



**Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο**

**Σχολή Χημικών Μηχανικών**

**Τομέας Ι**

**Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Σοφοκλέους Μιχάλης

**ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΠΡΟΤΑΣΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ  
ΠΡΑΣΙΝΩΝ ΚΛΑΔΕΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ  
ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Αικατερίνη Χαραλάμπους

Αθήνα, Ιούνιος 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.

Καταρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη της διπλωματικής μου εργασίας, καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., κ. Αικατερίνη Χαραλάμπους για την ανάθεση αυτού του ενδιαφέρον και επίκαιρου θέματος.

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 θερμά για την άψογη συνεργασία μας κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό του εργαστηρίου καθώς επίσης και τον Ανδρέα Χριστοφή για την συνεχή και πολύτιμη καθοδήγηση που μου παρείχε αλλά και για την ουσιαστική βοήθεια που μου προσέφερε σε οποιοδήποτε πρόβλημα παρουσιάστηκε.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα βιοκαύσιμα είναι ένα θέμα που απασχολεί έντονα την επιστημονική κοινότητα καθώς είναι ελκυστικά καύσιμα, έχουν προοπτικές και κυρίως προσφέρουν περιβαλλοντικά οφέλη έναντι των συμβατικών ορυκτών καυσίμων. Τη σημερινή εποχή κρίνεται αναγκαία η εύρεση τρόπων αξιοποίησης των αποβλήτων προς την κατεύθυνση της παραγωγής βιοκαυσίμων. Στόχος, λοιπόν, της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας ήταν η αξιοποίηση πράσινων κλαδεμάτων προς παραγωγή βιοκαυσίμων και συγκεκριμένα προς βιοαιθανόλη και βιοαέριο. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκαν κλαδέματα από χώρους του ΕΜΠ.

Το πλάνο που ακολουθήθηκε περιλάμβανε παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης και παραγωγή βιοαιθανόλης μέσω αλκοολικής ζύμωσης αφού πρώτα λάμβανε χώρα κατάλληλη προεπεξεργασία (είτε με αλκαλική υδρόλυση είτε με όξινη υδρόλυση) ώστε να ακολουθήσει η ενζυμική υδρόλυση. Για κάθε κύκλο πειραμάτων σχεδιάστηκε ένα παραγοντικό πείραμα  $2^2$  με 2 ρυθμιστικούς παράγοντες και δύο παράγοντες αριστοποίησης. Στόχος του παραγοντικού σχεδιασμού ήταν να εξεταστεί η επίδραση των ρυθμιστικών παραγόντων στους παράγοντες αριστοποίησης. Ο ένας ρυθμιστικός παράγοντας ήταν η ποσότητα του ενζύμου CellicCtec2 και ο δεύτερος η συγκέντρωση του χημικού μέσου (είτε η συγκέντρωση του NaOH, είτε η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Οι 2 παράγοντες αριστοποίησης που εξετάστηκαν ήταν η απόδοση σακχαροποίησης και η απόδοση αιθανόλης σε σχέση με τη θεωρητική.

Τα βέλτιστα αποτελέσματα για την βιοαιθανόλη ήταν 5.705 g/L αιθανόλης, 72.59 % απόδοση σακχαροποίησης και 35.23% απόδοση αιθανόλης με όξινη προεπεξεργασία χρησιμοποιώντας H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3% w/v, 500 μL/g<sub>κυτταρίνης</sub> CellicCtec2 και φόρτιση στερεών 10%. Όσο αφορά το βιοαέριο, το βέλτιστο πείραμα οδήγησε στην παραγωγή 267.1 mL βιοαέριο/ g ξηρού υποστρώματος και προήλθε από την αναερόβια χώνευση με υπόστρωμα το υπόλειμμα ζύμωσης του αλκαλικού κύκλου.

Συμπερασματικά, η αξιοποίηση των κλαδεμάτων προς παραγωγή βιοκαυσίμων είναι τεχνικά εφικτή αν και οι αποδόσεις που επιτυγχάνονται δεν είναι αρκετά υψηλές. Ωστόσο για την αξιοποίηση των συγκεκριμένων βιοαποβλήτων προς παραγωγή βιοκαυσίμων, θα πρέπει να συνεκτιμηθούν για την κάθε περίπτωση ξεχωριστά και οικονομοτεχνικοί παράγοντες όπως κόστος ενζύμων, χημικών, ενέργειας κλπ.

Λέξεις κλειδιά: βιοκαύσιμα, βιοαιθανόλη, βιοαέριο, κλαδέματα, αναερόβια χώνευση, αλκοολική ζύμωση, αλκαλική και όξινη προεπεξεργασία, παραγοντικός σχεδιασμός.

## ABSTRACT

Biofuels are a research field of great concern to the scientific community as they are attractive fuels, that have prospects and, above all, they offer environmental benefits over conventional fossil fuels. Nowadays it is considered necessary to find ways of utilizing waste in the direction of biofuels production. The aim of this dissertation was the utilization of green wastes towards biofuels production and specifically towards bioethanol and biogas. The raw material used prunings from the NTUA premises.

The experimental plan that was followed included biogas production through anaerobic digestion and bioethanol production through alcoholic fermentation after the necessary chemical pretreatment (alkaline hydrolysis or acid hydrolysis) followed by enzymatic hydrolysis. For each set of experiments a 2<sup>2</sup> factorial experiment was designed with two controlling parameters and two optimization factors for each experiment. The objective of the factorial design was to examine the effect of the controlling parameters to the optimization factors. The first controlling parameter was the dosage of CellicCtec2 enzyme and the second was the concentration of the chemical media (the NaOH concentration or the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration). The optimization factors were the saccharification yield and the ethanol yield.

The optimal results for bioethanol production were 5.705 g/L ethanol, 72.59% saccharification yield and 35.23% ethanol yield with acid pretreatment using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3% w/v, 500 µL/g<sub>cellulose</sub> CellicCtec2 and 10% solids loading. Regarding biogas, the highest biogas production observed was 267.1 mL biogas/g dry substrate resulting from anaerobic digestion of the alkaline stillage.

From the data above, it is clear that the production of biofuels from green waste is technically feasible, although it provides moderate efficiencies. However, for a sustainable valorization of green waste, other techno-economic factors such as the cost of enzymes, chemicals, energy, etc. must be taken into account.

Key words: biofuels, bioethanol, biogas, prunings, anaerobic digestion, alcoholic fermentation, alkaline and acidic pretreatment, factorial design.

## Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	9
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΟΜΑΖΑ ΚΑΙ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ .....	10
1.1 Εισαγωγή .....	10
1.2 Βιομάζα.....	10
1.2.1 Ορισμός.....	10
1.2.2 Αξιοποίηση βιομάζας.....	11
1.2.3 Κριτήρια επιλογής βιομάζας.....	12
1.3 Βιοκαύσιμα .....	13
1.3.1 Ορισμός.....	13
1.3.2 Είδη Βιοκαυσίμων .....	13
1.3.3 Κατηγορίες βιοκαυσίμων.....	14
1.3.4 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα από την χρήση βιοκαυσίμων.....	17
1.3.5 Βιοαιθανόλη.....	21
1.3.6 Βιοντίζελ.....	31
1.3.7 Βιοαέριο.....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ .....	38
2.1 Εισαγωγή .....	38
2.2 Στάδια αναερόβιας χώνευσης .....	38
2.2.1 Υδρόλυση.....	38
2.2.2 Οξειογένεση.....	39
2.2.3 Οξικογένεση.....	39
2.2.4 Μεθανογένεση .....	39
2.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την Αναερόβια Χώνευση.....	40
2.3.1 Θερμοκρασία .....	41
2.3.2 pH.....	41
2.3.3 Χρόνοι παραμονής.....	41
2.3.4 Σύσταση υποστρώματος .....	42

2.3.5 Συνθήκες ανάδευσης/ανάμιξης .....	42
2.4 Συστήματα Αναερόβιας Χώνευσης .....	43
2.4.1 Μεσοφιλικά ή Θερμοφιλικά συστήματα.....	43
2.4.2 Συστήματα στερεής ή υγρής κατάστασης.....	43
2.4.3 Συστήματα συνεχούς και ασυνεχούς λειτουργίας.....	43
2.4.4 Συστήματα απλού και διπλού σταδίου.....	44
2.5 Τύποι αντιδραστήρων Αναερόβιας Χώνευσης .....	44
2.5.1 Αντιδραστήρες dry batch .....	44
2.5.2 Αντιδραστήρες συνεχούς ροής.....	45
2.5.3 Αντιδραστήρες εμβολικής ροής.....	46
2.6 Πλεονεκτήματα Αναερόβιας Χώνευσης.....	46
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ-ΚΛΑΔΕΜΑΤΑ (ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΗΠΟΥ) .....</b>	<b>47</b>
3.1 Εισαγωγή .....	47
3.2 Σύσταση .....	48
3.3 Διαχείριση αποβλήτων κήπου-Χρήσεις.....	48
3.4 Παραγωγή Βιοαιθανόλης και Βιοαερίου από απόβλητα κήπου .....	51
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ .....</b>	<b>52</b>
4.1 Εισαγωγή .....	52
4.1.1 Βασικές αρχές και έννοιες για τον σχεδιασμό πειραμάτων .....	52
4.1.2 Παράγοντες αριστοποίησης .....	54
4.1.3 Παράγοντες σχεδιασμού .....	55
4.1.4 Μαθηματικά μοντέλα.....	56
4.2 Σχεδιασμοί πρώτης τάξης .....	58
4.2.1 Πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός.....	58
4.2.2 Μήτρες σχεδιασμού πειραμάτων .....	58
4.2.3 Ιδιότητες ενός παραγοντικού πειράματος.....	59
4.2.4 Βαθμοί ελευθερίας και αλληλεπιδράσεις.....	60
4.3 Εκτέλεση του πειράματος.....	60
4.3.1 Σφάλματα επαναλήψεων και διακύμανση της παραμέτρου αριστοποίησης.....	60

4.3.2 Έλεγχος ομοιογένειας διακυμάνσεων .....	62
4.3.3 Αντιμετώπιση σφαλμάτων .....	62
4.4 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων.....	63
4.4.1 Προϋποθέσεις.....	63
4.4.2 Υπολογισμός συντελεστών συνάρτησης απόκρισης.....	63
4.4.3 Έλεγχος σημαντικότητας συντελεστών .....	65
4.4.4 Έλεγχος επάρκειας μαθηματικού μοντέλου.....	65
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ .....	66
5.1 Εισαγωγή .....	66
5.2 Πρώτες ύλες.....	66
5.3 Μέθοδοι ανάλυσης.....	67
5.3.1 Προσδιορισμός ολικών στερεών TS .....	67
5.3.2 Προσδιορισμός πτητικών στερεών VS .....	67
5.3.3 Προσδιορισμός υδατοδιαλυτών στερεών WS.....	68
5.3.4 Προσδιορισμός κυτταρίνης.....	69
5.3.5 Προσδιορισμός ημικυτταρίνης.....	70
5.3.6 Προσδιορισμός λιγνίνης.....	71
5.3.7 Προσδιορισμός ελεύθερης γλυκόζης .....	72
5.3.8 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα TOC .....	74
5.3.9 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων .....	74
5.3.10 Προσδιορισμός φαινολών .....	75
5.3.11 Προσδιορισμός αιθανόλης .....	75
5.4 Πειραματική μεθοδολογία .....	76
5.4.1 Μέτρηση του δυναμικού βιοαερίου (BMP Test) .....	76
5.4.2 Μεθοδολογία ενζυμικής υδρόλυσης και αλκοολικής ζύμωσης .....	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ .....	81
6.1 Περιγραφή τρόπου διεξαγωγής πειραμάτων.....	81
6.2 Παραγοντικός σχεδιασμός πειραματικών δοκιμών .....	81

6.2.1 Παραγοντικός σχεδιασμός (κύκλος 1 και 2).....	82
6.2.2 Παραγοντικός σχεδιασμός (κύκλος 4).....	83
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>84</b>
7.1 Σύσταση πρώτων υλών .....	84
7.2 Πειραματικά αποτελέσματα.....	84
7.2.1 Κύκλος 1 (Αλκοολική ζύμωση με αλκαλική προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση)....	84
7.2.2 Κύκλος 2 (Αλκοολική ζύμωση με αλκαλική προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση για την υγρή και στερεή φάση ξεχωριστά).....	91
7.2.3 Κύκλος 3 (Αλκοολική ζύμωση με όξινη προεπεξεργασία).....	98
7.2.4 Κύκλος 4 (Αλκοολική ζύμωση με όξινη προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση) .....	100
7.2.5 Κύκλος 5 (Αναερόβια χώνευση).....	104
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....</b>	<b>106</b>
8.1 Στατιστική επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων αναερόβιας χώνευσης/ Μέθοδος Grubbs (έλεγχος ακραίων τιμών) .....	106
8.2 Δυναμικό παραγωγής βιοαερίου .....	109
8.3 Κινητική παραγωγής βιοαερίου .....	114
8.4 Επεξεργασία πρωτογενών αποτελεσμάτων.....	118
8.4.1 Κύκλος 1 (Αλκοολική ζύμωση με αλκαλική προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση) ..	118
8.4.2 Κύκλος 2 (Αλκοολική ζύμωση με αλκαλική προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση για την υγρή και στερεή φάση ξεχωριστά).....	120
8.4.3 Κύκλος 3 (Αλκοολική ζύμωση με όξινη προεπεξεργασία).....	122
8.4.4 Κύκλος 4 (Αλκοολική ζύμωση με όξινη προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση) .....	123
8.5 Δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης .....	125
8.5.1 Κύκλος 1 (Αλκοολική ζύμωση με αλκαλική προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση) ..	126
8.5.2 Κύκλος 2 (Αλκοολική ζύμωση με αλκαλική προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση για την υγρή και στερεή φάση ξεχωριστά).....	128
8.5.3 Κύκλος 3 (Αλκοολική ζύμωση με όξινη προεπεξεργασία).....	131
8.5.4 Κύκλος 4 (Αλκοολική ζύμωση με όξινη προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση) .....	132
8.6 Αποτελέσματα Παραγοντικού Σχεδιασμού.....	134
8.6.1: 1 <sup>ος</sup> κύκλος: Παράγοντας Αριστοποίησης-Απόδοση Σακχαροποίησης .....	135



8.6.2: 1 <sup>ος</sup> κύκλος: Παράγοντας Αριστοποίησης-Απόδοση Αιθανόλης .....	141
8.6.3: 2 <sup>ος</sup> κύκλος: Παράγοντας Αριστοποίησης-Απόδοση Σακχαροποίησης .....	144
8.6.4: 2 <sup>ος</sup> κύκλος: Παράγοντας Αριστοποίησης-Απόδοση Αιθανόλης .....	146
8.6.5: 4 <sup>ος</sup> κύκλος: Παράγοντας Αριστοποίησης-Απόδοση Σακχαροποίησης .....	149
8.6.6: 4 <sup>ος</sup> κύκλος: Παράγοντας Αριστοποίησης-Απόδοση Αιθανόλης .....	152
8.7 Βιοαποικοδομησιμότητα.....	154
8.7.1 Βιοαποικοδομησιμότητα ζύμωσης του 1 <sup>ου</sup> κύκλου.....	154
8.7.2 Βιοαποικοδομησιμότητα ζύμωσης του 2 <sup>ου</sup> κύκλου.....	156
8.7.3 Βιοαποικοδομησιμότητα ζύμωσης του 3 <sup>ου</sup> κύκλου.....	157
8.7.4 Βιοαποικοδομησιμότητα αναερόβιας χώνευσης 1 <sup>ου</sup> κύκλου. ....	158
8.8 Σενάρια αξιοποίησης κλαδεμάτων.....	159
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	163
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	165

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Βρισκόμαστε σε μια εποχή όπου όροι όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου, υπερθέρμανση του πλανήτη, μόλυνση της ατμόσφαιρας κλπ., δεν αναφέρονται προς τις μελλοντικές γενιές αλλά είναι η πραγματικότητα του σήμερα. Τα περιβαλλοντικά προβλήματα ταλανίζουν ολόκληρο τον πλανήτη και η αλόγιστη σπατάλη ενέργειας, η συνεχής αύξηση της ζήτησης της ενέργειας, τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα κ.α. είναι αυτά που μας οδήγησαν στην τρέχουσα κατάσταση. Όλη αυτή η χρήση, οδηγεί στην εξάντληση των πόρων που χρησιμοποιούνταν μέχρι τώρα και τα τελευταία χρόνια έχει ήδη ανοίξει ο δρόμος προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που δεν είναι μόνο ανεξίτηλες αλλά και φιλικές προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο.

Μια μορφή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας είναι τα βιοκαύσιμα όπως η βιοαιθανόλη, βιοντίζελ και το βιοαέριο που στο μέλλον προορίζονται να εκθρονίσουν τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα που ακόμη και σήμερα είναι το κυρίαρχο καύσιμο. Τα βιοκαύσιμα προκύπτουν από την αξιοποίηση της βιομάζας όπου ανάλογα με την προέλευση της κατηγοριοποιείται σε βιομάζα 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup>, 3<sup>ης</sup> και 4<sup>ης</sup> γενιάς. Μέχρι σήμερα, σε μεγάλη κλίμακα, αξιοποιούνται μόνο τύποι βιομάζας που εμπίπτουν στην πρώτη κατηγορία, δηλαδή βιομάζα που προέρχεται από καλλιέργειες τροφίμων. Η τάση, ωστόσο στρέφεται προς την σταδιακή εγκατάλειψη αυτών και την ουσιαστική ενσωμάτωση άλλων τύπων υποστρωμάτων, που μέχρι σήμερα απορρίπτονται ή αποτελούν φυσικά υπολείμματα διεργασιών. Σε αυτήν την κατηγορία εμπίπτει και η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα όπου θα μας απασχολήσει στα προσεχή κεφάλαια. Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα μέχρι τώρα ήταν αναξιοποίητη. Με την χρήση της ως υπόστρωμα για την παραγωγή βιοκαυσίμων όχι μόνο μειώνεται ο όγκος των αποβλήτων που οδηγούνταν προς υγειονομική ταφή αλλά αυξάνεται και το ποσοστό των χρησιμοποιούμενων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Κύριος σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη ως προς την αξιοποίηση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, και πιο συγκεκριμένα πράσινων κλαδεμάτων, με αποτέλεσμα την παραγωγή βιοαιθανόλης 2<sup>ης</sup> γενιάς και βιοαερίου.

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΟΜΑΖΑ ΚΑΙ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

#### 1.1 Εισαγωγή

Είναι φανερό πως τις τελευταίες δεκαετίες στον πλανήτη μας το κυρίαρχο καύσιμο είναι τα ορυκτά καύσιμα. Είναι φανερό επίσης, ότι αυτό πρέπει να αλλάξει και τα βιοκαύσιμα είναι εδώ για τα δώσουν την λύση. Ο όρος «ορυκτά καύσιμα» αναφέρεται σε καύσιμα όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο τα οποία έχουν υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο. Το βιοκαύσιμο θεωρείται μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από βιομάζα όπου βιομάζα ονομάζεται το σύνολο της οργανικής ύλης που αποτελεί τα φυτά και τα ζώα, δηλαδή έχει βιολογική (οργανική) προέλευση. 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 από ανανεώσιμες πηγές.

Η βιομηχανική επανάσταση, η συνεχής αύξηση του πληθυσμού αλλά και άλλοι λόγοι προκάλεσαν μεγάλη ζήτηση σε φθινό και υψηλού ενεργειακού περιεχομένου καύσιμο και αυτό με την σειρά του οδήγησε σε μεγάλη αύξηση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων έναντι των πρώτων ειδών καυσίμων όπως το ξύλο, το λίπος, φυτικά λάδια και αποστάγματα τα οποία έχουν οργανική προέλευση και συνεπώς θεωρούνται βιοκαύσιμα. Από τότε όμως η επιστήμη και η τεχνολογία έχει προχωρήσει σημαντικά και έχουν βρεθεί διαφορετικά είδη βιοκαυσίμων που μπορούν να φανούν καταλυτικά στην καταπολέμηση των προβλημάτων όπως αυτό της θέρμανσης του πλανήτη, τα οποία σχετίζονται άμεσα με το εκπεμπόμενο κατά την καύση διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και έχουν δημιουργήσει κατά τα τελευταία χρόνια ένα κλίμα μεταστροφής προς τα βιοκαύσιμα. Τα βιοκαύσιμα προωθούνται πλέον στο να υποκαταστήσουν σταδιακά τα συμβατικά καύσιμα.

#### 1.2 Βιομάζα

##### 1.2.1 Ορισμός

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, βιομάζα (biomass) ονομάζεται η ύλη που έχει βιολογική/οργανική προέλευση. Αναλυτικότερα περιλαμβάνει τη φυτική ύλη που προέρχεται από φυσικά οικοσυστήματα ή ενεργειακές καλλιέργειες διαφόρων γεωργικών ή δασικών ειδών και κατάλοιπα φυτικής, ζωικής και αλιευτικής προέλευσης. Τέλος ο όρος αυτός περιλαμβάνει και το βιολογικό τμήμα των αστικών λυμάτων και σκουπιδιών. [1]

Η ενέργεια που προέρχεται από τη βιομάζα βασίζεται στην Αρχή Διατήρησης της Ενέργειας. Τα φυτά στην διάρκεια της ζωής τους, μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης, δεσμεύουν ηλιακή ενέργεια στην οποία αποθηκεύουν με τη μορφή χημικής ενέργειας. Η ενέργεια αυτή μπορεί να αντληθεί από τον

άνθρωπο με τεχνολογικές μεθόδους φιλικές προς το περιβάλλον, οι οποίες συγχρόνως μειώνουν τον όγκο των αποβλήτων που παράγονται.[2]

### 1.2.2 Αξιοποίηση βιομάζας

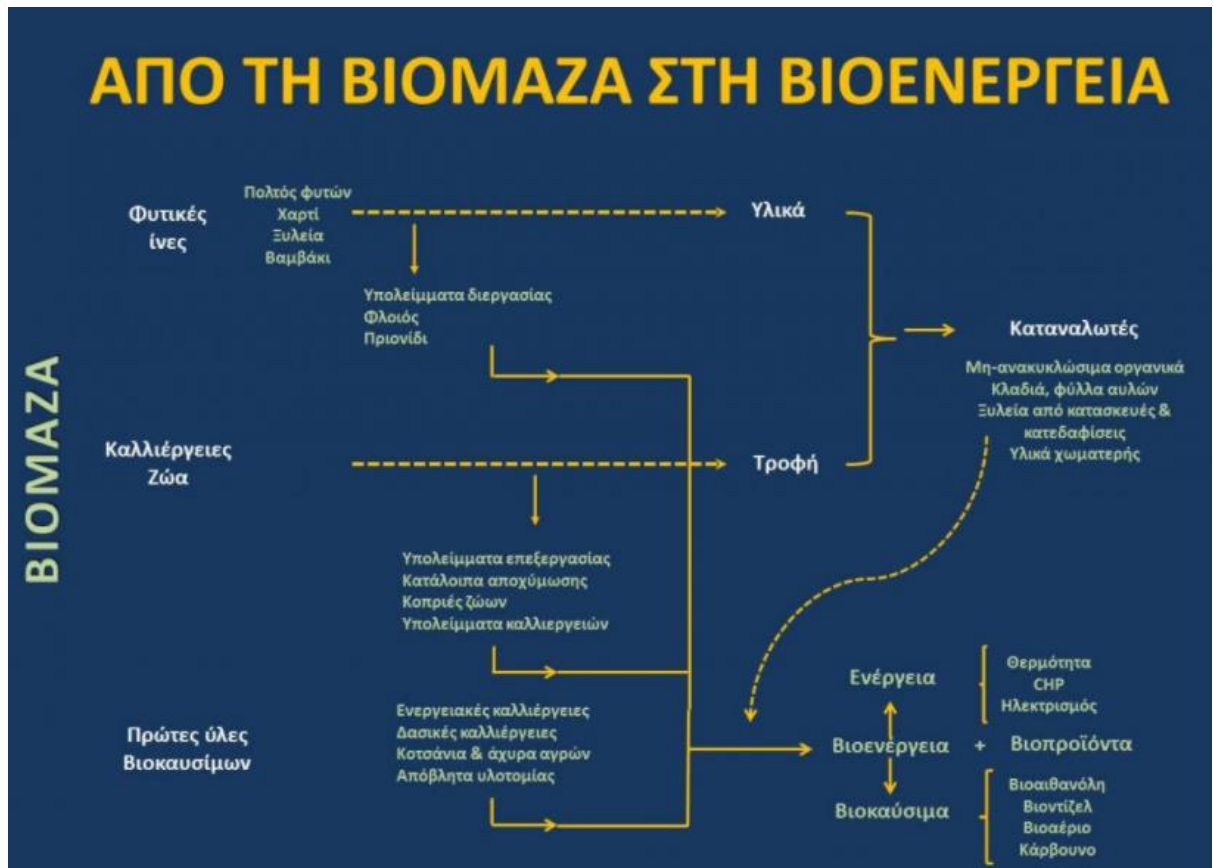
Η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών είτε με απευθείας καύση της είτε με την μετατροπή της σε αέρια, υγρά και στερεά βιοκαύσιμα, μέσω θερμοχημικών διεργασιών (καύση, πυρόλυση, αεριοποίηση) ή βιοχημικών διεργασιών (αλκοολική ζύμωση, αναερόβια ή αερόβια χώνευση). Η κατάλληλη διεργασία για βέλτιστη ενεργειακή απόδοση επιλέγεται κυρίως ανάλογα με το είδος της διαθέσιμης πρώτης ύλης.

Ειδικότερα, η ενεργειακά αξιοποιήσιμη βιομάζα, κυρίως η απόβλητη και υπολειμματική, εμφανίζεται με τις εξής μορφές:

- Γεωργικά υπολείμματα και απόβλητα
- Δασικά υπολείμματα και απόβλητα
- Κτηνοτροφικά απόβλητα
- Άλλα αγροβιομηχανικά απόβλητα και υπολείμματα
- Ελαιούχες ύλες
- Αστικά απόβλητα
- Ενεργειακές καλλιέργειες

Σήμερα, οι κύριες εφαρμογές της βιομάζας ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας είναι:

- Κάλυψη ενεργειακών αναγκών σε βιομηχανίες και βιοτεχνίες
  - Θέρμανση θερμοκηπίων
  - Θέρμανση κτιρίων με καύση της βιομάζας σε ατομικούς/κεντρικούς λέβητες.
  - Παραγωγή ενέργειας σε γεωργικές βιομηχανίες.
  - Παραγωγή ενέργειας σε βιομηχανίες ξύλου.
  - Παραγωγή ενέργειας σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού και Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ).
  - Παραγωγή ενέργειας από βιοαέριο και αέριο σύνθεσης.
  - Παραγωγή βιοκαυσίμων (υγρών, αερίων, στερεών)
  - Παραγωγή ενέργειας από τα βιοκαύσιμα ή απ' ευθείας από τη βιομάζα με διάφορες διεργασίες.
- [2]



Σχήμα 1.1: Από την βιομάζα στην βιοενέργεια. [2]

### 1.2.3 Κριτήρια επιλογής βιομάζας

Ανάλογα με τη διεργασία μετατροπής για την παραγωγή βιοκαυσίμων από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, λαμβάνονται υπόψη κάποιες συγκεκριμένες ιδιότητες του πρωτογενούς υλικού, όπως:

- η περιεκτικότητα σε υγρασία
- η θερμιδική αξία
- η αναλογία «σταθερού άνθρακα» και πτητικών ουσιών
- η περιεκτικότητα σε τέφρα/υπολείμματα
- η περιεκτικότητα σε αλκάλια
- η αναλογία κυτταρίνης – λιγνίνης

Για τις ξηρές διεργασίες μετατροπής της βιομάζας έχουν σημασία οι πέντε πρώτες ιδιότητες, ενώ για τις υγρές διεργασίες μετατροπής της βιομάζας σημαντικότερες είναι η πρώτη και η τελευταία. Εκτός από τις παραπάνω εγγενείς ιδιότητες του υλικού, λαμβάνονται υπόψη και οι παρακάτω παράγοντες:

- ο ρυθμός ανάπτυξης των φυτών και η παραγωγικότητά τους, δηλαδή ο ρυθμός συσσώρευσης βιομάζας
- η ευκολία και το κόστος συλλογής, μεταφοράς και διαχείρισης του υλικού
- οι δυνατότητες επίτευξης οικονομικών κλίμακας που θα συνεχίσουν τη βιωσιμότητα του έργου

[3]

## 1.3 Βιοκαύσιμα

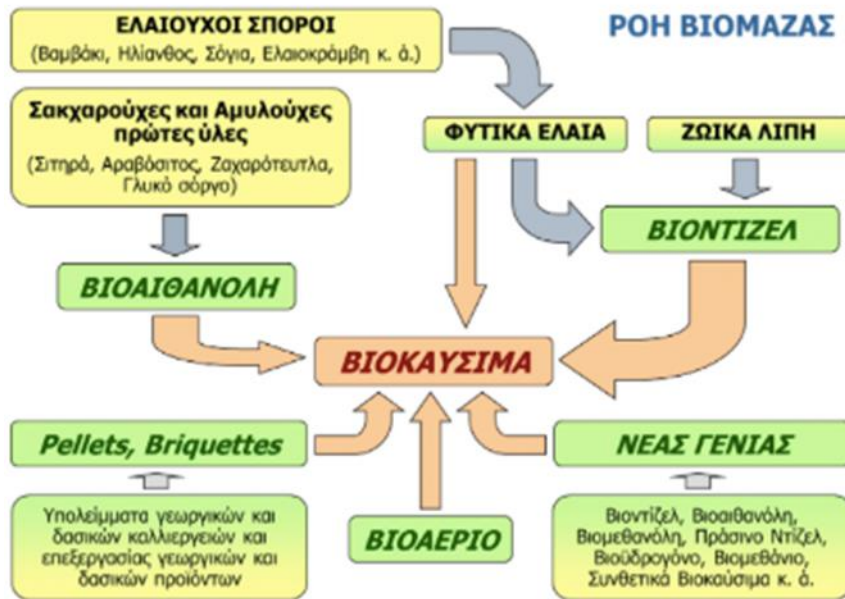
### 1.3.1 Ορισμός

Ως "βιοκαύσιμα" (biofuels) ονομάζονται τα υγρά ή αέρια καύσιμα τα οποία προέρχονται από τη βιομάζα. Ένα βιοκαύσιμο είναι ένα καύσιμο το οποίο προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς (ζωικά απόβλητα, φυτά ή φυτικά παράγωγα). Το φυτό απορροφά ατμοσφαιρικό CO<sub>2</sub> μέσω της φωτοσύνθεσης για την παραγωγή πολυσακχαριτών, όπως η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη. Επειδή τα βιοκαύσιμα παράγονται από φυτικής προέλευσης πολυσακχαρίτες, το CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα δεν αυξάνεται όταν χρησιμοποιούνται βιοκαύσιμα, συμβάλλοντας έτσι στην ουδετερότητα του άνθρακα. Έτσι, η χρήση των βιοκαυσίμων είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για την καταπολέμηση της παγκόσμιας αλλαγής του κλίματος με τη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub>. Η βιομάζα η οποία δεν προορίζεται για τροφική κατανάλωση μπορεί να δώσει λύσεις με την προϋπόθεση ότι δεν ανταγωνίζεται την παραγωγή τροφίμων σε σχέση με τη χρήση της γης.

### 1.3.2 Είδη Βιοκαυσίμων

Τα βασικότερα βιοκαύσιμα είναι τα ακόλουθα:

- Το **βιοντίζελ** που παράγεται από φυτικά έλαια και ζωικά λίπη. Αποτελεί ένα άριστο υποκατάστατο του συμβατικού ντήζελ και μπορεί να χρησιμοποιείται αυτούσιο ή σε μίγματα με αυτό στους ήδη υπάρχοντες πετρελαιοκινητήρες.
- Η **βιοαιθανόλη** που παράγεται από σακχαρούχα, κυτταρινούχα και αμυλούχα φυτά και μπορεί να χρησιμοποιείται σε μίγματα με βενζίνη.
- Το **βιοαέριο** που παράγεται από τα οργανικά αγροτοβιομηχανικά και άλλα απόβλητα και υπολείμματα, καθώς και από ενεργειακά φυτά.
- Τα **πέλλετς** (pellets) και οι **μπρικέττες** (briquettes) που παράγονται από αγροτουπολείμματα.
- Το **αέριο σύνθεσης** που παράγεται κατά την αεριοποίηση της υπολειμματικής βιομάζας (κυρίως στερεής), όπως δασικά και αστικά απόβλητα. Αποτελείται κυρίως από μονοξειδίο του άνθρακα και υδρογόνο, ενώ περιέχει και μικρές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα, μεθανίου και υδρατμών. Στην περίπτωση που η τελική διεργασία γίνεται με τη χρήση αέρα το αέριο σύνθεσης έχει καθαρή θερμογόνο δύναμη περίπου το 1/7 από αυτήν του φυσικού αερίου, ενώ όταν χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο η θερμογόνος δύναμη μπορεί και να τριπλασιασθεί. Το αέριο σύνθεσης μπορεί να τροφοδοτήσει μηχανές εσωτερικής καύσης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. [4]



Σχήμα 1.2: Από την βιομάζα στα βιοκαύσιμα. [4]

### 1.3.3 Κατηγορίες βιοκαυσίμων

Υπάρχουν αρκετοί τρόποι να ταξινομηθούν τα βιοκαύσιμα. Ο πιο συνηθής τρόπος διαχωρισμού είναι σε βιοκαύσιμα πρώτης, δεύτερης και τρίτης γενιάς. Μερικές φορές αναφέρεται και μια κατηγορία σε βιοκαύσιμα τέταρτης γενιάς όπως θα διαπιστωθεί παρακάτω.

#### 1.3.3.1 Βιοκαύσιμα 1<sup>ης</sup> γενιάς

Βιοκαύσιμα 1<sup>ης</sup> γενιάς θεωρούνται τα συμβατικά βιοκαύσιμα που παρασκευάζονται από καλλιέργειες τροφίμων και ζωοτροφών (π.χ. καλαμπόκι, φοινικέλαιο κ.λπ.). Οι τεχνολογίες παραγωγής πρώτης γενιάς είναι καθιερωμένες. Ωστόσο, τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς παρουσιάζουν ορισμένα προβλήματα. Υπάρχει πολλή συζήτηση σχετικά με τα πραγματικά οφέλη τους στη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> 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. Το πιο σημαντικό πρόβλημα όμως, είναι ο ανταγωνισμός με την αλυσίδα εφοδιασμού τροφίμων και είναι ανησυχητικός. Η συζήτηση «τροφήμα εναντίον καυσίμων» έχει προκύψει επειδή έχει προταθεί ότι η αυξημένη χρήση τροφίμων και ζωοτροφών για παραγωγή ενέργειας μπορεί να αυξήσει τις τιμές των τροφίμων, προκαλώντας επίσης έλλειψη τροφίμων.[5] Επίσης, πρέπει να έχουμε κατά νου ότι, στο μέλλον, οι επιπτώσεις της αλλαγής του κλίματος θα μπορούσαν να μειώσουν τις αποδόσεις των καλλιεργειών τροφίμων.[6]

#### 1.3.3.2 Βιοκαύσιμα 2<sup>ης</sup> γενιάς

Βιοκαύσιμα 2<sup>ης</sup> γενιάς είναι τα βιοκαύσιμα που παράγονται από ενεργειακές καλλιέργειες εκτός τροφίμων και ζωοτροφών (π.χ. άχυρο, ξύλο, τα οργανικά απόβλητα, τα απόβλητα φυτικών τροφίμων και συγκεκριμένες καλλιέργειες βιομάζας κ.λπ.). Οι τεχνολογίες παραγωγής δεύτερης γενιάς είναι

σχετικά ώριμες, αλλά η πολυπλοκότητα των διαδικασιών και η περιορισμένη διαθεσιμότητα των πρώτων υλών περιορίζουν τις δυνατότητές τους. Η παραγωγή τους είναι πιο περίπλοκη και ακριβή.[7]

#### 1.3.3.3 Βιοκαύσιμα 3<sup>ης</sup> γενιάς

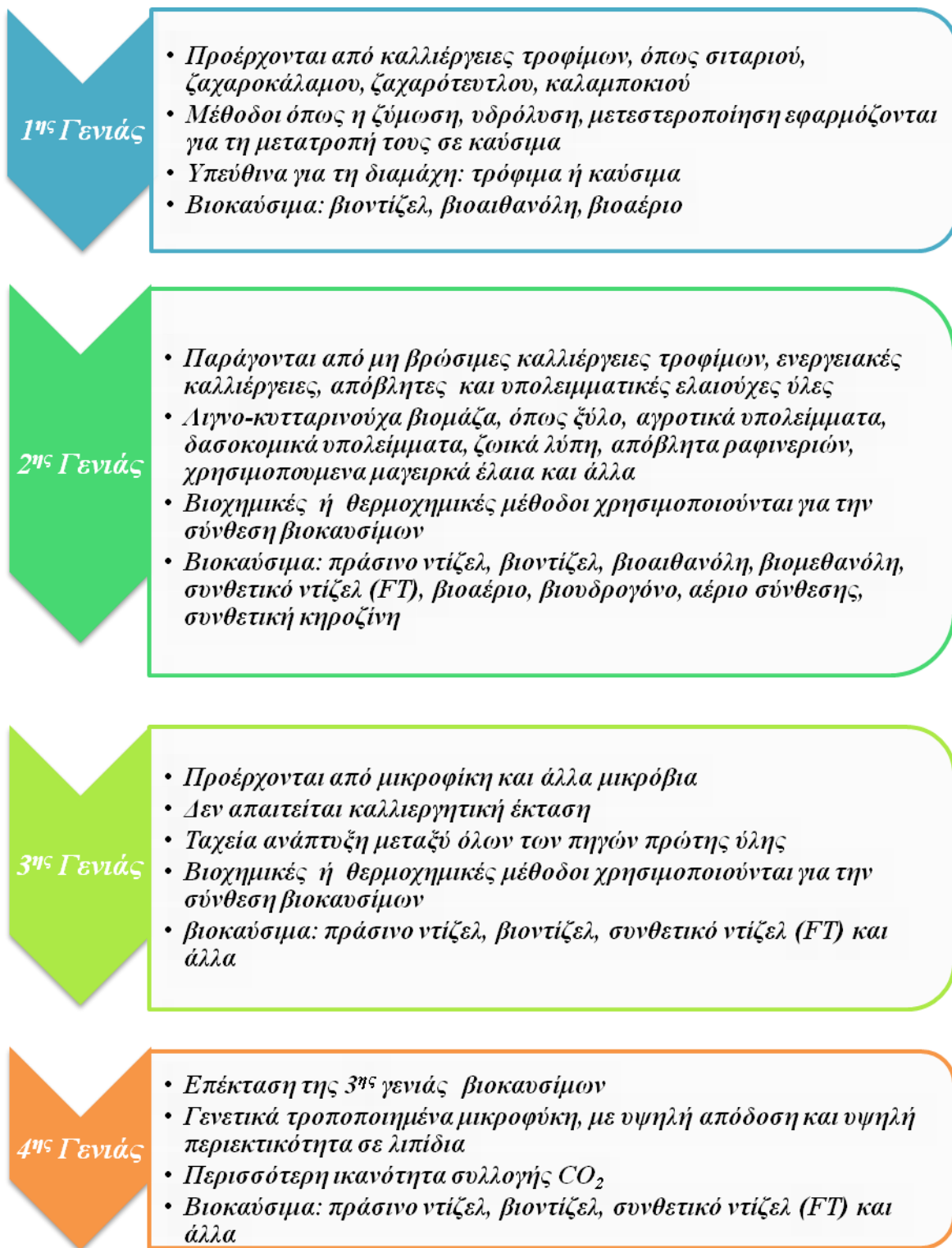
Η τρίτη γενιά βιοκαυσίμων βασίζεται σε βελτιώσεις στην παραγωγή βιομάζας. Εκμεταλλεύεται τις ειδικά σχεδιασμένες ενεργειακές καλλιέργειες όπως τα φύκη ως πηγή ενέργειας. Τα φύκη καλλιεργούνται ώστε να λειτουργούν ως χαμηλού κόστους, υψηλής ενέργειας και πλήρως ανανεώσιμη πρώτη ύλη. Προβλέπεται ότι τα 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 γης 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 αεριοθούμενων.

Μεταξύ των φυκιών, τα μικροβιακά φύκια (ή τα μικροφύκη) είναι τα πιο ελπιδοφόρα για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Μερικές φορές, άλλα καινοτόμα βιοκαύσιμα που εξακολουθούν να μην είναι εμπορεύσιμα συνδέονται με την τρίτη γενιά. Δύο παραδείγματα είναι τα βιοκαύσιμα που παράγονται από κυανοβακτήρια και υψηλότερες αλκοόλες.[8]

#### 1.3.3.4 Βιοκαύσιμα 4<sup>ης</sup> γενιάς

Τα βιοκαύσιμα τέταρτης γενιάς στοχεύουν όχι μόνο στην παραγωγή βιώσιμης ενέργειας αλλά και σε έναν τρόπο σύλληψης και αποθήκευσης του CO<sub>2</sub>. Τα υλικά βιομάζας, τα οποία έχουν απορροφήσει CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> αντικαθιστώντας έτσι με πολύ ευνοϊκούς όρους τα ορυκτά καύσιμα. [9,10,11]





Σχήμα 1.3: Γενιές Βιοκαυσίμων [12]

#### 1.3.3.5 Συμβατικά και Προηγμένα βιοκαύσιμα

Ένας ακόμη τρόπος κατηγοριοποίησης των βιοκαυσίμων είναι με βάση την τεχνολογία τους. Οι τεχνολογίες συμβατικών βιοκαυσίμων περιλαμβάνουν διαδικασίες καλά εδραιωμένες οι οποίες ήδη παράγουν βιοκαύσιμα σε εμπορική κλίμακα. Αυτά τα βιοκαύσιμα συνήθως αναφέρονται ως πρώτης

γενιάς και περιλαμβάνουν κυρίως τη βιοαιθανόλη με βάση τη ζάχαρη και το άμυλο, το βιοντίζελ με βάση την εστεροποίηση και το βιοαέριο με βάση το μεθάνιο.

Οι προηγμένες τεχνολογίες βιοκαυσίμων βρίσκονται ακόμα στο στάδιο της έρευνας και ανάπτυξης ή σε πιλοτική κλίμακα. Συχνά αναφέρονται ως δεύτερης και τρίτης γενιάς βιοκαύσιμα. Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει υδρογονοκατεργασμένο φυτικό έλαιο (HVO) με βάση ζωικό λίπος και φυτικό λάδι καθώς επίσης και βιοκαύσιμο με βάση την λιγνοκυτταρινική βιομάζα. Τέλος, περιλαμβάνει το βιοντίζελ (BtL), το βιοντίζελ μικροάλγης και το βιοϋδρογόνο τα οποία είναι ακόμη υπό μελέτη. [13]

**Πίνακας 1.1:** Ταξινόμηση Βιοκαυσίμων [14].

	Συμβατικά Βιοκαύσιμα	Προηγμένα Βιοκαύσιμα		
	Εμπορικά	Πρώιμα εμπορικά	Δοκιμαστικά	Έρευνα
Βιοαιθανόλη	Ζάχαρη και Άμυλο	Κυτταρινούχα		
Βιοντίζελ	Μετεστεροποίηση	HVO	BtL	Μικροάλγη
Βιομεθάνιο	Βιοαέριο	Βιοαέριο σύνθεσης		
Βιοϋδρογόνο			Βιοϋδρογόνο	

### 1.3.4 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα από την χρήση βιοκαυσίμων

#### 1.3.4.1 Πλεονεκτήματα

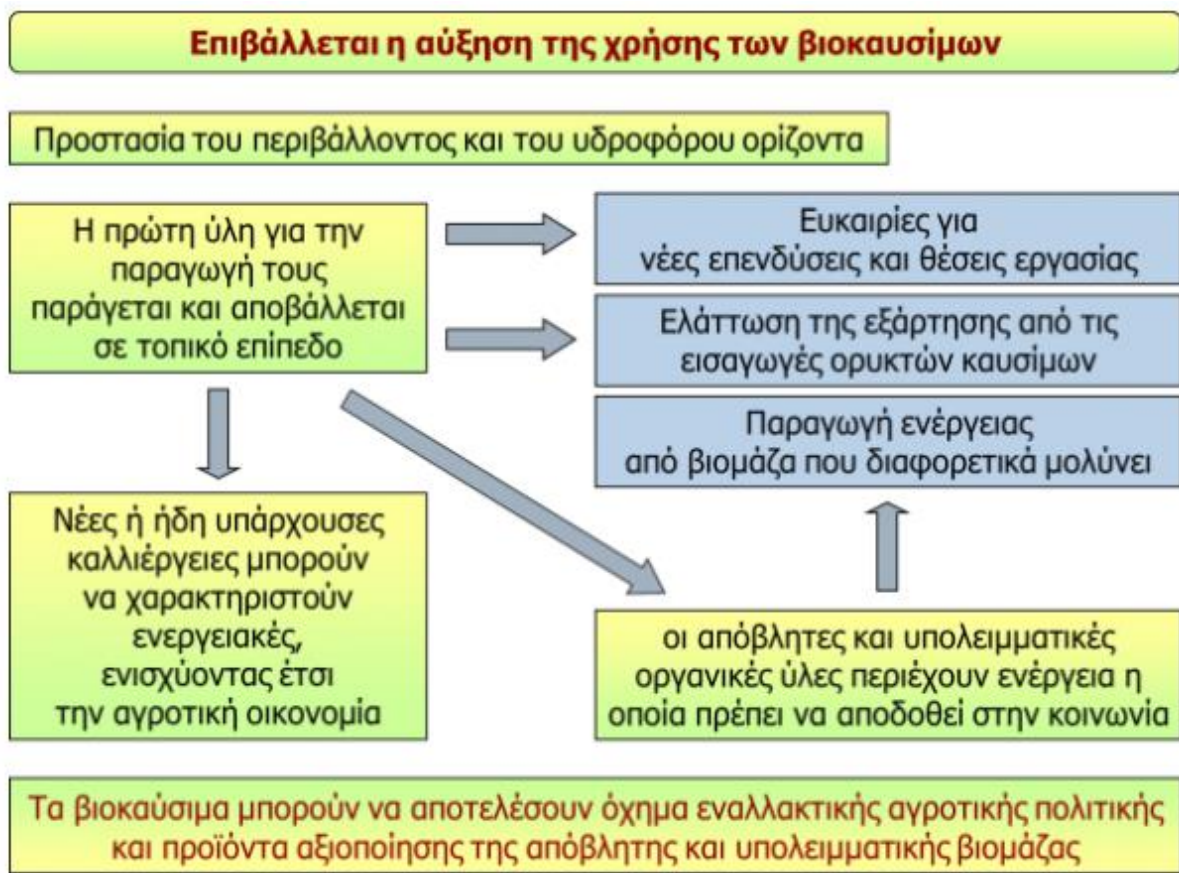
- ✓ Η πρώτη ύλη των βιοκαυσίμων που είναι η βιομάζα θεωρείται ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, είναι ευρύτατα διαδεδομένη και μπορεί να καλύψει ένα μεγάλο μέρος των ενεργειακών αναγκών παγκοσμίως.
- ✓ Ενώ το πετρέλαιο είναι ένας περιορισμένος πόρος που προέρχεται από συγκεκριμένα υλικά, τα βιοκαύσιμα μπορούν 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.
- ✓ Γεωργική εκμετάλλευση εγκαταλειμμένων περιοχών με στόχο την ανάπτυξή τους.
- ✓ Οι πλούσιες σε ορυκτά καύσιμα χώρες, δεν θα μπορούν να ελέγχουν την παγκόσμια αγορά, γεγονός που θα επιφέρει σταθερότητα τιμών των καυσίμων και μείωση της διαφοράς μεταξύ προσφοράς και ζήτησης σε καύσιμα.
- ✓ Μείωση εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου που σχετίζονται με την ενέργεια που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του καυσίμου.
- ✓ Περιστολή της εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα με τη χρήση βιοκαυσίμων σαν καύσιμα μεταφοράς:

Στη θεωρία τα βιοκαύσιμα κατά την καύση τους ανακυκλώνουν το διοξείδιο του άνθρακα, καθώς το ποσό που εκλύεται έχει ήδη απομακρυνθεί από την ατμόσφαιρα με τη φωτοσύνθεση κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του φυτού. Αντίθετα, η καύση των πετρελαιοειδών διαχέει στην ατμόσφαιρα επιπλέον ποσότητες της ουσίας, οι οποίες βρίσκονταν θαμμένες υπόγεια για εκατομμύρια χρόνια. Στην πράξη όμως, η μείωση των εκπομπών από τα βιοκαύσιμα που προέρχονται από ενεργειακές καλλιέργειες είναι μικρότερη, γιατί η ανάπτυξη και η καλλιέργεια των φυτών απαιτεί τη χρήση συμβατικών καυσίμων. Έτσι, για την αποτελεσματική αξιολόγηση της παραγωγής ενός βιοκαυσίμου από μια συγκεκριμένη πρώτη ύλη πρέπει να υπολογίσει κάποιος και τον Συντελεστή Ορυκτής Ενέργειας (ΣΟΕ) που ορίζεται ως ο λόγος της ενέργειας που περιέχεται στο παραγόμενο καύσιμο (εκροή) προς την ενέργεια που προέρχεται από ορυκτά καύσιμα και χρησιμοποιείται για την παραγωγή του καυσίμου (εισροή). Όσο μεγαλύτερος υπολογίζεται ο ΣΟΕ για την παραγωγή κάποιου καυσίμου, τόσο πιο δραστική θα είναι και η μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που θα επιτευχθούν με την χρησιμοποίησή του.

- ✓ Μείωση τοξικών καυσαερίων εκπομπής οχημάτων μεταφοράς:

Με την ανάμιξή της αιθανόλης με βενζίνη επιτυγχάνεται ο εμπλουτισμός του καυσίμου μίγματος σε οξυγόνο, με αποτέλεσμα μια πιο ολοκληρωμένη καύση και κατά συνέπεια μειωμένες εκπομπές επικίνδυνων καυσαερίων. Η προσθήκη βιοντίζελ στο πετρέλαιο, μειώνει τις εκπομπές άκαυστων υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα. Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις μειώνονται οι εκπομπές καπνού και σωματιδίων.[3,15]

- ✓ Με αφορμή τη σχετική Οδηγία της ΕΕ για προώθηση των βιοκαυσίμων στις μεταφορές, ανοίγεται ένα μεγάλο πεδίο επιχειρηματικής δράσης που μπορεί να προσφέρει μεγάλη προστιθέμενη αξία στη γη και την εργασία του Έλληνα αγρότη. Στην παραγωγή βιοκαυσίμων από ειδικές καλλιέργειες φυτών μπορεί να βασιστεί το μέλλον της ελληνικής γεωργίας. Η τάση που «καθοδηγεί» την ελληνική γεωργία είναι οι ενεργειακές καλλιέργειες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Κατά συνέπεια, οι παραδοσιακές καλλιέργειες μπορούν να μετατραπούν σε ενεργειακές. Ο νόμος για τα βιοκαύσιμα είναι σαφής: προτεραιότητα για την κατανομή βιοκαυσίμων έχουν οι εταιρείες, οι οποίες χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη ελληνικά ενεργειακά φυτά. Για παράδειγμα, όσον αφορά στην κατανομή του 2007, ορίστηκε ότι στο τελευταίο τρίμηνο το 30% των βιοκαυσίμων που θα παραδώσουν οι εταιρείες αυτές, θα πρέπει να προέρχεται από ελληνικά ενεργειακά φυτά. Είναι προφανώς επιθυμητό, τα βιοκαύσιμα που θα διακινηθούν στην ελληνική αγορά να προέρχονται όχι απλώς από εγχώρια εργοστάσια αλλά και τα εργοστάσια αυτά να χρησιμοποιούν εγχώρια πρώτη ύλη.[3]



Σχήμα 1.4: Πλεονεκτήματα χρήσης βιοκαυσίμων. [4]

#### 1.3.4.2 Μειονεκτήματα

- × Οι περισσότερες χώρες επιλέγουν να παράγουν βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς τα οποία απαιτούν την χρήση πολύ μεγάλων εκτάσεων αρόσιμης γης με αποτέλεσμα να προκύπτει το πρόβλημα κατανομής της γης μεταξύ των βιομηχανιών ενέργειας και τροφίμων.[15]
- × Πέρα από αυτό το πρόβλημα, είναι δυνατό να υπάρξει μαζική μετάβαση των παραγωγών καλλιεργειών τροφίμων στην παραγωγή προϊόντων που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για καύσιμα, επειδή αυτό θα είναι πολύ πιο κερδοφόρο, η τιμή αγοράς των εταιρειών καυσίμων θα είναι υψηλότερη. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μια κατάσταση όπου ακόμη και μια χώρα με επαρκή γη δεν θα έχει αρκετές πρώτες ύλες για τη βιομηχανία τροφίμων, λόγω της επιθυμίας των παραγωγών γεωργικών προϊόντων να γίνουν προμηθευτές για εταιρείες καυσίμων. [15]
- × Τα βιοκαύσιμα που χρησιμοποιούνται σήμερα πιο συχνά είναι η βιοαιθανόλη που παράγεται από σακχαρούχες και αμυλούχες πρώτες ύλες και το βιοντίζελ που παράγεται κυρίως από φυτικά έλαια, με αποτέλεσμα να ενοχοποιούνται για την αύξηση των τιμών των τροφίμων. Από το 2005 σημειώθηκε αύξηση των τιμών για σχεδόν όλες τις αγροτικές καλλιέργειες (π.χ. του αραβόσιτου, του σταριού, των ελαιούχων σπόρων). Η αύξηση τιμής των τροφίμων μπορεί να επιφέρει δυσμενείς επιπτώσεις σε μια κοινωνία. Η αύξηση τιμής των τροφίμων θα επηρεάσει

τους αστικούς καταναλωτές και ιδίως τις φτωχές χώρες, λόγω του ότι θεωρείται το πιο ακριβό στοιχείο για τους οικογενειακούς προϋπολογισμούς. Από την άλλη μεριά, η αύξηση τιμών στα τρόφιμα θα ωφελήσει τους αγρότες και τις αγροτικές κοινότητες, αυξάνοντας το επίπεδο ανταμοιβής της εργασίας τους. Σε πολλές φτωχές αγροτικές περιοχές θα υπάρξει αύξηση των θέσεων εργασίας και οικονομική ανάπτυξη. Αν και το κόστος των τροφίμων επηρεάζεται από τα θεμελιώδη πρότυπα της ζήτησης και της αγοράς, η ισορροπία εξαρτάται εν μέρει και από τις κυβερνήσεις. [16,17]

- × 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.
- × Απαιτούνται τεράστιες ποσότητες νερού για σωστή άρδευση των καλλιεργειών βιοκαυσίμων, το οποίο θα μπορούσε να επιβαρύνει τους τοπικούς και περιφερειακούς υδάτινους πόρους.
- × Παρόλο που η καύση των βιοκαυσίμων παράγει λιγότερο άνθρακα, δεν ισχύει το ίδιο και για τη διαδικασία παραγωγής τους. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση νιτρικών λιπασμάτων και μηχανημάτων που είναι αναγκαία για την καλλιέργεια των εκτάσεων οδηγεί στη δημιουργία ίσων ή και περισσότερων ποσοτήτων αερίων του θερμοκηπίου.
- × Πρέπει να ληφθεί μέριμνα ώστε να μην αποψιλώνονται δασικές εκτάσεις με σκοπό την καλλιέργεια ενεργειακών φυτών, γιατί θα προκληθεί μεγάλη καταστροφή στα οικοσυστήματα. Αρκετά τροπικά δάση αποψιλώνονται προκειμένου να καλλιεργηθούν φοινικόδεντρα. Πρόκειται για μεγάλη οικολογική καταστροφή ορισμένων περιοχών τόσο στη γλωρίδα και στην πανίδα, όσο και για το περιβάλλον και τον άνθρωπο γενικότερα.[1]

Στο παρακάτω σχήμα συνοψίζεται μια SWOT (strengths, weaknesses, opportunities, threats) ανάλυση σχετικά με τις ενεργειακές καλλιέργειες για παραγωγή βιοκαυσίμων.



**Σχήμα 1.5:** Ανάλυση SWOT - Ενεργειακές καλλιέργειες για παραγωγή βιοκαυσίμων [18]

### 1.3.5 Βιοαιθανόλη

#### 1.3.5.1 Περιγραφή-Ιδιότητες

Την βιοαιθανόλη μπορεί να την συναντήσει κανείς ως αιθυλική αλκοόλη ή και απλά αιθανόλη. Η βιοαιθανόλη και η αιθανόλη είναι πανομοιότυπες ουσίες, με μόνη διαφορά την μέθοδο και τις πρώτες ύλες που παράγονται. 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, ξύλο κ.α. Η αιθανόλη, ή η συνθετική αιθανόλη, παράγεται από αποθέματα πετροχημικών τροφοδοσιών (παρόμοια με τα ορυκτά καύσιμα), κυρίως από την οξεο-καταλύομενη ενυδάτωση του αιθυλενίου.

Η βιοαιθανόλη είναι μια οργανική ένωση με μοριακό τύπο  $C_2H_6O$  ή  $C_2H_5OH$  και συντακτικό τύπο  $CH_3CH_2OH$  που ανήκει στην ομόλογη σειρά των κορεσμένων αλκοολών. Είναι ένα πτητικό, εύφλεκτο και άχρωμο υγρό. Η καθαρή αιθανόλη έχει πυκνότητα  $0.789 \text{ g/mL}$ , σημείο βρασμού  $78.5^\circ\text{C}$ , σημείο τήξης στους  $-117^\circ\text{C}$  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. Η βιοαιθανόλη θεωρείται το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο υγρό βιοκαύσιμο παγκοσμίως. Ως βιοκαύσιμο, αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη πηγή ενέργειας, έναντι της βενζίνης ( $C_7H_{17}$ ). Μπορεί να την υποκαταστήσει σε ένα



ποσοστό στις σύγχρονες μηχανές καύσης ή να αναμιχθεί σε υψηλότερα ποσοστά έως και 85%, σε ελαφρώς τροποποιημένες μηχανές. Η αιθανόλη έχει χαμηλότερη κατώτερη θερμογόνο δύναμη LHV (21,1 MJ/L) από τη βενζίνη (30-33 MJ/L), επομένως απαιτείται περισσότερη αιθανόλη για να ληφθεί η ίδια απόδοση. Ωστόσο, ο υψηλότερος αριθμός οκτανίων της αιθανόλης (106-110 έναντι 91-96 της βενζίνης) επιτρέπει τη χρήση υψηλότερου λόγου συμπίεσης του κινητήρα, πράγμα που οδηγεί σε βελτιωμένη θερμική απόδοση και αυξημένη ισχύ, μειώνοντας έτσι κάπως τη διαφορά κατανάλωσης καυσίμου [19]. Συγκεκριμένα 1 λίτρο αιθανόλης αντιστοιχεί στο 66% της ενέργειας που παρέχει η ίδια ποσότητα βενζίνης, και παράλληλα με τον μεγαλύτερο αριθμό οκτανίων, ενισχύει και εμπλουτίζει την απόδοση του τελικού καυσίμου, όταν αναμιγνύονται. Με την ανάμιξη των 2 αυτών ουσιών επιτυγχάνεται ο εμπλουτισμός τους καυσίμου σε οξυγόνο με αποτέλεσμα μια πιο ολοκληρωμένη καύση, άρα και μειωμένες εκπομπές επικίνδυνων καυσαερίων όπως μονοξείδιο του άνθρακα (CO) κ.ά. [20]. Αυτό συμβαίνει επειδή σε αντίθεση με την βενζίνη που δεν έχει οξυγόνο, η βιοαιθανόλη περιέχει περίπου 35% οξυγόνο που βοηθάει στην αποτελεσματικότητα της καύσης, περιορίζοντας ταυτόχρονα τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου [21]. Διαθέτει επίσης πολύ χαμηλές ποσότητες θείου, με αποτέλεσμα η μίξη των δύο τύπων καυσίμου να οδηγεί σε καύσιμο με μειωμένο περιεχόμενο σε θείο, καθώς επίσης και μικρότερες εκπομπές οξειδίων του θείου που αποτελεί καρκινογόνα ουσία, συνυπεύθυνη για το φαινόμενο της όξινης βροχής [22].

#### 1.3.5.2 Πρώτες ύλες παραγωγής βιοαιθανόλης

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η πρώτη ύλη για παραγωγή βιοαιθανόλης είναι γενικά η βιομάζα. Αναλυτικότερα, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή της βιοαιθανόλης, περιλαμβάνουν ενεργειακές καλλιέργειες και λιγνοκυτταρινούχα υλικά και κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το είδος των υδατανθράκων που περιέχουν (σάκχαρα, άμυλο ή κυτταρίνη). Πάνω από το 90% της παγκόσμιας παραγωγής βιοαιθανόλης προέρχεται από εφαρμογή συγκεκριμένων καλλιεργειών (60% από ζαχαροκάλαμο και ζαχαρότευτλο, ενώ το υπόλοιπο κυρίως από άμυλο αραβοσίτου). Με τον όρο λιγνοκυτταρινούχα υλικά αναφερόμαστε στις υπολειμματικές μορφές της βιομάζας όπως είναι τα υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών (στελέχη, κλαδιά, φύλλα, άχυρο, κλπ), τα υπολείμματα επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων (υπολείμματα εκκοκκισμού βαμβακιού, πυρηνόξυλο, πυρήνες φρούτων κλπ) και η βιομάζα δασικής προέλευσης (υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου κλπ) [3].

Η αιθανόλη που παράγεται από σάκχαρα και άμυλο τότε ανήκει στα βιοκαύσιμα 1ης γενιάς. Αν για την παραγωγή της χρησιμοποιηθεί η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα θεωρείται βιοκαύσιμο 2ης γενιάς, ενώ αν χρησιμοποιηθούν τα μικροφύκη θεωρείται βιοκαύσιμο 3ης γενιάς [3].

