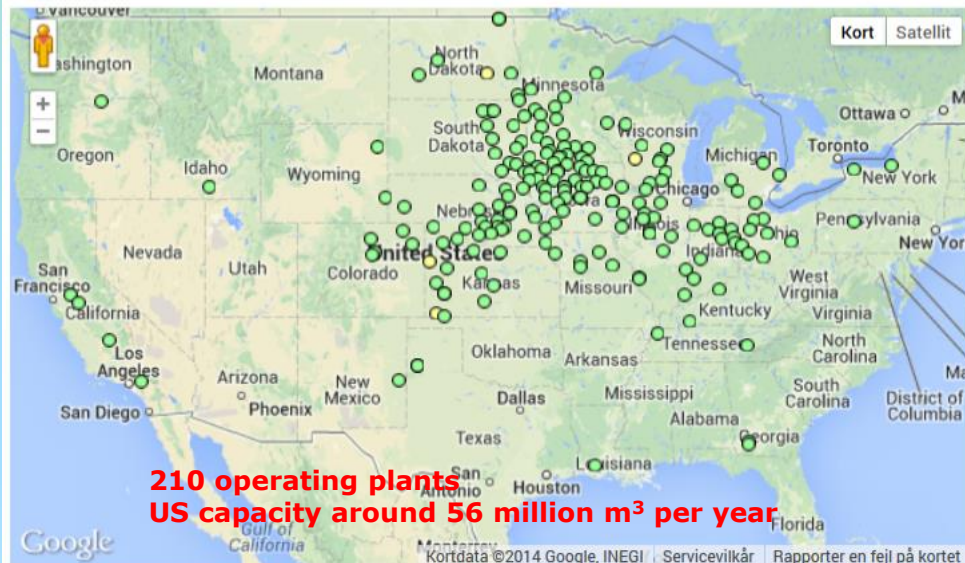
- 15.000 τόνοι σακχαροκάλαμο την ημέρα (50% υγρασία)
- Το 2010 επεξεργάστηκε 2,7 εκατ.τόνους
- 219.000 τόνοι ζάχαρης (240.000 max)
- 77.800 m³ αιθανόλης (140.000 max)
- Λειτουργεί Απρίλιο-Νοέμβριο ~ 220 days/yr.

Αιθανόλη από άμυλο– οι ΗΠΑ ηγούνται

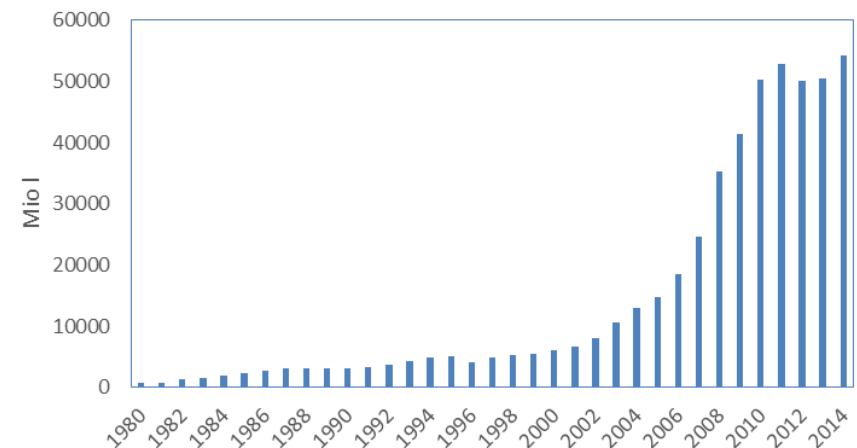
- Ξεκίνησε στη δεκαετία 70 να υποκαθιστά μεθυλεστέρες
- Energy Policy Act του 2005 και Energy Independence and Security act του 2007 έθεσαν στόχους στην χρήση αιθανόλης
- Ευέλικτο αυτοκίνητο για κίνηση με εισάγεται το 1998.
- Σήμερα η μέση μίξη είναι E10



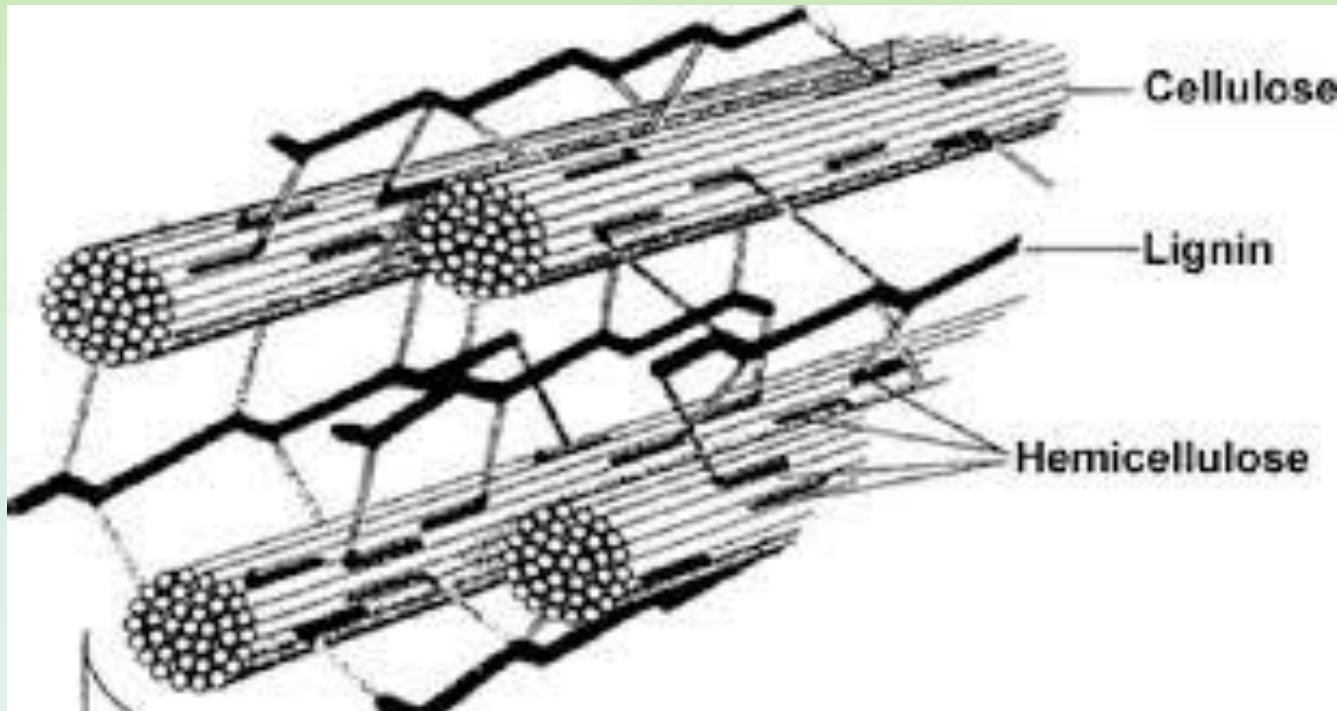
Biorefinery Locations



US ethanol production (mio l)



Φυσικοχημική, ενζυμική και βιολογική προεπεξεργασία λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας για αξιοποίηση



Μέθοδοι προεπεξεργασίας

- Υδροθερμική
- Με υπερήχους
- Με οξέα και βάσεις
- Με κυτταρινολυτικά ένζυμα
- Με μήκυτες (απολιγνινοποίηση)

Εφαρμογή σε:

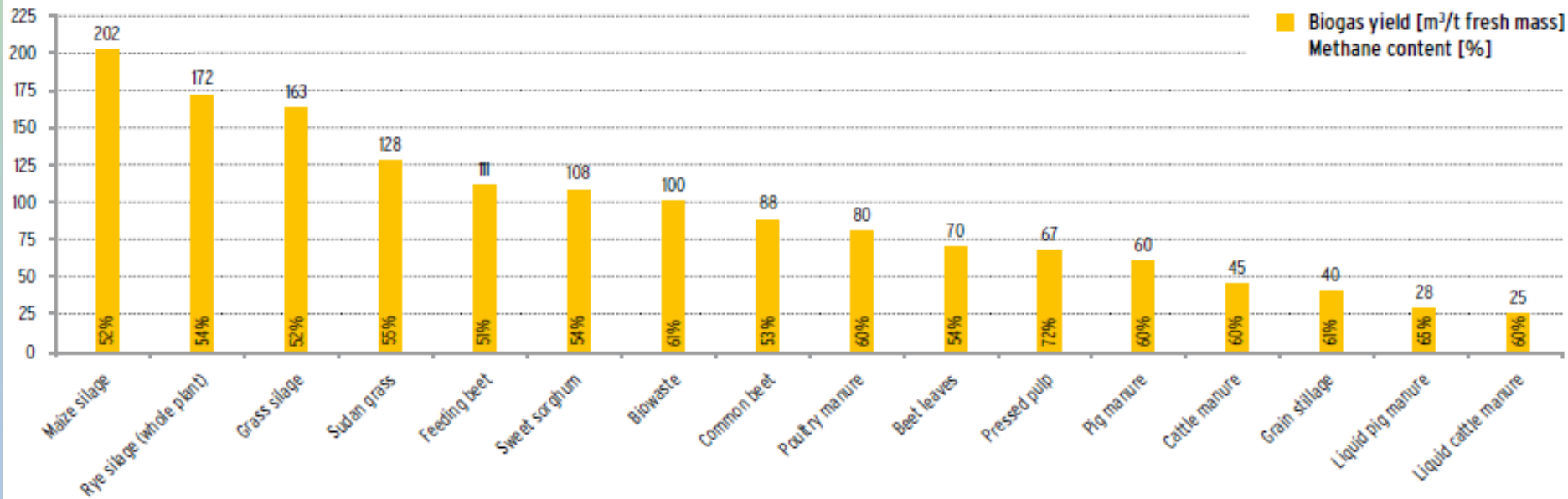
- γεωργικά υπολείμματα (π.χ. άχυρα σίτου)
- δασικά υπολείμματα (π.χ. από ιτιά)

Αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση είναι μια βιολογική διεργασία αποδόμησης της οργανικής ύλης σε βιοαέριο (μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα), συντελούμενη από ένα σύνθετο μικροβιακό πληθυσμό που αναπτύσσεται **απουσία οξυγόνου**.

