



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ελαχιστοποίηση περιβαλλοντικού αποτυπώματος
κυκλωμάτων επίπλευσης με χρήση συλλεκτών από λιγνίνη

ΠΑΝΤΑΖΑΚΟΥ ΕΙΡΗΝΗ-ΕΛΕΝΗ

Επιβλέπων

Επ. Καθ. Αντώνιος Πέππας

Αθήνα, 2024

Περίληψη

Η διεργασία της επίπλευσης αποτελεί την κατεξοχήν μέθοδο για την αντιμετώπιση προβλημάτων εμπλουτισμού και διαχωρισμού μεταλλευμάτων. Αρχή της μεθόδου είναι η συγκέντρωση του μεταλλεύματος εκμεταλλεύοντας την διαφορετική συμπεριφορά των επιφανειών του μεταλλεύματος και του στείρου με το νερό. Για την επιτυχημένη εφαρμογή της μεθόδου, χρησιμοποιούνται κατάλληλα αντιδραστήρια στοχεύοντας στη ρύθμιση των συνθηκών της επίπλευσης και στην τροποποίηση της επιφάνειας των ορυκτών. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια είναι τα ξανθικά άλατα τα οποία προσδίδουν στις επιφάνειες το φαινόμενο της υδροφοβικότητας. Αποτελούν μια ομάδα συντιθέμενων οργανικών ουσιών και λαμβάνονται συνήθως από την αντίδραση αλκοόλης, υδροξειδίου και δισουλφιδίου του άνθρακα (CS_2). Παρά την διαδεδομένη και πολύχρονη χρήση τους, χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερα επικίνδυνα και τοξικά ενώ η αποσύνθεσή τους επιφέρει σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, με κυριότερη την παραγωγή διθειούχου άνθρακα, καρβονυδίου, υδρόθειου, και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η αποσύνθεση των ξανθικών αλάτων δεν αποτελεί δυνητικό κίνδυνο μόνο για το περιβάλλον αλλά και για τους χερσαίους και υδρόβιους οργανισμούς, την ανθρώπινη υγεία, το ενζυμικό σύστημα κ.λπ.

Μια νέα προσέγγιση η οποία προωθεί την βιώσιμη ανάπτυξη είναι η χρήση λιγνίνης, και ειδικότερα αντιδραστηρίου νανοσωματιδίων λιγνίνης, σε βιομηχανικές διεργασίες. Η λιγνίνη δεν βρίσκεται μεμονωμένα στην φύση αλλά μαζί με την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη σχηματίζουν τις λιγνοκυτταρινούχες βιομάζες. Κύρια πηγή της λιγνίνης αποτελούν τα δασικά υπολείμματα και η βιομηχανία χαρτοπολτού. Ανάλογα με τις μεθόδους επεξεργασίας της λιγνίνης παράγονται τρεις τύποι: η σουλφονική λιγνίνη, η Kraft λιγνίνη και η οργανοδιαλυτή λιγνίνη. Συγκεκριμένα, η οργανοδιαλυτή λιγνίνη εκτός του ότι διακρίνεται από υψηλή ποιότητα και χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα, είναι απαλλαγμένη από θείο συγκριτικά με την kraft και την σουλφονική λιγνίνη. Επομένως, η ανάπτυξη ενός αντιδραστηρίου για την διαδικασία της επίπλευσης με κύριο συστατικό την οργανοδιαλυτή λιγνίνη θα μπορούσε να μειώσει τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο των μεταλλουργικών διεργασιών αποτελώντας μια αξιόλογη εναλλακτική λύση.

Στην παρούσα εργασία αναδεικνύονται και αξιολογούνται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν από την διεργασία της επίπλευσης με την χρήση αντιδραστηρίου ξανθάτης ενώ εξετάζεται το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της παραγωγής του αντιδραστηρίου λιγνίνης για την μερική αντικατάσταση της ξανθάτης. Για την πραγματοποίηση της σύγκρισης εφαρμόζεται η Ανάλυση του Κύκλου Ζωής (AKZ) για την ποσοτικοποίηση των

περιβαλλοντικών επιπτώσεων ανά κατηγορία επιπτώσεων. Τα βασικά σενάρια που εξετάζονται είναι αυτό της αποκλειστικής χρήσης ξανθάτων ως συλλεκτικό αντιδραστήριο στην επίπλευση σε σύγκριση με μείγμα 50% ξανθάτων και 50% αντιδραστηρίου οργανοδιαλυτής λιγνίνης.

Περιεχόμενα

1	Διεργασία επίπλευσης για τον εμπλουτισμό μεταλλευμάτων	6
1.1	Εισαγωγή.....	6
1.2	Αντιδραστήρια επίπλευσης θειούχων ορυκτών.....	8
1.2.1	Γενικά στοιχεία/ Ιστορική αναδρομή	8
1.2.2	Αφριστικά αντιδραστήρια	12
1.2.3	Αντιδραστήρια τροποποιητών	16 15
1.2.4	Συλλεκτικά αντιδραστήρια.....	17 16
1.3	Χαρακτηριστικά των ξανθάτων	21 20
1.4	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις χημικών αντιδραστηρίων	22
1.4.1	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις αποσύνθεσης των ξανθατών	23 22
1.4.2	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την εκπομπή COS και H ₂ S	24
1.4.3	Η ανάγκη παρασκευής αντιδραστηρίων φιλικότερων προς το περιβάλλον	25 24
2	Η περίπτωση της λιγνίνης.....	26
2.1	Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα	26
2.2	Η Λιγνίνη	26
2.2.1	Πηγές και μέθοδοι παραγωγής της λιγνίνης.....	27
2.2.2	Επεξεργασίας της λιγνίνης	28
2.2.3	Θειώδης μέθοδος.....	28
2.2.4	Αλκαλική επεξεργασία	29
2.2.5	Μέθοδος με χρήση σόδας ή σόδας – οξυγόνου.....	30
2.2.6	Μέθοδος Kraft ή θειική μέθοδος.....	32
2.2.7	Μέθοδος organosolv.....	33
2.3	Χρήσεις και εφαρμογές της λιγνίνης.....	33
3	Η μεθοδολογία της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής	37
3.1	Εισαγωγή.....	37
3.2	Ιστορική αναδρομή για την Ανάλυση Κύκλου Ζωής.....	38
3.3	Ορισμός σκοπού και πλαίσιο εφαρμογής.....	42
3.4	Λειτουργική μονάδα	43
3.5	Όρια συστήματος	43
3.6	Απογραφική ανάλυση του κύκλου ζωής	45
3.7	Εκτίμηση των επιπτώσεων του κύκλου ζωής	46
3.8	Ερμηνεία και κατανόηση των αποτελεσμάτων.....	48
4	Καθορισμός λειτουργικής μονάδας και εξεταζόμενων σεναρίων.....	50
4.1	Σκοπός και πλαίσιο εφαρμογής.....	50
4.2	Καθορισμός λειτουργικής μονάδας.....	50
4.3	Όρια συστήματος	50

4.4	Υποθέσεις και περιορισμοί	51
4.5	Κατηγορίες περιβαλλοντικών επιπτώσεων	51
4.6	Απογραφική ανάλυση του κύκλου ζωής	54
5	Εκτίμηση επιπτώσεων και ερμηνεία αποτελεσμάτων	60
6	Σχολιασμός – Συμπεράσματα	7675
7	Βιβλιογραφία	7877

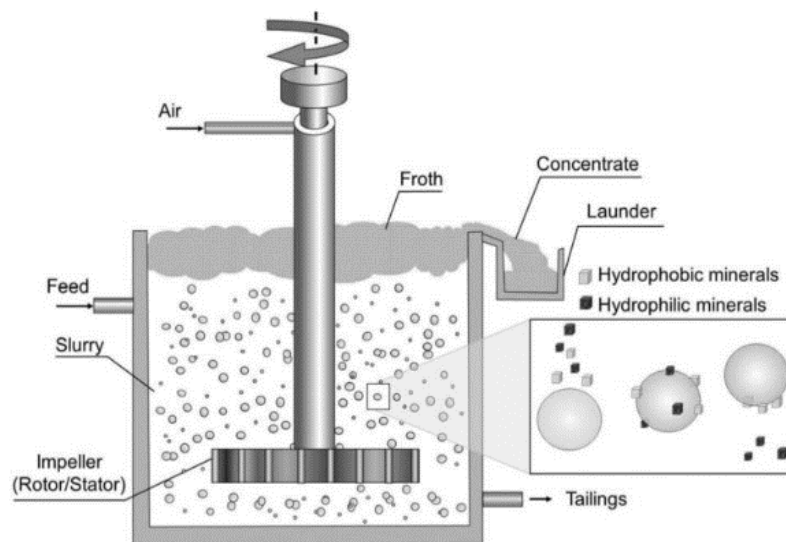
1 Διεργασία επίπλευσης για τον εμπλουτισμό μεταλλευμάτων

1.1 Εισαγωγή

Στην εξορυκτική βιομηχανία, η επίπλευση αποτελεί μια φυσικοχημική μέθοδο εμπλουτισμού μεταλλευμάτων, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται εκλεκτική συγκέντρωση του μεταλλεύματος ή του ορυκτού και διαχωρισμός του από το στείρο ή από άλλο μέταλλευμα (B.A. Wills et al, 2013). Η διαδικασία του διαχωρισμού στηρίζεται στις διαφορετικές ιδιότητες που εμφανίζουν τα ορυκτά μέσα στο νερό και συγκεκριμένα στην ιδιότητα της υδροφοβίας των επιφανειών, η οποία είτε είναι ενδογενής είτε προσδίδεται στα ορυκτά μέσω των κατάλληλων αντιδραστηρίων. Χάρη στην υδροφοβία τους και με την χρήση φυσαλίδων αέρα, τα υδρόφοβα σωματίδια προσκολλώνται στις φυσαλίδες αέρα και διαχωρίζονται από τα υπόλοιπα υδρόφιλα σωματίδια (R. Klimpel, 2003).

Αναλυτικότερα, κατά την διαδικασία της επίπλευσης, το λειοτριβημένο μέταλλευμα τοποθετείται στην κυψέλη της επίπλευσης όπου αναμειγνύεται με το νερό σχηματίζοντας εναιώρημα. Για την διατήρηση του ορυκτού σε αιώρηση γίνεται χρήση μηχανικού αναδευτήρα. Στο εναιώρημα, προστίθενται κατάλληλα αντιδραστήρια τα οποία προσδίδουν υδροφοβία στα επιλεγμένα σωματίδια, συνήθως του συμπυκνώματος, ενώ τα σωματίδια του στείρου μεταλλεύματος παραμένουν υδρόφιλα. Με την διαβίβαση αέρα στην κυψέλη, οι υδρόφοβες επιφάνειες των κόκκων προσκολλώνται στις φυσαλίδες αέρα. Η πυκνότητα του συστήματος φυσαλίδα – υδρόφοβα σωματίδια είναι αρκετά μικρότερη από του σχηματιζόμενου πολφού, με αποτέλεσμα τα σωματίδια να ανέρχονται στην επιφάνεια της κυψέλης επίπλευσης όπου σχηματίζεται ένα στρώμα αφρού το οποίο συλλέγεται με μηχανικά μέσα ή με υπερχειλίση. Η απομάκρυνση των τεμαχιδίων από τις συλλεγόμενες φυσαλίδες γίνεται με καταιονισμό νερού. Με το πέρας της επίπλευσης, ο πολφός υφίσταται πύκνωση και διήθηση ώστε να ελαχιστοποιηθεί η υγρασία και να επέλθει αφυδάτωση. Τα σωματίδια που δεν έχουν επιπλεύσει παραμένουν στον πολφό και απομακρύνονται με την απορροή. Το ειδικό βάρος του συστήματος φυσαλίδα-τεμαχίδιο είναι μικρότερο της μονάδας. Επομένως το ειδικό βάρος του προς επίπλευση ορυκτού δεν αποτελεί παράγοντα της επιτυχίας της μεθόδου (Ευαγγέλου, 2019).

Προϊόν της επίπλευσης θεωρείται το συμπύκνωμα, δηλαδή το χρήσιμο συστατικό, ενώ το απόρριμμα, ή το συστατικό που απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία, αποτελεί το στείρο υλικό το οποίο διατηρείται στον πυθμένα της κυψέλης επίπλευσης. Στην περίπτωση που το προϊόν σε περίσσεια είναι το συμπύκνωμα, εφαρμόζεται το φαινόμενο της αντίστροφης επίπλευσης όπου πραγματοποιείται συλλογή του στείρου υλικού με χρήση φυσαλίδων. Η επίπλευση επομένως καθίσταται ανεξάρτητη από τις φυσικές ιδιότητες του ορυκτού, δεδομένου ότι αυτές μπορούν να τροποποιηθούν χημικά (Σαμμάς, 2018).



Εικόνα 1.1. Αρχή της επίπλευσης

Η μέθοδος της επίπλευσης εφαρμόστηκε αρχικά για την εκμετάλλευση φτωχών έως πολύ φτωχών κοιτασμάτων, παρουσιάζοντας υψηλές αποδόσεις σε περιπτώσεις στις οποίες κρίνεται απαραίτητη η λειοτρίβηση για αποδέσμευση των ορυκτών (Παπαδοπούλου Ηλέκτρα, 2019). Παρουσιάζει ακόμα εφαρμογή στην απομάκρυνση βλαπτικών συστατικών από πλούσια μεταλλεύματα ενώ μπορεί να συμβάλλει στην εκμετάλλευση κοιτασμάτων με χαμηλή περιεκτικότητα σε ορυκτά σημαντικής οικονομικής αξίας.

Αν και η επίπλευση αναπτύχθηκε αρχικά στη βιομηχανία ορυκτών, η διαδικασία έχει επεκταθεί και σε άλλους τομείς, όπως η ανάκτηση ασφάλτου από άμμο πίσσας, η απομάκρυνση στερεών από πολφούς χάρτου στη χαρτοποιία, ο διαχωρισμός μελανιού από ανακυκλώσιμο χαρτί και η απομάκρυνση πετρελαίου ή οργανικών ρύπων από υδατικά διαλύματα.

Για την δημιουργία των απαιτούμενων συνθηκών και την επίτευξη μιας επιτυχημένης διαδικασίας επίπλευσης επιβάλλεται η εξασφάλιση ορισμένων απαιτήσεων οι οποίες είναι:

- Το μέγεθος των τεμαχιδίων. Τα τεμαχίδια που εισέρχονται στο κύκλωμα επίπλευσης πρέπει να έχουν πολύ μικρό μέγεθος από μερικά μικρόμετρα μέχρι 0.8mm (Παπαδοπούλου Ηλέκτρα, 2019). Για την απόκτηση του επιθυμητού μεγέθους απαιτείται λειοτρίβηση του ορυκτού ή μεταλλεύματος. Οι διαστάσεις αυτές ευνοούν την αποδέσμευση του χρήσιμου υλικού από το στείρο καθώς και την μεταφορά του υλικού από τις φυσαλίδες αέρα.
- Επαναληψιμότητα των σταδίων της διαδικασίας μέχρι την ανάκτηση όλου του υλικού.
- Επιλογή των κατάλληλων αντιδραστηρίων επίπλευσης για τον εμπλουτισμό του πολφού και την προσκόλληση των τεμαχιδίων στις φυσαλίδες.
- Δημιουργία κατάλληλων συνθηκών επίπλευσης στον πολφό όπως ρεύμα ανερχόμενων φυσαλίδων (Σάμμας, 2018).

Στην επίπλευση τα μεταλλεύματα δεν εμφανίζουν τον ίδιο βαθμό απόδοσης για την ίδια λειτουργία του κυκλώματος επεξεργασίας. Εξαιτίας αυτού, κάθε μέταλλευμα αντιμετωπίζεται ως ξεχωριστή περίπτωση.

1.2 Αντιδραστήρια επίπλευσης θειούχων ορυκτών

1.2.1 Γενικά στοιχεία/ Ιστορική αναδρομή

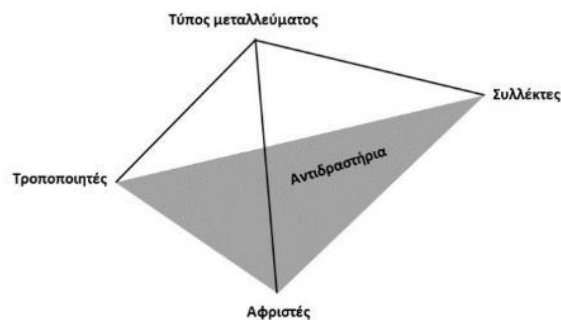
Για την προσκόλληση των τεμαχιδίων στις φυσαλίδες και ακολούθως την συλλογή τους, απαιτείται η μετατροπή της επιφανείας τους από υδρόφιλη σε υδρόφοβη. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται κατά την προοδοποίηση του εναιωρήματος με την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων τα οποία ονομάζονται συλλέκτες.

Η προοδοποίηση του πολφού της επίπλευσης για τη δημιουργία των κατ' επιλογή υδρόφοβων επιφανειών αποτελεί αναγκαία και καθοριστική συνθήκη και φάση για την επιτυχία της επεξεργασίας. Η διαδικασία της προοδοποίησης περιλαμβάνει: α) τα αντιδραστήρια της επίπλευσης, β) τις μηχανές προοδοποίησης, γ) τον υπολογισμό του προοδοποιητή για μία δεδομένη επεξεργασία και δ) τη θέση του στο κύκλωμα της επίπλευσης και την τροφοδότηση των αντιδραστηρίων.



Σχήμα 1.1. Κρίσιμοι παράγοντες για την απόδοση της επίπλευσης (Nagaraj, 2004).

Η επιλογή του κατάλληλου αντιδραστηρίου ή του κατάλληλου συνδυασμού αντιδραστηρίων αποτελεί το σημαντικότερο βήμα στην προετοιμασία της μεθόδου της επίπλευσης. Η συνεχής αύξηση του αριθμού και της ποικιλομορφίας των διαθέσιμων αντιδραστηρίων επίπλευσης επιτρέπει την αντιμετώπιση των νέων τεχνικών δυσκολιών και οικονομικών προκλήσεων. Για την ενίσχυση της δράσης των συλλεκτών προστίθενται τα ρυθμιστικά αντιδραστήρια ενώ για την βελτίωση της διαδικασίας του αφρισμού επιλέγονται αφριστικά αντιδραστήρια.



Σχήμα 1.2 Παράγοντες επιλογής των κατάλληλων αντιδραστηρίων σε ένα σύστημα επίπλευσης (Nagaraj, 2004).

