ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΙΝΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

Διπλωματική Εργασία

Κωνσταντίνου Δρακόπουλου

Επιβλέπων: *καθ. Γεράσιμος Λυμπεράτος*

Ιούνιος, 2016

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο, καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, στον Τομέα Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών, ο οποίος μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα, για την συνεργασία και την καθοδήγηση που μου παρείχε.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κα. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, ΕΔΙΠ, για την καθοδήγηση κατά την διάρκεια της εκτέλεσης των πειραμάτων καθώς και κατά την διάρκεια της συγγραφής του κειμένου.

Ευχαριστώ την Δήμητρα Χατζηκωνσταντίνου, υποψήφιο διδάκτορα, για την πολύτιμη βοήθειά της στην εκπόνηση των πειραμάτων.

Ευχαριστώ την Ματίνα Τσούκα για τη συνεργασία που είχαμε στο εργαστήριο. Τέλος, σημαντική υπήρξε η βοήθεια όλου του προσωπικού του εργαστηρίου, και θα ήθελα να τους ευχαριστήσω για την άψογη συνεργασία και την υποστήριξη.

Δρακόπουλος Κωνσταντίνος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ....4
ABSTRACT....4
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ....5
1.1. ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ....6
1.1.1. ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗ....7
1.1.2. ΒΙΟΑΕΡΙΟ....9
1.2. ΔΟΜΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ....11
1.3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΑΠΟ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑ ΒΙΟΜΑΖΑ....12
1.4. ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΟΥ ΒΙΟΜΑΖΑΣ....13
1.4.1. Φυσικές μέθοδοι επεξεργασίας....14
1.4.2. Χημικές μέθοδοι επεξεργασίας....15
1.4.3. Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας....16
1.4.4. Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας....17
1.5. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ....19
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ....20
2.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ....21
2.1.1. Πρώτη ύλη....21
2.1.2. Προεπεξεργασία....22
2.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ....24
2.2.1. Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών (TS, VS) και υδρολυμένης βιομάζας....24
2.2.2. Μέτρηση Διαλυτού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (dCOD)....25
2.2.3. Προσδιορισμός σακχάρων....30
2.2.4. Προσδιορισμός φαινολικών....33
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ....36
3.1. TS, VS ΚΑΙ ΥΔΡΟΛΥΜΕΝΗ ΒΙΟΜΑΖΑ....36
3.2. dCOD....30
3.3. ΣΑΚΧΑΡΑ....41
3.4. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ....43
4. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ AQUASIM....45
4.1. dCOD....47
4.2. ΣΑΚΧΑΡΑ....52
4.3. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ....57
5. ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ 62
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ....69

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συνεχής ρύπανση του περιβάλλοντος από τα συμβατικά καύσιμα, αλλά και η εξάντληση των αποθεμάτων τους, αποτελούν κλιμακούμενο πρόβλημα, και η λύση φαίνεται να βρίσκεται στα βιοκαύσιμα. Συγκεκριμένα, τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς, τα οποία εκμεταλλεύονται πρώτες ύλες οι οποίες δεν χρησιμοποιούνται για άλλους πρακτικούς σκοπούς, ενδείκνυνται ως αντικαταστάτες των συμβατικών καυσίμων.

Στην παρούσα εργασία, έγινε πειραματική μελέτη ενός εκ των σταδίων παραγωγής βιοκαυσίμων από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, και συγκεκριμένα από ξύλο ιτιάς. Μελετήθηκε το στάδιο της προεπεξεργασίας, το οποίο, λόγω υψηλού κόστους, θεωρείται εμπόδιο στην εδρέωση της συγκεκριμένης μεθόδου παραγωγής βιοκαυσίμων.

Στόχος της προεπεξεργασίας είναι η αλλαγή της δομής των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, συγκεκριμένα η σακχαροποίηση και η απολιγνοποίηση, ώστε τα σάκχαρα που περιέχονται στο υλικό να είναι πλέον προσβάσιμα και αξιοποιήσιμα για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Υπάρχουν αρκετές μελέτες πάνω στο θέμα, και επιλέχθηκε η όξινη και θερμική προεπεξεργασία, με σκοπό τον προσδιορισμό του καλύτερου συνδυασμού θερμοκρασίας και χρόνου για βέλτιστα αποτελέσματα σακχαροποίησης και απολιγνοποίησης.

Έγινε επεξεργασία ιτιάς με αραιό οξύ (HCl 0.1% w/v) σε συγκεκριμένους χρόνους και θερμοκρασίες. Στη συνέχεια, έγινε προσδιορισμός του ποσοστού υδρόλυσης της βιομάζας, καθώς και μετρήσεις των συγκεντρώσεων διαλυτού COD, φαινολικών και της ποσότητας σακχάρων. Από αυτές τις μετρήσεις ήταν πλέον εφικτό να εξαχθεί ένα συμπέρασμα για τις βέλτιστες συνθήκες υδρόλυσης.

Επίσης έγινε μοντελοποίηση με λογισμικό Aquasim με σκοπό την πρόβλεψη της εκάστοτε ζητούμενης συγκέντρωσης, για δεδομένους χρόνους και θερμοκρασίες. Το μοντέλο προβλέπει το διαλυτό COD (dCOD), τα φαινολικά και τα παραγόμενα σάκχαρα συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για δεδομένη θερμοκρασία.

ABSTRACT

The continuing pollution of the environment from conventional fuels, but also the unavoidable depletion of their reserves are escalating problems, the solution to which appears to lie on biofuels. In particular, second generation biofuels which exploit raw materials, which are not used for other practical purposes, are suitable as replacements for fossil fuels.

In this thesis, an experimental study of biofuels production stages from lignocellulosic biomass, in this case willow wood, was conducted. The part of the process that was studied is that of the pre-treatment, which, due to high costs, is the biggest obstacle in this biofuel production method.

The purpose of the pretreatment is to change the structure of the lignocellulosic materials, through saccharification and lignin dissolution, so that the sugars contained in the material could become more accessible for biofuel production. The method chosen was acid and heat pretreatment, in order to find the best combination of temperature and time for optimal results.

Willow was processed with dilute acid (HCl 0.1% w/v) at specified times and temperatures. Measurements of the percentage of biomass hydrolyzed, dissolved COD, phenolics, and sugar concentrations were made. From these measurements, it became possible to draw a conclusion about the best pair of temperature and time for the thermal hydrolysis pretreatment.

Additionally, a model predicting concentrations asa function of timeat different temperatures was constructed. The software used was Aquasim, The model predicts concentrations of dCOD, phenol and sugar concentration versus time for different temeratures.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

Η συνεχής ρύπανση του περιβάλλοντος από τα συμβατικά καύσιμα, καθώς και η εξάντληση των αποθεμάτων τους, έχει οδηγήσει στην αύξηση του ενδιαφέροντος για την αξιοποίηση των εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Ως μόνη βιώσιμη λύση σε αυτό το πρόβλημα θεωρούνται τα βιοκαύσιμα.

Τα βιοκαύσιμα, είναι υγρά, στερεά ή αέρια καύσιμα που παράγονται από βιομάζα, η οποία αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Με τον όρο αυτό, νοούνται μία σειρά από διαφορετικά προϊόντα, όπως βιοαιθανόλη, βιοντίζελ, βιοαέριο, βιομεθανόλη, βιοδιμεθυλαιθέρας, βιο-ETBE, βιο-MTBE, συνθετικοί υδρογονάνθρακες βιοϋδρογόνο, καθαρά φυτικά έλαια, που έχουν παραχθεί από τη βιομάζα.

Με βάση τον τρόπο παραγωγής τους, τα βιοκαύσιμα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

- **Βιοκαύσιμα 1ης γενιάς.** Παράγονται από διαθέσιμες πρώτες ύλες. Πιο συγκεκριμένα, από φυτικά έλαια και ζωικά λίπη (ελαιούχοι σπόροι) παράγεται βιοντίζελ. Από σάκχαρα και άμυλο (σπόροι δημητριακών, σακχαρότευλα, σακχαροκάλαμο) παράγεται βιοαιθανόλη. Από απόβλητα ή υπολειματική βιομάζα (αγροβιομηχανικά και άλλα οργανικά απόβλητα και υπολείμματα, ενεργειακές καλλιέργειες) παράγεται βιοαέριο. Τέλος, από στερεή βιομάζα (γεωργικά και δασικά υπολείματα) παράγονται πέλλετς και μπρικέττες.
- **Βιοκαύσιμα 2ης γενιάς.** Παράγονται από πρώτες ύλες που δεν χρησιμοποιούνται για τροφές. Από απόβλητα και υπολειμματικά φυτικά έλαια και ζωικά λίπη (χρησιμοποιημένα όξινα έλαια και λίπη, απόβλητα σφαγείων, λιπαρά οξέα κ.ά.), από κυτταρινούχα φυτά και πρώτες ύλες (π.χ. ιτιά), από γεωργικά παραπροϊόντα (άχυρα, φύλλα, κ.ά.), και από απόβλητη και υπολειμματική βιομάζα (αγροτοβιομηχανικά, οργανικά απόβλητα, αστικά απόβλητα και απορρίματα κ.α.), μπορούν να παραχθούν βιοντίζελ, βιοαιθανόλη, βιομεθανόλη, βιουδρογόνο, βιοαέριο, αέριο σύνθεσης, συνθετικό ντίζελ, πράσινο ντίζελ, συνθετική κηροζίνη.
- **Βιοκαύσιμα 3ης γενιάς.** Παράγονται από μικροφύκη και περιλαμβάνουν βιοντίζελ, συνθετικό ή πράσινο ντίζελ, βιοαιθανόλη, βιοαέριο κ.λπ.
- **Βιοκαύσιμα 4ης γενιάς.** Παράγονται βιουδρογόνο, βιομεθάνιο, συνθετικά βιοκαύσιμα κ.λπ. έχοντας ως στόχο την ανάπτυξη της βιομάζας με αυξημένη δέσμευση CO_2 και διεργασιών παραγωγής βιοκαυσίμων αρνητικού άνθρακα με γεωαποθήκευση CO_2.

Κατά τον 20ο αιώνα, τα καύσιμα ήταν κυρίως ορυκτά και περιλάμβαναν κυρίως το αργό πετρέλαιο, τον γαιάνθρακα και το φυσικό αέριο (Bender, 2000 και Demirbas, 2006). Στον 21ο αιώνα, οι πόροι ορυκτών καυσίμων δεν θεωρούνται ως βιώσιμη οικολογική και περιβαλλοντική λύση. Σήμερα, το 90% των φορέων ενέργειας που χρησιμοποιείται είναι ορυκτής προέλευσης και η χρήση τους συνδέεται με την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Κάθε χρόνο η ατμόσφαιρα δέχεται πάνω από 15 δισεκατομμύρια τόνους CO_2. Η καύση των ορυκτών καυσίμων έχει μεγάλη συμβολή στην αύξηση του επιπέδου του CO_2 στην ατμόσφαιρα, η οποία συνδέεται άμεσα με την υπερθέρμανση του πλανήτη (Kamm, 2006). Ως εκ τούτου, υπάρχει ενδιαφέρον για την παραγωγή και τη χρήση καυσίμων που προέρχονται από φυτά ή οργανικά απόβλητα για την

αειφόρο ανάπτυξη της οικονομίας και της κοινωνίας με ένα φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο. Η πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων είναι γνωστή ως βιομάζα. Ως βιομάζα ορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και κατάλοιπων που προέρχονται από τις αγροτικές δραστηριότητες (συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών), τις δασοκομικές και τις συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων και απορριμμάτων (www.agroenergy.gr).

Βασικό πλεονέκτημα της βιομάζας σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα είναι ότι αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Ενώ το πετρέλαιο χρειάζεται κάποιες χιλιάδες χρόνια κάτω από υψηλή θερμοκρασία για να δημιουργηθεί, η βιομάζα που παράγεται από μονοετή φυτά, όπως π.χ. ο αραβόσιτος, μπορεί να ανανεώνεται κάθε χρόνο. Επίσης, η παραγωγή και χρήση των βιοκαυσίμων σε ορθολογική βάση είναι ουδέτερη όσον αφορά τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Εξασφαλίζεται οικολογική ισορροπία, αφού όσο CO_2 παράγεται κατά τη καύση της βιομάζας, απορροφάται κατά την παραγωγή της, αποτελώντας, έτσι, εναλλακτική λύση αντικατάστασης των συμβατικών καυσίμων. Η δεύτερη γενιά βιοκαυσίμων θα μπορούσε, συνεπώς, να βοηθήσει στην ελαχιστοποίηση της καύσης ορυκτών καυσίμων και την παραγωγή CO_2. Έτσι, η αξιοποίηση των πόρων βιομάζας θα είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες για την προστασία του περιβάλλοντος στον 21^{ο} αιώνα. Τα βιοκαύσιμα και τα βιο-προϊόντα που παράγονται από φυτική βιομάζα θα μετριάσουν την υπερθέρμανση του πλανήτη. Ταυτόχρονα, η παραγωγή βιοκαυσίμων και βιο-προϊόντων μπορεί να παρέχει νέες δυνατότητες εσόδων και απασχόλησης σε αγροτικές περιοχές (Stevens, 2004 και Demirbas, 2009).

1.1.1. Βιοαιθανόλη

Τα πιο διαδεδομένα βιοκαύσιμα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον τομέα των μεταφορών είναι η βιοαιθανόλη και το βιοντίζελ. Η βιοαιθανόλη είναι η αιθανόλη (C_2H_5OH) που παράγεται από βιομάζα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στα αυτοκίνητα. Η διεργασία παραγωγής της βιοαιθανόλης περιλαμβάνει τη μετατροπή της βιομάζας σε σάκχαρα, τη ζύμωση αυτών και τον καθαρισμό του μίγματος με φυγοκέντρηση ή διήθηση προκειμένου να απομακρυνθούν τα ανεπιθύμητα συστατικά του και να ανακτηθεί μόνο το καθαρό κλάσμα. Από τη ζύμωση των σακχάρων που περιέχονται στα φυτά, με τη βοήθεια μικροοργανισμών, όπως ζύμες και βακτήρια, παράγεται βιοαιθανόλη με σημαντική περιεκτικότητα νερού. Για την απομάκρυνση του νερού, μετά τη ζύμωση, ακολουθεί η απόσταξη του ένυδρου μίγματος με αποτέλεσμα τη μετατροπή του σε άνυδρο, κατάλληλο για να αναμιχθεί με τη βενζίνη. Η διαδικασία παραλαβής της βιοαιθανόλης είναι το τελευταίο στάδιο παραγωγής και περιλαμβάνει την απόσταξη και την αφυδάτωση με θέρμανση.

Η βιοαιθανόλη από σακχαρούχες (ζαχαρότευλα, γλυκό σόργο) και αμυλούχες (δημητριακά, όπως καλαμπόκι, σιτάρι, κριθάρι) πρώτες ύλες καλείται βιοαιθανόλη 1ης γενιάς, της οποίας η τεχνολογία παραγωγής έχει βρει εφαρμογή στις ΗΠΑ και την Βραζιλία. Ωστόσο, αυτά τα φυτά χρησιμοποιούνται και για την παραγωγή τροφίμων, η οποία ανταγωνίζεται την παραγωγή της βιοαιθανόλης και περιορίζει την ανάπτυξή της. Η βιοαιθανόλη από κυτταρινούχες ύλες (υπολείμματα γεωργικών και δασικών καλλιεργειών, γεωργικών βιομηχανιών καρποφόρων και δασικών δένδρων κ.ά.) ονομάζεται βιοαιθανόλη 2ης γενιάς και αποτελεί σημαντική ελπίδα για το

μέλλον, διότι οι κυτταρινούχες πρώτες ύλες βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία, κοστίζουν λιγότερο και δεν χρησιμοποιούνται για διατροφικούς σκοπούς. Αυτή τη στιγμή η βιοαιθανόλη 2ης γενιάς δεν παράγεται σε εμπορική κλίμακα, εξ αιτίας του κόστους παραγωγής. Αναμένεται όμως σύντομα να εισέλθει στην αγορά, καθώς η τεχνολογία εξελίσσεται με γοργούς ρυθμούς, και να δημιουργηθούν έτσι οι προϋποθέσεις σοβαρού ανταγωνισμού της βιοαιθανόλης με τα ορυκτά καύσιμα.

Η αιθανόλη ως καύσιμο έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών καυσίμων, με κυριότερο ίσως την μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Πιο συγκεκριμένα, τα πλεονεκτήματα της είναι:

- Είναι μη ορυκτό καύσιμο του οποίου η παρασκευή και η καύση δεν αυξάνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου καθώς όσο διοξείδιο του άνθρακα παράγεται κατά την καύση του τόσο απορροφάται κατά την παραγωγή της βιομάζας.
- Είναι βιοαποικοδομήσιμη, μη τοξική και διαλυτή στο νερό, με αποτέλεσμα να μην προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον σε περίπτωση διαρροής.
- Η χρήση της μπορεί να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές CO_2, αφού η παραγωγή της μέσω της ζύμωσης της βιομάζας, αποτελεί μέρος του κύκλου του άνθρακα (C).
- Η υψηλή περιεκτικότητα της σε οξυγόνο (O), μειώνει τα επίπεδα του μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Εκτιμάται πως η μείωση είναι της τάξεως του 25–30 %. Στην Αγγλία εκτιμάται πως η μείωση των εκπομπών των οξειδίων του άνθρακα με τη χρήση βιοαιθανόλης σε ποσοστό 5%, ισοδυναμεί με την απομάκρυνση από την κυκλοφορία 1.000.000 αυτοκινήτων.
- Με τη χρήση μειγμάτων αιθανόλης μειώνονται δραστικά οι εκπομπές υδρογονανθράκων, οι οποίες αποτελούν μία από τις κύριες αιτίες για τη μείωση του στρώματος του όζοντος
- Τα μείγματα υψηλής συγκέντρωσης αιθανόλης μειώνουν τις εκπομπές μονοξειδίου του αζώτου (NO) σε ποσοστό μεγαλύτερο του 20%.
- Τα μείγματα υψηλής συγκέντρωσης αιθανόλης μπορούν να μειώσουν κατά 30% τις εκπομπές των πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds-VOCs).
- Σαν ενισχυτής των αριθμών οκτανίων, μπορεί να μειώσει κατά 50% ή και περισσότερο, τις εκπομπές του βενζολίου και του βουταδιενίου, τα οποία είναι καρκινογόνα.
- Μειώνει επίσης σημαντικά τις εκπομπές του διοξειδίου του θείου (SO_2) αλλά και των σωματιδιακών ρύπων (Particulate matter), καθώς η περιεκτικότητά της σε θείο (S) είναι χαμηλή έως μηδενική.
- Σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα των οποίων τα αποθέματα είναι πεπερασμένα, η αιθανόλη συγκαταλέγεται στις ΑΠΕ, αφού προέρχεται από τη βιομάζα
- Αυξάνει των αριθμό των οκτανίων της βενζίνης με μικρό κόστος.
- Η μηχανή αποδίδει καλύτερα, γίνεται υψηλότερη συμπίεση και το σύστημα καύσης είναι καθαρότερο.
- Δημιουργούνται νέες προοπτικές απασχόλησης στον γεωργικό τομέα, καθώς ανοίγει ο δρόμος για τις ενεργειακές καλλιέργειες όπως του ζαχαροκάλαμου, του σόργου κ.ά.
- Παράγεται εύκολα και αποδίδει 34% περισσότερη ενέργεια από αυτή που απαιτείται για την παραγωγή της.
- Μειώνεται η εξάρτηση των κρατών από το πετρέλαιο.

Αν και η χρήση της καύσιμης αιθανόλης συγκεντρώνει πολλά πλεονεκτήματα, υπάρχει και η αντίθετη άποψη που θεωρεί πως η χρήση της έχει σημαντικά μειονεκτήματα, όπως ότι το

ενεργειακό περιεχόμενο της αιθανόλης, ισοδυναμεί με τα 2/3 του αντίστοιχου της βενζίνης, συνεπώς χρειάζεται περισσότερη αιθανόλη για να καλυφθεί η ίδια απόσταση από ένα όχημα. Το κόστος παραγωγής της αιθανόλης είναι ακόμα υψηλότερο από της βενζίνης.

Παγκόσμια, οι μεγαλύτεροι παραγωγοί βιοαιθανόλης είναι οι Η.Π.Α. και η Βραζιλία. Στις Η.Π.Α., η βιοαιθανόλη παράγεται κυρίως από αραβόσιτο, ενώ στη Βραζιλία από σακχαροκάλαμο. Στην Ευρώπη, παράγεται κυρίως από σιτάρι, σακχαρότευλο και από υπολείμματα της βιομηχανίας οίνου (Balat, 2008).

Πίνακας 1 Παγκόσμια παραγωγή αιθανόλης το έτος 2014 (ethanolrfa.org).

ΗΠΕΙΡΟΣ	**10^6*Gallons**
Η.Π.Α.	14,3000
ΒΡΑΖΙΛΙΑ	6,190
ΕΥΡΩΠΗ	1,445
ΚΙΝΑ	635
ΚΑΝΑΔΑΣ	510
ΤΑΪΛΑΝΔΗ	310
ΑΡΓΕΝΤΙΝΗ	160
ΙΝΔΙΑ	155
ΥΠΟΛΟΙΠΟΣ ΚΟΣΜΟΣ	865

1.1.2. Βιοαέριο

Το **βιοαέριο** αναφέρεται συνήθως ως ένα μείγμα διαφορετικών αερίων που παράγονται από την αποσύνθεση οργανικής ύλης απουσία οξυγόνου. Το βιοαέριο μπορεί να παραχθεί από ακατέργαστες πρώτες ύλες όπως αγροτικά απόβλητα, κοπριά, αστικά απόβλητα, φυτική ύλη, βοθρολύματα, πράσινα απόβλητα ή απορρίμματα τροφών. Μπορεί να παραχθεί από αναερόβια πέψη με αναερόβια βακτήρια, ή ζύμωση βιοδιασπάσιμων υλικών.

Το βιοαέριο είναι κυρίως μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και μπορεί να έχει μικρές ποσότητες από υδρόθειο (H_2S), υγρασία και σιλοξάνια.

Το βιοαέριο παράγεται ως αέριο από ΧΥΤΑ (Landfill Fuel Gas, LFG), από βιοδιασπάσιμα απόβλητα στους ΧΥΤΑ λόγω των χημικών αντιδράσεων και των μικροβίων, ή ως χωνεμένο αέριο με αναερόβιες πέψεις. Το όνομα που συνήθως δίνεται σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα που επεξεργάζεται αγροτικά απόβλητα ή ενεργειακά φυτά είναι «εγκατάσταση βιοαερίου». Το βιοαέριο είναι ανανεώσιμη ενέργεια που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση, ηλεκτρισμό και πολλές άλλες λειτουργίες που χρησιμοποιούν παλινδρομικές μηχανές εσωτερικής καύσης, όπως αεριομηχανές. Άλλες μηχανές εσωτερικής καύσης όπως αεριοστρόβιλοι είναι κατάλληλοι για τη μετατροπή του βιοαερίου και σε ηλεκτρισμό και σε θερμότητα. Επίσης, τα αέρια μεθάνιο, υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα (CO) μπορούν να καούν ή να οξειδωθούν με οξυγόνο, και αυτή η ενεργειακή απελευθέρωση επιτρέπει στο βιοαέριο να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.

Πίνακας 2. Τυπική σύσταση βιοαερίου

Ένωση	Τύπος	Περιεκτικότητα %
Μεθάνιο	CH_4	50-75
Διοξείδιο του Άνθρακα	CO_2	25-50
Άζωτο	N_2	0-10
Υδρογόνο	H_2	0-1
Υδρόθειο	H_2S	0-3
Οξυγόνο	O_2	0-0

Το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρισμού από την επεξεργασία λυμάτων, με μια αεριομηχανή συμπαραγωγής (CHP), όπου και η αποβαλλόμενη θερμότητα από την μηχανή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διεργασίες θέρμανσης.

Το ακατέργαστο βιοαέριο είναι προσεγγιστικά 50-70% μεθάνιο και 30-50% CO_2 με ίχνη από H_2S. Συνεπώς δεν είναι αρκετά υψηλής ποιότητας για να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο αέριο για μηχανήματα. Η διαβρωτική φύση του H_2S από μόνη της είναι αρκετή για να καταστρέψει το εσωτερικό μιας εγκατάστασης.

Το βιοαέριο, όμως, μπορεί να καθαριστεί και να αναβαθμιστεί σε πρότυπα φυσικού αερίου, όταν γίνεται **βιομεθάνιο**. Το παραγόμενο βιομεθάνιο μπορεί να αντικαταστήσει το συμπιεσμένο φυσικό αέριο για χρήση σε οχήματα, ενώ μπορεί να τροφοδοτήσει και μηχανές εσωτερικής καύσης ή κυψέλες καυσίμου. Το 2007, περίπου 12.000 οχήματα τροφοδοτούνταν με αναβαθμισμένο βιοαέριο παγκοσμίως, κυρίως στην Ευρώπη (Petersson, 2009).

Προκειμένου να γίνει αποδεκτό από το δίκτυο διανομής του φυσικού αερίου, το βιοαέριο πρέπει να είναι πολύ καθαρό για να φτάσει την ποιότητα του αγωγού και πρέπει να έχει τη σωστή σύσταση. Θα πρέπει να αφαιρεθεί το διοξείδιο του άνθρακα, το νερό, το υδρόθειο και τα σωματίδια. Η αφαίρεση του CO_2 πρέπει να γίνεται προκειμένου να επιτευχθεί ο απαιτούμενος δείκτης Wobbe του αερίου. Ο δείκτης Wobbe χρησιμοποιείται για να συγκρίνει το ενεργειακό αποτέλεσμα καύσης από διαφορετικής σύνθεσης αέρια καύσιμα σε μια συσκευή. Αν δύο καύσιμα έχουν ταυτόσημους δείκτες Wobbe, για δεδομένη πίεση, η παραγωγή ενέργειας θα είναι η ίδια. Κατά κανόνα, επιτρέπονται παραλλαγές τους μέχρι ποσοστού 5%. Κατά την αφαίρεση του διοξειδίου του άνθρακα από το βιοαέριο αφαιρούνται επίσης και μικρές ποσότητες μεθανίου (CH_4). Το μεθάνιο είναι ένα αέριο 23 φορές ισχυρότερο από το CO_2, (δηλαδή ένα μόριο μεθανίου είναι 23 φορές πιο αποδοτικό ως προς τη δέσμευση της θερμότητας από τη γη απ' ό,τι ένα μόριο CO_2). Είναι σημαντικό να κρατηθούν σε χαμηλά επίπεδα οι απώλειες μεθανίου, τόσο για οικονομικούς όσο και για περιβαλλοντικούς λόγους.

