



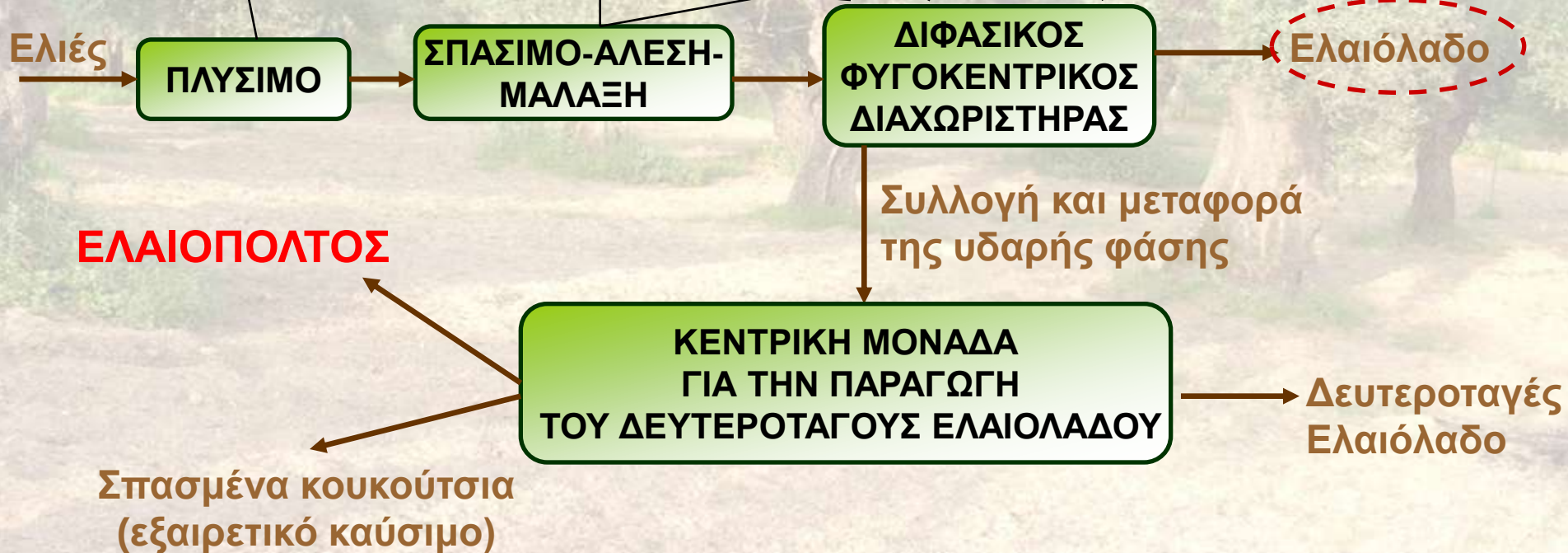
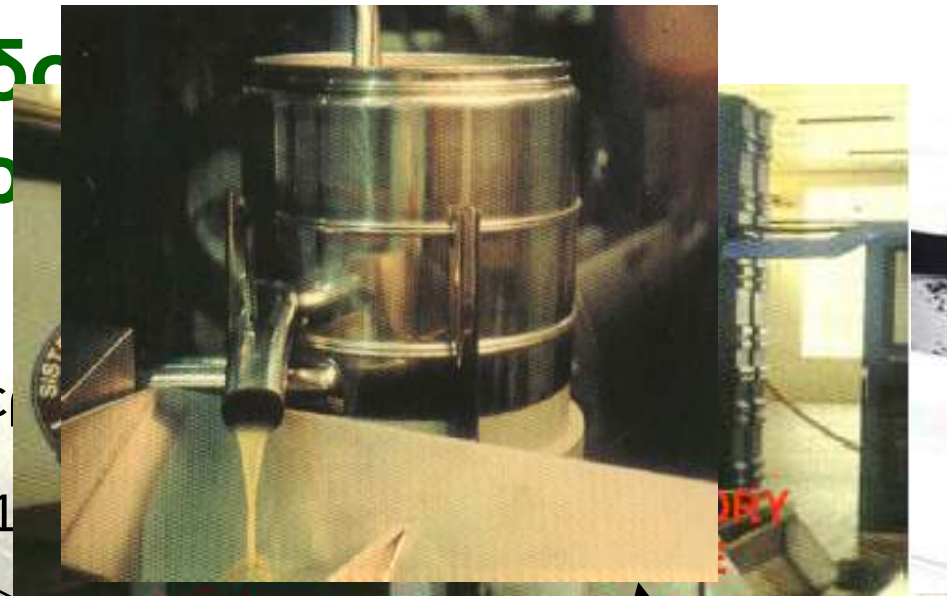
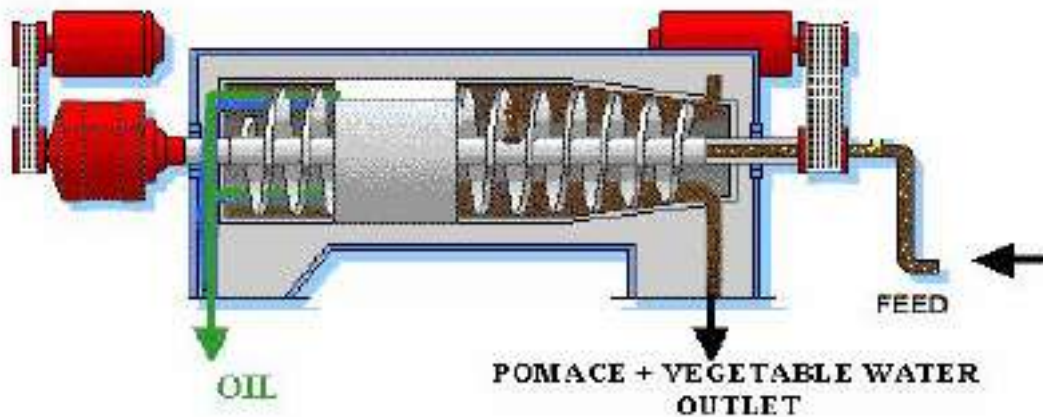
ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ

Γεράσιμος Λυμπεράτος
Καθηγητής ΕΜΠ

Παραγωγή ελαιόλαδου στα τριφασικά ελαιουργεία

- Απαιτούνται μεγάλες ποσότητες καθαρού νερού
- Παράγονται στερεά απόβλητα (50 Kg/100 Kg ελαιόκαρπου)
- Παράγονται υγρά απόβλητα υψηλού ρυπαντικού φορτίου και φυτοτοξικότητας





Ο ελαιοπολτός

■ Ημιστερεό παραπροϊόν: (Borja et al, 2006)

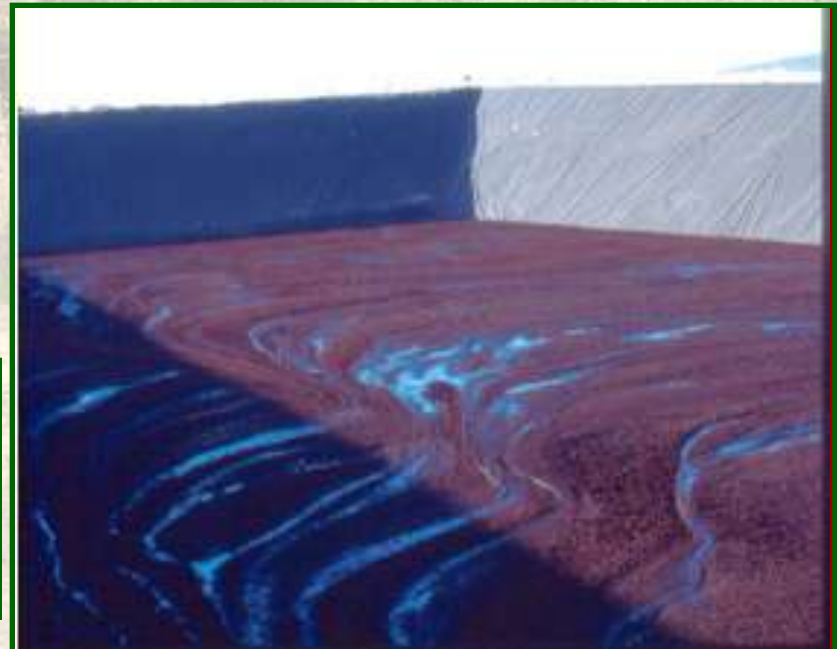
- ✱ υψηλής υγρασίας
- ✱ υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά
- ✱ υψηλού οργανικού φορτίου

project TDC OLIVE, 2004



Μέγεθος	% κατά βάρος
Υγρασία	60-70
Λιγνίνη	13-15
Κυτταρίνη- Ημικυτταρίνη	18-20

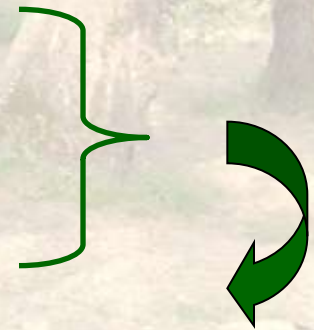
project TDC OLIVE, 2004



Μέθοδοι επεξεργασίας των στερεών αποβλήτων των ελαιουργείων

Μηχανική επεξεργασία-προεξεργασία	Μηχανικός διαχωρισμός, ταξινόμηση, κοσκίνισμα, μηχανική πίεση, ξήρανση
Θερμική επεξεργασία	Πυρόλυση, αεριοποίηση, καύση
Βιοχημική επεξεργασία	λιπασματοποίηση, αναερόβια χώνευση

- 🇪🇸 Ο ελαιοπολτός είναι (Roig et al, 2006) :
 - ☀️ σχετικά καινούργιο απόβλητο (κυρίως στην Ισπανία)
 - ☀️ μη επεξεργάσιμος στη υπάρχοντα πυρηνελαιουργεία
 - ☀️ δύσκολος στην μεταφορά και στον χειρισμό του



Πραγματοποιούνται προσπάθειες αξιοποίησης του

Μέθοδοι επεξεργασίας του ελαιοπολτού

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

- Ξήρανση και παραγωγή δευτεροταγούς ελαιολάδου (ξηραντήρες τύπου κινούμενης ρευστοστερεάς κλίνης) (Alcaide et al, 1999 & Krokida et al, 2002)
- Δυναμικό για παραγωγή ενέργειας μέσω καύσης, πυρκαγιάς (Masghouni et al, 2000 & Caputo et al, 2003 & Aragon et al, 2000)



publication RAC/CP, 2000



publication RAC/CP, 2000

τοχεύο

Alcaide

ιση (Ba

& Borja e

publication RAC/CP, 2000
(2004)

Μέθοδοι επεξεργασίας του ελαιοπολτού

ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

- Εδαφοβελτιωτικό στους ελαιώνες, λόγω μικρότερης φυτοτοξικότητας σε σχέση με τα υγρά απόβλητα (*Thompson and Nogales, 1999 & Ordonez et al, 1999 & Saviozzi et al, 2001*)

ΕΞΑΓΩΓΗ ΧΡΗΣΙΜΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

- Παραγωγή πηκτινών (*Cardoso et al, 2003*)
- Ανάκτηση χρήσιμων πολυφαινολών του ελαιοπολτού (*Obied et al, 2005*)

ΆΛΛΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

- Απορροφητικό υλικό βαρέων μετάλλων στην επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων (*Pagnanelli et al, 2002 & Pagnanelli et al, 2003*)
- Εδαφοβελτιωτικό στα γεωργικά χώματα (παρατείνει και ισχυροποιεί την απορρόφηση ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων στο έδαφος) (*Albarran et al, 2004 & Cox et al, 2004*)
- Ανάμιξη του με θερμοπλαστικά πολυμερή, για την δημιουργία νέων υλικών για την κατασκευή containers (*Siracusa et al, 2001*)

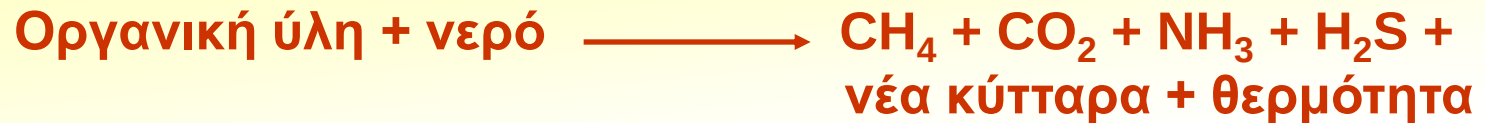
A background image of an olive grove with many olive trees and a dirt path. The text is overlaid on the upper half of the image.