Η τεχνολογική ωρίμανση των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων συνδέεται άμεσα με την απόδοση της επίπλευσης και διακρίνεται ιστορικά σε τέσσερις περιόδους:

- 1860 – 1920. Στην πρώτη περίοδο, παρουσιάστηκαν τα πρώτα σημάδια εξέλιξης με κύριο στόχο την μείωση της κατανάλωσης πετρελαίου που χρησιμοποιούνταν ως μέσο άνωσης, και την βελτίωση της επιλεκτικότητας του διαχωρισμού μέσω της χρήσης των διαθέσιμων χημικών ουσιών ως τροποποιητές. Ταυτόχρονα αξιολογήθηκε η απόδοση της διεργασίας με χρήση ανόργανων αλάτων, όπως το ανθρακικό νάτριο, τον θειικό χαλκό, το διοξείδιο του θείου, το υδρόθειο και το θειούχο νάτριο, τα πολυσουλφίδια, τον ασβέστη, την αμμωνία, το φωσφορικό νάτριο, το υδροξείδιο του νατρίου και άλλα ανόργανα διαλυτά άλατα. Προς το τέλος αυτής της περιόδου διαπιστώθηκε ότι ελαφρώς διαλυτές οργανικές ενώσεις οι οποίες περιλάμβαναν μερικούς χηλικούς παράγοντες, ήταν αποτελεσματικοί συλλέκτες και θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν τις μεγάλες ποσότητες λιπαρών ελαίων και σαπουνιών που χρησιμοποιούνταν ευρέως. Οι ουσίες αυτές μπορούσαν να ταξινομηθούν σε δύο διακριτές κατηγορίες: εκείνες που προωθούσαν κυρίως τη διαφορική επίπλευση στα ορυκτά (συλλέκτες, π.χ. θειοκαρβανιλίδη) και εκείνες που διευκόλυναν κυρίως τον σταθερό σχηματισμό αφρού (αφρέλαιο, π.χ. κρεσόλη ή έλαιο πεύκου). Παράλληλα αναδείχθηκαν τα βασικά μοριακά χαρακτηριστικά που καθιστούν κάποια οργανική ένωση κατάλληλο συλλέκτη σουλφιδίων, και ο τρόπος με τον οποίο συμβάλλουν στη συλλογή ορυκτών. Τέλος διαπιστώθηκε ότι οι ουδέτερες ή ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες βελτιώνουν την αποτελεσματικότητα αυτών των συλλεκτών (Nagaraj, 2016).
- 1920 – 1950. Η ανάπτυξη που σημειώθηκε κατά την πρώτη περίοδο σηματοδότησε την αρχή μιας μακράς σειράς καινοτομιών στην ανάπτυξη νέων και αποτελεσματικών συλλεκτών χωρίς αφρισμό που χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα. Παραδείγματα τέτοιων χημικών ουσιών ή δομικών στοιχείων ήταν: η αμμωνία, το κυαναμίδιο, το ακρυλονιτρίλιο, η ανιλίνη, το κυάνιο, ορισμένες ενώσεις θείου, οι λιπαρές αμίνες, οι αλκοόλες κ.ά. Ένα από τα αντιδραστήρια στο οποίο δόθηκε έμφαση ήταν το δισουλφίδιο του άνθρακα, το οποίο χρησιμοποιείται για την παρασκευή ξανθάτων. Τα ξανθικά άλατα βρήκαν άμεση εφαρμογή ως αντιδραστήρια επίπλευσης ενώ χρησιμοποιήθηκαν και ως βασικά στοιχεία για την σύνθεση παραγώγων για άλλες βιομηχανίες (π.χ. καουτσούκ). Τα ξανθικά και τα

διθειοφωσφορικά άλατα βρήκαν άμεση αποδοχή στη βιομηχανία και μέσα σε λίγα χρόνια κυριάρχησαν στην επίπλευση σουλφιδίων (Nagaraj, 2016)

Αναφορικά με την ανάπτυξη των τροποποιητών, την περίοδο 1910-1920 επεκτάθηκε η χρήση ανόργανων ενώσεων όπως σουλφοάλατα, διχρωμικά κ.ά. για την επίτευξη επιλεκτικής ή διαφορικής επίπλευσης. Ειδικότερα, για επεξεργασία σύνθετων μεταλλευμάτων Pb-Cu-Zn-Fe εκτός από το κυανιούχο νάτριο, χρησιμοποιήθηκαν νέα αντιδραστήρια όπως συνθετικές βαφές και μια νέα κατηγορία τροποποιητών που προερχόταν από φυσικά προϊόντα όπως δεξτρίνη, τανίνη και άμυλο.

- 1951 – 2000. Η τρίτη περίοδος διακρίνεται από προσπάθειες ένταξης των πολυμερών στον σχεδιασμό αντιδραστηρίων για συγκεκριμένες προκλήσεις που εμφανίζονται κατά τον διαχωρισμό των ορυκτών. Οι προσπάθειες των ερευνητών επικεντρώθηκαν στον χαρακτηρισμό αντιδραστηρίου και ορυκτών και στην συσχέτιση της δομής και των ιδιοτήτων των αντιδραστηρίων και της απόδοσης της επίπλευσης. Στην προσπάθεια αυτή στηρίχθηκε η θεωρία ότι η κινητήρια δύναμη για την προσρόφηση των συλλεκτών ή των οργανικών τροποποιητών στα ορυκτά βασίζεται στο σχηματισμό χημικών δεσμών και δόθηκε έμφαση στον τύπο, θέση και αριθμό ατόμων-δοτών των αντιδραστηρίων και των υδρόφοβων τμημάτων των μορίων. Δεδομένου ότι οι χημικές αλληλεπιδράσεις έχουν τις υψηλότερες ενέργειες προσρόφησης, οι αλλαγές στη δομή του μορίου του αντιδραστηρίου μπορούν δυνητικά να οδηγήσουν σε μεγάλες αλλαγές στη δύναμη της προσρόφησης, την εκλεκτικότητα, τις ιδιότητες της διεπιφάνειας και την απόκριση της επίπλευσης. Εκτός από τα χαρακτηριστικά των δεσμών, παράγοντες όπως το μοριακό βάρος, ο βαθμός υποκατάστασης, η θέση και η κατανομή των λειτουργικών ομάδων, και η διαμόρφωση, στο διάλυμα και στη διεπιφάνεια, καθίστανται κρίσιμοι (Nagaraj, 2016).
- 2001 – σήμερα. Η αρχή της τελευταίας περιόδου διακρίνεται από μια έντονη κρίση η οποία προέκυψε από την έλλειψη εφαρμογής νέων τεχνολογιών, φιλικότερων προς το περιβάλλον. Με το ποσοστό αποτυχίας να παραμένει υψηλό στην εφαρμογή νέων χημικών μεθόδων, πολλές προσεγγίσεις κρίθηκαν ιδιαίτερα δαπανηρές. Το ζήτημα αυτό οξύνεται ακόμα περισσότερο αν υπολογιστεί το υψηλό συνολικό κόστος (5-10 εκατομμύρια δολάρια από την ιδέα έως την εμπορική αξιοποίηση) και το μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται (5-10 χρόνια) για την ανάπτυξη και εφαρμογή νέων αντιδραστηρίων και τεχνολογιών. Παράλληλα, η εκθετική αύξηση των

περιβαλλοντικών κανονισμών και το υψηλό αρχικό κόστος της κανονιστικής καταχώρισης νέων χημικών ουσιών (το κόστος ανέρχεται έως και 2 εκατ. δολάρια σε κάποιες χώρες για κάθε χημική ουσία) συμβάλλουν στην επιδείνωση του προβλήματος.

- Για την αντιμετώπιση της κρίσης εξετάστηκαν υπολογιστικά συστήματα τα οποία ενσωματώνουν τις βέλτιστες πρακτικές, τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των εγκαταστάσεων και τον εμπλουτισμό της βασικής έκδοσης περιορίζοντας την πολυπλοκότητα και τη μεταβλητότητα των αντιδραστηρίων τόσο σε εργαστηριακή όσο και σε βιομηχανική κλίμακα. Στόχος είναι η ανάπτυξη ενός εργαλείου που είναι κατάλληλο για την μελέτη δυναμικών και μεταβλητών συστημάτων για τη βελτίωση της ανάκτησης. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη λογισμικών για την επιλογή των αντιδραστηρίων, που ενσωματώνουν βάσεις δεδομένων με σχέσεις δομής-απόδοσης, την ορυκτολογική σύσταση και στατιστικά εργαλεία για την μοντελοποίηση και τον έλεγχο των ζωνών της επίπλευσης. Ιδιαίτερη σημασία δόθηκε στη μελέτη της διεπιφάνειας ορυκτού – διαλύματος και της αλληλεπίδρασης των αντιδραστηρίων με τις επιφάνειες χωρίς δυστυχώς να υπάρχουν τεχνικές που να μπορούν να παρέχουν πληροφορίες in situ σε πραγματικό χρόνο.

1.2.2 Αφριστικά αντιδραστήρια

Η κινητική της επίπλευσης περιλαμβάνει έναν αριθμό διεργασιών μεταφοράς μάζας, με μερικές να λαμβάνουν χώρα στο στάδιο δημιουργίας του πολφού όπως: η διεπαφή και προσκόλληση σωματιδίων-φυσαλίδων, η μεταφορά του συσσωματώματος σωματιδίων-φυσαλίδων στην επιφάνεια και η απομάκρυνση του συμπυκνώματος (Kowalczyk and Drzymala, 2016). Όλες οι παραπάνω διεργασίες εξαρτώνται σημαντικά από την δράση των αφριστικών αντιδραστηρίων. Τα αφριστικά αντιδραστήρια επομένως κατέχουν πολλαπλό ρόλο στην επίπλευση των σωματιδίων καθώς συμβάλλουν στην δημιουργία των ιδανικών υδροδυναμικών συνθηκών που απαιτούνται εντός της κυψέλης επίπλευσης.

Η λειτουργία των αφριστικών αντιδραστηρίων στοχεύει στο στάδιο της μεταφοράς των ορυκτών μέσω φυσαλίδων στην επιφάνεια του πολφού. Ειδικότερα μετά την απόδοση υδρόφοβου χαρακτήρα στα σωματίδια με την δράση των συλλεκτών, ακολουθεί η προσκόλλησή τους στις φυσαλίδες αέρα (R. Klimpel, 2003). Ωστόσο, οι φυσαλίδες γίνονται ασταθείς με αποτέλεσμα να συγκρούονται μεταξύ τους, με τα στερεά σωματίδια και με τα τοιχώματα του δοχείου και να επέρχεται η καταστροφή τους. Ένα ακόμα πρόβλημα που μπορεί να εμφανιστεί είναι η αδυναμία μεταφοράς των σωματιδίων στην επιφάνεια του

υγρού εξαιτίας ακατάλληλου μεγέθους φυσαλίδων. Και στις δύο περιπτώσεις την λύση δίνουν τα αφριστικά μέσα, τα οποία κρίνονται ιδιαίτερα σημαντικά για την επιτυχία της επίπλευσης.

Τα αφριστικά αποτελούνται από ουδέτερα, υδατοδιαλυτά, ετεροπολικά μόρια, με ανθρακική αλυσίδα μετρίου μεγέθους και διακρίνονται από το πολικό και το μη πολικό τμήμα, το οποίο προσανατολίζεται προς την πλευρά των φυσαλίδων (Τσώλη, 2018). Ακόμα έχουν υδροφιλικές ιδιότητες και δρουν επιφανειακά σχηματίζοντας υμένια στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου. Συγκεκριμένα, η αστάθεια του συστήματος διασποράς αερίου σε υγρό δημιουργεί την ανάγκη για οριοθέτηση των ενεργών μορίων στην διεπιφάνεια αέρα-υγρού ώστε να σταθεροποιηθεί. Το στρώμα αυτό χαρακτηρίζεται ως αφρός και υποβοηθά στην απομάκρυνση και ανάκτηση του εμπλουτίσματος από την επιφάνεια του αιωρήματος. Στην δημιουργία αυτού του σταθερού στρώματος συμβάλλουν τα αφριστικά μέσα ελαττώνοντας την επιφανειακή τάση (ελεύθερη ενέργεια) φυσαλίδας-υγρού, ενισχύοντας την δημιουργία φυσαλίδων και σταθεροποιώντας τον αφρό (Ευαγγέλου, 2019). Αναλογικά με τις ιδιότητες του αφρού, εκτός από την σταθερότητα που του προσδίδουν ώστε να συγκρατεί τα συλλεχθέντα ορυκτά στην κορυφή του πολτού, συμβάλλουν και στην διατήρηση της κινητικότητάς τους ώστε να απομακρύνεται και να αποσυντίθεται γρήγορα για να βοηθά τις επόμενες λειτουργίες. Παράλληλα μέσω της αλληλεπίδρασής τους με τους συλλέκτες επιτυγχάνεται ισχυρότερη και ταχύτερη προσκόλληση των σωματιδίων στις φυσαλίδες.

Σημαντικές κατηγορίες αφριστικών ουσιών είναι οι σάπωνες των λιπαρών οξέων και ορισμένα υδατοδιαλυτά πολυμερή. Άλλη μια κατηγορία αφριστικών, με εντελώς διαφορετικό τρόπο δράσης, είναι ορισμένες διαλυτές πρωτεΐνες που με την ανάδευση και την προσρόφησή τους στην διεπιφάνεια μετουσιώνονται, καθίστανται αδιάλυτες και σχηματίζουν πολυμοριακά ανθεκτικά επιφανειακά στρώματα που οδηγούν σε σταθερούς αφρούς.

Η ύπαρξη αφριστικών αντιδραστηρίων είναι επιθυμητή ακόμα και κατά την επίπλευση φυσικά υδρόφοβων υλικών. Παρά την εμφάνιση υδροφοβικότητας, πολλά υλικά δεν διαθέτουν την ιδιότητα της επιπλευσιμότητας, με αποτέλεσμα να απαιτείται η χρήση αφριστικών με τη μορφή είτε οργανικών ενώσεων, είτε ανόργανων ηλεκτρολυτών για την επίτευξη της επίπλευσης. Παραδείγματα αποτελεί ο μολυβδαινίτης και διάφορα ανθρακούχα υλικά συμπεριλαμβανομένων των μετάλλων και των ανθρακοφόρων σχιστολίθων.

Η ταξινόμηση των τύπων των αφριστικών γίνεται με κριτήριο την πολική τους ομάδα, η οποία μπορεί να είναι:

- υδροξύλιο (-OH),
- καρβοξύλιο (-COOH),
- καρβονύλιο (=C=O),
- αμινομάδα (-NH₃),
- σουλφο-ομάδα (OSO₂OH και SO₂OH).

Για την επιλογή του κατάλληλου και αποτελεσματικότερου αφριστικού αντιδραστηρίου πρέπει να ληφθούν υπόψη ορισμένα χαρακτηριστικά τόσο της χημικής δομής του αντιδραστηρίου όσο και του μεταλλεύματος. Αρχικά ένα αφριστικό αντιδραστήριο πρέπει να έχει το κατάλληλο μέγεθος αλυσίδας ώστε να αλληλεπιδρά αποτελεσματικά με τις φυσαλίδες αέρα και παράλληλα να είναι διαλυτό στο νερό (Cho and Laskowski, 2002). Τα αποτελεσματικότερα και συχνότερα επιλεγόμενα αντιδραστήρια περιέχουν 5 ή 6 άτομα άνθρακα σε ευθεία αλυσίδα και περισσότερα από 16 σε διακλαδισμένη. Με αυτήν την δομή επιτυγχάνουν να αλληλεπιδρούν σταθερά με τις φυσαλίδες και παράλληλα να παραμένουν υδατοδιαλυτά. Αυτό ελαττώνεται με την αύξηση του αριθμού των δεσμών της ανθρακικής αλυσίδας. Ένα ακόμα σημαντικό και επιθυμητό χαρακτηριστικό των αντιδραστηρίων είναι η απαλλαγή τους από συλλεκτικές ιδιότητες οι οποίες εμφανίζονται εξαιτίας της ύπαρξης μιας πολικής και μίας μη πολικής ομάδας. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τους μη θειούχους συλλέκτες. Παρακάτω παρατίθενται τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια.

Πίνακας 1.1. Κυριότερα αφριστικά αντιδραστήρια (Σταμπολιάδης, 2006)

<i>Αφριστικό μέσο</i>	<i>Χημικός τύπος</i>
Αλειφατικές αλκοόλες	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$, n= 3-5
4-μέθυλο-2-πεντανόλη	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
δι-ακετο-αλκοόλη	$(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$
2-αιθυλο-3-εξανόλη	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$
Κυκλικές αλκοόλες	
Πευκέλαιο	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$
Έλαιο ευκαλύπτου	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$
Φαινόλες	
Κρεσόλη	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
Ξυλενόλη	$\text{HOCH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$
Αλκοξυ-παραφίνες	
1,1,3-τριεθοξυ-βουτάνιο	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
Πολυγλυκόλες	
Πολύ-προπυλενο-γλυκόλες	$\text{R}(\text{OC}_3\text{H}_6)_n\text{OH}$, n=2-5

Ο τύπος του αφριστικού αντιδραστηρίου επιλέγεται ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του ορυκτού και τις συνθήκες της επίπλευσης. Κάθε αφριστικό απαιτεί διαφορετικό χρόνο για την πραγματοποίηση της αντίδρασης ενώ παράγει και διαφορετική κατανομή μεγέθους φυσαλίδων. Γενικότερα, απαιτείται η παραγωγή μικρότερων φυσαλίδων οι οποίες παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην εσωτερική πίεση από τον διαστέλλοντα αέρα καθώς ανέρχεται στην επιφάνεια του αιωρήματος ενώ παράλληλα εμφανίζουν λιγότερες πιθανότητες σύγκρουσης. Ακόμα, το είδος του αφριστικού επιλέγεται ανάλογα με την τιμή της επιφανειακής τάσης της διεπιφάνειας φυσαλίδας-υγρού. Επισημαίνεται ότι η συνολική ενέργεια των επιφανειών των κυψελών δεν πρέπει να μειωθεί αδικαιολόγητα δεδομένου ότι απαιτείται ένα ποσό για την προσκόλληση των προς επίπλευση ορυκτών σωματιδίων (Drzymala, Przemyslaw B. Kowalczyk, 2017).

1.2.3 Αντιδραστήρια τροποποιητών

Η χρησιμοποίηση των τροποποιητών γίνεται με σκοπό την διατήρηση των κατάλληλων συνθηκών για την ενίσχυση της ιδιότητας της εκλεκτικότητας των αντιδραστηρίων που υπάρχουν στο σύστημα και ιδιαίτερα των συλλεκτών. Επομένως η επιλογή του συγκεκριμένου αντιδραστηρίου γίνεται σε συνάρτηση όχι μόνο του είδους του μεταλλεύματος αλλά και του συλλεκτικού αντιδραστηρίου. Ο τύπος του τροποποιητή εξαρτάται επίσης από την παρουσία και την ποσότητα των ορυκτών αλάτων του διαλύματος.