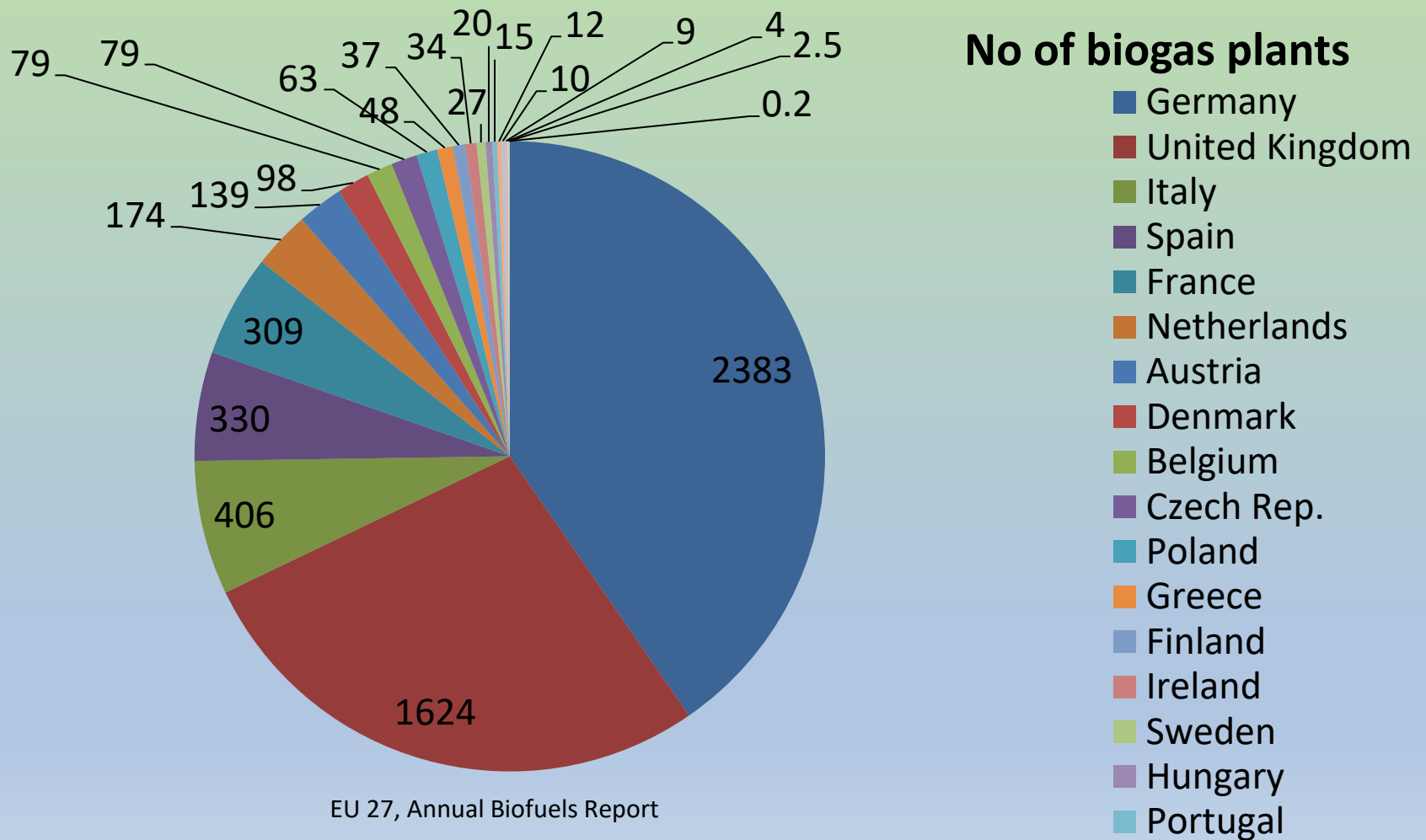
Πηγές και αποδόσεις βιοαερίου

Biogas yields⁴



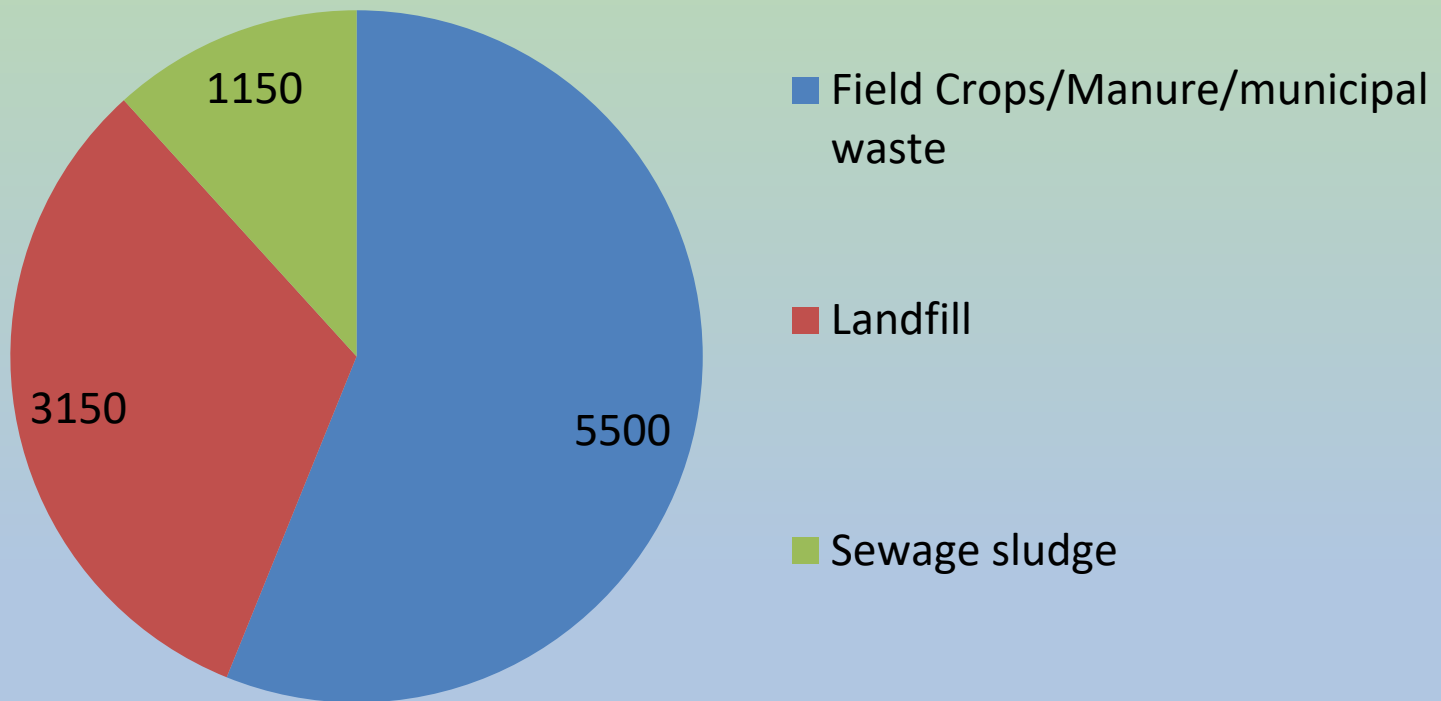
<http://www.aebiom.org/blog/biogas-roadmap-for-europe/>