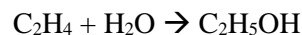


**Σχήμα 1.6:** Πρώτες ύλες παραγωγής βιοαιθανόλης

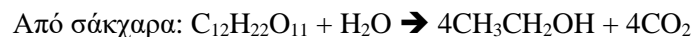
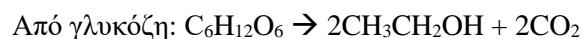
### 1.3.5.3 Τεχνολογίες Παραγωγής Αιθανόλης/Βιοαιθανόλης

Υπάρχουν 2 τρόποι παραγωγής αιθανόλης όπως φαίνονται παρακάτω.

1. Πετροχημική μέθοδος: μέσω της ενυδάτωσης του αιθυλενίου σε υψηλή θερμοκρασία από την οποία προκύπτει η συνθετική αλκοόλη που προορίζεται μόνο για βιομηχανική χρήση.



2. Βιοχημική μέθοδος: μέσω της αλκοολικής ζύμωσης σακχαρούχων, αμυλούχων και κυτταρινούχων πρώτων υλών με την παρουσία μικροοργανισμών (βιοαιθανόλη).



Στην παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζεται η βιοχημική μέθοδος. Γενικά, η παραγωγή της βιοαιθανόλης πραγματοποιείται σε τέσσερα στάδια, ωστόσο η διαδικασία παραγωγής επηρεάζεται από τις πρώτες ύλες. Τα τέσσερα στάδια είναι τα εξής [23]:

- Προεπεξεργασία πρώτης ύλης
- Υδρόλυση αμύλου, κυτταρίνης και ημικυτταρίνης για να ληφθεί το σακχαρούχο διάλυμα
- Μετατροπή σακχάρων σε αιθανόλη με ζύμωση
- Διαχωρισμός και καθαρισμός αιθανόλης.

Τα τέσσερα αυτά στάδια μπορούν να διαφέρουν κάθε φορά ανάλογα με την πρώτη ύλη που επεξεργάζεται. Για τον λόγο ότι στην παρούσα διπλωματική εργασία η πρώτη ύλη είναι



λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, θα αναλυθεί η διαδικασία των σταδίων για λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες.

### 1.3.5.3.1 Προεπεξεργασία

Οι λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες αποτελούνται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. 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 στην συνέχεια να εξάγουμε τα σάκχαρα [24, 25].

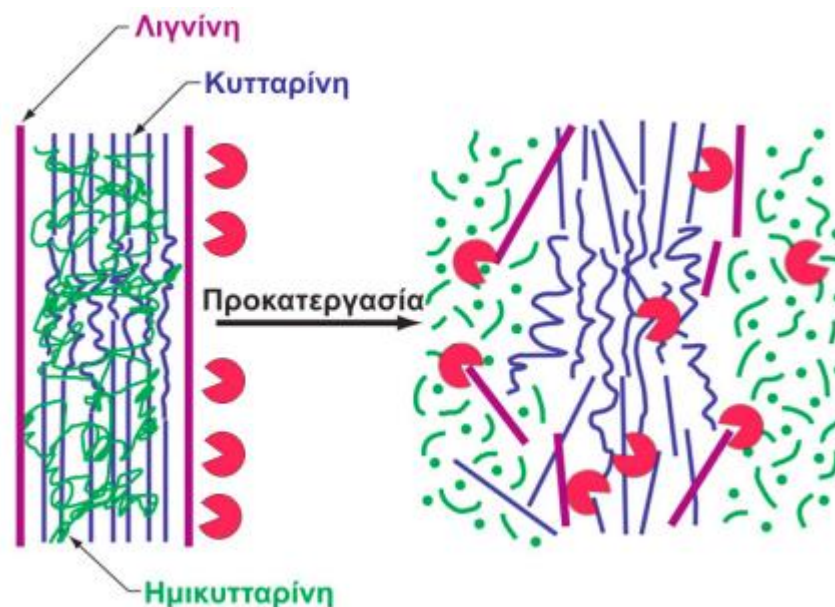
Το στάδιο της προεπεξεργασίας είναι αρκετά κρίσιμο για τη συνολική διεργασία βιομετατροπής της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας σε βιοαιθανόλη. Είναι υπεύθυνο για την πρωτογενή διάσπαση της πολύπλοκης λιγνοκυτταρινικής δομής της βιομάζας, βελτιώνοντας την προσβασιμότητα των ενζύμων στο επόμενο στάδιο της υδρόλυσης. Περιλαμβάνει τεχνικές που μεταβάλλουν τη φυσική και χημική δομή της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας, όπως φυσικές, φυσικοχημικές, χημικές και βιολογικές μεθόδους προεπεξεργασίας που αναλύονται στον πίνακα 1.2. Στόχος αυτών είναι να μειωθεί το μέγεθος τη βιομάζας και να ανοίξει η φυσική δομή της. Όταν χρησιμοποιούνται ένζυμα για τη σακχαροποίηση της κυτταρίνης, είναι απαραίτητο να προηγηθεί μια προκατεργασία (φυσική ή/και χημική) που θα αυξήσει την επιδεκτικότητα του πολυσακχαρίτη στις διάφορες ενζυμικές δράσεις, απομακρύνοντας ταυτόχρονα όσο μεγαλύτερο μέρος γίνεται από την ημικυτταρίνη και τη λιγνίνη που αποτελούν τα φυσικά εμπόδια της αποικοδόμησης της κυτταρίνης. [3]

Η κυτταρίνη που αποτελείται από αλυσίδες γλυκόζης έχει φυσικά ένα βαθμό κρυσταλλικότητας που σχηματίζεται από τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των αλυσίδων. Ο βαθμός της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης επιδρά στη διεργασία της υδρόλυσης, καθώς όταν αυτή είναι υψηλή, ο ρυθμός της υδρόλυσης και η προσρόφηση του ενζύμου θα είναι χαμηλότερη. Σε αντίθεση με τις κρυσταλλικές περιοχές, η άμορφη κυτταρίνη είναι πιο εύκολο να αποικοδομηθεί. Ωστόσο, είναι απαραίτητη μια μείωση της κρυσταλλικότητας της βιομάζας που χρησιμοποιείται και με την προκατεργασία μπορεί να ελαττωθεί ο δείκτης κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης με αποτέλεσμα την περαιτέρω διευκόλυνση της υδρόλυσής της [3].

**Πίνακας 1.2:** Μέθοδοι προκατεργασίας λιγνοκυτταρινούχας πρώτης ύλης [26, 27]

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 διοξειδίου του άνθρακα.

<b>Χημικές</b>	Χρήση αραιού ή πυκνού οξέος, αλκαλική υδρόλυση, υγρή οξείδωση και χρήση οργανικών διαλυτών.
<b>Βιολογικές</b>	Μύκητες λευκής σήψης.



**Σχήμα 1.7:** Προκατεργασία λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας [28].

#### 1.3.5.3.2 Υδρόλυση

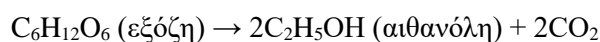
Η διεργασία της υδρόλυσης διαχωρίζει τις μακριές αλυσίδες των υδρογονανθράκων από την κυτταρίνη και το άμυλο, με την προσθήκη μορίων νερού και συνήθως καταλύεται από κάποιο ένζυμο ή οξύ. Το στάδιο αυτό είναι καθοριστικό για την παραγωγή βιοαιθανόλης, καθώς η ποιότητα του υδρολύτη θα επηρεάσει την ακόλουθη διεργασία ζύμωσης, η οποία με τη σειρά της επιδρά σημαντικά στην ποιότητα του τελικού προϊόντος. Η υδρόλυση είναι απαραίτητη καθώς οι μικροοργανισμοί (που δρουν κατά τη ζύμωση) μπορούν να χωνεύσουν και να αποικοδομήσουν μόνο απλούστερες δομές σακχάρων, που προκύπτουν από τα σύνθετα συμπλέγματα υδρογονανθράκων της αρχικής βιομάζας [3, 28]. Η διαδικασία αυτή 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 ενζυμικής υδρόλυσης 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 ενζυμική υδρόλυση.

Όσον αφορά την ενζυμική υδρόλυση το αδιάλυτο κλάσμα που απομένει μετά την προκατεργασία των λιγνοκυτταρινούχων 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 [3].

#### 1.3.5.3.3 Ζύμωση

Οι διαδικασίες της προκατεργασίας και της υδρόλυσης έχουν σχεδιαστεί για τη βελτιστοποίηση του σταδίου της ζύμωσης. Στη διαδικασία της ζύμωσης χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί, έτσι ώστε να μετατραπεί το υπόστρωμα σε προϊόν. Στην προκειμένη περίπτωση, χρησιμοποιείται ο μικροοργανισμός *Saccharomyces cerevisiae* για τη μετατροπή της γλυκόζης σε αιθανόλη [30]. Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος ζύμωσης σε εμπορική κλίμακα για την παραγωγή βιοαιθανόλης είναι η ζύμωση σε υγρό θρεπτικό μέσο, όπου οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται σε ένα διαλυμένο στο νερό υπόστρωμα (σακχαρούχο διάλυμα) ή σε ένα αραιωμένο σε νερό υπόστρωμα που σχηματίζει πολτό. Η ζύμωση συντελείται σε βιοαντιδραστήρες (ζυμωτές) που αποτελούν την κύρια μονάδα των βιοδυλιστηρίων. Για να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή παραγωγικότητα μέσα σε έναν ζυμωτή θα πρέπει να εξασφαλιστούν για τους μικροοργανισμούς οι βέλτιστες συνθήκες περιβάλλοντος, όπως καλή αποστείρωση, καλή ανάμιξη του περιεχομένου, κατάλληλη θερμοκρασία και pH. Η εισαγωγή του μικροοργανισμού στο βιοαντιδραστήρα γίνεται συνήθως με εμβολιασμό, αφού έχει προηγηθεί η αποστείρωση τόσο του βιοαντιδραστήρα όσο και του θρεπτικού μέσου που έχει ήδη τοποθετηθεί στο βιοαντιδραστήρα [31]. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν την ζύμωση των προαναφερόμενων σακχάρων, εξόζων και πεντόζων, είναι οι εξής :



#### 1.3.5.3.4 Διαχωρισμός και καθαρισμός αιθανόλης

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%. Αρα 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).

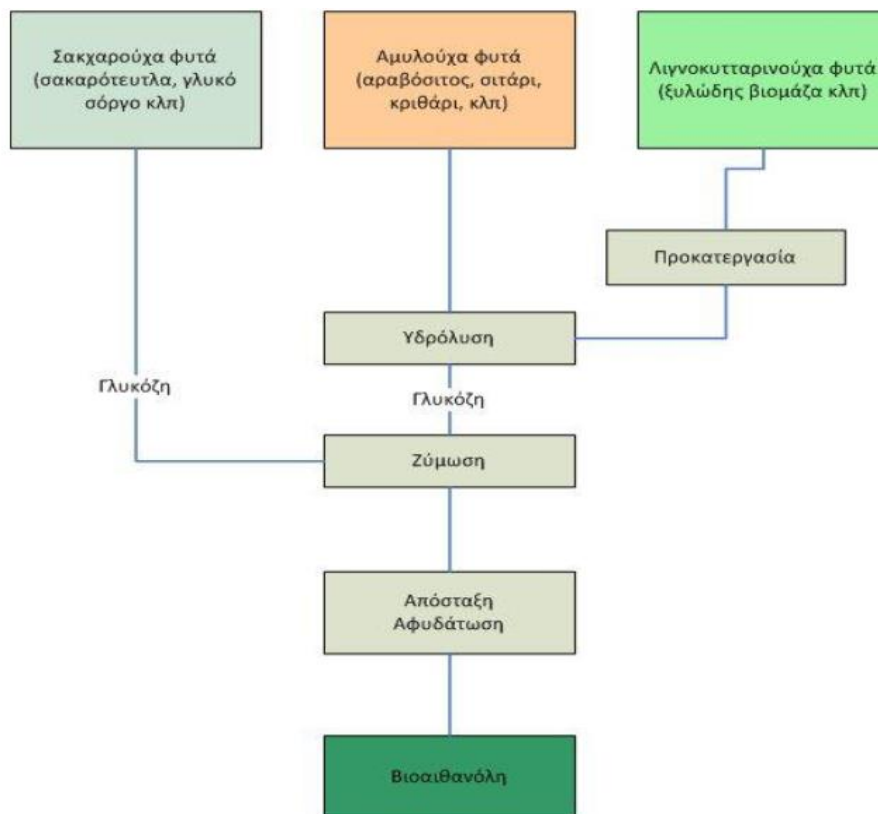
Αζεότροπο, είναι ένα υγρό μίγμα δύο η περισσοτέρων συστατικών που διατηρεί την ίδια σύσταση σε υγρή και αέρια κατάσταση. Τα δύο συστατικά που σχηματίζουν το μίγμα παρουσιάζουν το ίδιο σημείο

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 καθαριστεί πλήρως η αιθανόλη και να επιτευχθεί καθαρότητα της τάξης του 99,5% ,θα πρέπει μετά την διύλιση να ακολουθεί μια διεργασία αφυδάτωσης [32].

Η απόσταξη της αιθανόλης μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους όπως [33,34]:

- Απόσταξη προσρόφησης
- Αζεοτροπική απόσταξη
- Χημική αφυδάτωση
- Απόσταξη διάχυσης
- Εκχυλιστική απόσταξη
- Απόσταξη με μεμβράνες



**Σχήμα 1.8:** Διάγραμμα ροής παραγωγής βιοαιθανόλης.

#### 1.3.5.4 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.

- Η βιοαιθανόλη, προκειμένου να διατεθεί στην ελληνική αγορά, μετουσιώνεται σύμφωνα με την απόφαση ΑΧΣ 314/2010 (ΦΕΚ 69/Β/27-1-12), σε :
  - αίθυλο-τριτοταγή-βουτυλαιθέρα (ETBE) που προορίζεται για πρόσθετο συστατικό στη βενζίνη (fuel grade), σε ποσοστό 1% κατ' όγκο ή σε
  - αμόλυβδη βενζίνη σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 228, ως πρόσθετο συστατικό σε ποσοστό 1% κατ' όγκο.
- 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.

#### 1.3.5.5 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 παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ιδιότητες της βιοαιθανόλης σε σύγκριση με αυτές της βενζίνης.

**Πίνακας 1.3:** Σύγκριση ιδιοτήτων βιοαιθανόλης και βενζίνης [35].

Ιδιότητα	Βενζίνη	Βιοαιθανόλη
Πυκνότητα (kg/L)	0.76	0.79
Ιξώδες (mm <sup>2</sup> /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 φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, 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 πως 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. Από

την άλλη πλευρά όμως, 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. Επιπλέον, η βιοαιθανόλη έχει και υψηλότερη θερμοκρασία εξάτμισης με αποτέλεσμα να δημιουργούνται προβλήματα στην εκκίνηση της μηχανής κατά τις κρύες μέρες. Ως επακόλουθο, στις περιοχές που έχουν χαμηλές θερμοκρασίες πρέπει να χρησιμοποιούνται μίγματα βενζίνης-βιοαιθανόλης. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο 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 ορισμένες χώρες, όπως οι Η.Π.Α., γίνεται προώθηση καυσίμου με αναλογίες 15% αιθανόλης και 85% βενζίνης (E15). Μείγματα 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 [35].

#### 1.3.5.6 Η παραγωγή βιοαιθανόλης ανά το παγκόσμιο

Τα τελευταία χρόνια, η παγκόσμια παραγωγή βιοαιθανόλης έχει αυξηθεί σημαντικά με σκοπό να βοηθήσει στην παγκόσμια ενέργεια αλλά και στην μείωση των αέριων ρύπων. Η παραγωγή βιοαιθανόλης το 1998 ήταν 33.3 δις λίτρα παγκοσμίως με την Βραζιλία να είναι ο κορυφαίος παραγωγός για την τότε εποχή με 16.1 δις λίτρα [36]. Από τότε όμως έχουν αλλάξει τα δεδομένα και οι ποσότητες που παράγονται είναι πολύ μεγαλύτερες. Παρόλο που η Βραζιλία συνεχίζει να παράγει πολλά δις λίτρα ετησίως, έπαψε να είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός και την σκυτάλη την έχουν πάρει οι Η.Π.Α από το 2005. Από τότε η παραγωγή βιοαιθανόλης των Η.Π.Α. παρουσιάζει συνεχή αύξηση και έτσι σήμερα είναι η μεγαλύτερη δύναμη στην παραγωγή βιοαιθανόλης σε όλο τον κόσμο. Παράλληλα, μεγάλη άνοδο τα τελευταία χρόνια παρουσιάζει και η Κίνα, ενώ ακολουθούν ο Καναδάς και η Ινδία. Η Ευρώπη, σαν σύνολο, παράγει περίπου το 5% της ετήσιας παραγωγής παγκοσμίως και βρίσκεται στην 3<sup>η</sup> θέση πίσω από την Βραζιλία και τις Η.Π.Α.

Το 2019, η αιθανόλη κατείχε το 74% της συνολικής κατανάλωσης βιοκαυσίμων με 143 δις λίτρα, ενώ όσο αφορά την ενέργεια, αντιστοιχεί στο 65% της συνολικής ενέργειας από βιοκαύσιμα. Εκτιμάται ότι η αγορά αιθανόλης μπορεί να παράγει σχεδόν 58 δισεκατομμύρια δολάρια ετησίως. Επίσης, αναμένεται ότι μέχρι το 2030 το 50% από την συνολική ζήτηση βιοκαυσίμων θα μπορεί να καλυφθεί χρησιμοποιώντας μόλις το 10% του παγκόσμιου υπολείμματος βιομάζας. [37]

Το 2017, οι Ηνωμένες Πολιτείες παρήγαγαν 95% της αιθανόλης τους από καλαμπόκι. Η Βραζιλία παράγει αιθανόλη κυρίως από ζαχαροκάλαμο ενώ οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Κίνα, ο Καναδάς, η Γαλλία, η Γερμανία και η Σουηδία παράγουν από καλαμπόκι και κόκκους.

Σήμερα, μεγαλύτερος παραγωγός βιοαιθανόλης παγκοσμίως όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι οι ΗΠΑ, και ακολουθούν η Βραζιλία, η Ευρωπαϊκή Ένωση και η Κίνα. Μαζί με τη Βραζιλία αντιπροσωπεύουν το 83% της παγκόσμιας παραγωγής βιοαιθανόλης



Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι κυριότερες χώρες για την παραγωγή βιοαιθανόλης την τελευταία βετία.

**Πίνακας 1.4:** Παραγωγή Βιοαιθανόλης παγκοσμίως (εκατομμύρια λίτρα) [38].

Περιοχή	2015	2016	2017	2018	2019	2020	% της παγκόσμιας παραγωγής
<b>Η.Π.Α</b>	56051	58345	60324	60911	59726	52716	53%
<b>Βραζιλία</b>	27255	25552	25173	30245	32517	30018	30%
<b>Ευρώπη</b>	5148	5148	5375	5489	5186	4732	5%
<b>Κίνα</b>	2915	2536	3028	2915	3785	3331	3%
<b>Καναδάς</b>	1703	1741	1741	1741	1968	1620	2%
<b>Ινδία</b>	719	1060	757	1628	1931	1949	2%
<b>Ταϊλάνδη</b>	1173	1287	1476	1476	1628	1514	2%
<b>Αργεντινή</b>	833	908	1098	1098	1060	871	1%
<b>Υπόλοιπος κόσμος</b>	1488	1843	1719	2002	1976	1893	2%
<b>Συνολικά</b>	<b>97285</b>	<b>98421</b>	<b>100692</b>	<b>107506</b>	<b>109777</b>	<b>98644</b>	

Στις ΗΠΑ απαριθμούνται συνολικά 210 εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαιθανόλης, εκ των οποίων οι 199 είναι λειτουργικές. Το 2018 παρήγαγε συνολικά 60.79 δις. λίτρα βιοαιθανόλης, εκ των οποίων μεγάλο ποσοστό εξάγεται προς χώρες του κόσμου: το 30% προορίζεται για τη Βραζιλία, το 21% για τον Καναδά, το 7% την Ινδία, το 5% την Ολλανδία και μικρότερα ποσοστά την Κίνα, τη Νότιο Κορέα, τις Φιλιππίνες, την Κολομβία, το Περού κα. Το βασικό υπόστρωμα που χρησιμοποιείται είναι ο αμυλούχος αραβόσιτος σε ποσοστό πάνω από 90% και ακολουθούν μικρότερες ποσότητες σόργου, κутταρινούχας βιομάζας και αποβλήτων τροφίμων. [39]

Στην Ευρώπη υποστηρίζουν τα βιοκαύσιμα έχοντας υπόψη τους παρακάτω στόχους:

- Μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου
- Απαλλαγή από τον άνθρακα των καυσίμων μεταφοράς όσο γίνεται
- Διαφοροποίηση πηγών τροφοδοσίας καυσίμων
- Προσφέροντας νέες ευκαιρίες εισοδήματος σε αγροτικές περιοχές
- Ανάπτυξη μακροπρόθεσμων αντικαταστάσεων για ορυκτά καύσιμα. [40]

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η αιθανόλη παράγεται κυρίως από ζαχαρότευτλα και σιτάρι. Τα ζαχαρότευτλα αποδεικνύονται ότι αποτελούν καλή πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης στην Ευρώπη. Επειδή τα ζαχαρότευτλα έχουν πολύ μεγαλύτερη απόδοση ανά εκτάριο από το σιτάρι, η Ευρωπαϊκή Ένωση παράγει σήμερα 2 εκατομμύρια περισσότερους τόνους ζαχαρότευτλων από το

σιτάρι σε 20 εκατομμύρια λιγότερα εκτάρια γης. Επιπλέον, τα ζαχαρότευτλα παράγουν περισσότερη αιθανόλη ανά εκτάριο: ένα εκτάριο ζαχαρότευτλων μπορεί να παράγει 30 εκατόλιτρα περισσότερη αιθανόλη, κατά μέσο όρο, από το σιτάρι. Επίσης, η αιθανόλη ζαχαρότευτλων φαίνεται να έχει μια πιο ενεργειακά αποδοτική διαδικασία παραγωγής από την αιθανόλη σίτου. Επί του παρόντος, οι σημαντικότεροι παραγωγοί βιοαιθανόλης είναι η Γαλλία, η Ισπανία, η Γερμανία, η Σουηδία, η Πολωνία και η Ιταλία. Σε σύγκριση με τις Ηνωμένες Πολιτείες και τη Βραζιλία η χρήση αιθανόλης στην Ευρωπαϊκή Ένωση για την παραγωγή καυσίμων παραμένει πολύ μέτρια. [40]

### 1.3.6 Βιοντίζελ

#### 1.3.6.1 Περιγραφή ιδιότητες

Με τον όρο βιοντίζελ εννοούμε τόσο το παραδοσιακό βιοντίζελ (FAME=fatty acid methyl esters) το οποίο παράγεται από την εστεροποίηση των φυτικών και ζωικών ελαίων όσο και το ανανεώσιμο βιοντίζελ (HVO=hydrotreated vegetable oil) το οποίο χημικά αποτελείται από παραφινικούς υδρογονάνθρακες χωρίς θείο και αρωματικά. Η διαφορά τους οφείλεται στο τρόπο επεξεργασίας των ελαίων. Το βιοντίζελ, είναι ένα μη ορυκτό υγρό καύσιμο αποτελούμενο από αλκυλεστέρες (μέθυλο ή αίθυλο) λιπαρών οξέων, οι οποίοι προέρχονται από τη μετεστεροποίηση ζωικών ή φυτικών λιπών και ελαίων. Είναι υγρό το οποίο ποικίλλει σε χρώματα, ανάλογα με την πρώτη ύλη που έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του. Είναι μη αναμίξιμο στο νερό και έχει υψηλό σημείο ζέσεως και χαμηλή τάση ατμών. Τυπικά, το βιοντίζελ μεθυλεστέρων έχει σημείο ανάφλεξης περίπου στους 150°C και πυκνότητα μικρότερη του νερού, περίπου 0,88 g/cm<sup>3</sup>. [3]

Θεωρείται ως το πλέον διαδεδομένο υγρό βιοκαύσιμο, το οποίο έχει παρόμοιες φυσικές ιδιότητες με το συμβατικό πετρελαϊκό ντίζελ και είναι πλήρως συμβατό και αναμίξιμο με αυτό σε οποιαδήποτε αναλογία. Έτσι, αποτελεί ένα άριστο υποκατάστατο του συμβατικού ντίζελ και μπορεί να χρησιμοποιείται τόσο αυτούσιο όσο και σε διάφορες αναλογίες σε μίγματα με αυτό στις ήδη υπάρχουσες πετρελαιομηχανές. Το ιζώδες του βιοντίζελ είναι στα ίδια επίπεδα με εκείνο του ντίζελ, παρουσιάζοντας υψηλή λιπαντική ικανότητα με σχεδόν μηδενικό ποσό θείου (S). Στην παγκόσμια αγορά, χρησιμοποιείται ο βαθμός “B” για να εκφράσει την ποσότητα του καθαρού βιοντίζελ σε μίξη με το συμβατικό: το καύσιμο το οποίο περιέχει 20% βιοντίζελ συμβολίζεται B20, ενώ το καθαρό βιοντίζελ συμβολίζεται B100. Το προϊόν B99 είναι σύνθητες, αφού το 1% πετροντίζελ είναι αρκετά τοξικό και προστίθεται με σκοπό τη συντήρηση του καυσίμου από το μούχλιασμα και τη βιοαποικοδόμηση του. Τα μίγματα B20 μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως έχουν σε συμβατικούς κινητήρες ντίζελ, ενώ τα B100 χρησιμοποιούνται σε νέας γενιάς κινητήρες ώστε να μην υπάρξουν προβλήματα συντήρησης και απόδοσης στους αντίστοιχους συμβατικούς.[3]

#### 1.3.6.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Τα **πλεονεκτήματα** του βιοντίζελ περιλαμβάνουν κυρίως:

- Παράγεται από ανανεώσιμες πηγές



- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υπάρχοντες κινητήρες ντίζελ
- Λιγότερες εκπομπές αερίων θερμοκηπίου
- Μηδενίζει τις εκπομπές θείου (SO<sub>2</sub>), επειδή το βιοντίζελ δεν περιέχει θείο
- Βιοαποικοδομήσιμο και μη τοξικό
- Ασφάλεια χειρισμού και αποθήκευσης λόγω ψηλότερου σημείου ανάφλεξης
- Καλύτερη οικονομία καυσίμου
- Μειωμένη εξάρτηση από το εξωτερικό πετρέλαιο [41]

Τα **μειονεκτήματα** του βιοντίζελ περιλαμβάνουν κυρίως:

- Χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη η οποία σημαίνει ότι περισσότερο βιοντίζελ θα καταναλωθεί για την παροχή της ίδιας ενέργειας
- Υψηλότερο σημείο ροής που σημαίνει ότι τείνει να πήζει (στερεοποιείται) σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Υψηλότερο ιξώδες το οποίο έχει αρνητική επίδραση στον ψεκασμό του καυσίμου.

Παρά τα οφέλη της χρήσης βιοντίζελ, η καύση B100 χωρίς πρόσθετα αυξάνει τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>) κατά 10% συγκριτικά με το συμβατικό ντίζελ. Εφόσον το βιοντίζελ έχει σχεδόν μηδενική περιεκτικότητα σε θείο, οι εκπομπές NO<sub>x</sub> μπορεί να περιοριστούν με τη χρήση καταλυτικών μετατροπέων κάτω από τα επίπεδα εκπομπής του συμβατικού ντίζελ. Επίσης, η χρήση πρόσθετων όπως το οξείδιο του δημητρίου, εξαφανίζει τις εκπομπές NO<sub>x</sub> κατά την καύση τόσο του βιοντίζελ όσο και του συμβατικού ντίζελ, βελτιώνοντας επιπλέον την κατανάλωση καυσίμου σε μη τροποποιημένους ντίζελ κινητήρες. [3]

#### 1.3.6.3 Παραγωγή Βιοντίζελ ανά το παγκόσμιο

Η παραγωγή βιοντίζελ παγκοσμίως έφτασε τους 0,8 εκατομμύρια τόνους το 2000. Οι ΗΠΑ, η Βραζιλία και η Ευρωπαϊκή Ένωση θεωρούνται ως οι κύριες χώρες παραγωγής με δημόσιες πολιτικές και οικονομικά κίνητρα για την παραγωγή τους [42]. Το 2010, η Βραζιλία έγινε ο δεύτερος παγκόσμιος παραγωγός βιοντίζελ με 2,4 εκατομμύρια m<sup>3</sup> μόνο πίσω από τη Γερμανία με παραγωγή 2,8 εκατομμύρια m<sup>3</sup> [43]. Παρά την αύξηση της παραγωγής βιοντίζελ στην Βραζιλία σε 2,6 εκατομμύρια m<sup>3</sup> το 2011 [44], οι Η.Π.Α και η Αργεντινή εμφανίστηκαν με 3,7 και 2,7 εκατομμύρια m<sup>3</sup> αντίστοιχα, όσο η Γερμανία διατήρησε την παραγωγή της στα 2,8 εκατομμύρια m<sup>3</sup> κάνοντας την έτσι την 4<sup>η</sup> μεγαλύτερη παραγωγό βιοντίζελ παγκοσμίως [43]. Το 2017 η Βραζιλία έφτασε τα 3 εκατομμύρια m<sup>3</sup> πίσω μόνο από τις Η.Π.Α. Γενικά, η παραγωγή βιοντίζελ ανά το παγκόσμιο αυξάνεται χρόνο με το χρόνο και εκτιμάται ότι θα φτάσει μέχρι τα 39 εκατομμύρια m<sup>3</sup> το 2024. [45,46]

### 1.3.7 Βιοαέριο

#### 1.3.7.1 Περιγραφή-ιδιότητες

Το βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, όπως και το φυσικό αέριο, σε ποσοστό που κυμαίνεται από 50-75% ανάλογα από το υπόστρωμα που υποβλήθηκε σε πέψη στη μονάδα παραγωγής βιοαερίου. Το 2<sup>ο</sup> κυριότερο συστατικό του βιοαερίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) που περιέχεται σε ποσοστά 20-45%. Το υπόλοιπο ποσοστό μοιράζεται σε άλλα στοιχεία όπως άζωτο, υδρογόνο, αμμωνία και υδρόθειο. Εάν το βιοαέριο αναβαθμιστεί σε βιομεθάνιο με περίπου 98% μεθάνιο σε μονάδα επεξεργασίας βιοαερίου, το βιομεθάνιο έχει τις ίδιες ιδιότητες με το φυσικό αέριο. Έχει πυκνότητα 1,2 kg/m<sup>3</sup> και ενεργειακό περιεχόμενο περίπου 5,5-7 kWh/m<sup>3</sup> ανάλογα με το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε. [4]

Η παραγωγή βιοαερίου προέρχεται από βακτηριακή αποικοδόμηση βιομάζας σε αναερόβιες συνθήκες. Ο σχηματισμός του είναι μια μικροβιολογική διαδικασία που συμβαίνει φυσικά όταν αποσυντίθενται οργανικά υλικά (βιομάζα) σε υγρή ατμόσφαιρα απουσία αέρα, αλλά παρουσία των κατάλληλων μικροοργανισμών. Στη φύση, το βιοαέριο σχηματίζεται ως αέριο έλους (ή αέριο βάλτου), στον πεπτικό σωλήνα των μηρυκαστικών, σε φυτά και σε πλημμυρισμένους ορυζώνες. [47] Απλά ο άνθρωπος, έχει τη δυνατότητα να προσομοιάζει τις συνθήκες που επιθυμεί σε ελεγχόμενα συστήματα, έτσι ώστε να επιτύχει την παραγωγή βιοαερίου σε επιθυμητό επίπεδο.

Το βιοαέριο παράγεται με αναερόβια χώνευση (ΑΧ) και στις περισσότερες εγκαταστάσεις βιοαερίου χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα διάφορα μείγματα πρώτων υλών προκειμένου να σταθεροποιηθεί η διαδικασία για τη βελτιστοποίηση της παραγωγής βιοαερίου. Υπάρχουν αρκετές κατάλληλες πρώτες ύλες για την αναερόβια χώνευση, κατά προτίμηση αποτελούμενες από εύκολα αποσυντιθέμενο υλικό, όπως λίπη, έλαια, σάκχαρα και άμυλο.

#### 1.3.7.2 Πλεονεκτήματα από την χρήση βιοαερίου

Συγκριτικά με τα ορυκτά καύσιμα, το βιοαέριο έχει περισσότερα οφέλη και θετικά στοιχεία.

- ✓ Το βιοαέριο από την ΑΧ αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, καθώς έχει παραχθεί από βιομάζα, η οποία είναι μία έμβια αποθήκη της ηλιακής ενέργειας μέσω της φωτοσύνθεσης. Το βιοαέριο από την ΑΧ δεν βελτιώνει μόνο το ενεργειακό ισοζύγιο μιας χώρας αλλά συμβάλλει σημαντικά στη διατήρηση των φυσικών πόρων και στην προστασία του περιβάλλοντος.
- ✓ Συμβάλλει στην μείωση στην μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Η χρήση των ορυκτών καυσίμων, όπως είναι ο λιγνίτης, ο λιθάνθρακας, το αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, μετατρέπει τον άνθρακα που είναι αποθηκευμένος για εκατομμύρια έτη στο φλοιό της Γης και τον απελευθερώνει ως διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) στην ατμόσφαιρα. Η αύξηση της υφιστάμενης συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα προκαλεί την παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας δεδομένου ότι το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα αέριο του φαινομένου του θερμοκηπίου (ΑΦΘ). Η καύση του βιοαερίου επίσης απελευθερώνει CO<sub>2</sub>, αλλά η κύρια διαφορά, όταν συγκρίνεται με τα ορυκτά καύσιμα,

είναι ότι ο άνθρακας στο βιοαέριο ελήφθη πρόσφατα από την ατμόσφαιρα, από τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα των φυτών. Έτσι, ο κύκλος άνθρακα του βιοαερίου είναι κλειστός σε ένα βραχύ χρονικό διάστημα (από ένα έως λίγα έτη). Η παραγωγή βιοαερίου από την ΑΧ μειώνει επίσης τις εκπομπές του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και του νιτρώδους οξειδίου ( $\text{N}_2\text{-O}$ ) λόγω της αποθήκευσης και χρήσης της ζωικής στερεής κοπριάς ως εδαφοβελτιωτικό. Η χρήση του βιοαερίου υποκαθιστά τα ορυκτά καύσιμα από την παραγωγή ενέργειας και τις μεταφορές και μειώνει έτσι τις εκπομπές του  $\text{CO}_2$ , του  $\text{CH}_4$  και του  $\text{N}_2\text{-O}$ , συμβάλλοντας στο να μετριαστεί η παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου.

- ✓ Μειώνει την εξάρτηση των κρατών από τα ορυκτά καύσιμα και τις εισαγωγές τους. Τα ορυκτά καύσιμα δεν αποτελούν ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και δεν υπάρχουν παντού στον πλανήτη. Επομένως, δεν μπορούν όλες οι χώρες να έχουν άμεση πρόσβαση σε αυτά και στρέφονται προς την εισαγωγή τους. Με την χρήση του βιοαερίου ως υποκατάστατο, καταρχάς, μειώνει το ποσοστό χρήσης των ορυκτών καυσίμων γενικά αλλά και την ανάγκη των κρατών να τα εισάγουν.
- ✓ Μειώνει τα απόβλητα. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της παραγωγής βιοαερίου είναι η δυνατότητα μετατροπής των αποβλήτων σε έναν πολύτιμο πόρο, με τη χρήση τους ως πρώτη ύλη για την ΑΧ. Πολλές ευρωπαϊκές χώρες αντιμετωπίζουν τεράστια προβλήματα που σχετίζονται με μια υπερπαραγωγή οργανικών αποβλήτων από τη βιομηχανία, τον γεωργικό τομέα και τα νοικοκυριά. Η παραγωγή βιοαερίου είναι ένας άριστος τρόπος συμμόρφωσης με τους όλο και περισσότερο περιοριστικούς εθνικούς και ευρωπαϊκούς κανονισμούς στον τομέα της αξιοποίησης των οργανικών αποβλήτων για την παραγωγή ενέργειας, ενώ το χωνεμένο υπόστρωμα ανακυκλώνεται ως εδαφοβελτιωτικό. Η ΑΧ συμβάλει επίσης στη μείωση του όγκου των αποβλήτων και των δαπανών για τη διάθεσή τους.
- ✓ Πέραν των περιβαλλοντικών και ενεργειακών πλεονεκτημάτων, η χρήση του βιοαερίου συμβάλει και στην ανεργία αφού δημιουργεί διάφορες θέσεις εργασίας. Η παραγωγή βιοαερίου από την ΑΧ απαιτεί εργατικό δυναμικό για την παραγωγή, συλλογή και μεταφορά της πρώτης ύλης ΑΧ, την κατασκευή του τεχνικού εξοπλισμού, την κατασκευή, λειτουργία και συντήρηση των μονάδων παραγωγής βιοαερίου. Αυτό σημαίνει ότι η ανάπτυξη ενός εθνικού τομέα βιοαερίου συμβάλλει στη δημιουργία νέων επιχειρήσεων, κάποιων με σημαντικό οικονομικό δυναμικό, αυξάνει τα εισοδήματα στις αγροτικές περιοχές και δημιουργεί νέες θέσεις εργασίας.
- ✓ Το βιοαέριο χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς. Το βιοαέριο μπορεί να μετατραπεί σε θερμότητα, μηχανική ενέργεια και ηλεκτρομαγνητική ενέργεια (φως). Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως χημική ένωση. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές επιλογές για τη χρήση του βιοαερίου από πολύ μικρές εφαρμογές σε τεχνικά εξελιγμένες εγκαταστάσεις, όπως
  - Φωτισμός: σε λαμπτήρες αερίου
  - Θέρμανση: σε καυστήρες βιοαερίου, λέβητες και σόμπες αερίου

- Ψύξη: σε ψυκτικούς θαλάμους απορρόφησης
  - Ηλεκτρισμός: σε κινητήρες αερίου , κυψέλες καυσίμου, αεριοστρόβιλοι
  - Μεταφορές: σε οχήματα συμπιεσμένου φυσικού αερίου ως βιομεθάνιο
  - Αποθήκευση ενέργειας: σε ειδικά συστήματα αποθήκευσης βιοαερίου ή ως βιομεθάνιο στο δίκτυο φυσικού αερίου για την εξισορρόπηση των ηλεκτρικών και θερμικών φορτίων
  - Αντικατάσταση φυσικού αερίου: αναβάθμιση σε βιομεθάνιο ακολουθούμενη από μεταφορά στο δίκτυο φυσικού αερίου
- ✓ Χρήση του παραγόμενου κομπόστ ως εδαφοβελτιωτικό.
  - ✓ Η παραγωγή βιοαερίου ενισχύεται σε πολλές χώρες, δίνοντας στους γεωργούς ένα πρόσθετο εισόδημα. Για έναν γεωργό ή κτηνοτρόφο, η παραγωγή βιοαερίου δεν σημαίνει σημαντικό αναπροσανατολισμό, διότι οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται για μεθάνωση απαιτούν παρόμοια φροντίδα με εκείνη που απαιτείται για τα ζώα στο στάβλο.
  - ✓ Αξιοποίηση του βιοαερίου ως καύσιμο οχημάτων.

#### 1.3.7.3 Παραγωγή βιοαερίου ανά το παγκόσμιο

Η βιομηχανία του βιοαερίου περιλαμβάνει προϊόντα από τρεις κατηγορίες αντιδραστήρων: τους μικροχωνευτήρες, τους χωνευτήρες που παρέχουν ηλεκτρική ενέργεια και τους χωνευτήρες παραγωγής βιομεθάνιου. Οι μικρο-χωνυτήρες (microdigester) αποτελούν μια απλοποιημένη μορφή, μικρής κλίμακας, αναερόβιου χωνευτήρα, που λειτουργεί με τα χέρια, σχεδιασμένος να παράγει βιοαέριο για οικιακή χρήση, σε απομακρυσμένες περιοχές και αναπτυσσόμενες χώρες [48]. Υπάρχουν συνολικά περίπου 50εκ. μικροχωνευτήρες σε όλον τον κόσμο, εκ των οποίων 42 εκ. βρίσκονται στην Κίνα, 4.9 εκ. στην Ινδία και περίπου άλλες 700,000 εγκαταστάσεις βιοαερίου στην υπόλοιπη Ασία, την Αφρική και τη Νότια Αμερική. Το βιοαέριο που παράγεται από αυτούς χρησιμοποιείται συνήθως στους ειδικούς φούρνους για μαγείρεμα ή θέρμανση, αντικαθιστώντας στερεά καύσιμα όπως τα κάρβουνα ή τα καυσόξυλα. Σχετικές εγκαταστάσεις παρήγαγαν το 2016, περίπου 13 εκ. m<sup>3</sup> βιοαερίου στην Κίνα και 2 m<sup>3</sup> βιοαερίου στην Ινδία. Οι βιομηχανικοί χωνευτήρες μικρής κλίμακας χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [49]. Στην Κίνα εντοπίζονται 110,448 εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαερίου, εκ των οποίων οι 60972 είναι μεγάλης κλίμακας (2015). Η Ευρώπη απαριθμεί 17,783 εγκαταστάσεις, με συνολική ισχύ 1005GW (2017), ενώ οι Η.Π.Α 20200 αναερόβιους χωνευτήρες, με συνολική ισχύ 977 MW. Αθροιστικά στην υφήλιο υπολογίζονται περίπου 700 εγκαταστάσεις αναβάθμισης του βιοαερίου σε βιομεθάνιο. Στην Ευρώπη απαριθμούνται συνολικά 540 χωνευτήρες, εκ των οποίων 195 βρίσκονται στη Γερμανία, 92 στο Ηνωμένο Βασίλειο, 70 στη Σουηδία, 44 στη Γαλλία και 34 στην Ολλανδία. Στις Η.Π.Α λειτουργούν περίπου 50 χωνευτήρες, στην Κίνα 25, στον Καναδά 20 και λιγότεροι στην Ιαπωνία, τη Νότια Κορέα, τη Βραζιλία και την Ινδία [49].

Η παραγωγή βιοαερίου στην Ευρώπη έχει αυξηθεί σημαντικά την τελευταία εικοσαετία, υποκινούμενη από την αναθεωρημένη πολιτική για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, αλλά και τα οικονομικά, περιβαλλοντικά και κλιματικά οφέλη της διεργασίας [50]. Μέχρι τα τέλη του 2017 λειτουργούσαν εντός της ευρωπαϊκής ζώνης 17.783 εγκαταστάσεις βιοαερίου και 540 εγκαταστάσεις παραγωγής βιομεθανίου. Η συνολική ισχύς των εγκαταστάσεων βιοαερίου (Installed Electric Capacity IEC) για τον ίδιο χρόνο ανέρχεται στις 10532 MW. Η ηλεκτρική ενέργεια που παράχθηκε από βιοαέριο στην Ευρώπη το 2017 ήταν συνολικά 65179 GWh, ενώ η παραγωγή βιομεθανίου 19352 GWh. Τα τελευταία 5 χρόνια έχουν τεθεί σε λειτουργία 3122 νέες εγκαταστάσεις. Το 2015 η παραγωγή μεθανίου έφτασε τα 18 δις m<sup>3</sup>, που αντιστοιχεί στο μισό της παγκόσμιας παραγωγής.

Η παραγωγή βιοαερίου από στερεά απόβλητα αυξάνεται, αλλά με σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των χωρών. Η Γερμανία αποτελεί τη χώρα με τη μεγαλύτερη βιομηχανία βιοαερίου, απαριθμώντας 10971 λειτουργικές μονάδες, που αντιστοιχούν στο 62% των συνολικών εγκαταστάσεων. Η Ιταλία έρχεται δεύτερη με 1655 εγκαταστάσεις και ακολουθεί η Γαλλία, η οποία άρχισε να δραστηριοποιείται στον τομέα στα τέλη του 2000. Σήμερα κατατάσσεται τρίτη, σε ευρωπαϊκό επίπεδο, ακολουθούμενη από την Ελβετία, το Ηνωμένο Βασίλειο και την Τσεχία, κάθε μία εκ των οποίων απαριθμούν περισσότερες από 500 εγκαταστάσεις. Η συνολική ηλεκτρική ισχύς των εγκαταστάσεων βιοαερίου στην Ευρώπη για το 2017 ανέρχεται στις 10532 MW, παρουσιάζοντας σημαντική αύξηση σε σχέση με το 2014 όπου ανέρχεται στις 8355 MW. Η σχετική αύξηση είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με την αύξηση στον αριθμό των εγκαταστάσεων, λόγω της ενσωμάτωσης, στις διεργασίες της χώνευσης, άλλων υποστρωμάτων, με μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο, όπως αγροτικά υπολείμματα από φυτική ύλη, ζωικά κόπρανα και ενεργειακές καλλιέργειες. Η μέση τιμή ισχύος για μια μονάδα παραγωγής βιοαερίου στην Ευρώπη ανέρχεται στις 0.59 MW. Τη μεγαλύτερη ηλεκτρική ισχύ ανά μονάδα εγκατάστασης παρουσιάζει το Ηνωμένο Βασίλειο με 2.7 MW.

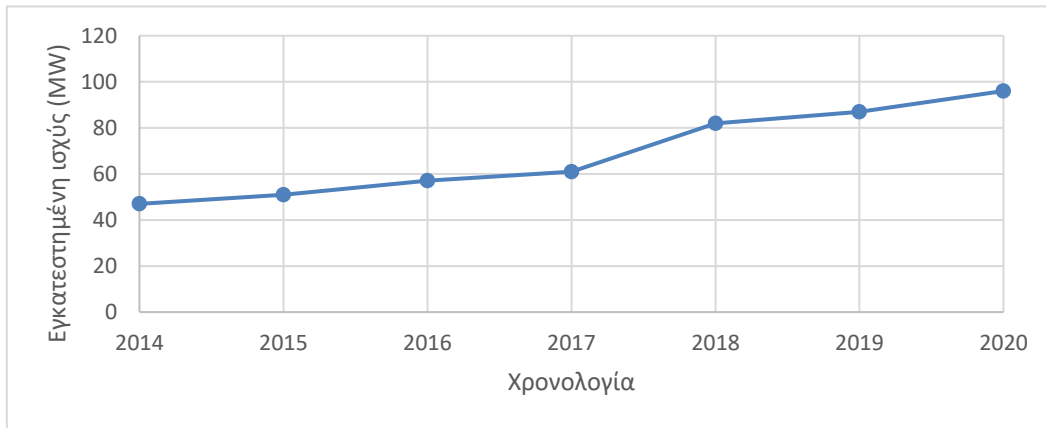
Όσο αφορά την παραγωγή βιοαερίου στην Ελλάδα, στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τιμές για την εγκατεστημένη ισχύ και την παραγωγή ενέργειας για τα έτη 2014 έως το 2020.

**Πίνακας 1.5:** Εγκατεστημένη ισχύς και παραγωγή ενέργειας από το βιοαέριο στην Ελλάδα.[52]

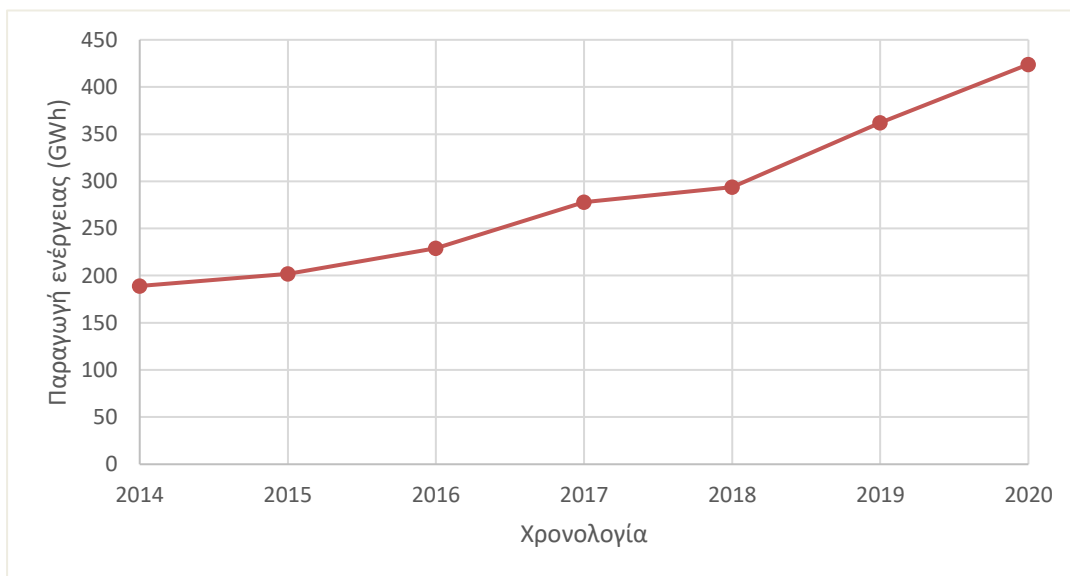
<b>ΕΤΟΣ</b>	<b>ΕΓΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΗ ΙΣΧΥΣ (MW)</b>	<b>ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (GWh)</b>
2020	96	424
2019	87	362
2018	82	294
2017	61	278
2016	57	229
2015	51	202

2014	47	189
------	----	-----

Στα ακόλουθα σχήματα απεικονίζονται τα δεδομένα του πίνακα 1.5.



**Σχήμα 1.9:** Εγκατεστημένη ισχύς στην Ελλάδα για τα έτη 2014-2020.



**Σχήμα 1.10:** Παραγωγή ενέργειας στην Ελλάδα για τα έτη 2014-2020.

Και στα 2 σχήματα παρατηρείται αύξηση χρόνο με τον χρόνο που είναι αρκετά ενθαρρυντικό σημάδι ότι η Ελλάδα κινείται προς την σωστή κατεύθυνση όσο αφορά την παραγωγή βιοαερίου και την αξιοποίησή του. Αναμένεται ότι και στα επόμενα χρόνια θα υπάρξει η ίδια σταδιακή αύξηση αφού σύμφωνα με τα δεδομένα της ΔΑΠΕΕΠ για τους πρώτους 3 μήνες του 2021 παρατηρείται ήδη μια σχετική αύξηση σε σχέση με τους προηγούμενους μήνες του 2020.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

### 2.1 Εισαγωγή

Οι αναερόβιες μέθοδοι είναι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα απουσία οξυγόνου. Η αναερόβια χώνευση είναι μικροβιακή διαδικασία που προκύπτει φυσικά και αυθόρμητα στο περιβάλλον στο έδαφος και σε λίμνες αλλά κατά κύριο λόγο γίνεται σε ειδικές εγκαταστάσεις υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Είναι μια ευρέως διαδεδομένη τεχνολογία μετατροπής οργανικής ύλης σε βιοαέριο ή γενικότερα σε ενέργεια. Ως οργανική ύλη συνήθως μπορεί να χρησιμοποιήσει απόβλητα τροφίμων, ζωική βιομάζα και ενεργειακές καλλιέργειες, για την παραγωγή βιοαερίου. Το βιοαέριο όπως έχει αναφερθεί και στο προηγούμενο κεφάλαιο είναι πλούσιο σε μεθάνιο σε ποσοστό 50-75% περίπου, 20-45% CO<sub>2</sub> και άλλα στοιχεία σε πολύ μικρότερα ποσοστά. Η αναερόβια χώνευση είναι μια αποδοτική μέθοδος επεξεργασίας βιολογικών αποβλήτων, για το λόγο ότι το παραγόμενο βιοαέριο, υπόκειται σε καύση προς παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ τυχόν κατάλοιπα που παραμένουν στον χωνευτή, ανακυκλώνονται μέσω της χρήσης τους στη γεωργία ως εδαφοβελτιωτικό ή λίπασμα για τον αγροτικό τομέα, την παραγωγή τροφίμων ή να κομποστοποιηθεί με άλλα απόβλητα, αφού είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά. Εκτός της παραγωγής των χρήσιμων αυτών προϊόντων, η διεργασία συμβάλλει στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, τον ευτροφισμό και την εξάντληση του διαλυμένου οξυγόνου. Επηρεάζεται από πληθώρα παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, το pH, τα θρεπτικά υλικά του υποστρώματος και το χρόνο υδραυλικής παραμονής. Η σύσταση και η θερμογόνος αξία του παραγόμενου μεθανίου εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα και τις συνθήκες της χώνευσης.[53] Σαν μέθοδος, χρησιμοποιείται μαζί με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, για να μειωθούν κυρίως οι αέριες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης αποτελείται από 4 στάδια (την υδρόλυση, την οξεογένεση, την ακετογένεση και τη μεθανογένεση) όπου θα αναλυθούν παρακάτω.

### 2.2 Στάδια αναερόβιας χώνευσης

Όπως προαναφέρθηκε, η αναερόβια χώνευση ως μικροβιακή διεργασία, αποτελείται από 4 επιμέρους στάδια και αυτά είναι με τη σειρά, η υδρόλυση, η οξεογένεση/ζύμωση, η ακετογένεση/οξικογένεση και η μεθανογένεση. Όταν στο σύστημα υπάρχει ισορροπία, οποιοδήποτε προϊόν παράγεται από ένα μεταβολικό στάδιο, πρόκειται να καταναλωθεί στο επόμενο με αποτέλεσμα να παράγεται βιοαέριο στο τέλος, αφού ολοκληρωθεί και το στάδιο της μεθανογένεσης, χωρίς να συσσωρεύονται προϊόντα ενδιάμεσα. Εάν δεν υπάρχει αυτή η ισορροπία, τότε μεταβάλλονται και τα ενδιάμεσα παραγόμενα προϊόντα (λιπαρά οξέα, υδρογόνο κλπ).

#### 2.2.1 Υδρόλυση

Η υδρόλυση είναι το 1<sup>ο</sup> στάδιο κατά την διαδικασία της ΑΧ στο οποίο το σύνθετο οργανικό υλικό μεταβολίζεται σε μικρότερα μόρια. Συγκεκριμένα, οι υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια σπάνε σε σάκχαρα, αμινοξέα και λιπαρά οξέα με την βοήθεια υδρολυτικών βακτηρίων. Είναι αρκετά σημαντικό

στάδιο γιατί χωρίς την διάσπαση των μεγαλύτερων μορίων η χημική σύσταση της βιομάζας θα ήταν απροσπέλαστη από τους μικροοργανισμούς. 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. Ένα βέλτιστο θερμοκρασιακό εύρος για τη πραγματοποίηση του σταδίου αυτού κυμαίνεται μεταξύ 30- 50°C και το βέλτιστο pH από 5 έως 7.

### 2.2.2 Οξεογένεση

Οξεογένεση είναι το αμέσως επόμενο στάδιο της AX και χρησιμοποιεί τα προϊόντα από το στάδιο της υδρόλυσης. Πραγματοποιείται περαιτέρω αποδόμηση των προϊόντων της υδρόλυσης υπό την δράση των οξεογενών βακτηρίων τα οποία παράγουν πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) και άλλα προϊόντα. Οι συγκεντρώσεις σε πτητικά οργανικά οξέα υφίστανται διακυμάνσεις ανάλογα με το pH λειτουργίας του χωνευτήρα. Η οξεογένεση είναι η πιο γρήγορη αντίδραση κατά την αναερόβια χώνευση στην υγρή φάση, με τελικά προϊόντα κυρίως το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν από μεθανιογόνους μικροοργανισμούς στο στάδιο της μεθανογένεσης. Τα VFAs δημιουργούν ένα όξινο περιβάλλον εντός του χωνευτήρα καθώς σχηματίζουν διάφορα οξέα, αλκοόλες, υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και αμμωνία.

### 2.2.3 Οξικογένεση

Αποτελεί το 3<sup>ο</sup> στάδιο της AX. Είναι η διεργασία μετατροπής ενός προϊόντος της οξεογένεσης σε οξικό άλας, που αποτελεί παράγωγο του οξικού οξέος, υπό τη δράση οξικογενών βακτηρίων (acetogens). Αυτά καταβολίζουν πολλά από τα προϊόντα της οξεογένεσης σε οξικό οξύ, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>, που αξιοποιούνται εν συνεχεία από τα μεθανογενή βακτήρια για την παραγωγή μεθανίου.

### 2.2.4 Μεθανογένεση

Η μεθανογένεση αποτελεί το 4<sup>ο</sup> και τελικό στάδιο της AX. Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί που συντελούν στο στάδιο αυτό είναι αναερόβιοι, δηλαδή λειτουργούν υπό συνθήκες έλλειψης οξυγόνου και επίσης είναι ευαίσθητοι σε αλλαγές περιβαλλοντικών συνθηκών, για αυτό η μεθανογένεση αποτελεί καθοριστικό στάδιο για την αναερόβια χώνευση. Αυτό που κάνουν ουσιαστικά οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί είναι να μετατρέπουν κάποιες ενώσεις σε μεθάνιο, όπου είναι και το τελικό προϊόν της αναερόβια χώνευσης. Το υπόστρωμα των μεθανογόνων μικροοργανισμών είναι το διοξείδιο του άνθρακα μαζί με το υδρογόνο, το οξικό οξύ, τις μεθυλαμίνες, τη μεθανόλη και το διμεθυλσουλφίδιο. Το μεθάνιο παράγεται κυρίως μέσω οξικού οξέος, υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα. Αξίζει επιπλέον να σημειωθεί ότι οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί διακρίνονται σε ομάδες, όσοι μετατρέπουν το οξικό οξύ σε μεθάνιο, όσοι μετατρέπουν το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα σε μεθάνιο και τέλος όσοι μετατρέπουν τη μεθανόλη και τις μεθυλαμίνες σε μεθάνιο. [54]

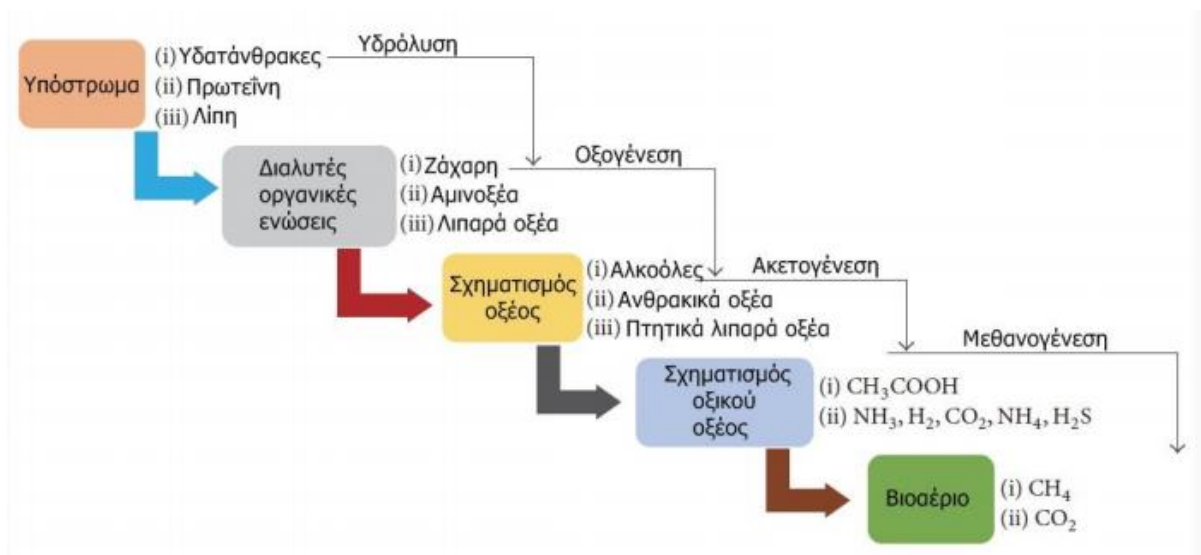


Το στάδιο της μεθανογένεσης επηρεάζεται από την θερμοκρασία, το οργανικό φορτίο, τον χρόνο παραμονής και την σύσταση της βιομάζας.

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

- Βακτήρια υδρόλυσης, ζύμωσης (Clostridium, Eubacterium, Peptococcus)
- Βακτήρια οξεογένεσης (Desulfovibrio, Syntrophobacter, Syntrophomonas)
- Βακτήρια ακετογένεσης (Methanosarcina, Methanotherix)
- Βακτήρια μεθανογένεσης (Methanobacterium, Methanobrevibacterium)

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται συνοπτικά η όλη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης καθώς και τα 4 στάδια.



Σχήμα 2.1: Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης. [55]

### 2.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την Αναερόβια Χώνευση

Κάθε ομάδα μικροοργανισμών εξαιτίας της διαφορετικής της φυσιολογίας, αντιδρά και αναπτύσσεται υπό διαφορετικές συνθήκες η καθεμία. Σε συνθήκες μη ισορροπίας του συστήματος Α.Χ., όπου αποτελεί πιθανό ενδεχόμενο, συσσωρεύονται ενδιάμεσα προϊόντα, όπως πτητικά λιπαρά οξέα και αλκοόλες, με αποτέλεσμα να επέρχεται αστάθεια στο σύστημα. Χαρακτηριστικοί φυσικοχημικοί παράγοντες επιρροής της αναερόβιας χώνευσης είναι, η θερμοκρασία, το pH, τα θρεπτικά στοιχεία, οι τοξικές ουσίες, ο χρόνος παραμονής (SRT), ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT), πτητικά λιπαρά οξέα και η αμμωνία. Για να πραγματοποιηθεί σωστά η αναερόβια χώνευση στο χωνευτήρα πρέπει να γίνεται τακτικός έλεγχος των παραπάνω παραγόντων και να τηρούνται ορισμένες προϋποθέσεις.[56]

### 2.3.1 Θερμοκρασία

Αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους για την επιβίωση των μικροοργανισμών στο περιβάλλον της αναερόβιας χώνευσης. Επηρεάζει τη σταθερότητα και την απόδοση όλης της διεργασίας. Για το λόγο ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι αρκετά ευαίσθητοι σε θερμοκρασιακές αλλαγές, είναι πολύ σημαντική η επιλογή της θερμοκρασίας στην οποία θα λειτουργεί ο αναερόβιος αντιδραστήρας, η οποία θα πρέπει και να διατηρείται σε σταθερά επίπεδα. Τα αναερόβια βακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα στη θερμοκρασία και γενικά, μείωσή της οδηγεί σε μείωση στο σχηματισμό των πτητικών λιπαρών οξέων, μεταβολισμό μικροβίων και περιορισμένη απόδοση σε βιοαέριο. Για διαφορετικές διεργασίες χώνευσης χρησιμοποιείται ένα διαφορετικό εύρος θερμοκρασιών. Υπάρχουν τρία θερμοκρασιακά εύρη για την διεργασία της ΑΧ που σχετίζονται με τα θερμοκρασιακά όρια της μικροβιακής δραστηριότητας.[54,57]

- Ψυχρόφιλο, <20°C
- Μεσόφιλο, 20-45°C
- Θερμόφιλο, 55-70°C

Η συνηθέστερη τιμή θερμοκρασίας είναι 35°C, για την μεσόφιλη περιοχή, μια θερμοκρασία που αυξάνει την απόδοση του αντιδραστήρα. Είναι γεγονός, ότι εάν αυξηθεί η θερμοκρασία από τη μεσόφιλη, στη θερμόφιλη φάση, επιταχύνεται η μεθανογενής δραστηριότητα. [58] Η διάρκεια της μεσόφιλης φάσης είναι 25-30 ημέρες, ενώ της θερμόφιλης 12-14 ημέρες.

