

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Ι

Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Διονύσιος Τσίπηρας

**ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΧΥΜΩΝ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΥ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Χαραλάμπους Αικατερίνη

Φεβρουάριος 2021

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια της ολοκλήρωσης των σπουδών μου κατά το Ακαδημαϊκό Έτος 2020 - 2021, ένα έτος εξαιρετικά ιδιαίτερο και πρωτόγνωρο για όλους.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη της διπλωματικής μου εργασίας, καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., κυρία Αικατερίνη Χαραλάμπους για την ανάθεση του θέματος και της δυνατότητας που μου έδωσε να ασχοληθώ με αυτό το πολύ ενδιαφέρον, πρακτικό και πολλά υποσχόμενο θέμα.

Η επιτυχής ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς την συνεισφορά των Δρ. Σοφία Μάη και Δρ. Έλλη Μπαραμπούτη. Θα ήθελα να τις ευχαριστήσω για τη συνεχή και πολύτιμη καθοδήγησή τους, τη βοήθεια που μου προσέφεραν σε οποιοδήποτε πρόβλημα παρουσιάστηκε, καθώς και για τον άψογο τρόπο επικοινωνίας τους, ο οποίος εκμηδενίζει την υπάρχουσα απόσταση καθηγητή-φοιτητή και συνεισφέρει τα μέγιστα στην αποτελεσματικότερη επίτευξη του τελικού στόχου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό του εργαστηρίου και κυρίως την Δρ. Jelica Novakovic καθώς και τους φίλους Ανδρέα Χριστοφή και Θεοδωρή Μπαρμπάκο για την ουσιαστική βοήθειά τους σε ό,τι κι αν χρειάστηκα κατά τη διάρκεια της υλοποίησης και συγγραφής της.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT	6
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ.....	8
1.1 Εισαγωγή	8
1.2 Είδη βιοκαυσίμων	9
1.3 Γενιές βιοκαυσίμων	10
1.3.1 Βιοκαύσιμα 1 ^{ης} γενιάς.....	10
1.3.2 Βιοκαύσιμα 2 ^{ης} γενιάς.....	11
1.3.3 Βιοκαύσιμα 3 ^{ης} γενιάς.....	11
1.3.4 Βιοκαύσιμα 4ης γενιάς.....	11
1.4 Πρώτες ύλες βιοκαυσίμων	14
1.5 Νομικό πλαίσιο – Ευρωπαϊκή Ένωση.....	14
1.5.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας	14
1.5.2 Βιοκαύσιμα	15
1.5.3 Μελλοντικά βήματα.....	16
1.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα βιοκαυσίμων.....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗ	19
2.1 Εισαγωγή	19
2.2 Περιγραφή-Ιδιότητες Βιοαιθανόλης.....	19
2.3 Χρήσεις αιθανόλης-βιοαιθανόλης.....	21
2.4 Ιδιότητες Βιοαιθανόλης ως προς τη χρήση της σαν καύσιμο	22
2.5 Η βιοαιθανόλη ως καύσιμο Μηχανών Εσωτερικής Καύσης (ΜΕΚ).....	23

2.6 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα χρήσης Βιοαιθανόλης	24
2.7 Η παραγωγή της βιοαιθανόλης παγκοσμίως	26
2.8 Πρώτες ύλες παραγωγής Βιοαιθανόλης	27
2.8.1 Σακχαρούχα φυτά που χρησιμοποιούνται για παραγωγή αιθανόλης.....	28
2.8.2 Αμυλούχα φυτά.....	29
2.8.3 Λιγνινοκυτταρινούχα ενεργειακά φυτά.....	30
2.8 Φύση και σύσταση λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας.....	32
2.9 Διεργασίες παραγωγής βιοαιθανόλης.....	33
2.9.1 Εισαγωγή	33
2.9.2 Στάδια παραγωγής Βιοαιθανόλης.....	34
2.9.2.2 Υδρόλυση	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΒΙΟΑΕΡΙΟ [5].....	47
3.1 Εισαγωγή	47
3.2 Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης.	48
3.3 Συστήματα Αναερόβια Χώνευσης	50
3.4 Πλεονεκτήματα των μονάδων Αναερόβιας Χώνευσης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο	51
3.5 Η παραγωγή βιοαερίου στην Ευρώπη.....	53
3.6 Η παραγωγή βιοαερίου στην Ελλάδα.....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΩΝ	59
4.1 Εισαγωγή	59
4.2 Χαρακτηρισμός υπολειμμάτων πορτοκαλιού.....	60
4.3 Χρήσεις των αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών	61
4.4 Απόβλητα επεξεργασίας πορτοκαλιών και βιοαιθανόλη.....	63
4.5 Απόβλητα επεξεργασίας πορτοκαλιών και βιοαέριο.....	64
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	66

5.1 Εισαγωγή	66
5.2 Πρώτες ύλες.....	67
5.3 Μέθοδοι ανάλυσης.....	69
5.3.1 Προσδιορισμός ολικών στερεών TS	69
5.3.2 Προσδιορισμός πτητικών στερεών VS.....	69
5.3.3 Προσδιορισμός υδατοδιαλυτών στερεών WS	70
5.3.4 Προσδιορισμός κυτταρίνης	70
5.4.4 Προσδιορισμός ημικυτταρίνης.....	72
5.4.5 Προσδιορισμός λιγνίνης.....	73
5.4.6 Προσδιορισμός ελεύθερης γλυκόζης.....	74
5.4.7 Προσδιορισμός ολικού αμύλου.....	76
5.4.8 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα TOC και ολικού αζώτου TN.....	77
5.4.9 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων	77
5.3.10 Προσδιορισμός αιθανόλης	78
5.4 Πειραματική μεθοδολογία	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	87
6.1 Πειραματικά αποτελέσματα για την φλούδα πορτοκαλιού	87
6.1.1 Σύσταση φλούδας πορτοκαλιού	87
6.1.2 Πειραματικά αποτελέσματα ενζυμικής υδρόλυσης και αλκοολικής ζύμωσης για τη φλούδα πορτοκαλιού.....	88
6.1.3 Πειραματικά αποτελέσματα αναερόβιας χώνευσης για την φλούδα πορτοκαλιού	91
6.2 Πειραματικά αποτελέσματα για την πούλπα πορτοκαλιού	100
6.2.1 Σύσταση πούλπας πορτοκαλιού	100
6.2.2 Πειραματικά αποτελέσματα ενζυμικής υδρόλυσης και αλκοολικής ζύμωσης για την πούλπα πορτοκαλιού.....	101
6.2.3 Πειραματικά αποτελέσματα αναερόβιας χώνευσης για την πούλπα πορτοκαλιού	105
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	114

7.1 Στατιστική επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων για την παραγωγή βιοαερίου / Μέθοδος Grubbs (έλεγχος ακραίων τιμών)	114
7.2. Δυναμικό παραγωγής βιοαερίου	114
7.2.1. Δυναμικό παραγωγής βιοαερίου για φλούδα πορτοκαλιού	119
7.2.2. Δυναμικό παραγωγής βιοαερίου για πούλπα πορτοκαλιού	119
7.3 Κινητική παραγωγής βιοαερίου για φλούδα και πούλπα πορτοκαλιού	126
7.4 Δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης.....	129
7.4.1. Δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης από φλούδα πορτοκαλιού	131
7.4.2. Δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης από πούλπα πορτοκαλιού	135
7.5 Βιοαποικοδομησιμότητα αναερόβιας χώνευσης	141
7.5.1. Βιοαποικοδομησιμότητα αναερόβιας χώνευσης για φλούδα πορτοκαλιού	141
7.5.2. Βιοαποικοδομησιμότητα αναερόβιας χώνευσης για πούλπα πορτοκαλιού	144
7.6 Βιοαποικοδομησιμότητα ζύμωσης.....	146
7.6.1 Βιοαποικοδομησιμότητα ζύμωσης για φλούδα πορτοκαλιού.....	146
7.6.2. Βιοαποικοδομησιμότητα ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού	150
7.7 Σενάρια αξιοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιού	155
7.7.1. Σενάρια αξιοποίησης φλούδας πορτοκαλιού.....	155
7.7.2. Σενάρια αξιοποίησης πούλπας πορτοκαλιού	157
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	159
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	162

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τη σημερινή εποχή κρίνεται αναγκαία η εύρεση τρόπων αξιοποίησης των αποβλήτων προς την κατεύθυνση της παραγωγής βιοκαυσίμων. Στόχος, λοιπόν, της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας ήταν να διερευνηθούν οι δυνατότητες παραγωγής βιοκαυσίμων από απόβλητα βιομηχανίας παραγωγής χυμών πορτοκαλιού (φλούδα και πούλπα). Το πλάνο που ακολουθήθηκε περιλάμβανε είτε την αποκλειστική παραγωγή βιοαερίου μέσω της αναερόβιας χώνευσης είτε την παραγωγή συνδυαστικά βιοαιθανόλης και βιοαερίου με την αλκοολική ζύμωση να προηγείται της αναερόβιας χώνευσης. Στην περίπτωση της αλκοολικής ζύμωσης, η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε και την προκατεργασία των πρώτων υλών με ενζυμική υδρόλυση αλλά και ρύθμιση του pH για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης σε βιοαιθανόλη.

Τα βέλτιστα αποτελέσματα σε βιοαέριο για την απευθείας αναερόβια χώνευση ήταν 382.0 ± 17.2 mL/g για την φλούδα πορτοκαλιού, ενώ για την πούλπα πορτοκαλιού ήταν 289.7 ± 16.5 mL/g. Για την αλκοολική ζύμωση με 2% *S. Cerevisiae* αποδείχτηκε ότι η ενζυμική υδρόλυση (CelliCTec2) και η ρύθμιση του pH (5-5.5) βελτιώνουν την απόδοση του συστήματος (5% βελτίωση στην απόδοση αιθανόλης για τη φλούδα πορτοκαλιού και 11% για την πούλπα αντίστοιχα). Συνοπτικά η φλούδα πορτοκαλιού απέδωσε μέγιστη συγκέντρωση βιοαιθανόλης 13.2 g/L (100% της θεωρητικής απόδοσης) καθώς και μέγιστη ποσότητα βιοαερίου από την αναερόβια χώνευση του υπολείμματος της αλκοολικής ζύμωσης 179.0 ± 59.0 mL/g. Αντίστοιχα η πούλπα πορτοκαλιού απέδωσε μέγιστη συγκέντρωση βιοαιθανόλης 12.4 g/L (83.5% της θεωρητικής απόδοσης) και μέγιστη ποσότητα βιοαερίου 278.0 ± 18.0 mL/g.

Από τα παραπάνω καθίσταται σαφές ότι η παραγωγή βιοκαυσίμων μέσω των εξεταζόμενων απόβλητων είναι τεχνικά εφικτή. Ωστόσο για την αξιοποίηση και εκμετάλλευση των συγκεκριμένων αποβλήτων αλλά και για την ενσωμάτωση των διεργασιών που χρησιμοποιήθηκαν από τις ανάλογες βιομηχανίες πάνω σε ρεαλιστική βάση, θα πρέπει να συνεκτιμηθούν για την κάθε περίπτωση ξεχωριστά και οικονομοτεχνικοί παράγοντες όπως κόστος ενζύμων, χημικών, ενέργειας κλπ.

ABSTRACT

Nowadays it is considered necessary to find ways of utilizing waste in the direction of biofuel production. The aim of this dissertation was to investigate the possibilities of producing biofuels from the juice industry waste (orange peel and pulp). The plan followed included either the exclusive production of biogas through anaerobic digestion or the combined production of bioethanol and biogas with alcoholic fermentation preceding anaerobic digestion. In the case of alcoholic fermentation, the methodology followed included the pretreatment of the raw materials by enzymatic hydrolysis but also the adjustment of the pH to optimize the bioethanol yield.

The optimal biogas results obtained for direct anaerobic digestion were 382.0 ± 17.2 mL / g for orange peels and VS sludge / VS substrate ratio 1.56, while for orange pulp 289.71 ± 16.5 mL / g and VS sludge ratio / VS substrate 2.59.

As far as alcoholic fermentation is concerned, enzymatic hydrolysis (CelliCTec2) and pH adjustment (5-5.5) have been shown to significantly improve the system's performance. Briefly, the orange peels yielded a maximum bioethanol concentration of 13.2 g / L as well as a maximum amount of biogas from the anaerobic digestion of the alcoholic fermentation residue 179.0 ± 59.0 mL / g for a VS sludge / VS substrate ratio of 0.29. Similarly, the orange pulp yielded a maximum bioethanol concentration of 12.4 g / L and a maximum biogas content of 271.0 ± 18.0 mL / g for a VS sludge / substrate VS ratio of 0.54.

From the data above it is clear that the production of biofuels through the examined waste is technically feasible. However, for the utilization and exploitation of the specific waste but also for the integration of the processes used by the respective industries on a realistic basis, economic and technical factors such as the cost of enzymes, chemicals, energy, etc. must be taken into account for each case.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αλόγιστη εκμετάλλευση των ορυκτών καυσίμων έχει προβληματίσει έντονα τη σημερινή κοινωνία. Τα ορυκτά καύσιμα εκπέμπουν μεγάλες ποσότητες επικίνδυνων αερίων επιδεινώνοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου και την υπερθέρμανση του πλανήτη. Ως επακόλουθο, η αειφόρος ανάπτυξη απειλείται και για αυτό είναι επιτακτική ανάγκη να γίνει στροφή σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως τα βιοκαύσιμα.

Ένας φορέας που έχει δραστηριοποιηθεί άμεσα είναι η Ευρωπαϊκή Ένωση, η οποία έχει ξεκινήσει μια προσπάθεια ένταξης ενός πλαισίου αξιοποίησης των αποβλήτων προς παραγωγή βιοκαυσίμων. Το οργανικό κλάσμα των αποβλήτων είτε μολύνει το ανακυκλώσιμο υλικό σε συστήματα συνδυασμένης συλλογής αποβλήτων, είτε απελευθερώνει μεθάνιο στην περίπτωση που τα απόβλητα καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής. Για αυτό, η Ευρωπαϊκή Ένωση επιδιώκει την επεξεργασία των στερεών αποβλήτων πριν από τη διάθεσή τους. Μια λύση που έχει εφαρμοστεί είναι η αξιοποίηση του οργανικού κλάσματος των αποβλήτων.

Σε αυτό το πλαίσιο, λοιπόν, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θέσει ως δεσμευτικό στόχο για όλα τα κράτη-μέλη μέχρι το 2020 το 20% της συνολικής ενέργειας που καταναλώνεται στα κράτη-μέλη της να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και το 10% της ενέργειας που απαιτείται για μεταφορές να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας σε ανάμιξη με τα συμβατικά καύσιμα. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η ανάμιξη της βιοαιθανόλης με τη βενζίνη.

Η παραγωγή της βιοαιθανόλης γίνεται από πρώτες ύλες που είναι πλούσιες σε άμυλο και σάκχαρα όπως το καλαμπόκι, το ζαχαροκάλαμο, ή από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα και τα φύκη. Για κάθε πρώτη ύλη απαιτείται διαφορετικού είδους επεξεργασία ώστε να παραχθεί η βιοαιθανόλη.

Στόχος, λοιπόν, της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι βελτιστοποίηση, σε εργαστηριακή κλίμακα, των σταδίων επεξεργασίας (απολιγνίνωση, ενζυμική υδρόλυση) ενός αποβλήτου της βιομηχανίας τροφίμων, προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή ζυμώσιμων σακχάρων με απώτερο σκοπό την παραγωγή βιοαιθανόλης δεύτερης γενιάς. Πιο συγκεκριμένα, θα μελετηθούν τα απόβλητα μιας βιομηχανικής μονάδας παραγωγής χυμών πορτοκαλιού (φλούδες και πούλπα).

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

1.1 Εισαγωγή

Βιοκαύσιμα ονομάζονται τα στερεά, υγρά ή αέρια καύσιμα εκείνα, τα οποία προέρχονται από τη βιομάζα, το βιοδιασπώμενο δηλαδή κλάσμα προϊόντων ή αποβλήτων διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων και μη.

Ιστορικά, τα πρώτα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο, ανήκαν στην κατηγορία των βιοκαυσίμων. Δηλαδή το ξύλο, το λίπος, τα φυτικά λάδια αλλά και τα αποστάγματα, όντας οργανικής προέλευσης, εμπίπτουν στην κατηγορία των βιοκαυσίμων. Η μεγάλη και διαρκώς αυξανόμενη ανάγκη σε φθηνά καύσιμα μεγάλου ενεργειακού περιεχομένου, από τη βιομηχανική επανάσταση έως και σήμερα ενίσχυσε σημαντικά τη χρήση ορυκτών καυσίμων, άνθρακα αρχικά και πετρελαϊκών παραγώγων αργότερα, σε βάρος των παραδοσιακών βιοκαυσίμων.

Ωστόσο τα προβλήματα θέρμανσης του πλανήτη, τα οποία σχετίζονται άμεσα με το εκπεμπόμενο κατά την καύση διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) έχουν δημιουργήσει κατά τα τελευταία χρόνια ένα κλίμα μεταστροφής προς τα βιοκαύσιμα, τα οποία καλούνται να υποκαταστήσουν σταδιακά τα συμβατικά καύσιμα.

Τα ανανεώσιμα καύσιμα έχουν το χαρακτηριστικό των χαμηλότερων εκπομπών CO_2 στο συνολικό κύκλο ζωής τους, σε σχέση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα, στοιχείο που συνδέεται άμεσα με την προέλευση τους, τον τρόπο παραγωγής, τη χρήση τους και την διανομή τους. Κατά την καύση τους τα καύσιμα αυτά εκπέμπουν περίπου ίσες ποσότητες CO_2 με τα αντίστοιχα πετρελαϊκής προέλευσης. Επειδή όμως είναι οργανικής προέλευσης, ο άνθρακας, τον οποίο περιέχουν, έχει δεσμευτεί κατά την ανάπτυξη της οργανικής ύλης από την ατμόσφαιρα, στην οποία επανέρχεται μετά την καύση κι έτσι το ισοζύγιο εκπομπών σε όλο τον κύκλο ζωής του βιοκαυσίμου είναι θεωρητικά μηδενικό. Στην πράξη, επειδή κατά την παραγωγή και διακίνηση της πρώτης ύλης αλλά και των ίδιων των καυσίμων υπεισέρχονται και άλλες δραστηριότητες, κατά τις οποίες παράγονται εκπομπές CO_2 , το τελικό όφελος από τα καύσιμα αυτά μπορεί να είναι από πολύ μεγάλο έως μηδαμινό. Για να αποφανθεί κανείς με ακρίβεια για τα περιβαλλοντικά οφέλη κάποιου βιοκαυσίμου πρέπει να πραγματοποιήσει εξειδικευμένη ανάλυση κύκλου ζωής.

1.2 Είδη βιοκαυσίμων

- i. *Βιοντίζελ* (πετρέλαιο βιολογικής προέλευσης): Οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (ΜΛΟ-FAME) που παράγονται από φυτικά ή και ζωικά έλαια και λίπη και είναι ποιότητας πετρελαίου ντίζελ, για χρήση ως Βιοκαύσιμο.
- ii. *Βιοαιθανόλη*: Η αιθανόλη που παράγεται από Βιομάζα ή από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων, για χρήση ως Βιοκαύσιμο.
- iii. *Βιοαέριο*: Το καύσιμο αέριο που παράγεται από Βιομάζα ή από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, το οποίο μπορεί να καθαρισθεί και να αναβαθμισθεί σε ποιότητα φυσικού αερίου, για χρήση ως Βιοκαύσιμο, ή το ξυλαέριο.
- iv. *Βιομεθανόλη*: Η μεθανόλη που παράγεται από Βιομάζα, για χρήση ως Βιοκαύσιμο.
- v. *Βιοδιμεθυλαιθέρας*: Ο διμεθυλαιθέρας που παράγεται από Βιομάζα, για χρήση ως Βιοκαύσιμο.
- vi. *Bio-ETBE*: Ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (ETBE) που παράγεται από βιοαιθανόλη, για χρήση ως Βιοκαύσιμο. Το κατ' όγκο ποσοστό του Βιο-ETBE που υπολογίζεται ως Βιοκαύσιμο είναι 47% επί του συνόλου του.
- vii. *Bio-MTBE*: Ο μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (MTBE) που παράγεται από βιομεθανόλη, για χρήση ως Βιοκαύσιμο. Το κατ' όγκο ποσοστό του Βιο-MTBE που υπολογίζεται ως Βιοκαύσιμο είναι 36% επί του συνόλου του.
- viii. *Συνθετικά Βιοκαύσιμα*: Οι συνθετικοί υδρογονάνθρακες ή τα μίγματα συνθετικών υδρογονανθράκων που παράγονται από Βιομάζα.
- ix. *Βιοϋδρογόνο*: Το υδρογόνο που παράγεται από Βιομάζα ή βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, για χρήση ως Βιοκαύσιμο
- x. *Καθαρά Φυτικά Έλαια*: Τα έλαια που παράγονται από ελαιούχα φυτά μέσω συμπίεσης, έκθλιψης ή ανάλογων μεθόδων, φυσικά ή εξευγενισμένα αλλά μη χημικός τροποποιημένα, όταν είναι συμβατά με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου κινητήρα ή εξοπλισμού και τις αντίστοιχες απαιτήσεις εκπομπών αερίων ρύπων.

Εδώ θα διαχωρίσουμε τα υγρά από τα αέρια Βιοκαύσιμα, καθότι σε γενικές γραμμές οι δύο αυτές ομάδες έχουν διαφορετικές προοπτικές όσον αφορά την χρήση τους.

Έτσι:

- Η παγκόσμια κοινότητα προσανατολίζεται προς την ενεργειακή κυρίως χρήση των αερίων Βιοκαυσίμων και ειδικότερα προς την παραγωγή (ή συμπαραγωγή) ηλεκτρισμού και θερμότητας από το syngas (θερμοχημική αεριοποίηση Βιομάζας), το Βιοαέριο από αναερόβιους χωνευτήρες και ΧΥΤΑ, και σε μικρότερο βαθμό σήμερα

από το Βιοϋδρογόνο. Για το τελευταίο επιφυλάσσεται μια ευρύτερη χρήση που στο μέλλον θα περιλαμβάνει την αξιοποίησή του τόσο για ηλεκτροπαραγωγή σε μικρή κλίμακα όσο και για την κίνηση οχημάτων μέσω των κυψελών καυσίμου (fuel cells). Θεωρείται δε το καύσιμο του μέλλοντος, η βάση της “κοινωνίας του υδρογόνου”, της μετά το πετρέλαιο εποχής.

- Τα υγρά Βιοκαύσιμα όπως το Βιοντίζελ, η Βιοαιθανόλη και η Βιομεθανόλη, με την εξαίρεση των Βιοελαίων από πυρόλυση Βιομάζας, προορίζονται σχεδόν αποκλειστικά για την κίνηση οχημάτων, αρχικά σε ανάμιξη σε μικρά ποσοστά με τα αντίστοιχων ιδιοτήτων συμβατικά καύσιμα, που προβλέπεται ν’ αυξάνονται σταθερά για τουλάχιστον τα 15 επόμενα χρόνια· ορισμένα αυτοκίνητα ντίζελ έχουν σήμερα τη δυνατότητα να κινηθούν με αυτόσυιο Βιοντίζελ (B100), ενώ είναι ήδη διαθέσιμα σε πολλές χώρες “πλειοκαύσιμα” αυτοκίνητα (flexible-fuel ή dual-fuel vehicles).

1.3 Γενιές βιοκαυσίμων

1.3.1 Βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς

Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς παράγονται απευθείας από καλλιέργειες που προορίζονται για την παραγωγή τροφίμων αφαιρώντας τα έλαια για παραγωγή βιοντίζελ ή παράγοντας βιοαιθανόλη μέσω ζύμωσης. Καλλιέργειες όπως του σιταριού ή άλλων ειδών από τα οποία παράγεται ζάχαρη (ζαχαροκάλαμο, ζαχαρότευτλο, κ.α.) είναι η πιο διαδεδομένες πρώτες ύλες για παραγωγή βιοαιθανόλης, ενώ η ελαιοκράμβη έχει αποδειχθεί μια πολύ αποτελεσματική καλλιέργεια για παραγωγή βιοντίζελ. Ωστόσο, τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς παρουσιάζουν ορισμένα προβλήματα. Υπάρχει πολλή συζήτηση σχετικά με τα πραγματικά οφέλη τους στη μείωση των εκπομπών CO₂ και των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου γενικότερα, λόγω του γεγονότος ότι ορισμένα βιοκαύσιμα μπορούν να έχουν αρνητικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, απελευθερώνοντας περισσότερο άνθρακα στην παραγωγή τους από την ποσότητα άνθρακα που δεσμεύεται από την πρώτη ύλη κατά την φάση της ανάπτυξής της. Ωστόσο, το πιο αμφιλεγόμενο ζήτημα με τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς είναι το ότι θέτουν το δίλημμα «καύσιμα ή τρόφιμα». Καθώς η πλειονότητα των βιοκαυσίμων παράγεται απευθείας από καλλιέργειες τροφίμων, η αύξηση της ζήτησης για βιοκαύσιμα έχει οδηγήσει σε αύξηση του όγκου των καλλιεργειών που απομακρύνονται από την παγκόσμια αγορά τροφίμων. Το γεγονός αυτό έχει κατηγορηθεί για την παγκόσμια αύξηση των τιμών των τροφίμων τα τελευταία χρόνια [1].

1.3.2 Βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς

Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς έχουν αναπτυχθεί για να ξεπεράσουν τους περιορισμούς των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς. Παράγονται από μη εδώδιμες καλλιέργειες όπως ξύλο, οργανικά απόβλητα, απόβλητα καλλιεργειών τροφίμων και συγκεκριμένες καλλιέργειες βιομάζας, εξαλείφοντας έτσι το κύριο πρόβλημα των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς. Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς αποσκοπούν επίσης να είναι πιο ανταγωνιστικά ως προς το κόστος τους σε σχέση με τα υπάρχοντα ορυκτά καύσιμα. Οι αξιολογήσεις του κύκλου ζωής των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς δείχνουν επίσης ότι μέσω αυτών αυξάνονται τα «καθαρά ενεργειακά κέρδη» καθώς ξεπερνούν ορισμένους από τους κύριους περιορισμούς των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς [1].

1.3.3 Βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς

Η τρίτη γενιά βιοκαυσίμων βασίζεται σε βελτιώσεις στην παραγωγή βιομάζας. Εκμεταλλεύεται τις ειδικά σχεδιασμένες ενεργειακές καλλιέργειες όπως τα φύκη ως πηγή ενέργειας. Τα φύκη καλλιεργούνται ώστε να λειτουργούν ως χαμηλού κόστους, υψηλής ενέργειας και πλήρως ανανεώσιμη πρώτη ύλη. Προβλέπεται ότι τα φύκη θα έχουν τη δυνατότητα να παράγουν περισσότερη ενέργεια ανά στρέμμα από τις συμβατικές καλλιέργειες. Τα φύκη μπορούν επίσης να καλλιεργηθούν χρησιμοποιώντας γη και νερό ακατάλληλα για παραγωγή τροφίμων, μειώνοντας έτσι την πίεση στη προσπάθεια εύρεσης καλλιεργήσιμης γής και σε ήδη εξαντλημένες πηγές νερού. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα των βιοκαυσίμων με βάση τα φύκη είναι ότι με τη δεδομένη πρώτη ύλη μπορεί να κατασκευαστεί σε ένα ευρύ φάσμα καυσίμων όπως ντίζελ, βενζίνη και καύσιμα αεριοθεωμένων [1].

1.3.4 Βιοκαύσιμα 4ης γενιάς

Τα βιοκαύσιμα τέταρτης γενιάς στοχεύουν όχι μόνο στην παραγωγή βιώσιμης ενέργειας αλλά και σε έναν τρόπο σύλληψης και αποθήκευσης του CO₂. Τα υλικά βιομάζας, τα οποία έχουν απορροφήσει CO₂ ενώ μεγαλώνουν, μετατρέπονται σε καύσιμο χρησιμοποιώντας τις ίδιες διαδικασίες με τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς. Αυτή η διαδικασία διαφέρει από την παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης και τρίτης γενιάς, καθώς σε όλα τα στάδια παραγωγής το διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται χρησιμοποιώντας διαδικασίες όπως η καύση με καθαρό οξυγόνο (oxy-fuel combustion). Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί στη συνέχεια να απομακρυνθεί αποθηκευοντάς το σε εξαντλημένους θύλακες άντλησης πετρελαίου και φυσικού αερίου ή αλατούχους υδροφόρους. Αυτή η δέσμευση άνθρακα καθιστά την παραγωγή βιοκαυσίμων τέταρτης γενιάς άνθρακα αρνητική και όχι απλώς ουδέτερη, καθώς «κλειδώνει» περισσότερο άνθρακα από ό, τι παράγει. Αυτό το σύστημα όχι μόνο συλλαμβάνει και αποθηκεύει διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα, αλλά μειώνει επίσης τις εκπομπές CO₂ αντικαθιστώντας έτσι με πολύ ευνοϊκούς όρους τα ορυκτά καύσιμα [1].

Πίνακας 1.1. Συνοπτική παρουσίαση των βιοκαυσίμων όλων των γενιών [1].

	Στόχος	Προέλευση	Πρώτες Ύλες	Βιοκαύσιμα	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς	Παραγωγή βιοκαυσίμων από διαθέσιμες πρώτες ύλες	Φυτικά έλαια, Ζωικά λίπη Σάκχαρα, άμυλο Απόβλητα και υπολειμματική βιομάζα Στερεή βιομάζα	Ελαιούχοι σπόροι Σπόροι δημητριακών, Σακχαρότευτλα, Σακχαροκάλαμο Αγροτοβιομηχανικά και άλλα οργανικά απόβλητα και υπολείμματα, Ενεργειακές καλλιέργειες Γεωργικά και Δασικά υπολείμματα	Βιοντίζελ Βιοαιθανόλη Βιοαέριο Πέλλετς και Μπρικέτες		Η πλειονότητα των πρώτων υλών χρησιμοποιείται στη διατροφική αλυσίδα ανθρώπων και ζώων και η χρήση τους για παραγωγή βιοκαυσίμων έχει αρνητική επίδραση στη διαθεσιμότητα των τροφών και στη διατήρηση της βιοποικιλότητας Παραγωγή παραπροϊόντων
Βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς	Χρήση πρώτων υλών που δεν χρησιμοποιούνται για τροφές	Απόβλητα και υπολειμματικά φυτικά έλαια και ζωικά λίπη Κυτταρινούχα φυτά και πρώτες ύλες που δεν χρησιμοποιούνται ως τροφές Απόβλητα και υπολειμματική βιομάζα	Απόβλητες και υπολειμματικές ελαιούχες ύλες (χρησιμοποιημένα όξινα έλαια και λίπη, απόβλητα ραφινιερών, απόβλητα σφαγείων κ.α. Φυτά πλούσια σε κυτταρίνη, όπως γλυκό σαργό, αγριαγκινάρα κ.α. Γεωργικά παραπροϊόντα, όπως άχυρα φύλλα, κελύφη καρπών Αγροτοβιομηχανικά και άλλα οργανικά απόβλητα και υπολείμματα, παραπροϊόντα, ληγμένα τρόφιμα κ.α.	Βιοντίζελ Βιοαιθανόλη Βιομεθανόλη Βιοδρογόνο Βιοαέριο Αέριο σύνθεσης Συνθετικό (FT) ντίζελ Πράσινο ντίζελ Συνθετική κηροζίνη		

Βιοκαύσιμα 3ης γενιάς	<p>Αύξηση της απόδοσης παραγωγής των πρώτων υλών</p> <p>Μεγάλης στρεμματικής απόδοσης βιομάζα</p> <p>Μικροφύκη (Αλγη)</p> <p>Βιοντίτζελ, Συνθετικό ή Πράσινο ντίτζελ, Βιοαιθανόλη, Βιοαέριο</p> <p>Υπολογίζεται ότι μπορούν να αποδώσουν περίπου 30 φορές περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα καλλιεργούμενης έκτασης</p> <p>Χρήση CO₂ ως θρεπτική ύλη των μικροοργανισμών</p>
Βιοκαύσιμα 4ης γενιάς	<p>Ανάπτυξη βιομάζας με αυξημένη δέσμευση CO₂ και διεργασιών παραγωγής βιοκαυσίμων αρνητικού άνθρακα με γεωαποθήκευση CO₂</p> <p>Βιοδρογόνο, Βιομεθάνιο, Συνθετικά βιοκαύσιμα κ.λπ.</p>

1.4 Πρώτες ύλες βιοκαυσίμων

Η βιομάζα ως το πρώτο καύσιμο είναι η παλαιότερη πηγή ενέργειας. Ωστόσο, η χρήση βιομάζας για την παραγωγή καυσίμων μεταφοράς είναι μια σχετικά νέα εφαρμογή με σημαντική αύξηση κατά τα τελευταία 10 έως 15 χρόνια. Τα βιοκαύσιμα όπως έχει ήδη αναφερθεί μπορούν να υποκαταστήσουν τα ορυκτά καύσιμα μεταφοράς, με το πλεονέκτημα ότι παρέχουν άνθρακα προερχόμενο ανανεώσιμες πηγές. Σε γενικές γραμμές, οι διάφοροι τύποι πρώτων υλών βιομάζας που ενδεχομένως διατίθενται για παραγωγή βιοενέργειας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

Πίνακας 1.2. Κατηγορίες πρώτων υλών βιομάζας [1], [2].

Δεσμευτικές καλλιέργειες	Απόβλητα και υπολείμματα
i. Καλλιέργειες ζάχαρης	i. Υπολείμματα με βάση το πετρέλαιο
ii. Καλλιέργειες αμύλου	ii. Λιγνοκυτταρινικά υπολείμματα
iii. Καλλιέργειες ελαίων	iii. Οργανικά υπολείμματα και άλλα
iv. Λιγνοκυτταρινικές καλλιέργειες	iv. Αέρια απόβλητα
v. Άλγη και υδρόβια βιομάζα	

Με βάση την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στην παραγωγή, τα βιοκαύσιμα αλλά και οι ενδιάμεσοι φορείς βιοενέργειας μπορούν να αναφέρονται ως:

- Τα συμβατικά (πρώτης γενιάς) βιοκαύσιμα τα οποία παράγονται από καλλιέργειες τροφίμων (ζάχαρη, άμυλο, λάδι), όπως φοίνικες, ελαιοκράμβη, σόγια, τεύτλα και δημητριακά (καλαμπόκι, σιτάρι κ.λπ.).
- Τα προηγμένα βιοκαύσιμα (δεύτερης, τρίτης και τέταρτης γενιάς) - όπως ορίζονται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή - παράγονται από πρώτες ύλες που "δεν ανταγωνίζονται άμεσα με καλλιέργειες τροφίμων και ζωοτροφών, όπως απόβλητα και γεωργικά υπολείμματα (δηλ. άχυρο σίτου, αστικά απόβλητα), μη διατροφικές καλλιέργειες (π.χ. miscanthus και βραχείας περιστροφής) και φύκια " [1] .

1.5 Νομικό πλαίσιο – Ευρωπαϊκή Ένωση

1.5.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Σε συνέχεια της Λευκής Βίβλου του 1997 για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η ΕΕ έθεσε ως στόχο την κάλυψη του 12% της κατανάλωσης ενέργειας και του 22,1% της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας με ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές (ΑΠΕ) έως το 2010, με ενδεικτικούς στόχους για κάθε κράτος μέλος που ορίζονται στην οδηγία 2001/77/EK [2], [3]. Η έλλειψη προόδου στην επίτευξη των στόχων του 2010 οδήγησε στην έγκριση πληρέστερου νομοθετικού πλαισίου.

Τον Δεκέμβριο του 2018, τέθηκε σε ισχύ η αναθεωρημένη οδηγία για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (Οδηγία (ΕΕ) 2018/2001), στο πλαίσιο της δέσμης μέτρων «Καθαρή ενέργεια για όλους τους Ευρωπαίους», η οποία αποσκοπεί στο να παραμείνει η ΕΕ παγκόσμιος ηγέτης στον τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και, γενικότερα, να βοηθήσει την ΕΕ να εκπληρώσει τις δεσμεύσεις της για μείωση των εκπομπών στο πλαίσιο της συμφωνίας του Παρισιού. Η νέα οδηγία θεσπίζει έναν νέο δεσμευτικό στόχο για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για την ΕΕ για το 2030, σε τουλάχιστον 32 % της κατανάλωσης τελικής ενέργειας, με μια ρήτρα για πιθανή προς τα άνω αναθεώρηση έως το 2023. Η αρχική οδηγία για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, (οδηγία 2009/28/ΕΚ) ορίζει ότι ένα υποχρεωτικό μερίδιο 20% της κατανάλωσης ενέργειας στην ΕΕ πρέπει, έως το 2020, να καλύπτεται από ΑΠΕ. Παράλληλα, όλα τα κράτη μέλη πρέπει να καλύπτουν το 10% των καυσίμων μεταφορών τους από ΑΠΕ έως το 2020 [3]. Η οδηγία προσδιορίζει επίσης διάφορους μηχανισμούς που μπορούν να εφαρμόσουν τα κράτη μέλη για να επιτύχουν τους στόχους τους (καθεστώτα στήριξης, εγγυήσεις προέλευσης, κοινά έργα, συνεργασία μεταξύ κρατών μελών και τρίτων χωρών), καθώς και κριτήρια βιωσιμότητας για τα βιοκαύσιμα.

Η αναθεωρημένη οδηγία όρισε δύο διαφορετικά ρυθμιστικά καθεστώτα: έως το 2020 επιβεβαίωσε τους υφιστάμενους εθνικούς στόχους για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για κάθε χώρα, λαμβάνοντας υπόψη το σημείο εκκίνησης και το συνολικό δυναμικό για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Οι στόχοι αυτοί κυμαίνονται από 10% στη Μάλτα έως 49% στη Σουηδία [3]. Οι χώρες της ΕΕ καθορίζουν τον τρόπο με τον οποίο σκοπεύουν να επιτύχουν αυτούς τους στόχους και τον γενικό χάρτη πορείας για την πολιτική τους για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στα εθνικά σχέδια δράσης για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Από το 2021, στο πλαίσιο της νέας δέσμης μέτρων «Καθαρή ενέργεια για όλους τους Ευρωπαίους», η οδηγία θέσπισε γενικό στόχο για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας της ΕΕ για το 2030. Τα κράτη μέλη της ΕΕ θα προτείνουν εθνικούς ενεργειακούς στόχους τους σε 10ετή εθνικά σχέδια για την ενέργεια και το κλίμα. Τα σχέδια αυτά θα αξιολογηθούν από την Επιτροπή, η οποία θα μπορούσε να λάβει μέτρα σε επίπεδο ΕΕ για να εξασφαλίσει ότι θα επιτευχθούν και ότι συνάδουν με τον συνολικό στόχο της ΕΕ. Η πρόοδος προς την επίτευξη των εθνικών στόχων μετράται κάθε δύο χρόνια όταν οι χώρες της ΕΕ δημοσιεύουν τις εθνικές εκθέσεις προόδου για την ανανεώσιμη ενέργεια.

1.5.2 Βιοκαύσιμα

Αυτή τη στιγμή η ΕΕ έχει θέσει δύο στόχους για τα βιοκαύσιμα, και συγκεκριμένα το 10% των καυσίμων μεταφορών να προέρχεται από ΑΠΕ έως το 2020 (οδηγία 2009/28/ΕΚ για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας) και να υποχρεωθούν οι φορείς παροχής καυσίμων να μειώσουν την ένταση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου από τα καύσιμά τους κατά 6% έως το 2020 (οδηγία 2009/30/ΕΚ για την ποιότητα των καυσίμων). Στην ανακοίνωσή της με ημερομηνία 22 Ιανουαρίου 2014 με τίτλο «Πλαίσιο πολιτικής για την ενέργεια κατά την περίοδο από το 2020 έως το 2030», η Επιτροπή πρότεινε την κατάργηση των δύο αυτών στόχων μετά το 2020. Η αλλαγή αυτή συνδέεται με την αβεβαιότητα

σχετικά με τον τρόπο ελαχιστοποίησης των επιπτώσεων των έμμεσων εκπομπών — λόγω της αλλαγής χρήσης γης που συνδέεται με τα βιοκαύσιμα [3].

Το 2015, η οδηγία για την ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές και η οδηγία για την ποιότητα των καυσίμων, αναθεωρήθηκαν για να αναγνωριστούν και να μετριαστούν οι αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις που μπορεί να έχει η παραγωγή βιοκαυσίμων στην έμμεση αλλαγή της χρήσης γης και τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου. Αντίστοιχα, το μερίδιο της ενέργειας από τα βιοκαύσιμα που παράγονται από σιτηρά και άλλα αμυλούχα, σακχαρούχα και ελαιούχα φυτά καθώς και από άλλες ενεργειακές καλλιέργειες και από άλλα φυτά που καλλιεργούνται ως βασικές καλλιέργειες κυρίως για ενεργειακούς σκοπούς σε γεωργικές εκτάσεις δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 2020 το 7% της τελικής κατανάλωσης ενέργειας στις μεταφορές στα κράτη μέλη.

Μετά τη δημοσίευση μη δεσμευτικών κριτηρίων για τη βιομάζα τον Φεβρουάριο του 2010, η Επιτροπή αποφάσισε να αναθεωρήσει τα μέτρα, προκειμένου να αξιολογήσει την επιτυχία των αρχικών συστάσεων και να αποφασίσει αν θα απαιτηθούν στο μέλλον υποχρεωτικά πρότυπα. Η πρόταση της Επιτροπής του Νοεμβρίου 2016 για αναθεώρηση της οδηγίας για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας περιλαμβάνει ενημερωμένα κριτήρια βιωσιμότητας για τα βιοκαύσιμα που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές και τα στερεά και αέρια καύσιμα βιομάζας που χρησιμοποιούνται για τη θερμότητα και την ενέργεια. Η πρόταση περιλαμβάνει έναν επιμέρους στόχο 3% για τα προηγμένα βιοκαύσιμα. Ενώ διατηρείται το ισχύον ανώτατο όριο του 7% για τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς, εισάγεται μια υποχρέωση σε επίπεδο ΕΕ για τους προμηθευτές καυσίμων να παρέχουν ένα ορισμένο ποσοστό (6,8%) καυσίμων χαμηλών εκπομπών και ανανεώσιμων καυσίμων, και μια επέκταση του πεδίου εφαρμογής των κριτηρίων βιωσιμότητας της ΕΕ για τη βιοενέργεια (ώστε να καλύπτουν τη βιομάζα και το βιοαέριο για την παραγωγή θερμότητας, ψύξης και ηλεκτρικής ενέργειας) [3].

1.5.3 Μελλοντικά βήματα

Η Επιτροπή, στην ανακοίνωσή της με ημερομηνία 6 Ιουνίου 2012 με τίτλο: «Ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές: σημαντικός παράγοντας στην ευρωπαϊκή αγορά ενέργειας», προσδιόρισε τους τομείς στους οποίους οι προσπάθειες θα έπρεπε να ενταθούν από τότε έως το 2020, προκειμένου η παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στην ΕΕ να εξακολουθήσει να αυξάνεται έως το 2030 και εφεξής [3]. Τον Νοέμβριο του 2013, η Επιτροπή προσέφερε περαιτέρω καθοδήγηση για τα καθεστώτα στήριξης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και για τη χρήση μηχανισμών συνεργασίας για την επίτευξη των στόχων για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας με χαμηλό κόστος. Ανακοινώθηκε η πλήρης αναθεώρηση των επιδοτήσεων που μπορούν να προσφέρουν τα κράτη μέλη στον τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με προτίμηση στην προκήρυξη διαγωνισμών, τις πριμοδοτήσεις τροφοδότησης και τις υποχρεώσεις τήρησης ποσοστάσεων στα συνήθη τιμολόγια τροφοδότησης. Οι κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με τις κρατικές ενισχύσεις για την προστασία του περιβάλλοντος και της ενέργειας 2014-2020 διαμόρφωσαν περαιτέρω το νέο πλαίσιο για τα καθεστώτα στήριξης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [2], [3].

Η ΕΕ έχει αρχίσει να ετοιμάζεται για το διάστημα μετά το 2020, προκειμένου να προσφέρει έγκαιρα στους επενδυτές σαφήνεια όσον αφορά την πολιτική για το καθεστώς που θα ισχύσει μετά το 2020. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη μακροπρόθεσμη στρατηγική της Επιτροπής όπως εκτίθεται στον «Ενεργειακό χάρτη πορείας για το 2050». Τα σενάρια που περιλαμβάνει ο οδικός χάρτης, για την απομάκρυνση του ενεργειακού τομέα από τον άνθρακα, προβλέπουν την επίτευξη μεριδίου ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές τουλάχιστον 30% ως το 2030. Ωστόσο, ο οδικός χάρτης προβλέπει επίσης ότι η ανάπτυξη του τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας θα σημειώσει κάμψη μετά το 2020, αν δεν υπάρξει περαιτέρω καινοτομία. Μετά τη δημοσίευση, τον Μάρτιο του 2013, Πράσινης Βίβλου με τίτλο «Πλαίσιο για τις πολιτικές που αφορούν το κλίμα και την ενέργεια με χρονικό ορίζοντα το έτος 2030», η Επιτροπή πρότεινε, σε ανακοίνωσή της στις 22 Ιανουαρίου 2014 με τίτλο «Πλαίσιο πολιτικής για την ενέργεια κατά την περίοδο από το 2020 έως το 2030», να μην ανανεωθούν οι δεσμευτικοί εθνικοί στόχοι για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μετά το 2020 [3]. Υποχρεωτικός στόχος — το 27% της κατανάλωσης ενέργειας να προέρχεται από ΑΠΕ — προτείνεται μόνο σε επίπεδο ΕΕ. Η Επιτροπή αναμένει ότι οι δεσμευτικοί εθνικοί στόχοι για τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου θα ευνοήσουν την ανάπτυξη στον τομέα της ενέργειας. Αυτή η αλλαγή προσανατολισμού προκάλεσε έντονες συζητήσεις με το Συμβούλιο και το Κοινοβούλιο [3], [4].

1.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα βιοκαυσίμων

Πλεονεκτήματα [1], [4]:

- Τα βιοκαύσιμα έχουν τη δυνατότητα να γίνουν σημαντικά φθηνότερα από τη βενζίνη και άλλα ορυκτά καύσιμα. Αυτό ισχύει καθώς η παγκόσμια ζήτηση για πετρέλαιο αυξάνεται, η προμήθεια ορυκτού πετρελαίου μειώνεται ενώ ταυτόχρονα εμφανίζονται περισσότερες πηγές βιοκαυσίμων.
- Ενώ το πετρέλαιο είναι ένας περιορισμένος πόρος που προέρχεται από συγκεκριμένα υλικά, τα βιοκαύσιμα μπορούν να κατασκευαστούν από ένα ευρύ φάσμα υλικών, όπως απόβλητα καλλιεργειών, κοπριά και άλλα υποπροϊόντα.
- Χρειάζεται πολύς χρόνος για την παραγωγή ορυκτών καυσίμων, ενώ τα βιοκαύσιμα είναι πολύ πιο εύκολα ανανεώσιμα καθώς διαρκώς καλλιεργούνται νέες καλλιέργειες και συλλέγεται απόβλητο υλικό.
- Τα βιοκαύσιμα μπορούν να παραχθούν τοπικά, γεγονός που μειώνει την εξάρτηση ενός έθνους από την ξένη ενέργεια. Μειώνοντας την εξάρτηση από ξένες πηγές καυσίμων, οι χώρες μπορούν να προστατεύσουν την ακεραιότητα των ενεργειακών τους πόρων και να καταστούν ασφαλείς από εξωτερικές επιρροές.

- Επειδή τα βιοκαύσιμα παράγονται τοπικά, οι μονάδες παραγωγής βιοκαυσίμων μπορούν να απασχολούν εκατοντάδες ή χιλιάδες εργαζόμενους, δημιουργώντας νέες θέσεις εργασίας σε αγροτικές περιοχές. Η παραγωγή βιοκαυσίμων αυξάνει επίσης τη ζήτηση για κατάλληλες καλλιέργειες βιοκαυσίμων, παρέχοντας οικονομική τόνωση στη γεωργική βιομηχανία.
- Κατά την καύση των βιοκαυσίμων, παράγεται σημαντικά λιγότερη ποσότητα άνθρακα και λιγότερες τοξίνες, καθιστώντας τα ασφαλέστερη εναλλακτική λύση για τη διατήρηση της ατμοσφαιρικής ποιότητας και τη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Μειονεκτήματα [1], [4]:

- Τα βιοκαύσιμα έχουν χαμηλότερη ενεργειακή απόδοση από τα παραδοσιακά καύσιμα και συνεπώς απαιτούνται μεγαλύτερες ποσότητες για κατανάλωση προκειμένου να παραχθεί το ίδιο επίπεδο ενέργειας. Αυτό έχει οδηγήσει ορισμένους αναλυτές ενέργειας να πιστεύουν ότι τα βιοκαύσιμα δεν αξίζουν τον κόπο.
- Έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες για την ανάλυση του αποτυπώματος άνθρακα των βιοκαυσίμων και ενώ μπορεί να είναι καθαρότερα για καύση, υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι η διαδικασία παραγωγής του καυσίμου - συμπεριλαμβανομένων των απαραίτητων μηχανισμών για την καλλιέργεια των πρώτων υλών και των φυτών για την παραγωγή του καυσίμου - έχει μεγάλες εκπομπές άνθρακα.
- Για αποδοτικότερες ενεργειακές αποδόσεις και για την κατασκευή των απαραίτητων μονάδων παραγωγής για την αύξηση των ποσοτήτων των βιοκαυσίμων, απαιτείται συχνά μια υψηλή αρχική επένδυση.
- Καθώς η ζήτηση για καλλιέργειες πρώτων υλών για την παραγωγή βιοκαυσίμων, όπως το καλαμπόκι αυξάνεται, αυξάνουν επίσης οι τιμές των βασικών προϊόντων των αντίστοιχων καλλιεργειών που προορίζονται ως τρόφιμα.
- Η χρήση πολύτιμων καλλιεργήσιμων εκτάσεων για την καλλιέργεια καυσίμων έχει επίσης αντίκτυπο στο κόστος των τροφίμων και θα μπορούσε ενδεχομένως να οδηγήσει σε έλλειψη τροφίμων.
- Απαιτούνται τεράστιες ποσότητες νερού για σωστή άρδευση των καλλιεργειών βιοκαυσίμων, το οποίο θα μπορούσε να επιβαρύνει τους τοπικούς και περιφερειακούς υδάτινους πόρους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗ

2.1 Εισαγωγή

Υπάρχουν κοινές παρανοήσεις σχετικά με τις διαφορές μεταξύ της βιοαιθανόλης και της αιθανόλης. Στην ουσία, η βιοαιθανόλη είναι αλκοόλη που προέρχεται από βιομάζα. Χημικά, η βιοαιθανόλη και η αιθανόλη είναι η ίδια ακριβώς ένωση με πανομοιότυπο χημικό τύπο. Η διαφορά μεταξύ των δύο έγκειται στη μέθοδο με την οποία έχουν παραχθεί. Η βιοαιθανόλη θεωρείται ότι παράγεται μέσω μιας πιο φιλικής προς το περιβάλλον διαδικασίας χρησιμοποιώντας τη ζύμωση υλικών που προέρχονται από βιομάζα όπως ζαχαρότευτλα, καλαμπόκι, άχυρο και ξύλο. Η αιθανόλη, ή η συνθετική αιθανόλη, παράγεται από αποθέματα πετροχημικών τροφοδοσιών (παρόμοια με τα ορυκτά καύσιμα), κυρίως από την οξείδο-καταλυόμενη ενυδάτωση του αιθυλενίου.

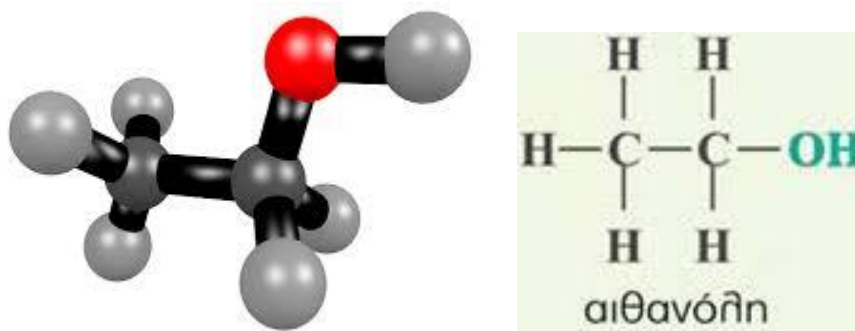
Παρά τις διαφορές στα αρχικά υλικά από τα οποία προέρχονται, η βιοαιθανόλη και η αιθανόλη λειτουργούν πανομοιότυπα. Είναι δυνητικά καύσιμα τα οποία δεν περιέχουν σωματίδια και υφίστανται μια σχετικά καθαρή καύση καθώς υπάρχει πολύ οξυγόνο στη χημική τους ένωση, ανεξάρτητα από τη διαδικασία παραγωγής.

Παρόλο που η βιοαιθανόλη και η αιθανόλη δεν είναι ακριβώς τέλειες ούτε αποτελούν πλήρως ανανεώσιμες πηγές καυσίμων, ωστόσο είναι σημαντικά καθαρότερες και πιο φιλικές προς το περιβάλλον από τις παραδοσιακές πηγές καυσίμων όπως η βενζίνη. Συγκρίνοντάς τες μεταξύ τους, η βιοαιθανόλη είναι σίγουρα «πιο πράσινη» λόγω των πρώτων υλών της, αλλά εκτός από αυτό, είναι πανομοιότυποι διαλύτες.

Για τους παραπάνω λόγους είτε μιλάμε για την αιθανόλη είτε τη βιοαιθανόλη ουσιαστικά αναφερόμαστε στην ίδια ένωση.

2.2 Περιγραφή-Ιδιότητες Βιοαιθανόλης

Η αιθανόλη (ethanol), ή αιθυλική αλκοόλη (ethylalcohol) ή καθαρή αλκοόλη (purealcohol) ή απλά οινόπνευμα (spirit), είναι μια απλή οργανική χημική ένωση. Ο εμπειρικός της τύπος (Empirical Formula) είναι : C_2H_6O . Ο απλός χημικός μοριακός τύπος της ένωσης (Molecular Formula) είναι : C_2H_6O ή C_2H_5OH . Ο συντακτικός της τύπος είναι : CH_3-CH_2-OH . Ανήκει στην ομόλογη σειρά των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών (αλειφατικές ενώσεις) που έχουν γενικό μοριακό τύπο ROH ή $C_nH_{2n+1}OH$ ή $C_nH_{2n+2}O$. ($R-$ = Αλκύλιο = $C_nH_{2n+1}-$) [5].



Σχήμα 2.1. Η Αιθανόλη, γεωμετρική δομή (αριστερά), συντακτική δομή και μοριακός τύπος (δεξιά) [5].

Η αιθανόλη είναι ουσία υγρή, πτητική, άχρωμη (διαφανής) και ευδιάλυτη στο νερό, καθώς επίσης και σημαντικός διαλύτης. Έχει ευχάριστη γεύση και σχετικά ευχάριστη αν και έντονη οσμή. Αναμιγνύεται με το νερό σε κάθε αναλογία και κατά την ανάμειξη τους παρατηρείται ελάττωση όγκου, ενώ εκλύεται θερμότητα. Μίγμα 95% αλκοόλης και 5% νερού χαρακτηρίζεται ως αζεοτροπικό, επειδή κατά την απόσταξη τους δεν διαχωρίζονται τα συστατικά τους, καθώς ζέουν στην ίδια θερμοκρασία. Η καθαρή αιθανόλη έχει πυκνότητα 0.789 g/mL και σημείο βρασμού 78.5°C. Η καθαρή αιθυλική αλκοόλη έχει σημείο τήξης στους -117°C και το Μοριακό της βάρος είναι : 46,06844. Είναι ουσία που δεν παρουσιάζει καμία επικινδυνότητα για την ανθρώπινη υγεία. Από άποψη αναφλεξιμότητας είναι ουσία που μπορεί να αναφλεγεί κάτω από όλες τις προϋποθέσεις θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ουσίες με σημείο ανάφλεξης από 38°C έως 23°C [5].

Η βιοαιθανόλη είναι η αιθανόλη που παράγεται από τη ζύμωση σακχαρούχων, αμυλούχων ή κυτταρινούχων πρώτων υλών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο αντί της βενζίνης, ως προσθετικό καυσίμου ή ακόμη ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ETBE (αιθυλο-τριτοταγής βουτυλ-αιθέρας), το οποίο αποτελεί βελτιωτικό της βενζίνης για την αύξηση του αριθμού των οκτανίων. Στην Ελλάδα η βιοαιθανόλη μπορεί να παραχθεί από σιτηρά, αραβόσιτο, ζαχαρότευτλα και γλυκό σόργο. Το σημείο ανάφλεξης της βιοαιθανόλης είναι 13°C. Η θερμογόνος δύναμη της βιοαιθανόλης διαθέτει περίπου το 67% της θερμογόνου δύναμης της βενζίνης ανά μονάδα όγκου.

Πίνακας 2.1: Βασικές ιδιότητες αιθανόλης-βιοαιθανόλης [5].

Μοριακός τύπος	C₂H₅OH
Μοριακή μάζα	46,06844 g/mol
Αριθμός οκτανίου	99
Εμφάνιση	χρωματισμός υγρού μεταξύ -117°C και 78°C

Υδατοδιαλυτότητα	Αναμίξιμη
Πυκνότητα	0,789 kg/l
Σημείο βρασμού	78,5 °C(173°F)
Σημείο πήξης	-117°C
Σημείο ανάφλεξης	12,8°C(χαμηλ. θερμοκρασία ανάφλεξης)
Θερμοκρασία ανάφλεξης	425°C
Όρια έκρηξης	χαμηλότερο 3,5% v/v-υψηλότερο 19% v/v
Τάση ατμών	38°C-50mmHg
Ανώτερη θερμογόνος δύναμη	(στους 20°C) 29.800 kJ/kg
Κατώτερη θερμογόνος δύναμη	(στους 20°C) 21.090 kJ/kg
Ειδική θερμότητα	60°C Kcal/Kg
Οξύτητα	15,9 (pKa)
Ιξώδες	1,200 mPa*s(20°C)
Δείκτης διάθλασης (nd)	1,36 (25°C)

2.3 Χρήσεις αιθανόλης-βιοαιθανόλης

- 1. Προϊόντα προσωπικής φροντίδας:** Η αιθανόλη είναι ένα κοινό συστατικό σε πολλά καλλυντικά και προϊόντα ομορφιάς. Λειτουργεί ως στυπτικό για να βοηθήσει στο καθαρισμό του δέρματος, σε λοσιόν ως συντηρητικό και για να διασφαλίσει ότι τα συστατικά της λοσιόν δεν διαχωρίζονται και σε ψεκασμούς μαλλιών για να βοηθήσουν το σπρέι να κολλήσει στα μαλλιά.
- 2. Απολυμαντικά προϊόντα:** Επειδή η αιθανόλη είναι αποτελεσματική στη θανάτωση μικροοργανισμών όπως βακτηρίων, μυκήτων και ιών, είναι ένα κοινό συστατικό σε πολλά απολυμαντικά χεριών. Τα Κέντρα Ελέγχου και Πρόληψης Νοσημάτων των ΗΠΑ (CDC) προτείνουν την απολύμανση των χεριών με αιθανόλη σε περιπτώσεις όπου δεν υπάρχει διαθέσιμο σαπούνι και νερό.
- 3. Προϊόντα οικιακής χρήσης:** Η αιθανόλη αναμιγνύεται εύκολα με νερό και πολλές οργανικές ενώσεις και αποτελεί αποτελεσματικό διαλύτη για χρήση σε χρώματα και βερνίκια, καθώς και σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας και οικιακού καθαρισμού. Ως πρόσθετο στα προϊόντα

καθαρισμού, η αιθανόλη χρησιμοποιείται επίσης ως συντηρητικό επειδή είναι αποτελεσματική στην εξάλειψη οργανισμών που θα μπορούσαν να αποτελέσουν κίνδυνο για τους καταναλωτές.