Πρωτογενής παραγωγή βιοαερίου στην ΕΕ το 2007



Βιοαέριο στην Ευρώπη

Biogas for Heat and Electricity in the EU (kToe), 2012



EU 27, Annual Biofuels Report

Υδρογόνο



- Τεχνολογία αυτοκινήτων: καύσιμο στις κυψελίδες καυσίμου

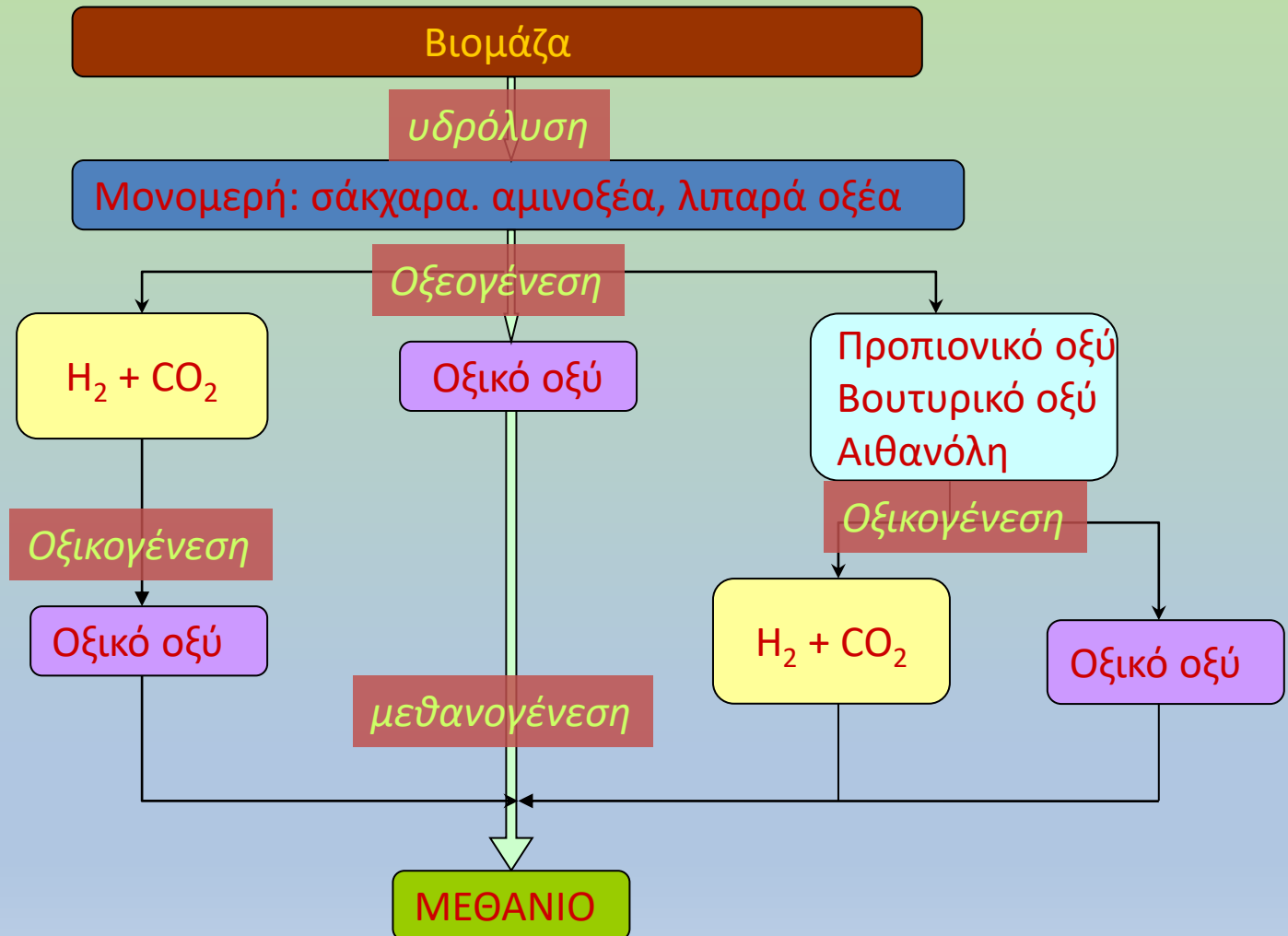
- Μπορεί να παράγει ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές (π.χ. από βιομάζα, νερό)



J/g)

θερμ... u

Ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου

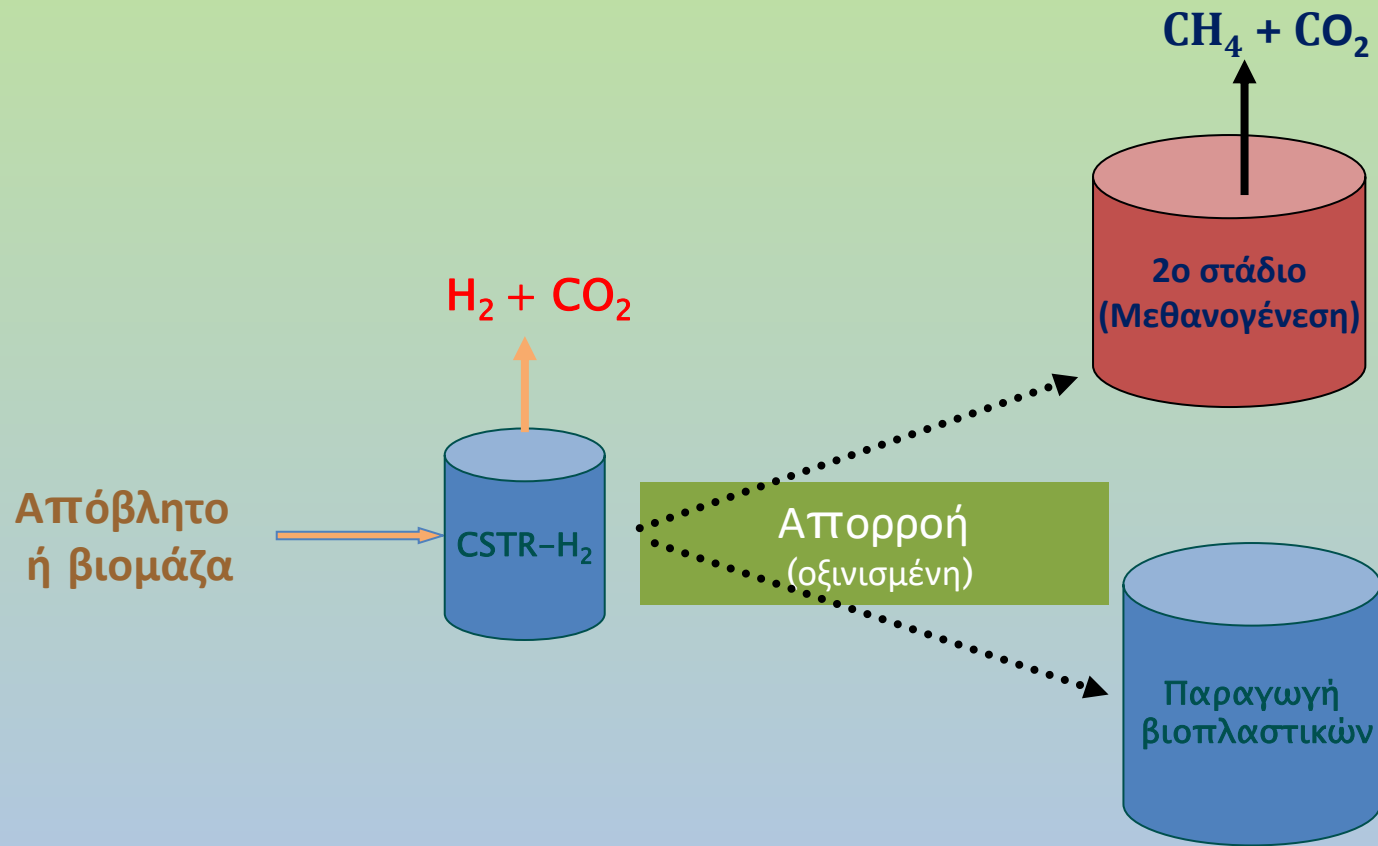


Παράγοντες Επίδρασης στην Παραγωγή H_2



- pH
- Μερική πίεση του H_2
- Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)
- Θερμοκρασία
- Συγκέντρωση θρεπτικών συστατικών
- Συνθήκες ανάδευσης
- Οργανική φόρτιση

Διεργασία δύο σταδίων



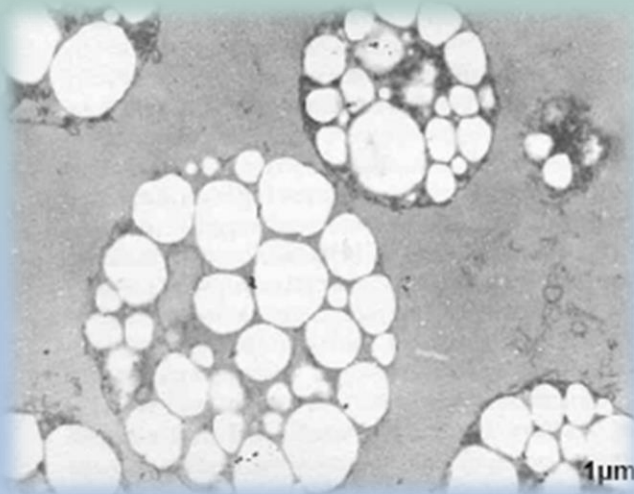
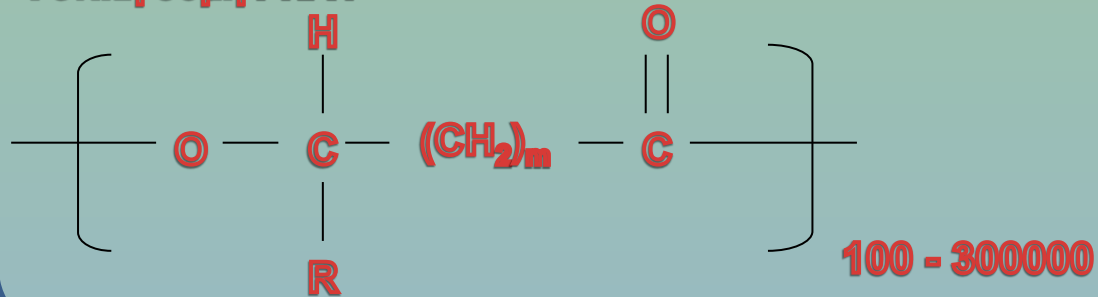
Βιοπλαστικά από απόβλητα

- Τα βιοπλαστικά έχουν παρεμφερείς ιδιότητες με το πολυβινυλοχλωρίδιο και το πολυστυρένιο αλλά είναι πλέον **βιοαποδομήσιμα** και παράγονται από **βιομάζα** αντί από πετρέλαιο.
- Παράγονται από βακτήρια που συσσωρεύουν και πολυμερίζουν λιπαρά οξέα σε συσσωματώματα στο εσωτερικό των κυττάρων.



Παραγωγή Πολυυδροξυαλκανοϊκών (PHAs)

Γενική δομή PHA :



PHB intracellular granules formed in
Ralstonia eutropha

Συσσώρευση σε
ενδοκυτταρικά σωματίδια
μεγέθους 0,2-0,9 μm.