Η ταξινόμηση των τροποποιητών ανάλογα με τον ρόλο που φέρουν στην επίπλευση κρίνεται αρκετά περίπλοκη καθώς εμφανίζουν πολυδιάστατη δράση. Οι γενικές κατηγορίες των αντιδραστηρίων που παρουσιάζουν ομοιότητες στην δράση τους είναι:

- **Ενεργοποιητές.** Η κατηγορία των ενεργοποιητών αποτελείται από αντιδραστήρια που ενισχύουν την προσκόλληση του συλλέκτη στην επιφάνεια του ορυκτού μέσω ενίσχυσης του βαθμού υδροφοβίας που προσδίδεται στο σωματίδιο.
- **Παρεμποδιστές.** Στην κατηγορία των παρεμποδιστών συγκαταλέγονται αντιδραστήρια που εμποδίζουν την προσκόλληση των συλλεκτών με την επιφάνεια του ορυκτού. Η χρήση τους είναι αντίστροφη από αυτή των ενεργοποιητών.
- **Κροκιδωτικά.** Στα κροκιδωτικά συμπεριλαμβάνονται τα αντιδραστήρια τα οποία προωθούν την κροκίδωση. Ως κροκίδωση ορίζεται η διαδικασία συσσωμάτωσης των σωματιδίων του εναιωρήματος προς τον σχηματισμό κροκίδων μέσω της δράσης του κροκιδωτικού αντιδραστηρίου στην επιφανειακή τους τάση. Το βασικό χαρακτηριστικό των περισσότερων κροκιδωτικών είναι η ύπαρξη πολυακρυλαμιδίου ενώ δημιουργούνται διαφορετικές ενώσεις με υποκατάσταση της κύριας αλυσίδας με ανιονικές και κατιονικές ομάδες. Η χρήση αυτών των ενώσεων μπορεί να γίνει σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH και συγκεντρώσεων των σωματιδίων.
- **Διασπαρτικά ή καταβυθιστικά αντιδραστήρια.** Διασπαρτικά καλούνται τα αντιδραστήρια που συμβάλλουν στην παρεμπόδιση της κροκίδωσης και στην διατήρηση της υδροφιλίας των σωματιδίων. Διακρίνονται στους πολυσακχαρίτες και στις πολυφαινόλες. Κατά την δράση των διασπαρτικών τα αντιδραστήρια συμμετέχουν στην διασπορά του πολφού συμβάλλοντας στην ελάττωση της προσκόλλησης στείρων στις επιφάνειες των ορυκτών δυσχεραίνοντας την διαδικασία της επίπλευσης. Παράλληλα, εγκλωβίζουν τα σωματίδια με σκοπό την παρεμπόδιση της επαφής με τον συλλέκτη ώστε να διατηρηθεί ο υδροφιλικός τους χαρακτήρας.

- Ρυθμιστές. Η δράση των ρυθμιστικών αντιδραστηρίων έγκειται στον έλεγχο και την ρύθμιση της τιμής του pH, εφόσον η υδροφοβία του εκάστοτε συστήματος εξαρτάται σημαντικά από αυτή. Παράλληλα με την ρύθμιση που επιφέρουν στο pH επιτυγχάνουν την ρύθμιση του ιονισμού των χρησιμοποιούμενων συλλεκτών (Σταμπολιάδης, 2008; Ευαγγέλου, 2019).

1.2.4 Συλλεκτικά αντιδραστήρια

Τα συλλεκτικά αντιδραστήρια είναι οργανικές χημικές ενώσεις, τα οποία χαρακτηρίζονται από αμφιφυλία περιέχουν δηλαδή τόσο υδρόφοβες όσο και υδρόφιλες ομάδες. Ο μηχανισμός λειτουργίας ενός συλλέκτη έγκειται στην απόδοση του χαρακτηριστικού της υδροφοβικότητας στο ορυκτό μέσω της προσρόφησής του στην επιφάνειά του (Τσώλη, 2018).

Η μοριακή δομή των συλλεκτών αποτελείται από μία πολική και μία μη πολική ομάδα. Το μη πολικό τμήμα του μορίου του συλλέκτη, το οποίο είναι θετικά ή αρνητικά φορτισμένο, αποτελείται από μια υδρογονανθρακική αλυσίδα, η οποία δεν αντιδρά με το νερό, καθιστώντας αυτό το άκρο του μορίου υδρόφοβο. Αντίθετα, το πολικό τμήμα των συλλεκτών χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλο. Συνήθως, είναι μια ουδέτερη οργανική ή ανόργανη ένωση. Ως συλλέκτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης χημικές ουσίες όπως υγρά αποπολικών υδρογονοανθράκων τα οποία δεν διαθέτουν ετεροπολική δομή και δεν διασπώνται στο νερό.

Η δομή και η σύνθεση του συλλέκτη καθορίζουν τη δραστηριότητά του σε σχέση με τα δίπολα του νερού. Κατά τη διαδικασία της προσρόφησης, η μη πολική ομάδα του συλλέκτη προσανατολίζεται προς την υδατική φάση και τα πολικά μέρη προς την επιφάνεια του ορυκτού. Το φορτισμένο άκρο του συλλέκτη προσροφάται στην επιφάνεια του υλικού προς επίπλευση μετατρέποντας τον κόκκο σε υδρόφοβο ο οποίος αποχωρίζεται από το αιώρημα και προσκολλάται στην επιφάνεια της φυσαλίδας.

Κατά την διάσπαση ενός συλλέκτη σε κατιόν και ανιόν, αυτό που είναι η άμεση αιτία της υδατοαπωθητικής δράσης μπορεί να ονομαστεί ενεργό απωθητικό ιόν και το άλλο μη ενεργό (μη απωθητικό) ιόν. Η δομή του απωθητικού ιόντος περιλαμβάνει πάντα μια ρίζα υδρογονάνθρακα, η παρουσία της οποίας διασφαλίζει ότι το ορυκτό καθίσταται υδατοαπωθητικό. Αυτές οι ρίζες δεν μπορούν να υπάρχουν σε ελεύθερη κατάσταση και δεν συνδέονται άμεσα με την επιφάνεια του ορυκτού (Bulatovic, 2007).

Επομένως, η απωθητική ρίζα περιλαμβάνει μια άλλη ομάδα ατόμων που συνδέονται με τη ρίζα άνθρακα, σχηματίζοντας μια σύνδεση μεταξύ της ρίζας και της ορυκτής επιφάνειας. Αυτή η ομάδα συνδεσης ονομάζεται «solidophilic» ομάδα (Bulatovic, 2007).

Η υδατοαπωθητική δράση του συλλέκτη σχετίζεται άμεσα με το μήκος και τη δομή της ρίζας υδρογονάνθρακα, ενώ η επίδραση της ομάδας στερεόφιλων εξαρτάται:

- α) από τη φύση της αντίδρασης με την επιφάνεια του ορυκτού,
- β) την ισχύ της προσκόλλησης του συλλέκτη
- γ) την επιλεκτικότητα.

Ανάλογα με την σύνθεση του μορίου τους, την ικανότητά τους να διασπώνται σε ιόντα σε υδατικό διάλυμα και τον τύπο των ιόντων που δίνει τον υδρόφοβο χαρακτήρα, τα συλλεκτικά αντιδραστήρια μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες.

- Μη ιονιζόμενοι συλλέκτες: Καλούνται κυρίως οι υγροί υδρογονάνθρακες οι οποίοι είναι αδιάλυτοι στο νερό και χρησιμοποιούνται κυρίως στην επίπλευση υδρόφοβων ορυκτών ή συνδυαστικά με άλλους συλλέκτες σε άλλα ορυκτά. Ο περιορισμός στην χρήση του συγκεκριμένου τύπου συλλεκτών οφείλεται στην αδυναμία να σχηματίσουν προσανατολισμένα στρώματα απορρόφησης εξαιτίας της έλλειψης στερεόφιλης ομάδας. Δεν εμφανίζουν συγκεκριμένη χημική σύνθεση λόγω των διαφορών που υπάρχουν στα χαρακτηριστικά του αργού πετρελαίου και του άνθρακα από τα οποία λαμβάνονται. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μη πολικά αντιδραστήρια είναι η κηροζίνη, το λάδι μετασχηματιστή και τα συνθετικά υδρογονανθρακικά λάδια.
- Ιονιζόμενοι συλλέκτες: Αποτελούν τον πιο συνηθισμένο τύπο συλλεκτών. Είναι ουσίες που ενεργούν επιφανειακά και διακρίνονται από ένα οργανικό κι ένα πολικό τμήμα. Ανάλογα με το φορτίο που λαμβάνουν χωρίζονται σε κατιονικούς, ανιονικούς και επαμφοτερίζοντες.
 - I. Κατιονικοί συλλέκτες: Αποκτούν θετικό φορτίο κατά τον ιονισμό τους. Κοινό χαρακτηριστικό των κατιονικών συλλεκτών είναι η ύπαρξη μιας νιτρικής ομάδας με ελεύθερα ηλεκτρόνια η οποία συνδέεται ομοιοπολικά είτε με άτομο υδρογόνου είτε με μόριο υδρογονάνθρακα. Στον συγκεκριμένο τύπο ιονιζόμενων συλλεκτών το κατιόν καθιστά το ορυκτό υδρόφοβο. Ο πιο συνηθισμένος κατιονικός συλλέκτης είναι η αμίνη.

- II. Ανιονικοί συλλέκτες: Αποκτούν αρνητικό φορτίο κατά τον ιονισμό τους. Στους ανιονικούς συλλέκτες το ανιόν είναι υπεύθυνο για την υδροφοβικότητα του ορυκτού. Συνήθως διατίθενται ως άλατα του νατρίου.
- III. Επαμφοτερίζοντες συλλέκτες: Αποκτούν θετικό ή αρνητικό φορτίο (ιονίζονται δηλαδή θετικά ή αρνητικά) ανάλογα με το pH του διαλύματος. Οι πιο συνηθισμένοι επαμφοτερίζοντες συλλέκτες είναι οι πρωτεΐνες με καρβοξυλικό και αμμωνιακό τμήμα (Τσαμπε, 2018, Δερμιτζάκη, 2016).

Οι ομάδες που δεν συμπεριλαμβάνονται στην παραπάνω ταξινόμηση είναι οι αμφοτερικές ενώσεις και οι χηλικοί συλλέκτες.

Η ομάδα των ανιονικών συλλεκτών εμφανίζει ευρεία χρήση στην επίπλευση (Pearse, 2004). Σύμφωνα με τη δομή της στερεόφιλης ομάδας οι ανιονικοί συλλέκτες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε:

- συλλέκτες οξυδρυλίου, όταν η στερεόφιλη ομάδα βασίζεται σε οργανικά ιόντα και ιόντα σουλφο-οξέων,
- συλλέκτες σουλφιδρυλίου, όταν η στερεόφιλη ομάδα περιέχει δισθενές θείο (Bulatovic, 2007).

Οι νεότεροι ανιονικοί συλλέκτες αποτελούν οργανικά σουλφίδια, R-S-R, που περιέχουν ένα ενεργό άτομο θείου αλλά όχι άλλους δότες ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, το θείο στη θέση R-S-R μπορεί να μοιράζεται το ζεύγος ηλεκτρονίων του για σχηματισμό δεσμών με τα μέταλλα στις θειούχες ορυκτές επιφάνειες (Bulatovic, 2007).

Πίνακας 1.2. Ταξινόμηση συλλεκτικών αντιδραστηρίων (Σταμπολιάδης, 2006)

Κατηγορίες	Υπο-κατηγορίες	Ομάδες	
Ανιονικοί	Οξυδρυλικοί	Άλατα λιπαρών οξέων	
		Άλατα αλκυλοθειικών οξέων	
		Άλατα θειικών εστέρων λιπαρών οξέων	
		Άλατα θειικών εστέρων αμίνων	
		Άλατα αλκυλοσουλ-φονικών οξέων	
		Δι-αλκυλοσουλφονικά άλατα	
		Μερκαπτάνες	
	Ξανθογονικά άλατα		
	Κατιονικοί	Σουλφδρυλικοί	Άλατα αλκυλοθειο- καρβαμιδικών οξέων
			Διθειοφωσφορικά άλατα
Θειοκαρβονιλίδια			
Άλατα πρωτοταγών αμινών			
Άλατα δευτεροταγών αμινών			
Άλατα τριτοταγών αμινών			
Άλατα τεταρτοταγών ενώσεων του αμμωνίου			
Μη ιονικοί	Διάφορα έλαια		

1.3 Χαρακτηριστικά των ξανθάτων

Τα ξανθογονικά άλατα ή ξανθάτες ανήκουν στην κατηγορία των ανιονικών συλλεκτών και αποτελούν τους πιο διαδεδομένους συλλέκτες ειδικότερα στην επίπλευση σουλφιδίων αλλά και ορισμένων οξειδωμένων ορυκτών (Y. Shen et al, 2016). Προτιμώνται ιδιαίτερα στην περίπτωση της εφαρμογής της μεθόδου στην ομάδα των σουλφιδίων. Η επιλογή των ξανθατών έναντι των άλλων αντιδραστηρίων πραγματοποιείται κυρίως στις περιπτώσεις όπου στόχος είναι η ανάκτηση μεγαλύτερης ποσότητας θειούχων και πολύτιμων μετάλλων ενώ η επιλεκτικότητα μεταξύ των θειούχων ορυκτών έρχεται σε δεύτερη μοίρα. Τα μοριακά βάρη των ξανθατών κυμαίνονται από 140 έως 200g και παρέχονται ως υδατοδιαλυτές σκόνες ή σφαιρίδια. Συνήθως εφαρμόζονται ως διαλύματα 2% έως 20% και η υδατοδιαλυτότητα κυμαίνεται μεταξύ 110 και 460 g/l και αυξάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Εξαιτίας των διαφορών στη δομή της αλκυλομάδας και στον τύπο του μεταλλικού συστατικού, μια μεγάλη ποικιλία αντιδραστηρίων ξανθικών αλάτων είναι διαθέσιμη στην αγορά.

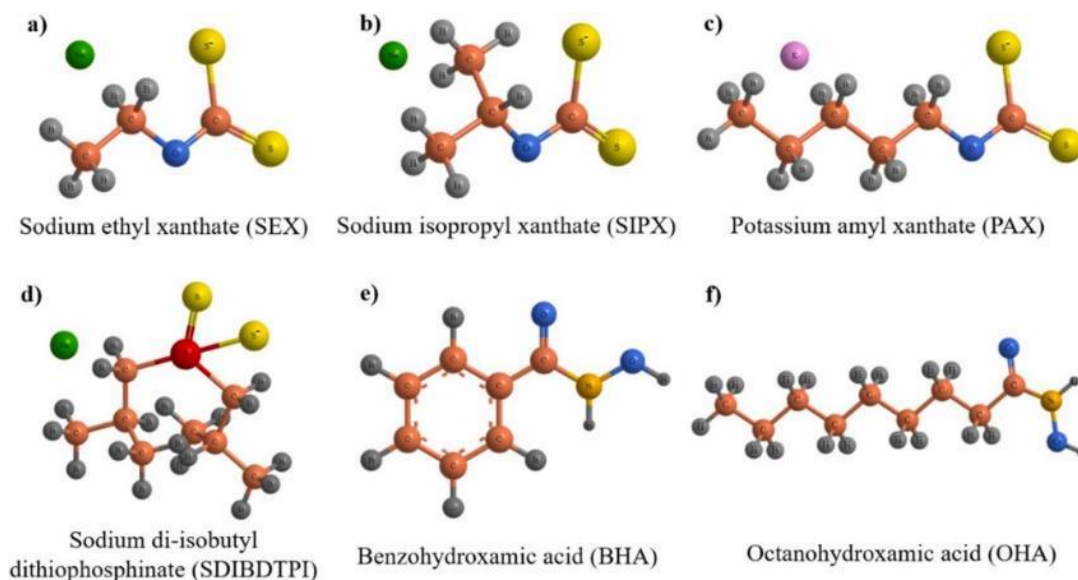
Οι ξανθικές ενώσεις αλκαλιμετάλλων και αλκαλικών γαιών είναι διαλυτές σε νερό. Το ξανθικό νάτριο, για παράδειγμα, έχει διαλυτότητα 8 mol/l. Από την άλλη πλευρά, τα ξανθικά άλατα βαρέων μετάλλων έχουν περιορισμένη διαλυτότητα μέσα στα υδατικά διαλύματα. Τα προϊόντα διαλυτότητας των ξανθικών αλάτων βαρέων μετάλλων μειώνονται καθώς αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (Langa et al, 2014).

Οι ξανθάτες είναι προϊόντα ανθρακικού οξέος στο οποίο δύο άτομα οξυγόνου αντικαθίστανται από θείο και ένα άτομο υδρογόνου αντικαθίσταται από αλκυλομάδα, όπως φαίνεται στον γενικό τύπο $R=OCS_2M^{+1}$. Η σύνθεση ξανθικών μπορεί να περιλαμβάνει διαφορετικές διεργασίες και ουσίες μέσω μιας αλληλουχίας αντιδράσεων αλκυλίωσης και ξανθίωσης. Ωστόσο, τα ξανθικά λαμβάνονται κυρίως με αντίδραση ενός υδροξειδίου αλκαλίου με διθειάνθρακα και αλκοόλη ή με αντίδραση αλκοξειδίου με δισουλφίδιο του άνθρακα.

Οι πιο συνηθισμένες ξανθάτες είναι η αιθυλική ξανθάτη του νατρίου (SEX), η ισοπροπυλική ξανθάτη του νατρίου (SIPX), ο ισοβουτυλικός ξανθάτης του νατρίου (SIBX) και η αμυλική ξανθάτη του καλίου (PAX) με την SIPX να αποτελεί την πιο διαδεδομένη. Η ισοπροπυλική

1 όπου R ομάδα υδρογονανθράκων που περιέχει ένα έως έξι άτομα άνθρακα και M^{+} είναι Na^{+} , K^{+}

ξανθάτη είναι ένα άλας που προέρχεται από το ξανθικό οξύ και την ισοπροπυλική αλκοόλη, με χημικό τύπο $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCCSNa}$. Εμφανίζει ισχυρότερη συλλεκτική ικανότητα από την αιθυλική ξανθάτη ενώ είναι εύκολα κατασκευάσιμη γεγονός που την καθιστά τον πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη συλλέκτη.



Εικόνα 1.2. Διαφορετικοί τύποι ξανθογονικών αλάτων

Η σταθερότητα των ξανθατών σε υδατικά διαλύματα εξαρτάται από το pH του διαλύματος, το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, τη συγκέντρωση του ξανθικού και τις ακαθαρσίες που περιέχονται στην περίπτωση των εμπορικών ξανθικών. Κάτω από $\text{pH}=0.5$, ο ρυθμός αποσύνθεσης είναι εξαιρετικά γρήγορος και ανεξάρτητος από το pH. Μεταξύ $\text{pH}=0.5$ και $\text{pH}=8$, ο ρυθμός της διάσπασης μειώνεται απότομα με την αύξηση του pH και, μεταξύ τιμών pH 8 και 12, ο ρυθμός της διάσπασης είναι αρκετά πιο αργός και ουσιαστικά ανεξάρτητος από το pH (Elizondo-Álvarez et al, 2021; Sun and Forsling, 1997; Shen et al, 2016).