Ανάπτυξη διεργασίας για αναερόβια χώνευση αποβλήτων τριφασικών ελαιοτριβείων

Αναερόβια χώνευση

- Είναι η διεργασία κατά την οποία οργανική ύλη μετατρέπεται σε CH_4 και CO_2 (βιοαέριο) με την συνδυασμένη δράση μεικτού πληθυσμού αναερόβιων μικροοργανισμών, απουσία μοριακού οξυγόνου (*Toerien and Hatting, 1969*)

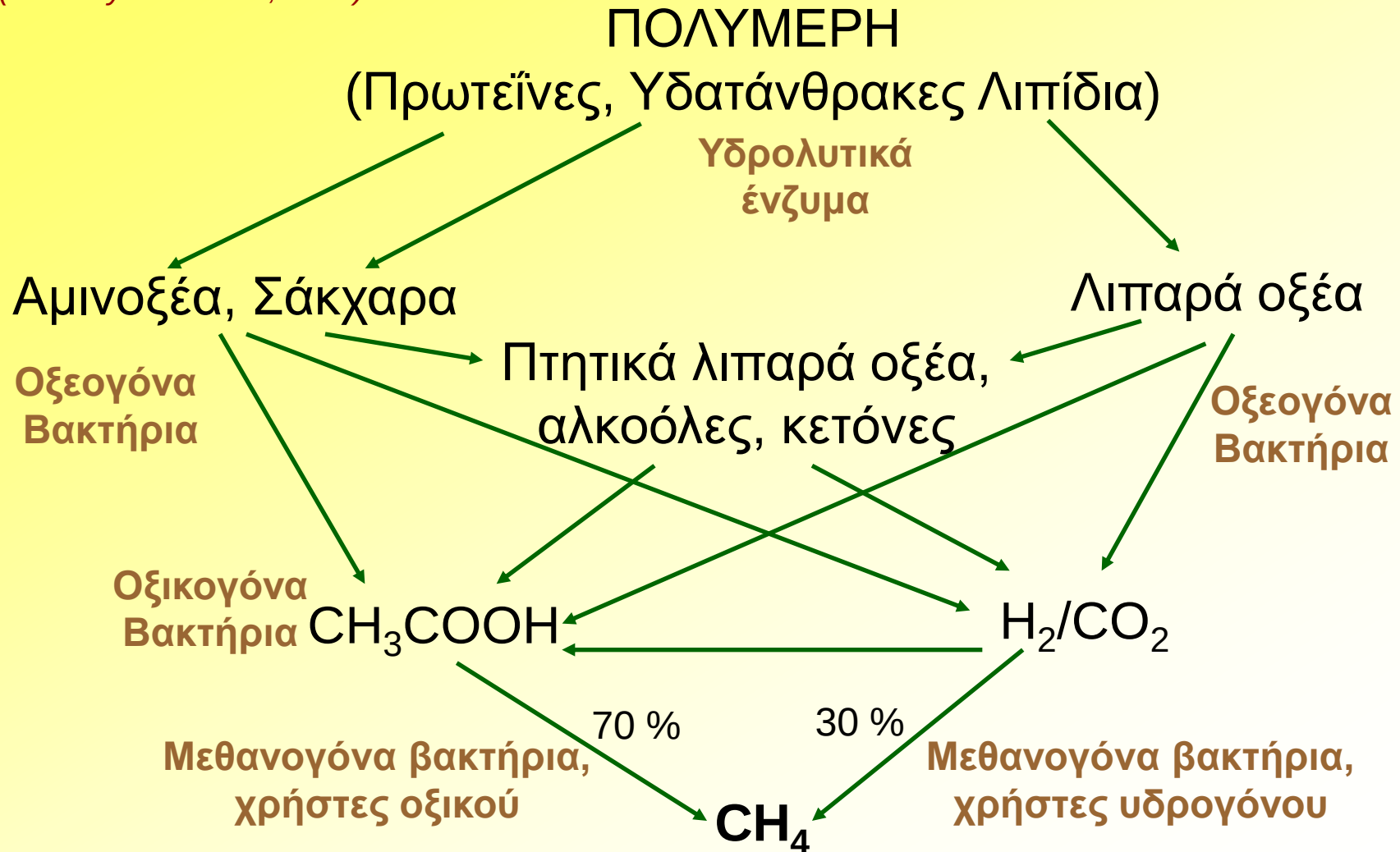
ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ (*McCarty, 1972*):



CH_4 : 65-70 %
 CO_2 : 30-35 %
 $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2$: 0.1-0.5 %

Μετατροπή του οργανικού υλικού σε βιοαέριο κατά την αναερόβια χώνευση

(McCarty and Smith, 1986)



Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

- Θερμοκρασία (ψυχρόφιλη, μεσόφιλη, θερμόφιλη περιοχή) (*Maly and Fadrus, 1971*)
- pH-Αλκαλικότητα (βέλτιστη περιοχή 7-7.2) (*Rittmann and McCarty, 2001*)
- Χημική σύσταση τροφοδοσίας (αναλογία C:N:P:S) (*Kotze et al, 1969*)
- Τοξικές ουσίες → ενώσεις ή στοιχεία (O_2 , NH_3 , $HCHO$, Βαρέα μέταλλα, Αρωματικές ενώσεις κ.α) (*Chou et al, 1978 & USEPA, 1973*)
↓
ενδιάμεσα μεταβολικά προϊόντα (Ανώτερα και Πτητικά λιπαρά οξέα)
- Υδραυλικός χρόνος παραμονής (15-35 ημέρες) (*Bitton, 1994*)
- Οργανική φόρτιση των χωνευτήρων
- Εγκλιματισμός της αναερόβιας καλλιέργειας (*Toerien et al, 1967*)

Γιατί αναερόβια χώνευση;

Πλεονεκτήματα

(Lettinga et al, 1979)

- Χαμηλή παραγωγή σταθεροποιημένης λάσπης (3-20 φορές λιγότερη από την αερόβια επεξεργασία)
- Παραγωγή ενέργειας υπό τη μορφή μεθανίου
- Χαμηλό λειτουργικό κόστος
- Κατάλληλη για ισχυρά αγροτοβιομηχανικά απόβλητα
- Υψηλή απομάκρυνση οργανικού φορτίου

Μειονεκτήματα

(Lettinga et al, 1979)

- Σχετικά μεγάλος χρόνος εκκίνησης της διεργασίας
- Μεγάλοι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής
- Ευαίσθησία σε μεταβολές των λειτουργικών παραμέτρων

Εφαρμογές αναερόβιας χώνευσης

Αναερόβια Χώνευση: Μία από τις σημαντικότερες βιοχημικές διεργασίες μετατροπής της βιομάζας

Βιομάζα: Υλικά βιολογικού χαρακτήρα, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας (*Ghosh, 1997*)

- Αναερόβια χώνευση βιολογικής ιλύος (*Malina et al, 1992*)
- Αναερόβια χώνευση της φυτικής βιομάζας οργανικών καλλιεργειών και των αποβλήτων (υγρών και στερεών) βιομηχανιών μεταποίησης αγροτικών προϊόντων (*Tare et al, 1997 & Rieker et al, 1999*)
- Αναερόβια χώνευση αστικών στερεών αποβλήτων (*De Baere, 1999*)

Χαρακτηριστικά ΥΑΕ

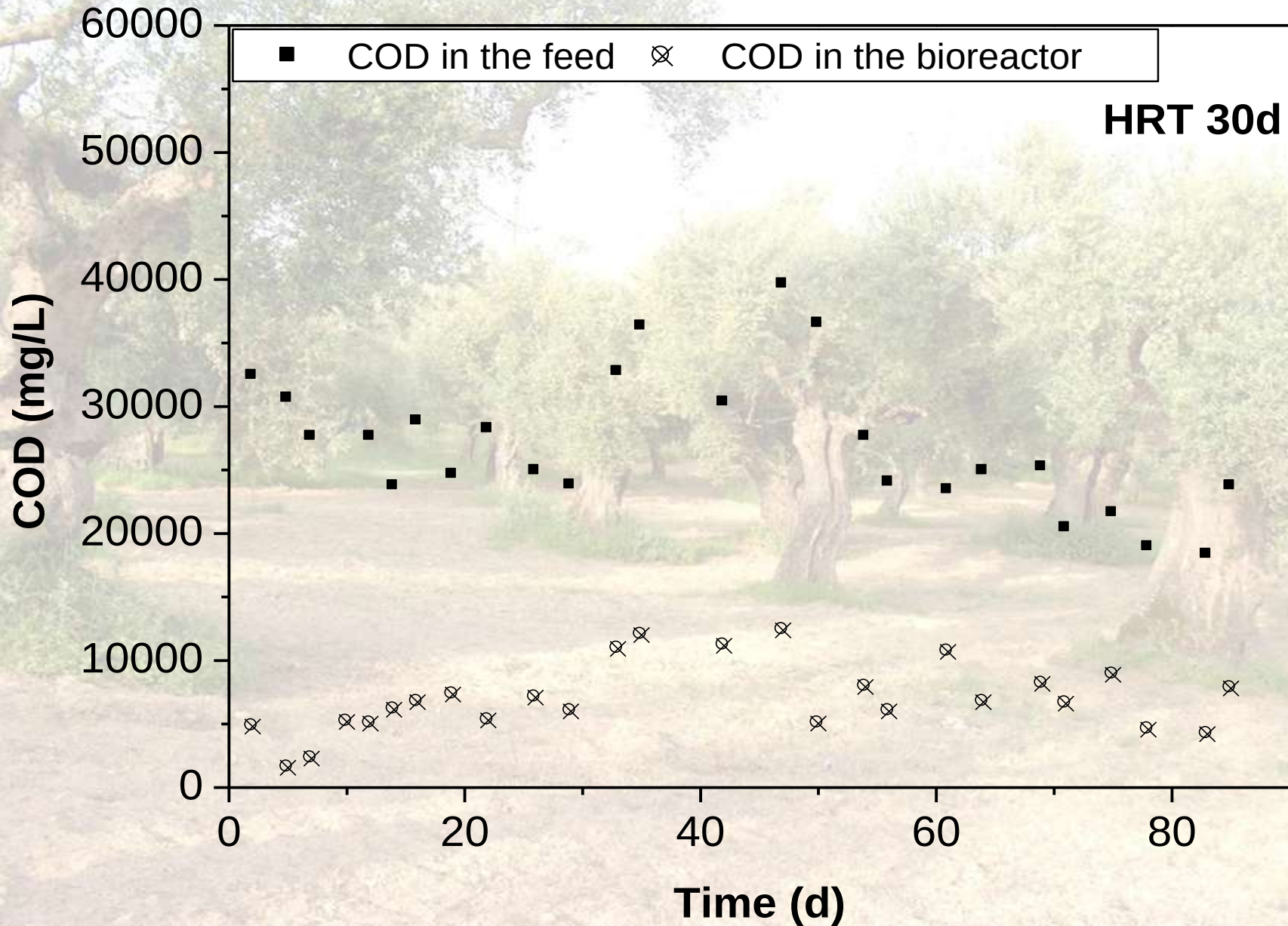
pH	ΟΑΣ (g/l)	ΠΑΣ(g/l)	ο-ΧΑΟ (g/l)	δ-ΧΑΟ (g/l)
5,1	37	36	122	72
5,1	44	42	140	68
5,1	40	38	147	71
5,1	40	39	159	58
5,1	55	51	172	87
5,1	36	35	149	63