Υδρογόνο και βιοπλαστικά
από υγρά απόβλητα
3-φασικού ελαιοτριβείου

Υγρά απόβλητα 3-φασικού ελαιοτριβείου

Παράμετρος	Τιμή
t-COD, g.L ⁻¹	186.37 ± 13.99
TSS, g.L ⁻¹	64.68 ± 1.03
VSS, g.L ⁻¹	62.18 ± 1.55
Ολικοί υδατάνθρακες, g.L ⁻¹	41.65 ± 0.07
Σάκχαρα, g.L ⁻¹	26.07 ± 0.10
Ολικά φαινολικά, g.L ⁻¹	11.00 ± 0.11
t-N, g.L ⁻¹	0.71 ± 0.02
N-NH ₃ , mg/L	15.9±0.7

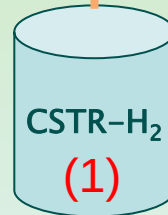
Διεργασία δύο σταδίων



Επεξεργασία σε τριφασικό
σύστημα

ΥΑΕ

$H_2 + CO_2$



Απορροή
(οξινισμένη)



- (1) Αναερόβια επεξεργασία με μικτές μεσόφιλες οξεογόνες καλλιέργειες
- (2) Αερόβια επεξεργασία με εμπλουτισμένες καλλιέργειες για παραγωγή πολυ-υδροξυαλκανοϊκών εστέρων



Μεταβολικά προϊόντα (CSTR-H₂)

HRT (h)	60	30	24	14.5	7.5
Οξικό	1.37 ± 0.21	1.69 ± 0.16	1.39 ± 0.14	1.40 ± 0.07	0.90 ± 0.06
Προπιονικό	0.63 ± 0.11	2.03 ± 0.11	1.28 ± 0.12	0.77 ± 0.09	0.51 ± 0.02
Βουτυρικό	1.32 ± 0.15	2.24 ± 0.19	2.18 ± 0.27	1.77 ± 0.14	0.85 ± 0.14
Ολικά ΠΛΟ	3.5 ± 0.5	6.2 ± 0.6	5.1 ± 0.7	4.2 ± 0.4	2.5 ± 0.3
% κατανάλωση d-COD	5.8 ± 0.9	1.3 ± 1.1	1.3 ± 0.6	3.2 ± 0.3	2.9 ± 0.4
% κατανάλωση διαλυτών υδατανθράκων	86.3 ± 1.4	82.6 ± 2.6	76.2 ± 2.4	67.7 ± 2.7	44.3 ± 1.8
% οξίνισης	22.7 ± 2.8	31.9 ± 2.4	27.1 ± 3.4	24.7 ± 1.1	14.5 ± 1.6

✓ Για βέλτιστη παραγωγή ΠΥΑ στο δεύτερο στάδιο είναι επιθυμητό το υψηλό ποσοστό αξιοποίησης των σακχάρων, άρα HRT 30h

Πειραματική διάταξη βιοπολυμερών

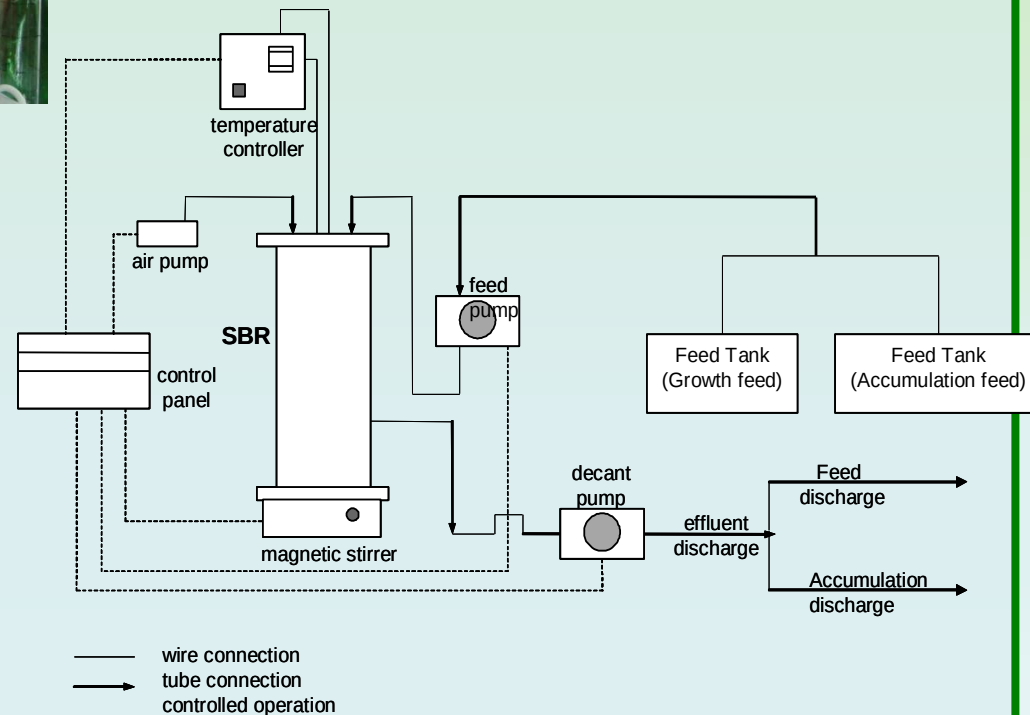


Τύπου SBR

- ενεργός όγκος=1500 ml
- pH 7 -7,5
- θερμοκρασία περιβάλλοντος

Λειτουργία:

- Αερόβια ανάπτυξη(47 hrs)
(προσθήκη αζώτου ως $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)
- Φάση καθίζησης (1 hr)
- Απορροή 2/3 ενεργού όγκου
- Φάση αδράνειας (12 hrs)
- Φάση αερόβιας βιοσυσσώρευσης(24 hrs) (ΑΠΟΥΣΙΑ αζώτου)
- Απορροή 2/3 ενεργού όγκου
(εκχύλιση ΠΥΑ)



Ανάκτηση βιοπολυμερών από βιομάζα

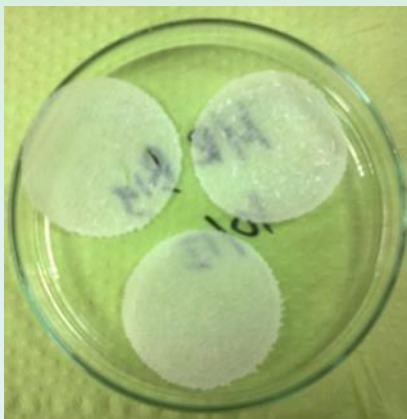
Συλλογή μικροβιακής βιομάζας μέσω φυγοκέντρισης και λυοφιλοποίησης



Εκχύλιση ξηρής βιομάζας με χλωροφόρμιο στους 70°C για μία ώρα



καταβύθιση βιοπλαστικού με μεθανόλη και διήθηση



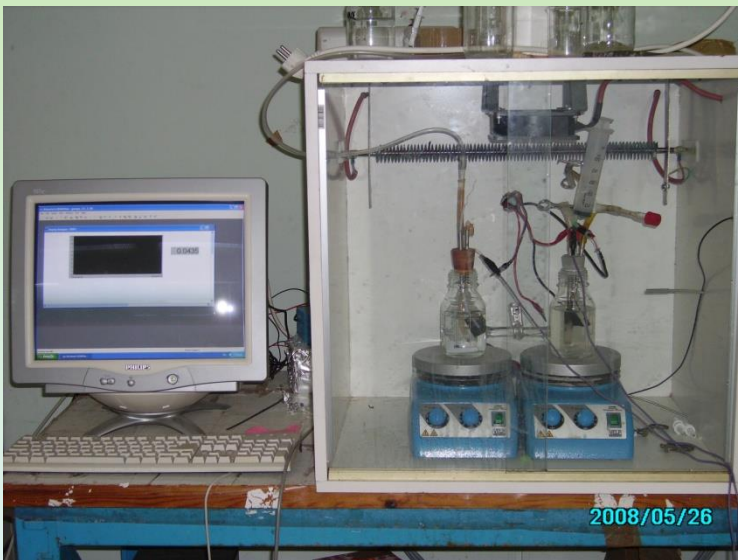
Συλλογή στερεού και επαναδιαλυτοποίησή του σε χλωροφόρμιο για τη λήψη φιλμ βιοπλαστικού