1.4 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις χημικών αντιδραστηρίων

Οι ξανθικές ενώσεις, ως μια ομάδα οργανικών χημικών ουσιών που συμμετέχουν σε ένα πλήθος διεργασιών, προκαλούν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της μη φιλικότητάς τους προς το περιβάλλον. Αναφορικά με την διεργασία της επίπλευσης, η επιλογή και η εφαρμογή τους βασίζονται συνήθως στην αποτελεσματικότητά τους (υψηλή επιλεκτικότητα ορυκτών) και στο οικονομικό τους πλεονέκτημα (σχετικά χαμηλό κόστος).

Παρ'όλα αυτά τα τελευταία χρόνια, η χρήση των ξανθατών αντιμετωπίζεται με περισσότερη ανησυχία και υπόκειται σε όλο και μεγαλύτερη κριτική λόγω της τοξικότητάς του. Οι ξανθικές ενώσεις μπορούν να απελευθερωθούν στο περιβάλλον με διαφορετικούς τρόπους από διάφορες πηγές, όπως κατά την κατασκευή (π.χ. παραγωγή υπολειμμάτων), τη μεταφορά (π.χ. τυχαία διαρροή), την αποθήκευση, την εφαρμογή και την απόρριψη απορριμμάτων (π.χ. διαρροή από τα απορρίμματα) κ.λπ. Με την εξάπλωσή τους σε υδάτινα και αέρια οικοσυστήματα τα ξανθικά άλατα μπορούν να επηρεάσουν περιβάλλοντα με τα οποία δεν βρίσκονται σε άμεση επαφή. Η εξάπλωσή τους συνήθως συμβαίνει εξαιτίας αστοχιών σε φράγματα επίπλευσης οι οποίες κατά πλειοψηφία παρατηρούνται σε ενεργά ορυχεία. Ακόμα πιο κρίσιμη κρίνεται η απελευθέρωση των ξανθατών κατά την αλυσίδα εφοδιασμού ειδικά αν λαμβάνει χώρα κοντά σε περιβαλλοντικά, οικονομικά και κοινωνικά ευαίσθητες περιοχές όπως κατοικημένες, γεωργικές, αλιευτικές και προστατευόμενες περιοχές.

1.4.1 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις αποσύνθεσης των ξανθατών

Η ανησυχία αναφορικά με τις ξανθικές ενώσεις δεν συνίσταται μόνο στην τοξική τους φύση αλλά και στην αστάθεια που παρατηρείται κατά την αποσύνθεσή τους. Η αποσύνθεση των ξανθικών μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία διαφόρων ενώσεων όπως το δισουλφίδιο του άνθρακα (CS_2), το σουλφίδιο καρβονυλίου (COS), η αλκοόλη ($R-OH$) και το υδρόθειο (HS). Οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν ιδιαίτερα τοξικές επιπτώσεις σε ανθρώπους και θηλαστικά, καθώς και σε ορισμένους χερσαίους και υδρόβιους οργανισμούς.

Οι ενώσεις που προκύπτουν από την αποσύνθεση των ξανθατών αναφλέγονται εύκολα και δύναται να προκύψουν εκρήξεις μικρής ισχύος ενώ από την καύση παράγονται ενώσεις όπως το διοξείδιο του θείου, το μονοξείδιο του άνθρακα και το διοξείδιο του άνθρακα. Παράλληλα, η μεταφορά και η διάθεση των ξανθικών αλάτων, εγκυμονεί σημαντικούς κινδύνους.

Οι επιπτώσεις των ξανθικών ενώσεων και των προϊόντων αποσύνθεσής τους στον άνθρωπο είναι ανάλογες του χρόνου επαφής. Η σύντομη έκθεση σε ξανθικές ενώσεις μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό του δέρματος και των ματιών. Ωστόσο, η αύξηση του χρόνου έκθεσης μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή διάβρωση του δέρματος ενώ η εισπνοή των ξανθατών έχει σοβαρές επιπτώσεις στο αναπνευστικό σύστημα όπως οιδήματα και πνευμονικές δυσλειτουργίες. Αντίστοιχα η κατάποση τους μπορεί να οδηγήσει από απλό ερεθισμό έως κοιλιακό άλγος. Η επαναλαμβανόμενη ή παρατεταμένη έκθεση μπορεί να οδηγήσει σε

χρόνια βλάβη στο ήπαρ, στα νεφρά και στην σπλήνα, ενώ φέρει καρδιαγγειακές επιδράσεις και αναπνευστική ανεπάρκεια τα οποία μπορούν να αποβούν θανατηφόρα. Αναφορικά με τις επιδράσεις στο κεντρικό και στο περιφερειακό νευρικό σύστημα αυτές οφείλονται κυρίως στο τοξικό δισουλφίδιο του άνθρακα (CS₂), και εκδηλώνονται με διάφορα συμπτώματα όπως πονοκεφάλους, ζάλη, ίλιγγο, ναυτία, έμετο και σε πιο προχωρημένο βαθμό με κεντρική παράλυση και θάνατο. Ταυτόχρονα παρατηρήθηκε βλάβη στο ενζυματικό σύστημα ανθρώπων και ζώων καθώς οι ξανθικές ενώσεις εμπλέκονται στον μεταβολισμό των λιπαρών οξέων επιβραδύνοντάς τον (Stoyanova, Lessigiarska, Mikon, Pajeva, & Yanev, 2017; NICNAS, 2000; Bach, Nørregaard, Hansen, & Gustavson, 2016; Sasseville, Muhn, & Al-Sowaidi, 2003).

Υδάτινοι αποδέκτες όπως λίμνες, ποτάμια και ρέματα είναι από τους κύριους προορισμούς διαφόρων επικίνδυνων ουσιών, συμπεριλαμβανομένων των ξανθατών (Brantes & Olivares, 2008; Northey, Mudd, Werner, Haque, & Yellishetty, 2019; Reyes-Bozo et al., 2014). Όσον αφορά την διεργασία της επίπλευσης, μόνο η μισή από τη συνολική ποσότητα ξανθικών ενώσεων που παρέχεται στο κύκλωμα (20 - 500 mg/έδαφος) καταναλώνεται, με αποτέλεσμα να απορρίπτονται στο περιβάλλον εκατοντάδες χιλιάδες τόνοι ετησίως (Bulatovic, 2007; Li et al., 2015; Liu, Sun, Ouyang, Zhang, & Hu, 2015b; Reyes-Bozo et al., 2014). Ταυτόχρονα η ύπαρξη ξανθατών στα υδάτινα οικοσυστήματα δημιουργεί επιζήμιες και μακροχρόνιες επιδράσεις σε διάφορους υδρόβιους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των πλαγκτονικών καρκινοειδών του γλυκού νερού. Μικρές συγκεντρώσεις ξανθικών ενώσεων είχαν τερατογόνο δράση στα έμβρυα των οργανισμών (Chen et al., 2011; Fu et al., 2015) εξαιτίας του σχηματισμού υδρόφοβων συμπλόκων με βαρέα μέταλλα, κάτι που συνέβαλε στην αύξηση της πρόσληψης των ξανθικών ενώσεων από τα ψάρια (Block & Glynn, 1992).

1.4.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την εκπομπή COS και H₂S

Σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις παρουσιάζουν και οι ενώσεις COS και H₂S οι οποίες συγκαταλέγονται στα έμμεσα προϊόντα της διάσπασης των ξανθικών αλάτων. Το καρβονυλοσουλφίδιο δρα ταχέως και είναι επιβλαβές προκαλώντας οξείες και χρόνιες επιδράσεις ιδιαίτερα στο νευρικό σύστημα. Η υψηλότερη ή επαναλαμβανόμενη έκθεση μπορεί να επηρεάσει τις περιοχές του εγκεφάλου που είναι υπεύθυνες για τον έλεγχο της κίνησης και την επεξεργασία των ήχων (Chou et al., 2016). Άλλες επιδράσεις περιλαμβάνουν ερεθισμό του δέρματος, των ματιών, της μύτης, του λαιμού, πνευμονικά οιδήματα, αρρυθμία, και μυϊκές κράμπες. Το καρβονυλοσουλφίδιο είναι επιβλαβές σε όλα τα στάδια ζωής ανεξαιρέτου της δόσης, του χρόνου επαφής και της θερμοκρασίας.

Αντίστοιχα με το καρβονυθειώδιο, το υδρόθειο (H_2S) εισέρχεται στο σώμα μέσω της επαφής με το δέρμα και της εισπνοής ενώ ακολουθεί ευρεία κατανομή σε όλο το σώμα. Τα συστήματα του οργανισμού, που επηρεάζονται περισσότερο, είναι το νευρολογικό, το οφθαλμικό, το αναπνευστικό και το καρδιαγγειακό (Y. Shen et al, 2016; Chou et al., 2016). Παράλληλα, προβλήματα δημιουργούνται και με την διάσπαση του υδρόθειου καθώς παράγεται υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2). Η ένωση αυτή προκαλεί σοβαρή κυτταρική βλάβη και εξάντληση του οξυγόνου των οργανισμών.

1.4.3 Η ανάγκη παρασκευής αντιδραστηρίων φιλικότερων προς το περιβάλλον

Αναγνωρίζοντας τις περιβαλλοντικές συνέπειες, προκύπτει η ανάγκη να αναδειχθούν τεχνολογίες φιλικές προς το περιβάλλον και να διασφαλιστεί η ανάπτυξη μιας καθαρότερης και βιώσιμης οικονομίας και κοινωνίας. Για αυτόν τον σκοπό, το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης το 2009 έθεσε στόχους για την κατάλληλη διαχείριση και χρήση των απορριμμάτων και των αποβλήτων, ενώ το 2017 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή εισήγαγε τους όρους για την κυκλική βιοοικονομία.

Αναφορικά με την βιομηχανία επεξεργασίας ορυκτών, οι επιπτώσεις από τις ξανθικές ενώσεις είναι σημαντικές και αποδεδειγμένες. Η άμεση σύνδεση αυτών και των προϊόντων τους με την οικοτοξικότητα και την επιβάρυνση της υγείας, επιτάσσει την ανάγκη άμεσης μετάβασης των βιομηχανικών πρακτικών σε μη τοξικές, μη ρυπογόνες και βιοδιασπώμενες ενώσεις. Με το μεγαλύτερο μερίδιο παραγωγής και κατανάλωσης να ανήκει στην Κίνα, το μέγεθος της αγοράς ξανθικών αλάτων αναμένεται να φθάσει τα 130,5 εκατ. δολάρια ΗΠΑ μέχρι το 2027, με σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης (Compound Annual Growth Rate, CAGR) 8,7% κατά την περίοδο ανάλυσης, 2020-2027 (Peppas et al, 2023).

Μία άμεση οικονομικά και οικολογικά επωφελής προσέγγιση, η οποία προωθεί την ευρωπαϊκή πολιτική και προσφέρει μια βιώσιμη λύση για την παραγωγή ανανεώσιμων, με χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα και οικονομικά βιώσιμων συλλεκτών, είναι η χρήση τροποποιημένων αντιδραστηρίων επίπλευσης με την προσθήκη οργανοδιαλυμένης λιγνίνης.

2 Η περίπτωση της λιγνίνης

2.1 Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι το πιο κοινό οργανικό πολυμερές, αντιπροσωπεύοντας περίπου 1,5 τρισεκατομμύρια τόνους της συνολικής ετήσιας παραγωγής βιομάζας. Καθίσταται η μεγαλύτερη ανανεώσιμη οργανική ύλη, ενώ αποτελεί παράλληλα μια ανεξάντλητη πηγή πρώτων υλών. Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα λαμβάνει όλο και περισσότερη προσοχή χάρη στην φιλικότητά της προς το περιβάλλον. Η ονομασία της προέρχεται ετυμολογικά από τα τρία βασικά πολυμερή από τα οποία απαρτίζεται: την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και την λιγίνη. Η λιγνοκυτταρίνη διακρίνεται από μια σύνθετη και ανομοιόμορφη δομή και μπορεί να βρεθεί στο κυτταρικό τοίχωμα των φυτών. Η σύσταση της και η συγκέντρωση του κάθε πολυμερούς διαφέρει ανάλογα με τον τύπο της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας (Matveeva and Bronstein, 2022). Οι ιδιότητες των πολυμερών και συγκεκριμένα η κρυσταλλική δομή της κυτταρίνης, ο υδροφοβικός χαρακτήρας της λιγνίνης και η σύνθεση του πλέγματος λιγνίνης – ημικυτταρίνης, το οποίο λειτουργεί ως προστατευτικό στρώμα για την κυτταρίνη, συνεισφέρουν σημαντικά στο κυτταρικό τοίχωμα ενισχύοντας την αντοχή και την σκληρότητά του (Jazi et al, 2019).

2.2 Η Λιγίνη

Η λιγίνη αποτελεί ένα μικρό κλάσμα που αντιπροσωπεύει περίπου το 10-25% της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας. Η λιγίνη αξιοποιείται κυρίως ως καύσιμο για την παραγωγή θερμικής ενέργειας καθιστώντας με αυτόν τον τρόπο τις μοναδικές της ιδιότητες της ανεκμετάλλευτες. Είναι ένα ετερογενές, αρωματικό πολυμερές μακράς αλυσίδας που συντίθεται από μονάδες προπανοφαινόλης οι οποίες συνδέονται κατά κύριο λόγο με αιθερικούς δεσμούς (J.M. Besser et al, 2009). Η λιγίνη συνδέεται ομοιοπολικά με τις ξυλάνες ενισχύοντας το πλέγμα των ημικυτταρινών που περιβάλλει τα μικροϊνίδια των κυτταρινών. Η δομή που προκύπτει από την ομοιοπολική της σύνδεση με μόρια κυρίως ημικυτταρίνης αλλά και κυτταρίνης παρεμποδίζει την διείδυση ενζύμων, που υδρολύουν τους πολυσακχαρίτες και αποτρέπει την εκχύλιση υδατανθράκων σε υδατικούς διαλύτες (Jazi et al, 2014).

Η λιγίνη παρουσιάζει έντονη υδρόφοβη συμπεριφορά. Παρά την ύπαρξη υδρόφιλων ομάδων, η τριασδιάστατη δομή της της προσδίδει υδροφοβικότητα και αδιαλυτότητα στο νερό σε όξινο ή ουδέτερο pH. Ωστόσο, μπορεί να διαλυθεί σε διάφορους οργανικούς

διαλύτες, όπως η αιθανόλη, η ακετόνη και το χλωροφόρμιο καθώς και σε αλκαλικά διαλύματα σε υψηλές θερμοκρασίες 150-180 °C (Lundquist, 1979). Τα χαρακτηριστικά της λιγνίνης την καθιστούν μία ουσία με ερευνητικό ενδιαφέρον για την περαιτέρω αξιοποίησή της.

2.2.1 Πηγές και μέθοδοι παραγωγής της λιγνίνης

Οι ιδιότητες της λιγνίνης είναι άμεσα συνυφασμένες με την πηγή και την διαδικασία εκχύλιση της. Η προέλευση και η επεξεργασία που ακολουθείται κατά την εκχύλιση καθορίζουν το παραγόμενο προϊόν και τις φυσικές και τις μηχανικές του ιδιότητες, και κατά συνέπεια τον τρόπο αξιοποίησης αυτού. Οι κύριες πηγές είναι:

- Δασικά και φυτικά υπολείμματα
- Γεωργικά υπολείμματα
- Υπολείμματα βιομηχανίας χαρτιού και χαρτοπολτού

Την κύρια φυσική πηγή λιγνίνης αποτελούν τα ξυλώδη φυτά, στο κυτταρικό τοίχωμα των οποίων συναντάται η λιγνίνη σε ποσοστό 30-40%. Ανάλογα με το είδος του ξυλώδους φυτού, η ποιότητα και η ποσότητα της διαφοροποιούνται. Η περιεκτικότητα της λιγνίνης σχετίζεται σημαντικά και με τον τύπο του ξύλου στον οποίο περιέχεται, με είδη ξύλων που ανήκουν στο ίδιο γένος να εμφανίζουν διαφορετικές περιεκτικότητες. Εκτός από το είδος, η ηλικία του ξύλου επηρεάζει την περιεκτικότητα σε λιγνίνη, η οποία μειώνεται με το γέρας του δέντρου (Evstigneyev and Shevchenko, 2020).

Τα υπολείμματα της αγροτικής παραγωγής αποτελούν μια ακόμη πηγή προέλευσης λιγνίνης. Συγκεκριμένα, κατά την παραγωγή σακχαροκάλαμου παράγονται ίνες σε μορφή ξηρού πολτού. Το παραπροϊόν αυτό περιέχει 32-34% κυτταρίνη, 19-24% ημικυτταρίνη, 25-32% λιγνίνη και σε μικρότερα ποσοστά τέφρα και υπολείμματα εκχύλισης, ενώ η χημική του σύνθεση ακολουθεί την σύνθεση των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτικών οργανισμών. Αναφέρεται ότι σε κάθε τόνο παραγωγής ζαχαροκάλαμου αναλογούν 250 – 280 kg ινών με την παραγωγή ινών να ανέρχεται ετησίως σε 200.000.00 τόνους. Μέχρι στιγμής η ποσότητα αυτή χρησιμοποιείται ως καύσιμο χαμηλής ποιότητας, με αποτέλεσμα τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες της λιγνίνης να παραμένουν αναξιοποίητες. Ο πολτός ρυζιού έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε λιγνίνη αγγίζοντας ποσοστά της τάξης 15 – 28%, ενώ περιέχει σημαντική ποσότητα τέφρας που καθιστά το προϊόν ακατάλληλο για καύση και επιτακτική την επεξεργασία του για την απόσπαση και αξιοποίηση της λιγνίνης. Η πηγή αυτή ωστόσο, δεν έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον των ερευνητών καθώς το κόστος τόσο της συλλογής όσο

και της μεταφοράς των προϊόντων, καθώς και η εποχιακή διαθεσιμότητα αυτών των πόρων θέτουν αρκετούς περιορισμούς (Καραγιαννίδης, 2018).

Η βιομηχανία χαρτιού και χαρτοπολτού αποτελεί την κύρια πηγή λιγνίνης παράγοντας 50-70 τόνους ετησίως ενώ εκτιμάται ότι μέχρι το 2030, η παραγωγή αυτή θα πλησιάσει τους 225 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Κατά την επεξεργασία του χαρτιού πραγματοποιείται απολιγνινοποίηση καθώς η λιγνίνη υποβιβάζει την ποιότητα του χαρτιού εξαιτίας του χρώματος που του προσδίδει.