	Υψηλότερες τιμές
	Χαμηλότερες τιμές

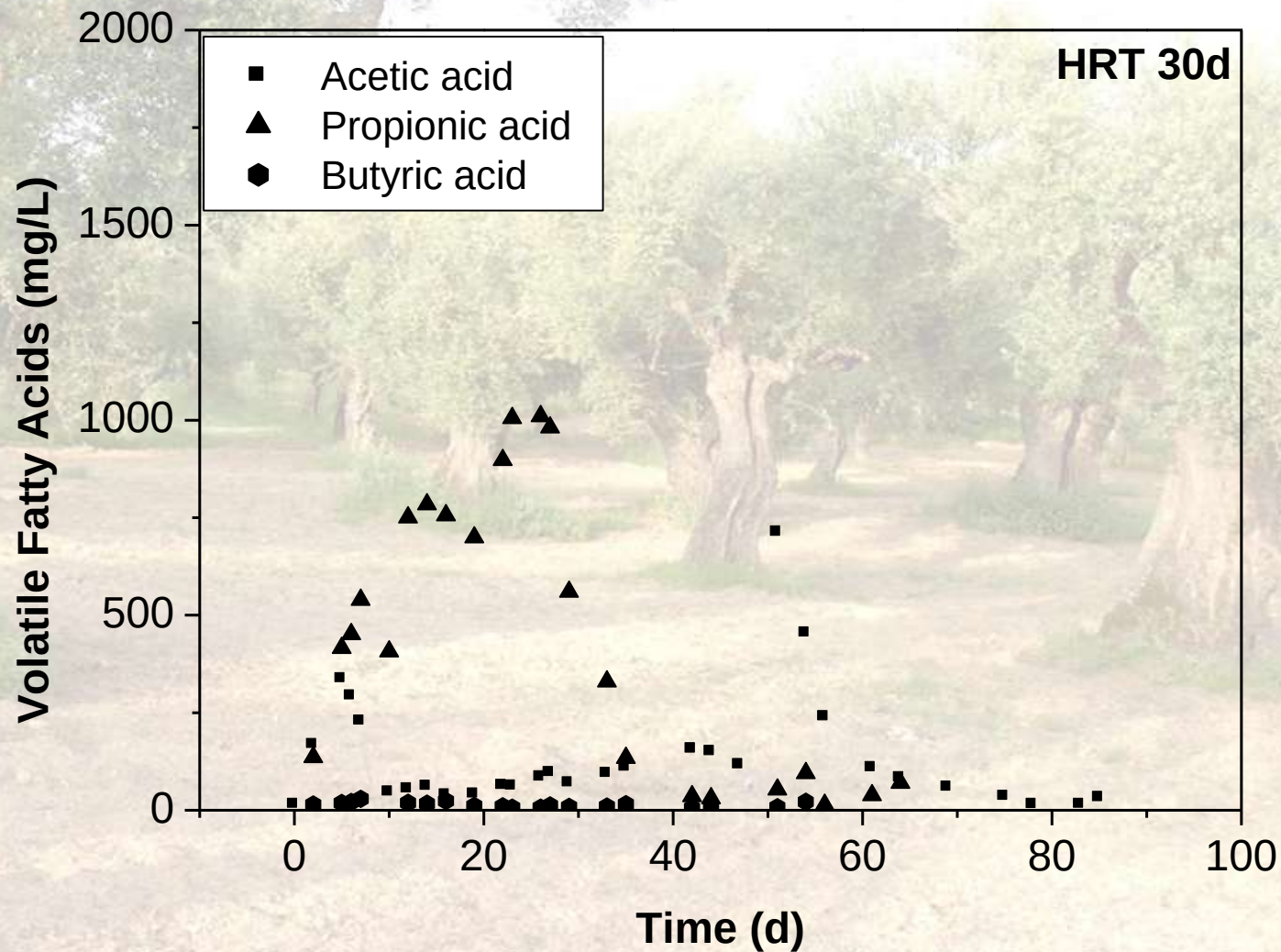
Προεπεξεργασία

- Αφαίρεση στερεών με καθίζηση
- Εμπλουτισμός υπερκείμενου με $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ και ιχνοστοιχεία
- Αραίωση με νερό βρύσης (1:2)

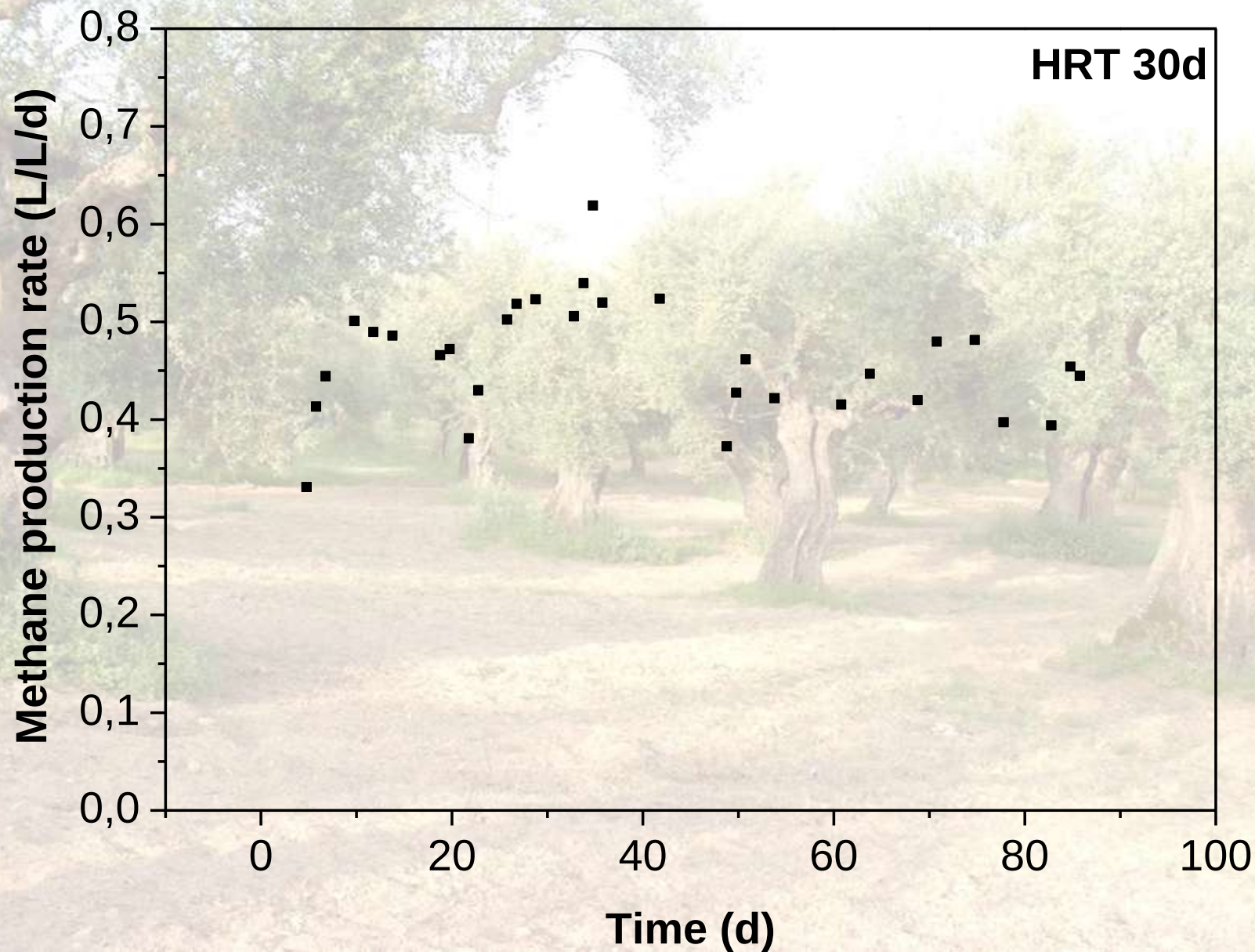
Επεξεργασία σε CSTR



Πτητικά λιπαρά οξέα



Παραγωγή βιοαερίου

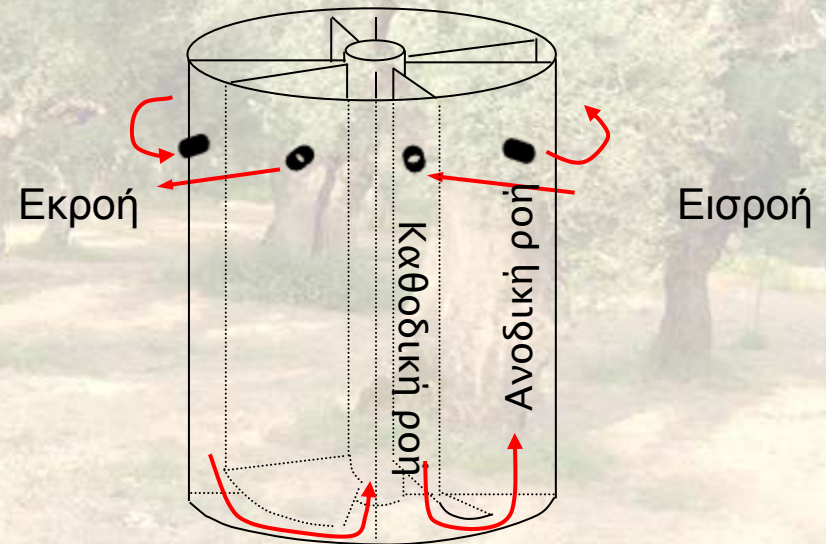


Συμπέρασμα

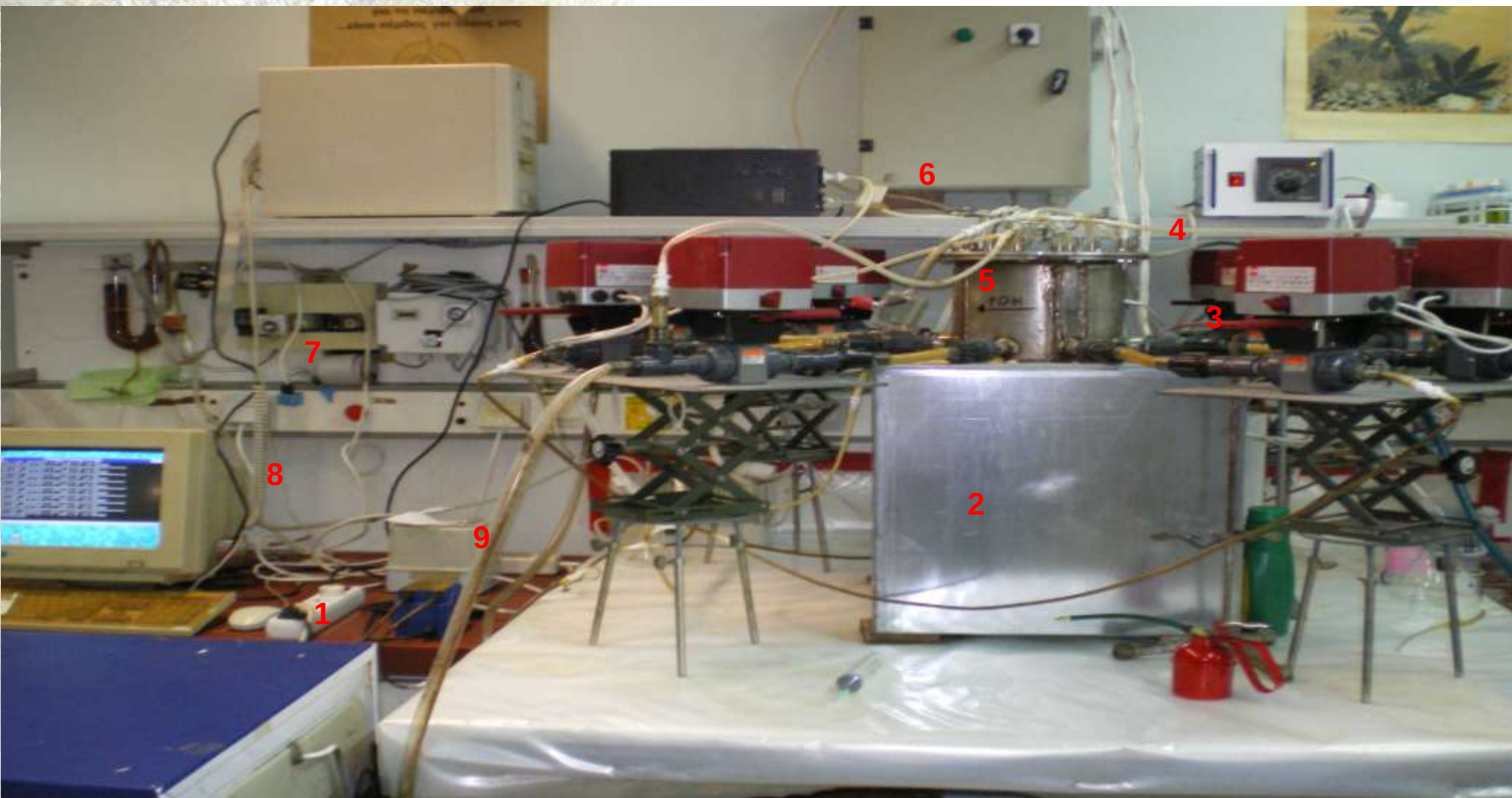
- Με αραίωση 1:2 απαιτείται 30 d χρόνος παραμονής
- Μείωση ΧΑΟ 66-83%
- Απόδοση βιοαερίου 0,5 L/L/d

Περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες

- Κυκλική κατασκευή διαμερισμάτων

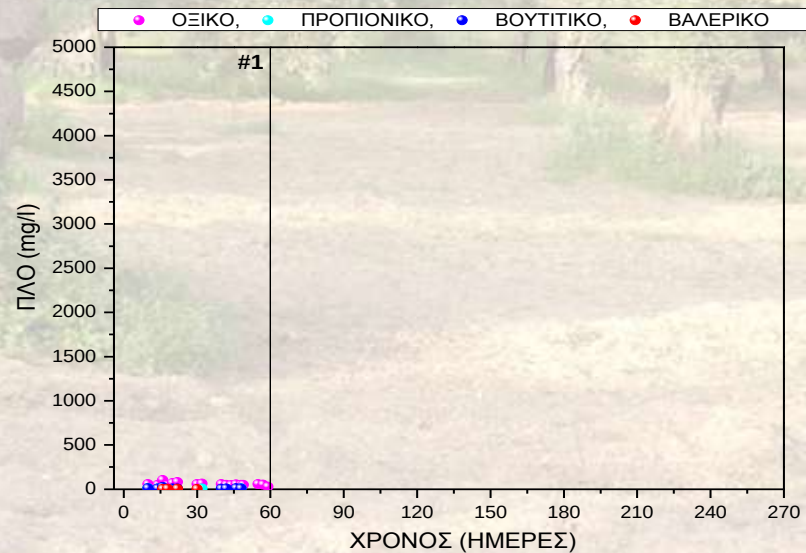
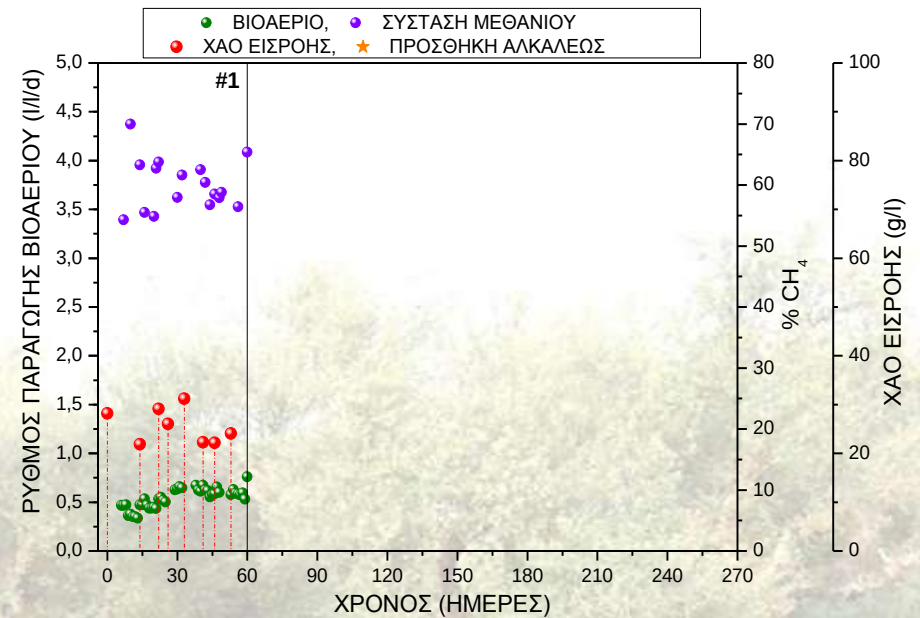
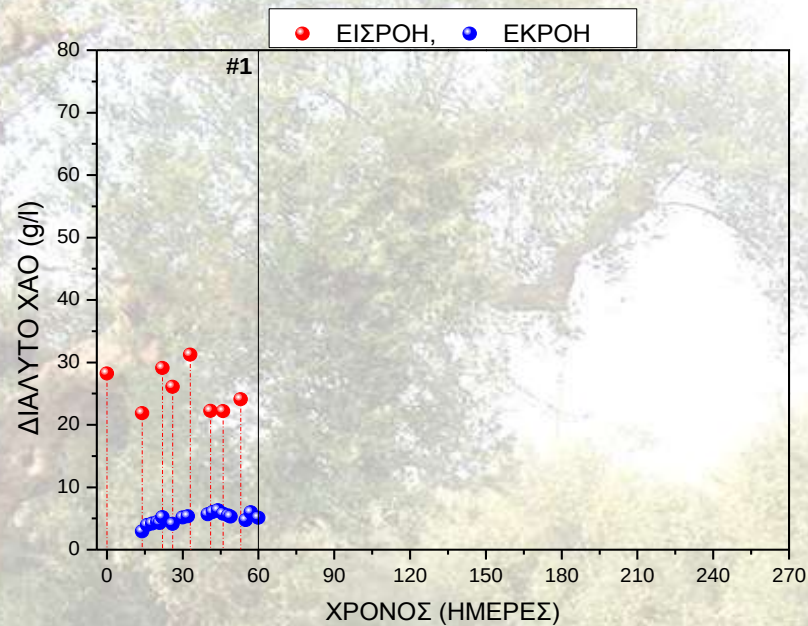


$$T = 4 \times 12 = 48 \text{ ώρες} \rightarrow 2 \text{ ημέρες}$$

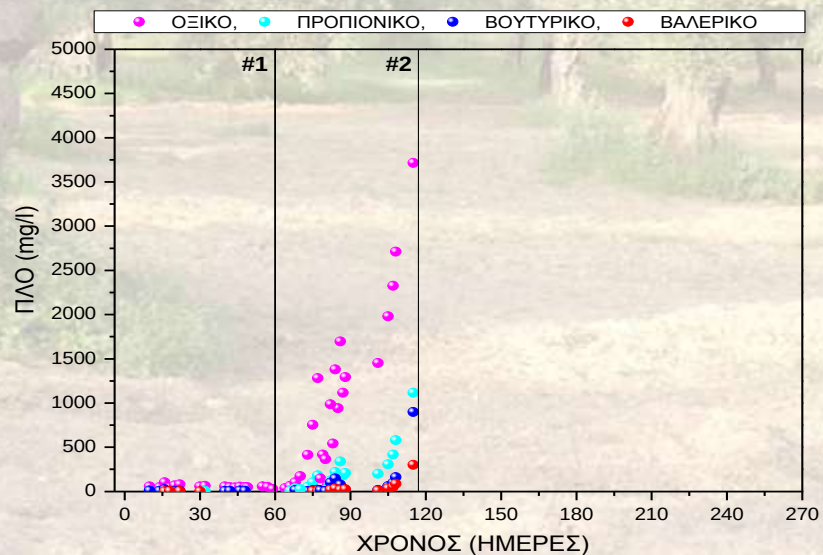
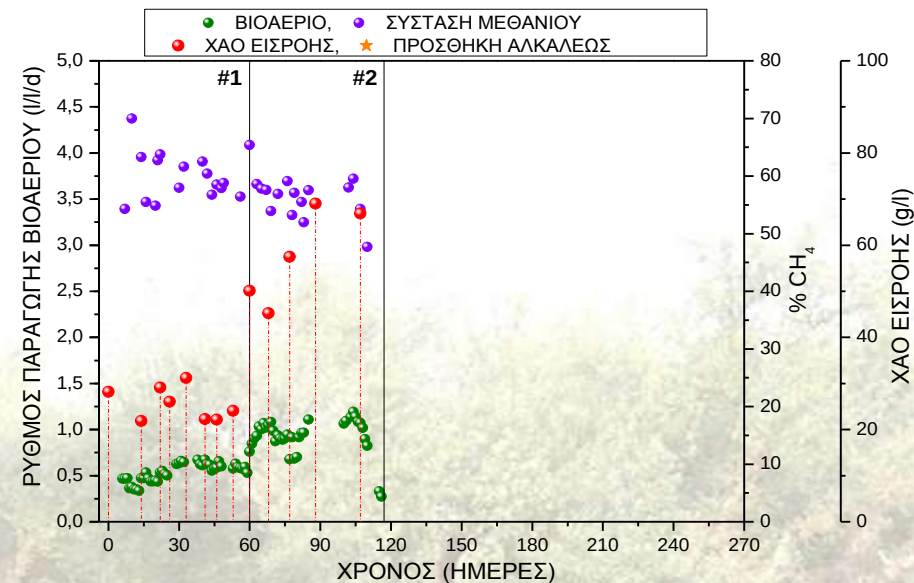
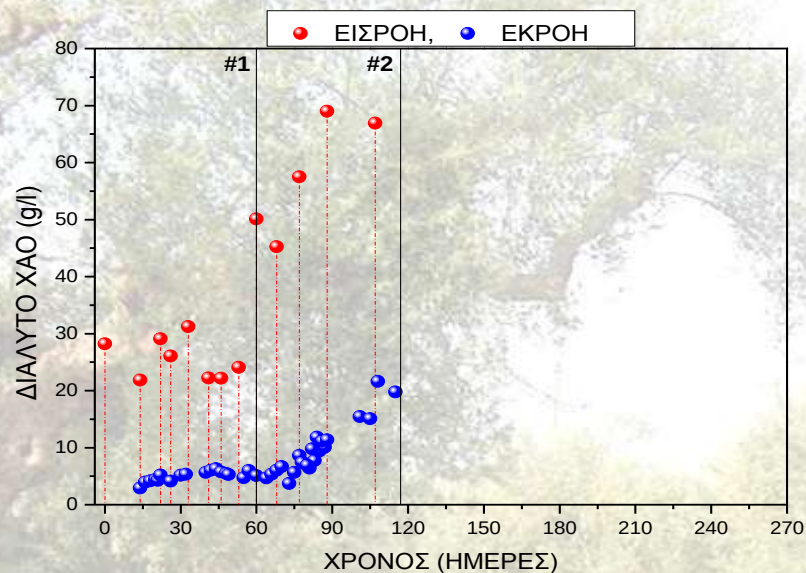


Προεπεξεργασία

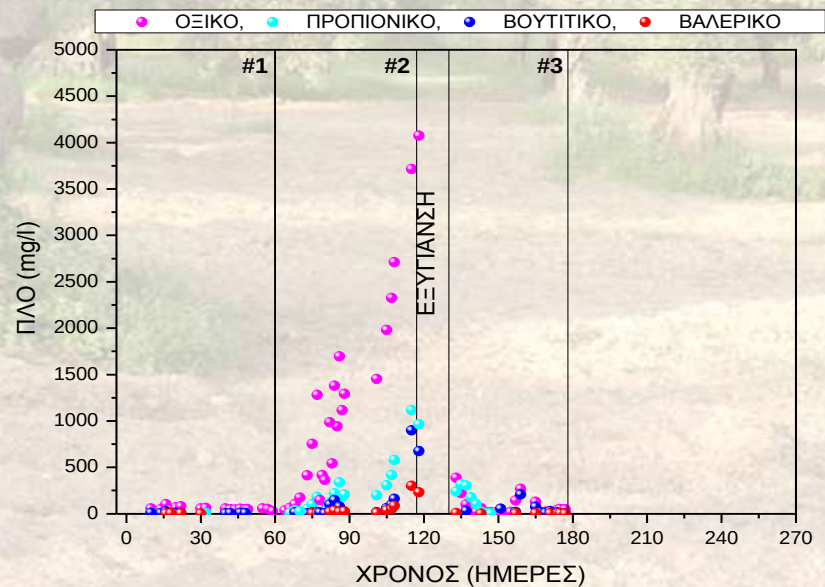
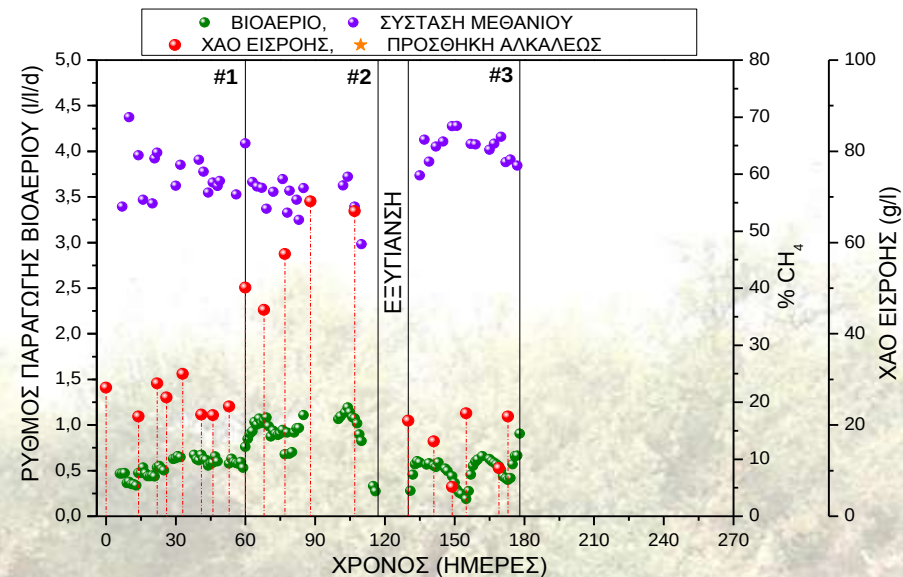
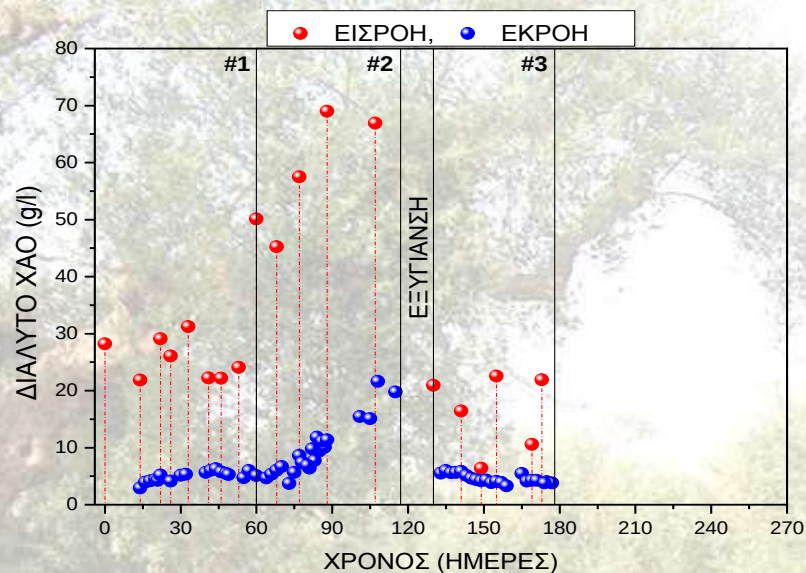
- Αφαίρεση στερεών με καθίζηση
- Εμπλουτισμός υπερκείμενου με $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ και ιχνοστοιχεία
- Αραίωση με νερό βρύσης (1:1) (βασικό σενάριο)