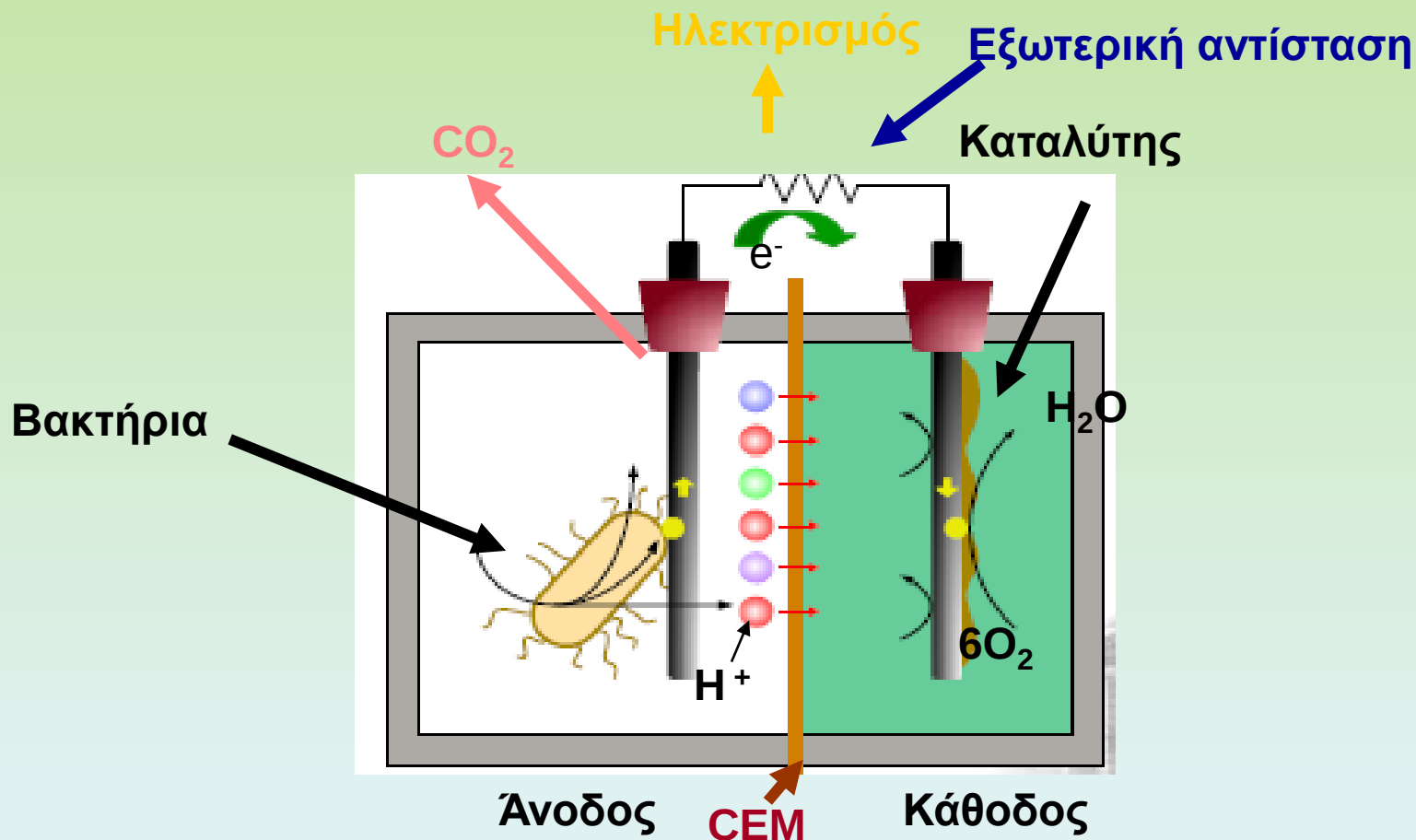
Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου

μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου:

- ο βιολογικός καθαρισμός του μέλλοντος
- Ταυτόχρονη επεξεργασία υγρών αποβλήτων και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας
- Βιομετατροπή της ενέργειας που περιέχεται στις οργανικές ουσίες σε ηλεκτρισμό



Η αρχή λειτουργίας της ΜΚΚ



Χημεία της ΜΚΚ: με γλυκόζη ως παράδειγμα.

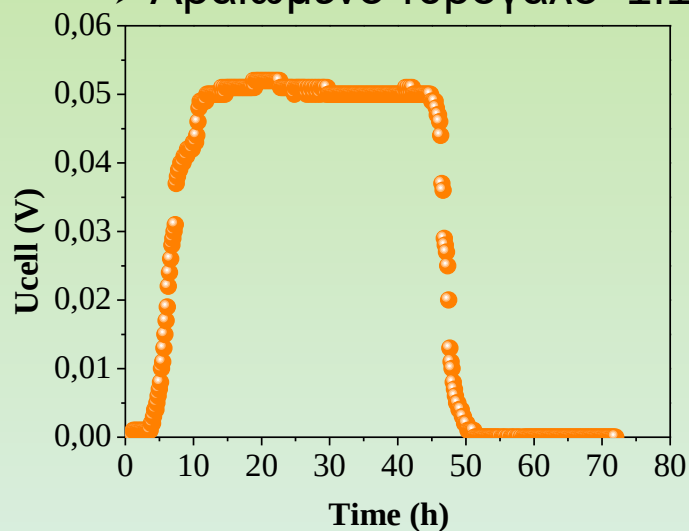
Άνοδος: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^-$

Κάθοδος: $24\text{H}^+ + 24\text{e}^- + 6\text{O}_2 \longrightarrow 12\text{H}_2\text{O}$