### 2.3.2 pH

Το pH επηρεάζει την απόδοση του συστήματος και οι ιδανικές τιμές που θα πρέπει να πάρει είναι μεταξύ 6,8 και 7,2, παρόλο που υπάρχουν βακτήρια όπως τα οξεογόνα που προτιμούν τιμές μεταξύ 5,5 και 6,5. Όμως, μπορεί να παραχθεί μεθάνιο, ακόμη και σε βασικό και όξινο περιβάλλον παρόλα αυτά αλλά όχι τόσο αποδοτικά. Κατά την αναερόβια χώνευση, το pH μπορεί να μεταβληθεί από μόνο του και συγκεκριμένα να μειωθεί όταν αυξάνονται τα πτητικά λιπαρά οξέα και η συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα, ενώ αντίθετως μπορεί να αυξηθεί εξαιτίας της αμμωνίας στο σύστημα.[59]

### 2.3.3 Χρόνοι παραμονής

Ο χρόνος παραμονής αναφέρεται στο υλικό προς αποδόμηση στον αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης. Ο χρόνος παραμονής (SRT), σχετίζεται με τον τύπο μικροοργανισμών που υπάρχουν στον αντιδραστήρα. Γενικά όμως, για να είναι αποτελεσματική η αναερόβια χώνευση στερεών στους 30°C, θα πρέπει ο χρόνος παραμονής SRT να είναι μεγαλύτερος από 15 ημέρες, και όσο μειώνεται η θερμοκρασία, να αυξάνονται οι χρόνοι παραμονής. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) είναι ο μέσος χρόνος παραμονής του προς χώνευση υλικού, στον αντιδραστήρα και περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

**HRT=V/F** όπου,

V: Ο λειτουργικός όγκος του αντιδραστήρα ( $m^3$ ),

F: Η ημερήσια ογκομετρική παροχή στον αντιδραστήρα ( $m^3/ημέρα$ )

Ιδανικά, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής πρέπει να είναι μεγάλος, έτσι ώστε τα αναερόβια βακτήρια να ολοκληρώσουν το μεταβολισμό τους και να πολλαπλασιαστούν. Μικρότεροι χρόνοι παραμονής ενδέχεται να οδηγήσουν στην έξοδο από το σύστημα ενεργού βιομάζας, ενώ πολύ μεγάλοι χρόνοι απαιτούν μεγαλύτερο όγκο αντιδραστήρα και κατ' επέκταση υψηλότερα κόστη. Σε θερμοφιλικά και μεσοφιλικά εύρη λειτουργίας του χωνευτήρα, προκύπτουν χαμηλοί υδραυλικοί χρόνοι παραμονής, χωρίς να επηρεάζονται οι υπόλοιπες διεργασίες.[56]

#### 2.3.4 Σύσταση υποστρώματος

Ακόμη ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ΑΧ είναι η χημική σύσταση του υποστρώματος που χρησιμοποιείται κατά την διάρκεια της. Τα βασικά θρεπτικά στοιχεία που βρίσκονται σε αυτό είναι το άζωτο, ο φώσφορος και ο άνθρακας. Αναλυτικότερα, μεταξύ άνθρακα και αζώτου θα πρέπει να υπάρχει μια αναλογία που να κυμαίνεται μεταξύ 20/1 έως 30/1 C/N. [60]

Υψηλή τιμή του λόγου υποδεικνύει περιορισμένη διάλυση πρωτεϊνών, μικρή διαθεσιμότητα σε άζωτο, που απαιτείται για τη διατήρηση της επιθυμητής ροής μικροοργανισμών στον αντιδραστήρα, και τελικά οδηγεί σε μειωμένη παραγωγή βιοαερίου και αντίστροφα. Χαμηλή τιμή του λόγου υποδεικνύει περίσσεια αζώτου στο σύστημα, που συνδέεται με αυξημένη παραγωγή αμμωνίας, η συσσώρευση της οποίας είναι τοξική για τα μεθανογενή βακτήρια και δρα ανασταλτικά στην παραγωγή του βιοαερίου. Μελέτες υποδεικνύουν ότι ο λόγος C/N διαφοροποιείται με τη θερμοκρασία. [53,56] Πέραν των βασικών θρεπτικών στοιχείων υπάρχουν και άλλα στοιχεία που χρειάζονται και υποβοηθούν στην διαδικασία όπως το νικέλιο (Ni), το κοβάλτιο (Co), το μαγνήσιο (Mg), το ασβέστιο (Ca), το κάλιο (K) και ο σίδηρος (Fe).

#### 2.3.5 Συνθήκες ανάδευσης/ανάμιξης

Για να εξασφαλιστεί η ομοιογένεια του μίγματος, η αποτελεσματική αλληλεπίδραση μεταξύ μικροβίων και οργανικής ύλης αλλά και η αποφυγή κατακάθισης υλικού, είναι απαραίτητη η ανάμιξη.

Η ανάμιξη πραγματοποιείται σε συνεχή ή διαλείπουσα λειτουργία. Όταν οι ρυθμοί ανάμιξης είναι γρήγοροι τότε μειώνεται η παραγωγή βιοαερίου. Η συγκέντρωση σε στερεά στον αντιδραστήρα συμβάλει στον βαθμό της ανάδευσης. Η αποτελεσματικότητα της ανάμιξης μετράται με υδροδυναμικά τεστ, που υπολογίζουν αν ο αντιδραστήρας λειτουργεί στη μέγιστη χωρητικότητά του. Ανακυκλοφορία αναερόβιας σταθεροποιημένης ιλύος ή βιοαερίου μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για αναδευτικούς σκοπούς. [61]

## 2.4 Συστήματα Αναερόβιας Χώνευσης

### 2.4.1 Μεσοφιλικά ή Θερμοφιλικά συστήματα

Τα συστήματα ΑΧ μπορούν να διαφοροποιηθούν αναλόγως ώστε η διεργασία να προσαρμοστεί κατάλληλα, για τους διάφορους τύπους τροφοδοσίας, εξασφαλίζοντας τη μεγαλύτερη δυνατή απόδοση. Αρχικά, μπορεί να γίνει ο διαχωρισμός σε μεσοφιλικά ή θερμοφιλικά συστήματα. Η διαφορά τους είναι στις θερμοκρασίες λειτουργίας κάθε συστήματος. Για τα μεσοφιλικά το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργείας κυμαίνεται στους 25-45°C ενώ για τα θερμοφιλικά συστήματα κυμαίνεται στους σε 50-60°C ή παραπάνω. Τα θερμοφιλικά εξασφαλίζουν πιο γρήγορο ρυθμό αντίδρασης, με γρηγορότερη παραγωγή βιοαερίου και καλύτερη θανάτωση παθογόνων. Ωστόσο, έχουν υψηλότερο κόστος και απαιτούν περισσότερη ενέργεια για να λειτουργήσουν. Τα περισσότερα συστήματα ΑΧ λειτουργούν σε μεσοφιλικό εύρος. [62]

### 2.4.2 Συστήματα στερεής ή υγρής κατάστασης

Ένας άλλος τρόπος διαχωρισμού των συστημάτων ΑΧ είναι στα **συστήματα στερεής ή υγρής κατάστασης**. Το κριτήριο διαχωρισμού τους είναι η περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε στερεά και υγρής κατάστασης που κυμαίνεται μεταξύ 20-40% και <12% αντίστοιχα. Για οργανικά απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά όπως υπολείμματα καλλιεργειών, οικιακά απόβλητα και κοπριά ζωικής προέλευσης είναι κατάλληλη η ΑΧ στερεής κατάστασης αφού η ΑΧ υγρής κατάστασης δεν μπορεί να τα επεξεργαστεί. [62] Τα συστήματα αυτά είναι συνήθως πιο απλά, με μικρή χωρητικότητα του αντιδραστήρα (λόγω του μεγαλύτερου όγκου του υποστρώματος) κι έχουν μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις. Η ΑΧ υγρής κατάστασης παρουσιάζει, γενικά γρηγορότερο ρυθμό αντίδρασης, μικρότερους χρόνους παραμονής και πιο μεγάλη ευελιξία στη χρήση υποστρωμάτων. Ωστόσο συνδέεται με υψηλότερα κόστη για τη χρήση εξοπλισμού ανάδευσης και ανάγκης σε νερό.

### 2.4.3 Συστήματα συνεχούς και ασυνεχούς λειτουργίας

Υπάρχουν **συστήματα συνεχούς και ασυνεχούς λειτουργίας**. Στα συνεχή συστήματα ΑΧ το υπόστρωμα τροφοδοτείται ανά τακτά χρονικά διαστήματα στον αντιδραστήρα, ενώ η απορροή συνεχώς απομακρύνεται. Σε τέτοια συστήματα, συνήθως όλα τα στάδια της ΑΧ προκύπτουν παράλληλα, εξασφαλίζουν υψηλότερες αποδόσεις σε βιοαέριο και έχουν χαμηλότερο λειτουργικό κόστος. Στα δεύτερα, όλο το υπόστρωμα εισέρχεται στο σύστημα με τη μία και χωνεύεται για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα. Με το πέρας της διεργασίας το χωνευμένο προϊόν απομακρύνεται και η διεργασία ξεκινάει εκ νέου με νέο υπόστρωμα. Με κάθε νέα φόρτωση, η χώνευση και η παραγωγή μεθανίου προκύπτουν από την αρχή, έτσι και η παροχή βιοαερίου δεν είναι συνεχής. Ωστόσο, ασυνεχή συστήματα μπορούν να λειτουργούν σε σειρά, με εναλλασσόμενους χρόνους. [62]

#### 2.4.4 Συστήματα απλού και διπλού σταδίου

Τα συστήματα ΑΧ μπορούν να διακριθούν επίσης 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.

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.

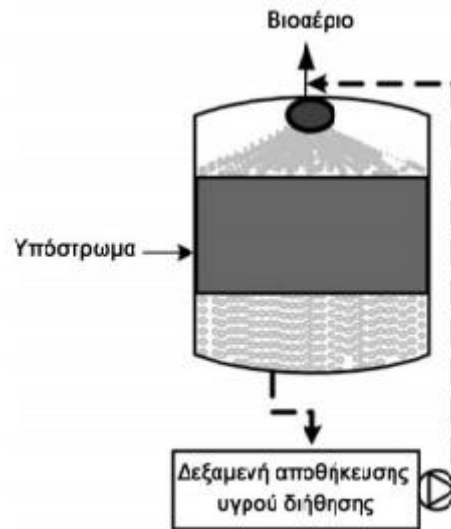
### 2.5 Τύποι αντιδραστήρων Αναερόβιας Χώνευσης

Για την κατάλληλη επιλογή αντιδραστήρα και για τον βέλτιστο σχεδιασμό σημαντικό ρόλο παίζουν τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης. Τα χαρακτηριστικά που σχετίζονται με την πρώτη ύλη και διαδραματίζουν κάποιο ρόλο στην επιλογή του αντιδραστήρα είναι το περιεχόμενο σε ξηρά στερεά (dry solids, DS), τα πτητικά στερεά (volatile solids, VS), η βιοαποικοδομησιμότητα, η πυκνότητα, το λειτουργικό ειδικό βάρος και το μέγεθος των σωματιδίων. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, οι αντιδραστήρες μπορεί να είναι ξηροί ή υγροί, batch ή συνεχείς, μονοβάθμιοι ή πολλαπλών σταδίων και μονοφασικοί ή πολυφασικοί. Τα 3 είδη αντιδραστήρων που θα αναλυθούν παρακάτω είναι οι αντιδραστήρες dry batch, αντιδραστήρες συνεχούς ροής και αντιδραστήρες εμβολικής ροής.

#### 2.5.1 Αντιδραστήρες dry batch

Αντιδραστήρες batch συνήθως χρησιμοποιούνται για πρώτες ύλες με περιεκτικότητα σε στερεά μεταξύ 30-40%. Η διαδικασία παραγωγής αερίου χωρίζεται σε χρονικά διαστήματα όταν τροφοδοτείται η πρώτη ύλη στον χωνευτήρα. Ξεκινά, αυξάνεται, κορυφώνεται, μειώνεται και σταματά. Όταν σταματήσει, ο αντιδραστήρας batch ανοίγει και το μισό της πρώτης ύλης περίπου αφαιρείται και το υπόλοιπο παραμένει ως αδρανές για τον επόμενο κύκλο. Ο πραγματικός χρόνος παραμονής είναι επομένως της τάξης του 50% μεγαλύτερος από την συχνότητα τροφοδοσίας. Συνήθως, το υγρό που αποστραγγίζεται από το χωνευτήρα αποστραγγίζεται στην πρώτη ύλη και τροφοδοτείται σε κλειστό βρόχο, κάνοντας επανειλημμένα τη διαδικασία. Η απλότητα του αντιδραστήρα batch είναι και το πλεονέκτημα του. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά απαιτείται σχετικά μικρή ποσότητα θερμικής ενέργειας. Η απαιτούμενη επεξεργασία είναι επίσης χαμηλή, οδηγώντας σε χαμηλή ηλεκτρική ζήτηση. Το κύριο μειονέκτημα του συστήματος είναι ότι δεν μπορεί να μεγιστοποιήσει την παραγωγή

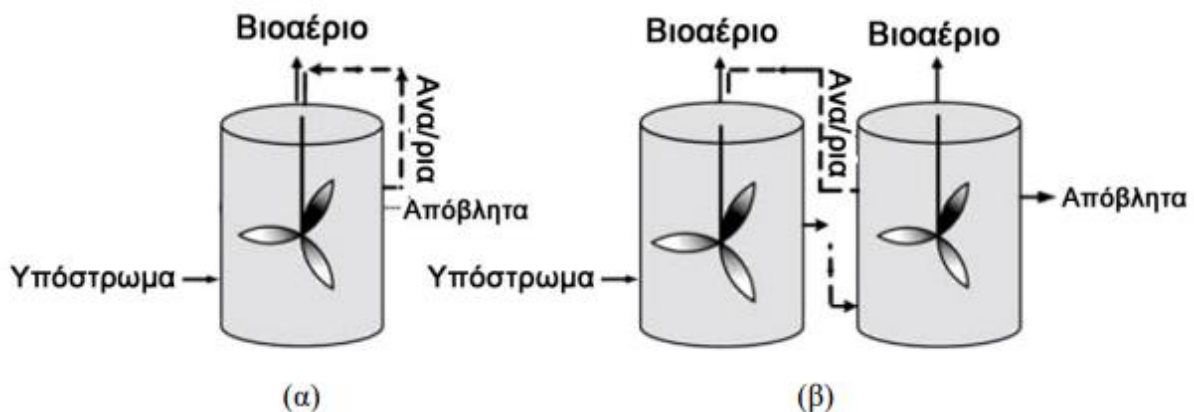
μεθανίου ανά μονάδα πρώτης ύλης. Για να επιτευχθεί μια σχετικά ομοιογενής παραγωγή αερίου, χρησιμοποιούνται πολλές παρτίδες που τροφοδοτούνται διαδοχικά. [63]



**Σχήμα 2.2:** Αντιδραστήρας μίας φάσης με ψεκασμό υγρού σε κλειστό βρόχο. [63]

### 2.5.2 Αντιδραστήρες συνεχούς ροής

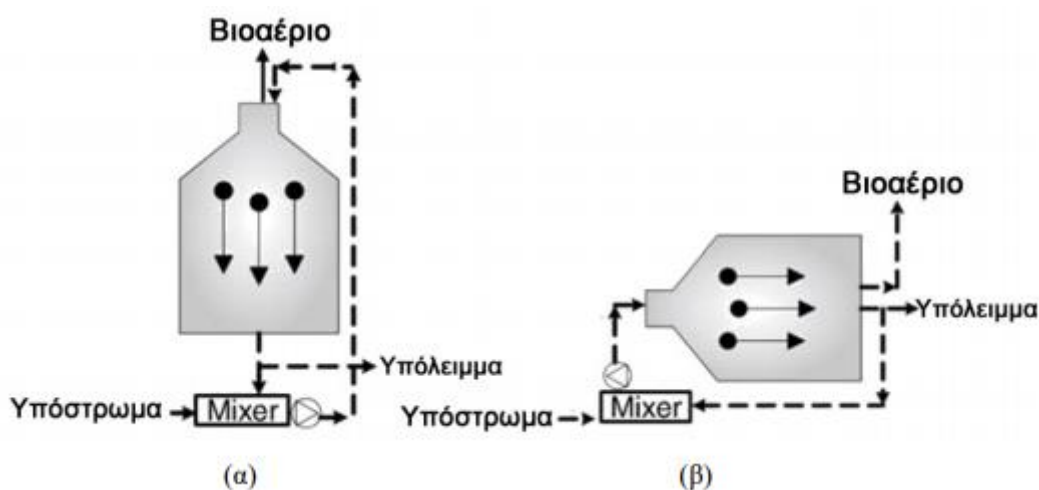
Οι αντιδραστήρες συνεχούς ροής είναι γνωστοί και ως αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης, CSTR (completely stirred tank reactors). Ο αντιδραστήρας είναι μια συνεχής διεργασία, που επεξεργάζεται την πρώτη ύλη με 2 έως 12% DS. Υπάρχουν πολλές τέτοιες εγκαταστάσεις σε ολόκληρο τον κόσμο για την επεξεργασία λυματολάσπης, γεωργικών υπολειμμάτων και καλλιεργειών. Το σύστημα μπορεί να λειτουργεί ως σύστημα ενός σταδίου αλλά συχνότερα χρησιμοποιείται ένα σύστημα δύο σταδίων με όλες τις βακτηριακές ομάδες (οξεογόνα, ακετογόνα και μεθανογόνα) σε κάθε δοχείο ή βήμα. Το υγρό προϊόν πέψης μπορεί να ανακυκλωθεί από το δεύτερο δοχείο στο πρώτο στάδιο. Αυτή η ανακύκλωση είναι ένα χρήσιμο εργαλείο στο σύστημα καθώς επιτρέπει την αραιώση της πρώτης ύλης. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την εξισορρόπηση του συστήματος. Γενικά το μεγαλύτερο μέρος του αερίου παράγεται στο πρώτο βήμα του συστήματος δύο βημάτων. [64]



**Σχήμα 2.3:** (α) Συνεχής χώνευση ενός σταδίου και (β) συνεχής χώνευση δύο βημάτων με ανακυκλοφορία υγρού

### 2.5.3 Αντιδραστήρες εμβολικής ροής

Οι αντιδραστήρες συνεχούς ροής τείνουν να είναι συστήματα εμβολικής ροής (plug flow). Σε ένα σύστημα plug flow το υπόστρωμα εισάγεται στο ένα άκρο και ρέει στον αντιδραστήρα χωρίς ανάμιξη. Η φρέσκια πρώτη ύλη εμβολιάζεται ανακυκλοφορώντας κάποια απόβλητα. Υπάρχει μια κλίση συγκέντρωσης υποστρώματος μεταξύ των άκρων εισροής και εκροής του αντιδραστήρα και, θεωρητικά, εάν ο σωλήνας είναι αρκετά μακρύς, όλο το VS θα έχει υποβαθμιστεί κατά την έξοδο. Έτσι, θεωρητικά, το απόβλητο πρέπει να περιέχει χαμηλότερες συγκεντρώσεις VFA και να αποδίδει υψηλότερες αποδόσεις απομάκρυνσης από ότι από έναν πλήρως αναμεμιγμένο αντιδραστήρα που λειτουργεί στον ίδιο HRT. Ωστόσο, στην πράξη, η τριβή από τους τοίχους, τα ρεύματα μεταφοράς από τα συστήματα θέρμανσης και η παραγωγή αερίου προκαλούν ανάμιξη. Αυτά τα συστήματα μπορεί να είναι κατακόρυφα ή οριζόντια.



Σχήμα 2.4: (α) Κάθετοι και (β) οριζόντιοι συνεχούς ξηρής ροής

### 2.6 Πλεονεκτήματα Αναερόβιας Χώνευσης

Μέσα από την διαδικασία της ΑΧ και των προϊόντων της προκύπτουν αρκετά πλεονεκτήματα, τόσο στον ενεργειακό και οικονομικό τομέα αλλά όσο και προς το περιβάλλον. Για το περιβάλλον υπάρχει όφελος διότι, το οργανικό φορτίο των αποβλήτων μειώνεται μέσω της αναερόβιας επεξεργασίας και έτσι εναποτίθενται με μειωμένο αντίκτυπο προς αυτό. Επίσης, το βιοαέριο ως παραγόμενο προϊόν της όλης διεργασίας, καίγεται με αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας, ενώ παράλληλα η χωνεμένη λάσπη που παραμένει ως κατάλοιπο στον χωνευτή, χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό στον αγροτικό τομέα. Το βιοαέριο λειτουργεί σαν καύσιμο και έτσι η χρήση ξύλων μειώνεται, με άμεση συνέπεια την προστασία δασών την αύξηση οξυγόνου και κατανάλωσης διοξειδίου του άνθρακα. Το βιοαέριο, μπορεί επίσης να αξιοποιηθεί, μειώνοντας έτσι τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Συνολικά, η αναερόβια χώνευση σαν μέθοδος, συμβάλλει στη μείωση εκπομπών μεθανίου και υποξειδίου του αζώτου, που προκύπτουν από τη ζωική παραγωγή, μέσω των φαινομένων νιτροποίησης και απονιτροποίησης. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι, ένα ακόμη όφελος



είναι η δημιουργία εναλλακτικού εισοδήματος και οι νέες θέσεις εργασίας, συμβάλλοντας έτσι στον κλάδο της οικονομίας.

Η αναερόβια χώνευση είναι προφανές ότι σαν διεργασία δεν γίνεται να διακατέχεται μόνο από πλεονεκτήματα, αλλά σαφώς είναι πολύ περισσότερα από τα μειονεκτήματά της και πολύ πιο σπουδαία για την δημιουργία ανανεώσιμης μορφής ενέργειας (μέσω καύσης βιοαερίου) και την αντιμετώπιση και ελαχιστοποίηση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Αυτός μεταξύ άλλων είναι ένας λόγος που προτιμάται εν αντιθέσει με άλλες μεθόδους στο είδος της.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ-ΚΛΑΔΕΜΑΤΑ (ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΗΠΟΥ)

### 3.1 Εισαγωγή

Τα απόβλητα κήπου είναι μια ανανεώσιμη πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας και βιοκαυσίμων. Δεν αξιοποιείται ακόμη όσο θα μπορούσε αλλά με την πάροδο των χρόνων η χρήση αυτής της βιομάζας αυξάνεται σημαντικά παράλληλα με την ταχεία αστικοποίηση παγκοσμίως και την αύξηση του πράσινου χώρου. Ο πράσινος χώρος θεωρείται ένα είδος αστικής γης που αποτελείται κυρίως από βλάστηση, που χρησιμοποιείται για την βελτίωση της αστικής οικολογίας, την προστασία του περιβάλλοντος, παρέχοντας στους κατοίκους χώρο αναψυχής και ομορφιά στην πόλη. Επί του παρόντος, η βλάστηση του πράσινου χώρου δεν έχει καμία παραγωγική λειτουργία και δεν χρησιμοποιείται από ανθρώπους ή ακόμη και από ζώα. Ωστόσο, η διαχείριση του πράσινου χώρου έχει κόστος για έξοδα εργασίας και άλλα. Αυτό υποδηλώνει ότι η χρήση απορριμμάτων κήπου για βιοκαύσιμα όχι μόνο θα μπορούσε να μειώσει το κόστος διάθεσης αποβλήτων, αλλά και να αυξήσει την απόδοση ενέργειας. Ταυτόχρονα, θα μπορούσε να αποφύγει την παραγωγή αερίων θερμοκηπίου από τις διαδικασίες υγειονομικής ταφής όπου η δέσμευση αερίων είναι αναποτελεσματική. Σε σύγκριση με τα δασικά υπολείμματα, τα απόβλητα κήπων ταιριάζουν για την παραγωγή ενέργειας επειδή έχουν ήδη συλλεχθεί και μεταφερθεί και δεν επηρεάζει την ισορροπία των φυσικών οικοσυστημάτων. Επιπλέον, τα απόβλητα στον κήπο μπορεί να έχουν υψηλότερες αποδόσεις. Για παράδειγμα, στις ΗΠΑ η ποσότητα των απορριμμάτων κήπου είναι υψηλότερη από τη συνολική ετήσια συγκομιδή από τα Εθνικά Δάση. [65]

Στην παρούσα διπλωματική εργασία η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων είναι τα κλαδέματα. Στα κλαδέματα (ή στα απόβλητα κήπου/αυλής όπως συχνά ονομάζονται) γενικά μπορούν να συμπεριληφθούν τα αποκόμματα γρασιδιού, τα φύλλα και τα κλαδιά των δέντρων και υπολείμματα από κλαδέματα κήπων. Τα απόβλητα κήπου ποικίλλουν ως προς το περιεχόμενο ανάλογα με την εποχή και την τοποθεσία. Παράγοντες όπως το κλίμα, ο τύπος του πράσινου χώρου και οι στρατηγικές διαχείρισης τοπίου επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες απορριμμάτων κήπου, προσδιορίζοντας τα μεταβλητά ποσοστά παραγωγής και την σύσταση τους [66]. Γενικά, η χημική σύνθεση των αποβλήτων ξύλου είναι περίπου 40% κυτταρίνη, 20-30% ημικυτταρίνη



και 25-30% λιγνίνη. [67] Η λιγνίνη είναι ένα συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος, που παρέχει σταθερότητα στο φυτό και αντίσταση στην μικροβιακή αποσύνθεση.

### 3.2 Σύσταση

Απαραίτητη προϋπόθεση για το σχεδιασμό της μιας ολοκληρωμένης διαχείρισης των αποβλήτων είναι η ευρεία γνώση της σύστασης της πρώτης ύλης. Αναμφισβήτητα, οι γνώσεις αυτές θα βοηθήσουν στην κατανόηση των αντιδράσεων και στις πρακτικές λύσεις των δράσεων για την αξιοποίηση των πρώτων υλών. Φυσικά, οι ποσότητες των συστατικών διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο του κηπευτικού απόβλητου, τις καλλιεργητικές φροντίδες και τις εδαφοκλιματικές συνθήκες. Η χημική σύσταση διαφόρων κλαδεμάτων έχει μελετηθεί εκτενώς και μερικά από τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 3.1:** Χημική σύσταση στερεών αποβλήτων κήπου.

Βιβλιογραφία	Είδος	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Λιγνίνη
[68]	κλαδέματα ευκαλύπτου	36.1	23.8	26.7
[68]	άχυρο	30.6	32.3	16.8
[68]	κλαδέματα ελιάς	24.5	18.8	22.2
[69]	κλαδέματα αμυγδαλιάς	33.7	20.1	25.0
[70]	παυλώνια	37.7	31.9	18.9
[70]	μίσχοι από βαμβάκι	41.7	27.3	18.7
[70]	κλαδέματα μηλιάς	27.3	30.0	26.7
[70]	φλοιοί ευκαλύπτου	47.2	22.0	21.9
[70]	κλαδέματα ελιάς	32.6	28.6	28.0
<b>Μέσος όρος</b>		<b>34.6</b>	<b>26.1</b>	<b>22.8</b>

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, η σύσταση κάθε είδους κλαδεμάτων ή ακόμη και από ίδιο είδος κλαδέματος διαφέρει. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι η σύσταση επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες που έχουν προαναφερθεί. Πέραν των τριών κυριότερων κατηγοριών (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη) υπάρχουν και άλλα συστατικά στα απόβλητα κήπου σε μικρότερα ποσοστά όπως λίπη, τέφρα, πρωτεΐνες, άμυλο, ανόργανα στοιχεία, ξυλάνη, ακετυλοομάδες κ.α.

### 3.3 Διαχείριση αποβλήτων κήπου-Χρήσεις

Η ολοκληρωμένη διαχείριση αποβλήτων (Integrated Waste Management) μπορεί να οριστεί ως η επιλογή και εφαρμογή κατάλληλων τεχνικών, τεχνολογιών και διαχειριστικών προγραμμάτων για την επίτευξη ειδικών αντικειμενικών στόχων της διαχείρισης αποβλήτων. Λαμβάνοντας υπόψη τις αλλαγές στους πολιτειακούς και ομοσπονδιακούς νόμους καθώς και τις ρυθμίσεις για τη διαχείριση αποβλήτων,

η IWM εξελίσσεται συνεχώς για να ικανοποιεί τις περιβαλλοντικές νομοθετικές ρυθμίσεις. Αναμφισβήτητα, η ολοκληρωμένη διαχείριση θα πρέπει να ενσωματώνει πρακτικές και μέτρα ούτως ώστε να υπάρχει αειφόρος ανάπτυξη σε εθνικό, περιφερειακό αλλά και σε τοπικό επίπεδο. Θα πρέπει να υλοποιείται ένας ολοκληρωμένος σχεδιασμός για τη διαχείριση των στερεών και οργανικών αποβλήτων με απώτερο σκοπό τη παράδοση ενός «υγιούς» τόπου στις μελλοντικές γενεές. Στο σημείο αυτό, πρέπει να σημειωθεί ότι ο σχεδιασμός επιβάλλεται να έχει μακροπρόθεσμο χρονικό ορίζοντα που να παρέχει μόνιμες - βιώσιμες λύσεις και παρόλο που θα εξασφαλίζει τη προστασία του περιβάλλοντος, θα πρέπει να συμβάλλει στη κοινωνική και οικονομική ανάπτυξη του τόπου.

Τα **πράσινα σημεία** έχουν παρουσιαστεί ως μια σημαντική λύση για την διαχείριση των στερεών αποβλήτων, έχοντας πάντα ως γνώμονα την συμμετοχή των πολιτών. Ο ρόλος των ΠΣ είναι πολυδιάστατος αφού δε συνεισφέρει μόνο στη μαζική συλλογή των αποβλήτων αλλά στη μείωση και την επαναχρησιμοποίηση τους.

Η **κομποστοποίηση** απαρτίζει ίσως το σημαντικότερο κομμάτι στην ολοκληρωμένη επεξεργασία βιοαποβλήτων. Τόσο περιβαλλοντικά όσο και οικονομικά, συνεισφέρει με το καλύτερο δυνατό τρόπο. Λέγοντας βιοαπόβλητα νοούνται τα απόβλητα τροφών και τροφίμων όπως φρούτα, φλούδες, λαχανικά κ.α., και τα απόβλητα κήπου όπως κλαδέματα, φύλλα, λουλούδια κ.ο.κ. Στην οδηγία 98/2008 ΕΕ αναφέρεται ότι είναι υποχρέωση για όλα τα κράτη μέλη της ΕΕ η υλοποίηση της κομποστοποίησης, αφού περιλαμβάνεται στην ανακύκλωση και προηγείται στην ιεράρχηση της διαχείρισης από άλλους τρόπους όπως για παράδειγμα η καύση και η ταφή. Ως κομποστοποίηση περιγράφεται η αερόβια βιολογική διεργασία αποδόμησης οργανικών αποβλήτων (μπορούν να αποδομηθούν βιολογικά) υπό ελεγχόμενες συνθήκες σε κατάσταση επαρκώς σταθερή και τη σταδιακή μετατροπή τους σε ένα βιολογικά σταθεροποιημένο προϊόν. Είναι μια απλή σχετικά διαδικασία με τέσσερις βασικές λειτουργίες: προετοιμασία, αποσύνθεση, μετα-επεξεργασία και τέλος το μάρκετινγκ. Η διαδικασία θεωρείται συγκρίσιμη με την αποικοδόμηση που πραγματοποιείται στη φύση, όπως για παράδειγμα στα δασικά εδάφη ή στους αγρούς. Μοναδική διαφορά βρίσκεται στο γεγονός ότι η κομποστοποίηση πραγματοποιείται υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Στη διεργασία αυτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα απόβλητα ως πρώτη ύλη. Μερικά από αυτά είναι τα κτηνοτροφικά απόβλητα όπως τα υπολείμματα κτηνοτροφικών πτηνοτροφικών εγκαταστάσεων π.χ κοπριά ζώων. Τα γεωργικά απόβλητα (υπολείμματα φυτικών καλλιεργειών) καθώς και υπολείμματα δασοπονίας, επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά κομποστοποίησης. Ένα μεγάλο ποσοστό στη διεργασία είναι από τα απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων. Στη κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα απόβλητα γαλακτοβιομηχανίας, μεταποίηση ζωικών προϊόντων, επεξεργασία φρούτων και λαχανικών, και τα απόβλητα από την επεξεργασία φυτικών προϊόντων. Τέλος, για να μπορούν τα αστικά στερεά απόβλητα να χρησιμοποιηθούν στη κομποστοποίηση θα πρέπει να γίνεται πρώτα η κατάλληλη διαλογή.

Το τελικό προϊόν που λαμβάνεται από τη διεργασία ονομάζεται κομπόστ και είναι οργανικό μίγμα πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά με μειωμένο αερισμό, μικρά επίπεδα υγρασίας και αυξημένη θερμοκρασία. Η ποιότητα του διαφέρει ανά μεταχείριση λόγω της διαφορετικής πολιτικής διαχείρισης,

των διαφορετικών συνθηκών και φυσικά των διαφορετικών πρώτων υλών. Η εφαρμογή του στο χώμα επιφέρει βελτίωση στη δομή, την υγεία, τις λειτουργίες και τη γονιμότητα του εδάφους. Επίσης, αυξάνει την ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί νερό και να αποθηκεύει πολύτιμα θρεπτικά συστατικά. Με κατ' επέκταση καλύτερη ανάπτυξη των φυτών. Έτσι, το κομπόστ έχει την ικανότητα να λειτουργεί σαν λίπασμα για τα φυτά. [71]

Η αυξημένη ποσότητα παραγωγής ενέργειας φέρει ανυπολόγιστες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Συνδέοντας δύο σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα, την παραγωγή ενέργειας και τη παραγωγή αποβλήτων μπορεί να προκύψει ένα θετικό φαινόμενο. Είναι κοινά παραδεκτό ότι τα οργανικά απόβλητα καθώς και τα απόβλητα κήπου βρίσκονται σε πληθώρα άρα συνάγεται το συμπέρασμα ότι η παραγωγή ενέργειας θα γίνεται με χαμηλό κόστος. Υπολείμματα που προέρχονται από τη γεωργία, βιομηχανίες και των εγχώριων πηγών είναι μετατρέψιμες σε **χρήσιμη μορφή ενέργειας**, όπως βιουδρογόνο, βιοαέριο, βιοαλκοόλες, κ.λπ., μέσω των αποβλήτων σε ενέργεια διαδρομές (WTEs) για την αειφόρο ανάπτυξη του κόσμου. [72]

Οι πιθανές τεχνολογικές πορείες μετατροπής των οργανικών αποβλήτων σε ενέργεια περιλαμβάνουν τρεις διαφορετικές επιλογές: θερμοχημική, βιοχημική και φυσικοχημική. Γενικά, οι θερμοχημικές διεργασίες είναι προτιμητέες όταν η πρώτη ύλη συνίσταται από λιγνοκυτταρινούχα υλικά με χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό. Η βιοχημική μετατροπή βασίζεται στις βιολογικές διαδικασίες. Οι σημαντικότερες τεχνολογικές λύσεις είναι παραγωγή αλκοόλης από τα υλικά που περιέχουν σάκχαρα, άμυλο ή/και τις κυτταρίνη και την παραγωγή βιοαερίου από τα οργανικά απόβλητα. Τέλος, οι φυσικοχημικές διαδικασίες μετατροπής οδηγούν στην παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων (π.χ. biodiesel) μέσω της φυσικής ή/και χημικής (π.χ. μεθεστεροποίησης) επεξεργασίας ενεργειακών φυτών.

Η τοπική αρχή μπορεί να συνεργαστεί με εργοστάσια κατασκευής πέλλετ και να τους προμηθεύει τα κηπευτικά απόβλητα. Το πέλλετ, γνωστό επίσης και με τον όρο **wood pellet**, είναι μια μορφή βιοκαυσίμων με ευρεία διαδεδομένη χρήση και μεγάλο πλήθος εφαρμογών. Αποτελούνται από συσσωματώματα ή σύμπηκτα βιομάζας. Για την παραγωγή τους, ως πρώτη ύλη, μπορεί να χρησιμοποιηθούν τα υπολείμματα επεξεργασίας του ξύλου και τα δασικά υπολείμματα. Τα συσσωματώματα (pellets), είναι τυποποιημένο κυλινδρικό βιολογικό καύσιμο ξυλώδους μορφή, με σύνηθες μήκος 30 χιλιοστά και διάμετρο 6 χιλιοστά, με προδιαγραφές ποιότητας. Για την παρασκευή τους δεν χρησιμοποιούνται κόλλες, χημικά πρόσθετα ή άλλες ουσίες – μόνο υψηλή πίεση και ατμός, γεγονός που τα καθιστά απόλυτα φιλικά προς το περιβάλλον.

### 3.4 Παραγωγή Βιοαιθανόλης και Βιοαερίου από απόβλητα κήπου

**Πίνακας 3.2:** Βιβλιογραφικές αποδόσεις παραγωγής βιοαιθανόλης από κλαδέματα.

Είδος Αποβλήτου	Προκατεργασία-Κατεργασία	Παραγωγή βιοαιθανόλης	Βιβλιογραφία
Κλαδέματα ελιάς	Αυτοϋδρόλυση-batch reactor	7.2g/100g πρώτης ύλης	[74]
Κλαδέματα ελιάς	Έκρηξη ατμού	13.86g/100g πρώτης ύλης	[75]
Κλαδέματα ελιάς	Έκρηξη ατμού	8.75g/100g πρώτης ύλης	[76]
Κλαδέματα ελιάς	Έκρηξη ατμού	9.9g/100g πρώτης ύλης	[77]
Κλαδέματα αμπελιών	έκρηξη ατμού	8,9g/100g πρώτης ύλης	[78]

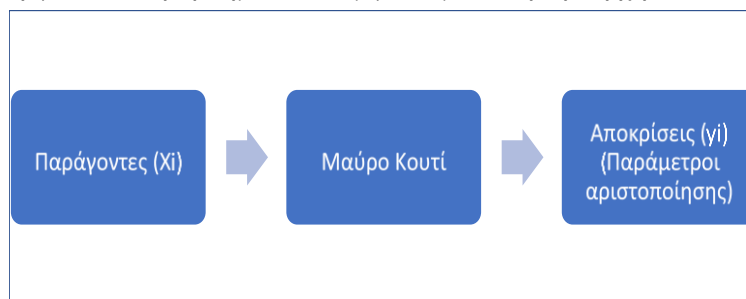
**Πίνακας 3.3:** Βιβλιογραφικές αποδόσεις παραγωγής βιοαερίου από κλαδέματα.

Είδος Αποβλήτου	Προκατεργασία-Κατεργασία	Παραγωγή βιοαερίου	Βιβλιογραφία
Ξύλο πεύκου	NaOH 8% w/w(10 mins)-45d αναερόβια χώνευση	188 mL/g υποστρώματος	[79]
Κλαδέματα ελιάς	Χωρίς προεπεξεργασία	59.47 mL CH <sub>4</sub> / g υποστρώματος	[80]
Κλαδέματα αμπελιών	Χωρίς προεπεξεργασία	56.33 mL CH <sub>4</sub> / gsubstrate	[80]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

### 4.1 Εισαγωγή

Σχεδιασμός ενός στατιστικού πειράματος, είναι η μέθοδος επιλογής του αριθμού των μετρήσεων (επί μέρους πειραμάτων) και των συνθηκών εκτέλεσης τους που είναι αναγκαία και ικανά για τη λύση του προβλήματος που έχει τεθεί με την απαιτούμενη ακρίβεια. Το αντικείμενο της έρευνας απαιτεί ακριβή προσδιορισμό και γι' αυτό έχει υιοθετηθεί η αρχή του "μαύρου κουτιού" της Κυβερνητικής (Σχήμα 4.1). Ένας πειραματιστής προκειμένου να χρησιμοποιήσει μεθόδους σχεδιασμού πειραμάτων πρέπει να μπορεί να διαμορφώσει το πρόβλημα του σύμφωνα με αυτή την αρχή.



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα μαύρου κουτιού της κυβερνητικής [73]

#### 4.1.1 Βασικές αρχές και έννοιες για τον σχεδιασμό πειραμάτων

Ο στατιστικός σχεδιασμός πειραμάτων είναι μία επιβεβαιωμένη πλέον τεχνική που βρίσκει συνεχώς και μεγαλύτερη εφαρμογή τόσο στη βιομηχανική αριστοποίηση των διεργασιών όσο και σε κάθε ερευνητική πειραματική εργασία. Καθώς οι σημερινές ανάγκες της εφαρμοσμένης έρευνας πιέζουν για ολοένα και μεγαλύτερη ακρίβεια στα πειραματικά αποτελέσματα, όλο και περισσότεροι ερευνητές αναγνωρίζουν την βοήθεια που προσφέρει ένας πειραματικός σχεδιασμός.

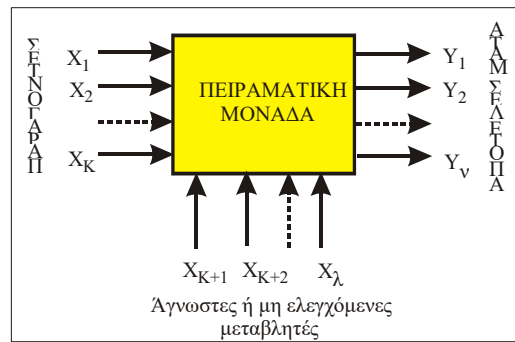
Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι:

- Πρώτον ότι δίνει τις περισσότερες πληροφορίες, ανά πείραμα, από οποιαδήποτε μη σχεδιασμένη προσέγγιση. Όλοι οι ερευνητές που ασχολήθηκαν με τον στατιστικό σχεδιασμό ισχυρίζονται ότι αυτός ελαχιστοποιεί τον χρόνο της έρευνας και έχει μεγάλη αποτελεσματικότητα σε συστήματα που επηρεάζονται από πολλές μεταβλητές.
- Ένα δεύτερο όφελος είναι ότι η συλλογή και η ανάλυση των πληροφοριών που προκύπτουν από ένα στατιστικό σχεδιασμό πειραμάτων γίνεται με την πλέον οργανωμένη προσέγγιση γι' αυτό και τα συμπεράσματα είναι σαφή και αξιόπιστα χωρίς να απαιτείται εκτενής στατιστική ανάλυση. Από την άλλη πλευρά, τα αποτελέσματα από μία τυχαία πειραματική προσέγγιση, δύσκολα μπορούν να ερμηνευτούν, πολλές φορές, ακόμα και από ειδικευμένους στατιστικούς.
- Ένα άλλο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής, είναι ότι παρουσιάζόμενα τα αποτελέσματα ενός σχεδιασμού, μπορεί εύκολα ένας αναγνώστης να ελέγξει την αξιοπιστία τους εφαρμόζοντας κοινώς παραδεκτά κριτήρια ελέγχου.

- Μία τέταρτη ωφελιμότητα του σχεδιασμού είναι η δυνατότητα που μας παρέχει να υπολογίζουμε ποσοτικά τις αλληλοεπιδράσεις των πειραματικών μεταβλητών ώστε να οδηγήσει τον ερευνητή, με μεγαλύτερη ασφάλεια, σε προβλέψεις εκτός της περιοχής σχεδιασμού δηλαδή σε περιοχές που δεν καλύπτονται απευθείας από τα πειράματα.
- Τέλος το πιο σημαντικό κέρδος από την τεχνική του σχεδιασμού, είναι η δυνατότητα της απ' ευθείας εύρεσης της διεύθυνσης που πρέπει να ακολουθήσει ο ερευνητής στον πολυδιάστατο χώρο των πειραματικών μεταβλητών ώστε να προσεγγίσει το άριστο σημείο (μέγιστο ή ελάχιστο).

Η βασική ιδέα του σχεδιασμού των πειραμάτων στηρίζεται στο γεγονός ότι μπορούμε να αντικαταστήσουμε οποιοδήποτε φαινόμενο μ' ένα μαθηματικό μοντέλο, οπότε είναι πολύ πιο εύκολο να μελετηθεί και να διερευνηθεί το μοντέλο αυτό παρά απευθείας το φαινόμενο. Στην πραγματικότητα ποτέ δεν μπορεί να ταυτίζεται ένα φαινόμενο με το μοντέλο του το οποίο αποτελεί μία αφαίρεση ή απλοποίηση της πραγματικότητας. Το πρόβλημα όμως είναι να εκλέξουμε το κατάλληλο μοντέλο με τον κατάλληλο τρόπο ώστε η προσέγγιση της πραγματικότητας, στην πράξη, να γίνεται με ικανοποιητικό τρόπο.

Ένα πείραμα αποτελεί μία δοκιμή. Ένα πείραμα αποτελείται από μία πειραματική μονάδα, μία σειρά μεταβλητών εισόδου και μία σειρά μεταβλητών εξόδου. Οι μεταβλητές εισόδου είναι παράμετροι που η μεταβολή των τιμών τους επηρεάζουν την έκβαση του αποτελέσματος και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες τις παραμέτρους που μπορούν να προσδιοριστούν και να ελεγχθούν και ονομάζονται παράγοντες και τις παραμέτρους που είναι είτε άγνωστες είτε μη ελεγχόμενες. Οι παράγοντες παίρνουν καθορισμένες τιμές και μπορούν να παραμείνουν σταθερές, με κάποια διαδικασία ελέγχου, καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το σύνολο των διαφορετικών τιμών που μπορούν να πάρουν οι παράγοντες ονομάζεται πειραματική περιοχή. Η ανατομία ενός πειράματος φαίνεται στο Σχήμα 5.1. Η διεξαγωγή ενός πειράματος απαιτεί όλοι οι παράγοντες να λάβουν μία καθορισμένη τιμή. Οι μεταβλητές εξόδου ενός πειράματος είναι μία σειρά αποτελεσμάτων (απαντήσεων) που προκύπτουν από την διεξαγωγή του πειράματος. Η μεταβλητή εξόδου που μας ενδιαφέρει να αριστοποιήσουμε προσδιορίζοντας τις κατάλληλες τιμές των παραγόντων, ονομάζεται παράμετρος αριστοποίησης. Η πειραματική μονάδα μπορεί να παρομοιαστεί μ' ένα «μαύρο κουτί» στο οποίο δεν μπορούμε να αναγνωρίσουμε τις άμεσες πραγματικές σχέσεις μεταξύ των επιδράσεων και των ανταποκρίσεων, αλλά μπορούμε να τις μετρήσουμε και να τις συσχετίσουμε με κάποια μαθηματικά μοντέλο. Ο πειραματικός σχεδιασμός αποτελείται από έναν αριθμό δοκιμών (πειραμάτων) που πραγματοποιούνται με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση των παραγόντων, σε μία πειραματική περιοχή τιμών, στις μεταβλητές εξόδου.



**Σχήμα 4.2:** Η ανατομία ενός πειράματος. [73]

Δυστυχώς για τους ερευνητές, ένα πείραμα συμπεριλαμβάνει επίσης και μία σειρά αγνώστων ή μη ελεγχόμενων μεταβλητών που επίσης επιδρούν στο αποτέλεσμα. Αυτή η επίδραση είναι μία πηγή συστηματικών και τυχαίων σφαλμάτων και οι οποίες τείνουν να καλύψουν τις πραγματικές επιδράσεις των παραγόντων στο αποτέλεσμα. Παράδειγμα συστηματικών σφαλμάτων μπορεί να είναι: τα διαφορετικά όργανα μέτρησης της ίδιας παραμέτρου, οι μεταβολές στην πρώτη ύλη, οι αλλαγές των συνθηκών λειτουργίας ενώ μερικά τυχαία σφάλματα μπορεί να είναι τα σφάλματα μέτρησης του βάρους και ανάγνωσης του ίδιου οργάνου. Ένας καλός σχεδιασμός πρέπει να πάρει υπ' όψη του τέτοιες επιδράσεις ώστε να εκτιμηθεί η ικανότητα των συμπερασμάτων να μας οδηγήσουν στο επιθυμητό πειραματικό αποτέλεσμα.

#### 4.1.2 Παράγοντες αριστοποίησης

Σε ένα σχεδιασμό αριστοποίησης, είναι πολύ σπουδαίο να προσδιορίσουμε τις μεταβλητές εξόδου που πρέπει να αριστοποιήσουμε. Ο τελικός σκοπός της έρευνας πρέπει να προσδιοριστεί πολύ καθαρά και σαν παράμετρος αριστοποίησης καθορίζουμε τα χαρακτηριστικά του τελικού σκοπού εκφρασμένα ποσοτικά. Είναι η αντίδραση της συμπεριφοράς του συστήματος στην δράση των παραγόντων. Η αντίδραση αυτή είναι συνήθως πολύπλευρη και μπορεί να εκφραστεί με πλήθος μορφών. Η εκλογή της μορφής που έχει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι μία πολύ δύσκολη και κρίσιμη φάση του σχεδιασμού και αποτελεί αυτό που λεμεί έκφραση του τελικού σκοπού. Χαρακτηρίζοντας μία μεταβλητή εξαγωγής σαν παράμετρο αριστοποίησης πρέπει να προσέξουμε ώστε να εκπληρώνει τις παρακάτω προϋποθέσεις:

1. Να είναι αποτελεσματική ως προς τον χαρακτηρισμό του επιδιωκόμενου τελικού σκοπού. Αυτή η αναγκαιότητα ταυτίζεται με την σαφήνεια προσδιορισμού του προβλήματος. Σύμφωνα με την ανάγκη αποτελεσματικότητας, μία παράμετρο αριστοποίησης, μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με την πορεία της έρευνας. Έτσι π.χ. ενώ ξεκινώντας μία έρευνα μπορεί να χρησιμοποιεί την παραγωγή του προϊόντος σαν παράμετρο αριστοποίησης, από κάποιο όμως σημείο και πέρα πιθανώς το ενδιαφέρον της αριστοποίησης μπορεί να μετατοπιστεί στην ποιότητα του προϊόντος.

Δηλαδή υπάρχει μία δυναμική σχέση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν με τον επιδιωκόμενο σκοπό κατά την διάρκεια ενός πειραματικού σχεδιασμού.

2. Να έχει μία διεθνή υπόσταση δηλαδή να εκφράζεται σε μονάδες ή να μετράτε με μεθόδους διεθνώς παραδεκτές.
3. Να έχει ποσοτική έκφραση και μάλιστα να παρουσιάζεται με ένα απλό νούμερο. Όταν είναι δύσκολο να εκφραστεί ποσοτικά τότε πρέπει να χρησιμοποιήσουμε μία μέθοδο προσεγγιστικής κλίμακας.
4. Πρέπει να έχει «στατιστική αποτελεσματικότητα» δηλαδή πρέπει να εκλέξουμε μία παράμετρο αριστοποίησης που να προσδιορίζεται με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια.
5. Πρέπει να έχει μία φυσική οντότητα που να εκφράζεται απλά και να υπολογίζεται εύκολα. Πολλές φορές όταν μία παράμετρο αριστοποίησης, ενώ έχει απλή φυσική σημασία δεν έχει στατιστική αποτελεσματικότητα, τότε καταφεύγουμε σε τεχνικές μαθηματικού μετασχηματισμού της παραμέτρου όπως π.χ του τύπου  $\eta(Y)$  ή  $\sqrt{Y}$  όπου πλέον η διασπορά των τιμών της αποκτά μεγαλύτερη ομοιογένεια.
6. Να υπάρχει σε όλα τα στάδια του σχεδιασμού [43].

#### 4.1.3 Παράγοντες σχεδιασμού

Μετά την επιλογή των παραγόντων αριστοποίησης, πρέπει να επιλέξουμε και όλους τους παράγοντες που γνωρίζουμε ότι επηρεάζουν την λύση του προβλήματος. Η παράλειψη ενός σημαντικού παράγοντα μπορεί να οδηγήσει σε τελειώς λανθασμένα αποτελέσματα. Ένας παραλειπόμενος παράγοντας παίρνει τυχαίες τιμές ώστε αυξάνει το σφάλμα του πειράματος. Αν όμως ο αριθμός των παραγόντων είναι πολύ μεγάλος τότε είναι απαραίτητο να καταφύγουμε σε μεθόδους εξάλειψης των μη σπουδαίων παραγόντων. Γενικά η επιτυχία της αριστοποίησης εξαρτάται από την επιτυχημένη επιλογή των παραγόντων.

Το πεδίο τιμών ενός παράγοντα μπορεί να είναι συνεχές ή ασυνεχές. Στα προβλήματα όμως του σχεδιασμού των πειραμάτων χρησιμοποιούμε πάντοτε ασυνεχές πεδίο τιμών. Έτσι για μερικούς παράγοντες που έχουν συνεχή περιοχή προσδιορισμού, όπως είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος, η ποσότητα κ.ά. εκλέγουμε, με μεγάλη προσοχή, ασυνεχή υποσύνολα επιπέδων. Στη πράξη το πεδίο τιμών των παραγόντων είναι περιορισμένο.

Οι παράγοντες διαχωρίζονται σε ποιοτικούς και ποσοτικούς. Αν και με την έννοια της ποιοτικής αντίληψης, στους ποιοτικούς παράγοντες δεν αντιστοιχεί μία αριθμητική κλίμακα, όμως είναι δυνατόν να δημιουργηθεί μία βολική κλίμακα αριθμητικής προτεραιότητας των ποιοτικών χαρακτηριστικών. Πολλές φορές τα όρια μεταξύ ποιοτικών και ποσοτικών παραγόντων είναι αρκετά συγκεχυμένο.

Χαρακτηρίζοντας μία μεταβλητή εισαγωγής σαν παράγοντα πρέπει να προσέξουμε ώστε να εκπληρώνει τις παρακάτω προϋποθέσεις:

1. Πρέπει να μπορεί να ρυθμιστεί ώστε η τιμή του να διατηρείται σταθερή, καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, στο επιθυμητό επίπεδο.



2. Πρέπει να είναι σαφής η μέθοδος μέτρησής του, το όργανο που θα χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση του καθώς επίσης και οι μονάδες που θα εκφράζεται. Όταν είναι δυνατόν να διευκρινιστούν όλα τα παραπάνω τότε ο παράγοντας αυτός λέγεται λειτουργικός.
3. Η μέτρηση του παράγοντα πρέπει να γίνεται με την μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια. Βέβαια αυτή η ακρίβεια εξαρτάται από την κάθε περίπτωση. Δεν έχει νόημα π.χ. σε εποχιακά πειράματα η μέτρηση του χρόνου με ακρίβεια δευτερολέπτου ασχέτως αν μπορεί αυτό να επιτευχθεί. Αν είναι δύσκολο να διατηρήσουμε τον παράγοντα σε σταθερό επίπεδο, κατά την διάρκεια του πειράματος, τότε πρέπει να καταφύγουμε σε ειδική ανάλυση που ονομάζεται συμβολική ανάλυση.
4. Ένας παράγοντας πρέπει να δρα απ' ευθείας στο αποτέλεσμα δηλαδή πρέπει να είναι σαφής. Είναι δύσκολο να ελέγξεις έναν παράγοντα που είναι συνάρτηση άλλου. Μερικές φορές όμως επιβάλλεται κάτι τέτοιο όπως π.χ. αν η θερμοκρασία μέσα σ' έναν αντιδραστήρα μεταβάλλεται γραμμικά τότε σαν παράγοντα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την κλίση ή την παράγωγο της ευθείας.
5. Η αρμονία των παραγόντων είναι μία άλλη αναγκαιότητα π.χ. δεν μπορούμε να δώσουμε τέτοιες τιμές σ' ένα πείραμα ώστε να γίνει έκρηξη στα όργανα και τις πειραματικές συσκευές. Η αρμονία επιτυγχάνεται με τον ξεκάθαρο προσδιορισμό του πεδίου τιμών των παραγόντων.
6. Επίσης πρέπει να εξασφαλίζεται η ανεξαρτησία των παραγόντων π.χ. σε ένα κλειστό θερμοδυναμικό σύστημα δεν μπορεί ταυτόχρονα να αποτελούν παράγοντες η πίεση, η θερμοκρασία και ο όγκος, εφ' όσον το ένα είναι συνάρτηση των άλλων δύο.

#### 4.1.4 Μαθηματικά μοντέλα

Τα μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται συνήθως σε στατιστικές προσομοιώσεις διαφόρων φαινομένων είναι πολυώνυμα μέχρι δευτέρου βαθμού, για λόγους απλότητας των εξισώσεων και ικανοποιητικής προσέγγισης. Τα μοντέλα αυτά είναι:

- Μηδενικού Βαθμού:  $y=b_0$
- Πρώτου Βαθμού:  $y=b_0+\sum^k_i b_i x_i$
- Δευτέρου Βαθμού:  $y=b_0+\sum^k_i b_i x_i+\sum^k_i \sum^k_j b_{ij} x_i x_j$

Οι συντελεστές των μοντέλων που πρέπει να προσδιορισθούν (άγνωστοι) είναι 1 στο μοντέλο μηδενικής τάξης ( $b_0$ ) και  $k+1$  στο πρώτης τάξης. Στο μοντέλο δεύτερης τάξης οι συντελεστές για προσδιορισμό είναι το άθροισμα αυτών του μοντέλου πρώτης τάξης, των αλληλεπιδράσεων και των τετραγωνικών όρων:

$$k + 1 + \frac{k!}{2! (k - 2)!} + k = \frac{(k + 1)(k + 2)}{2} \quad (4.1)$$

##### 4.1.4.1 Δυνατότητες

Το μοντέλο μηδενικού βαθμού δείχνει ότι οι παράγοντες δεν επηρεάζουν την παράμετρο αριστοποίησης, μια κατάσταση που δεν έχει νόημα, αφού σκοπός της έρευνας είναι να βρεθεί και να

καθορισθεί ποσοτικά αυτή η επίδραση. Το μοντέλο αυτό είναι αποτέλεσμα συνήθως ενός κακού σχεδιασμού ή μιας κακής εκτέλεσης του πειράματος.

Το μοντέλο πρώτου βαθμού είναι χρήσιμο και εύχρηστο. Έχει μεγάλη αξιοπιστία μέσα στα όρια σχεδιασμού του, και γι' αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μοντέλο παρεμβολής, δεν μπορεί να δώσει καμία πρόβλεψη έξω απ' αυτά τα όρια. Χρησιμοποιείται για εντοπισμό του αρίστου με κίνηση κατά την παράγωγο.

Στη περίπτωση αδυναμίας αυτού του μοντέλου να περιγράψει το αντικείμενο της έρευνας, γίνεται νέος σχεδιασμός δεύτερης τάξης για την επίτευξη μοντέλου δεύτερου βαθμού. Οι προβλέψεις των σχεδιασμών δεύτερης τάξης συνήθως είναι αναξιόπιστες έξω από τα όρια σχεδιασμού, επειδή όμως είναι εξαιρετικά καλές μέσα σε αυτά τα όρια, σπάνια είναι απαραίτητο να εξετασθούν πολυώνυμα τρίτου ή ανωτέρου βαθμού.

#### 4.1.4.2 Αποφάσεις πριν τον σχεδιασμό

Της πρώτης σειράς μετρήσεων προηγείται η φάση της λήψης ορισμένων μη τυποποιημένων αποφάσεων για την επιλογή της τοπικής περιοχής μεταβολής κάθε παράγοντα. Τα όρια των πεδίων ορισμού του συνόλου των παραγόντων προσδιορίζονται, είτε με αξιωματικούς περιορισμούς, είτε με τεχνικοοικονομικές θεωρήσεις. Ο καθορισμός των περιοχών αυτών σχετίζεται με την προσεκτική ανάλυση γνωστών πληροφοριών από τη βιβλιογραφία, ή από προκαταρκτικά πειράματα, για τις μεταβολές των παραγόντων και για την καμπυλότητα της επιφάνειας απόκρισης.

Η τοπική περιοχή εκτέλεσης ενός πειράματος επιλέγεται με τους προσδιορισμούς του βασικού επιπέδου και των διαστημάτων μεταβολής. Το βασικό (μηδενικό) επίπεδο είναι ένα πολυδιάστατο σημείο του χώρου των παραγόντων. Ο σχεδιασμός ενός πειράματος συνίσταται στην επιλογή πειραματικών σημείων που να είναι συμμετρικά ως προς το βασικό επίπεδο. Σαν βασικό επίπεδο επιλέγεται γενικά το καλύτερο σημείο της βιβλιογραφίας ή των προκαταρκτικών πειραμάτων. Αφού έχουμε επιλέξει ένα σημείο σαν βασικό επίπεδο πρέπει να ορίσουμε μια υποπεριοχή γύρω από το βασικό επίπεδο και μάλιστα συμμετρικά, κατάλληλη ώστε η επιφάνεια του  $Y$  που περικλείεται στην υποπεριοχή αυτή να μπορεί να αντικατασταθεί με ένα γραμμικό μοντέλο. Η αποτυχία της σωστής επιλογής της υποπεριοχής αυτής μπορεί να μας αναγκάσει να ξαναγυρίσουμε μετά από τον σχεδιασμό ξανά από την αρχή.

Η υποπεριοχή αυτή έχει για κάθε περίπτωση ένα ανώτερο και ένα κατώτερο επίπεδο. Είναι απαραίτητο να κωδικοποιήσουμε τις τιμές που περικλείονται μέσα στην υποπεριοχή αυτή έτσι ώστε να απλοποιηθούν οι πράξεις μας. Το βασικό επίπεδο το αντιστοιχούμε με 0 το ανώτερο επίπεδο με +1 και το κατώτερο με -1. Επομένως κάθε τιμή της υποπεριοχής ενός παράγοντα κωδικοποιείται με τον παρακάτω τύπο:

$$x_j = \frac{\bar{x}_j - x_{j0}}{J_j} \quad (4.2)$$

Όπου:

$x_j$  = η κωδικοποιημένη τιμή του παράγοντα

$\bar{x}_j$  = η φυσική τιμή του παράγοντα

$x_{j0}$  = η φυσική τιμή του βασικού επιπέδου

$J_j$  = το μέγεθος υποπεριοχής

$j$  = ο αύξων αριθμός του παράγοντα.