4. **Πρόσθετα τροφίμων:** Ως πρόσθετο τροφίμων, η αιθανόλη μπορεί να βοηθήσει στην ομοιόμορφη κατανομή του χρωματισμού των τροφίμων, καθώς και για να ενισχύσει τη γεύση των εκχυλισμάτων τροφίμων. Για παράδειγμα, το εκχύλισμα βανίλιας, ένα κοινό αρωματικό φαγητού, παρασκευάζεται με σκλήρυνση και επεξεργασία των φασολιών βανίλιας σε διάλυμα αιθανόλης και νερού.
5. **Καύσιμα:** Περισσότερο από το 97% της βενζίνης των ΗΠΑ περιέχει αιθανόλη, συνήθως σε ένα μείγμα που ονομάζεται E10, αποτελούμενο από 10% αιθανόλη και 90% βενζίνη, για να οξυγονώσει το καύσιμο και να μειώσει την ατμοσφαιρική ρύπανση. Η αιθανόλη έχει υψηλότερο αριθμό οκτανίων από τη βενζίνη, παρέχοντας επίσης εξαιρετικές ιδιότητες ανάμειξης. Οι ελάχιστες απαιτήσεις αριθμού οκτανίων αποτρέπουν το χτύπημα του κινητήρα και διατηρούν την υψηλή απόδοση μηχανής.



Σχήμα 2.2. Η αιθανόλη στη βιομηχανία.

2.4 Ιδιότητες Βιοαιθανόλης ως προς τη χρήση της σαν καύσιμο

- Η βιοαιθανόλη έχει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό.
- Το διάλυμα βιοαιθανόλης-βενζίνης έχει ένα σχετικά αδύναμο δεσμό.
- Η διαλυτότητα του νερού σε ένα δείγμα αιθανόλης-βενζίνης είναι ανάλογη της θερμοκρασίας.
- Η βιοαιθανόλη για ανάμειξη με τη βενζίνη θα πρέπει να είναι άνυδρη, για να αποφευχθεί ο διαχωρισμός φάσης βενζίνης-αιθανόλης. Ο διαχωρισμός φάσης μπορεί να συμβεί σε περιεκτικότητα νερού πάνω από περίπου 0.05% στους 15°C για 1% βιοαιθανόλη ως πρόσθετο στην βενζίνη. Με την αύξηση της περιεκτικότητας του νερού σε περίπου 0.2% για ένα μείγμα το οποίο περιέχει 5% βιοαιθανόλη ως πρόσθετο βενζίνης, ο διαχωρισμός είναι μεγαλύτερος [6].

- Η βιοαιθανόλη, προκειμένου να διατεθεί στην ελληνική αγορά, μετουσιώνεται σύμφωνα με την απόφαση ΑΧΣ 314/2010 (ΦΕΚ 69/Β/27-1-12) [6], σε :
 - αίθυλο-τριτοταγή-βουτυλαιθέρα (ETBE) που προορίζεται για πρόσθετο συστατικό στη βενζίνη (fuelgrade), σε ποσοστό 1% κατ' όγκο ή σε
 - αμόλυβδη βενζίνη σύμφωνη με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 228, ως πρόσθετο συστατικό σε ποσοστό 1% κατ' όγκον.
- Η ανάμειξη βιοαιθανόλης με βενζίνη είναι ενδόθερμη διεργασία, με αποτέλεσμα ο όγκος του τελικού μείγματος να είναι μεγαλύτερος από το άθροισμα των όγκων της βιοαιθανόλης και της βενζίνης.
- Η ανάμειξη βιοαιθανόλης σε χαμηλά ποσοστά (κάτω από 10%) με βενζίνη ανυψώνει σημαντικά την τάση ατμών. Η βιοαιθανόλη έχει επίσης χαμηλή τοξικότητα.
- Είναι εύκολα βιοδιασπώμενη είτε αερόβια είτε αναερόβια στο νερό και στο χώμα. Τυπικά, στο έδαφος ή στα υπόγεια ύδατα, η ημιζωή της βιοαιθανόλης είναι μεταξύ λίγων ωρών έως λίγων ημερών [6].

2.5 Η βιοαιθανόλη ως καύσιμο Μηχανών Εσωτερικής Καύσης (ΜΕΚ)

Η βιοαιθανόλη χρησιμοποιείται ως καύσιμο αντί της βενζίνης ή συνηθέστερα σε διάφορες αναλογίες με τη βενζίνη. Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι ιδιότητες της βιοαιθανόλης σε σύγκριση με αυτές της βενζίνης:

Πίνακας 2.2. Σύγκριση ιδιοτήτων βιοαιθανόλης και βενζίνης [6].

Ιδιότητα	Βενζίνη	Βιοαιθανόλη
Πυκνότητα (kg/L)	0.76	0.79
Ιξώδες (mm²/s)	0,6	1,5
Σημείο ανάφλεξης (°C)	-45	13
Θερμογόνος δύναμη στους 20 °C (MJ/kg)	42.7	26.8
Αριθμός οκτανίου RON	92	129
Δείκτης αντικροτικότητας AKI	87	116

Όπως παρατηρείται, η βιοαιθανόλη έχει πολλές ευνοϊκές ιδιότητες σε σχέση με τη βενζίνη. Πιο συγκεκριμένα, ο δείκτης αντικροτικότητας και ο αριθμός οκτανίου RON της βιοαιθανόλης είναι μεγαλύτεροι από αυτούς της βενζίνης. Αυτό σημαίνει ότι τα ποσοστά αυτανάφλεξης στο θάλαμο καύσης είναι μικρότερα και άρα και το «χτύπημα» στον κινητήρα εμφανίζεται σε μικρότερο βαθμό. Ως αποτέλεσμα, η λειτουργία του κινητήρα είναι ομαλότερη [6]. Αντιθέτως, η ενεργειακή απόδοση της βιοαιθανόλης είναι κατά 1/3 μικρότερη από αυτή της βενζίνης, γεγονός που δικαιολογείται από τη μικρότερη τιμή της θερμογόνου δύναμης που έχει η βιοαιθανόλη. Κατόπιν, η βιοαιθανόλη έχει και

υψηλότερη θερμοκρασία εξάτμισης με αποτέλεσμα να δημιουργούνται προβλήματα στην εκκίνηση της μηχανής κατά τις κρύες μέρες. Για αυτό το λόγο, στις περιοχές που έχουν χαμηλές θερμοκρασίες πρέπει να χρησιμοποιούνται μίγματα βενζίνης-βιοαιθανόλης. Το πλέον σύνηθες μίγμα αποτελείται από 10% αιθανόλη και 90% βενζίνη (E10) και η καύση του μπορεί να υποστηριχθεί από τα συμβατικά οχήματα που κυκλοφορούν στην αγορά. Σε κάποιες χώρες, όπως οι Η.Π.Α., γίνεται προώθηση καυσίμου με αναλογίες 15% αιθανόλης και 85% βενζίνης (E15). Μίγματα που περιέχουν 85% αιθανόλη και 15% βενζίνη (E85) χρησιμοποιούνται σε ειδικά «ευέλικτα» οχήματα (Flexible Fuel Vehicles- FFVs), τα οποία περιέχουν ειδικά διαμορφωμένους κινητήρες εσωτερικής καύσης που αντέχουν στη φθορά η οποία μπορεί να προκληθεί από την καύση καθαρής αιθανόλης [6].

2.6 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα χρήσης Βιοαιθανόλης

Η βιοαιθανόλη έχει μια σειρά από πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών καυσίμων [1], [6]:

- Προέρχεται από ανανεώσιμες καλλιέργειες και όχι από ένα εξαντλήσιμο πόρο και οι καλλιέργειες από όπου προέρχεται μπορούν να αυξηθούν (όπως τα δημητριακά, ζαχαρότευτλα και αραβόσιτο).
- Η ανάμειξη βιοαιθανόλης με βενζίνη, θα συμβάλει στην παράταση της ζωής των αποθεμάτων πετρελαίου και θα εξασφαλισθεί μεγαλύτερη παγκόσμια ασφάλεια, με μείωση της εξάρτησης από τα κράτη παραγωγής πετρελαίου.
- Με την ενθάρρυνση εναλλακτικών καλλιεργητικών λύσεων, όπως είναι η χρήση της βιοαιθανόλης, θα επέλθει η ενδυνάμωση του γεωργικού χώρου και συνεπώς η αύξηση του αγροτικού εισοδήματος.
- Επιπλέον, με τη χρήση βιοαιθανόλης στους παλαιότερους κινητήρες μπορεί να βοηθήσει στην μείωση της ποσότητας του μονοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από το όχημα, βελτιώνοντας έτσι την ποιότητα του αέρα.
- Ένα άλλο πλεονέκτημα της βιοαιθανόλης είναι η ευκολία με την οποία μπορεί να ενσωματωθεί στο υπάρχον σύστημα μεταφοράς καυσίμων κίνησης. Σε ποσοότητες έως και 5%, η βιοαιθανόλη μπορεί να αναμιχθεί με συμβατικά καύσιμα, χωρίς την ανάγκη τροποποιήσεων του κινητήρα [6].
- Με τη χρήση της βιοαιθανόλης επιτυγχάνεται μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα κατά 60-90% σε σχέση με τη βενζίνη. Επιπλέον, το CO₂ που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης και της καύσης, ανακυκλώνεται από τα φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης [2].
- Εφόσον η βιοαιθανόλη είναι εγχώρια πηγή ενέργειας, η αξιοποίησή της σε ενέργεια συμβάλλει σημαντικά στη μείωση της εξάρτησης από εισαγόμενα καύσιμα και βελτίωση του εμπορικού

ισοζυγίου, στην εξασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού και στην εξοικονόμηση του συναλλάγματος.

- Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας σε μια περιοχή, μειώνει τις περιφερειακές ανισότητες καθώς αυξάνει την απασχόληση στις αγροτικές περιοχές με τη χρήση εναλλακτικών καλλιεργειών (σόργο, καλάμι, κ.ά.) και με την αναζωογόνηση των λιγότερο ανεπτυγμένων γεωργικών οικονομιών και συγκρατεί τον πληθυσμό στις εστίες τους, συμβάλλοντας έτσι στην κοινωνική και οικονομική ανάπτυξη μιας περιοχής.
- Η βιοαιθανόλη έχει καλή απόδοση ως καύσιμο στα αυτοκίνητα, είτε σε καθαρή μορφή είτε σε μίξη με τη βενζίνη. Η βιοαιθανόλη έχει και άλλες εφαρμογές σαν καύσιμο μηχανών. Οι χρήσεις της ως καύσιμο είναι [6] :
 1. χρήση ως E85, 85% βιοαιθανόλη και 15% βενζίνη,
 2. χρήση ως E100, 100% βιοαιθανόλη με ή χωρίς πρόσθετο καυσίμου, και
 3. χρήση ως oxy-diesel, ένα μείγμα από 80% ντίζελ, 10% βιοαιθανόλη και 10% πρόσθετα και παράγοντες μίξης.
- Η βιοαιθανόλη έχει εξαιρετικές ιδιότητες σαν καύσιμο για μηχανές εσωτερικής καύσης με ανάφλεξη σπινθήρα. Περιέχει μεγαλύτερο αριθμό οκτανίων (ικανότητα αντίστασης στη συμπίεση) από τη βενζίνη, με αποτέλεσμα οι μηχανές καύσης να λειτουργούν με υψηλότερο λόγο συμπίεσης, δίνοντας καλύτερη καθαρή απόδοση. Ο μεγαλύτερος αριθμός οκτανίων καθώς και η υψηλότερη θερμοκρασία εξάτμισης, καθιστούν την βιοαιθανόλη περισσότερο αποτελεσματική σαν καθαρό καύσιμο από την βενζίνη. Ωστόσο, η καθαρή βιοαιθανόλη έχει 33% λιγότερη ενέργεια από την βενζίνη, λόγω του οξυγόνου που περιέχει (θερμογόνος δύναμη βιοαιθανόλης 21 MJ/λίτρο) [6].
- Η βιοαιθανόλη είναι λιγότερο πτητική και έχει χαμηλή φωτοχημική αντιδραστικότητα με την ατμόσφαιρα, και έτσι ο σχηματισμός αιθαλομίχλης μπορεί να είναι μικρότερος.
- Η βιοαιθανόλη έχει πολύ μικρή τοξικότητα, συγκριτικά με άλλα καύσιμα και είναι εύκολα βιοδιασπώμενη στο νερό και στο έδαφος, ελαττώνοντας τις καταστρεπτικές συνέπειες τυχόν διαρροών συγκριτικά με τα ορυκτά καύσιμα. Η μηδαμινή ύπαρξη του θείου στα βιοκαύσιμα συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό των εκπομπών του διοξειδίου του θείου που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή.

Υπάρχουν πολλές ανησυχίες σχετικά με τη χρήση της βιοαιθανόλης ως μια μακροπρόθεσμη εναλλακτική λύση στην τροφοδοσία καυσίμου των αυτοκινήτων. Οι οποίες είναι [1], [4], [6]:

- Έχει αρνητικές επιπτώσεις στην βιοποικιλότητα. Η βιοαιθανόλη μπορεί να απαιτήσει τη χρήση πολύ μεγάλης έκτασης καλλιεργήσιμης γης με αποτέλεσμα την καταστροφή φυσικών οικοτόπων συμπεριλαμβανομένων και των τροπικών δασών.
- Υπάρχει ανησυχία ότι λόγω των προσοδοφόρων τιμών της βιοαιθανόλης ορισμένοι αγρότες μπορούν να θυσιάσουν τις καλλιέργειες τροφίμων για την παραγωγή βιοαιθανόλης με

αποτέλεσμα την αύξηση των τιμών των τροφίμων για την παραγωγή βιοαιθανόλης με αποτέλεσμα την αύξηση των τιμών των τροφίμων σε όλο τον κόσμο.

- Η βιοαιθανόλη μπορεί να διαβρώσει μέταλλα όπως το αλουμίνιο.
- Ο αυξημένος όγκος και η μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία, σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα δυσχεραίνουν την ενεργειακή αξιοποίηση της.
- Η μεγάλη διασπορά και η εποχιακή παραγωγή της βιομάζας δυσκολεύουν την συνεχή τροφοδοσία με πρώτη ύλη των μονάδων ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας.
- Βάση των παραπάνω παρουσιάζονται δυσκολίες κατά τη συλλογή, μεταφορά και αποθήκευση της βιομάζας που αυξάνουν το κόστος της ενεργειακής αξιοποίησης.
- Οι σύγχρονες και βελτιωμένες τεχνολογίες μετατροπής της βιομάζας απαιτούν υψηλό κόστος εξοπλισμού, συγκρινόμενες με αυτό των συμβατικών καυσίμων.
- Το κόστος της είναι 2 φορές υψηλότερο από αυτό της βενζίνης (παρούσα κατάσταση).
- Έχει μικρή ενεργειακή απόδοση σε ογκομετρικό επίπεδο, οπότε απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα καυσίμου για την ίδια ενεργειακή ανάγκη.
- Η ανταγωνιστικότητα της παραγωγής της σε σχέση με το κόστος εξαρτάται από την τιμή των πρώτων υλών και την πορεία των τιμών των συμβατικών καυσίμων κίνησης, που αποτελούν δύο ιδιαίτερα ασταθείς παράγοντες, δύσκολους στην πρόβλεψη.
- Όταν χρησιμοποιείται σε αυτούσια μορφή είναι αναγκαία η μετατροπή των κινητήρων.
- Η αύξηση της εκπομπής αλδευδών, ιδιαίτερα της ακεταλδεΐδης, που είναι 2-4 φορές χαμηλότερη στις εκπομπές της βενζίνης, καθώς και η αύξηση κατά 10% στην εκπομπή οξειδίων του αζώτου. Ωστόσο, η χρήση καταλύτη ή κάποια μικρή τροποποίηση μπορεί να περιορίσει αυτές τις εκπομπές [6].

2.7 Η παραγωγή της βιοαιθανόλης παγκοσμίως

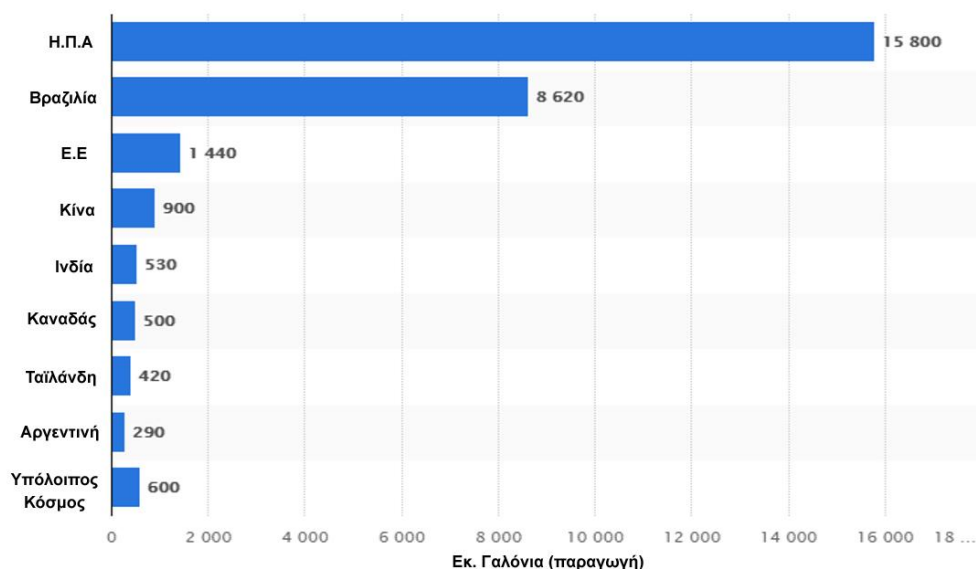
Η αγορά της Βόρειας Αμερικής αναμένεται να κυριαρχήσει στην παγκόσμια αγορά βιοαιθανόλης και ήδη αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο μέρος της αγοράς βιοαιθανόλης αξίας άνω των 26 δισεκατομμυρίων δολαρίων από το 2019 [6]. Η Βόρεια Αμερική είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός και καταναλωτής βιοαιθανόλης. Οι κυβερνήσεις στην περιοχή έχουν καθορίσει το νομικό και περιβαλλοντικό πλαίσιο της ανάμειξης αιθανόλης με τη βενζίνη. Το πιο συνηθισμένο μείγμα που χρησιμοποιείται στην περιοχή αποτελείται από 10% βιοαιθανόλη κατ' όγκο εντός του συνόλου του όγκου της συμβατικής βενζίνης. Η ανάμειξη οξυγονώνει το μείγμα καυσίμου έτσι ώστε να καεί πλήρως και να μειώσει τις επιβλαβείς εκπομπές. Το πρόγραμμα για πρότυπα ανανεώσιμων καυσίμων που ξεκίνησε η κυβέρνηση των ΗΠΑ βάσει του νόμου ενεργειακής πολιτικής από το 2005 για τη μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου αναμένεται να τροφοδοτήσει ακόμα περισσότερο στο μέλλον την ανάπτυξη της συγκεκριμένης αγοράς [6]. Η παρουσία κορυφαίων κατασκευαστών βιοαιθανόλης, και η

αύξηση των καταναλωτών βιοαιθανόλης σε αυτήν την περιοχή αναμένεται να τροφοδοτήσει την περαιτέρω ανάπτυξη του κλάδου την επόμενη δεκαετία.

Το 2019, η Λατινική Αμερική συμμετείχε με το δεύτερο μεγαλύτερο μερίδιο εσόδων στην παγκόσμια αγορά βιοαιθανόλης. Τα έσοδα από την αγορά βιοαιθανόλης στη Βραζιλία, η οποία είναι και ο μεγαλύτερος παραγωγός της περιοχής, αναμένεται να επεκταθούν σημαντικά τα επόμενα χρόνια, λόγω του αυξανόμενου αριθμού βιομηχανιών που ασχολούνται με την παραγωγή αιθανόλης και της άφθονης διαθεσιμότητας ζαχαροκάλαμου στη χώρα [7]. Σύμφωνα με την Οικονομική Επιτροπή της Λατινικής Αμερικής και της Καραϊβικής, η Βραζιλία είναι ο δεύτερος μεγαλύτερος παραγωγός βιοαιθανόλης παγκοσμίως. Τα περισσότερα οχήματα στη Βραζιλία χρησιμοποιούν καύσιμο αιθανόλης. Η βιοαιθανόλη αντιπροσωπεύει περίπου το 40% των καυσίμων που καταναλώνονται στη χώρα [7].

Η Ασία αναμένεται να είναι η ταχύτερα αναπτυσσόμενη περιοχή στην παγκόσμια αγορά βιοαιθανόλης. Η Κίνα υπήρξε ένας από τους μεγαλύτερους εισαγωγείς βιοαιθανόλης στην περιοχή της Ασίας-Ειρηνικού και αναμένεται να συνεχίσει αυτήν την τάση κατά την επόμενη δεκαετία. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ταχέως αναπτυσσόμενη βιομηχανία μεταφορών και στην αυξανόμενη ζήτηση βιοαιθανόλης για αλκοολούχα ποτά στη χώρα [7].

Τέλος, στην Ευρώπη, παρά το ότι η ίδια αποτελεί ένα κύριο παίκτη στην παγκόσμια αγορά, η χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο αναμένεται να έχει πτώση τα προσεχή χρόνια εξαιτίας του ότι οι ευρωπαίοι πολίτες στρέφονται σε οχήματα με κινητήρα ντίζελ.



Σχήμα 2.3. Η παγκόσμια παραγωγή αιθανόλης το 2019 [7]

2.8 Πρώτες ύλες παραγωγής Βιοαιθανόλης

Οι δυνατές πηγές βιομάζας που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή αιθανόλης, είναι διάφορα δασικά κατάλοιπα όπως καυσόξυλα, υπολείμματα καλλιέργειας των δασών (αραιώσεις, υλοτομίας), προϊόντα καθαρισμών για την προστασία τους από πυρκαγιές, καθώς και υπολείμματα

επεξεργασίας του ξύλου, διάφορα αγροτικά παραπροϊόντα όπως υπολείμματα των γεωργικών καλλιεργειών (στελέχη, κλαδιά, φύλλα, άχυρο, κλαδοδέματα κ.λπ.) και υπολείμματα επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων (υπολείμματα εκκοκκισμού βαμβακιού, πυρηνόξυλο, πυρήνες φρούτων κ.λπ.) και, τέλος, διάφορα ενεργειακά φυτά που διακρίνονται σε σακχαρούχα φυτά (σακχαροκάλαμο, σακχαρότευτλο, σόργο), αμυλούχα φυτά (σπόροι σιτηρών), καθώς και ενεργειακά φυτά λιγνινοκυτταρινούχου σύστασης (ευκάλυπτος, ψευδακακία, κενάφ, κυτταρινούχο σόργο, μίσχανθος, αγριαγκινάρα, switchgrass, καλάμι) [1], [2], [4], [5].



Σχήμα 2.4. Πρώτες ύλες παραγωγής βιοαιθανόλης

2.8.1 Σακχαρούχα φυτά που χρησιμοποιούνται για παραγωγή αιθανόλης

- Σακχαροκάλαμο

Σήμερα σχεδόν το 85% των αυτοκινήτων που πωλούνται στη Βραζιλία χρησιμοποιούν αιθανόλη. Κι αφού κάθε λίτρο αλκοόλης που χρησιμοποιείται κοστίζει κατά μέσο όρο 38 λεπτά φτηνότερα από τη βενζίνη, τα περισσότερα από αυτά τα αυτοκίνητα έχουν χρόνια να κινηθούν με συμβατικά καύσιμα. Το κλειδί για τη ραγδαία αύξηση της ζήτησης αιθανόλης στη Βραζιλία είναι το σακχαροκάλαμο, όχι η τεχνολογία των κινητήρων. Από αυτό το γλυκό, ταχείας ανάπτυξης τροπικό αγρωστώδες παράγεται η ζάχαρη, βασικό εξαγωγίμο προϊόν της χώρας από το 16ο αιώνα. Και ενώ το άμυλο από τους κόκκους του καλαμποκιού πρέπει να διαχωριστεί σε σάκχαρο με την προσθήκη αμυλασών προκειμένου να γίνει η ζύμωση, το 20% του καλαμιού στο σακχαροκάλαμο είναι ήδη ζυμώσιμο σάκχαρο και η ζύμωσή του ξεκινά σχεδόν αμέσως μετά τη συγκομιδή. Το 1 στρέμμα σακχαροκάλαμου αποδίδει 600-900 λίτρα αιθανόλη, υπερδιπλάσια από αυτή που παίρνουμε από το καλαμπόκι. Ο συντελεστής ορυκτής ενέργειας για την παραγωγή της αιθανόλης από σακχαροκάλαμο έχει την τιμή 8, δηλαδή η ενέργεια από ορυκτά

καύσιμα για την παραγωγή του καυσίμου (εισροή) συγκριτικά με αυτήν που αποδίδει (εκροή) είναι 1 προς 8. Δηλαδή καταναλώνοντας μία μονάδα ορυκτών καυσίμων παράγουμε 8 μονάδες αιθανόλης [2]. Επίσης, η παραγωγή και η καύση αιθανόλης από σακχαροκάλαμο προκαλεί 55-90% λιγότερες εκπομπές CO₂ από ότι η βενζίνη [2].

Και το σακχαροκάλαμο, όμως, συνοδεύεται από τα δικά του προβλήματα. Τα περισσότερα φυτά στη Βραζιλία συλλέγονται με τα χέρια. Πρόκειται για μια εργασία εξουθενωτική, κακοπληρωμένη, που γίνεται κάτω από σκληρές συνθήκες ζέστης και βρωμιάς. Κάθε χρόνο εργάτες χάνουν τη ζωή τους λόγω εξάντλησης. Επιπλέον για να εξοντωθούν τα φίδια και να διευκολυνθεί η κοπή του σακχαροκάλαμου, συνήθως γίνεται καύση των χωραφιών πριν τη συγκομιδή. Έτσι, ο αέρας γεμίζει καπνό, ενώ απελευθερώνονται μεθάνιο και πρωτοξειδίο του αζώτου. Ακόμη, οι εκτάσεις σακχαροκάλαμου προβλέπεται ότι θα διπλασιαστούν την επόμενη δεκαετία συμβάλλοντας έτσι στην αποψίλωση των δασών.

- Σακχαρότευτλο

Τα σακχαρότευτλα είναι ένας διετής τύπος τεύτλου που καλλιεργείται εμπορικά λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των ριζών του σε σάκχαρα. Στην Ελλάδα η καλλιέργεια των σακχαρότευτλων είναι διάσπαρτη σε όλη τη χώρα. Οι ελληνικές μέσες αποδόσεις σακχαρότευτλων ανέρχονται σε 6.3 τον./στρέμμα. Τα τελευταία χρόνια τα σακχαρότευτλα χρησιμοποιούνται και ως πρώτη ύλη για παραγωγή βιοαιθανόλης. Από ένα στρέμμα σακχαρότευτλων παράγονται κατά μέσο όρο 600 λίτρα βιοαιθανόλης. Ο συντελεστής ορυκτής ενέργειας για την παραγωγή της αιθανόλης από σακχαρότευτλα έχει την τιμή 2, δηλαδή η ενέργεια από ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή του καυσίμου (εισροή) συγκριτικά με αυτήν που αποδίδει (εκροή) είναι 1 προς 2 [1], [2].

- Γλυκό σόργο

Το γλυκό σόργο είναι ένα μονοετές φυτό με μεγάλη φωτοσυνθετική ικανότητα και υψηλές αποδόσεις σε βιομάζα. Προσαρμόζεται εύκολα σε διάφορα είδη εδαφών και σε ποικίλες κλιματικές συνθήκες. Το γλυκό σόργο μπορεί να καλλιεργηθεί από τις βορειότερες έως τις νοτιότερες περιοχές της Ελλάδας, σε εύφορα αλλά και υποβαθμισμένα εδάφη. Οι αποδόσεις με βάση την παραγωγή φτάνουν τους 10 τόνους/στρέμμα. Μπορεί να εξασφαλιστεί, θεωρητικά, μέση παραγωγή 600 λίτρων αιθανόλης/στρέμμα. Ο συντελεστής ορυκτής ενέργειας για την παραγωγή της αιθανόλης από σακχαρότευτλα έχει την τιμή 2,2, δηλαδή η ενέργεια από ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή του καυσίμου (εισροή) συγκριτικά με αυτήν που αποδίδει (εκροή) είναι 1 προς 2,2.

2.8.2 Αμυλούχα φυτά

- Αραβόσιτος

Το μεγαλύτερο ποσό της αιθανόλης που παράγεται στις ΗΠΑ προέρχεται από αραβόσιτο (18,4 δισεκατομμύρια λίτρα το 2006 με ένα κόστος παραγωγής 0,21 € το λίτρο). Στην Ελλάδα η συνολική καλλιεργούμενη έκταση είναι περίπου 2 εκ [2]. στρέμματα με ετήσια παραγωγή περίπου 2 εκ. τόνους.

Οι ελληνικές μέσες αποδόσεις αραβοσίτου κυμαίνονται από 600-1800 κιλά/στρέμμα. Από ένα στρέμμα αραβοσίτου παράγονται κατά μέσο όρο 300 λίτρα αιθανόλης [2]. Ο συντελεστής ορυκτής ενέργειας για την παραγωγή της αιθανόλης από σακχαρότευτλα έχει την τιμή 1,3, δηλαδή η ενέργεια από ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή του καυσίμου (εισροή) συγκριτικά με αυτήν που αποδίδει (εκροή) είναι 1 προς 1,3. Η χρησιμοποίηση αιθανόλης από καλαμπόκι αντί για τη βενζίνη ως καύσιμο μεταφοράς μειώνει τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου κατά 21%. Η συνεχής αύξηση της ζήτησης του αραβοσίτου για την παραγωγή αιθανόλης όμως διπλασίασε την τιμή του από 150 €/τόνο (2006) σε 300 €/τόνο (2007) [2].

- Σίτος και κριθή

Το σιτάρι και το κριθάρι είναι ετήσια φυτά τα οποία ανήκουν στην οικογένεια των δημητριακών. Το σιτάρι θεωρείται παγκοσμίως ως το σημαντικότερο φυτό μεταξύ των άλλων δημητριακών, με συνολική περίπου παγκόσμια παραγωγή 600 εκατομμυρίων τόνων. Το κριθάρι χρησιμοποιείται κυρίως ως ζωοτροφή, καθώς και στην παραγωγή αλκοολούχων ποτών. Η συνολική παγκόσμια παραγωγή φτάνει τους 150 εκατομμύρια τόνους. Το σιτάρι και το κριθάρι χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Από ένα στρέμμα σιταριού παράγονται κατά μέσο όρο 150-800 κιλά σπόρων με αντίστοιχη παραγωγή 45-240 λίτρα βιοαιθανόλης [2].

2.8.3 Λιγνινοκυτταρινούχα ενεργειακά φυτά

2.8.3.1 Ετήσια γεωργικά

- Κυτταρινούχο Σόργο

Το κυτταρινούχο σόργο είναι ετήσιο φυτό με υψηλές αποδόσεις σε βιομάζα. Αντίθετα με το γλυκό, το κυτταρινούχο σόργο έχει σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε διαλυτά σάκχαρα και το ενεργειακό δυναμικό του βασίζεται, κυρίως, στην υψηλή περιεκτικότητά του σε λιγνοκυτταρινούχα συστατικά. Στην Ελλάδα, οι αποδόσεις σε ξηρό βάρος φτάνουν τους 2,8 τόνους/στρέμμα. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι το κυτταρινούχο σόργο παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στο πλάγιασμα (ως πλάγιασμα θεωρείται η πτώση του στελέχους ενός φυτού από την κατακόρυφο η οποία προκαλείται από ανέμους αλλά και από άλλα αίτια όπως το χαλάζι και η βροχή), το οποίο αποτελεί φαινόμενο που επιφέρει σημαντικά προβλήματα στην καλλιέργεια του γλυκού σόργου [2].

- Κενάφ

Έχει αποδειχθεί πως καλλιεργώντας ένα στρέμμα κενάφ μπορούμε να παράγουμε 2,2 τόνους βιομάζας [2]. Το κενάφ είναι ένα ετήσιο φυτό μικρής ημέρας (υπάρχουν φυτά που δεν ανθίζουν αν δεν ελαττωθεί η φωτεινή περίοδος κάτω από μια κρίσιμη τιμή. Αυτά τα φυτά ονομάστηκαν φυτά μικρής ημέρας σε αντίθεση με εκείνα της μεγάλης ημέρας που δεν ανθίζουν εάν το διάστημα της φωτεινής περιόδου δεν υπερβεί μία κρίσιμη τιμή), με κυτταρίνες υψηλής ποιότητας. Οι αποδόσεις σε ξηρή βιομάζα κυμαίνονται από 0,7 έως 2,4 τόνους/στρέμμα [2]. Οι υψηλότερες αποδόσεις τόσο σε χλωρή βιομάζα όσο και σε ξηρή ουσία καταγράφονται στις όψιμες ποικιλίες, οι οποίες καλλιεργήθηκαν κάτω από τη μεγαλύτερη πυκνότητα φυτών.

2.8.3.2 Πολυετή γεωργικά

- Αγριαγκινάρα

Η αγριαγκινάρα είναι ένα πολυτελές είδος αγκαθιού, που καλλιεργείται παραδοσιακά σε κάποιες περιοχές της μεσογειακής ζώνης. Από πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια, τόσο στην Ισπανία όσο και στην Ελλάδα, αποδεικνύεται ότι η αγριαγκινάρα είναι ένα φυτό με πολύ καλή προσαρμοστικότητα και υψηλές αποδόσεις. Σε πειράματα που διεξήχθησαν στην Ελλάδα, το τελικό ύψος του φυτού έφτασε τα 2,6 μέτρα [2]. Η παραγωγή ξηράς ουσίας ανάλογα με την πυκνότητα φύτευσης επί των γραμμών κυμάνθηκε από 1,7 έως 3,3 τόνους/στρέμμα [2].

- Μίσχανθος

Ο μίσχανθος είναι ένα αγροστόδες, πολυετές, ριζωματώδες φυτό που κατάγεται από τις χώρες της νοτιοανατολικής Ασίας και καλλιεργείται στην Ευρώπη εδώ και πολλά χρόνια, σαν καλλωπιστικό φυτό. Στην Ελλάδα παρουσιάζει πολύ καλή προσαρμοστικότητα σε αρδευόμενες εκτάσεις, έχει καλές αποδόσεις και η περιεκτικότητά του σε υγρασία είναι σχετικά χαμηλή. Στην Ελλάδα, το ύψος της φυτείας μπορεί να φτάσει τα 3 μέτρα και η ετήσια παραγωγή ξηρής ουσίας κυμαίνεται από 0,8 έως 3 τόνους/στρέμμα [2].

- Καλάμι

Το καλάμι ανήκει στα αγροστόδη πολυετή. Συναντάται, συνήθως, κοντά σε ποτάμια και λίμνες, γενικά σε αγρούς με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, ωστόσο μπορεί να καλλιεργηθεί σε ευρεία κλίμακα εδαφικών και κλιματικών συνθηκών. Έχει επιβεβαιωθεί η δυνατότητα του φυτού να παράγει αξιόλογες ποσότητες βιομάζας. Οι αποδόσεις που καταγράφηκαν στο σύνολο των πειραματικών αγρών (στις ελληνικές εδαφοκλιματικές συνθήκες) κυμάνθηκαν από 0,5 έως και 3 τόνους ανά στρέμμα σε ξηρή ουσία [2]. Ως πιθανές χρήσεις του φυτού εξετάζονται η παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας, χαρτοπολλτού και δομικών υλικών.

- Switchgrass

Είναι ένα πολυετές αγροστόδες φυτό. Υπό κατάλληλες συνθήκες μπορεί να φτάσει σε ύψος 2,5 μέτρων. Η εγκατάσταση του φυτού γίνεται με σπόρο και στην Ελλάδα λαμβάνει χώρα τον Μάιο, όταν η θερμοκρασία εδάφους ξεπεράσει τους 10 με 15 °C. Η καλλιέργειά του παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, αφού μπορούν να παραχθούν σημαντικές ποσότητες βιομάζας ακόμη και σε συνθήκες μειωμένων εισροών [2].

2.8.3.3 Πολυετή δασικά

- Ευκάλυπτος

Οι φυτείες ευκαλύπτων χαρακτηρίζονται από γρήγορους ρυθμούς ανάπτυξης μετά τη συγκομιδή. Σε πειραματικές εφαρμογές αρδευόμενου διαχειριζόμενου με διетή περίτροπο χρόνο απέδωσε κατά μέσο όρο τριών διαδοχικών περιτροπών 64 τόνους/στρέμμα και έτος και 28 τόνους/στρέμμα και έτος χλωρής βιομάζας και ξηρής ουσίας αντίστοιχα [2]. Η πυκνότητα φύτευσης ήταν 1.000 και 2.000 φυτά ανά

στρέμμα. Στο τέλος του τρίτου διετούς περιόδου χρόνου οι αποδόσεις σε ξηρά ουσία κατέγραψαν υψηλές τιμές 25 τόνων/στρέμμα και έτος [2].

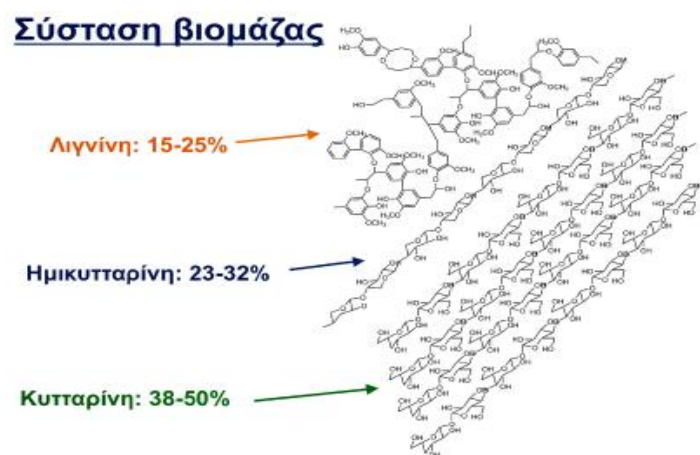
- Ψευδακακία

Η ψευδακακία είναι φυτό ψυχανθές, πολυετές, δενδρώδες που χαρακτηρίζεται από ταχύτατη ανάπτυξη του υπέργειου μέρους, σημαντική παραγωγή βιομάζας και εξαιρετική αναβλάστηση μετά την κοπή. Η ψευδακακία θεωρείται πολύ παραγωγικό φυτό σε βιομάζα. Από πειραματικές καλλιέργειες στην Ελλάδα ελήφθησαν αποδόσεις ξηρής ουσίας κατά τον πρώτο περίτροπο χρόνο 0,5 και 0,8 τόνου/στρέμμα και έτος σε άγονο και γόνιμο έδαφος αντίστοιχα. Στον τρίτο περίτροπο ο μέσος όρος των αποδόσεων στο γόνιμο έδαφος έφτασε τους 1,7 τόνους ξηρής ουσίας/στρέμμα και έτος [2]. Η πυκνότητα φύτευσης ήταν 1.000 και 2.000 φυτά/στρέμμα κατά την εγκατάσταση, ο δε περίτροπος χρόνος 2 έτη [2].

2.8 Φύση και σύσταση λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας

Λιγνινοκυτταρίνη είναι ένας γενικός όρος που περιγράφει σαν σύνολο τα κύρια συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών που είναι: η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη. Η κυτταρίνη είναι ένας πολυσακχαρίτης της γλυκόζης, οι ημικυτταρίνες είναι πολυσακχαρίτες που ο σκελετός τους αποτελείται από διαφορετικές εξόζες (γλυκόζη, μαννόζη, γαλακτόζη) και πεντόζες (ξυλόζη, αραβινόζη) και η λιγνίνη ένα πολύπλοκο δίκτυο από διαφορετικές μονάδες φαινυλπροπανίου [2], [4].

Μια γενική περιγραφή της σύστασης της λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας είναι αυτή που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Συνήθως το κύριο συστατικό είναι η κυτταρίνη, που ανάλογα και με την πηγή της φυτικής βιομάζας, μπορεί να αποτελεί και το 50% του λιγνινοκυτταρινούχου κλάσματος.



Σχήμα 2.4. Γενική σύσταση λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας [2].

Η **κυτταρίνη** συνιστά την πλέον διαδεδομένη οργανική ένωση στη φύση. Είναι ένα γραμμικό πολυμερές της ανυδρογλυκόζης με μεγάλο βαθμό πολυμερισμού και έχει εμπειρικό τύπο $(C_6H_{10}O_5)_m$. Παρουσιάζει μεγάλη χημική και μηχανική αντοχή και στην καθαρή της μορφή έχει χρώμα λευκό και ειδικό βάρος ίσο με 1,5. Τα μακρομόρια της κυτταρίνης διατάσσονται παράλληλα μεταξύ τους και αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου, σχηματίζοντας έτσι τα στοιχειώδη ινίδια (ή κρυσταλλίτες), τα οποία θεωρούνται σήμερα ως η ελάχιστη ορατή δομική μονάδα της ίνας. Τα στοιχειώδη ινίδια ενώνονται μεταξύ τους με τη βοήθεια άμορφων ημικυτταρινών και λιγνίνης, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται δέσμες αυτών. Αυτές ενώνονται μεταξύ τους (με τη βοήθεια άμορφων ημικυτταρινών και λιγνίνης) και σχηματίζουν τις ίνες [4].

Η **ημικυτταρίνη** είναι γραμμικά διακλαδισμένο πολυμερές που προκύπτει από ανυδρίτες διαφόρων σακχάρων, καθώς και από ανυδρίτες ουρανικών οξέων. Παρουσιάζει μικρό βαθμό πολυμερισμού και μικρή μηχανική και χημική αντοχή. Συμμετέχει σαν πληρωτικό υλικό στο σχηματισμό τόσο των ινιδίων όσο και των ινών. Η ημικυτταρίνη (όπως και η λιγνίνη) δεν συναντάται ελεύθερη στη φύση, αλλά συνοδεύεται πάντα από την κυτταρίνη και την λιγνίνη [4].

Η **λιγνίνη** είναι το αφθονότερο και σπουδαιότερο, μετά την κυτταρίνη, συστατικό της φυτικής βιομάζας. Εν αντιθέσει με την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη, δεν αποτελείται από υδατάνθρακες, αλλά προκύπτει από την συνένωση μονάδων φαινυλοπροπανίου. Η συνένωση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό ενός άμορφου τρισδιάστατου πολυμερούς. Στο φυτό η λιγνίνη δρα σαν συγκολλητική ύλη τόσο των ινιδίων όσο και των ινών [4].

2.9 Διεργασίες παραγωγής βιοαιθανόλης

2.9.1 Εισαγωγή

Η παραγωγή αιθανόλης από άμυλο (δημητριακά, καλαμπόκι), κυτταρίνη (δασικά απόβλητα κ.α.) ή σάκχαρα (ζαχαροκάλαμο, ζαχαρότευτλα, γλυκό σόργο) είναι απλή και γίνεται μέσω αλκοολικής ζύμωσης. Τα εργοστάσια παραγωγής βιοαιθανόλης θα μπορούσαμε να πούμε είναι ουσιαστικά τεράστια αποστακτήρια.



Σχήμα 2.5. Βιομηχανικά αποστακτήρια για την παραγωγή αιθανόλης από ζαχαροκάλαμο.

Στην περίπτωση που πρώτη ύλη είναι το ζαχαροκάλαμο ή το γλυκό σόργο, τα στελέχη τους (καλάμια) θρυμματίζονται και στο αλεσμένο προϊόν γίνεται αποχύμωση (μηχανικά με πίεση) και με την προσθήκη ζεστού νερού γίνεται εκχύλιση και συλλογή του υδατικού σακχαρούχου διαλύματος.

Σε αντίθεση με το ζαχαροκάλαμο και το σόργο που λαμβάνεται απευθείας ο σακχαρούχος χυμός των βλαστών, στα σιτηρά (σιτάρι, κριθάρι, καλαμπόκι) αλλά και στις λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες απαιτείται προσθήκη ακριβών ενζύμων (αμυλάσες ή κυτταρινάσες αντίστοιχα) για τη διάσπαση (υδρόλυση) του αμύλου και της κυτταρίνης σε σάκχαρα. Οι πρώτες ύλες αλέθονται, αναμιγνύονται με νερό και ακολουθεί θέρμανση και ζύμωση σε αλκοόλη.

Η ζύμωση του σακχαρούχου τελικά διαλύματος γίνεται σταδιακά σε τεράστιες δεξαμενές (ζυμωτήρες) με την προσθήκη κατάλληλων σακχαρομυκήτων, συνήθως στελέχη του *Saccharomyces cerevisiae*. Στο τελικό προϊόν της ζύμωσης γίνεται καθαρισμός με φυγοκέντριση ή διήθηση και το υγρό οδηγείται στην τελική δεξαμενή όπου γίνεται διαχωρισμός και ανάκτηση της καθαρής αιθανόλης. Ανάλογα με το σκοπό, η αιθανόλη ως τελικό προϊόν μπορεί να είναι ένυδρη (95% v/v) ή άνυδρη (99,5% v/v). Η διαδικασία παραλαβής της αιθανόλης είναι το τελευταίο στάδιο παραγωγής και περιλαμβάνει απόσταξη και αφυδάτωση με θέρμανση. Το τελευταίο αυτό στάδιο είναι από τα πλέον ενεργοβόρα άρα και πιο δαπανηρά στάδια της παραγωγικής διαδικασίας και αποτελεί κρίσιμο παράγοντα της βιομηχανικής παραγωγής βιοαιθανόλης [8].

2.9.2 Στάδια παραγωγής Βιοαιθανόλης

Η βιοαιθανόλη παράγεται με την μετατροπή βιομάζας σε σάκχαρα, τα οποία στη συνέχεια με ζύμωση μετατρέπονται σε αιθανόλη. Η διαδικασία της απόσταξης διαχωρίζει τη μεγαλύτερη ποσότητα του νερού από την αιθανόλη, αφήνοντας ένα τελικό προϊόν με περιεκτικότητα περίπου 95% αιθανόλη και 5% νερό. Η παραγωγή βιοαιθανόλης βασίζεται στην αλκοολική ζύμωση και ως διαδικασία πραγματοποιείται σταδιακά ως εξής:

- i. Παραγωγή πρώτης ύλης (θερισμός, συγκομιδή, αποθήκευση).
- ii. Πρώτο στάδιο επεξεργασίας των πρώτων υλών έτσι ώστε να απομακρυνθεί η λιγνίνη που έχει παρεμποδιστική τάση και να αποδεσμευτεί η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη (καθαρισμός, τεμαχισμός, εκχύλιση σακχάρων, άλεσμα σπόρων δημητριακών).
- iii. Η φάση υδρόλυσης πολυσακχαριτών ή εξαγωγής σακχάρων.
- iv. Η συμπίκνωση χυμού για την παραγωγή σιροπιού.
- v. Η ζύμωση των σακχάρων (πεντόζες, εξόζες) από τον κατάλληλο μικροοργανισμό για την παραγωγή βιοαιθανόλης.
- vi. Το τελικό στάδιο είναι αυτό της ανάκτησης προϊόντος με απόσταξη και αφυδάτωση.

Σε ότι αφορά αυτά τα μέτρα, πραγματοποιούνται τροποποιήσεις στις πρώτες φάσεις της διαδικασίας ανά πρώτη ύλη, όπως η επεξεργασία της πρώτης ύλης, η υδρόλυση των πολυσακχαριτών, η εξαγωγή των σακχάρων και η συμπίκνωση του χυμού ενώ τα υπόλοιπα βήματα μπορούν να θεωρηθούν κοινά για όλες τις περιπτώσεις [8], [9].

2.9.2.1 Προεπεξεργασία πρώτων υλών

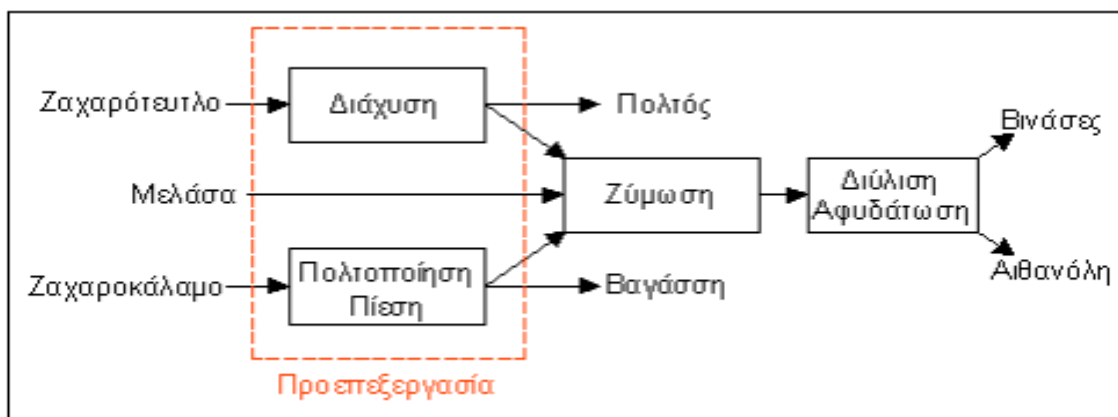
- Προ-επεξεργασία σακχαρούχων πρώτων υλών.

Ο απλούστερος τρόπος παραγωγής βιοαιθανόλης είναι από σακχαρούχες πρώτες ύλες. Η βιομάζα που χρησιμοποιείται περιέχει σάκχαρα με 6 άτομα άνθρακα (εξόζες) όπως η γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$). Χαρακτηριστικό παράδειγμα σακχαρούχων πρώτων υλών πλούσιων σε σάκχαρα είναι το ζαχαροκάλαμο και το ζαχαρότευτλο. Στην Βραζιλία και σε άλλες τροπικές χώρες που παράγουν βιοαιθανόλη, το ζαχαροκάλαμο είναι η βασική πρώτη ύλη. Το κόστος παραγωγής βιοαιθανόλης στις χώρες αυτές είναι το χαμηλότερο. Στις περισσότερες Ευρωπαϊκές χώρες το κλίμα είναι ψυχρό για την καλλιέργεια ζαχαροκάλαμου, οπότε χρησιμοποιούνται ζαχαρότευτλα για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Το πρώτο στάδιο παραγωγής βιοαιθανόλης σε βιομηχανικό επίπεδο είναι η εξαγωγή της ζάχαρης από το φυτό (προεπεξεργασία). Στην περίπτωση του ζαχαροκάλαμου, αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με πολτοποίηση και πίεση με σκοπό τον διαχωρισμό του σακχαρούχου διαλύματος από την βαγάσση που αποτελεί το λιγνοκυτταρινούχο τμήμα του φυτού. Η βαγάσση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο αυξάνοντας τον βαθμό απόδοσης της εγκατάστασης [8].



Σχήμα 2.6. (αριστερά) Βαγάσση ζαχαροκάλαμου, (δεξιά) βιομηχανική παραγωγή βαγάσσης.

Στην περίπτωση του ζαχαρότευτλου, η ζάχαρη εξάγεται με την βοήθεια ζεστού νερού μέσω διάχυσης. Ο πολτός που προκύπτει από την διεργασία της διάχυσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ζωοτροφή μετά από ξήρανση. Η εξαγόμενη σακχαρόζη (από διάχυση ή πολτοποίηση) μπορεί να σταλεί προς ζύμωση. Η μελάσα τέλος, μπορεί να σταλεί και αυτή απευθείας προς ζύμωση [8],[9].



Σχήμα 2.7. Παραγωγή βιοαιθανόλης από σακχαρούχες πρώτες ύλες

- Προ-επεξεργασία αμυλούχων πρώτων υλών.

Κατάλληλη επίσης πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης είναι το άμυλο. Στην Ε.Ε και στις ΗΠΑ μεγάλο ποσοστό της βιοαιθανόλης παράγεται από αμυλούχες πρώτες ύλες όπως σιτάρι, καλαμπόκι και κριθάρι. Στην περίπτωση των αμυλούχων πρώτων υλών, η προ-επεξεργασία είναι πιο πολύπλοκη γιατί το άμυλο πρέπει να διασπαστεί σε απλά σάκχαρα έτσι ώστε να μπορέσει να μεταβολισθεί από τους μικροοργανισμούς και να παραχθεί αιθανόλη [9].

- Προ-επεξεργασία κυτταρινούχων πρώτων υλών.

Εκτός από τις σακχαρούχες και αμυλούχες, οι κυτταρινούχες πρώτες ύλες είναι και αυτές κατάλληλες για την παραγωγή βιοαιθανόλης αλλά με την εφαρμογή πιο πολύπλοκων διεργασιών. Οι κυτταρινούχες πρώτες ύλες αποτελούνται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Για τον λόγο αυτό ονομάζονται και λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες. Αυτά τα τρία συστατικά είναι ενωμένα σε μια κοινή δομή δυσκολεύοντας την πρόσβαση στην κυτταρίνη από την οποία κυρίως θα γίνει η εξαγωγή των σακχάρων. Είναι λοιπόν απαραίτητο να σπάσουμε αρχικά τον δεσμό μεταξύ αυτών των τριών συστατικών και εν συνεχεία να εξάγουμε τα σάκχαρα μέσω προεπεξεργασίας [9]. Γύρω από την προ-επεξεργασία και ζύμωση των κυτταρινούχων πρώτων υλών, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, έχει αναπτυχθεί μία σειρά ειδικών μεθόδων και τεχνολογιών που θα εξεταστούν αναλυτικότερα παρακάτω.

2.9.2.2 Υδρόλυση

Η διαδικασία της υδρόλυσης εφαρμόζεται, όταν οι πρώτες ύλες δεν περιέχουν άμεσα ζυμώσιμα σάκχαρα, αλλά πολυσακχαρίτες (π.χ. άμυλο, ινουλίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη) [8], [9]. Η διαδικασία της υδρόλυσης εξαρτάται από τον τύπο των πολυσακχαριτών που υδρολύονται και από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται.

- Υδρόλυση αμύλου

Το άμυλο δεν μπορεί να ζυμωθεί απευθείας όπως συμβαίνει με τα απλά σάκχαρα. Πρέπει να διασπαστεί σταδιακά σε γλυκόζη μέσω της διαδικασίας της υδρόλυσης. Η υδρόλυση του αμύλου μπορεί να είναι

είτε όξινη, είτε ενζυμική. Η ενζυμική υδρόλυση του αμύλου εκτελείται με την προσθήκη των ενζύμων α-αμυλάση και γλυκοαμυλάση. Κατά συνέπεια, η διαδικασία διαιρείται στο στάδιο της ρευστοποίησης, όπου τα αλεσμένα σιτηρά διαλύονται σε νερό και τα πρώτα ένζυμα προστίθενται για να μειώσουν το ιξώδες. Το δεύτερο στάδιο είναι το «μαγείρεμα», όπου ο τύπος ενζύμου που χρησιμοποιείται είναι α-αμυλάση. Το τελευταίο στάδιο είναι η σακχαροποίηση, όπου το ένζυμο που προστίθεται είναι η γλυκοαμυλάση. Σε αυτό το στάδιο, η δεξτράνη (πολυσακχαρίτης με μεγάλη μοριακή μάζα, πολυμερές της γλυκόζης), που λαμβάνεται από την πρώτη υδρόλυση διαιρείται σε μονομερή μόρια γλυκόζης. Αυτή η διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μια θερμοκρασία μεταξύ 70 και 90 °C αν και σήμερα υπάρχουν ανθεκτικά στη θερμότητα ένζυμα και σε θερμοκρασίες πάνω από 125-130 °C [9].

- Υδρόλυση ινουλίνης

Η ινουλίνη είναι ένας φυσικός πολυσακχαρίτης που παράγεται από πολλά είδη φυτών, κυρίως από ρίζες ή ριζώματα. Είναι ένας μακρομοριακός φρούτο-ολιγοσακχαρίτης που αποτελείται από μία γλυκόζη και μια αλυσίδα φρουκτόζης. Αυτό το σάκχαρο υδρολύεται ενζυματικά ή με θερμική επεξεργασία σε όξινο pH. Στην περίπτωση της ενζυματικής υδρόλυσης της ινουλίνης, οι τύποι των χρησιμοποιούμενων ενζύμων, είναι η έξω-ινουλινάση και η ενδο-ινουλινάση. Η ενδο-ινουλινάση διαιρεί την αλυσίδα σε ενδιάμεσα σημεία. Ο συνδυασμός και των δύο ενζύμων εκτελεί την επιθυμητή διαδικασία. Η όξινη υδρόλυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εναλλακτική λύση της ενζυματικής υδρόλυσης. Συγκεκριμένα, η όξινη υδρόλυση πραγματοποιείται σε pH 3 ή 4, περισσότερο όξινο από την ενζυματική διαδικασία. Εκτός από το pH, η θερμοκρασία του χυμού αυξάνει από 130 έως 180 °C [9]. Ανάλογα με τη θερμοκρασία και το pH, ο χρόνος που απαιτείται για την υδρόλυση μπορεί να ποικίλει μεταξύ 3-4 λεπτών και 2 ωρών. Η όξινη υδρόλυση είναι μια διαδικασία γρηγορότερη από την ενζυματική υδρόλυση αλλά απαιτεί υψηλότερη θερμοκρασία και μπορεί να παράγει τοξικούς δευτεροβάθμιους μεταβολίτες (HMF) που έχουν επιπτώσεις στις διαδικασίες ζύμωσης [9].

- Υδρόλυση κυτταρινικών ενώσεων

Στην περίπτωση της υδρόλυσης των κυτταρινικών ενώσεων, υπάρχει ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω κυρίως της αφθονίας στην οποία βρίσκονται αυτού του είδους οι πρώτες ύλες αλλά και του γεγονότος ότι δεν υπάρχει κάποια άλλη ανταγωνιστική χρήση τους.