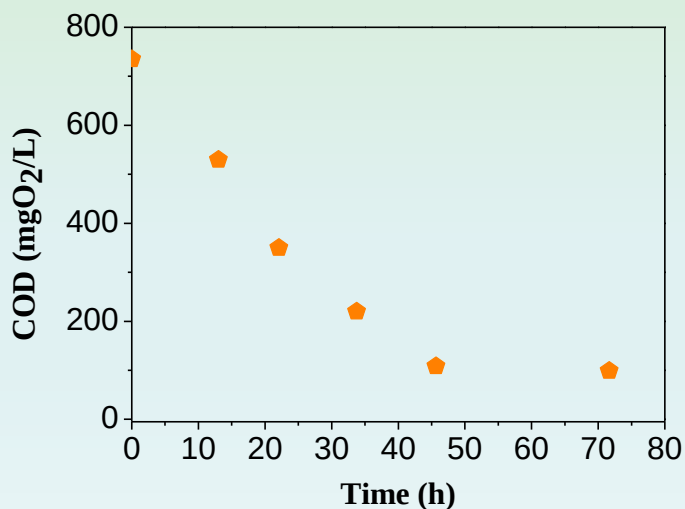
Πειράματα με τυρόγαλο

➤ Αραιωμένο τυρόγαλο 1:100 τελική συγκέντρωση 0,73 g COD/L



✓ 50 mV για εξωτερική αντίσταση 100 Ω

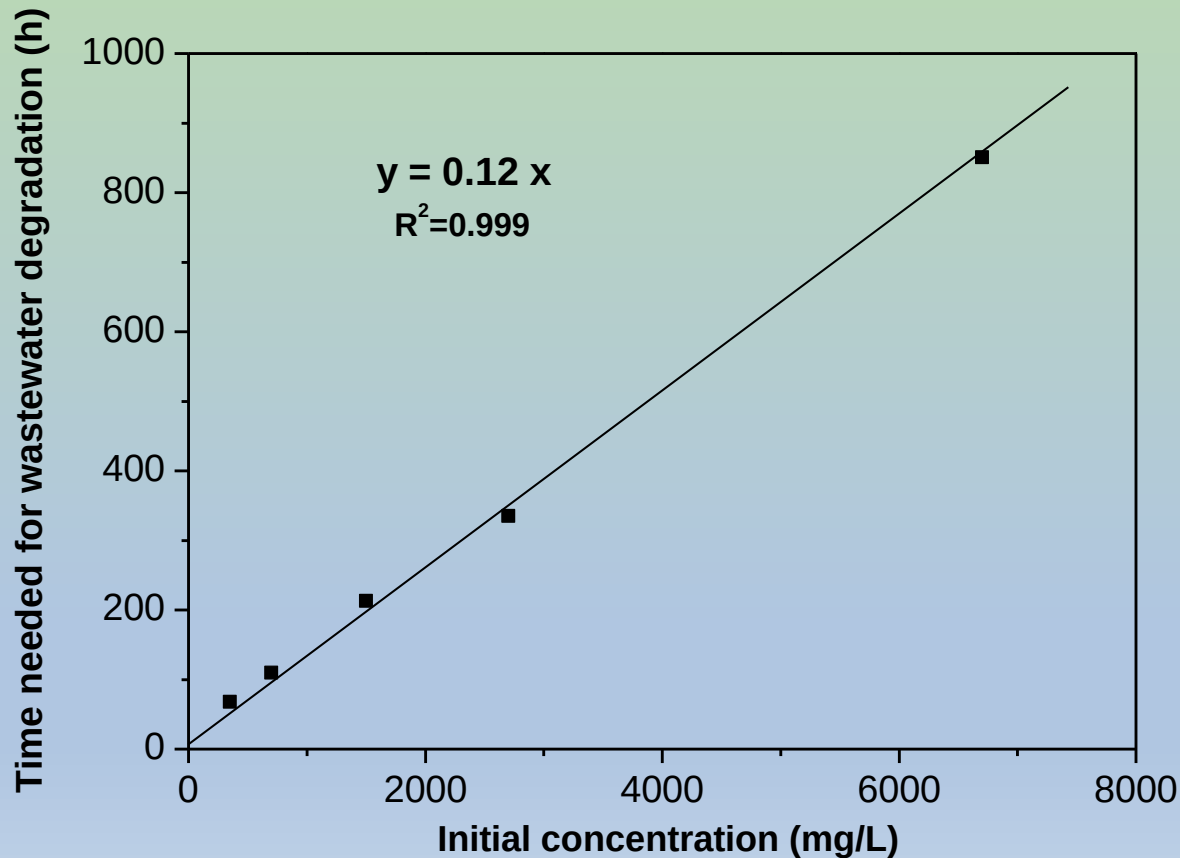
✓ Πλήρης απομάκρυνση COD σε 50 ώρες



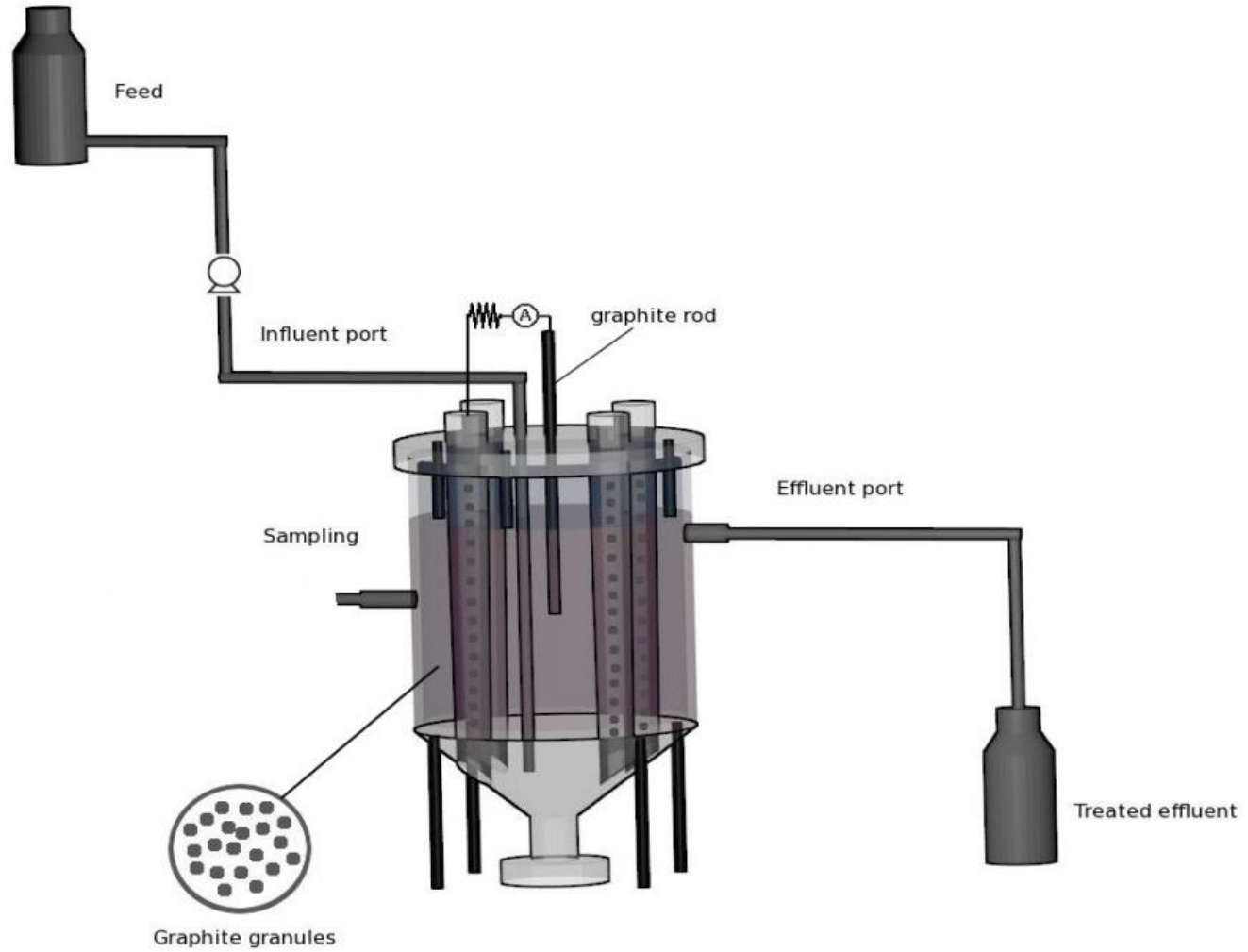
Πειράματα με τυρόγαλο

Αρχική συγκέντρωση (mg COD/L)	% μείωσης COD	Διάρκεια κύκλου(h)	Μέγιστη παραγόμενη ισχύς (mW/m ²)
350	95	68	40.5
700	96	110	39.9
1500	96	213	39.8
2700	96	335	38
6700	96	851	42

Διάρκεια συναρτήσσει αρχικής συγκέντρωσης

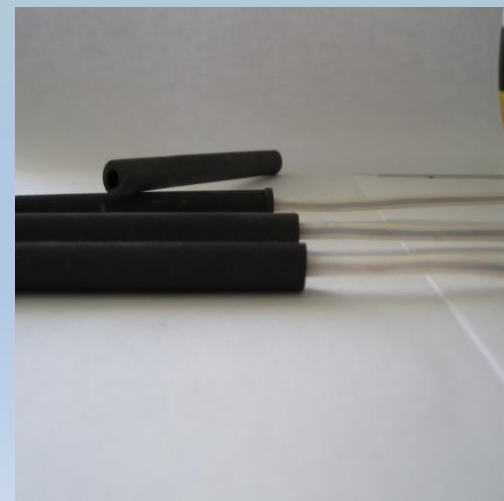


Κυψελίδα ενός θαλάμου χωρίς μεμβράνη

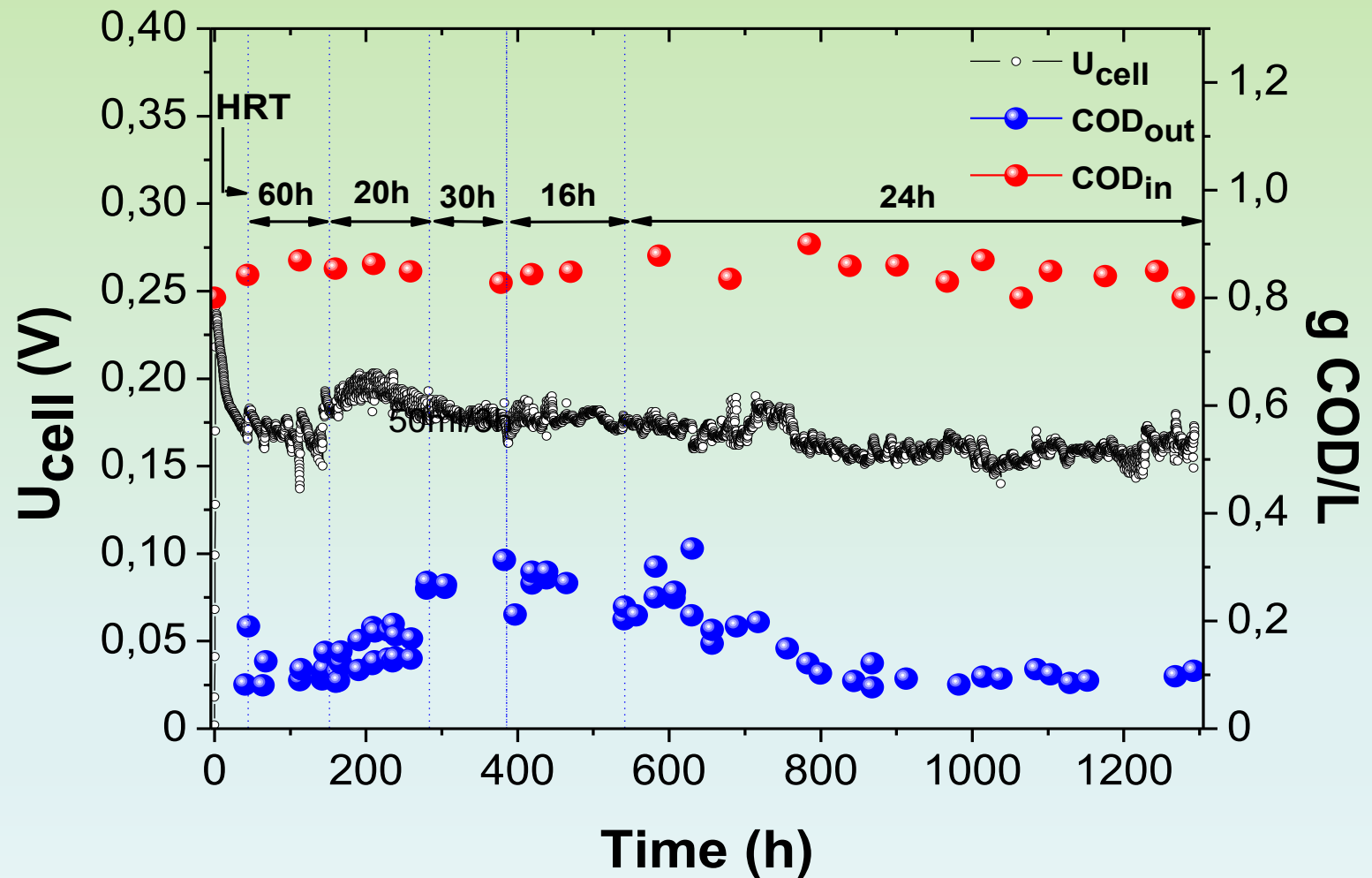


Κυψελίδα ενός θαλάμου χωρίς μεμβράνη





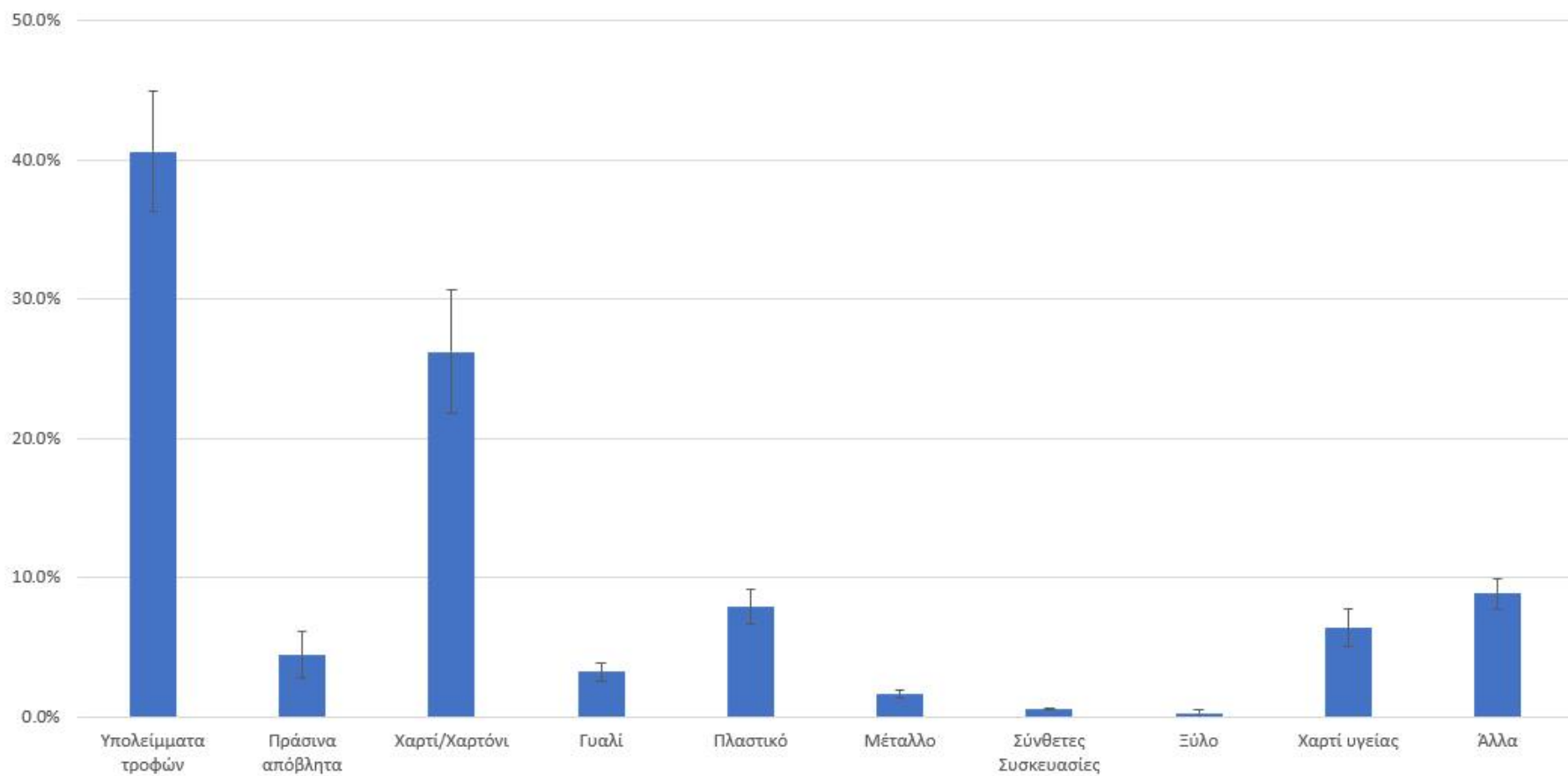
Ταυτόχρονη συνεχής επεξεργασία αποβλήτου με παραγωγή ηλεκτρισμού