Υπάρχουν τέσσερις κύριες μέθοδοι αναβάθμισης του βιοαερίου: με νερό, προσρόφηση με εναλλαγή πίεσης, προσρόφηση σελέξολ (selexol adsorption) και επεξεργασία με αμίνες. Πέρα από αυτές τις μεθόδους, αυξάνεται και η χρήση τεχνολογίας διαχωρισμού με χρήση μεμβρανών για την αναβάθμιση του βιοαερίου και υπάρχουν ήδη αρκετές εγκαταστάσεις τέτοιου τύπου που λειτουργούν στην Ευρώπη και τις ΗΠΑ.

Η επικρατούσα μέθοδος είναι με νερό. Κατ'αυτήν, αέριο υψηλής πίεσης ρέει σε μια στήλη όπου το διοξείδιο του άνθρακα και άλλα ίχνη στοιχείων καθαρίζονται με άφθονο νερό που τρέχει κατ' αντιρροή προς το αέριο. Αυτή η διάταξη μπορεί να δώσει 98% μεθάνιο με εγγύηση των

κατασκευαστών για μέγιστη απώλεια μεθανίου μέχρι 2% στο σύστημα. Καταναλώνεται χοντρικά μεταξύ 3% και 6% της συνολικής εξερχόμενης ενέργειας σε αέριο για να εκτελεστεί η αναβάθμιση του βιοαερίου.

Υπάρχουν ειδικής κατασκευής οχήματα που βελτιστοποιούνται για καλύτερη απόδοση και πιο βολική τοποθέτηση των φιαλών αερίου, χωρίς απώλειες στο χώρο των αποσκευών. Τα βαρέα οχήματα μπορούν να μετατραπούν ώστε να τροφοδοτούνται μόνο με αέριο μεθάνιο, αλλά σε μερικές περιπτώσεις επίσης χρησιμοποιούνται και μηχανές διπλού καυσίμου. Το βιομεθάνιο θεωρείται ότι έχει το υψηλότερο δυναμικό ως καύσιμο οχημάτων, συγκρινόμενο με άλλα βιοκαύσιμα. Το δυναμικό του βιομεθανίου είναι ακόμα υψηλότερο εάν ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται απόβλητα αντί ενεργειακών καλλιεργειών.

Επίσης, το βιομεθάνιο μπορεί να εγχυθεί και να διανεμηθεί μέσω του δικτύου του φυσικού αερίου, αφότου έχει συμπιεστεί στην αντίστοιχη πίεση των αγωγών. Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα χρήσης του δικτύου αερίου για τη διανομή του βιομεθανίου είναι ότι το δίκτυο συνδέει την περιοχή παραγωγής (συνήθως σε αγροτικές περιοχές) με τις πιο πυκνοκατοικημένες περιοχές. Αυτό επιτρέπει στο αέριο να φθάσει στους νέους πελάτες. Είναι επίσης δυνατό να αυξηθεί η παραγωγή του βιοαερίου σε μια απομακρυσμένη περιοχή, χωρίς ανησυχίες για τη χρήση της περίσσειας θερμότητας. Χώρες όπως η Σουηδία, η Ελβετία, η Γερμανία και η Γαλλία διαθέτουν πρότυπα (σύστημα πιστοποίησης) για την έγχυση του βιομεθανίου ως προϊόν αναβάθμισης του βιοαερίου στο δίκτυο του φυσικού αερίου. Τα πρότυπα, που καθορίζουν τα όρια για συστατικά όπως το θείο, το οξυγόνο, τα σωματίδια και το σημείο δρόσου του ύδατος, έχουν ως στόχο την αποφυγή της μόλυνσης του δικτύου του αερίου ή των τελικών χρηστών. Τα πρότυπα στις περισσότερες περιπτώσεις είναι εύκολα επιτεύξιμα μέσω των υφιστάμενων διεργασιών αναβάθμισης. Τα κύρια εμπόδια για την έγχυση του βιομεθανίου είναι τα υψηλά κόστη της αναβάθμισης και της σύνδεσης στο δίκτυο. Η έγχυση στο δίκτυο περιορίζεται από τη θέση των κατάλληλων περιοχών παραγωγής και αναβάθμισης του βιομεθανίου, οι οποίες πρέπει να είναι κοντά στο δίκτυο του φυσικού αερίου (www.en.wikipedia.org/wiki/Biogas).

1.2. ΔΟΜΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η ανάγκη για αντικατάσταση των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς προκύπτει λόγω της περιορισμένης ικανότητάς μέσω αυτών να επιτευχθούν στόχοι όπως η υποκατάσταση πετρελαιοειδών προϊόντων, ο μετριασμός της κλιματικής αλλαγής και η οικονομική ανάπτυξη αλλά κυρίως λόγω της πιθανότητας δημιουργίας αδικαιολόγητου ανταγωνισμού ανάμεσα στην παραγωγή καυσίμων και τις καλλιέργειες τροφίμων. Έτσι, η εμπορική ανάπτυξη των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς που βασίζονται στη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα χωρίς να γίνεται ανταγωνιστική στα τρόφιμα αποτελεί σήμερα θέμα υψηλού ενδιαφέροντος. Και αυτό παρόλο που οι τεχνολογίες παραγωγής τους βρίσκονται ακόμη σε πρώιμο στάδιο, με τις πιλοτικές εγκαταστάσεις να παρέχουν λιγότερο από το 0,1% της παγκόσμιας παραγωγής βιοκαυσίμων (Mabee, 2007).

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα ως πρώτη ύλη, θεωρείται μία πολύ ελκυστική επιλογή, εξαιτίας κυρίως της αφθονίας (αποτελεί το 50% της παγκόσμιας βιομάζας), του χαμηλού κόστους παραγωγής της, συγκριτικά με τις σακχαρούχες και αμυλούχες πρώτες ύλες, της υψηλής περιεκτικότητάς της σε πολυσακχαρίτες, ενώ επίσης δεν ανταγωνίζεται την παραγωγή τροφίμων. Η στροφή σε λιγνοκυτταρινούχα υλικά ως πηγές βιομάζας για την παραγωγή καυσίμων και χημικών, στηρίζεται στο γεγονός ότι αυτά αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό (έως και 70%) από σάκχαρα στη

δομή της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης και επομένως είναι κατάλληλες πρώτες ύλες για αλκοολική ζύμωση προς παραγωγή βιοαιθανόλης ή και άλλων βιοκαυσίμων.

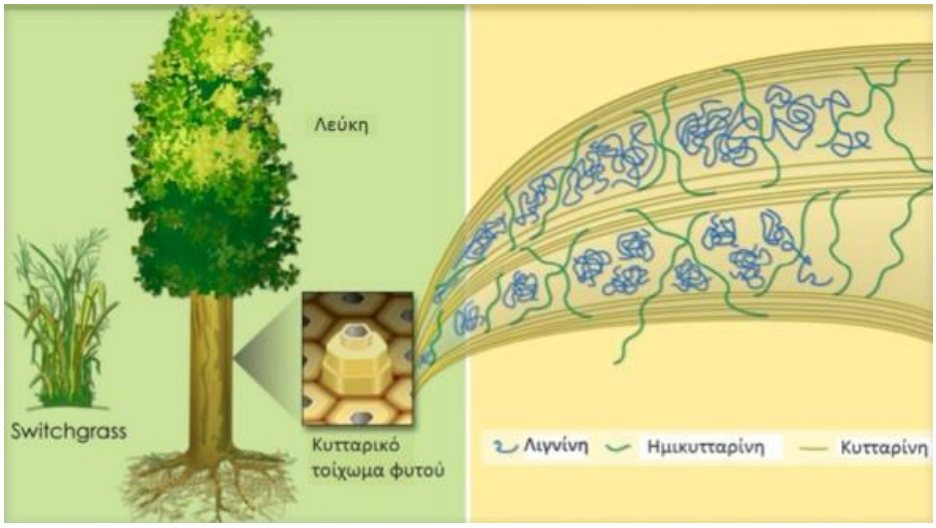
Πιο συγκεκριμένα, η βιομάζα αυτού του είδους αποτελείται από:

- 30-50% κυτταρίνη ένα γραμμικό ομοπολυμερές αποτελούμενο αποκλειστικά από σάκχαρα εξοζών. Η κυτταρίνη αποτελείται από μονάδες γλυκόζης (μονάδες β-D-γλυκοπυρανόζης) συνδεδεμένων με β-(1→4)-γλυκοζιτικούς δεσμούς(β-D-γλυκάνης) που προσδίδουν αντοχή στο φυτό.
- 15-35% ημικυτταρίνη. Η ημικυτταρίνη είναι ένα ετερογενές πολυμερές αποτελούμενο από πεντόζες, εξόζες και οξέα σακχάρων. Εκτός από τη διαφορά στη σύσταση, η ημικυτταρίνη αποτελείται από μικρότερα μήκη αλυσίδων με αρκετές διακλαδώσεις συγκρινόμενη με την κυτταρίνη.
- 10-30% λιγνίνη. Η λιγνίνη είναι ένα διακλαδισμένο, υποκατεστημένο, αρωματικό πολυμερές στο τοίχωμα των φυτικών κυττάρων και συνδέεται ισχυρά με τα ινίδια της κυτταρίνης και την ημικυτταρίνη. Η σύνδεση αυτή της λιγνίνης καθιστά αρκετά ανθεκτικά και άκαμπτα τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά, εμποδίζοντας σημαντικά την ενζυμική αποικοδόμησή τους

Η λιγνοκυτταρίνη αποτελείται επιπλέον από δευτερεύοντα συστατικά, συμπεριλαμβανομένων πρωτεϊνών (3-10%), λιπιδίων (1-5%), διαλυτών σακχάρων (1-5%) και αλάτων (5-10%) (Pauly & Keegstra, 2008).

1.3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΑΠΟ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑ ΒΙΟΜΑΖΑ

Η παραγωγή βιοκαυσίμων όπως η βιοαιθανόλη και το βιομεθάνιο μπορεί να γίνει από λιγνοκυτταρινούχα υλικά. Αυτό γίνεται μέσω της υδρόλυσης ενός λιγνοκυτταρινούχου υλικού και της μετέπειτα σύνθεσης του καυσίμου. Σκοπός του σταδίου της υδρόλυσης είναι η διάσπαση των πολυμερών της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης στα μονομερή της. Το στάδιο αυτό ονομάζεται προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Πιο αναλυτικά, με την ολοκληρωμένη υδρόλυσή της, η κυτταρίνη διασπάται σε γλυκόζη ενώ αντίστοιχα η ημικυτταρίνη σε πεντόζες και εξόζες (Taherzadeh M.J. and Karimi K, 2007).



Εικόνα 1. Κύρια συστατικά κυτταρικού τοιχώματος (Νίτσος, 2013).

Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι προεπεξεργασίας είναι η χημική και η ενζυμική. Η χημική υδρόλυση δίνει τη δυνατότητα μετατροπής μίας ποικιλίας διαθέσιμων λιγνοκυτταρινούχων υλικών σε σάκχαρα με τρόπο οικονομικό και σχετικά γρήγορο. Συγκεκριμένα, η χημική υδρόλυση περιλαμβάνει την έκθεση της βιομάζας σε ένα χημικό, για δεδομένη χρονική περίοδο, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και καταλήγει στα μονομερή σάκχαρα που προαναφέρθηκαν. Ανάλογα με την πυκνότητα των οξέων που χρησιμοποιούνται, η υδρόλυση μπορεί να διακριθεί σε δύο κατηγορίες, την υδρόλυση με πυκνό οξύ και την αντίστοιχη με αραιό οξύ.

Το σημαντικό μειονέκτημα της χημικής υδρόλυσης εντοπίζεται στην πιθανή υποβάθμιση των σακχάρων σε παραπροϊόντα. Από την άλλη πλευρά, η υποβάθμιση αυτή μπορεί να εμποδιστεί χρησιμοποιώντας την ενζυμική υδρόλυση και ευνοώντας 100% τη μετατροπή των πολυμερών σε μονομερή. Ως ενζυμική χαρακτηρίζεται η υδρόλυση που πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενζύμων ενώ θεωρείται μία πολύ φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία (Balat, 2010).

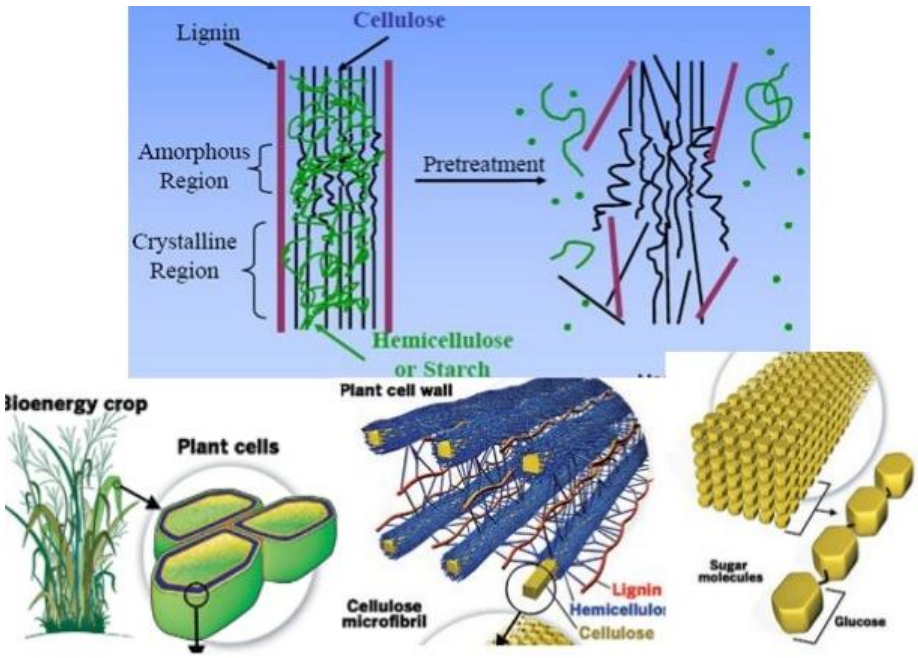
Επιπλέον, το κόστος της ενζυμικής υδρόλυσης είναι χαμηλό, συγκριτικά με τη χημική υδρόλυση, καθώς πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες, χωρίς προβλήματα διάβρωσης. Παρ’όλα αυτά, η ενζυμική υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών θεωρείται αργή διαδικασία, εξαιτίας της παρεμπόδισης της κυτταρίνης από δομικούς παράγοντες όπως οι σύνδεσμοι λιγνίνης-κυτταρίνης καθώς και η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης (Νίτσος, 2013).

1.4. ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Δεδομένου ότι η κύρια μέθοδος για την παραγωγή ζυμώσιμων σακχάρων (σακχαροποίηση) από τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι η όξινη ή η ενζυμική υδρόλυση και ότι το μεγαλύτερο μέρος της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης δεν είναι άμεσα προσβάσιμο στα χημικά ή τα ένζυμα που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό, απαιτείται κατάλληλη προεπεξεργασία.

Πιο συγκεκριμένα, η ενζυμική υδρόλυση της κυτταρίνης εμποδίζεται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων της κρυσταλλικότητας και του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης, της μικρής διαθέσιμης επιφάνειας της βιομάζας (όγκος πόρων), του εμποδίου της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης και του μεγέθους των σωματιδίων της βιομάζας (Νίτσος, 2013).

Στόχος της προεπεξεργασίας θεωρείται η αλλαγή της δομής των λιγνοκυτταρινούχων υποστρωμάτων, δηλαδή η διάσπαση του περίπλοκου πλέγματος με σκοπό την απομάκρυνση κάποιων από τα παραπάνω εμπόδια, δηλαδή η απομάκρυνση της ημικυτταρίνης ή/και της λιγνίνης, και την πρόσβαση στην κυτταρίνη και τα σάκχαρα που περιέχει. Έτσι είναι πλέον δυνατή και οικονομικά αποδοτική η υδρόλυση τους (Mosier et al., 2005).



Εικόνα 2. Το αποτέλεσμα της προεπεξεργασίας της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας (Mosier et al., 2005).

Το στάδιο της προεπεξεργασίας είναι από τα πιο δαπανηρά στη παραγωγή της βιοαιθανόλης από λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες, και φτάνει έως το 30% του συνολικού κόστους παραγωγής (Hayes, 2009). Μία ιδανική προεπεξεργασία θεωρητικά έχει τις παρακάτω προδιαγραφές (Shafiel et al., 2015):

1. Υψηλή αποδοτικότητα
2. Ελαχιστοποίηση του κόστους εξοπλισμού
3. Αποφυγή ή ελαχιστοποίηση της χρήσης ακριβών χημικών
4. Ελαχιστοποίηση ενέργειας, κεφαλαίου και λειτουργικών εξόδων
5. Ελαχιστοποίηση της παραγωγής τοξικών και βλαβερών αποβλήτων
6. Ελαχιστοποίηση της υποβάθμισης των ζυμώσιμων υδατανθράκων
7. Ελαχιστοποίηση της παραγωγής ανασταλτικών ενώσεων είτε για ενζυματική υδρόλυση ή ζύμωση.
8. Διευκολύνει την ανάκτηση της λιγνίνης
9. Ελαχιστοποίηση στις αλλαγές των ιδιοτήτων της λιγνίνης.

Έχει μελετηθεί παγκοσμίως μία ποικιλία μεθόδων προεπεξεργασίας της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, ενώ ορισμένες από αυτές έχουν αναπτυχθεί σε πιλοτική κλίμακα. Οι μέθοδοι προεπεξεργασίας κατηγοριοποιούνται βάσει του τρόπου διάσπασης του κυτταρικού τοιχώματος της βιομάζας, στις εξής κατηγορίες: φυσικές, φυσικοχημικές, χημικές, βιολογικές μέθοδοι προεπεξεργασίας, καθώς και ο συνδυασμός τους (Shafiel et al., 2015). Οι κυριότερες μέθοδοι προεπεξεργασίας αναφέρονται παρακάτω.

1.4.1. Φυσικές μέθοδοι προεπεξεργασίας

Η **άλεση** είναι μία φυσική μέθοδος επεξεργασίας με στόχο τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης προκειμένου να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια

και να μειώσει το βαθμό πολυμερισμού. Τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά μπορούν να λεπτοαλεθούν με συνδυασμό των μεθόδων κρούσης, λείανσης και αλέσματος. Έχει αποδειχθεί ότι ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για την μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης είναι με χρήση δονητικής μπάλας άλεσης και αυτό γιατί πρόκειται για μία αυτοματοποιημένη διαδικασία, με την οποία το υλικό αποσπάται από την μπάλα και επαναλέθεται έως ότου να φτάσει στο επιθυμητό μέγεθος. Πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν ο έλεγχος της θερμοκρασίας, η απλή λειτουργία των μηχανών, καθώς και το γεγονός ότι δεν απαιτείται η χρήση χημικών. Τα μειονεκτήματα που εμφανίζει σχετίζονται με τον μεγάλο χρόνο που απαιτείται, καθώς και με τις υψηλές απαιτήσεις σε ενέργεια που ενδέχεται να υπάρχουν, ανάλογα με το υλικό (Balat et al., 2009, Alvira et al., 2010).

Η **πυρόλυση** είναι μία ακόμη φυσική μέθοδος επεξεργασίας, στην οποία προκαλείται θερμική μετατροπή (T>300 ^{o}C) της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης σε ζυμώσιμα σάκχαρα με ικανοποιητικές αποδόσεις. Η πυρόλυση προηγείται συνήθως της ενζυμικής υδρόλυσης και χρησιμοποιείται κυρίως για χαρτί, εφημερίδες και χαρτόνι (Balat, 2010).

Η **ακτινοβολία** με ακτίνες γάμμα, δέσμες ηλεκτρονίων και μικροκύματα μπορεί να βελτιώσει την ενζυμική υδρόλυση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Για παράδειγμα, η ακτινοβολία με ακτίνες γάμμα μπορεί να αυξήσει την ειδική επιφάνεια και να μειώσει τη κρυσταλλικότητα της βιομάζας, αλλά είναι μια πολύ ακριβή μέθοδος όταν πραγματοποιείται σε μεγάλη κλίμακα και δημιουργεί μεγάλες περιβαλλοντικές ανησυχίες. Η ακτινοβολία με μικροκύματα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αλλάξει τη νανοδομή της κυτταρίνης, να αποδομήσει ή μερικώς να απομακρύνει τη λιγνίνη και τις ημικυτταρίνες (Taherzadeh et al, 2008).

1.4.2. Χημικές μέθοδοι επεξεργασίας

Η **οζόνωση** είναι μία χημική μέθοδος επεξεργασίας η οποία χρησιμοποιεί αέριο όζον για να διασπάσει τη λιγνίνη και την ημικυτταρίνη και να αυξήσει τη βιοδιασπασιμότητα της κυτταρίνης. Η προεπεξεργασία συνήθως πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και είναι αποτελεσματική στη διάσπαση της λιγνίνης χωρίς τη δημιουργία τοξικών παραπροϊόντων, που θα μπορούσαν να επηρεάσουν αρνητικά την υδρόλυση και τη ζύμωση. Το όζον μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλά λιγνοκυτταρινούχα υλικά όπως άχυρο σίτου, αγροτικά υποπροϊόντα, φιστίκια, πράσινο χόρτο, πεύκο, άχυρο βαμβακιού και πριονίδι από λεύκα. Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι δεν αφήνει όξινα, βασικά ή τοξικά υπολείμματα στο επεξεργασμένο υλικό, ενώ επίσης το όζον μπορεί εύκολα να αποσυντεθεί με χρήση αντιδραστήρα καταλυτικής κλίνης ή αυξάνοντας τη θερμοκρασία. Συνεπώς η διαδικασία μειώνει την περιβαλλοντική ρύπανση (Balat, 2009, Taherzadeh et al., 2008).

Η **αλκαλική επεξεργασία** είναι μία χημική μέθοδος που έχει ως στόχο την απολιγνινοποίηση της βιομάζας, ενώ έχει τη δυνατότητα να διαλυτοποιεί και μέρος ημικυτταρίνης. Τα αλκάλια έχουν την δυνατότητα να απομακρύνουν την λιγνίνη. Η μέθοδος λειτουργεί σε περιβαλλοντικές συνθήκες, όμως ο χρόνος επεξεργασίας διαρκεί από ώρες μέχρι ημέρες. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν βάσεις όπως τα υδροξείδια του ασβεστίου ($Ca(OH)_2$), της αμμωνίας (NH_3OH), του καλίου (KOH) και του νατρίου (NaOH). Μεταξύ των τεσσάρων υδροξειδίων, η χρήση του NaOH έχει μελετηθεί περισσότερο και έχει δειχθεί ότι το αραιωμένο NaOH είναι το πλέον κατάλληλο για την επεξεργασία λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Αυτό συμβαίνει γιατί προκαλεί διόγκωση που οδηγεί σε αύξηση της εσωτερικής επιφάνειας, μείωση της κρυσταλλικότητας, διαχωρισμό της σύνδεσης μεταξύ της λιγνίνης και των υδατανθράκων και διαταράσσει τη δομή της λιγνίνης (Sun et al., 2001, Leastean, 2009, Balat, 2009). Η χρήση του $Ca(OH)_2$ γνωστού και ως υδράσβεστος έχει επίσης

μελετηθεί εκτενώς. Οδηγεί στην απομάκρυνση της άμορφης λιγνίνης αυξάνοντας έτσι την απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των μη παραγωγικών περιοχών προσρόφησης για τα ένζυμα και την αύξηση της δυνατότητας πρόσβασης στην κυτταρίνη. Το $Ca(OH)_2$ επίσης αφαιρεί τις ακετυλομάδες από την ημικυτταρίνη μειώνοντας τα εμπόδια για τα ένζυμα και ενισχύοντας την πεπτικότητα της κυτταρίνης. Το γεγονός ότι χρειάζεται πολλά χημικά αντιδραστήρια, καθιστά τη μέθοδο οικονομικά ασύμφορη, κάτι που αποτελεί το μεγαλύτερό της μειονέκτημα. (Alvira et al., 2010, Ballat, 2009, Kumar et al., 2009).

Η **όξινη επεξεργασία** μπορεί να γίνει είτε με αραιό, είτε με πυκνό οξύ, το πυκνό οξύ δημιουργεί ανασταλτικά παραπροϊόντα. Τα αντιδραστήρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι θειικό (H_2SO4), νιτρικό (HNO_3) και υδροχλωρικό οξύ (HCl). Η τεχνική με αραιό οξύ είναι πολλά υποσχόμενη. Χρησιμοποιεί αντιδραστήρες διαλείποντος ή συνεχούς έργου, και μπορεί να διαλυτοποιήσει την ημικυτταρίνη κυρίως σε ξυλάνη καθώς και άλλα ζυμώσιμα σάκχαρα. Η προεπεξεργασία πραγματοποιείται συνήθως σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 4% κ.β. μέχρι και 0,05% κ.β.. Το εύρος θερμοκρασιών κυμαίνεται από τους 90ºC έως τους 250ºC, και οι χρόνοι προεπεξεργασίας κυμαίνονται από μερικά λεπτά μέχρι και αρκετές ώρες. Η βασική επίδραση της προεπεξεργασίας με αραιό θειϊκό οξύ, αλλά και των διεργασιών προεπεξεργασίας με αραιά οξέα γενικότερα, είναι η απομάκρυνση της ημικυτταρίνης από τη βιομάζα με όξινα καταλυόμενη υδρόλυση. Τα προϊόντα της υδρόλυσης είναι σάκχαρα ημικυτταρίνης μονομερή και ολιγομερή. Το βασικό προϊόν είναι ξυλόζη καθώς η ξυλάνη είναι συνήθως ο βασικός πολυσακχαρίτης της ημικυτταρίνης. Η ξυλόζη μπορεί μετά να αφυδατωθεί καταλυτικά προς φουφρουράλη ή να μετατραπεί καταλυτικά προς άλλα προϊόντα. Η κυτταρίνη παραμένει σε μεγάλο βαθμό ανεπηρέαστη από την προεπεξεργασία με αραιό οξύ, ενώ η λιγνίνη μπορεί να υποστεί αντιδράσεις διαλυτοποίησης και επανασυμπύκνωσης. Ανάλογα με τη θερμοκρασία της διαδικασίας παράγονται κάποια παραπροϊόντα (για παράδειγμα, η επεξεργασία με αραιό HCl δίνει φουρφουράλη, υδροξυμεθυλο-φουρφουράλη, λεβουλινικό οξύ και φορμικό οξύ), επηρεάζοντας τη δράση των μικροοργανισμών στο στάδιο της ζύμωσης. Παρ' όλα αυτά η τεχνική επεξεργασίας με αραιό οξύ οδηγεί σε λιγότερα παραπροϊόντα σε σύγκριση με το πυκνό. Άλλα μειονεκτήματα της τεχνικής είναι η απαίτηση ανθεκτικού εξοπλισμού, λόγω του κινδύνου διάβρωσής του, η ανάκτηση και ανακύκλωση του οξέος μετά τη διαδικασία ώστε η διεργασία να είναι οικονομική, ενώ επίσης πρέπει να ακολουθήσει εξουδετέρωση του pH για τις μεταγενέστερες διεργασίες (Sun et al., 2002).