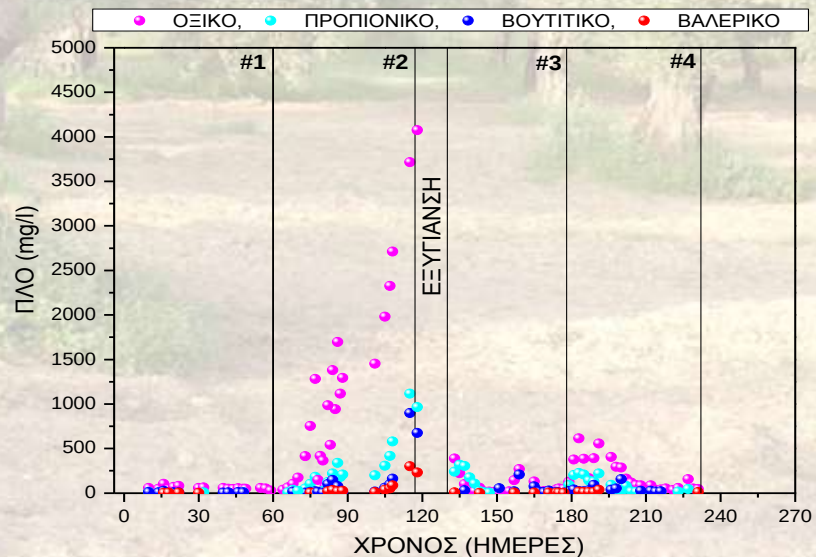
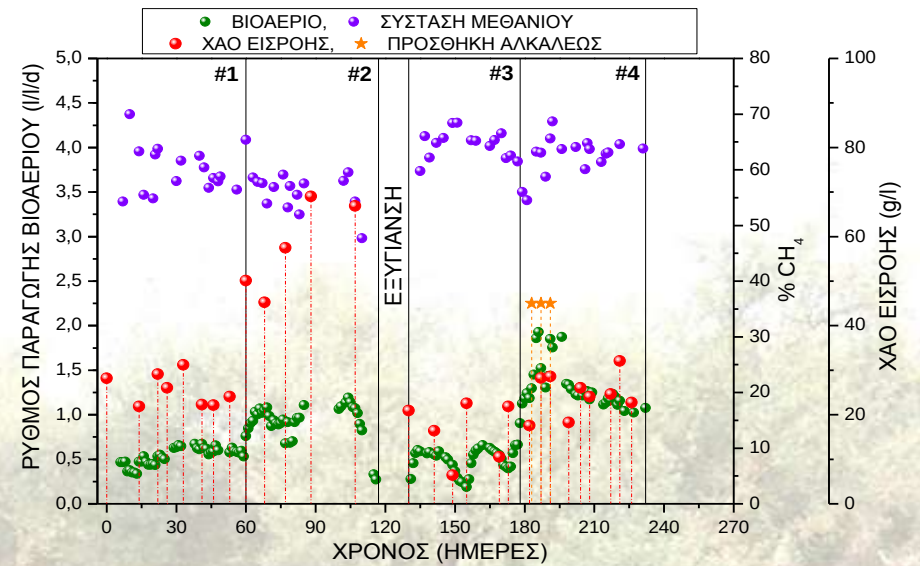
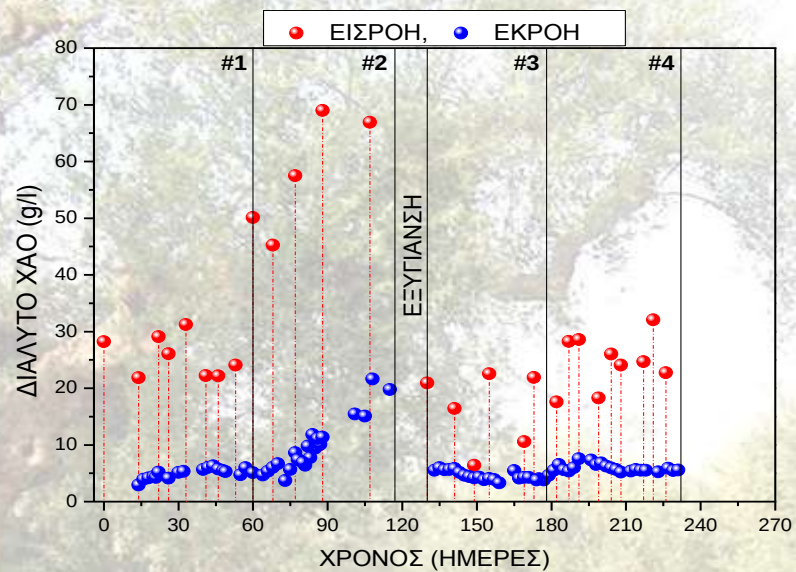
- 17.5 d Χρόνος παραμονής
 - 80-90% μείωση ΧΑΟ
 - Σταθερή διεργασία



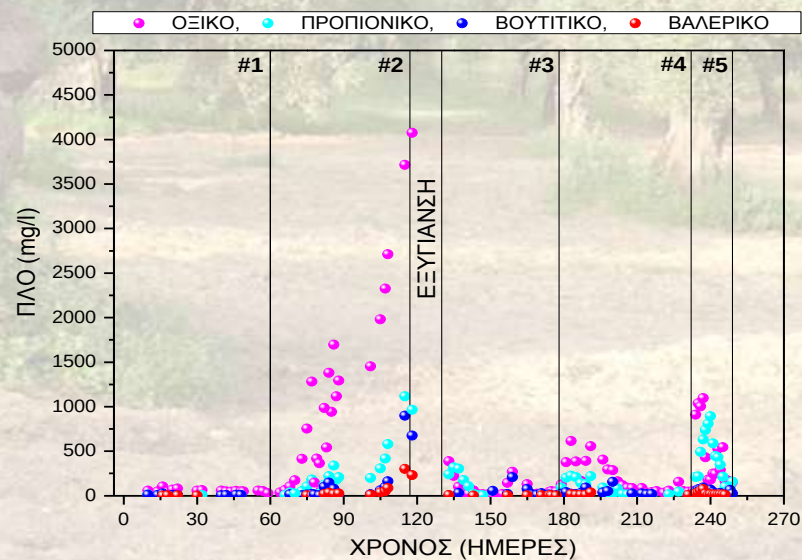
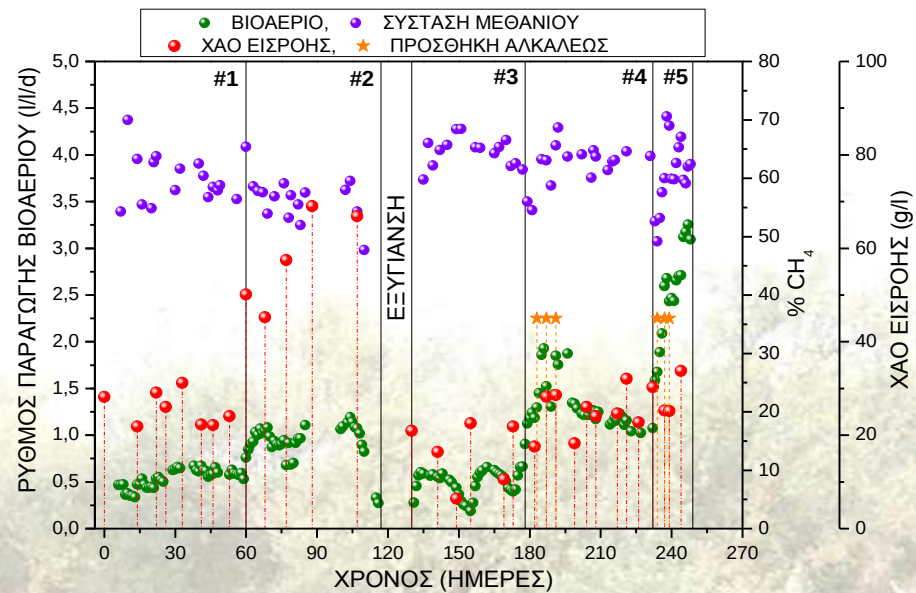
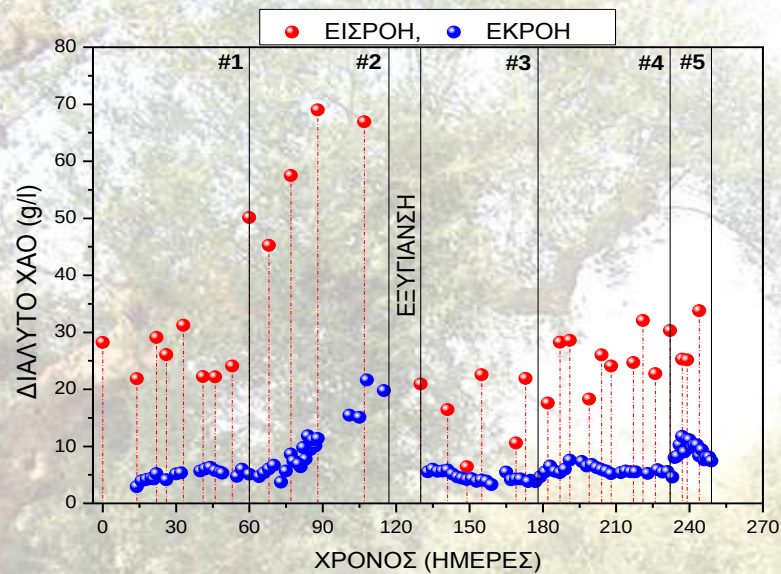
- Απόπειρα επεξεργασίας χωρίς αραίωση
- Αργή συσσώρευση ΠΛΟ και ΧΑΟ, μείωση βιοαερίου
- Παρεμπόδισμός διεργασίας