2.2.2 Επεξεργασία της λιγνίνης

Η πολύπλοκη σύνδεση των κλασμάτων των λιγνοκυτταρινούχων πρώτων υλών δυσχεραίνει την επεξεργασία τους η οποία πραγματοποιείται με στόχο την επίτευξη ευκολότερης πρόσβασης σε κάθε συστατικό μεμονωμένα (Kumar and Sharma, 2017). Στις φυσικές μεθόδους προεπεξεργασίας, πριν την εφαρμογή των χημικών διεργασιών απομόνωσης της λιγνίνης, συμπεριλαμβάνεται η λειοτρίβηση των λιγνοκυτταρινικών πρώτων υλών. Η διαδικασία της λειοτρίβησης μπορεί να πραγματοποιηθεί με μηχανισμούς τεμαχισμού και άλεσης. Το μέγεθος που επιλέγεται συνήθως δεν είναι μικρότερο των 0,4mm καθώς έχει διαπιστωθεί ότι η περαιτέρω μείωση του μεγέθους των σωματιδίων δεν έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση της ανάκτησης (Chang et al, 1997). Η επιλογή κατάλληλης διεργασίας και διάρκειας λειοτρίβησης συμβάλλει στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας, συμύκνωση της πρώτης ύλης και μείωση του τελικού βαθμού πολυμερισμού και της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης, χάρη στις δυνάμεις διάτμησης. Συνήθως χρησιμοποιούνται μύλοι κυλιόμενου φορτίου λόγω της χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας και του σχηματισμού ινών (Zhua et al, 2009).

2.2.3 Θειώδης μέθοδος

Παρόλο που σήμερα δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη, η απολιγνινοποίηση με χρήση θειώδους οξέος αποτελούσε την κύρια μέθοδο την δεκαετία του 1950. Η μέθοδος αυτή βρίσκει ακόμη εφαρμογή, κυρίως στη Γερμανία και στις ΗΠΑ. Χάρη στο ανοιχτό χρώμα χαρτομάζας που παράγεται καθίσταται ευκολότερη η λεύκανση της συγκριτικά με αυτήν της θειικής μεθόδου, ενώ παράλληλα προσφέρει μεγαλύτερη ευελιξία ως προς τις συνθήκες κατεργασίας (Ζυμπελούδη, 2015).

Η απολιγνινοποίηση με χρήση θειώδους οξέος είναι μια διαδικασία όξινης επεξεργασίας μεταξύ pH 1,5 έως 5, αν και πλέον πραγματοποιείται και σε ουδέτερες συνθήκες σε pH 5-7. Κατά την επεξεργασία τα ξυλοτεμαχίδια χωνεύονται σε θειούχο οξύ σε θερμοκρασία

μεταξύ 120 και 180 °C για 1-5 ώρες. Μέσα στο διάλυμα που συντίθεται, περιέχονται επίσης ιόντα διαφορετικού φορτίου, που συνήθως προστίθενται με τη μορφή υδροξειδίων ή ανθρακικών αλάτων.

Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, η όξινη διάσπαση των α- αιθερικών δεσμών, η οποία πραγματοποιείται στους 130-160° C, έχει ως αποτέλεσμα τη διάλυση της λιγνίνης στο διάλυμα, αφήνοντας πίσω έναν στερεό πολτό κυτταρίνης. Παράλληλα με την απολιγνινοποίηση, λαμβάνει χώρα η σουλφονώση της λιγνίνης με την προσθήκη σουλφονικών ομάδων στα προκύπτοντα βενζυλικά κατιόντα. Η ένωση του βενζυλικού κατιόντος με τον αρωματικό δακτύλιο μιας άλλης μονάδας λιγνίνης σχηματίζει δεσμούς C-C. Σε αντίθεση με τις όξινες, στις ουδέτερες συνθήκες διασπάται επιλεκτικά ο β- αιθερικός δεσμός (Liu and Abu-Omar, 2021). Η πολτοποίηση με σουλφίτη διαρκεί έως 14 ώρες και στη συνέχεια η λιγνίνη με τις προστιθέμενες σουλφονικές ομάδες εκχυλίζεται σε υδατική φάση.

Εξαιτίας της προσθήκης σουλφονικών ομάδων, η περιεκτικότητα της λιγνίνης σε θείο είναι σχετικά υψηλή (4-8 % κ.β.) σε σύγκριση με άλλα προϊόντα λιγνίνης. Αυτό εμποδίζει τη χρήση της σε εφαρμογές όπου η παρουσία θείου δεν είναι επιθυμητή, παράλληλα όμως την καθιστά υδατοδιαλυτή σε μεγάλο εύρος pH, σε αντίθεση με άλλες παραγόμενες λιγνίνες. Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στην ιδιαίτερα φορτισμένη δομή του καθώς εμφανίζεται ως ανιονικό άλας των ιόντων Na⁺, K⁺ και Ca²⁺. Ως αποτέλεσμα, οι σουλφονικές λιγνίνες έχουν σήμερα μια μοναδική θέση στην αγορά με ένα εκατομμύριο τόνους (1.000.000 tn) στερεών λιγνοσουλφονικών να παράγονται ετησίως. Οι ιδιότητες των λιγνοσουλφονικών αλάτων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το pH και το αντιδραστήριο σουλφίτη που χρησιμοποιείται στην πολτοποίηση. Εξαιτίας αυτού, παρατηρείται μεγάλη ποικιλία λιγνοσουλφονικών αλάτων με ξεχωριστές ιδιότητες σε ένα ευρύ φάσμα μοριακών βαρών (10-50 kg/mol). Για παράδειγμα, το λιγνοσουλφονικό άλας που παρασκευάζεται με σουλφίτη με βάση το αμμώνιο είναι πιο συμπυκνωμένο και οδηγεί σε προϊόν υψηλότερου μοριακού βάρους (Αθανασόπουλος, 2020).

2.2.4 Αλκαλική επεξεργασία

Η αλκαλική επεξεργασία αποτελεί την κυρίαρχη μέθοδο στη βιομηχανία χαρτιού και χαρτοπολτού. Χρησιμοποιείται από τον 19^ο αιώνα για την επεξεργασία της βιομάζας και την εξαγωγή της κυτταρίνης. Οι διεργασίες που περιλαμβάνει είναι τόσο μηχανικές όσο και χημικές και λαμβάνουν χώρα σε βασικό pH πολτοποίησης. Η αλκαλική πολτοποίηση της

φυτικής ύλης περιλαμβάνει την υδρόλυση της λιγνίνης με την χρήση αλκάλων, την απομάκρυνση των ακετυλοομάδων και την διατήρηση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει δύο μεθόδους (Kordkheil and Pizzi, 2023):

- Την μέθοδο με χρήση σόδας (NaOH) ή σόδας – οξυγόνου.
- Την θεική μέθοδο ή μέθοδο Kraft η οποία είναι πιο διαδεδομένη και χρησιμοποιεί σόδα (NaOH) και θειούχο νάτριο (Na₂S).

Σκοπός των αλκαλικών επεξεργασιών είναι η αποδόμηση των εσωτερικών γλυκοζιτικών δεσμών του υλικού. Για την πραγματοποίηση των αλκαλικών μεθόδων χρειάζονται λιγότερο απαιτητικές συνθήκες συγκριτικά με άλλες μεθόδους, Μερικές από τις παραμέτρους που απαιτούν κάποια προσοχή είναι ο λόγος υγρού-στερεού, η θερμοκρασία και ο χρόνος της διεργασίας (Στούμπου, 2019).

2.2.5 Μέθοδος με χρήση σόδας ή σόδας – οξυγόνου

Η μέθοδος επεξεργασίας με χρήση σόδας χρονολογείται από το 1850 και χαρακτηρίζεται ως η παλαιότερη μέθοδος πολτοποίησης. Αντικαταστάθηκε σχετικά γρήγορα από την μέθοδο Kraft μέσω της οποίας παράγεται καλύτερη ποιότητα χαρτιού (Ζυμπελούδη, 2015). Σήμερα η χρήση της έχει περιοριστεί στην παραγωγή χαρτιού από φυτικά είδη που δεν περιέχουν ξύλο όπως βαμβάκι, μπαμπού, σιζάλ, κενάφ καθώς και από ορισμένα πλατύφυλλα δέντρα χαμηλής περιεκτικότητας σε ρητίνες. Παράλληλα αξιοποιείται για την επεξεργασία γεωργικών αποβλήτων όπως το άχυρο σίτου και τα παραπροϊόντα από την παραγωγή ζαχαροκάλαμου. Η προτίμηση της επεξεργασίας της συγκεκριμένης πρώτης ύλης με χρήση σόδας γίνεται εύκολα κατανοητή καθώς είναι λιγότερο ισχυρή από τις άλλες διεργασίες και ως επακόλουθο πιο επιδεκτική στις μικρότερες ποσότητες λιγνίνης που υπάρχουν σε αυτές τις καλλιέργειες (Nasrullah et al, 2017).

Θεωρείται μία από τις απλούστερες μορφές αλκαλικής επεξεργασίας και η εμπορική παραγωγή συμβάλλει μόνο στο 5-10% της συνολικής παραγωγής χαρτοπολτού στον κόσμο, λόγω των περιορισμών της διεργασίας (δηλαδή της χαμηλής αντοχής πολτοποίησης σε σύγκριση με άλλες). Το όνομά της προέρχεται από το κύριο και μερικές φορές μοναδικό συστατικό της, το υδροξείδιο του νατρίου.

Για την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης επεξεργασίας ως κύριο αντιδραστήριο χρησιμοποιείται υδροξείδιο του νατρίου (NaOH). Τα λεπτόκοκκα τεμαχίδια κατεργάζονται με συμπυκνωμένο διάλυμα NaOH (περίπου 1M) σε αναλογία 18 – 24% κ.β. σε θερμοκρασίες μεταξύ 130 και 200 °C, ενώ διοχετεύεται παράλληλα υπέρθερμος ατμός με

πίεση (Ζυμπελούδη, 2015). Το διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου διογκώνει το μόριο της κυτταρίνης μειώνοντας παράλληλα τον βαθμό πολυμερισμού και την κρυσταλλικότητά της. Αυτό οδηγεί σε αποσταθεροποίηση και διαλυτοποίηση της δομής της λιγνίνης ενώ η ημικυτταρίνη παραμένει αδιάλυτη. Συγκεκριμένα, οι εσωτερικοί δεσμοί της λιγνίνης όπως οι δεσμοί β-O-4 και β-5 υφίστανται τροποποιήσεις ενώ παράγονται μονάδες βινυλαιθέρα και p-υδροξυλίου. Η συμπύκνωση εντός της λιγνίνης σόδας συμβαίνει συχνά στις μονάδες βινυλαιθέρα. Παρ' όλα αυτά, το μεγαλύτερο μέρος της λιγνίνης σόδας εξακολουθεί να έχει χαμηλό μοριακό βάρος 0,3-3 kg/mol. Μετά την απολιγνινοποίηση, η διαλελυμένη λιγνίνη μπορεί να ανακτηθεί από το αλκαλικό διάλυμα με μείωση του pH.

Η ιδανική θερμοκρασία διεξαγωγής της διαδικασίας είναι 140° C. Στην θερμοκρασία αυτή παρατηρείται η καλύτερη απόδοση για την αντίδραση με τις απώλειες σε κυτταρίνη να είναι πάρα πολύ μικρές καθώς ο χρόνος προσβολής της λιγνίνης είναι 28 φορές μικρότερος συγκριτικά με της κυτταρίνης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι δύο ταχύτητες προσβολής πλησιάζουν ενώ με την μείωση παρόλο που το μόριο της κυτταρίνης δεν υπόκειται σε αλλοιώσεις ο χρόνος της αντίδρασης αυξάνεται σημαντικά (Ζυμπελούδη, 2015). Το NaOH διασπά τους δεσμούς α-αιθέρα στη λιγνίνη σχηματίζοντας 1,2- διόλες ή μεθίδια της κινόνης.

Σε μια μικρή παραλλαγή αυτής της διεργασίας, γνωστή ως διεργασία σόδας-ανθρακινόνης (soda-AQ), προστίθεται ανθρακινόνη στο υγρό (0,1 % κ.β.), η οποία αυξάνει σημαντικά την απολιγνινοποίηση και τη σταθερότητα των υδατανθράκων (Καραγιαννίδης, 2018). Κατά τη διάρκεια αυτών των διεργασιών, η λιγνίνη αποπολυμερίζεται μέσω της διάσπασης των αιθερικών δεσμών με αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση της λιγνίνης στο υγρό πολτοποίησης. Η κυτταρίνη παραμένει ως ινώδης στερεός πολτός που μπορεί εύκολα να συλλεχθεί. Η λιγνίνη παραμένει διαλυμένη στο υγρό πολτοποίησης το οποίο δυστυχώς δεν επιλέγεται για περαιτέρω επεξεργασία ώστε να ανακτηθεί η λιγνίνη αλλά καίγεται ή απορρίπτεται (Kordkheil and Pizzi, 2023).

Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της διαδικασίας είναι η απουσία θείου και η υψηλή καθαρότητά της. Η παρουσία θείου σε άλλες διεργασίες επεξεργασίας έχει πολλαπλά μειονεκτήματα. Αρχικά, το ομοιοπολικά συνδεδεμένο θείο αυξάνει την ανθεκτικότητα του πολυμερούς της λιγνίνης, καθώς οι δεσμοί C-S δεν διασπώνται τόσο εύκολα όσο οι αντίστοιχοι δεσμοί με βάση το οξυγόνο. Για το λόγο αυτό, τα μοριακά βάρη των προϊόντων λιγνίνης που προκύπτουν από την πολτοποίηση με σόδα είναι γενικά χαμηλότερα από άλλες

διεργασίες πολτοποίησης. Ταυτόχρονα, η παρουσία θείου στο προϊόν λιγνίνης μπορεί να εμποδίσει σημαντικά τη χρήση του σε εφαρμογές υψηλής αξίας, όπως οι ίνες άνθρακα, καθώς το θείο επηρεάζει δυσμενώς τις τελικές ιδιότητες των ινών. Έτσι, η λιγνίνη που προέρχεται από αλκαλική επεξεργασία με χρήση σόδας κρίνεται κατάλληλη για εφαρμογές υψηλής αξίας. Μερικές από αυτές είναι η χρήση της στην χημική επεξεργασία για την παραγωγή λειτουργικών βιοπολυμερών, φαινολών και υδρογονανθράκων ενώ μπορεί επίσης να χρησιμεύσει ως φυσικό πρόσθετο ζωοτροφών για μονογαστρικά ζώα (Nasrullah et al, 2017).

2.2.6 Μέθοδος Kraft ή θειική μέθοδος

Η διεργασία Kraft αποτελεί την κυρίαρχη μέθοδο στη βιομηχανία χαρτού και χαρτοπολτού για την επεξεργασία της βιομάζας ξύλου και την εφαρμογή της μεθόδου απολιγνινοποίησης, ενώ χρησιμοποιείται για το 90 % περίπου της παραγωγής πολτού παγκοσμίως. Ειδικότερα στις ΗΠΑ η παραγωγή λιγνίνης με την μέθοδο Kraft ανέρχεται στους 55 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Οι διεργασίες που περιλαμβάνει είναι τόσο μηχανικές όσο και χημικές. Η διαδικασία Kraft αναπτύχθηκε το 1879 από τον χημικό Dahl (Liu and Abu-Omar, 2021) ο οποίος στην προσπάθειά του να αντικαταστήσει το ανθρακικό νάτριο πρόσθεσε θειικό άλας νατρίου (Na_2SO_4) ως χημικό συμπλήρωμα σε σύστημα ανάκτησης για την διεργασία της σόδας. Η ονομασία της μεθόδου μπορεί να χαρακτηριστεί παραπλανητική δεδομένου ότι το ενεργό συστατικό δεν είναι το θειικό αλλά το θειώδες άλας. Με το πέρας της διεργασίας, το υδατικό διάλυμα συλλέγεται και καίγεται για την ανάκτηση των χημικών ουσιών με τα θειικά άλατα να ανάγονται σε θειώδη (GCU, 2021).

Η διαδικασία της απολιγνινοποίησης με τη μέθοδο Kraft λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία $170 - 176^\circ \text{C}$ και διαρκεί περίπου δύο ώρες. Για την διάλυση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης η βιομάζα επεξεργάζεται με υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH), νερού και θειούχου νατρίου (Na_2S) με pH περίπου 13,5-14. Εκτός από τις δύο ενώσεις που συναντώνται με την μεγαλύτερη συγκέντρωση μπορούν να περιέχονται και θειικό νάτριο, ανθρακικό νάτριο, χλωριούχο νάτριο, άλατα καλίου και στοιχεία όπως σίδηρος, μαγγάνιο και ασβέστιο. Οι ενώσεις αυτές καλούνται νεκρό φορτίο καθώς δεν έχουν άμεση επίδραση στην πολτοποίηση, προσφέρουν όμως βοήθεια στον καθορισμό της ιοντικής ισχύος του υγρού, οδηγώντας σε μειωμένη διαλυτότητα της λιγνίνης (GCU, 2021). Στις περισσότερες περιπτώσεις ανακυκλώνεται επίσης στον χωνευτήρα μικρή ποσότητα μαύρου διαλύματος το οποίο παράγεται στα επόμενα στάδια της διεργασίας. (The et al, 2021). Η ανακυκλοφορία του μαύρου υγρού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της

συγκέντρωσης στερεών σε αυτό, γεγονός που συμβάλλει στην εξάτμιση λιγότερου νερού στο σύστημα ανάκτησης πριν το μαύρο υγρό καεί εξοικονομώντας ενέργεια. Μέσα σε αυτό το ισχυρό, λευκό, αλκαλικό διάλυμα η λιγνίνη και οι ημικυτταρίνες αποικοδομούνται με αργούς ρυθμούς (Badier et al, 2014).

2.2.7 Μέθοδος organosolv

Η μέθοδος organosolv αναπτύχθηκε από τον Theodore Kleinert στην προσπάθεια να αντικατασταθούν οι διαδεδομένες αλκαλικές μέθοδοι επεξεργασίας και η θειώδης μέθοδος, οι οποίες, παρά την αποδοτικότητά τους, κρίνονται ιδιαίτερα βλαβερές για το περιβάλλον. Μέχρι σήμερα, δεν υπάρχει εμπορική οργανοδιαλυτή λιγνίνη στην αγορά καθώς οι περισσότερες προσπάθειες είναι ακόμη σε εργαστηριακή κλίμακα. Κύρια πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου θεωρούνται η υψηλής ποιότητας παραγόμενη λιγνίνη, η ευκολία ανάκτησης των διαλυτών μέσω απόσταξης και ο μικρός όγκος οσμών που εκλύεται συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους.