Συλλογή και αξιοποίηση βιοαποβλήτων στον Δήμο Χαλανδρίου προς μία κυκλική οικονομία: το πρόγραμμα Waste4Think

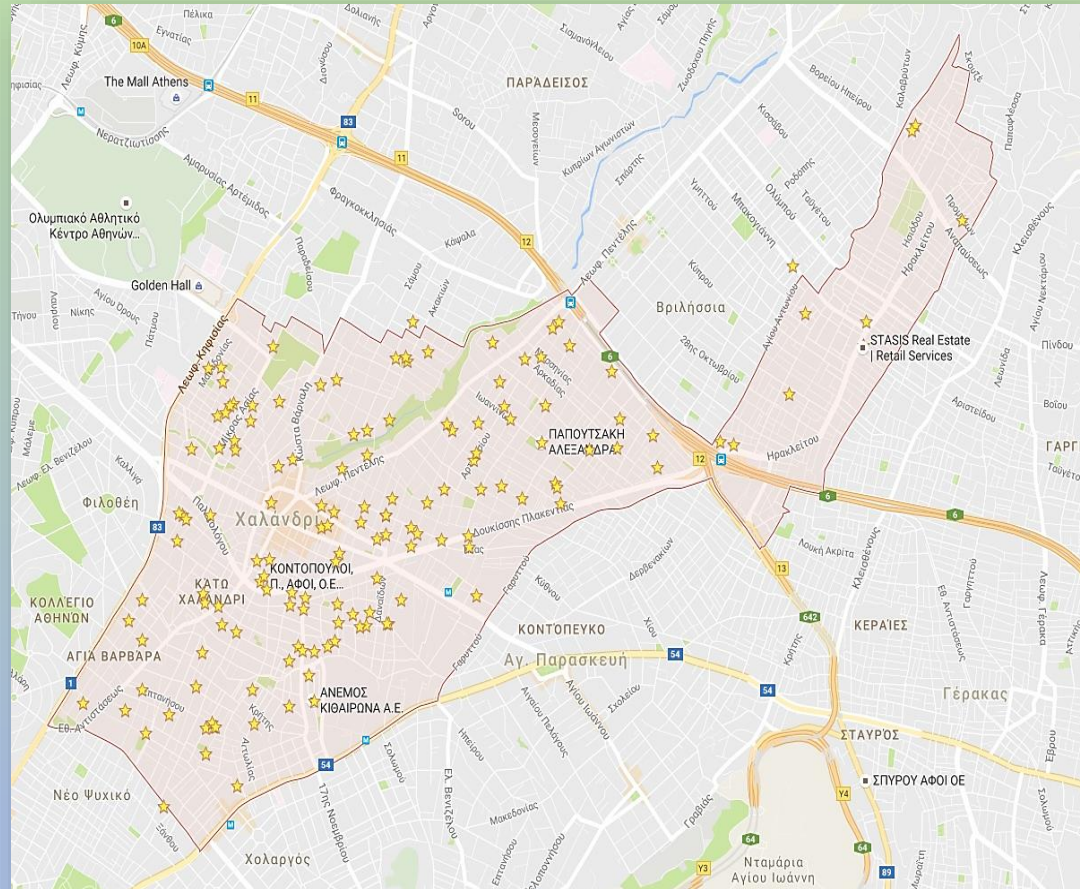
Moving towards Life Cycle Thinking by integrating Advanced Waste Management System

Συνολική Σύσταση ΑΣΑ Δήμου Χαλανδρίου, Δεκέμβριος 2019





236 νοικοκυριά



Συλλογή και επεξεργασία Αποβλήτων Τροφίμων στον Δήμο Χαλανδρίου



Μονάδα επεξεργασίας(24m²)



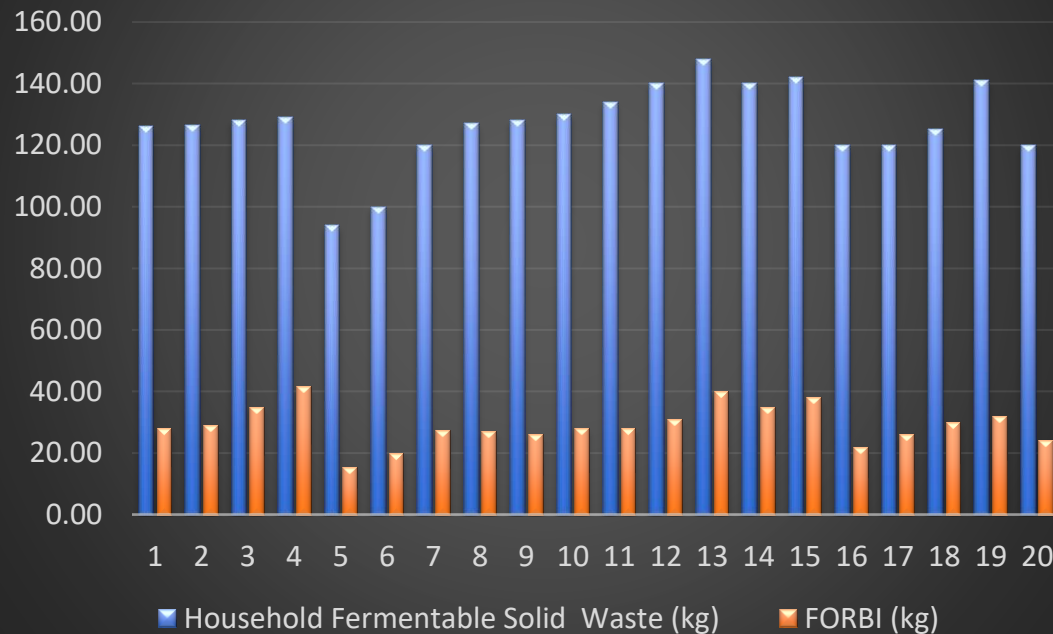
Ξηραντήρας (92-98°C)/τεμαχιστής
για την παραγωγή **FORBI**
(Food Residue Biomass) product

Με την επεξεργασία των αποβλήτων τροφίμων επιτυγχάνεται:

- (α) η μείωση του τελικού όγκου και βάρους του υλικού 4-5 φορές, με αποτέλεσμα σημαντική εξοικονόμηση σε κόστος μεταφοράς και διάθεσης
- (β) η αφαίρεση των οσμών
- (γ) η παράταση του δυνατού χρόνου αποθήκευσης για αξιοποίηση χωρίς αποσύνθεση
- (δ) η επίτευξη ομοιογένειας
- (ε) η δυνατότητα αξιοποίησης της παραγόμενης βιομάζας για ενέργεια, βιοκαύσιμα και προϊόντα προστιθέμενης αξίας



Ζυμώσιμα οικιακά απόβλητα (kg) και FORBI



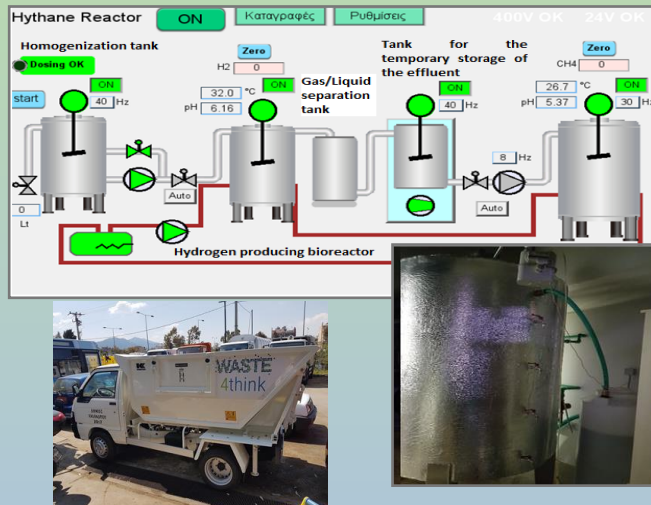
- Σε ένα μήνα συλλέχθηκαν **4021 kg** αποβλήτων από **732** κατοίκους.
- Παράχθηκαν **1006 kg FORBI**
- Μείωση βάρους κατά **77%**