Η απαραίτητη διαδικασία συνδυάζει διαφορετικούς τύπους υδρολύσεων, συμπεριλαμβανομένης μιας αρχικής χημικής (π.χ. με οξύ) ή φυσικό-χημικής υδρόλυσης (π.χ. έκρηξη ατμού, AFEX), η οποία ονομάζεται και λιγνοκυτταρινούχα προκατεργασία και μια δευτεροβάθμιας ενζυματικής υδρόλυσης (δηλ. την ενδοκυτταρίνη, την εξωκυτταρίνη, την ημικυτταρίνη) για την παραγωγή των επιθυμητών αποτελεσμάτων. Η πρώτη φάση υδρόλυσης, η οποία γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση πραγματοποιεί μερική ρήξη της δομής των κυττάρων που έτσι επιτρέπεται η περαιτέρω πρόσβαση των κυτταρολυτικών ενζύμων όσο διαρκεί η ενζυματική υδρόλυση [9].

Πίνακας 2.3. Μέθοδοι προκατεργασίας λιγνοκυτταρινούχου πρώτης ύλης [2], [8].

Είδος μεθόδου	Μέθοδοι
Φυσικές	Μηχανική κονιορτοποίηση, ακτινοβολία ακτίνων γ, ακτινοβολία μικροκυμάτων, έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία (πυρόλυση, έκρηξη ατμού)
Φυσικοχημικές	Χρήση ατμού με ή χωρίς αποσυμπίεση (έκρηξη) με ή χωρίς κατάλυση οξέων, αμμωνίας ή διοξείδιο του άνθρακα.
Χημικές	Χρήση αραιού ή πυκνού οξέος, αλκαλική υδρόλυση, υγρή οξείδωση και χρήση οργανικών διαλυτών.
Βιολογικές	Μύκητες λευκής σήψης.

Όσον αφορά την ενζυματική υδρόλυση το αδιάλυτο κλάσμα που απομένει μετά την προκατεργασία των λιγνινοκυτταρινούχων υλικών, αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη και λιγνίνη, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του κλάσματος των ημικυτταρινών έχει διαλυτοποιηθεί. Έτσι, η πιο σημαντική ενζυμική δράση που είναι αναγκαία για την υδρόλυση της προκατεργασμένης βιομάζας είναι εκείνη των κυτταρινασών. Βέβαια, και η παρουσία των ημικυτταρινασών θεωρείται απαραίτητη, μιας και το ημικυτταρινούχο κλάσμα μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά σε ζυμώσιμα σάκχαρα και να ελαττωθεί σημαντικά το κόστος παραγωγής της βιοαιθανόλης.

2.9.2.3 Ζύμωση σακχάρων

Η ζύμωση των σακχάρων γίνεται χρησιμοποιώντας ενεργές ζύμες σε ιδανικές συνθήκες. Στην περίπτωση της παραγωγής βιοαιθανόλης, ο στόχος της διαδικασίας είναι να επιτευχθεί υψηλή παραγωγικότητα σε ένα μικρό χρονικό διάστημα, προκειμένου να καταστεί δυνατή η ελαχιστοποίηση της κυτταρικής ανάπτυξης και κυτταροδιαίρεσης, κατά την οποία δεν παράγεται αιθανόλη, ενώ τα σάκχαρα καταναλώνονται για να αυξήσουν την πυκνότητα των ζυμών ανά κυβικό μέτρο [8].

Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη σε εμπορική κλίμακα μέθοδος ζύμωσης για την παραγωγή αιθανόλης είναι η ζύμωση σε υγρό θρεπτικό μέσο (μέθοδος βύθισης) όπου οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται και παράγουν μέσα σε ένα διαλυμένο στο νερό υπόστρωμα (σακχαρούχο διάλυμα) ή σε ένα αραιωμένο σε νερό στερεό υπόστρωμα που σχηματίζει πολτό. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται και στην παραγωγή εμβολίων, μπίρας, κρασιού κ.α. Η ζύμωση συντελείται σε βιοαντιδραστήρες. Βιοαντιδραστήρας (ζυμωτές) είναι το κεντρικό τμήμα μιας εγκατάστασης βιοτεχνολογικής παραγωγής στην οποία οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται και παράγουν ελεγχόμενα κάτω από μονοσηπτικές συνθήκες. Για να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή παραγωγικότητα μέσα σε έναν ζυμωτή θα πρέπει να εξασφαλισθούν για τους μικροοργανισμούς οι βέλτιστες συνθήκες περιβάλλοντος όπως καλή αποστείρωση, καλή ανάμιξη περιεχομένου, κατάλληλη θερμοκρασία και pH καθώς και παροχή του απαιτούμενου αέρα. Σήμερα χάριν της υψηλής αυτοματοποίησης μας επιτρέπεται η συνεχής

παρακολούθηση και διόρθωση των παραπάνω συνθηκών για την επίτευξη της μέγιστης παραγωγικότητας [4]. Στις παραγράφους που ακολουθούν θα εξεταστούν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια όλα τα παραπάνω με σκοπό την κατανόηση εις βάθος την διεργασία της ζύμωσης που είναι ουσιαστικά η σημαντικότερη διεργασία που συντελείται κατά την παραγωγή βιοαιθανόλης [9].

2.9.2.3.1 Στάδια διεργασίας ζύμωσης σε επίπεδο παραγωγής

Η ζύμωση του σακχαρούχου διαλύματος για την παραγωγή βιοαιθανόλης συντελείται σε βιοαντιδραστήρες με την μέθοδο βύθισης. Η πορεία της διαδικασίας ζύμωσης περιλαμβάνει τέσσερα βασικά στάδια και είναι πανομοιότυπη για τα περισσότερα βιοπροϊόντα. Η διεργασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την εξαγωγή πολύτιμων προϊόντων (αιθανόλη) από φθινές πρώτες ύλες (σακχαρούχο διάλυμα φυτικής προελεύσεως). Τα στάδια της διεργασίας ζύμωσης σε επίπεδο παραγωγής είναι τα εξής [10].

i. Παρασκευή θρεπτικού μέσου

Βασική προϋπόθεση για την καλλιέργεια των επιθυμητών για την παραγωγή βιοαιθανόλης μικροοργανισμών είναι ένα κατάλληλο θρεπτικό μέσο. Το θρεπτικό μέσο είναι μια πηγή άνθρακα και ενέργειας που ονομάζουμε υπόστρωμα (στην περίπτωση παραγωγής βιοαιθανόλης είναι το σακχαρούχο διάλυμα). Επίσης είναι θρεπτικά άλατα (ως πηγή αζώτου, φωσφόρου και θείου), ιχνοστοιχεία και αυξητικοί παράγοντες (βιταμίνες και ορμόνες) που βοηθούν στον ταχύτερο πολλαπλασιασμό και την μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των μικροοργανισμών με αποτέλεσμα την αύξηση παραγωγής βιοαιθανόλης. Το υπόστρωμα, καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς στην προσπάθεια κίνησης του μεταβολισμού τους και ως αποτέλεσμα έχουμε την παραγωγή αιθανόλης. Τα επιμέρους τμήματα του θρεπτικού μέσου εισάγονται στον βιοαντιδραστήρα και διαλύονται με την προσθήκη νερού [10].

ii. Αποστείρωση βιοαντιδραστήρα

Στο εσωτερικό του ζυμωτή θα πρέπει να καλλιεργηθεί μόνο ο παραγωγικός μικροοργανισμός και όχι ξένοι από το εξωτερικό περιβάλλον οργανισμοί. Για τον σκοπό αυτό πριν την έναρξη της ζύμωσης, Βιοαντιδραστήρας και θρεπτικό μέσο θα πρέπει να αποστειρωθούν. Η αποστείρωση επιτυγχάνεται συνήθως με θέρμανση με ρεύμα ατμού σε θερμοκρασίες 120-140°C για 10-60 λεπτά [10].

iii. Εμβολιασμός του βιοαντιδραστήρα

Στο στάδιο αυτό, ο παραγωγικός μικροοργανισμός (ενοφθάλμισμα, εμβόλιο) εισάγεται στον ζυμωτή κάτω από αποστειρωμένες συνθήκες. Ο παραγωγικός μικροοργανισμός μπορεί να προέρχεται από την ανάπτυξη μίας μεμονωμένης αποικίας που ξεκίνησε από ένα δίσκο άγαρ ή πιο συχνά, από κατεψυγμένα αποθέματα του μικροοργανισμού. Το στάδιο αυτό, απαιτεί μεγάλη ακρίβεια και απόστείρωση για την αποφυγή μόλυνσης από ξένους οργανισμούς. Οι παραγωγικοί μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται, ζύμες ή βακτήρια, ποικίλουν ανάλογα με το υπόστρωμα. Στην παραγωγή βιοαιθανόλης, χρησιμοποιούνται συνήθως ζύμες και κυρίως το είδος *Saccharomyces cerevisiae* [10].

iv. Ζύμωση

Η ζύμωση πραγματοποιείται στο εσωτερικό του βιοαντιδραστήρα. Κατά την διάρκεια αυτής της βιολογικής διεργασίας, σάκχαρα όπως φρουκτόζη, μανόζη, γαλακτόζη, γλυκόζη, ξυλόζη και αραβινόζη μεταβολίζονται από τους μικροοργανισμούς για την παραγωγή κυτταρικής ενέργειας και ως παραπροϊόντα παράγονται CO₂ και αιθανόλη. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν την ζύμωση των προαναφερόμενων σακχάρων, εξόζων και πεντόζων, είναι:



Η βιομηχανική ζύμωση σε βιοαντιδραστήρα μπορεί να διεξαχθεί είτε ως συνεχής, είτε ως μη συνεχής (ζύμωση παρτίδας) και τέλος είτε ως ημισυνεχής διαδικασία. Στην παραγωγή βιοαιθανόλης, συνήθως εφαρμόζεται η μη συνεχής διαδικασία (batch) [9], [10]

2.9.2.3.2. Τεχνικές ζύμωσης

Οι μέθοδοι ζύμωσης που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αιθανόλης είναι:

i. Ζύμωση παρτίδας (batch fermentation).

Η μέθοδος αυτή αποτελεί μια μη συνεχή λειτουργία και είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη στην παραγωγή αιθανόλης. Κατά την μέθοδο αυτή, η συνολική μάζα του αποστειρωμένου θρεπτικού μέσου τοποθετείται από πριν στον αποστειρωμένο βιοαντιδραστήρα. Ακολουθεί ο εμβολιασμός με τον παραγωγικό μικροοργανισμό και μετά ξεκινά η παραγωγή. Μέχρι την συγκομιδή του παραγόμενου προϊόντος δεν προστίθεται αλλά ούτε και αφαιρείται κάτι στον βιοαντιδραστήρα εκτός από οξέα ή αλκάλια που χρησιμεύουν στην διόρθωση της τιμής του pH καθώς και αποστειρωμένου αέρα [9].

ii. Συνεχής ζύμωση (continuous fermentation).

Στην μέθοδο αυτή, κατά την διάρκεια του φαινομένου που μπορεί να διαρκέσει μέχρι και αρκετές εβδομάδες, δεν μεταβάλλεται στο εσωτερικό του βιοαντιδραστήρα ο αριθμός των μικροοργανισμών, η σύνθεση και το ποσοστό του θρεπτικού μέσου, αλλά ούτε και η ποσότητα παραγωγής αιθανόλης. Η συνεχής λειτουργία είναι προτιμότερη παραγωγικής απόψεως λόγω μη ύπαρξης νεκρών χρόνων [9].

iii. Ημισυνεχής ζύμωση (fed-batch fermentation).

Η ημισυνεχής ζύμωση είναι συνδυασμός των δύο παραπάνω μεθόδων. Στην μέθοδο αυτή το αποστειρωμένο θρεπτικό μέσο τροφοδοτείται περιοδικά στον εμβολιασμένο βιοαντιδραστήρα.. Η συγκομιδή του ζυμωμένου προϊόντος γίνεται μετά από την πάροδο του απαιτούμενου για την ζύμωση χρόνου. Άλλοτε πάλι, το ζυμωμένο προϊόν εξάγεται και αυτό περιοδικά από τον αντιδραστήρα [9].

2.9.2.3.3. Κατασκευαστικές λεπτομέρειες βιοαντιδραστήρων και μέθοδοι που εφαρμόζονται για την επίτευξη ιδανικών συνθηκών ζύμωσης

i. Ανάδευση

Μέσα σε έναν βιοαντιδραστήρα, όλοι οι μικροοργανισμοί και σε κάθε θέση θα πρέπει να τροφοδοτούνται διαρκώς με θρεπτικές ουσίες, η προϋπόθεση αυτή είναι αναγκαία για την επίτευξη όσο το δυνατόν υψηλότερης παραγωγικότητας. Για τον σκοπό αυτό, εντατική ανάμιξη του περιεχομένου του αντιδραστήρα απαιτείται. Ανάλογα με την μέθοδο ανάμιξης που χρησιμοποιείται οι βιοαντιδραστήρες μπορούν να διακριθούν σε βιοαντιδραστήρες με αναδευτήρα, με στήλη φυσαλίδων, με αερογέφυρα εσωτερικού ή εξωτερικού βρόχου [9], [10].

ii. Αποστείρωση

Τα βιοφαινόμενα μπορούν να διαρκέσουν από μέρες έως βδομάδες και εκτελούνται σε μονοσηπτικές συνθήκες. Αυτό σημαίνει ότι κατά την διάρκεια του φαινομένου δεν επιτρέπεται η ανάπτυξη στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ξένου μικροοργανισμού παρά μόνο του παραγωγικού. Για τον λόγο αυτό λαμβάνονται πληθώρα μέτρων και κατασκευαστικών λεπτομερειών όπως [9]:

- Σχολαστικός καθαρισμός και αποστείρωση του βιοαντιδραστήρα πριν την έναρξη της διαδικασίας.
- Συνεχής αποστείρωση του τροφοδοτούμενου στον αντιδραστήρα θρεπτικού μέσου, αέρα κ.α.
- Από κατασκευαστικής απόψεως, θα πρέπει να αποφεύγεται η ύπαρξη νεκρών και κενών χώρων που αποστειρώνονται δύσκολα και ελαστικοί δακτύλιοι στεγανότητας θα πρέπει να χρησιμοποιούνται σε όλα τα σημεία σύνδεσης σωληνώσεων και εξαρτημάτων.
- Στην περίπτωση αντιδραστήρα με αναδευτήρα, στο σημείο όπου ο άξονας διαπερνά το κέλυφος, σύστημα μηχανικών σαλαμαστρών στεγανότητας θα πρέπει να χρησιμοποιείται. Όταν οι απαιτούμενες ροπές το επιτρέπουν, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και μαγνητικό κόμπλεξ για την μετάδοση της κίνησης από τον ηλεκτροκινητήρα προς τον άξονα του αναδευτήρα.
- Συχνός έλεγχος της εγκατάστασης για διαρροές και ρωγμές. Όλα τα παραπάνω μέτρα θα πρέπει να τηρούνται με μεγάλη σχολαστικότητα γιατί διακοπές λόγω μολύνσεων έχουν ως αποτέλεσμα οικονομικές απώλειες [10].

iii. Ρύθμιση θερμοκρασίας-pH.

Η ρύθμιση της θερμοκρασίας είναι απολύτως απαραίτητη για την επίτευξη ιδανικών συνθηκών καλλιέργειας που συνεπάγεται υψηλή παραγωγικότητα. Κατά την διάρκεια του φαινομένου, θερμότητα παράγεται από τον μεταβολισμό του υποστρώματος. Η θερμότητα αυτή θα πρέπει να αφαιρεθεί. Άλλοτε απαιτείται η θέρμανση του εσωτερικού του αντιδραστήρα. Για τον λόγο αυτό, μετράτε συνεχώς η θερμοκρασία στο εσωτερικό του

αντιδραστήρα και θερμότητα προσφέρεται ή αφαιρείται κατά περίπτωση μέσω θερμαντικού ή ψυκτικού μέσου που κυκλοφορεί μέσα στο διπλό κέλυφος του δοχείου του αντιδραστήρα. Οι ιδανικές τιμές του pH εξαρτώνται από τον εκάστοτε μικροοργανισμό. Η τιμή του pH μετράτε συνεχώς και ρυθμίζεται μέσω της προσθήκης οξέων ή αλκαλίων [9].

iv. Τροφοδοσία με αέρα.

Η τροφοδοσία του βιοαντιδραστήρα με αποστειρωμένο αέρα είναι αναγκαία στα βιοφαινόμενα με αερόβιους οργανισμούς όπως είναι η παραγωγή βιοαιθανόλης με την χρήση ζυμών. Οι ζύμες λόγω του υψηλού μεταβολισμού, παρουσιάζουν μεγάλες ανάγκες σε οξυγόνο. Για να μην γίνει το οξυγόνο ανασταλτικός παράγοντας στην αύξηση των κυττάρων, η στάθμη του θα πρέπει να μετράτε συνεχώς και ο αντιδραστήρας να τροφοδοτείται με τις απαιτούμενες ποσότητες αποστειρωμένου αέρα. Η εισαγωγή στον βιοαντιδραστήρα μεγάλων ποσοτήτων αποστειρωμένου αέρα είναι δαπανηρή. Για τον λόγο αυτό δεν θα πρέπει να εισάγονται ποσότητες μεγαλύτερες των απαιτούμενων [10].

v. Καταπολέμηση του αφρού.

Συχνά κατά την διάρκεια της ζύμωσης, δημιουργούνται μεγάλες ποσότητες αφρού που οφείλονται στην ανάδευση, την τροφοδοσία με αέρα και σε κάποιες ουσίες που υπάρχουν στο θρεπτικό μέσο. Αυτός ο αφρός μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ζύμωση εάν γεμίσει τον βιοαντιδραστήρα με αποτέλεσμα να καλυφθούν οι αγωγοί και τα φίλτρα εξαερισμού. Επίσης, οι αγωγοί και τα φίλτρα θα πάνουν πλέον να παρέχουν αποστείρωση γιατί ο αφρός θα δημιουργήσει μια γέφυρα εισόδου των μικροβίων από το περιβάλλον. Για να αποφευχθούν αυτές οι αρνητικές συνέπειες, το 20-30% του όγκου του αντιδραστήρα θα πρέπει να είναι κενό για να μπορεί να υποδέχεται τον παραγόμενο αφρό. Επίσης ένας ελεγκτής αφρού μετρά συνεχώς την ποσότητα αφρού και προβαίνει στις κατάλληλες ενέργειες για την καταπολέμηση του. Ο αφρισμός αντιμετωπίζεται από έναν συνδυασμό χημικών και μηχανικών μεθόδων. Οι χημικοί αντιαφριστικοί παράγοντες προσθέτονται στον ζυμό κατά την προετοιμασία του θρεπτικού μέσου ή κατά την διάρκεια λειτουργίας (όταν αυτό απαιτείται) και είναι συνήθως ουσίες που έχουν ως βάση τους την σιλικόνη, φυτικά και ζωικά έλαια. Η χρήση των χημικών περιορίζεται από την συνδυασμένη χρήση μηχανικών μεθόδων όπως οι τουρμπίνες αφρού [9].

Αυτοματοποίηση της διαδικασίας.

Οι βιοτεχνολογικές διαδικασίες παραγωγής πρέπει να πραγματοποιούνται με την μεγαλύτερη δυνατή παραγωγικότητα. Αυτό προϋποθέτει τη διεξαγωγή τους κάτω από ελεγχόμενες

συνθήκες. Για τον σκοπό αυτό εφαρμόζεται αυτοματοποίηση των διαδικασιών μέτρησης, καθοδήγησης και ρύθμισης [10].

2.9.2.4. Διαχωρισμός και αφαίρεση του νερού μέσω διύλισης και αφυδάτωσης

Το προϊόν της ζύμωσης είναι κυρίως ένα μίγμα νερού, μη ζυμώσιμων στερεών, ζωντανών και νεκρών παραγωγικών κυττάρων καθώς και αιθανόλης. Η περιεκτικότητα του μίγματος σε αιθανόλη κυμαίνεται στα 10-14%. Στην περίπτωση συστημάτων ανακύκλωσης της ζύμης, το μίγμα είναι μερικώς απαλλαγμένο από ζωντανά κύτταρα. Για να χρησιμοποιηθεί η αιθανόλη ως καύσιμο οχημάτων ή ως συστατικό σε μίγματα με βενζίνη θα πρέπει να αποκτήσει καθαρότητα της τάξεως του 99,5% [9]. Άρα απαιτείται ο καθαρισμός της αιθανόλης από το νερό και τα άλλα στοιχεία (κύτταρα κ.α). Η παλαιότερη μέθοδος είναι η απόσταξη, όμως η καθαρότητα της αιθανόλης περιορίζεται στο 95-96% v/v, όσο αποδοτικές και αν είναι οι στήλες απόσταξης. Αυτό οφείλεται στον σχηματισμό ενός δυαδικού αζεότροπου νερού-αιθανόλης που παρουσιάζει χαμηλότερο σημείο βρασμού (78,15°C) από τα συστατικά που αποτελείται (νερό:100°C,αιθανόλη:78,5°C) [9].

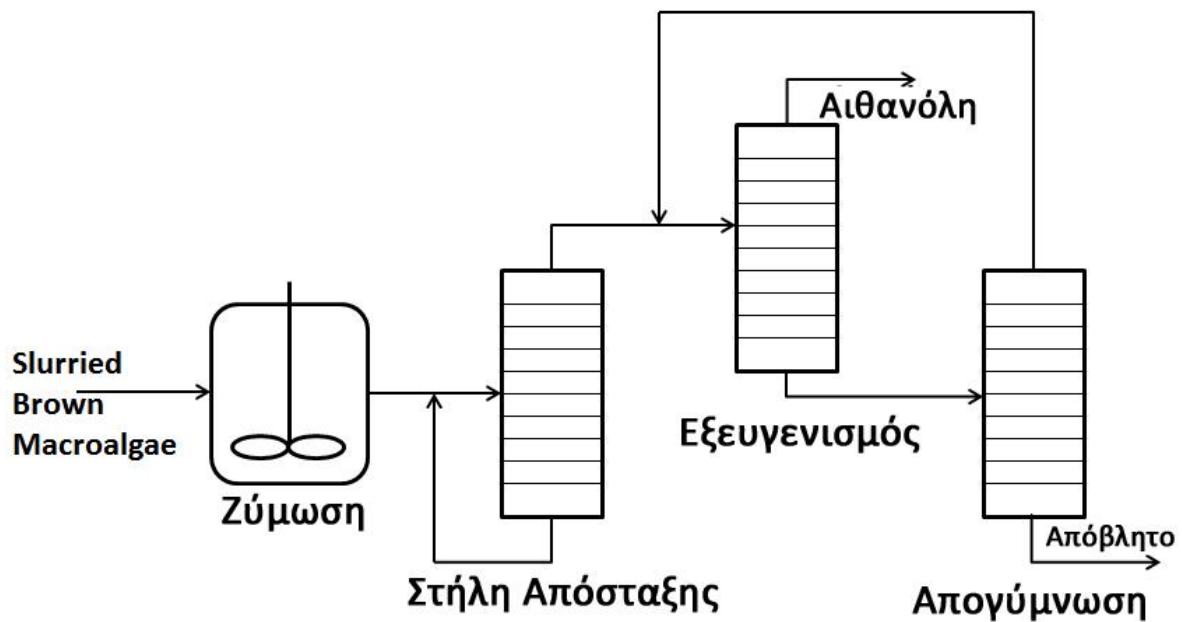
Αζεότροπο, είναι ένα υγρό μίγμα δύο η περισσοτέρων συστατικών που διατηρεί την ίδια σύσταση σε υγρή και αέρια κατάσταση. Τα δύο συστατικά που σχηματίζουν το μίγμα παρουσιάζουν το ίδιο σημείο βρασμού και συμπεριφέρονται σαν καθαρή ουσία. Άρα, κατά την απόσταξη, το πρώτο κλάσμα που παραλαμβάνεται είναι το δυαδικό αζεότροπο και μετά η αιθανόλη.

Για να καθαρισθεί πλήρως η αιθανόλη και να επιτευχθεί καθαρότητα της τάξης του 99,5% ,θα πρέπει μετά την διύλιση να ακολουθεί μια διεργασία αφυδάτωσης [2].

2.9.2.4.1. Απόσταξη για την παραγωγή ένυδρης αιθανόλης.

Ο τομέας απόσταξης- αφυδάτωσης μιας μοντέρνας μονάδας παραγωγής βιοαιθανόλης φέρει 3 πύργους απόσταξης: τον αρχικό πύργο απόσταξης (beer column), την στήλη εξευγενισμού (rectifier column) και την πλευρική στήλη απογύμνωσης (side stripper column). Ο **πρώτος πύργος** απόσταξης τροφοδοτείται απευθείας από τους βιοαντιδραστήρες με μίγμα αιθανόλης (10- 14%), νερού, μη ζυμώσιμων στερεών και τέλος κυττάρων. Ο πύργος αυτός, αφαιρεί όλα τα στερεά, τους ρυπαντικούς παράγοντες και την πλειοψηφία του νερού. Συνήθως αποτελείτε από 22 δίσκους [6]. Το υπόλειμμα της απόσταξης από την βάση του πύργου, που είναι ένα μίγμα νερού και στερεών που ονομάζονται βινάσες, οδηγείται στην μονάδα επεξεργασίας υποπροϊόντων και μετά από την απαραίτητη επεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ζωοτροφή ή για άμεση καύση. Το απόσταγμα από την κορυφή του πύργου είναι **σχεδόν** ένυδρη βιοαιθανόλη καθαρότητας περίπου 95%. Το απόσταγμα από την κορυφή του πρώτου πύργου,

τροφοδοτεί την βάση του δεύτερου (rectifier) που φέρει 25-30 δίσκους. Ο **δεύτερος πύργος** αφαιρεί μικρές ποσότητες προπανόλης και βαρύτερων αλκοολών που ονομάζονται ζυμέλαια και μπορούν να μολύνουν βιολογικά την αιθανόλη και το αφαιρούμενο νερό. Επίσης αφαιρεί το νερό που είχε παραμείνει στην αιθανόλη μετά την πρώτη απόσταξη. Το απόσταγμα του πύργου είναι πλέον ενυδρή αιθανόλη καθαρότητας 95% που τροφοδοτεί τα μοριακά κόσκινα για την παραγωγή ανυδρής αιθανόλης (όπως θα δούμε στην επόμενη παράγραφο). Το υπόλειμμα απόσταξης από την βάση του πύργου τροφοδοτεί τον τρίτο πύργο. Ο **τρίτος πύργος** (side stripper column) ανακτά την αιθανόλη που πιθανώς παρέμεινε στο υπόλειμμα του δεύτερου πύργου και την ανατροφοδοτεί σε αυτόν αυξάνοντας την απόδοση της εγκατάστασης. Φέρει συνήθως 16 δίσκους γιατί το υπόλειμμα είναι καθαρό από στερεά [6].



Σχήμα 2.8. Μονάδα απόσταξης αιθανόλης [6].



Σχήμα 2.9. Διάγραμμα ροής παραγωγής βιοαιθανόλης.

2.9.2.4.2. Αφυδάτωση για την παραγωγή ανυδρής αιθανόλης

Το σύστημα αφυδάτωσης που θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα είναι αυτό με την χρήση μοριακών κόσκινων. Τα μοριακά κόσκινα, κερδίζουν συνεχώς έδαφος γιατί παρέχουν αιθανόλη καθαρή από χημικούς ρυπαντές. Κατά την μέθοδο αυτή, η ενυδρή βιοαιθανόλη από την κορυφή του δεύτερου πύργου απόσταξης εισέρχεται στα μοριακά κόσκινα. Εκεί, τα μόρια διαχωρίζονται λόγω μεγέθους και πολικότητας.

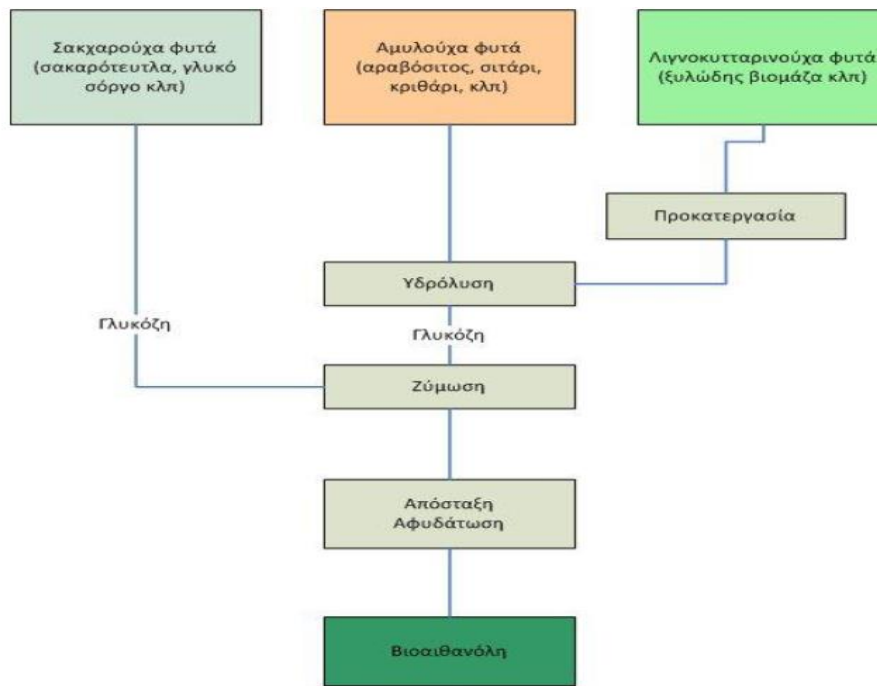
Ο διαχωρισμός γίνεται σε 2 φάσεις [6]:

- Αφυδάτωση υπό κενό

Εδώ η ένυδρη αιθανόλη μετατρέπεται σε υπέρθερμο ατμό πριν εισέλθει στα μοριακά κόσκινα. Σε αυτή την υπέρθερμη φάση, υπό σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, η απορρόφηση νερού από τις χάντρες είναι βέλτιστη ενώ η αιθανόλη δεν μπορεί να απορροφηθεί. Η απορρόφηση αυτή συμβαίνει λόγω των δυνάμεων έλξης που αλληλοεπιδρούν και έλκουν τα μόρια. Τα μόρια νερού που έχουν διάμετρο 2,8 Angstrom μπορούν να εισέλθουν στους πόρους διαμέτρου 3 Angstrom. Τα μόρια όμως αιθανόλης δεν μπορούν γιατί έχουν διάμετρο 3,2 Angstrom. Έτσι περνούν εξωτερικά των σφαιρών και εξέρχονται από τα μοριακά κόσκινα στην έξοδο των οποίων λαμβάνουμε πλέον άνυδρη αιθανόλη.

- Αναγέννηση υπό κενό

Εδώ το νερό που συσσωρεύτηκε στο φίλτρο εξατμίζεται με την εφαρμογή κενού αφήνοντας τις κοιλότητες στις οποίες είχε συγκρατηθεί. Η φάση αυτή, επιτρέπει στο μοριακό φίλτρο να επαναχρησιμοποιηθεί και στον επόμενο κύκλο.



Σχήμα 2.10. Διάγραμμα ροής παραγωγής βιοαιθανόλης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΒΙΟΑΕΡΙΟ

3.1 Εισαγωγή

Η διεργασία της Αναερόβιας Χώνευσης (ΑΧ) είναι μια αρκετά γνωστή και δοκιμασμένη τεχνολογία για την επεξεργασία των οργανικών αποβλήτων. Είναι η μετατροπή οργανικών υποστρωμάτων σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα μέσω μιας πολύπλοκης βιοχημικής διεργασίας που περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό μικροβιακού πληθυσμού που αλληλεπιδρά σε διάφορα στάδια υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου.

Η ιστορία της Αναερόβιας Χώνευσης χρονολογείται από το 1630 όταν επιστήμονες αντιλήφθηκαν ότι από αποσύνθεση οργανικής ύλης αναπτύσσονται καύσιμα αέρια. Το 1776 ο A. Volta κατέληγε στο συμπέρασμα ότι υπάρχει ποσοτική σχέση μεταξύ του ποσού της οργανικής ύλης και του αερίου που παράγεται, συλλέγοντας αέριο σε ελώδεις περιοχές της λίμνης Κόμο στην Ιταλία. Ένα αιώνα νωρίτερα ο Leewenhoek (1680) ήταν ο πρώτος επιστήμονας που παρατήρησε αναερόβιους μικροοργανισμούς. Το 1794 ο J. Dalton θα αποδείξει ότι το αέριο το οποίο παράγεται σε ελώδεις περιοχές είναι το μεθάνιο καθορίζοντας και την πυκνότητα του. Το έτος 1808 από την Αναερόβια Χώνευση κοπριάς αγελάδων οριστικοποιείται ότι το αέριο το οποίο παράγεται είναι το μεθάνιο. Η πρώτη εφαρμογή Αναερόβιας Χώνευσης πραγματοποιήθηκε στο Exeter στην Αγγλία το 1895 και συγκεκριμένα οι λάμπες του δημοτικού φωτισμού της πόλης λειτουργούσαν από καύση βιοαερίου που προερχόταν από τα αστικά λύματα. Κατά τη διάρκεια του δευτέρου παγκοσμίου πολέμου, λόγω της έλλειψης συμβατικών καυσίμων, η τεχνολογία επανέρχεται για ένα σύντομο χρονικό διάστημα στην επικαιρότητα, αλλά με το τέλος του πολέμου και λόγω της πληρότητας σε καύσιμα, αλλά και της ραγδαίας μείωσης των τιμών, η μέθοδος της αναερόβιας χώνευσης εγκαταλείπεται ξανά. Η μέθοδος επανεμφανίζεται κατά τις περιόδους των ενεργειακών κρίσεων της δεκαετίας του 1970, όπου οι τιμές των καυσίμων ξεπερνούν κάθε όριο λόγω της μειωμένης προσφοράς, κάνοντας για μια ακόμα φορά στην ιστορία την αναερόβια χώνευση μια ελκυστική μέθοδο παραγωγής ενέργειας. Κατά την ίδια περίοδο αναπτυσσόμενες χώρες, κυρίως της Ασίας (Κίνα και Ινδία), σε μια προσπάθεια να καταπολεμήσουν το πρόβλημα της μείωσης των αποθεμάτων καυσίμων ανέπτυξαν προγράμματα για την κατασκευή μικρών μονάδων χώνευσης υγρών αποβλήτων που παράγονται σε οικιακό περιβάλλον. Στην Κίνα μόνο, αυτό είχε ως αποτέλεσμα την κατασκευή άνω των 5 εκατομμυρίων μικρών χωνευτών, όπου καθένας από αυτούς παρήγαγε καύσιμο για κάθε αγροτική οικογένεια [11].

Λόγω της ανομοιογένειας του εισερχόμενου μίγματος αποβλήτων και της απαιτούμενης τελικής ποιότητας στο εξερχόμενο ρεύμα αναπτύχθηκαν μέθοδοι πολλών σταδίων, οι οποίες διαφέρουν στο ότι διαχωρίζουν τις φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικές δεξαμενές. Ο διαχωρισμός αυτός επιτρέπει την εξειδίκευση των μικροοργανισμών σε διαφορετικές δεξαμενές επιτρέποντάς τους έτσι να μεταβολίζουν ταχύτερα τα οργανικά μόρια μειώνοντας το χρόνο παραμονής και αυξάνοντας αισθητά την ποιότητα του τελικού προϊόντος [11].

3.2 Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης.

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης βασίζεται στην διάσπαση της οργανικής ύλης των αποβλήτων σε κατάλληλο χωνευτή (digester), σε ειδικές συνθήκες θερμοκρασίας, pH και υποστρώματος, από ένα συνδυασμό βακτηρίων και απουσία οξυγόνου, για παραγωγή αερίου μίγματος που ονομάζεται βιοαέριο και χωνεμένου υπολείμματος [11], [13] .

Σε ένα ισορροπημένο σύστημα αναερόβιας χώνευσης όλα τα προϊόντα του προηγούμενου μεταβολικού σταδίου καταναλώνονται στο επόμενο στάδιο έως την τελική παραγωγή βιοαερίου κατά τη μεθανογένεση χωρίς την εμφάνιση συσσώρευσης ενδιάμεσων προϊόντων. Στην περίπτωση αστοχίας κάποιου από τα ενδιάμεσα στάδια παρουσιάζονται αρχικά φαινόμενα αστάθειας, όπως στην περίπτωση αύξησης των συγκεντρώσεων λιπαρών οξέων και υδρογόνου, κάτι το οποίο επιφέρει μείωση του pH εντός του συστήματος και αναστέλλει τη λειτουργία των μεθανιογόνων μικροοργανισμών οι οποίοι είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στη μεταβολή του. Στην περίπτωση υπερφόρτωσης του συστήματος με οργανικό υλικό πλούσιο σε πρωτεΐνες, η παραγόμενη κατά την υδρόλυση αμμωνία επιφέρει επίσης την αναστολή της λειτουργίας των μεθανιογόνων μικροοργανισμών με ταυτόχρονη αύξηση των συγκεντρώσεων των ενδιάμεσων προϊόντων. Για τους παραπάνω λόγους είναι πολύ σημαντική η κατανόηση της αναερόβιας χώνευσης ως ένα ενιαίο σύστημα, όπου η αποσταθεροποίηση και η αστοχία ενός σταδίου θα έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη αστοχία του συστήματος, η οποία ανάλογα με το μέγεθος και το είδος της μπορεί εύκολα ή δύσκολα να αντιστραφεί.

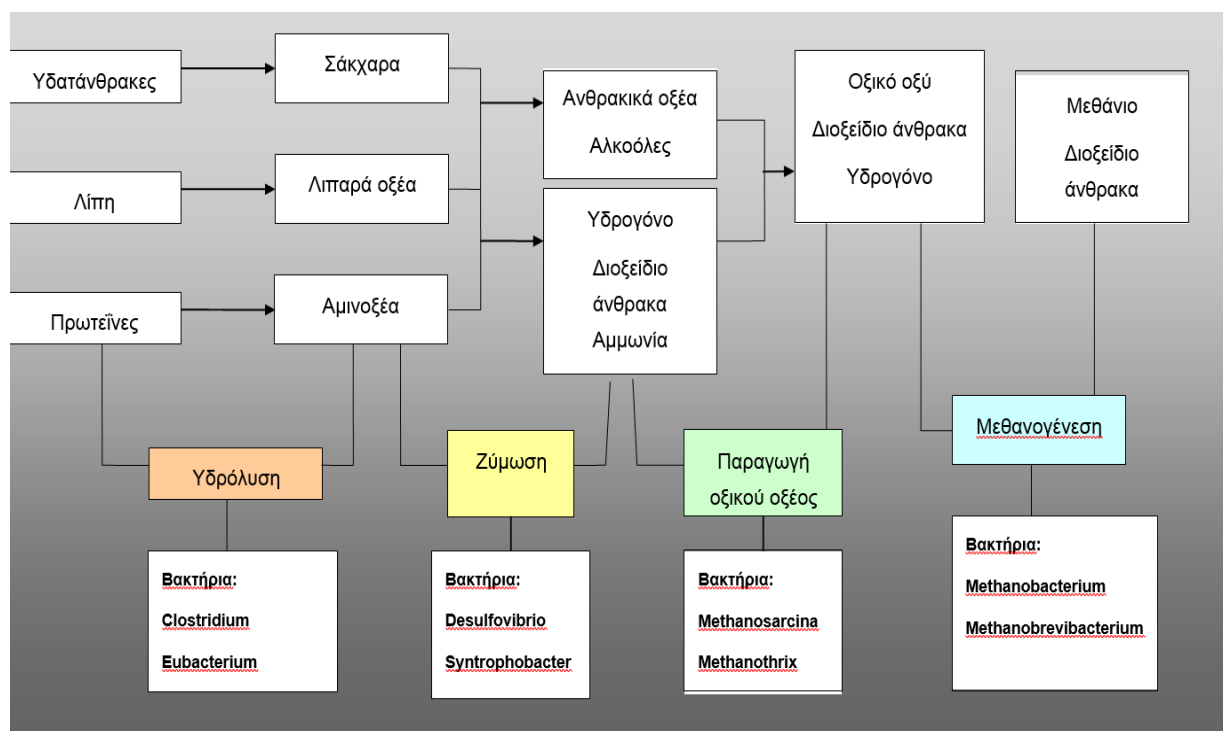
Η βιολογική διεργασία της διάσπασης με Αναερόβιας Χώνευσης περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια [11], [13], [15]:

- Υδρόλυση
- Ζύμωση
- Ακετογένεση και
- Μεθανογένεση.

Η υδρόλυση είναι μια ειδική κυτταρική διαδικασία κατά την οποία σύμπλοκα αδιάλυτα οργανικά πολυμερή, όπως υδατάνθρακες, κυτταρίνη, πρωτεΐνες και λίπη διασπώνται και υδροποιούνται με τη βοήθεια εξωκυτταρικών ενζύμων, τα οποία παράγονται από υδρολυτικά βακτήρια. Οι πρωτεΐνες που υπάρχουν στα απόβλητα μετατρέπονται σε αμινοξέα, τα λίπη σε λιπαρά οξέα με μεγάλες αλυσίδες, και οι υδατάνθρακες σε απλά σάκχαρα. Η διάρκεια της υδρόλυσης καθορίζεται από τη διάρκεια της υδρόλυσης κυρίως της κυτταρίνης, η οποία είναι η πιο αργή διαδικασία, και καθορίζεται από παραμέτρους όπως: η διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης, η πυκνότητα του πληθυσμού των βακτηρίων, η θερμοκρασία και το pH. Ιδανικά το pH πρέπει να βρίσκεται στην περιοχή 6,5 - 7,5 [11].

Στο στάδιο της **ζύμωσης**, τα προϊόντα της υδρόλυσης μετατρέπονται περαιτέρω, μέσω διαφόρων βακτηρίων, προς οξέα, αλκοόλες, υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και αμμωνία . Μερικά από τα προϊόντα της ζύμωσης, όπως ορισμένα πτητικά λιπαρά οξέα και αλκοόλες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτούσια στην μεθανογένεση οπότε στο στάδιο της **ακετογένεσης**, αυτά

οξειδώνονται κυρίως σε οξικό οξύ, γαλακτικό οξύ και προπιονικό οξύ. Επίσης παράγονται ως υποπροϊόντα διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, σαν αποτέλεσμα του μεταβολισμού των υδατανθράκων, με επιπλέον δυνατότητα παραγωγής μεθανόλης και / ή άλλων απλών αλκοολών. Η αναλογία των υποπροϊόντων εξαρτάται ως ένα βαθμό από τις συνθήκες του περιβάλλοντος, αλλά κυρίως από τα συγκεκριμένα είδη βακτηρίων που υπάρχουν.



Σχήμα 3.1. Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης [12]

Στο στάδιο της **μεθανογένεσης** γίνεται μετατροπή του οξικού/γαλακτικού/προπιονικού οξέους και του υδρογόνου / διοξειδίου του άνθρακος, προϊόντων του προηγούμενου σταδίου, σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από κατάλληλα αναερόβια βακτήρια. Από τα παραπάνω οξέα, το οξικό οξύ είναι το σημαντικότερο γιατί από αυτό παράγεται το 75% του μεθανίου. Κατά τη μετατροπή των πτητικών λιπαρών οξέων σε μεθάνιο και συναφή αέρια, οποιαδήποτε τάση για αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων (κι επομένως μείωσης του pH) μειώνεται. Με τον τρόπο αυτό, η ισορροπία μεταξύ οξέων και βάσεων ελέγχεται από φυσικούς μηχανισμούς, τουλάχιστον μερικώς, και αποφεύγεται η αναμενόμενη πιθανότητα για βιοχημική παρεμπόδιση ή/και καταστροφή του βακτηριδιακού πληθυσμού από το οξειδωτικό περιβάλλον του χωνευτή. Το στάδιο της μεθανογένεσης επηρεάζεται από την θερμοκρασία, το οργανικό φορτίο, τον χρόνο παραμονής και την σύσταση της βιομάζας.

Υπάρχουν τέσσερις κύριες ομάδες βακτηρίων που εμπλέκονται στα διάφορα στάδια της Αναερόβιας Χώνευσης [11] :

- Βακτήρια υδρόλυσης, ζύμωσης (Clostridium, Eubacterium, Peptococcus)

- Βακτήρια οξυγένεσης (Desulfovibrio, Syntrophobacter, Syntrophomonas)
- Βακτήρια ακετογένεσης (Methanosarcina, Methanothrix)
- Βακτήρια μεθανογένεσης (Methanobacterium, Methanobrevibacterium)

Υπάρχει μια σχέση μεταξύ των οξεογενετικών βακτηρίων που παράγουν υδρογόνο και των μεθανογενετικών που χρησιμοποιούν υδρογόνο, η οποία βασίζεται στη μεταφορά υδρογόνου μεταξύ των ειδών. Στην πράξη, για τη δημιουργία, μέσα στον χωνευτή, των απαιτούμενων θερμοδυναμικών συνθηκών που διευκολύνουν τη μετατροπή των πτητικών λιπαρών οξέων και αλκοολών σε άλατα του οξικού οξέως, πρέπει το υδρογόνο να διατηρείται σε χαμηλή μερική πίεση. Κάτι τέτοιο απαιτεί ένα ενεργό πληθυσμό μεθανογενετικών που χρησιμοποιούν υδρογόνο, γεγονός που εξασφαλίζει ότι η χημική αποδόμηση των αλκοολών και των οξέων δεν παρεμποδίζεται. Στην περίπτωση που η μερική πίεση του υδρογόνου ανέλθει και ξεπεράσει τις 10^{-4} ατμόσφαιρες, ο οξεογενετικός μεταβολισμός προχωρά προς την παραγωγή βουτυρικού, γαλακτικού, προπιονικού κι άλλων οξέων αντί της παραγωγής οξικού οξέος [13]. Με τον τρόπο αυτό, το υδρογόνο μπορεί να θεωρηθεί ότι παίζει ένα ρυθμιστικό ρόλο στην παραγωγή μεθανίου και στον έλεγχο των πιθανοτήτων οξειδοαναγωγής, εφόσον, σε εξαιρετικές περιπτώσεις, αυξημένα επίπεδα παραγωγής υδρογόνου οδηγούν αναπόφευκτα στη συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων, πάνω από το σημείο κορεσμού προκαλώντας έτσι σημαντική μείωση του pH του συστήματος. Αυτό δίνει έναυσμα για μια ελικοειδή προς τα κάτω αντίδραση, επειδή τα ίδια τα μεθανογενετικά παρεμποδίζονται από την αυξημένη οξύτητα, οδηγώντας, αν μείνουν ανεξέλεγκτα, σε διακοπή της παραγωγής μεθανίου και κατάρρευση του συστήματος [11].

3.3 Συστήματα Αναερόβια Χώνευσης

Τα συστήματα Αναερόβιας Χώνευσης, διακρίνονται στα απλού και διπλού σταδίου. Στο σύστημα του ενός ή απλού σταδίου, όλα τα προαναφερθέντα στάδια της διεργασίας επιτελούνται ταυτόχρονα εντός ενός χωνευτή. Η διαφορά είναι στο είδος του χωνευτή, στον τρόπο μίξης των υπό επεξεργασία αποβλήτων, στον υδραυλικό χρόνο παραμονής των αποβλήτων στο σύστημα, στο είδος και στην ποιότητα του τελικού προϊόντος και στην περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο [11].

Στο διπλό σύστημα ή δύο σταδίων, η υδρόλυση και η ζύμωση λαμβάνουν χώρα στο πρώτο χωνευτή, ενώ ο σχηματισμός των μεθανικών ενώσεων καθώς και του μεθανίου γίνεται σε δεύτερο χωνευτή. Με αυτό τον τρόπο, είναι δυνατό η αριστοποίηση των δύο σταδίων και η αποφυγή της όξυνσης του χωνευτή παραγωγής μεθανίου, που θα έχει σαν αποτέλεσμα δραστική μείωση στην παραγωγή μεθανίου. Τα βακτήρια του σταδίου της υδρόλυσης και της ζύμωσης δεν είναι ευαίσθητα στις επιδράσεις του pH και της θερμοκρασίας. Αντίθετα στο στάδιο της μεθανογένεσης είναι πολύ ευαίσθητα στις μεταβολές του pH. Γενικά οι διεργασίες δυο φάσεων μειώνουν τον απαιτούμενο συνολικό όγκο αντίδρασης και επιδέχονται καλύτερο έλεγχο [11].

3.4 Πλεονεκτήματα των μονάδων Αναερόβιας Χώνευσης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο

Το βασικό προϊόν που θα παράγει η μονάδα είναι η ηλεκτρική και θερμική ενέργεια από την καύση του βιοαερίου. Η χημική σύσταση του βιοαερίου παρουσιάζεται στον κάτωθι πίνακα, με την κατώτερη θερμογόνο δύναμη αυτού να είναι 23 MJ/Nm^3 ή $6,5 \text{ kWh/ Nm}^3$.

Πίνακας 3.1. Χημική σύσταση του βιοαερίου [12]

Βιοαέριο	
	% κατ' όγκο
Μεθάνιο (Methane)	63.8
Διοξείδιο άνθρακος (Carbon Dioxide)	33.6
Οξυγόνο (Oxygen)	0.16
Άζωτο (Nitrogen)	2.4
Υδρογόνο (Hydrogen)	0.05
Μονοξείδιο άνθρακος (Carbon Monoxide)	0.001
Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (Saturated Hydrocarbons)	0.005
Ακόρεστα συστατικά (Unsaturated Compounds)	0.009
Αλογονούχα συστατικά (Halogenated Compounds)	2.0×10^{-5}
Υδρόθειο (Hydrogen Sulphide)	2.0×10^{-5}
Οργανοθειικά συστατικά (Organosulphur Compounds)	1.0×10^{-5}
Αλκοόλες (Alcohols)	1.0×10^{-5}
Άλλα (Other)	5.0×10^{-5}
Νερό (Water)	0,001-0.004

Όταν η περιεκτικότητα σε μεθάνιο είναι γύρω στο 55 – 72 % είναι στοιχείο που δείχνει ότι η αναερόβια χώνευση λειτουργεί σωστά , όταν υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις της σύστασης σε μεθάνιο με συνέπεια κυρίως την αύξηση του ποσοστού του διοξειδίου θα πρέπει να γίνεται έλεγχος για προβλήματα ή παρεμπόδιση της λειτουργιάς του συστήματος .

Οι μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο παρουσιάζουν τα ακόλουθα οφέλη [12], [14]:

- Αύξηση του δυναμικού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και ενίσχυση των τοπικών δικτύων.
- Εκμετάλλευση μιας ανανεώσιμης πηγής ενέργειας.
- Αποκεντρωμένη περιφερειακή ανάπτυξη.
- Απεξάρτηση από εισαγόμενες συμβατικές πηγές ενέργειας.
- Συμμόρφωση με τις επιταγές της Ε.Ε. για μείωση των εκπομπών CO₂.
- Συνεισφορά στην επίτευξη των εθνικών δεσμεύσεων σχετικά με την περαιτέρω διείσδυση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο ενεργειακό ισοζύγιο της χώρας.
- Εξοικονόμηση εθνικών πόρων λόγω της αποφυγής αγοράς δικαιωμάτων ρύπων, μέσω της αποφυγής εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, ή καταβολής των σχετικών προστίμων που προβλέπονται από την Οδηγία 2003/67.

Η λειτουργία μιας μονάδας βιοαερίου σε μια αγροκτηνοτροφική περιοχή, έχει άμεση επίδραση στην τοπική οικονομία [12], [14]:

- απαλλάσσει τις κτηνοτροφικές μονάδες από επιπλέον κόστη επένδυσης και λειτουργίας και αναποτελεσματικών στην πράξη, βιολογικών καθαρισμών
- καθαρίζει κυριολεκτικά ολόκληρες περιοχές από ότι οργανικό απόβλητο παράγεται, αναβαθμίζει άμεσα την ποιότητα ζωής και την υγεία των κατοίκων. Η αναερόβια χώνευση παράγει πολύ μικρότερες ποσότητες λάσπης απ ότι οι αερόβιες μέθοδοι
- έχει σαν έμμεση συνέπεια την αποφυγή προστίμων από το κράτος προς τους κτηνοτρόφους αλλά και από την Ευρωπαϊκή Ένωση προς το κράτος, εξασφαλίζοντας την περαιτέρω άδεια λειτουργίας τους
- παρουσιάζει κοινωνικά και οικονομικά οφέλη, εφόσον είναι η μόνη επένδυση ΑΠΕ η οποία επιδρά άμεσα στην οικονομία της περιοχής εγκατάστασης της μονάδας, δημιουργώντας σημαντικό αριθμό νέων θέσεων εργασίας, ιδιαίτερα σε τοπικό επίπεδο, τόσο στην φάση της κατασκευής όσο και στην φάση της λειτουργίας.
- δημιουργεί παράπλευρες επιχειρήσεις: Οι μονάδες βιοαερίου, εξαιτίας της φθηνής θερμότητας και του οργανικού λιπάσματος που παράγουν, μπορούν να αποτελέσουν την βάση για την ανάπτυξη του πρωτογενούς τομέα στην Ελλάδα. Σε περιοχή που λειτουργεί μονάδα βιοαερίου, αυξάνεται η κτηνοτροφική δραστηριότητα, επειδή ο κτηνοτρόφος έχει λύσει από την αρχή, και μάλιστα δωρεάν, το μεγάλο πρόβλημα της εναπόθεσης των αποβλήτων της μονάδας του. Μία μικρή μονάδα βιοαερίου παράγει ποσότητα υγρού ή στερεού βιολογικού λιπάσματος (σαν παραπροϊόν), αρκετή ώστε να καλύψει την οργανική λίπανση 5.000 – 10.000 στρεμμάτων, η οποία δίνεται δωρεάν στους αγρότες. Με την χρήση του λιπάσματος από την μονάδα βιοαερίου, το κόστος λίπανσης για τον μέσο Έλληνα αγρότη, μειώνεται. Εναλλακτικά το χωνεμένο υγρό υπόλειμμα μετά από αερόβια επεξεργασία μπορεί να αξιοποιηθεί ως νερό άρδευσης

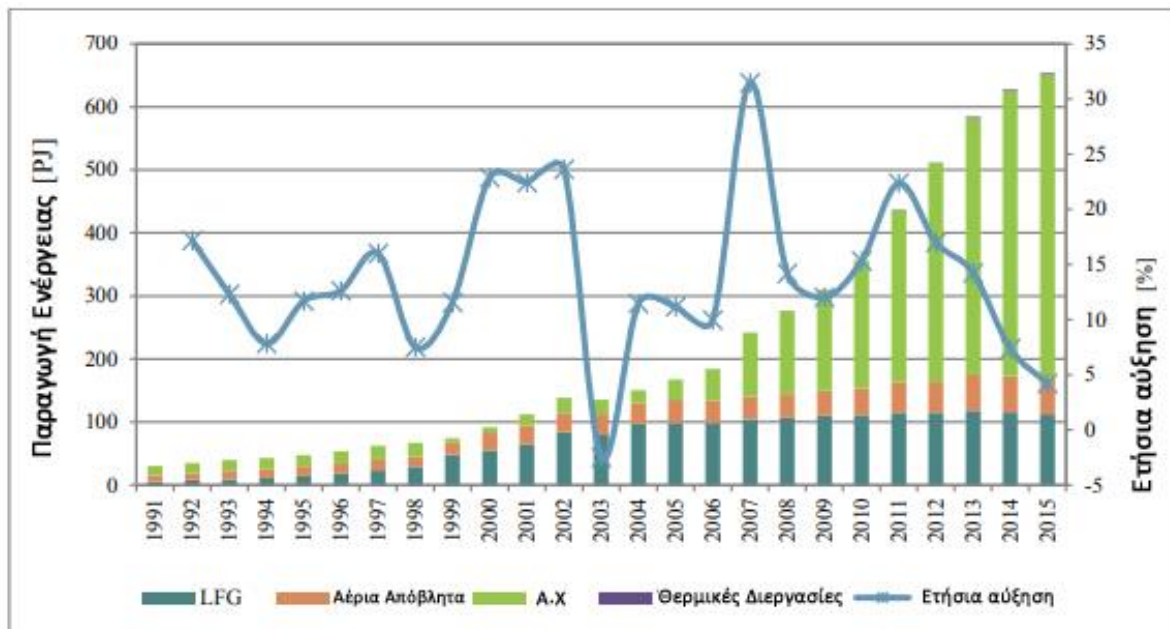
- Επιτυγχάνεται υψηλή απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (μέχρι 98%)
- εξοικονόμηση CO₂ με τεράστιο περιβαλλοντικό όφελος: Εκτός από την παραγωγή ρεύματος από ΑΠΕ, πλήθος οργανικών αποβλήτων (κοπριές ζώων, υπολείμματα αγροτικών και βιομηχανικών επεξεργασιών), θα μετατραπούν σε χρήσιμες πρώτες ύλες αυξάνοντας την περιβαλλοντική συνεισφορά της πιο πάνω τεχνολογίας.
- μείωση εκπομπών αερίων ρύπων στην ατμόσφαιρα. Συνεισφέρει στη μείωση των παθογόνων οργανισμών (προερχόμενων από οργανικά υποπροϊόντα), καθώς και στη μείωση των οσμών και της οπτικής ρύπανσης που προκαλούν.

3.5 Η παραγωγή βιοαερίου στην Ευρώπη

Η παραγωγή βιοαερίου έχει σημειώσει σημαντική αύξηση τα τελευταία χρόνια στην Ευρώπη, κυρίως λόγω των ευνοϊκών καθεστώτων στήριξης σε διάφορα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Σχήμα 3.2). Το 2015, η παραγωγή βιοαερίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση ανήλθε σε 654 PJ πρωτογενούς ενέργειας ή άνω των 18 δισεκατομμυρίων m³ ισοδύναμου φυσικού αερίου, ως αποτέλεσμα μιας μακροπρόθεσμης ανάπτυξης, με 92 PJ βιοαέριο που παρήχθησαν το 2000, 167 PJ το 2005 και 357 PJ το 2010 (Σχήμα 3.2). Ενώ η συμβολή της ανάκτησης αερίων υγειονομικής ταφής στην παραγωγή βιοαερίου ήταν σχεδόν σταθερή κατά την τελευταία δεκαετία, η σημαντική συμβολή σε αυτή την ανάπτυξη προήλθε από τα φυτά αναερόβιας χώνευσης (AD) και σε μικρότερο βαθμό από αέρια προερχόμενα από την επεξεργασία λυμάτων [13].

Το μεγαλύτερο μέρος του βιοαερίου στην ΕΕ χρησιμοποιείται ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, σε σταθμούς παραγωγής μόνο ηλεκτρικής ενέργειας ή σε σταθμούς συνδυασμένης παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας στοχεύοντας στη μέγιστη χρήση θερμότητας με στόχο την αύξηση και τη βελτίωση των οικονομικών των μονάδων βιοαερίου. Οι μηχανές αερίου χρησιμοποιούνται συχνότερα, οι οποίες μπορούν να φθάσουν σε αποδοτικότητα ηλεκτρισμού 35-40%, ανάλογα με τον τύπο και το μέγεθος [13].