Η αρχή της μεθόδου είναι η διαλυτοποίηση της λιγνίνης και της κυτταρίνης με εκχύλιση οργανικού διαλύτη ή μείγματος διαλυτών. Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι οργανικοί διαλύτες είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η ακετόνη, η αιθυλενογλυκόλη, η βουτανόλη, το 1,4-διοξάνιο, το οξικό και το μυρμηκικό οξύ. Ο συγκεκριμένος τύπος λιγνίνης είναι εξαιρετικά διαλυτός στους παραπάνω οργανικούς διαλύτες αλλά αδιάλυτη στο νερό (Badier et al, 2014). Χάρη στη παρουσία αυτού του υδρόφοβου χαρακτηριστικού, η οργανοδιαλυτή λιγνίνη μπορεί εύκολα να διαχωριστεί και να ανακτηθεί με την προσθήκη νερού στο διάλυμα.

2.3 Χρήσεις και εφαρμογές της λιγνίνης

Το μόριο της λιγνίνης επιτρέπει την τροποποίηση του με στόχο την προσαρμογή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της. Διαφορετικές δραστικές ομάδες είναι σε θέση να εμβολιάζονται με διάφορες χημικές μεθόδους, για παράδειγμα, με ακυλίωση, αλκυλίωση, καρβοξυμεθυλίωση, συμπύκνωση και συμπολυμερισμό. Η ιδιότητα αυτή, επιτρέπει την αξιοποίηση της λιγνίνης σε ένα μεγάλο αριθμό εφαρμογών.

Ωστόσο, παρά την αυξανόμενη σημασία που λαμβάνει η λιγνίνη, δεν έχει εδραιωθεί σε βιομηχανική κλίμακα. Τα προϊόντα της λιγνίνης και ειδικότερα της οργανικής υδατοδιαλυτής λιγνίνης είναι κυρίως μακρομόρια και πολυμερή τα οποία αποτελούν πρώτη ύλη για την παραγωγή βιομηχανικών, χημικών προϊόντων, πολυλειτουργικών υλικών καθώς και βιοβασισμένων προϊόντων.

Νέες τεχνολογίες αναδεικνύονται συνεχώς για την ένταξη της λιγνίνης και των παραγώγων της στον τομέα των βιώσιμων κατασκευών. Η λιγνίνη και τα σύνθετα υλικά με πρώτη ύλη την λιγνίνη αξιοποιούνται κυρίως στον κατασκευαστικό κλάδο ως πρόσθετα τσιμέντου, πρώτη ύλη για άκαμπτα αφρώδη πολυουρεθάνης, αντιδιαβρωτικά, επιχρίσματα, ρητίνες καθώς και ως εναλλακτική λύση στην κατασκευή ασφάλτου (Hasan et al, 2022). Ειδικότερα, εξετάζεται εκτενώς η χρήση της λιγνίνης ως βιοπρόσθετο στα μίγματα της ασφάλτου ώστε να επιτευχθούν αυξημένες ρεολογικές ιδιότητες..

Η λιγνίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας και ηλεκτρισμού. Μέσω της διαδικασίας της αεριοποίησης παράγεται ένα μείγμα υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα και σε μικρό ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο αξιοποιείται για την παραγωγή μεθανόλης, ντίζελ αλλά και ως καύσιμο. Η ενεργειακή ισχύς της λιγνίνης αντιστοιχεί σε 25MJ/kg και κρίνεται ιδιαίτερα ανταγωνιστική απέναντι στον άνθρακα, η ισχύς του οποίου κυμαίνεται στα 24-30 MJ/ kg.

Μία σημαντική εφαρμογή είναι η δημιουργία μιγμάτων πολυακρυλονιτριλίου (PAN) και λιγνίνης. Η ανάμειξη αυτή προσφέρει βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες στο πρόδρομο υλικό πολυακρυλονιτριλίου ενώ ενισχύει την πολιτική της πράσινης τεχνολογίας με την μερική αντικατάσταση του PAN με την λιγνίνη για την δημιουργία ενός βιώσιμου και ανανεώσιμου υλικού. Το μείγμα αυτών των πολυμερών μπορεί να μετατραπεί σε ίνες άνθρακα με την χρήση τεχνικών ενανθράκωσης (Hasan et al, 2022).

Η λιγνίνη και τα παράγωγά της μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στην γεωργία. Για τη βελτίωση της γεωργικής παραγωγής, αποφεύγοντας ταυτόχρονα τις περιβαλλοντικές και οικονομικές δυσκολίες που συνδέονται με τις σημερινές εφαρμογές λιπασμάτων, έχουν υποστηριχθεί τα λιπάσματα ελεγχόμενης ή αργής απελευθέρωσης. Για την δημιουργία αυτών των λιπασμάτων και κυρίως λιπασμάτων ουρίας χρησιμοποιούνται ως υλικά επικάλυψης η λιγνίνη και το πολύ-οξικό βινύλιο (PVAc). Παράλληλα, η προσθήκη λιγνίνης στα φυτοφάρμακα αναφέρεται ότι βελτιώνει τη σταθερότητα έναντι στην φωτοαποδόμηση (D.S. Bajwa et al, 2019; Abaecherli and Popa, 2005).

Παρόλο που έχουν δημοσιευτεί πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα για την τροποποίηση της λιγνίνης και την εφαρμογή της ως κροκιδωτικό, προσροφητικό και διασκορπιστικό, οι τεχνικές τροποποίησης φάνηκαν να είναι βιομηχανικά ανεπιθύμητες, καθώς χρησιμοποιούσαν κυρίως συστήματα με βάση διαλύτες. Ωστόσο, με την ανάπτυξη των ερευνών, ανακαλύπτονται νέες τεχνικές για την αξιοποίηση των ιδιοτήτων της λιγνίνης σε

αντίστοιχες εφαρμογές (Hasan et al, 2022). Ο κύριος λόγος επιλογής της λιγνίνης για την κροκιδώση του νερού έγκειται στην υπερδιακλαδισμένη αμφίφυλη δομή της λιγνίνης μέσω της οποίας δημιουργούνται αυτόματα υδρόφιλα μικκύλια στο νερό προωθώντας την διαδικασία.

Τα κροκιδωτικά επιλέγονται στην απομάκρυνση των κολλοειδών σωματιδίων από διαλύματα και αιωρήματα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Τα βαρέα μέταλλα είναι παρόντα στα λύματα από εξορυκτικές δραστηριότητες, καύση ορυκτών καυσίμων, επιμεταλλώσεις και βυρσοδεψεία, δημιουργώντας περιβαλλοντικούς κινδύνους. Η χρήση της λιγνίνης για την προσρόφηση αυτών των βαρέων μετάλλων από διαλύματα έχει αποδειχθεί εξαιρετικά αποτελεσματική. Αντίστοιχα τα διασκορπιτικά βρίσκουν χρήση συνήθως στα καλλυντικά, τα χρώματα, τα φάρμακα, τη λάσπη γεωτρήσεων, το τσιμέντο και τις κεραμικές εφαρμογές για την αναστολή κολλοειδών σωματιδίων. Επομένως, η δημιουργία κροκιδωτικών από λιγνίνη παρουσιάζει τεράστιες προοπτικές για την επεξεργασία λυμάτων ως φθινό, μη τοξικό και τεχνικά βιώσιμο κροκιδωτικό.

Αναφορικά με την δέσμευση βαρέων μετάλλων, απαιτείται τροποποίηση της λιγνίνης για την προσαρμογή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της. Οι κύριες και βασικές ομάδες λειτουργίας της δέσμευσης των ιόντων βαρέων μετάλλων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στις ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, άζωτο και θείο με ηλεκτρόνια ελεύθερου σθένους, τα οποία μπορούν να προάγουν τη δέσμευση μεταλλικών ιόντων ενώ άλλες λειτουργικές ομάδες μπορούν να ενσωματωθούν στη μήτρα της λιγνίνης (Hasan et al, 2022). Έρευνες έχουν αποδείξει ότι τα λιγνοσουλφονικά αποτελούν ισχυρούς παράγοντες απομόνωσης για την δέσμευση μεταλλικών ιόντων και το σχηματισμό συμπλόκων (D.S. Bajwa, 2016).

Η πολλαπλή πολικότητα που διαθέτει δεν κρίνεται χρηστική μόνο για την διατήρηση της υγρασίας των φυτών. Η ύπαρξη υδρόφιλων τμημάτων σε συνδυασμό με την κυριαρχία της υδροφοβίας μπορεί να έχει καθοριστικό ρόλο σε προϊόντα που απαιτούν την παραγωγή γαλακτωμάτων καθώς και στην χρήση ιοντοανταλλακτών. Το χαρακτηριστικό αυτό μπορεί να αξιοποιηθεί και στην διαδικασία της επίπλευσης μεταλλευμάτων, η οποία όπως αναφέρθηκε, προσδίδει το χαρακτηριστικό της υδροφοβικότητας για τον διαχωρισμό των ορυκτών (D.S. Bajwa, 2016). Με αυτόν τον τρόπο δύναται να περιοριστεί η χρησιμοποίηση των ρυπογόνων αντιδραστηρίων στην διεργασία.

Για την παραγωγή hydrogels με βάση τη λιγνίνη, χρησιμοποιείται συμπολυμερισμός λιγνίνης κραφτ, οργανικής λιγνίνης και λιγνοσουλφονίτη με πολυ(προπυλενοξείδιο). Το

hydrogel μπορεί εύκολα να παρασκευαστεί σε πλήρως στερεή κατάσταση παρέχοντας υψηλή αγωγιμότητα και σταθερότητα (Hasan et al, 2022). Τα hydrogels που προέρχονται από λιγνίνη και οι νανοσωλήνες με βάση τη λιγνίνη διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη μηχανική ιστών και στην παροχή DNA. Επίσης, συγκεκριμένα, το hydrogel με βάση τη λιγνίνη χρησιμοποιείται στην έρευνα για τα βλαστοκύτταρα και τον καρκίνο, την κυτταρική θεραπεία, τη μηχανική ιστών και την ρύθμιση του ανοσοποιητικού μειώνοντας την οξειδωτική δραστηριότητα. Οι νανοσωλήνες λιγνίνης (LNTs) και τα νανοσύρματα λιγνίνης (LNW) θεωρούνται ως πιθανά και οικονομικά αποδοτικά μέσα για την παροχή DNA και θεραπευτικών παραγόντων (Thakur and Thakur, 2015).

Εκτός από τις προηγούμενες εφαρμογές η λιγνίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως συνδετικό υλικό. Μια υποσχόμενη εφαρμογή η οποία έχει συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον, κυρίως λόγω της έντονης ζήτησης των μπαταριών λιθίου, είναι η αξιοποίηση της στις ανόδους πυριτίου (D.S. Bajwa, 2016). Με την χρήση της λιγνίνης παρουσιάζονται καλύτερες ηλεκτροχημικές επιδόσεις ενώ παρέχεται η δυνατότητα αναστολής της ανάπτυξης δενδριτών λιθίου. Εκτενέστερα, οι μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στον όγκο του πυριτίου κατά την εισαγωγή και την εξαγωγή λιθίου καθιστούν το συνδετικό υλικό απαραίτητο. Άλλη λιγότερο δημοφιλής εφαρμογή είναι αυτή των σουλφονικών αλάτων λιγνίνης σε μπρικέτες άνθρακα και κεραμικά (D.S. Bajwa et al, 2019).

Νέες εφαρμογές εμφανίζονται για προϊόντα που προέρχονται από λιγνίνη σε διαφορετικούς τομείς. Η λιγνίνη αξιολογείται ως πρόδρομος για πολλές νέες χημικές ουσίες υψηλής αξίας. Οι περισσότερες τεχνολογίες εστιάζονται στον αποπολυμερισμό λιγνίνης (υδρογονόλυση, πυρόλυση, οξείδωση, υδρόλυση και αεριοποίηση), σύνθεση χημικά ενεργών θέσεων (υδροξυαλκυλίωση, αμίνωση, νίτρωση και σουλφόνωση), λειτουργία των υδροξυλικών ομάδων (αλκυλίωση, φαινολίωση, ουραιθανοποίηση και αιθεροποίηση) και παραγωγή συμπολυμερών μοσχεύματος λιγνίνης. Οι ίνες άνθρακα με βάση τη λιγνίνη, το BTX, η φαινόλη και τα οξειδωμένα προϊόντα είναι μερικές νέες εφαρμογές της λιγνίνης που έχουν αναφερθεί. Επιπλέον, η λιγνίνη βρίσκει χρήσεις σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, νανοσύνθετα υλικά, συστήματα χορήγησης φαρμάκων, μηχανική ιστών και διήθηση (Thurman and Ferrer, 2010).

3 Η μεθοδολογία της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής

3.1 Εισαγωγή

Η ευαισθητοποίηση της κοινωνίας για τις αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά την παραγωγή ενός προϊόντος έστρεψε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας επιστημόνων και των ερευνητών στην αναζήτηση μεθόδων ποσοτικοποίησης και σύγκρισης των περιβαλλοντικών του επιπτώσεων (Andersson et al, 1994). Η ζωή ενός προϊόντος αποτελείται από τα στάδια:

- Του σχεδιασμού ή ανάπτυξης του προϊόντος.
- Της εξόρυξης των κατάλληλων πόρων.
- Της παραγωγής ή δημιουργίας του προϊόντος, η οποία περιλαμβάνει την αξιοποίηση των πόρων για την παραγωγή των αναγκαίων υλικών.
- Την χρήση ή κατανάλωση του προϊόντος.
- Τις δραστηριότητες κατά το τέλος του κύκλου ζωής του προϊόντος όπως η συλλογή/διαλογή, η επαναχρησιμοποίηση, η ανακύκλωση, και η διάθεση αποβλήτων.



Εικόνα 3.1. Κύκλος ζωής προϊόντος

Όλες οι δραστηριότητες ή/και διεργασίες κατά τη διάρκεια ζωής ενός προϊόντος έχουν ως αποτέλεσμα περιβαλλοντικές επιπτώσεις οι οποίες διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες:

- 1) ποιότητα οικοσυστήματος;
- 2) κλιματική αλλαγή,
- 3) ανθρώπινη υγεία,
- 4) κατανάλωση πόρων.

Στο ευρύ φάσμα των επιπτώσεων που συμπεριλαμβάνονται μεταξύ άλλων στις παραπάνω κατηγορίες είναι η μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος, η δημιουργία τροποσφαιρικού όζοντος (νέφος), ο ευτροφισμός, η οξίνιση, η τοξικότητα στην ανθρώπινη υγεία και τα οικοσυστήματα, η εξάντληση των ορυκτών και υδάτινων πόρων και ο θόρυβος (Rebitzer et al, 2004). Η επίτευξη βιώσιμης ανάπτυξης απαιτεί την ανάπτυξη μεθόδων για την ανάλυση όλων των σταδίων του κύκλου ζωής ενός παραγόμενου προϊόντος που ώθησε στον σχεδιασμό και ανάλυση Συστημάτων Περιβαλλοντικής Διαχείρισης (ΣΠΔ).

Ένα από τα εργαλεία αυτά, είναι η Ανάλυση Κύκλου Ζωής (ΑΚΖ), ένα μεθοδολογικό πλαίσιο για τον υπολογισμό δεικτών περιβαλλοντικών επιπτώσεων που συνδέονται με τα προϊόντα, αναδεικνύοντας τον εντοπισμό ευκαιριών για την πρόληψη της ρύπανσης την μείωση της κατανάλωσης πόρων καθώς και τις περιβαλλοντικές συσχετίσεις στα επιμέρους στάδια. (Rebitzer et al, 2004).

3.2 Ιστορική αναδρομή για την Ανάλυση Κύκλου Ζωής

Οι πρώτες προσπάθειες ανάπτυξης μεθοδολογιών Ανάλυσης του Κύκλου Ζωής έλαβαν χώρα το 1960 βασιζόμενες στις ανησυχίες σχετικά με την περιβαλλοντική υποβάθμιση και την περιορισμένη πρόσβαση σε πρώτες ύλες (Bjørn et al, 2017). Εντοπίζονται τέσσερις περίοδοι ανάπτυξης (Guinee, 2011; AMahmoud et al, 2022; McManus and Taylor, 2015):

1960-1970. Η ΑΚΖ εμφανίστηκε τη δεκαετία του 1960 με ανάθεση μελετών από πελάτες για ενεργειακή εξοικονόμηση, ενώ αργότερα συμπεριέλαβαν την αξιολόγηση των πόρων, του δυναμικού εκπομπών και των παραγόμενων αποβλήτων κυρίως σε προϊόντα συσκευασίας. Οι περισσότερες από αυτές τις προσπάθειες έμειναν αδημοσίευτες καθώς είτε χαρακτηρίζονταν εμπορικά ευαίσθητες είτε ήταν εσωτερικές εταιρικές αναφορές. Η πρώτη εταιρία που χρησιμοποίησε ΑΚΖ ήταν η Coca-Cola Company με σκοπό την αξιολόγηση της

κατανάλωσης υλικών πόρων και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων αναφορικά με τα σκεύη των ποτών της (Robert G. Hunt et al, 1996).

1970-1990. Η δεύτερη χρονική περίοδος συνδέθηκε με την διάδοση της ιδέας της AKZ με ευρέως αποκλίνουσες προσεγγίσεις, ορολογίες και αποτελέσματα. Παρά την αύξηση της μεθοδολογικής ανάπτυξης και της διεθνούς συνεργασίας και συντονισμού στην επιστημονική κοινότητα, οι AKZ πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους και χωρίς κοινό θεωρητικό πλαίσιο. Επομένως, οι διαφορές που εμφανίστηκαν στα αποτελέσματα παρόμοιων αντικείμενων μελέτης εμπόδισαν την εδραίωση και αποδοχή της AKZ ως ένα αναλυτικό εργαλείο ποσοτικοποίησης των επιπτώσεων. Παράδειγμα αποτελεί η μελέτη της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ το 1974. Τα διαφορετικά αποτελέσματα που εξήχθησαν για το ίδιο προϊόν λειτούργησαν αρνητικά για την αναγνώριση της AKZ. Μεταξύ 1970 και 1975, πραγματοποιήθηκαν περίπου 15 αναλύσεις για την ανάλυση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος (REPA). Μέσα σε αυτό το διάστημα, αναπτύχθηκε μεθοδολογία για τη διεξαγωγή των μελετών. Από το 1975 έως τις αρχές της δεκαετίας του 1980, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ίδρυσε τη Διεύθυνση Περιβάλλοντος με σκοπό να αναπτύξει μεθοδολογίες παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται στις Ηνωμένες Πολιτείες, οι οποίες κέντρισαν το ενδιαφέρον. Οι εξελίξεις αυτές οδήγησαν γύρω στο 1990 στην πρώτη έκδοση των ευρέως χρησιμοποιούμενων προγραμμάτων SimaPro και GaBi (πλέον LCA for experts).