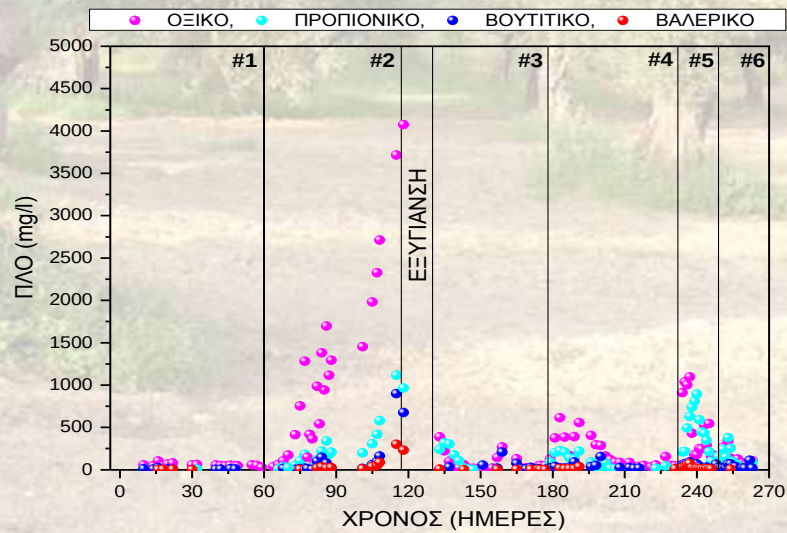
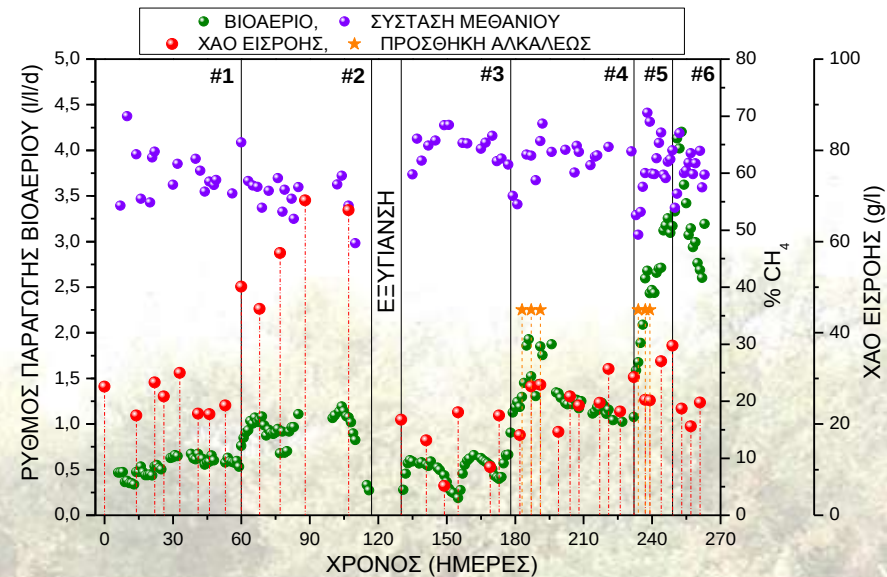
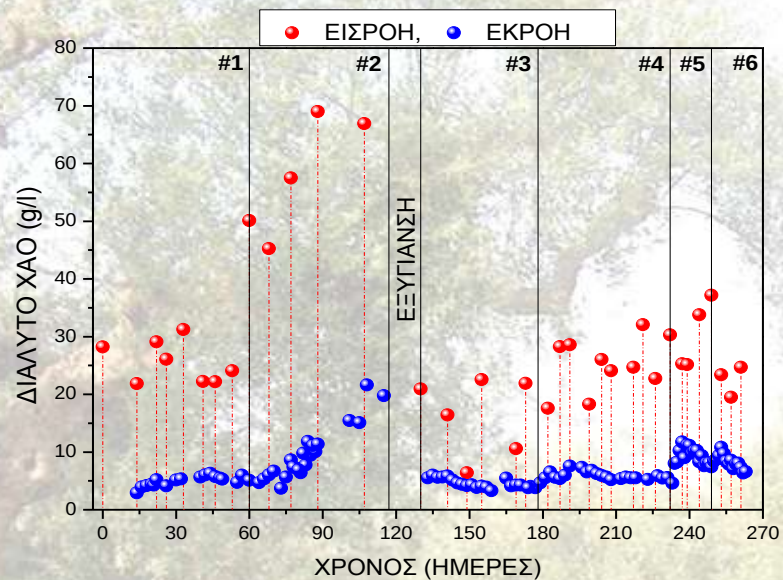
- Εξυγίανση (αφαίρεση 2/3, εμβολιασμός)
- Επαναφορά συστήματος
- 80-90% Μείωση ΧΑΟ



- ΥΧΠ 8.75 d
- 80% Μείωση ΧΑΟ



- 5 d ΥΧΠ
- 60-80% Μείωση ΧΑΟ

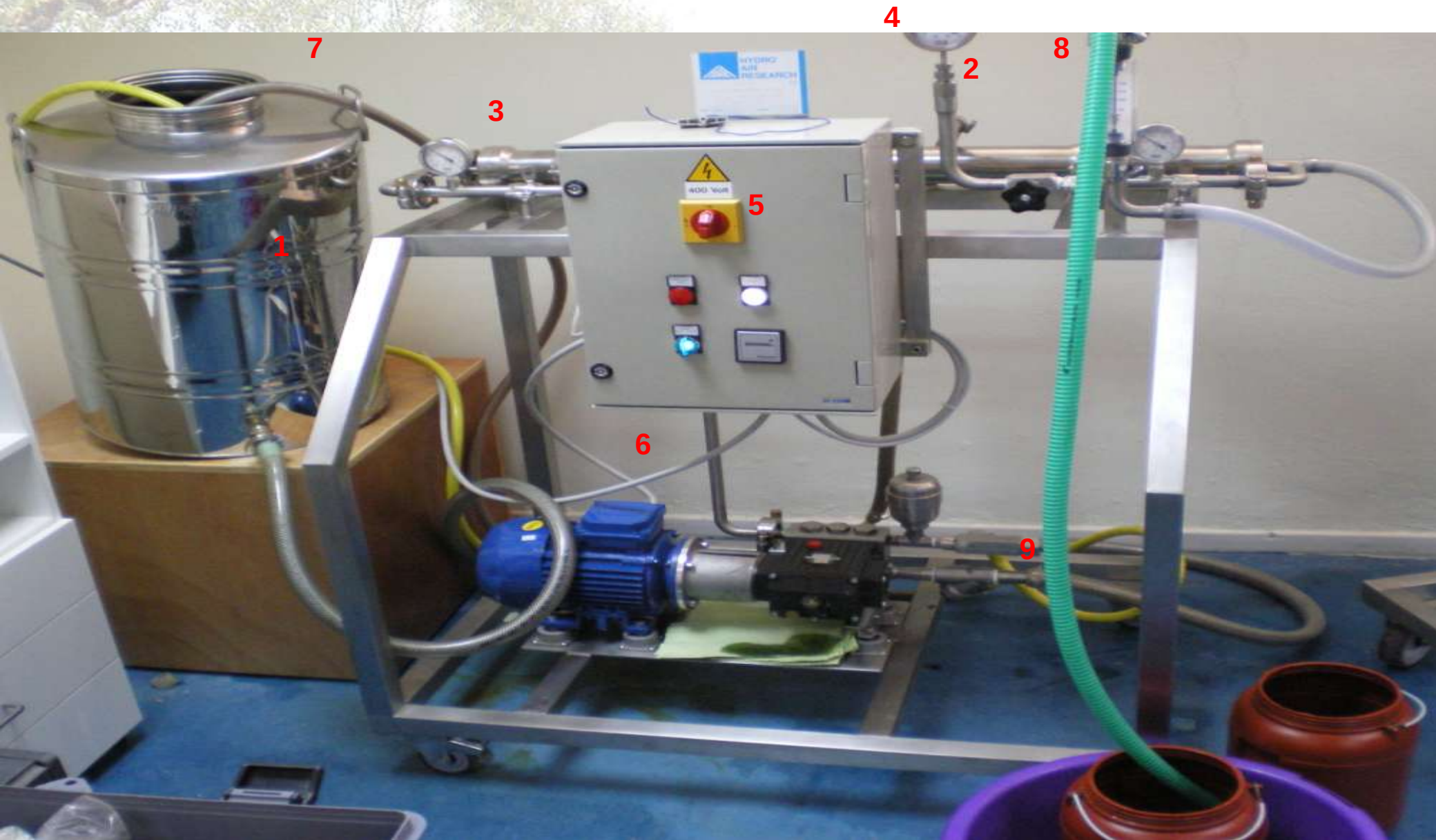


- ΥΧΠ 3.75 d
- 60-80% Μείωση ΧΑΟ

Φιλτρόπρεσσα

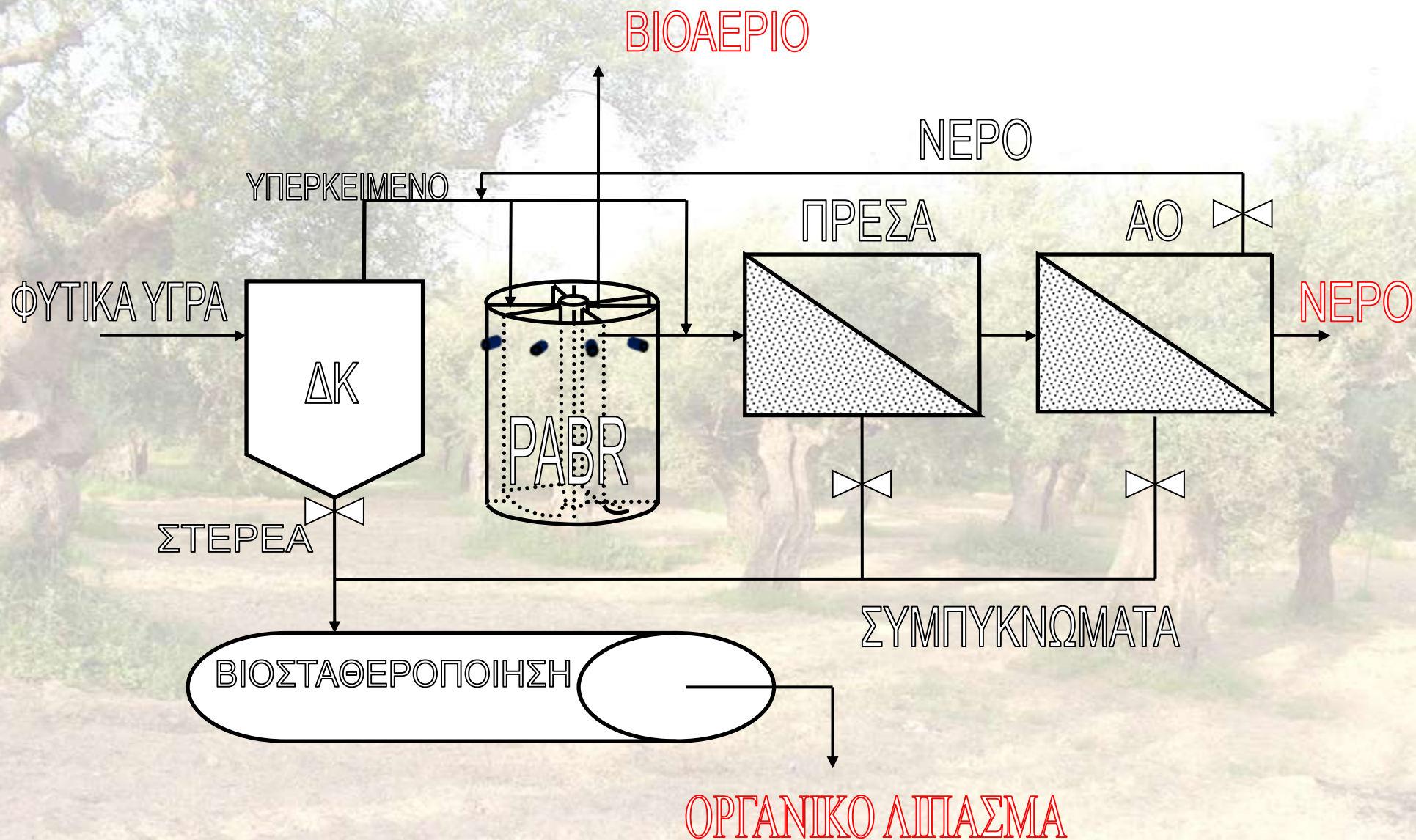


Μονάδα αντίστροφης όσμωσης



Αντίστροφη όσμωση

- Εγκάρσια πίεση 30 bar
- Παροχή διηθήματος 25-30 L/h
- Το διήθημα περιείχε αμελητέα ποσότητα οργανικού υλικού (ΧΑΟ: 0.1 g/L) και απουσία αιωρούμενων στερεών