Εναλλακτικοί τρόποι αξιοποίησης FORBI

- Α. Παραγωγή αέριων βιοκαυσίμων (μεθανίου, υδρογόνου και υθανίου)
- Β. Παραγωγή υγρού βιοκαυσίμου (βιοαιθανόλης)
- Γ. Παραγωγή pellets για θέρμανση
- Δ. Εναλλακτικό καύσιμο για την τσιμεντοβιομηχανία
- Ε. Παραγωγή ηλεκτρισμού σε Μικροβιακές Κυψέλες Καυσίμου
- Στ. Παραγωγή ΚΟΜΠΟΣΤ
- Ζ. Παραγωγή προσροφητικού υλικού (ενεργού άνθρακα)
- Η. Παραγωγή ζωοτροφής

ΒΙΟΑΕΡΙΟΚΙΝΗΣΗ



ΚΟΜΠΟΣΤ



ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟ ΚΑΥΣΙΜΟ ΤΣΙΜΕΝΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ





Πιλοτική κομποστοποίηση



Η κομποστοποίηση ολοκληρώθηκε σε 40 μέρες όταν για κομποστοποίηση κλαδεμάτων μόνο απαιτούνται μήνες

Βασικά χαρακτηριστικά του κομπόστ

Παράμετρος	
pH	9.3
Υγρασία %	13.6
Οργανική ύλη	64.8
Άζωτο %	2.6
Φώσφορος %	0.7
Κάλιο %	1.8
<i>E. Coli</i> (cfu/g)	<10
Salmonella σε 25 g	ND
Κολοβακτηρίδια	<10
<i>Enterobacteriaceae</i> (cfu/g)	<10

- Καλός λόγος N:P:K
- Πλούσιο σε οργανική ύλη

Το παραγόμενο κομποστ μοιράστηκε στους πολίτες



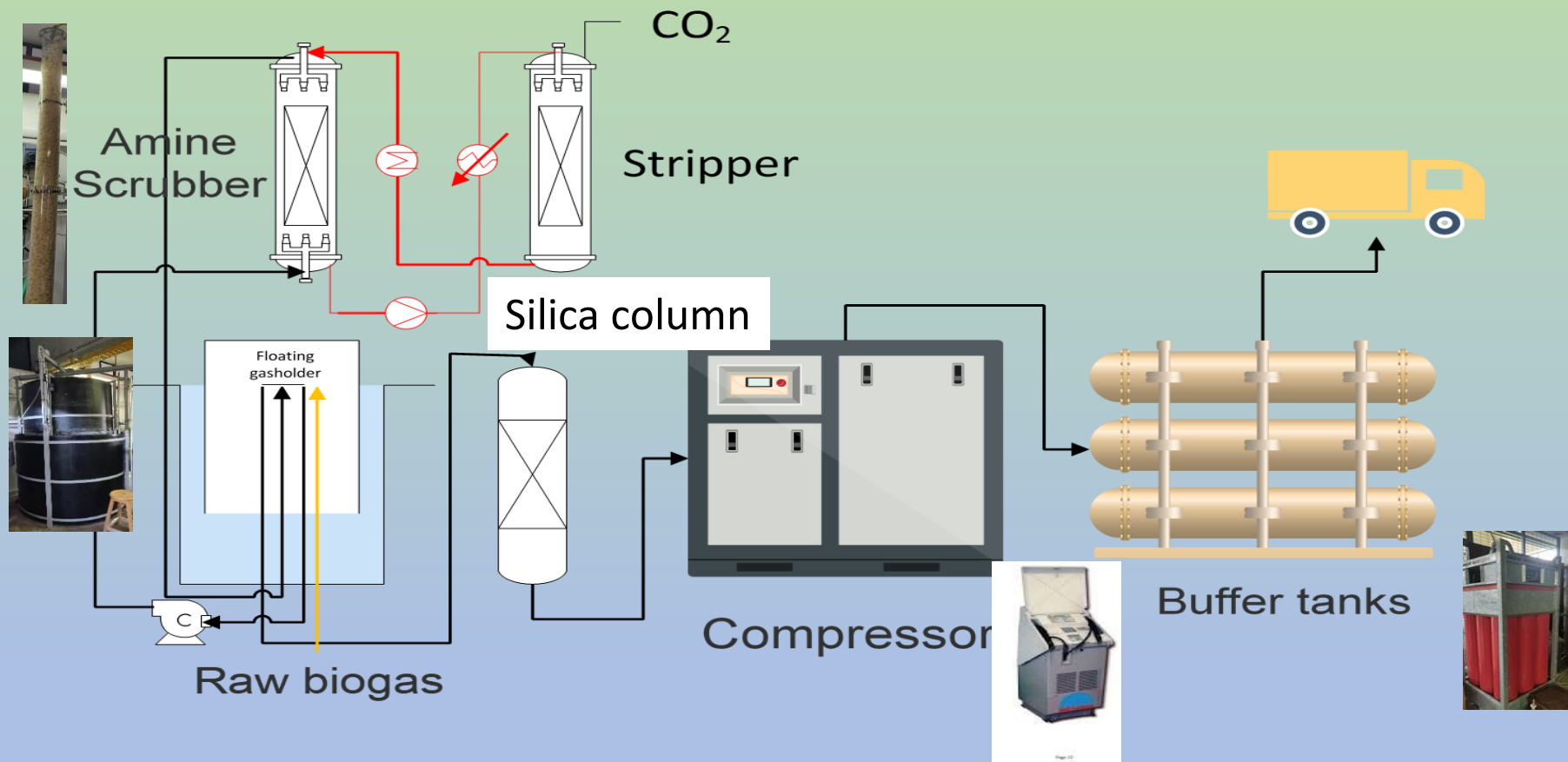
Παραγωγή αέριων βιοκαυσίμων
(μεθανίου, υδρογόνου και υθανίου)

Παραγωγή Βιοαερίου

- Όγκος: 4 m³
- Θερμοκρασία 35°C
- 40 d χρόνος παραμονής
- 2,5 m³ /d
- 65% μεθάνιο
- 492 L μεθάνιο /kg FORBI



Εξευγενισμός βιοαερίου και μετατροπή σε bioCNG 99% CH₄ και <4ppm H₂S.





Κυκλική Οικονομία





Παραγωγή Υδρογόνου



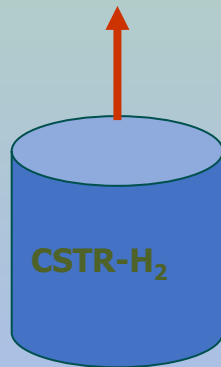
- 500 L CSTR οξεογόνος αντιδραστήρας
 - 50°C
 - 5d υδραυλικός χρόνος παραμονής
 - 50g FORBI/L
-
- Μέση παραγωγικότητα βιοαερίου 300 L/d
 - Απόδοση 40L_{υδρογόνο}/kg_{FORBI} (σε ξηρή βάση).
 - μέγιστο ποσοστό υδρογόνου 40%.

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΘΑΝΙΟΥ

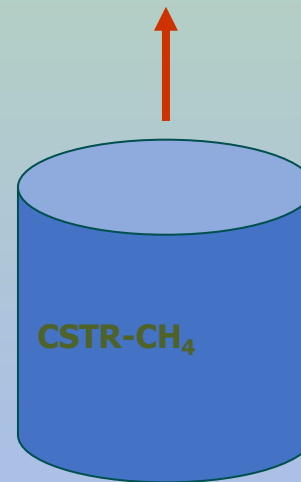
- ❖ Διβάθμιο Σύστημα Αντιδραστήρων για την παραγωγή Μεθανίου και Υδρογόνου
- ❖ με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της ΑΧ και
- ❖ την παραγωγή υψηλότερης ποσότητα βιοκαυσίμου



$H_2 + CO_2$



$CH_4 + CO_2$



Παραγωγή Υθανίου σε πιλοτική κλίμακα



440 L HYTHANE/kg FORBI
(9% υδρογόνο /91%μεθάνιο)

Χρήση FORBI ως εναλλακτικού καυσίμου για την τσιμεντοβιομηχανία

EN 15359
ταξινόμηση

Ιδιότητα	Μονάδα	Κατηγορία				
		1	2	3	4	5
NCV	MJ/Kg	≥25	≥20	≥15	≥10	≥3
Cl	%weight (dry basis)	≤0,2	≤0,6	≤1,0	≤1,5	≤3
Hg	mg/MJ	≤0,02	≤0,03	≤0,08	≤0,15	≤0,50
		≤0,04	≤0,06	≤0,16	≤0,30	≤1,00

- Κατηγορία 3 NCV (18MJ/Kg)
- Κατηγορία 2 Cl d.m. (0,5%b.w.)
- Κατηγορία 1 Hg (0,006mg/MJ)

**• Το FORBI μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως
έχει ως εναλλακτικό καύσιμο για την
τσιμεντοβιομηχανία!**

- Δοκιμή χρήσης του FORBI στη τσιμεντοβιομηχανία TITAN.
- Το υλικό κρίθηκε εξαιρετικό από διαχειριστική σκοπιά.
- Μεταφέραμε από τον Δήμο Χαλανδρίου με φορτηγό μεγάλες ποσότητες υλικού (8,3 τόνους) που είχαν αποθηκευτεί τα τελευταία τρία χρόνια.
- Το υλικό είχε διατηρηθεί πολύ καλά και δεν μύριζε καθόλου άσχημα.
- Στη συνέχεια αδειάστηκε σε κάδους στον ΤΙΤΑΝΑ και τροφοδοτήθηκε ως εναλλακτικό καύσιμο με τη βοήθεια κλαρκ