## 4.2 Σχεδιασμοί πρώτης τάξης

### 4.2.1 Πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός

Ένα πείραμα στο οποίο πραγματοποιούνται όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί λέγεται παραγοντικό πείραμα (ή πλήρες παραγοντικό πείραμα). Εάν ο αριθμός των παραγόντων είναι  $k$  και ο αριθμός των επιπέδων  $2$ , τότε το πλήθος των μετρήσεων θα είναι :  $N=2^k$

με συντεταγμένες, σε γεωμετρική παράσταση, τις κορυφές ενός υπερκύβου στο χώρο των  $k$  διαστάσεων.

### 4.2.2 Μήτρες σχεδιασμού πειραμάτων

Οι συνθήκες ενός πειράματος μπορούν να γραφούν στη μορφή ενός πίνακα, του οποίου οι γραμμές να αντιστοιχούν σε διαφορετικές μετρήσεις και οι στήλες στις τιμές των παραγόντων. Τέτοιοι πίνακες ονομάζονται μήτρες σχεδιασμού πειραμάτων. Η μήτρα σχεδιασμού ενός  $2^2$  παραγοντικού πειράματος φαίνεται στο πίνακα 4.1.

**Πίνακας 4.1:** Μήτρα σχεδιασμού πειραμάτων για ένα  $2^2$  παραγοντικό πείραματος [73]

No Μέτρησης	$X_1$	$X_2$	$X_1X_2$
1	+1	+1	+1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	-1	-1	+1

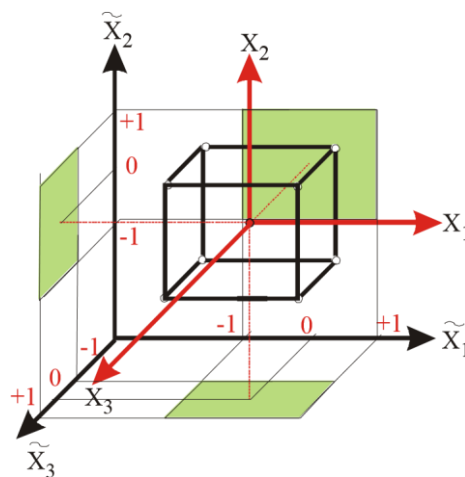
Στο πίνακα 4.1 οι τιμές +1 και -1 είναι οι κωδικοποιημένες τιμές των παραγόντων και οι συνδυασμοί αυτών των επιπέδων καθορίζουν τις συνθήκες εκτέλεσης κάθε πειράματος. Στο εξής, στους σχεδιασμούς πρώτης τάξης, οι τιμές αυτές αντικαθίστανται με + και - αντίστοιχα.

Η τελευταία στήλη του πίνακα 4.1 χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της αλληλεπίδρασης των δύο παραγόντων και προκύπτει σαν αλγεβρικό γινόμενο των αντίστοιχων στοιχείων των στηλών των παραγόντων.

Αντίστοιχα, η μήτρα και η γραφική παράσταση ενός παραγοντικού πειράματος  $2^3$  απεικονίζονται στο πίνακα 4.2 και στην εικόνα 4.2 αντίστοιχα.

**Πίνακας 4.2:** Μήτρα σχεδιασμού πειραμάτων για ένα  $2^3$  πείραμα [73]

No	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1X_2X_3$
1	+	+	+	+	+	+	+
2	+	+	-	+	-	-	-
3	+	-	+	-	+	-	-
4	+	-	-	-	-	+	+
5	-	+	+	-	-	+	-
6	-	+	-	-	+	-	+
7	-	-	+	+	-	-	+
8	-	-	-	+	+	+	-



**Σχήμα 4.3:** Γεωμετρική εικόνα ενός  $2^3$  πειράματος [73]

Σαν στήλη υπολογισμού του όρου μηδενικού βαθμού (bo) θεωρείται γενικά μια στήλη με στοιχεία μόνο +1.

#### 4.2.3 Ιδιότητες ενός παραγοντικού πειράματος

Οι ιδιότητες ενός παραγοντικού σχεδιασμού είναι :

- Συμμετρία ως προς το κέντρο του σχεδιασμού :  $\sum_i^N x_{ji} = 0$

Όπου: j= αριθμός του παράγοντα (1,2,...,k) και

i= αριθμός μέτρησης (1,2,...,N)

- Κανονικότητα της μήτρας σχεδιασμού που εκφράζεται από τη σχέση :  $\sum_i^N x_{ji}^2 = N$

Αυτό είναι το αποτέλεσμα της χρησιμοποίησης κωδικοποιημένων τιμών (+1,-1) στη μήτρα σχεδιασμού.

- Ορθογωνικότητα της μήτρας σχεδιασμού που έχει σχέση με σύνθετες στήλες και πληρούνται με την ισχύ της εξίσωσης:  $\sum^N_i x_{ji}x_{ui} = 0$

Όπου:  $j \neq u$  και  $j, u = 0, 1, 2, \dots, k$

- Περιστροφικότητα που προϋποθέτει ότι η ακρίβεια πρόβλεψης των τιμών της παραμέτρου αριστοποίησης είναι ίδια σε ίσες αποστάσεις από το κέντρο του σχεδιασμού και δεν εξαρτάται από την κατεύθυνση.

#### 4.2.4 Βαθμοί ελευθερίας και αλληλεπιδράσεις.

Ο αριθμός των συντελεστών μηδενικού και πρώτου βαθμού που πρέπει να προσδιορισθούν σε ένα παραγοντικό μοντέλο πρώτης τάξης είναι  $k+1$ .

Η διαφορά μεταξύ του αριθμού των μετρήσεων και του αριθμού των συντελεστών (σταθερών) ενός μοντέλου ονομάζεται αριθμός των βαθμών ελευθερίας στη στατιστική,  $f$ :

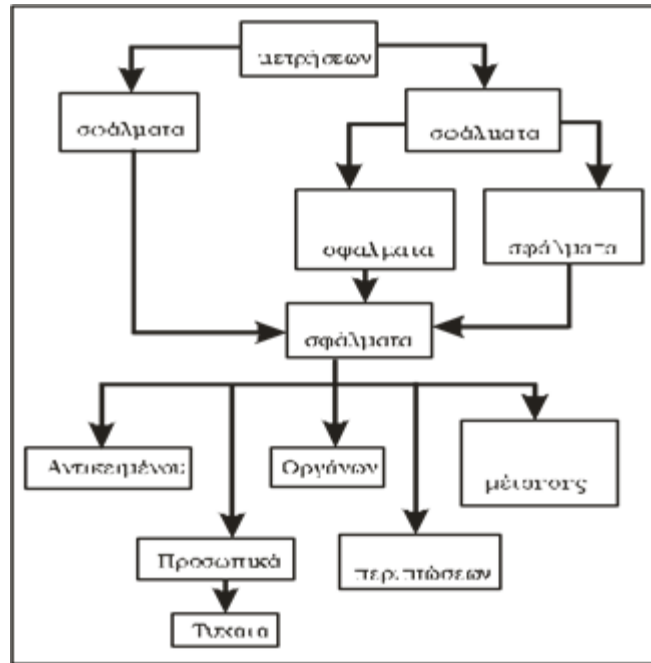
$$f = N - (k + 1)$$

Οι βαθμοί ελευθερίας ενός παραγοντικού πειράματος ισούται με το πλήθος των αλληλεπιδράσεων του πειράματος.

### 4.3 Εκτέλεση του πειράματος

#### 4.3.1 Σφάλματα επαναλήψεων και διακύμανση της παραμέτρου αριστοποίησης

Το σφάλμα μιας μέτρησης είναι το άθροισμα μιας σειράς μερικών σφαλμάτων, όπως είναι τα σφάλματα στη σταθεροποίηση των παραγόντων, στη μέτρηση της παραμέτρου αριστοποίησης, σφάλματα που οφείλονται στη γήρανση της συσκευής ή μιας από τις πρώτες ύλες κ.α. Κάθε ένα από τα σφάλματα αυτά, επίσης, μπορεί να διαιρεθεί στα συστατικά του. Μια κατάταξη των σφαλμάτων δίνεται στο σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4: Ανάλυση σφαλμάτων ενός πειράματος.

Τα σφάλματα διαιρούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα συστηματικά και τα τυχαία σφάλματα.

Τα συστηματικά σφάλματα οφείλονται σε αιτίες που επενεργούν συνήθως προς μια ορισμένη κατεύθυνση. Πολύ συχνά αυτά τα σφάλματα μπορούν να μελετηθούν και να προσδιορισθούν ποσοτικά. Εάν τα συστηματικά σφάλματα οφείλονται σε εξωτερικές συνθήκες (μεταβολές της θερμοκρασίας, στην ποιότητα της πρώτης ύλης κ.λ.π) είναι απαραίτητο να αντισταθμιστεί αυτή η επίδοση.

Τα τυχαία σφάλματα είναι αυτά που εμφανίζονται ακανόνιστα, των οποίων οι αιτίες είναι άγνωστες και τα οποία είναι αδύνατο να εκτιμηθούν από πριν.

Τα συστηματικά και τα τυχαία σφάλματα αποτελούνται από άλλα στοιχειώδη. Από αυτά, όσα οφείλονται σε σφάλματα συσκευών, μπορούν να μειωθούν σημαντικά με έλεγχο των συσκευών πριν την παρατήρηση, μερικές φορές κατά την παρατήρηση και χωρίς αμφιβολία μετά την παρατήρηση. Εμφανίζονται και σφάλματα κατά την εκτέλεση της παρατήρησης που μπορεί να οφείλονται σε μη ομοιόμορφη θέρμανση του συστήματος, σε διαφορετικούς τρόπους θέρμανσης κ.α. Σε επαναλήψεις των μετρήσεων, τέτοια σφάλματα μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα μεγάλη διασπορά των πειραματικών σφαλμάτων.

Δεν επιτρέπεται να γίνονται αυθαίρετες διορθώσεις στις επαναλήψεις κάθε μέτρησης. Για την απαλλαγή των μετρήσεων από εσφαλμένες παρατηρήσεις χρησιμοποιείται το κριτήριο  $t$  του Student.

Σύμφωνα με αυτό το κριτήριο μια ύποπτη για μεγάλη απόκλιση επανάληψη συγκρίνεται με τη μέση τιμή και την τυπική απόκλιση των υπόλοιπων τιμών, σύμφωνα με τη παρακάτω εξίσωση:

$$t_{exp} = \frac{y_i - \gamma_{μέσο}}{s_i} \quad (4.3)$$

Μία παρατήρηση απορρίπτεται, εάν η απόλυτη πειραματική τιμή  $t_{exp}$  είναι μεγαλύτερη από την τιμή του πίνακα Student  $t_{tab}$  για τον ίδιο βαθμό ελευθερίας και με στατιστική σημαντικότητα 95%. Αυτή η

στατιστική σημαντικότητα είναι γενικά αποδεκτή για εργαστηριακά και βιομηχανικά χημικά πειράματα και με αυτή τη βάση γίνονται όλες οι στατιστικές εκτιμήσεις που ακολουθούν. Οι βαθμοί ελευθερίας των επαναλήψεων όπως σημειώθηκε και προηγουμένως ισούται με το πλήθος των επαναλήψεων μείον ένα.

Με τους ίδιους βαθμούς ελευθερίας εκτιμάται και η διακύμανση της παραμέτρου αριστοποίησης σύμφωνα με τη σχέση:

$$s_y^2 = \frac{\sum_i^n (y_i - \bar{y}_{μέσο})^2}{n-1} \quad (4.4)$$

Αυτή η σχέση είναι αρκετή για την περίπτωση της εκτίμησης του σφάλματος προσδιορισμού της παραμέτρου αριστοποίησης από ένα μόνο σημείο του χώρου των παραγόντων, π.χ από το κέντρο του σχεδιασμού. Στην περίπτωση όμως, που υπάρχουν επαναλήψεις και στις μετρήσεις του σχεδιασμού, περίπτωση που είναι και προτιμότερη γιατί επισημαίνει έγκαιρα μεγάλα σφάλματα, η διακύμανση πρέπει να υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$s_y^2 = \frac{\sum_i^{nm} f_i s_i^2}{\sum_i^m f_i} \quad (4.5)$$

Όπου  $s_i^2$  είναι κάθε μία από τις διακυμάνσεις του σχεδιασμού που χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της  $S_y^2$  και  $f_i$  οι αντίστοιχοι βαθμοί ελευθερίας [73].

#### 4.3.2 Έλεγχος ομοιογένειας διακυμάνσεων

Ο έλεγχος της ομοιογένειας των διακυμάνσεων γίνεται με τη βοήθεια διαφόρων στατιστικών κριτηρίων. Το απλούστερο απ'αυτά είναι ο λόγος F (λόγος του Fisher) που έχει σχεδιασθεί για τη σύγκριση δύο διακυμάνσεων. Ο λόγος F είναι ο λόγος της μεγαλύτερης διακύμανσης προς τη μικρότερη. Η τιμή που προκύπτει συγκρίνεται με την αντίστοιχη τιμή του πίνακα των λόγων Fisher. Εάν ο λόγος F που υπολογίζεται είναι μεγαλύτερος από την τιμή που δίνεται στον πίνακα για τους αντίστοιχους βαθμούς ελευθερίας και την επιθυμητή στατιστική σημαντικότητα, αυτό σημαίνει ότι οι διακυμάνσεις διαφέρουν σημαντικά, δηλαδή δεν είναι ομοιογενείς.

Εάν ο αριθμός των διακυμάνσεων που συγκρίνονται είναι μεγαλύτερος από δύο και μια διακύμανση είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τις άλλες μπορεί να χρησιμοποιηθεί το κριτήριο του Cochran. Αυτό είναι χρήσιμο σε περιπτώσεις που υπάρχει ο ίδιος αριθμός επαναλήψεων σε όλα τα σημεία. Το κριτήριο του Cochran είναι ο λόγος της μεγαλύτερης διακύμανσης προς το άθροισμα όλων των διακυμάνσεων:

$$G = \frac{s_{max}^2}{\sum_i^N s_i^2} \quad (4.6)$$

Η υπόθεση της ομοιογένειας των διακυμάνσεων επιβεβαιώνεται, όταν η πειραματική τιμή του G δεν ξεπερνά την αντίστοιχη τιμή του πίνακα [73].

#### 4.3.3 Αντιμετώπιση σφαλμάτων

Για την αντιμετώπιση των τυχαίων σφαλμάτων το κριτήριο του Student βοηθάει στην απόρριψη των πιο απίθανων (εσφαλμένων) τιμών. Αυτό σε συνδυασμό με την εκτέλεση νέων επαναλήψεων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των τυχαίων σφαλμάτων.

Για τη μείωση της επίδρασης των συστηματικών σφαλμάτων που οφείλονται σε εξωτερικές συνθήκες, συνίσταται η τυχαία σειρά εκτέλεσης των μετρήσεων της μήτρας σχεδιασμού.

Η αντιμετώπιση λοιπόν των σφαλμάτων προσδιορισμού της παραμέτρου αριστοποίησης γίνεται ως εξής:

Τυχαία σφάλματα: Αντιμετώπιση με επαναλήψεις μετρήσεων

Συστηματικά σφάλματα: Αντιμετώπιση με τυχαιοποίηση μετρήσεων

## 4.4 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

### 4.4.1 Προϋποθέσεις

Οι προϋποθέσεις για να γίνει η επεξεργασία των αποτελεσμάτων είναι οι ακόλουθες:

α) Η παράμετρος αριστοποίησης είναι μια τυχαία ποσότητα που υπακούει στο νόμο της κανονικής κατανομής.

β) Η διακύμανση της παραμέτρου αριστοποίησης δεν εξαρτάται από την τιμή της (υπάρχει ομοιογένεια διακυμάνσεων)

γ) Οι τιμές των παραγόντων δεν είναι τυχαίες ποσότητες, δηλαδή η τοποθέτηση και σταθεροποίηση κάθε παράγοντα στο προκαθορισμένο επίπεδο είναι πιο ακριβείς από το σφάλμα αναπαραγωγής.

### 4.4.2 Υπολογισμός συντελεστών συνάρτησης απόκρισης

Για τον υπολογισμό των συντελεστών μιας συνάρτησης απόκρισης χρησιμοποιείται ανάλυση παλινδρόμησης (regression analysis). Εξετάζεται πρώτα η απλή περίπτωση ενός γραμμικού μοντέλου με ένα παράγοντα :  $y = b_0 + b_1 x_1$

Στόχος εδώ είναι ο προσδιορισμός των αγνώστων συντελεστών  $b_0$  και  $b_1$  μετά την εκτέλεση ενός στατιστικού πειράματος και με τη χρησιμοποίηση των αποτελεσμάτων του.

Εάν όλα τα πειραματικά σημεία βρισκόντουσαν πάνω στην ευθεία που εκφράζεται με την παραπάνω εξίσωση, τότε θα ίσχυε η ακόλουθη εξίσωση για κάθε ένα από αυτά:

$$y_i - b_0 - b_1 x_{1i} = 0$$

όπου,  $i=1,2,\dots,N$  ο αριθμός κάθε μέτρησης. Σε αυτή την περίπτωση δεν θα υπήρχε πρόβλημα. Στην πράξη όμως αυτή η εξίσωση δεν ισχύει αλλά παίρνει τη μορφή:

$$y_i - b_0 - b_1 x_{1i} = \xi_i$$

όπου  $\xi_i$  είναι η διαφορά μεταξύ πειραματικής,  $y_i$ , και υπολογισμένης με την αρχική εξίσωση τιμής του  $y_i^*$ .

$$\xi_i = y_i - y_i^*$$

Η ποσότητα  $\xi$  αναφέρεται συχνά σαν υπόλοιπο.

Για ελαχιστοποίηση των αποκλίσεων (υπολοίπων) η πιο διαδεδομένη, ευρείας εφαρμογής μέθοδος είναι αυτή των ελάχιστων τετραγώνων, όπως αναπτύχθηκε πριν από περισσότερα από 150 χρόνια από



τους A. Legendre και K. Gauss, και αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται στη συνέχεια. Σύμφωνα με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων επιδιώκεται η ελαχιστοποίηση των τετραγώνων των υπολοίπων, δηλαδή:

$$\sum_i^N \xi_i^2 = \sum_i^N (y_i - b_0 - b_1 x_{1i})^2 = \min$$

Το ελάχιστο μιας συνάρτησης, εάν υπάρχει, βρίσκεται με το σύγχρονο μηδενισμό των μερικών παραγώγων ως προς κάθε άγνωστο, όπως είναι γνωστό. Στη περίπτωση μας:

$$\frac{\partial(\xi_i^2)}{\partial b_0} = \frac{\partial(\xi_i^2)}{\partial b_1} = 0$$

Από αυτές τις εξισώσεις προκύπτουν:

$$-2 \sum_i^N (y_i - b_0 - b_1 x_{1i}) = 0$$

$$-2 \sum_i^N (y_i - b_0 - b_1 x_{1i}) x_{1i} = 0$$

Η ιδιότητα της συμμετρίας της μήτρας σχεδιασμού δίνει όμως:

$$\sum_i^N x_{1i} = 0$$

Οπότε οι προηγούμενες εξισώσεις γίνονται:

$$b_0 = \frac{\sum_i^N y_i}{N} \quad (4.7)$$

$$b_1 = \frac{\sum_i^N y_i x_{1i}}{\sum_i^N x_{1i}^2} \quad (4.8)$$

Ο προσδιορισμός των συντελεστών μιας γραμμικής συνάρτησης απόκρισης με k παράγοντες :

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k$$

Γίνεται με όμοιο τρόπο με την εφαρμογή πολλαπλής παλινδρόμησης. Επομένως ακολουθώντας πάλι την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, επιδιώκεται η ελαχιστοποίηση των τετραγώνων των υπολοίπων:

$$\sum_i^N \xi_i^2 = \sum_i^N (y_i - b_0 - b_1 x_{1i} - \dots - b_k x_{ki})^2 = \min$$

Παίρνοντας k+1 μερικές παραγώγους ως προς τους αγνώστους b<sub>0</sub>, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>... b<sub>k</sub>, εξισώνοντάς τις με μηδέν και ανακατατάσσοντας, προκύπτουν οι k+1 εξισώσεις πολλαπλής παλινδρόμησης από τις οποίες τελικά προκύπτει:

$$b_0 = \frac{\sum_i^N y_i}{N} \quad (4.7)$$

$$b_j = \frac{\sum_i^N y_i x_{ji}}{\sum_i^N x_{ji}^2} \quad (4.9)$$

Όπου  $j=1,2,\dots,k$  ο αριθμός του παράγοντα. Στο σχεδιασμό πρώτης τάξης ισχύει επίσης η ιδιότητα της κανονικότητας της μήτρας σχεδιασμού, οπότε η εξίσωση (4.9) μετασχηματίζεται σε:

$$b_j = \frac{\sum_i^N y_i x_{ji}}{N} \quad (4.9)$$

Οι συντελεστές των αλληλεπιδράσεων υπολογίζονται με όμοιο τρόπο από τη σχέση:

$$b_{uj} = \frac{\sum_i^N y_i x_{ui} x_{ji}}{N} \quad (4.10)$$

Όπου  $u,j=1,2,\dots$ , είναι οι αριθμοί των παραγόντων ( $u \neq j$ ).

#### 4.4.3 Έλεγχος σημαντικότητας συντελεστών

Για τον έλεγχο σημαντικότητας των συντελεστών του μαθηματικού μοντέλου, υπολογίζονται πρώτα οι διακυμάνσεις των συντελεστών από τη σχέση:

$$s_{bj}^2 = \frac{s_y^2}{\sum_i^N x_{ji}^2} = \frac{s_y^2}{N} \quad (4.11)$$

Από την εξίσωση αυτή φαίνεται ότι σε μοντέλα πρώτης τάξης οι διακυμάνσεις όλων των συντελεστών είναι ίσες μεταξύ τους.

Το διάστημα εμπιστοσύνης με το οποίο θα συγκριθούν οι συντελεστές ώστε να ελεγχθεί η σημαντικότητα τους υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\Delta b_j = \pm t * s_{bj} = \frac{t * s_y}{\sqrt{N}} \quad (4.12)$$

Όπου  $t$  είναι η τιμή του πίνακα Student με στατιστική σημαντικότητα 95% και για τους βαθμούς ελευθερίας υπολογισμού της  $s_y$ .

Ένας συντελεστής είναι σημαντικός, εάν η απόλυτη τιμή του είναι μεγαλύτερη από το διάστημα εμπιστοσύνης του [73].

#### 4.4.4 Έλεγχος επάρκειας μαθηματικού μοντέλου

Το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών των μέσων πειραματικών τιμών της παραμέτρου αριστοποίησης ( $y_{i,μέσο}$ ) από τις αντίστοιχες υπολογισμένες τιμές με βάση το μαθηματικό μοντέλο που κατασκευάστηκε ( $y^*$ ), δίνει το υπόλοιπο άθροισμα των τετραγώνων.

Ο λόγος του υπολοίπου του αθροίσματος τετραγώνων με τους βαθμούς ελευθερίας ενός πειράματος δίνει την διακύμανση υπολοίπων ή διακύμανση επάρκειας ( $s_{ad}^2$ ):

$$s_{ad}^2 = \frac{\sum_i^N n_i (y_{i,μέσο} - y^*)^2}{f} \quad (4.13)$$

Όπου:  $n_i$ = ο αριθμός επαναλήψεων στην  $i$ -στη σειρά της μήτρας σχεδιασμού πειραμάτων  $F$ = βαθμοί ελευθερίας του σχεδιασμού

Για τον έλεγχο της επάρκειας ενός γραμμικού μαθηματικού μοντέλου χρησιμοποιείται το γνωστό κριτήριο του Fisher, όπου ο λόγος  $F$  στην περίπτωση αυτή είναι: [73]

$$F = \frac{s_{ad}^2}{s_y^2} \quad (4.14)$$

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

#### 5.1 Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο αυτό περιγράφονται αναλυτικά οι πρώτες ύλες και 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.

#### 5.2 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι κλαδέματα που συλλέχθηκαν από χώρους του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε και αναερόβια ιλύς ως μαγιά για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης όπου συλλέχθηκε από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης (ΚΕΛΜ).

Ο καθορισμός της σύστασης των αποβλήτων καθώς και της αναερόβιας ιλύος καθίσταται αναγκαίος για την αποτελεσματική 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)

- Διαλυτή Λιγνίνη (ASL)
- Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης (AIR)

Στην υγρή φάση:

- Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)
- Φαινόλες (Phenols)
- Πτητικά λιπαρά οξέα (VFA).

## 5.3 Μεθόδους 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:



Σχήμα 5.1: 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:

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

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 φυγοκεντρώνται για να συλλεχθεί η στερεή φάση. Η στερεή φάση των δειγμάτων ζυγίζεται και τοποθετείται σε προζυγισμένες κάψες οι οποίες μπαίνουν στον

φούρνο ξήρανσης 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:

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

#### 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 5.2: Κλίβανος αποστείρωσης ISOLAB Laborgerate GmbH Autoclave.

- Μετά την αποστείρωση, τα δείγματα αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου και εν συνεχεία διηθούνται. 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<sub>3</sub> 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 φυγοκέντρησης.
- Το συλλεχθέν υπερκείμενο υγρό κάθε δείγματος αραιώνεται κατάλληλα και ακολουθεί η μέθοδος προσδιορισμού της ελεύθερης γλυκόζης GOD/PAP. Από το υπερκείμενο υγρό λαμβάνονται 100  $\mu\text{L}$  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 αραιώση 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:

$$0,9 = \frac{162}{180} = \text{συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της γλυκόζης.}$$

### 5.3.5 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:

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

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:

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

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

### 5.3.6 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:

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

όπου:

$ABS_{\text{mean}}$ : ο μέσος όρος απορρόφησης

D: Η αραιώση 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

$\epsilon$ : σταθερά που εξαρτάται από το είδος της πρώτης ύλης ( $\epsilon=30 \text{ l/(g*cm)}$ )



- **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:

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

όπου:

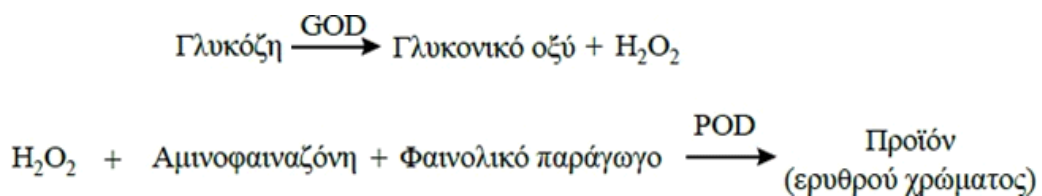
$m_{575}$ : η μάζα του δείγματος που βγήκε από το φούρνο στους 575 °C

$m_{105}$ : 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

### 5.3.7 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 5.3:** 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.

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 χρωματιζόταν 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<sub>mean</sub>: 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<sub>tot</sub>: ο συνολικός όγκος του διηθήματος

initial solid: η αρχική μάζα του δείγματος.

### 5.3.8 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα TOC

Για τον προσδιορισμό της επί της εκατό κατά όγκο περιεκτικότητας ολικού οργανικού άνθρακα TOC χρησιμοποιήθηκε η συσκευή TOC της εταιρείας Shimadzu η οποία απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 5.4: Συσκευή μέτρησης TOC.

### 5.3.9 Προσδιορισμός πτητικών λιπαρών οξέων

Η μέτρηση αυτή πραγματοποιείται στο φωτόμετρο Spectroquant Pharo 300 Merck όπου μετριέται 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 φαινολών

Η μέτρηση αυτή πραγματοποιείται στο φωτόμετρο Spectroquant Pharo 300 Merck όπου μετριέται η συγκέντρωση των VFAs με χρήση του κατάλληλου πακέτου αντιδραστηρίων του εργαστηρίου Spectroquant Phenol Test 100856 (Merck KGaA, Mellipore, Germany). Κάθε δείγμα αραιώνεται 50 ή 100 φορές, ανάλογα με το δείγμα.

Σε ρυθμισμένο διάλυμα, παρουσία οξειδωτικού παράγοντα, οι φαινόλες και τα συστατικά της, αντιδρούν με 4-αμινο-αντιπυρίνη προς σχηματισμό κοκκινόχρωμου συστατικού, το οποίο προσδιορίζεται φωτομετρικά. Περιοχή μέτρησης 0,025- 5,000 mg/L C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH. Τα βήματα της μεθόδου περιλαμβάνουν:

- Έλεγχος της τιμής pH του δείγματος, ώστε να είναι pH 2-11.
- Εισαγωγή 10 mL δείγματος με μια πιπέτα σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα.
- Προσθήκη με πιπέτα 1 mL αντιδραστηρίου Ph-1, και ακόλουθη ανάμιξη..
- Προσθήκη 1 κοφτό κουταλάκι του αντιδραστηρίου Ph-2.
- Καλή ανακίνηση για τη διάλυση της στερεάς ουσίας
- Προσθήκη 1 κοφτό μικρό κουταλάκι του αντιδραστηρίου Ph-3 και καλή ανακίνηση για διάλυση της στερεάς ουσίας.
- Αντίδραση των δειγμάτων για 10 λεπτά.
- Μεταφορά του δείγματος στην ειδική κυψελίδα.

Επιλέγεται η μέθοδος 0,025-5,00mg/L με τον AutoSelector του φωτομέτρου, η κυψελίδα τοποθετείται στον υποδοχέα και ακολουθεί φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 176 nm.

### 5.3.11 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 κυβελίδα και φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 340 nm

## 5.4 Πειραματική μεθοδολογία

### 5.4.1 Μέτρηση του δυναμικού βιοαερίου (BMP Test)

Τα πειράματα μέτρησης του δυναμικού βιοαερίου πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 37°C, σε υδατόλουτρο με ταυτόχρονη ανάδευση στα 40 rpm. Σύμφωνα με την Angelidaki et al. [54] 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 αντιδραστήριο 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 απιονισμένο νερό).

- $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$  (A)
- διάλυμα ιχνοστοιχείων και σεληνίτη:  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , 2;  $H_3BO_3$ , 0.05;  $ZnCl_2$ , 0.05;  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , 0.038;  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ , 0.05;  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , 0.05;  $AlCl_3$ , 0.05;  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , 0.05;  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , 0.092; ethylenediaminetetraacetate, 0.5; πυκνό HCl, 1mL;  $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ , 0.1 (B)

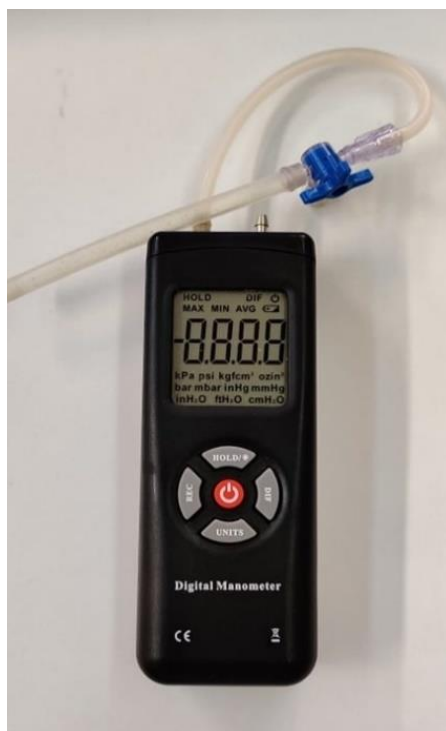
Σε 975 mL απιονισμένου νερού, πρέπει να προστεθούν τα αποθεματικά διαλύματα (A), 2 mL (B), 1 mL. Στο διάλυμα προστίθεται μίγμα 80%N<sub>2</sub>-20%CO<sub>2</sub> για να διατηρείται ένα ουδέτερο pH. Cysteinehydrochloride, 0.5 g και NaHCO<sub>3</sub>, 2.6 g διαλύονται σε 10 mL απιονισμένου νερού και το διάλυμα οδηγείται προς χρήση και αποθήκευση.

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 πάμα με λαστιχένιο διάφραγμα και ειδικά διαμορφωμένα καπάκια GL 45 (σχήμα 5.5) έτσι ώστε να επιτευχθεί κατάλληλη μόνωση και αποτροπή διαφυγής του βιοαερίου. Η παραγωγή του βιοαερίου μετρίοταν σε σχέση με το χρόνο.



Σχήμα 5.5: Φιάλη ορού μέτρησης BMP

Επιλέχθηκε η μέτρηση του αερίου να γίνεται με ηλεκτρονικό μανόμετρο (Σχήμα 5.6) όπου πρώτα έγινε βαθμονόμηση και υπολογίστηκαν οι σταθερές για την μετατροπή της πίεσης σε όγκο.



Σχήμα 5.6 : Ηλεκτρονικό μανόμετρο για την μέτρηση του βιοαερίου.

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

- 1)Κλαδέματα
- 2)Υγρό υπόλειμμα αλκαλικής υδρόλυσης κλαδεμάτων
- 3)Στερεό υπόλειμμα ζύμωσης κλαδεμάτων με αλκαλική υδρόλυση ως προεπεξεργασία

4)Στερεό υπόλειμμα ζύμωσης κλαδεμάτων με όξινη υδρόλυση ως προεπεξεργασία

## 5.4.2 Μεθοδολογία ενζυμικής υδρόλυσης και αλκοολικής ζύμωσης

### 5.4.2.1 Ενζυμική υδρόλυση

Μετά την κοσκίνιση και την προεπεξεργασία ακολουθεί η ενζυμική υδρόλυση. Στην παρούσα μελέτη, η ενζυμική σακχαροποίηση μη προεπεξεργασμένων και προεπεξεργασμένων στερεών δειγμάτων γίνεται με χρήση του ενζύμου CellicCTec2 και η ενζυμική υδρόλυση διαρκεί 72 ώρες. Η βέλτιστη θερμοκρασία και τιμή pH για τη δράση του ενζύμου είναι 45-50°C και pH 5.0-5.5. Η ρύθμιση του pH πραγματοποιείται με ρυθμιστικά διαλύματα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ή NaOH.

Τα δείγματα τοποθετούνται στην συσκευή δόνησης-Shaker (Σχήμα 5.7), υπό ανάδευση στα 150rpm και θέρμανση στους 50°C, όπου παραμένουν για 72 ώρες.



Σχήμα 5.7: Συσκευή δόνησης- Shaker

### 5.4.2.2 Ζύμωση

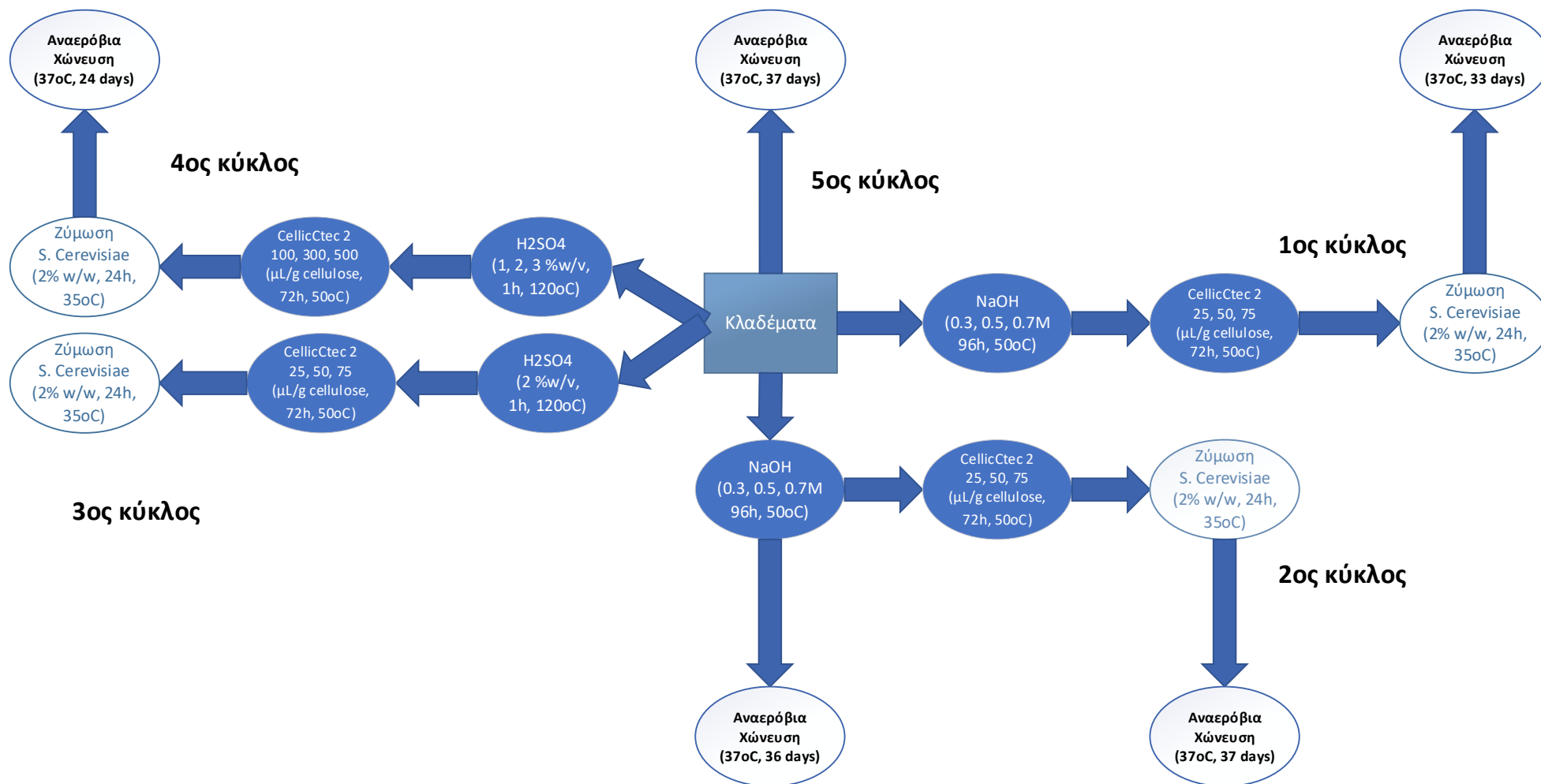
Η διεργασία της ζύμωσης πραγματοποιείται σύμφωνα με τα παρακάτω βήματα:

1. Τα δείγματα ελέγχονται ως προς το pH και ρυθμίζονται με κατάλληλη ποσότητα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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.

Στο παρακάτω σχήμα αποτυπώνεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον κάθε κύκλο που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.





Σχήμα 5. 8: Συνοπτική παρουσίαση όλων των κύκλων πειραμάτων

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

### 6.1 Περιγραφή τρόπου διεξαγωγής πειραμάτων

Πριν την έναρξη κάθε πειράματος η πρώτη ύλη (κλαδέματα) αλέθεται για τη μείωση της κοκκομετρίας της.

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω σχήμα (5.8) πραγματοποιούνται συνολικά 5 πειραματικοί κύκλοι. Οι πρώτοι 2 κύκλοι πειραμάτων ξεκινούν με αλκαλική προεπεξεργασία με NaOH. Η επιλογή του NaOH έχει ως πλεονέκτημα ότι διασπά/απομακρύνει αποδοτικά τη λιγνίνη και αυξάνει την προσβασιμότητα του ενζύμου προς την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη χωρίς όμως να τις αποικοδομεί ικανοποιητικά από μόνο του.

Η μόνη διαφορά των 2 αυτών κύκλων είναι ότι το υγρό υπόλειμμα μετά την αλκαλική υδρόλυση του 2<sup>ου</sup> κύκλου πηγαίνει ως υπόστρωμα για αναερόβια χώνευση. Οι 2 κύκλοι έγιναν με παραγοντικό σχεδιασμό και όπως θα φανεί στα επόμενα κεφάλαια εκτιμήθηκε η επίδραση των ρυθμιστικών παραμέτρων στις αποδόσεις σακχαροποίησης και αιθανόλης.

Οι επόμενοι 2 κύκλοι πειραμάτων (3<sup>ος</sup> και 4<sup>ος</sup>) ξεκινούν με όξινη προεπεξεργασία με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Με την χρήση του οξέος η λιγνίνη δεν απομακρύνεται αλλά διασπάται με αποτέλεσμα να παράγονται αρκετές ενώσεις οι οποίες μπορεί να δρουν παρεμποδιστικά.

Ο 3<sup>ος</sup> κύκλος λειτούργησε ως δοκιμαστικός κύκλος για να ελεγχθεί κατά πόσο η όξινη προεπεξεργασία είναι αποτελεσματικότερη από την αλκαλική στις ίδιες συνθήκες και ποσότητες ενζύμου.

Τέλος, ο 5<sup>ος</sup> κύκλος είναι μια απευθείας αναερόβια χώνευση της πρώτης ύλης χωρίς κάποια προεπεξεργασία πέραν της άλεσης.

### 6.2 Παραγοντικός σχεδιασμός πειραματικών δοκιμών

Στόχος αυτής της διπλωματικής εργασίας όπως προαναφέρθηκε είναι η μελέτη παραγωγής βιοαιθανόλης και βιοαερίου από μια πρώτη ύλη (κλαδέματα). Χρησιμοποιώντας τον παραγοντικό σχεδιασμό πειραματικών δοκιμών γίνεται πιο εύκολη η εύρεση των κατάλληλων παραγόντων και των συνθηκών που επηρεάζουν την διαδικασία, με σκοπό την βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων και συγκεκριμένα την αύξηση της απόδοσης παραγωγής των βιοκαυσίμων. Για τη μελέτη λοιπόν της παραγωγής βιοαιθανόλης με αλκαλική ή όξινη υδρόλυση και στην συνέχεια ενζυμική υδρόλυση επιλέχθηκε να σχεδιαστούν παραγοντικά πειράματα για την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων. Στόχος του παραγοντικού σχεδιασμού ήταν να προσδιοριστεί το πώς επηρεάζουν κάποιες βασικές παράμετροι τις αποδόσεις σακχαροποίησης και αιθανόλης. Οι κύριες παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η συγκέντρωση του NaOH στην αλκαλική υδρόλυση ή η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στην όξινη υδρόλυση για το στάδιο της προκατεργασίας και η ποσότητα του ενζύμου CellicCTec2 (μL/g cellulose) στην ενζυμική υδρόλυση. Η επίδραση των ρυθμιστικών παραμέτρων στην παράμετρο αριστοποίησης εκτιμήθηκε μέσω ενός 2<sup>2</sup> παραγοντικού πειράματος. Γενικά, μέσω ενός 2<sup>k</sup> παραγοντικού πειράματος, οι ρυθμιστικές παράμετροι συσχετίζονται με την παράμετρο αριστοποίησης μέσω ενός κατάλληλου

γραμμικού μοντέλου. Η σημαντικότητα των παραμέτρων αυτών μπορεί επίσης να εκτιμηθεί και να αξιολογηθεί.

### 6.2.1 Παραγοντικός σχεδιασμός (κύκλος 1 και 2)

Τα παραγοντικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν ήταν πειράματα της μορφής  $2^k$  όπου  $k=2$  (οι ρυθμιστικές παράμετροι). Ως ρυθμιστικές παράμετροι ορίστηκαν η συγκέντρωση του NaOH και η ποσότητα του ενζύμου CellicCTec2 ( $\mu\text{L/g}$  cellulose). Για τον παραγοντικό σχεδιασμό όπως αναφέρθηκε χρειάζεται να οριστεί το χαμηλότερο και το υψηλότερο επίπεδο καθώς και το κέντρο του πειράματος. Έτσι, τα επίπεδα των ρυθμιστικών παραμέτρων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα. Η πειραματική περιοχή του παραγοντικού σχεδιασμού είχε προκαθοριστεί σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις NaOH και μικρές ποσότητες ενζύμου για να ελαχιστοποιηθεί το κόστος των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων και να είναι η μελέτη στο εργαστήριο γενικά οικονομικά βιώσιμη.

**Πίνακας 6.1:** Ρυθμιστικές παράμετροι και τα επίπεδά τους κατά τον παραγοντικό σχεδιασμό.

Ρυθμιστική Παράμετρος	Χαμηλό Επίπεδο (-1)	Υψηλό Επίπεδο (+1)	Κέντρο (0)
NaOH (M)	0.3	0.7	0.5
CellicCTec2 ( $\mu\text{L/g}$ cellulose)	25	75	50

Στον  $2^2$  παραγοντικό σχεδιασμό, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις δοκιμές με δύο επαναλήψεις για την κάθε μια. Τέσσερις επιπλέον επαναλήψεις πραγματοποιήθηκαν στο κέντρο του σχεδιασμού (επίπεδο 0) για στατιστικούς λόγους. Ο πειραματικός σχεδιασμός παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 6.2:** Παραγοντικός σχεδιασμός για τον 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> κύκλο πειραμάτων.

NaOH (M)	CellicCTec2 ( $\mu\text{L/g}$ cellulose)
0.3	25
0.3	25
0.3	75
0.3	75
0.7	25
0.7	25
0.7	75
0.7	75
0.5	50

0.5	50
0.5	50
0.5	50

### 6.2.2 Παραγοντικός σχεδιασμός (κύκλος 4)

Το παραγοντικό πείραμα που πραγματοποιήθηκε ήταν ένα πείραμα της μορφής  $2^k$  όπου  $k=2$  (οι ρυθμιστικές παράμετροι). Ως ρυθμιστικές παράμετροι ορίστηκαν η συγκέντρωση  $H_2SO_4$  % w/v και η ποσότητα του ενζύμου CellicCTec2 ( $\mu L/g$  cellulose). Για τον παραγοντικό σχεδιασμό όπως αναφέρθηκε χρειάζεται να οριστεί το χαμηλότερο και το υψηλότερο επίπεδο καθώς και το κέντρο του πειράματος. Έτσι, τα επίπεδα των ρυθμιστικών παραμέτρων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

**Πίνακας 6.3:** Ρυθμιστικές παράμετροι και τα επίπεδα τους κατά τον παραγοντικό σχεδιασμό.

Ρυθμιστική Παράμετρος	Χαμηλό Επίπεδο (-1)	Υψηλό Επίπεδο (+1)	Κέντρο (0)
$H_2SO_4$ (% w/v)	1	3	2
CellicCTec2 ( $\mu L/g$ cellulose)	100	500	300

Στον  $2^2$  παραγοντικό σχεδιασμό, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις δοκιμές με δύο επαναλήψεις για τη κάθε μια. Δύο επιπλέον επαναλήψεις πραγματοποιήθηκαν στο κέντρο του σχεδιασμού (επίπεδο 0) για στατιστικούς λόγους. Ο πειραματικός σχεδιασμός παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 6.4:** Παραγοντικός σχεδιασμός για τον 4<sup>ο</sup> κύκλο πειραμάτων.

$H_2SO_4$ (% w/v)	CellicCTec2 ( $\mu L/g$ cellulose)
1	100
1	100
1	500
1	500
3	100
3	100
3	500
3	500
2	300
2	300

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 7.1 Σύσταση πρώτων υλών

Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζεται η μέση σύσταση των κλαδεμάτων και της αναερόβιας ιλύος.

**Πίνακας 7.1:** Σύσταση κλαδεμάτων και αναερόβιας ιλύος.

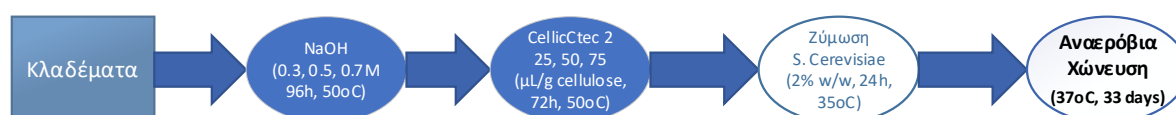
Παράμετρος	Κλαδέματα	Αναερόβια ιλύς
Ολικά Στερεά, TS (%)	98.4±1.06	3.56
<b>Υγρή φάση</b>		
Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L)	-	175.70
Πτητικά λιπαρά οξέα, VFA(mg/L)	-	178
<b>Στερεή Φάση</b>		
Πτητικά Στερεά, VS (% d.b.)	95.5 ± 1.77	-
Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (% d.b.)	17.73 ± 1.03	15.89
Κυτταρίνη (% d.b.)	33.48 ± 2.44	2.66
Ημικυτταρίνη (% d.b.)	31.06± 4.78	8.29
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (% d.b.)	0.23 ± 0.01	0.15
Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (% d.b.)	22.28 ± 0.27	18.66

Οι τιμές των κύριων συστατικών (Κυτταρίνη, Ημικυτταρίνη, Λιγνίνη) που προέκυψαν μετά τον χαρακτηρισμό των κλαδεμάτων εμφανίζουν συνάφεια με τις τιμές που εμφανίστηκαν στη βιβλιογραφία. Οι τιμές και των 3 αυτών συστατικών βρίσκονται εντός των ορίων που εμφανίστηκαν και στις βιβλιογραφικές συστάσεις διάφορων κλαδεμάτων.

### 7.2 Πειραματικά αποτελέσματα

#### 7.2.1 Κύκλος 1 (Αλκοολική ζύμωση με αλκαλική προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση)

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ο κύκλος 1 σε διάγραμμα ροής και τα επιμέρους στάδια του καθώς και οι συνθήκες για κάθε στάδιο.



**Σχήμα 7.1:** Διάγραμμα ροής 1<sup>ου</sup> κύκλου.

Στον ακόλουθο πίνακα αναγράφονται η ποσότητα της πρώτης ύλης, η συγκέντρωση του NaOH καθώς επίσης και η ποσότητα του σε mL.

**Πίνακας 7.2:** Ποσότητες ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την προκατεργασία

A/A	Βάρος κλαδιών (g)	NaOH(M)	NaOH(mL)
1	20.001	0.3	180
2	20.005	0.3	180
3	20.058	0.3	180
4	20.001	0.3	180
5	20.005	0.5	180
6	20.021	0.5	180
7	20.029	0.5	180
8	20.011	0.5	180
9	20.021	0.7	180
10	20.012	0.7	180
11	20.044	0.7	180
12	20.082	0.7	180

Στους πίνακες 7.3-7.5 παρουσιάζεται η χρονική παραγωγή των φαινολών, των πτητικών λιπαρών οξέων και του ολικού οργανικού άνθρακα.

**Πίνακας 7.3:** Χρονική παραγωγή Φαινολών.

NaOH	24h	48h	72h	96h
	g/L			
0.3 M	0.248	0.245	0.251	0.173
0.5 M	0.234	0.345	0.274	0.286
0.7 M	0.240	0.313	0.310	0.358

**Πίνακας 7.4:** Χρονική παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων.

NaOH	24h	48h	72h	96h
	g/L			
0.3 M	10.920	13.600	13.900	14.500
0.5 M	11.570	19.100	23.700	14.350
0.7 M	11.990	15.150	14.400	17.000

**Πίνακας 7.5:** Χρονική παραγωγή ολικού οργανικού άνθρακα.

NaOH	24h	48h	72h	96h
------	-----	-----	-----	-----

	g/L			
<b>0.3 M</b>	11.900	13.350	13.710	13.920
<b>0.5 M</b>	13.300	16.000	16.830	18.500
<b>0.7 M</b>	13.820	16.485	16.990	20.675

Παρακάτω φαίνεται η ποσότητα του ενζύμου και τα αποτελέσματα των μετρήσεων μετά την ενζυμική υδρόλυση. Μετρήθηκαν η ελεύθερη γλυκόζη, τα αναγωγικά σάκχαρα και ο ολικός οργανικός άνθρακας.

**Πίνακας 7.6:** Αποτελέσματα μετρήσεων μετά την ενζυμική υδρόλυση.

	CellicCtec2	Ελεύθερη γλυκόζη	Αναγωγικά Σάκχαρα	TOC
A/A	μL/g cellulose	g/L		
<b>1</b>	25	2.24	4.75	15.44
<b>2</b>	25	1.29	5.44	17.18
<b>3</b>	75	0.96	4.50	18.58
<b>4</b>	75	4.65	3.71	18.20
<b>5</b>	50	5.47	3.71	18.54
<b>6</b>	50	3.27	8.71	20.34
<b>7</b>	50	2.73	9.16	21.45
<b>8</b>	50	2.73	7.84	19.49
<b>9</b>	25	3.87	4.60	18.75
<b>10</b>	25	5.64	3.43	20.08
<b>11</b>	75	4.51	6.98	20.99
<b>12</b>	75	3.02	10.08	20.64

Στην συνέχεια φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων μετά την ζύμωση. Η γλυκόζη μετρήθηκε 2 φορές, μια στις 3h και μια στις 24h.

**Πίνακας 7.7:** Αποτελέσματα μετρήσεων μετά την ζύμωση.

A/A	Γλυκόζη (3h)	Γλυκόζη (24h)	Ξυλόζη	Οξικό οξύ	Αιθανόλη
g/L					
<b>1</b>	1.50	0.39	1.85	3.65	1.35
<b>2</b>	1.34	0.34	1.4	2.51	0.78
<b>3</b>	1.05	0.30	1.76	3.17	0.76
<b>4</b>	0.64	0.21	1.23	0.15	1.24
<b>5</b>	1.24	0.44	1.49	-	1.06
<b>6</b>	0.51	0.42	2.4	-	1.56

7	1.13	0.46	2.60	3.85	0.87
8	0.83	0.33	1.63	2.39	0.89
9	0.99	0.34	2.35	2.3	1.23
10	1.31	0.30	2.36	3.04	0.94
11	2.49	0.35	2.05	2.24	1.05
12	0.98	0.63	2.99	-	0.9

Στους πίνακες 7.8 και 7.9 αναλύεται η σύσταση υπολείμματος της ζύμωσης του 1<sup>ου</sup> κύκλου και του υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης για τον 1<sup>ο</sup> κύκλο.

**Πίνακας 7.8:** Σύσταση υπολείμματος της ζύμωσης για τον 1<sup>ο</sup> κύκλο.

Παράμετρος	2	4	5	8
Ολικά Στερεά, TS (%)	79.74	83.83	81.89	84.63
<b>Στερεή Φάση</b>				
Πτητικά Στερεά, VS (% d.b.)	92.96	92.96	92.40	90.91
Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (% d.b.)	8.86	15.90	10.81	12.91
Κυτταρίνη (% d.b.)	40.55	38.12	45.66	40.02
Ημικυτταρίνη (% d.b.)	13.96	16.45	13.27	13.17
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (% d.b.)	0.23	0.19	0.21	0.18
Υπόλειμμα Ώξινης Υδρόλυσης, AIR (% d.b.)	24.74	25.78	28.09	29.42

**Πίνακας 7.9:** Σύσταση υπολείμματος της αναερόβιας χώνευσης για τον 1<sup>ο</sup> κύκλο.

Παράμετρος	Τυφλό	Θετικό	1	2	3	4	5	6
Ολικά Στερεά, TS (%)	1.78	1.62	1.71	1.78	2.06	2.72	2.45	2.42
<b>Υγρή φάση</b>								
Ολικός Οργανικός Άνθρακας, TOC (mg/L)	175.7	164.2	237.1	214.2	290.9	359.4	129.0	110.7
Πτητικά λιπαρά οξέα, VFA (mg/L)	178	157	231	212	322	342	405	474
<b>Στερεή Φάση</b>								
Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (% d.b.)	15.89	12.24	12.70	15.39	14.40	14.47	15.74	14.53
Κυτταρίνη (% d.b.)	2.66	2.77	4.86	5.27	8.93	9.17	10.57	10.43



Ημικυτταρίνη (% d.b.)	8.29	6.03	10.73	9.69	10.78	9.49	11.61	10.62
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (% d.b.)	0.15	0.17	0.17	0.15	0.17	0.13	0.13	0.13
Υπόλειμμα Οξίνης Υδρόλυσης, AIR (% d.b.)	18.66	22.70	25.59	38.09	26.94	26.95	27.20	26.95

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου (B) καθώς και η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (ΣB) για το στερεό υπόλειμμα της ζύμωσης του 1<sup>ου</sup> κύκλου όπως και για το τυφλό και τη θετική δοκιμή 0.1M (Οξικό οξύ).

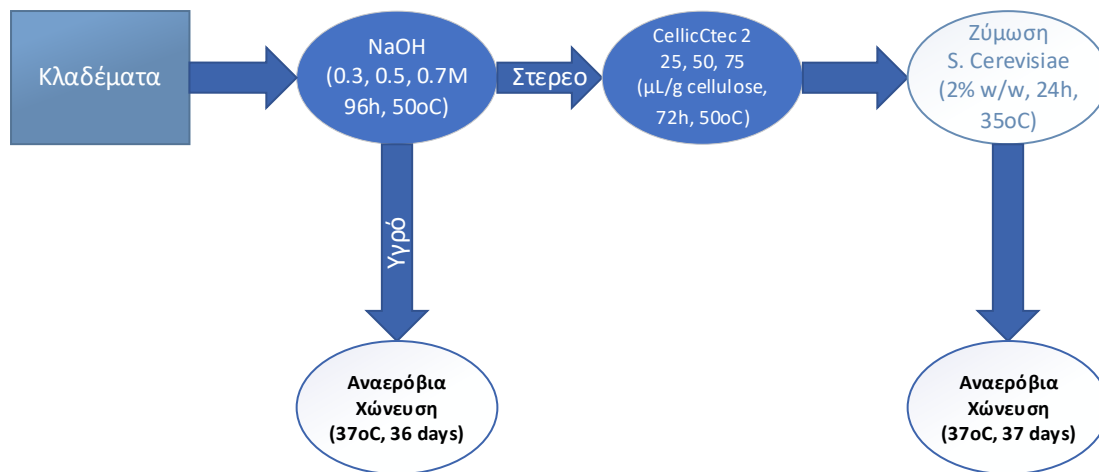
Πίνακας 7.10: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για το στερεό υπόλειμμα της ζύμωσης του 1<sup>ου</sup> κύκλου.

Ημερομηνία	Ωρες	Μέρες			0.5 g		0.5 g		1 g		1 g		1.5 g		1.5 g			
			Τυφλό		Οξικό οξύ		1		2		3		4		5		6	
			mL		mL		mL		mL		mL		mL		mL		mL	
			B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	ΣB	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB
10/3/21 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	0.00	0.00	0.00	
11/3/21 13:00	21.00	0.88	1.94	1.94	28.92	28.92	24.06	24.06	39.37	39.37	27.46	27.46	2.92	2.92	55.89	55.89	67.32	67.32
12/3/21 12:00	23.00	1.83	0.00	1.94	36.45	65.37	3.89	27.95	13.12	52.49	12.88	40.34	1.22	4.13	11.18	67.07	26.25	93.56
16/3/21 11:00	95.00	5.79	0.24	2.19	48.60	113.98	33.05	61.00	14.34	66.83	51.52	91.86	20.66	24.79	43.74	110.82	20.41	113.98
17/3/21 16:30	29.50	7.02	0.00	2.19	7.29	121.27	19.68	80.68	17.50	84.33	31.59	123.45	8.02	32.81	1.70	112.52	16.04	130.02
18/3/21 13:00	20.50	7.88	0.00	2.19	0.00	121.27	9.96	90.65	12.15	96.48	14.58	138.04	7.29	40.10	0.00	112.52	11.66	141.68
19/3/21 13:30	24.50	8.90	0.00	2.19	0.00	121.27	6.56	97.21	0.00	96.48	10.94	148.97	8.99	49.09	0.00	112.52	14.82	156.50
22/3/21 13:00	71.50	11.88	2.19	4.37	0.00	121.27	11.91	109.12	0.00	96.48	39.37	188.34	6.08	55.17	18.47	130.99	26.73	183.24
23/3/21 14:30	25.50	12.94	0.00	4.37	0.00	121.27	0.00	109.12	12.39	108.87	18.96	207.30	8.75	63.91	2.43	133.42	11.18	194.42
24/3/21 13:00	22.50	13.88	1.70	6.08	0.97	122.24	8.02	117.14	10.45	119.32	6.80	214.10	3.16	67.07	0.00	133.42	0.00	194.42
26/3/21 12:00	47.00	15.83	0.00	6.08	0.00	122.24	2.43	119.57	13.37	132.69	18.71	232.81	10.69	77.77	6.32	139.74	16.53	210.94
29/3/21 12:30	72.50	18.85	0.00	6.08	0.00	122.24	18.47	138.04	0.00	132.69	25.52	258.33	17.25	95.02	34.02	173.76	0.00	210.94
30/3/21 12:00	23.50	19.83	0.00	6.08	4.86	127.10	0.00	138.04	4.37	137.06	19.44	277.77	12.39	107.41	0.00	173.76	7.78	218.72
31/3/21 15:00	27.00	20.96	0.00	6.08	7.05	134.15	0.00	138.04	11.91	148.97	17.50	295.27	10.21	117.62	5.35	179.11	20.90	239.62
1/4/21 16:00	25.00	22.00	0.00	6.08	0.00	134.15	0.00	138.04	3.65	152.62	13.85	309.12	4.62	122.24	0.00	179.11	9.72	249.34
2/4/21 15:00	23.00	22.96	4.86	10.94	2.43	136.58	7.53	145.57	4.37	156.99	0.00	309.12	5.59	127.83	3.16	182.27	15.80	265.13
5/4/21 13:00	70.00	25.88	1.46	12.39	0.00	136.58	17.74	163.31	19.20	176.19	29.41	338.53	13.61	141.44	16.28	198.55	38.88	304.02
6/4/21 15:00	26.00	26.96	0.00	12.39	1.22	137.79	0.00	163.31	3.16	179.35	4.13	342.66	11.42	152.86	13.61	212.16	7.29	311.31

<b>7/4/21 13:00</b>	<b>22.00</b>	<b>27.88</b>	0.00	12.39	0.00	137.79	5.35	168.66	0.00	179.35	0.00	342.66	6.08	158.94	0.00	212.16	7.29	318.60
<b>8/4/21 12:30</b>	<b>23.50</b>	<b>28.85</b>	0.00	12.39	0.00	137.79	3.65	172.30	2.92	182.27	5.35	348.00	3.65	162.58	0.00	212.16	4.86	323.46
<b>12/4/21 13:30</b>	<b>97.00</b>	<b>32.90</b>	0.00	12.39	0.00	137.79	0.00	172.30	6.80	189.07	0.00	348.00	12.15	174.73	0.00	212.16	0.00	323.46

## 7.2.2 Κύκλος 2 (Αλκοολική ζύμωση με αλκαλική προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση για την υγρή και στερεή φάση ξεχωριστά)

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ο κύκλος 2 σε διάγραμμα ροής και τα επιμέρους στάδια του καθώς και οι συνθήκες για κάθε στάδιο.