1990-2000. Στη δεκαετία του 1990 σημειώθηκε ραγδαία διείσδυση, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τον αριθμό των εκπαιδευτικών δραστηριοτήτων, οδηγιών και των εγχειριδίων που δημοσιεύτηκαν. Από το 1991 έως το 1994 υπήρξε συνεργασία μεταξύ των ειδικών που ασχολούνταν με την AKZ μέσω των βορειοαμερικανικών και ευρωπαϊκών παραρτημάτων της Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC). Από το 1994 στην ανάπτυξη και τυποποίηση του πλαισίου και της μεθοδολογίας της AKZ συμμετείχε και ο Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης (International Organization for Standardization ISO). Στην προσπάθεια αυτή, ο SETAC επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη και εναρμόνιση των μεθόδων, ενώ ο ISO ανέλαβε την τυποποίηση των μεθόδων και των διαδικασιών. Μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 2000 δημοσιεύτηκαν 4 πρότυπα:

- α) Οι αρχές και το πλαίσιο (ISO 14040) το 1997,
- β) ο ορισμός του στόχου και του πεδίου εφαρμογής (ISO 14041) το 1998,
- γ) η εκτίμηση των επιπτώσεων του κύκλου ζωής (ISO 14042) το 2000 και
- δ) η ερμηνεία του κύκλου ζωής (ISO 14043) το 2000.

Ταυτόχρονα, πολλές γνωστές μέθοδοι εκτίμησης των επιπτώσεων του κύκλου ζωής, που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα, προέκυψαν από μεθόδους που αναπτύχθηκαν σε αυτήν την περίοδο, όπως τα μοντέλα προσδιορισμού CML 1992.

2000 - σήμερα. Από τις αρχές του 21ου αιώνα, παρατηρήθηκε ραγδαία αύξηση του ενδιαφέροντος στην ΑΚΖ. Από τα πρώτα χρόνια της συγκεκριμένης περιόδου, καθιερώθηκαν αναγνωρισμένες βάσεις δεδομένων για όλους τους βιομηχανικούς τομείς, στοχεύοντας στην ανάπτυξη αξιόπιστων προτύπων. Σημαντικό γεγονός αποτέλεσε η θέσπιση της διεθνούς συνεργασίας, Πρωτοβουλία Κύκλου Ζωής, από την UNEP (United Nations Environment Program) και την SETAC. Το πρόγραμμα περιείχε 3 μέρη:

- α) τη Διαχείριση Κύκλου Ζωής (LCM),
- β) το Life Cycle Inventory (LCI) και
- γ) την Αξιολόγηση Επιπτώσεων Κύκλου Ζωής (LCIA).

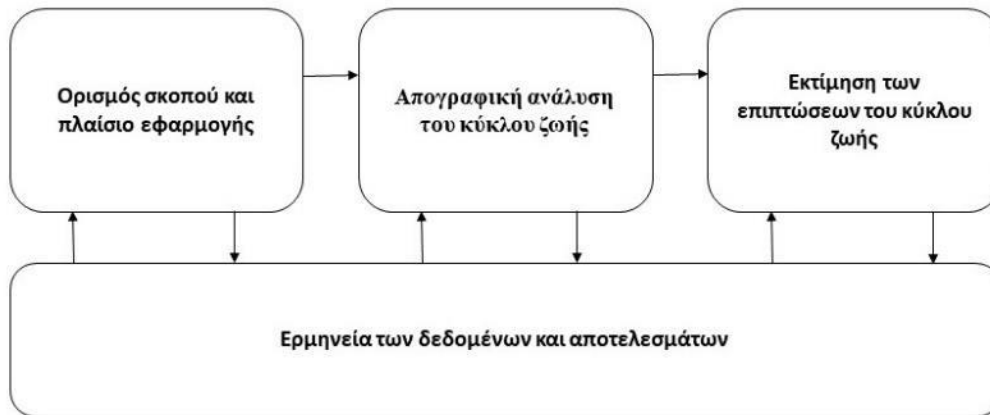
Έκτοτε, με την ποιοτική προσέγγιση του πλαισίου, την εκτίμηση των επιπτώσεων και την ποιότητα των δεδομένων, η ΑΚΖ έχει μετατραπεί σε ένα ζωτικής σημασίας εργαλείο υποστήριξης αποφάσεων και μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μεθοδολογία. Με την ενοποίηση της μεθοδολογικής βάσης, η εφαρμογή της ΑΚΖ διευρύνθηκε για να συμπεριλάβει ένα ταχέως αυξανόμενο φάσμα προϊόντων και συστημάτων. Μέχρι σήμερα, το μοντέλο της ΑΚΖ συνεχίζει να υφίσταται βελτιώσεις κυρίως ως προς την τυποποίηση της μεθόδου και των σχετικών προσεγγίσεων.

Σύμφωνα με το ISO 14040, η ΑΚΖ ορίζεται ως η εύρεση και αξιολόγηση των εισροών, των εκροών και των πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων ενός συστήματος προϊόντος καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής του.

Τα 4 βασικά στάδια της μεθοδολογίας της ΑΚΖ είναι:

- 1) Ορισμός σκοπού και πλαίσιο εφαρμογής (Goal and scope definition),
- 2) Απογραφική ανάλυση των εισροών και εκροών του συστήματος ενός προϊόντος ή υπηρεσίας κατά τον κύκλο ζωής του (life cycle inventory),
- 3) Εκτίμηση και αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων του κύκλου ζωής (life cycle impact assessment),
- 4) Ερμηνεία και κατανόηση των αποτελεσμάτων και των παραπάνω σταδίων της ανάλυσης, σε σχέση με τους σκοπούς της μελέτης (Interpretation) (Andersson et al, 1994).

ΤΑ ΣΤΑΔΙΑ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ



Εικόνα 3.2. Τα στάδια της μεθοδολογίας της ΑΚΖ

Το τέταρτο στάδιο, της ερμηνείας των δεδομένων της ΑΚΖ, εισήχθη τελευταίο μέσω του ISO 14040 (1997). Η τελευταία αναθεώρηση και αντικατάσταση έγινε με το ISO 14040 το οποίο εκπονήθηκε από την Τεχνική Επιτροπή ISO/TC 207, την Περιβαλλοντική Διαχείριση και την Υποεπιτροπή SC 5. Αυτή η δεύτερη έκδοση του ISO 14040, μαζί με το ISO 14044:2006, ακυρώνει και αντικαθιστά τα ISO 14040:1997, ISO 14041:1998, ISO 14042:2000 και ISO 14043:2000, τα οποία και έχουν αναθεωρηθεί. Γενικότερα, τα πρότυπα που έχουν δημοσιευτεί είναι:

- Διεθνές πρότυπο ISO 14040 (1997) για τις αρχές και το πλαίσιο. Το πρότυπο αυτό αναθεωρήθηκε το 2006.
- Διεθνές πρότυπο ISO 14041 (1998) για τον καθορισμό του σκοπού και του πεδίου εφαρμογής καθώς και την απογραφική ανάλυση.
- Διεθνές πρότυπο ISO 14042 (2000) για την εκτίμηση των επιπτώσεων του κύκλου ζωής.
- Διεθνές πρότυπο ISO 14043 (2000) για την ερμηνεία του κύκλου ζωής.
- Διεθνές πρότυπο ISO 14040 (2006) για την Περιβαλλοντική διαχείριση, την αξιολόγηση κύκλου ζωής και την σύνταξη των αρχών και του πλαισίου.
- Διεθνές πρότυπο ISO 14044 (2006) για τον καθορισμό των απαιτήσεων και την παροχή κατευθυντήριων γραμμών για την αξιολόγηση του κύκλου ζωής (ΑΚΖ). (Rebitzer et al, 2004; European Commission, EPLCA, 2013; ISO, 2006).

3.3 Ορισμός σκοπού και πλαίσιο εφαρμογής

Κατά το βήμα του ορισμού του σκοπού οργανώνονται οι στόχοι της μελέτης, δηλαδή η επιδιωκόμενη εφαρμογή, οι λόγοι διεξαγωγής της μελέτης, το απευθυνόμενο κοινό και η χρήση για την οποία προορίζεται (Rebitzer et al, 2004). Κατά το πρώτο στάδιο του καθορισμού του στόχου και του πεδίου εφαρμογής, ορίζεται το σύστημα του προϊόντος καθώς και οι επιμέρους διαδικασίες με βάση τον προσδιορισμό των ορίων του συστήματος της μελέτης και της λειτουργικής μονάδας. Η λειτουργική μονάδα είναι καίριας σημασίας καθώς διευκολύνει την άμεση σύγκριση αγαθών ή υπηρεσιών για την ίδια μονάδα βάσης. Στο στάδιο ανάπτυξης του πλαισίου εφαρμογής καθορίζονται επιπλέον οι κατηγορίες των επιπτώσεων που θα μελετηθούν, το μοντέλο εκτίμησης των επιπτώσεων που χρησιμοποιείται στο τρίτο στάδιο του AKZ, καθώς και οι απαιτήσεις για την ποιότητα των δεδομένων, οι περιορισμοί και οι παραδοχές που μπορεί να γίνουν (European Commission, EPLCA, 2013).

Ο καθορισμός του σκοπού και του πλαισίου της μεθόδου είναι κομβικό σημείο πέρα από το περιεχόμενο και το πλαίσιο της ανάλυσης, και για την τεχνική πραγματοποίηση αυτού. Από το στάδιο αυτό, εξαρτάται ο χρόνος ολοκλήρωσης της ανάλυσης, το ανθρώπινο δυναμικό και οι οικονομικοί πόροι που θα απαιτηθούν.

Αναλυτικότερα, τα σημαντικότερα ζητήματα που προσδιορίζονται σε αυτό το στάδιο της AKZ είναι:

- α) Αναφορικά με τον σκοπό
 - i. Η ακριβής αποτύπωση του σκοπού.
 - ii. Οι αιτίες πραγματοποίησης της μελέτης.
 - iii. Το κοινό στο οποίο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα καθώς και ο τρόπος που θα παρουσιαστούν.
- β) Αναφορικά με το πλαίσιο εφαρμογής
 - i. Ο καθορισμός της λειτουργικής μονάδας,
 - ii. Ο λεπτομερής καθορισμός του κύκλου ζωής και της επιδιωκόμενης χρήσης του προϊόντος ή του συστήματος προϊόντων,
 - iii. Ο ορισμός του στόχου και των ορίων του συστήματος,
 - iv. Ο καθορισμός των ποιοτικών προδιαγραφών για τα στοιχεία που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν και των λειτουργιών του συστήματος,

- v. Οι υποθέσεις, περιορισμοί και απαιτήσεις για την επακόλουθη ερμηνεία, τυχόν περιορισμοί και υποθέσεις,
- vi. Διαδικασίες καταμερισμού ροών,
- vii. Απαιτήσεις δεδομένων,
- viii. Αρχικές απαιτήσεις ποιότητας δεδομένων,
- ix. Επιλεγμένες κατηγορίες επιπτώσεων και μεθοδολογία εκτίμησης επιπτώσεων και ερμηνεία που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί,
- x. Είδος κριτικής αξιολόγησης, εάν υπάρχει,
- xi. Είδος και μορφή της έκθεσης που απαιτείται για τη μελέτη (ISO, 2006).

3.4 Λειτουργική μονάδα

Η λειτουργική μονάδα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μέρη του προσδιορισμού του σκοπού καθώς ποσοτικοποιεί τις εισροές (ενέργειες, προϊόντα, κ.ά.) καθώς και τις εκροές από αυτό (περιβαλλοντικές εκπομπές, απόβλητα, προϊόντα, κλπ.). Κατά αυτό τον τρόπο η λειτουργική μονάδα λειτουργεί ως μέγεθος αναφοράς και μέτρο απόδοσης του προϊόντος και του συστήματος υπό ανάλυση. Επιπλέον ο καθορισμός της λειτουργικής μονάδας συμβάλλει στην δυνατότητα συγκριτικής αξιολόγησης ενός προϊόντος, συστήματος ή υπηρεσίας (BSI, 2006).

3.5 Όρια συστήματος

Για την σωστή εφαρμογή της ΑΚΖ απαιτείται ορισμός του συστήματος των προϊόντων ώστε να προσδιοριστούν οι διεργασίες που θα συμπεριληφθούν στο στην ανάλυση του κύκλου ζωής. Τα όρια του συστήματος μπορεί να περιλαμβάνουν το στάδια της εξόρυξης και προέλευσης των πρώτων υλών, την μεταφορά τους, την παραγωγή του προϊόντος, την διαχείριση και χρήση αυτού και το τέλος ζωής του (απόθεση, ανακύκλωση, κλπ.). Τα στάδια της ανάλυσης κύκλου ζωής τα οποία περιλαμβάνονται στο όρια του συστήματος, καθορίζουν και το είδος του μοντέλου ανάλυσης.

Τα πιο διαδεδομένα μοντέλα ΑΚΖ είναι (Kokare et al, 2023):

- Το Cradle-to-Gate, στο οποίο συλλέγονται δεδομένα από τα πρώτα στάδια του κύκλου ζωής του προϊόντος μέχρι την ολοκλήρωση των διαδικασιών για την διάθεση στην αγορά. Επομένως, τα στάδια που περιλαμβάνονται σε Cradle-to-Gate ΑΚΖ είναι αυτά της εξαγωγής και μεταφοράς των πρώτων υλών και των διαδικασιών επεξεργασίας και παραγωγής στο εργοστάσιο.

- Το Cradle-to-Grave, στο οποίο περιλαμβάνονται όλα τα στάδια του κύκλου ζωής ενός προϊόντος μέχρι να απορριφθεί από τον τελικό χρήστη. Το μοντέλο αυτό είναι το πιο διαδεδομένο καθώς δίνει τα πιο ολοκληρωμένα αποτελέσματα αφού παρέχει πληροφορίες για το περιβαλλοντικό αποτύπωμα λαμβάνοντας υπόψη όλα τα στάδια του κύκλου ζωής του προϊόντος ή υπηρεσίας.
- Το Cradle-to-Cradle είναι ακόμα μία μορφή η οποία εξετάζει επιπλέον την πορεία του προϊόντος μετά το τέλος της ζωής του. Συνεπώς, συμπεριλαμβάνει συνήθως τα δεδομένα από κάποια διαδικασία ανακύκλωσης που καθιστά τα υλικά ή τα εξαρτήματα επαναχρησιμοποιήσιμα για άλλο προϊόν.
- Το Gate-to-Gate, το οποίο περιλαμβάνει την αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων του σταδίου της παραγωγής του προϊόντος. Επομένως, το μοντέλο Gate-to-Gate εξετάζει την ανάλυση παραλαβής των πρώτων υλών μέχρι την ολοκλήρωση της παραγωγικής διαδικασίας.

Η επιλογή των στοιχείων του συστήματος που θα μοντελοποιηθεί εξαρτάται από τον ορισμό του στόχου και του πεδίου της μελέτης, την προβλεπόμενη εφαρμογή και τους τελικούς αποδέκτες και τις υποθέσεις που έγιναν. Η εφαρμογή των απαραίτητων κριτηρίων για τον καθορισμό του ορίου του συστήματος συνδέεται με τον βαθμό εμπιστοσύνης των αποτελεσμάτων μιας μελέτης και της δυνατότητας επίτευξης του στόχου αυτής (BSI, 2006). Όπως κάθε μοντέλο, έτσι και η AKZ περιέχει αναπόφευκτα απλοποιήσεις και παραδοχές. Μέσω του σωστού ορισμού οι παραδοχές και οι απλοποιήσεις περιορίζονται σε τέτοιο βαθμό ώστε να μην επηρεάζουν σημαντικά ή αλλοιώνουν το τελικό αποτέλεσμα το οποίο εξαρτάται κυρίως από την ακρίβεια των στοιχείων που εισάγονται (Rebitzer et al, 2004).

Ο καταμερισμός των ροών αποτελεί μια πολύ σημαντική διαδικασία κατά την διεξαγωγή μιας μελέτης AKZ. Οι εξαγωγές πρώτων υλών και οι περιβαλλοντικές εκπομπές θα πρέπει να καταμερίζονται στις επιμέρους διεργασίες του συστήματος ώστε να κατανεμηθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις και να διευκολυνθεί η συλλογή και η ερμηνεία τους (Κουτάντζη, 2020).

Η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων από μελέτες AKZ εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον βαθμό στον οποίο πληρούνται οι απαιτήσεις ποιότητας δεδομένων. Ειδικότερα θα πρέπει να ληφθούν υπόψη παράμετροι όπως η χρονική και η γεωγραφική κάλυψη, η τεχνολογική κάλυψη, η ακρίβεια, η πληρότητα και η αντιπροσωπευτικότητα των δεδομένων.

Αναφορικά με τις παραμέτρους των δεδομένων, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην ορθή επιλογή της γεωγραφικής περιοχής καθώς και του χρονικού ορίζοντα, παράγοντες που

παίζουν καθοριστικό ρόλο στις μελέτες AKZ. Ανάλογα με την γεωγραφική εφαρμογή διαφοροποιούνται τα μοντέλα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, η διαχείριση απορριμμάτων και τα συστήματα μεταφοράς, σύμφωνα με την τεχνολογική ωριμότητα ανά περίπτωση. Εκτός από χωρικά τίθενται και χρονικά όρια τα οποία συνδέονται με τις χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες, τη διάρκεια ζωής των ρύπων κλπ.