1.4.3. Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας

Η **έκρηξη ατμού** είναι μία υδροθερμική μέθοδος κατά την οποία το λιγνοκυτταρινούχο υλικό υποβάλλεται σε μεγάλη πίεση κορεσμένου ατμού για μερικά λεπτά, και στη συνέχεια σε ξαφνική αποσυμπίεση. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται η υδρόλυση της ημικυτταρίνης και η απολιγνινοποίηση της βιομάζας. Γίνεται σε θερμοκρασιακά πλαίσια 433-533 K και σε πιέσεις 0,69-4,83 MPa. Συναντώνται δύο είδη προεπεξεργασίας με έκρηξη ατμού, με και χωρίς κατάλυση. Στην πρώτη, δεν γίνεται καμία χρήση χημικών, το δείγμα και ο ατμός διατηρούνται για ένα χρονικό διάστημα, και η διεργασία περατώνεται με μία εκρηκτική αποσυμπίεση. Στην δεύτερη, γίνεται χρήση καταλύτη θειικού οξέος (H_2SO_4), διοξειδίου του θείου (SO_2) ή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Ενώ η χρήση καταλύτη δεν είναι απαραίτητη για την εν λόγω μέθοδο, αυτή οδηγεί στη μείωση του χρόνου της διεργασίας, στη χρήση χαμηλότερων θερμοκρασιών και στην

αποτελεσματικότερη υδρόλυση. Μειονέκτημα αποτελεί το ότι απαιτείται πιο ακριβός εξοπλισμός, ενώ δημιουργούνται και παραπροϊόντα. Από τους παραπάνω καταλύτες, πιο ελκυστικός είναι το SO_2, καθώς απαιτεί τον πιο οικονομικό εξοπλισμό από τους υπόλοιπους. Η μέθοδος με έκρηξη ατμού αφαρμόζεται ευρύτατα, λόγω των πλεονεκτημάτων που εμφανίζει. Είναι οικονομική (απαιτεί 70% λιγότερη ενέργεια από τις συμβατικές μεθόδους), έχει λιγότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον και έχει υψηλή απόδοση. Ενδείκνυται για σκληρό ξύλο και κατάλοιπα γεωργίας (Kumar et al., 2009, Alvira et al., 2010).

Η **μέθοδος LHW** (**L**iquid **H**ot **W**ater), είναι μία ακόμη υδροθερμική μέθοδος, κατά την οποία δεν χρησιμοποιούνται καταλύτες και χημικά, και δεν απαιτείται ταχεία αποσυμπίεση. Εφαρμόζεται πίεση προκειμένου να διατηρηθεί το νερό σε υγρή μορφή σε υψηλές θερμοκρασίες (160-240 ^{o}C). Έχει ως στόχο να διαλυτοποιήσει την ημικυτταρίνη, να κάνει την κυτταρίνη πιο προσιτή και να αποφευχθεί ο σχηματισμός ανασταλτικών ουσιών. Από την ιλύ που παράγεται, με διήθηση παραλαμβάνεται το στερεό κλάσμα, που είναι πλούσιο σε κυτταρίνη, και το υγρό που είναι πλούσιο σε σάκχαρα από την ημικυτταρίνη. Το pH πρέπει να παραμένει στο 4-7 για να μην δημιουργούνται παραπροϊόντα. Σε γενικές γραμμές η LHW είναι μία ελκυστική μέθοδος επεξεργασίας από οικονομική άποψη, καθώς δεν απαιτείται καταλύτης, η κατασκευή του αντιδραστήρα μπορεί να είναι απλή και οικονομική εξαιτίας της χαμηλής διάβρωσης. Επιπλέον διαλύεται η ημικυτταρίνη, απολιγνινοποιείται μερικώς η βιομάζα και δεν παράγονται παραπροϊόντα. Σε σύγκριση με την έκρηξη ατμού, γίνεται υψηλότερη ανάκτηση πεντοζών.

Όπως αναφέρθηκε, η μέθοδος LHW δεν απαιτεί χημικούς καταλύτες. Όμως, μένει ακόμη να αποδειχθεί αν η προσθήκη οξέος μπορεί να οδηγήσει σε καλύτερα αποτελέσματα (Wyman et al., 2005a).

Η **μέθοδος AFEX** (**A**mmonia **F**iber **E**xplosion) είναι μία φυσικοχημική μέθοδος κατά την οποία η βιομάζα επεξεργάζεται με υγρή άνυδρη αμμωνία (NH_3) σε θερμοκρασίες μεταξύ 60 και 100°C και υψηλή πίεση για ορισμένο χρονικό διάστημα. Η πίεση στη συνέχεια μειώνεται με εκτόνωση, με αποτέλεσμα την ταχεία διαστολή του αερίου αμμωνίας που προκαλεί φυσική διακοπή των ινών βιομάζας και μερική αποκρυστάλλωση της κυτταρίνης. Ενώ κάποιες άλλες προεπεξεργασίες όπως η έκρηξη ατμού παράγουν ιλύ που μπορεί να διαχωριστεί σε ένα στερεό και ένα υγρό κλάσμα, η AFEX παράγει μόνο ένα προεπεξεργασμένο στερεό υλικό. Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται ως στάδιο πριν την ενζυμική υδρόλυση, και ο συνδυασμός τους έχει μεγάλη αποδοτικότητα. Είναι πιο αποτελεσματική για τα γεωργικά υπολείμματα και τα ποώδη φυτά, ενώ έχει περιορισμένη αποτελεσματικότητα για την ξυλώδη βιομάζα και άλλες πρώτες ύλες υψηλής συγκέντρωσης σε λιγνίνη. Για να μειωθεί το κόστος και να προστατευθεί το περιβάλλον, η αμμωνία πρέπει να ανακυκλώνεται μετά την προεπεξεργασία (Sun et al., 2002, Alvira et al., 2010).

1.4.4. Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας

Στις βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας, γίνεται χρήση μικροοργανισμών που έχουν την δυνατότητα να αποδομούν τη λιγνίνη. Μύκητες αποσύνθεσης όπως ο λευκός και ο καφέ έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία. Επίσης, για το έντυπο χαρτί έχει δειχθεί ότι η υδρόλυσή του με βακτήρια (*Sphingomonas paucimobilis* και *Bacilicus circulans*) μπορεί να οδηγήσει σε ανάκτηση μέχρι και 94% των σακχάρων.

Οι βιολογικές μέθοδοι έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι φιλικές προς το περιβάλλον, όμως δύσκολα θα εφαρμοστούν σε βιομηχανική κλίμακα, καθώς εκτελούνται σε μεγάλο χρόνο, και ένα μέρος της

πρώτης ύλης καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς (Sun et al., 2002, Ballat et al., 2008, Shafier et al., 2015).

Πίνακας 3. Επίδραση των κύριων μεθόδων προεπεξεργασίας στη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα (Alvira et al., 2010).

	Άλεση	**Έκρηξη ατμού**	**LHW**	**Επεξεργασία με οξύ**	**Αλκαλική επεξεργασία**	**AFEX**
Αύξηση ενεργής επιφάνειας	Υψηλή επίδραση	Υψηλή επίδραση	Υψηλή επίδραση	Υψηλή επίδραση	Υψηλή επίδραση	Υψηλή επίδραση
Αποκρυστάλλωση κυτταρίνης	Υψηλή επίδραση	-	Δεν έχει καθοριστεί	-	-	Υψηλή επίδραση
Διαλυτοποίηση ημικυτταρίνης	-	Υψηλή επίδραση	Υψηλή επίδραση	Υψηλή επίδραση	Χαμηλή επίδραση	Μέτρια επίδραση
Απομάκρυνση λιγνίνης	-	Υψηλή επίδραση	Χαμηλή επίδραση	Μέτρια επίδραση	Μέτρια επίδραση	Υψηλή επίδραση
Σχηματισμός τοξικών ενώσεων	-	Υψηλή επίδραση	Χαμηλή επίδραση	Υψηλή επίδραση	Χαμηλή επίδραση	Χαμηλή επίδραση
Αλλαγή της δομής της λιγνίνης	-	Υψηλή επίδραση	Μέτρια επίδραση	Υψηλή επίδραση	Υψηλή επίδραση	Μέτρια επίδραση

1.5. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η πειραματική μελέτη της όξινης και θερμικής προεπεξεργασίας ενός λιγνοκυτταρινούχου υποστρώματος όπως η ιτιά, προς παραγωγή βιοκαυσίμων. Εξετάστηκε η χημική και θερμική προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας με αραιό HCl και ακολούθησαν οι απαραίτητες μετρήσεις, με σκοπό τον προσδιορισμό της έκτασης της απολιγνίνωσης και της αύξησης των σακχάρων μετά από την όξινη προεπεξεργασία της βιομάζας.

Ακόμη, έγινε μοντελοποίηση με το λογισμικό Aquasim, όπου αξιοποιήθηκαν τα πειραματικά αποτελέσματα για την κατασκευή μοντέλου πρόβλεψης των ζητούμενων συγκεντρώσεων, οι οποίες καθορίζουν και το ποσοστό επιτυχίας της σακχαροποίησης και της απολιγνινοποίησης.

Το πείραμα έγινε σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΕΧΜΗ). Η προεπεξεργασμένη ιτιά μεταφέρθηκε εκεί για περαιτέρω έλεγχο της δυνατότητας παραγωγής μεθανίου και υδρογόνου από την προεπεξεργασμένη ιτιά.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

2.1.1. Πρώτη ύλη

Ως πρώτη ύλη για την όξινη προεπεξεργασία λιγνοκυτταρινούχων χρησιμοποιήθηκε η ιτιά (willow). Αρχικά το υλικό αεροξηράνθηκε και στη συνέχεια τεμαχίστηκε και κοσκινίστηκε σε διάμετρο 0,710 μm. Η σύσταση της ιτιάς δίδεται στον πίνακα 4:

Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά ιτιάς

TS (%)	94,5 ± 1,1
VS (g/100gTS)	94,1 ± 1,2
Κυτταρίνη (g/100gTS)	35,6 ± 0,9
Ημικυτταρίνη (g/100gTS)	21,5 ± 0,9
Λιγνίνη (g/100gTS)	28,7 ± 0,2
Εκχυλίσιμα (g/100gTS)	3,0 ± 0,1
Τέφρα (g/100gTS)	5,9 ± 1,6
Πρωτεϊνες(g/100gTS)	0,7 ± 0,1
TOC (οργανικός άνθρακας)	50,57% (± 0,52)

Εικόνα 3. Συσκευή άλεσης Fritsch όπου η ιτιά τεμαχίστηκε και κοσκινίστηκε σε διάμετρο 0.710μm.

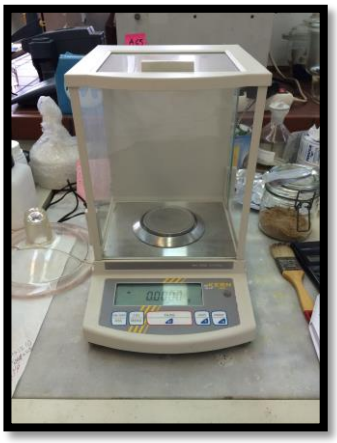
Εικόνα 4. Κοσκινισμένη ιτιά έτοιμη για τη διεξαγωγή του πειράματος.

2.1.2. Προεπεξεργασία

Αρχικά τα δείγματα φορτίστηκαν με αραιό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0.1% w/v HCl. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 21 πειράματα με στόχο τη τελική φόρτιση 1% TS (1g TS σε 100mL υγρού). Για το λόγο αυτό, αρχικά ζυγίστηκαν 10 δείγματα ιτιάς βάρους 1.083g. Στη συνέχεια το καθένα από αυτά αναμείχθηκε με 20 mL HCl 0.1% w/v. Μετά την όξινη υδρόλυση τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε φούρνο μικροκυμάτων για τη θερμική προεπεξεργασία του δείγματος. Τέλος, τα δείγματα υπέστησαν διήθηση υπό κενό για διαχωρισμό στερεού/υγρού και περαιτέρω πειραματικές μετρήσεις.

Για την θερμική προεπεξεργασία της ιτιάς χρησιμοποιήθηκε Φούρνος Μικροκυμάτων (Microwave digestion equipment, speedwave TM MWS-2, Berghof Instruments GmBH, Γερμανία). Η συσκευή λειτουργεί με ανιχνευτή υπερύθρων για την εξ' αποστάσεως μέτρηση της θερμοκρασίας, χωρίς επαφή με το δείγμα, το οποίο βρισκόταν σε ειδικά φιαλίδια, ανθεκτικά σε υψηλή πίεση (≤ 40 bars) και θερμοκρασία (≤ 220°C). Η ισχύς του φούρνου μικροκυμάτων ρυθμίστηκε στα 700 W.

Εικόνα 5. Φούρνος Μικροκυμάτων (Microwave digestion equipment, speedwave TM MWS-2, Berghof Instruments GmBH, Γερμανία).

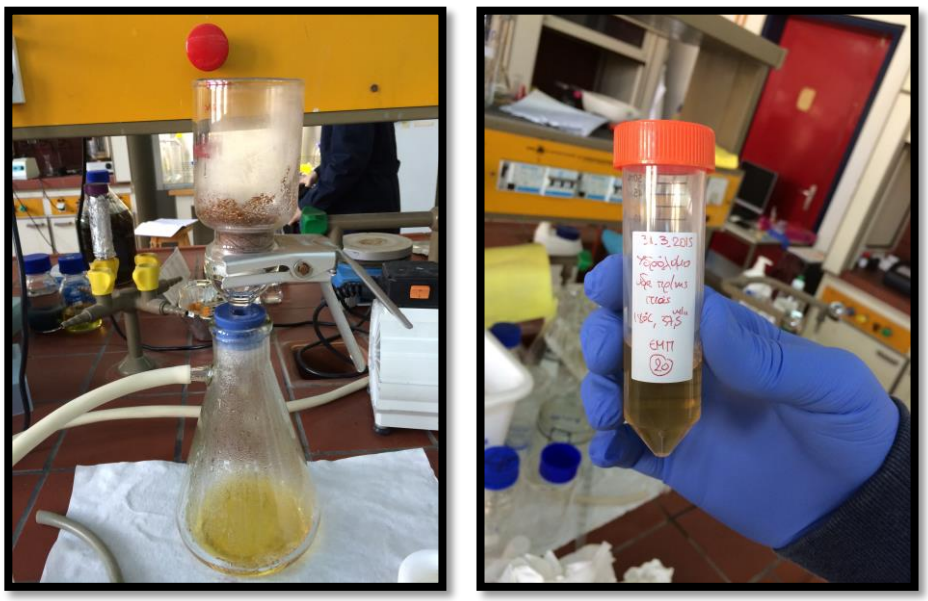


Εικόνα 6. Σε κάθε θήκη ζυγίστηκαν στον ζυγό ακριβείας 1,083g ιτιάς, ώστε να επιτευχθεί η ζητούμενη φόρτιση.

Τα 21 πειράματα αυτά διαφοροποιούνται μεταξύ τους στη θερμοκρασία του φούρνου καθώς και στους χρόνους παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο.

Εικόνα 7. Τα δείγματα πέρασαν στο φούρνο MWS-2 και θερμάνθηκαν σε συγκεκριμένους χρόνους και θερμοκρασίες.

Σε κάθε πείραμα, 8 από τις 10 θήκες χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση των ολικών στερεών (TS) και των πτητικών στερεών (VS). Συγκεκριμένα, μετά την έξοδο των δειγμάτων από τον υδροθερμικό φούρνο, 8 δείγματα συλλέχθηκαν και ομογενοποιήθηκαν. Ακολούθησε διήθηση υπό κενό για διαχωρισμό υγρού/στερεού με φίλτρο διήθησης.



Εικόνα 8. Διήθηση πρεπεξεργασμένης ιτιάς.

2.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Εγιναν οι ακόλουθες πειραματικές μετρήσεις.

2.2.1. Μέτρηση ολικών και πτητικών στερεών (TS, VS) και υδρολυμένης βιομάζας

Στα απόβλητα, ως αιωρούμενα στερεά ορίζονται τα υλικά που είναι διαλυμένα ή αιωρούνται στην μάζα του ρευστού και που μπορεί να επηρεάζουν την ποιότητα των επεξεργασμένων αποβλήτων με πολλούς τρόπους.

Η ανάλυση των στερεών ενός δείγματος είναι σημαντική για τον έλεγχο της απόδοσης των φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών σε μία μονάδα επεξεργασίας αστικών αποβλήτων προκειμένου να εκτιμηθεί η ποιότητα των επεξεργασμένων αποβλήτων ως προς τα όρια που θέτει η νομοθεσία.

Ολικά Στερεά – Total Solids (TS): Ολικά στερεά σε ένα δείγμα ορίζονται ως η ύλη που απομένει μετά από εξάτμιση του δείγματος και ξήρανσή του στους 103-105°C. Κατά κανόνα η ποσότητα του δείγματος που εξατμίζεται θα πρέπει να δίνει στερεό υπόλειμμα που να μην ξεπερνά τα 200mg, προκειμένου η ξήρανσή του να μην έχει το πρόβλημα σχηματισμού κρούστας που θα εγκλώβιζε το νερό στο εσωτερικό της δομής της.

Όργανα – Σκεύη: για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών απαιτούνται τα ακόλουθα όργανα – σκεύη:

1. Κάψες εξάτμισης των 100mL κατασκευασμένες από πορσελάνη (διάμετρος 90mm) ή πλατίνα.
2. Ξηραντήρας με ξηραντικό υλικό και δείκτη υγρασίας.
3. Φούρνος ξήρανσης στους 103-105°C.
4. Αναλυτικός ζυγός με ακρίβεια τουλάχιστον 0,1mg
5. Κλίβανος στους 550°C.

Διαδικασία μέτρησης: στην περίπτωση προσδιορισμού των ολικών στερεών, οι κάψες θα πρέπει πρώτα να τοποθετηθούν στους 103–105°C για μία ώρα και κατόπιν να αποθηκευτούν στον ξηραντήρα μέχρι να χρησιμοποιηθούν. Στην περίπτωση προσδιορισμού των πτητικών στερεών, οι κάψες θα πρέπει πρώτα να τοποθετηθούν στους 550°C για μία ώρα και κατόπιν να αποθηκευτούν στον ξηραντήρα μέχρι να χρησιμοποιηθούν.

Διαδικασία ανάλυσης: Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα δείγματος (επιλέγουμε όγκο δείγματος που να δίνει ξηρό υπόλειμμα μεταξύ 2,5 και 200mg) ξηραίνεται σε φούρνο στους 103–105°C πάνω σε προζυγισμένη κάψα. Η αύξηση του βάρους της κάψας, μετά την ξήρανση αντιστοιχεί στα ολικά στερεά.

Τα ολικά στερεά υπολογίζονται με τον παρακάτω τύπο:

$$\%\ total\ solids = \frac{(A - B) \times 100}{(C - B)}$$

Στη συνέχεια η κάψα και και το στερεό τοποθετήθηκαν στο φούρνο των 550 °C για 30 λεπτά και ζυγίστηκαν. Τα πτητικά στερεά υπολογίζονται με τον παρακάτω τύπο:

$$\%\ volatile\ solids = \frac{(A - D) \times 100}{A - B}$$

όπου:

A= μάζα ξηραμένου στερεού + κάψας (105 ^{o}C)(g)

B= μάζα κάψας (g)

C= μάζα υγρού στερεού (αμέσως μετά τη διήθηση) + κάψας (g)

D= μάζα ξηραμένου στερεού + κάψας (550 ^{o}C)(g)

Τα πειράματα για τη μέτρηση της υδρολυμένης βιομάζας πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν. Αρχικά, τα δείγματα υδρολύθηκαν, στη συνέχεια υπέστησαν θερμική επεξεργασία, και ακολούθησε διήθηση υπό κενό. Σε κάθε πείραμα, 2 από 10 θήκες χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση της υδρολυμένης βιομάζας. Έγινε, δηλαδή, το πείραμα εις διπλούν για μεγαλύτερη ακρίβεια. Μετά την έξοδο του δείγματος από τον υδροθερμικό φούρνο, ακολούθησε διήθηση υπό κενό με το προζυγισμένο και ξηραμένο φίλτρο 0,7 μm, και συλλογή του υγρού και του στερεού. Το στερεό στη συνέχεια ζυγίστηκε και υπέστη ξήρανση των 150°C για 24 ώρες. Μετά τις 24 ώρες, ζυγίστηκε εκ νέου. Η υδρολυμένη βιομάζα υπολογίστηκε με τον παρακάτω τύπο:

$$\%\ \upsilon\delta\rho o\lambda\upsilon\mu\acute{\varepsilon}\nu\eta\ \beta\iota o\mu\acute{\alpha}\zeta\alpha = \frac{(\alpha\rho\chi\iota\kappa\acute{\eta}\ \mu\acute{\alpha}\zeta\alpha\ \iota\tau\iota\acute{\alpha}\varsigma - \tau\varepsilon\lambda\iota\kappa\acute{\eta}\ \mu\acute{\alpha}\zeta\alpha\ \iota\tau\iota\acute{\alpha}\varsigma) \times 100}{\alpha\rho\chi\iota\kappa\acute{\eta}\ \mu\acute{\alpha}\zeta\alpha\ \iota\tau\iota\acute{\alpha}\varsigma}$$

Τα αποτελέσματα φαίνονται στους πίνακες 8 και 9.

Μέτρηση pH και αγωγιμότητας

Το στερεό ήταν όξινο (pH 3) και υπήρχαν προδιαγραφές να παραδοθεί στην ΙΕΧΜΗ με pH περίπου 5,5-6. Συνεπώς μετά τη συλλογή του υγρού, έγιναν πλύσεις του στερεού με απιονισμένο νερό με στόχο την αύξηση του pH και έγινε μέτρηση του pH με πεχάμετρο. Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με φορητό, βαθμονομημένο, ηλεκτρονικό pH-μετρο (WTW INOLAB PH720) μέσα σε δείγμα όγκου 10mL, ενώ η μέτρηση της αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονικό αγωγιμόμετρο μέσα σε δείγμα όγκου 20mL.

2.2.2. Μέτρηση Διαλυτού Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (dCOD)

Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) χρησιμοποιείται για την μέτρηση του οργανικού φορτίου των δειγμάτων σε γενική μορφή ($C_nH_aO_bN_c$) και αντιστοιχεί στη συνολική ποσότητα οξυγόνου ενός ισχυρού χημικού οξειδωτικού που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό (στην περίπτωση που το οργανικό δείγμα περιέχει άζωτο, παράγεται και αμμωνία) σύμφωνα με την αντίδραση:

$$C_nH_aO_bN_c + [n + (a/4) – (b/2) – (3/(4c))]\ O_2 \rightarrow nCO_2 + [(a/2) – (3/(2c))\ H_2O + cNH_3$$

Για τον προσδιορισμό του ΧΑΟ έχουν αναπτυχθεί τρεις μέθοδοι: α. η μέθοδος ανοικτής επαναρροής με τιτλοδότηση, β. η μέθοδος κλειστής επαναρροής με τιτλοδότηση και γ. η μέθοδος κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση.

Η μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) χρησιμοποιείται ευρύτατα για την μέτρηση του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε αστικά ή βιομηχανικά λύματα. Συνιστάται για τον γρήγορο και ακριβή χαρακτηρισμό των αποβλήτων σε αντίθεση με το BOD του οποίου ο προσδιορισμός παρουσιάζει περιορισμούς, όπως ο μακρύς χρόνος που απαιτείται για την διεξαγωγή του πειράματος, καθώς και τα αμφίβολα αποτελέσματα στις περιπτώσεις που το απόβλητο περιέχει τοξικές ουσίες οι οποίες νεκρώνουν τους μικροοργανισμούς και δεν μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά το BOD.

Η μέτρηση του COD είναι προτιμότερο να γίνεται με την μέθοδο των διχρωμικών ($Cr_2O_7^{2-}$) παρά με μεθόδους που χρησιμοποιούν άλλους οξειδωτικούς παράγοντες, λόγω της μεγαλύτερης οξειδωτικής ικανότητας, της εφαρμοσιμότητας σε ευρεία ποικιλία δειγμάτων και της απλότητας της πειραματικής διαδικασίας.

Το ποσοστό της οξείδωσης των περισσοτέρων οργανικών ενώσεων φθάνει μέχρι 95 με 100% της θεωρητικής τιμής. Η πυριδίνη και οι συγγενείς με αυτή ενώσεις αντιστέκονται στην οξείδωση και οι πτητικές οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε ποσοστό που εξαρτάται από την έκταση της επαφής τους με το οξειδωτικό. Η αμμωνία - η οποία είτε περιέχεται στο απόβλητο, είτε ελευθερώνεται από το αζωτούχο οργανικό υλικό - οξειδώνεται μόνο παρουσία σημαντικής συγκέντρωσης ελεύθερων χλωριούχων ιόντων (Cl^-).

Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος, γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) με θέρμανση σε ισχυρά όξινες συνθήκες και παρουσία καταλύτη. Το H_2SO_4 εξασφαλίζει το έντονα όξινο περιβάλλον, ενώ ως καταλύτης χρησιμοποιείται θειικός άργυρος ($AgSO_4$). Για τον προσδιορισμό του ΧΑΟ ενός δείγματος ακολουθείται η εξής διαδικασία : Το δείγμα χωνεύεται με επαναρροή των ατμών μέσα στο ισχυρά οξυνισμένο με H_2SO_4 διάλυμα διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) παρουσία Ag_2SO_4 και $HgSO_4$. Μετά τη χώνευση μετράται, είτε με τιτλοδότηση με εναμμώνιο θειικό σίδηρο ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), είτε με φωτομέτρηση, το υπολειπόμενο ποσό των διχρωμικών ιόντων ($Cr_2O_7^{2-}$) και υπολογίζεται το ποσό του καταναλωθέντος $K_2Cr_2O_7$. Μετατρέποντας το ποσό αυτό σε χημικά ισοδύναμο O_2 έχουμε το ΧΑΟ του προς ανάλυση δείγματος.
Η γενική αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται από την εξίσωση:

$$C_nH_aO_b + cCr_2O_2^{-7} + 8CH^+ \rightarrow nCO_2 + [(a + 8c)/2]\ H_2O + 2Cr^{3+}$$

όπου c=(2/3)n + (1/6)n – (1/3)b

Μέθοδος κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση: Είναι η μέθοδος που ακολουθήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, μετά την λήξη της χώνευσης, το καταναλωθέν οξυγόνο μετράται έναντι προτύπων με ένα φωτόμετρο.

Ο προσδιορισμός του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (διαλυτό ΧΑΟ) (Dissolved Chemical Oxygen Demand, dCOD) γίνεται με τη μέθοδο κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση στα 600nm σε ηλεκτρονικό φωτόμετρο (τύπου Hach DR 2800), όπως περιγράφεται στο βιβλίο 'Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater' (παράγραφοι 5.15-5.16). Να σημειωθεί ότι η επαναρροή είναι απαραίτητη εξαιτίας της ύπαρξης πτητικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες κάτω από τις συνθήκες θέρμανσης της μεθόδου μπορούν να διαφύγουν. Η μέθοδος βασίζεται στην φωτομέτρηση των ιόντων Cr^{3+}, τα οποία προκύπτουν έπειτα από την οξείδωση του οργανικού υλικού από το $K_2Cr_2O_7$ και προφανώς όσο περισσότερο διχρωμικό κάλιο έχει αντιδράσει τόσο μεγαλύτερη η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά την φωτομέτρηση. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού ΧΑΟ γίνεται με την αναγωγή της απορρόφησης σε συγκέντρωση, με τη βοήθεια "πρότυπης καμπύλης" βαθμονόμησης. Η καμπύλη αυτή προκύπτει με τη φωτομέτρηση πρότυπων δειγμάτων γνωστού διαλυτού ΧΑΟ.

Πρότυπο διάλυμα KHP (Potassium hydrogen phthalate): Ξήρανση αυτού για 2h στους 120ºC. 850mg πρότυπου διαλύματος KHP αραιώνονται με απιονισμένο νερό μέχρι το 1L. Από το διάλυμα αυτό με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάζονται τα πρότυπα διαλύματα για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Συγκεκριμένα προετοιμάζονται το λιγότερο πέντε πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης από το διάλυμα KHP με COD από 20 έως 900 mg O_2/L. Τα δείγματα που φτιάχτηκαν στο εργαστήριο είχαν τις παρακάτω γνωστές τιμές COD:

- 0.5 mL KHP σε 9.5 mL απιονισμένο νερό αντιστοιχούν σε 50 μg O_2/mL
- 1 mL KHP σε 9 mL απιονισμένο νερό αντιστοιχούν σε 100 μg O_2/mL
- 2 mL KHP σε 8 mL απιονισμένο νερό αντιστοιχούν σε 200 μg O_2/mL
- 3 mL KHP σε 7 mL απιονισμένο νερό αντιστοιχούν σε 300 μg O_2/mL
- 5 mL KHP σε 5 mL απιονισμένο νερό αντιστοιχούν σε 500 μg O_2/mL
- 8 mL KHP σε 2 mL απιονισμένο νερό αντιστοιχούν σε 800 μg O_2/mL

Ο προσδιορισμός του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (ολικό ΧΑΟ) (Total Chemical Oxygen Demand, TCOD) γίνεται και με τη μέθοδο ανοικτής επαναρροής με τιτλοδότηση. Η μέθοδος βασίζεται στην τιτλοδότηση των εναπομεινάντων ιόντων Cr^{6+} (από το $K_2Cr_2O_7$ που δεν έχει αντιδράσει), τα οποία απομένουν μετά την οξειδοαναγωγική αντίδραση, με αντιδραστήριο που περιέχει το ένυδρο σύμπλοκο του εναμμώνιου θειικού σιδήρου ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2*6H_2O$):

$$\mathbf{6Fe^{+2} + Cr_20_7^{-2} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{+3} + 2Cr^{+3} + 7H_2O}$$

Αντιδραστήρια:

1. Αντιδραστήριο χώνευσης (διχρωμικό κάλιο): 10.216g $K_2Cr_2O_7$, ξηραμένου στους 103ºC , προστίθενται σε 500mL περίπου απιονισμένο νερό, 167mL πυκνό H_2SO_4 και 33.3g $HgSO_4$. Το διάλυμα αναμιγνύεται, και αφού διαλυθεί καλά και κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου αραιώνεται στο 1L.
2. Καταλύτης θειικού οξέος: προστίθεται Ag_2SO_4 σε πυκνό H_2SO_4 σε αναλογία 5.5g Ag_2SO_4/kg H_2SO_4. Αφήνεται για 1-2 ημέρες ώστε να διαλυθεί ο Ag_2SO_4.
3. Ferroin indicator: Αναμιγνύονται 1.485g 1,10-phenanthroline monohydrate και 695mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ και αραιώνονται σε 100mL απιονισμένου νερού.

4. Standard ferrous ammonium sulfate (FAS) (0.25M): Διαλύονται 98g $Fe(NH4)_2(SO4)_2 \cdot 6H_2O$ σε απιονισμένο νερό. Προστίθενται 20mL πυκνό H_2SO_4 και αφού κρυώσει το διάλυμα αραιώνεται στο 1L.

Διαδικασία:

Γίνεται κατάλληλη αραίωση του δείγματος. Τοποθετούνται 20mL δείγματος σε κάθε φιάλη (για το τυφλό 20 mL απιονισμένου νερού). Ζυγίζονται 0.5g $HgSO_4$ για την κάθε φιάλη (χρησιμοποιείται για την καταβύθιση των ιόντων Cl^-). Τοποθετούνται 4-5 πέτρες βρασμού σε κάθε φιάλη. Προστίθενται 5mL καταλύτη (έως ότου γίνει διαυγές) ενώ συγχρόνως η φιάλη ψύχεται με νερό. Προστίθενται 10mL $K_2Cr_2O_7$ για open reflux (οξειδωτικό μέσο). Ακολουθεί τοποθέτηση των φιαλών στις κατάλληλες υποδοχές. Ανοίγεται το σύστημα ψύξης και προστίθενται 25mL καταλύτη από τον ψυκτήρα υπό συνεχή ανάδευση. Ρυθμίζεταιη θέρμανση. Μετά από 2h κλείνεται η θέρμανση και το διάλυμα αφήνεται να κρυώσει για τουλάχιστον 1h. Κλείσιμο της βρύσης και προσθήκη τόσου νερού όσο ο όγκος του δ/τος (60mL) από τον ψυκτήρα. Τέλος προστίθενται 2-3 σταγόνες δείκτη (ferroin indicator) και πραγματοποιείται τιτλοδότηση: το FAS αντιδρά με το διχρωμικό που έχει απομείνει.

Η τιτλοδότηση του FAS πραγματοποιείται κάθε φορά με διάλυμα: 10mL $K_2Cr_2O_7$ + 90mL H_2O + 30mL πυκνό H_2SO_4.

Μοριακότητα FAS: (όγκος 0,0417M $K_2Cr_2O_7$ * 0,25)/ όγκος FAS

dCOD: (((A-B) * M * 8.000 * ΑΡΑΙΩΣΗ)/ ml δείγματος)/ 1.000g O_2/L

A: mL FAS για τυφλό

B: mL FAS για δείγμα

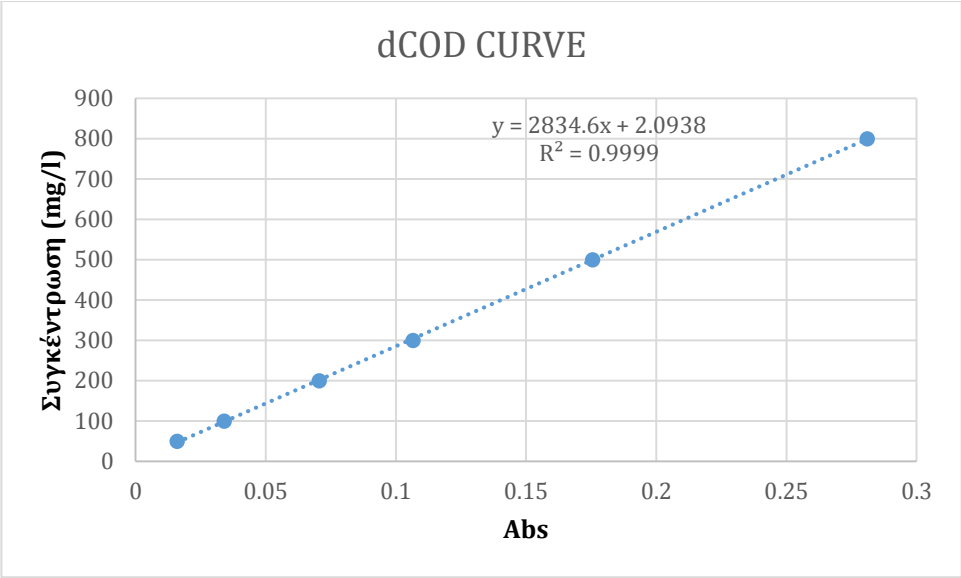
M: μοριακότητα of FAS

Επιλέχθηκε η μέθοδος της κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση και τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω.

Πίνακας 5. Απορρόφηση δειγμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

Απορρόφηση\Δείγμα *(mg/L)*	*Blank*	50	100	200	300	500	800
Abs1	0,013	0,032	0,0475	0,0835	0,1195	0,192	0,294
Abs2	0,013	0,019	0,0345	0,0705	0,1065	0,179	0,281

Γνωρίζοντας την απορρόφηση και την τιμή dCOD, κατασκευάστηκε η συνάρτηση των δύο μεταβλητών όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 1: Πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Συνάρτηση των δύο μεταβλητών όπως προέκυψε από το πείραμα δειγμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

Εικόνα 9. Φωτόμετρο HACH

Σύμφωνα με τον τύπο y = 2840,8x – 1,9287 είναι πλέον δυνατόν να γίνει η αντιστοίχιση των απορροφήσεων των δειγμάτων του πειράματος σε τιμές dCOD.

Εικόνα 10. Φούρνος μέτρησης COD

Εικόνα 11. Φωτόμετρο UV-Vis

Σε κάθε ένα από τα 21 πειράματα, έγιναν οι μετρήσεις εις διπλούν. Οι μετρήσεις έγιναν αρκετές φορές, μέχρι τα αποτελέσματα των διπλών μετρήσεων να διαφέρουν κάτω από 10%. Στο κάθε φιαλίδιο προστέθηκαν 2 mL αραιωμένου δείγματος, 1.2 mL αντιδραστηρίο χώνευσης και 2,8 mL καταλύτη. Η διαδικασία που ακολούθησε ήταν η ίδια με αυτή που περιγράφηκε για τα πρότυπα δείγματα. Τα αποτελέσματα απορροφήσεων και τιμών dCOD για τα δείγματα φαίνονται στον πίνακα 10.

2.2.3. Προσδιορισμός σακχάρων

Ο λόγος που μετρήθηκαν τα σάκχαρα ήταν για να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα σακχαροποίησης στο σύστημα. Ο προσδιορισμός των σακχάρων βασίζεται στη διάσπαση των πολυσακχαριτών σε μονομερή, η οποία λαμβάνει χώρα σε όξινες συνθήκες (διάλυμα L-τρυπτοφάνης, βορικού οξέος (H_3BO_3) και θειικού οξέος (H_2SO_4)) και σε υψηλές θερμοκρασίες

(χώνευση των δειγμάτων σε υδατόλουτρο στους 100ºC για 20 λεπτά), και στη δημιουργία έγχρωμων συμπλόκων του αμινοξέος της L-τρυπτοφάνης με τα μονομερή, τα οποία προσδιορίζονται με φωτομέτρηση των δειγμάτων στα 520nm.

Σύμφωνα με τη μέθοδο, το αμινοξύ L-τρυπτοφάνη μπορεί να σχηματίζει σύμπλοκα με αρκετά διαφορετικά μονομερή. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των σακχάρων (ολικών και διαλυτών) γίνεται με τη χρήση "πρότυπης" καμπύλης της οπτικής απορρόφησης στα 520nm, συναρτήσει της συγκέντρωσης πρότυπων διαλυμάτων D-γλυκόζης.

Αντιδραστήριο:

L-τρυπτοφάνη: Διαλύονται 25g βορικού οξέος (H_3BO_3) + 5g L-τρυπτοφάνης σε 1L θειικού οξέος 95-97 % (p>1.80 g/mL). Διατηρείται στο ψυγείο.
Stock διάλυμα γλυκόζης: 1g γλυκόζης διαλύεται σε απιονισμένο νερό και αραιώνεται σε 1L. Για την διατήρηση του stock διαλύματος προστίθενται μερικές σταγόνες κορεσμένου διαλύματος χλωριούχου υδραργύρου. Από το διάλυμα αυτό με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάζονται τα πρότυπα διαλύματα για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 5, 20, 40 και 70 mg/L ισοδύναμης γλυκόζης.

Διαδικασία:
Η μέτρηση των σακχάρων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο του Josefsson (1893).
Σε δοκιμαστικό σωλήνα προστίθενται 2mL δείγματος και 4mL τρυπτοφάνης reagent (στο ψυγείο). Τα μπουκαλάκια κουμπώνονται γιατί πραγματοποιείται εξώθερμη αντίδραση. Τα διαλύματα αναμιγνύονται πολύ καλά με το vortex και οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετούνται σε κατσαρόλα με βραστό νερό για 20 λεπτά στους 100ºC. Τα δείγματα αφήνονται να κρυώσουν και φωτομετρούνται στα 520nm.

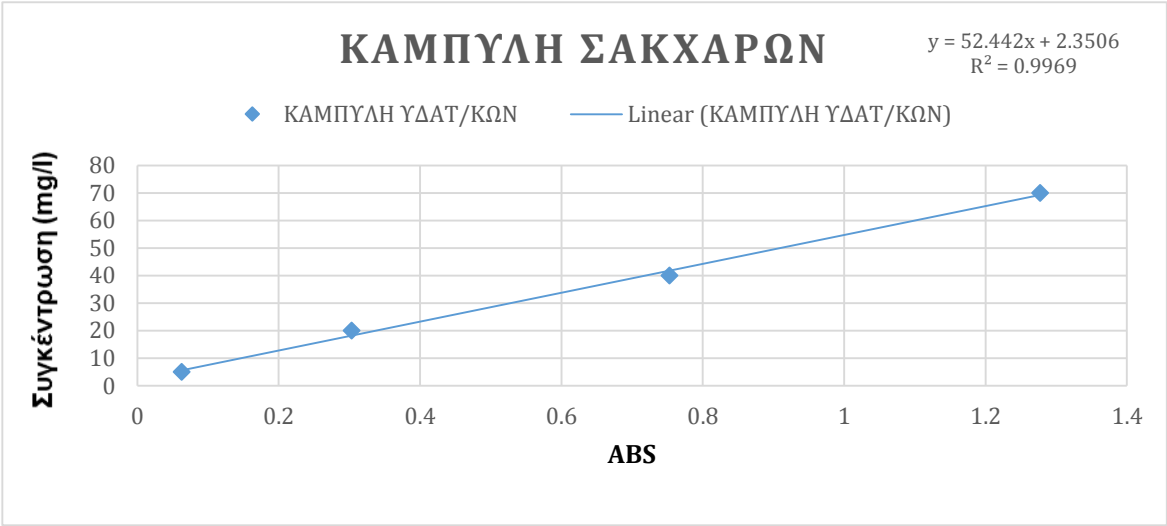
Για κάθε δείγμα γνωστής συγκέντρωσης έγιναν δύο επαναλήψεις (duplicates) για την αποφυγή λάθους. Οι απορροφήσεις των δειγμάτων φαίνονται στον πίνακα 6.

Πίνακας 6. Απορρόφηση δειγμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

	Bl	5 mg/L	20 mg/L	40 mg/L	70 mg/L
Abs	0,136	0,1985	0,439	0,8885	1,413
Abs corrected		0,0625	0,303	0,7525	1,277

Εικόνα 12. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετήθηκαν σε βραστό νερό για 20 λεπτά.

Γνωρίζοντας την απορρόφηση και την συγκέντρωση, κατασκευάστηκε η συνάρτηση των δύο μεταβλητών όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.



Διάγραμμα 2. Συνάρτηση των δύο μεταβλητών όπως προέκυψε από το πείραμα δειγμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

Σύμφωνα με τον τύπο $y = 52.442x + 2.3506$ είναι πλέον δυνατόν να γίνει η αντιστοίχιση των απορροφήσεων των δειγμάτων του πειράματος σε συγκεντρώσεις σακχάρων.

Εικόνα 13. Διάλυμα που κατασκευάστηκε για τη μέτρηση των σακχάρων.

Όπως και με το dCOD, σε κάθε ένα από τα 21 πειράματα, έγιναν από δύο επαναλήψεις (duplicates). Οι μετρήσεις έγιναν αρκετές φορές, μέχρι τα αποτελέσματα των επαναλήψεων να διαφέρουν κάτω από 10%. Στο κάθε φιαλίδιο προστέθηκαν 2mL δείγμα, 4 mL αντιδραστήριο (L-τρυπτοφάνη παρουσία βορικού και θειϊκού οξέος). Ακολούθησε η διαδικασία που περιγράφηκε για τα πρότυπα δείγματα. Τα αποτελέσματα απορροφήσεων και ποσότητας σακχάρων για τα δείγματα φαίνονται στον πίνακα 12.

2.2.4. Προσδιορισμός φαινολικών

Με την επίδραση διαφόρων χημικών αντιδραστηρίων επιτυγχάνεται η διάσπαση των μεθοξυλικών ομάδων της λιγνίνης και αυξάνει ο αριθμός των φαινολικών υδροξυλίων. Μελετήθηκε η μετατροπή της λιγνίνης σε φαινολικά. Η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών προσδιορίστηκε με τη μέθοδο των Folin-Ciocalteu, με την οποία ανιχνεύεται το σύνολο των υδροξυ-φαινολομάδων (phenolic hydroxyl groups) που υπάρχουν σε ένα δείγμα χωρίς να τις διαχωρίζει. Βασίζεται στην ικανότητα των φαινολικών ενώσεων να ανάγουν τις ενώσεις του φωσφομολυβδαινικού οξέος (phosphomolybdic acid) που περιέχονται στο αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, δημιουργώντας χρωμοφόρες ενώσεις μπλε χρώματος.

Επειδή η αναγωγική δράση (μεταφορά ηλεκτρονίων) των φαινολικών ενώσεων ενισχύεται σε αλκαλικό περιβάλλον, έγινε προσθήκη διαλύματος ανθρακικού νατρίου κατά την εφαρμογή της μεθόδου. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των φαινολικών έγινε με την πρότυπη καμπύλη συγκέντρωσης έναντι απορρόφησης για μία συγκεκριμένη φαινολική ένωση. Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης χρησιμοποιήθηκε συριγγικό οξύ (syringic acid) και η τιμή της συγκέντρωσης των φαινολικών κάθε δείγματος εκφράστηκε σε ισοδύναμο συριγγικό οξύ.

Τα δείγματα που φτιάχτηκαν στο εργαστήριο είχαν τις παρακάτω γνωστές συγκεντρώσεις:

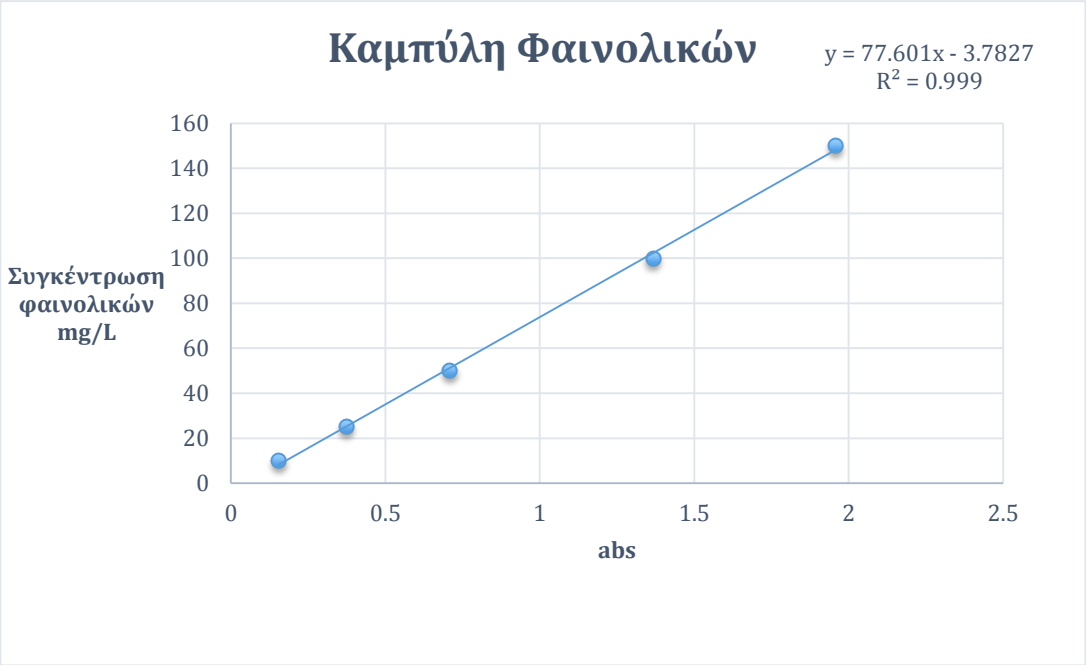
- 0,025 g/l, σε 5 mL διαλύματος αντιστοιχούν 0,25 mL syring acid (από το stock solution, 0,5 g/l) (επομένως 5ml διαλύματος - 0,25 ml συριγγικό = 4,75 ml απιονισμένο νερό). Αντίστοιχα και για τα παρακάτω:
- 0,05 g/l, σε 5 mL διαλύματος αντιστοιχούν 0,5 mL syring
- 0,1 g/l, σε 5 mL διαλύματος αντιστοιχούν 1 mL syring
- 0,125 g/l, σε 5 mL διαλύματος αντιστοιχούν 1,25 mL syring
- 0,25 g/l, σε 5 mL διαλύματος αντιστοιχούν 2,5mL syring

Στο κάθε φιαλίδιο προστέθηκαν 1 mL δείγματος, 6 mL απιονισμένο νερό, 0,5 mL FC (folin-ciocalteu), 1,5 mL Na_2CO_3, και τέλος 1 mL απιονισμένο νερό. Τα φιαλίδια στη συνέχεια ανακινήθηκαν και αφέθηκαν σε ηρεμία για δύο ώρες. Ακολούθησε φωτομέτρηση στα 760 nm. Για κάθε δείγμα γνωστής συγκέντρωσης έγιναν τρεις επαναλήψεις για την αποφυγή λανθασμένων μετρήσεων. Οι απορροφήσεις των δειγμάτων φαίνονται στον πίνακα 7.

Πίνακας 7. Απορρόφηση δειγμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

	Blank	10 mg/L	25 mg/L	50 mg/L	100 mg/L	150 mg/L
Abs1	0,012	0,167	0,386	0,721	1,378	1,978
Abs2	0,017	0,171	0,386	0,722	1,38	1,973
Abs3	0,017	0,174	0,395	0,727	1,387	1,967
Abs	0,015	0,170	0,389	0,723	1,382	1,973
Abs corrected		0,155	0,374	0,708	1,366	1,957

Γνωρίζοντας την απορρόφηση και την συγκέντρωση, κατασκευάστηκε η συνάρτηση των δύο μεταβλητών όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.



Διάγραμμα 3. Συνάρτηση των δύο μεταβλητών όπως προέκυψε από το πείραμα δειγμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

Σύμφωνα με τον τύπο y = 77,601x – 3,7827 είναι πλέον δυνατόν να γίνει η αντιστοίχιση των απορροφήσεων των δειγμάτων του πειράματος σε συγκεντρώσεις φαινολικών.

Εικόνα 14. Διάλυμα που κατασκευάστηκε για τη μέτρηση των φαινολικών.

Όμοια με τις προηγούμενες μετρήσεις των δειγμάτων γνωστής συγκέντρωσης, σε κάθε ένα από τα 21 πειράματα, έγιναν από τρεις επαναλήψεις. Οι μετρήσεις έγιναν αρκετές φορές, μέχρι τα αποτελέσματα των επαναλήψεων να διαφέρουν κάτω από 10%. Στο κάθε φιαλίδιο προστέθηκαν 1 mL κατάλληλα αραιωμένου δείγματος, 6 mL απιονισμένο νερό, 0,5 mL FC (Folin-Ciocalteu), 1,5 mL Na_2CO_3, και τέλος 1 mL απιονισμένο νερό. Η διαδικασία που ακολούθησε ήταν η ίδια με αυτή που περιγράφτηκε για τα πρότυπα δείγματα. Τα αποτελέσματα απορροφήσεων και συγκεντρώσεων φαινολικών για τα δείγματα φαίνονται στον πίνακα 14.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. TS, VS ΚΑΙ ΥΔΡΟΛΥΜΕΝΗ ΒΙΟΜΑΖΑ

Στούς πίνακες 8 και 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όπως προέκυψαν από την διαδικασία που αναφέρθηκε στην ενότητα 2.2.1.