Σχήμα 7.2: Διάγραμμα ροής 2<sup>ου</sup> κύκλου.

Στον ακόλουθο πίνακα αναγράφονται η ποσότητα της πρώτης ύλης, η συγκέντρωση του NaOH καθώς επίσης και η ποσότητα του σε mL.

Πίνακας 7.11: Ποσότητες ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την προκαταεργασία

A/A	Βάρος κλαδιών (g)	NaOH(M)	NaOH(mL)
1	10.001	0.3	90
2	10.005	0.3	90
3	10.003	0.3	90
4	10.000	0.3	90
5	10.005	0.5	90
6	10.003	0.5	90
7	10.005	0.5	90
8	10.007	0.5	90
9	10.003	0.7	90
10	10.002	0.7	90
11	10.009	0.7	90
12	10.004	0.7	90

Στους πίνακες 7.13-7.15 παρουσιάζεται η χρονική παραγωγή των φαινολών, των πτητικών λιπαρών οξέων και του ολικού οργανικού άνθρακα.

**Πίνακας 7.12:** Χρονική παραγωγή φαινολών

NaOH	24h	48h	72h	96h
	g/L			
<b>0.3 M</b>	0.243	0.227	0.267	0.333
<b>0.5 M</b>	0.243	0.252	0.249	0.290
<b>0.7 M</b>	0.215	0.261	0.237	0.324

**Πίνακας 7.13:** Χρονική παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων

NaOH	24h	48h	72h	96h
	g/L			
<b>0.3 M</b>	11.60	14.10	12.95	13.28
<b>0.5 M</b>	10.23	13.25	14.30	14.40
<b>0.7 M</b>	12.05	12.13	13.38	12.9

**Πίνακας 7.14:** Χρονική παραγωγή ολικού οργανικού άνθρακα

NaOH	24h	48h	72h	96h
	g/L			
<b>0.3 M</b>	12.105	11.710	11.218	11.048
<b>0.5 M</b>	12.638	13.220	12.135	13.628
<b>0.7 M</b>	14.020	13.185	13.095	12.890

Παρακάτω φαίνεται η ποσότητα του ενζύμου και τα αποτελέσματα των μετρήσεων μετά την ενζυμική υδρόλυση. Μετρήθηκαν η ελεύθερη γλυκόζη, τα αναγωγικά σάκχαρα και ο ολικός οργανικός άνθρακας.

**Πίνακας 7.15:** Αποτελέσματα μετρήσεων μετά την ενζυμική υδρόλυση.

	CellicTec2	Ελεύθερη γλυκόζη	Αναγωγικά Σάκχαρα	TOC
A/A	μL/g cellulose	g/L		
<b>1</b>	25	2.94	3.04	2.47
<b>2</b>	25	6.15	7.65	4.62
<b>3</b>	75	6.05	6.15	4.71
<b>4</b>	75	6.14	6.12	4.85
<b>5</b>	50	3.39	4.54	3.98
<b>6</b>	50	6.63	6.36	5.25
<b>7</b>	50	4.33	4.33	3.81
<b>8</b>	50	7.24	5.04	4.63
<b>9</b>	25	4.51	4.19	4.37

<b>10</b>	25	4.62	4.27	4.85
<b>11</b>	75	7.36	6.75	4.92
<b>12</b>	75	5.98	5.09	4.80

Στην συνέχεια φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων μετά την ζύμωση.

**Πίνακας 7.16:** Αποτελέσματα μετρήσεων Γλυκόζης και Αιθανόλης μετά την ζύμωση

	<b>Γλυκόζη</b>	<b>Αιθανόλη</b>
<b>A/A</b>	<b>(g/L)</b>	
<b>1</b>	0.175	1.11
<b>2</b>	0.124	1.43
<b>3</b>	0.154	0.95
<b>4</b>	0.133	0.79
<b>5</b>	0.145	0.95
<b>6</b>	0.171	0.95
<b>7</b>	0.171	1.90
<b>8</b>	0.200	1.43
<b>9</b>	0.214	1.11
<b>10</b>	0.149	1.43
<b>11</b>	0.095	1.27
<b>12</b>	0.161	1.43

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η σύσταση των υπολειμμάτων της ζύμωσης για τον 2<sup>ο</sup> κύκλο.

**Πίνακας 7.17:** Σύσταση υπολείμματος της ζύμωσης για τον 2<sup>ο</sup> κύκλο.

<b>Παράμετρος</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
Ολικά Στερεά, TS (%)	62.81	62.31	64.47	65.67	60.56	61.23	63.66	62.86	60.32	64.52	61.96	60.51
<b>Στερεή Φάση</b>												
Πτητικά Στερεά, VS (% d.b.)	96.80	96.51	95.33	96.31	96.01	94.61	96.61	94.91	96.31	92.81	95.30	96.22
Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (% d.b.)	9.66	10.83	11.47	10.89	10.61	11.52	9.45	14.12	11.17	14.65	11.89	10.75
Κυτταρίνη (% d.b.)	30.80	29.25	31.60	33.13	33.43	32.85	32.03	28.53	31.64	31.36	32.10	33.78
Ημικυτταρίνη (% d.b.)	59.93	65.59	54.30	43.46	60.29	53.91	57.99	58.61	60.59	60.76	61.74	54.30
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (% d.b.)	1.21	1.10	1.05	1.04	1.09	1.03	1.16	1.03	1.12	0.95	1.12	0.98
Υπόλειμμα Οξίνης Υδρόλυσης, AIR (% d.b.)	21.34	22.85	27.40	28.17	23.20	27.38	25.92	23.72	23.94	24.43	24.92	23.17

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 7.18 και 7.19) παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου (B) καθώς και η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (ΣB) για το υγρό υπόλειμμα μετά την αλκαλική υδρόλυση, για το στερεό υπόλειμμα της ζύμωσης του 2<sup>ου</sup> κύκλου όπως και για το τυφλό και τη θετική δοκιμή 0.1M (Οξικό οξύ).

**Πίνακας 7.18:** Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για το υγρό υπόλειμμα της αλκαλικής υδρόλυσης του 2<sup>ου</sup> κύκλου.

Ημερομηνία	Ώρες	Μέρες	30 mL		30 mL		40 mL		40 mL		40 mL	
			7		8		9		10		11	
			mL		mL		mL		mL		mL	
			B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	ΣB	ΣB
10/3/21 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
11/3/21 13:00	21.00	0.88	2.21	2.21	6.64	6.64	9.50	9.50	8.44	8.44	0.00	0.00
12/3/21 12:00	23.00	1.83	0.00	2.21	0.00	6.64	0.00	9.50	0.00	8.44	42.41	42.41
16/3/21 11:00	95.00	5.79	0.00	2.21	0.00	6.64	0.00	9.50	0.00	8.44	23.21	65.62
17/3/21 16:30	29.50	7.02	0.00	2.21	0.00	6.64	2.11	11.61	3.38	11.82	34.82	100.44
18/3/21 13:00	20.50	7.88	0.00	2.21	0.00	6.64	0.00	11.61	0.00	11.82	12.87	113.31
19/3/21 13:30	24.50	8.90	0.00	2.21	0.00	6.64	0.00	11.61	0.00	11.82	10.13	123.44
22/3/21 13:00	71.50	11.88	0.00	2.21	0.00	6.64	6.75	18.36	0.00	11.82	34.39	157.83
23/3/21 14:30	25.50	12.94	13.07	15.28	8.86	15.50	0.00	18.36	21.73	33.55	9.07	166.90
24/3/21 13:00	22.50	13.88	0.00	15.28	6.20	21.70	0.00	18.36	14.77	48.32	8.44	175.34
26/3/21 12:00	47.00	15.83	0.00	15.28	0.00	21.70	0.00	18.36	46.84	95.16	0.00	175.34
29/3/21 12:30	72.50	18.85	0.00	15.28	4.87	26.58	3.17	21.52	12.24	107.40	10.76	186.10
30/3/21 12:00	23.50	19.83	4.65	19.93	5.54	32.11	1.90	23.42	5.28	112.67	6.96	193.07
31/3/21 15:00	27.00	20.96	1.33	21.26	0.00	32.11	13.29	36.71	0.00	112.67	5.91	198.97
1/4/21 16:00	25.00	22.00	8.19	29.46	3.54	35.66	17.30	54.02	0.00	112.67	1.69	200.66
2/4/21 15:00	23.00	22.96	10.85	40.31	8.86	44.52	21.31	75.33	0.00	112.67	0.00	200.66
5/4/21 13:00	70.00	25.88	5.76	46.07	22.59	67.11	79.13	154.45	3.17	115.84	2.53	203.19
6/4/21 15:00	26.00	26.96	6.64	52.71	10.63	77.74	39.04	193.49	3.59	119.43	6.54	209.73



7/4/21 13:00	22.00	27.88	3.32	56.03	2.21	79.95	33.13	226.61	3.38	122.80	0.00	209.73
8/4/21 12:30	23.50	28.85	0.00	56.03	6.20	86.15	29.54	256.15	0.00	122.80	1.06	210.79
12/4/21 13:30	97.00	32.90	0.00	56.03	6.20	92.35	36.50	292.66	0.00	122.80	0.00	210.79
13/4/21 13:30	24.00	33.90	0.00	56.03	0	92.35	10.44	303.10	0.00	122.80	0.00	210.79
14/4/21 13:30	24.00	34.90	0.00	56.03	0	92.35	5.78	308.88	0.00	122.80	0.00	210.79
15/4/21 13:30	24.00	35.90	0.00	56.03	0	92.35	0	308.88	0.00	122.80	0.00	210.79

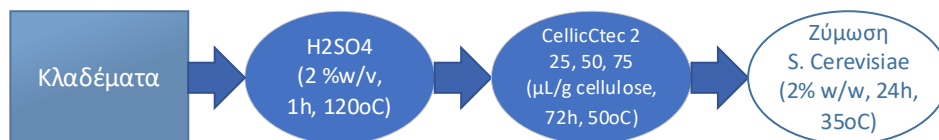
Πίνακας 7.19: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για το στερεό υπόλειμμα της ζύμωσης του 2<sup>ου</sup> κύκλου.

Ημερομηνία	Ώρες	Μέρες			1.5 g		1.5 g		2.0 g		2.0 g		2.0 g			
			Τυφλό		Οξικό οξύ		7		8		9		10		11	
			mL		mL		mL		mL		mL		mL		mL	
			B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB
11/5/21 14:00	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	0.00	0.00
12/5/21 14:00	24.00	1.00	0.49	0.49	0.00	0.00	14.10	14.10	13.61	13.61	13.12	13.12	16.04	16.04	12.64	12.64
13/5/21 12:00	22.00	1.92	0.00	0.49	0.00	0.00	7.78	21.87	3.89	17.50	2.43	15.55	16.04	32.08	11.42	24.06
14/5/21 12:00	24.00	2.92	0.00	0.49	0.00	0.00	2.43	24.30	4.86	22.36	9.96	25.52	1.22	33.29	6.08	30.13
17/5/21 12:00	72.00	5.92	0.00	0.49	0.00	0.00	1.70	26.00	7.53	29.89	8.26	33.78	30.86	64.16	18.71	48.85
18/5/21 12:30	24.50	6.94	0.00	0.49	0.00	0.00	6.08	32.08	2.92	32.81	0.00	33.78	25.76	89.92	15.80	64.64
19/5/21 12:00	23.50	7.92	0.00	0.49	0.00	0.00	0.00	32.08	0.73	33.54	0.00	33.78	18.96	108.87	19.68	84.33
20/5/21 15:00	27.00	9.04	0.00	0.49	0.00	0.00	4.86	36.94	19.68	53.22	8.02	41.80	0.00	108.87	19.93	104.26
21/5/21 15:00	24.00	10.04	0.00	0.49	0.00	0.00	0.00	36.94	2.19	55.41	0.00	41.80	10.94	119.81	2.67	106.93
24/5/21 14:00	71.00	13.00	0.00	0.49	0.00	0.00	0.00	36.94	14.10	69.50	4.62	46.42	0.00	119.81	18.71	125.64
25/5/21 13:00	23.00	13.96	1.22	1.70	0.00	0.00	0.00	36.94	8.02	77.52	8.75	55.17	19.93	139.74	7.78	133.42

<b>26/5/21 13:30</b>	<b>24.50</b>	<b>14.98</b>	2.19	3.89	0.00	0.00	10.45	47.39	14.34	91.86	10.94	66.10	13.37	153.10	16.04	149.46
<b>27/5/21 15:00</b>	<b>25.50</b>	<b>16.04</b>	0.00	3.89	0.00	0.00	8.99	56.38	9.72	101.58	0.00	66.10	9.48	162.58	1.94	151.40
<b>28/5/21 15:30</b>	<b>24.50</b>	<b>17.06</b>	1.22	5.10	0.00	0.00	11.66	68.05	11.66	113.25	0.00	66.10	12.88	175.46	9.72	161.12
<b>31/5/21 14:00</b>	<b>70.50</b>	<b>20.00</b>	4.62	9.72	0.00	0.00	34.02	102.07	32.81	146.06	24.30	90.40	0.00	175.46	46.17	207.30
<b>1/6/21 15:00</b>	<b>25.00</b>	<b>21.04</b>	2.43	12.15	0.00	0.00	19.20	121.27	17.01	163.07	21.87	112.28	16.77	192.23	4.13	211.43
<b>2/6/21 15:00</b>	<b>24.00</b>	<b>22.04</b>	0.00	12.15	0.00	0.00	13.12	134.39	10.69	173.76	0.00	112.28	3.65	195.87	31.35	242.78
<b>3/6/21 15:30</b>	<b>24.50</b>	<b>23.06</b>	3.65	15.80	0.00	0.00	16.53	150.92	10.69	184.45	3.40	115.68	6.08	201.95	16.77	259.55
<b>4/6/21 15:00</b>	<b>23.50</b>	<b>24.04</b>	2.92	18.71	0.00	0.00	15.55	166.47	17.01	201.46	12.88	128.56	20.41	222.36	17.01	276.56
<b>7/6/21 14:00</b>	<b>71.00</b>	<b>27.00</b>	6.32	25.03	0.00	0.00	43.50	209.97	0.00	201.46	12.15	140.71	59.78	282.15	54.68	331.24
<b>8/6/21 15:00</b>	<b>25.00</b>	<b>28.04</b>	4.13	29.16	0.00	65.62	12.64	222.61	2.43	203.89	0.00	140.71	17.50	299.64	15.80	347.03
<b>9/6/21 15:00</b>	<b>24.00</b>	<b>29.04</b>	0.00	29.16	0.00	65.62	14.34	236.94	10.21	214.10	2.43	143.14	0.00	299.64	15.80	362.83
<b>10/6/21 16:00</b>	<b>25.00</b>	<b>30.08</b>	0.00	29.16	6.08	71.69	19.68	256.63	20.17	234.27	9.23	152.37	21.87	321.52	25.27	388.10
<b>11/6/21 16:00</b>	<b>22.50</b>	<b>31.02</b>	0.00	29.16	0.00	71.69	4.13	260.76	15.31	249.58	3.65	156.02	16.53	338.04	11.18	399.28
<b>14/6/21 15:30</b>	<b>72.00</b>	<b>34.02</b>	1.22	30.38	0.00	71.69	47.87	308.64	44.96	294.54	3.89	159.91	0.00	338.04	59.05	458.34
<b>15/6/21 15:30</b>	<b>24.00</b>	<b>35.02</b>	0	30.38	0.00	71.69	12.24	320.88	15.12	309.66	1.51	161.42	0	338.04	19.46	477.8
<b>16/6/21 15:30</b>	<b>24.00</b>	<b>36.02</b>	0	30.38	0.00	71.69	6.32	327.20	2.64	312.3	0	161.42	0	338.04	8.73	486.53
<b>17/6/21 15:30</b>	<b>24.00</b>	<b>37.02</b>	0	30.38	0.00	71.69	0	327.20	0	312.3	0	161.42	0	338.04	0	486.53

### 7.2.3 Κύκλος 3 (Αλκοολική ζύμωση με όξινη προεπεξεργασία)

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ο κύκλος 3 σε διάγραμμα ροής και τα επιμέρους στάδια του καθώς και οι συνθήκες για κάθε στάδιο.



Σχήμα 7.3: Διάγραμμα ροής 3<sup>ου</sup> κύκλου.

Στον ακόλουθο πίνακα αναγράφονται η ποσότητα της πρώτης ύλης, και η ποσότητα σε mL του οξέος.

Πίνακας 7.20: Ποσότητες ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την προκατεργασία.

A/A	Βάρος κλαδιών (g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2% w/v (mL)
1	10.003	90
2	10.003	90
3	10.002	90
4	10.005	90
5	10.002	90
6	10.001	90

Παρακάτω φαίνεται η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων, των φαινόλων και του ολικού οργανικού άνθρακα.

Πίνακας 7.21: Αποτελέσματα VFA, φαινόλων και TOC μετά την προκατεργασία.

A/A	VFA (g/L)	Φαινόλες (g/L)	TOC (g/L)
1	8.05	0.157	9.455
2	6.15	0.141	8.855
3	6.95	0.116	9.135
4	6.10	0.122	8.735
5	8.30	0.120	8.890
6	8.05	0.157	9.455

Ακολούθως παρουσιάζεται ο όγκος του NaOH που καταναλώθηκε για την ρύθμιση του pH, η ποσότητα του ενζύμου και τα αποτελέσματα μετά την ενζυμική υδρόλυση και στον επόμενο τα αποτελέσματα μετά την ζύμωση.

**Πίνακας 7.21:** Μετρήσεις ελεύθερης γλυκόζης, ημικυτταρίνης και TOC μετά την ενζυμική υδρόλυση.

	NaOH για ρύθμιση pH	CellicCtec2	Ελεύθερη γλυκόζη	Αναγωγικά Σάκχαρα	TOC
A/A	mL	μL/g cellulose	g/L		
1	18	25	7.050	21.720	10.870
2	18	25	8.290	21.560	10.885
3	18	50	7.720	20.040	11.685
4	18	50	8.730	21.120	12.325
5	18	75	8.090	21.040	11.530
6	18	75	8.750	21.080	12.105

**Πίνακας 7.23:** Αποτελέσματα μετρήσεων μετά την ζύμωση.

	Γλυκόζη	Αιθανόλη
A/A	(g/L)	
1	0.059	2.10
2	0.065	2.55
3	0.071	2.70
4	0.071	3.15
5	0.085	3.00
6	0.117	3.60

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η σύσταση των υπολειμμάτων της ζύμωσης για τον 3<sup>ο</sup> κύκλο.

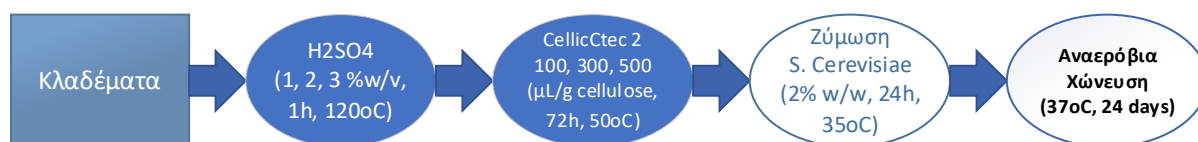
**Πίνακας 7.24:** Σύσταση υπολείμματος της ζύμωσης για τον 3<sup>ο</sup> κύκλο.

Παράμετρος	1	2	3	4	5	6
Ολικά Στερεά, TS (%)	66.80	66.59	69.81	73.46	72.23	70.62
<b>Στερεή Φάση</b>						
Πτητικά Στερεά, VS (% d.b.)	98.13	98.28	94.87	94.74	97.16	94.92
Υδατοδιαλυτά στερεά, WS (% d.b.)	6.47	6.65	10.68	10.82	7.23	12.61

Κυτταρίνη (% d.b.)	48.91	53.26	53.89	48.46	47.15	51.79
Ημικυτταρίνη (% d.b.)	24.59	28.63	19.80	22.88	33.52	19.48
Διαλυτή Λιγνίνη, ASL (% d.b.)	1.14	1.30	1.14	1.25	1.04	1.09
Υπόλειμμα Όξινης Υδρόλυσης, AIR (% d.b.)	34.39	34.20	32.13	27.93	32.63	36.00

#### 7.2.4 Κύκλος 4 (Αλκοολική ζύμωση με όξινη προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση)

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ο κύκλος 4 σε διάγραμμα ροής και τα επιμέρους στάδια του καθώς και οι συνθήκες για κάθε στάδιο.



Σχήμα 7.4: Διάγραμμα ροής 4<sup>ου</sup> κύκλου.

*Σημείωση:* Στον κύκλο 4 το μπουκάλι με αριθμό 1, το οποίο είχε ίδιες συνθήκες με το μπουκάλι 2, έσπασε κατά την διάρκεια των πειραμάτων και πάρθηκαν αποτελέσματα μόνο από το μπουκάλι 2 για τις συγκεκριμένες συνθήκες.

Στον ακόλουθο πίνακα αναγράφονται η ποσότητα της πρώτης ύλης, η συγκέντρωση (% w/v) και η ποσότητα (mL) του οξέος.

Πίνακας 7.25: Ποσότητες ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την προκατεργασία.

A/A	Βάρος κλαδιών (g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> % w/v	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)
1	10.013	1	90
2	10.008	1	90
3	10.012	3	90
4	10.003	3	90
5	10.005	2	90
6	10.000	2	90
7	10.004	1	90
8	10.010	1	90
9	10.020	3	90
10	10.013	3	90

Παρακάτω φαίνεται η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων, των φαινόλων και του ολικού οργανικού άνθρακα.

**Πίνακας 7.26:** Αποτελέσματα VFA, Φαινόλων και TOC μετά την προκατεργασία.

A/A	VFA (g/L)	Φαινόλες (g/L)	TOC (g/L)
1	-	-	-
2	10.15	0.18	8.85
3	15.55	0.20	11.35
4	12.80	0.17	10.53
5	10.25	0.17	9.07
6	10.75	0.21	10.23
7	9.65	0.19	7.94
8	10.65	0.15	7.91
9	8.45	0.20	12.21
10	9.40	0.20	11.75

Ακολούθως παρουσιάζεται ο όγκος του NaOH που καταναλώθηκε για την ρύθμιση του pH, η ποσότητα του ενζύμου και τα αποτελέσματα μετά την ενζυμική υδρόλυση και στον επόμενο τα αποτελέσματα μετά την ζύμωση.

**Πίνακας 7.27:** Μετρήσεις ελεύθερης γλυκόζης, ημικυτταρίνης και TOC μετά την ενζυμική υδρόλυση.

	NaOH για ρύθμιση pH	CellicCtec2	Ελεύθερη γλυκόζη	Αναγωγικά Σάκχαρα	TOC
A/A	mL	μL/g cellulose	g/L		
1	-	-	-	-	-
2	10.5	100	7.52	18.50	11.88
3	27.0	100	8.12	18.90	13.32
4	27.0	100	10.38	18.82	14.17
5	16.5	300	10.64	20.44	16.07
6	17.0	300	10.92	21.40	14.90
7	10.0	500	14.46	20.82	16.15
8	10.0	500	14.18	20.54	16.63
9	26.0	500	21.06	24.54	17.28
10	28.0	500	21.88	24.80	17.35

**Πίνακας 7.28:** Αποτελέσματα μετρήσεων μετά την ζύμωση.

	<b>Γλυκόζη</b>	<b>Ξυλόζη</b>	<b>Οξικό οξύ</b>	<b>Αιθανόλη</b>
<b>A/A</b>	<b>g/L</b>			
<b>1</b>	-	-	-	-
<b>2</b>	0.080	6.895	2.680	2.500
<b>3</b>	0.092	10.670	3.320	2.190
<b>4</b>	0.117	10.705	3.595	2.200
<b>5</b>	0.118	8.810	3.000	3.230
<b>6</b>	0.089	10.955	3.570	3.955
<b>7</b>	0.122	8.585	3.055	5.150
<b>8</b>	0.147	9.815	3.350	5.705
<b>9</b>	0.130	10.875	3.160	5.025
<b>10</b>	0.133	11.680	3.860	5.415

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου (B) καθώς και η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (ΣB) για το στερεό υπόλειμμα της ζύμωσης του 4<sup>ου</sup> κύκλου όπως και για το τυφλό και τη θετική δοκιμή 0.1M (Οξικό οξύ).

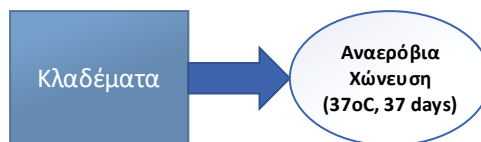
Πίνακας 7.29: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για το στερεό υπόλειμμα της ζύμωσης του 4<sup>ου</sup> κύκλου.

Ημερομηνία	Ωρες	Μέρες					0.5 g		0.5 g		1 g		1 g		1.5 g		1.5 g	
			Τυφλό		Οξικό οξύ		1		2		3		4		5		6	
			mL		mL		mL		mL		mL		mL		mL		mL	
			B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	ΣB	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB
20/5/21 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	0.00	0.00	0.000	0.00
21/5/21 15:30	23.50	0.98	18.71	18.71	0.00	0.00	16.53	16.53	12.64	12.64	0.00	0.00	13.12	13.12	21.14	21.14	19.685	19.68
24/5/21 14:00	70.50	3.92	10.94	29.65	0.00	0.00	0.00	16.53	0.00	12.64	2.67	2.67	0.00	13.12	0.00	21.14	0.000	19.68
25/5/21 16:00	26.00	5.00	0.00	29.65	0.00	0.00	0.00	16.53	0.00	12.64	0.00	2.67	0.00	13.12	0.00	21.14	0.000	19.68
26/5/21 16:00	24.00	6.00	0.00	29.65	0.00	0.00	3.16	19.68	0.00	12.64	0.00	2.67	0.00	13.12	0.00	21.14	1.701	21.39
27/5/21 15:30	23.50	6.98	0.00	29.65	0.00	0.00	0.00	19.68	0.00	12.64	0.00	2.67	0.00	13.12	0.00	21.14	0.000	21.39
28/5/21 16:00	24.50	8.00	0.00	29.65	0.00	0.00	0.00	19.68	0.00	12.64	0.00	2.67	0.00	13.12	0.00	21.14	0.000	21.39
31/5/21 15:30	71.50	10.98	0.00	29.65	0.00	0.00	0.00	19.68	0.00	12.64	0.00	2.67	0.00	13.12	0.00	21.14	0.000	21.39
1/6/21 15:30	24.00	11.98	0.00	29.65	0.00	0.00	0.00	19.68	0.00	12.64	0.00	2.67	0.00	13.12	0.00	21.14	0.000	21.39
2/6/21 15:30	24.00	12.98	0.00	29.65	0.00	0.00	0.00	19.68	0.00	12.64	0.00	2.67	0.00	13.12	0.00	21.14	0.000	21.39
3/6/21 16:00	24.50	14.00	1.94	31.59	0.00	0.00	4.37	24.06	0.00	12.64	0.00	2.67	2.19	15.31	0.00	21.14	0.000	21.39
4/6/21 16:00	24.00	15.00	0.00	31.59	0.00	0.00	0.00	24.06	0.00	12.64	0.00	2.67	0.00	15.31	0.00	21.14	0.000	21.39
7/6/21 16:00	72.00	18.00	0.00	31.59	0.00	0.00	6.08	30.13	0.00	12.64	0.00	2.67	0.00	15.31	0.00	21.14	0.000	21.39
9/6/21 14:00	46.00	19.92	12.15	43.74	3.65	3.65	14.58	44.72	2.92	15.55	0.00	2.67	7.29	22.60	0.00	21.14	0.000	21.39
10/6/21 16:30	26.50	21.02	0.00	43.74	0.00	3.65	0.00	44.72	0.00	15.55	0.00	2.67	0.00	22.60	0.00	21.14	0.000	21.39
11/6/21 16:00	23.50	22.00	0.00	43.74	0.00	3.65	0.00	44.72	0.00	15.55	0.00	2.67	0.00	22.60	0.00	21.14	0.000	21.39
14/6/21 15:30	71.50	24.98	0.00	43.74	0.00	3.65	1.22	45.93	0.00	15.55	0.00	2.67	0.00	22.60	0.00	21.14	1.701	23.09



### 7.2.5 Κύκλος 5 (Αναερόβια χώνευση)

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ο κύκλος 5 σε διάγραμμα ροής και περιγράφονται οι συνθήκες της αναερόβιας χώνευσης.



Σχήμα 7.5: Διάγραμμα ροής 5<sup>ου</sup> κύκλου.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου (B) καθώς και η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου (ΣB) για τα κλαδέματα χωρίς κάποια προηγούμενη επεξεργασία.

Πίνακας 7.30: Χρονική εξέλιξη παραγωγής βιοαερίου για τα κλαδέματα.

Ημερομηνία	Ώρες	Μέρες	0.5 g		0.5 g		1.0 g		1.0 g		1.5 g		1.5 g	
			1		2		3		4		5		6	
			mL		mL		mL		mL		mL		mL	
			B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB	B	ΣB
11/5/21 14:00	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
12/5/21 14:00	24.00	1.00	4.86	4.86	4.86	4.86	10.69	10.69	7.05	7.05	6.08	6.08	10.45	10.45
13/5/21 12:00	22.00	1.92	5.10	9.96	0.73	5.59	1.94	12.64	0.00	7.05	6.08	12.15	11.67	22.11
14/5/21 12:00	24.00	2.92	0.00	9.96	7.29	12.88	6.80	19.44	8.51	15.55	5.83	17.98	0.00	22.11
17/5/21 12:00	72.00	5.92	8.51	18.47	0.00	12.88	4.62	24.06	5.59	21.14	9.23	27.22	17.48	39.61
18/5/21 12:30	24.50	6.94	0.00	18.47	10.21	23.09	4.86	28.92	5.59	26.73	3.89	31.11	0.00	39.61
19/5/21 12:00	23.50	7.92	3.40	21.87	2.92	26.00	2.43	31.35	2.92	29.65	6.08	37.18	6.08	45.69

<b>20/5/21 15:00</b>	<b>27.00</b>	<b>9.04</b>	1.22	23.09	2.92	28.92	5.59	36.94	6.08	35.72	3.65	40.83	24.55	70.23
<b>21/5/21 15:00</b>	<b>24.00</b>	<b>10.04</b>	0.00	23.09	4.86	33.78	2.43	39.37	3.40	39.13	0.00	40.83	0.000	70.23
<b>24/5/21 14:00</b>	<b>71.00</b>	<b>13.00</b>	3.65	26.73	5.59	39.37	0.00	39.37	3.40	42.53	9.72	50.55	8.51	78.74
<b>25/5/21 13:00</b>	<b>23.00</b>	<b>13.96</b>	2.43	29.16	6.32	45.69	1.22	40.58	3.40	45.93	2.92	53.46	3.65	82.38
<b>26/5/21 13:30</b>	<b>24.50</b>	<b>14.98</b>	6.56	35.72	0.00	45.69	1.46	42.04	7.78	53.71	0.00	53.46	6.56	88.95
<b>27/5/21 15:00</b>	<b>25.50</b>	<b>16.04</b>	1.94	37.67	0.73	46.42	2.43	44.47	6.08	59.78	3.65	57.11	0.00	88.95
<b>28/5/21 15:30</b>	<b>24.50</b>	<b>17.06</b>	3.65	41.31	2.92	49.33	0.00	44.47	4.86	64.64	3.40	60.51	0.00	88.95
<b>31/5/21 14:00</b>	<b>70.50</b>	<b>20.00</b>	4.13	45.44	2.43	51.76	0.00	44.47	9.72	74.36	0.00	60.51	0.00	88.95
<b>1/6/21 15:00</b>	<b>25.00</b>	<b>21.04</b>	2.43	47.87	5.35	57.11	0.00	44.47	9.72	84.08	0.00	60.51	6.32	95.26
<b>2/6/21 15:00</b>	<b>24.00</b>	<b>22.04</b>	23.33	71.20	5.10	62.21	0.00	44.47	0.00	84.08	0.00	60.51	0.00	95.26
<b>3/6/21 15:30</b>	<b>24.50</b>	<b>23.06</b>	0.00	71.20	0.00	62.21	3.65	48.12	9.72	93.81	0.00	60.51	3.89	99.15
<b>4/6/21 15:00</b>	<b>23.50</b>	<b>24.04</b>	0.00	71.20	0.00	62.21	3.89	52.01	8.51	102.31	0.00	60.51	7.53	106.69
<b>7/6/21 14:00</b>	<b>71.00</b>	<b>27.00</b>	0.00	71.20	6.08	68.29	11.66	63.67	0.00	102.31	14.34	74.85	18.71	125.40
<b>8/6/21 15:00</b>	<b>25.00</b>	<b>28.04</b>	0.00	71.20	0.00	68.29	0.00	63.67	3.16	105.47	4.86	79.71	0.00	125.40
<b>9/6/21 15:00</b>	<b>24.00</b>	<b>29.04</b>	0.00	71.20	0.00	68.29	0.00	63.67	0.00	105.47	0.00	79.71	0.00	125.40
<b>10/6/21 16:00</b>	<b>25.00</b>	<b>30.08</b>	0.00	71.20	4.37	72.66	6.08	69.75	8.75	114.22	8.51	88.22	0.00	125.40
<b>11/6/21 14:30</b>	<b>22.50</b>	<b>31.02</b>	0.00	71.20	0.00	72.66	0.00	69.75	0.00	114.22	0.00	88.22	3.65	129.05
<b>14/6/21 14:30</b>	<b>72.00</b>	<b>34.02</b>	0.00	71.20	0.00	72.66	0.00	69.75	31.11	145.33	9.23	97.45	19.44	148.49
<b>15/6/21 15:30</b>	<b>24.00</b>	<b>35.02</b>	0.00	71.20	0.00	72.66	0.00	69.75	9.54	155.07	0	97.45	10.12	158.61
<b>16/6/21 15:30</b>	<b>24.00</b>	<b>36.02</b>	0.00	71.20	0.00	72.66	0.00	69.75	0	155.07	5.43	102.88	0	158.61
<b>17/6/21 15:30</b>	<b>24.00</b>	<b>37.02</b>	0.00	71.20	0.00	72.66	0.00	69.75	0	155.07	0	102.88	0	158.61

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 8.1 Στατιστική επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων αναερόβιας χώνευσης/ 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 (Πίνακας 8.1) 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 8.1:** 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	1.20	1.30	1.35	1.42	1.44	1.46	1.48	1.49
5	1.31	1.40	1.49	1.60	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	2.10
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 μέθοδος Grubbs, που χρησιμοποιήθηκε για την στατιστική επεξεργασία και τον έλεγχο ακραίων τιμών, εφαρμόστηκε για το σύνολο των πειραματικών μετρήσεων για κάθε υπόστρωμα. Σε κάθε υπόστρωμα επιλέχθηκε το κατάλληλο επίπεδο εμπιστοσύνης ανάλογα με το πόσο μεγάλη ήταν η τυπική απόκλιση που χαρακτηρίζει τη μέτρηση δυναμικού παραγωγής του βιοαερίου. Οι τιμές του G προκύπτουν υπολογίζοντας την διαφορά της τιμής που εξετάζεται με τον μέσο σε απόλυτη τιμή και

διαιρώντας με την τυπική απόκλιση. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα στατιστικά αποτελέσματα και ο έλεγχος ακραίων τιμών για το σύνολο των μετρήσεων παραγωγής βιοαερίου για όλα τα υποστρώματα.

**Πίνακας 8.2:** Στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων παραγωγής βιοαερίου για το υπόλειμμα ζύμωσης του 1<sup>ου</sup> κύκλου.

	1	2	3	4	5	6
mL Βιοαέριο/ g Ξηρού υποστρώματος	344.6	378.1	348.0	174.7	141.4	215.6
G>1.40 (60%)	0.76	1.09	0.79	0.91	1.23	0.51
	<b>Μέσος όρος</b>	<b>Μέση τιμή</b>	<b>Ελάχιστη</b>	<b>Μέγιστη</b>	<b>Εύρος</b>	<b>Τυπική απόκλιση</b>
	267.1	280.1	141.4	378.1	236.7	74.8

**Πίνακας 8.3:** Στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων παραγωγής βιοαερίου για το υπόλειμμα ζύμωσης του 2<sup>ου</sup> κύκλου.

	7	8	9	10	11	
mL Βιοαέριο/ g Ξηρού υποστρώματος	218.1	208.2	80.7	169.0	243.3	
G>1.60 (90%)	0.54	0.38	1.62	0.23	0.93	
<b>Μέσος όρος (N)</b>	<b>Μέσος όρος(II)</b>	<b>Μέση τιμή</b>	<b>Ελάχιστη</b>	<b>Μέγιστη</b>	<b>Εύρος</b>	<b>Τυπική απόκλιση</b>
209.7	183.9	208.2	80.7	243.3	162.6	63.6

Ο μέσος όρος (N) υποδηλώνει τον μέσο όρο χωρίς να περιλαμβάνει την ακραία τιμή που απορρίφθηκε, ενώ ο μέσος όρος (II) συμπεριλαμβάνει όλες τις πειραματικές τιμές.

**Πίνακας 8.4:** Στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων παραγωγής βιοαερίου για το υπόλειμμα ζύμωσης του 4<sup>ου</sup> κύκλου.

	1	2	3	4	5	6
mL Βιοαέριο/ g Ξηρού υποστρώματος	91.9	31.1	2.7	22.6	14.1	15.4
G>1.94 (99%)	1.95	0.05	0.84	0.22	0.49	0.45
<b>Μέσος όρος (N)</b>	<b>Μέσος όρος(II)</b>	<b>Μέση τιμή</b>	<b>Ελάχιστη</b>	<b>Μέγιστη</b>	<b>Εύρος</b>	<b>Τυπική απόκλιση</b>
17.2	29.6	19.0	2.7	91.9	89.2	31.9

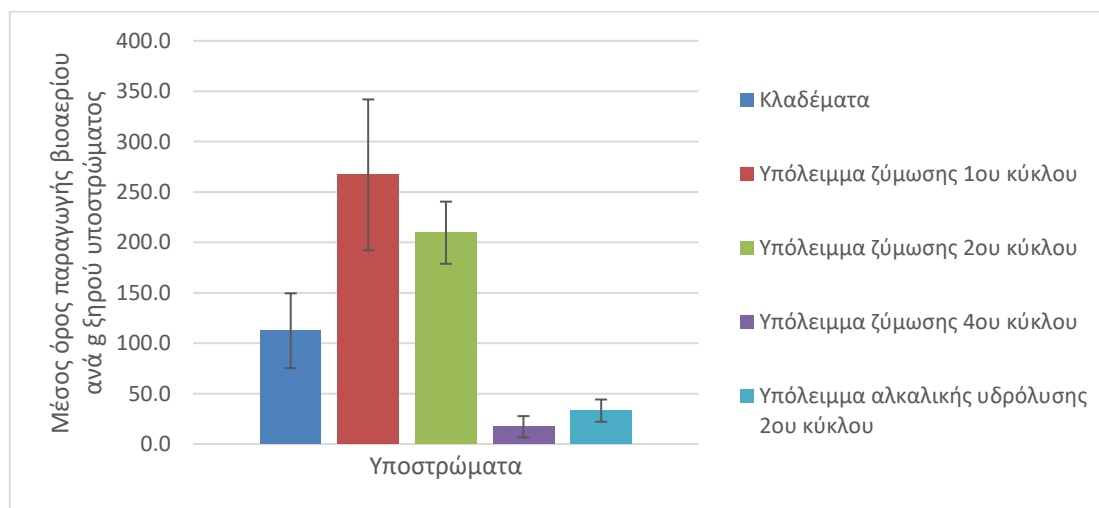
**Πίνακας 8.5:** Στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων παραγωγής βιοαερίου για το υπόλειμμα της αλκαλικής υδρόλυσης του 1<sup>ου</sup> κύκλου.

	7	8	9	10	11	
mL Βιοαέριο/ g Ξηρού υποστρώματος	21.8	36.4	69.2	27.3	47.1	
G>1.40 (70%)	0.99	0.21	1.54	0.70	0.36	
<b>Μέσος όρος (N)</b>	<b>Μέσος όρος(Π)</b>	<b>Μέση τιμή</b>	<b>Ελάχιστη</b>	<b>Μέγιστη</b>	<b>Εύρος</b>	<b>Τυπική απόκλιση</b>
33.1	40.4	36.4	21.8	69.2	47.3	18.7

**Πίνακας 8.6:** Στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων παραγωγής βιοαερίου για τα κλαδέματα.

	1	2	3	4	5	6
mL Βιοαέριο/ g Ξηρού υποστρώματος	142.4	145.3	68.5	144.1	68.6	105.7
G>1.40 (60%)	0.81	0.89	1.18	0.85	1.18	0.18
	<b>Μέσος όρος(Π)</b>	<b>Μέση τιμή</b>	<b>Ελάχιστη</b>	<b>Μέγιστη</b>	<b>Εύρος</b>	<b>Τυπική απόκλιση</b>
	112.4	124.1	68.5	145.3	76.8	37.1

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι νέοι μέσοι όροι μετά την απόρριψη των ακραίων τιμών ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος για κάθε υπόστρωμα.



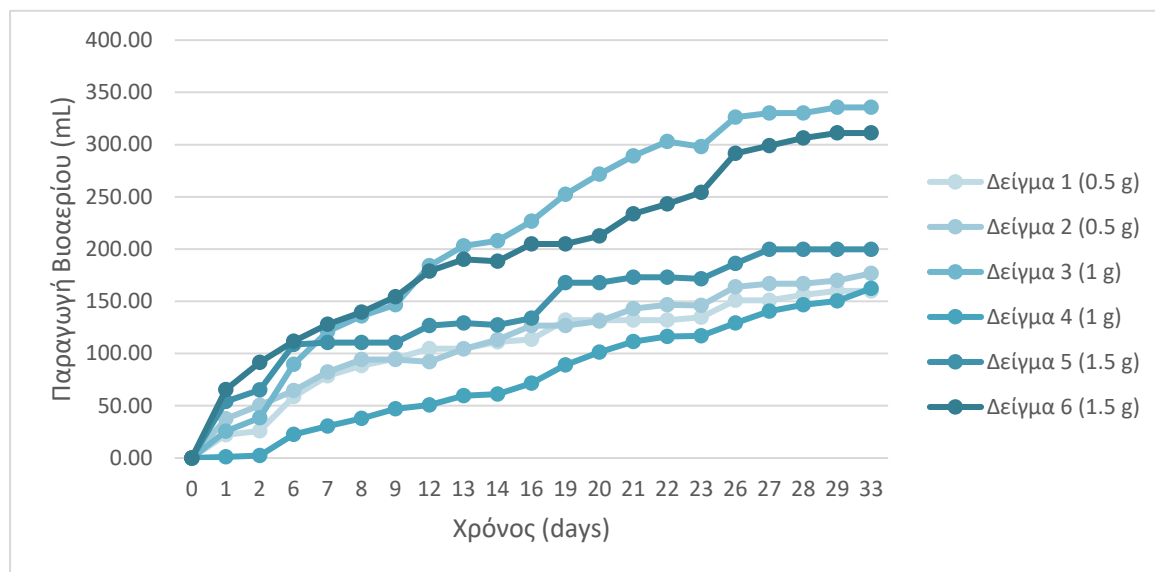
**Σχήμα 8.1:** Μέσοι όροι παραγωγής βιοαερίου ανά γραμμάριο ξηρού υποστρώματος για κάθε υπόστρωμα.

Την μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου την είχε ο 1<sup>ος</sup> κύκλος και μετά ο 2<sup>ος</sup>. Παρατηρείται ότι όταν προηγήθηκε αλκαλική προεπεξεργασία η παραγωγή βιοαερίου ήταν αυξημένη σε σχέση με την όξινη προεπεξεργασία. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο ότι η όξινη προεπεξεργασία υδρολύει περισσότερη ποσότητα κυτταρίνης από την αλκαλική και έτσι το υπόστρωμα της αναερόβιας χώνευσης έχει λιγότερη ποσότητα κυτταρίνης να διασπάσει. Όσο αφορά τα κλαδέματα έχουν μικρότερη παραγωγή για τον λόγο ότι δεν έχει προηγηθεί κάποια προεπεξεργασία. Αυτό σημαίνει ότι δεν έγινε διάσπαση των λιγνοκυτταρινικών δεσμών για την εξαγωγή των σακχάρων και η φυσική δομή της βιομάζας δεν άνοιξε.

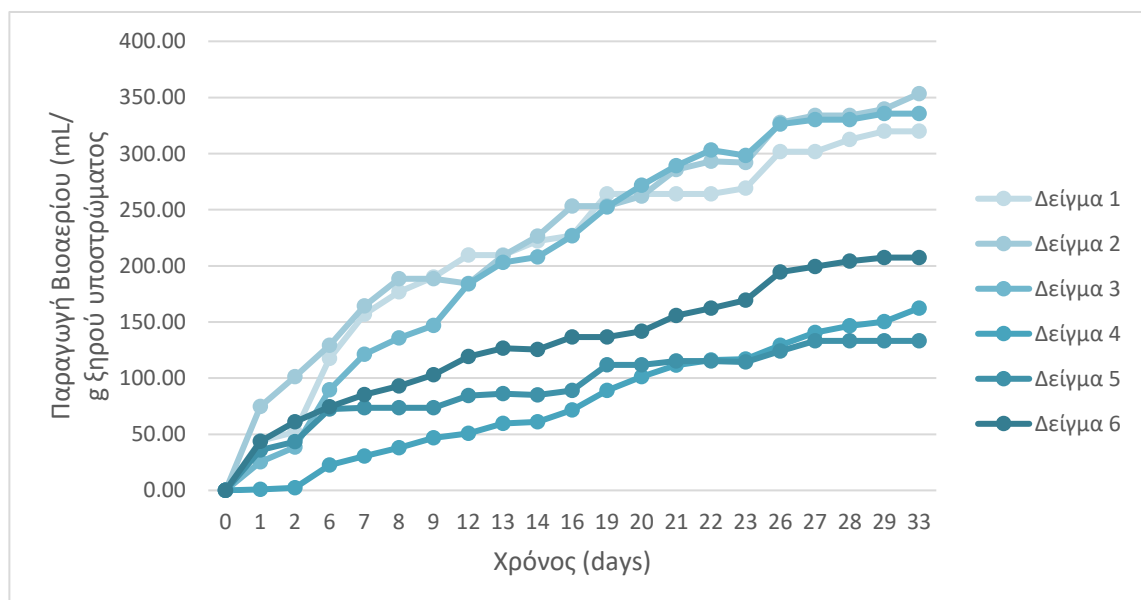
Επιπλέον, η μη πραγματοποίηση κάποιας προεπεξεργασία σημαίνει πως η λιγνίνη και η ημικυτταρίνη που αποτελούν φυσικά εμπόδια αποικοδόμησης της κυτταρίνης δεν έχουν απομακρυνθεί καθόλου.

## 8.2 Δυναμικό παραγωγής βιοαερίου

Με βάση τους πίνακες 7.11, 7.20, 7.21, 7.33, 7.34 για την χρονική παραγωγή βιοαερίου για όλα τα διαφορετικά υποστρώματα, κατασκευάζονται τα παρακάτω διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η παραγωγή βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου. Σε όλες τις καμπύλες έχει αφαιρεθεί η επίδραση του τυφλού. Παρακάτω παρουσιάζεται η χρονική παραγωγή βιοαερίου για τον 1<sup>ο</sup> κύκλο.

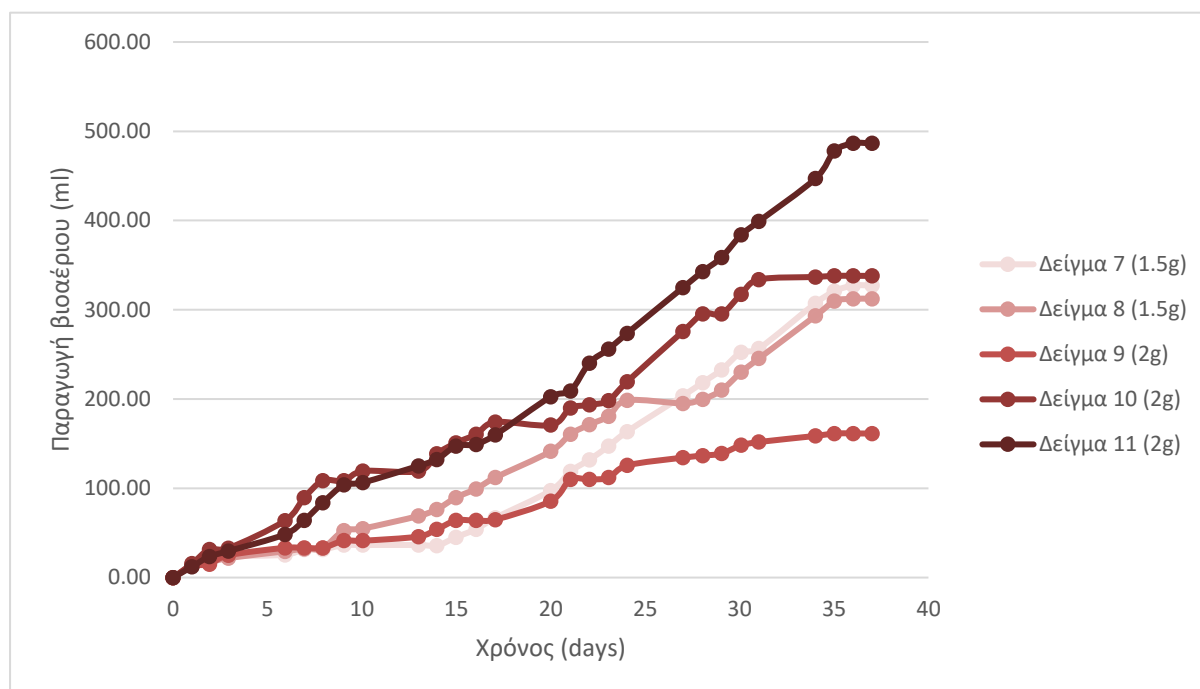


**Σχήμα 8.2:** Παραγωγή βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για το υπόλειμμα ζύμωσης του 1<sup>ου</sup> κύκλου.

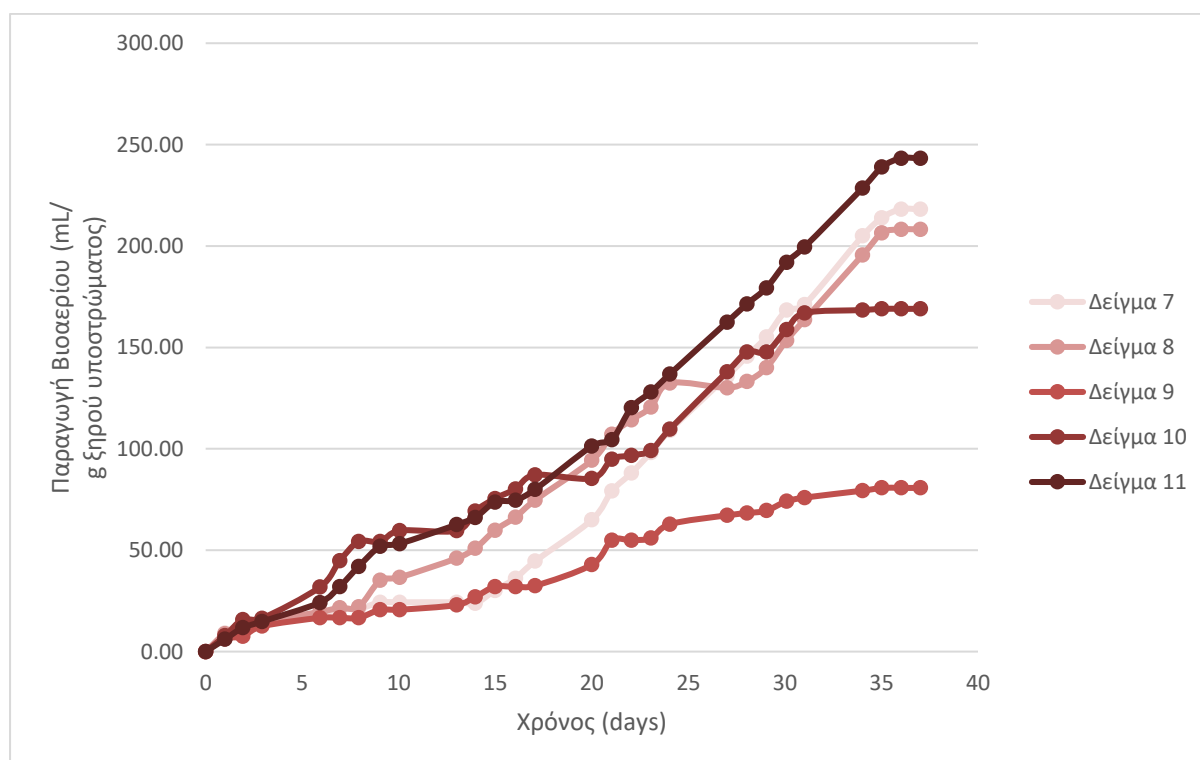


**Σχήμα 8.3:** Παραγωγή βιοαερίου ανά g ξηρού υποστρώματος συναρτήσει του χρόνου για το υπόλειμμα ζύμωσης του 1<sup>ου</sup> κύκλου.

Ακολούθως παρουσιάζεται η χρονική παραγωγή βιοαερίου για τον 2<sup>ο</sup> κύκλο.

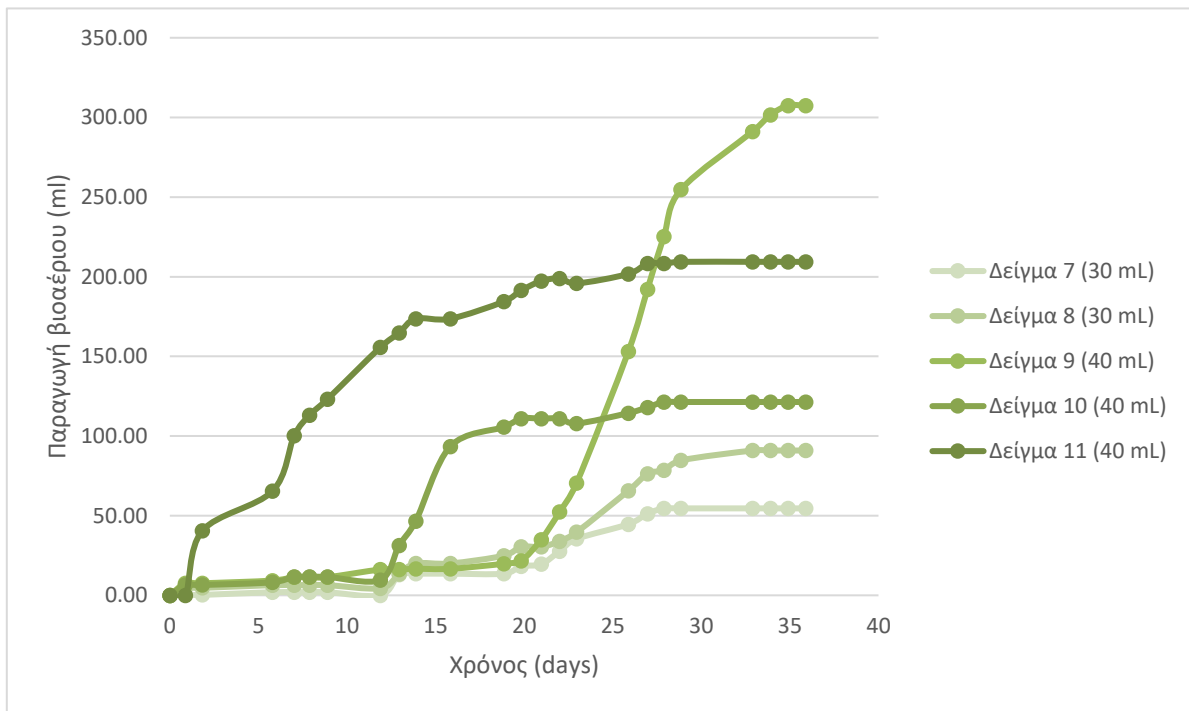


Σχήμα 8.4: Παραγωγή βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για το υπόλειμμα ζύμωσης του 2<sup>ου</sup> κύκλου.

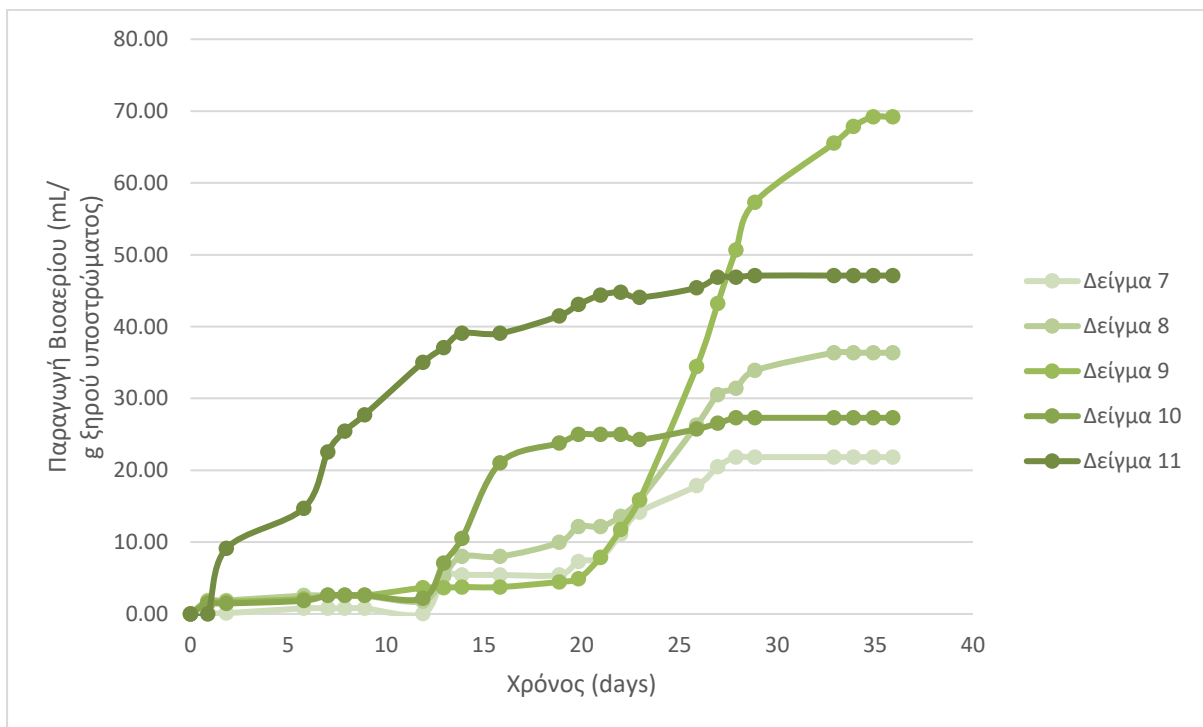


Σχήμα 8.5: Παραγωγή βιοαερίου ανά g ξηρού υποστρώματος συναρτήσει του χρόνου για το υπόλειμμα ζύμωσης του 2<sup>ου</sup> κύκλου.

Στην συνέχεια ακολουθεί η χρονική παραγωγή βιοαερίου για τον 4<sup>ο</sup> κύκλο.



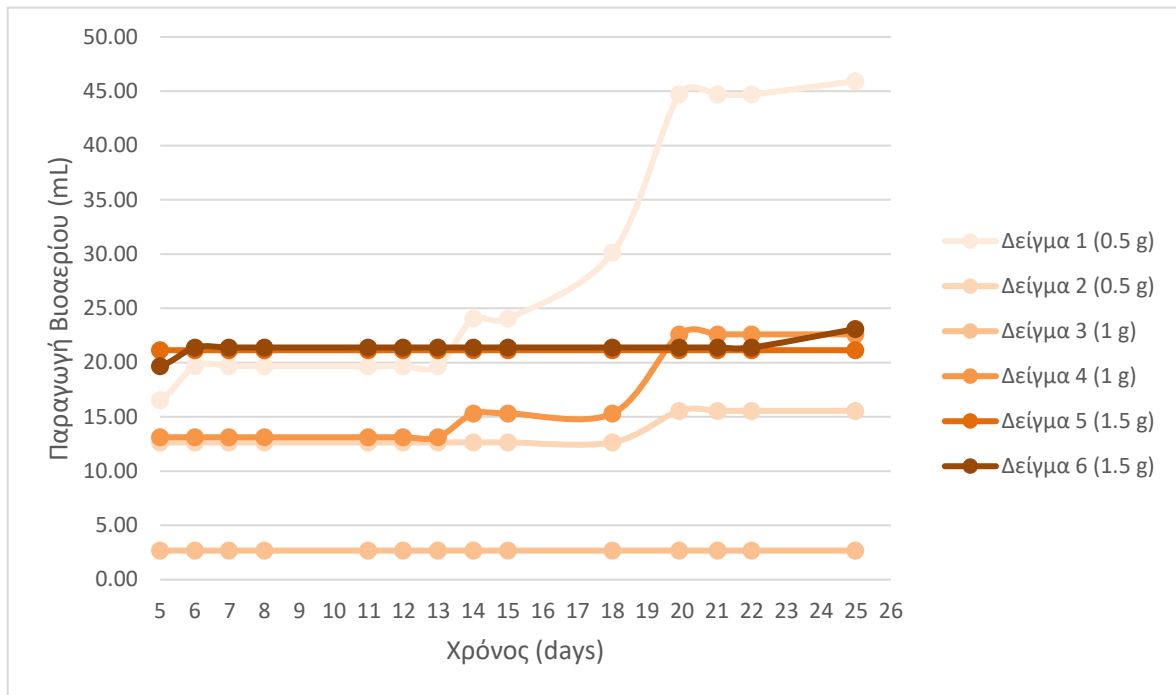
**Σχήμα 8.6:** Παραγωγή βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για το υπόλειμμα αλκαλικής υδρόλυσης του 2<sup>ου</sup> κύκλου.