Παραγωγή μεθανίου ή/και υδρογόνου από ελαιοπολτό διφασικών ελαιοτριβείων



Χαρακτηρισμός του ελαιοπολτού

Ακατέργαστος ελαιοπολτός

Υγρασία	$71.5 \pm 0.4 \%$
Ολικά Στερεά (w/w)	$28.4 \pm 0.4 \%$
Πτητικά Στερεά (w/w)	$26.2 \pm 0.2 \%$
Πυκνότητα (g/ml)	1.09
Σπασμένα Κουκούτσια (w/w)	$9.1 \pm 0.3 \%$



Πειραματική διάταξη αντιδραστών συνεχούς λειτουργίας



Μεσόφιλος αναερόβιος χωνευτήρας

- Θερμοκρασία : 35 °C
- Λειτουργικός όγκος : 3 λίτρα
- Τροφοδοσία: Αραιωμένος με νερό ελαιοπολτός (1:4), χωρίς κουκούτσια, με προσθήκη θρεπτικών (NH_2CONH_2 , K_2HPO_4)

Ημέρες λειτουργίας CH_4 -CSTR_1	1 ^η - 642 ^η	643 ^η - 766 ^η	767 ^η - 778 ^η
HRT (d)	20	10	5

Θερμόφιλος αναερόβιος χωνευτήρας

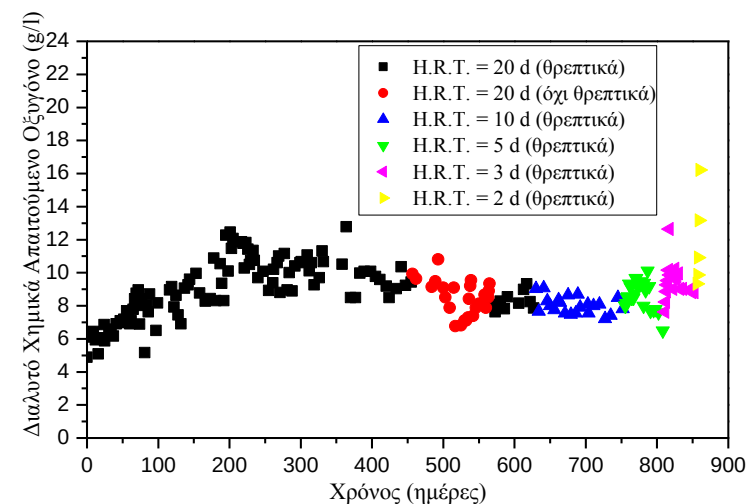
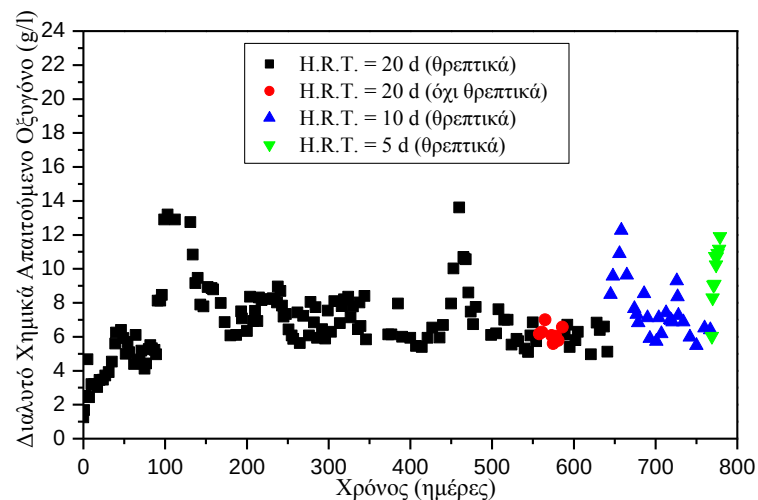
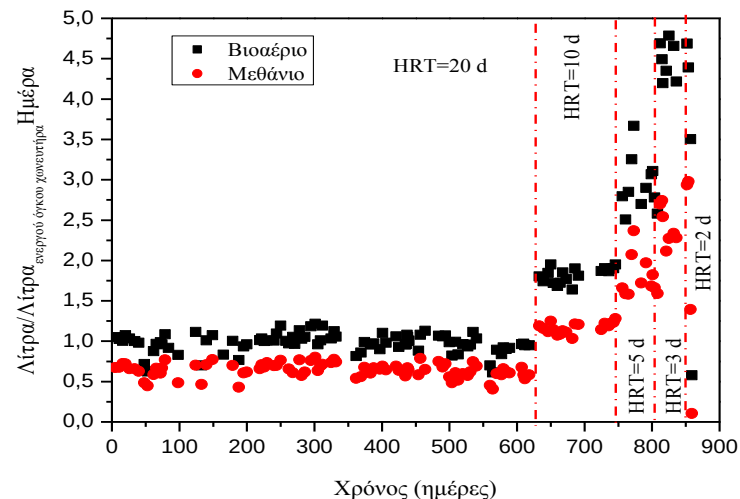
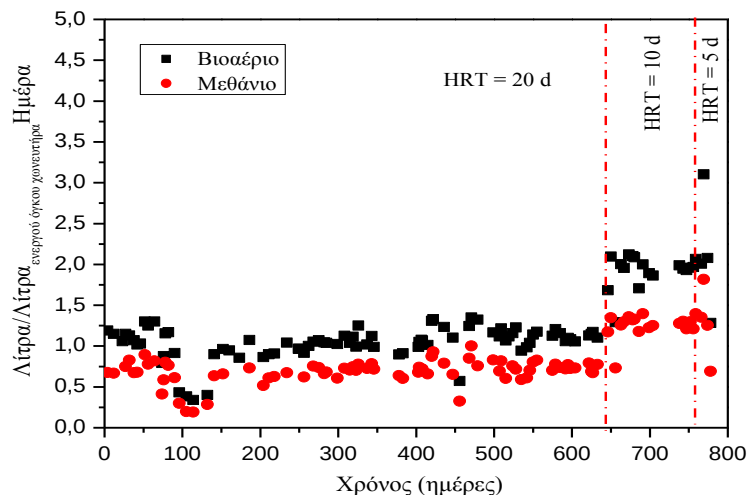
- Θερμοκρασία : 55 °C
- Ωφέλιμος λειτουργικός όγκος : 3 λίτρα
- Τροφοδοσία: Αραιωμένος με νερό ελαιοπολτός (1:4), χωρίς κουκούτσια, με προσθήκη θρεπτικών (NH_2CONH_2 , K_2HPO_4)

Ημέρες λειτουργίας CH_4 -CSTR_2	1 ^η - 627 ^η	628 ^η - 751 ^η	752 ^η -808 ^η	809 ^η - 855 ^η	856 ^η - 860 ^η
HRT (d)	20	10	5	3	2

Χαρακτηριστικά κοινής τροφοδοσίας τους

Αραίωση	1:4
Παράμετρος	Τιμή
pH	5.45 ± 0.02
	g/l
Ολικά αιωρούμενα στερεά	39.3 ± 5.9
Πτητικά αιωρούμενα στερεά	38.8 ± 5.7
Ολικό ΧΑΟ	78.8 ± 9.1
Διαλυτό ΧΑΟ	16.8 ± 0.2
Ολικοί υδατάνθρακες	13.4 ± 0.9
Διαλυτοί υδατάνθρακες	6.9 ± 0.4
Πτητικά λιπαρά οξέα	< 0.1
Αλκαλικότητα (gCaCO ₃ /l)	0.55 – 0.65

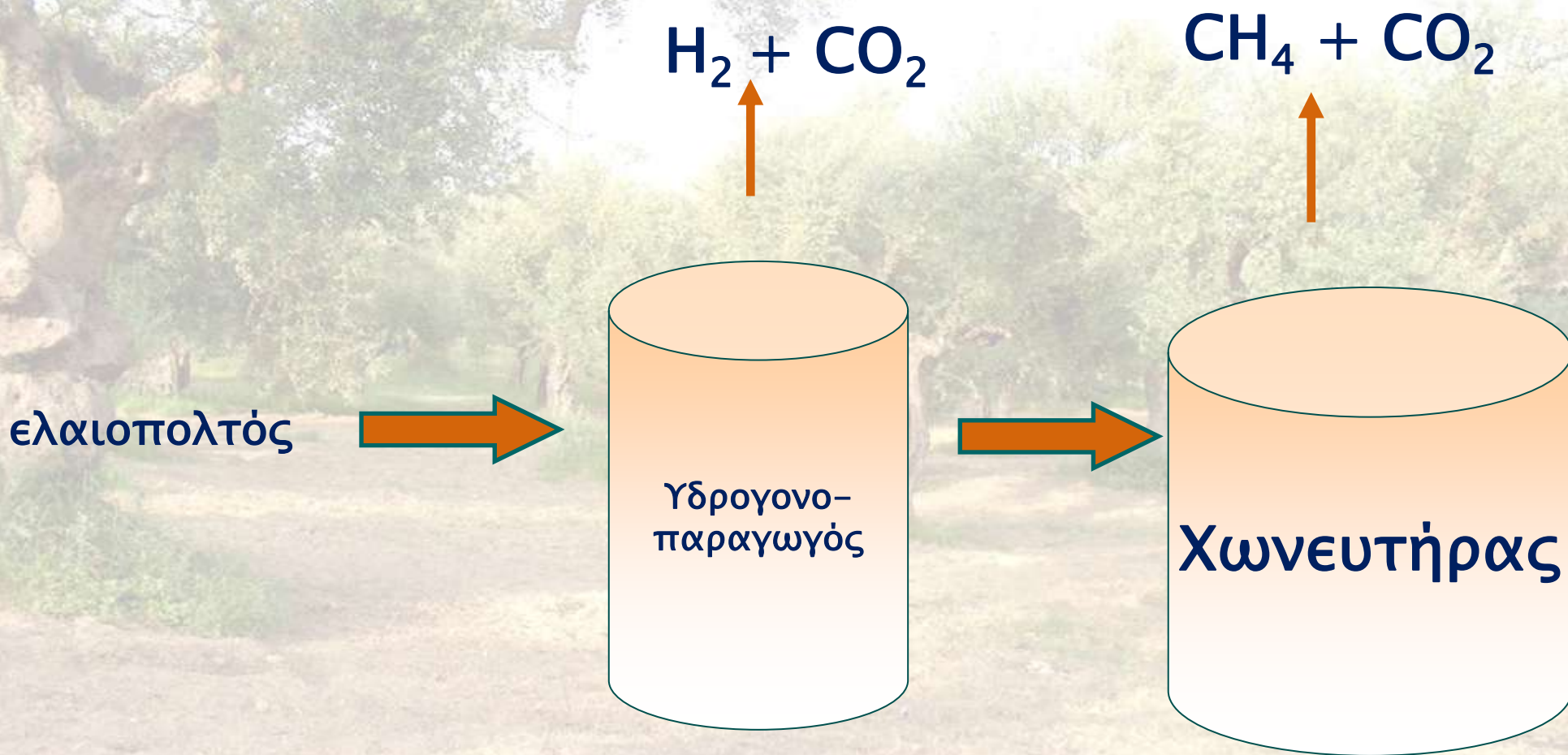
Συνεχής λειτουργία μεσόφιλου και θερμοφίλου αντιδραστήρα



Σύνοψη από τη συνεχή λειτουργία των αντιδραστήρων

- 55 και 57 m³ μεθάνιο ανά m³ μη αραιωμένου ελαιοπολτού, σε μεσόφιλες και θερμοφιλες συνθήκες αντίστοιχα
- Σε HRT 20 και 10 ημέρες ο μεσόφιλος και ο θερμοφιλος αντιδραστήρας παρουσιάζουν βέλτιστη αποδοτικότητα σε CH₄
(0.7 και 1.3 l/l_{αντιδρ}/d) αντίστοιχα

Υδρογόνο και μεθάνιο από ελαιοπολτό



Υδρογόνο



- Τεχνολογία αυτοκινήτων: καύσιμο στις κυψελίδες καυσίμου

- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ανανεώσιμες πηγές (π.χ. από βιομάζα, απόβλητα, νερό)



/g)

θερμ



Μέθοδοι Παραγωγής Υδρογόνου

Συμβατικά καύσιμα, **νερό** , **βιομάζα**

- ✦ Αναμόρφωση ατμού από φυσικό αέριο
- ✦ Θερμική διάσπαση φυσικού αερίου
- ✦ Ηλεκτρόλυση νερού
- ✦ Φωτόλυση νερού
- ✦ Θερμοχημικές Διεργασίες
- ✦ Πυρόλυση ή αεριοποίηση της βιομάζας (αέριο σύνθεσης)
- ✦ **Βιοτεχνολογική Παραγωγή**