Το βιοαέριο χρησιμοποιήθηκε στην Ευρωπαϊκή Ένωση το 2015 για την παραγωγή 61 TWh (219 PJ) ηλεκτρικής ενέργειας και 26,6 PJ [13].



Σχήμα 3.2. Εξέλιξη της πρωτογενούς παραγωγής ενέργειας στην Ευρώπη από βιοαέριο.

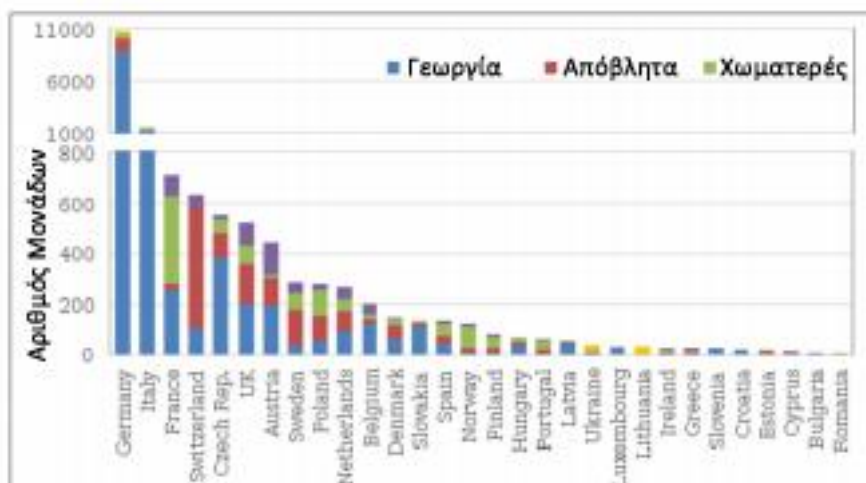
Η παραγωγή βιοαερίου είναι πολύ διαφορετική μεταξύ διαφορετικών χωρών, τόσο από την άποψη της παραγωγής βιοαερίου (Πίνακας 3.2) όσο και την πηγή προέλευσης βιοαερίου (αέριο υγειονομικής ταφής, ιλύς καθαρισμού λυμάτων, πέψη ή θερμοχημικές διεργασίες). Η συμβολή του βιοαερίου στην εθνική κατανάλωση φυσικού αερίου είναι πολύ διαφορετική, κυμαίνεται σε περίπου 4% κατά μέσο όρο, αλλά έφθασε το 12% στη Γερμανία, μια χώρα με πολύ μεγάλη κατανάλωση φυσικού αερίου. Οι κορυφαίες χώρες στην παραγωγή βιοαερίου στην ΕΕ είναι η Γερμανία, το Ηνωμένο Βασίλειο, η Ιταλία, η Τσεχία και η Γαλλία. Η Γερμανία είναι ο ευρωπαϊκός ηγέτης με παραγωγή βιοαερίου 329 PJ και ποσοστό 50% της συνολικής παραγωγής βιοαερίου στην ΕΕ 2015 [13].

Πίνακας 3.2. Παραγωγή βιοαερίου στην Ευρώπη το 2015 [13].

	Παραγωγή Βιοαερίου (TJ)	Παραγωγή Βιοαερίου (εκ. m ³)	Natural gas use (εκ. m ³)	Biogas share in natural gas use %
Βέλγιο	9,492	264	16,244	1.6
Βουλγαρία	820	23	3,018	0.8
Τσεχία	25,681	715	7,539	9.5
Δανία	6,347	177	3,317	53
Γερμανία	328,840	9,160	75,775	12.1
Εσθονία	550	15	454	3.4
Ιρλανδία	2,287	64	4,364	13
Ελλάδα	3,826	107	3,113	3.4
Ισπανία	10,954	305	28,538	1.1
Γαλλία	22,549	628	40,759	13
Κροατία	1,507	42	2,421	1.7
Ιταλία	78,355	2,183	64,316	3.4
Κύπρος	471	13	0	N/A
Λετονία	3,674	102	1,277	8.0
Λιθουανία	981	27	2,404	1.1
Λουξεμβούργο	739	21	900	23
Ουγγαρία	3,335	93	8,712	1.1
Μάλτα	69	2	0	N/A
Ολλανδία	13,693	381	33,932	1.1
Αυστρία	12,563	350	7,998	4.4
Πολωνία	9,581	267	16,021	1.7
Πορτογαλία	3,457	96	4,738	2.0
Ρουμανία	767	21	10,380	03

Σλοβενία	1,242	35	773	4.5
Σλοβακία	6,223	173	4,512	33
Φιλανδία	4,321	120	2,608	4.6
Σουηδία	7,009	195	842	233
H.B.	94,303	2,627	71,268	3.7
Ελβετία	4,591	128	3,341	3.8
Ισλανδία	69	2	0	N/A
Νορβηγία	1,866	52	6,268	0.8
FYROM	206	6	130	4.4
Σερβία	242	7	2,036	0.3
Μολδαβία	401	11	855	13
Ουκρανία	600	17	30,311	0.1
ΕΕ	653.636	18,307	416,223	4.4
Ευρώπη	661,611	18.429	459,195	4.0

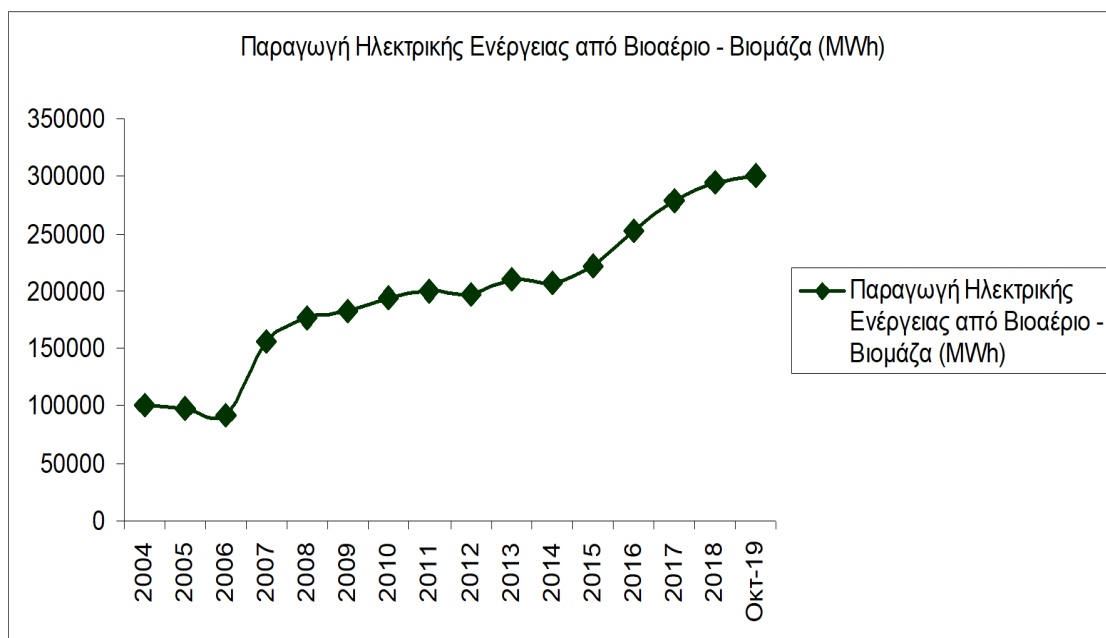
Το 2015 υπήρχαν περισσότερες από 17.400 μονάδες παραγωγής βιοαερίου στην Ευρώπη διαφορετικών τύπων και μεγεθών, που κυμαίνονταν από μικρούς αναερόβιους χωνευτές και αγροκτήματα έως μεγάλες μονάδες συνχώνευσης (Σχήμα. 3.3) [7]. Από αυτές οι 16.606 μονάδες παραγωγής βιοαερίου παρήγαγαν συνολική ισχύ ηλεκτρικής ενέργειας που ξεπέρασε τα 10.100 MW. Οι περισσότερες από τις μονάδες βιοαερίου παράγουν ηλεκτρισμό στην περιοχή μεγέθους 100-500 kW [13]. Ένα μικρό μέρος του βιοαερίου χρησιμοποιείται σε λέβητες για την παραγωγή θερμότητας μόνο για γεωργική χρήση ή σε βιομηχανικές εφαρμογές για την παραγωγή ατμού.



Σχήμα 3.3. Αριθμός των μονάδων βιοαερίου στην Ευρώπη το 2015.

3.6 Η παραγωγή βιοαερίου στην Ελλάδα

Στο Σχήμα 1.6 παρουσιάζεται η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο – βιομάζα (σε MWh) στην Ελλάδα, για τη χρονική περίοδο 2004 – Οκτώβριος 2019, σύμφωνα με τα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν από τη ΛΑΓΗΕ (Λειτουργός της Αγοράς Ηλεκτρικής Ενέργειας) [14]. Με έτος αναφοράς το 2007, παρατηρείται αύξηση της τάξης του 92% στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο – βιομάζα για το 2019 (Οκτώβριος), με μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 5,72%.



Σχήμα 3.4. Ετήσια παραγωγή ενέργειας από Βιοαέριο-Βιομάζα στην Ελλάδα [14]

Η δυναμική της αγοράς βιοαερίου στην Ελλάδα και οι προοπτικές εμφανίζονται ιδιαίτερα θετικές, παρά την επιβράδυνση που έχει επιφέρει στον κλάδο η οικονομική κρίση. Σύμφωνα με συντηρητικές εκτιμήσεις του Τμήματος Βιομάζας του ΚΑΠΕ, 17.500.000 τόνους κτηνοτροφικών αποβλήτων με ισχύ καυσίμου 370MW, διοχετεύονται ετησίως ανεξέλεγκτα ανά την επικράτεια, από 30.000 περίπου βουστάσια, χοιροστάσια και πτηνοτροφεία και μονάδες μεταποίησης γάλακτος [15].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΩΝ

4.1 Εισαγωγή

Το πορτοκάλι είναι ένα εσπεριδοειδές φρούτο που καταναλώνεται σε μεγάλες ποσότητες παντού στον κόσμο σε φυσικές και αποφλοιωμένες μορφές αλλά και ως χυμός. Συνδέεται με χαμηλό κόστος και περιέχει πολλά θρεπτικά συστατικά συμπεριλαμβανομένων των βιταμινών C, A και B, ανόργανα άλατα (ασβέστιο, φώσφορος, κάλιο), φυτικές ίνες και πολλά φυτοχημικά, συμπεριλαμβανομένων φλαβονοειδή, αμινοξέα, τριτερπένια, φαινολικά οξέα και καροτενοειδή [16].

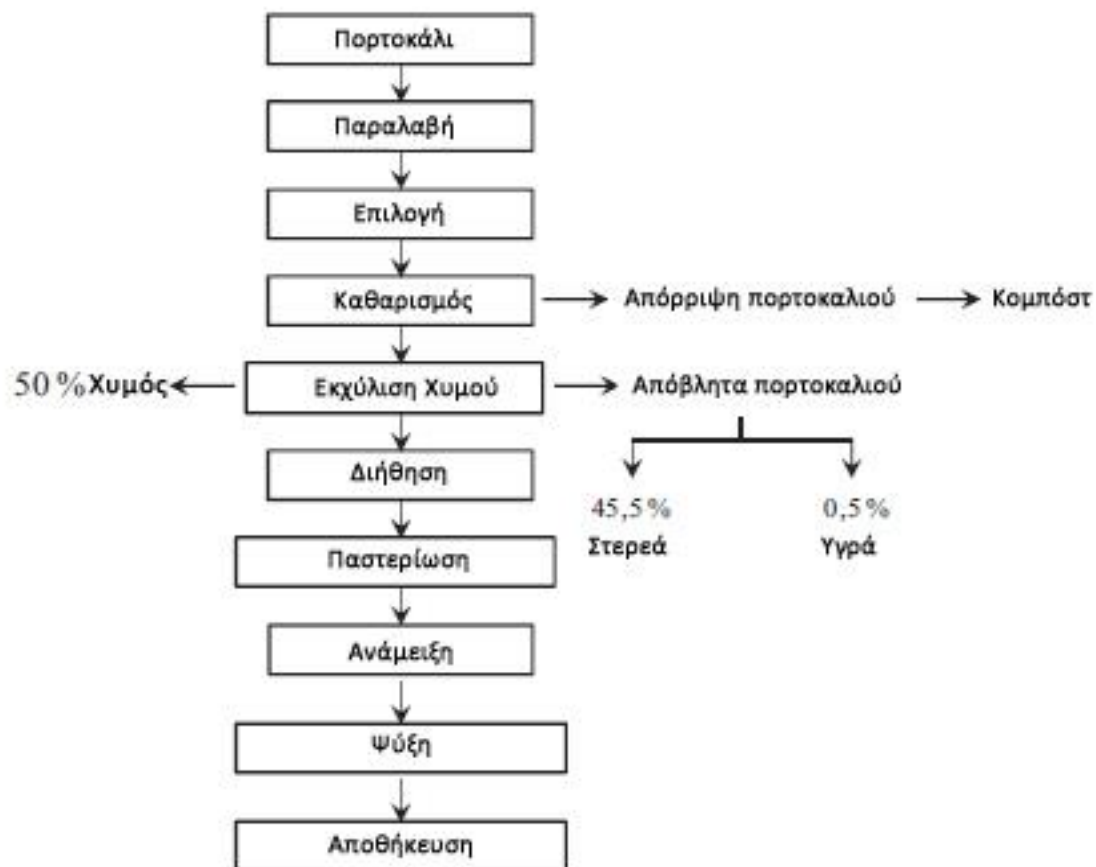
Το πορτοκάλι είναι ένα από τα σημαντικότερα προϊόντα της παγκόσμιας γεωργικής παραγωγής. Ως κύριο εσπεριδοειδές είναι ένα από τα πέντε κορυφαία προϊόντα που κυριαρχούν στην παγκόσμια αγορά φρούτων. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας, η παγκόσμια παραγωγή πορτοκαλιού ανέρχεται περίπου σε 70 εκατομμύρια τόνους που αντιπροσωπεύουν το 10,5% της συνολικής παραγωγής φρούτων [17]. Οι μεγαλύτεροι παραγωγοί πορτοκαλιών είναι η Βραζιλία, οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, η Κίνα, η Ινδία και το Μεξικό [17]. Η Βραζιλία μόνο είναι υπεύθυνη για περίπου το 53% της παραγωγής χυμού πορτοκαλιού παγκοσμίως και για το 80% του διεθνούς εμπορίου αυτού του προϊόντος [17]. Περίπου, το 40-60% των πορτοκαλιών υποβάλλονται σε επεξεργασία για την παραγωγή χυμού, εκ των οποίων το 50-60% καταλήγει ως απόβλητα, συμπεριλαμβανομένων των σπόρων προς σπορά, φλούδα, και τμήματα μεμβρανών [18, 19]. Η παραγωγή αυτών των στερεών αποβλήτων εκτιμάται ότι κυμαίνεται μεταξύ 15 και 25 εκατομμυρίων τόνων ετησίως [20]. Μεταξύ αυτών των αποβλήτων, η φλούδα εσπεριδοειδών είναι το κύριο συστατικό που αντιπροσωπεύει περίπου το 44% της μάζας των φρούτων [21].

Όπως προαναφέρθηκε κατά τη διάρκεια της παραγωγής χυμού πορτοκαλιού, μόνο περίπου το ήμισυ του βάρους του φρέσκου πορτοκαλιού μετατρέπεται σε χυμό. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υπολειμμάτων (φλούδα, πολτός, σπόροι, φύλλα και ολόκληρα φρούτα πορτοκαλιού που δεν καλύπτουν τις ποιοτικές απαιτήσεις), με μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία (περίπου 82 g ανά 100 g αποβλήτων) [22]. Αυτά τα απόβλητα συνήθως μετατρέπονται σε πίτουρο ζωοτροφών υπό μορφή πέλλετς. Ωστόσο μέρος από αυτή την τεράστια ποσότητα αποβλήτων, σε πολλές περιπτώσεις είτε εξαπλώνεται στο έδαφος δίπλα στις θέσεις παραγωγής, είτε καίγεται (μετά από ξήρανση). Αυτές οι μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων (διάθεση, καύση) δεν είναι φιλικές προς το περιβάλλον και η ειδικά η διάθεση των αποβλήτων παράγει λύματα με υψηλές συγκεντρώσεις από άποψη του χημικού και βιολογικού οξυγόνου που μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά το έδαφος και τα επιφανειακά νερά [23].

Μεταξύ των υγρών υπολειμμάτων που απορρίπτονται στο περιβάλλον το υπόλειμμα που είναι γνωστό ως «κίτρινο νερό» είναι πρόβλημα μείζονος σημασίας, δεδομένου ότι περιέχει υψηλό περιεχόμενο οργανικής ύλης, καθιστώντας το έτσι έναν παράγοντα με υψηλό δυναμικό ρύπανσης.

Μια εναλλακτική λύση για τη βελτίωση της διαχείρισης αυτών των καταλοίπων είναι η εφαρμογή νέων διεργασιών για ανάκτηση μέσων, για παράδειγμα, της παραγωγής βιολογικών λιπασμάτων, πηκτίνης, βιοελαίων, αιθέριων ελαίων και αντιοξειδωτικών ενώσεων, ή τη χρήση τους ως υπόστρωμα για την παραγωγή περισσότερων ενώσεων με υψηλή προστιθέμενη αξία, όπως μικροβιακές πρωτεΐνες, οργανικά οξέα, αιθανόλη, ένζυμα και βιολογικά ενεργά δευτερογενείς μεταβολίτες και προσροφητικά υλικά. Αυτή και άλλες εναλλακτικές λύσεις είναι απαραίτητες για την αποφυγή της περιβαλλοντικής ρύπανσης αλλά και για την προσθήκη αξίας σε αυτά τα υποστρώματα [22].

Η βιομηχανική επεξεργασία του χυμού πορτοκαλιού περιγράφεται λεπτομερώς στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας χυμού πορτοκαλιών.

4.2 Χαρακτηρισμός υπολειμμάτων πορτοκαλιού

Η αξιοποίηση των καταλοίπων απαιτεί γνώση της χημικής τους σύνθεσης. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται ορισμένες συστάσεις αποβλήτων πορτοκαλιού βάσει βιβλιογραφίας.

Πίνακας 4.1. Ετήσια παραγωγή ενέργειας από Βιοαέριο-Βιομάζα στην Ελλάδα

Συστατικά των ξηρών αποβλήτων πορτοκαλιού (w/w %)									
Είδος Αποβλήτου	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Λιγνίνη	Πρωτεΐνες	Λίπη	Τέφρα	Πηκτίνη	Ελεύθερα σάκχαρα	Βιβλιογραφία
Φλούδα πορτοκαλιού	20.75 ± 1.9	6.5 ± 0.05	14.75 ± 1.01	-	-	-	6.5 ± 0.05	-	Fernandez-Lopez et al., 2004 [23]
Φλούδα πορτοκαλιού	37.08 ± 3.1	11.04 ± 1.05	7.52 ± 0.59	9.06 ± 0.38	4.00 ± 0.15	2.56 ± 0.10	23.02 ± 2.12	9.57 ± 0.22	Marin et al., 2007 [20]
Πούλπα πορτοκαλιού	24.52 ± 2.0	7.57 ± 0.66	7.51 ± 0.62	6.55 ± 0.32	1.52 ± 0.05	2.55 ± 0.09	12.07 ± 1.12	6.04 ± 0.41	Marin et al., 2007 [20]
Φλούδα πορτοκαλιού	13.61 ± 0.6	6.1 ± 0.2	2.1 ± 0.3	-	-	1.5 ± 0.1	-	-	Ververis et al., 2007 [25]

Λόγω της σύνθεσής τους που είναι πλούσια σε διαλυτούς και αδιάλυτους υδατάνθρακες, αυτό το υποπροϊόν παρουσιάζει μεγάλες δυνατότητες για παραγωγή προϊόντων με υψηλή προστιθέμενη αξία που λαμβάνονται μέσω χημικής ή ενζυμικής υδρόλυσης και της επακόλουθης βιολογικής μετατροπής τους [26].

Τα διαλυτά σάκχαρα που υπάρχουν στη φλούδα πορτοκαλιού είναι η γλυκόζη, η φρουκτόζη και σακχαρόζη. Οι αδιάλυτοι πολυσακχαρίτες του κυτταρικού τοιχώματος της φλούδας πορτοκαλιού είναι η πηκτίνη, η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη. Η πηκτίνη και οι ημικυτταρίνες είναι πλούσιες σε γαλακτουρονικό οξύ, αραβινόζη και γαλακτόζη, και περιέχουν επίσης μικρές ποσότητες ξυλόζης, ραμνόζης και γλυκόζης [18].

4.3 Χρήσεις των αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών

Ένας τεράστιος αριθμός ελπιδοφόρων προτάσεων για τη χρήση των αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών έχουν περιγραφεί στη βιβλιογραφία. Σε αυτές περιλαμβάνονται η χρήση των αποβλήτων για την παραγωγή λιπασμάτων, αιθέριων ελαίων, πηκτίνης, αιθανόλης, βιομηχανικών ενζύμων, πρωτεϊνών, απορροφητικά ρύπων και συμπληρώματα χαρτοπολτού [27].

Στην αναζήτηση εναλλακτικών λύσεων στα προβλήματα που σχετίζονται με την απόρριψη καταλοίπων, πολλές βιομηχανίες επιλέγουν τη χρήση μικροοργανισμών για τη μείωση της οργανικής ύλης των αποβλήτων αυτών, αλλά και ως μέσων για να εξαλείψουν ή να μειώσουν τις τοξικές ενώσεις. Η αναερόβια χώνευση, μέσω της οποίας τόσο ο έλεγχος της ρύπανσης αλλά και η ανάκτηση ενέργειας είναι εφικτά, είναι ένας τρόπος που χρησιμοποιεί μικροοργανισμούς για τη αντιμετώπιση των μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων πορτοκαλιού και την ταυτόχρονη δημιουργία προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Η διαδικασία αυτή ορίζεται ως η βιολογική μετατροπή των οργανικών υλικών σε μια ποικιλία τελικών προϊόντων, συμπεριλαμβανομένου του «βιοαερίου» του οποίου τα κύρια συστατικά είναι το μεθάνιο (65–70 g/ 100 g) και το διοξείδιο του άνθρακα. Έχει διαπιστωθεί ότι η αναερόβια χώνευση των

αποβλήτων φλούδας πορτοκαλιού μετά από απομάκρυνση του δ-λιμονένιου αποδίδει υψηλότερη παραγωγή μεθανίου, παρέχοντας μια εξαιρετική ευκαιρία για την ενσωμάτωση αυτών των αποβλήτων ως τροφοδοσία βιοδυλιστηρίου [28].

Τα αγροβιομηχανικά κατάλοιπα, όπως αυτά που παράγονται σε μονάδες παραγωγής χυμών, έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την παραγωγή ενζύμων. Μελέτες πάνω στη χρήση φλούδας πορτοκαλιού ως υποστρώματος και επαγωγέα στην παραγωγή πολυγαλακτουρονάσης από μικροοργανισμούς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η φλούδα πορτοκαλιού αποτελεί έναν πολύ καλό επαγωγέα [29]. Άλλες μελέτες κατέληξαν ότι είναι δυνατόν να παραχθούν πεπτινολυτικά, κυτταρολυτικά και ξυλανολυτικά ένζυμα από τα μυκητιασικά στελέχη των γενών *Aspergillus*, *Fusarium*, *Neurospora* και *Penicillium* με τη χρήση ενός απλού μέσου ανάπτυξης όπως το στερεό υποπροϊόν της μεταποιητικής βιομηχανίας εσπεριδοειδών (φλούδα πορτοκαλιού) [19].

Τα κατάλοιπα επεξεργασίας πορτοκαλιών έχουν επίσης υψηλή ενεργειακή αξία, και μπορούν να συμβάλουν στη μείωση της εξάρτησης από την ενέργεια που αγοράζεται για παραγωγή θερμότητας, ατμού ή ηλεκτρισμού. Παρά τις μεγάλες ευκαιρίες για τη χρήση τέτοιων καταλοίπων, υπάρχουν λίγα παραδείγματα της χρήσης τους για σκοπούς παραγωγής ενέργειας, είτε με την αρχική μορφή τους είτε μετά την επεξεργασία τους, στη βιβλιογραφία. Πριν χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή θερμικής ενέργειας, τα στερεά υπολείμματα από τα πορτοκάλια μπορούν να μετατραπούν σε κάρβουνο και στα υποπροϊόντα ανθρακοποίησης, διαδικασία η οποία θα διευρύνει το φάσμα των χρήσεων ενώ ταυτόχρονα θα διευκολυνθεί η μεταφορά, η αποθήκευση και ο χειρισμός τους. Η πυρόλυση φλούδας πορτοκαλιού είναι δυνατή με βάση τον περιεχόμενο άνθρακα, γεγονός που επιτρέπει την παραγωγή ξυλάνθρακα. Η χρησιμοποίηση των υποπροϊόντων από την πυρόλυση της φλούδας και της πούλπας πορτοκαλιού προσθέτουν ακόμα περισσότερη αξία σε αυτό το αγροβιομηχανικό υπόλειμμα. Επιπλέον, η πούλπα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την παραγωγή βιοελαίων [30].

Μια άλλη χρήση των αποβλήτων πορτοκαλιού είναι παραγωγή βιοελαίων, αφού αποδίδουν 60 g ανά 100 g πρώτης ύλης [31]. Τα βιοέλαια είναι πτητικά έλαια που εξάγονται από την κιτρική φλούδα φρούτων. Αυτά τα αιθέρια έλαια έχουν αρκετές εφαρμογές στις φαρμακευτικές και διατροφικές βιομηχανίες. Το δ-λιμονένιο είναι ένα λιπαρό κλάσμα και θεωρείται ότι είναι μια από τις καθαρότερες πηγές μονοκυκλικών τερπενίων. Επίσης, αυτά τα έλαια έχουν σχέση με βιολογική δραστηριότητα, όπως τα λιμονοειδή και οι γλυκοσίδες τους, που προκαλούν την αναστολή των καρκινικών όγκων που προκαλούνται σε αρουραίους, ποντίκια και χάμστερ. Διάφορες τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκχύλιση αιθέριου ελαίου, όπως υπερκρίσιμη εκχύλιση, υδρο-απόσταξη, απόσταξη και μικροκύματα.

Τα απόβλητα επεξεργασίας εσπεριδοειδών μπορούν ακόμα να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή αιθανόλης, λιμονένιου και άλλων συμπαράγωγων προϊόντων. Εκτεταμένη δουλειά έχει γίνει πάνω στην ενζυμική υδρόλυση με σκοπό την υγροποίηση και την μεγιστοποίηση της περιεκτικότητας σε μονομερή σάκχαρα. Αυτά τα σάκχαρα μπορούν να μετατραπούν ταυτόχρονα ή μεταγενέστερα σε αιθανόλη με

ζύμωση [32]. Μελέτες πάνω στη χρήση αποβλήτων επεξεργασίας εσπεριδοειδών για παραγωγή αιθανόλης βασιζόμενες σε περιεκτικότητα σακχάρων μετά από ενζυμική υδρόλυση μετά από 48 ώρες ταυτόχρονης σακχαροποίησης και ζύμωσης έδειξαν αποδόσεις αιθανόλης που κυμάνθηκε από το 76% έως στο 94%.

Η χρήση εναλλακτικών υλικών στην προσρόφηση χημικών ενώσεων και τοξικών μετάλλων που υπάρχουν στα βιομηχανικά λύματα σπανίζει. Ωστόσο, ορισμένες μελέτες έχουν δείξει ότι αυτή η στρατηγική έχει δυνατότητες. Για παράδειγμα, έχει αποδειχθεί ότι η πούλπα πορτοκαλιού είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά λύματα. Η χρήση βαγάσσης πορτοκαλιού ως εναλλακτική προσροφητική ουσία είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση του Ni από τα λύματα ηλεκτρολυτικής επένδυσης, όπου το 93% του μετάλλου προσροφήθηκε. Επίσης τα απόβλητα επεξεργασίας πορτοκαλιών αξιολογήθηκαν στη προσρόφηση καδμίου, ψευδαργύρου και μολύβδου και λήφθηκαν καλά αποτελέσματα [33].

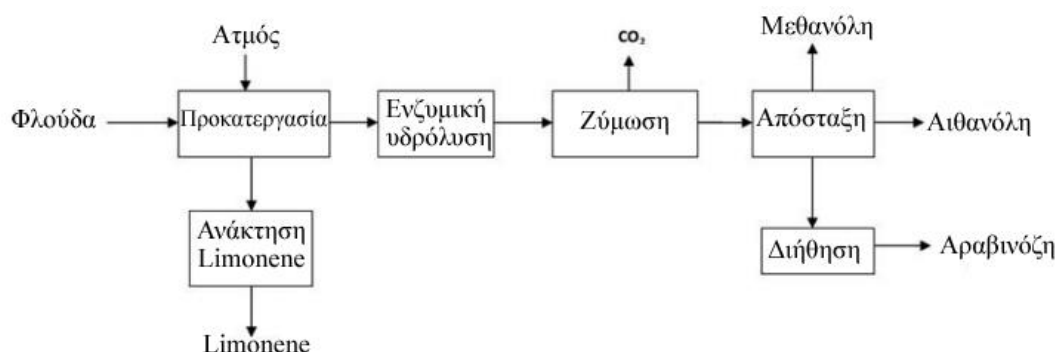
Το πίτουρο του κιτρικού πολτού, ή το πίτουρο φλούδας πορτοκαλιού, είναι ένα άλλο πολύ σημαντικό υποπροϊόν. Αυτό το πίτουρο λαμβάνεται μέσω της επεξεργασίας των στερεών καταλοίπων και υγρού που παραμένουν μετά την εξαγωγή χυμού. Το πελλετοποιημένο πίτουρο του κιτρικού πολτού χρησιμοποιείται ως συμπλήρωμα ζωοτροφών ενώ είναι ήδη ευρέως αποδεκτό ως συστατικό τους. Η χρήση βιομηχανικών καταλοίπων που προέρχονται από κιτρικά φρούτα σε δίαιτες ζώων αντικατοπτρίζει τη σημασία των ινών στη διατήρηση της κινητικότητας του αναμασήματος των βοοειδών όταν οι ίνες αυτές είναι στην κατάλληλη κατάσταση. Τέλος, η αξία των φυτικών ινών στην ανθρώπινη διατροφή είναι επίσης δεδομένη καθώς και ότι η λήψη τους συσχετίζεται με την πρόληψη ασθενειών [34].

4.4 Απόβλητα επεξεργασίας πορτοκαλιών και βιοαιθανόλη

Τα απόβλητα πορτοκαλιών αποτελούνται από φλούδα, τμήματα μεμβρανών και πυρήνων, σάκου χυμού και σπόρους και αποτελούν το 50-70% της μάζας των νωπών φρούτων [21]. Τα απόβλητα πολλών εσπεροειδών όπως πορτοκαλιού, κινόας, μανταρινιού, λεμονιού και γκρέιπφρουτ έχουν έως τώρα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αιθανόλης [18], [32], [35], [36], [37]. Τα πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί έγιναν τόσο σε επίπεδο εργαστηρίου [38], [39], όσο και σε πιλοτικές εργοστασιακές κλίμακες [40].

Η παραγωγή βιοαιθανόλης από οποιαδήποτε λιγνοκυτταρινική βιομάζα (απόβλητα επεξεργασίας πορτοκαλιών) όπως έχει ήδη αναφερθεί περιλαμβάνει τρία σημαντικά βήματα: προεπεξεργασία, υδρόλυση και ζύμωση. Οι δύο πρώτες διεργασίες προορίζονται για τη μετατροπή του υποστρώματος σε σάκχαρα και η τρίτη είναι για την μετατροπή των σακχάρων σε αιθανόλη. Το διάγραμμα ροής διεργασίας για τη παραγωγή βιοαιθανόλης αλλά και

προϊόντων προστιθέμενης αξίας από πρώτη ύλη φλούδα εσπεροειδών παρουσιάζονται στο σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα ροής παραγωγής βιοαιθανόλης και προϊόντων προστιθέμενης αξίας από απόβλητα εσπεροειδών.

4.5 Απόβλητα επεξεργασίας πορτοκαλιών και βιοαέριο

Μία από τις πιο ελπιδοφόρες επιλογές είναι η χρήση των αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών ως υποστρώματος για την παραγωγή μεθανίου μέσω της διαδικασίας αναερόβιας χώνευσης [27],[28]. Πρόκειται για μια βιοχημική διαδικασία που συνίσταται στην αποσύνθεση σύνθετων οργανικών ουσιών, που περιέχονται στη βιομάζα, σε ένα αέριο, που αποτελείται βασικά από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, και χρησιμοποιείται ως βιοκαύσιμο. Το άλλο προϊόν της πέψης είναι το χωνευμένο υπόλειμμα, το οποίο είναι πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά, έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα. Η αναερόβια χώνευση έχει θετικό ρόλο και στη διαχείριση των αποβλήτων: τα βιοαποικοδομήσιμα οργανικά υλικά χρησιμοποιούνται σε διαδικασίες χώνευσης αντί να χρησιμοποιούνται σε χώρους υγειονομικής ταφής απελευθερώνοντας ανεξέλεγκτες εκπομπές μεθανίου στην ατμόσφαιρα.

Τις τελευταίες δεκαετίες, έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες με στόχο την επίλυση των προβλημάτων που προκαλούνται από την απορριψη υπολειμμάτων εσπεριδοειδών. Μεταξύ των πιο πρόσφατων ερευνητών που διεξήγαγαν έρευνες που σχετίζονται με τα στερεά απόβλητα επεξεργασίας πορτοκαλιών είναι οι ακόλουθοι: 1) Raimondo et al. (2018) [41], ο οποίος ανέφερε ότι η επιστροφή από τα απόβλητα εσπεριδοειδών (γνωστή στην Ιταλία ως *pastazzo*) επηρεάζει αρνητικά τη μετατροπή υποπροϊόντων του πορτοκαλιού όπως πηκτίνη και ζωοτροφές, αλλά επηρεάζει θετικά τον τρόπο αξιοποίησής του ως βιοαερίου, 2) Calabro και Panzera (2018) [42], οι οποίοι ανέφεραν ότι η παραγωγή βιομεθανίου μέσω αποβλήτων φλούδας πορτοκαλιού για 37 ημέρες σε εργαστηριακή κλίμακα απέδωσε 365 NmL CH₄/gVS, 3) Zema et al. (2018) [43], ο οποίος χρησιμοποίησε πιλοτική μονάδα ημισυνεχούς τροφοδοσίας και διαπίστωσε ότι, σε θερμοφιλικές συνθήκες, η σωρευτική παραγωγή μεθανίου από φλούδες πορτοκαλιού ήταν 0,12 L/gTVS, δηλαδή, περίπου το 25% αυτού σε μεσοφιλικές συνθήκες

(0,46 L/gTVS), 4) Siles et al. (2016) [44], ο οποίος ανέφερε ότι η παραγωγή βιομεθανίου από φλούδες πορτοκαλιού απέδωσε $29,2 \pm 1,5 L_{stp}CH_4/kg$ προεπεξεργασμένων αποβλήτων, και 5) Calabro et al. (2018) [45], οι οποίοι ανέφεραν ότι το υψηλότερο BMP₃₀ (Βιοχημικό Δυναμικό Μεθανίου) καταγράφηκε στα ακατέργαστα απορρίμματα φλούδας πορτοκαλιού, με αποτέλεσμα παραγωγή μεθανίου κοντά στα 500 NmL CH₄/gVS. Επίσης αναφορές έχουν γίνει και σε άρθρα ανασκόπησης όπως: 1) Satari και Karimi (2018) [46], περιέγραψαν διαφορετικές τιμές παραγωγής βιοαερίου με τη χρήση αποβλήτων φλούδας πορτοκαλιού, αποβλήτων εσπεριδοειδών, πούλπας πορτοκαλιών και 2) Negro et al. (2016) [47] παρουσιάζουν τιμές παραγωγής βιομεθανίου με τη χρήση αποφλοιωμένων εσπεριδοειδών, δηλαδή φλούδες πορτοκαλιού, λεμονιού και μανταρινιού.

Πίνακας 4.2. Παραγωγή μεθανίου από φλούδα πορτοκαλιού από τη βιβλιογραφία.

Είδος Αποβλήτου	Προκατεργασία - Κατεργασία	Παραγωγή μεθανίου	Βιβλιογραφία
Φλούδα πορτοκαλιού	Απομάκρυνση 90% limonene με απόσταξη με ατμό	750 mL/gTVS	Rokaya et al. [48]
Φλούδα πορτοκαλιού	Αντιδραστήρας δύο σταδίων	790 mL/gTVS	Jimenez-Castro et al. (2020) [49]
Φλούδα πορτοκαλιού	Απομάκρυνση limonene με εκχύλιση με προπάνιο	217 mL/gTVS	Wikandari et al. (2015) [50]
Φλούδα πορτοκαλιού	Απομάκρυνση limonene με χρήση βιοαντιδραστήρα με μεμβράνες	330 mL/gTVS	Wikandari et al. (2014) [51]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

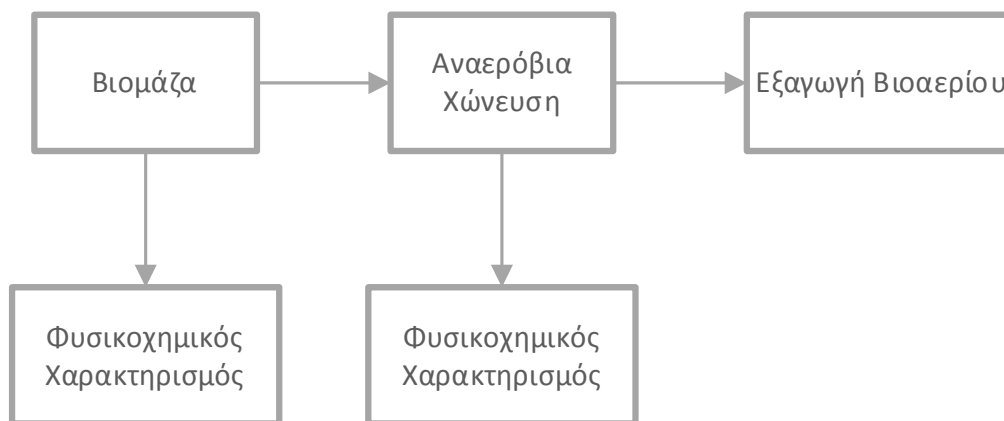
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

5.1 Εισαγωγή

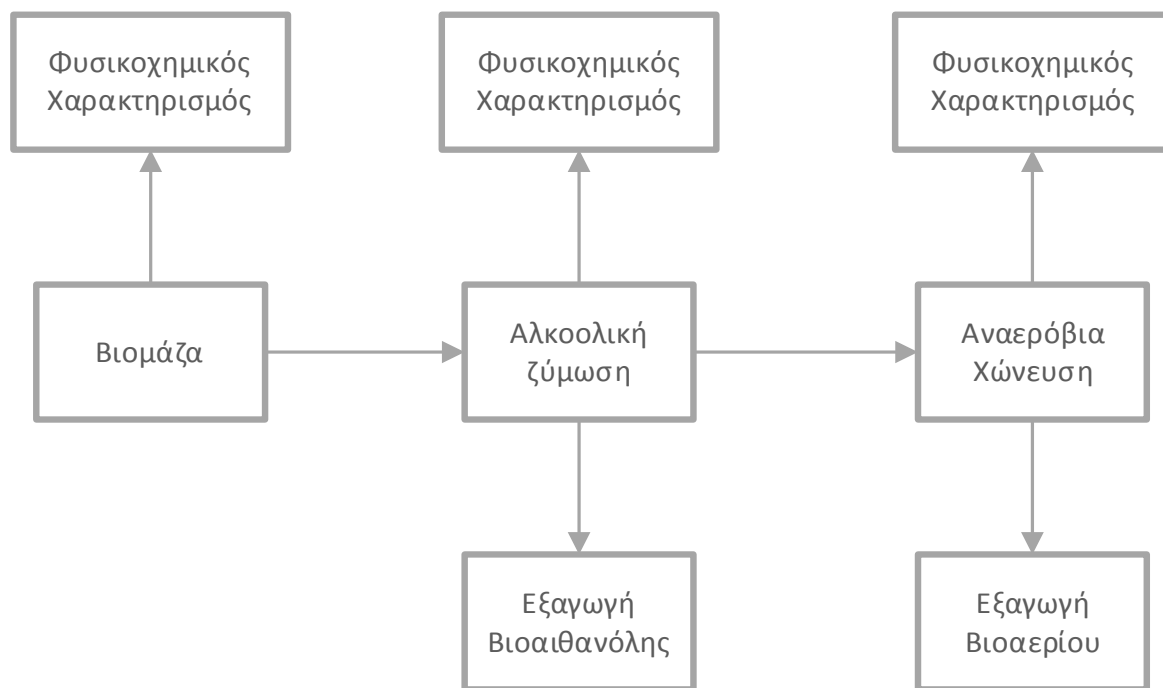
Στο Κεφάλαιο αυτό περιγράφονται αναλυτικά οι πρώτες ύλες, οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν και οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν σε κάθε πείραμα που πραγματοποιήθηκε. Συγκεκριμένα περιγράφονται:

1. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των αποβλήτων – πρώτων υλών
2. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός της βιομάζας του αναερόβιου χωνευτήρα
3. Η διαδικασία ενζυμικής υδρόλυσης και αλκοολικής ζύμωσης
4. Η διαδικασία μέτρησης του βιοαερίου από τα προεπεξεργασμένα και μη απόβλητα κάτω από αναερόβιες συνθήκες
5. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του χωνεύματος (μείγματος βιομάζας-υποστρώματος) μετά το πέρας κάθε κύκλου.

Τα επιμέρους στάδια της πειραματικής διαδικασίας απεικονίζονται στα παρακάτω σχήματα:



Σχήμα 5.1 Τα επιμέρους στάδια για το πρώτο σενάριο της πειραματικής διαδικασίας.



Σχήμα 5.2 : Τα επιμέρους στάδια για το δεύτερο σενάριο της πειραματικής διαδικασίας.

5.2 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στη διπλωματική αυτή εργασία είναι τα απόβλητα της βιομηχανίας πορτοκαλιού τα οποία χωρίζονται στην φλούδα και στην πούλπα. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε και αναερόβια ιλύς ως μαγιά για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

Τα απόβλητα της βιομηχανίας πορτοκαλιού συλλέχθηκαν από τη βιομηχανία ΑΣΠΙΣ Α.Ε., βιομηχανία παραγωγής χυμών στο Άργος, και η αναερόβια ιλύς από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης (ΚΕΛΜ).

Μετά τη μεταφορά τους στις εγκαταστάσεις του Ε.Μ.Π., η κάθε νωπή πρώτη ύλη τοποθετήθηκε στο εμπορικό σύστημα αποκεντρομένης ξήρανσης Gaia GC-100, όπου ξηράθηκε.



Σχήμα 5.3 Το ξηραντήριο GAIA GC-100.

Ο καθορισμός της σύστασης των αποβλήτων καθώς και της αναερόβιας ιλύος καθίσταται αναγκαίος για τη βιο-μετατροπή τους. Οι φυσικοχημικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν στα δύο είδη αποβλήτων και στην αναερόβια ιλύ είναι οι εξής:

Στη στερεή φάση:

- Ολικά στερεά (TS)
- Υδατοδιαλυτά (WS)
- Ολικά πτητικά στερεά (VS)
- Κυτταρίνη (Cel)
- Ημικυτταρίνη (HCel)
- Άμυλο (STA)
- Διαλυτή Λιγνίνη (ASL)
- Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης (AIR)

Στην υγρή φάση:

- Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)
- Ολικό άζωτο (TN)
- Πτητικά λιπαρά οξέα (VFA)

5.3 Μέθοδοι ανάλυσης

5.3.1 Προσδιορισμός ολικών στερεών TS

Για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών TS ζυγίστηκε ποσότητα 10 g για κάθε δείγμα βιοαποβλήτου σε ζυγό ακριβείας τριών δεκαδικών ψηφίων. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένες κάψες πορσελάνης και μπήκαν σε φούρνο ξήρανσης Carbolite στους 105°C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου, και ζυγίστηκαν ξανά.

Το ποσοστό των ολικών στερεών υπολογίζεται από το λόγο της τελικής μάζας προς την αρχική σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\%TS = (\text{τελική μάζα δείγματος} / \text{αρχική μάζα δείγματος}) * 100$$

5.3.2 Προσδιορισμός πτητικών στερεών VS

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου οργανικού φορτίου ενός στερεού δείγματος μέσω της καύσης του σε υψηλή θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε αναλύεται παρακάτω.

Αρχικά, ζυγίστηκε περίπου 0,5-1 g για κάθε δείγμα TS και αυτά τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένες κάψες. Μετά, τα δείγματα μπήκαν στο φούρνο Barnstead Thermolyne στους 550 °C για 4 ώρες. Ο φούρνος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των πτητικών στερεών απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 5.4:



Σχήμα 5.4: Φούρνος μέτρησης πτητικών στερεών.

Μετά το πέρας των 4 ωρών, οι κάψες αφήνονται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά, ώστε να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος ζυγίζονται ξανά οι κάψες μαζί με τα περιεχόμενα δείγματα. Η εκτίμηση του περιεχόμενου οργανικού φορτίου έγινε με τον υπολογισμό της απώλειας βάρους πριν και μετά την εισαγωγή του δείγματος στο φούρνο. Κατά την καύση πραγματοποιείται οξείδωση των

οργανικών ουσιών για αυτό και η απώλεια βάρους που υπολογίζεται αποτελεί στην ουσία μέτρο των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα στερεά, παρόλο που κατά την καύση απομακρύνονται μερικές φορές και ορισμένα ανόργανα πτητικά συστατικά του δείγματος.

Ο υπολογισμός των πτητικών στερεών προκύπτει με βάση την αρχική και την τελική μάζα του ξηρού δείγματος και υπολογίζεται για όλα τα δείγματα όπως ακριβώς και με την υγρασία με βάση τη σχέση:

$$\% \kappa. \beta. VS = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \cdot 100$$

όπου:

m_i = αρχική μάζα ξηρού δείγματος

m_f = τελική μάζα μετά από 4 ώρες στους 550°C

5.3.3 Προσδιορισμός υδατοδιαλυτών στερεών WS

Για τον προσδιορισμό των ολικών υδατοδιαλυτών στερεών αρχικά λαμβάνονται 1,25 g από κάθε δείγμα TS. Αυτά τοποθετούνται μαζί με 50 mL απιονισμένου νερού σε γυάλινα μπουκαλάκια τα οποία σφραγίζονται. Στη συνέχεια, τα γυάλινα μπουκαλάκια τοποθετούνται στο ανακινούμενο αερόλουτρο IKA KS 30001 control σε θερμοκρασία 50 °C και ταχύτητα ανάδευσης 130 rpm για 1 ώρα.

Μετά το πέρας της 1 ώρας, τα δείγματα φυγοκεντρούνται για να συλλεχθεί η στερεή φάση. Η στερεή φάση των δειγμάτων ζυγίζεται και τοποθετείται σε προζυγισμένες κάψες οι οποίες μπαίνουν στον φούρνο ξήρασης στους 105°C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, τα δείγματα τοποθετούνται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά και ακολούθως ζυγίζονται.

Τα ολικά υδατοδιαλυτά στερεά υπολογίζονται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\% WS = ((\text{αρχική μάζα δείγματος} - \text{τελική μάζα δείγματος}) / (\text{αρχική μάζα δείγματος})) \cdot 100$$

5.3.4 Προσδιορισμός κυτταρίνης

Η διαδικασία προσδιορισμού κυτταρίνης συνίσταται στην όξινη υδρόλυση του στερεού υπολείμματος που προέκυψε από τον προσδιορισμό των ολικών υδατοδιαλυτών στερεών. Περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

- Λαμβάνονται 300 mg από το κάθε δείγμα στερεού υπολείμματος που προέκυψε κατά τον προσδιορισμό WS και τοποθετούνται σε γυάλινα μπουκαλάκια. Εκεί προστίθενται 3 mL H₂SO₄ 72% w/w.
- Τα γυάλινα μπουκαλάκια σφραγίζονται και τοποθετούνται σε ανακινούμενο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 30°C και ταχύτητα ανάδευσης 150 rpm για 1 ώρα.
- Μετά το πέρας 1 ώρας προστίθενται σε κάθε μπουκαλάκι 84 mL απιονισμένου νερού και τα δείγματα τοποθετούνται στον αποστειρωτή ISOLAB Laborgerate GmbH Autoclave για μία ώρα και σε θερμοκρασία 121 °C. Στο παρακάτω σχήμα 5.5 φαίνεται ο αποστειρωτής:



Σχήμα 5.5 Κλίβανος αποστείρωσης ISOLAB Laborgerate GmbH Autoclave.

- Μετά την αποστείρωση, τα δείγματα αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου και εν συνεχεία διηθώνται. Τα διηθήματα αποθηκεύονται σε falcon tubes των 50 mL, ενώ τα στερεά υπολείμματα σε πορσελάνινες κάψες.
- Από τα διηθήματα που προκύπτουν λαμβάνονται 20 mL από το καθένα και εξουδετερώνονται, υπό ανάδευση, με χρήση CaCO_3 έως ότου το pH να κυμαίνεται μεταξύ 5 και 5,5.
- Μετά την εξουδετέρωση τα δείγματα αφήνονται να ηρεμήσουν και συλλέγεται το υπερκείμενο υγρό μέσω φυγοκέντρωσης.
- Το συλλεχθέν υπερκείμενο υγρό κάθε δείγματος αραιώνεται κατάλληλα και ακολουθεί η μέθοδος προσδιορισμού της ελεύθερης γλυκόζης GOD/PAP. Από το υπερκείμενο υγρό λαμβάνονται 100 μL τα οποία τοποθετούνται σε γυάλινα φιαλίδια στα οποία προστίθενται και 2 mL αντιδραστηρίου σακχάρου. Ακολούθως, τα φιαλίδια τοποθετούνται στο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 37 °C για 15 λεπτά. Τέλος, λαμβάνει χώρα φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 510 nm.
- Οι μετρούμενες απορροφήσεις εισάγονται στη κατασκευασμένη καμπύλη αναφοράς της γλυκόζης με τη μέθοδο GOD/PAP και στη συνέχεια με βάση τις σχέσεις που ακολουθούν προσδιορίζεται η συγκέντρωση κυτταρίνης.

Πιο συγκεκριμένα:

$$Total\ gluc\ \left(\% \frac{w}{w}\right) = \frac{0,71 \cdot ABS_{mean} \cdot D \cdot 86,73 \cdot 10^{-3}}{initial\ solid} \cdot \frac{100}{0,897}$$

όπου:

ABS_{mean} : ο μέσος όρος απορρόφησης

D: Η αραίωση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα

86.73 (mL): προκαθορισμένη τιμή

Initial solid: η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης

0.897: συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της γλυκόζης

Τέλος, η ποσότητα της κυτταρίνης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Κυτταρίνη\ \left(\% \frac{w}{w}\right) = Total\ gluc\ \left(\% \frac{w}{w}\right) \cdot 0,9$$

όπου:

$$0.9 = \frac{162}{180} = \text{συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της γλυκόζης.}$$

5.4.4 Προσδιορισμός ημικυτταρίνης

Από το υπερκείμενο υγρό που προέκυψε μετά την εξουδετέρωση κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης λαμβάνονται 0,5 mL από κάθε δείγμα και τοποθετούνται σε γυάλινα φιαλίδια. Σε αυτά προστίθενται 0,5 mL αντιδραστηρίου DNS και τα δείγματα αφήνονται σε βραστό νερό για 5 λεπτά. Μετά, προστίθενται 4 mL νερού στο καθένα και ακολουθεί φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 540 nm. Οι μετρούμενες απορροφήσεις εισάγονται στη κατασκευασμένη καμπύλη αναφοράς της ημικυτταρίνης και στη συνέχεια με βάση τις σχέσεις που ακολουθούν προσδιορίζεται η συγκέντρωση ημικυτταρίνης. Αρχικά υπολογίζεται η απορρόφηση της ξυλόζης στα 540 nm:

$$ABS_{xyI} = ABS_{\eta\mu\kappa\upsilon\tau} - ((0,71 * ABS_{\kappa\upsilon\tau}) / 1,664)$$

όπου:

ABS_{xyI} : η απορρόφηση της ξυλόζης σε μήκος κύματος 540 nm

$ABS_{\eta\mu\kappa\upsilon\tau}$: ο μέσος όρος απορρόφησης της ημικυτταρίνης (η απορρόφηση που μετρήθηκε στο συγκεκριμένο στάδιο)

$ABS_{\kappa\upsilon\tau}$: ο μέσος όρος απορρόφησης της κυτταρίνης (όπως βρέθηκε κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης)

Κατόπιν, υπολογίζεται η συνολική περιεκτικότητα κατά βάρος ξυλόζης:

$$Total\ xylose\ (\% w/w) = (1,3861 * ABS_{xyI}) / 0,86$$

όπου:

ABS_{xyI} : η απορρόφηση της ξυλόζης σε μήκος κύματος 540 nm

0,86: συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της ξυλόζης

Τέλος, η ποσότητα της ημικυτταρίνης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Ημικυτταρίνη}(\% \text{ w/w}) = ((\text{total xylose}) * (132/150) * 0,08673 * (1/1000) * 100) / (\text{initial solid})$$

όπου:

132/150: συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της ξυλόζης

86,73 (mL): προκαθορισμένη τιμή

Initial solid: η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης

5.4.5 Προσδιορισμός λιγνίνης

- Διαλυτή λιγνίνη

Από το υπερκείμενο υγρό που προέκυψε μετά την εξουδετέρωση κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης λαμβάνονται 5 mL από κάθε δείγμα και στη συνέχεια τα δείγματα υφίστανται φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 320 nm.

Οι μετρούμενες απορροφήσεις εισάγονται στη κατασκευασμένη καμπύλη αναφοράς της λιγνίνης και στη συνέχεια με βάση τις σχέσεις που ακολουθούν προσδιορίζεται η συγκέντρωση λιγνίνης:

$$\text{Λιγνίνη} (\% \text{ w/w}) = ((\text{ABS}_{\text{mean}} * \text{D} * 0,08673) / (\epsilon * \text{initial solid})) * 100$$

όπου:

ABS_{mean}: ο μέσος όρος απορρόφησης

D: Η αραίωση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα

86,73 (mL): προκαθορισμένη τιμή

initial solid: η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης

ε: σταθερά που εξαρτάται από το είδος της πρώτης ύλης (ε=30 l/(g*cm))

- Μη διαλυτή λιγνίνη

Οι πορσελάνινες κάψες με τα στερεά υπολείμματα που έχουν προκύψει κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης τοποθετούνται στο φούρνο ξήρανσης στους 105 °C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών αφήνονται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά και κατόπιν ζυγίζονται. Στη συνέχεια, τοποθετούνται στο φούρνο στους 575 °C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών αφήνονται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά και ξαναζυγίζονται. Από τη διαφορά των δυο μαζών που μετρήθηκαν προκύπτει το ποσοστό της μη διαλυτής λιγνίνης, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εξίσωση:

$$\% \text{ μη διαλυτής λιγνίνης} = ((m_{575} - m_{105}) / \text{initial solid}) * 100$$

όπου:

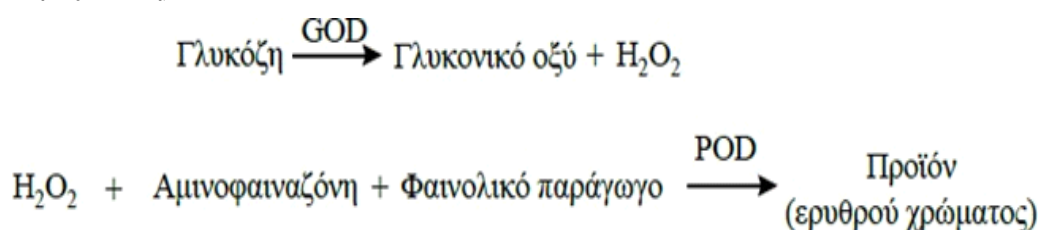
m₅₇₅: η μάζα του δείγματος που βγήκε από το φούρνο στους 575 °C

m₁₀₅: η μάζα του δείγματος που βγήκε από το φούρνο στους 105 °C

initial solid: η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης

5.4.6 Προσδιορισμός ελεύθερης γλυκόζης

Η μέθοδος προσδιορισμού της γλυκόζης βασίζεται στη μετατροπή της γλυκόζης σε ένα προϊόν ερυθρού χρώματος, που είναι αποτέλεσμα της διαδοχικής δράσης των ενζύμων οξειδάση και υπεροξειδάση της γλυκόζης. Αρχικά, η γλυκόζη με τη δράση της οξειδάσης μετατρέπεται σε γλυκονικό οξύ με ταυτόχρονη παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου. Στη συνέχεια, το υπεροξείδιο του υδρογόνου παρουσία αμινοφαιναζόνης και κάποιου φαινολικού παραγώγου με τη δράση της υπεροξειδάσης μετατρέπεται σε κάποιο προϊόν ερυθρού χρώματος το οποίο παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση στα 510 nm. Οι 2 αντιδράσεις που αναφέρθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω (GOD=οξειδάση, POD=υπεροξειδάση):



Σχήμα 5.6 Ενζυμική αλληλουχία αντιδράσεων προσδιορισμού γλυκόζης με τη μέθοδο GOD/PAP

Το διάλυμα εργασίας παρασκευάζεται μεταφέροντας ποσοτικά ένα φιαλίδιο ενζύμων σε ένα φιαλίδιο ρυθμιστικού διαλύματος και είναι σταθερό 45 ημέρες στους 4°C.

Κατασκευή καμπύλης αναφοράς με τη μέθοδο GOD/PAP

Για τον προσδιορισμό της ελεύθερης γλυκόζης με τη μέθοδο GOD/PAP κατασκευάζεται πρώτα η καμπύλη αναφοράς της γλυκόζης, με την εν λόγω μέθοδο.