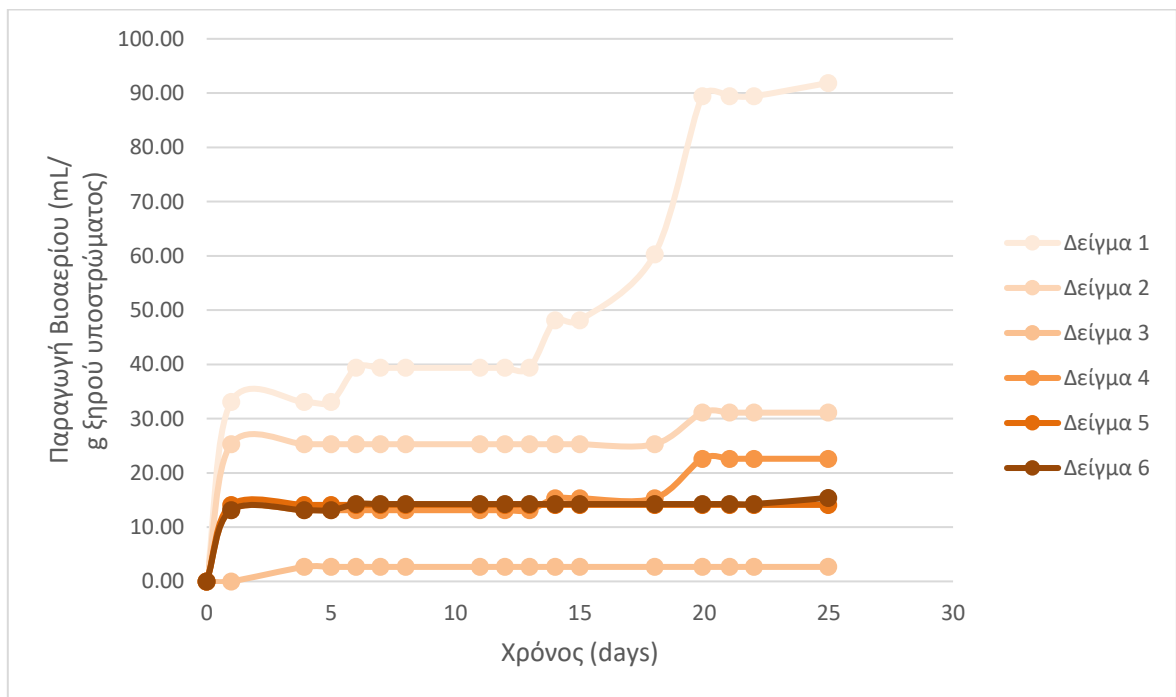
**Σχήμα 8.7:** Παραγωγή βιοαερίου ανά g ξηρού υποστρώματος συναρτήσει του χρόνου για το υπόλειμμα αλκαλικής υδρόλυσης του 2<sup>ου</sup> κύκλου.



Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η χρονική παραγωγή βιοαερίου για τον 4<sup>ο</sup> κύκλο.

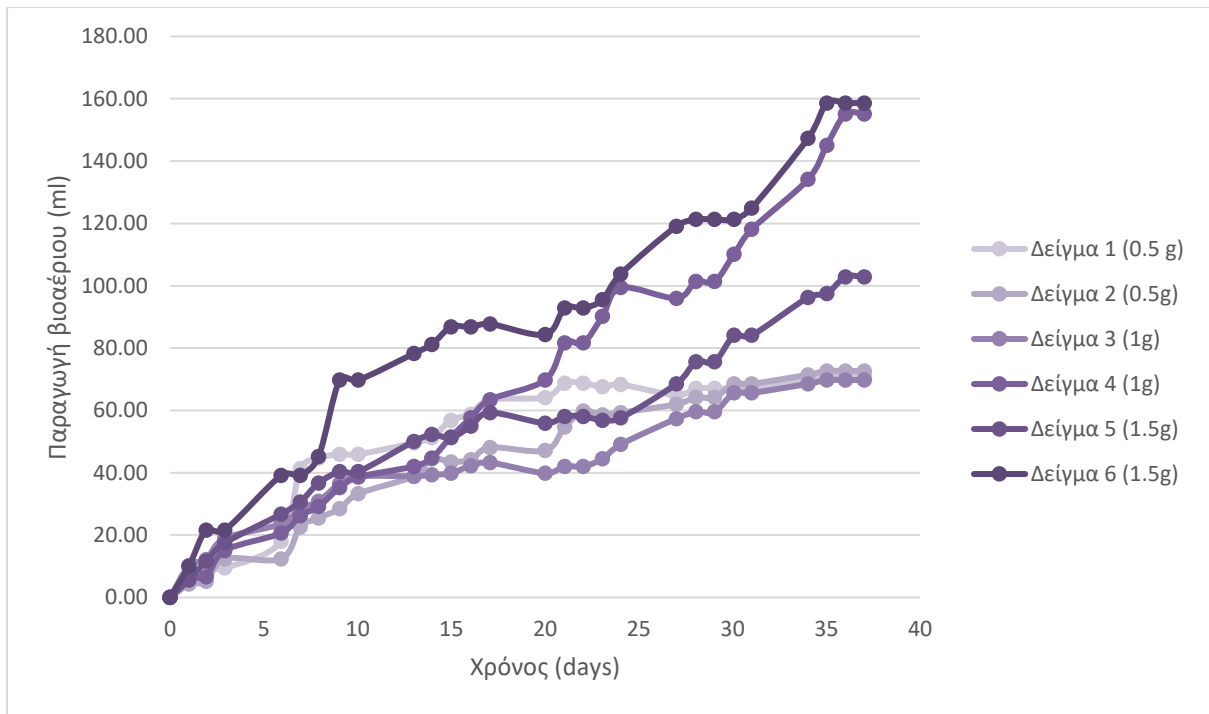


**Σχήμα 8.8:** Παραγωγή βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για το υπόλειμμα ζύμωσης του 4<sup>ου</sup> κύκλου.

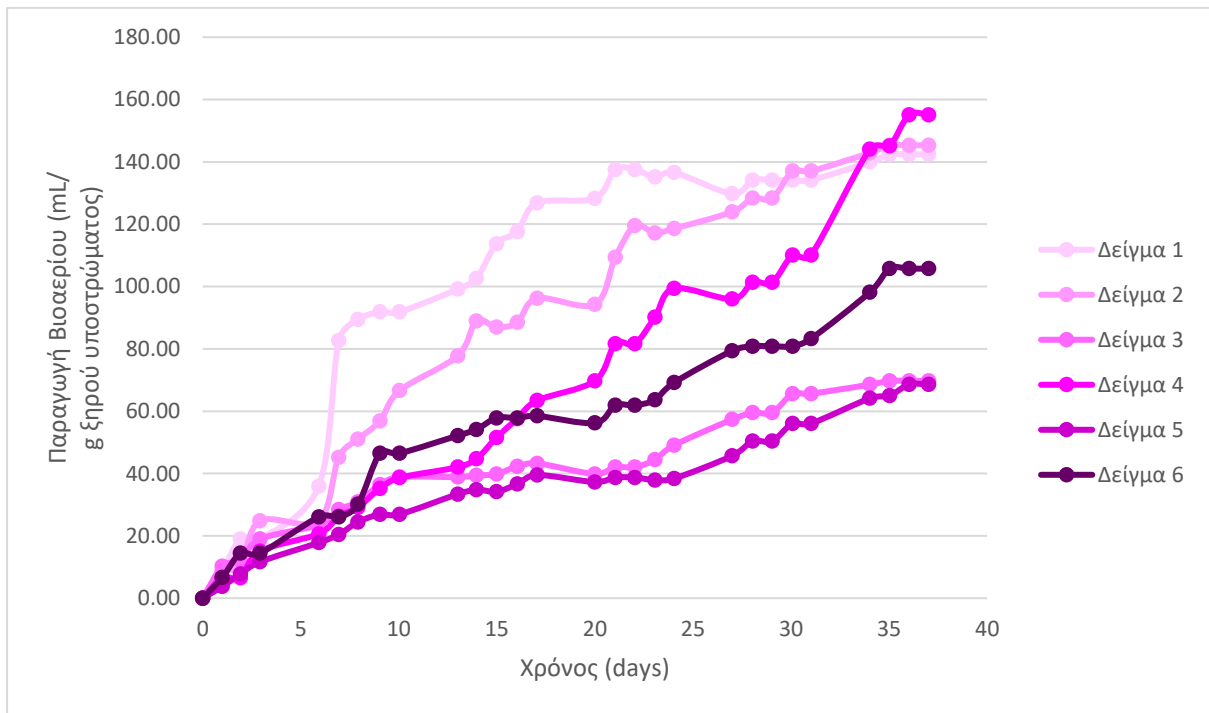


**Σχήμα 8.9:** Παραγωγή βιοαερίου ανά g ξηρού υποστρώματος συναρτήσει του χρόνου για το υπόλειμμα ζύμωσης του 4<sup>ου</sup> κύκλου.

Στα σχήματα 8.10 και 8.11 παρουσιάζεται η χρονική παραγωγή βιοαερίου για τα κλαδέματα.



**Σχήμα 8.10:** Παραγωγή βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για τα κλαδέματα.



**Σχήμα 8.11:** Παραγωγή βιοαερίου ανά g ξηρού υποστρώματος συναρτήσει του χρόνου για τα κλαδέματα.

### 8.3 Κινητική παραγωγής βιοαερίου

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:

$$\frac{dS}{dt} = -kS \quad (8.1)$$

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 βιοαερίου, τότε προκύπτει η σχέση:

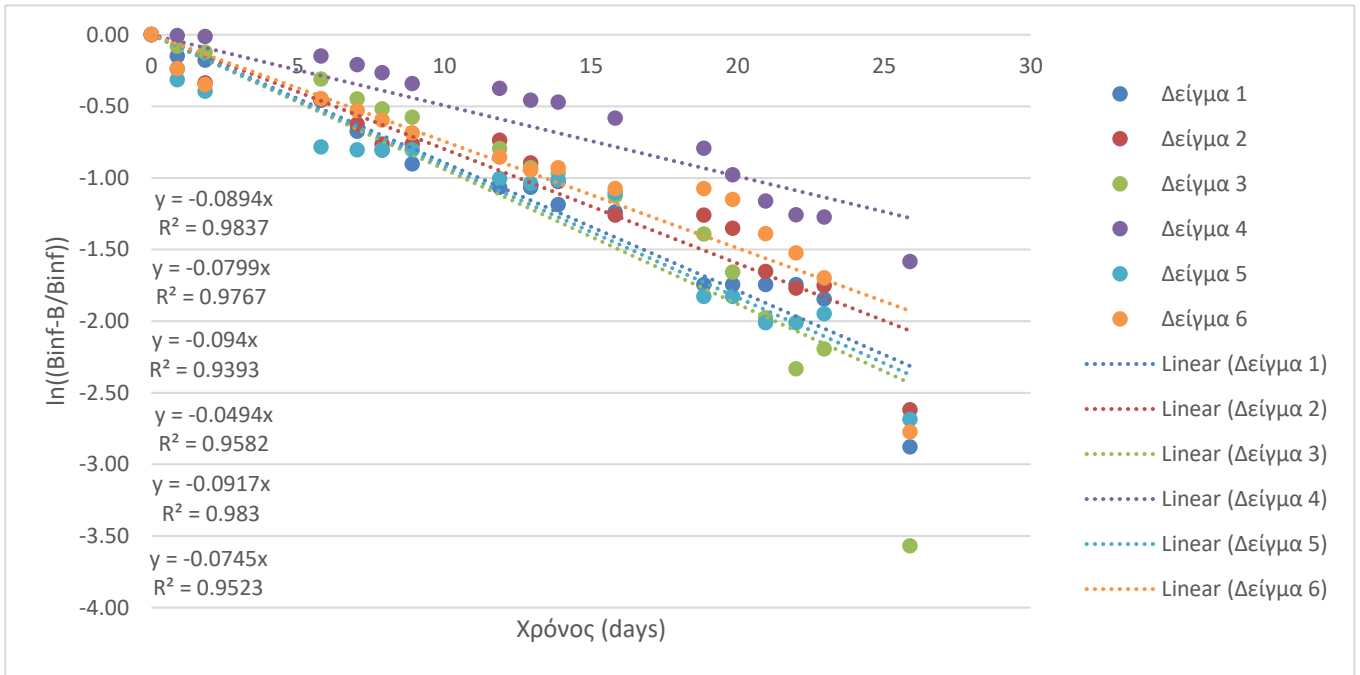
$$\ln \frac{B_{inf}-B}{B_{inf}} = -kt \quad (8.2)$$

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

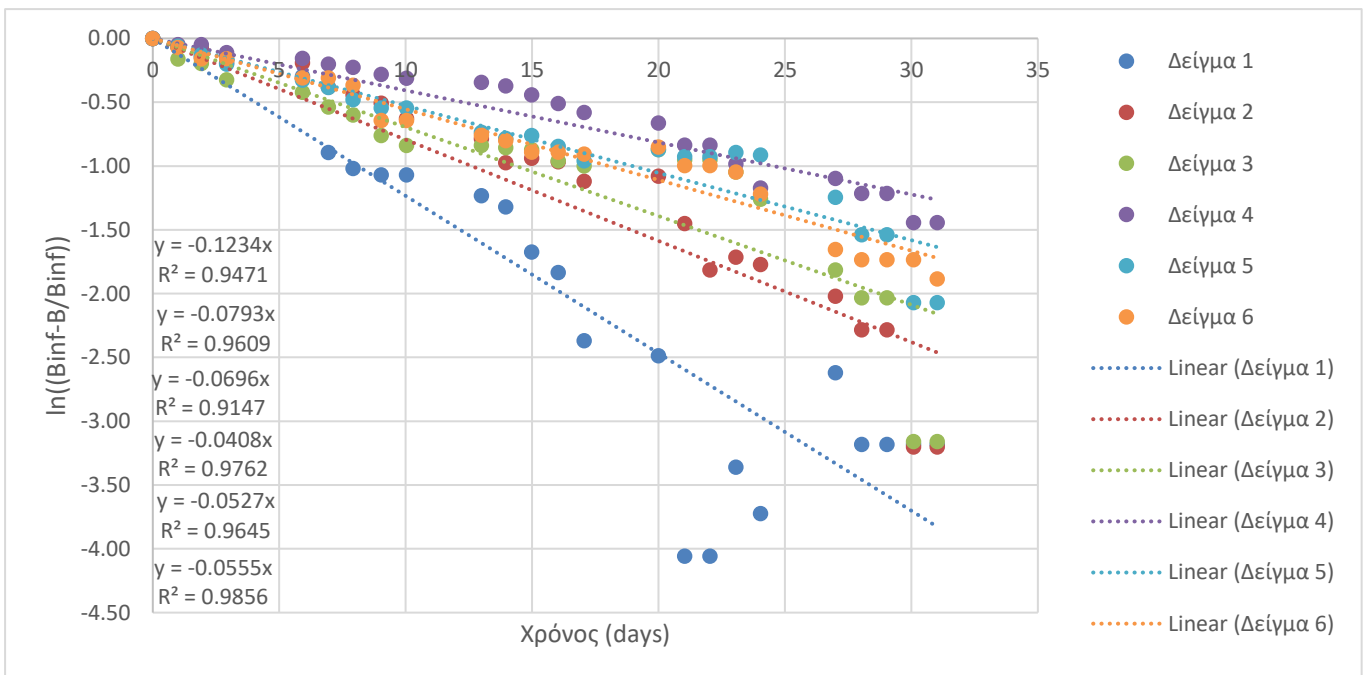
Τώρα, η τιμή της σταθεράς υδρόλυσης πρώτης τάξης,  $k_h$ , μπορεί να προσδιοριστεί ως η κλίση της γραμμικής καμπύλης που ελήφθη. Αυτή η τιμή είναι χαρακτηριστική ενός δεδομένου υποστρώματος και δίνει πληροφορίες σχετικά με το χρόνο που απαιτείται για τη δημιουργία μιας αναλογίας του τελικού δυναμικού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

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ενδεικτικά ο αλγόριθμος επεξεργασίας των πειραμάτων μέτρησης του δυναμικού βιοαερίου κλαδεμάτων ορισμένων μετρήσεων.

Μετασχηματίζοντας τα δεδομένα της παραγωγή του βιοαερίου σύμφωνα με την εξίσωση [8.2], καταρτίστηκε το διάγραμμα του Σχήματος 8.12. Με γραμμική παλινδρόμηση των μετασχηματισμένων πειραματικών δεδομένων υπολογίστηκε η σταθερά  $k$  καθώς και ο συντελεστής συσχέτισης.



**Σχήμα 8.12:** Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων παραγωγής βιοαερίου για το υπόλειμμα ζύμωσης του 1<sup>ου</sup> κύκλου.



**Σχήμα 8.13:** Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων παραγωγής βιοαερίου για τα κλαδέματα.

Από τα σχήματα είναι φανερό ότι η απλή εκθετική εξίσωση μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά ( $0.9392 < R_1^2 < 0.9838$ ,  $0.9146 < R_2^2 < 0.9857$ ) την παραγωγή του βιοαερίου και για τα 2 υποστρώματα. Συγκεντρωτικά οι σταθερές που υπολογίστηκαν, καθώς και η μέση τους με την τυπική απόκλιση παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

**Πίνακας 8.7:** Σταθερά κινητικής παραγωγής βιοαερίου για υπόλειμμα ζύμωσης 1<sup>ου</sup> κύκλου.

Δείγμα	k(d <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	0.0894	0.9837
2	0.0799	0.9767
3	0.0940	0.9393
4	0.0494	0.9582
5	0.0917	0.9830
6	0.0745	0.9523
<b>Μέση τιμή</b>	<b>0.0798</b>	<b>0.9655</b>
<b>Τυπική απόκλιση</b>	<b>0.0167</b>	<b>0.0183</b>

**Πίνακας 8.8:** Σταθερά κινητικής παραγωγής βιοαερίου για υπόλειμμα ζύμωσης 2<sup>ου</sup> κύκλου.

Δείγμα	k(d <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
7	0.0362	0.8278
8	0.0410	0.9372
9	0.0645	0.8927
10	0.0682	0.7772
11	0.0434	0.9066
<b>Μέση τιμή</b>	<b>0.0507</b>	<b>0.8683</b>
<b>Τυπική απόκλιση</b>	<b>0.0146</b>	<b>0.0647</b>

**Πίνακας 8.9:** Σταθερά κινητικής παραγωγής βιοαερίου για υπόλειμμα αλκαλικής υδρόλυσης 2<sup>ου</sup> κύκλου.

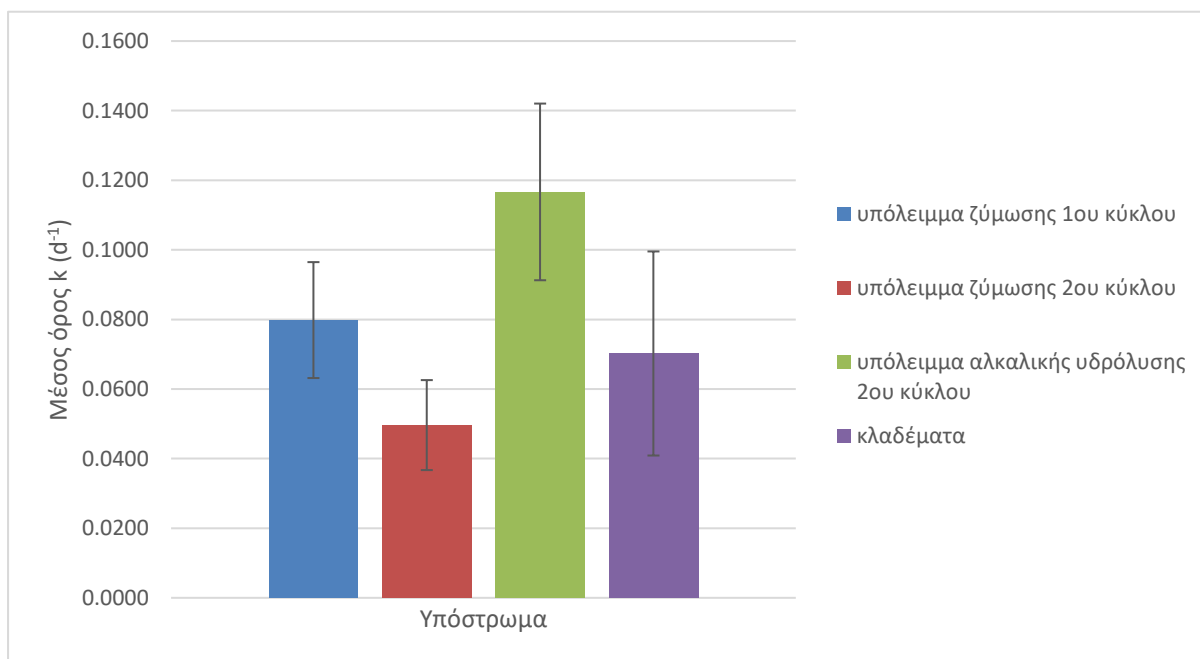
Δείγμα	k(d <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
7	0.0426	0.6387
8	0.0308	0.7059
9	0.0151	0.5530
10	0.0987	0.8798
11	0.1346	0.9562
<b>Μέση τιμή</b>	<b>0.0644</b>	<b>0.7467</b>
<b>Τυπική απόκλιση</b>	<b>0.0503</b>	<b>0.1677</b>

**Πίνακας 8.10:** Σταθερά κινητικής παραγωγής βιοαερίου για τα κλαδέματα.

Δείγμα	k(d <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	0.1234	0.9471
2	0.0793	0.9609
3	0.0696	0.9147
4	0.0408	0.9762
5	0.0527	0.9645

6	0.0555	0.9856
<b>Μέση τιμή</b>	<b>0.0702</b>	<b>0.9582</b>
<b>Τυπική απόκλιση</b>	<b>0.0293</b>	<b>0.0250</b>

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι μέσοι όροι των κινητικών αφού έγινε αποκοπή των μετρήσεων που είχαν  $R^2 < 0.85$ .



**Σχήμα 8.14:** Σταθερές κινητικής παραγωγής βιοαερίου

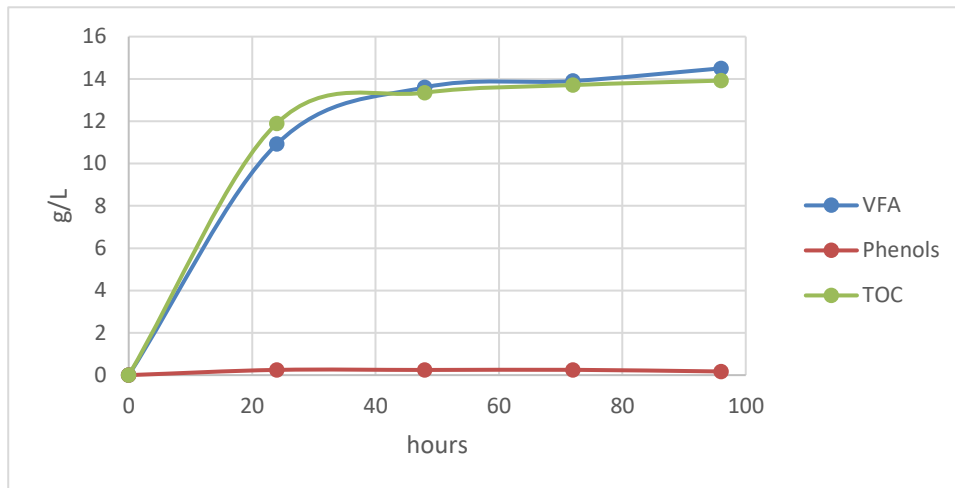
Τα αποτελέσματα του σχήματος 8.14 είναι λογικά και αναμενόμενα. Η σταθερά υδρόλυσης του υπολείμματος αλκαλικής υδρόλυσης έχει την μεγαλύτερη, παρά το γεγονός ότι εμφανίζει πολύ χαμηλό δυναμικό βιοαερίου τιμή γιατί είναι υγρό υπόστρωμα, ενώ τα υπόλοιπα υποστρώματα είναι στερεά. Η κινητική για το υπόλειμμα ζύμωσης του 2<sup>ου</sup> κύκλου έχει την μικρότερη τιμή επειδή δεν υπάρχουν οι πεντόζες και οι εξόζες της υγρής φάσης δεδομένου ότι επεξεργάζεται μόνο η στερεή φάση η οποία είναι δυσκολότερο να υδρολυθεί συγκριτικά με την υγρή φάση.

Όσο αφορά τις σταθερές υδρόλυσης του πρώτου κύκλου και των κλαδεμάτων, βρίσκονται μεταξύ των κινητικών που περιεγράφηκαν παραπάνω για διαφορετικούς λόγους. Το υπόστρωμα από το υπόλειμμα της ζύμωσης του 1<sup>ου</sup> κύκλου περιέχει εύκολα βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις, όπως είναι οι υπολοιπούμενες πεντόζες και εξόζες. Τα κλαδέματα έχουν μεγαλύτερη σταθερά υδρόλυσης από το υπόλειμμα ζύμωσης του 2<sup>ου</sup> κύκλου πιθανώς διότι ότι τα κλαδέματα έχουν ένα ποσοστό υδατοδιαλυτών στερεών το οποίο μπορεί γρήγορα να αποδομηθεί αναερόβια.

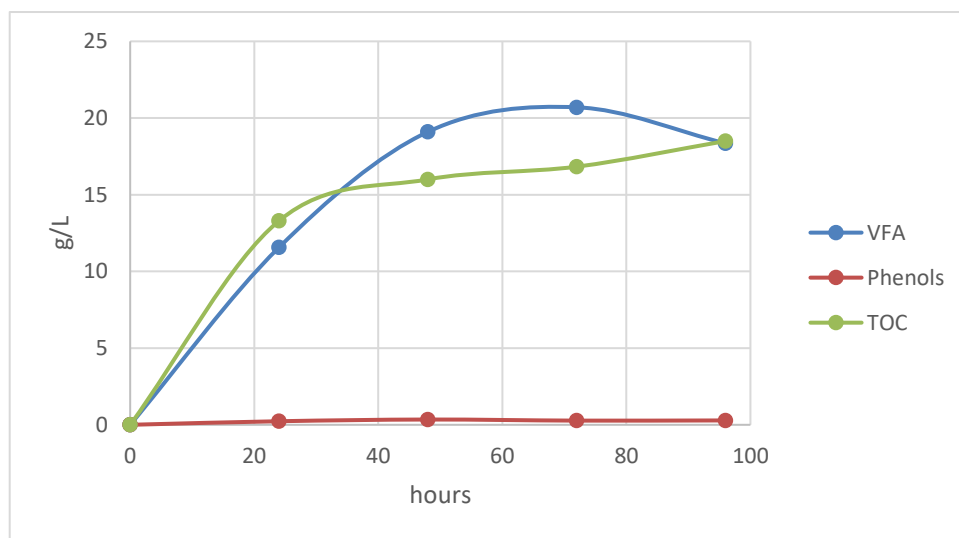
## 8.4 Επεξεργασία πρωτογενών αποτελεσμάτων

### 8.4.1 Κύκλος 1 (Αλκοολική ζύμωση με αλκαλική προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση)

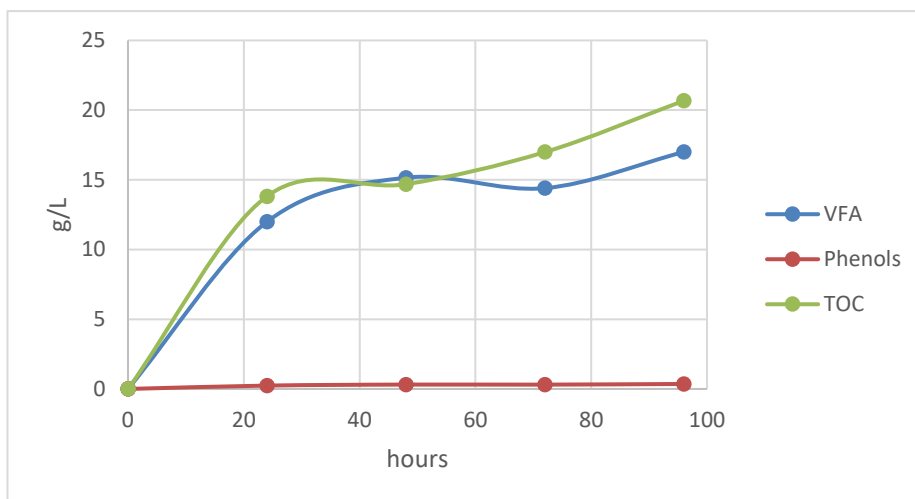
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των VFA, φαινολών και TOC συναρτήσει του χρόνου και για τις 3 συγκεντρώσεις του NaOH ξεχωριστά.



**Σχήμα 8.15:** Συγκεντρώσεις VFA, φαινολών και TOC συναρτήσει του χρόνου για NaOH 0.3M.



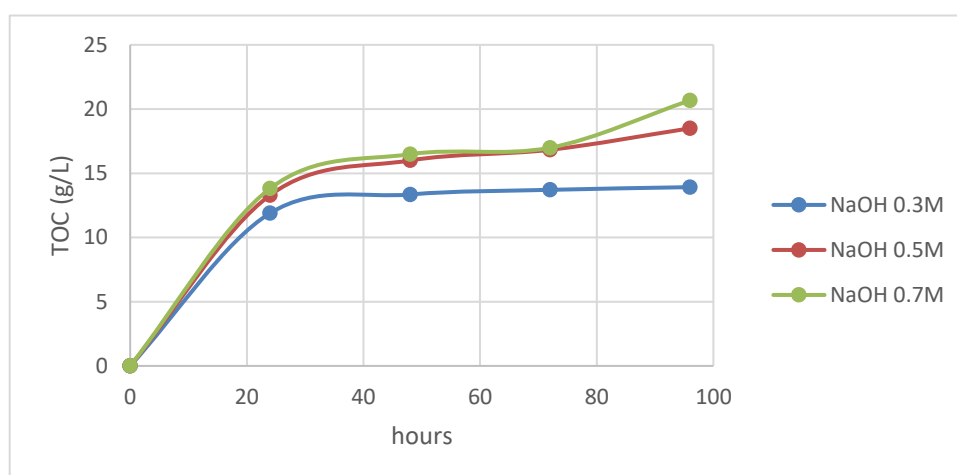
**Σχήμα 8.16:** Συγκεντρώσεις VFA, φαινολών και TOC συναρτήσει του χρόνου για NaOH 0.5M.



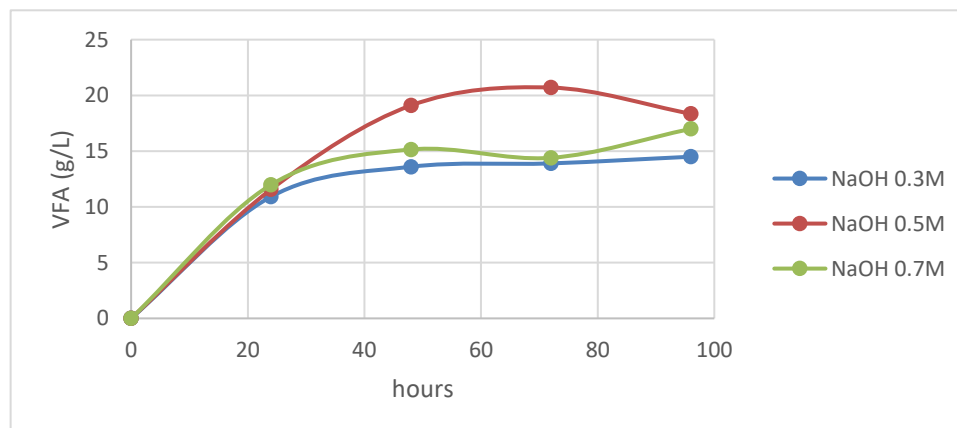
**Σχήμα 8.17:** Συγκεντρώσεις VFA, φαινολών και TOC συναρτήσει του χρόνου για NaOH 0.7M.

Και για τις 3 συγκεντρώσεις παρατηρείται μια απότομη αύξηση τις πρώτες 24 ώρες και έπειτα είτε σταθεροποιούνται οι συγκεντρώσεις είτε υπάρχουν πιο ομαλές μεταβολές.

Στα ακόλουθα σχήματα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των VFA, φαινολών και TOC συναρτήσει του χρόνου και για τις 3 συγκεντρώσεις του NaOH μαζί.

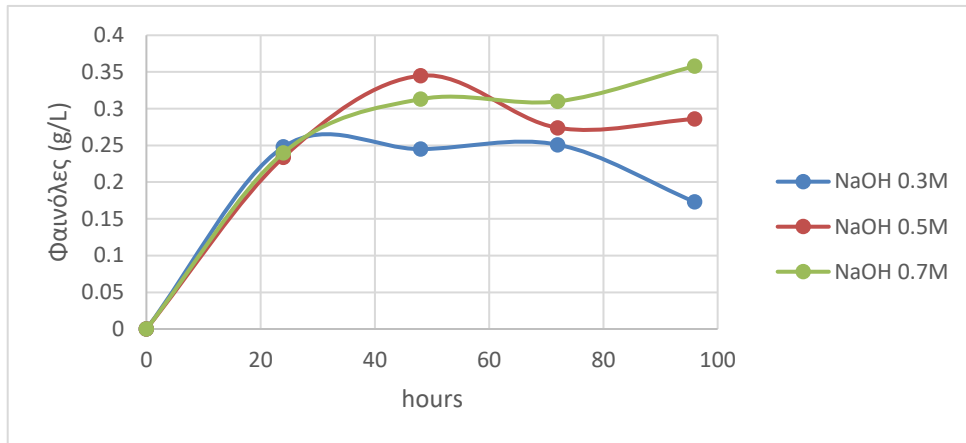


**Σχήμα 8.18:** Συγκέντρωση TOC συναρτήσει του χρόνου και για τις 3 συγκεντρώσεις NaOH.



**Σχήμα 8.19:** Συγκέντρωση VFA συναρτήσει του χρόνου και για τις 3 συγκεντρώσεις NaOH.



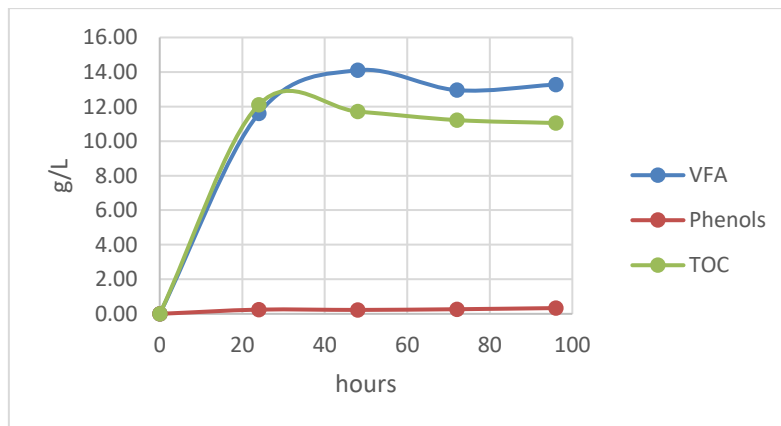


**Σχήμα 8.20:** Συγκέντρωση φαινολών συναρτήσει του χρόνου και για τις 3 συγκεντρώσεις NaOH.

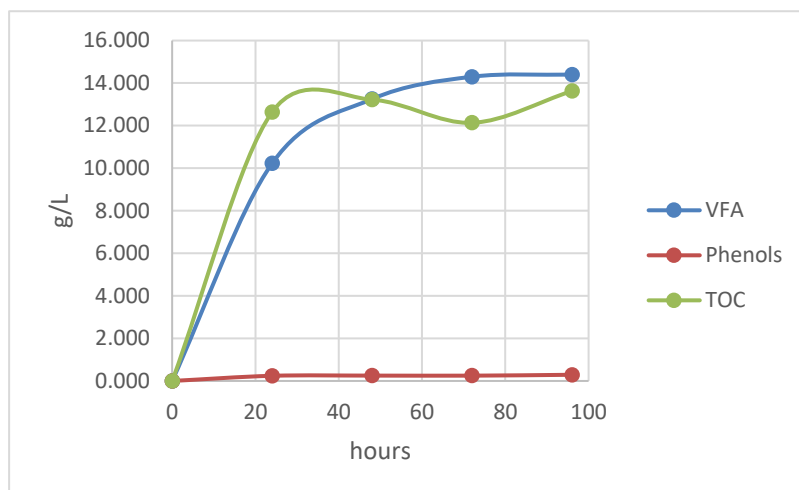
Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων του TOC, των VFA και των φαινολών προκύπτει γενικά ότι οι συγκεντρώσεις και των τριών αυτών συστατικών αυξάνονται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του αλκαλικού μέσου. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, δεδομένου αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH, οδηγεί σε περαιτέρω διάσπαση της λιγνοκυτταρικής δομής και απελευθέρωση των ενώσεων αυτών.

#### 8.4.2 Κύκλος 2 (Αλκοολική ζύμωση με αλκαλική προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση για την υγρή και στερεή φάση ξεχωριστά)

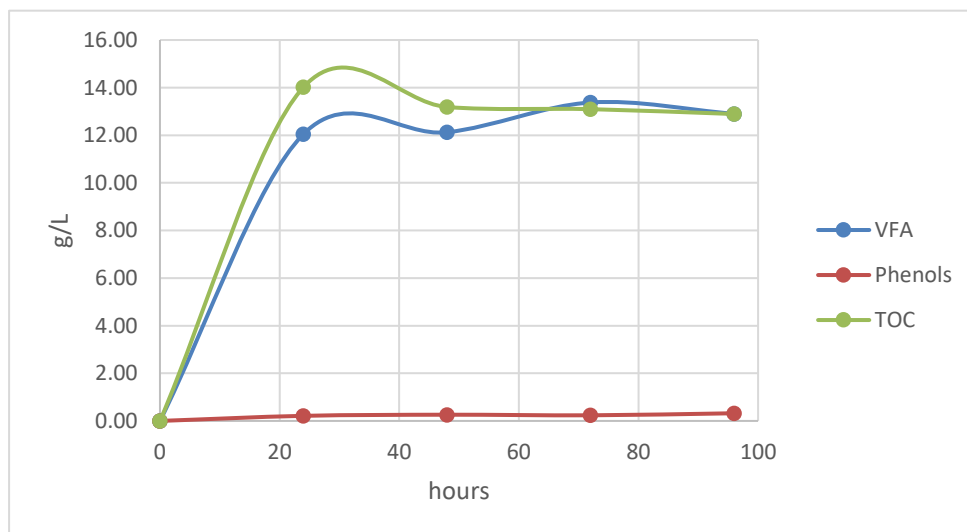
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των VFA, φαινολών και TOC συναρτήσει του χρόνου και για τις 3 συγκεντρώσεις του NaOH ξεχωριστά.



**Σχήμα 8.21:** Συγκεντρώσεις VFA, φαινολών και TOC συναρτήσει του χρόνου για NaOH 0.3M.

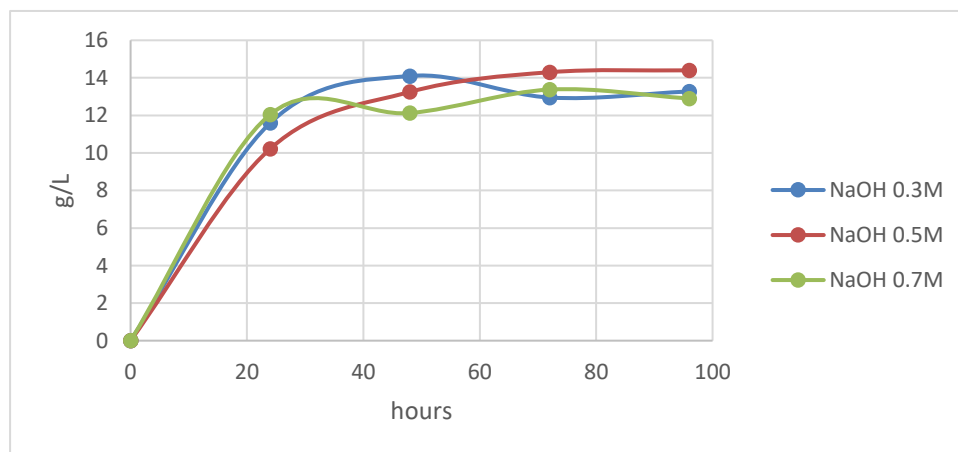


**Σχήμα 8.22:** Συγκεντρώσεις VFA, φαινολών και TOC συναρτήσει του χρόνου για NaOH 0.5M.

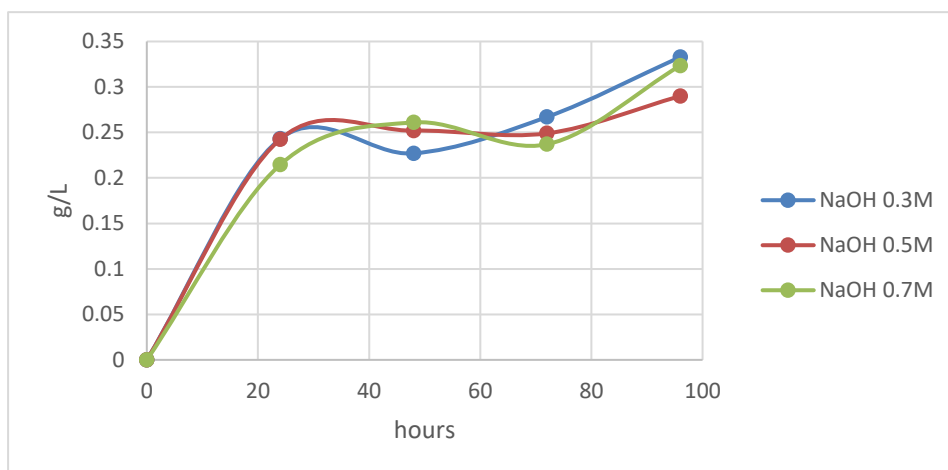


**Σχήμα 8.23:** Συγκεντρώσεις VFA, φαινολών και TOC συναρτήσει του χρόνου για NaOH 0.7M.

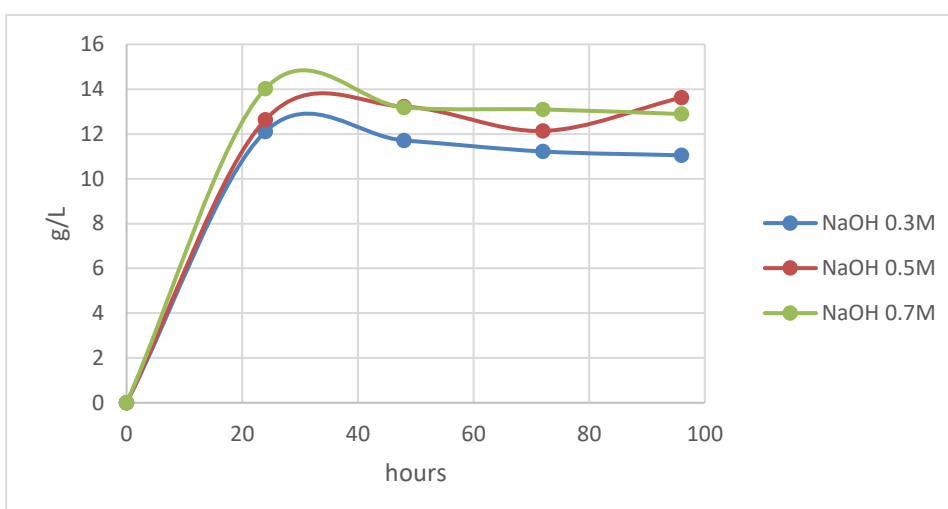
Στα ακόλουθα σχήματα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των VFA, φαινολών και TOC συναρτήσει του χρόνου και για τις 3 συγκεντρώσεις του NaOH μαζί.



**Σχήμα 8.24:** Συγκέντρωση VFA συναρτήσει του χρόνου και για τις 3 συγκεντρώσεις NaOH.



**Σχήμα 8.25:** Συγκέντρωση φαινολών συναρτήσει του χρόνου και για τις 3 συγκεντρώσεις NaOH.

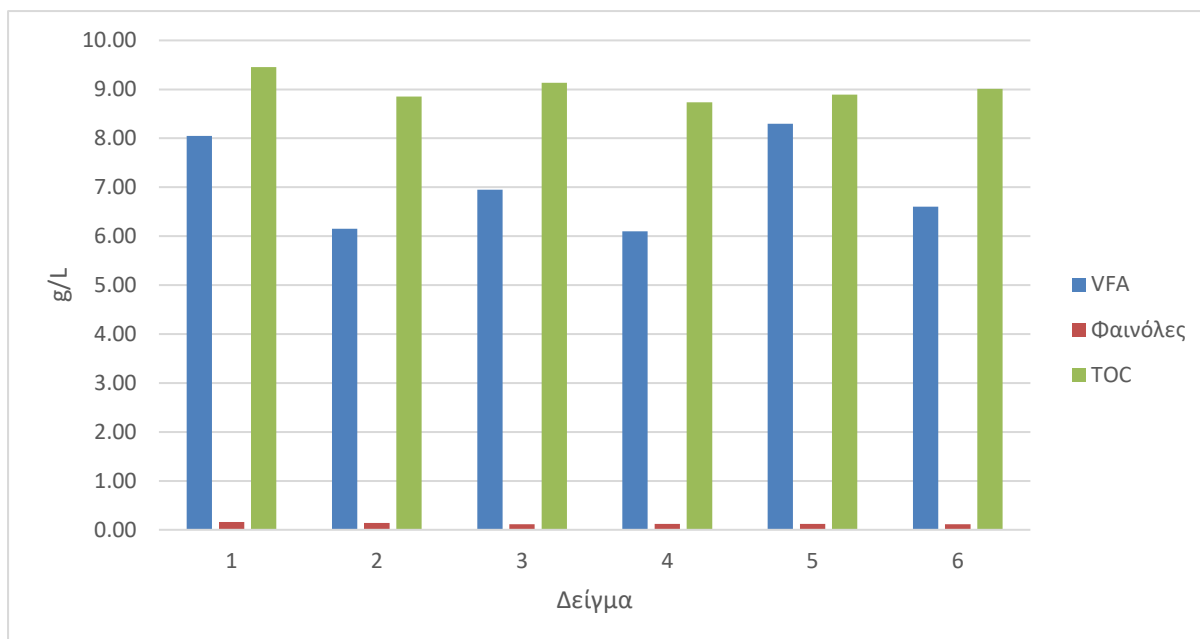


**Σχήμα 8.26:** Συγκέντρωση TOC συναρτήσει του χρόνου και για τις 3 συγκεντρώσεις NaOH.

Παρατηρείται ότι και για τις 3 συγκεντρώσεις του NaOH υπάρχει μια μείωση της συγκέντρωσης του TOC μετά τις 24 ώρες και έπειτα σταθεροποιούνται κυρίως και μια αύξηση της συγκέντρωσης των φαινολών μετά τις 48 ώρες.

#### 8.4.3 Κύκλος 3 (Αλκοολική ζύμωση με όξινη προεπεξεργασία)

Ο κύκλος 3 λειτούργησε κυρίως ως δοκιμαστικός κύκλος για την μετάβαση στον κύκλο 4. Παρακάτω φαίνεται ένα σχήμα με τις συγκεντρώσεις των VFA, φαινολών και TOC για το κάθε δείγμα.

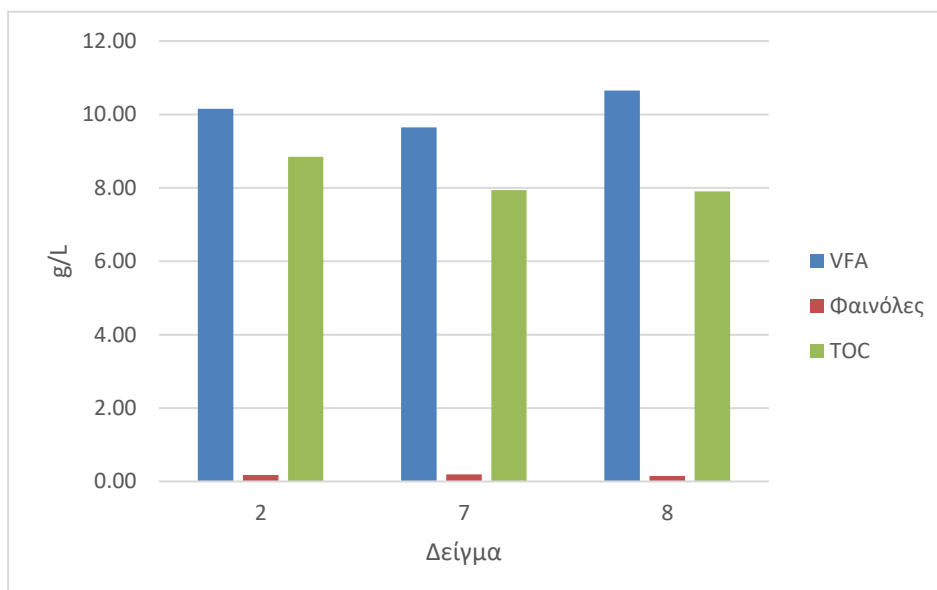


**Σχήμα 8.27:** Συγκεντρώσεις των VFA, φαινολών και TOC για το κάθε δείγμα.

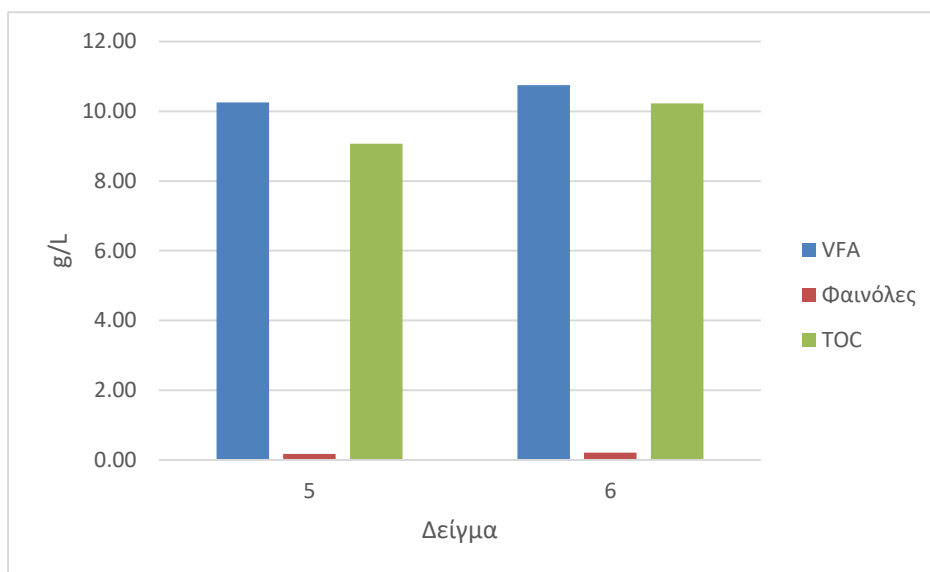
Διαφέρει από τα σχήματα των προηγούμενων κύκλων για τον λόγο ότι χρησιμοποιήθηκε  $H_2SO_4$  αντί  $NaOH$  και η όξινη προεπεξεργασία δεν διαρκεί 96 ώρες ώστε να είναι εφικτό να γίνονται μετρήσεις κάθε 24 ώρες όπως έγινε στους πρώτους κύκλους. Επίσης, όλα τα δείγματα είχαν την ίδια συγκέντρωση ( $H_2SO_4$  2% w/v) και δεν μπορούσε να γίνει σύγκριση όπως πριν.

#### 8.4.4 Κύκλος 4 (Αλκοολική ζύμωση με όξινη προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση)

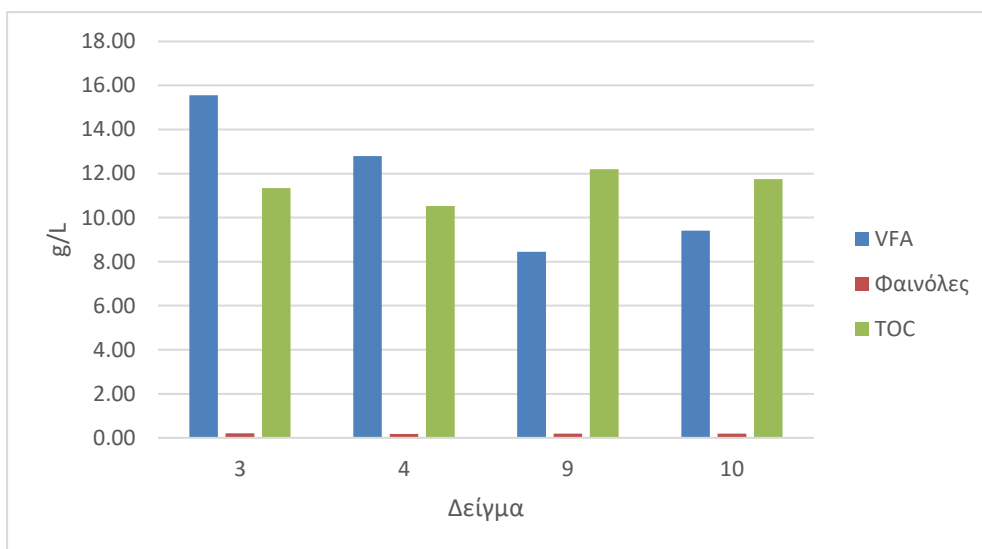
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των VFA, φαινολών και TOC μαζί για τα δείγματα ίδιας συγκέντρωσης  $H_2SO_4$ .



**Σχήμα 8.28:** Συγκεντρώσεις VFA, φαινολών και TOC για  $H_2SO_4$  1% w/v.

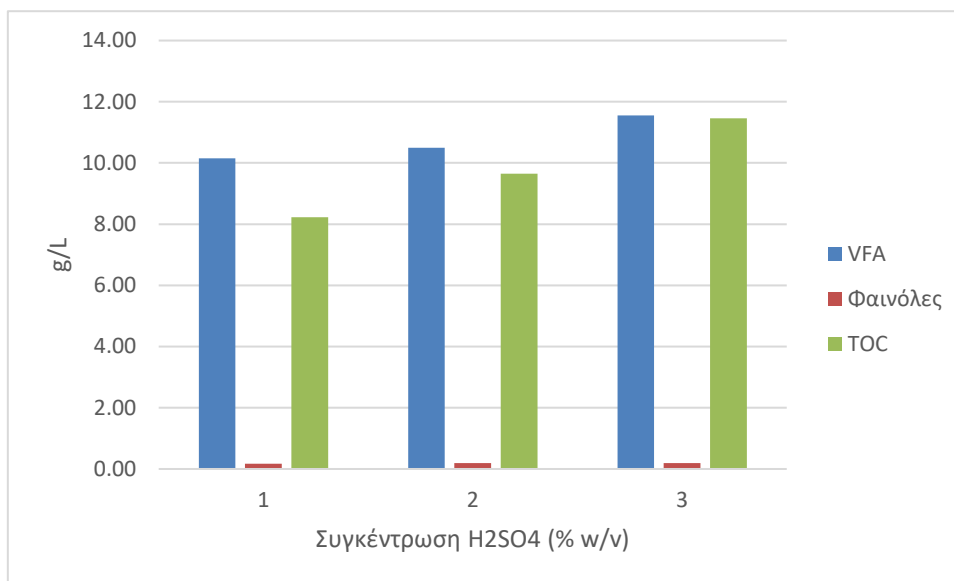


**Σχήμα 8.29:** Συγκεντρώσεις VFA, φαινολών και TOC για H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2% w/v.



**Σχήμα 8.30:** Συγκεντρώσεις VFA, φαινολών και TOC για H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3% w/v.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι μέσοι όροι των δειγμάτων για κάθε συγκέντρωση και για τις 3 παραμέτρους.



**Σχήμα 8.31:** Συγκεντρώσεις μέσω των όρων VFA, φαινολών και TOC και για τις 3 συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Όπως παρατηρείται υπάρχει μια σχετική αύξηση των συγκεντρώσεων των ενώσεων όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του οξέος κυρίως στα VFA και στο TOC.

### 8.5 Δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης

Το στάδιο της ζύμωσης προς παραγωγή αιθανόλης πραγματοποιήθηκε σε 3 διαφορετικά στάδια. Προκειμένου να προσδιοριστεί η συνολική απόδοση της κάθε διαφορετικό 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<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> έχει μοριακό βάρος Mr(glu) = 180.16 g/mol, ενώ η αιθανόλη έχει Mr(EtOH) = 46.07 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:

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

Όπου,

$M_{\text{πραγμ}}$  = 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

$C_{\text{glu}}$  η συγκέντρωση της γλυκόζης μετά την ενζυμική σακχαροποίηση (περιέχει τα ελεύθερα σάκχαρα).

$C_{\text{cel}}$  η αρχική συγκέντρωση της κυτταρίνης

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

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι αποδόσεις σακχαροποίησης και αιθανόλης σε σχέση με το αρχικό για όλα τα υποστρώματα.

### 8.5.1 Κύκλος 1 (Αλκοολική ζύμωση με αλκαλική προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση)

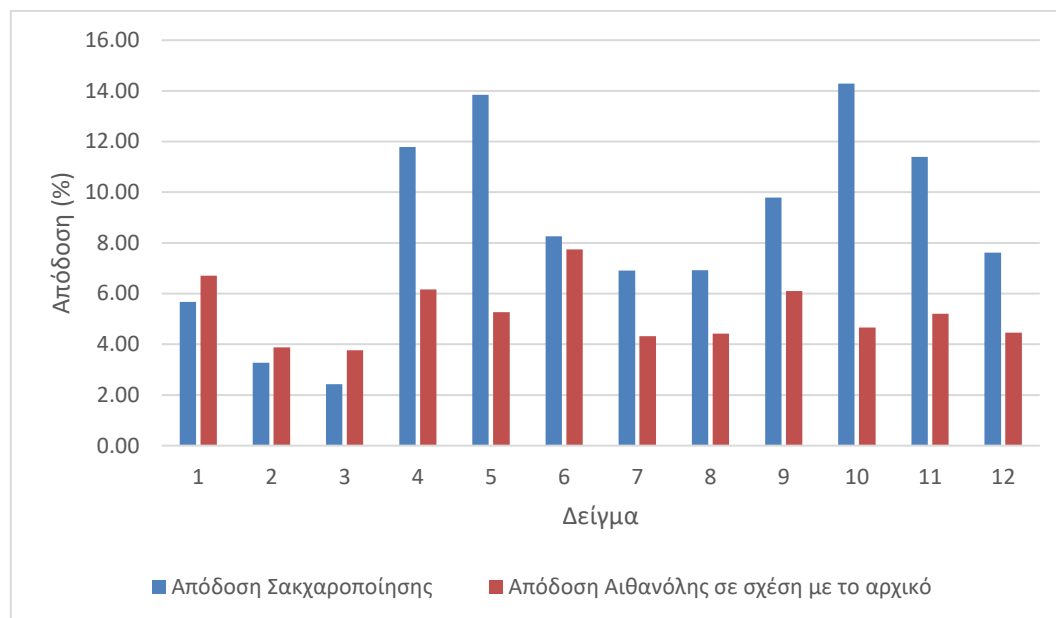
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συνθήκες του κάθε δείγματος καθώς και οι αποδόσεις σακχαροποίησης και αιθανόλης.

**Πίνακας 8.11:** Συνθήκες δειγμάτων και αποδόσεις του 1<sup>ου</sup> κύκλου.

A/A	NaOH (M)	CellicCtec2 ( $\mu\text{L/g cellulose}$ )	Απόδοση Σακχαροποίησης %SG	% Απόδοση Αιθανόλης σε σχέση με το αρχικό
1	0.3	25	5.67	6.71
2	0.3	25	3.27	3.87
3	0.3	75	2.42	3.76
4	0.3	75	11.78	6.16
5	0.5	50	13.85	5.26
6	0.5	50	8.27	7.74
7	0.5	50	6.92	4.32
8	0.5	50	6.92	4.42
9	0.7	25	9.79	6.10
10	0.7	25	14.29	4.67

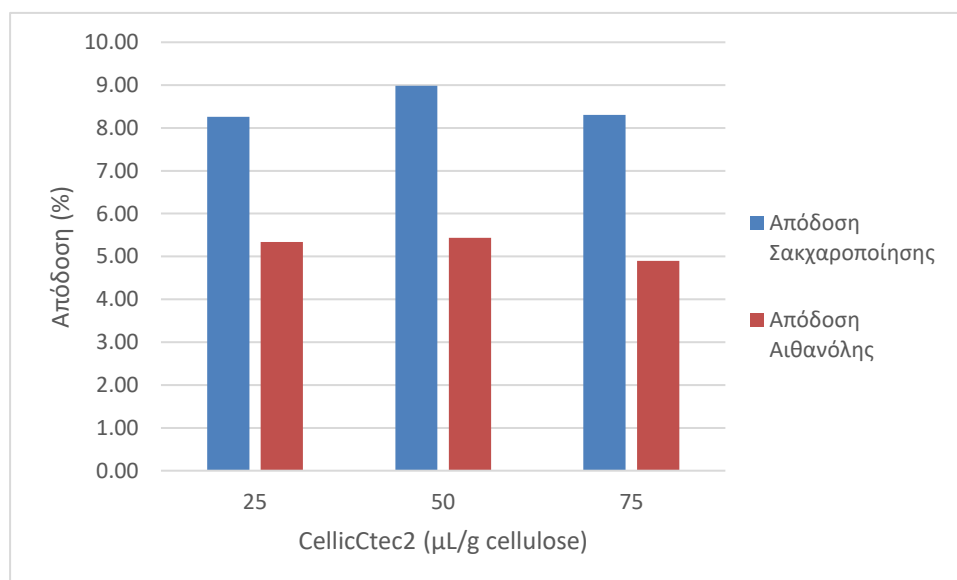
11	0.7	75	11.40	5.21
12	0.7	75	7.61	4.45
<b>Average</b>			<b>8.52</b>	<b>5.22</b>

Στο σχήμα 8.32 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα.