Πίνακας 8. Αποτελέσματα μετρήσεων TS, VS.

		Temperature	Time	A	B	C	D	TS	VS	TS	VS
		C	min					%	%	average	average
1	a	145	22	21,6862	21,5737	22,0781	21,5755	22,3037	98,4000	22,0737	97,4203
	b			22,7159	22,5979	23,1381	22,6021	21,8438	96,4407		
2	a	145	22	21,3541	21,2283	21,7793	21,2311	22,8312	97,7742	23,8424	97,8514
	b			21,6672	21,5272	22,0905	21,5301	24,8535	97,9286		
3	a	215	22	21,6268	21,5304	22,0466	21,5351	18,6749	95,1245	18,1410	95,3743
	b			23,0444	22,9667	23,4080	22,9701	17,6071	95,6242		
4	a	215	22	22,2390	22,1622	22,5704	22,1652	18,8143	96,0938	19,2941	96,4068
	b			21,8479	21,7290	22,3303	21,7329	19,7738	96,7199		
5	a	145	53	22,2041	22,0593	22,5642	22,0657	28,6789	95,5801	28,3010	96,3351
	b			21,9622	21,8213	22,3259	21,8254	27,9231	97,0901		
6	a	145	53	21,7387	21,6496	22,1300	21,6517	18,5470	97,6431	18,2426	97,6220
	b			22,7100	22,6183	23,1295	22,6205	17,9382	97,6009		
7	a	215	53	21,6322	21,5313	22,0921	21,5325	17,9922	98,8107	17,9581	97,8713
	b			21,3332	21,2289	21,8108	21,2321	17,9240	96,9319		
8	a	215	53	21,6153	21,5296	22,0180	21,5343	17,5471	94,5158	17,6052	95,5606
	b			22,0581	21,9491	22,5662	21,9528	17,6633	96,6055		
9	a	130,503	37,5	23,0622	22,9662	23,4308	22,9695	20,6629	96,5625	20,5881	96,1092
	b			19,4229	19,3078	19,8689	19,3128	20,5133	95,6560		
10	a	130,5	37,5	21,9549	21,8207	22,3021	21,8245	27,8770	97,1684	27,8157	96,8418
	b			22,1922	22,0602	22,5358	22,0648	27,7544	96,5152		
11	a	229,497	37,5	21,7353	21,6504	22,1113	21,6532	18,4205	96,7020	18,4583	96,8432
	b			22,2468	22,1639	22,6121	22,1664	18,4962	96,9843		
12	a	229,5	37,5	21,8097	21,7284	22,2099	21,7322	16,8847	95,3260	16,8205	95,2820
	b			22,7086	22,6183	23,1572	22,6226	16,7564	95,2381		
13	a	180	15,5797	21,6333	21,5315	22,0139	21,5344	21,1028	97,1513	21,1936	96,7408
	b			22,0479	21,9498	22,4107	21,9534	21,2844	96,3303		
14	a	180	15,5797	19,3962	19,3086	19,8498	19,3118	16,1863	96,3470	16,7662	95,9428
	b			23,0591	22,9672	23,4970	22,9713	17,3462	95,5386		
15	a	180	59,4203	21,3322	21,2289	21,8099	21,2329	17,7797	96,1278	17,9638	95,8068
	b			21,6291	21,5272	22,0887	21,5318	18,1478	95,4858		
16	a	180	59,4203	21,8150	21,7278	22,2231	21,7330	17,6055	94,0367	17,1084	94,5732
	b			21,5148	21,4146	22,0178	21,4195	16,6114	95,1098		
17	a	180	37,5	22,7197	22,6199	23,1880	22,6218	17,5673	98,0962	17,4258	97,7240
	b			21,7306	21,6513	22,1101	21,6534	17,2842	97,3518		
18	a	180	37,5	22,1575	22,0606	22,5462	22,0632	19,9547	97,3168	19,8468	97,0534
	b			22,2662	22,1634	22,6842	22,1667	19,7389	96,7899		
19	a	180	37,5	21,2969	21,2292	21,8668	21,2326	10,6179	94,9778	10,9253	94,4750
	b			23,0313	22,9666	23,5426	22,9705	11,2326	93,9722		
20	a	180	37,5	21,6572	21,5278	22,0891	21,5338	23,0536	95,3632	23,0283	95,9942
	b			21,6434	21,5308	22,0203	21,5346	23,0031	96,6252		
21	a	180	37,5	22,0504	21,9496	22,4788	21,9542	19,0476	95,4365	19,1902	95,6747
	b			19,4197	19,3096	19,8791	19,3141	19,3327	95,9128		

Πίνακας 9. Αποτελέσματα μετρήσεων υδρολυμένης βιομάζας.

		Temperature	Time	Willow (αρχικό)	Willow after 105C	Hydrolysate willow (%)	Hydrolysate willow (%) (mean)
		C	min	gr		%	%
1	**a**	145,0	22,0	1,083	0,8921	17,6	18,3
	b			1,083	0,8769	19,0	
2	**a**	145,0	22,0	1,083	0,8806	18,7	17,4
	b			1,083	0,9087	16,1	
3	**a**	215,0	22,0	1,083	0,6359	41,3	40,7
	b			1,083	0,6490	40,1	
4	**a**	215,0	22,0	1,083	0,6446	40,5	40,5
	b			1,083	0,6440	40,5	
5	**a**	145,0	53,0	1,083	0,8738	19,3	20,8
	b			1,083	0,8406	22,4	
6	**a**	145,0	53,0	1,083	0,6791	37,3	25,8
	b			1,083	0,9278	14,3	
7	**a**	215,0	53,0	1,083	0,6082	43,8	43,3
	b			1,083	0,6207	42,7	
8	**a**	215,0	53,0	1,083	0,6043	44,2	43,8
	b			1,083	0,6125	43,4	
9	**a**	130,5	37,5	1,083	0,9092	16,0	15,8
	b			1,083	0,9151	15,5	
10	**a**	130,5	37,5	1,083	0,9101	16,0	16,2
	b			1,083	0,9059	16,4	
11	**a**	229,5	37,5	1,083	0,5793	46,5	45,1
	b			1,083	0,6091	43,8	
12	**a**	229,5	37,5	1,083	0,5979	44,8	45,1

	b			1,083	0,5907	45,5	
13	**a**	180,0	15,6	1,083	0,7671	29,2	30,8
	b			1,083	0,7326	32,4	
14	**a**	180,0	15,6	1,083	0,6412	40,8	37,3
	b			1,083	0,7179	33,7	
15	**a**	180,0	59,4	1,083	0,7102	34,4	34,4
	b			1,083	0,7114	34,3	
16	**a**	180,0	59,4	1,083	0,7241	33,1	34,2
	b			1,083	0,7021	35,2	
17	**a**	180,0	37,5	1,083	0,7140	34,1	34,4
	b			1,083	0,7061	34,8	
18	**a**	180,0	37,5	1,083	0,5890	45,6	37,3
	b			1,083	0,7689	29,0	
19	**a**	180,0	37,5	1,083	0,7982	26,3	28,1
	b			1,083	0,7587	29,9	
20	**a**	180,0	37,5	1,083	0,7529	30,5	31,5
	b			1,083	0,7315	32,5	
21	**a**	180,0	37,5	1,083	0,6095	43,7	39,2
	b			1,083	0,7080	34,6	

3.2. dCOD

Στον πίνακα 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όπως προέκυψαν από την διαδικασία που αναφέρθηκε στην ενότητα 2.2.2.

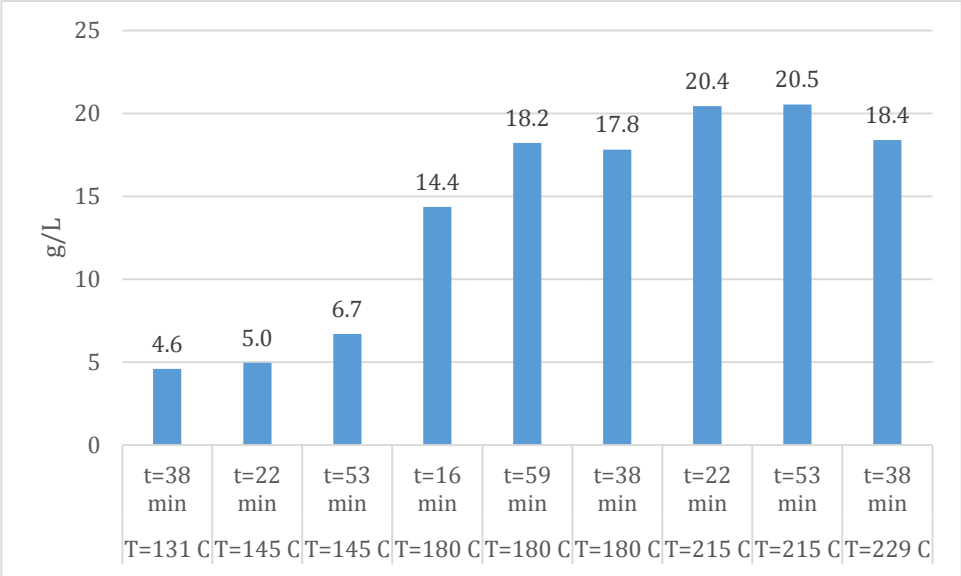
Πίνακας 10. Αποτελέσματα μετρήσεων dCOD.

ΔΕΙΓΜΑ	Temperature	Time	Abs 1	Abs 2	BLANK	Αραίωση	Τελική Απορρόφηση	dCOD	Τελικό COD	Τελικό COD
	C	min						mg/l	mg/l	g/L
1	145	22	0,1090	0,1040	0,0120	20	0,0945	248,1	4961,2	5,0
2	145	22	0,0980	0,0910	0,0080	20	0,0865	225,3	4506,7	4,5
3	215	22	0,1870	0,1890	0,0120	40	0,1760	479,6	19183,5	19,2
4	215	22	0,1940	0,1960	0,0080	40	0,1870	510,8	20433,4	20,4
5	145	53	0,1390	0,1360	0,0120	20	0,1255	336,1	6722,5	6,7
6	145	53	0,1200	0,1150	0,0080	20	0,1095	290,7	5813,5	5,8
7	215	53	0,2000	0,2000	0,0120	40	0,1880	513,7	20547,1	20,5
8	215	53	0,1980	0,2000	0,0120	40	0,1870	510,8	20433,4	20,4
9	131	38	0,1000	0,1020	0,0120	20	0,0890	232,4	4648,7	4,6
10	131	38	0,1030	0,0990	0,0120	20	0,0890	232,4	4648,7	4,6
11	229	38	0,1810	0,1730	0,0080	40	0,1690	459,7	18388,0	18,4
12	229	38	0,1950	0,1920	0,0120	40	0,1815	495,2	19808,4	19,8
13	180	16	0,1460	0,1450	0,0120	40	0,1335	358,9	14354,1	14,4
14	180	16	0,1420	0,1420	0,0120	40	0,1300	348,9	13956,4	14,0
15	180	59	0,1730	0,1750	0,0080	40	0,1660	451,2	18047,2	18,0
16	180	59	0,1800	0,1790	0,0120	40	0,1675	455,4	18217,6	18,2
17	180	38	0,1760	0,1680	0,0080	40	0,1640	445,5	17819,9	17,8
18	180	38	0,2560	0,2590	0,0080	20	0,2495	688,4	13767,7	13,8
19	180	38	0,2150	0,2160	0,0080	20	0,2075	569,1	11381,4	11,4
20	180	38	0,1540	0,1530	0,0080	40	0,1455	392,9	15717,7	15,7
21	180	38	0,1690	0,1710	0,0080	40	0,1620	439,8	17592,6	17,6

Από τον πίνακα 10 επιλέχθηκαν οι θεωρούμενες πιο αντιπροσωπευτικές τιμές για κάθε ζευγάρι χρόνου-θερμοκρασίας, οι οποίες και δίνονται στον Πίνακα 11.

Πίνακας 11. Αποτελέσματα αντιπροσωπευτικών μετρήσεων dCOD.

A:Temperature	B:Time	dCOD
C	min	g/l
T=131	**t=38**	**4,6**
T=145	**t=22**	**5,0**
T=145	**t=53**	**6,7**
T=180	**t=16**	**14,4**
T=180	**t=59**	**18,2**
T=180	**t=38**	**17,8**
T=215	**t=22**	**20,4**
T=215	**t=53**	**20,5**
T=229	**t=38**	**18,4**



Διάγραμμα 4. Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης dCOD συναρτήσει της θερμοκρασίας όπως προέκυψε από τον πίνακα 11.

Παρατηρώντας το παραπάνω ραβδόγραμμα στο οποίο απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις σε dCOD καθώς και πώς αυτές μεταβάλλονται ανάλογα με την θερμοκρασία και τον χρόνο. Αρχικά, παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την διαλυτοποίηση οργανικών (μεγαλύτερη συγκέντρωση dCOD) και συνεπάγεται ότι με υψηλότερη θερμοκρασία επιτυγχάνεται καλύτερη σακχαροποίηση. Για την επίτευξη καλύτερης σακχαροποίησης, υπό σταθερή θερμοκρασία, παρατηρείται ότι απαιτείται περισσότερος χρόνος κατεργασίας. Έτσι, για T=145ºC, παρατηρείται μεγαλύτερη συγκέντρωση σε dCOD όταν η επεξεργασία γίνει σε 53 λεπτά αντί για 22 λεπτά. Στους 180 ºC, παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο όταν συγκρίνουμε τους χρόνους 16, 38 και 59 λεπτά, καθώς ενώ ο χρόνος επεξεργασίας αυξάνεται, το ίδιο κάνει και η συγκέντρωση σε dCOD. Ομοίως και στους 215 ºC. Μεταξύ των εννέα ζευγών θερμοκρασίας-χρόνου, η μέγιστη συγκέντρωση σε dCOD παρατηρείται για θερμοκρασία 215 ºC και χρόνο t=53 min, ενώ για μεγαλύτερη θερμοκρασία (T=229 ºC) έχουμε μικρότερη συγκέντωση σε dCOD. Παρατηρείται δηλαδή ότι εμφανίζεται κάποιο άνω όριο, πέρα από το οποίο επιτυγχάνεται μικρότερη συγκέντρωση σε dCOD. Αυτό κρίνεται ότι οφείλεται σε σχηματισμό παραπροϊόντων και στην καταστροφή οργανικών σε υψηλές θερμοκρασίες υπό όξινες συνθήκες.

3.3. ΣΑΚΧΑΡΑ

Στον πίνακα 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όπως προέκυψαν από την διαδικασία που αναφέρθηκε στην ενότητα 2.2.3.

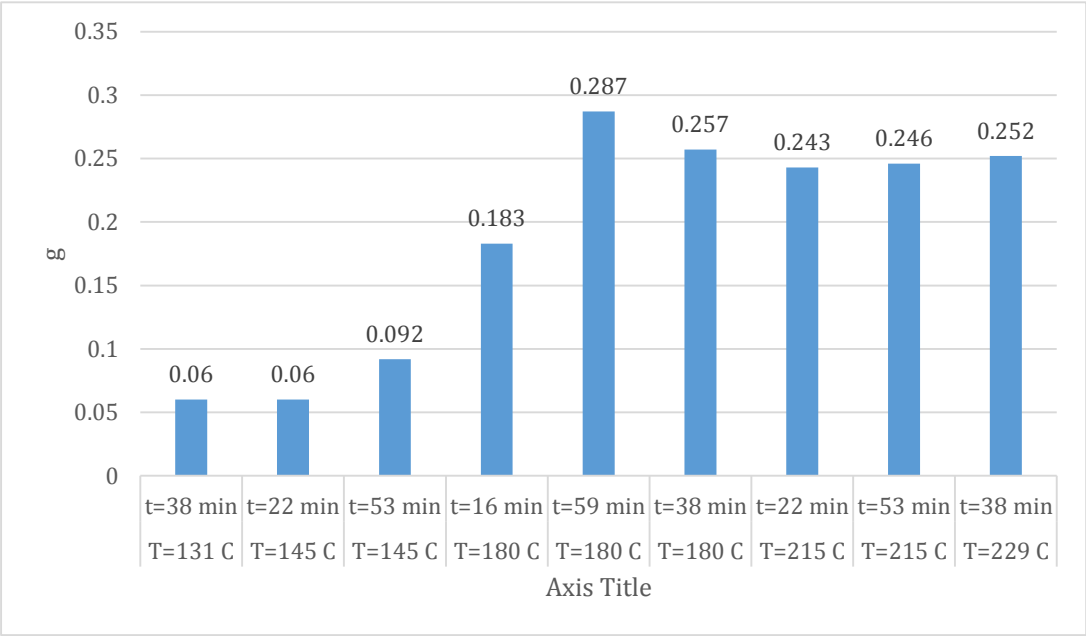
Πίνακας 12. Αποτελέσματα μετρήσεων των σακχάρων.

ΔΕΙΓΜΑ	Temperature	Time	Abs1	Abs2	BLANK	Αραίωση	Τελική Απορρόφηση	Σάκχαρα	
	C	min						g/l	g
1	145	22	0,7640	0,8080	0,1360	80	0,6500	2,9	0,058
2	145	22	0,7990	0,8230	0,1360	80	0,6750	3,0	0,06
3	215	22	0,6760	0,6860	0,1360	400	0,5450	12,4	0,248
4	215	22	0,6950	0,6480	0,1360	400	0,5355	12,2	0,244
5	145	53	0,6980	0,6960	0,1360	100	0,5610	3,2	0,064
6	145	53	0,9840	0,9440	0,1360	100	0,8280	4,6	0,092
7	215	53	0,7280	0,7130	0,1360	400	0,5845	13,2	0,264
8	215	53	0,7070	0,7110	0,1360	400	0,5730	13,0	0,26
9	131	38	0,7200	0,6760	0,1360	80	0,5620	2,5	0,05
10	131	38	0,6410	0,6760	0,1360	100	0,5225	3,0	0,06
11	229	38	0,6920	0,6910	0,1360	400	0,5555	12,6	0,252
12	229	38	0,7250	0,6920	0,1360	400	0,5725	12,9	0,258
13	180	16	0,5290	0,5270	0,1360	400	0,3920	9,2	0,184
14	180	16	0,6290	0,6110	0,1360	400	0,4840	11,1	0,222
15	180	59	0,6650	0,7100	0,1360	400	0,5515	12,5	0,25
16	180	59	0,7860	0,7660	0,1360	400	0,6400	14,4	0,288
17	180	38	0,6930	0,7130	0,1360	400	0,5670	12,8	0,256
18	180	38	0,6300	0,6310	0,1360	400	0,4945	11,3	0,226
19	180	38	0,5400	0,5360	0,1360	400	0,4020	9,4	0,188
20	180	38	0,6130	0,6160	0,1360	400	0,4785	11,0	0,22
21	180	38	0,7040	0,6980	0,1360	400	0,5650	12,8	0,256

Από τον πίνακα 12 δημιουργείται ένας νέος απλουστευμένος (ο Πίνακας 13), με θεωρούμενες αντιπροσωπευτικές τιμές για κάθε ζευγάρι χρόνου-θερμοκρασίας.

Πίνακας 13. Αποτελέσματα αντιπροσωπευτικών μετρήσεων σακχάρων.

A:Temperature	B:Time	Sugars
C	min	g
T=131	t=38	0,06
T=145	t=22	0,06
T=145	t=53	0,092
T=180	t=16	0,184
T=180	t=59	0,288
T=180	t=38	0,256
T=215	t=22	0,244
T=215	t=53	0,264
T=229	t=38	0,252



Διάγραμμα 5. Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης σακχάρων συναρτήσει της θερμοκρασίας και χρόνου όπως προέκυψε από τον πίνακα 13.

Μελετώντας το ραβδόγραμμα στο οποίο απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις σε σάκχαρα, καθώς και τις μεταβολές που προκύπτουν ανάλογα με τη θερμοκρασία και το χρόνο επεξεργασίας, προκύπτουν παρόμοια συμπεράσματα με αυτά που προέκυψαν από το ραβδόγραμμα συγκεντρώσεων σε dCOD, επιβεβαιώνοντας ότι η αύξηση σε dCOD αντιστοιχεί σε αύξηση των διαλυμένων σακχάρων. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η συγκέντρωση σε σάκχαρα. Ακόμη παρατηρείται ότι για σταθερή θερμοκρασία, η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας οδηγεί σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σακχάρων. Όμοια με το ραβδόγραμμα για dCOD, παρατηρείται ότι εμφανίζεται ένα άνω όριο στη συγκέντρωση σακχάρων με T=180 ^{o}C και t=59 min. Όπως και με την περίπτωση του dCOD, αυτό οφείλεται στη δημιουργία παραπροϊόντων και στην καταστροφή ορισμένων σακχάρων σε υψηλότερες θερμοκρασίες υπό όξινες συνθήκες.

3.4. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ

Στον πίνακα 14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την παραγωγή φαινολικών ουσιών, όπως προέκυψαν από την διαδικασία που αναφέρθηκε στην ενότητα 2.2.4.

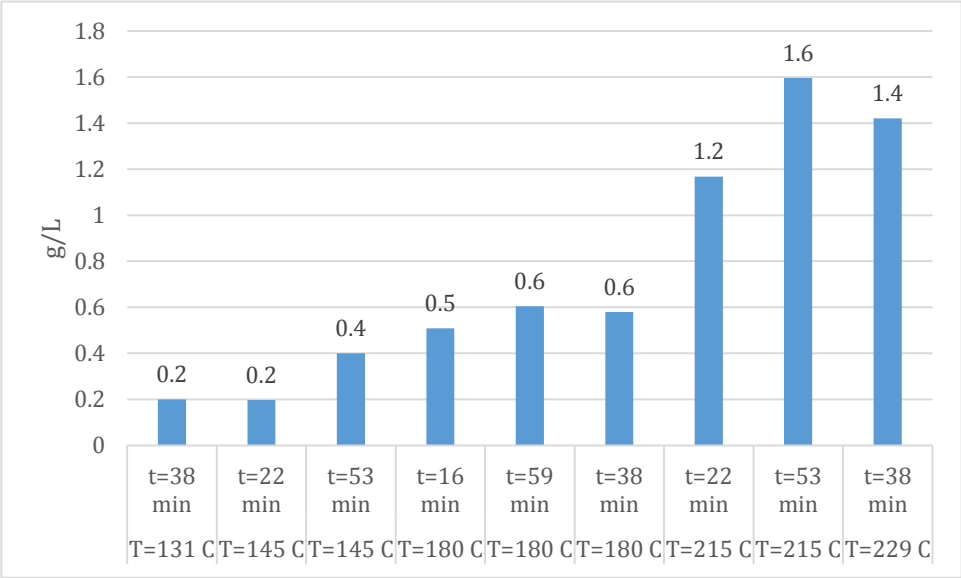
Πίνακας 14. Αποτελέσματα μετρήσεων των φαινολικών.

ΔΕΙΓΜΑ	Temperature	Time	Φαινολικά	Τελικά Φαινολικά	Τελικά Φαινολικά
	C	min	mg/l	mg/l	g/l
1	145	22	9,9	198,2	0,2
2	145	22	11,5	230,6	0,2
3	215	22	29,5	1178,2	1,2
4	215	22	29,2	1167,8	1,2
5	145	53	15,5	310,7	0,3
6	145	53	18,0	360,4	0,4
7	215	53	39,9	1596,2	1,6
8	215	53	33,6	1344,7	1,3
9	131	38	9,9	198,0	0,2
10	131	38	10,4	208,8	0,2
11	229	38	35,5	1420,3	1,4
12	229	38	33,9	1355,1	1,4
13	180	16	25,4	508,4	0,5
14	180	16	22,5	449,4	0,4
15	180	59	33,6	671,9	0,7
16	180	59	30,3	605,1	0,6
17	180	38	29,0	579,8	0,6
18	180	38	26,6	531,7	0,5
19	180	38	25,3	505,3	0,5
20	180	38	24,2	483,0	0,5
21	180	38	33,0	660,0	0,7

Από τον πίνακα 14 δημιουργείται ένας απλουστευμένος πίνακας, όπου λήφθηκαν οι θεωρούμενες πιο αντιπροσωπευτικές τιμές για κάθε ζευγάρι χρόνου-θερμοκρασίας.

Πίνακας 15. Αποτελέσματα αντιπροσωπευτικών μετρήσεων φαινολικών.

A:Temperature	B:Time	Phenols
C	min	g/l
T=131	t=38	0,2
T=145	t=22	0,2
T=145	t=53	0,4
T=180	t=16	0,5
T=180	t=59	0,6
T=180	t=38	0,6
T=215	t=22	1,2
T=215	t=53	1,6
T=229	t=38	1,4



Διάγραμμα 6. Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης φαινολικών συναρτήσει της θερμοκρασίας και χρόνου όπως προέκυψε από τον πίνακα 15.

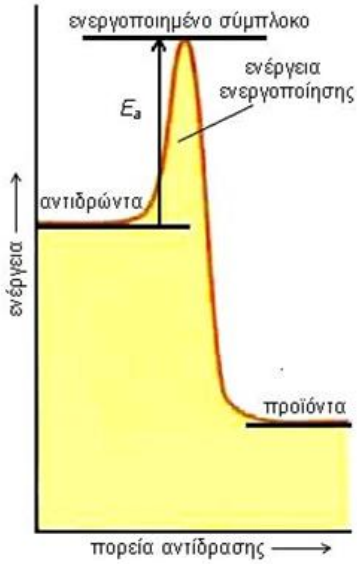
Όπως φαίνεται από το παραπάνω ραβδόγραμμα, με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η συγκέντρωση των φαινολικών. Συνεπώς, επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απολιγνοποίηση με αύξηση της θερμοκρασίας. Αντιστοίχως, για σταθερή θερμοκρασία, απαιτείται περισσότερος χρόνος επεξεργασίας για να παρατηρήσουμε αύξηση της συγκέντρωσης σε φαινολικά. Όμοια το dCOD και τα σάκχαρα, και εδώ υπάρχει ένα μέγιστο, στην περίπτωση αυτή, για T=215 ^{o}C και t=53 min. Πέρα από αυτό το σημείο μειώνεται η παραγωγή των φαινολικών. Κρίνεται ότι αυτό οφείλεται στη δημιουργία παραπροϊόντων για υψηλότερες θερμοκρασίες παρουσία οξέος.

4. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ AQUASIM

Για τις περισσότερες αντιδράσεις οι σταθερές ταχύτητας ακολουθούν την ημι-εμπειρική εξίσωση Arrhenius:

$$k = A \times e^{\frac{E}{R} \times \frac{1}{T}}$$

όπου A καλείται προεκθετικός παράγοντας και Ea ενέργεια ενεργοποίησης.



Εικόνα 21. Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση θα πρέπει τα αντιδρώντα μόρια να έχουν μια ελάχιστη τιμή ενέργειας (ενέργεια ενεργοποίησης, *E*a).

Στόχος της εργασίας ήταν μέσω του προγράμματος Aquasim να γίνει μοντελοποίηση για την προεπεξεργασία της ιτιάς, μέσω της οποίας να μπορούμε να υπολογίζουμε άμεσα την αναμενόμενη συγκέντρωση (σε φαινολικά, διαλυτό COD και ποσότητα σακχάρων αντίστοιχα) για δεδομένη θερμοκρασία και χρόνο. Χρησιμοποιώντας συγκεκριμένες θερμοκρασίες, έγινε υπολογισμός των παραμέτρων που χρειάζονται για την πρόβλεψη της παραγωγής φαινολικών από τη λιγνίνη, και dCOD και σακχάρων από την λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα.

Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο ήταν 130,5, 145, 180, 215, και 229,5 ^{o}C.

Η κινητική μετατροπής υποτέθηκε ότι είναι πρώτης τάξης ως προς το υδρολύσιμο μέρος της βιομάζας, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\frac{dC}{dt} = -k \times \left(C - C_{eq}\right)$$

όπου C η συγκέντρωση των στερεών και C_{eq} ορισμένο από τις παρατηρήσεις όλων των μετρήσεων στο aquasim ως C_{eq}=29,5 g/L και αποτελεί το μη υδρολύσιμο μέρος της βιομάζας), k η σταθερά της αντίδρασης.

Η σταθερά υποτέθηκε ότι εξαρτάται από την θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius:

$$k = A_c \times e^{\frac{E}{R_c} \times \frac{1}{T}}$$

Το μοντέλο θεωρεί ότι η παραγωγή COD είναι ανάλογη της μετατροπής των στερεών με στοιχειομετρικό συντελεστή ν_{COD} και των σακχάρων με στοιχειομετρικό συντελεστή ν_s .

Η μετατροπή της λιγνίνης σε φαινολικά θεωρήθηκε ότι ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης

$$\frac{dl}{dt} = -k_p \times l$$

Εδώ l είναι η συγκέντρωση λινίνης σε g/L), k_p η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης. Αντίστοιχα η τα φαινολικά (p) παράγονται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\frac{dp}{dt} = k_p \times p$$

Όπου η κινητική σταθερά πάλι δίνεται από την εξίσωση Arrhenius:

$$k_p = A_p \times e^{\frac{E}{R_p} \times \frac{1}{T}}$$

Κάνοντας προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων με τα πειραματικά αποτελέσματα το πρόγραμμα Aquasim έδωσε ως αποτελέσματα:

A_c=4.408,1838

E/R_c=5.212,225

ν_{COD}=790,27427

ν_s=0,010865924

A_p=5.102.429,7

$(E/R)_p$=8.943,98

Οι πρώτες δύο τιμές προέκυψαν από προσαρμογή των δεδομένων του πίνακα 9. Το ν_{COD} από τα δεδομένα του Πίνακα 10, το ν_s από τα δεδομένα του Πίνακα 12 και οι δύο τελευταίες τιμές από τα δεδομένα του Πίνακα 14.

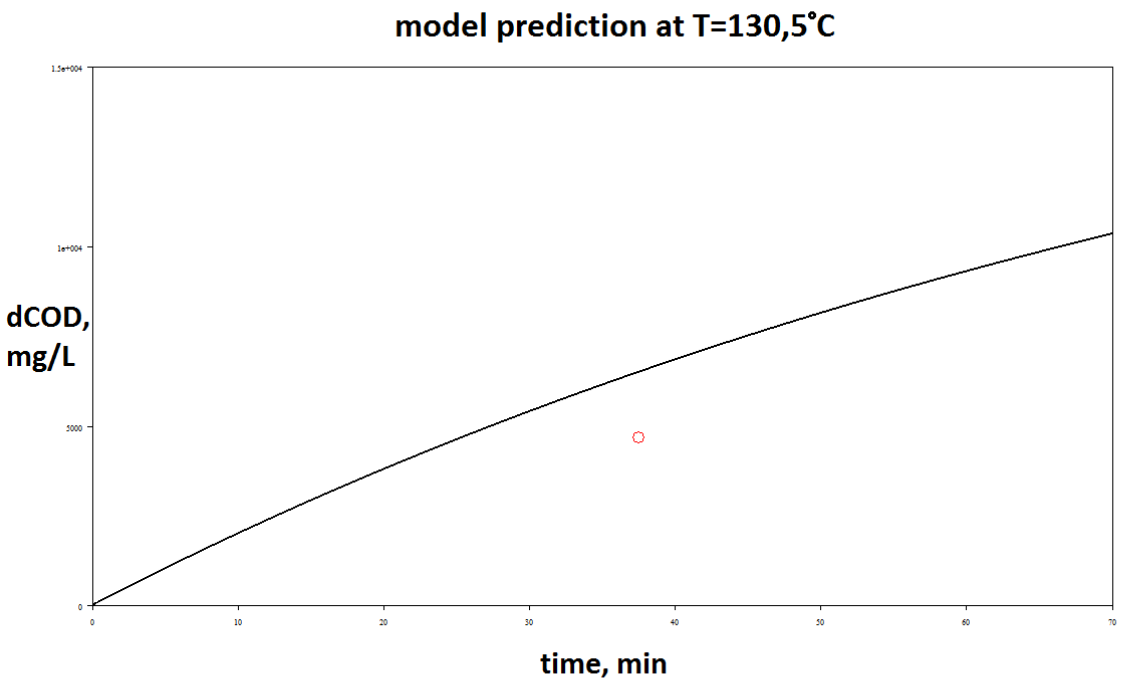
Στη συνέχεια συγγρίνονται οι προβλέψεις του μοντέλου με τα πειραματικά αποτελέσματα.

4.1 dCOD

Στη θερμοκρασία T=130,5 ºC, έχουμε πειραματικές τιμές για τη συγκέντρωση:

- Για t=37,5 min, cod_exp_1=4.649 mg/L και cod_exp_2=4.649 mg/L, ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή cod_model= 4.655mg/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=6 mg/L.



Διάγραμμα 7. Διάγραμμα συγκέντρωσης dCOD σε σχέση με τον χρόνο, για θερμοκρασία 130,5 ºC, οι κουκκίδες αποτελούν τις πειραματικές τιμές συγκέντρωσης στους αντίστοιχους χρόνους.

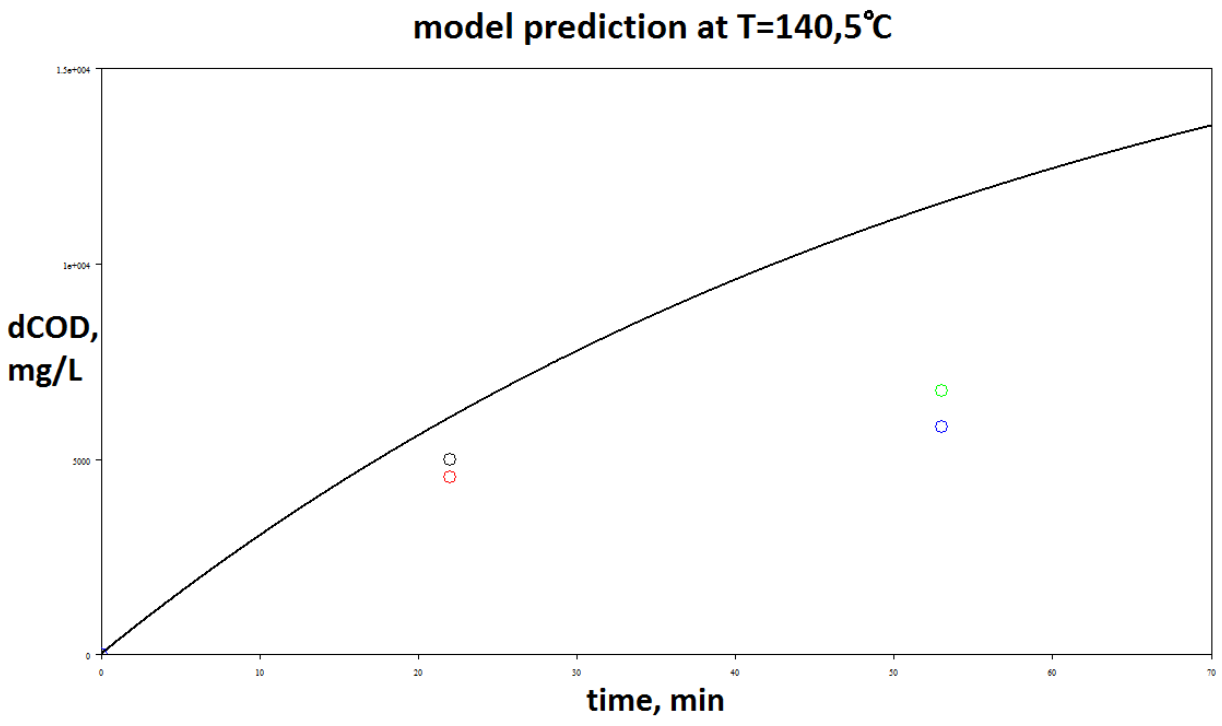
Στη θερμοκρασία T=140,5 ºC, έχουμε πειραματικές τιμές για τη συγκέντρωση:

- Για t=22 min: cod_exp_1=4961 mg/L και cod_exp_2=4507 mg/L, ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή cod_model= 6.017 mg/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=1.283 mg/L.

- Για t=53 min: cod_exp_3=6.723 mg/L και cod_exp_4=5.813 mg/L, ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή cod_model= 11.500 mg/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=5.232 mg/L.



Διάγραμμα 8. Διάγραμμα συγκέντρωσης dCOD σε σχέση με τον χρόνο, για θερμοκρασία 140,5 ºC, οι κουκκίδες αποτελούν τις πειραματικές τιμές συγκέντρωσης στους αντίστοιχους χρόνους.

Στη θερμοκρασία T=180 ºC, έχουμε πειραματικές τιμές για τη συγκέντρωση:

- Για t=15,6 min: cod_exp_1=14.354 mg/L και cod_exp_2=13956 mg/L, ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή cod_model=9.776 mg/L.

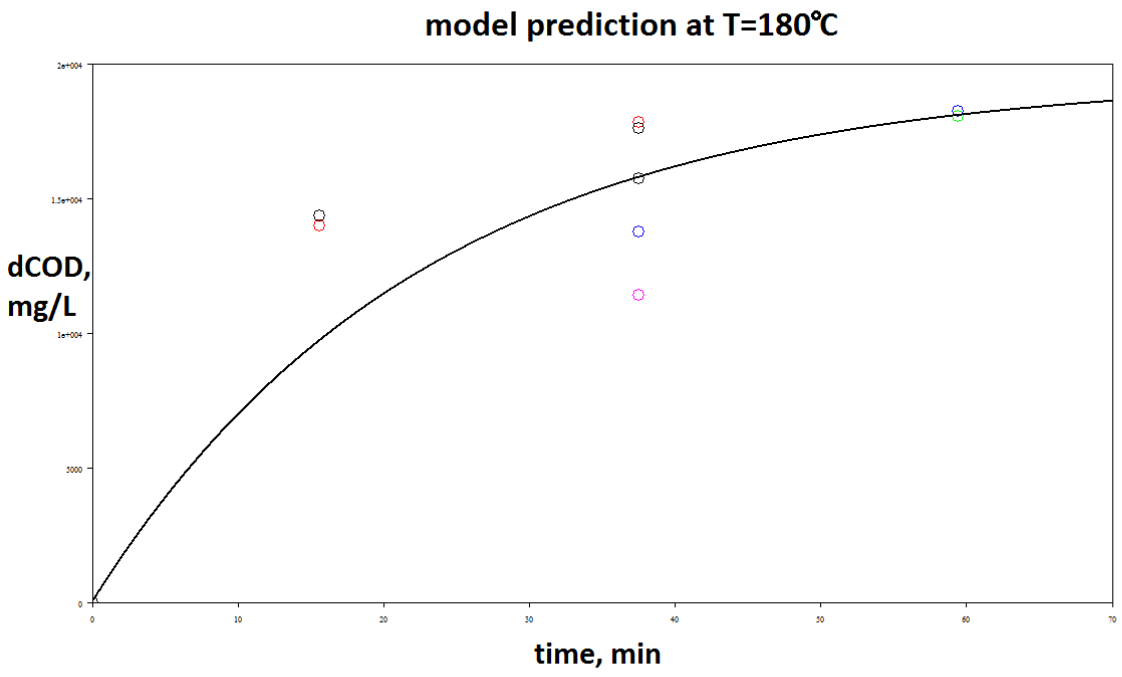
Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=4.379 mg/L.

- Για t=59,4 min: cod_exp_3=18.047 mg/L και cod_exp_4=18.218 mg/L, ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή cod_model=18.130 mg/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=2,5 mg/L.

- Για t=37,5 min: cod_exp_5=17.820 mg/L, cod_exp_6=13.768 mg/L, cod_exp_7=11.381 mg/L, cod_exp_8=15.718 mg/L, cod_exp_9=17.593 mg/L, ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή cod_model=15.780 mg/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=3.290 mg/L.



Διάγραμμα 9. Διάγραμμα συγκέντρωσης dCOD σε σχέση με τον χρόνο, για θερμοκρασία 180 ºC, οι κουκκίδες αποτελούν τις πειραματικές τιμές συγκέντρωσης στους αντίστοιχους χρόνους.

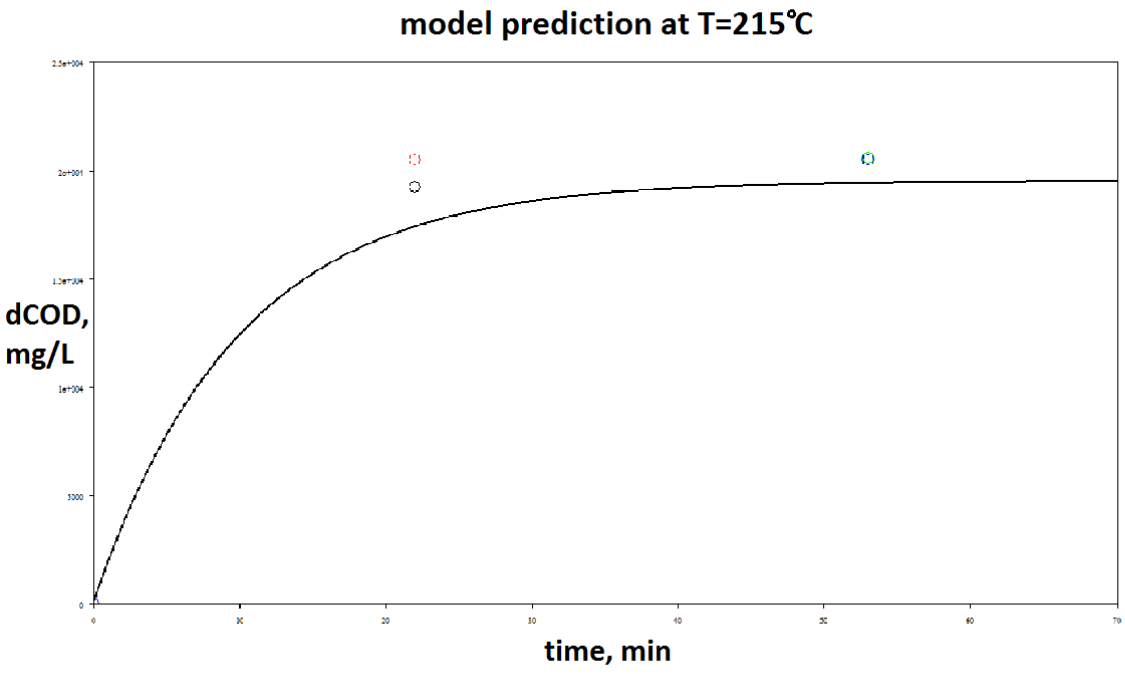
Στη θερμοκρασία T=215 ºC, έχουμε πειραματικές τιμές για τη συγκέντρωση:

- Για t=22 min: cod_exp_1=19.183 mg/L και cod_exp_2=20.433 mg/L, ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή cod_model=17.440 mg/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=2.368 mg/L.

- Για t=53 min: cod_exp_3=20.547 mg/L και cod_exp_4= 20.433 mg/L, ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή cod_model=19.450 mg/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=1.040 mg/L.

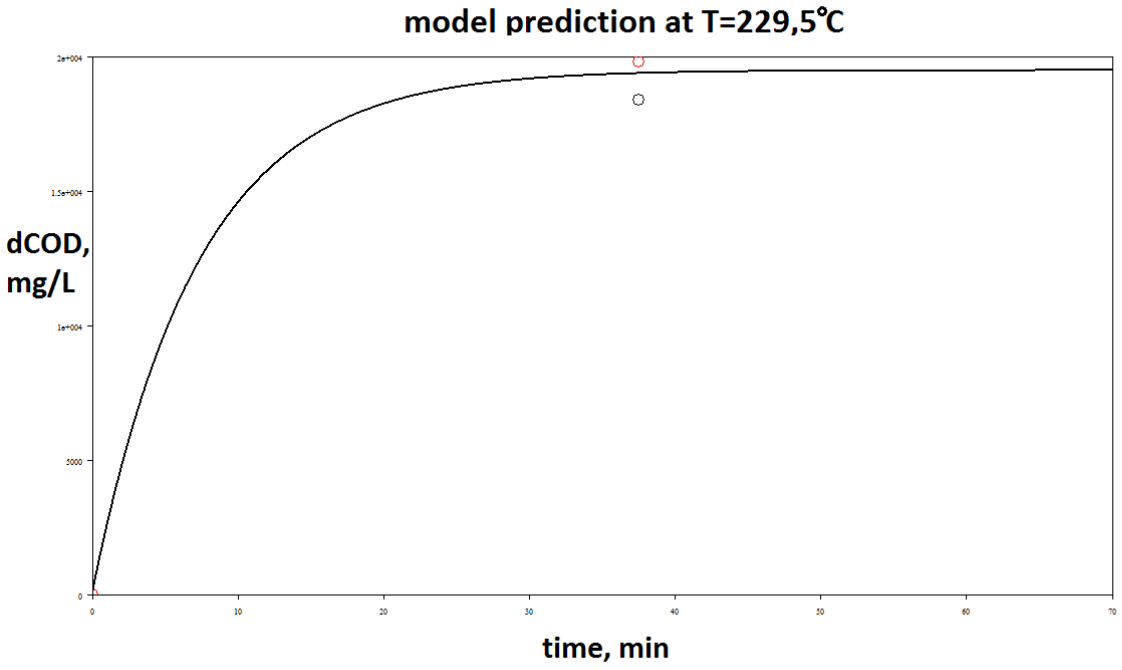


Διάγραμμα 10. Διάγραμμα συγκέντρωσης dCOD σε σχέση με τον χρόνο, για θερμοκρασία 215 ºC, οι κουκκίδες αποτελούν τις πειραματικές τιμές συγκέντρωσης στους αντίστοιχους χρόνους.

Στη θερμοκρασία T=229,5 ºC, έχουμε πειραματικές τιμές για τη συγκέντρωση:

- Για t=37,5 min, cod_exp_1=18.388 mg/L και cod_exp_2=19.808 mg/L, ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή cod_model=19.400 mg/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=302 mg/L.



Διάγραμμα 11. Διάγραμμα συγκέντρωσης dCOD σε σχέση με τον χρόνο, για θερμοκρασία 229,5 ºC, οι κουκκίδες αποτελούν τις πειραματικές τιμές συγκέντρωσης στους αντίστοιχους χρόνους.

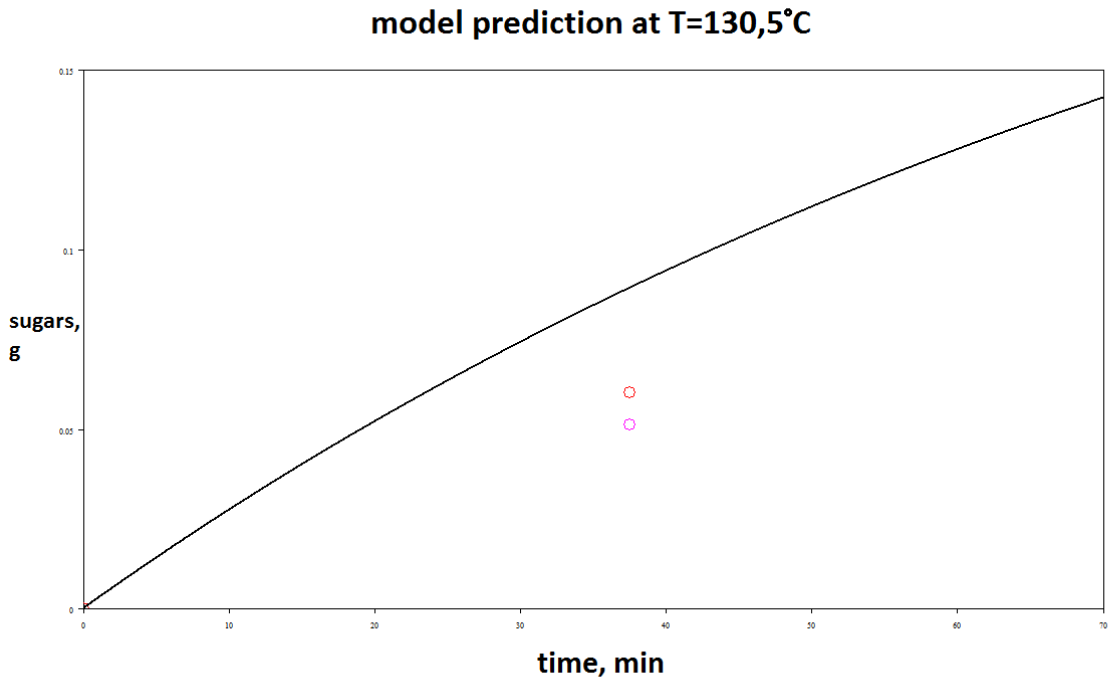
Συνεπώς, υπολογίστηκαν οι ζητούμενες μεταβλητές και κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα που καθιστούν την μοντελοποίηση που πραγματοποιήθηκε ικανή να προβλέψει την συγκέντρωση σε dCOD του ξύλου ιτιάς που υπόκειται σε όξινη και θερμική κατεργασία για ορισμένες θερμοκρασίες και χρόνους.

4.2. ΣΑΚΧΑΡΑ

Στη θερμοκρασία T=130,5 ^{o}C, έχουμε πειραματικές τιμές για τη ποσότητα:

- Για t=37,5 min, s_exp_1=0,051g και s_exp_2=0,06g, ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή s_model= 0,089g.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,0335 g.



Διάγραμμα 12. Διάγραμμα ποσότητας σακχάρων σε σχέση με τον χρόνο, για θερμοκρασία 130,5 ^{o}C, οι κουκκίδες αποτελούν τις πειραματικές τιμές ποσότητας στους αντίστοιχους χρόνους.

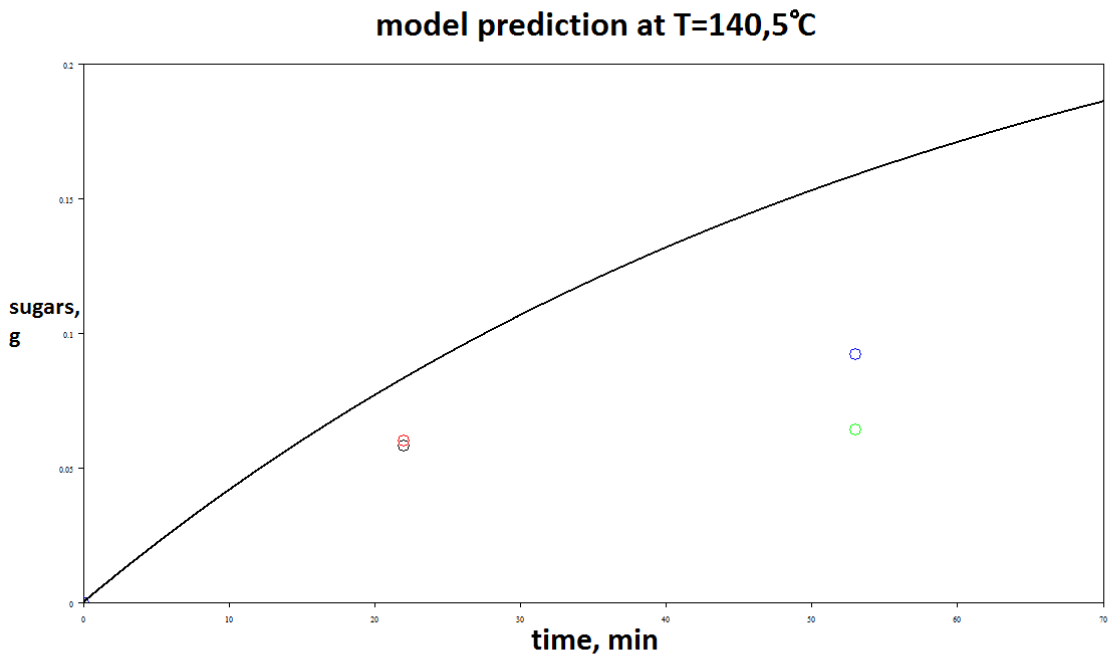
Στη θερμοκρασία T=140,5 ºC, έχουμε πειραματικές τιμές για τη ποσότητα:

- Για t=22 min: s_exp_1=0,058g και s_exp_2=0,06g,
  ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή s_model= 0,084g.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,025 g.