Τα βήματα κατασκευής της καμπύλης αναφοράς με τη μέθοδο DNS είναι τα ακόλουθα:

- Χρησιμοποιείται πρότυπο διάλυμα γλυκόζης 10 mg/mL. Πραγματοποιούνται αραιώσεις του παραπάνω διαλύματος με απιονισμένο νερό, έτσι ώστε να προκύψουν διαλύματα γλυκόζης 0,1 , 0,2 , 0,4 , και 0,6 mg/mL.
- Σε οχτώ δοκιμαστικούς σωλήνες (δύο για κάθε συγκέντρωση γλυκόζης) προστίθενται 2 mL διαλύματος εργασίας και 0,1 mL από το κάθε διάλυμα γλυκόζης.
- Στη συνέχεια σε δύο ακόμα δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθενται 2 mL διαλύματος εργασίας και 0,1 mL απιονισμένου νερού (τυφλό).
- Όλοι οι δοκιμαστικοί σωλήνες επωάζονται σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 37 °C για 15 min.
- Επιλέγεται στο φωτόμετρο το μήκος κύματος των 510 nm. Το όργανο μηδενίζεται με απιονισμένο νερό, οι δοκιμαστικοί σωλήνες αναδεύονται στη συσκευή Vortex- Genie 2, της εταιρείας Scientific Industries, και μετρούνται οι απορροφήσεις των διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

Για τον προσδιορισμό της ελεύθερης γλυκόζης στα προς μελέτη υλικά άγνωστης συγκέντρωσης, χρησιμοποιήθηκαν τα διηθήματα που προέκυψαν μετά από την ενζυμική υδρόλυση των δειγμάτων. Στα διηθήματα αυτά, αρχικά πραγματοποιήθηκε αραιώση 1:10. Στη συνέχεια, προστέθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες 2 mL διαλύματος εργασίας και 0,1 mL διηθήματος από κάθε αραιωμένο διάλυμα. Για την παρασκευή του τυφλού, προστέθηκαν σε δοκιμαστικό σωλήνα 2 mL διαλύματος εργασίας και 0,1 mL απιονισμένου νερού. Ακολούθως, οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετήθηκαν για επώαση στο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 37 °C για 15 λεπτά. Στο παρακάτω Σχήμα 5.7 απεικονίζονται τα διαλύματα μετά το πέρας των 15 λεπτών στο υδατόλουτρο.



Σχήμα 5.7. Προσδιορισμός ελεύθερης γλυκόζης με τη μέθοδο GOD/PAP.

Μετά το πέρας της επώασης κάθε ένας δοκιμαστικός σωλήνας αναδεύεται στη συσκευή Vortex-Genie 2 και ακολουθεί η φωτομέτρηση, σε φωτόμετρο Spectroquant Pharo 300 Merck, σε μήκος κύματος 510 nm. Το φωτόμετρο πριν την έναρξη της φωτομέτρησης των δειγμάτων μηδενίστηκε με απιονισμένο νερό.

Σημείωση: Η παρουσία γλυκόζης στο δείγμα φαίνεται στον χρωματισμό του σακχάρου από άχρωμο σε ελαφρύ ρόζ κατά την προσθήκη δείγματος. Στην περίπτωση που το δείγμα δε χρωματίζεται αυτό θα σήμαινε ή ότι το δείγμα δεν περιείχε γλυκόζη ή ότι η γλυκόζη έχει καταναλωθεί από μικροοργανισμούς αν τυχόν το διήθημα είχε μείνει αρκετή ώρα εκτός ψυγείου.

Τέλος, η ελεύθερη γλυκόζη υπολογίζεται με βάση τη σχέση που ακολουθεί:

$$\text{Ελεύθερη γλυκόζη} \left(\% \frac{w}{w} \right) = \frac{0,71 \cdot \text{ABS}_{\text{mean}} \cdot D \cdot (V_{\text{tot}}) \cdot 10^{-3}}{\text{initial solid}} \cdot 100$$

όπου:

ABS_{mean}: ο μέσος όρος απορρόφησης

D: η αραιώση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα (D=1 όταν το διάλυμα παραμένει χωρίς αραιώση, D=10 όταν η αραιώση είναι 1:10)

V_{tot} : ο συνολικός όγκος του διηθήματος

initial solid: η αρχική μάζα του δείγματος.

5.4.7 Προσδιορισμός ολικού αμύλου

Η διαδικασία προσδιορισμού του ολικού αμύλου βασίζεται στην ενζυμική μέθοδο η οποία κάνει χρήση των ενζύμων αμυλογλυκοζοοξειδάση και α-αμυλάση. Τα εν λόγω χρησιμοποιούμενα ένζυμα περιλαμβάνονται στο σετ αντιδραστηρίων που παρέχει η εταιρεία Megazyme προκειμένου για τον προσδιορισμό του ολικού αμύλου.

Τα βήματα της διαδικασίας που ακολουθήθηκε είναι τα εξής (Megazyme, 2016):

- Από τα στερεά υπολείμματα τα οποία προέκυψαν από τη διαδικασία προσδιορισμού των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων λαμβάνεται μάζα ίση με 100 mg και τοποθετείται σε γυάλινα φιαλίδια.
- Εκτός από τα ανωτέρω γυάλινα φιαλίδια ετοιμάζονται και δύο ακόμα με την πρόσθεση 100 mg απιονισμένου νερού (τυφλό).
- Στα γυάλινα φιαλίδια προστίθενται 0,2 mL αιθανόλης (80% v/v) και τα φιαλίδια αναδεύονται στη συσκευή ανάδευσης Vortex Genie 2.
- Στα γυάλινα φιαλίδια προστίθενται 2mL KOH 2M και τα φιαλίδια τοποθετούνται σε παγόλουτρο (Εικόνα 5.31) για 20 min, με παράλληλη ανάδευση κάθε 5 min.
- Μετά την αφαίρεση τους από το παγόλουτρο ακολουθεί η προσθήκη 8 mL ρυθμιστικού διαλύματος οξικού νατρίου (sodium acetate buffer) με pH = 3,8, 0,1 mL α-αμυλάσης (α-amylase) και 0,1 mL αμυλογλυκοσιδάσης (AMG: amyloglucosidase).
- Τα δείγματα αναδεύονται και τοποθετούνται σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 50°C για 30 min με παράλληλη ανάδευση τους κάθε 10 min. Μετά το πέρας των 30 min τα δείγματα τοποθετούνται για φυγοκέντρωση για 10 min, με ταχύτητα φυγοκέντρωσης 3000 rpm, στη συσκευή φυγοκέντρωσης IEC/ CENTRA CL2 .
- Μετά τη φυγοκέντρωση ακολουθεί η μέθοδος προσδιορισμού της ελεύθερης γλυκόζης GOD/PAP στο υπερκείμενο υγρό. Το υπερκείμενο υγρό αραιώνεται με λόγο αραιώσης 1:5 και στη συνέχεια για κάθε δείγμα συμπεριλαμβανομένων και των τυφλών, ετοιμάζονται
- Δύο δοκιμαστικοί σωλήνες στους οποίους προστίθενται 0,1 mL αραιωμένου διαλύματος και 2 mL διαλύματος εργασίας. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες επωάζονται για 15 min σε υδατόλουτρο και τέλος φωτομετρώνται σε μήκος κύματος 510 nm, μετά από ανάδευση στη συσκευή ανάδευσης Vortex Genie 2 και μηδενισμό του φωτομέτρου με απιονισμένο νερό.

Οι μετρούμενες απορροφήσεις εισάγονται στην κατασκευασθείσα καμπύλη αναφοράς της γλυκόζης, με τη μέθοδο GOD/PAP, και στη συνέχεια υπολογίζεται η συγκέντρωση του αμύλου, με βάση τις σχέσεις που ακολουθούν.

$$C_{\text{γλυκόζης}} (\%w/w) = [(0,71 * \text{ABS}_{\text{mean}} * D * 10,4) * 10^{-3}] / \text{initial solid} * 100$$

$$\text{Ολικό άμυλο (\%w/w)} = C_{\text{γλυκόζης}} * 0,9$$

όπου:

ABSmean: ο μέσος όρος απορρόφησης.

D: Η αραίωση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα (D=1 όταν το διάλυμα δεν υφίσταται αραίωση, D=5 όταν η αραίωση είναι 1:5 και D=10 όταν η αραίωση είναι 1:10)

10,4 (mL): προκαθορισμένη τιμή

initial solid: η μάζα του δείγματος, η οποία προκύπτει μετά από αναγωγή, στο δείγμα πριν την εκχύλιση, της μάζας του στερεού υπολείμματος (μετά την εκχύλιση)

0,9: Mrglucose/Mrstarch

5.4.8 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα TOC και ολικού αζώτου TN

Για τον προσδιορισμό της επί της εκατό κατά όγκο περιεκτικότητας ολικού οργανικού άνθρακα TOC και αζώτου TN χρησιμοποιήθηκε η συσκευή TOC της εταιρείας Shimadzu η οποία απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 5.8:



Σχήμα 5.8 Συσκευή μέτρησης TOC.

5.4.9 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων

Η μέτρηση αυτή πραγματοποιείται στο φωτόμετρο Spectroquant Pharo 300 Merck όπου μετρείται η συγκέντρωση των VFAs με χρήση του κατάλληλου πακέτου αντιδραστηρίων του εργαστηρίου Spectroquant Volatile Organic Acids Test 1018909 (Merck KGaA, Mellipore, Germany (Merck KGaA, Mellipore, Germany)). Κάθε δείγμα είναι αραιωμένο 50 φορές.

Αρχή της μεθόδου: η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση των πτητικών οργανικών οξέων που περιέχονται στο δείγμα με διόλη, σε όξινο μέσο, προς σχηματισμό εστέρων λιπαρών οξέων. Αυτοί στη συνέχεια μετατρέπονται σε υδροξαμικά οξέα, αντιδρώντας με υδροξυλαμίνη. Ακολούθως αντιδρούν με ιόντα σιδήρου προς σχηματισμό κοκκινόχρωμων συμπλεγμάτων, τα οποία προσδιορίζονται φωτομετρικά. Η περιοχή μέτρησης κυμαίνεται στα 50- 3000mg/L VFAs, υπολογισμένα ως οξικό οξύ. Τα βήματα της μεθόδου περιλαμβάνουν:

- Έλεγχο του pH του δείγματος, ώστε να είναι pH 2-12.
- Προσθήκη με πιπέτα σε μια καθαρή κυλινδρική κυψελίδα 0,75mL αντιδραστηρίου OA-1.
- Προσθήκη με πιπέτα στην κυψελίδα 0,5mL αντιδραστηρίου OA-2.
- Προσθήκη με πιπέτα στην κυψελίδα 0,5mL δείγματος. Βιδώνεται το καπάκι και αναμιγνύεται.
- Η κυψελίδα τοποθετείται σε θερμοαντιδραστήρα στους 100°C για 15 λεπτά. Κατόπιν, ψύχεται κάτω από τρεχούμενο νερό στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος χώρου.
- Προσθήκη με πιπέτα στην κυψελίδα από 1 mL αντιδραστηρίου OA-3, OA-4 και OA-5.
- Χρόνος αντίδρασης 1 λεπτό.
- Η κυψελίδα εισάγεται στον υποδοχέα του φωτομέτρου και μετράται βάσει της καταχωρημένης μεθόδου με αριθμό 223.

5.3.10 Προσδιορισμός αιθανόλης

Ο προσδιορισμός της αιθανόλης λαμβάνει χώρα σε δείγματα μετά το στάδιο της ζύμωσης. Η μέθοδος περιλαμβάνει την χρήση του κατάλληλου πακέτου αντιδραστηρίων του εργαστηρίου (Megazyme 2018). Τα βήματα είναι τα εξής:

1. Εισαγωγή 2 mL αντιδραστηρίου Reagent 1 σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα.
2. Προσθήκη με πιπέτα 0.10 mL του υγρού δείγματος ή απιονισμένου νερού στην περίπτωση του λευκού (Blank).
3. Προσθήκη με πιπέτα 0.5 mL του αντιδραστηρίου Reagent 2 ύστερα από αναμονή 3 λεπτών.
4. Μεταφορά του δείγματος σε κυψελίδα και φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 340 nm

5.4 Πειραματική μεθοδολογία

5.4.1 Πειραματικό πρωτόκολλο για τη μέτρηση του δυναμικού μεθανίου (BMP Test)

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 37°C, σε υδατόλουτρο (σχήμα 5.9) με ταυτόχρονη ανάδευση στα 40 rpm. Σύμφωνα με την Angelidaki et al. [52] χρησιμοποιήθηκαν φιάλες ορού των 250 mL και 500 mL οι οποίες εμβολιάστηκαν με 50 mL και 100 mL αναερόβιας μικροβιακής καλλιέργειας (βιομάζα) αντίστοιχα. Έπειτα προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα δείγματος έτσι ώστε το μίγμα να αποκτήσει την επιθυμητή περιεκτικότητα σε ολικά πτητικά στερεά. Η μικροβιακή καλλιέργεια προήλθε από αναερόβιο μεσοφιλικό αντιδραστήρα που επεξεργάζεται πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια ιλύ από μονάδα επεξεργασίας υγρών αστικών λυμάτων. Στη συνέχεια, η αναερόβια μικροβιακή καλλιέργεια συμπληρώθηκε με διάλυμα θρεπτικών συστατικών των 50 mL και 100 mL. Για την παρασκευή του διαλύματος των θρεπτικών συστατικών χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αποθεματικά διαλύματα (για τις παρακάτω χημικές ουσίες οι συγκεντρώσεις είναι σε g/L σε απεσταγμένο νερό).

- $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (A)

- διάλυμα ιχνοστοιχείων και σεληνίτη: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2; H_3BO_3 , 0.05; ZnCl_2 , 0.05; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.038; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.05; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.05; AlCl_3 , 0.05; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.05; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.092; ethylenediaminetetraacetate, 0.5; πυκνό HCl , 1ml; $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.1 (B)

Σε 975 mL απεσταγμένου νερού, πρέπει να προστεθούν τα αποθεματικά διαλύματα (A), 2 mL (B), 1 mL. Στο διάλυμα προστίθεται μίγμα 80% N_2 -20% CO_2 για να διατηρείται ένα ουδέτερο pH. Cysteinehydrochloride, 0.5 g και NaHCO_3 , 2.6 g διαλύονται σε 10 mL απεσταγμένου νερού και το διάλυμα οδηγείται προς χρήση και αποθήκευση.



Σχήμα 5.9 Υδατόλουτρο

Ταυτόχρονα, πραγματοποιήθηκαν τυφλά πειράματα, όπου περιείχαν μόνο αναερόβια μικροβιακή καλλιέργεια, ως μέτρο σύγκρισης για την παραγωγή βιοαερίου. Ακόμα στον κάθε κύκλο πειραμάτων εξεταζόταν και μία θετική δοκιμή, δηλαδή στο δοχείο προσθέτονταν μόνο αναερόβια μικροβιακή καλλιέργεια και οξικό οξύ το οποίο είναι ένα υπόστρωμα που καταναλώνεται πολύ εύκολα από τους μικροοργανισμούς. Οι φιάλες ήταν σφραγισμένες με πώμα με λαστιχένιο διάφραγμα και ειδικά διαμορφωμένα καπάκια GL 45 (σχήμα 5.10) έτσι ώστε να επιτευχθεί κατάλληλη μόνωση και αποτροπή διαφυγής του βιοαερίου. Η παραγωγή του βιοαερίου μετρούταν σε σχέση με το χρόνο.



Σχήμα 5.10. Φιάλη ορού μέτρησης BMP

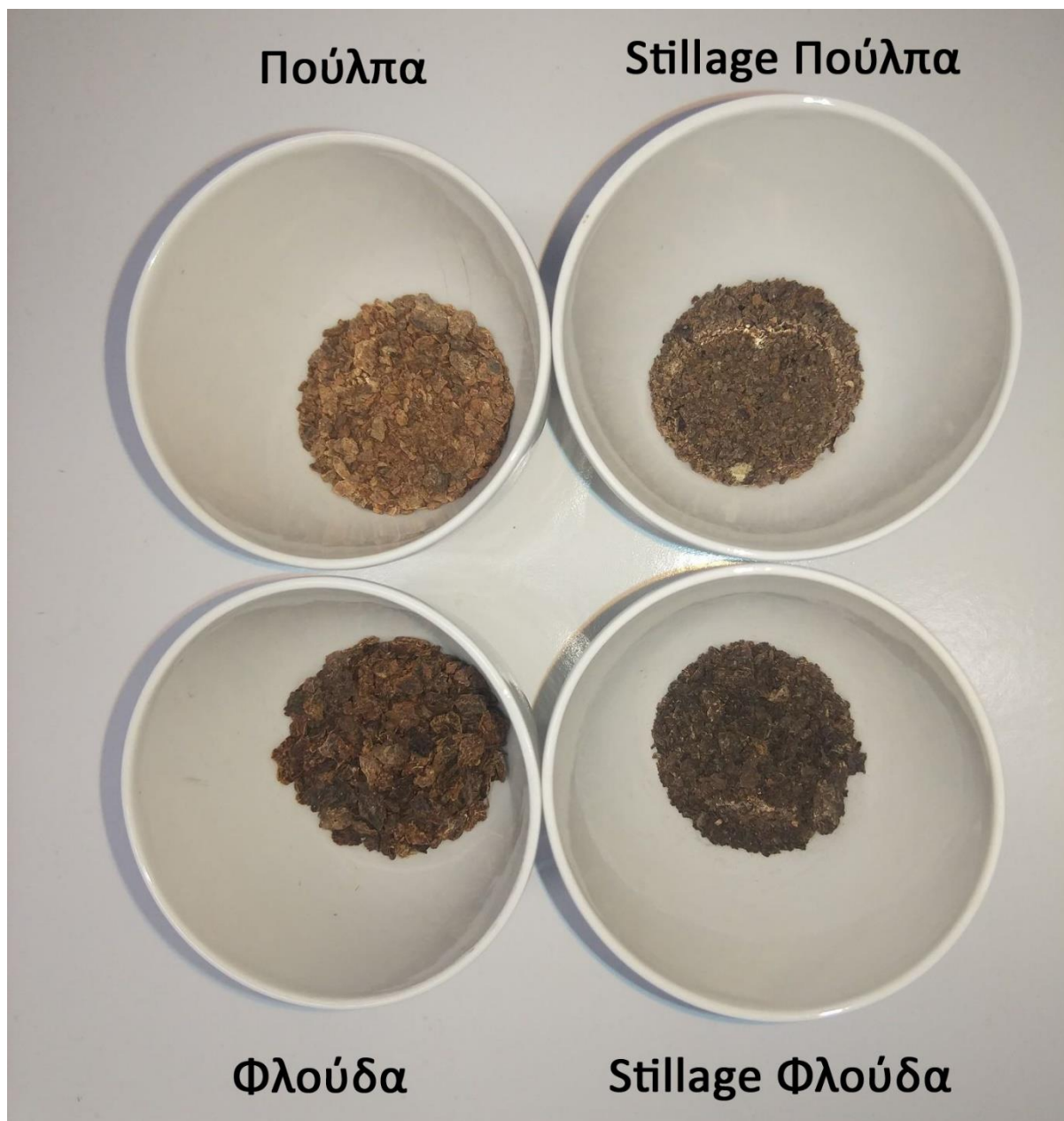
Επιλέχθηκε ογκομετρική μέθοδος για την μέτρηση του βιοαερίου που παραγόταν. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε ογκομέτρηση του νερού που εκτοπιζόταν λόγω την πίεσης του βιοαερίου (Σχήμα 5.11).



Σχήμα 5.11. Πειραματική διάταξη μέτρησης δυναμικού παραγωγής βιοαερίου

Με βάση το πειραματικό πρωτόκολλο που περιεγράφηκε σε αυτή την παράγραφο εκτιμήθηκε το δυναμικό παραγωγής βιοαερίου των ακόλουθων υποστρωμάτων (Σχήμα 5.12):

1. Φλούδα πορτοκαλιού (PEEL)
2. Υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού (SPEEL)
3. Πούλπα πορτοκαλιού (PULP)
4. Υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού (SPULP)



Σχήμα 5.12 Πρώτες ύλες

5.4.2 Μεθοδολογία ενζυμικής υδρόλυσης και αλκοολικής ζύμωσης

5.4.2.1 Ενζυμική υδρόλυση

Η πρώτη ύλη αρχικά περνάει από κόσκινο ASTM 1400 μm για την εξασφάλιση ενός συγκεκριμένου μεγέθους κόκκων. Έπειτα, 10g πρώτης ύλης μαζί με 100 mL νερό προστίθενται σε γυάλινη φιάλη των 500 ml. Χρησιμοποιούνται πέντε (5) γυάλινες φιάλες στις οποίες θα προστεθεί τελικά διαφορετική συγκέντρωση ενζύμου CellicCTec2 (0, 50, 150, 300, 450 mL/g θεωρητικής κυτταρίνης). Εν συνεχεία οι φιάλες τοποθετούνται στο αερόλουτρο IKA KS 30001 control σε συνθήκες 50°C και 150 rpm ανάδευση. Οι φιάλες αφήνονται για 24 ώρες σε αυτές τις συνθήκες, ενώ στις 2 στις 4 και στις 24 ώρες μετράται από κάθε φιάλη η διαλυμένη γλυκόζη και ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) στο υπερκείμενο υγρό.

Το ένζυμο CellicCTec2 (Novozymes, Denmark) αποτελεί ένα σύμπλεγμα επιθετικών κυτταρινασών, με β -γλυκοζιδάσες και ημικυτταρινάση. Η χρήση του εξασφαλίζει υψηλά ποσοστά μετατροπής, είναι αποτελεσματικό σε υποστρώματα με υψηλό περιεχόμενο σε στερεά, είναι ανθεκτικό σε αναστολείς και συμβατό με μια ποικιλία υποστρωμάτων.

Η σειρά με την οποία πραγματοποιήθηκαν οι πειραματικές μετρήσεις συνοψίζεται στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 5.1).

Πίνακας 5.1. Περιγραφή πειραματικών μετρήσεων.

A/A	Αρίθμηση	Πρώτη Ύλη	Συνθήκες
1	1 ^η Σειρά πειραματικών μετρήσεων	Φλούδα Πορτοκαλιού	Με προσθήκη ενζύμου, χωρίς διόρθωση pH
2	2 ^η Σειρά πειραματικών μετρήσεων	Φλούδα Πορτοκαλιού	Με προσθήκη ενζύμου, με διόρθωση pH
3	3 ^η Σειρά πειραματικών μετρήσεων	Πούλπα Πορτοκαλιού	Με προσθήκη ενζύμου, χωρίς διόρθωση pH
4	4 ^η Σειρά πειραματικών μετρήσεων	Πούλπα Πορτοκαλιού	Με προσθήκη ενζύμου, με διόρθωση pH
5	5 ^η Σειρά πειραματικών μετρήσεων	Φλούδα-Πούλπα Πορτοκαλιού (όχι μίγμα)	Χωρίς προσθήκη ενζύμου, χωρίς διόρθωση pH

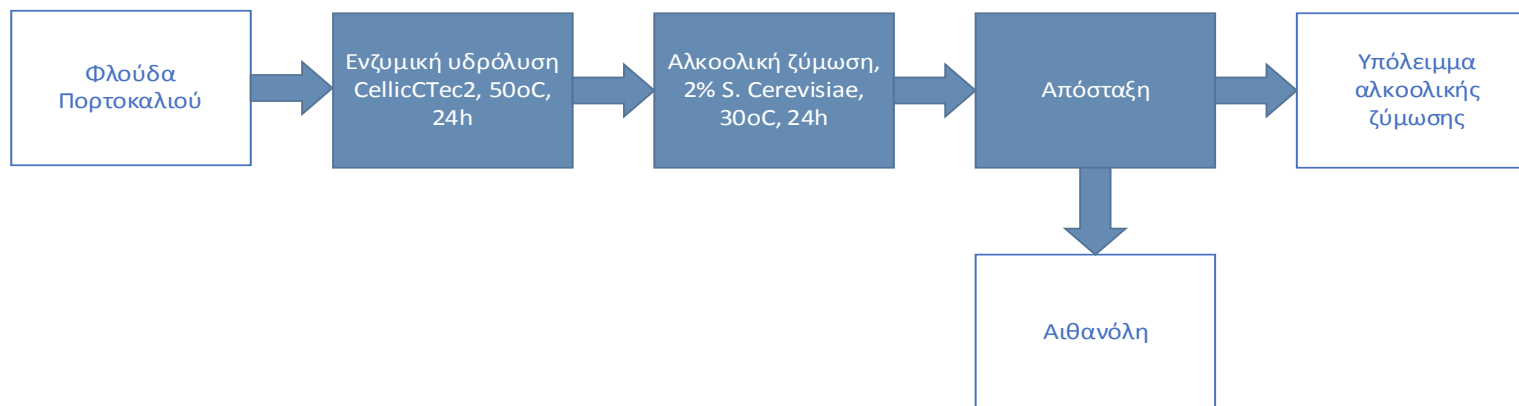
5.4.2.2 Ζύμωση

Για κάθε πρώτη ύλη (φλούδα πορτοκαλιού, πούλπα πορτοκαλιού) πραγματοποιούνται τρεις διαφορετικές ζυμώσεις, με και χωρίς διόρθωση του pH που προκύπτει στο κάθε δείγμα μετά την ενζυμική υδρόλυση καθώς και απευθείας ζύμωση χωρίς να έχει καμμία προκατεργασία.

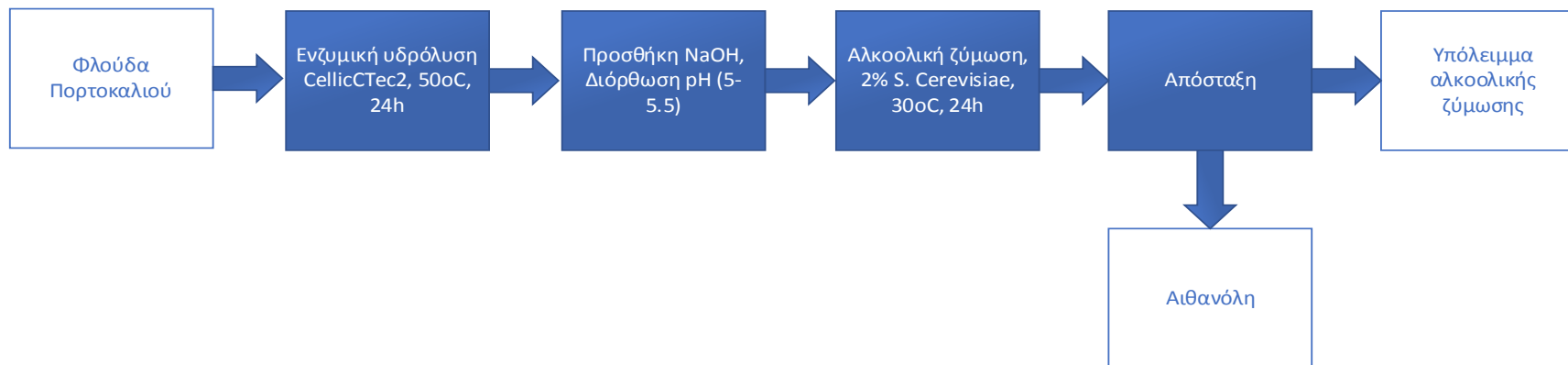
Η διεργασία της ζύμωσης πραγματοποιείται σύμφωνα με τα παρακάτω βήματα:

1. Τα δείγματα ελέγχονται ως προς το pH και ρυθμίζονται με κατάλληλη ποσότητα H₂SO₄ ή NaOH μέχρις ότου το pH να κυμαίνεται μεταξύ 5 – 6 στις περιπτώσεις όπου μελετάται η απόδοση μετά από διόρθωση pH.
2. Στα δείγματα προστίθεται η μαγιά *Saccharomyces cerevisiae* η οποία εμπεριέχεται στη συμβατική μαγιά ξηρή αρτοποιίας σε ποσοστό 2% κατά βάρος αρχικής ποσότητας πρώτης ύλης.
3. Τα δείγματα αναδεύονται σταθερά στο ανακινούμενο αερόλουτρο IKA KS 30001 control σε θερμοκρασία 30 °C και ταχύτητα ανάδευσης 150 rpm για χρονικό διάστημα 24 ωρών.

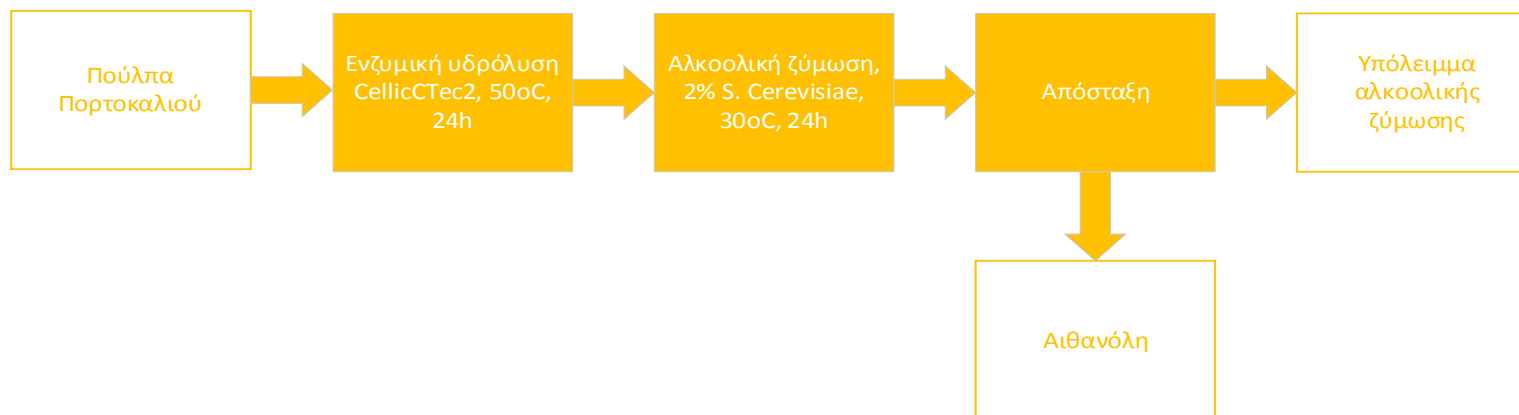
Κατά τη ζύμωση το υπερκείμενο υγρό δειγματίζεται στις 2, 4 και 24 ώρες και μετρούνται σε αυτό η συγκέντρωση της διαλυμένης γλυκόζης και η συγκέντρωση της παραχθείσας αιθανόλης.



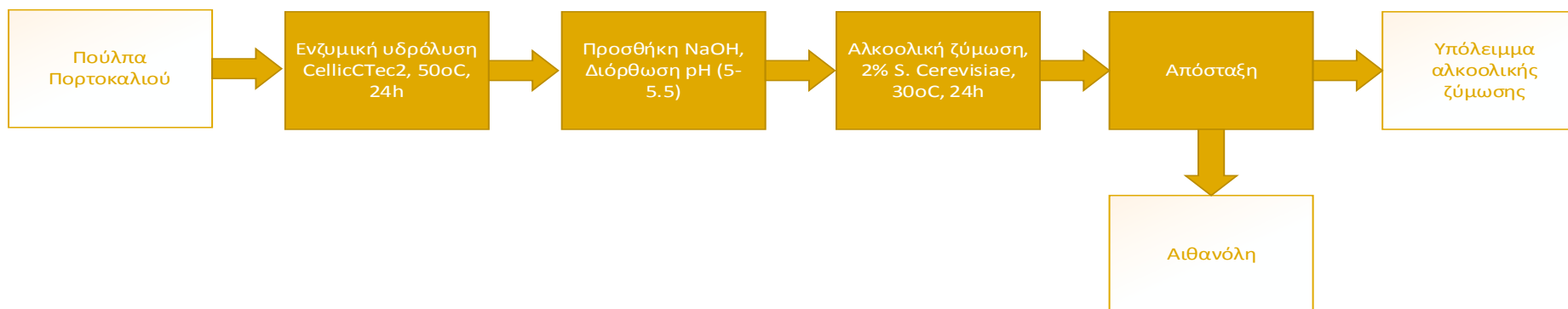
Σχήμα 5.13 Διάγραμμα ροής ενζυμικής υδρόλυσης και αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού χωρίς διόρθωση pH



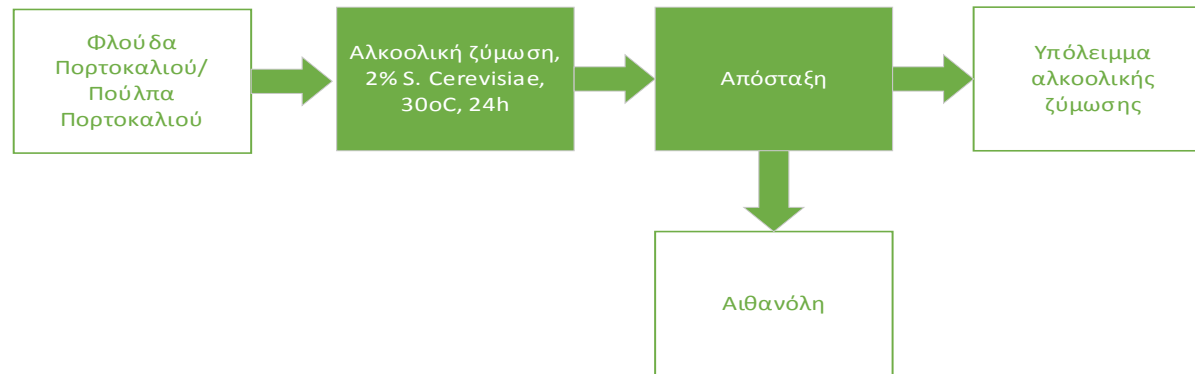
Σχήμα 5.14 Διάγραμμα ροής ενζυμικής υδρόλυσης και αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού με διόρθωση pH



Σχήμα 5.15 Διάγραμμα ροής ενζυμικής υδρόλυσης και αλκοολικής ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού χωρίς διόρθωση pH



Σχήμα 5.16 Διάγραμμα ροής ενζυμικής υδρόλυσης και αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού με διόρθωση pH



Σχήμα 5.17 Διάγραμμα ροής απευθείας αλκοολικής ζύμωσης φλούδας και πούλπας πορτοκαλιού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Πειραματικά αποτελέσματα για την φλούδα πορτοκαλιού

6.1.1 Σύσταση φλούδας πορτοκαλιού

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζεται η μέση σύσταση της πρώτης ύλης (φλούδα πορτοκαλιού-PEEL).

Πίνακας 6.1. Σύσταση φλούδας πορτοκαλιού

Παράμετρος	Φλούδα Πορτοκαλιού (Peel)
Ολικά Στερεά, TS (%)	97.2 ± 0.20
Υγρή φάση	
Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L)	*4542.00 ± 49.60
Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L)	*0.25 ± 0.05
Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L)	*4542.00 ± 50.00
Ολικό Άζωτο, TN (mg/L)	*68.27 ± 6.05
Ελεύθερα σάκχαρα (% d.b.)	4.70 ± 0.10
Στερεή Φάση	
Πτητικά Στερεά, VS (% d.b.)	96.80 ± 0.10
Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (% d.b.)	38.34 ± 0.04
Κυτταρίνη (% d.b.)	13.87 ± 0.76
Ημικυτταρίνη (% d.b.)	31.70 ± 1.12
Άμυλο (% d.b.)	1.02 ± 0.26
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (% d.b.)	1.72 ± 0.18
Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (% d.b.)	17.12 ± 0.21

*Συγκέντρωση ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος σε εκχύλιση με 50 mL νερό

Οι τιμές των κύριων συστατικών (Κυτταρίνη, Ημικυτταρίνη, Λιγνίνη) που προέκυψαν μετά τον χαρακτηρισμό εμφανίζουν μια σχετική συνάφεια με τις τιμές που εμφανίστηκαν στη βιβλιογραφία. Η τιμή της κυτταρίνης είναι εντός του εύρους (13-37 % κ.β.) και η τιμή της λιγνίνης (Διαλυτή και υπόλειμμα όξινης υδρόλυσης) 18.84 % είναι σχετικά κοντά (2-15 % κ.β.). Σημαντική διαφορά παρατηρείται στην τιμή της ημικυτταρίνης 31.7% κ.β. αφού το αναφερθέν εύρος στην βιβλιογραφία είναι 6-11 % κ.β.

6.1.2 Πειραματικά αποτελέσματα ενζυμικής υδρόλυσης και αλκοολικής ζύμωσης για τη φλούδα πορτοκαλιού

Στους παρακάτω Πίνακες (Πίνακες 6.2-6.3-6.4) παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις και τα ποσοστά σακχαροποίησης και παραγωγής αιθανόλης κατά την ενζυμική υδρόλυση και ζύμωση της φλούδας πορτοκαλιού, της φλούδας πορτοκαλιού με διόρθωση pH μετά την ενζυμική υδρόλυση και της ζύμωσης της φλούδας πορτοκαλιού χωρίς να έχει προηγηθεί ενζυμική υδρόλυση.

Πίνακας 6.2. Μετρήσεις ενζυμικής υδρόλυσης και ζύμωσης για PEEL.

Χρόνος (h)	2 Ώρες		4 Ώρες		24 Ώρες		
Ενζυμική Υδρόλυση							
Δείγμα	CellicCTec2 ($\mu\text{L/g}$ Κυτταρίνης)	Γλυκόζη (g/L)	TOC (g/L)	Γλυκόζη (g/L)	TOC (g/L)	Γλυκόζη (g/L)	TOC (g/L)
A1	0	2.44	5.87	4.23	8.53	12.30	18.05
A2	50	4.09	8.32	7.53	11.12	8.86	18.25
A3	150	4.60	12.05	11.19	13.37	11.98	20.45
A4	300	4.52	9.34	8.24	10.39	13.32	21.91
A5	450	5.48	12.33	13.55	13.38	13.89	22.74
Ζύμωση							
Δείγμα	CellicCTec2 ($\mu\text{L/g}$ Κυτταρίνης)	Γλυκόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)	Γλυκόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)	Γλυκόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)
A1	0	4.28	1.8	3.15	2.7	0.05	7.5
A2	50	7.36	1.8	5.22	2.4	0.01	9
A3	150	9.55	1.8	7.48	2.4	0.01	10
A4	300	10.85	2	8.68	2.5	0.06	11
A5	450	10.20	1.5	8.39	2.5	0.80	10.5

Πίνακας 6.3. Μετρήσεις ενζυμικής υδρόλυσης και ζύμωσης με διόρθωση pH για PEEL.

Χρόνος (h)	2 Ώρες		4 Ώρες		24 Ώρες		
Ενζυμική Υδρόλυση							
Δείγμα	CellicCTec2 ($\mu\text{L/g}$ Κυτταρίνης)	Γλυκόζη (g/L)	TOC (g/L)	Γλυκόζη (g/L)	TOC (g/L)	Γλυκόζη (g/L)	TOC (g/L)
A11	0	1.08	4.80	2.70	8.36	5.40	15.56
A12	50	1.96	5.48	3.61	7.44	8.69	17.60
A13	150	3.21	6.17	4.23	8.27	10.71	15.72
A14	300	3.38	5.75	5.42	7.51	10.20	14.54
A15	450	5.23	7.96	7.95	9.46	12.58	16.47
Ζύμωση							
Δείγμα	CellicCTec2 ($\mu\text{L/g}$ Κυτταρίνης)	Γλυκόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)	Γλυκόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)	Γλυκόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)
A11	0	3.86	3	1.06	4.8	0.21	7.2
A12	50	6.62	3	2.88	5.4	0.19	10.2
A13	150	10.16	3	5.15	5.2	0.36	12.6
A14	300	10.35	3.5	5.27	6	0.50	12.6
A15	450	10.55	4	7.77	7	0.57	13.2

Πίνακας 6.4. Μετρήσεις απευθείας ζύμωσης για PEEL.

Χρόνος (h)	2 Ώρες		4 Ώρες		24 Ώρες	
Ζύμωση						
Δείγμα	Γλυκόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)	Γλυκόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)	Γλυκόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)
A111	5.45	4.50	5.05	4.40	0.56	6.90
A112	6.49	4.80	4.91	4.60	0.50	7.20

6.1.3 Πειραματικά αποτελέσματα αναερόβιας χώνευσης για την φλούδα πορτοκαλιού

6.1.3.1 Πειραματικά αποτελέσματα αναερόβιας χώνευσης ανεπεξέργαστης φλούδας πορτοκαλιού

Στον Πίνακα 6.5 παρουσιάζεται η μέση σύσταση των πρώτων υλών (φλούδα πορτοκαλιού-PEEL) όπως φάνηκε στο 6.1.1 καθώς και η σύσταση της αναερόβιας λάσπης από αναερόβιο χωνευτήρα μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων που χρησιμοποιήθηκε στον 1^ο κύκλο πειραμάτων.

Πίνακας 6.5. Σύσταση αναερόβιας ιλύος και φλούδας πορτοκαλιού

Παράμετρος	Φλούδα	
	Αναερόβια Ιλύς	Πορτοκαλιού (Peel)
Ολικά Στερεά, TS (%)	3.44 ± 0.02	97.2 ± 0.20
Υγρή φάση		
Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L)	852.60 ± 44.10	*4542.00 ± 49.60
Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L)	667.8 ± 70.00	*0.25 ± 0.05
Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L)	184.80 ± 25.90	*4542.00 ± 50.00
Ολικό Άζωτο, TN (mg/L)	63.58 ± 2.16	*68.27 ± 6.05
Ελεύθερα σάκχαρα (% d.b.)	-	4.70 ± 0.10
Στερεή Φάση		
Πτητικά Στερεά, VS (% d.b.)	44.31 ± 0.51	96.80 ± 0.10
Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (% d.b.)	43.92 ± 0.12	38.34 ± 0.04
Κυτταρίνη (% d.b.)	0.26 ± 0.02	13.87 ± 0.76
Ημικυτταρίνη (% d.b.)	1.04 ± 0.05	31.70 ± 1.12
Άμυλο (% d.b.)	-	1.02 ± 0.26
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (% d.b.)	0.98 ± 0.01	1.72 ± 0.18
Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (% d.b.)	24.43 ± 1.17	17.12 ± 0.21

*Συγκέντρωση ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος σε εκχύλιση με 50 mL νερό

Στους παρακάτω Πίνακες (Πίνακες 6.6-6.7) παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου (B) καθώς και η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (ΣB) για την φλούδα πορτοκαλιού όπως και για το τυφλό και τη θετική δοκιμή (Οξικό οξύ).

Πίνακας 6.6. Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για τα φλούδα πορτοκαλιού (PEEL)

Ημερομηνία	Ώρες	Μέρες					3		4		7		8	
			Τυφλό		Θετικό 0.1 mL Οξ. Οξύ		Peel 0.3g		Peel 0.3g		Peel 0.5g		Peel 0.5g	
			(mL)		(mL)		(mL)		(mL)		(mL)		(mL)	
			B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB
7/9/20 16:00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8/9/20 16:30	24.50	1.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.00	7.00	0.00	0.00
9/9/20 15:30	23.00	1.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.00	7.00	15.00	22.00	0.00	0.00
10/9/20 16:00	24.50	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	15.00	15.00	7.00	14.00	0.00	22.00	1.00	1.00
11/9/20 15:30	23.50	3.98	0.00	0.00	4.00	4.00	10.00	25.00	0.00	14.00	0.00	22.00	0.00	1.00
14/9/20 14:50	71.33	6.95	0.00	0.00	0.00	4.00	18.00	43.00	10.00	24.00	86.00	108.00	0.00	1.00
15/9/20 13:10	22.33	7.88	4.00	4.00	0.00	4.00	14.00	57.00	13.00	37.00	33.00	141.00	0.00	1.00
16/9/20 15:10	26.00	8.97	9.00	13.00	13.00	17.00	16.00	73.00	0.00	37.00	20.00	161.00	0.00	1.00
17/9/20 13:40	22.50	9.90	0.00	13.00	15.00	32.00	5.00	78.00	0.00	37.00	0.00	161.00	0.00	1.00
21/9/20 11:10	93.50	13.80	30.00	43.00	55.00	87.00	24.00	102.00	0.00	37.00	11.00	172.00	0.00	1.00
22/9/20 14:40	27.50	14.94	0.00	43.00	0.00	87.00	0.00	102.00	0.00	37.00	11.00	183.00	0.00	1.00
23/9/20 13:40	23.00	15.90	0.00	43.00	2.00	89.00	0.00	102.00	0.00	37.00	8.00	191.00	0.00	1.00

Πίνακας 6.7. Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για τα φλούδα πορτοκαλιού(PEEL) (Σειρά Β)

Ημερομηνία	Ώρες	Μέρες	11		12	
			Peel 0.7g		Peel 0.7g	
			(mL)		(mL)	
			B	ΣB	B	ΣB
7/9/20 16:00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8/9/20 16:30	24.50	1.02	0.00	0.00	27.00	27.00
9/9/20 15:30	23.00	1.98	0.00	0.00	9.00	36.00
10/9/20 16:00	24.50	3.00	0.00	0.00	3.00	39.00
11/9/20 15:30	23.50	3.98	0.00	0.00	0.00	39.00
14/9/20 14:50	71.33	6.95	0.00	0.00	30.00	69.00
15/9/20 13:10	22.33	7.88	0.00	0.00	24.00	93.00
16/9/20 15:10	26.00	8.97	0.00	0.00	29.00	122.00
17/9/20 13:40	22.50	9.90	0.00	0.00	0.00	122.00
21/9/20 11:10	93.50	13.80	0.00	0.00	10.00	132.00
22/9/20 14:40	27.50	14.94	0.00	0.00	21.00	153.00
23/9/20 13:40	23.00	15.90	0.00	0.00	20.00	173.00

Στον παρακάτω Πίνακα (Πίνακας 6.8) παρουσιάζεται η σύσταση του υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης μετά την ολοκλήρωση του 1^{ου} κύκλου μέτρησης του δυναμικού παραγωγής βιοαερίου.

Πίνακας 6.8. Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για το PEEL

Παράμετρος	Τυφλό	Θετικό	3	7	12
			Peel		
Ολικά Στερεά, TS (%)	1.73	1.71	1.77	1.81	2.01
Υγρή φάση					
Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L)	404.25	448.35	602.1	748.8	774.75
Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L)	298.9	368.9	358.3	326.9	295.3
Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L)	105.35	79.45	243.6	421.9	479.45
Ολικό Άζωτο, TN (mg/L)	30.72	32.87	32.67	36.16	39.97
Πτητικά Λιπαρά Οξέα, VFA (mg/L)	104	123	160	263	264
Στερεή Φάση					
Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.)	44.82	43.80	48.93	47.27	46.65
Υδατοδιαλυτά στερεά WS (% d.b)	15.41	15.18	10.62	14.64	14.15
Κουτταρίνη (%d.b.)	0.27	0.24	0.02	0.84	0.26
Ημικουτταρίνη (%d.b.)	0.99	1.09	1.10	1.52	1.21
Άμυλο (%d.b.)	n.d	n.d.	n.d	n.d	n.d
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.)	0.98	0.97	1.11	1.10	1.13
Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.)	25.59	23.26	27.22	23.77	25.91

6.1.3.2 Πειραματικά αποτελέσματα αναερόβιας χώνευσης για το υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού

Στον Πίνακα 6.9 παρουσιάζεται η μέση σύσταση των πρώτων υλών (υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού (SPEEL) και αναερόβιας λάσπης από αναερόβιο χωνευτήρα μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων) που χρησιμοποιήθηκαν στον 2^ο κύκλο πειραμάτων.

Πίνακας 6.9. Σύσταση αναερόβιας ύλης και υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού

Παράμετρος	Αναερόβια Ύλη	Υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού (SPEEL)
Ολικά Στερεά, TS (%)	0.61 ± 0.05	96.75 ± 1.17
Υγρή φάση		
Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L)	505.80 ± 0.30	1151 ± 33
Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L)	442.70 ± 4.10	0.33 ± 0.03
Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L)	63.10 ± 4.40	1150.5 ± 32.5
Ολικό Άζωτο, TN (mg/L)	33.32 ± 1.67	48.52 ± 0.35
Στερεή Φάση		
Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.)	51.09	95.24 ± 1.11
Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (% d.b)	26.22 ± 0.77	11.71 ± 0.54
Κυτταρίνη (%d.b.)	0.81	2.55 ± 0.15
Ημικυτταρίνη (%d.b.)	2.38 ± 0.45	7.12 ± 0.61
Άμυλο (%d.b.)	n.d	0.70 ± 0.05
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.)	0.84 ± 0.04	2.86 ± 0.08
Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.)	19.51 ± 2.72	30.14 ± 0.43

*Συγκέντρωση ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος σε εκχύλιση με 50mL νερό

Στον παρακάτω Πίνακα 6.10 και 6.11 παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου (B) καθώς και η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (ΣB) για τα υπολείμματα αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού καθώς και για την τυφλή και θετική δοκιμή

Πίνακας 6.10. Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για τα SPEEL

Ημερομηνία	Ώρες	Μέρες			1		2		3		4			
			Τυφλό		Θετικό 0.1 mL Οξ. Οξύ		Peel 0.6g		Peel 0.6g		Peel 0.6g		Peel 0.8g	
			(mL)		(mL)		(mL)		(mL)		(mL)		(mL)	
			B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB
29/9/20 11:00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
30/9/20 13:00	26.00	1.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.00	11.00	
1/10/20 13:30	24.50	1.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00	16.00	
2/10/20 13:50	24.33	2.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	16.00	
5/10/20 11:00	69.17	4.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	22.00	38.00	
6/10/20 11:50	24.83	5.98	0.00	0.00	7.00	7.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	14.00	52.00	
7/10/20 13:00	25.17	7.03	0.00	0.00	0.00	7.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.00	62.00	
8/10/20 13:00	24.00	8.03	0.00	0.00	0.00	7.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	62.00	
9/10/20 13:30	24.50	9.05	0.00	0.00	0.00	7.00	3.00	3.00	0.00	0.00	5.00	5.00	19.00	81.00
12/10/20 11:10	69.67	11.95	0.00	0.00	0.00	7.00	0.00	3.00	0.00	0.00	11.00	16.00	0.00	81.00
13/10/20 13:00	25.83	13.03	0.00	0.00	0.00	7.00	0.00	3.00	0.00	0.00	16.00	16.00	0.00	81.00
14/10/20 15:00	26.00	14.11	0.00	0.00	0.00	7.00	0.00	3.00	0.00	0.00	16.00	16.00	4.00	85.00
15/10/20 14:00	23.00	15.07	0.00	0.00	0.00	7.00	0.00	3.00	0.00	0.00	16.00	16.00	2.00	87.00
16/10/20 13:00	23.00	16.03	0.00	0.00	0.00	7.00	0.00	3.00	0.00	0.00	16.00	16.00	11.00	98.00
19/10/20 13:00	72.00	19.03	0.00	0.00	0.00	7.00	0.00	3.00	6.00	6.00	0.00	16.00	27.00	125.00
20/10/20 14:00	25.00	20.07	0.00	0.00	0.00	7.00	0.00	3.00	0.00	6.00	0.00	16.00	12.00	137.00
21/10/20 14:00	24.00	21.07	0.00	0.00	0.00	7.00	0.00	3.00	0.00	6.00	0.00	16.00	8.00	145.00
23/10/20 14:00	48.00	23.07	0.00	0.00	0.00	7.00	0.00	3.00	7.00	13.00	0.00	16.00	22.00	167.00

Πίνακας 6.11. Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για τα SPEEL (Σειρά Β)

Ημερομηνία	Ωρες	Μέρες	5		6		7		8		9	
			Peel 0.8g		Peel 0.8g		Peel 1g		Peel 1g		Peel 1g	
			(mL)		(mL)		(mL)		(mL)		(mL)	
			B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB
29/9/20 11:00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
30/9/20 13:00	26.00	1.08	0.00	0.00	22.00	22.00	6.00	6.00	10.00	10.00	16.00	16.00
1/10/20 13:30	24.50	1.05	0.00	0.00	8.00	30.00	9.00	15.00	13.00	23.00	19.00	35.00
2/10/20 13:50	24.33	2.06	13.00	13.00	9.00	39.00	11.00	26.00	2.00	25.00	13.00	48.00
5/10/20 11:00	69.17	4.95	26.00	39.00	6.00	45.00	8.00	34.00	40.00	65.00	39.00	87.00
6/10/20 11:50	24.83	5.98	14.00	53.00	9.00	54.00	9.00	43.00	1.00	66.00	17.00	104.00
7/10/20 13:00	25.17	7.03	11.00	64.00	5.00	59.00	12.00	55.00	16.00	82.00	15.00	119.00
8/10/20 13:00	24.00	8.03	5.00	69.00	0.00	59.00	2.00	57.00	5.00	87.00	1.00	120.00
9/10/20 13:30	24.50	9.05	0.00	69.00	3.00	62.00	5.00	62.00	18.00	105.00	21.00	141.00
12/10/20 11:10	69.67	11.95	18.00	87.00	0.00	62.00	5.00	67.00	26.00	131.00	0.00	141.00
13/10/20 13:00	25.83	13.03	0.00	87.00	7.00	69.00	0.00	67.00	0.00	131.00	0.00	141.00
14/10/20 15:00	26.00	14.11	0.00	87.00	7.00	76.00	11.00	78.00	21.00	152.00	18.00	159.00
15/10/20 14:00	23.00	15.07	0.00	87.00	0.00	76.00	0.00	78.00	36.00	188.00	31.00	190.00
16/10/20 13:00	23.00	16.03	0.00	87.00	9.00	85.00	15.00	93.00	30.00	218.00	18.00	208.00
19/10/20 13:00	72.00	19.03	0.00	87.00	0.00	85.00	15.00	108.00	20.00	238.00	51.00	259.00
20/10/20 14:00	25.00	20.07	0.00	87.00	0.00	85.00	0.00	108.00	0.00	238.00	2.00	261.00
21/10/20 14:00	24.00	21.07	5.00	92.00	0.00	85.00	0.00	108.00	0.00	238.00	15.00	276.00
23/10/20 14:00	48.00	23.07	0.00	92.00	0.00	85.00	12.00	120.00	0.00	238.00	15.00	291.00

Στους παρακάτω Πίνακες (Πίνακας 6.12-6.13) παρουσιάζεται η σύσταση του υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης μετά την ολοκλήρωση του 2^{ου} κύκλου μέτρησης του δυναμικού παραγωγής βιοαερίου

Πίνακας 6.12. Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για SPEEL.

Παράμετρος	Τυφλό	Θετικό	1	2	3	4	5
			SPEEL				
Ολικά Στερεά (%)	0.55	0.66	0.73	0.69	0.93	0.91	1.08
Υγρή φάση							
Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L)	505.5	506.1	748.70	811.10	696.60	737.20	729.00
Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L)	446.8	438.6	522.80	547.00	524.10	517.80	539.50
Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L)	58.7	67.5	225.90	264.10	172.50	219.40	189.50
Ολικό Άζωτο, TN (mg/L)	34.99	31.65	47.46	55.90	46.29	46.62	53.11
Πτητικά Λιπαρά Οξέα, VFA (mg/L)	59	80	178	256	189	223	199
Στερεή Φάση							
Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.)	51.09	-	66.29	65.68	51.40	51.63	54.19
Υδατοδιαλυτά στερεά WS (% d.b)	26.98	25.45	15.38	16.48	6.83	9.44	10.91
Κυτταρίνη (%d.b.)	-	0.81	1.69	2.37	0.16	0.08	0.55
Ημικυτταρίνη (%d.b.)	1.93	2.82	1.93	4.16	0.88	0.89	1.46
Άμυλο (%d.b.)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.)	0.80	0.88	1.18	1.27	1.04	1.06	1.05
Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.)	22.22	16.79	29.06	26.20	33.27	34.10	33.15

Πίνακας 6.13. Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για SPEEL. (Σειρά Β)

Παράμετρος	6	7	8	9
Ολικά Στερεά (%)	1.01	1.54	1.16	0.85
Υγρή φάση				
Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L)	718.60	859.70	855.80	762.90
Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L)	432.50	607.30	578.20	574.80
Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L)	286.10	252.40	277.60	188.10
Ολικό Άζωτο, TN (mg/L)	48.02	47.32	57.75	46.19
Πτητικά Λιπαρά Οξέα, VFA (mg/L)	266	263	272	242
Στερεή Φάση				
Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.)	53.83	55.74	56.82	53.98
Υδατοδιαλυτά στερεά WS (% d.b)	8.75	7.75	9.68	8.43
Κυτταρίνη (%d.b.)	0.22	0.35	0.41	0.10
Ημικυτταρίνη (%d.b.)	0.97	1.31	1.01	1.15
Άμυλο (%d.b.)	n.d	n.d	n.d	n.d.
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.)	1.06	1.05	1.10	1.12
Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.)	30.67	31.61	33.74	32.38

6.2 Πειραματικά αποτελέσματα για την πούλπα πορτοκαλιού

6.2.1 Σύσταση πούλπας πορτοκαλιού

Στον Πίνακα 6.15 παρουσιάζεται η μέση σύσταση της πρώτης ύλης πούλπας πορτοκαλιού (PULP).

Πίνακας 6.15. Σύσταση πούλπας πορτοκαλιού

Παράμετρος	Πούλπα πορτοκαλιού (PULP)
Ολικά Στερεά, TS (%)	98.45 ± 0.15
Υγρή φάση	
Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L)	2673 ± 16
Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L)	0.2 ± 0,11
Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L)	2673 ± 17
Ολικό Άζωτο, TN (mg/L)	54.50 ± 0,37
Ελεύθερα σάκχαρα (% d.b.)	1.69 ± 0.05
Στερεή Φάση	
Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.)	97.15 ± 0.05
Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (% d.b)	22.41 ± 0.10
Κυτταρίνη (%d.b.)	24.86 ± 2.07
Ημικυτταρίνη (%d.b.)	33.76 ± 1.33
Άμυλο (%d.b.)	3.16 ± 0.46
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.)	3.55 ± 0.12
Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.)	19.90 ± 0.17

*Συγκέντρωση ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος σε εκχύλιση με 50 mL νερό

Η τιμή της κυτταρίνης που προέκυψε μετά τον χαρακτηρισμό εμφανίζει μια μεγάλη συνάφεια με την τιμή που εμφανίζεται στη βιβλιογραφία. Η τιμή της κυτταρίνης είναι 24.86 % κ.β. (24.52 % κ.β. στη βιβλιογραφία). Σημαντικές διαφορές παρατηρούνται στην τιμή της ημικυτταρίνης 33.76 % κ.β. (7.57 % κ.β. στη βιβλιογραφία) καθώς και στη λιγνίνη (Διαλυτή και υπόλειμμα όξινης υδρόλυσης) 23.45 % (7.51 % κ.β. στη βιβλιογραφία).

6.2.2 Πειραματικά αποτελέσματα ενζυμικής υδρόλυσης και αλκοολικής ζύμωσης για την πούλπα πορτοκαλιού

Στους παρακάτω Πίνακες (Πίνακες 6.16-6.17-6.18) παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις και τα ποσοστά σακχαροποίησης και παραγωγής αιθανόλης κατά την ενζυμική υδρόλυση και ζύμωση της πούλπας πορτοκαλιού, της πούλπας πορτοκαλιού με διόρθωση pH μετά την ενζυμική υδρόλυση και της ζύμωσης της πούλπας πορτοκαλιού χωρίς να έχει προηγηθεί ενζυμική υδρόλυση.

Πίνακας 6.16. Μετρήσεις ενζυμικής υδρόλυσης και ζύμωσης για SPULP.