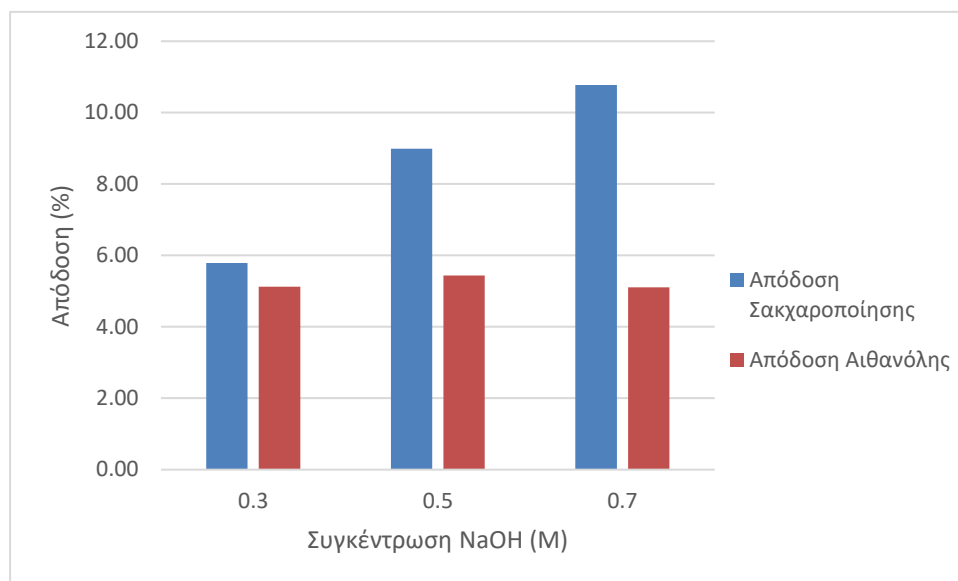
**Σχήμα 8.32:** Αποδόσεις 1<sup>ου</sup> κύκλου για κάθε δείγμα.

Στα σχήματα 8.33 και 8.34 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των αποδόσεων σακχαροποίησης και αιθανόλης του κύκλου 1 συναρτήσει της ποσότητας του ενζύμου και της συγκέντρωσης NaOH αντίστοιχα.



**Σχήμα 8.33:** Αποδόσεις σακχαροποίησης και αιθανόλης συναρτήσει της ποσότητας του ενζύμου.





**Σχήμα 8.34:** Αποδόσεις σακχαροποίησης και αιθανόλης συναρτήσει της συγκέντρωσης NaOH.

Παρατηρώντας τα σχήματα 8.33 και 8.34 δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια ιδιαίτερη συσχέτιση της απόδοσης αιθανόλης με την ποσότητα του ενζύμου αλλά ούτε και με την συγκέντρωση του NaOH. Η απόδοση της σακχαροποίησης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης. Αυτό εξηγείται επειδή με την αύξηση της συγκέντρωσης της βάσης αποικοδομείται περισσότερη ημικυτταρίνη και υπάρχουν περισσότερα σάκχαρα ελεύθερα. Όπως θα μελετηθεί και σε επόμενες ενότητες στον παραγοντικό σχεδιασμό, θα μελετηθεί και θα υπολογιστεί κατά πόσο κάθε παράγοντας επηρεάζει τις 2 αυτές αποδόσεις. Βέβαια οι αποδόσεις είναι αρκετά χαμηλές οπότε η χρήση του αλκαλικού μέσου δεν φαίνεται να είναι αποδοτική προς την κατεύθυνση της παραγωγής βιοαιθανόλης.

### 8.5.2 Κύκλος 2 (Αλκοολική ζύμωση με αλκαλική προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση για την υγρή και στερεή φάση ξεχωριστά)

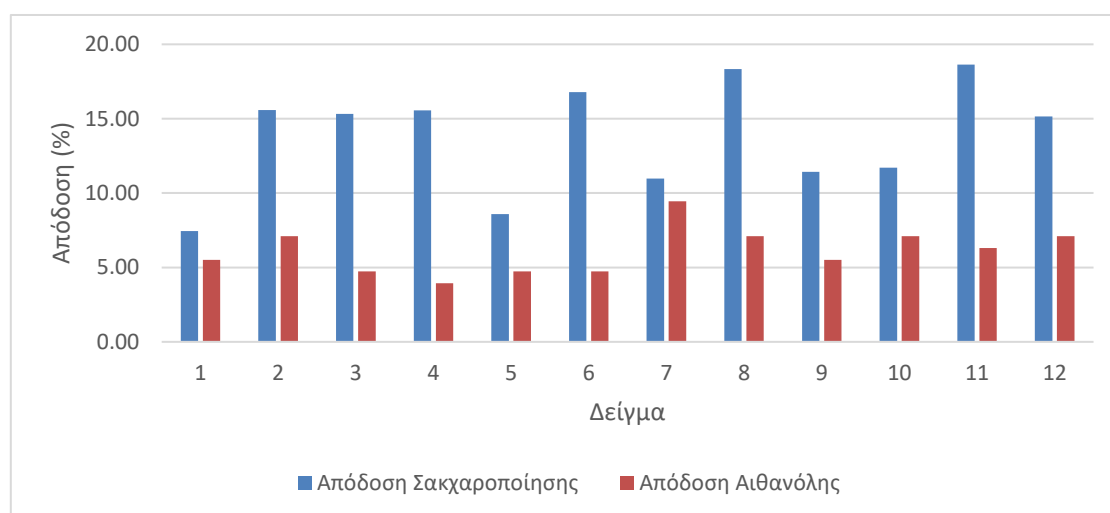
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συνθήκες του κάθε δείγματος καθώς και οι αποδόσεις σακχαροποίησης και αιθανόλης.

**Πίνακας 8.12:** Συνθήκες δειγμάτων και αποδόσεις του 2<sup>ου</sup> κύκλου.

A/A	NaOH (M)	CellicCtec2 (μL/g cellulose)	Απόδοση Σακχαροποίησης %SG	% Απόδοση Αιθανόλης σε σχέση με το αρχικό
1	0.3	25	7.45	5.52
2	0.3	25	15.57	7.09
3	0.3	75	15.32	4.73
4	0.3	75	15.56	3.94

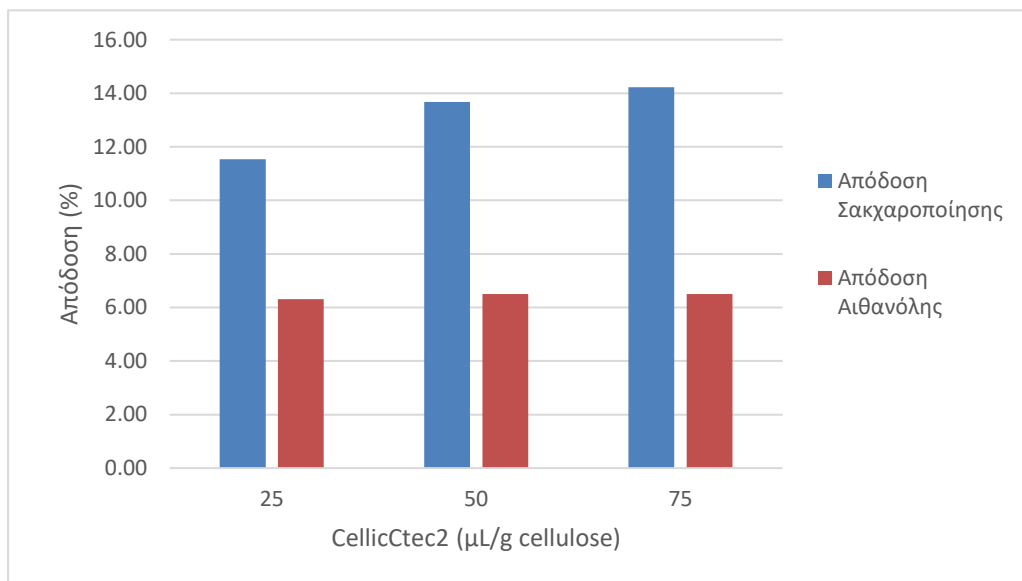
5	0.5	50	8.59	4.73
6	0.5	50	16.79	4.73
7	0.5	50	10.97	9.46
8	0.5	50	18.33	7.09
9	0.7	25	11.42	5.52
10	0.7	25	11.70	7.10
11	0.7	75	18.63	6.30
12	0.7	75	15.15	7.09
<b>Average</b>			<b>13.79</b>	<b>6.11</b>

Στο σχήμα 8.35 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα.

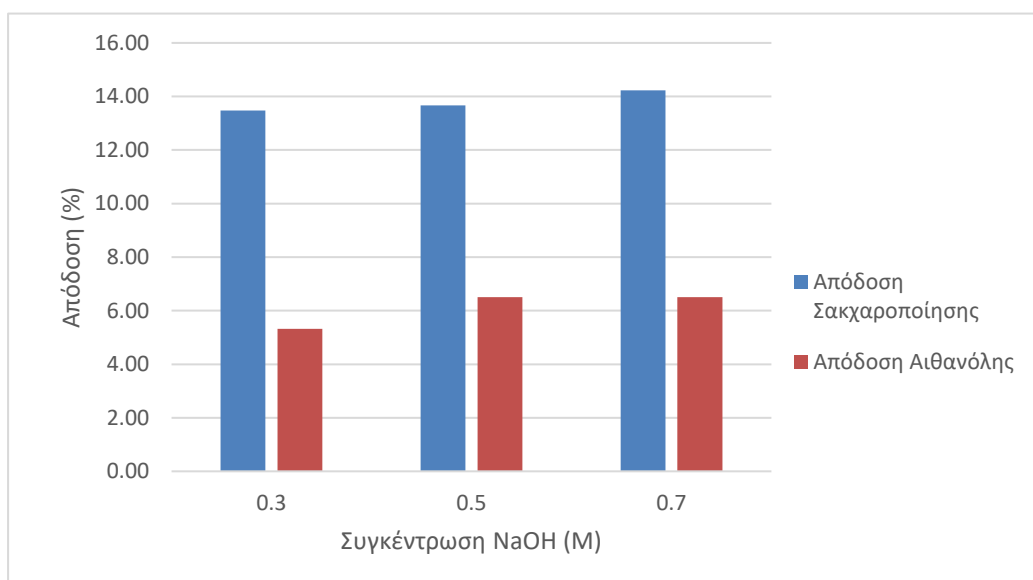


**Σχήμα 8.35:** Αποδόσεις 2<sup>ου</sup> κύκλου για κάθε δείγμα.

Στα σχήματα 8.36 και 8.37 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των αποδόσεων σακχαροποίησης και αιθανόλης του κύκλου 2 συναρτήσει της ποσότητας του ενζύμου και της συγκέντρωσης NaOH αντίστοιχα.



**Σχήμα 8.36:** Αποδόσεις σακχαροποίησης και αιθανόλης συναρτήσει της ποσότητας του ενζύμου.



**Σχήμα 8.37:** Αποδόσεις σακχαροποίησης και αιθανόλης συναρτήσει της συγκέντρωσης NaOH.

Η απόδοση αιθανόλης δεν φαίνεται να έχει κάποια συσχέτιση εκ πρώτης όψεως με κανένα από τους 2 παράγοντες. Όσο αφορά την απόδοση σακχαροποίησης φαίνεται να έχει μια αυξητική τάση όσο αυξάνεται η ποσότητα του ενζύμου αλλά δεν ισχύει το ίδιο και για την συγκέντρωση του NaOH. Πιο ακριβή συμπεράσματα θα εξαχθούν στην πορεία κατά την μελέτη του παραγοντικού σχεδιασμού έτσι ώστε να υπολογιστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η συσχέτιση των παραγόντων με τις αποδόσεις για τον 2<sup>ο</sup> κύκλο όπως και για τους υπόλοιπους κύκλους.

Οι αποδόσεις σε αιθανόλη που παρατηρήθηκαν και σε αυτόν τον κύκλο ήταν αρκετά χαμηλές, αν και λίγο υψηλότερες από τον 1<sup>ο</sup> κύκλο. Η μικρή αύξηση των αποδόσεων μπορεί να οφείλεται στην

απομάκρυνση κάποιων παρεμποδιστικών ουσιών οι οποίες απομακρύνοντας την υγρή φάση, απομακρύνθηκαν και αυτές.

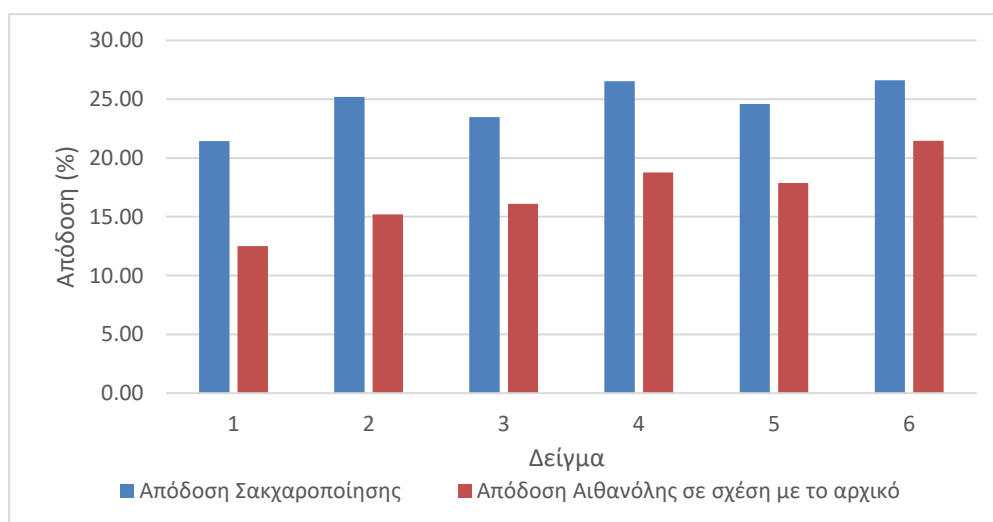
### 8.5.3 Κύκλος 3 (Αλκοολική ζύμωση με όξινη προεπεξεργασία)

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συνθήκες του κάθε δείγματος καθώς και οι αποδόσεις σακχαροποίησης και αιθανόλης.

**Πίνακας 8.13:** Συνθήκες δειγμάτων και αποδόσεις του 3<sup>ου</sup> κύκλου.

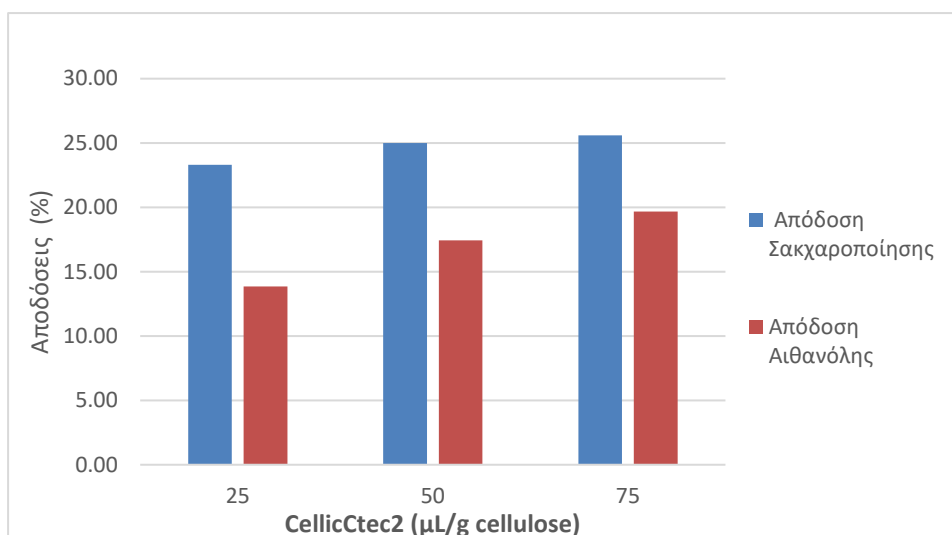
A/A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%w/v)	CellicCtec2 (μL/g cellulose)	Απόδοση Σακχαροποίησης %SG	% Απόδοση Αιθανόλης σε σχέση με το αρχικό
1	2	25	21.43	12.52
2	2	25	25.20	15.20
3	2	50	23.47	16.09
4	2	50	26.53	18.77
5	2	75	24.59	17.88
6	2	75	26.60	21.46
<b>Average</b>			<b>24.64</b>	<b>16.99</b>

Στο σχήμα 8.38 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα.



**Σχήμα 8.38:** Αποδόσεις 3<sup>ου</sup> κύκλου για κάθε δείγμα.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των αποδόσεων σε σχέση με την ποσότητα του ενζύμου.



**Σχήμα 8.39:** Αποδόσεις (μ.ό.) 3<sup>ου</sup> κύκλου σε σχέση με την ποσότητα ενζύμου.

Αυξάνοντας την ποσότητα του ενζύμου υπάρχει αυξητική τάση και στις 2 αποδόσεις. Επίσης, από το παραπάνω σχήμα μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι χρησιμοποιώντας οξύ αντί βάσης στην προεπεξεργασία αυξήθηκαν σημαντικά οι αποδόσεις, αν και διατηρούνται ακόμα σε χαμηλά επίπεδα. Αυτός ήταν και ο σκοπός του 3<sup>ου</sup> κύκλου, να εξαχθεί δηλαδή αν για τις ίδιες ποσότητες ενζύμου το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> έχει καλύτερα αποτελέσματα από το NaOH.

#### 8.5.4 Κύκλος 4 (Αλκοολική ζύμωση με όξινη προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση)

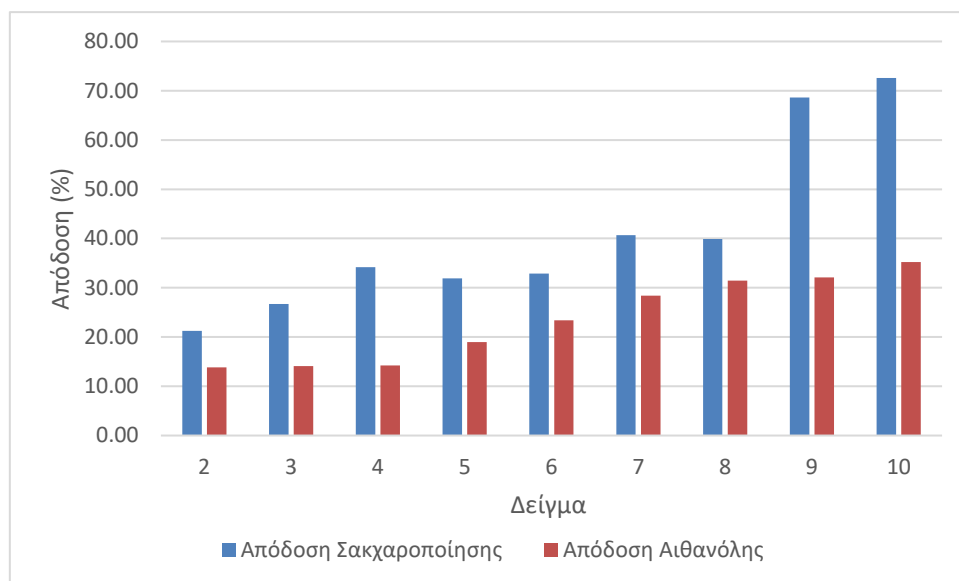
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συνθήκες του κάθε δείγματος καθώς και οι αποδόσεις σακχαροποίησης και αιθανόλης.

**Πίνακας 8.14:** Συνθήκες δειγμάτων και αποδόσεις του 4<sup>ου</sup> κύκλου.

A/A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% w/v)	CellicCtec2 (μL/g cellulose)	Απόδοση Σακχαροποίησης %SG	% Απόδοση Αιθανόλης σε σχέση με το αρχικό
2	1	100	21.26	13.86
3	3	100	26.71	14.13
4	3	100	34.18	14.20
5	2	300	31.89	18.98
6	2	300	32.90	23.36
7	1	500	40.69	28.42
8	1	500	39.88	31.46
9	3	500	68.64	32.11
10	3	500	72.59	35.23

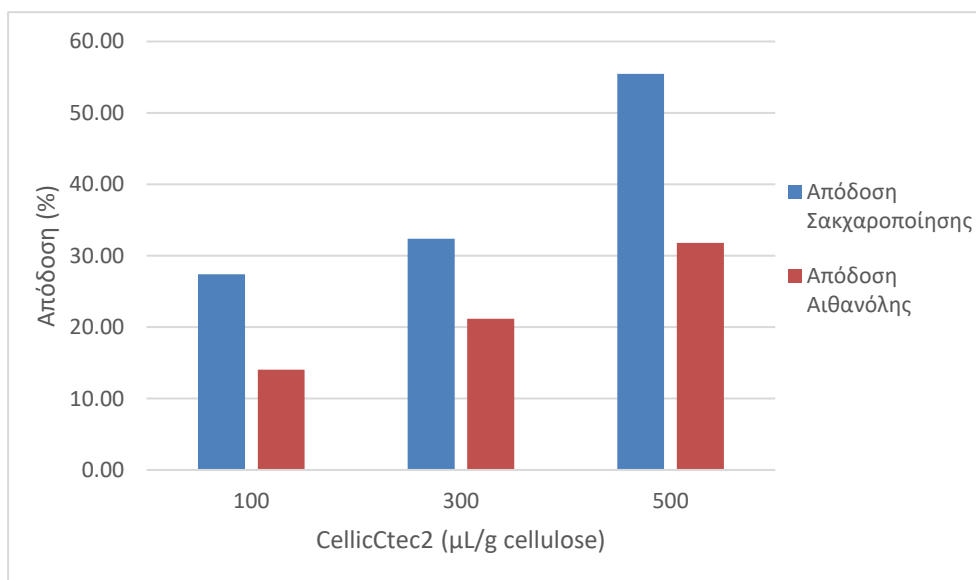
<b>Average</b>			<b>40.97</b>	<b>23.53</b>
----------------	--	--	--------------	--------------

Στο σχήμα 8.40 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα.

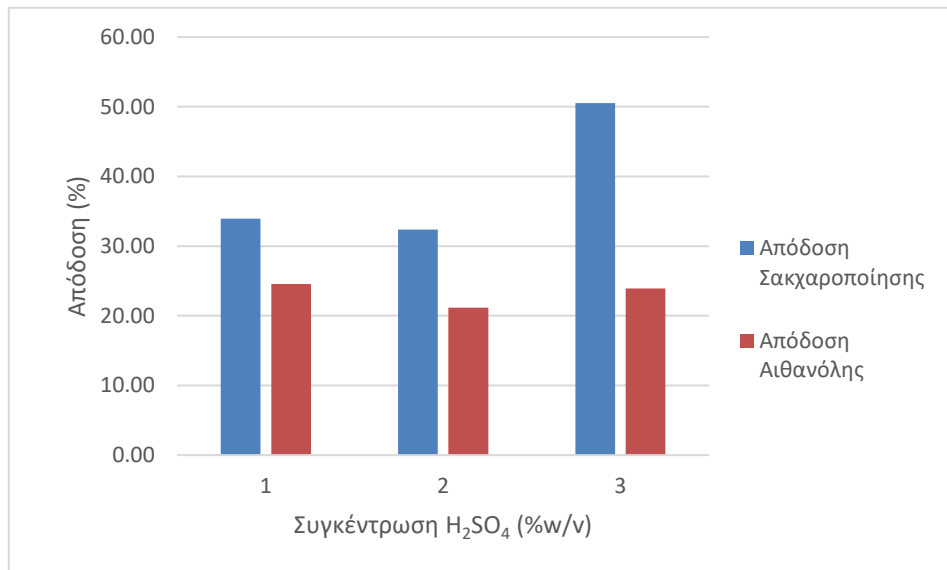


**Σχήμα 8.40:** Αποδόσεις 4<sup>ου</sup> κύκλου για κάθε δείγμα.

Στα σχήματα 8.41 και 8.42 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των αποδόσεων σακχαροποίησης και αιθανόλης του κύκλου 4 συναρτήσει της ποσότητας του ενζύμου και της συγκέντρωσης H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> αντίστοιχα.



**Σχήμα 8.41:** Αποδόσεις σακχαροποίησης και αιθανόλης συναρτήσει της ποσότητας του ενζύμου.



**Σχήμα 8.42:** Αποδόσεις σακχαροποίησης και αιθανόλης συναρτήσει της συγκέντρωσης H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Από τα 2 παραπάνω σχήματα μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η ποσότητα του ενζύμου παίζει καθοριστικό ρόλο σε αυτήν την περίπτωση καθώς και οι 2 αποδόσεις αυξάνονται όταν αυξάνεται και αυτή. Αντιθέτως, η συγκέντρωση του οξέος δεν οδηγεί σε αποτελέσματα που να επιτρέπουν να πει κανείς ότι ισχύει το ίδιο όπως με την ποσότητα του ενζύμου αφού οι αποδόσεις δεν αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης, αν και η επίδραση στην απόδοση σακχαροποίησης είναι εμφανής.

Η προκατεργασία με θειικό οξύ αντί υδροξειδίου του νατρίου οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα. Επίσης κοιτάζοντας τις αποδόσεις σε κάθε κύκλο ξεχωριστά παρατηρείται ότι στους κύκλους με αλκαλική προεπεξεργασία η συγκέντρωση του υδροξειδίου του νατρίου και η ποσότητα του ενζύμου δεν φαίνεται να επηρέασαν τις αποδόσεις αφού δεν παρατηρείται κάποια συσχέτιση ώστε να μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα.

Στον τρίτο κύκλο αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί όξινη προεπεξεργασία με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2% w/v και ίδιες ποσότητες ενζύμου όπως στους πρώτους κύκλους και αφού πάρθηκαν καλύτερα αποτελέσματα αποφασίστηκε στον 4<sup>ο</sup> κύκλο να αυξηθούν οι ποσότητες του ενζύμου και να χωριστούν τα δείγματα σε 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις οξέων. Όπως διαπιστώνεται από τις αποδόσεις στον 4<sup>ο</sup> κύκλο υπάρχει μια αύξηση σε αυτές καθώς αυξάνεται τουλάχιστον ένας από τους 2 παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση.

Αυτό θα φανεί και στην επόμενη ενότητα που θα μελετηθεί εκτενώς πόσο επηρεάζουν οι παράγοντες που μελετώνται στον εκάστοτε κύκλο με την μέθοδο του παραγοντικού σχεδιασμού.

## 8.6 Αποτελέσματα Παραγοντικού Σχεδιασμού

Από τους 5 κύκλους που σχεδιάστηκαν, μόνο στους 3 χρησιμοποιήθηκε ο παραγοντικός σχεδιασμός, στον 1<sup>ο</sup>, στον 2<sup>ο</sup> και στον 4<sup>ο</sup>. Σε κάθε κύκλο από αυτούς εξετάζονται 2 παράγοντες αριστοποίησης, η

απόδοση σακχαροποίησης και η απόδοση αιθανόλης σε σχέση με το αρχικό. Επομένως, καταλήγουμε σε συνολικά 6 παραγοντικούς σχεδιασμούς με 2 ρυθμιστικές παραμέτρους και 2 παράγοντες αριστοποίησης για τον καθένα. Τα αποτελέσματά τους αναλύονται στην συνέχεια.

### 8.6.1: 1<sup>ος</sup> κύκλος: Παράγοντας Αριστοποίησης-Απόδοση Σακχαροποίησης

#### 8.6.1.1 Υπολογισμός μέσων τιμών και του στατιστικού σφάλματος

Προτού αρχίσει η διαδικασία εύρεσης του μοντέλου της πειραματικής διαδικασίας πρέπει πρώτα να εκτιμηθεί το τυπικό σφάλμα των μετρήσεων καθώς επίσης και η ομοιογένεια των διακυμάνσεων των πειραματικών μετρήσεων. Για να υπολογιστεί το τυπικό σφάλμα (s) πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η διασπορά ( $s_Y^2$ ) των πειραματικών μας μετρήσεων. Η διασπορά υπολογίστηκε ποσοτικά βάση του πίνακα 8.15. Στον πίνακα 8.15 στη πρώτη στήλη απεικονίζεται ο αριθμός της κάθε επανάληψης. Στη δεύτερη στήλη απεικονίζονται οι μετρήσεις της απόδοσης για κάθε επανάληψη. Στη τρίτη στήλη παρουσιάζονται οι μέσες τιμές της απόδοσης κάθε δοκιμής ενώ στην τέταρτη στήλη απεικονίζονται οι διασπορές τριών αυτών δοκιμών. Στη πέμπτη στήλη αναγράφονται οι βαθμοί ελευθερίας για κάθε δοκιμή και τέλος, στη τελευταία γραμμή υπολογίζεται η συνολική διασπορά των πειραματικών μετρήσεων. Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον πίνακα 8.15 και τον υπολογισμό της μέσης τιμής κάθε δοκιμής, της διασποράς κάθε δοκιμής και της ολικής διασποράς των αποτελεσμάτων είναι οι εξής:

$$Y_{\text{μέσο}} = \frac{\sum_i^N Y_i}{N} \quad (8.1)$$

Όπου,  $Y_i$ : απόδοση κάθε επανάληψης

$N$ : οι επαναλήψεις για κάθε δοκιμή

$$s_i^2 = \frac{\sum_i^N (Y_i - Y_{\text{μέσο}})^2}{n-1} \quad (8.2)$$

$Y_{\text{μέσο}}$  : μέση τιμή κάθε δοκιμής,

$n$ : πλήθος επαναλήψεων ( $n=2$ )

Η συνολική διακύμανση, για όλες τις μετρήσεις του σχεδιασμού που έχουν επιμέρους επαναλήψεις, και είναι πιο έγκυρη επισημαίνοντας και τα μεγάλα σφάλματα, θα δίνεται από τη σχέση:

$$s_Y^2 = \frac{\sum_i^m f_i s_i^2}{\sum_i^m f_i} \quad (8.3)$$

Όπου,  $S_i^2$ : κάθε μια από τις διακυμάνσεις του σχεδιασμού

$f_i$ : οι αντίστοιχοι βαθμοί ελευθερίας κάθε πειράματος

Οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος υπολογίζονται από τον τύπο  $f_i = N - (k+1)$  όπου  $N$  οι δοκιμές του παραγοντικού σχεδιασμού και  $k$  οι ρυθμιστικές παράμετροι. Άρα για το μοντέλο της παρούσας εργασίας, όπου  $N=4$  και  $k=2$  προκύπτει ότι οι βαθμοί ελευθερίας είναι  $f=7$ .



**Πίνακας 8.15:** Επεξεργασία αποτελεσμάτων παραγοντικού σχεδιασμού για τον υπολογισμό του στατιστικού σφάλματος των μετρήσεων

A/A	NaOH (M)	CellicCTec2 (μL/ g cellulose)	Απόδοση Σακχαροποίησης (Y <sub>i</sub> )	N(αριθμός δοκιμής)	Average (Y <sub>μέσο</sub> )	STDEV^2 (διακύμανση, S <sub>i</sub> <sup>2</sup> )	f <sub>i</sub>
1	0.3	25	5.67	1	4.47	2.86	1
2	0.3	25	3.27				
3	0.3	75	2.42	2	7.10	43.82	1
4	0.3	75	11.78				
5	0.7	25	9.79	3	12.04	10.1	1
6	0.7	25	14.29				
7	0.7	75	11.40	4	9.51	7.16	1
8	0.7	75	7.61				
9	0.5	50	13.85	0	8.99	10.90	3
10	0.5	50	8.27				
11	0.5	50	6.92				
12	0.5	50	6.92				
<b>S<sub>Y</sub><sup>2</sup>= 13.81</b>							

Η τυπική απόκλιση ή τυπικό σφάλμα, υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$s = \sqrt{S_Y^2} \quad (8.4)$$

$$\Rightarrow s = 3.72$$

Στη συνέχεια πρέπει να εξεταστεί η ομοιογένεια των διασπορών μας καθώς αν δεν είναι ομοιογενείς υπάρχει κίνδυνος να οδηγηθούμε σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε είναι το κριτήριο Cochran.

Το κριτήριο του Cochran είναι ο λόγος της μεγαλύτερης διακύμανσης, προς το άθροισμα των υπόλοιπων διακυμάνσεων και δίνεται από την σχέση:

$$G = \frac{s_{max}^2}{\sum_i^N s_i^2} \quad (8.5)$$

όπου S<sub>max</sub><sup>2</sup> η μεγαλύτερη διακύμανση και S<sub>i</sub><sup>2</sup> η τιμή κάθε επιμέρους διακύμανσης.

Στον υπολογισμό που ακολουθεί δεν λαμβάνονται στα υπόψη οι τιμές του κέντρου.

$$\Rightarrow G = 43.82 / (43.82 + 2.86 + 10.10 + 7.16 + 10.90) = 0.585$$

Η ομοιογένεια εξασφαλίζεται όταν η τιμή G που υπολογίστηκε, είναι μικρότερη από την τιμή G<sub>tab</sub> του πίνακα Cochran (παρατίθεται ακολούθως στον Πίνακα 8.16), η οποία βρίσκεται από τον βαθμό ελευθεριών του συστήματος και τον αριθμό των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 8.16: Τιμές Cochran G με 95% στατιστική σημαντικότητα.

N	F=n <sub>f</sub> -1							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2	0.999	0.975	0.939	0.906	0.877	0.853	0.833	0.816
3	0.697	0.871	0.798	0.746	0.707	0.677	0.653	0.633
4	0.907	0.768	0.684	0.629	0.590	0.560	0.637	0.518
5	0.841	0.684	0.598	0.544	0.507	0.478	0.456	0.439

\*N=δοκιμές του σχεδιασμού, f=βαθμοί ελευθερίας

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, για f=1 βαθμό ελευθερίας κάθε μέτρησης και για συνολικά N=4 δοκιμές, προκύπτει η τιμή **G<sub>tab</sub>=0.907**. Επαληθεύεται το κριτήριο Cochran  $G < G_{tab}$  και συνεπώς, οι διασπορές είναι ομοιογενείς και μπορούμε να προχωρήσουμε.

### 8.6.1.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων

Βασικός στόχος του παραγοντικού σχεδιασμού 2<sup>2</sup> είναι η προσέγγιση των συντελεστών του μοντέλου:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 \quad (8.6)$$

Όπου

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>: Παράγοντες σχεδιασμού

b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>: Οι αντίστοιχοι συντελεστές τους

Y: μέσος όρος της παραμέτρου αριστοποίησης για κάθε δοκιμή

Στους σχεδιασμούς που ακολουθούν οι παράμετροι αριστοποίησης είναι οι αποδόσεις σακχαροποίησης και αιθανόλης σε σχέση με το αρχικό, κάθε δοκιμής. Σε κάθε κύκλο, με τη πραγματοποίηση των 8 πειραμάτων, δύο για κάθε δοκιμή, του 2<sup>2</sup> παραγοντικού πειράματος υπολογίζεται η μέση τιμή της παραμέτρου αριστοποίησης για κάθε δοκιμή ώστε να υπολογιστούν στη συνέχεια οι αντίστοιχοι συντελεστές b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub> αλλά και ο συντελεστής b<sub>12</sub>. Ο συντελεστής b<sub>12</sub> είναι ο συντελεστής της αλληλεπίδρασης των παραμέτρων X<sub>1</sub>X<sub>2</sub> ο οποίος υπολογίζεται καθώς δείχνει τη σημασία της ενδοδράσης.

Οι συντελεστές προκύπτουν από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$b_0 = \frac{(+Y_1(+Y_2(+Y_3(+Y_4)))))}{4} \quad (8.7)$$

$$b_1 = \frac{(-Y_1(-Y_2(+Y_3(+Y_4)))))}{4} \quad (8.8)$$

$$b_2 = \frac{(-Y_1(+Y_2(-Y_3(+Y_4)))))}{4} \quad (8.9)$$

$$b_{12} = \frac{(+Y_1(-Y_2(-Y_3(+Y_4)))))}{4} \quad (8.10)$$

Στον ακόλουθο πίνακα συνοψίζονται οι κωδικοποιημένες τιμές των παραμέτρων σύμφωνα με τις οποίες δημιουργήθηκαν οι παραπάνω εξισώσεις καθώς επίσης και οι τιμές των αποδόσεων (Y) για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων που χρειάστηκαν για τον υπολογισμό τους.

**Πίνακας 8.17:** Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b.

$N_0$	$Y_{\text{μέσο}}$	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_1X_2$
1	4.47	1	-1	-1	1
2	7.10	1	-1	1	-1
3	12.04	1	1	-1	-1
4	9.51	1	1	1	1

Στον πίνακα 8.18 καταγράφονται οι τελικές τιμές των συντελεστών b της εξίσωσης Y όπως υπολογίστηκαν από τα δεδομένα του πίνακα 8.15.

**Πίνακας 8.18:** Συντελεστές b της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης.

Συντελεστές b	
$b_0$	8.28
$b_1$	2.49
$b_2$	0.024
$b_{12}$	-1.29

Το μέγεθος των συντελεστών δείχνει πόση σημασία έχουν στο τελικό αποτέλεσμα της παραμέτρου αριστοποίησης, δηλαδή της απόδοσης. Το πρόσημο του δείχνει πως θα μεταβληθεί η απόδοση σε πιθανή αύξηση ή μείωση κάποιας ρυθμιστικής παραμέτρου. Πιο συγκεκριμένα οι δύο ρυθμιστικές παράμετροι στο συγκεκριμένο πείραμα έχουν ανάλογη σχέση με την απόδοση με αποτέλεσμα όσο αυξάνονται να αυξάνει και η απόδοση. Αντίθετα η αλληλεπίδραση τους όσο αυξάνεται μειώνει την απόδοση.

Αντικαθιστώντας τους συντελεστές αυτούς στην εξίσωση 8.6 προκύπτει η τελική εξίσωση όπου είναι και το γραμμικό μοντέλο.

$$Y_1 = 8.28 + 2.49X_1 + 0.024X_2 \quad (8.11)$$

Με μετατροπή των παραμέτρων  $X_1$  και  $X_2$  στη φυσική τους υπόσταση μέσω της εξίσωσης (4.2) έχουμε:

$$X_1 = \frac{X-0.5}{0.2}$$

$$X_2 = \frac{Z-50}{25}$$

Όπου, X: συγκέντρωση NaOH

Z:  $\mu\text{L/g}$  cellulose

Με αντικατάσταση των σχέσεων  $X_1$  και  $X_2$  στην εξίσωση (8.11) προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$Y=2.007+12.45X+0.00096Z \quad (8.12)$$

Όπου  $0.3 < X < 0.7$  και  $25 < Z < 75$ .

### 8.6.1.3 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου

Για τον έλεγχο της επάρκειας του μοντέλου εφαρμόζεται το κριτήριο Fisher, σύμφωνα με το οποίο υπολογίζεται ο λόγος:

$$F = \frac{s_{ad}^2}{s_y^2} \quad (8.13)$$

Για να είναι ένα σύστημα επαρκές θα πρέπει ο λόγος αυτός να είναι μικρότερος της αντίστοιχης τιμής που προκύπτει από τον πίνακα τιμών λόγου Fisher, για 95% στατιστική σημαντικότητα. Ο λόγος αυτός πρέπει να ακολουθεί την κατανομή F με επίπεδο σημαντικότητας 5%.

**Πίνακας 8.19:** Τιμές λόγου Fisher (95% στατιστικής σημαντικότητας)

f2 f1	1	2	3	4
1	161	200	216	225
2	18.5	19.0	19.2	19.2
3	10.1	9.55	9.28	9.12
4	7.71	6.59	5.59	6.34
5	6.61	5.79	5.41	5.19
6	5.99	5.14	4.76	4.53
7	5.59	4.74	4.35	3.12

\*f1:βαθμοί ελευθερίας του αριθμητή, f2:βαθμοί ελευθερίας του παρανομαστή

Ως  $S_{ad}^2$  ορίζεται η διασπορά της επάρκειας, σύμφωνα με τη σχέση:

$$s_{ad}^2 = \frac{\sum_i^N (Y_i - Y_{\theta\epsilon\omega\rho})^2}{f} \quad (8.14)$$

Όπου:  $Y_i$ : Η πειραματική τιμή της  $i$  δοκιμής

$Y_{\theta\epsilon\omega\rho}$ : Η θεωρητική τιμή της  $i$  δοκιμής που υπολογίζεται από τη γραμμική σχέση (8.11)

$f$ : βαθμοί ελευθερίας του συστήματος που υπολογίζεται από τη σχέση  $f=N-(k+1)$  όπου  $N$  ο αριθμός των δοκιμών και  $k$  ο αριθμός των παραγόντων. Συνεπώς  $f=1$

Στον πίνακα 8.20 παρουσιάζονται τα δεδομένα από τα οποία υπολογίστηκε το  $S_{ad}^2$  μέσω σχέσης (8.14)

**Πίνακας 8.20:** Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας.

N	Y <sub>i</sub>	Y <sub>θεωρ</sub>	(Y <sub>i</sub> -Y <sub>θεωρ</sub> ) <sup>2</sup>
1	4.47	5.76	1.67
2	7.10	5.81	1.67
3	12.04	10.75	1.67
4	9.51	10.80	1.67
<b>S<sub>ad</sub><sup>2</sup>=6.68</b>			

Οι δύο όροι του κλάσματος F έχουν διαφορετικούς βαθμούς ελευθερίας, που είναι αντίστοιχα  $f=1$  για τον αριθμητή και  $f=7$  για τον παρονομαστή. Υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες, ο πειραματικός λόγος υπολογίζεται  $F= 6.68/13.81=0.48$ . Από τον πίνακα τιμών λόγου Fisher (με 95% στατιστική σημαντικότητα), λαμβάνεται η αντίστοιχη τιμή του  $F_{tab}= 5.59$ .

Σύμφωνα με το κριτήριο επάρκειας Fischer, και καθώς προκύπτει

$$F(=0.48) < F_{tab}(=5.59)$$

το γραμμικό μοντέλο που εξήχθη  $Y_1=8.28+2.49X_1+0.024X_2$  κρίνεται επαρκές.

#### 8.6.1.4 Έλεγχος σημαντικότητας των συντελεστών

Μετά την εύρεση των συντελεστών των  $X_1$ ,  $X_2$  και  $X_1X_2$  ακολουθεί ο έλεγχος για το αν είναι σημαντικός καθένας από αυτούς τους συντελεστές. Η σημαντικότητα κάθε συντελεστή ελέγχεται χωριστά χρησιμοποιώντας το κριτήριο κατανομής student-t με τη παρακάτω μέθοδο. Αρχικά υπολογίζεται από τη παρακάτω σχέση η διασπορά των συντελεστών  $s_b^2$ .

$$s_b^2 = \frac{s_Y^2}{N} \quad (8.15)$$

Όπου: N ο αριθμός των δοκιμών  $N=4$

$S_b^2$ : διασπορά των πειραματικών μετρήσεων

Έπειτα υπολογίζεται από τη σχέση (8.14) το διάστημα  $\Delta b$  :

$$\Delta b = t * S_b \quad (8.16)$$

Όπου, t: η τιμή από το πίνακα κατανομής student-t για επίπεδο σημαντικότητας 95% και βαθμούς ελευθερίας 7 (όσους έχει η διασπορά  $s_Y^2$  )

Η τιμή του  $t_{95,7}$  βρίσκεται από τον πίνακα student-t (Πίνακας 8.21) με τις τιμές της κατανομής student-t και ισούται με:

$$t_{95,7}=1.9$$

Η τιμή του  $S_b$  υπολογίζεται από τη σχέση (8.15) και ισούται με:

$$S_b = 1.86$$

Συνεπώς από τη σχέση (8.16) μπορεί να υπολογιστεί το διάστημα  $\Delta b$  και ισούται με:

$$\Delta b = 3.53$$

**Πίνακας 8.21:** Τιμές πίνακα student-t.

f	t.95	t.975	t.99	t.995
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.12	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03

6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.90	2.36	3.00	3.50

Για να είναι ένας συντελεστής σημαντικός πρέπει η απόλυτη τιμή του να είναι μεγαλύτερη από το Δb. Στο πίνακα 8.22 φαίνονται τα αποτελέσματα του ελέγχου.

**Πίνακας 8.22:** Η σημαντικότητα των συντελεστών των παραγόντων

Συντελεστές		Δb	Αποτελέσματα
b0	8.28	Πρέπει $ bi  > 3.53$	Σημαντικός
b1	2.49		Ασήμαντος
b2	0.024		Ασήμαντος
b12	-1.29		Ασήμαντος

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 8.22 κανένας από τους 2 ρυθμιστικούς παράγοντες δεν είναι σημαντικός (b1 και b2) καθώς ούτε και ο παράγοντας της ενδοδράσης (b12).

### 8.6.2: 1<sup>ος</sup> κύκλος: Παράγοντας Αριστοποίησης-Απόδοση Αιθανόλης

Όπως και στην προηγούμενη ενότητα, ακολουθήθηκε και εδώ η ίδια διαδικασία απλά πιο συνοπτικά, παρουσιάζοντας κυρίως τους πίνακες αποτελεσμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού σε κάθε βήμα.

#### 8.6.2.1 Υπολογισμός μέσων και του στατιστικού σφάλματος

**Πίνακας 8.23:** Επεξεργασία αποτελεσμάτων παραγοντικού σχεδιασμού για τον υπολογισμό του στατιστικού σφάλματος των μετρήσεων

A/A	NaOH (M)	CellicCTec2 (μL/ g cellulose)	Απόδοση Αιθανόλης (Y <sub>i</sub> )	N(αριθμός δοκιμής)	Average (Y <sub>μέσο</sub> )	STDEV^2 (διακύμανση, S <sub>i</sub> <sup>2</sup> )	f <sub>i</sub>
1	0.3	25	6.71	1	5.29	4.01	1
2	0.3	25	3.87				
3	0.3	75	3.76	2	4.96	2.87	1
4	0.3	75	6.16				
5	0.7	25	6.10	3	5.39	1.03	1
6	0.7	25	4.67				
7	0.7	75	5.21	4	4.83	0.28	1
8	0.7	75	4.45				
9	0.5	50	5.26	0	5.44	2.55	3
10	0.5	50	7.74				
11	0.5	50	4.32				
12	0.5	50	4.42				
<b>S<sub>Y</sub><sup>2</sup>= 2.26</b>							

$$\Rightarrow S=1.50$$

$$\Rightarrow G=4.01/(4.01+2.87+1.03+0.28+2.55)$$

$$\Rightarrow G= 0.373$$

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, για  $f=1$  βαθμό ελευθερίας κάθε μέτρησης και για συνολικά  $N=4$  δοκιμές, προκύπτει η τιμή  $G_{tab}=0.907$ . Επαληθεύεται το κριτήριο Cochran  $G < G_{tab}$ .

### 8.6.2.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων

**Πίνακας 8.24:** Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b.

$N_0$	$Y_{\text{μέσο}}$	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_1X_2$
1	5.29	1	-1	-1	1
2	4.96	1	-1	1	-1
3	5.39	1	1	-1	-1
4	4.83	1	1	1	1

Στον πίνακα 8.25 καταγράφονται οι τελικές τιμές των συντελεστών b της εξίσωσης Y όπως υπολογίστηκαν από τα δεδομένα του πίνακα 8.24.

**Πίνακας 8.25:** Συντελεστές b της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης.

Συντελεστές b	
$b_0$	5.12
$b_1$	-0.01
$b_2$	-0.22
$b_{12}$	-0.06

Αντικαθιστώντας τους συντελεστές αυτούς στην εξίσωση 8.6 προκύπτει η τελική εξίσωση όπου είναι και το γραμμικό μοντέλο.

$$Y_1=5.12-0.01X_1-0.22X_2 \quad (8.17)$$

Με μετατροπή των παραμέτρων  $X_1$  και  $X_2$  στη φυσική τους υπόσταση μέσω της εξίσωσης (4.2) έχουμε:

$$X_1 = \frac{X-0.5}{0.2}$$

$$X_2 = \frac{Z-50}{25}$$

Όπου, X: συγκέντρωση NaOH

Z:  $\mu\text{L/g}$  cellulose

Με αντικατάσταση των σχέσεων  $X_1$  και  $X_2$  στην εξίσωση (8.17) προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$Y=5.585-0.05X-0.0088Z \quad (8.18)$$

Όπου  $0.3 < X < 0.7$  και  $25 < Z < 75$ .

### 8.6.2.3 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου

Στον πίνακα 8.26 παρουσιάζονται τα δεδομένα από τα οποία υπολογίστηκε το  $S_{ad}^2$  μέσω σχέσης (8.14)

**Πίνακας 8.26:** Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας.

N	Y <sub>i</sub>	Y <sub>θεωρ</sub>	(Y <sub>i</sub> -Y <sub>θεωρ</sub> ) <sup>2</sup>
1	5.29	5.35	0.00327
2	4.96	4.91	0.00327
3	5.39	5.33	0.00327
4	4.83	4.89	0.00327
<b>S<sub>ad</sub><sup>2</sup>=0.0131</b>			

Οι δύο όροι του κλάσματος F έχουν διαφορετικούς βαθμούς ελευθερίας, που είναι αντίστοιχα  $f=1$  για τον αριθμητή και  $f=7$  για τον παρονομαστή. Υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες, ο πειραματικός λόγος υπολογίζεται  $F = S_{ad}^2 / S_Y^2 = 0.0131 / 2.26 = 0.0058$ . Από τον πίνακα τιμών λόγου Fisher (με 95% στατιστική σημαντικότητα), λαμβάνεται η αντίστοιχη τιμή του **F<sub>tab</sub> = 5.59**.

Σύμφωνα με το κριτήριο επάρκειας Fischer, και καθώς προκύπτει

$$F(=0.0058) < F_{tab}(=5.59)$$

το γραμμικό μοντέλο που εξήχθη  $Y_1 = 5.12 - 0.01X_1 - 0.22X_2$  κρίνεται επαρκές.

### 8.6.2.4 Έλεγχος σημαντικότητας των συντελεστών

$$t_{95,7} = 1.9$$

Η τιμή του  $S_b$  υπολογίζεται από τη σχέση (8.15) και ισούται με:

$$S_b = 0.75$$

Συνεπώς από τη σχέση (8.16) μπορεί να υπολογιστεί το διάστημα  $\Delta b$  και ισούται με:

$$\Delta b = 1.43$$

Για να είναι ένας συντελεστής σημαντικός πρέπει η απόλυτη τιμή του να είναι μεγαλύτερη από το  $\Delta b$ .

Στο πίνακα 8.26 φαίνονται τα αποτελέσματα του ελέγχου.

**Πίνακας 8.27:** Η σημαντικότητα των συντελεστών των παραγόντων

Συντελεστές		$\Delta b$	Αποτελέσματα
b <sub>0</sub>	5.12	Πρέπει $ b_i  > 1.43$	Σημαντικός
b <sub>1</sub>	-0.01		Ασήμαντος
b <sub>2</sub>	-0.22		Ασήμαντος
b <sub>12</sub>	-0.06		Ασήμαντος

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 8.20 κανένας από τους 2 ρυθμιστικούς παράγοντες δεν είναι σημαντικός (b<sub>1</sub> και b<sub>2</sub>) καθώς ούτε και ο παράγοντας της ενδοδράσης (b<sub>12</sub>).



### 8.6.3: 2<sup>ος</sup> κύκλος: Παράγοντας Αριστοποίησης-Απόδοση Σακχαροποίησης

#### 8.6.3.1 Υπολογισμός μέσων τιμών και του στατιστικού σφάλματος

**Πίνακας 8.28:** Επεξεργασία αποτελεσμάτων παραγοντικού σχεδιασμού για τον υπολογισμό του στατιστικού σφάλματος των μετρήσεων

A/A	NaOH (M)	CellicCTec2 (μL/ g cellulose)	Απόδοση Σακχαροποίησης (Y <sub>i</sub> )	N(αριθμός δοκιμής)	Average (Y <sub>μέσο</sub> )	STDEV <sup>2</sup> (διακύμανση, S <sub>i</sub> <sup>2</sup> )	f <sub>i</sub>
1	0.3	25	7.45	1	11.51	33.02	1
2	0.3	25	15.57				
3	0.3	75	15.32	2	15.44	0.027	1
4	0.3	75	15.56				
5	0.7	25	11.42	3	11.56	0.039	1
6	0.7	25	11.70				
7	0.7	75	18.63	4	16.89	6.08	1
8	0.7	75	15.15				
9	0.5	50	8.59	0	13.67	21.55	3
10	0.5	50	16.79				
11	0.5	50	10.97				
12	0.5	50	18.33				
<b>S<sub>Y</sub><sup>2</sup>= 14.83</b>							

⇒ **S=3.85**

⇒  $G=33.019/(33.019+0.027+0.039+6.076+21.55)$

⇒ **G= 0.544**

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, για f=1 βαθμό ελευθερίας κάθε μέτρησης και για συνολικά N=4 δοκιμές, προκύπτει η τιμή **G<sub>tab</sub>=0.907**. Επαληθεύεται το κριτήριο Cochran  $G < G_{tab}$ .

#### 8.6.3.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων

**Πίνακας 8.29:** Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b.

N <sub>0</sub>	Y <sub>μέσο</sub>	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>
1	11.51	1	-1	-1	1
2	15.44	1	-1	1	-1
3	11.56	1	1	-1	-1
4	16.89	1	1	1	1

Στον πίνακα 8.30 καταγράφονται οι τελικές τιμές των συντελεστών  $b$  της εξίσωσης  $Y$  όπως υπολογίστηκαν από τα δεδομένα του πίνακα 8.28.

**Πίνακας 8.30:** Συντελεστές  $b$  της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης.

Συντελεστές $b$	
$b_0$	13.85
$b_1$	0.37
$b_2$	2.31
$b_{12}$	0.35

Αντικαθιστώντας τους συντελεστές αυτούς στην εξίσωση 8.6 προκύπτει η τελική εξίσωση όπου είναι και το γραμμικό μοντέλο.

$$Y_1 = 13.85 + 0.37X_1 + 2.31X_2 \quad (8.19)$$

Με μετατροπή των παραμέτρων  $X_1$  και  $X_2$  στη φυσική τους υπόσταση μέσω της εξίσωσης (4.2) έχουμε:

$$X_1 = \frac{X-0.5}{0.2}$$

$$X_2 = \frac{Z-50}{25}$$

Όπου,  $X$ : συγκέντρωση NaOH

$Z$ :  $\mu\text{L/g}$  cellulose

Με αντικατάσταση των σχέσεων  $X_1$  και  $X_2$  στην εξίσωση (8.19) προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$Y = 8.305 - 1.85X - 0.0924Z \quad (8.20)$$

Όπου  $0.3 < X < 0.7$  και  $25 < Z < 75$ .

### 8.6.3.3 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου

Στον πίνακα 8.31 παρουσιάζονται τα δεδομένα από τα οποία υπολογίστηκε το  $S_{ad}^2$  μέσω σχέσης (8.14)

**Πίνακας 8.31:** Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας.

N	$Y_i$	$Y_{\text{θεωρ}}$	$(Y_i - Y_{\text{θεωρ}})^2$
1	11.51	11.16	0.12
2	15.44	15.79	0.12
3	11.56	11.91	0.12
4	16.89	16.54	0.12
$S_{ad}^2 = 0.48$			

Οι δύο όροι του κλάσματος  $F$  έχουν διαφορετικούς βαθμούς ελευθερίας, που είναι αντίστοιχα  $f=1$  για τον αριθμητή και  $f=7$  για τον παρονομαστή. Υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες, ο πειραματικός λόγος υπολογίζεται  $F = S_{ad}^2 / S_Y^2 = 0.48 / 14.83 = 0.032$ . Από τον πίνακα τιμών λόγου Fisher (με 95% στατιστική σημαντικότητα), λαμβάνεται η αντίστοιχη τιμή του  $F_{\text{tab}} = 5.59$ .

Σύμφωνα με το κριτήριο επάρκειας Fischer, και καθώς προκύπτει

$$F(=0.032) < F_{tab}(=5.59)$$

το γραμμικό μοντέλο που εξήχθη  $Y_1=13.85+0.37X_1+2.31X_2$  κρίνεται επαρκές.

#### 8.6.3.4 Έλεγχος σημαντικότητας των συντελεστών

$$t_{95,7}=1.9$$

Η τιμή του  $S_b$  υπολογίζεται από τη σχέση (8.15) και ισούται με:

$$S_b = 1.93$$

Συνεπώς από τη σχέση (8.16) μπορεί να υπολογιστεί το διάστημα  $\Delta b$  και ισούται με:

$$\Delta b = 3.67$$

Για να είναι ένας συντελεστής σημαντικός πρέπει η απόλυτη τιμή του να είναι μεγαλύτερη από το  $\Delta b$ . Στο πίνακα 8.32 φαίνονται τα αποτελέσματα του ελέγχου.

**Πίνακας 8.32:** Η σημαντικότητα των συντελεστών των παραγόντων

Συντελεστές		$\Delta b$	Αποτελέσματα
b0	13.85	Πρέπει $ b_i  > 3.67$	Σημαντικός
b1	0.37		Ασήμαντος
b2	2.31		Ασήμαντος
b12	0.35		Ασήμαντος

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 8.32 κανένας από τους 2 ρυθμιστικούς παράγοντες δεν είναι σημαντικός (b1 και b2) καθώς ούτε και ο παράγοντας της ενδοδράσης (b12).

#### 8.6.4: 2<sup>ος</sup> κύκλος: Παράγοντας Αριστοποίησης-Απόδοση Αιθανόλης

##### 8.6.4.1 Υπολογισμός μέσων τιμών και του στατιστικού σφάλματος

**Πίνακας 8.33:** Επεξεργασία αποτελεσμάτων παραγοντικού σχεδιασμού για τον υπολογισμό του στατιστικού σφάλματος των μετρήσεων

A/A	NaOH (M)	CellicCTec2 (μL/ g cellulose)	Απόδοση Αιθανόλης (Y <sub>i</sub> )	N(αριθμός δοκιμής)	Average (Y <sub>μέσο</sub> )	STDEV <sup>2</sup> (διακύμανση, S <sub>i</sub> <sup>2</sup> )	f <sub>i</sub>
1	0.3	25	5.52	1	6.31	1.24	1
2	0.3	25	7.09				
3	0.3	75	4.73	2	4.34	0.31	1
4	0.3	75	3.94				
5	0.7	25	5.52	3	6.31	1.24	1
6	0.7	25	7.10				
7	0.7	75	6.30	4	6.70	0.31	1
8	0.7	75	7.09				

9	0.5	50	4.73	0	6.50	5.12	3
10	0.5	50	4.73				
11	0.5	50	9.46				
12	0.5	50	7.09				
$S_Y^2 = 2.64$							

⇒  $S = 1.62$

⇒  $G = 5.12 / (5.12 + 1.24 + 1.24 + 0.31 + 0.31)$

⇒  $G = 0.62$

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, για  $f=1$  βαθμό ελευθερίας κάθε μέτρησης και για συνολικά  $N=4$  δοκιμές, προκύπτει η τιμή  $G_{tab} = 0.907$ . Επαληθεύεται το κριτήριο Cochran  $G < G_{tab}$ .

#### 8.6.4.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων

**Πίνακας 8.34:** Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b.

$N_0$	$Y_{\text{μέσο}}$	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_1 X_2$
1	6.31	1	-1	-1	1
2	4.34	1	-1	1	-1
3	6.31	1	1	-1	-1
4	6.70	1	1	1	1

Στον πίνακα 8.35 καταγράφονται οι τελικές τιμές των συντελεστών b της εξίσωσης Y όπως υπολογίστηκαν από τα δεδομένα του πίνακα 8.34.

**Πίνακας 8.35:** Συντελεστές b της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης.

Συντελεστές b	
$b_0$	5.91
$b_1$	0.59
$b_2$	-0.39
$b_{12}$	0.59

Αντικαθιστώντας τους συντελεστές αυτούς στην εξίσωση 8.6 προκύπτει η τελική εξίσωση όπου είναι και το γραμμικό μοντέλο.

$$Y_1 = 5.91 + 0.59X_1 - 0.39X_2 \quad (8.21)$$

Με μετατροπή των παραμέτρων  $X_1$  και  $X_2$  στη φυσική τους υπόσταση μέσω της εξίσωσης (4.2) έχουμε:

$$X_1 = \frac{X - 0.5}{0.2}$$

$$X_2 = \frac{Z - 50}{25}$$

Όπου, X: συγκέντρωση NaOH

Z:  $\mu\text{L/g cellulose}$

Με αντικατάσταση των σχέσεων X1 και X2 στην εξίσωση (8.21) προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$Y=5.125+2.95X-0.0156Z \quad (8.22)$$

Όπου  $0.3 < X < 0.7$  και  $25 < Z < 75$ .

#### 8.6.4.3 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου

Στον πίνακα 8.36 παρουσιάζονται τα δεδομένα από τα οποία υπολογίστηκε το  $S_{ad}^2$  μέσω σχέσης (8.14)

**Πίνακας 8.36:** Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας.

N	Y <sub>i</sub>	Y <sub>θεωρ</sub>	(Y <sub>i</sub> -Y <sub>θεωρ</sub> ) <sup>2</sup>
1	6.31	5.72	0.35
2	4.34	4.93	0.35
3	6.31	6.90	0.35
4	6.70	6.11	0.35
<b>S<sub>ad</sub><sup>2</sup>=2.79</b>			

Οι δύο όροι του κλάσματος F έχουν διαφορετικούς βαθμούς ελευθερίας, που είναι αντίστοιχα f=1 για τον αριθμητή και f=7 για τον παρονομαστή. Υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες, ο πειραματικός λόγος υπολογίζεται  $F = S_{ad}^2 / S_Y^2 = 2.79 / 2.64 = 1.06$ . Από τον πίνακα τιμών λόγου Fisher (με 95% στατιστική σημαντικότητα), λαμβάνεται η αντίστοιχη τιμή του **F<sub>tab</sub> = 5.59**.

Σύμφωνα με το κριτήριο επάρκειας Fischer, και καθώς προκύπτει

$$F(=1.06) < F_{tab}(=5.59)$$

το γραμμικό μοντέλο που εξήχθη  $Y_1 = 5.215 + 2.95X_1 - 0.0156X_2$  κρίνεται επαρκές.

#### 8.6.4.4 Έλεγχος σημαντικότητας των συντελεστών

$$t_{95,7} = 1.9$$

Η τιμή του S<sub>b</sub> υπολογίζεται από τη σχέση (8.15) και ισούται με:

$$S_b = 0.81$$

Συνεπώς από τη σχέση (8.16) μπορεί να υπολογιστεί το διάστημα Δb και ισούται με:

$$\Delta b = 1.54$$

Για να είναι ένας συντελεστής σημαντικός πρέπει η απόλυτη τιμή του να είναι μεγαλύτερη από το Δb. Στο πίνακα 8.37 φαίνονται τα αποτελέσματα του ελέγχου.