- Για t=53 min: s_exp_3=0,064g και s_exp_4=0,092g,
  ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή s_model= 0,159g.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,081 g.



Διάγραμμα 13. Διάγραμμα ποσότητας σακχάρων σε σχέση με τον χρόνο, για θερμοκρασία 140,5 ºC, οι κουκκίδες αποτελούν τις πειραματικές τιμές ποσότητας στους αντίστοιχους χρόνους.

Στη θερμοκρασία T=180 ºC, έχουμε πειραματικές τιμές για τη ποσότητα:

- Για t=15,6 min: s_exp_1=0,183g και s_exp_2=0,222g,
  ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή s_model=0,1343g.

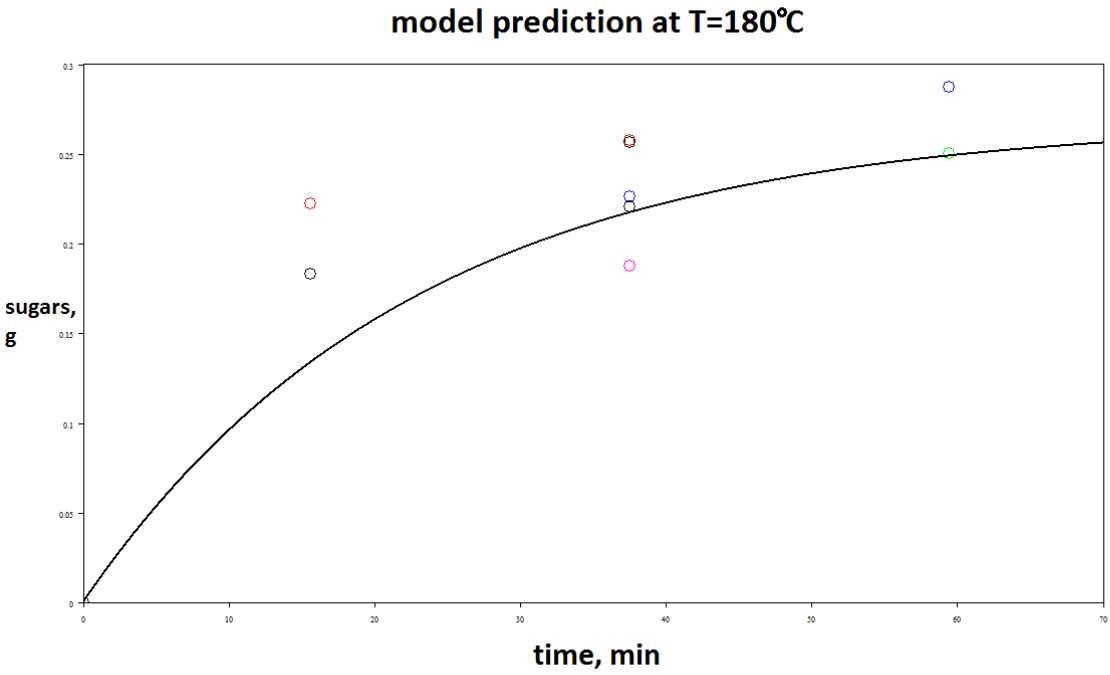
Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,0682 g.

- Για t=59,4 min: s_exp_3=0,25g και s_exp_4=0,287g,
  ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή s_model=0,2502g.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,0183 g.

- Για t=37,5 min: s_exp_5=0,257g, s_exp_6=0,226g, s_exp_7=0,187g, s_exp_8=0,22g, s_exp_9=0,256,
  ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή s_model=0,2172g.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,0693g.



Διάγραμμα 14. Διάγραμμα συγκέντρωσης dCOD σε σχέση με τον χρόνο, για θερμοκρασία 180 ºC, οι κουκκίδες αποτελούν τις πειραματικές τιμές ποσότητας στους αντίστοιχους χρόνους.

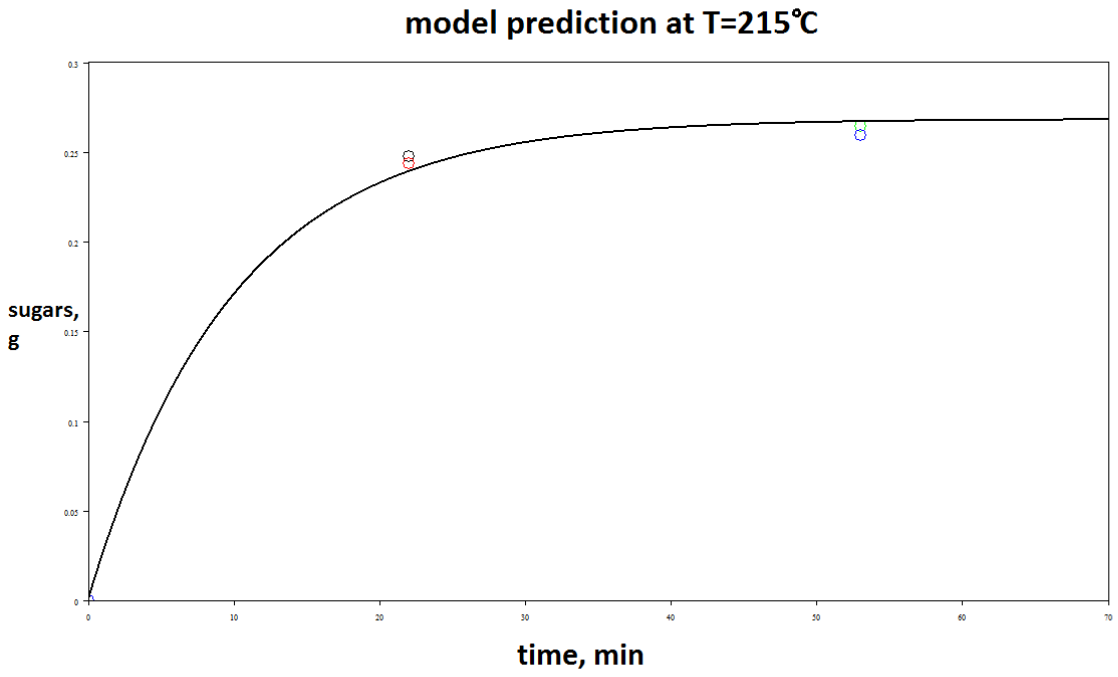
Στη θερμοκρασία T=215 ºC, έχουμε πειραματικές τιμές για τη ποσότητα:

- Για t=22 min: s_exp_1=0,247g και s_exp_2=0,243g,
  ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή s_model=0,2401g.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,0049g.

- Για t=53 min: s_exp_3=0,264g και s_exp_4= 0,259g,
  ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή s_model=0,2675g.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,006g.

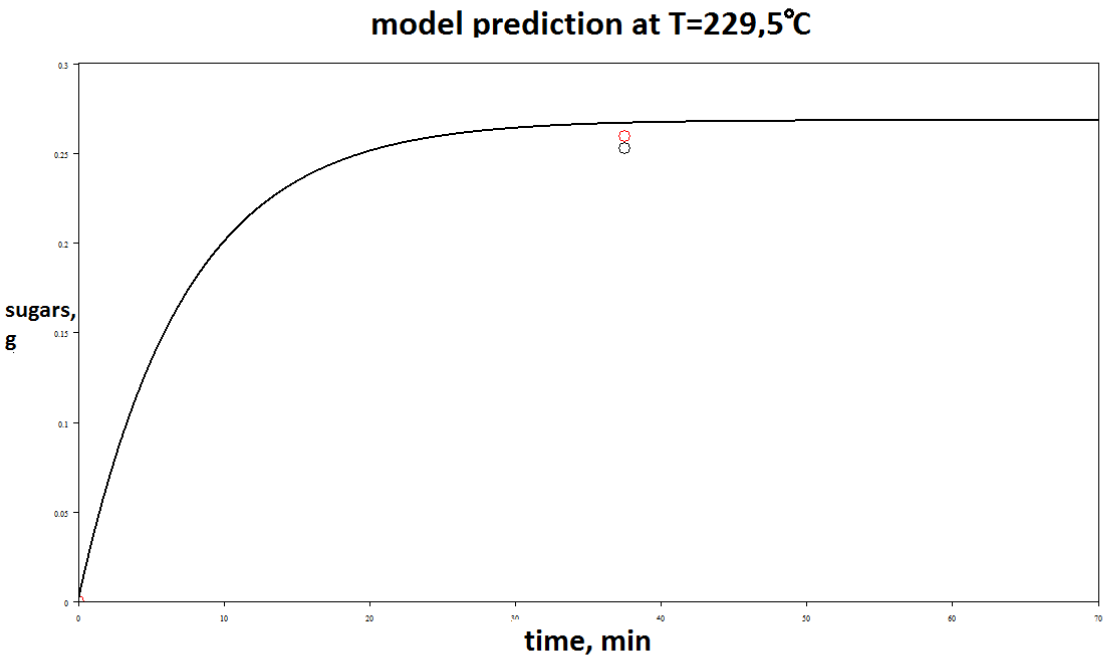


Διάγραμμα 15. Διάγραμμα ποσότητας σακχάρων σε σχέση με τον χρόνο, για θερμοκρασία 215 ºC, οι κουκκίδες αποτελούν τις πειραματικές τιμές ποσότητας στους αντίστοιχους χρόνους.

Στη θερμοκρασία T=229,5 ºC, έχουμε πειραματικές τιμές για τη ποσότητα:

- Για t=37,5 min, s_exp_1=0,252g και s_exp_2=0,259g, ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή s_model=0,2664g.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,0109g.



Διάγραμμα 16. Διάγραμμα ποσότητας σακχάρων σε σχέση με τον χρόνο, για θερμοκρασία 229,5 ºC, οι κουκκίδες αποτελούν τις πειραματικές τιμές ποσότητας στους αντίστοιχους χρόνους.

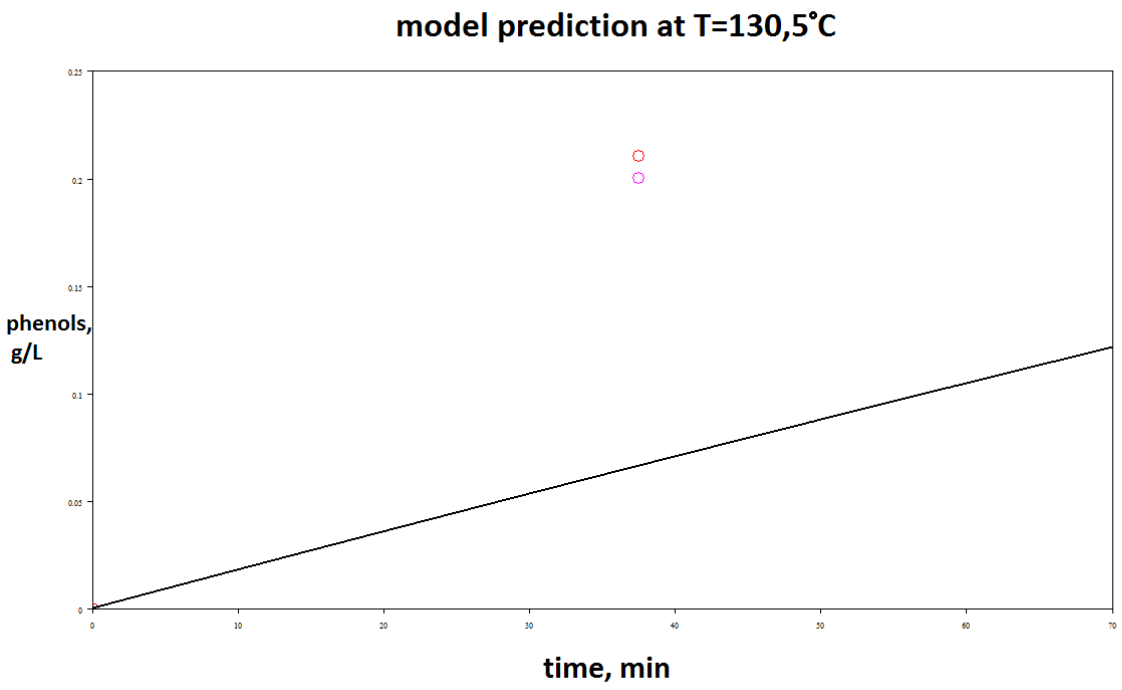
Η μοντελοποίηση που πραγματοποιήθηκε οδήγησε στον υπολογισμό των παραμέτρων και την γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων και καθιστά εφικτή την πρόβλεψη της παραγόμενης ποσότητας σακχάρων που προκύπτει από την όξινη και θερμική κατεργασία του ξύλου ιτιάς, για ορισμένες θερμοκρασίες και χρόνους.

4.3. ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ

Στη θερμοκρασία T=130,5 ºC, έχουμε πειραματικές τιμές για τη συγκέντρωση:

- Για t=37,5 min, P_exp_1=0,2 g/L και P_exp_2=0,21 g/L, ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή P_model=0,6769 g/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,4719 g/L.



Διάγραμμα 17. Διάγραμμα συγκέντρωσης φαινολικών σε σχέση με τον χρόνο, για θερμοκρασία 130,5ºC, οι κουκκίδες αποτελούν τις πειραματικές τιμές συγκέντρωσης στους αντίστοιχους χρόνους.

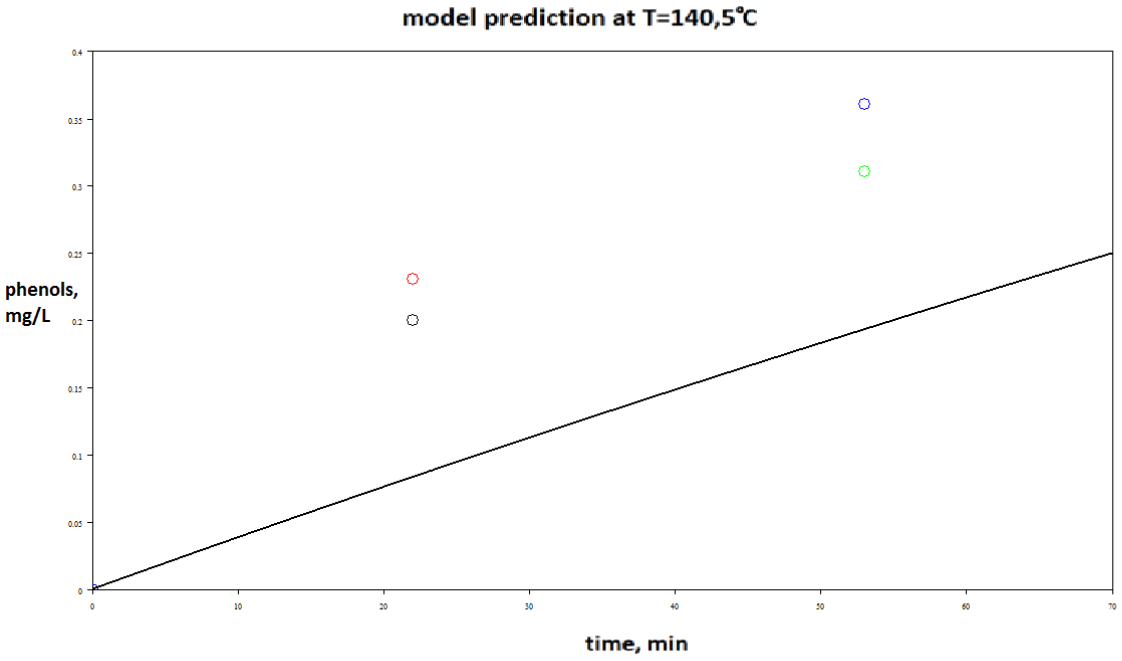
Στη θερμοκρασία T=140,5 ºC, έχουμε πειραματικές τιμές για τη συγκέντρωση:

- Για t=22 min: P_exp_1=0,2 g/L και P_exp_2=0,23 g/L,
  ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή P_model=0,08657 g/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,12843 g/L.

- Για t=53 min: P_exp_3=0,31 g/L και P_exp_4=0,36 g/L,
  ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή P_model=0,1925 g/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,1425 g/L.



Διάγραμμα 18. Διάγραμμα συγκέντρωσης φαινολικών σε σχέση με τον χρόνο, για θερμοκρασία 140,5 ºC, οι κουκκίδες αποτελούν τις πειραματικές τιμές συγκέντρωσης στους αντίστοιχους χρόνους.

Στη θερμοκρασία T=180 ºC, έχουμε πειραματικές τιμές για τη συγκέντρωση:

- Για t=15,6 min: P_exp_1=0,51 g/L και P_exp_2=0,45 g/L,
  ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή P_model=0,291 g/L.

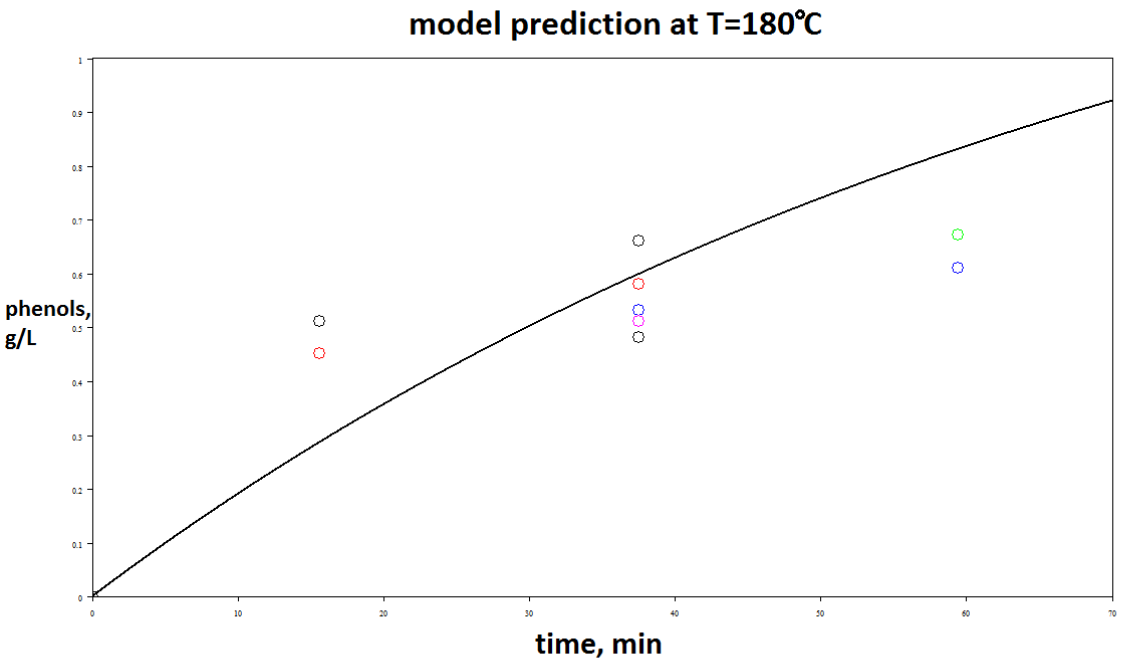
Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,189 g/L.

- Για t=59,4 min: P_exp_3=0,67 g/L και P_exp_4=0,61 g/L,
  ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή P_model=0,8414 g/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,2014 g/L.

- Για t=37,5 min: P_exp_5=0,58 g/L P_exp_6=0,53 g/L, P_exp_7=0,51 g/L, P_exp_8=0,48 g/L, P_exp_9=0,66 g/L, ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή P_model=0,6997 g/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,0893 g/L.



Διάγραμμα 19. Διάγραμμα συγκέντρωσης φαινολικών σε σχέση με τον χρόνο, για θερμοκρασία 180 ºC, οι κουκκίδες αποτελούν τις πειραματικές τιμές συγκέντρωσης στους αντίστοιχους χρόνους.

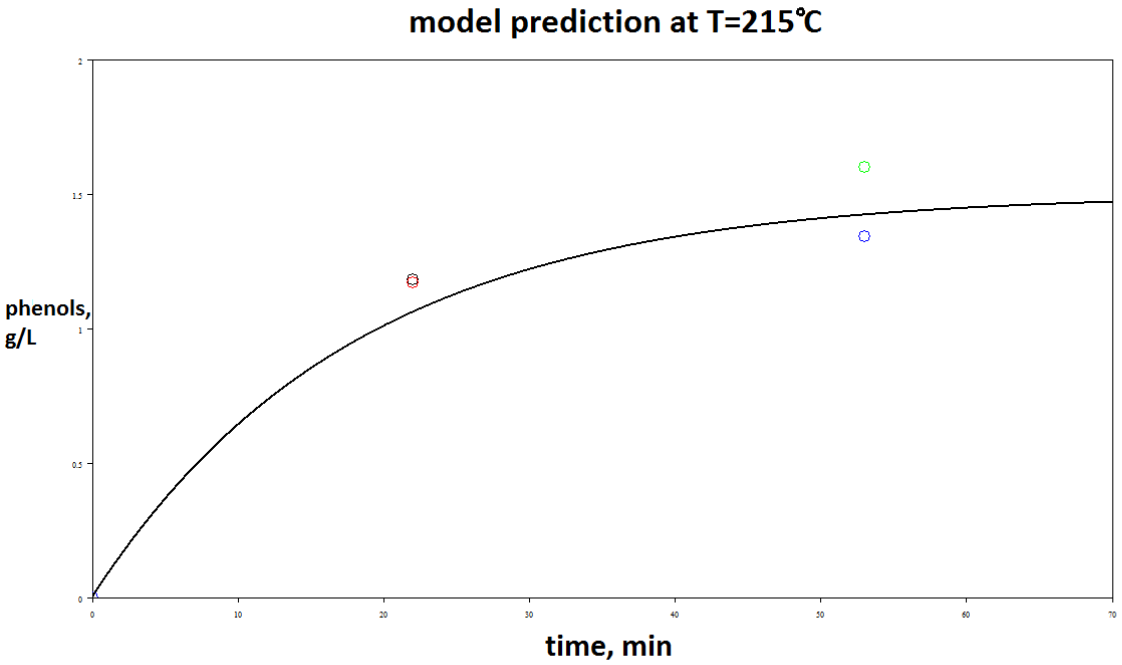
Στη θερμοκρασία T=215 ^{o}C, έχουμε πειραματικές τιμές για τη συγκέντρωση:

- Για t=22 min: P_exp_1=1,18 g/L και P_exp_2=1,17 g/L,
  ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή P_model=1,067 g/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,108 g/L.

- Για t=53 min: P_exp_3=1,6 g/L και P_exp_4= 1,34g/L,
  ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή P_model=1,437 g/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,033 g/L.

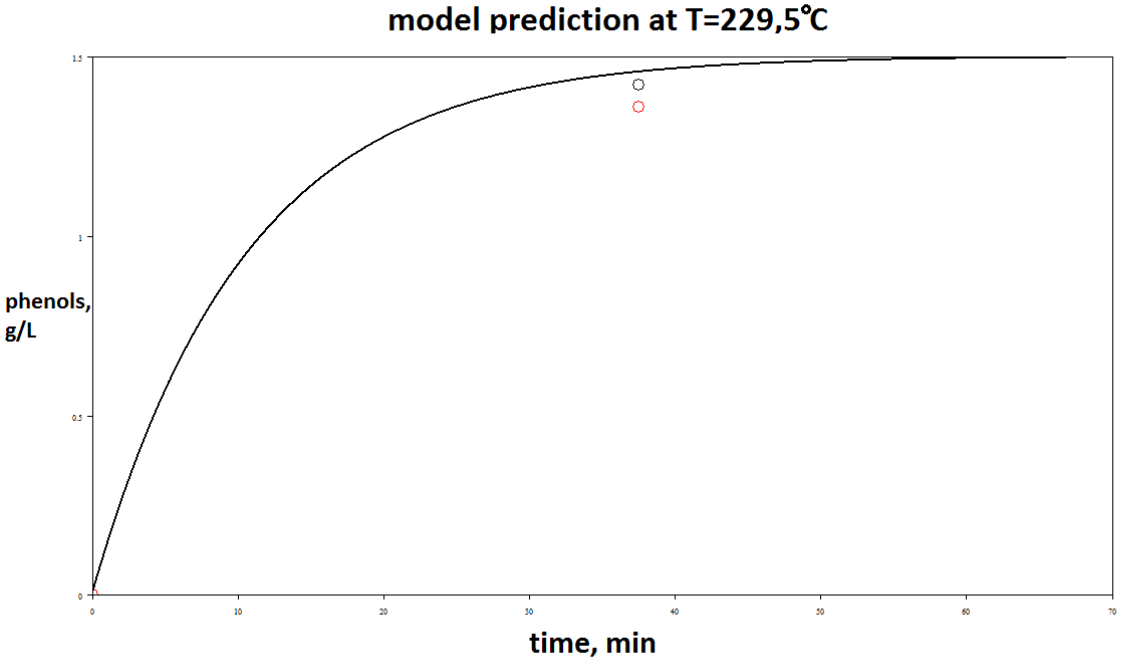


Διάγραμμα 20. Διάγραμμα συγκέντρωσης φαινολικών σε σχέση με τον χρόνο, για θερμοκρασία 215 ^{o}C, οι κουκκίδες αποτελούν τις πειραματικές τιμές συγκέντρωσης στους αντίστοιχους χρόνους.

Στη θερμοκρασία T=229,5 ^{o}C, έχουμε πειραματικές τιμές για τη συγκέντρωση:

- Για t=37,5 min, P_exp_1=1,42 g/L και P_exp_2=1,36 g/L, ενώ το μοντέλο μας δίνει τιμή P_model=1,458 g/L.

Μέση απόκλιση μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων=0,068 g/L.



Διάγραμμα 21. Διάγραμμα συγκέντρωσης φαινολικών σε σχέση με τον χρόνο, για θερμοκρασία 229,5 ºC, οι κουκκίδες αποτελούν τις πειραματικές τιμές συγκέντρωσης στους αντίστοιχους χρόνους.

Με την μοντελοποίηση υπολογίστηκαν οι ζητούμενες παράμετροι και έγινε εφικτή η πρόβλεψη συγκέντρωσης φαινολικών σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες και χρόνους, τόσο υπολογιστικά όσο και γραφικά. Παρουσιάζει συνεπώς την πρόβλεψη για το επίπεδο της απολιγνοποίησης που έχει επιτευχθεί από την όξινη και θερμική κατεργασία, για δεδομένο χρόνο και θερμοκρασία.

5. ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

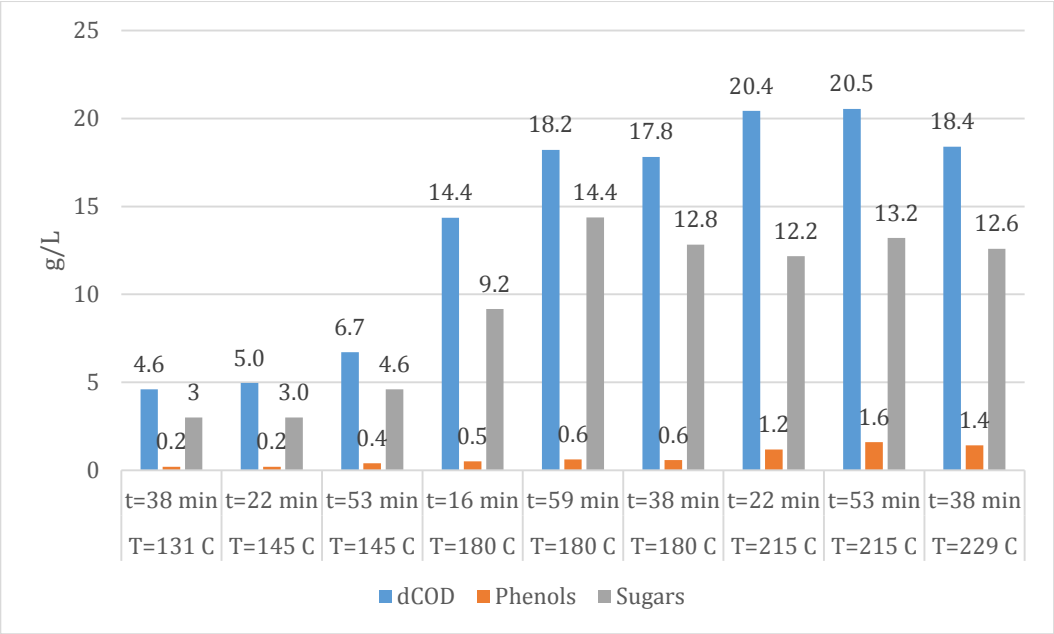
Όπως έχει αναφερθεί, στόχος του πειράματος ήταν η όξινη και θερμική προεπεξεργασία της ιτιάς και η μελέτη της απολιγνίνωσης. Με τα διάφορα ζεύγη θερμοκρασίας-χρόνου στα οποία έγιναν οι μετρήσεις, έγινε εφικτή η σύγκριση τους και συνεπώς η εξαγωγή συμπερασμάτων καθώς και η επιλογή βέλτιστου ζέυγους.

Παρακάτω φαίνονται συνοπτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων:

Πίνακας 16. Συνοπτικά αποτελέσματα των μετρήσεων.

Δείγμα	**Temperature**	**Time**	**Υδρολυμένη βιομάζα**	**dCOD**	**Phenols**	**Sugars**
	C	**min**	**%**	**g/l**	**g/l**	**g**
1	145	22	18,3	5,0	0,2	0,058
2	145	22	17,4	4,5	0,2	0,06
3	215	22	40,7	19,2	1,2	0,248
4	215	22	40,5	20,4	1,2	0,244
5	145	53	20,8	6,7	0,3	0,064
6	145	53	25,8	5,8	0,4	0,092
7	215	53	43,3	20,5	1,6	0,264
8	215	53	43,8	20,4	1,3	0,26
9	131	38	15,8	4,6	0,2	0,05
10	131	38	16,2	4,6	0,2	0,06
11	229	38	45,1	18,4	1,4	0,252
12	229	38	45,1	19,8	1,4	0,258
13	180	16	30,8	14,4	0,5	0,184
14	180	16	37,3	14,0	0,4	0,222
15	180	59	34,4	18,0	0,7	0,25
16	180	59	34,2	18,2	0,6	0,288
17	180	38	34,4	17,8	0,6	0,256
18	180	38	37,3	13,8	0,5	0,226
19	180	38	28,1	11,4	0,5	0,188
20	180	38	31,5	15,7	0,5	0,22
21	180	38	39,2	17,6	0,7	0,256

Από τον πίνακα 16 κατασκευάστηκε το συγκεντρωτικό ραβδόγραμμα με αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα για κάθε ζεύγος θερμοκρασίας-χρόνου.



Διάγραμμα 22. Συγκεντρωτικό ραβδόγραμμα μετρήσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας και χρόνου.

Για περαιτέρω έρευνα, παρατίθεται και ο παρακάτω πίνακας, ο οποίος υπολογίστηκε στην ΙΕΧΜΗ, όπου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και παρουσιάζονται τα επίπεδα κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης στο ξύλο ιτιάς, σε σχέση με το χρόνο και τη θερμοκρασία.

Πίνακας 17 . Τιμές κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης μετά το πέρας του πειράματος, όπως μετρήθηκαν στην ΙΕΧΜΗ.

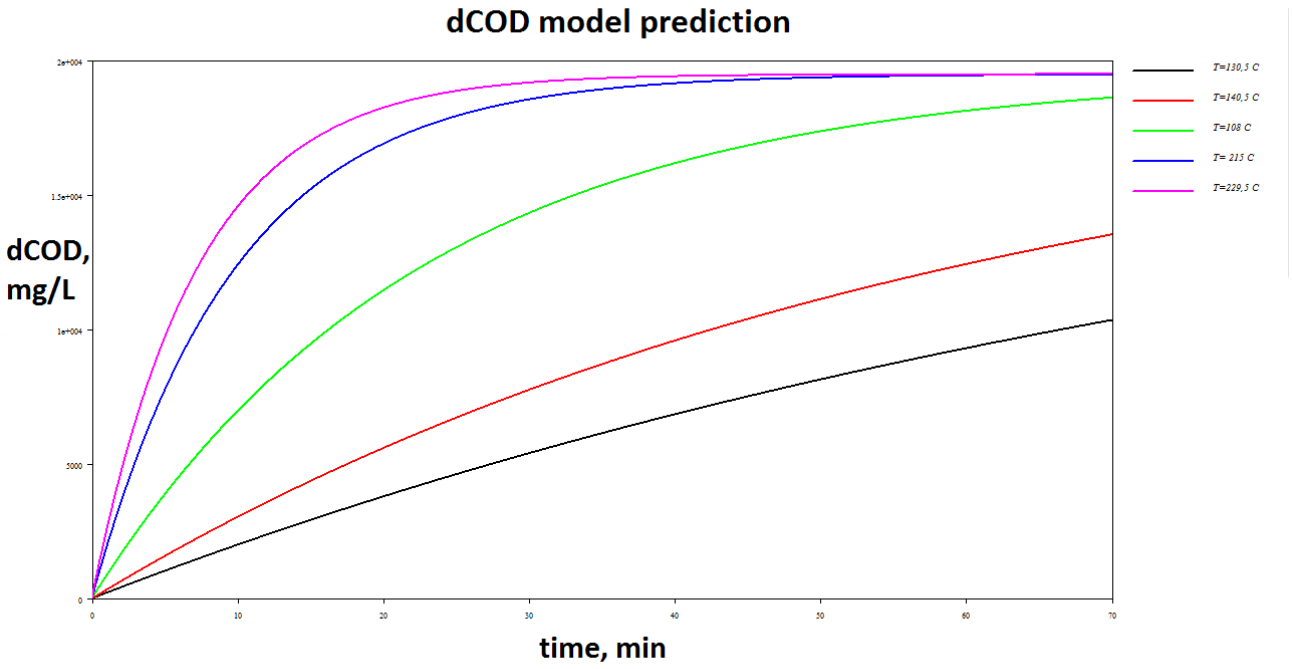
Pretreatment		Cellulose (g/100gTS)	Hemicellulose (g/100gTS)	lignin (g/100gTS)
T (°C)	Time (min)			
130,5	37,5	32,3±0,2	17,5±0,1	28,7±0,3
145	22	32,3±0,1	16,8±0,9	28,6±0,7
145	53	30,5±0,6	15,4±0,6	28±0,1
180	15,5	29,9±0,2	8,3±0,1	27,6±0,2
180	37,5	30,3±1,7	8,2±1,1	28,6±1,0
180	60	30,8±0,6	6,1±0,4	28,3±0,1
215	22	29,5±0,6	3,4±0,1	27,2±0,3
215	53	28,7±2,1	0,9±0,0	27,3±0,2
230	37,5	28,6±0,2	0,6±0,2	27,4±0,3

Στον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη μειώθηκαν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, δεν μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι με οποιαδήποτε αύξηση της θερμοκρασίας θα συνεπάγονται καλύτερα αποτελέσματα. Όπως φαίνεται στο συγκεντρωτικό ραβδόγραμμα, με αύξηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται αύξηση και της απολιγνίνωσης και της σακχαροποίησης. Επίσης, σε κάθε περίπτωση, για σταθερή θερμοκρασία, η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα. Και στις τρεις μετρήσεις που έγιναν, παρατηρήθηκαν μέγιστες τιμές στις μετρούμενες συγκεντρώσεις, και πέρα από τις αντίστοιχες θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε μείωση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας. Η μετατροπή των παραπάνω σε αξιοποιήσιμα προϊόντα παρουσιάζει ένα μέγιστο. Αυτό κρίνεται ότι οφείλεται στην καταστροφή των εκάστοτε πολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες και όξινο περιβάλλον, καθώς και στην παραγωγή παραπροϊόντων.

Κρίνοντας από το συγκεντρωτικό ραβδόγραμμα, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το βέλτιστο ζεύγος θερμοκρασίας-χρόνου είναι το T=215°C και t=53 min. Σε αυτή τη μέτρηση έχουμε συγκέντρωση dCOD ίση με 20,5 g/L, ποσότητα σακχάρων ίση με 0,264 g, και συγκέντρωση φαινολικών ίση με 1,6 g/L. Συνεπώς αυτές είναι και οι συνθήκες για όξινη και θερμική επεξεργασία οι οποίες προτείνονται για βέλτιστο αποτέλεσμα.

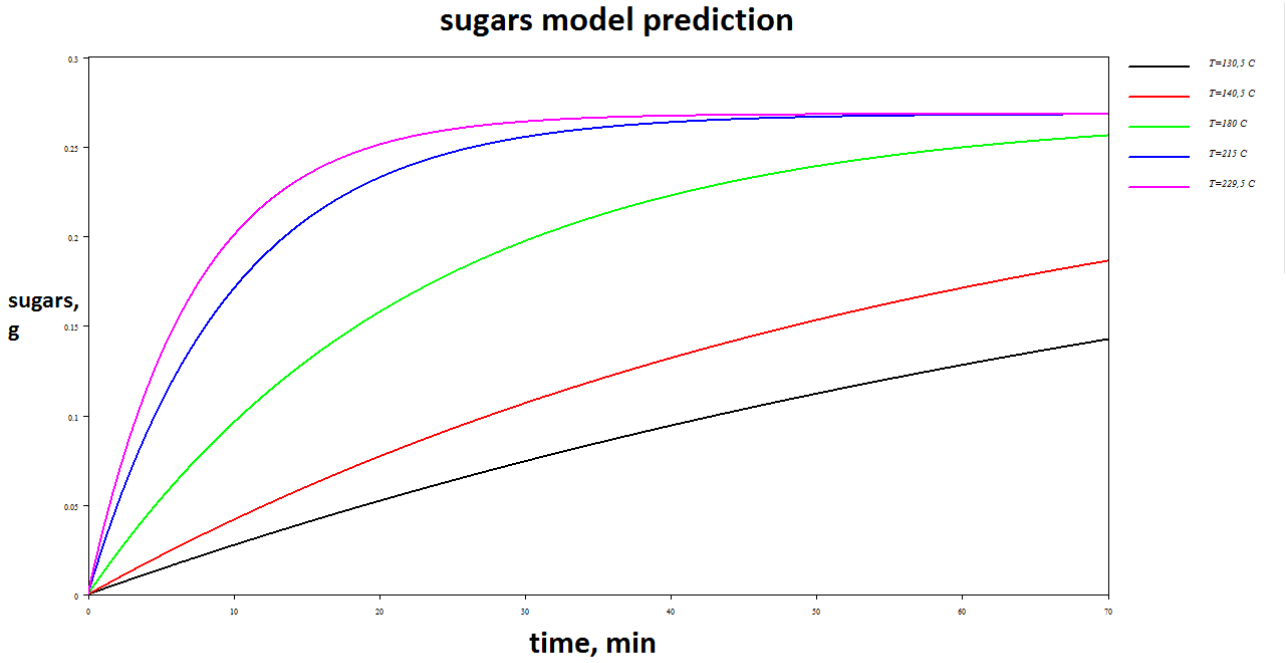
Όσον αφορά το μοντέλο, κρίνεται ότι ο αριθμός των μετρήσεων του πειράματος είναι ικανοποιητικός για την αποτελεσματική μοντελοποίηση και την εξαγωγή συμπερασμάτων. Εφαρμόστηκε η εξίσωση Arrhenius για την εύρεση της σταθεράς ταχύτητας μετατροπής της λιγνίνης σε φαινολικά, και τον προσδιορισμό του στοιχειομετρικού συντελεστή παραγωγής σακχάρων και dCOD. Αποτέλεσμα ήταν η δημιουργία ενός μοντέλου που μπορεί να προβλέψει για δεδομένους χρόνους και θερμοκρασίες την αντίστοιχη ζητούμενη συγκέντρωση.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα που προέκυψαν από τη μοντελοποίηση:



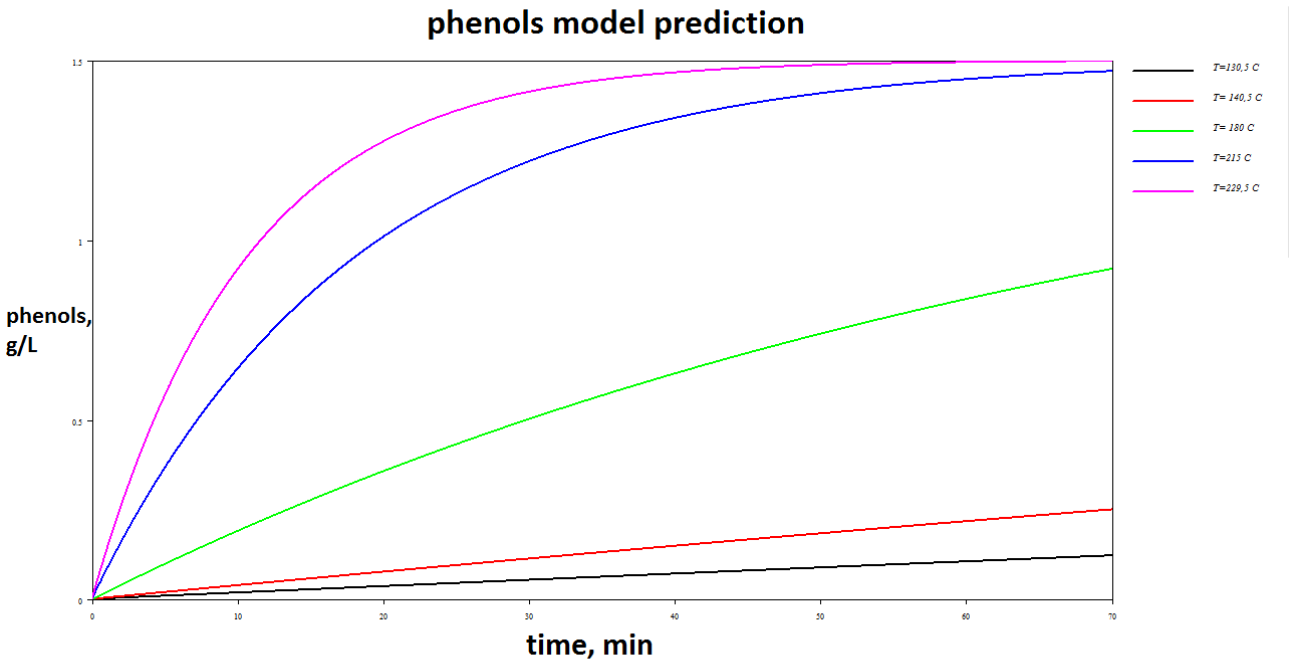
Διάγραμμα 23. Συγκεντρωτικό διάγραμμα συγκέντρωσης dCOD σε σχέση με τον χρόνο, στις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν.

Παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, κατά κύριο λόγο αυξάνεται η παραγόμενη συγκέντρωση dCOD. Επίσης, ότι για σταθερές θερμοκρασίες η αύξηση του χρόνου οδηγεί επίσης σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

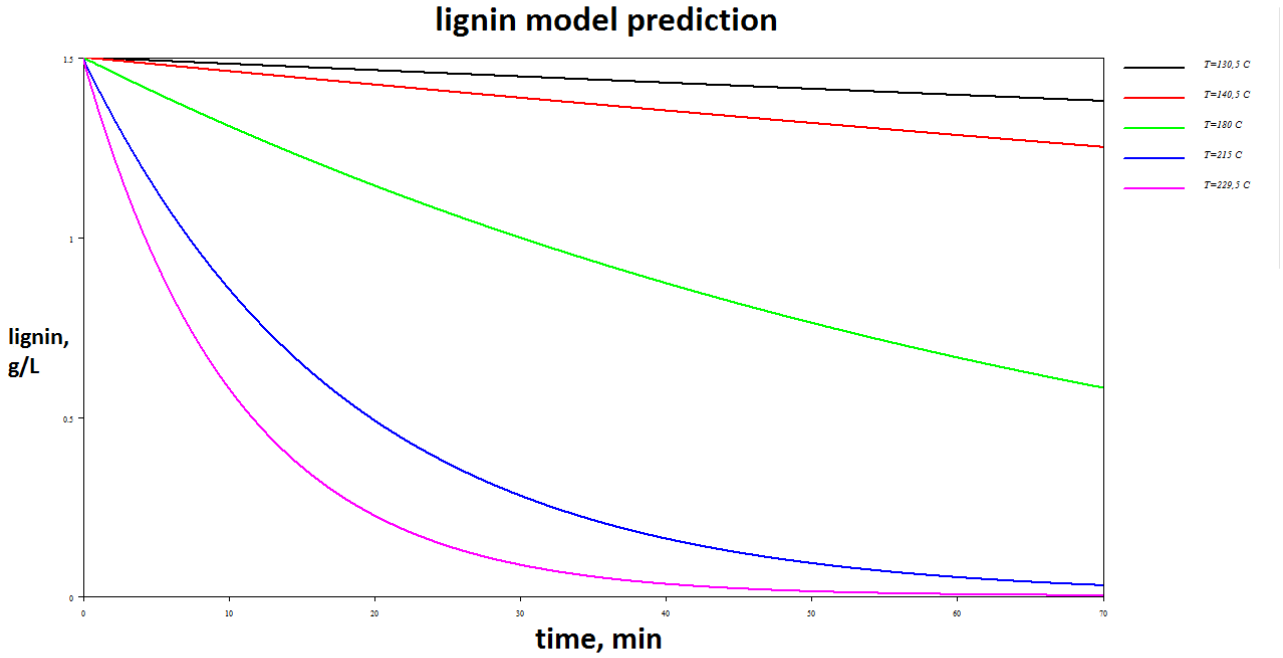


Διάγραμμα 24. Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσότητας σακχάρων σε σχέση με τον χρόνο, στις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν.

Και στην περίπτωση της παραγωγής των σακχάρων, η αύξηση της θερμοκρασίας είναι ευνοϊκή, καθώς και η αύξηση του χρόνου για σταθερές θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 25. Συγκεντρωτικό διάγραμμα συγκέντρωσης φαινολικών σε σχέση με τον χρόνο, στις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν.



Διάγραμμα 26. Συγκεντρωτικό διάγραμμα συγκέντρωσης λιγνίνης σε σχέση με τον χρόνο, στις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν.

Η μέτρηση της συγκέντρωσης των φαινολικών αποτελεί έναν έμμεσο τρόπο προσδιορισμού του σταδίου της απολιγνοποίησης του συστήματος. Στα διαγράμματα 25-26 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα ως προς το χρόνο και τη θερμοκρασία, της συγκέντρωσης των παραγόμενων φαινολικών και της μείωσης της συγκέντρωσης της λιγνίνης αντίστοιχα. Οι καμπύλες έχουν την αναμενόμενη μορφή. Οι καμπύλες που αντιστοιχούν στη λιγνίνη, έχουν την αντίστροφη κλίση από τις καμπύλες των φαινολικών, καθώς η λιγνίνη αποτελεί το αντιδρών που καταναλώνεται. Εξάγονται όμως τα ίδια συμπεράσματα από την μελέτη των δύο διαγραμμάτων (για παράδειγμα, οι μέγιστες τιμές σε κάθε θερμοκρασία στο διάγραμμα των φαινολικών αντιστοιχούν σε ελάχιστες τιμές στο διάγραμμα της λιγνίνης). Η εύρεση βέλτιστου ζεύγους από τα διαγράμματα συμβαδίζει με εκείνη από τα ραβδογράμματα.

Συνοπτικά, η μοντελοποίηση πέτυχε τον στόχο της ο οποίος ήταν ο υπολογισμός των παραμέτρων που χρειάζονται για να υπολογιστεί το εκάστοτε ζητούμενο. Κατασκευάστηκαν οι σχέσεις και τα διαγράμματα που καθιστούν την πρόβλεψη εφικτή, και κρίνεται ότι συμβαδίζουν με τα αναμενόμενα αποτελέσματα, συνεπώς η μοντελοποίηση έγινε επιτυχώς.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Alvira P., Tomas-Pejo E., Ballesteros M., Negro M.J. (2010), «Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review», Bioresource Technology, 101, p.4851-4861

Balat M. (2010), «Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review», Energy Conversion and Management, 52, p.858- 875

Balat M., B. H. (2008). Progress in bioethanol progressing. Progress in Energy and Combustion Science; 34 (5) , pp. 551-573.

Bender M.: «Potential conservation of biomass in the production of synthetic organics: Journal of Resources Conservation & Recycling, 30» (2000), pp. 49–58.

Biogas CHP - Alfagy - Profitable Greener Energy via CHP, Cogen and Biomass Boiler using Wood, Biogas, Natural Gas, Biodiesel, Vegetable Oil, Syngas and Straw (2015).

Chandra R., H Takeuchi, T. Hasegawa (2011): «Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production.» National Non-Food Crops Centre. NNFCC Renewable Fuels and Energy Factsheet: Anaerobic Digestion" (2016).

Demirbas M.F., M. Balat, H. Balat: «Potential contribution of biomass to the sustainable energy development», Journal of Energy Conversion & Management, 50 (2009), pp. 1746–1760

Demirbas M.F.: «Current technologies for biomass conversion into chemicals and fuels»Journal of Energy Sources, A28 (2006), pp. 1181–1188.

Fengel D. & Wegener G. Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Watter de Gruytter eds., Berlin – New York, (1984) 167-174, 268-315.

Gaillard B.D.E., Comparison of Hemicelluloses from Plants belonging to two different Plant families. Phytochemistry, 4, (1965) 631-634.

Haun, J.L, Hemicellulose In: “Handbook of Paper Technology (ed. K.W. Britt), 2nd ed. Van Nostrand Reinhold, New York, (1970) 26-28.

Hayes, D. (2009). An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. Catalysis Today; 145 (1-2) , pp. 138-151.

Hendriks A., G. Zeeman (2009): «Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass»

Kamm B., P.R. Gruber, M. Kamm: «Biorefinery industrial processes and products, status and future direction», Vol. 1–2, Wiley-Verlay Gmbtt and Co KGaA, Weinheim (2006).

Kumar P., Barrett D.M., Delwiche M.J., Stroeve P. (2009), «Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production», Industrial & Engineering Chemistry Research, p.3713–3729.

Mabee W.E., S. J. (2007, June 11-12). Deployment of 2nd- generation biofuels. Technology Learning and Deployment Workshop, International Energy Agency.

Mosier N., W. C. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology; 96 , pp. 673-686.

Pauly M., Keegstra K. (2008). Cell-wall carbohydrates and their modification as a resource for biofuels

Petersson A., Wellinger A. (2009). «Biogas upgrading technologies - developments and innovations.»

Shafiel M., Kumar R., Karimi K. (2015).Lignocellulose-Based Biopruducts. Springer International Publishing, pp. 85-114

Simpson-Holley M., A. Higson, G. Evans: «Bring on the biorefinery Journal of Chemical Engineering» (2007), pp. 46–49.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

Stevens C.V., R. Verhe: «Renewable bioresources scope and modification for nonfood application» (2004).

Sun Y., Cheng J. (2002) Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. Bioresource Technology 83. Elsevier, pp.1-11.

Taherzadeh M.J., Karimi K. (2008), «Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review», International Journal of Molecular Sciences, 9, p.1621–1651

Whistler R.L., & Teng J. Cellulose Chemistry. In handbook of Pulp and Paper Technology, editor K.W Britt, Van Nostrand Reinhold eds., 2nd edt., New York, USA., (1970) 13-23.

Wyman, C.E., Dale, B.E., Elander, R.T., Holtzapple, M., Ladisch, M.R., Lee, Y.Y., 2005a. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. Bioresour. Technol. 96, 1959–1966.

Ελληνική βιβλιογραφία

Νίτσος Χ., (2013). Υδροθερμική Προεπεξεργασία και ενζυμική υδρόλυση λιγνοκυταρινούχας βιομάζας. Διδακτορική διατριβή.

Στεφανίδης Στυλιανός Δ. «Μελέτη ταχείας πυρόλυσης λιγνίνης, κυτταρίνης και ημικυτταρίνης από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα».

Φραδέλος Παναγιώτης (2012): «Παραγωγή καινοτόμων προϊόντων από απορριπτόμενη βιομάζα». Μεταπτυχιακή εργασία.

Ιστότοποι

http://www.agrireseau.qc.ca/references/32/presentations_guelph/Lavoie%20ecoETIMar2011%20Presentation.pdf

http://ethanolrfa.org/pages/World-Fuel-Ethanol-Production
www.en.wikipedia.org/wiki/Biogas

www.clarke-energy.com.