Χρόνος (h)	2 Ώρες		4 Ώρες		24 Ώρες		
Ενζυμική Υδρόλυση							
Δείγμα	CellicCTec2 (μL/g Κυτταρίνης)	Γλυκόζη	TOC	Γλυκόζη	TOC	Γλυκόζη	TOC
B1	0	2.49	11.04	2.68	11.20	3.34	15.41
B2	50	5.68	14.30	6.56	13.78	8.38	24.96
B3	150	7.58	14.72	9.73	15.72	11.43	32.47
B4	300	10.44	17.19	13.60	19.20	16.01	25.56
B5	450	12.40	18.44	16.02	20.90	17.79	35.12
Ζύμωση							
Δείγμα	CellicCTec2 (μL/g Κυτταρίνης)	Γλυκόζη	Αιθανόλη	Γλυκόζη	Αιθανόλη	Γλυκόζη	Αιθανόλη
B1	0	1.02	1.20	0.64	2.40	0.59	2.40
B2	50	8.26	3.30	4.96	4.80	1.13	6.30
B3	150	11.40	4.80	10.14	6.00	1.60	8.10
B4	300	13.36	5.10	15.10	6.60	2.18	9.60
B5	450	17.53	7.50	18.94	7.80	2.46	10.80

Πίνακας 6.17. Μετρήσεις ενζυμικής υδρόλυσης και ζύμωσης με διόρθωση pH για PULP.

Χρόνος (h)	2 Ώρες		4 Ώρες		24 Ώρες		
Ενζυμική Υδρόλυση							
Δείγμα	CellicCTec2 ($\mu\text{L/g}$ Κυτταρίνης)	Γλυκόζη (g/L)	TOC(g/L)	Γλυκόζη (g/L)	TOC (g/L)	Γλυκόζη (g/L)	TOC (g/L)
B11	0	1.92	10.70	2.24	10.56	2.07	14.90
B12	50	3.85	12.67	6.30	14.41	7.81	21.65
B13	150	4.90	12.96	8.79	15.49	9.29	23.47
B14	300	7.37	17.11	13.01	18.48	16.36	29.75
B15	450	10.03	18.27	16.13	19.66	17.35	37.76
Ζύμωση							
Δείγμα	CellicCTec2 ($\mu\text{L/g}$ Κυτταρίνης)	Γλυκόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)	Γλυκόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)	Γλυκόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)
B11	0	1.47	1.20	1.24	1.50	0.26	2.40
B12	50	7.54	1.50	5.43	1.80	0.43	6.90
B13	150	11.23	1.80	10.14	2.40	0.49	7.20
B14	300	16.08	1.50	16.02	2.40	0.75	11.20
B15	450	21.51	1.80	10.48	1.80	0.68	12.40

Πίνακας 6.18. Μετρήσεις απευθείας ζύμωσης για PULP.

Χρόνος (h)	2 Ώρες		4 Ώρες		24 Ώρες	
Ζύμωση						
Δείγμα	Γλυκόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)	Γλυκόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)	Γλυκόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)
B111	0.84	1.20	0.46	1.40	0.44	1.80
B112	0.86	0.80	0.40	1.00	0.55	1.50

6.2.3 Πειραματικά αποτελέσματα αναερόβιας χώνευσης για την πούλπα πορτοκαλιού

6.2.3.1 Πειραματικά αποτελέσματα αναερόβιας χώνευσης ανεπεξέργαστης πούλπας πορτοκαλιού

Στον Πίνακα 6.19 παρουσιάζεται η μέση σύσταση της πρώτης ύλης πούλπας πορτοκαλιού (PULP) όπως αναφέρθηκε ήδη στο 6.2.1 και αναερόβιας λάσπης από αναερόβιο χωνευτήρα μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων) που χρησιμοποιήθηκαν στον 1^ο κύκλο πειραμάτων

Πίνακας 6.19. Σύσταση αναερόβιας ιλύος και πούλπας πορτοκαλιού

Παράμετρος	Αναερόβια Ιλύς	Πούλπα πορτοκαλιού (PULP)
Ολικά Στερεά, TS (%)	3.44 ± 0.02	98.45 ± 0.15
Υγρή φάση		
Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L)	852.60 ± 44.10	2673±16
Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L)	667.8 ± 70.00	0.2±0.11
Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L)	184.80 ± 25.90	2673±17
Ολικό Άζωτο, TN (mg/L)	63.58 ± 2.16	54.50±0.37
Στερεή Φάση		
Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.)	44.31 ± 0.51	97.15 ± 0.05
Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (% d.b)	43.92 ± 0.12	22.41 ± 0.10
Κυτταρίνη (%d.b.)	0.26 ± 0.02	24.86 ± 2.07
Ημικυτταρίνη (%d.b.)	1.04 ± 0.05	33.76 ± 1.33
Άμυλο (%d.b.)	-	3.16 ± 0.46
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.)	0.98 ± 0.01	3.55 ± 0.12
Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.)	24.43 ± 1.17	19.90 ± 0.17

*Συγκέντρωση ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος σε εκχύλιση με 50 mL νερό

Στους παρακάτω Πίνακες (Πίνακες 6.20-6.21) παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου (B) καθώς και η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (ΣB) για την πούλπα πορτοκαλιού όπως και για το τυφλό και τη θετική δοκιμή (Οξικό οξύ).

Πίνακας 6.20. Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για τα πούλπα πορτοκαλιού(PULP)

Ημερομηνία	Ώρες	Μέρες					1		2	
			Τυφλό		Θετικό 0.1 mL Οξ. Οξύ		PULP 0.3g		PULP 0.3g	
			(mL)		(mL)		(mL)		(mL)	
			B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB
7/9/20 16:00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
8/9/20 16:30	24.50	1.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
9/9/20 15:30	23.00	1.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	20.00	20.00	
10/9/20 16:00	24.50	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.00	6.00	23.00	43.00
11/9/20 15:30	23.50	3.98	0.00	0.00	4.00	4.00	13.00	19.00	17.00	60.00
14/9/20 14:50	71.33	6.95	0.00	0.00	0.00	4.00	26.00	45.00	12.00	72.00
15/9/20 13:10	22.33	7.88	4.00	4.00	0.00	4.00	6.00	51.00	9.00	81.00
16/9/20 15:10	26.00	8.97	9.00	13.00	13.00	17.00	24.00	75.00	6.00	87.00
17/9/20 13:40	22.50	9.90	0.00	13.00	15.00	32.00	15.00	90.00	0.00	87.00
21/9/20 11:10	93.50	13.80	30.00	43.00	55.00	87.00	25.00	115.00	0.00	87.00
22/9/20 14:40	27.50	14.94	0.00	43.00	0.00	87.00	5.00	120.00	0.00	87.00
23/9/20 13:40	23.00	15.90	0.00	43.00	2.00	89.00	0.00	120.00	0.00	87.00

Πίνακας 6.21. Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για τα πούλπα πορτοκαλιού(PULP) (Σειρά Β)

Ημερομηνία	Ωρες	Μέρες	5		6		9		10	
			PULP 0.5g		PULP 0.5g		PULP 0.7g		PULP 0.7g	
			(mL)		(mL)		(mL)		(mL)	
			B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB
7/9/20 16:00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8/9/20 16:30	24.50	1.02	0.00	0.00	0.00	0.00	7.00	7.00	9.00	9.00
9/9/20 15:30	23.00	1.98	0.00	0.00	0.00	0.00	14.00	21.00	6.00	15.00
10/9/20 16:00	24.50	3.00	0.00	0.00	6.00	6.00	1.00	22.00	9.00	24.00
11/9/20 15:30	23.50	3.98	9.00	9.00	2.00	8.00	11.00	33.00	13.00	37.00
14/9/20 14:50	71.33	6.95	58.00	67.00	43.00	51.00	45.00	78.00	57.00	94.00
15/9/20 13:10	22.33	7.88	28.00	95.00	16.00	67.00	26.00	104.00	15.00	109.00
16/9/20 15:10	26.00	8.97	19.00	114.00	14.00	81.00	31.00	135.00	24.00	133.00
17/9/20 13:40	22.50	9.90	10.00	124.00	6.00	87.00	0.00	135.00	17.00	150.00
21/9/20 11:10	93.50	13.80	42.00	166.00	17.00	104.00	10.00	145.00	37.00	187.00
22/9/20 14:40	27.50	14.94	0.00	166.00	0.00	104.00	2.00	147.00	8.00	195.00
23/9/20 13:40	23.00	15.90	0.00	166.00	0.00	104.00	0.00	147.00	4.00	199.00

Στον παρακάτω Πίνακα (Πίνακας 6.22) παρουσιάζεται η σύσταση του υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης πούλπας πορτοκαλιού (PULP) μετά την ολοκλήρωση του 1^{ου} κύκλου μέτρησης του δυναμικού παραγωγής βιοαερίου.

Πίνακας 6.22. Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για το PULP

Παράμετρος	Τυφλό	Θετικό	1	5	6	9	10
Ολικά Στερεά, TS (%)	1.73	1.71	1.75	1.94	1.84	2.09	1.90
Υγρή φάση							
Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L)	404.25	448.35	602.75	701.75	713.55	785.95	981.15
Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L)	298.9	368.9	336.80	319.85	332.00	370.55	349.25
Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L)	105.35	79.45	265.95	381.90	381.55	415.40	631.90
Ολικό Άζωτο, TN (mg/L)	30.72	32.87	28.61	24.35	30.81	40.04	26.72
Πτητικά Λιπαρά Οξέα, VFA (mg/L)	104	123	205	197	183	425	308
Στερεή Φάση							
Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.)	44.82	43.80	47.5	47.62	48.90	54.94	51.54
Υδατοδιαλυτά στερεά WS (% d.b)	15.41	15.18	11.31	13.40	14.09	12.15	12.26
Κυτταρίνη (%d.b.)	0.27	0.24	0.03	0.08	0.14	0.11	0.71
Ημικυτταρίνη (%d.b.)	0.99	1.09	1.36	1.48	1.39	1.38	1.61
Άμυλο (%d.b.)	n.d	n.d.	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.)	0.98	0.97	1.19	1.17	1.15	1.09	1.50
Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.)	25.59	23.26	27.88	32.90	25.66	27.84	30.15

6.2.3.2 Πειραματικά αποτελέσματα αναερόβιας χώνευσης για το υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού

Στον Πίνακα 6.23 παρουσιάζεται η μέση σύσταση των πρώτων υλών (υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού (SPULP) και αναερόβιας λάσπης από αναερόβιο χωνευτήρα μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων) που χρησιμοποιήθηκαν στον 3^ο κύκλο πειραμάτων

Πίνακας 6.23. Σύσταση αναερόβιας ύλης και υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού

Παράμετρος	Αναερόβια Ύλη	Υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού (SPULP)
Ολικά Στερεά, TS (%)	0.67	99.07 ± 0.05
Υγρή φάση		
Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L)	346.35	999.4 ± 18.60
Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L)	307.6	0.37 ± 0.04
Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L)	38.75	999.2 ± 18.80
Ολικό Άζωτο, TN (mg/L)	29.28	56.27 ± 0.12
Στερεή Φάση		
Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.)	47.94	96.43 ± 0.16
Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (% d.b)	10.53	11.33 ± 0.08
Κυτταρίνη (%d.b.)	0.56	3.82 ± 0.13
Ημικυτταρίνη (%d.b.)	0	6.29 ± 0.39
Άμυλο (%d.b.)	0	1.57 ± 0.02
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.)	1.14	3.22 ± 0.09
Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.)	25.74	25.57 ± 0.53

*Συγκέντρωση ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος σε εκχύλιση με 50 mL νερό

Στον παρακάτω Πίνακα 6.24 και 6.25 παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου (B) καθώς και η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (ΣB) για τα υπολείμματα αλκοολικής ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού καθώς και για την τυφλή και θετική δοκιμή.

Πίνακας 6.24. Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για τα SPULP

Ημερομηνία	Ώρες	Μέρες	Τυφλό		Θετικό 0.1 mL Οξ. Οξύ		1		2		3		4	
							SPULP 0.60g		SPULP 0.60g		SPULP 0.60g		SPULP 0.80g	
			(mL)		(mL)		(mL)		(mL)		(mL)		(mL)	
			B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB
26/10/20 11:00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
27/10/20 13:00	26.00	1.08	7.00	7.00	7.00	0.00	22.00	22.00	0.00	0.00	0.00	0.00	13.00	13.00
29/10/20 13:30	48.50	3.10	0.00	7.00	0.00	0.00	0.00	22.00	10.00	10.00	0.00	0.00	0.00	13.00
30/10/20 13:50	24.33	4.12	0.00	7.00	0.00	6.00	0.00	22.00	0.00	10.00	9.00	9.00	0.00	13.00
2/11/20 15:00	74.00	7.20	0.00	7.00	0.00	6.00	20.00	42.00	20.00	30.00	30.00	39.00	14.00	27.00
3/11/20 13:50	22.83	8.15	0.00	7.00	0.00	6.00	17.00	59.00	16.00	46.00	24.00	63.00	5.00	32.00
4/11/20 13:00	23.17	9.12	0.00	7.00	0.00	6.00	8.00	67.00	0.00	46.00	20.00	83.00	7.00	39.00
5/11/20 13:00	24.00	10.12	0.00	7.00	0.00	6.00	6.00	73.00	13.00	59.00	18.00	101.00	5.00	44.00
6/11/20 13:30	24.50	11.14	0.00	7.00	0.00	6.00	6.00	79.00	0.00	59.00	0.00	101.00	5.00	49.00
9/11/20 14:10	72.67	14.17	0.00	7.00	0.00	6.00	26.00	105.00	7.00	66.00	22.00	123.00	12.00	61.00
10/11/20 13:00	22.83	15.12	0.00	7.00	0.00	6.00	2.00	107.00	13.00	79.00	6.00	129.00	16.00	77.00
12/11/20 14:00	49.00	17.16	0.00	7.00	0.00	6.00	0.00	107.00	0.00	79.00	0.00	129.00	0.00	77.00
13/11/20 14:00	24.00	18.16	0.00	7.00	0.00	6.00	10.00	117.00	10.00	89.00	10.00	139.00	15.00	92.00
16/11/20 1:00	59.00	20.62	0.00	7.00	0.00	6.00	21.00	138.00	23.00	112.00	11.00	150.00	5.00	97.00
18/11/20 1:00	48.00	22.62	0.00	7.00	0.00	6.00	8.00	146.00	28.00	140.00	28.00	178.00	8.00	105.00
19/11/20 2:00	25.00	23.66	0.00	7.00	0.00	6.00	0.00	146.00	0.00	140.00	0.00	178.00	0.00	105.00
20/11/20 2:00	24.00	24.66	0.00	7.00	0.00	6.00	6.00	152.00	17.00	157.00	0.00	178.00	13.00	118.00

Πίνακας 6.25 Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για τα SPULP (Σειρά Β)

Ημερομηνία	Ώρες	Μέρες	5		6		7		8		9	
			SPULP 0.80g		SPULP 0.80g		SPULP 1g		SPULP 1g		SPULP 1g	
			(mL)		(mL)		(mL)		(mL)		(mL)	
			B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB
26/10/20 11:00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
27/10/20 13:00	26.00	1.08	0.00	0.00	15.00	15.00	10.00	10.00	6.00	6.00	0.00	0.00
29/10/20 13:30	48.50	3.10	0.00	0.00	17.00	32.00	4.00	14.00	14.00	20.00	0.00	0.00
30/10/20 13:50	24.33	4.12	0.00	0.00	10.00	42.00	3.00	17.00	9.00	29.00	11.00	11.00
2/11/20 15:00	74.00	7.20	29.00	29.00	23.00	65.00	29.00	46.00	26.00	55.00	16.00	27.00
3/11/20 13:50	22.83	8.15	28.00	57.00	19.00	84.00	21.00	67.00	0.00	55.00	40.00	67.00
4/11/20 13:00	23.17	9.12	23.00	80.00	16.00	100.00	21.00	88.00	16.00	71.00	8.00	75.00
5/11/20 13:00	24.00	10.12	20.00	100.00	20.00	120.00	16.00	104.00	5.00	76.00	14.00	89.00
6/11/20 13:30	24.50	11.14	0.00	100.00	15.00	135.00	20.00	124.00	8.00	84.00	0.00	89.00
9/11/20 14:10	72.67	14.17	37.00	137.00	29.00	164.00	56.00	180.00	32.00	116.00	21.00	110.00
10/11/20 13:00	22.83	15.12	0.00	137.00	0.00	164.00	14.00	194.00	14.00	130.00	11.00	121.00
12/11/20 14:00	49.00	17.16	0.00	137.00	0.00	164.00	0.00	194.00	0.00	130.00	0.00	121.00
13/11/20 14:00	24.00	18.16	0.00	137.00	15.00	179.00	17.00	211.00	30.00	160.00	8.00	129.00
16/11/20 1:00	59.00	20.62	32.00	169.00	23.00	202.00	65.00	276.00	29.00	189.00	36.00	165.00
18/11/20 1:00	48.00	22.62	33.00	202.00	21.00	223.00	30.00	306.00	0.00	189.00	23.00	188.00
19/11/20 2:00	25.00	23.66	0.00	202.00	0.00	223.00	0.00	306.00	0.00	189.00	0.00	188.00
20/11/20 2:00	24.00	24.66	12.00	214.00	9.00	232.00	7.00	313.00	0.00	189.00	14.00	202.00

Στους παρακάτω Πίνακες (Πίνακας 6.26-6.27) παρουσιάζεται η σύσταση του υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης μετά την ολοκλήρωση του 3^{ου} κύκλου μέτρησης του δυναμικού παραγωγής βιοαερίου

Πίνακας 6.26. Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για SPULP.

Παράμετρος	Τυφλό	Θετικό	1	2	3	4	5
			SPULP				
Ολικά Στερεά (%)	0.67	-	1.03	0.89	0.88	0.96	0.9
Υγρή φάση							
Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L)	346.35	-	583.25	646.45	546.05	641.9	613.7
Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L)	307.6	-	382.6	393.05	400.2	370.65	444.55
Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L)	38.75	-	200.65	253.4	145.85	271.25	169.15
Ολικό Άζωτο, TN (mg/L)	29.28	-	49.9	56.01	36.51	45.38	43.84
Πτητικά Λιπαρά Οξέα, VFA (mg/L)	61	-	191	201	253	179	168
Στερεή Φάση							
Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.)	47.94	-	59.87	57.41	55.82	57.46	60.67
Υδατοδιαλυτά στερεά WS (% d.b)	10.53	-	10.32	9.09	13.36	12.27	7.32
Κυτταρίνη (%d.b.)	0.56	-	1.43	0.65	1.34	1.72	1.13
Ημικυτταρίνη (%d.b.)	0	-	0.36	0	0	0.09	0
Άμυλο (%d.b.)	0	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.)	1.14	-	1.29	1.35	1.36	1.43	1.34
Υπόλειμμα Ώξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.)	25.74	-	28.06	27.77	26.97	25.15	29.88

Πίνακας 6.27. Σύσταση υπολειμμάτων αναερόβιας χώνευσης για SPULP. (Σειρά Β)

Παράμετρος	6	7	8	9
Ολικά Στερεά (%)	0.92	1.03	1.42	1.03
Υγρή φάση				
Ολικός Άνθρακας, TC (mg/L)	708.15	923.1	1091	765.5
Ολικός Ανόργανος Άνθρακας, TIC (mg/L)	376.15	425.7	415.1	442
Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L)	332	497.4	675.9	323.5
Ολικό Άζωτο, TN (mg/L)	28.94	28.3	50.55	27.56
Πτητικά Λιπαρά Οξέα, VFA (mg/L)	223	214	195	186
Στερεή Φάση				
Πτητικά Στερεά, VS (%d.b.)	57.14	65.97	63.57	59.69
Υδατοδιαλυτά στερεά WS (% d.b)	14.34	13.09	9.09	6.95
Κυτταρίνη (%d.b.)	2.39	2.18	1.57	0.95
Ημικυτταρίνη (%d.b.)	0.29	0.34	0.15	0.06
Άμυλο (%d.b.)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (%d.b.)	1.5	1.61	1.42	1.42
Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (%d.b.)	25.65	26.46	26.64	27.93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1 Στατιστική επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων για την παραγωγή βιοαερίου / Μέθοδος Grubbs (έλεγχος ακραίων τιμών)

Η μέθοδος Grubbs εντοπίζει ακραίες τιμές υπό την προϋπόθεση ότι οι πειραματικές μας μετρήσεις ακολουθούν κανονική κατανομή. Τα δεδομένα που λαμβάνονται υπόψη για τον έλεγχο είναι οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές όπως επίσης και η τυπική απόκλιση.

Η δοκιμή βασίζεται στη διαφορά του μέσου όρου του δείγματος και των πιο ακραίων δεδομένων λαμβάνοντας υπόψη την τυπική απόκλιση (Grubbs, 1950, 1969, DIN 32645, DIN 38402).

Η δοκιμή μπορεί να ανιχνεύσει ένα outlier τη φορά με διαφορετικές πιθανότητες (βλέπε πίνακα 7.1) από ένα σύνολο δεδομένων με υποτιθέμενη κανονική κατανομή.

Ο Πίνακας δημιουργήθηκε με την βάση δεδομένων της Excel για την κατανομή t και με βάση των τύπο (για έλεγχο ενός άκρου):

$$G > \frac{N-1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{t_{\alpha/N, N-2}^2}{N-2 + t_{\alpha/N, N-2}^2}}$$

Όπου N το πλήθος του δείγματος, α το επίπεδο εμπιστοσύνης και t η κατανομή student

Πίνακας 7.1. Τιμές G συναρτήσει του πλήθους των μετρήσεων και της πιθανότητας σφάλματος εντοπισμού της πραγματικής τιμής στο σύνολο των μετρήσεων

	0.4	0.3	0.2	0.1	0.075	0.05	0.025	0.01
N	G							
3	1.05	1.10	1.13	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
4	1.2	1.30	1.35	1.42	1.44	1.46	1.48	1.49
5	1.31	1.40	1.49	1.6	1.64	1.67	1.71	1.75
6	1.40	1.49	1.59	1.73	1.77	1.82	1.89	1.94
7	1.47	1.57	1.68	1.83	1.88	1.94	2.02	2.1
8	1.54	1.63	1.75	1.91	1.96	2.03	2.13	2.22
9	1.59	1.69	1.81	1.98	2.04	2.11	2.21	2.32
10	1.65	1.74	1.86	2.03	2.10	2.18	2.29	2.41
11	1.69	1.79	1.91	2.09	2.14	2.23	2.36	2.48

Η στατιστική επεξεργασία και ο έλεγχος ακραίων τιμών έγινε για το σύνολο των πειραματικών μετρήσεων για κάθε υπόστρωμα. Το επίπεδο εμπιστοσύνης (confidence level) που επιλέχθηκε για την φλούδα και πούλπα πορτοκαλιού ήταν το 60% λόγω της μεγάλης τυπικής απόκλισης που χαρακτηρίζει την μέτρηση δυναμικού παραγωγής βιοαερίου. Στους πίνακες 7.2-7.7 παρουσιάζονται τα στατιστικά αποτελέσματα και ο έλεγχος ακραίων τιμών για το σύνολο των μετρήσεων παραγωγής βιοαερίου για όλα τα υποστρώματα

Πίνακας 7.2. Παραγωγή Βιοαερίου από PEEL και PULP στο σύνολο των μετρήσεων

		Φλούδα						Πούλπα					
		3	4	7	8	11	12	1	2	5	6	9	10
mL Βιοαερίου/ g Ξηρού υποστρώματος		340.6	123.7	382.6	-	-	173.6	399.6	289.71	332	208	210	284.26
VS λάσπη/ VS υπόστρωμα		2.59	2.59	1.56	-	-	1.11	2.59	2.59	1.56	1.56	1.11	1.11
G>1.2		0.68	1.05	1.01	-	-	0.65	1.53	0.03	0.61	1.08	1.05	0.04
Φλούδα							Πούλπα						
Μέσος Όρος	Μέση τιμή	Μέγιστη	Ελάχιστη	Εύρος	Διασπορά	Τυπική απόκλιση	Μέσος Όρος	Μέση τιμή	Μέγιστη	Ελάχιστη	Εύρος	Διασπορά	Τυπική απόκλιση
254.50	256.50	382.00	123.00	259.00	11875.25	125.83	287.26	286.98	399.6	208	191.6	4481.37	73.33

Πίνακας 7.3. Παραγωγή Βιοαερίου από PEEL και PULP μετά απο Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων και αφαίρεση των ακραίων μετρήσεων

Φλούδα							Πούλπα					
	3	4	7	8	11	12	1	2	5	6	9	10
mL Βιοαερίου/ g Ξηρού υποστρώματος	340.6	123.7	382.6	-	-	173.6	-	289.71	332	208	210	284.26
VS λάσπη/ VS υπόστρωμα	2.59	2.59	1.56	-	-	1.11	-	2.59	1.56	1.56	1.11	1.11
G>1.2	0.68	1.05	1.01	-	-	0.65	-	0.03	0.61	1.08	1.05	0.04

Φλούδα							Πούλπα						
Μέσος Όρος	Μέση τιμή	Μέγιστη	Ελάχιστη	Εύρος	Διασπορά	Τυπική απόκλιση	Μέσος Όρος	Μέση τιμή	Μέγιστη	Ελάχιστη	Εύρος	Διασπορά	Τυπική απόκλιση
254.50	256.50	382.00	123.00	259.00	11875.25	125.83	264.79	284.26	332.00	208.00	124.00	2348.86	54.19

Πίνακας 7.4. Παραγωγή Βιοαερίου από SPEEL στο σύνολο των μετρήσεων

	4	5	6	7	8	9	
mL Βιοαερίου/ g Ξηρού υποστρώματος	208.75	115	106.25	120	238	291	
VS λάσπη/ VS υπόστρωμα	0.37	0.37	0.37	0.29	0.29	0.29	
G>1.40	0.37	0.84	0.95	0.78	0.75	1.44	
	Μέσος Όρος	Μέση τιμή	Μέγιστη	Ελάχιστη	Εύρος	Διασπορά	Τυπική απόκλιση
	179.83	164.38	291.00	106.25	184.75	4962.58	77.17

Πίνακας 7.5. Παραγωγή Βιοαερίου από SPEEL μετά από Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων και αφαίρεση των ακραίων μετρήσεων

	4	5	6	7	8	9	
mL Βιοαερίου/ g Ξηρού υποστρώματος	208.75	115	106.25	120	238	-	
VS λάσπη/ VS υπόστρωμα	0.37	0.37	0.37	0.29	0.29	-	
G>1.40	0.37	0.84	0.95	0.78	0.75	-	
Μέσος Όρος	Μέση τιμή	Μέγιστη	Ελάχιστη	Εύρος	Διασπορά	Τυπική απόκλιση	
	157.60	120.00	238.00	106.25	131.75	2989.17	61.13

Πίνακας 7.6. Παραγωγή Βιοαερίου από SPULP στο σύνολο των μετρήσεων

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
mL Βιοαερίου/ g Ξηρού υποστρώματος	253.3	261.6	296.6	147.5	267.5	290	313	189	202
VS λάσπη/ VS υπόστρωμα	0.54	0.54	0.54	0.41	0.41	0.41	0.32	0.32	0.32
G>1.59	0.12	0.27	0.90	1.79	0.37	0.78	1.19	1.04	0.81
Μέσος Όρος	Μέση τιμή	Μέγιστη	Ελάχιστη	Εύρος	Διασπορά	Τυπική απόκλιση			
	246.72	261.60	313.00	147.50	165.50	2736.31	55.48		

Πίνακας 7.7. Παραγωγή Βιοαερίου από DPULP στο σύνολο των μετρήσεων μετά από Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

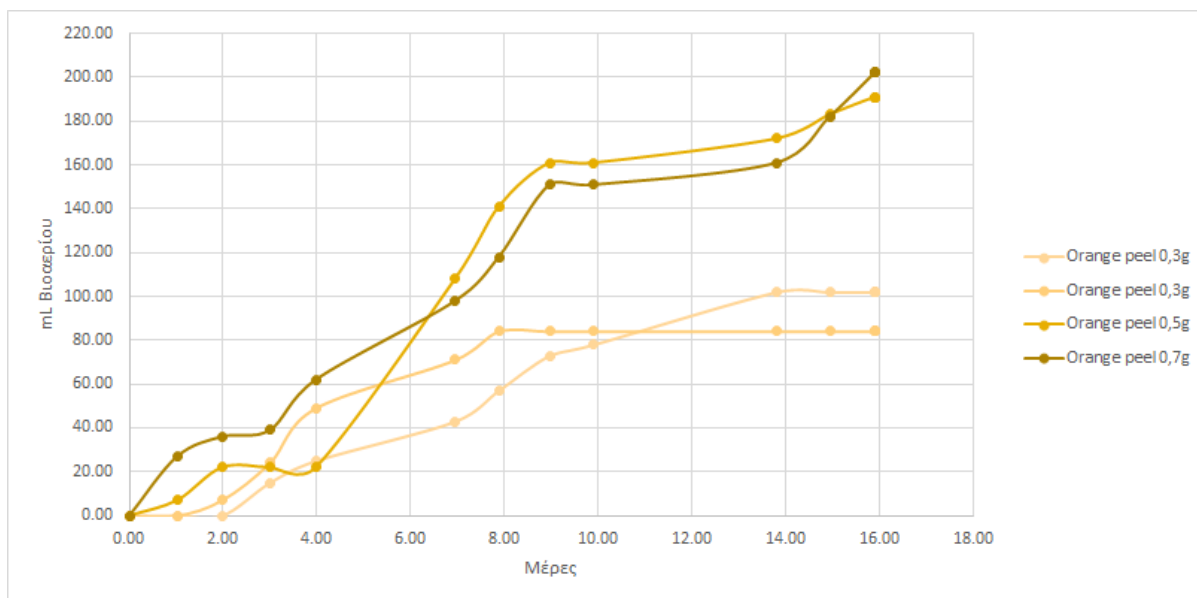
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
mL Βιοαερίου/ g Ξηρού υποστρώματος	253.3	261.6	296.6	-	267.5	290	313	189	202
VS λάσπη/ VS υπόστρωμα	0.54	0.54	0.54	-	0.41	0.41	0.32	0.32	0.32
G>1.40	0.12	0.27	0.90	-	0.37	0.78	1.19	1.04	0.81
Μέσος Όρος	Μέση τιμή	Μέγιστη	Ελάχιστη	Εύρος	Διασπορά	Τυπική απόκλιση			
	259.13	264.55	313.00	189.00	124.00	1693.89	44.00		

Με πορτοκαλί χρώμα τονίζονται οι τιμές που εντοπίστηκαν ότι δεν ανήκουν στο διάστημα εμπιστοσύνης που ορίστηκε.

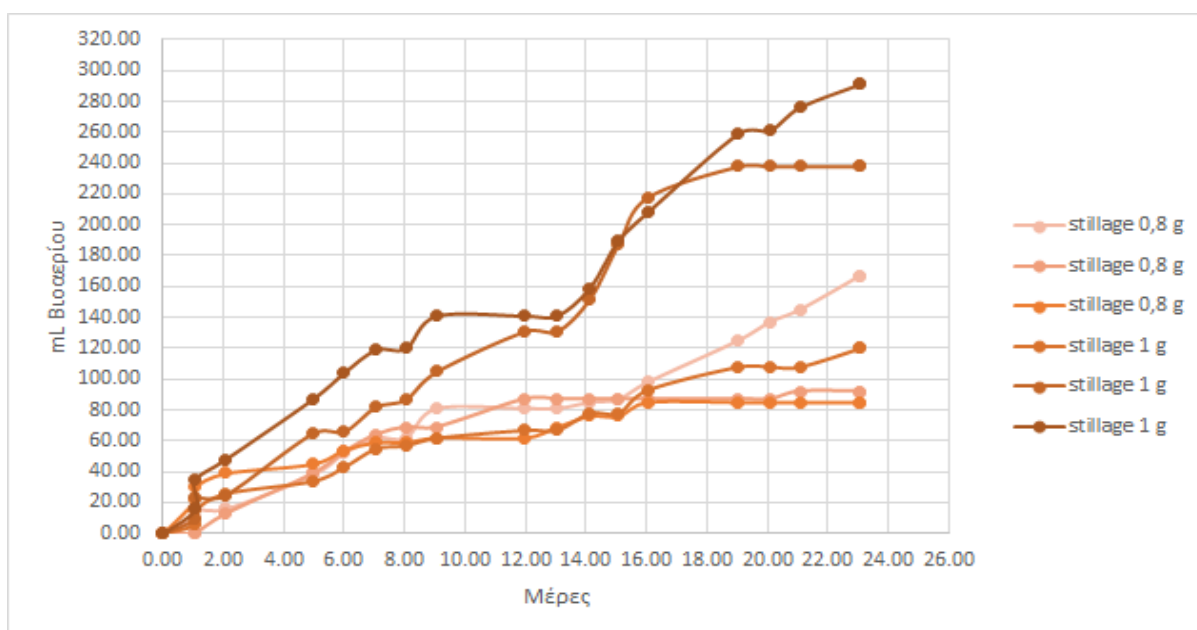
7.2. Δυναμικό παραγωγής βιοαερίου

7.2.1. Δυναμικό παραγωγής βιοαερίου για φλούδα πορτοκαλιού

Με βάση τα πρωτογενή δεδομένα των Πινάκων 6.2-6.3, 6.6-6.7 κατασκευάζονται τα διαγράμματα των Σχημάτων 7.1-7.2 στα οποία παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου παραμονής. Σε όλες τις καμπύλες έχει αφαιρεθεί η επίδραση του τυφλού.

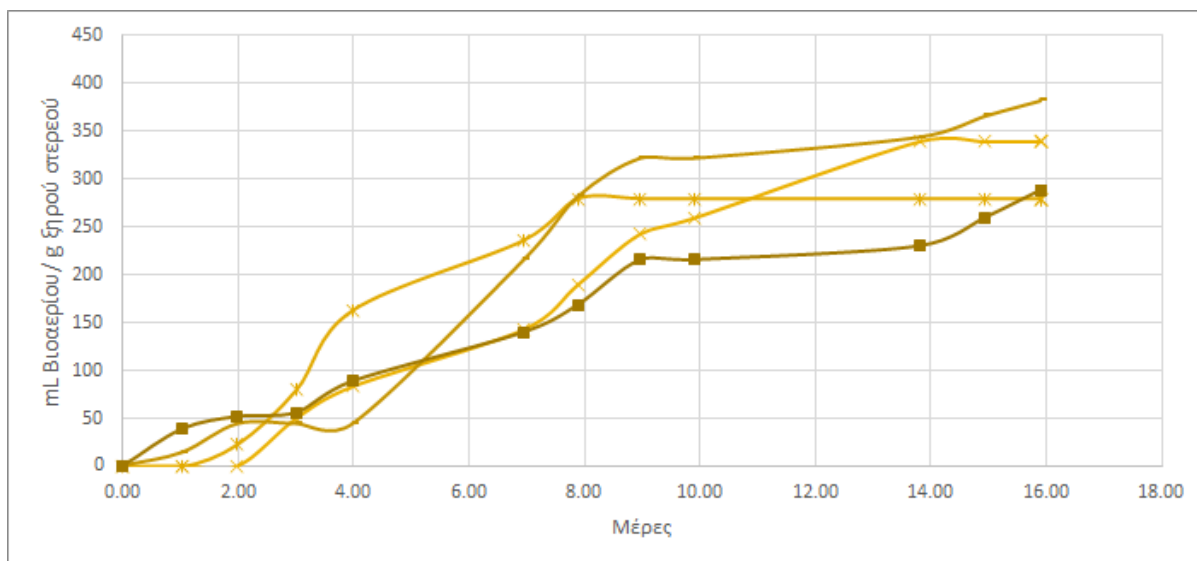


Σχήμα 7.1. Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου από φλούδα πορτοκαλιού (PEEL)

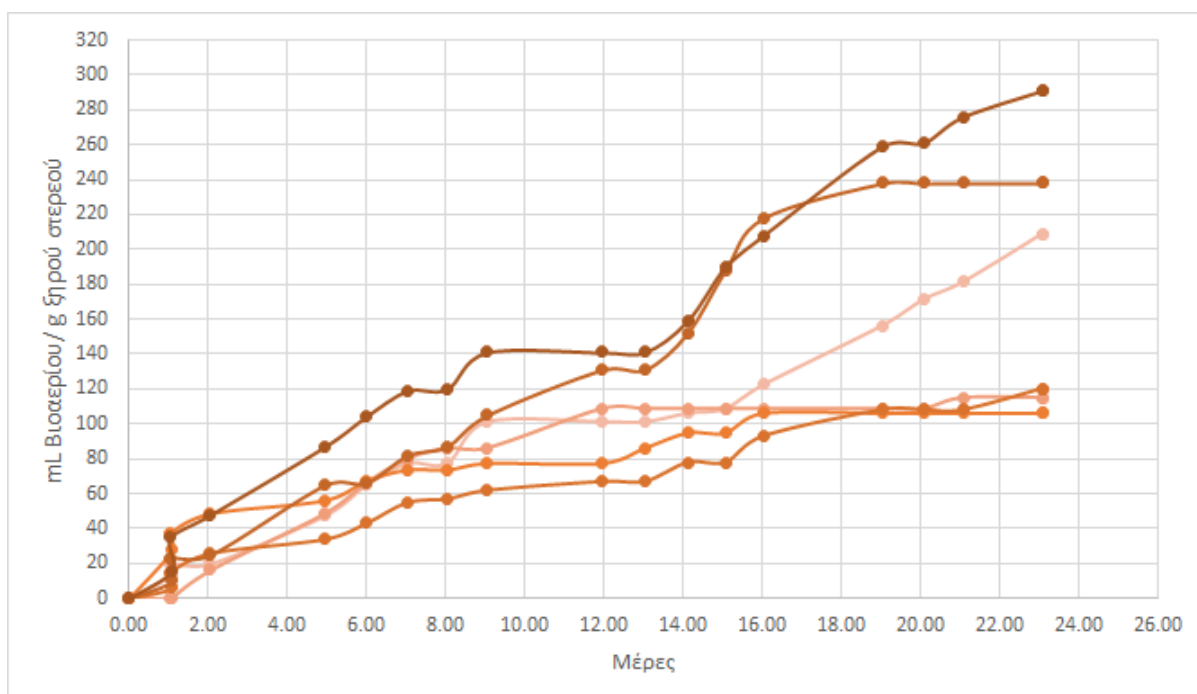


Σχήμα 7.2. Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου από υπολείμματα αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού (SPEEL)

Τα διαγράμματα των Σχημάτων 7.3-7.4 παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου παραμονής ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος

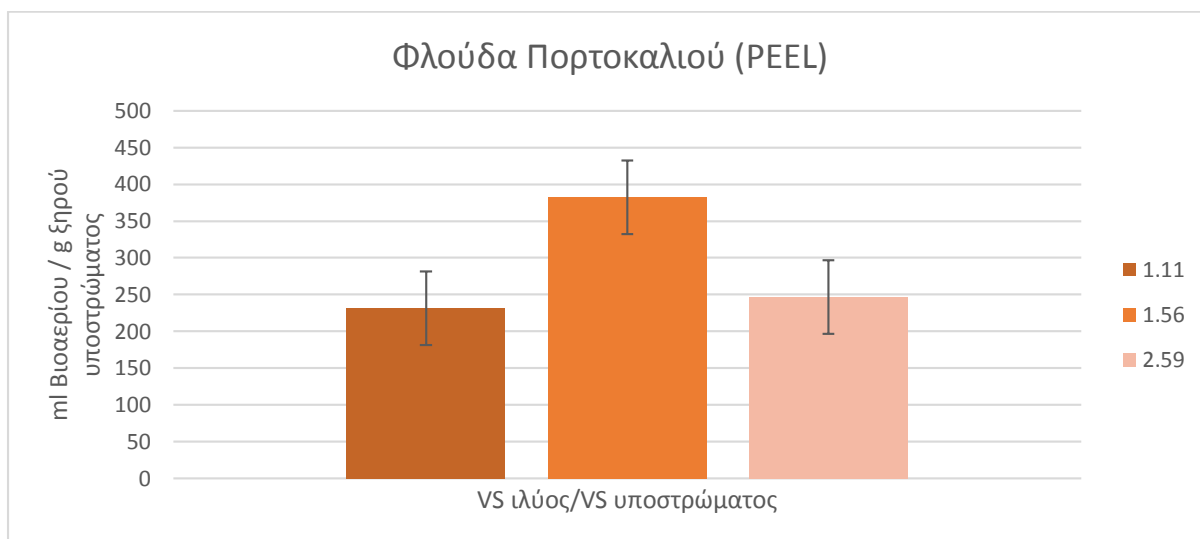


Σχήμα 7.3. Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου από φλούδα πορτοκαλιού (PEEL)



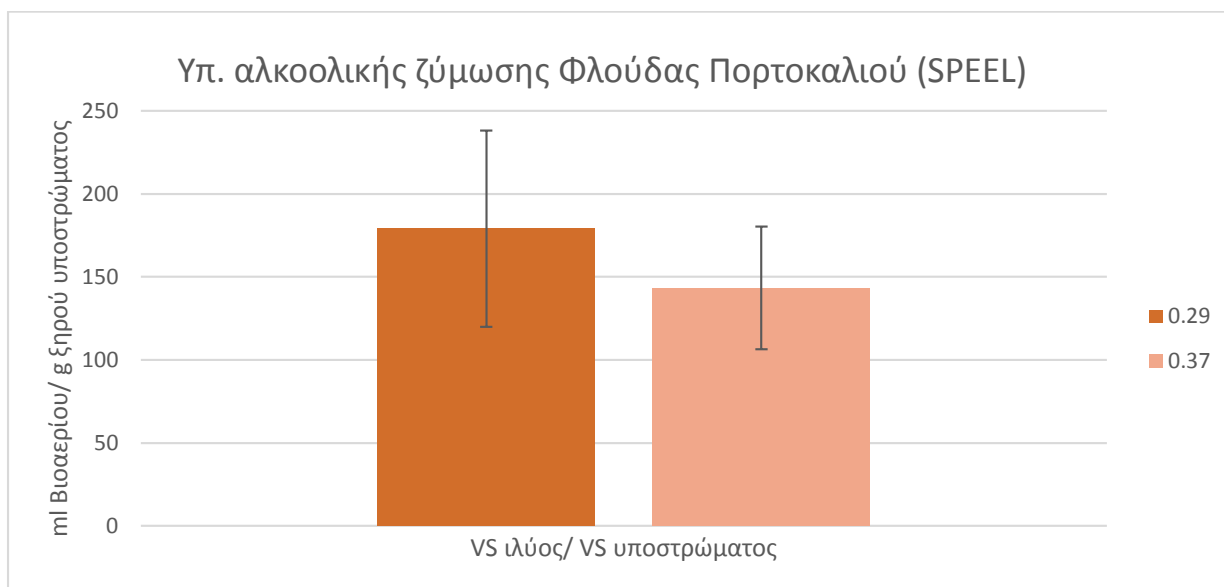
Σχήμα 7.4. Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου από υπολείμματα αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού (SPEEL)

Στα παρακάτω διαγράμματα (Σχήματα 7.5-7.6) παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα παραγωγής βιοαερίου ανά υπόστρωμα και λόγο VS ιλύς/ VS υποστρώματος όπως προέκυψαν μετά την αφαίρεση των ακραίων τιμών



Σχήμα 7.5. Τελικά αποτελέσματα παραγωγής Βιοαερίου από PEEL για διαφορετικούς λόγους VS ιλύος/ VS υποστρώματος

Για το PEEL φαίνεται ότι η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου επιτυγχάνεται στον λόγο VS ιλύος/ VS υποστρώματος (1.56).



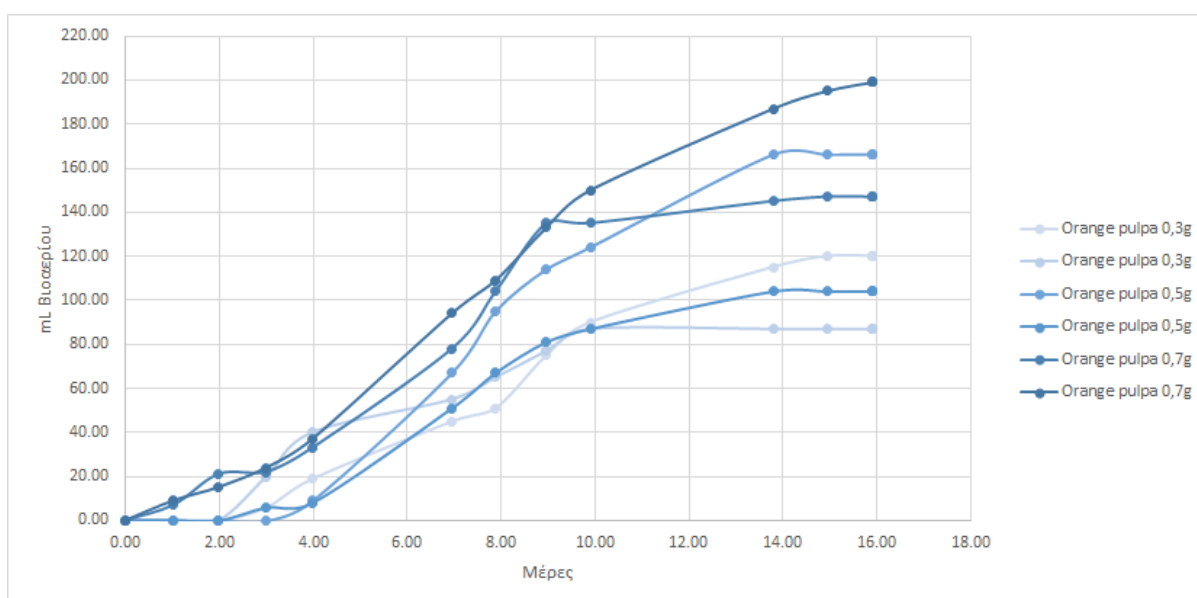
Σχήμα 7.6. Τελικά αποτελέσματα παραγωγής Βιοαερίου από SPEEL για διαφορετικούς λόγους VS ιλύος/ VS υποστρώματος

Για το SPEEL φαίνεται ότι η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου επιτυγχάνεται στον λόγο VS ιλύος/ VS υποστρώματος (0.29)

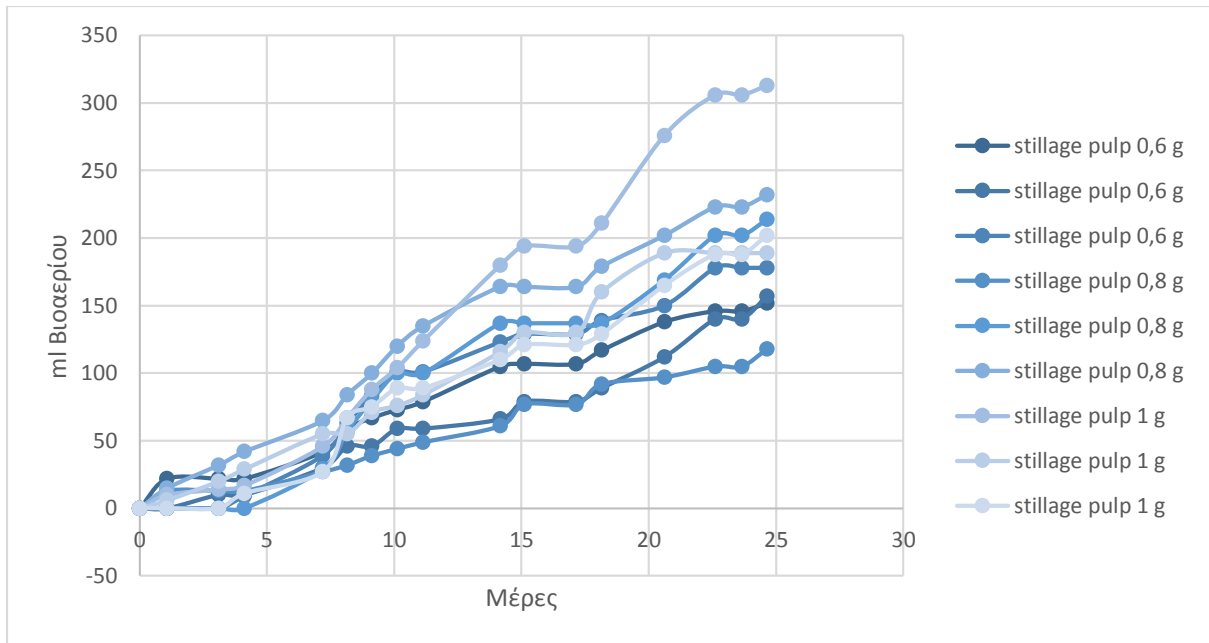
Όσο αφορά τους λόγους VS ιλύς/ VS υποστρώματος λόγω της ιδιαίτερης συγκυρίας εν μέσω της οποίας εκπονήθηκε η παρούσα διπλωματική εργασία, δεν κατέστη δυνατό να πραγματοποιηθεί μεγαλύτερος αριθμός μετρήσεων και δοκιμών ώστε να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα.

7.2.2. Δυναμικό παραγωγής βιοαερίου για πούλπα πορτοκαλιού

Με βάση τα πρωτογενή δεδομένα των Πινάκων 6.2-6.3, 6.14-6.15 κατασκευάζονται τα διαγράμματα των Σχημάτων 7.7-7.8 στα οποία παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου παραμονής. Σε όλες τις καμπύλες έχει αφαιρεθεί η επίδραση του τυφλού.

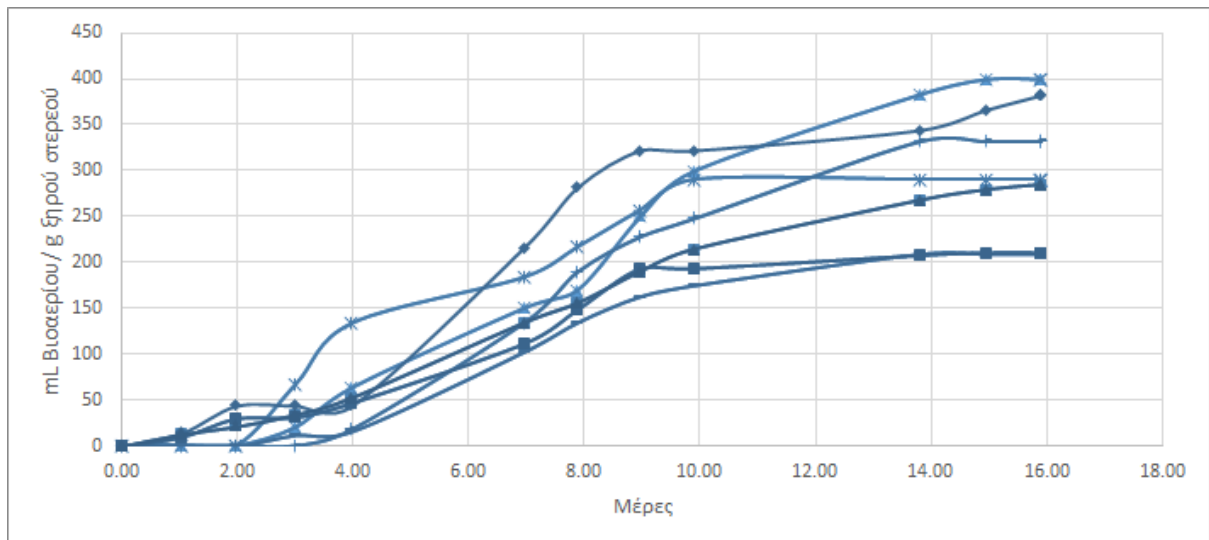


Σχήμα 7.7. Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου από πούλπα πορτοκαλιού (PULP)

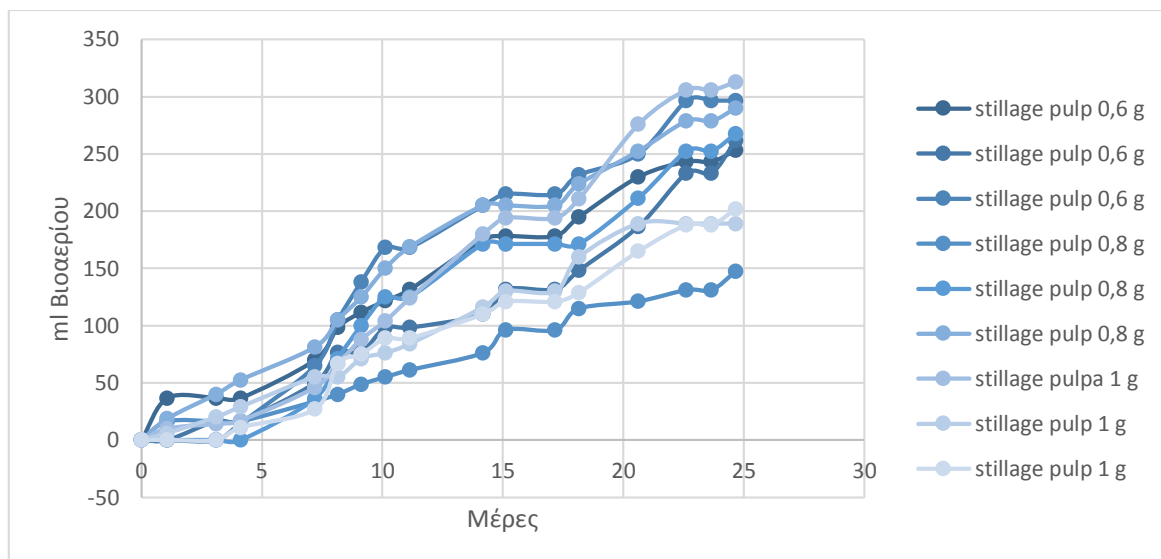


Σχήμα 7.8. Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου από υπολείμματα αλκοολικής ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού (SPULP)

Τα διαγράμματα των Σχημάτων 7.9-7.10 παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου παραμονής ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος.



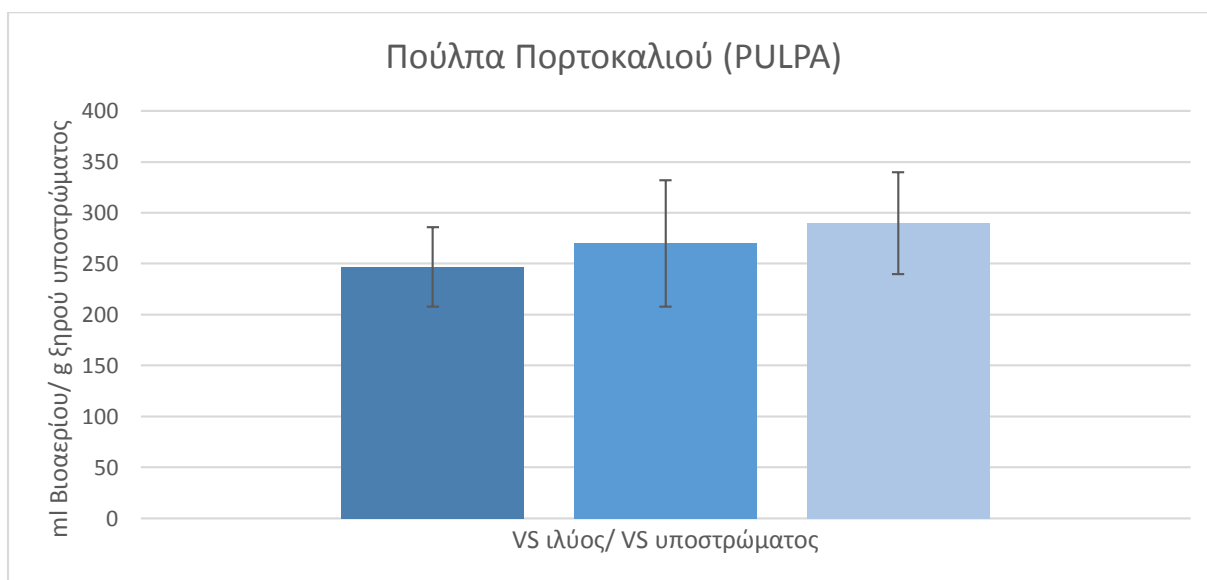
Σχήμα 7.9. Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου από πούλπα πορτοκαλιού (PULP)



Σχήμα 7.10. Παραγωγή Βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου από υπολείμματα αλκοολικής ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού (SPULP)

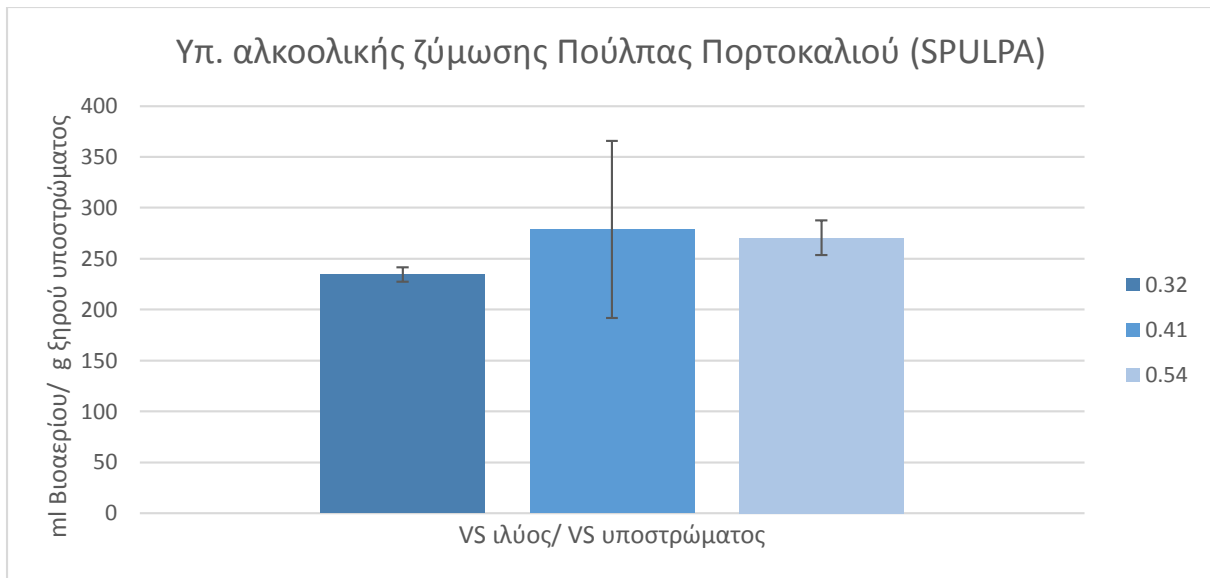
Στα παρακάτω διαγράμματα (Σχήματα 7.11-7.12) παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα παραγωγής βιοαερίου ανά υπόστρωμα και λόγο VS ιλύς/ VS υποστρώματος όπως προέκυψαν μετά την αφαίρεση των ακραίων τιμών.