**Πίνακας 8.37:** Η σημαντικότητα των συντελεστών των παραγόντων

Συντελεστές	Δb	Αποτελέσματα
b <sub>0</sub>	5.91	Πρέπει $ b_i  > 1.54$
b <sub>1</sub>	0.59	
		Σημαντικός
		Ασήμαντος

b2	-0.39		Ασήμαντος
b12	0.59		Ασήμαντος

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 8.37 κανένας από τους 2 ρυθμιστικούς παράγοντες δεν είναι σημαντικός (b1 και b2) καθώς ούτε και ο παράγοντας της ενδοδράσης (b12).

### 8.6.5: 4<sup>ος</sup> κύκλος: Παράγοντας Αριστοποίησης-Απόδοση Σακχαροποίησης

#### 8.6.5.1 Υπολογισμός μέσων τιμών και του στατιστικού σφάλματος

**Πίνακας 8.38:** Επεξεργασία αποτελεσμάτων παραγοντικού σχεδιασμού για τον υπολογισμό του στατιστικού σφάλματος των μετρήσεων

A/A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% w/v)	CellicCTec2 (μL/ g cellulose)	Απόδοση Σακχαροποίησης (Y <sub>i</sub> )	N(αριθμός δοκιμής)	Average (Y <sub>μέσο</sub> )	STDEV <sup>2</sup> (διακύμανση, S <sub>i</sub> <sup>2</sup> )	f <sub>i</sub>
1	1	100	19.06*	1	20.16	2.42	1
2	1	100	21.26				
3	1	500	40.69	2	40.29	0.33	1
4	1	500	39.88				
5	3	100	26.71	3	30.45	27.87	1
6	3	100	34.18				
7	3	500	68.64	4	70.62	7.81	1
8	3	500	72.59				
9	2	300	31.89	0	32.39	0.51	1
10	2	300	32.90				
<b>S<sub>Y</sub><sup>2</sup> = 7.79</b>							

\*Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 5 με τα αποτελέσματα, λόγω ατυχήματος δεν μετρήθηκαν τα αποτελέσματα για το δείγμα 1 και επομένως δεν μπορούσαν να πραγματοποιηθούν οι υπολογισμοί. Για αυτό τον λόγο επιλέχθηκε μια τιμή σύμφωνα με την μέση τυπική απόκλιση των υπόλοιπων δοκιμών ούτως ώστε να μπορέσουν να γίνουν οι απαραίτητοι υπολογισμοί.

$$\Rightarrow S = 2.79$$

$$\Rightarrow G = 27.87 / (27.87 + 2.42 + 0.33 + 7.81 + 0.51)$$

$$\Rightarrow G = 0.72$$

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, για f=1 βαθμό ελευθερίας κάθε μέτρησης και για συνολικά N=4 δοκιμές, προκύπτει η τιμή **G<sub>tab</sub>=0.907**. Επαληθεύεται το κριτήριο Cochran  $G < G_{tab}$ .

#### 8.6.5.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων

**Πίνακας 8.39:** Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b.

N <sub>0</sub>	Y <sub>μέσο</sub>	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>
1	20.16	1	-1	-1	1

2	40.29	1	-1	1	-1
3	30.45	1	1	-1	-1
4	70.62	1	1	1	1

Στον πίνακα 8.40 καταγράφονται οι τελικές τιμές των συντελεστών  $b$  της εξίσωσης  $Y$  όπως υπολογίστηκαν από τα δεδομένα του πίνακα 8.38.

**Πίνακας 8.40:** Συντελεστές  $b$  της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης.

Συντελεστές $b$	
$b_0$	40.38
$b_1$	10.15
$b_2$	15.07
$b_{12}$	5.01

Αντικαθιστώντας τους συντελεστές αυτούς στην εξίσωση 8.6 προκύπτει η τελική εξίσωση όπου είναι και το γραμμικό μοντέλο.

$$Y_1 = 40.38 + 10.15X_1 + 15.07X_2 \quad (8.22)$$

Με μετατροπή των παραμέτρων  $X_1$  και  $X_2$  στη φυσική τους υπόσταση μέσω της εξίσωσης (4.2) έχουμε:

$$X_1 = \frac{X-2}{1}$$

$$X_2 = \frac{Z-300}{200}$$

Όπου,  $X$ :  $H_2SO_4$  % w/v

$Z$ :  $\mu L/g$  cellulose

Με αντικατάσταση των σχέσεων  $X_1$  και  $X_2$  στην εξίσωση (8.22) προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$Y = -2.525 + 10.15X + 0.07535Z \quad (8.23)$$

Όπου  $1 < X < 3$  και  $100 < Z < 500$

### 8.6.5.3 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου

Στον πίνακα 8.41 παρουσιάζονται τα δεδομένα από τα οποία υπολογίστηκε το  $S_{ad}^2$  μέσω σχέσης (8.14)

**Πίνακας 8.41:** Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας.

N	$Y_i$	$Y_{\text{θεωρ}}$	$(Y_i - Y_{\text{θεωρ}})^2$
1	20.16	15.15	25.10
2	40.29	45.30	25.10
3	30.45	35.46	25.10
4	70.62	65.61	25.10
$S_{ad}^2 = 100.41$			

Οι δύο όροι του κλάσματος  $F$  έχουν διαφορετικούς βαθμούς ελευθερίας, που είναι αντίστοιχα  $f=1$  για τον αριθμητή και  $f=7$  για τον παρονομαστή. Υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες, ο πειραματικός λόγος υπολογίζεται  $F = S_{ad}^2 / S_Y^2 = 100.41/7.79=12.89$ . Από τον πίνακα τιμών λόγου Fisher (με 95% στατιστική σημαντικότητα), λαμβάνεται η αντίστοιχη τιμή του  $F_{tab} = 6.61$ .

Σύμφωνα με το κριτήριο επάρκειας Fischer, και καθώς προκύπτει

$$F(=12.89) < F_{tab}(=6.61)$$

το γραμμικό μοντέλο που εξήχθη  $Y_1=40.38+10.15X_1+0.07535X_2$  κρίνεται ανεπαρκές.

Το γεγονός αυτό ενδυναμώνει το αποτέλεσμα του ελέγχου της σημαντικότητας των συντελεστών όπου αποδείχθηκε ότι αλληλεπίδραση μεταξύ των ρυθμιστικών παραμέτρων είναι στατιστικά σημαντική. Αυτό σημαίνει ότι ενώ η εξίσωση (προσθέτοντας και τον όρο της ενδοδράσης εφόσον βγίκε σημαντικός) μπορεί να δώσει μια ικανοποιητική πρόβλεψη της απόδοσης σακχαροποίησης μέσα στα όρια των συνθηκών που μελετήθηκαν. Για να γίνει αριστοποίηση της μεθόδου θα ήταν προτιμότερο να σχεδιαστεί ένας σχεδιασμός δεύτερος τάξης που φυσικά αποτελεί πιο πολύπλοκη πειραματική διαδικασία και πιο δύσκολη αναλυτική επίλυση αλλά θα δώσει πιο ακριβή αποτελέσματα στην αριστοποίηση της μεθόδου.

#### 8.6.5.4 Έλεγχος σημαντικότητας των συντελεστών

$$t_{95,7}=2.02$$

Η τιμή του  $S_b$  υπολογίζεται από τη σχέση (8.15) και ισούται με:

$$S_b = 1.40$$

Συνεπώς από τη σχέση (8.16) μπορεί να υπολογιστεί το διάστημα  $\Delta b$  και ισούται με:

$$\Delta b = 2.82$$

Για να είναι ένας συντελεστής σημαντικός πρέπει η απόλυτη τιμή του να είναι μεγαλύτερη από το  $\Delta b$ . Στο πίνακα 8.42 φαίνονται τα αποτελέσματα του ελέγχου.

**Πίνακας 8.42:** Η σημαντικότητα των συντελεστών των παραγόντων

Συντελεστές		$\Delta b$	Αποτελέσματα
b0	40.38	Πρέπει $ b_i  > 2.82$	Σημαντικός
b1	10.15		Σημαντικός
b2	15.07		Σημαντικός
b12	5.01		Σημαντικός

Σε αυτή την περίπτωση φαίνεται πως και οι 2 ρυθμιστικοί παράγοντες είναι σημαντικοί. Επίσης, η ενδοδράση κρίνεται σημαντική. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να επηρεάσει την επάρκεια του γραμμικού μοντέλου που σχεδιάστηκε η οποία υπολογίζεται στη συνέχεια.



## 8.6.6: 4<sup>ος</sup> κύκλος: Παράγοντας Αριστοποίησης-Απόδοση Αιθανόλης

### 8.6.6.1 Υπολογισμός μέσω των τιμών και του στατιστικού σφάλματος

**Πίνακας 8.43:** Επεξεργασία αποτελεσμάτων παραγοντικού σχεδιασμού για τον υπολογισμό του στατιστικού σφάλματος των μετρήσεων

A/A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% w/v)	CellicCTec2 (μL/ g cellulose)	Απόδοση Αιθανόλης (Y <sub>i</sub> )	N(αριθμός δοκιμής)	Average (Y <sub>μέσο</sub> )	STDEV <sup>2</sup> (διακύμανση, S <sub>i</sub> <sup>2</sup> )	f <sub>i</sub>
1	1	100	12.57	1	13.21	0.832	1
2	1	100	13.86				
3	1	500	28.42	2	29.94	0.003	1
4	1	500	31.46				
5	3	100	14.13	3	14.17	9.596	1
6	3	100	14.20				
7	3	500	32.11	4	33.67	4.632	1
8	3	500	35.23				
9	2	300	18.98	0	21.17	4.847	1
10	2	300	23.36				
<b>S<sub>y</sub><sup>2</sup>= 3.98</b>							

\*Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 5 με τα αποτελέσματα, λόγω ατυχήματος δεν μετρήθηκαν τα αποτελέσματα για το δείγμα 1 και επομένως δεν μπορούσαν να πραγματοποιηθούν οι υπολογισμοί. Για αυτό τον λόγο επιλέχθηκε μια τιμή σύμφωνα με την μέση τυπική απόκλιση των υπόλοιπων δοκιμών ούτως ώστε να μπορέσουν να γίνουν οι απαραίτητοι υπολογισμοί.

$$\Rightarrow S=1.99$$

$$\Rightarrow G=9.596/(9.596+0.832+0.003+4.632+4.847)$$

$$\Rightarrow G= 0.48$$

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, για f=1 βαθμό ελευθερίας κάθε μέτρησης και για συνολικά N=4 δοκιμές, προκύπτει η τιμή **G<sub>tab</sub>=0.907**. Επαληθεύεται το κριτήριο Cochran  $G < G_{tab}$ .

### 8.6.6.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων

**Πίνακας 8.44:** Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b.

N <sub>0</sub>	Y <sub>μέσο</sub>	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>
1	13.21	1	-1	-1	1
2	29.94	1	-1	1	-1
3	14.17	1	1	-1	-1
4	33.67	1	1	1	1

Στον πίνακα 8.45 καταγράφονται οι τελικές τιμές των συντελεστών  $b$  της εξίσωσης  $Y$  όπως υπολογίστηκαν από τα δεδομένα του πίνακα 8.43.

**Πίνακας 8.45:** Συντελεστές  $b$  της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης.

Συντελεστές $b$	
$b_0$	22.75
$b_1$	1.17
$b_2$	9.06
$b_{12}$	0.69

Αντικαθιστώντας τους συντελεστές αυτούς στην εξίσωση 8.6 προκύπτει η τελική εξίσωση όπου είναι και το γραμμικό μοντέλο.

$$Y_1 = 22.75 + 1.17X_1 + 9.06X_2 \quad (8.24)$$

Με μετατροπή των παραμέτρων  $X_1$  και  $X_2$  στη φυσική τους υπόσταση μέσω της εξίσωσης (4.2) έχουμε:

$$X_1 = \frac{X-2}{1}$$

$$X_2 = \frac{Z-300}{200}$$

Όπου,  $X$ :  $H_2SO_4$  % w/v

$Z$ :  $\mu L/g$  cellulose

Με αντικατάσταση των σχέσεων  $X_1$  και  $X_2$  στην εξίσωση (8.24) προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$Y = 6.82 + 1.17X + 0.0453Z \quad (8.25)$$

Όπου  $1 < X < 3$  και  $100 < Z < 500$

### 8.6.6.3 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου

Στον πίνακα 8.46 παρουσιάζονται τα δεδομένα από τα οποία υπολογίστηκε το  $S_{ad}^2$  μέσω σχέσης (8.14)

**Πίνακας 8.46:** Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας.

N	$Y_i$	$Y_{\text{θεωρ}}$	$(Y_i - Y_{\text{θεωρ}})^2$
1	13.21	12.52	0.48
2	29.94	30.63	0.48
3	14.17	14.86	0.48
4	33.67	32.98	0.48
$S_{ad}^2 = 1.93$			

Οι δύο όροι του κλάσματος  $F$  έχουν διαφορετικούς βαθμούς ελευθερίας, που είναι αντίστοιχα  $f=1$  για τον αριθμητή και  $f=7$  για τον παρονομαστή. Υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες, ο πειραματικός λόγος υπολογίζεται  $F = S_{ad}^2 / S_Y^2 = 1.93/3.98 = 0.48$ . Από τον πίνακα τιμών λόγου Fisher (με 95% στατιστική σημαντικότητα), λαμβάνεται η αντίστοιχη τιμή του  $F_{\text{tab}} = 6.61$ .

Σύμφωνα με το κριτήριο επάρκειας Fischer, και καθώς προκύπτει

$$F(=0.48) < F_{tab}(=6.61)$$

το γραμμικό μοντέλο που εξήχθη  $Y_1=22.75+1.17X_1+9.06X_2$  κρίνεται επαρκές.

#### 8.6.6.4 Έλεγχος σημαντικότητας των συντελεστών

$$t_{95,7}=2.02$$

Η τιμή του  $S_b$  υπολογίζεται από τη σχέση (8.15) και ισούται με:

$$S_b = 1.00$$

Συνεπώς από τη σχέση (8.16) μπορεί να υπολογιστεί το διάστημα  $\Delta b$  και ισούται με:

$$\Delta b = 2.02$$

Για να είναι ένας συντελεστής σημαντικός πρέπει η απόλυτη τιμή του να είναι μεγαλύτερη από το  $\Delta b$ . Στο πίνακα 8.48 φαίνονται τα αποτελέσματα του ελέγχου.

**Πίνακας 8.47:** Η σημαντικότητα των συντελεστών των παραγόντων.

Συντελεστές		$\Delta b$	Αποτελέσματα
b0	22.75	Πρέπει $ bi  > 2.02$	Σημαντικός
b1	1.17		Ασήμαντος
b2	9.06		Σημαντικός
b12	0.69		Ασήμαντος

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα εξάγεται ότι ο 2<sup>ος</sup> ρυθμιστικός παράγοντας (ποσότητα ενζύμου CellicTec2  $\mu\text{L/g}$  cellulose) είναι σημαντικός για τον παραγοντικό σχεδιασμό του πειράματος και η μεταβολή του επηρεάζει τον παράγοντα αριστοποίησης που στην περίπτωση αυτή είναι η απόδοση αιθανόλης. Παρατηρείται επίσης ότι ο συντελεστής του 1<sup>ου</sup> ρυθμιστικού παράγοντα ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  % w/v) δεν είναι αμελητέος αλλά όχι αρκετά μεγάλος ούτως ώστε να θεωρηθεί σημαντικός. Ο παράγοντας της ενδοδράσης είναι ασήμαντος.

Όπως παρατηρείται, από τους 6 παραγοντικούς σχεδιασμούς μόνο ο παραπάνω πληρούσε όλα τα κριτήρια και είχε τουλάχιστον 1 από τους 2 ρυθμιστικούς παράγοντες σημαντικό.

## 8.7 Βιοαποικοδομησιμότητα

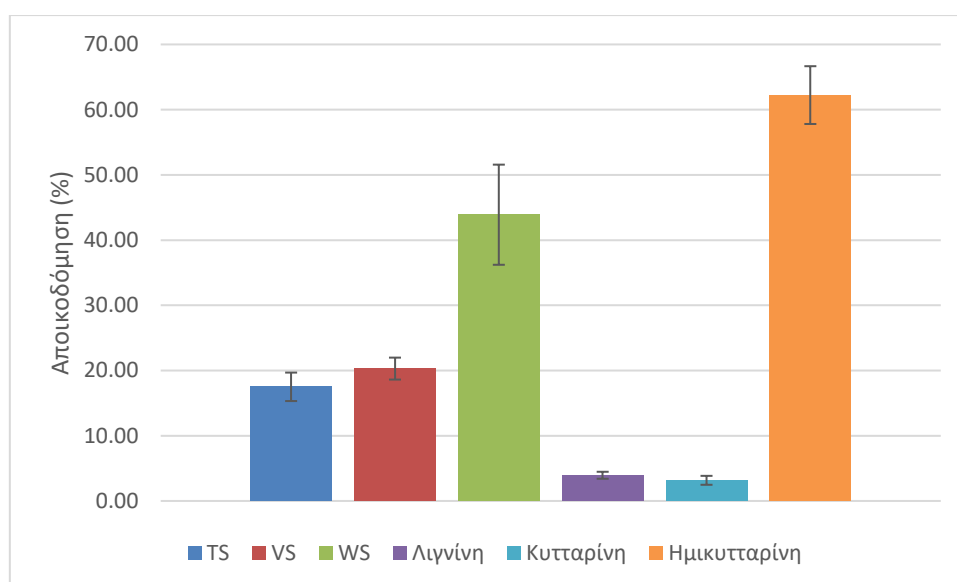
### 8.7.1 Βιοαποικοδομησιμότητα ζύμωσης του 1<sup>ου</sup> κύκλου

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

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η βιοαποικοδομησιμότητα για 4 δείγματα του 1<sup>ου</sup> κύκλου πειραμάτων και ακολούθως παρουσιάζεται το σχεδιάγραμμα με τους μέσους όρους και τις τυπικές αποκλίσεις.

**Πίνακας 8.48:** Ποσοστό αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για την ζύμωση του 1<sup>ου</sup> κύκλου.

Δείγμα	TS	VS	WS	Λιγνίνη	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη
	% αποικοδόμησης					
<b>2</b>	20.30	22.42	50.91	4.47	2.89	64.18
<b>4</b>	16.20	18.53	36.19	3.28	4.01	55.62
<b>5</b>	18.10	20.76	50.07	4.27	2.40	65.01
<b>8</b>	15.40	19.47	38.40	3.74	3.35	64.13
<b>Μέσος όρος</b>	<b>17.50</b>	<b>20.29</b>	<b>43.89</b>	<b>3.94</b>	<b>3.16</b>	<b>62.23</b>
<b>Τυπική απόκλιση</b>	<b>2.18</b>	<b>1.68</b>	<b>7.68</b>	<b>0.54</b>	<b>0.69</b>	<b>4.43</b>



**Σχήμα 8.43:** Μέσοι όροι αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για την ζύμωση του 1<sup>ου</sup> κύκλου.

Παρατηρείται ότι η λιγνίνη και η κυτταρίνη έχουν πολύ μικρή αποικοδόμηση. Αντιθέτως η ημικυτταρίνη έχει αποικοδομηθεί σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό. Το μικρό ποσοστό αποικοδόμησης της κυτταρίνης πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η λιγνίνη δεν απομακρύνθηκε και λειτουργούσε ως φυσικός παρεμποδιστής του ενζύμου. Η μεγάλη αποικοδόμηση της ημικυτταρίνης οφείλεται στην προεπεξεργασία και όχι στην ενζυμική υδρόλυση ή την ζύμωση αφού το ένζυμο και οι μικροοργανισμοί σε αυτά τα στάδια δεν επηρεάζουν την ημικυτταρίνη. Αυτό επαληθεύεται και στους επόμενους κύκλους.

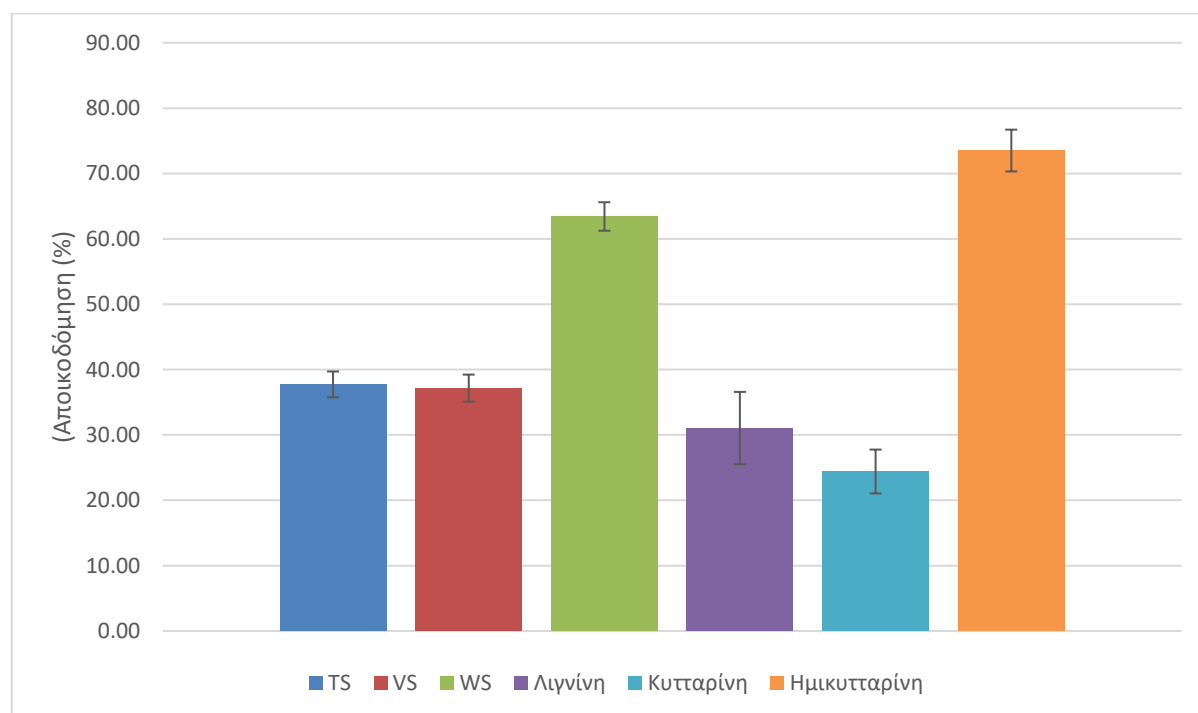
### 8.7.2 Βιοαποικοδομησιμότητα ζύμωσης του 2<sup>ου</sup> κύκλου

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

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η βιοαποικοδομησιμότητα για 6 δείγματα του 2<sup>ου</sup> κύκλου πειραμάτων και ακολούθως παρουσιάζεται το σχεδιάγραμμα με τους μέσους όρους και τις τυπικές αποκλίσεις.

**Πίνακας 8.49:** Ποσοστό αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για την ζύμωση του 2<sup>ου</sup> κύκλου.

Δείγμα	TS	VS	WS	Λιγνίνη	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη
	% αποικοδόμησης					
<b>1</b>	37.18	36.32	65.76	37.04	28.25	70.66
<b>4</b>	34.33	33.77	59.68	23.50	18.23	70.88
<b>5</b>	39.41	39.09	63.73	34.59	24.10	73.92
<b>7</b>	36.31	35.57	66.06	23.35	24.54	73.51
<b>9</b>	39.66	39.15	61.99	32.79	28.02	71.99
<b>12</b>	39.47	39.01	63.31	35.03	23.26	80.13
<b>Μέσος όρος</b>	37.73	37.15	63.42	31.05	24.40	73.51
<b>Τυπική απόκλιση</b>	1.98	2.07	2.18	5.53	3.35	3.20



**Σχήμα 8.44:** Μέσοι όροι αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για την ζύμωση του 2<sup>ου</sup> κύκλου.

Με την αύξηση της αποικοδόμησης της λιγνίνης παρατηρήθηκε και αύξηση αποικοδόμησης της κυτταρίνης αφού υπήρχε βελτίωση προσβασιμότητας των ενζύμων στο στάδιο της ενζυμικής υδρόλυσης. Με το σπάσιμο των λιγνοκυτταρινικών δεσμών υπήρχε εξαγωγή των σακχάρων όπου στην συνέχεια κατά την ζύμωση αντιδρούν για να δώσουν αιθανόλη.

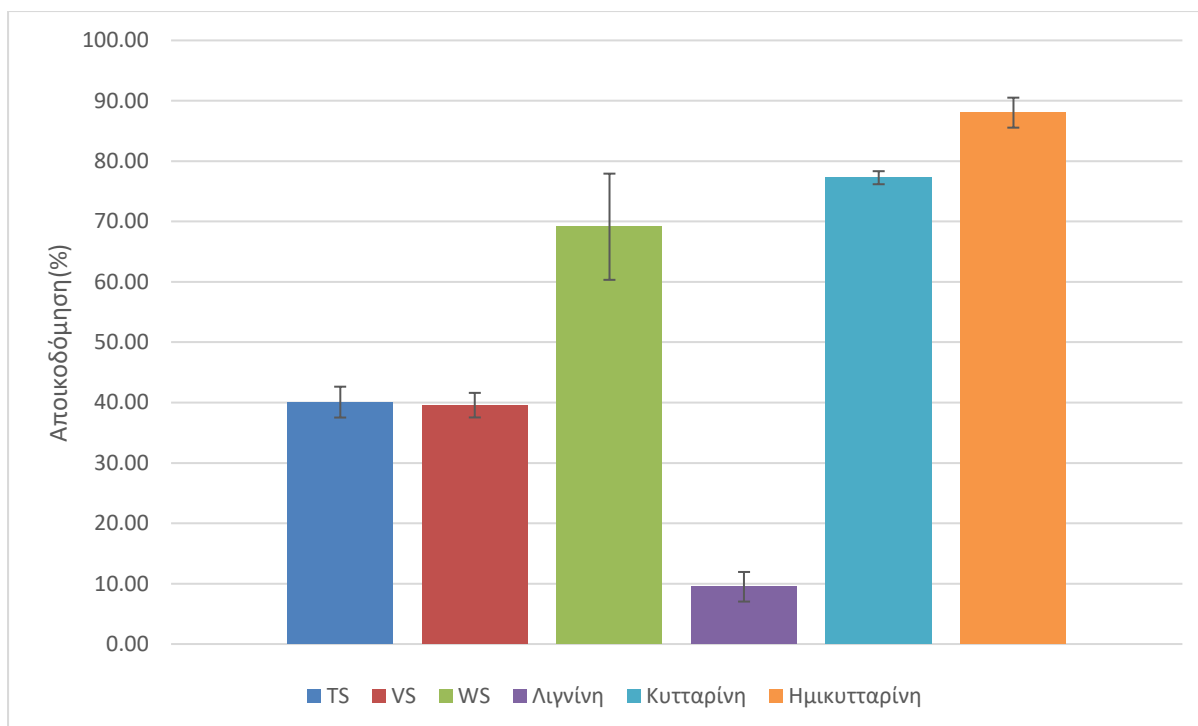
### 8.7.3 Βιοαποικοδομησιμότητα ζύμωσης του 3<sup>ου</sup> κύκλου

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

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η βιοαποικοδομησιμότητα για 6 δείγματα του 3<sup>ου</sup> κύκλου πειραμάτων και ακολούθως παρουσιάζεται το σχεδιάγραμμα με τους μέσους όρους και τις τυπικές αποκλίσεις.

**Πίνακας 8.50:** Ποσοστό αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για την ζύμωση του 3<sup>ου</sup> κύκλου.

Δείγμα	TS	VS	WS	Λιγνίνη	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη
	% αποικοδόμησης					
1	43.20	41.63	79.27	10.30	79.13	88.75
2	43.41	41.76	78.77	10.71	77.37	86.95
3	40.19	40.59	63.97	11.56	75.79	90.47
4	36.53	37.04	61.27	12.05	76.89	88.31
5	37.77	36.69	74.62	6.88	77.95	83.21
6	39.38	39.74	56.88	5.45	76.41	90.49
<b>Μέσος όρος</b>	<b>40.08</b>	<b>39.58</b>	<b>69.13</b>	<b>9.49</b>	<b>77.26</b>	<b>88.03</b>
<b>Τυπική απόκλιση</b>	<b>2.56</b>	<b>2.03</b>	<b>8.80</b>	<b>2.45</b>	<b>1.08</b>	<b>2.48</b>



**Σχήμα 8.45:** Μέσοι όροι αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για την ζύμωση του 3<sup>ου</sup> κύκλου.

Η χρήση οξέος αντί βάσης στην προεπεξεργασία οδήγησε σε πολύ μεγαλύτερα ποσοστά αποικοδόμησης κυτταρίνης. Η ημικυτταρίνη κυμάνθηκε σε παρόμοια ποσοστά και η λιγνίνη δεν αποικοδομήθηκε αρκετά. Το μεγάλο ποσοστό αποικοδόμησης της κυτταρίνης δικαιολογεί και τα μεγαλύτερα ποσοστά στις αποδόσεις με την όξινη προεπεξεργασία.

#### 8.7.4 Βιοαποικοδομησιμότητα αναερόβιας χώνευσης 1<sup>ου</sup> κύκλου.

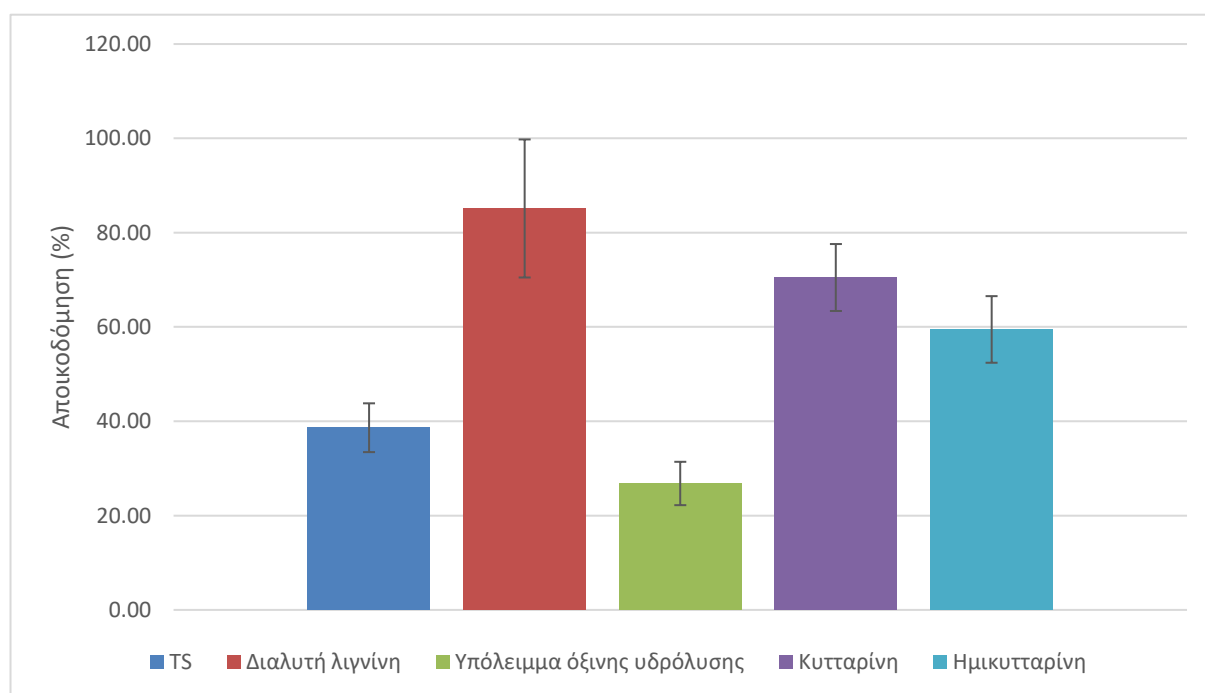
Προκειμένου να διερευνηθεί η βιοαποικοδομησιμότητα των επιμέρους συστατικών του εξεταζόμενου βιοαποβλήτου, καταρτίστηκαν αναλυτικά ισοζύγια μάζας ως προς το σύνολο των πειραματικών παραμέτρων που αναλύθηκαν.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η βιοαποικοδομησιμότητα για τα δείγματα στα οποία έγιναν μετρήσεις δυναμικού Βιοαερίου για το υπόστρωμα υπολείμματος ζύμωσης του 1<sup>ου</sup> κύκλου και ακολούθως παρουσιάζεται το σχεδιάγραμμα με τους μέσους όρους και τις τυπικές αποκλίσεις.

**Πίνακας 8.51:** Ποσοστό αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για την αναερόβια χώνευση του 1<sup>ου</sup> κύκλου.

	TS	Διαλυτή Λιγνίνη	Υπόλειμμα Οξίνης Υδρόλυσης	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη
	% αποικοδόμησης				
Κλαδιά 0.5 g + ιλύς	47.22	80.50	35.09	81.99	49.78

Κλαδιά 0.5 g + ιλύς	40.30	100.00	28.42	76.79	58.86
Κλαδιά 1.0 g + ιλύς	36.70	60.50	24.09	66.45	58.97
Κλαδιά 1.0 g + ιλύς	39.59	100.00	26.01	65.70	70.72
Κλαδιά 1.5 g + ιλύς	31.80	84.23	21.88	65.47	55.49
Κλαδιά 1.5 g + ιλύς	36.18	85.53	25.39	66.53	63.04
<b>Μέσος όρος</b>	<b>38.63</b>	<b>85.13</b>	<b>26.81</b>	<b>70.49</b>	<b>59.48</b>
<b>Τυπική απόκλιση</b>	<b>5.17</b>	<b>14.64</b>	<b>4.60</b>	<b>7.10</b>	<b>7.07</b>



**Σχήμα 8.46:** Μέσοι όροι αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών για την αναερόβια χώνευση του 1<sup>ου</sup> κύκλου.

## 8.8 Σενάρια αξιοποίησης κλαδεμάτων

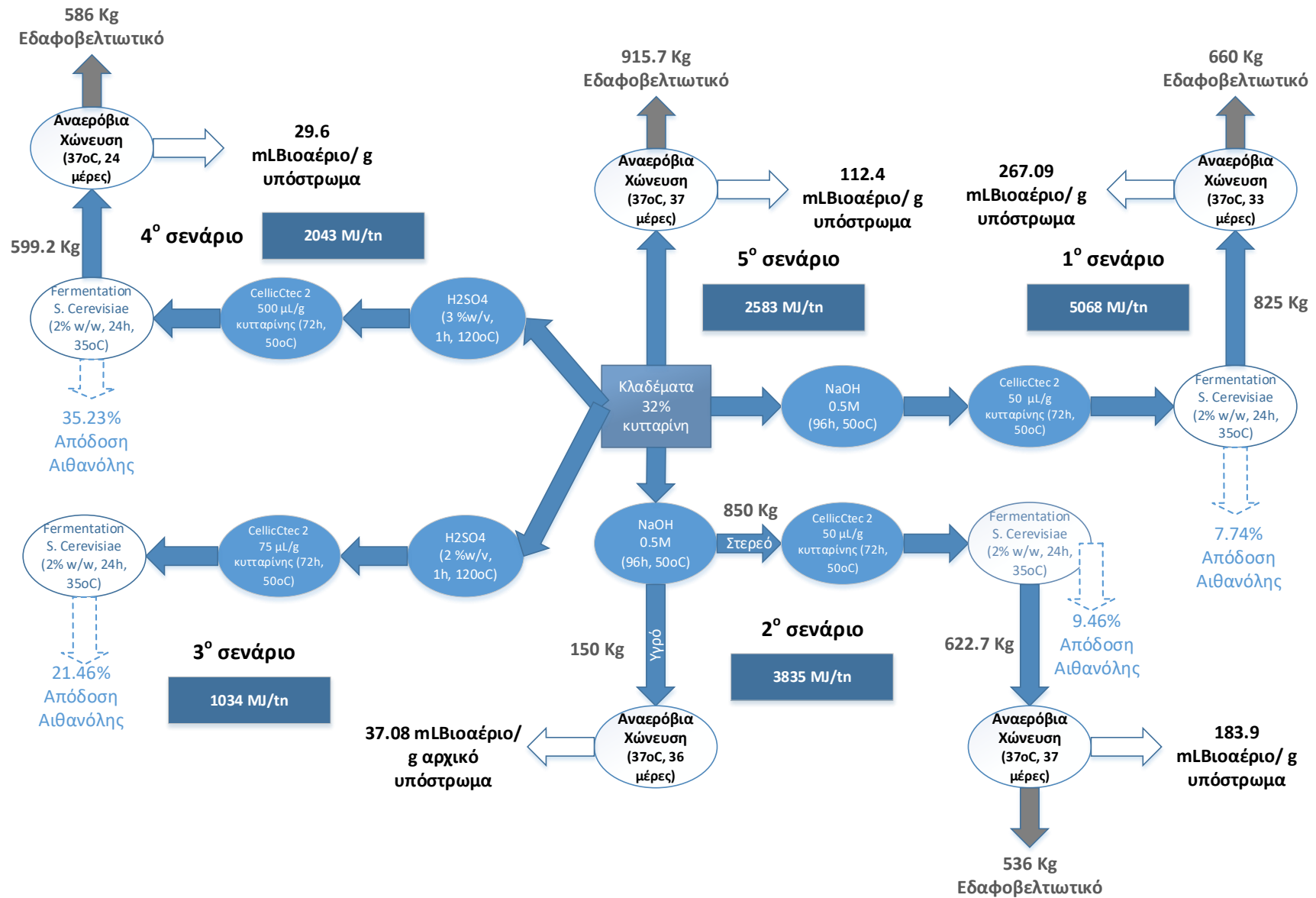
Για την αξιοποίηση των κλαδεμάτων προς την κατεύθυνση παραγωγής βιοκαυσίμων διερευνήθηκαν τα ακόλουθα σενάρια:

1. Αλκαλική υδρόλυση με NaOH, ενζυμική υδρόλυση και αλκοολική ζύμωση προς παραγωγή βιοαιθανόλης. Το υπόλειμμα της ζύμωσης αξιοποιείται αναερόβια προς παραγωγή βιοαερίου.
2. Αλκαλική υδρόλυση με NaOH, ενζυμική υδρόλυση και αλκοολική ζύμωση προς παραγωγή βιοαιθανόλης. Το υπόλειμμα της ζύμωσης αξιοποιείται αναερόβια προς παραγωγή βιοαερίου. Το υγρό υπόλειμμα της αλκαλικής υδρόλυσης αξιοποιείται αναερόβια προς παραγωγή βιοαερίου.
3. Όξινη υδρόλυση με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ενζυμική υδρόλυση και αλκοολική ζύμωση προς παραγωγή βιοαιθανόλης. (Το σενάριο αυτό ήταν δοκιμαστικό για την μετάβαση στο σενάριο 4)



4. Όξινη υδρόλυση με  $H_2SO_4$ , ενζυμική υδρόλυση και αλκοολική ζύμωση προς παραγωγή βιοαιθανόλης. Το υπόλειμμα της ζύμωσης αξιοποιείται αναερόβια προς παραγωγή βιοαερίου.
5. Αναερόβια χώνευση προς παραγωγή βιοαερίου.

Με βάση τα εργαστηριακά πειραματικά δεδομένα οι ποσοτικές αποδόσεις των βιοκαυσίμων στα επιμέρους σενάρια παρουσιάζονται στο σχήμα 8.47, θεωρώντας βάση των υπολογισμών τον 1 tn κλαδεμάτων.



Σχήμα 8.47: Εναλλακτικά σενάρια αξιοποίησης κλαδεμάτων

Συγκεκριμένα για τη διεξαγωγή των υπολογισμών λήφθηκαν υπόψη τα ακόλουθα:

1. Μέσος όρος των δυναμικών παραγωγής βιοαερίου για κάθε υπόστρωμα.
2. Οι συνθήκες με την καλύτερη απόδοση αιθανόλης για τις 4 αλκοολικές ζυμώσεις.
3. Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη της αιθανόλης 21.09 MJ/kg και του βιοαερίου 23 MJ/Nm<sup>3</sup>
4. Οι αποικοδομήσεις της αλκοολικής ζύμωσης έγιναν με βασικά πειραματικά αποτελέσματα ενώ για το βιοαέριο οι αποικοδομήσεις υπολογίστηκαν με την αφαίρεση της παραγόμενης ποσότητας βιοαερίου θεωρώντας πυκνότητα 0.75 kg/m<sup>3</sup>.

Παρατηρείται ότι το καλύτερο σενάριο ενεργειακά είναι το 1<sup>ο</sup> (5068 MJ/tn) και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι παράγει την μεγαλύτερη ποσότητα βιοαερίου από τα υπόλοιπα σενάρια. Εδώ είναι χρήσιμο να τονιστεί ότι το ενεργειακό περιεχόμενο του βιοαερίου ποικίλλει ανάλογα με το ποσοστό περιεκτικότητας σε μεθάνιο και θα ήταν χρήσιμη η μελέτη της ακριβούς σύστασης του αερίου για πιο ασφαλή συμπεράσματα.

Όσο αφορά την τελική μάζα υπολείμματος (εδαφοβελτιωτικό), την μικρότερη τιμή την έχει το σενάριο 2 με σχετικά μικρή διαφορά από το σενάριο 4. Είναι λογικό και αναμενόμενο, αφού στα σενάρια 1 και 5 αρκετά μεγαλύτερη ποσότητα πρώτης ύλης οδηγείται στην αναερόβια χώνευση (825 και 1000 kg αντίστοιχα) και επομένως απομένει και μεγαλύτερη μάζα υπολείμματος. Το σενάριο 4 παρόλο που έχει μικρότερη μάζα πρώτης ύλης (599.2 kg) έναντι του σεναρίου 2 (622.7 kg), έχει μικρή παραγωγή βιοαερίου που σημαίνει και πιο μικρή αποικοδόμηση του στερεού με αποτέλεσμα στο σενάριο 2 που αποικοδομείται περισσότερο να μένει πιο μικρή τελική μάζα υπολείμματος ως εδαφοβελτιωτικό.

Τέλος, το σενάριο 4 είχε την μεγαλύτερη παραγωγή αιθανόλης (35.23 % απόδοση). Ως βιοκαύσιμο η βιοαιθανόλη πλεονεκτεί δεδομένου ότι είναι υγρή και άρα αποθηκεύεται και μεταφέρεται ευκολότερα σε σχέση με το βιοαέριο.

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 λαμβάνουν χώρα 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.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε το δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης και βιοαερίου από κλαδέματα. Εξετάστηκαν 2 μέθοδοι προεπεξεργασίας, αλκαλική και όξινη, και συνολικά προέκυψαν 5 διαφορετικά σενάρια που περιλαμβάνουν αλκοολική ζύμωση ή/και αναερόβια χώνευση. Τα πειράματα διεξάχθηκαν 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.

Από τα 5 σενάρια, αποδείχτηκε ότι την μεγαλύτερη απόδοση σε αιθανόλη (35.23%) την είχε το σενάριο 4 όπου το δείγμα είχε υποστεί όξινη προεπεξεργασία με  $H_2SO_4$  3% w/v και ενζυμική υδρόλυση με CellicCtec2 500  $\mu L/g$  κυτταρίνης. Η όξινη προεπεξεργασία φαίνεται να επιτυγχάνει μεγαλύτερες αποδόσεις σακχαροποίησης και αιθανόλης από τα αντίστοιχα πειράματα με αλκαλική προεπεξεργασία. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις αποικοδομήσεις του στερεού καθώς με όξινη προεπεξεργασία η κυτταρίνη παρουσίασε πολύ υψηλότερα ποσοστά αποικοδόμησης (μέγιστη τιμή 79.13% και μέσος όρος 77.27% για το σενάριο 3) σε σχέση με την αλκαλική προεπεξεργασία (μέγιστη τιμή 28.25%, μέσος όρος 24.40% για το σενάριο 2).

Κατά την αναερόβια χώνευση, η μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου κατά μέσο όρο προήλθε από το σενάριο 1 με 267.1 mL βιοαέριο/g ξηρού υποστρώματος. Αφού το σενάριο 1 είχε την μικρότερη αποικοδόμηση κυτταρίνης στο στάδιο της αλκοολικής ζύμωσης, σημαίνει πως είχε μεγαλύτερες ποσότητες κυτταρίνης για να υδρολυθούν κατά την αναερόβια χώνευση έναντι των άλλων σεναρίων. Τα αποτελέσματα ήταν εντός των βιβλιογραφικών ορίων.

Όσο αφορά την κινητική παραγωγής βιοαερίου, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το υγρό υπόστρωμα που είχε η αναερόβια χώνευση του σεναρίου 2 οδήγησε στον υψηλότερο ρυθμό υδρόλυσης ( $k=0.11665h^{-1}$ ). Ο διαχωρισμός των φάσεων στο σενάριο 2 οδήγησε σε μείωση του ρυθμού υδρόλυσης του υπολείμματος της ζύμωσης. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς η διάσπαση και υδρόλυση του στερεού υπολείμματος είναι δυσχερέστερη, παρουσιάζοντας έτσι χαμηλότερο ρυθμό υδρόλυσης ( $k=0.049633h^{-1}$ ).

Μετά την στατιστική επεξεργασία των παραγοντικών πειραμάτων προέκυψε ότι μόνο το σενάριο 4 πληρούσε τα απαραίτητα στατιστικά κριτήρια ελέγχου (Cochran και Fischer). Αποδείχθηκε ότι η ποσότητα του ενζύμου συνιστά τον μοναδικό στατιστικά σημαντικό παράγοντα ως προς την απόδοση σε βιοαιθανόλη.

Τέλος, εξετάζοντας τα εναλλακτικά σενάρια, σε όρους ενεργειακού περιεχομένου των τελικών προϊόντων, το σενάριο 1 αποδίδει τη μεγαλύτερη ενέργεια (5068 MJ/tn) κυρίως λόγω του βιοαερίου που παράγεται. Το σενάριο με την μεγαλύτερη απόδοση σε αιθανόλη είναι το 4<sup>ο</sup> (35.23%) παρουσιάζοντας πλεονέκτημα ως προς την παραγωγή υγρού βιοκαυσίμου.

Συμπερασματικά, τα κλαδέματα και γενικά τα απόβλητα κήπου είναι βιοαπόβλητα τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν προς την κατεύθυνση παραγωγής βιοκαυσίμων παρουσιάζοντας μετριοπαθείς

αποδόσεις. Σε κάθε περίπτωση η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι με σημαντικό ενεργειακό δυναμικό.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Κουρδούλης Χ., 2013, Μέθοδοι αξιοποίησης Βιομάζας για Παραγωγή Βιοκαυσίμων, Πάτρα, ΕΑΠ.
- [2] agroenergy.gr - βιομάζα  
<http://www.agroenergy.gr/categories/%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%B1>
- [3] Χριστακόπουλος Π., Τόπακας Ε., 2015, Βιοτεχνολογική παραγωγή βιοκαυσίμων, Αθήνα, Εκδόσεις: Κάλλιπος. <https://repository.kallipos.gr/handle/11419/1721>
- [4] agroenergy.gr – βιοκαύσιμα  
<http://www.agroenergy.gr/categories/%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%BA%CE%B1%CF%8D%CF%83%CE%B9%CE%BC%CE%B1>
- [5] Menten F, Ch`eze B, Patouillard L, Bouvart F. A review of LCA greenhouse gas emissions results for advanced biofuels: the use of meta-regression analysis. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;26:108–34 . <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.04.021>
- [6] Stephenson AL, Dupree P, Scott SA, Dennis JS. The environmental and economic sustainability of potential bioethanol from willow in the UK. *Bioresour Technol* 2010;101:9612–23. .  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.104>
- [7] S. Puricelli, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110398>
- [8] Oehlschlaeger MA, Wang H, Sexton MN. Prospects for biofuels: a review. *J Therm Sci Eng Appl*  
<https://doi.org/10.1115/1.4023602>
- [9] G Bhargavi et al 2018 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 330 012024  
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/330/1/012024/pdf>
- [10] Lei A, Chen H, Shen G, Hu Z and Wang L C J Expression of fatty acid synthesis genes and fatty acid accumulation in *Haematococcus pluvialis* under different stressor *Biotechnol Biofuels* 2012
- [11] Dragone G, Fernandes B, Vicente A A and Teixeira J A Third generation biofuels from microalgae, current research, technology and education topics in microbiology microbial biotechnology A. Mendez-Vilas Edition 2010 1355-1366.
- [12] Sikarwar, V. S., Zhao, M., Fennell, P. S., Shah, N., Anthony, E. J. (2017). Progress in biofuel production from gasification. *Progress in Energy and Combustion Science*, 61, 189-248
- [13] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, Technology Roadmap-Biofuels for Transport  
<https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/IEA-Biofuel-Roadmap.pdf>
- [14] Ashok Pandey, Christian Larroche, Edgard Gnansounou, Samir Kumar Khanal, Claude-Gilles Dussap, Steven Ricke, *Biofuels: Alternative feedstocks and conversion processes for the production of liquid and gaseous biofuels*. Second edition 2019.
- [15] V N Pulyaeva et al 2020 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 976 012031  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/976/1/012031>  
[Advantages and Disadvantages of the Production and Using of Liquid Biofuels - IOPscience](https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/976/1/012031)

- [16] The Economist, the End of Cheap Food (2007)  
<http://www.economist.com/node/10252015>
- [17] Brown, L. (2006). Food and Fuel Compete for Land. Are Increasing Oil Prices Affecting Agriculture's Importance in the World Market? *Globalist Plan B*, 2.
- [18] Paschalidou, A., Tsatiris, M., & Kitikidou, K. (2016). Energy crops for biofuel production or for food-SWOT analysis (case study: Greece). *Renewable Energy*, 93, 636-647.
- [19] C.H.B. Cruz, G.M. Souza, L.A.B. Cortez, Biofuels for transport, in: Chapter 11 in *Future Energy*, second ed., Elsevier Ltd. London, UK, 2014, pp. 215–244
- [20] agroenergy.gr-βιοαιθανόλη  
<http://www.agroenergy.gr/categories/%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%B1%CE%B9%CE%B8%CE%B1%CE%BD%CF%8C%CE%BB%CE%B7>
- [21] Mohapatra, Sonali, Ramesh C. Ray, and S. Ramachandran. “Chapter 1 - Bioethanol From Biorenewable Feedstocks: Technology, Economics, and Challenges.” In *Bioethanol Production from Food Crops*, edited by Ramesh C. Ray and S. Ramachandran, 3–27. Academic Press, 2019  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813766-6.00001-1>
- [22] Zabed, H., J.N. Sahu, A. Suely, A.N. Boyce, and G. Faruq. “Bioethanol Production from Renewable Sources: Current Perspectives and Technological Progress.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 71: 475–501 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.076>
- [23] Alvira P., Tomas-Pejo E., Ballesteros M., Negro M.J., Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process base on enzymatic hydrolysis: A review, *Bioresource technology* 101 (2010), pp. 4851-4861
- [24] Wim Soetaert, Erick J.Vandamme. (2010), *Industrial Biotechnology: Sustainable Growth and Economic Success*, Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA
- [25] Pandey, Ashok, and Parameswaran Binod, eds. “Introduction.” In *Pretreatment of Biomass. Processes and Technologies*, 3–6. Amsterdam: Elsevier, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800080-9.18001-6>
- [26] Meegoda, Jay, Brian Li, Kush Patel, and Lily Wang. “A Review of the Processes, Parameters, and Optimization of Anaerobic Digestion.” *International Journal of Environmental Research and Public Health* 15: p.2224. <https://doi.org/10.3390/ijerph15102224>
- [27] Bajpai, Pratima. “Summary of Biomass Pretreatment Methods.” In *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production*, 71–75, 2016.  
[https://doi.org/10.1007/978-981-10-0687-6\\_5](https://doi.org/10.1007/978-981-10-0687-6_5)
- [28] Chisti, Y. (2008). “Biodiesel from microalgae beats bioethanol”. *Trends in Biotechnology*, vol. 26, pp.126-131
- [29] Gujer, W.; Zehnder, A.J.B. Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 1983, 15, 127–167. <https://doi.org/10.2166/wst.1983.0164>

- [30] Balat, Mustafa, 'Progress in Bioethanol Processing'. *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 34(5), October 2008, pp. 551–73. *DOI.org (Crossref)*
- [31] Robak Katarzyna, Balcerek Maria. "Review of Second- Generation Biomethanol Production from Residual Biomass". *Food Technology and Biotechnology* 56, No 2 :174-187. Lodz University of Technology, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Institute of Fermentation Technology and Microbiology, Poland [http://doi: 10.17113/ftb.56.02.18.5428](http://doi:10.17113/ftb.56.02.18.5428)
- [32] 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.
- [33] Aditiya, H.B., T.M.I. Mahlia, W.T. Chong, Hadi Nur, and A.H. Sebayang. "Second Generation Bioethanol Production: A Critical Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66: 631–53. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.015>
- [34] Kumar, Santosh, Neetu Singh and Ram Prasad. "Anhydrous Ethanol: A Renewable Source of Energy". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, No 7, p.1830-1844. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.015>
- [35] Janssen, R., & Rutz, D. D. (2011). Sustainability of biofuels in Latin America: Risks and opportunities. *Energy Policy*, 39(10), 5717–5725
- [36] Berg C. *Towards a world ethanol market! Germany: RO, Licht Commodity Analysis*; 1998.
- [37] Rastogi M, Shrivastava S. Recent advances in second-generation bioethanol production: an insight to pretreatment, saccharification and fermentation processes. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;80:330–40 . <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.225>
- [38] RFA:Renewable Fuels Association, *Annual World Fuel Ethanol Production* <https://ethanolrfa.org/statistics/annual-ethanol-production/>
- [39] *Ethanol Industry Outlook*, RFA Renewable Fuels Association, 2019.
- [40] Bajpai, P. (2021). *Developments in Bioethanol. Green Energy and Technology*. doi:10.1007/978-981-15-8779-5 <https://doi.org/10.1007/978-981-15-8779-5>
- [41] Frankel, E. N.; Cooney, P. M.; Moser, H. A.; Cowan, J. C.; Evans, C. D.; Fette, Seifen, Anstrichmittel 1959, 61, 1036.
- [42] Leung DYC, Wu X, Leung MKH (2010) A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl Energy* 87: 1083–1095. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>
- [43] Ron Kotrba (2014) *Biodiesel Magazine - the latest news and data about biodiesel production* <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.163>
- [44] ANP (2014) *Brazilian statistical yearbook of oil, gas and biofuels (in Portuguese)*. 236



- [45] Koplow D (2006) Biofuels-at what cost? Prepared for: the Global Subsidies Initiative (GSI) of the International Institute for Sustainable Development (IISD) Geneva, Switzerland
- [46] Mardhiah HH, Ong HC, Masjuki HH, Lim S, Lee HV (2017) A review on latest developments and prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renew Sust Energ Rev* 67:1225–1236 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036>
- [47] Petravić-Tominac, V., Nastav, N., Buljubašić, M., & Šantek, B. (2020). Current state of biogas production in Croatia. *Energy, Sustainability and Society*, 10(1), 1-10.
- [48] IRENA: International Renewable Energy Agency. “Biogas for Domestic Cooking: Technology Brief.” IRENA, December 2017
- [49] Jain, Sarika. “Global Potential of Biogas.” World Biogas Association
- [50] “Statistical Report of the European Biogas Association 2018.” Statistical. Brussels, Belgium: EBA: European Biogas Association.
- [51] Torrijos, Michel. “State of Development of Biogas Production in Europe.” *Procedia Environmental Sciences* 35: 881–89 <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.043>
- [52] ΔΑΠΕΕΠ, Μηνιαίο Δελτίο Ειδικού Λογαριασμού ΑΠΕ & ΣΗΘΥΑ. [https://www.dapeep.gr/dimosieuseis/miniaio-deltio-eidikou-logarias moy/?fbclid=IwAR3f9RnNXyIsgpaLjdNgWMH\\_95jpJdJqfsIEPO0NfyjTD7tHVPxJiFGnE#1571747646285-6048d7d1-a87d](https://www.dapeep.gr/dimosieuseis/miniaio-deltio-eidikou-logarias moy/?fbclid=IwAR3f9RnNXyIsgpaLjdNgWMH_95jpJdJqfsIEPO0NfyjTD7tHVPxJiFGnE#1571747646285-6048d7d1-a87d)
- [53] Kainthola, Jyoti, Ajay S. Kalamdhad, and Vaibhav V. Goud. “A Review on Enhanced Biogas Production from Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Biomass by Different Enhancement Techniques.” *Process Biochemistry* 84: 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.05.023>
- [54] Angelidaki, I, Ahring, B.K, Deng, H., Schmidt, J.E. 2002. Anaerobic digestion of olive mill effluents together with swine manure in UASB reactors. *Water Science and Technology*, 02(04): 314-321
- [55] Paritosh, K., Kushwaha, S. K., Yadav, M., Pareek, N., Chawade, A., & Vivekanand, V. (2017). Food waste to energy: an overview of sustainable approaches for food waste management and nutrient recycling. *BioMed research international*.
- [56] Meegoda, Jay, Brian Li, Kush Patel, and Lily Wang. “A Review of the Processes, Parameters, and Optimization of Anaerobic Digestion.” *International Journal of Environmental Research and Public Health* 15: 2224 <https://doi.org/10.3390/ijerph15102224>
- [57] Monnet Fabien, “An Introduction to Anerobic Digestion of Organic Wastes”, Final Report, (November 2003). <https://www.cti2000.it/Bionett/BioG-2003-002%20IntroAnaerobicDigestion.pdf>
- [58] Hartmann, H., Ahring, K. B., 2005. Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of co-digestion with manure, *Water resource*. 2, 85-92
- [59] Veeken, A., Kalyuzhnyi, S., Scharff, H., Hamelers, B., 2000. Effect of pH and VFA on Hydrolysis of Organic Solid Waste, *Journal of Environmental Engineering*. 126 (12), 1076-1081.

- [60] Oreopoulou, V, Russ, W., 2007. Utilization of By-Products and treatment of waste in the food industry: Integrating safety and environmental knowledge into food studies toward European sustainable development, Springer Science and Business Media LLC. 34, 65-69.
- [61] Samani, Saeed, M. Abdoli, A. R. Karbassi, Hamidreza Pourzamani, and Masood Rezaee. “Effect of Physical and Chemical Operating Parameters on Anaerobic Digestion of Manure and Biogas Production: A Review.” *Journal of Environmental Health and Sustainable Development* 2 231–44
- [62] Kusch-Brandt, Sigrid, Winfried Schäfer, and Martin Kranert. “Dry Digestion of Organic Residues.” In *Integrated Waste Management*, 1:115–34. London, UK: InTech, 2011. <https://doi.org/10.5772/16398>
- [63] Nizami A.S. and Murphy J.D. (2010) What type of digester configurations should be employed to produce biomethane from grass silage? *Renewable Sustain. Energy Rev.* 14: 1558–68
- [64] Thamsiriroj T. and Murphy J.D. (2010) Difficulties associated with mono-digestion of grass as exemplified by commissioning a pilot scale digester. *Energy and Fuels* 24: 4459–69.
- [65] Yan Shi, Ying Ge, Jie Chang, Hongbo Shao, Yuli Tang: Garden waste biomass for renewable and sustainable energy production in China: Potential, challenges and development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 22 (2013) 432–437.
- [66] Ham, R.K., Komilis, D.P., 2003. A Laboratory Study to Investigate Gaseous Emissions and Solids Decomposition During Composting of Municipal Solid Wastes. EPA600/R-03/004. US Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA
- [67] Brown S. Putting the landfill energy myth to rest. *BioCycle* 2010;51:23–35.
- [68] Talita Silva-Fernandes, Luís Chorão Duarte, Florbela Carvalheiro, Susana Marques, Maria Conceição Loureiro-Dias, César Fonseca, Francisco Gírio. Biorefining strategy for maximal monosaccharide recovery from three different feedstocks: Eucalyptus residues, wheat straw and olive tree pruning. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.136>
- [69] Silvia Román, Beatriz Ledesma, Andrés Álvarez-Murillo, Awf Al-Kassir and Talal Yusaf. 2017, Dependence of the Microporosity of Activated Carbons on the Lignocellulosic Composition of the Precursors.
- [70] Araceli García, María González Alriols, Jalel Labidi. Evaluation of different lignocellulosic raw materials as potential alternative feedstocks in biorefinery processes, 2013.
- [71] George, T. & Frank, K., 2010. *Handbook of Solid Waste Management* 2nd Editio. K.
- [72] Kothari Richa, Tyagi V.V., Pathak Ashish. *Waste-to-energy: A way from renewable energy sources to sustainable development*
- [73] Ρήγας, Φ. (1988). *Στατιστικός Σχεδιασμός Πειραμάτων Και Αριστοποίηση Βιομηχανικών Διαδικασιών*, Ε.Μ.Π, Αθήνα.
- [74] Juan Francisco Garcia Martin, Manuel Cuevas, Vicente Bravo, Sebastian Sanchez. “Ethanol production from olive prunings by autohydrolysis and fermentation with *Candida tropicalis*”, Granada Spain. *Renewable Energy* 35 (2010) Pages 1602-1608.

- [75] Felipe Fernandes-Klajn, Juan Miguel Romero-García, Manuel J. Díaz, Eulogio Castro. “Comparison of fermentation strategies for ethanol production from olive tree pruning biomass”, Jaén, Spain.  
Volume 122, 15 October 2018, Pages 98-106 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.063>
- [76] Manuel J. Díaz, Encarnacion Ruiz, Inmaculada Romero, Cristobal Cara, Manuel Moya, Eulogio Castro. “Inhibition of *Pichia stipitis* fermentation of hydrolysates from olive tree cuttings”. *World J Microbiol Biotechnol* (2009) 25:891–899 DOI 10.1007/s11274-009-9966-9.
- [77] M.J. Negro, C. Alvarez, I. Ballesteros, I. Romero, M. Ballesteros, E. Castro, P. Manzanares, M. Moya, J.M. Oliva. “Ethanol production from glucose and xylose obtained from steam exploded water-extracted olive tree pruning using phosphoric acid as catalyst”.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.079>
- [78] C. Buratti, M. Barbanera, and E. Lascaro. “Ethanol Production from Vineyard Pruning Residues with Steam Explosion Pretreatment” 2014, Perugia, Italy.
- [79] Peyman Salehian, Keikhosro Karimi, Hamid Zilouei, Azam Jeihanipour. “Improvement of biogas production from pine wood by alkali pretreatment” *Fuel* 106 (2013), p. 484-489.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.092>
- [80] Christos Nitsos, Leonidas Matsakas, Kostas Triantafyllidis, Ulrika Rova, and Paul Christakopoulos. “Evaluation of Mediterranean Agricultural Residues as a Potential Feedstock for the Production of Biogas via Anaerobic Fermentation”. (2015) <https://doi.org/10.1155/2015/171635>