Παράγοντες Επίδρασης στην Παραγωγή H_2



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

Βιοτεχνολογική παραγωγή υδρογόνου από ελαιοπολτό

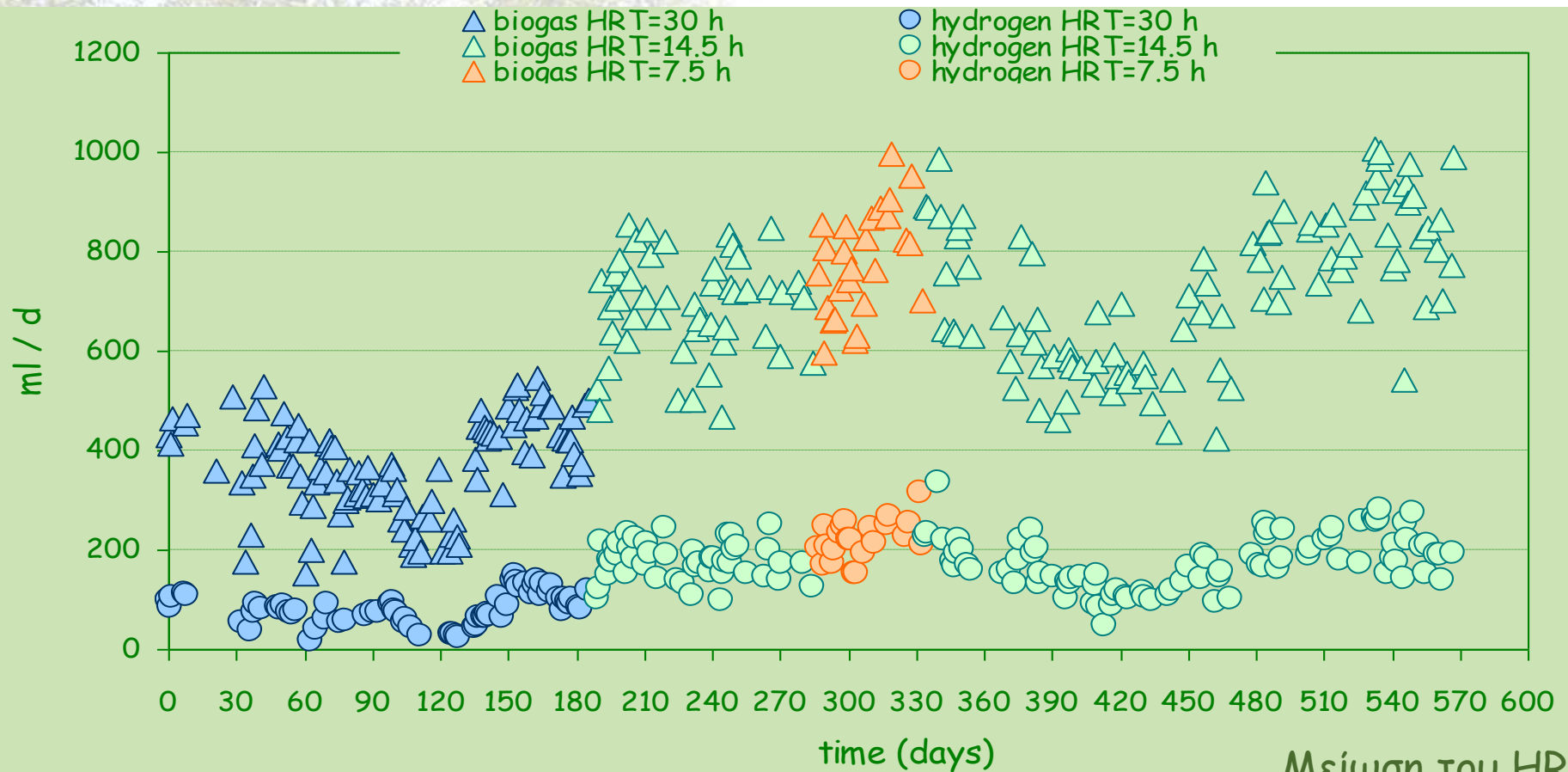
Ο αντιδραστήρας τύπου CSTR



■ Ενεργός όγκος 0,5 L
■ 35 °C

HRT (h)	30	14.5	7.5
ml/d	383	827	1601
g TS/d	21.5	46.3	89.7

Ρυθμός παραγωγής



HRT (h)	30	14.5	7.5
ml H ₂ /d	130 ± 11	196 ± 38	231 ± 22

Μείωση του HRT

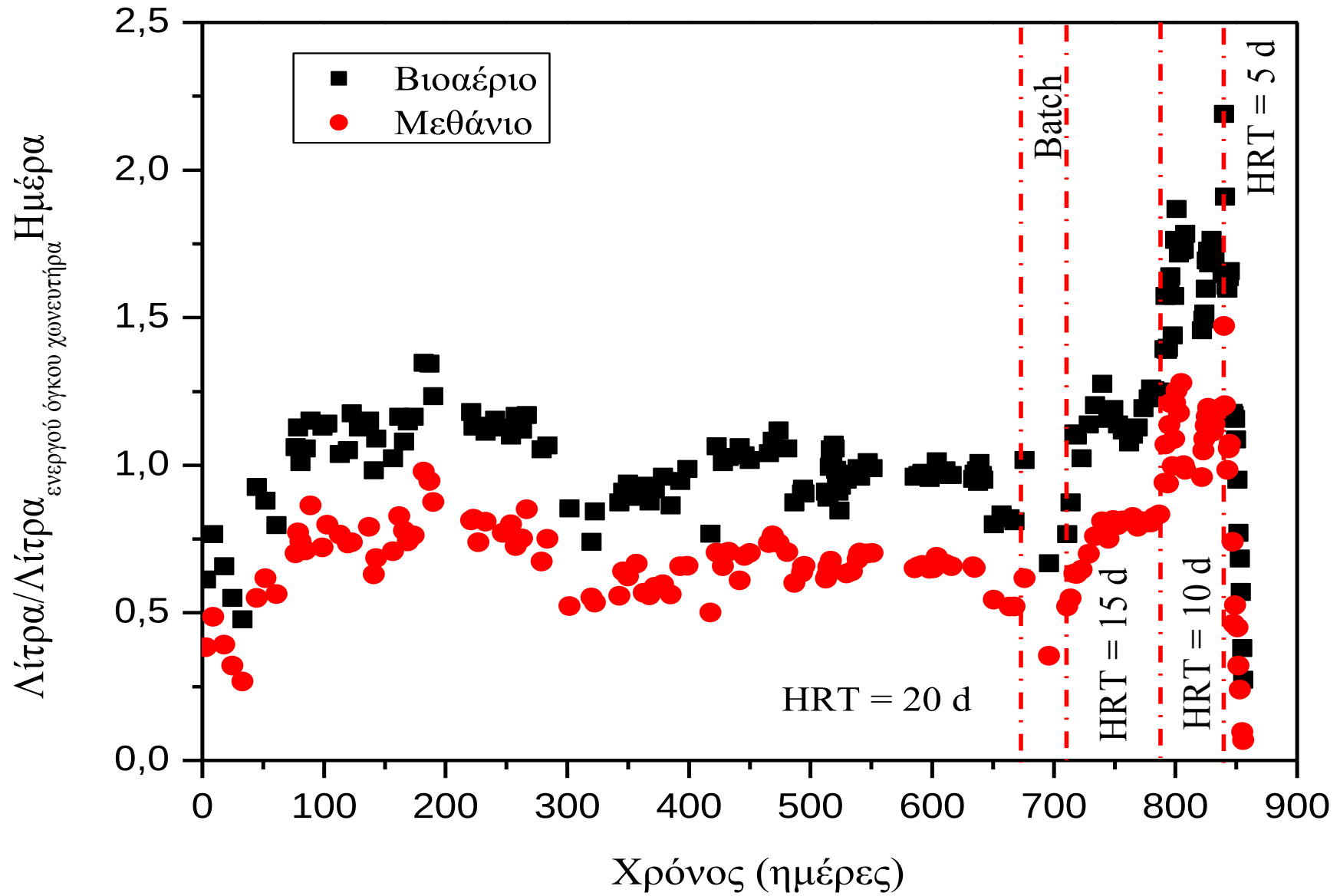
↓
Αύξηση του
ρυθμού
παραγωγής
υδρογόνου

Επίδραση χρόνου παραμονής

HRT (h)	30	14.5	7.5
pH	4.9 ± 0.1	4.8 ± 0.1	4.9 ± 0.1
% H ₂	26.4 ± 1.7	26.7 ± 1.4	29.1 ± 1.6
ml παραγόμενου αερίου/ ημέρα	490 ± 53	737 ± 82	791 ± 85
ml παραγόμενου H ₂ / ημέρα	130 ± 4	196 ± 24	231 ± 22
mmol H ₂ /g καταναλισκόμενων διαλυτών υδατανθράκων	4.5 ± 0.2	3.4 ± 0.6	2.8 ± 0.4
απομάκρυνσης διαλυτών υδατανθράκων (%)	93	69	40

Αναερόβια χώνευση εκροής υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα

- Θερμοκρασία : 35 °C
- Ωφέλιμος λειτουργικός όγκος : 3 λίτρα
- Τροφοδοσία: Προεπεξεργασμένος ελαιοπολτός, από αντιδραστήρα παραγωγής υδρογόνου, με μικρότερη προσθήκη θρεπτικών (NH_2CONH_2 , K_2HPO_4)



Συμπέρασμα

- Η εκροή του υδρογονοπαραγωγού αντιδραστήρα είναι κατάλληλο υπόστρωμα για μεθάνιο (51.2 m^3 μεθάνιο ανά m^3 τροφοδοσίας)
- Σε χρόνο παραμονής 20 ημέρες βέλτιστη αποδοτικότητα σε μεθάνιο ($0.64 \text{ l/l}_{\text{αντιδρ}}/\text{d}$)



The background of the image is a photograph of an olive grove. Several mature olive trees with thick, gnarled trunks and dense green foliage are scattered across the landscape. The ground is covered in dry, yellowish-brown grass and patches of green. The lighting is bright, suggesting a sunny day, with some shadows cast by the trees. Overlaid on the upper portion of the image is a rectangular box with a light yellow background and a thin black border. Inside this box, the Greek text "Ευχαριστώ πολύ για την προσοχή σας!" is written in a bold, dark red serif font.

Ευχαριστώ πολύ για την προσοχή σας!

Χαρακτηριστικά μονίμων καταστάσεων

HRT (ημέρες)	20	10	5	3	2
pH	7.53 ± 0.06 7.52 ± 0.04	7.25 ± 0.03 7.20 ± 0.07	7.24 ± 0.02 '6.68'	6.91 ± 0.03	'5.98'
Πτητικά λιπαρά οξέα (mg/l)	117 ± 49 207 ± 66	14 ± 9 222 ± 66	209 ± 45 '3545'	893 ± 49	'3188'
Αποδοτικότητα σε βιοαέριο (l/l/d)	1.08 ± 0.08 1.02 ± 0.09	1.89 ± 0.04 2.00 ± 0.08	3.13 ± 0.07 '1.28'	4.70 ± 0.06	'0.58'
Αποδοτικότητα σε μεθάνιο (l/l/d)	0.71 ± 0.10 0.69 ± 0.10	1.22 ± 0.06 1.27 ± 0.06	1.92 ± 0.13 '0.69'	2.78 ± 0.16	'0.10'
% CH ₄	65 ± 5 67 ± 4	64 ± 2 65 ± 2	61 ± 3 '54'	59 ± 3	'18'
Διαλυτό ΧΑΟ (g/l)	7.3 ± 0.9 7.3 ± 0.9	7.9 ± 0.4 7.2 ± 0.7	8.9 ± 0.6 '11.9'	9.4 ± 0.2	'13.2'
Ολικά αιωρούμενα στερεά (g/l)	29.3 ± 1.6 31.7 ± 2.0	31.6 ± 2.0 29.6 ± 1.2	30.6 ± 1.8 '32.0'	30.6 ± 2.8	'30.4'
Πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/l)	26.6 ± 1.5 28.4 ± 1.8	29.6 ± 1.9 27.5 ± 1.0	28.9 ± 1.7 '30.3'	28.6 ± 2.7	'28.4'

• CH₄-CSTR₁

• CH₄-CSTR₂

• Σε ' ' οι τιμές της έκπλυσης, όχι μόνιμη κατάσταση