Για το PULP φαίνεται ότι η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου επιτυγχάνεται στον μεγαλύτερο λόγο VS ιλύς/ VS υποστρώματος (2.59)



Σχήμα 7.11. Τελικά αποτελέσματα παραγωγής Βιοαερίου από PULP για διαφορετικούς λόγους VS ιλύς/ VS υποστρώματος

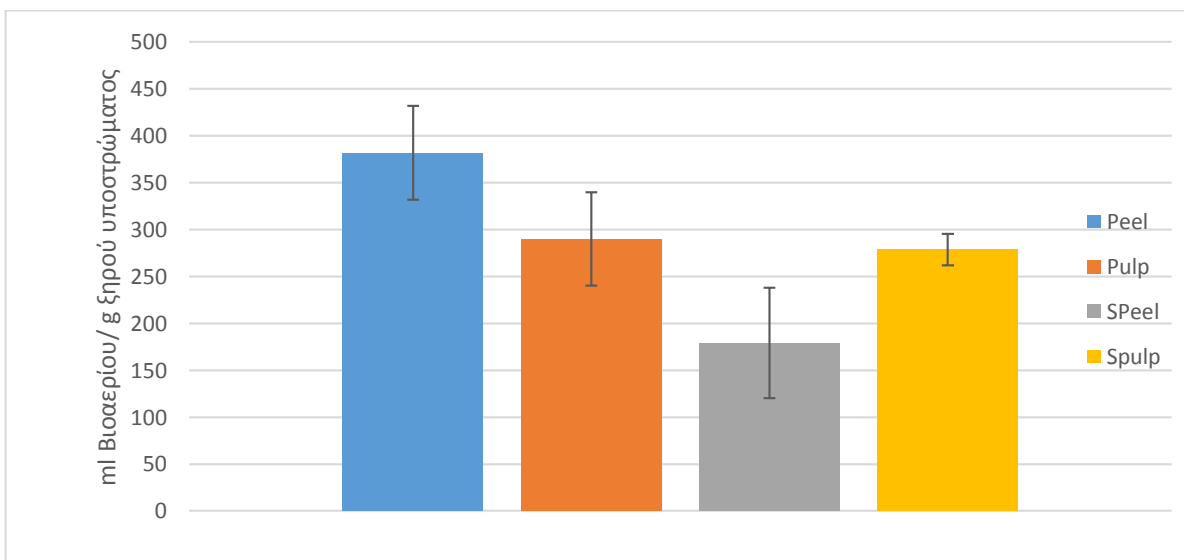
Για SPULP η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου επιτυγχάνεται για τους λόγο VS ιλύς/ VS υποστρώματος 0.54.



Σχήμα 7.12. Τελικά αποτελέσματα παραγωγής Βιοαερίου από SPULP για διαφορετικούς λόγους VS ιλύς/ VS υποστρώματος

Όσο αφορά τους λόγους VS ιλύς/ VS υποστρώματος λόγω της ιδιαίτερης συγκυρίας εν μέσω της οποίας εκπονήθηκε η παρούσα διπλωματική εργασία, δεν κατέστη δυνατό να πραγματοποιηθεί μεγαλύτερος αριθμός μετρήσεων και δοκιμών ώστε να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 7.13) παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα παραγωγής βιοαερίου για PEEL, SPEEL, PULP και SPULP στους λόγους VS ιλύς/ VS υποστρώματος στους οποίους είχαμε την μέγιστη παραγωγή.



Σχήμα 7.13 Τελικά αποτελέσματα παραγωγής Βιοαερίου από PEEL, SPEEL, PULP και SPULP

Η τελική παραγωγή είναι 382 mL Βιοαερίου/ ξηρό υπόστρωμα για το PEEL. Για το SPEEL είναι 179 mL Βιοαερίου/ ξηρό υπόστρωμα, αυτή η μείωση είναι της τάξης του 53%. Για PULP είναι 290 mL Βιοαερίου/ ξηρό υπόστρωμα ενώ για SPULP 278 mL Βιοαερίου/ ξηρό υπόστρωμα που αντιστοιχεί σε μείωση 4% σε σχέση με το PULP. Αυτές οι μειώσεις δείχνουν ότι με την αλκοολική ζύμωση αφαιρούνται στοιχεία τα οποία θα μπορούσαν να είναι βιοαποικοδομήσιμα σε βιοαέριο. Η μικρότερη μείωση στην παραγωγή βιοαερίου μεταξύ PULP και SPULP σε σχέση με PEEL και SPEEL οφείλεται μερικώς και στη μικρότερη δυναμική παραγωγής αιθανόλης από την πούλπα όπως θα δούμε και παρακάτω, γεγονός που επιτρέπει την ύπαρξη μεγαλύτερης ποσότητας αποικοδομήσιμων υλικών κατά την αναερόβια χώνευση.

7.3 Κινητική παραγωγής βιοαερίου για φλούδα και πούλπα πορτοκαλιού

Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές BMP μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ληφθούν περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με το υπόστρωμα που μελετήθηκε, όπως και για την ταχύτητα υδρόλυσης, υπό την προϋπόθεση ότι η υδρόλυση περιορίζει τη διαδικασία της αναερόβιας μετατροπής. Στην πραγματικότητα, χρησιμοποιώντας το πρώτο μέρος της πειραματικής καμπύλης για τον προσδιορισμό της απόλυτης παραγωγής μεθανίου ενός δεδομένου υποστρώματος είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η σταθερά k_h για ένα μοντέλο υδρόλυσης πρώτης τάξης:

$$\frac{dS}{dt} = -kS \quad [7.1]$$

όπου S είναι το βιοαποικοδομήσιμο υπόστρωμα, t ο χρόνος και k_h η σταθερά υδρόλυσης πρώτης τάξης. Μόλις η μεταβλητή χωριστεί και ολοκληρωθεί και ληφθεί υπόψη η υπάρχουσα σχέση μεταξύ του βιοαποικοδομήσιμου υποστρώματος και του παραγόμενου μεθανίου, τότε προκύπτει η σχέση:

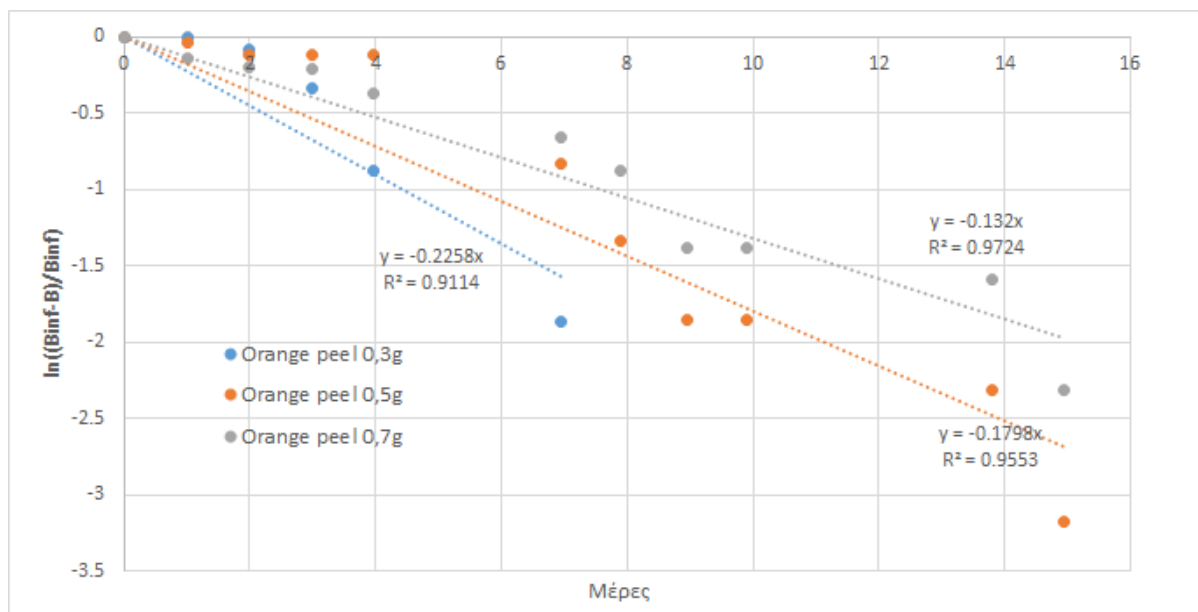
$$\ln \frac{B_{inf}-B}{B_{inf}} = -kt \quad [7.2]$$

Όπου B_{inf} είναι η τιμή της τελικής αθροιστικής παραγωγής μεθανίου και όπου B είναι το μεθάνιο που παράγεται σε δεδομένο χρόνο, t .

Τώρα, η τιμή της σταθεράς υδρόλυσης πρώτης τάξης, k_h , μπορεί να προσδιοριστεί ως η κλίση της γραμμικής καμπύλης που ελήφθη. Αυτή η τιμή είναι χαρακτηριστική ενός δεδομένου υποστρώματος και δίνει πληροφορίες σχετικά με το χρόνο που απαιτείται για τη δημιουργία μιας αναλογίας του τελικού δυναμικού μεθανίου.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ενδεικτικά ο αλγόριθμος επεξεργασίας των πειραμάτων μέτρησης του δυναμικού βιοαερίου φλούδα και πούλπα πορτοκαλιού ορισμένων μετρήσεων.

Μετασχηματίζοντας τα δεδομένα της παραγωγή του βιοαερίου σύμφωνα με την εξίσωση [7.2], καταρτίστηκε το διάγραμμα του Σχήματος 7.14. Με γραμμική παλινδρόμηση των μετασχηματισμένων πειραματικών δεδομένων υπολογίστηκε η σταθερά k καθώς και ο συντελεστής συσχέτισης.



Σχήμα 7.14. Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων παραγωγής βιοαερίου από φλούδα πορτοκαλιού. Από το σχήμα είναι φανερό ότι η απλή εκθετική εξίσωση μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά ($R^2 > 0.9$) την παραγωγή του βιοαερίου.

Συγκεντρωτικά οι σταθερές που υπολογίστηκαν, καθώς και η μέση τους με την τυπική απόκλιση παρουσιάζονται στους Πίνακες 7.8-7.10.

Πίνακας 7.8. Σταθερά κινητικής παραγωγής βιοαερίου για φλούδα και πούλπα πορτοκαλιού

PEEL-PULP			
Δείγμα	VS Ωός/ VS Υποστρώματος	k(d ⁻¹)	R ²
Orange Peel 0.3g	2.59	0.1175	0.9270
Orange Peel 0.3g	2.59	0.2258	0.9114
Orange Peel 0.5g	1.56	0.1798	0.9553
Orange Peel 0.5g	1.56	-	-
Orange Peel 0.7g	1.11	-	-
Orange Peel 0.7g	1.11	0.1320	0.9724
Orange Pulp 0.3g	2.59	0.1470	0.8124
Orange Pulp 0.3g	2.59	0.1304	0.9175
Orange Pulp 0.5g	1.56	0.1083	0.8847
Orange Pulp 0.5g	1.56	0.1406	0.8880

Orange Pulp 0.7g	1.11	0.2423	0.8999
Orange PULP 0.7g	1.11	0.1816	0.8804
Orange Peel		Orange Pulp	
Μέση τιμή (k)	0.1638	Μέση τιμή (k)	0.1584
Τυπική απόκλιση	0.0426	Τυπική απόκλιση	0.0434

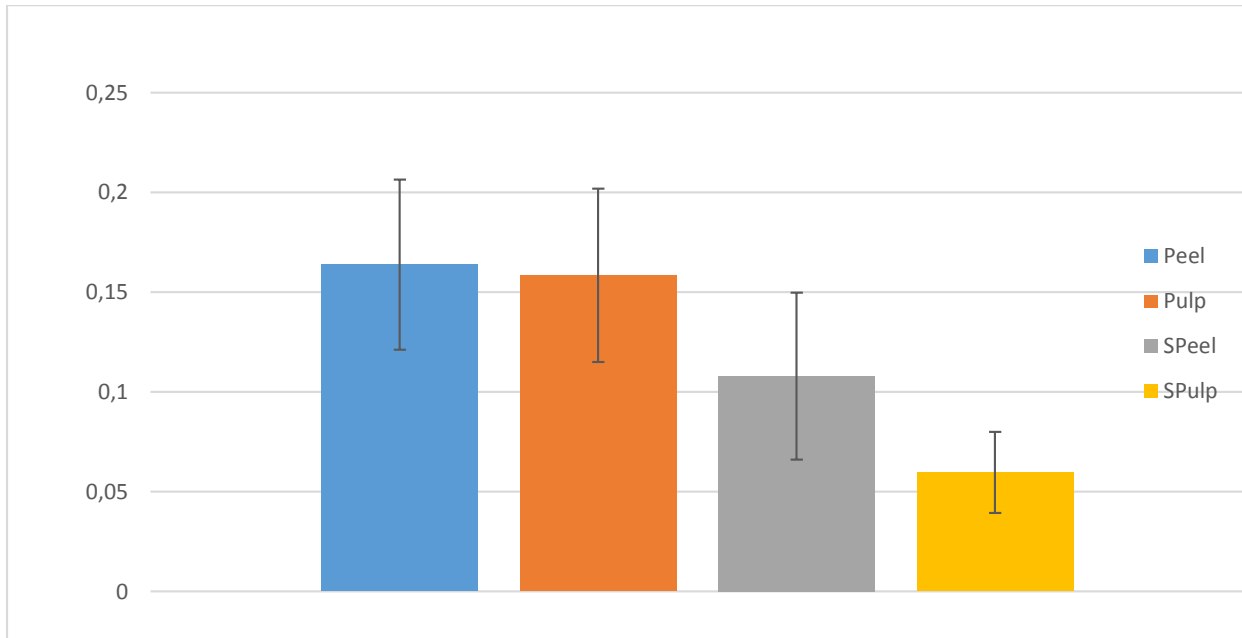
Πίνακας 7.9. Σταθερά κινητικής παραγωγής βιοαερίου από υπόλειμμα ακοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού (SPEEL)

SPEEL			
Δείγμα	VS Ιλύς/ VS Υποστρώματος	k(d⁻¹)	R²
Orange SPEel 0.8g	0.37	0.0698	0.9409
Orange SPEel 0.8g	0.37	0.1851	0.9378
Orange SPEel 0.8g	0.37	0.1428	0.9685
Orange SPEel 1g	0.29	0.0763	0.9806
Orange SPEel 1g	0.29	0.0901	0.8623
Orange SPEel 1g	-	-	-
Μέση τιμή (k)		0.1080	
Τυπική απόκλιση		0.0418	

Πίνακας 7.10. Σταθερά κινητικής παραγωγής βιοαερίου για υπόλειμμα ακοολικής ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού (SPULP)

SPULP			
Δείγμα	VS Ιλύς/ VS Υποστρώματος	k(d⁻¹)	R²
Orange SPULP 0.6g	0.54	0.0534	0.5489
Orange SPULP 0.6g	0.54	0.0075	0.8920
Orange SPULP 0.6g	0.54	0.0791	0.9702
Orange SPULP 0.8g	0.41	0.0724	0.9317
Orange SPULP 0.8g	0.41	0.0544	0.8936
Orange SPULP 0.8g	0.41	0.0734	0.9780
Orange SPULP 1g	-	-	-
Orange SPULP 1g	0.32	0.0623	0.9680
Orange SPULP 1g	0.32	0.0718	0.8753
Μέση τιμή (k)		0.0598	

Συνολικά, οι σταθερές παραγωγής βιοαερίου παρουσιάζονται στο ακόλουθο Σχήμα 7.15



Σχήμα 7.15. Σταθερές κινητικής παραγωγής βιοαερίου φλούδας πορτοκαλιού (PEEL), πούλπας πορτοκαλιού (PULP), υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού (SPEEL) και το υπόλειμμα αλκοολικής ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού (SPULP).

Από το Σχήμα 7.15 είναι φανερό ότι τόσο η προεπεξεργασία μέσω ενζυμικής υδρόλυσης όσο και η ίδια η ζύμωση επιφέρει μείωση του ρυθμού παραγωγής του βιοαερίου κατά την αναερόβια χώνευση. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μείωση της ποσότητας των πρώτων υλών που βιοαποικοδομούνται από τους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης λόγω της προηγούμενης ζύμωσης. Παρατηρείται μείωση της κινητικής κατά 37.5% στο SPEEL σε σχέση με το PEEL και κατά 62.2% στο SPULP σε σχέση με το PULP.

7.4 Δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης

Το στάδιο της ζύμωσης προς παραγωγή αιθανόλης πραγματοποιήθηκε σε 3 διαφορετικά στάδια, βάσει των διαφορετικών συνθηκών προεπεξεργασίας και ενζυμικής υδρόλυσης. Προκειμένου να προσδιοριστεί η συνολική απόδοση της κάθε διαφορετικού στάδιο, αποπειράθηκε ο προσδιορισμός της

απόδοσης σε αιθανόλη. Η αιθανόλη που παράγεται, σύμφωνα με την θεωρία, από την ζύμωση ακολουθεί την παρακάτω στοιχειομετρική σχέση μετατροπής της γλυκόζης σε αιθανόλη:



Σύμφωνα με την αντίδραση αυτή, για κάθε 1 mol γλυκόζης παράγονται 2 mol αιθανόλης καθώς και 2 mol διοξειδίου του άνθρακα. Η γλυκόζη που αποτυπώνεται από τον χημικό τύπο $C_6H_{12}O_6$ έχει μοριακό βάρος $M_r(\text{glu}) = 180.16 \text{ g/mol}$, ενώ η αιθανόλη έχει $M_r(\text{EtOH}) = 46.07 \text{ g/mol}$. Αυτό σημαίνει πως σε μονάδες μάζας, από κάθε 1 g γλυκόζης παράγονται 0.51 g αιθανόλης. Επιπλέον, η θεωρητική ποσότητα αιθανόλης προέρχεται από την πλήρη διάσπαση της κυτταρίνης. Έτσι, η απόδοση των πειραματικών δοκιμών σε αιθανόλη μπορεί να προσδιοριστεί σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\% \text{Απόδοση Αιθανόλης } (Y_{\text{eth}}) = \frac{M_{\text{πραγμ}}}{M_{\text{θεωρ}}} * 100\% = \frac{M_{\text{πραγμ}}}{(M_{\text{κυτ}} + MSS) * f * 0.51} * 100\%$$

Όπου,

Y_{eth} = Η απόδοση σε αιθανόλη

$M_{\text{πραγμ}}$ = Η πραγματική ποσότητα αιθανόλης που παράγεται μετά το πέρας της ζύμωσης.

$M_{\text{θεωρ}}$ = Η θεωρητική ποσότητα αιθανόλης που παράγεται σύμφωνα με την στοιχειομετρία της αντίδρασης.

f = Ο συντελεστής διόρθωσης για την προσθήκη νερού ανά μονάδα εξόζης, κατά την ενζυμική σακχαροποίηση και είναι $f = 180/162 = 1.11$.

$M_{\text{κυτ}}$ = Η ποσότητα αρχικής κυτταρίνης στο δείγμα.

MSS = Η ποσότητα των ελεύθερων σακχάρων στο δείγμα.

Πρόσθετα υπολογίστηκε η απόδοση της σακχαροποίησης ύστερα από την ενζυμική υδρόλυση. Η απόδοση της σακχαροποίησης εκφράζεται ως απελευθέρωση γλυκόζης και υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση:

$$\% \text{Απόδοση Σακχαροποίησης } (SG) = \frac{C_{\text{glu}}}{C_{\text{cel}} \cdot f} \cdot 100(\%)$$

όπου SG = Η απόδοση της σακχαροποίησης

C_{glu} = Η συγκέντρωση της γλυκόζης μετά την ενζυμική σακχαροποίηση (περιέχει τα ελεύθερα σάκχαρα).

C_{cel} = Η αρχική συγκέντρωση της κυτταρίνης

f = ο συντελεστής διόρθωσης για την προσθήκη νερού ανά μονάδα εξόζης, κατά την ενζυμική σακχαροποίηση και είναι $f = \frac{180}{162} = 1.11$) [54].

7.4.1. Δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης από φλούδα πορτοκαλιού

Έτσι, προκύπτουν ο παρακάτω πίνακας δεδομένων με την αντίστοιχη απόδοση αιθανόλης για την 1^η σειρά πειραματικών δοκιμών:

Πίνακας 7.11. Ποσοστό Σακχαροποίησης και Απόδοση αιθανόλης για την πρώτη σειρά πειραματικών δοκιμών.

A/A	Αρχική Κυτταρίνη (g)	CellicCTec2 (μL/g Κυτταρ.)	SG (%)	Θεωρητική Αιθανόλη (mg)	Πραγματική Αιθανόλη (mg)	Y _{eth} (%)
A1	1.5	0	56.70	842	750	67.81
A2	1.5	50	40.97	840	900	81.59
A3	1.5	150	55.24	842	1000	90.38
A4	1.5	300	61.27	844	1100	99.21
A5	1.5	450	64.05	842	1050	94.96

Στον παραπάνω πίνακα φαίνεται καθαρά η επίδραση της συγκέντρωσης του ενζύμου (CellicCTec2) καθώς παρατηρείται σχεδόν στο σύνολο των περιπτώσεων μια σταδιακή αύξηση των ποσοστών σακχαροποίησης και απόδοσης αιθανόλης με τη σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του ενζύμου.

Η ίδια επίδραση παρατηρείται και στην 2^η σειρά πειραματικών δοκιμών, όπου πλέον πραγματοποιήθηκε διόρθωση του pH με χρήση NaOH αμέσως μετά την ενζυμική υδρόλυση από περιοχές μεταξύ 3-3.5 σε περιοχές 5-5.5 οι οποίες είναι πολύ ευνοϊκότερες για την επακόλουθη ζύμωση από τον *Saccharomyces cerevisiae*. Τα ποσοστά σακχαροποίησης και απόδοσης αιθανόλης φαίνονται στον Πίνακα 7.12.

Πίνακας 7.12. Ποσοστό Σακχαροποίησης και Απόδοση Αιθανόλης για την δεύτερη σειρά πειραματικών δοκιμών.

A/A	Αρχική Κυτταρίνη (g)	CellicCTec2 (μL/g Κυτταρ.)	SG (%)	Θεωρητική Αιθανόλη (mg)	Πραγματική Αιθανόλη (mg)	Y _{eth} (%)
A11	1.5	0	24.90	842	720	65.14
A12	1.5	50	40.12	841	1020	92.32
A13	1.5	150	49.37	842	1260	100.00
A14	1.5	300	47.06	841	1260	100.00
A15	1.5	450	58.04	842	1320	100.00

Στον Πίνακα 7.12. τα ποσοστά απόδοσης αιθανόλης φαίνονται να αγγίζουν το 100% της θεωρητικής απόδοσης αιθανόλης από την κυτταρίνη. Η τόσο υψηλή απόδοση εξηγείται εν μέρει λόγω του ότι κατά

την ζύμωση χρησιμοποιούνται σάκχαρα τα οποία δεν προέρχονται από την υδρόλυση της κυτταρίνης αλλά από άλλες πηγές (ημικυτταρίνη, άμυλο) τα οποία δεν λαμβάνονται υπόψιν στην θεωρητική απόδοση αιθανόλης αλλά επιδρούν στην πραγματική απόδοση.

Επίσης το γεγονός ότι η απόδοση σε αιθανόλη είναι μεγαλύτερη από το ποσοστό σακχαροποίησης εξηγείται λόγω του ότι το ποσοστό σακχαροποίησης υπολογίστηκε μετά από 24 ώρες προσθήκης του ενζύμου, ενώ το ένζυμο συνεχίζει να επιδρά και να διασπά την κυτταρίνη και κατά τη διάρκεια της ζύμωσης έως και τις 48 ώρες.

Με βάση τα δεδομένα των προηγούμενων πινάκων καταστρώνονται οι Πίνακες 7.13-7.14 οι οποίοι αναδεικνύουν τις διαφορές στα ποσοστά σακχαροποίησης και απόδοσης αιθανόλης μεταξύ των μετρήσεων της 1^{ης} πειραματικής σειράς (χωρίς διόρθωση pH) και της 2ης πειραματικής σειράς (με διόρθωση pH) καθώς και την επίδραση της μεταβολής του pH.

Πίνακας 7.13. Επίδραση της μεταβολής του pH στα ποσοστά Σακχαροποίησης μεταξύ πρώτης και δεύτερης σειράς πειραματικών δοκιμών.

A/A	CellicCTec2 (μL/g Κυτταρ.)	SG χωρίς διόρθωση pH (%)	A/A	CellicCTec2 (μL/g Κυτταρ.)	SG με διόρθωση pH (%)	Διαφορά Απόδοσης Σακχαροποίησης (%) – Επίδραση αύξησης pH
A1	0	56.70	A11	0	24.90	-31.8
A2	50	40.97	A12	50	40.12	-0.85
A3	150	55.24	A13	150	49.37	-5.87
A4	300	61.27	A14	300	47.06	-14.21
A5	450	64.05	A15	450	58.04	-6.01

Από τον παραπάνω πίνακα είναι σαφές ότι η αύξηση του pH οδηγεί σε μείωση των ποσοστών σακχαροποίησης όπως ήταν αναμενόμενο λόγω της μειωμένης υδρολυτικής ικανότητας του διαλύματος εξαιτίας της μείωσης της οξύτητάς του. Ιδιαίτερα στην περίπτωση που δεν χρησιμοποιείται ένζυμο παρατηρείται μείωση του ποσοστού σακχαροποίησης κατά 31.8%. Η μείωση του ποσοστού φαίνεται να εξομαλύνεται μέσω της δράσης του ενζύμου, και στις περιπτώσεις που χρησιμοποιείται περισσότερο ένζυμο η μείωση στο ποσοστό σακχαροποίησης είναι μικρότερη.

Ομοίως συγκρίνεται και η διαφορά στις αποδόσεις αιθανόλης μεταξύ των δύο σειρών πειραματικών δοκιμών, όπως φαίνεται παρακάτω στον Πίνακα 7.14.

Πίνακας 7.14. Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του ενζύμου στα ποσοστά απόδοσης Αιθανόλης πρώτης και δεύτερης σειράς πειραματικών δοκιμών.

A/A	Y_{eth} χωρίς διόρθωση pH (%)	Y_{eth} με διόρθωση pH (%)	Διαφορά Απόδοσης Αιθανόλης (%) – Επίδραση pH
A1-A11	67.81	65.14	-2.67
A2-A12	81.59	92.32	+10.73
A3-A13	90.38	100.00	+9.62
A4-A14	99.21	100.00	+0.79
A5-A15	94.96	100.00	+5.04

Στον επόμενο πίνακα 7.15 παρουσιάζεται η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του ενζύμου.

Πίνακας 7.15. Επίδραση της μεταβολής pH στα ποσοστά απόδοσης Αιθανόλης μεταξύ πρώτης και δεύτερης σειράς πειραματικών δοκιμών.

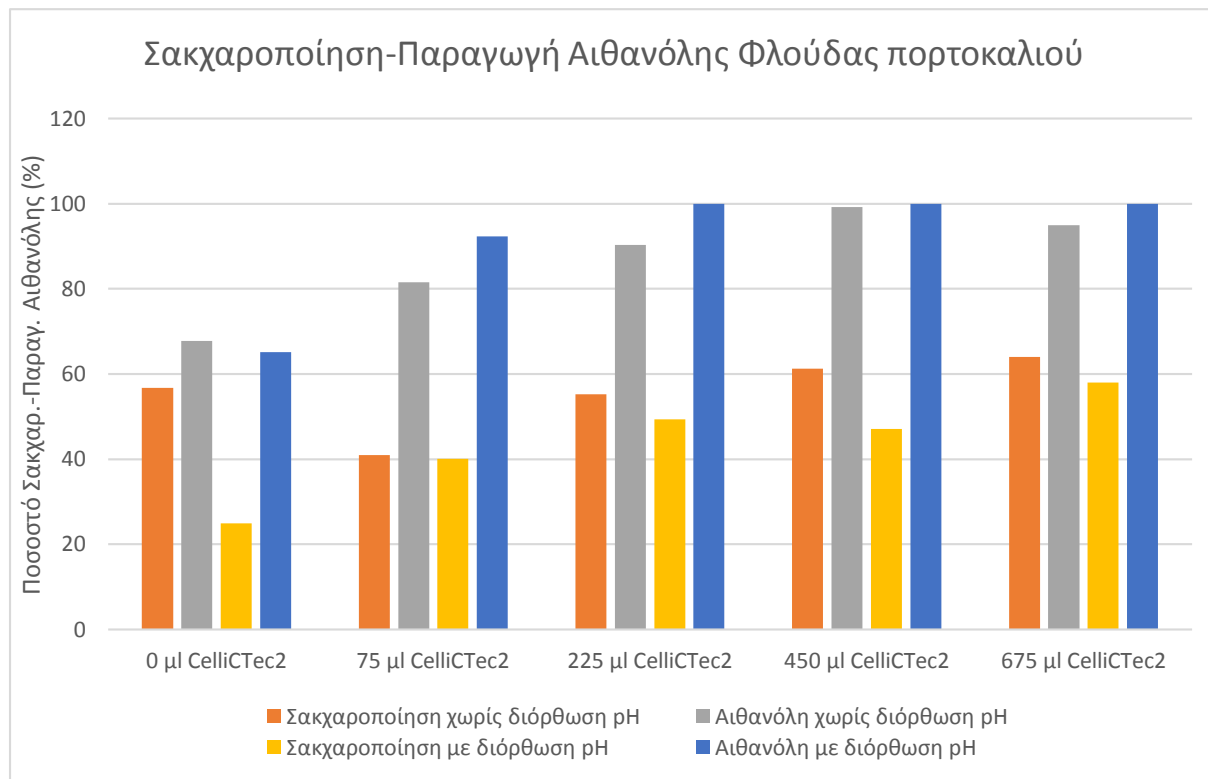
A/A	CelliCTec2 (μL/g Κυτταρ.)	Y_{eth} χωρίς διόρθωση pH (%)	Διαφορά Απόδοσης Αιθανόλης (%) – Επίδραση CelliCTec2	A/A	CelliCTec2 (μL/g Κυτταρ.)	Y_{eth} με διόρθωση pH (%)	Διαφορά Απόδοσης Αιθανόλης (%) – Επίδραση CelliCTec2
A1	0	67.81	0	A11	0	65.14	0
A2	50	81.59	+20.3	A12	50	92.32	+41.7
A3	150	90.38	+33.3	A13	150	100.00	+53.5
A4	300	99.21	+46.3	A14	300	100.00	+53.5
A5	450	94.96	+40.0	A15	450	100.00	+53.5

Από τις μετρήσεις που φαίνονται στον παραπάνω πίνακα φαίνονται ξεκάθαρα τόσο η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του ενζύμου όσο και η επίδραση της αύξησης του pH στην απόδοση αιθανόλης. Όσον αφορά την επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του ενζύμου παρατηρείται μια αυξανόμενη απόδοση αιθανόλης στην πλειονότητα των μετρήσεων και για τις δύο σειρές πειραματικών μετρήσεων (A1-A2-A3-A4-A5 και A11-A12-A13-A14-A15). Η αύξηση αυτή εξηγείται προφανώς από την αυξανόμενη ενζυμική δράση η οποία αποδίδει μεγαλύτερη συγκέντρωση ενζυμικά υδρολυμένων σακχάρων προς ζύμωση, η οποία μάλιστα φαίνεται να υποβοηθάται από την αύξηση του pH, καθώς η αύξηση στην απόδοση αιθανόλης είναι σχεδόν διπλάσια όταν έχει προηγηθεί διόρθωση του pH από την αύξηση όταν δεν έχει προηγηθεί.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η μεγαλύτερη αύξηση της απόδοσης σε αιθανόλη στη δεύτερη σειρά πειραματικών μετρήσεων (A11-A12-A13-A14-A15) σε σχέση με την πρώτη σειρά (A1-A2-A3-A4-A5) οφείλεται στην μεταβολή του pH και συγκεκριμένα στην αύξησή του. Η αύξηση αυτή δημιουργεί συνθήκες ευνοϊκότερες για τον ζυμομύκητα (*Saccharomyces cerevisiae*) γεγονός που επηρεάζει την ανάπτυξη και τη δράση του και οδηγεί σε καλύτερες αποδόσεις αιθανόλης.

Γενικώς το συμπέρασμα που προκύπτει από τη σύγκριση των δύο παραπάνω σειρών πειραματικών μετρήσεων είναι ότι η συγκέντρωση του ενζύμου καθώς και το pH είναι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση αιθανόλης κατά την αλκοολική ζύμωση φλούδας πορτοκαλιού με το ζυμομύκητα και μάλιστα η ταυτόχρονη αύξησή τους οδηγεί στην μεγαλύτερη αύξηση στην απόδοση αιθανόλης κατά 76% (Με σύγκριση πειραματικών τιμών A1-A15).

Συγκεντρωτικά τα ποσοστά σακχαροποίησης και απόδοσης αιθανόλης συνοψίζονται στο ακόλουθο Σχήμα 7.16.



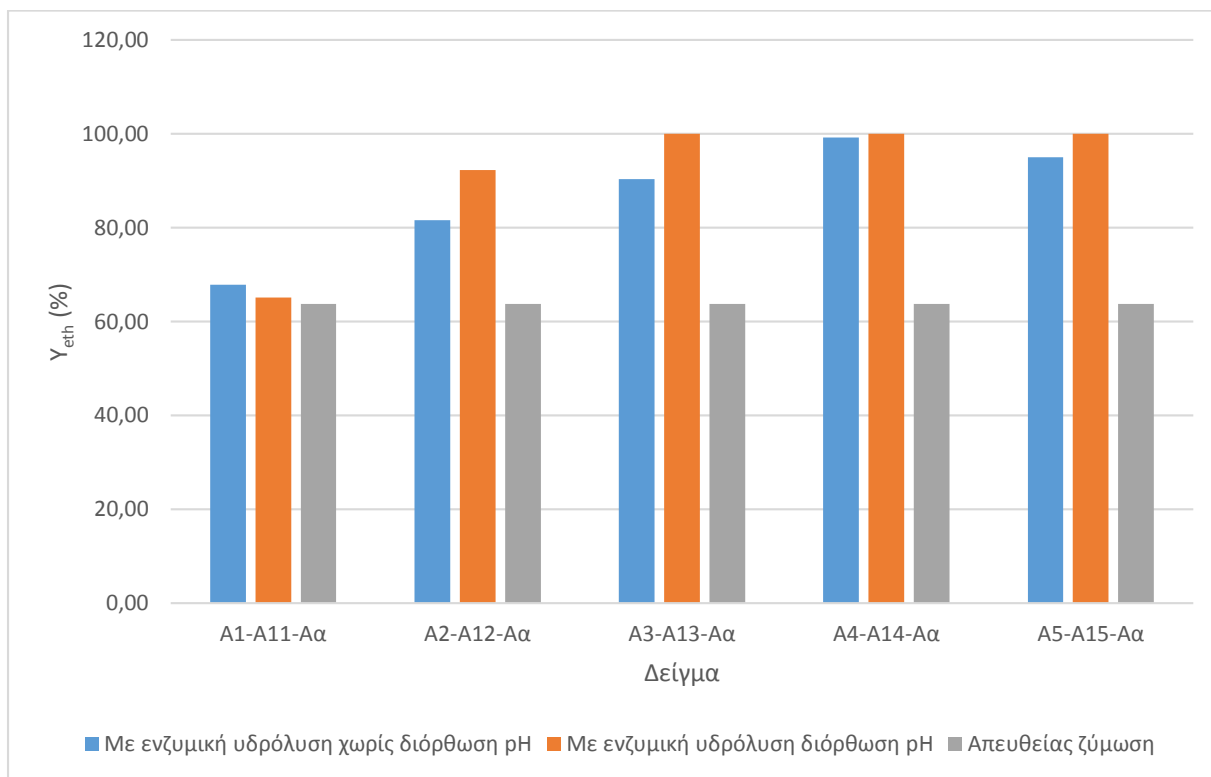
Σχήμα 7.16. Ποσοστά Σακχαροποίησης και απόδοσης Αιθανόλης της πρώτης και δεύτερης σειράς πειραματικών δοκιμών

Ομοίως κατά την τρίτη σειρά πειραματικών μετρήσεων πραγματοποιήθηκε ζύμωση φλούδας πορτοκαλιού χωρίς να έχει προηγηθεί ενζυμική υδρόλυση και διόρθωση pH. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.16. Η απόδοση αιθανόλης παρουσιάζει σε αυτή την περίπτωση τα πιο φτωχά αποτελέσματα.

Πίνακας 7.16. Απόδοση αιθανόλης κατά την πέμπτη σειρά πειραματικών δοκιμών.

A/A	Αρχική Κυτταρίνη (g)	Θεωρητική Αιθανόλη (mg)	Πραγματική Αιθανόλη (mg)	Y _{eth} (%)	Μέσος Όρος (%)
A111 Aa	1.5	843	690	62.28	

Τα αποτελέσματα απόδοσης αιθανόλης από φλούδα πορτοκαλιού και των τριών σειρών πειραματικών δοκιμών συνοψίζονται στο Σχήμα 7.17 παρακάτω.



Σχήμα 7.17. Ποσοστά απόδοσης Αιθανόλης της πρώτης, δεύτερης και τρίτης σειράς πειραματικών δοκιμών.

Από τα παραπάνω είναι εμφανές ότι για την φλούδα πορτοκαλιού η υψηλότερη απόδοση αιθανόλης εμφανίζεται στην περίπτωση που έχει πραγματοποιηθεί προκατεργασία με ενζυμική υδρόλυση και μάλιστα με την μεγαλύτερη συγκεντρωση ενζύμου που δοκιμάστηκε (450 $\mu\text{L/g}$ Κυτταρίνης) σε συνδυασμό με ρύθμιση του pH (5-5.5).

7.4.2. Δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης από πούλπα πορτοκαλιού

Ο παρακάτω πίνακας δεδομένων δείχνει την απόδοση αιθανόλης για την 3^η σειρά πειραματικών δοκιμών.

Πίνακας 7.17. Ποσοστό Σακχαροποίησης και Απόδοση αιθανόλης για την Τρίτη σειρά πειραματικών δοκιμών.

A/A	Αρχική Κυτταρίνη (g)	CellicCTec2 (μL/g Κυτταρ.)	SG (%)	Θεωρητική Αιθανόλη (mg)	Πραγματική Αιθανόλη (mg)	Απόδοση Αιθανόλης (%)
B1	2.5	0	11.38	1495	240	16.05
B2	2.5	50	28.61	1494	630	42.17
B3	2.5	150	38.85	1501	810	53.96
B4	2.5	300	54.44	1500	960	64.00
B5	2.5	450	60.48	1500	1080	72.00

Στον παραπάνω πίνακα φαίνεται καθαρά όπως και στην περίπτωση όπως φλούδας η επίδραση της συγκέντρωσης του ενζύμου (CellicCTec2) καθώς παρατηρείται στο σύνολο των περιπτώσεων μια σταδιακή αύξηση των ποσοστών σακχαροποίησης και απόδοσης αιθανόλης με τη σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του ενζύμου.

Η ίδια επίδραση παρατηρείται και στην 4^η σειρά πειραματικών δοκιμών, όπου πλέον πραγματοποιήθηκε διόρθωση του pH με χρήση NaOH αμέσως μετά την ενζυμική υδρόλυση από περιοχές μεταξύ 3-3.5 σε περιοχές 5-5.5 οι οποίες είναι ευνοϊκότερες για την επακόλουθη ζύμωση από τον *Saccharomyces cerevisiae*. Τα ποσοστά σακχαροποίησης και απόδοσης αιθανόλης φαίνονται στον Πίνακα 7.18.

Πίνακας 7.18. Ποσοστό Σακχαροποίησης και Απόδοση Αιθανόλης για την τέταρτη σειρά πειραματικών δοκιμών.

A/A	Αρχική Κυτταρίνη (g)	CellicCTec2 (μL/g Κυτταρ.)	SG (%)	Θεωρητική Αιθανόλη (mg)	Πραγματική Αιθανόλη (mg)	Y _{eth} (%)
B11	2.5	0	7.04	1501	240	15.98
B12	2.5	50	26.77	1488	690	46.37
B13	2.5	150	31.48	1505	720	47.84
B14	2.5	300	54.67	1526	1120	73.39
B15	2.5	450	59.59	1485	1240	83.50

Το γεγονός ότι η απόδοση σε αιθανόλη εμφανίζεται μεγαλύτερη από το ποσοστό σακχαροποίησης εξηγείται λόγω του ότι το ποσοστό σακχαροποίησης υπολογίστηκε μετά από 24 ώρες ενζυμικής υδρόλυσης, ενώ το ένζυμο συνεχίζει να επιδρά και να διασπά την κυτταρίνη και κατά τη διάρκεια της ζύμωσης.

Με μια γρήγορη σύγκριση κατ' αντιστοιχία μεταξύ πρώτης και τρίτης (χωρίς διόρθωση pH) και δεύτερης και τέταρτης (με διόρθωση pH) σειρών πειραματικών δοκιμών, φαίνεται πως η φλούδα αποδίδει περισσότερη αιθανόλη απ' ότι η πούλπα πορτοκαλιού.

Με βάση τα δεδομένα των προηγούμενων πινάκων καταστρώνονται οι Πίνακες 7.20-7.21 οι οποίοι αναδεικνύουν τις διαφορές στα ποσοστά σακχαροποίησης και απόδοσης αιθανόλης μεταξύ των μετρήσεων της 3^{ης} πειραματικής σειράς (χωρίς διόρθωση pH) και της 4^{ης} πειραματικής σειράς (με διόρθωση pH) και την επίδραση της μεταβολής του pH.

Πίνακας 7.19. Επίδραση της μεταβολής του pH στα ποσοστά Σακχαροποίησης μεταξύ τρίτης και τέταρτης σειράς πειραματικών δοκιμών.

A/A	CellieCTec2 (μL/g Κυτταρ.)	SG χωρίς διόρθωση pH (%)	A/A	CellieCTec2 (μL/g Κυτταρ.)	SG με διόρθωση pH (%)	Διαφορά Απόδοσης Σακχαροποίησης (%) – Επίδραση αύξησης pH
B1	0	11.38	B11	0	7.04	-4.34
B2	50	28.61	B12	50	26.77	-1.91
B3	150	38.85	B13	150	31.48	-7.37
B4	300	54.44	B14	300	54.67	+0.23
B5	450	60.48	B15	450	59.59	-0.89

Από τον παραπάνω πίνακα είναι σαφές ότι όπως και στη φλούδα πορτοκαλιού, η αύξηση του pH οδηγεί σε μείωση των ποσοστών σακχαροποίησης όπως ήταν αναμενόμενο λόγω της μειωμένης υδρολυτικής ικανότητας του διαλύματος εξαιτίας της μείωσης όπως οξύτητάς του. Η μείωση αυτή ωστόσο είναι σχετικά μικρότερη σε σχέση με το υπόστρωμα φλούδας πορτοκαλιού. Η μείωση του ποσοστού φαίνεται να εξομαλύνεται μέσω της δράσης του ενζύμου, και όπως περιπτώσεις που χρησιμοποιείται περισσότερο ένζυμο η μείωση στο ποσοστό σακχαροποίησης είναι μικρότερη.

Ομοίως συγκρίνεται και η διαφορά στις αποδόσεις αιθανόλης μεταξύ των δύο σειρών πειραματικών δοκιμών, όπως φαίνεται παρακάτω στον Πίνακα 7.20.

Πίνακας 7.20. Επίδραση της μεταβολής pH στα ποσοστά απόδοσης Αιθανόλης μεταξύ τρίτης και τέταρτης σειράς πειραματικών δοκιμών.

A/A	SG χωρίς διόρθωση pH (%)	Απόδοση Αιθανόλης με διόρθωση pH (%)	Διαφορά Απόδοσης Αιθανόλης (%) – Επίδραση pH
B1-B11	16.05	15.99	-0.37
B2-B12	42.18	46.38	+9.96
B3-B13	53.98	47.85	-11.35
B4-B14	64.01	73.40	+14.67
B5-B15	72.01	83.49	+15.94

Στον επόμενο πίνακα 7.21 παρουσιάζεται η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του ενζύμου.

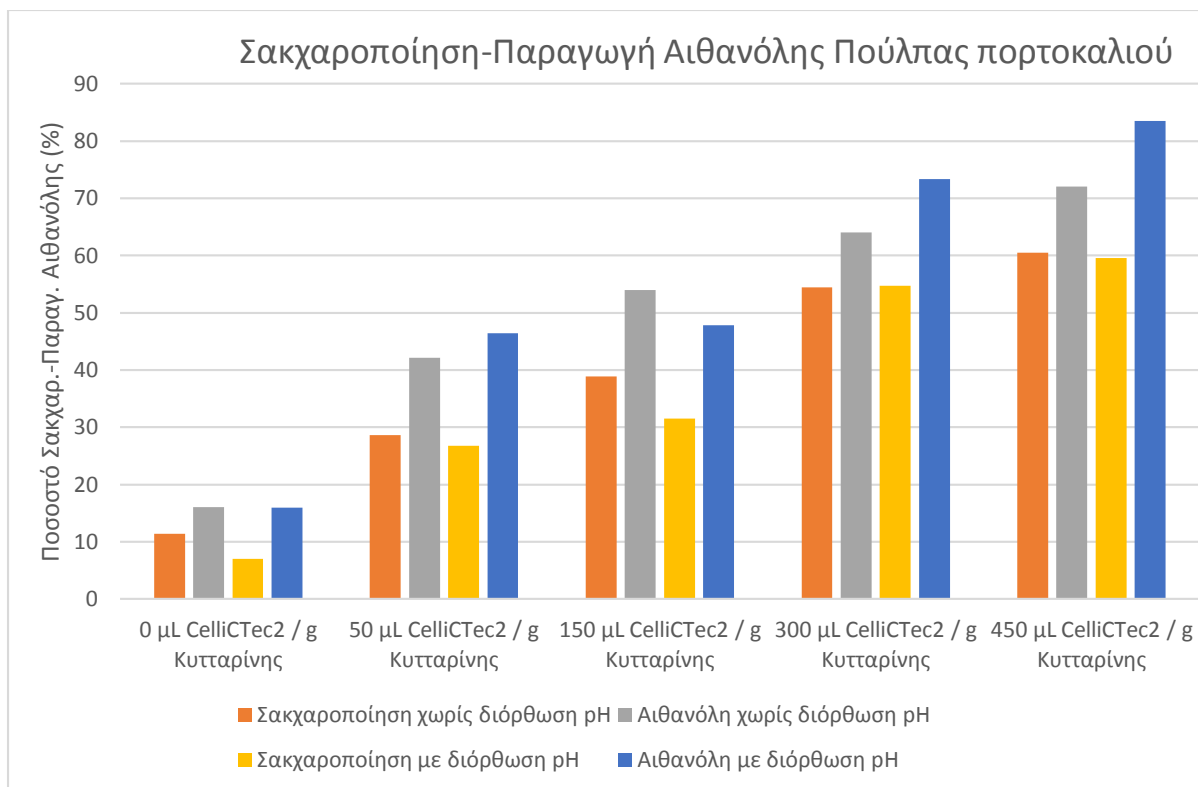
Πίνακας 7.21. Επίδραση της μεταβολής της ποσότητας του ενζύμου στα ποσοστά απόδοσης Αιθανόλης τρίτης και τέταρτης σειράς πειραματικών δοκιμών.

A/A	CelliCTec2 ($\mu\text{L/g}$ Κυτταρ.)	Y_{eth} χωρίς διόρθωση pH (%)	Διαφορά Απόδοσης Αιθανόλης (%) – Επίδραση CelliCTec2	A/A	CelliCTec2 ($\mu\text{L/g}$ Κυτταρ.)	Y_{eth} με διόρθωση pH (%)	Διαφορά Απόδοσης Αιθανόλης (%) – Επίδραση CelliCTec2
B1	0	16.05	0	B11	0	15.99	0
B2	50	42.18	+162.80	B12	50	46.38	+190.06
B3	150	53.98	+236.32	B13	150	47.85	+199.25
B4	300	64.01	+298.82	B14	300	73.40	+359.04
B5	450	72.01	+348.66	B15	450	83.49	+422.14

Από τις μετρήσεις που φαίνονται από τους παραπάνω πίνακες φαίνονται ξεκάθαρα τόσο η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του ενζύμου όσο και η επίδραση όπως αύξησης του pH στην απόδοση αιθανόλης. Οι επιδράσεις αυτές είναι παρόμοιες με αυτές που συναντήσαμε στη φλούδα πορτοκαλιού. Όπως και στη φλούδα πορτοκαλιού η μεγαλύτερη ποσότητα ενζύμου οδηγεί σε αυξημένη ενζυμική δράση και κατά συνέπεια σε αύξηση της απόδοσης, ενώ η αύξηση του pH βελτιώνει τις συνθήκες στις οποίες ευδοκιμεί ο ζυμομύκητας οδηγώντας επίσης σε μεγαλύτερη απόδοση.

Γενικώς το συμπέρασμα που προκύπτει από την σύγκριση των δύο παραπάνω σειρών πειραματικών μετρήσεων είναι ότι όπως και στη φλούδα, η συγκέντρωση του ενζύμου καθώς και το pH είναι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση αιθανόλης κατά την αλκοολική ζύμωση πούλπας πορτοκαλιού με το ζυμομύκητα και μάλιστα η ταυτόχρονη αυξησή όπως οδηγεί στην μεγαλύτερη αύξηση στην απόδοση αιθανόλης κατά 420% (Με σύγκριση πειραματικών τιμών B1-B15).

Συγκεντρωτικά τα ποσοστά σακχαροποίησης και απόδοσης αιθανόλης συνοψίζονται στο ακόλουθο Σχήμα 7.18.



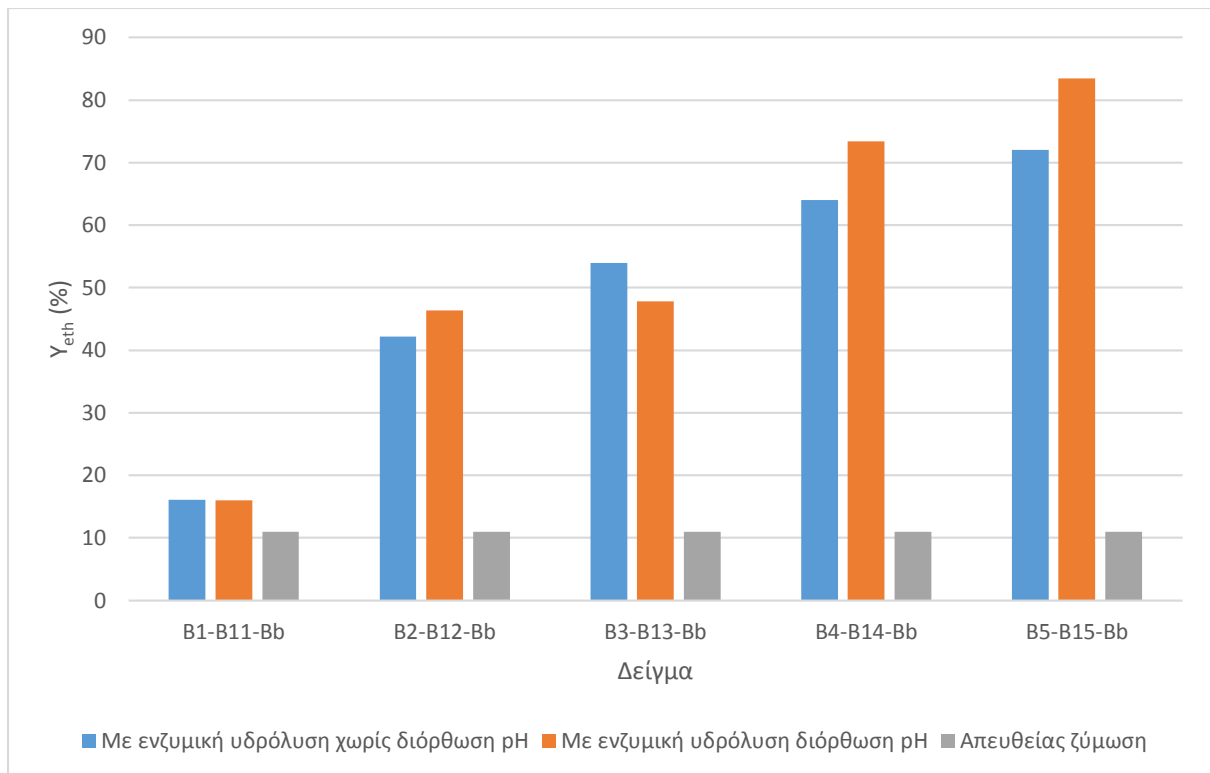
Σχήμα 7.18. Ποσοστά Σακχαροποίησης και απόδοσης Αιθανόλης όπως πρώτης και δεύτερης σειράς πειραματικών δοκιμών.

Ομοίως κατά την Τρίτη σειρά πειραματικών μετρήσεων πραγματοποιήθηκε ζύμωση φλούδας πορτοκαλιού χωρίς να έχει προηγηθεί ενζυμική υδρόλυση και διόρθωση pH. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.23. Η απόδοση αιθανόλης παρουσιάζει σε αυτή την περίπτωση τα πιο φτωχά αποτελέσματα.

Πίνακας 7.23. Απόδοση αιθανόλης κατά την Πέμπτη σειρά πειραματικών δοκιμών.

A/A	Αρχική Κυτταρίνη (g)	Θεωρητική Αιθανόλη (mg)	Πραγματική Αιθανόλη (mg)	Απόδοση Αιθανόλης (%)	Μέσος Όρος (%)
B111	2.5	1500	180	12.00	11.00
B112			150	10.00	

Τα αποτελέσματα απόδοσης αιθανόλης από φλούδα πορτοκαλιού και των τριών σειρών πειραματικών δοκιμών συνοψίζονται στο Σχήμα 7.19 παρακάτω.



Σχήμα 7.19. Ποσοστά απόδοσης Αιθανόλης όπως τρίτης, τέταρτης και πέμπτης σειράς πειραματικών δοκιμών.

Από τα παραπάνω είναι εμφανές ότι για την πούλπα πορτοκαλιού όπως και για την φλούδα η υψηλότερη απόδοση αιθανόλης εμφανίζεται στην περίπτωση που έχει πραγματοποιηθεί προκατεργασία με ενζυμική υδρόλυση και μάλιστα με την μεγαλύτερη συγκεντρωση ενζύμου που δοκιμάστηκε (450 $\mu\text{L/g}$ Κυτταρίνης) σε συνδυασμό με ρύθμιση του pH (5-5.5).

7.5 Βιοαποικοδομησιμότητα αναερόβιας χώνευσης

7.5.1. Βιοαποικοδομησιμότητα αναερόβιας χώνευσης για φλούδα πορτοκαλιού

Προκειμένου να διερευνηθεί η βιοαποικοδομησιμότητα των επιμέρους συστατικών των εξεταζόμενων βιοαποβλήτων, καταρτίστηκαν αναλυτικά ισοζύγια μάζας ως προς το σύνολο των πειραματικών παραμέτρων που αναλύθηκαν.

Στους Πίνακες 7.24-7.26 παρουσιάζονται οι αποικοδομησιμότητες για όλα δείγματα στα οποία έγιναν οι πειραματικές μετρήσεις μέτρησης δυναμικού Βιοαερίου για τα υποστρώματα φλούδας πορτοκαλιού και υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού.

Πίνακας 7.24. Ποσοστό αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για φλούδα πορτοκαλιού

	Ποσοστό Αποικοδόμησης %							
	VS	TOC	TN	Διαλυτή Λιγνίνη	Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Άμυλο
PEEL 0,3g	64.23	100	40.16	44.24	-	100	98.34	100.00
PEEL 0,5g	80.70	100	48.19	63.49	-	84.40	93.93	100.00
PEEL 0,7g	74.10	100	52.97	50.64	-	99.13	97.10	100.00
Μέση Τιμή	73.01	100.00	47.11	52.79	-	94.51	96.46	100.00
Τυπική Απόκλιση	8.29	0.00	6.48	9.80	-	8.77	2.27	0.00

Πίνακας 7.25. Ποσοστό αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού (SPEEL)

	Ποσοστό Αποικοδόμησης %							
	VS	TOC	TN	Διαλυτή Λιγνίνη	Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Άμυλο
SPEEL 0.60g	71.37	52.85	54.02	78.80	-	37.02	76.58	100.00
SPEEL 0.60g	76.81	41.79	26.58	77.90	-	10.77	67.20	100.00
SPEEL 0.60g	72.41	68.32	57.83	72.42	-	100.00	100.00	100.00
SPEEL 0.80g	80.39	66.05	67.56	79.43	-	100.00	100.00	100.00
SPEEL 0.80g	65.07	72.55	51.74	71.76	-	84.12	97.98	100.00
SPEEL 0.80g	70.59	51.56	100.00	74.63	-	100.00	100.00	100.00
SPEEL 1.00g	43.04	67.11	72.69	59.91	-	89.45	92.23	100.00
SPEEL 1.00g	64.21	62.73	52.34	72.26	-	91.94	100.00	100.00
SPEEL 1.00g	85.48	78.30	74.89	84.00	-	100.00	100.00	100.00
Μέση Τιμή	69.93	62.36	61.96	74.57	-	79.26	92.67	100.00
Τυπική Απόκλιση	12.18	11.51	20.28	6.84	-	32.57	12.27	0.00

Πίνακας 7.26. Ποσοστά αναερόβιας αποικοδόμησης επιμέρους συστατικών

	PEEL	SPEEL
%TOC	100 ± 0	62.36 ± 11.51
% TN	47.11 ± 6.48	61.96 ± 20.28
% VS	73.01 ± 8.29	69.63 ± 12.18
% Κυτταρίνη	94.51 ± 8.77	79.26 ± 32.57
% Ημικυτταρίνη	96.46 ± 2.27	92.67 ± 12.27
% Άμυλο	100 ± 0	100 ± 0
% Διαλυτή λιγνίνη, ASL	52.79 ± 9.80	74.57 ± 6.84
% Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR	-	-

Το άμυλο φαίνεται ότι αποικοδομείται πλήρως και όπως 2 περιπτώσεις ενώ το συστατικό που έχει την μικρότερη αποικοδομησιμότητα είναι η αδιάλυτη λιγνίνη η οποία είναι το κύριο συστατικό του υπολείμματος όπως όξινης υδρόλυσης. Όμως ενδιαφέρον παρουσιάζει και αποικοδόμηση του οργανικού άνθρακα στην υγρή φάση η οποία μειώνεται έως και 38% σε σχέση με την αρχική πρώτη ύλη στην περίπτωση που το υλικό όπως έχει υποστεί ενζυμική υδρόλυση και αλκοολική ζύμωση. Τα υψηλά ποσοστά αποικοδόμησης του οργανικού άνθρακα στην υγρή φάση είναι όμως μια καλή ένδειξη ότι η ενζυμική υδρόλυση παίζει καθοριστικό ρόλο για την κινητική όπως αναερόβιας χώνευσης.

7.5.2. Βιοαποικοδομησιμότητα αναερόβιας χώνευσης για πούλπα πορτοκαλιού

Προκειμένου να διερευνηθεί η βιοαποικοδομησιμότητα των επιμέρους συστατικών των εξεταζόμενων βιοαποβλήτων, καταρτίστηκαν αναλυτικά ισοζύγια μάζας ως προς το σύνολο των πειραματικών παραμέτρων που αναλύθηκαν.

Στους Πίνακες 7.27-7.29 παρουσιάζονται οι αποικοδομησιμότητες για όλα δείγματα στα οποία έγιναν οι πειραματικές μετρήσεις μέτρησης δυναμικού Βιοαερίου για τα υποστρώματα πούλπας πορτοκαλιού και υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού.

Πίνακας 7.27. Ποσοστό αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για πούλπα πορτοκαλιού

	Ποσοστό Αποικοδόμησης %							
	VS	TOC	TN	Διαλυτή Λιγνίνη	Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Άμυλο
PULP 0.3g	76.30	56.72	100.00	61.92	-	100.00	94.16	100.00
PULP 0.5g	66.72	56.68	100.00	66.60	-	100.00	93.59	100.00
PULP 0.5g	71.68	56.73	100.00	75.27	-	100.00	95.45	100.00
PULP 0.7g	43.23	65.47	84.73	75.81	-	100.00	95.36	100.00
PULP 0.7g	68.08	42.33	100.00	52.80	-	94.77	94.63	100.00
Μέση Τιμή	65.20	87.92	96.95	66.48	-	98.95	94.64	100.00
Τυπική Απόκλιση	12.83	5.00	6.83	9.65	-	2.34	0.79	0.00

Πίνακας 7.28. Ποσοστό αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού (SPULP)

	Ποσοστό Αποικοδόμησης %							
	VS	TOC	TN	Διαλυτή Λιγνίνη	Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Άμυλο
SPEEL 0.60g	48.93	45.99	34.47	78.21	-	52.11	90.17	100.00
SPEEL 0.60g	67.20	28.39	15.06	83.11	-	91.13	100.00	100.00
SPEEL 0.60g	70.61	64.27	77.02	83.29	-	64.92	100.00	100.00
SPEEL 0.80g	70.13	41.83	61.63	82.38	-	58.25	98.28	100.00
SPEEL 0.80g	70.86	67.37	65.30	87.20	-	79.00	100.00	100.00
SPEEL 0.80g	73.49	26.63	100.00	82.17	-	40.33	94.70	100.00
SPEEL 1.00g	62.84	8.20	100.00	79.29	-	51.04	94.43	100.00
SPEEL 1.00g	39.70	0.00	59.45	71.00	-	51.46	96.61	100.00
SPEEL 1.00g	69.55	43.00	100.00	83.82	-	84.21	99.02	100.00
Μέση Τιμή	63.70	36.19	68.10	81.17	-	63.60	97.02	100
Τυπική Απόκλιση	11.61	22.86	30.00	4.61	-	17.42	3.38	0

Πίνακας 7.29. Ποσοστά αναερόβιας αποικοδόμησης επιμέρους συστατικών

	PULP	SPULP
%TOC	87.92 ± 5.00	36.19 ± 22.86
% TN	96.95 ± 6.83	68.10 ± 30.00
% VS	65.20 ± 12.83	63.70 ± 11.61
% Κυτταρίνη	98.95 ± 2.34	63.60 ± 17.42
% Ημικυτταρίνη	94.64 ± 0.79	97.02 ± 3.38
% Άμυλο	100 ± 0	100 ± 0
% Διαλυτή λιγνίνη, ASL	66.48 ± 9.65	81.17 ± 4.61
% Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR	-	-

Παρόμοια με ότι συνέβη στη φλούδα πορτοκαλιού το άμυλο φαίνεται ότι αποικοδομείται πλήρως και όπως 2 περιπτώσεις ενώ το συστατικό που έχει την μικρότερη αποικοδομησιμότητα είναι η αδιάλυτη λιγνίνη η οποία είναι το κύριο συστατικό του υπολείμματος όπως όξινης υδρόλυσης. Όπως ενδιαφέρον παρουσιάζει και αποικοδόμηση του οργανικού άνθρακα στην υγρή φάση η οποία μειώνεται έως και 58.8% σε σχέση με την αρχική πρώτη ύλη στην περίπτωση που το υλικό όπως έχει υποστεί ενζυμική υδρόλυση και αλκοολική ζύμωση. Τα υψηλά ποσοστά αποικοδόμησης του οργανικού άνθρακα στην υγρή φάση είναι ακόμα μια καλή ένδειξη ότι η ενζυμική υδρόλυση παίζει καθοριστικό ρόλο για την κινητική όπως αναερόβιας χώνευσης.

7.6 Βιοαποικοδομησιμότητα ζύμωσης

7.6.1 Βιοαποικοδομησιμότητα ζύμωσης για φλούδα πορτοκαλιού

Τα υπολείμματα της ζύμωσης όλων των δειγμάτων(A1-A5,A11-A15,A111-A112) πειραματικών δοκιμών ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού (με ενζυμική υδρόλυση χωρίς διόρθωση pH, με ενζυμική υδρόλυση και με διόρθωση pH, απευθείας ζύμωση) αναμείχθηκαν κατάλληλα και από αυτά λήφθησαν δύο δείγματα κατά περίπτωση για τη μέτρηση όπως βιοαποικοδομησιμότητας κατά την ζύμωση.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται παρακάτω όπως πίνακες 7.30.-7.32.

Πίνακας 7.30. Ποσοστά αποικοδόμησης επιμέρους συστατικών φλούδας πορτοκαλιού με ενζυμική υδρόλυση χωρίς διόρθωση pH

Ποσοστό Αποικοδόμησης %								
	TS	VS	WS	Διαλυτή Λιγνίνη	Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Άμυλο
PEEL 1	44.86	45.49	83.08	7.88	2.47	89.26	86.51	59.81
PEEL 2	46.18	46.76	84.63	12.71	5.22	90.41	88.62	64.70
Μέση Τιμή	45.52	46.13	83.85	10.30	3.84	89.83	87.57	62.25
Τυπική Απόκλιση	0.66	0.64	0.77	2.42	1.38	0.58	1.06	2.44

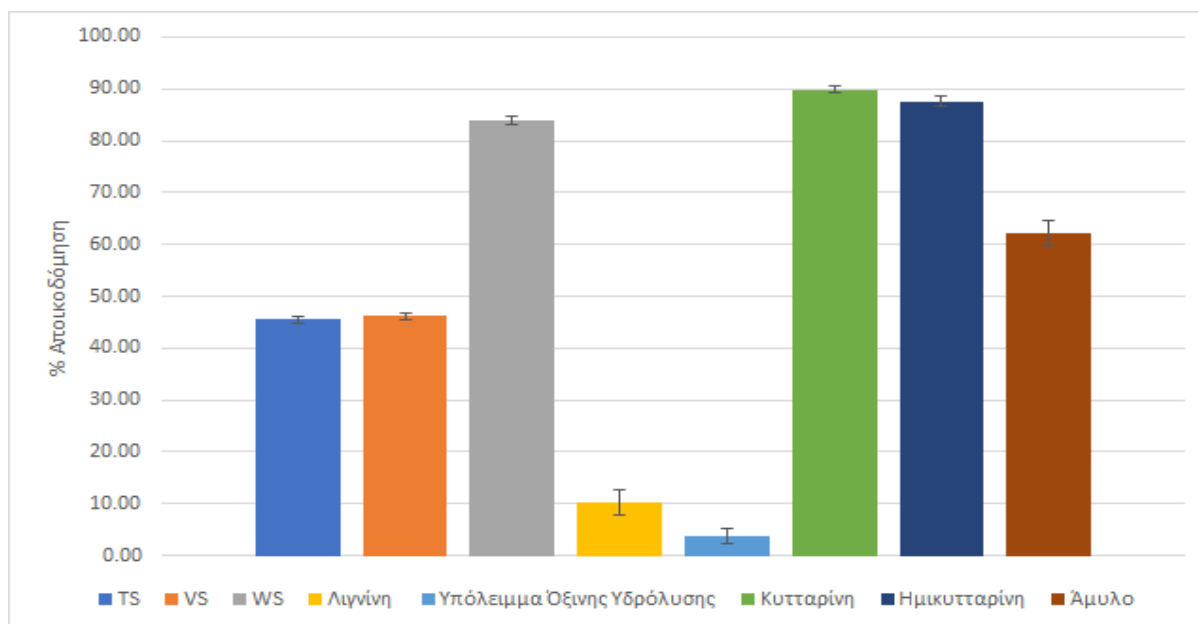
Πίνακας 7.31. Ποσοστά αποικοδόμησης επιμέρους συστατικών φλούδας πορτοκαλιού με ενζυμική υδρόλυση και διόρθωση pH

Ποσοστό Αποικοδόμησης %								
	TS	VS	WS	Διαλυτή Λιγνίνη	Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Άμυλο
PEEL 1	41.00	41.74	70.58	26.87	23.14	91.30	89.76	71.26
PEEL 2	41.07	41.93	70.19	30.51	26.26	90.69	88.40	55.49
Μέση Τιμή	41.03	41.84	70.39	28.69	24.70	91.00	89.08	63.38
Τυπική Απόκλιση	0.03	0.09	0.20	1.82	1.56	0.31	0.68	7.88

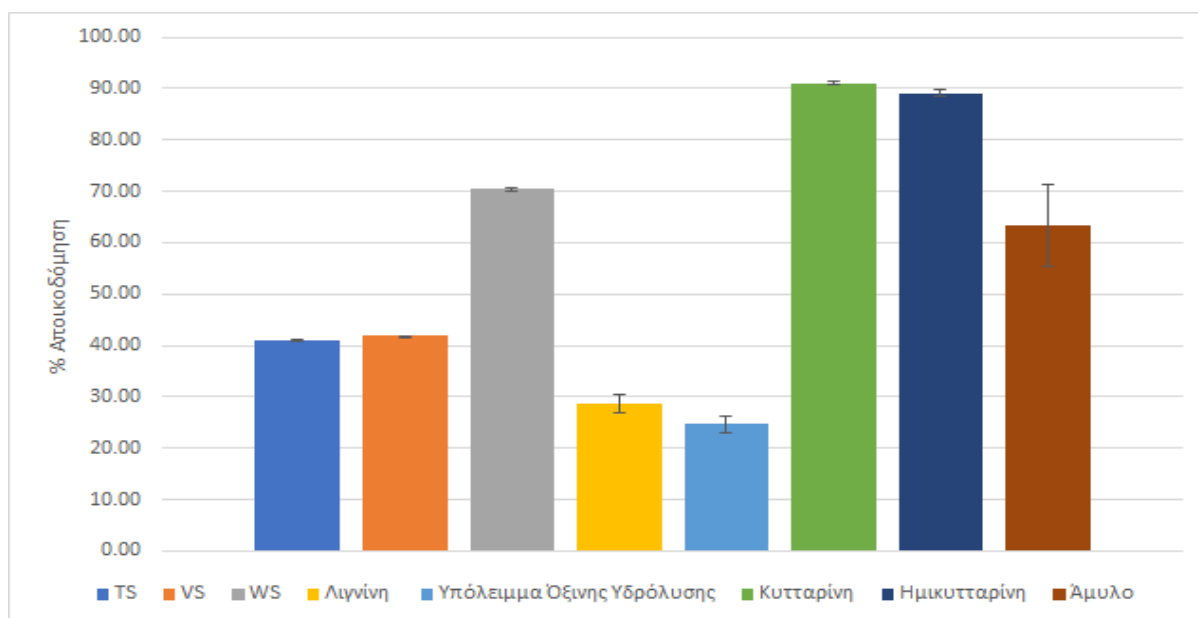
Πίνακας 7.32. Ποσοστά αποικοδόμησης επιμέρους συστατικών φλούδας πορτοκαλιού με απευθείας ζύμωση

Ποσοστό Αποικοδόμησης %								
	TS	VS	WS	Διαλυτή Λιγνίνη	Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Άμυλο
PEEL 1	41.14	42.58	80.22	14.73	30.92	81.96	83.83	38.95
PEEL 2	43.06	44.16	82.93	21.86	37.29	82.56	87.67	36.86
Μέση Τιμή	42.10	43.37	81.57	18.30	34.11	82.26	85.75	37.90
Τυπική Απόκλιση	0.96	0.79	1.35	3.57	3.19	0.30	1.92	1.04

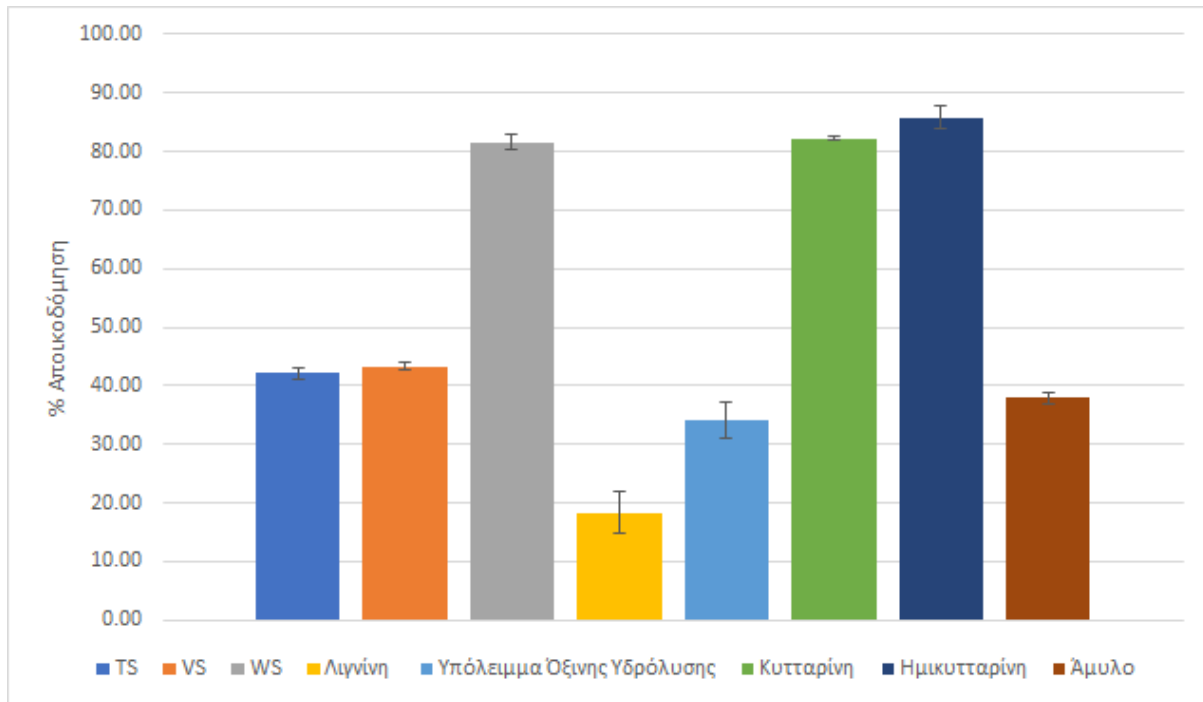
Τα δεδομένα των παραπάνω πινάκων συνοψίζονται στα σχήματα 7.20-7.22 παρακάτω.



Σχήμα 7.20. Ποσοστά απόδοσης Αιθανόλης όπως πρώτης, δεύτερης και τρίτης σειράς πειραματικών δοκιμών.



Σχήμα 7.21. Ποσοστά απόδοσης Αιθανόλης όπως πρώτης, δεύτερης και τρίτης σειράς πειραματικών δοκιμών.



Σχήμα 7.22. Ποσοστά απόδοσης Αιθανόλης όπως πρώτης, δεύτερης και τρίτης σειράς πειραματικών δοκιμών.

7.6.2. Βιοαποικοδομησιμότητα ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού

Τα υπολείμματα της ζύμωσης όλων των δειγμάτων (B1-B5, B11-B15, B111-B112) πειραματικών δοκιμών ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού (με ενζυμική υδρόλυση χωρίς διόρθωση pH, με ενζυμική υδρόλυση και με διόρθωση pH, απευθείας ζύμωση) αναμείχθηκαν κατάλληλα και από αυτά λήφθηκαν δύο δείγματα κατά περίπτωση για τη μέτρηση όπως βιοαποικοδομησιμότητας κατά την ζύμωση.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται παρακάτω όπως πίνακες 7.33.-7.35.

Πίνακας 7.33. Ποσοστά αποικοδόμησης επιμέρους συστατικών πούλπας πορτοκαλιού με ενζυμική υδρόλυση χωρίς διόρθωση pH

Ποσοστό Αποικοδόμησης %								
	TS	VS	WS	Διαλυτή Λιγνίνη	Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Άμυλο
PULPA 1	41.00	41.74	70.58	26.87	23.14	91.30	89.76	71.26
PULPA 2	41.07	41.93	70.19	30.51	26.26	90.69	88.40	55.49
Μέση Τιμή	41.03	41.84	70.39	28.69	24.70	91.00	89.08	63.38
Τυπική Απόκλιση	0.03	0.09	0.20	1.82	1.56	0.31	0.68	7.88

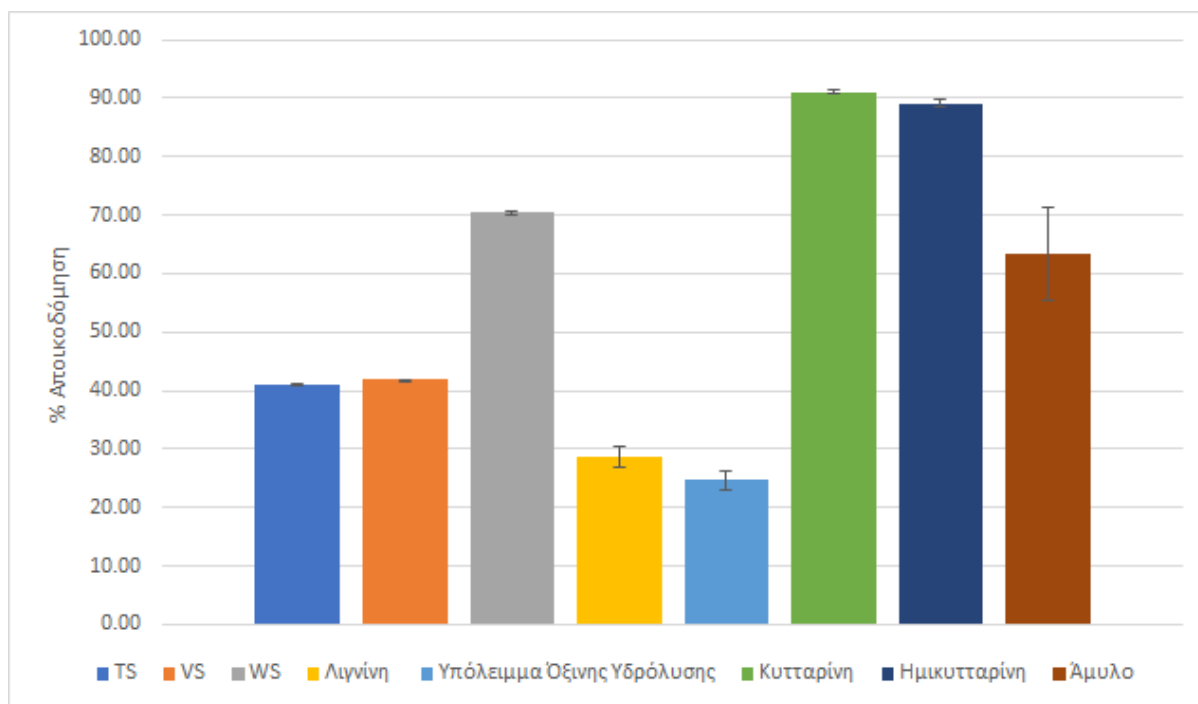
Πίνακας 7.34. Ποσοστά αποικοδόμησης επιμέρους συστατικών πούλπας πορτοκαλιού με ενζυμική υδρόλυση και διόρθωση pH

Ποσοστό Αποικοδόμησης %								
	TS	VS	WS	Διαλυτή Λιγνίνη	Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Άμυλο
PULPA 1	51.05	52.11	85.92	12.65	26.82	87.23	91.07	27.06
PULPA 2	51.11	52.26	85.73	7.63	29.79	86.33	89.89	25.65
Μέση Τιμή	51.08	52.19	85.82	10.14	28.31	86.78	90.48	26.35
Τυπική Απόκλιση	0.03	0.08	0.09	2.51	1.49	0.45	0.59	0.71

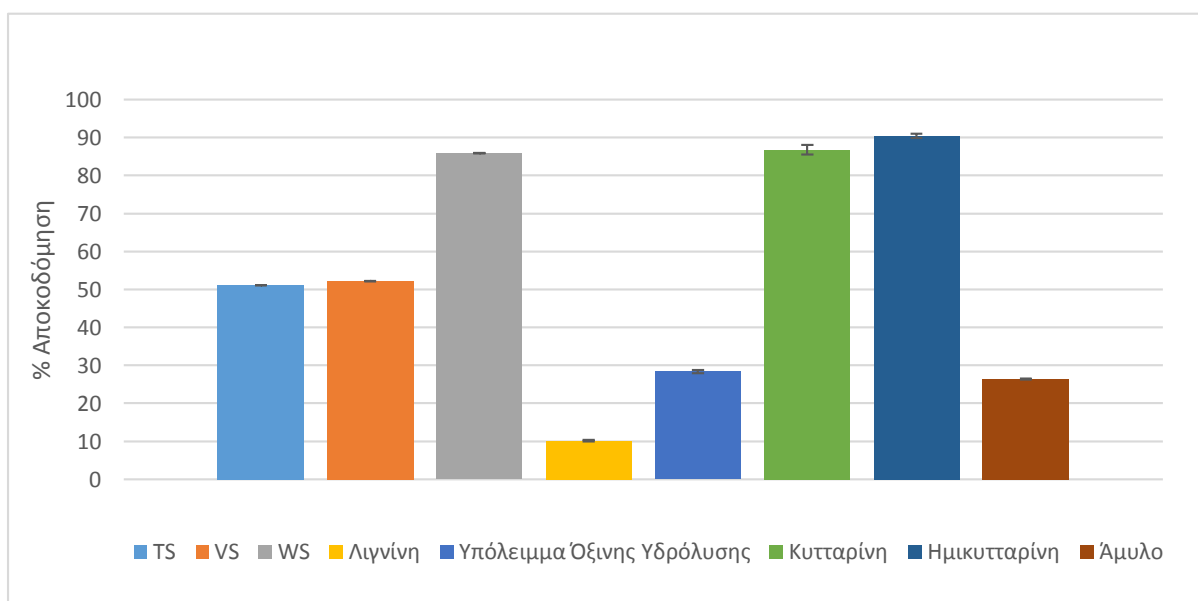
Πίνακας 7.35. Ποσοστά αποικοδόμησης επιμέρους συστατικών πούλπας πορτοκαλιού με απευθείας ζύμωση

Ποσοστό Αποικοδόμησης %								
	TS	VS	WS	Διαλυτή Λιγνίνη	Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Άμυλο
PULPA 1	41.67	41.76	81.33	38.52	34.99	92.79	93.59	53.77
PULPA 2	43.89	44.20	75.99	43.05	37.89	91.10	91.16	52.15
Μέση Τιμή	42.78	42.98	78.66	40.79	36.44	91.95	92.37	52.96
Τυπική Απόκλιση	1.11	1.22	2.67	2.27	1.45	0.84	1.21	0.81

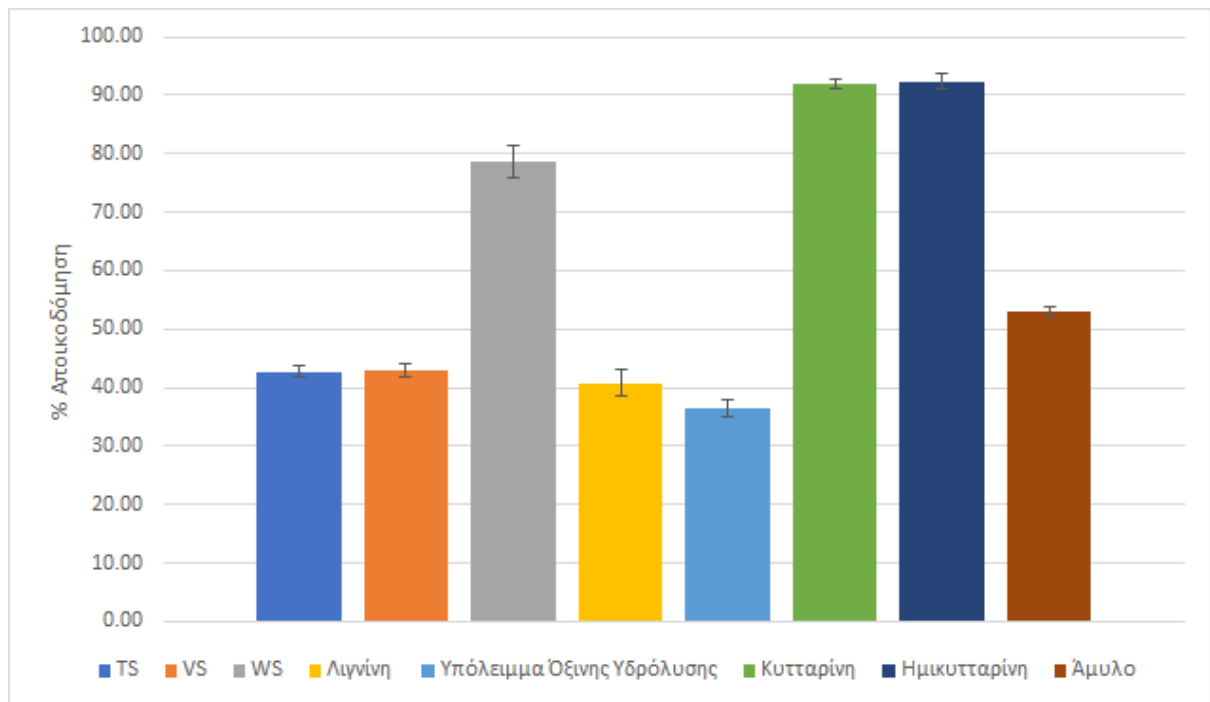
Τα δεδομένα των παραπάνω πινάκων συνοψίζονται στα σχήματα 7.23-7.25 παρακάτω.



Σχήμα 7.23. Ποσοστά αποικοδομησιμότητας πούλπας πορτοκαλιού με ενζυμική υδρόλυση και χωρίς διόρθωση pH.



Σχήμα 7.24. Ποσοστά αποικοδομησιμότητας πούλπας πορτοκαλιού με ενζυμική υδρόλυση και με διόρθωση pH.



Σχήμα 7.25. Ποσοστά αποικοδομησιμότητας πούλπας πορτοκαλιού με απευθείας ζύμωση.

7.7 Σενάρια αξιοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιού

7.7.1. Σενάρια αξιοποίησης φλούδας πορτοκαλιού

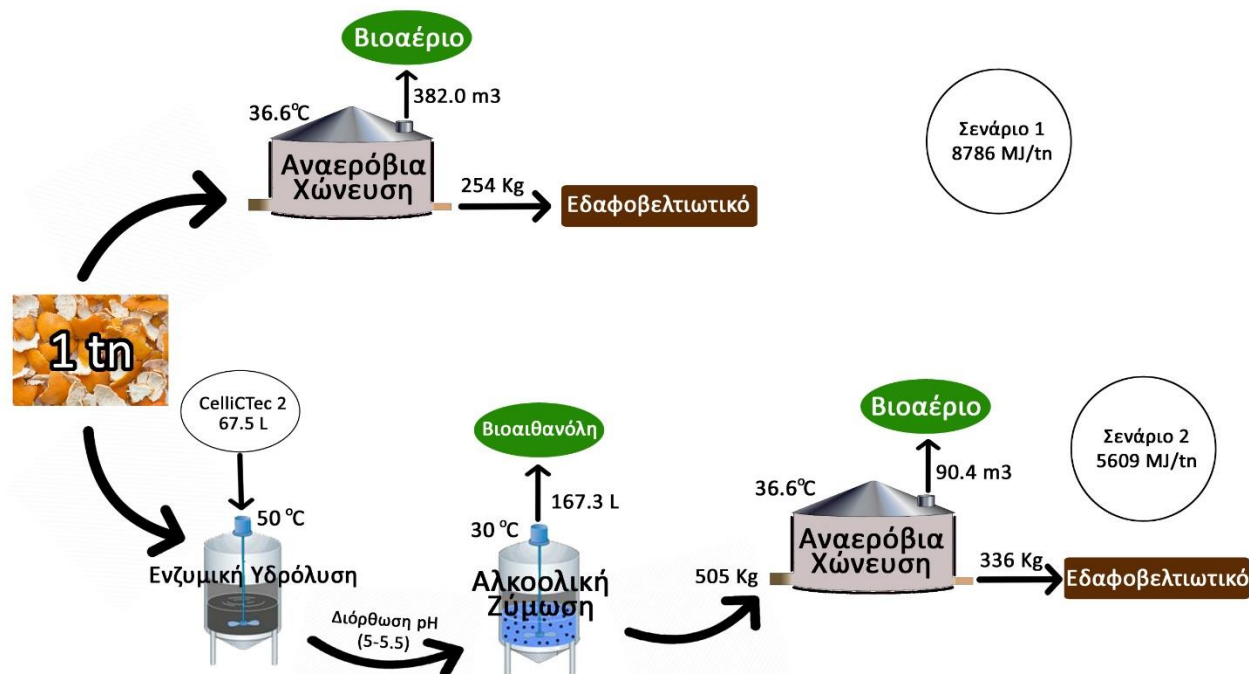
Για την αξιοποίηση της φλούδας πορτοκαλιού προς την κατεύθυνση παραγωγής βιοκαυσίμων διερευνήθηκαν τα ακόλουθα σενάρια:

1. Αναερόβια χώνευση προς παραγωγή βιοαερίου
2. Ενζυμική σακχαροποίηση με διόρθωση pH και αλκοολική ζύμωση της πρώτης ύλης προς παραγωγή βιοαιθανόλης. Το υπόλειμμα της ζύμωσης αξιοποιείται αναερόβια προς παραγωγή βιοαερίου.

Με βάση τα εργαστηριακά πειραματικά δεδομένα οι ποσοτικές αποδόσεις των βιοκαυσίμων στα επιμέρους σενάρια παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα 7.26, θεωρώντας βάση των υπολογισμών τον 1 tn PEEL.

Συγκεκριμένα για τη διεξαγωγή των υπολογισμών λήφθηκαν υπόψη τα ακόλουθα:

- Μέσες τιμές των δυναμικών παραγωγής βιοαερίου για τον πιο αποδοτικό λόγο VS ίλυος/VΣ υποστρώματος, οι οποίες είναι 382 mL βιοαερίου /g υποστρώματος φλούδας πορτοκαλιού για λόγο 1.56 και 179 mL βιοαερίου /g υποστρώματος υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού για λόγο 0.29 (Σχήματα 7.5.-7.6.).
- Μέση τιμή ποσοστού αποικοδόμησης των πτητικών στερεών κατά την αλκοολική ζύμωση με ενζυμική υδρόλυση και διόρθωση pH κατά την οποία σημειώθηκε η μεγαλύτερη απόδοση σε αιθανόλη. Η αποικοδόμηση σε αυτή την περίπτωση ήταν 41.84% (Πίνακας 7.31).
- Μέσες τιμές ποσοστών αποικοδόμησης των πτητικών στερεών κατά την αναερόβια χώνευση φλούδας πορτοκαλιού και υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού οι οποίες ήταν αντίστοιχα 73.01% και 69.93% (Πίνακες 6.24-6.25).
- Η πυκνότητα της αιθανόλης 0.789 kg/L όπως αναφέρεται στο υποκεφάλαιο 2.2.
- Η κατώτερη θερμογόνο δύναμη της αιθανόλης 21.09 MJ/kg και του βιοαερίου 23 MJ/Nm³ όπως αναφέρεται αντίστοιχα στα υποκεφάλαια 2.2. και 3.4.



Σχήμα 7.26. Εναλλακτικά σενάρια αξιοποίησης φλούδας πορτοκαλιού

Παρατηρείται ότι το πρώτο σενάριο το οποίο περιλαμβάνει μόνο τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης παρέχει τα καλύτερα αποτελέσματα τόσο σε ενεργειακή απόδοση (8786 MJ/tn), όσο και στο ότι δίνει τη μικρότερη τελική μάζα υπολείμματος (254 kg/tn). Κατά τον συνδυασμό των διεργασιών η αλκοολική ζύμωση φαίνεται να επηρεάζει παρεμποδιστικά την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί δεν αποικοδομούν το μέρος της πρώτης ύλης το οποίο δεν μετατράπηκε σε αιθανόλη. Καλύτερα αποτελέσματα όσο αφορά την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης στον συνδυασμό των διεργασιών πιθανόν να προέκυπταν εάν εφαρμοζόταν μεγαλύτερος χρόνος παραμονής από αυτόν που εξετάστηκε (24d) ωστόσο αυτό ίσως θα καθιστούσε την διεργασία ασύμφορη. Το βέλτιστο σενάριο πρέπει να αξιολογηθεί κατάλληλα με περαιτέρω τεχνοοικονομική ανάλυση λαμβάνοντας υπόψη την ενεργειακή ποιότητα των παραγόμενων καυσίμων, το κόστος και την ενέργεια που χρειάζεται για την λειτουργία των μονάδων στις οποίες διεκπεραιώνονται οι διεργασίες όπως επίσης και το κόστος αποθήκευσης. Ακόμη ένας άλλος καθοριστικός παράγοντας είναι οι τιμές της αγοράς τόσο όσον αφορά τις τιμές των ενζύμων αλλά και των βιοκαυσίμων.

7.7.2. Σενάρια αξιοποίησης πούλπας πορτοκαλιού

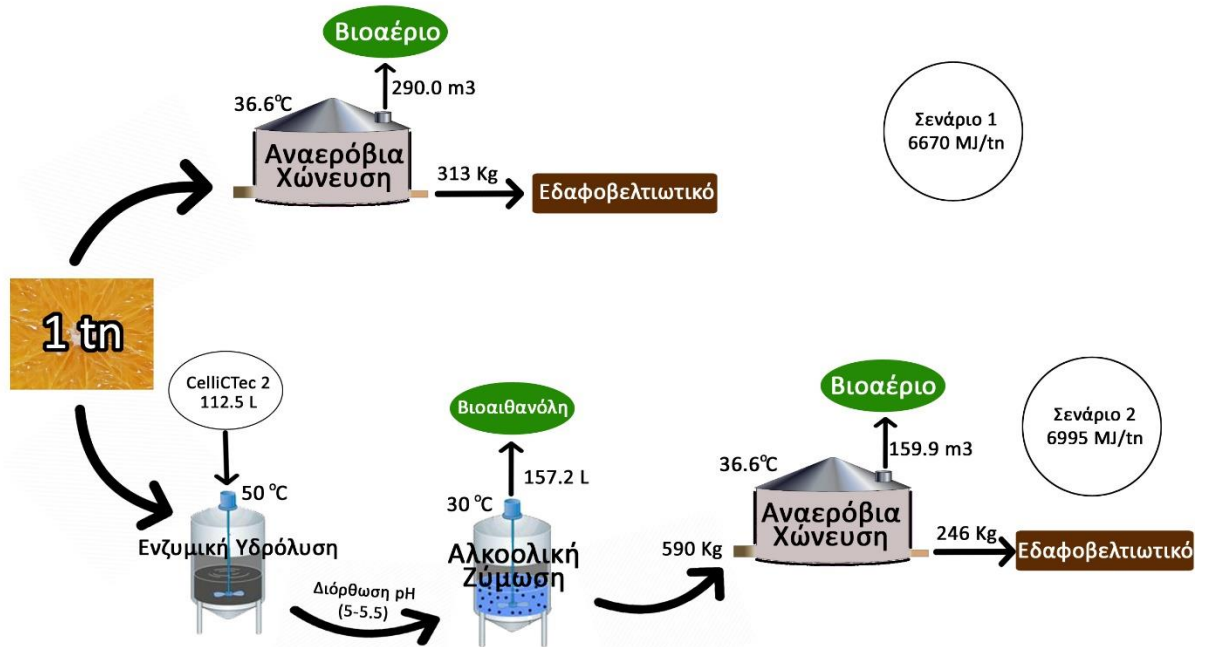
Για την αξιοποίηση όπως πούλπας πορτοκαλιού προς την κατεύθυνση παραγωγής βιοκαυσίμων διερευνήθηκαν τα ακόλουθα σενάρια:

1. Αναερόβια χώνευση προς παραγωγή βιοαερίου
2. Ενζυμική σακχαροποίηση με διόρθωση pH και αλκοολική ζύμωση της πρώτης ύλης προς παραγωγή βιοαιθανόλης. Το υπόλειμμα της ζύμωσης αξιοποιείται αναερόβια προς παραγωγή βιοαερίου.

Με βάση τα εργαστηριακά πειραματικά δεδομένα οι ποσοτικές αποδόσεις των βιοκαυσίμων στα επιμέρους σενάρια παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα 7.27, θεωρώντας βάση των υπολογισμών τον 1 tn PULP.

Συγκεκριμένα για την διεξαγωγή των υπολογισμών λήφθηκαν υπόψη τα ακόλουθα:

- Μέσες τιμές των δυναμικών παραγωγής βιοαερίου για τον πιο αποδοτικό λόγο VS ύλης/VΣ υποστρώματος, οι οποίες είναι 290 mL βιοαερίου /g υποστρώματος φλούδας πορτοκαλιού για λόγο 2.59 και 271 mL βιοαερίου /g υποστρώματος υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης φλούδας πορτοκαλιού για λόγο 0.54 (Σχήματα 7.11.-7.12.).
- Μέση τιμή ποσοστού αποικοδόμησης των πτητικών στερεών κατά την αλκοολική ζύμωση με ενζυμική υδρόλυση και διόρθωση pH κατά την οποία σημειώθηκε η μεγαλύτερη απόδοση σε αιθανόλη. Η αποικοδόμηση σε αυτή την περίπτωση ήταν 52.19%(Πίνακας 7.34).
- Μέσες τιμές ποσοστών αποικοδόμησης των πτητικών στερεών κατά την αναερόβια χώνευση όπως πούλπας πορτοκαλιού και υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης πούλπας πορτοκαλιού οι οποίες ήταν αντίστοιχα 65.20% και 63.7%(Πίνακες 7.27-7.28).
- Η πυκνότητα όπως αιθανόλης 0.789 kg/L όπως αναφέρεται στο υποκεφάλαιο 2.2.
- Η κατώτερη θερμογόνο δύναμη όπως αιθανόλης 21.09 MJ/kg και του βιοαερίου 23 MJ/Nm³ όπως αναφέρεται αντίστοιχα στα υποκεφάλαια 2.2. και 3.4.



Σχήμα 7.27. Εναλλακτικά σενάρια αξιοποίησης πούλπας πορτοκαλιού

Παρατηρείται ότι το δεύτερο σενάριο το οποίο περιλαμβάνει και τις δύο διεργασίες (αλκοολική ζύμωση και αναερόβια χώνευση) μαζί με το στάδιο της ενζυμικής υδρόλυσης σαν προκατεργασία, παρέχει τα καλύτερα αποτελέσματα τόσο όσον αφορά την ενέργεια των προϊόντων (6995 MJ/tn), όσο και ότι αφορά την τελική μάζα του υπολείμματος (246 kg/tn). Η αναερόβια χώνευση στον συνδυασμό των διεργασιών φαίνεται να μην επηρεάζεται παρεμποδιστικά από την διεργασία της αλκοολικής ζύμωσης και οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί αποικοδομούν το μέρος της πρώτης ύλης το οποίο δεν μετατράπηκε σε αιθανόλη. Παρόλα αυτά και σε αυτή την περίπτωση το βέλτιστο σενάριο θα πρέπει να αξιολογηθεί κατάλληλα με περαιτέρω τεχνοοικονομική ανάλυση λαμβάνοντας υπόψη τους βαθμούς απόδοσης σε ενέργεια των παραγόμενων καυσίμων, το κόστος και την ενέργεια που χρειάζεται για την λειτουργία των μονάδων όπως επίσης και το κόστος αποθήκευσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε το δυναμικό παραγωγής βιοαερίου και βιοαιθανόλης από πρώτες ύλες οι οποίες συνιστούν απόβλητα της βιομηχανίας παραγωγής χυμών, όπως η φλούδα (PEEL) και η πούλπα (PULP) πορτοκαλιού. Για την κάθε μία από τις πρώτες ύλες δοκιμάστηκαν εναλλακτικά πιθανά σενάρια διαχείρισης και επεξεργασίας με χρήση πειραματικών διατάξεων στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Ως προς τη μεθοδολογία αποδείχθηκε ότι ήταν δυνατό να ληφθούν ακριβή, αξιόπιστα και επαναλήψιμα αποτελέσματα.

Πιο συγκεκριμένα, για την κάθε πρώτη ύλη δοκιμάστηκε αρχικά η απευθείας αναερόβια χώνευση χωρίς καμμία προεπεξεργασία. Η μεγαλύτερη ποσότητα βιοαερίου που απέδωσε η φλούδα πορτοκαλιού σε αυτή τη περίπτωση ήταν 382.0 ± 17.2 mL/g για λόγο VS ιλύς/ VS υποστρώματος 1.56, ενώ η μεγαλύτερη ποσότητα βιοαερίου από την πούλπα πορτοκαλιού ήταν 289.71 ± 16.5 mL/g για λόγο VS ιλύς/ VS υποστρώματος 2.59. Η αποικοδομησιμότητα των πτητικών στερεών στην περίπτωση της φλούδας ανήλθε στο 73.01% ενώ για την πούλπα 65.20% με τη διαφορά αυτή να δικαιολογεί τη μεγαλύτερη απόδοση σε βιοαέριο από τη φλούδα. Τα παραπάνω στοιχεία εμφανίζουν ως σαφώς αποδοτικότερο σε βιοαέριο υπόστρωμα αυτό της φλούδας πορτοκαλιού σε σχέση με την πούλπα πορτοκαλιού όταν η απευθείας αναερόβια χώνευση συνιστά τη μέθοδο επεξεργασίας των αποβλήτων.

Ένας εναλλακτικός τρόπος επεξεργασίας των παραπάνω αποβλήτων είναι η αλκοολική ζύμωση με ζυμομύκητα (*Saccharomyces cerevisiae*) προς παραγωγή βιοαιθανόλης (με προεπεξεργασία ενζυμικής υδρόλυσης και ενδεχόμενης ρύθμισης του pH του προκύπτοντος διαλύματος σε τιμές από 5-5.5) και εν συνεχεία η αναερόβια χώνευση των υπολειμμάτων της αλκοολικής ζύμωσης προς παραγωγή βιοαερίου.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η φλούδα πορτοκαλιού απέδωσε μέγιστη συγκέντρωση βιοαιθανόλης 13.2 g/L σε ποσοστό σχεδόν 100% (σχεδόν πλήρης αποδόμηση κυτταρίνης και μερική αποδόμηση ημικυτταρίνης-αμύλου, με χρήση κυτταρινολυτικού ενζύμου celliCTec2 σε συγκέντρωση 450 μ L/g κυτταρίνης κατά την ενζυμική υδρόλυση και μαγιάς *S. Cerevisiae* 2% κατά βάρος υποστρώματος για ζύμωση 24 ωρών) καθώς και μέγιστη ποσότητα βιοαερίου 179.0 ± 59.0 mL/g για λόγο VS ιλύς/ VS υποστρώματος 0.29. Οι αντίστοιχες αποικοδομησιμότητες των πτητικών στερεών ήταν 41.84% για την αλκοολική ζύμωση και 69.93% για την αναερόβια χώνευση του υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης.

Παρόμοια η πούλπα πορτοκαλιού απέδωσε μέγιστη συγκέντρωση βιοαιθανόλης 12.4 g/L σε ποσοστό 83.5% (με χρήση κυτταρινολυτικού ενζύμου celliCTec2 σε συγκέντρωση 450 μ L/g κυτταρίνης κατά την ενζυμική υδρόλυση και μαγιάς *S. Cerevisiae* 2% κατά βάρος

υποστρώματος για ζύμωση 24 ωρών) της αναμενόμενης θεωρητικής αιθανόλης και μέγιστη ποσότητα βιοαερίου 271.0 ± 18.0 mL/g για λόγο VS ιλύς/ VS υποστρώματος 0.54, με τις αποικοδομησιμότητες σε αυτή τη περίπτωση να είναι 52.19% για την αλκοολική ζύμωση και 63.7% για την αναερόβια χώνευση του υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης.

Παρατηρείται ότι το δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης είναι μεγαλύτερο στην περίπτωση της φλούδας πορτοκαλιού χωρίς ωστόσο η διαφορά με την πούλπα να είναι σημαντική (μείωση 6% στην πούλπα). Η μεγαλύτερη διαφορά παρατηρείται στη παραγωγή βιοαερίου όπου τα υπολείμματα αλκοολικής ζύμωσης της πούλπας αποδίδουν κατά 51% περισσότερο από τα υπολείμματα αλκοολικής ζύμωσης της φλούδας. Η διαφορά αυτή είναι σημαντική και σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη παραγωγή βιοαιθανόλης σε σχεδόν παρόμοια επίπεδα με την φλούδα υποδεικνύει την πούλπα ως το υπόστρωμα με τις μεγαλύτερες δυνατότητες για ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου και βιοαιθανόλης.

Σχετικά με την κινητική της παραγωγής βιοαερίου, η προεπεξεργασία μέσω της ενζυμικής υδρόλυσης ακολουθούμενη από την αλκοολική ζύμωση, προκάλεσαν μείωση στη σταθερά της κινητικής σε σχέση με την αναερόβια χώνευση των ανεπεξέργαστων πρώτων υλών. Σε κάθε περίπτωση όμως αναερόβιας χώνευσης, είτε απευθείας της πρώτης ύλης είτε αφού έχει προηγηθεί η αλκοολική ζύμωση, οι κινητικές σταθερές της φλούδας πορτοκαλιού ήταν μεγαλύτερες από αυτές της πούλπας πορτοκαλιού.

Κατά τη μελέτη της σύστασης των χωνευμάτων, παρατηρήθηκε ότι οι υπολειμματικές οργανικές ουσίες στην υγρή φάση ήταν σε πολύ μικρές ποσότητες, υποδεικνύοντας ότι ελέγχον στάδιο κατά την αναερόβια αποικοδόμηση είναι η υδρόλυση της στερεής φάσης.

Όσον αφορά τη λιγνίνη, παρατηρήθηκε ότι η ενζυμική προκατεργασία και η αλκοολική ζύμωση μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας της διαλυτής λιγνίνης και για τα δύο υποστρώματα. Η επίδραση αυτή μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι με τις προαναφερόμενες διεργασίες επιτυγχάνεται διάσπαση μέρους αυτής με αποτέλεσμα να αυξάνει και η βιοαποικοδομησιμότητά της.

Τέλος, εξετάζοντας εναλλακτικά ενεργειακά σενάρια η παραγωγή μόνο βιοαερίου φαίνεται να είναι η βέλτιστη ενεργειακή επιλογή με τις καλύτερες αποδόσεις να εμφανίζονται για το υπόστρωμα της φλούδας πορτοκαλιού, ενώ στην περίπτωση που σκοπεύουμε στη παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως η βιοαιθανόλη, με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου η πούλπα πορτοκαλιού εμφανίζεται ως το περισσότερο υποσχόμενο υπόστρωμα. Βέβαια, για την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων θα πρέπει να εκπονηθεί αναλυτική τεχνικο-οικονομική μελέτη.

Όσο αφορά την ελάχιστη δυνατή ποσότητα του τελικού όγκου υπολείμματος η βέλτιστη επιλογή στην περίπτωση της φλούδας φαίνεται να είναι η απευθείας αναερόβια χώνευση, ενώ στη περίπτωση της πούλπας ο συνδυασμός αλκοολικής ζύμωσης μαζί με αναερόβια χώνευση. Συμπερασματικά, τόσο η φλούδα όσο και η πούλπα πορτοκαλιού συνιστούν βιοαπόβλητα τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν προς την κατεύθυνση παραγωγής βιοκαυσίμων. Σε κάθε περίπτωση η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι με σημαντικό ενεργειακό δυναμικό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] J. Goettemoeller; A. Goettemoeller (2007). Sustainable Ethanol: Biofuels, Biorefineries, Cellulosic Biomass, Flex-Fuel Vehicles, and Sustainable Farming for Energy Independence (Brief and comprehensive account of the history, evolution and future of ethanol). Prairie Oak Publishing, Maryville, Missouri.
- [2] Χριστακόπουλος Π., Τόπακας Ε., Βιοτεχνολογική Παραγωγή Βιοκαυσίμων, (2015).
- [3] <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/el/sheet>
- [4] Ram S. Singh, Ashok Pandley, Edgard Gnansounou (2017). Biofuels: Production and future Perspectives.
- [5] <http://el.wikipedia.org/wiki/Αιθανόλη>
- [6] Janssen, R., & Rutz, D. D. (2011). Sustainability of biofuels in Latin America: Risks and opportunities. Energy Policy, 39(10), 5717–5725.
- [7] <https://www.statista.com/statistics/281606/ethanol-production-in-selected-countries/>
- [8] Carvalho Armando Mariante Junior, Julio Cesar Maciel Ramundo, Carlos Eduardo, Siqueira Cavalcanti, Paulo de Sa Campello Faveret Filho (supervision), Nelson Isaac Pfefer (supervision), Sergio Eduardo Silveira da Rosa, Artur Yabe Milanez, Antonio Carlos Gal, Marcelo Khaled Poppe. (2008), Sugarcane-based Bioethanol: Energy for sustainable development, Rio de Janeiro, BNDES& CGEE.
- [9] Wim Soetaert, Erick J.Vandamme. (2010), Industrial Biotechnology: Sustainable Growth and Economic Success, Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA
- [10] Claus-Dieter Paul. (1997), Βιολογία: Τεχνολογία & Περιβάλλον, Αθήνα, Ευρωπαϊκές Τεχνολογικές Εκδόσεις(ETE) – Γ.& Σ. Παρίκου & ΣΙΑ Ε.Ε .
- [11] Biowaste and Biological Waste Treatment, Gareth Evans
- [12] Μονάδα παραγωγής βιοαερίου και σταθμού συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας – θερμότητας ισχύος 1,2 MWe στη θέση «ΜΑΡΤΣΙΕΖΗΔΕΣ» του Δήμου Αραδίππου, επαρχία Λάρνακας, Μάρτιος 2013
- [13] Nicolae Scarlat, Jean-Francois Dallemand, Fernando Fahl. (2018). Biogas: Developments and perspectives in Europe. Renewable Energy. 129,457-472.
- [14] ΛΑΓΗΕ: <http://www.lagie.gr/systema-eggyimenon-timon/ape-sithya/miniaia-deltia-eidikoy-logarias moy-ape-sithya/>
- [15] Zafiris, Ch. Biogas in Greece, National state of the Art, Redubar EIE/06/221/S12.442663, May 2007.
- [16] Meléndez-Martínez, A.J., Britton, G., Vicario, I.M., Heredia, F.J., 2008. The complex carotenoid pattern of orange juices from concentrate. Food Chem. 109, 546–553.
- [17] <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>
- [18] Grohmann, K., Cameron, R.G., Buslig, B.S., 1995. Fractionation and pretreatment of orange peel by dilute acid hydrolysis. Bioresour. Technol. 54, 129–141.
- [19] Mamma, D., Kourtoglou, E., Christakopoulos, P., 2008. Fungal multienzyme production on industrial by-products of the citrus-processing industry. Bioresour. Technol. 99, 2373–2383.

- [20] F. R. Marín, C. Soler-Rivas, O. Benavente-García, J. Castillo, and J. A. Pérez-Alvarez, "By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres," *Food Chemistry*, vol. 100, no. 2, pp. 736–741, 2007.
- [21] Crawshaw, R. 2003. Co-product feeds: Animal feeds from the food and drinks industries R Crawshaw Nottingham University Press, Nottingham, 2001 Pp 285, Price{\pounds} 30.00 (paperback) ISBN 1-897676-35-2. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83 (4):362
- [22] Abecitrus, 2008. História da Laranja e Subprodutos da Laranja. Available from: www.abecitrus.com.br/ (accessed 06.08.08).
- [23] Braddock, R.J., 1995. By-products of citrus fruit. *Food Technol.* 49 (9), 74–77.
- [24] Fernandez-López J, Fernandez-Gines JM, Aleson-Carbonell L, Sendra E, Sayas-Barbera E and Perez-Alvarez JA (2004) Application of functional citrus by-products to meat products. *Trends in Food Science & Technology* 15: 176–185.
- [25] Ververis C, Georghiou K, Danielidis D, Hatzinikolaou DG, Santas P, Santas R and Corleti V (2007) Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplements. *Bioresource Technology* 98: 296–301
- [26] Rivas, B., Torrado, A., Torre, p., Conerti, A., Dominwuez, J.M., 2008. Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate. *J. Agric. Food Chem.* 56, 2380-2387.
- [27] Siles, J.A., Li, Q., Thompson, I., 2010. Biorefinery of waste orange peel. *Crit. Rev. Biotechnol.* 30 (1), 63–69
- [28] Martín, M.A., Siles, J.A., Chica, A.F., Martín, A., 2010. Biomethanization of orange peel waste. *Bioresour. Technol.* 101, 8993–8999.
- [29] Nighojkar, S., Phanse, Y., Sinha, D., Nighojkar, A., Kumar, A., 2006. Production of polygalacturonase by immobilized cells of *Aspergillus niger* using orange peel as inducer. *Process Biochem.* 41, 1136–1140.
- [30] Özbay, N., Apaydın-Varol, E., Uzun, B.B., Pütün, A.E., 2008. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. *Energy* 33, 1233–1240.
- [31] Embrapa-Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2009. Relatório de Atividades 2009. Available from: <http://www.cnpae.embrapa.br/publicacoes-paradownload/relatorio-de-atividades-2009/> (accessed 20.10.11).
- [32] Wilkins, M.R., Widmer, W.W., Grohmann, K., 2007b. Simultaneous saccharification and fermentation of citrus peel waste by *Saccharomyces cerevisiae* to produce ethanol. *Process Biochem.* 42, 1614–1619.
- [33] Pérez-Marín, A.B., Ballester, A., González, F., Blázquez, M.L., Muñoz, J.A., Sáez, J., Zapata, V.M., 2008. Study of cadmium, zinc and lead biosorption by orange wastes using the subsequent addition method. *Bioresour. Technol.* 99, 8101–8106.
- [34] Mendonca, L.M.V., Conceição, A., Piedade, J., Carvalho, V.D., Theodoro, V.C.A., 2006. Caracterização da composição química e do rendimento dos resíduos industriais do limão Tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka). *Ciência Tecnol. Aliment.* 26, 870–874.

- [35] Boluda-Aguilar, M., and A. López-Gómez. 2013. Production of bioethanol by fermentation of lemon (*Citrus Limon L.*) peel wastes pretreated with steam explosion. *Industrial Crops and Products* 41. Elsevier:188– 97.
- [36] Oberoi, H. S., P. V. Vadlani, R. L. Madl, L. Saida, and J. P. Abeykoon. 2010. Ethanol production from orange peels: Two-stage hydrolysis and fermentation studies using optimized parameters through experimental design. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58(6):3422–29.
- [37] Talebnia, F., M. P. Bafrani, M. Lundin, and M. Taherzadeh. 2007. Optimization study of citrus wastes saccharification by dilute acid hydrolysis. *BioResources* 3(1):108–122.
- [38] Pourbafrani, M., G. Forgács, I. S. Horváth, C. Niklasson, and M. J. Taherzadeh. 2010. Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. *Bioresource Technology* 101(11):4246–50
- [39] Widmer, W., W. Zhou, and K. Grohmann. 2010. Pretreatment effects on orange processing waste for making ethanol by simultaneous saccharification and fermentation. *Bioresource Technology* 101(14):5242–49
- [40] Zhou, W., W. Widmer, and K. Grohmann. 2008. Developments in ethanol production from citrus peel waste. *Proceedings Florida State Hort Social* 121:307–310.
- [41] Raimondo, M., Caracciolo, F., Cembalo, L., Chinnici, G., Pecorino, B., D’Amico, M., 2018. Making virtue out of necessity: managing the citrus waste supply chain for bioeconomy applications. *Sustainability* 10, 4821.
- [42] Calabro, P., Panzera, M., 2018. Anaerobic digestion of ensiled orange peel waste: preliminary batch results. *Therm. Sci. Eng. Progr.* 6, 355e360.
- [43] Zema, D., Folino, A., Zappia, G., Calabro, P., Tamburino, V., Zimbone, S., 2018. Anaerobic digestion of orange peel in a semi-continuous pilot plant: an environmentally sound way of citrus waste management in agro-ecosystems. *Sci. Total Environ.* 630, 401e408.
- [44] Siles, J.A., Vargas, F., Gutierrez, M.C., Chica, A.F., Martín, M.A., 2016. Integral valorization of waste orange peel using combustion, biomethanisation and cocomposting technologies. *Bioresour. Technol.* 211, 173e182.
- [45] Calabro, P.S., Paone, E., Komilis, D., 2018. Strategies for the sustainable management of orange peel waste through anaerobic digestion. *J. Environ. Manag.* 212,462e468.
- [46] Satari, B., Karimi, K., 2018. Citrus processing wastes: environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization. *Resour. Conserv. Recycl.* 129, 153e167.
- [47] Negro, V., Mancini, G., Ruggeri, B., Fino, D., 2016. Citrus waste as feedstock for biobased products recovery: review on limonene case study and energy valorization. *Bioresour. Technol.* 214, 806e815.
- [48] Rokaya, B., Kerroum, D., Hayat, Z., Panico, A., Ouafa, A., & Pirozzi, F. (2019). Biogas production by an anaerobic digestion process from orange peel waste and its improvement by limonene leaching: Investigation of H₂O₂ pre-treatment effect. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1–9. doi:10.1080/15567036.2019.1692975
- [49] Jiménez-Castro, M. P., Buller, L. S., Zoffreo, A., Timko, M. T., & Forster-Carneiro, T. (2020). Two-stage anaerobic digestion of orange peel without pre-treatment: Experimental evaluation and application

to São Paulo state. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 104035. doi:10.1016/j.jece.2020.104035

[50] Wikandari, R., Nguyen, H., Millati, R., Niklasson, C., & Taherzadeh, M. J. (2015). Improvement of Biogas Production from Orange Peel Waste by Leaching of Limonene. *BioMed Research International*, 2015, 1–6. doi:10.1155/2015/494182

[39] Santi, G., S. Crognale, A. D'Annibale, M. Petruccioli, M. Ruzzi, R. Valentini, and M. Moresi. 2014. Orange peel pretreatment in a novel lab-scale direct steam-injection apparatus for ethanol production. *Biomass and Bioenergy* 61:146–56

[51] Wikandari, R., Millati, R., Cahyanto, M., & Taherzadeh, M. (2014). Biogas Production from Citrus Waste by Membrane Bioreactor. *Membranes*, 4(3), 596–607.

[52] Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., ... van Lier, J. B. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology*, 59(5), 927–934. doi:10.2166/wst.2009.040