3.6 Απογραφική ανάλυση του κύκλου ζωής

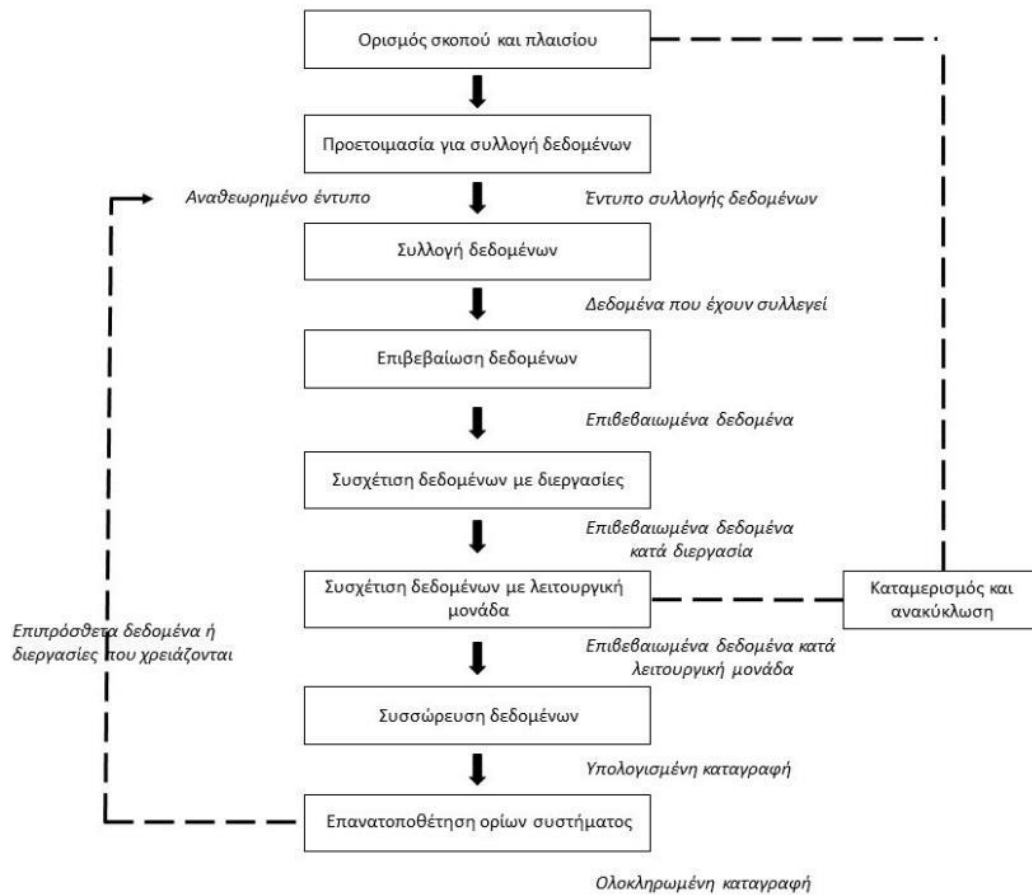
Το δεύτερο στάδιο είναι αυτό της απογραφικής ανάλυσης του κύκλου ζωής. Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει την συλλογή των δεδομένων και την επεξεργασία τους για τον υπολογισμό και την ποσοτικοποίηση των εισροών και εκροών του υπό μελέτη συστήματος. Οι εισροές του συστήματος αναφέρονται στην ενέργεια, τις πρώτες ύλες και άλλες φυσικές εισροές, ενώ οι εκροές στα προϊόντα, τα παραπροϊόντα και τα απόβλητα, τις εκπομπές στον αέρα /στο νερό /στο έδαφος και άλλες περιβαλλοντικές πτυχές (Farjana, 2021).

Τα δεδομένα που συλλέγονται, σχετίζονται με άμεσες αλλά και έμμεσες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την παραγωγή και ανάπτυξη του προϊόντος. Σε αυτές συγκαταλέγονται η κατανάλωση πόρων, ποσοτήτων αποβλήτων, εκπομπών, εκροών που οφείλονται σε ατυχήματα κατά την παραγωγή και μεταφορά κ.λπ. που συνδέονται με κάθε στάδιο ζωής του προϊόντος. Η συλλογή των δεδομένων γίνεται τόσο από την βιβλιογραφία, όσο και από πειραματικές μετρήσεις και την βιομηχανία. Τα δεδομένα έπειτα επαληθεύονται και συσχετίζονται με την λειτουργική μονάδα ώστε να πραγματοποιηθεί στην συνέχεια η μοντελοποίηση του υπό εξέταση συστήματος. Τα στοιχεία αυτά επεξεργάζονται και αναλύονται περεταίρω κατά το στάδιο της εκτίμησης των επιπτώσεων του κύκλου ζωής (European Commission, EPLCA, 2013).

Τα προβλήματα που προκύπτουν κατά την απογραφική ανάλυση έγκεινται στην φύση του ορισμού του κατάλληλου πλαισίου από το πρώτο στάδιο. Η παραγωγή περισσότερων από ενός προϊόντων από τις διεργασίες του συστήματος γεννά τον κίνδυνο ορισμένα από αυτά να μην συμπεριλαμβάνονται στα όρια του συστήματος. Ωστόσο, με την κατάλληλη επιλογή λειτουργικής μονάδας και διαδικασιών κατανομής το πρόβλημα της συμπερίληψης στο σύστημα των υπόλοιπων προϊόντων μπορεί να αντιμετωπιστεί. Σημαντικό βήμα στον υπολογισμό είναι και η κατανομή των ροών στο περιβάλλον.

Η απογραφική ανάλυση αποτελεί το πιο χρονοβόρο και οικονομικά δαπανηρό στάδιο της AKZ. Ωστόσο, με την αξιοποίηση δεδομένων από λογισμικά και databases όπως το ecoinvent και το GLAD (Global LCA Data Access Network) το κόστος και ο χρόνος

συλλογής των δεδομένων μπορεί να μειωθεί σημαντικά. Οι διεργασίες αυτές ονομάζονται διεργασίες παρασκηνίου και συμπεριλαμβάνουν την προμήθεια ενέργειας, τις μεταφορές, τις υπηρεσίες επεξεργασίας αποβλήτων και την παραγωγή χημικών ουσιών.



Εικόνα 3.3. Σχηματική επεξήγηση των αναγκών σε στοιχεία για το στάδιο της απογραφικής ανάλυσης του ΑΚΖ.

3.7 Εκτίμηση των επιπτώσεων του κύκλου ζωής

Μετά την απογραφική ανάλυση πραγματοποιείται η περαιτέρω επεξεργασία των δεδομένων της προηγούμενης φάσης έτσι ώστε να προκύψουν τα αποτελέσματα έκφρασης της απόδοσης του συστήματος που αναλύεται.

Πλέον η μοντελοποίηση του συστήματος και η εξαγωγή των αποτελεσμάτων γίνεται κυρίως με την χρήση λογισμικών LCA. Ωστόσο απαιτείται πλήρης κατανόηση της λειτουργίας και διαχείρισης του λογισμικού ώστε να διασφαλιστεί η ποιότητα και η ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Ορισμένα από τα πιο διαδεδομένα λογισμικά είναι το Sphera, OpenLCA,

Simapro. Το στάδιο αυτό χωρίζεται μεθοδολογικά στα τέσσερα εξής βήματα, όπως περιγράφεται στο ISO 14042:

- Ταξινόμηση
- Χαρακτηρισμός
- Κανονικοποίηση
- Στάθμιση

Η ταξινόμηση αποτελεί το πρώτο βήμα της μεθόδου της LCIA και έγκειται στην ανάθεση των δεδομένων της απογραφής στην κατάλληλη επιλεγμένη κατηγορία επιπτώσεων (Pennington, 2004). Κατά την διαδικασία του χαρακτηρισμού λαμβάνει χώρα ο υπολογισμός των δεικτών των κατηγοριών των επιπτώσεων με βάση ανάλογους παράγοντες. Μέσω αυτής της μεθοδολογίας εκτιμάται το μέγεθος της συμβολής κάθε ταξινομημένης εισροής και εκροής και η συγκέντρωση των συμβολών εντός κάθε κατηγορίας. Αυτό πραγματοποιείται με τον πολλαπλασιασμό των καταγεγραμμένων τιμών με τον σχετικό συντελεστή χαρακτηρισμού για κάθε εξεταζόμενη κατηγορία επιπτώσεων. Οι συντελεστές χαρακτηρισμού είναι συγκεκριμένοι για κάθε ουσία ή πόρο. Αντιπροσωπεύουν την ένταση των επιπτώσεων μιας ουσίας σε σχέση με μια κοινή ουσία αναφοράς για μια κατηγορία επιπτώσεων και χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του δείκτη ή των δεικτών σχετικών κατηγοριών επιπτώσεων (M.A.J. Huijbregts, 1998; van den Berg et al., 1999).

Η κανονικοποίηση είναι το βήμα κατά το οποίο τα αποτελέσματα της εκτίμησης των επιπτώσεων του κύκλου ζωής πολλαπλασιάζονται με παράγοντες κανονικοποίησης για τον υπολογισμό και τη σύγκριση του μεγέθους της συνεισφοράς τους στις κατηγορίες επιπτώσεων, σε σχέση με μια μονάδα αναφοράς. Ως αποτέλεσμα, προκύπτουν κανονικοποιημένα αποτελέσματα χωρίς διαστάσεις. Αυτά αντικατοπτρίζουν τις επιβαρύνσεις που αποδίδονται σε ένα προϊόν σε σχέση με τη μονάδα αναφοράς. Οι ροές υλικών και ενέργειας μοντελοποιούνται επίσης μεταξύ των διεργασιών εντός ενός κύκλου ζωής. Τα συνολικά μοντέλα παρέχουν ισοζύγια μάζας και ενέργειας για το σύστημα του προϊόντος, τις συνολικές εισροές και εκροές του στο περιβάλλον, ανά λειτουργική μονάδα (Pennington, 2004).

Η στάθμιση υποστηρίζει την ερμηνεία και την επικοινωνία των αποτελεσμάτων της ανάλυσης. Σε αυτό το βήμα, τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα πολλαπλασιάζονται με ένα σύνολο συντελεστών στάθμισης που αντικατοπτρίζουν την αντιληπτή σημασία των εξεταζόμενων κατηγοριών επιπτώσεων του κύκλου ζωής. Τα σταθμισμένα αποτελέσματα

των διαφόρων κατηγοριών επιπτώσεων μπορούν στη συνέχεια να συγκριθούν για να εκτιμηθούν (European Commission, EPLCA, 2013). Προϋπόθεση για την σύγκριση τους, είναι η συλλογή και η άθροιση των επιπτώσεων κάθε σταδίου του κύκλου ζωής ώστε να προκύψει μια ενιαία συνολική βαθμολογία. Το στάδιο αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για την διαδικασία της σύγκρισης από τον επαγγελματία και την διάκριση των κατηγοριών που έχουν υψηλότερη προτεραιότητα (Seppälä et al., 2002; Powell et al., 1997).

Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 14040, η στάθμιση χαρακτηρίζεται ως προαιρετική φάση. Στο πλαίσιο των μεθόδων PEF / OEF όμως, και σύμφωνα με το ISO 14042, η φάση της στάθμισης είναι υποχρεωτική όταν οι συγκριτικοί ισχυρισμοί δημοσιοποιούνται στο κοινό. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τους δείκτες στο στάδιο της στάθμισης διευκολύνουν την αξιολόγηση ενός προϊόντος και κάθε σταδίου του κύκλου ζωής του από την άποψη του αντίκτυπου που έχει στο περιβάλλον. Ενδεικτικά κάποιες από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που αξιολογούνται είναι η ενίσχυση της κλιματικής αλλαγής, η τοξικολογική καταπόνηση, ο θόρυβος, η χρήση γης, η κατανάλωση νερού κ.λπ τόσο σε τοπική όσο και σε παγκόσμια κλίμακα.

Εκτός από υποχρεωτικά, η LCIA αποτελείται και από στοιχεία με μεγαλύτερη ελευθερία τα οποία απαιτούν ειδικότερη τυποποίηση. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα, που εμφανίζεται στο ISO 14042, είναι η ελαστικότητα στην επιλογή των μοντέλων και των κατηγοριών των επιπτώσεων. Αντί για την ύπαρξη ενός ορισμένου πλαισίου, η επιλογή τους είναι στην ευχέρεια και στην κρίση του κάθε επαγγελματία.

3.8 Ερμηνεία και κατανόηση των αποτελεσμάτων

Το τελευταίο στάδιο της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής αφορά την ερμηνεία και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Η διαδικασία αυτή, περιλαμβάνει την κατανόηση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης και την αξιοποίησή τους για τη λήψη τεκμηριωμένων αποφάσεων σχετικά με το σχεδιασμό προϊόντων ή υπηρεσιών, τη βελτίωση διαδικασιών ή αποφάσεων πολιτικής που αποσκοπούν στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Γαλοπούλου, 2023).

Τα συλλεγόμενα αποτελέσματα από το LCI και το LCIA ερμηνεύονται σύμφωνα με το πεδίο εφαρμογής, την λειτουργική μονάδα και με τα σχετικά σημεία αναφοράς ή πρότυπα, όπως οι κανονιστικές απαιτήσεις ή οι βέλτιστες πρακτικές του κλάδου. Με τον εντοπισμό των παραγόντων με την σημαντικότερη συνεισφορά και την κανονικοποίησή του, τα

αποτελέσματα της εκάστοτε ειδικότερης κατηγορίας περιβαλλοντικών επιπτώσεων διαιρούνται ώστε να υπολογισθούν οι συνολικές επιπτώσεις αυτής της κατηγορίας.

Εκτός από την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, η αβεβαιότητα και η ακρίβεια των ληφθέντων αποτελεσμάτων αντιμετωπίζονται επίσης σε αυτό το βήμα. Για την σαφή κατανόηση της αβεβαιότητας και των παραδοχών, χρησιμοποιούνται έλεγχοι πληρότητας, ευαισθησίας και συνέπειας με κυριότερη την Ανάλυση Ευαισθησίας (Sensitivity Analysis). Οι περιορισμοί και οι αβεβαιότητες των αποτελεσμάτων της ΑΚΖ χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με άλλα εργαλεία και κριτήρια λήψης αποφάσεων, όπως οικονομικά, κοινωνικά και ηθικά ζητήματα (Pan et al 2021).

Με το τέλος της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων συνιστάται η επικοινωνία των αποτελεσμάτων και των συστάσεων σε ενδιαφερόμενους φορείς, όπως πελάτες, προμηθευτές, ρυθμιστικές αρχές ή επενδυτές (Γαλοπούλου, 2023).

4 Καθορισμός λειτουργικής μονάδας και εξεταζόμενων σεναρίων

Η συγκεκριμένη μελέτη αναφέρεται στην παραγωγή συλλεκτικού αντιδραστηρίου με χρήση οργανοδιαλυτής λιγνίνης και στην εφαρμογή του στην επίπλευση. Η επεξεργασία των δεδομένων και η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων γίνεται τόσο για το στάδιο της παραγωγής του αντιδραστηρίου όσο και για το στάδιο της χρησιμοποίησής του στην επίπλευση των μεταλλευμάτων.

4.1 Σκοπός και πλαίσιο εφαρμογής

Σκοπός της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής είναι η ποσοτικοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων με στόχο την εκτίμηση και την αξιολόγηση της απόδοσης της αντικατάστασης ξανθάτης από ένα νέο συλλεκτικό αντιδραστήριο με βάση την οργανοδιαλυτή λιγνίνη.

Ως πεδίο εφαρμογής ορίζεται η διερεύνηση των περιβαλλοντικών οφελών της μερικής αντικατάστασης των ξανθικών αντιδραστηρίων στην διεργασία της επίπλευσης με αντιδραστήριο οργανοδιαλυτής λιγνίνης.

4.2 Καθορισμός λειτουργικής μονάδας

Ως λειτουργική μονάδα επιλέγεται ένα κιλό θειούχου μεταλλεύματος το οποίο υπόκειται σε επεξεργασία για την παραλαβή συμπυκνώματος σφαλερίτη από το οποίο εξάγεται ως τελικό προϊόν ο ψευδάργυρος. Ακολουθεί επεξεργασία τροφοδοσίας, η οποία αποτελείται κυρίως από πυρίτη, αρσενοπυρίτη και το απόρριμμα της προηγούμενης διεργασίας. Με την επεξεργασία των μεταλλευμάτων ανακτάται συμπύκνωμα πυρίτη/αρσενοπυρίτη από το οποίο εξάγεται ως τελικό προϊόν ο χρυσός.

4.3 Όρια συστήματος

Για την ποσοτικοποίηση και αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων διενεργείται gate-to-gate AKZ. Τα όρια του συστήματος για την διαδικασία παραγωγής του αντιδραστηρίου περιλαμβάνουν την διαδικασία επεξεργασίας της πρώτης ύλης για την παραγωγή οργανοδιαλυτής λιγνίνης και την διαδικασία παραγωγής νανοσωματιδίων οργανοδιαλυτής λιγνίνης. Επιλέγονται δύο διαφορετικές πρώτες ύλες, το ξύλο ερυθρελάτης (spruce wood) και το ξύλο σημύδας (birch wood), επομένως λαμβάνονται και δύο διαφορετικά σενάρια στο στάδιο παραγωγής του αντιδραστηρίου.

Για την διαδικασία της επίπλευσης, εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικά βασικά σενάρια ώστε να πραγματοποιηθεί μια ακριβής και αποτελεσματική σύγκριση. Στο βασικό σενάριο (BSC) ως συλλεκτικό αντιδραστήριο χρησιμοποιείται ισοπροπυλική ξανθάτη. Στο εναλλακτικό σενάριο 1 (S1) ως συλλεκτικό αντιδραστήριο επιλέγεται 50% ισοπροπυλική ξανθάτη και 50% αντιδραστήριο οργανοδιαλυτής λιγνίνης. Στα όρια του συστήματος για την διεργασία της επίπλευσης περιλαμβάνονται η παραγωγή της ξανθάτης και των νανοσωματιδίων οργανοδιαλυτής λιγνίνης, η μεταφορά της ξανθάτης, η χρήση του ξανθικού αντιδραστηρίου στο BSC και του αντιδραστηρίου οργανοδιαλυτής λιγνίνης και ξανθάτης στο S1 για την παραγωγή των τελικών προϊόντων.

4.4 Υποθέσεις και περιορισμοί

Κατά την μελέτη μιας ανάλυσης κύκλου ζωής πρέπει να περιλαμβάνονται όλα τα υλικά και η ενέργεια που απαιτούνται κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής του εκάστοτε προϊόντος ή συστήματος. Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις προτείνεται η εφαρμογή παραδοχών και προσεγγίσεων για τη μοντελοποίηση των διεργασιών του συστήματος, κυρίως λόγω έλλειψης χρόνου, πόρων και δεδομένων. Σε ότι αφορά τις μεταφορές, λόγω έλλειψης δεδομένων και λαμβάνοντας υπόψη την βιβλιογραφία, πραγματοποιείται η υπόθεση ότι η αγορά και μεταφορά της ξανθάτης γίνεται από την Κίνα ενώ χώρα προέλευσης της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας είναι η Σουηδία. Τα δεδομένα που αφορούν τις συνιστώσες του συστήματος επίπλευσης καθώς και των διαδικασιών σύνθεσης των νανοσωματιδίων οργανοδιαλυτής λιγνίνης, όπως τα χρησιμοποιούμενα υλικά και οι μάζες αυτών, η ενέργεια και οι διαδικασίες παραγωγής τους, είναι εμπιστευτικά, ως εκ τούτου δε δημοσιεύονται στην παρούσα μελέτη.

4.5 Κατηγορίες περιβαλλοντικών επιπτώσεων

Οι επιλεγμένες κατηγορίες επιπτώσεων λαμβάνονται από την ReCiPe 2016, μια εκτενέστερη και ενημερωμένη έκδοση της ReCiPe 2008, η οποία αναπτύχθηκε από το Ολλανδικό Βασιλικό Ινστιτούτο για τη Δημόσια Υγεία και το Περιβάλλον (RIVM), το πανεπιστήμιο Ράντμπουντ του Ναϊμέχεν στην Ολλανδία (Radboud University), το Ινστιτούτο Περιβαλλοντικών Επιστημών (CML) του πανεπιστημίου Λέιντεν στην Ολλανδία (Leiden University), και την Pre Sustainability BV. Στη μέθοδο εκτίμησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων “midpoint” εμπεριέχονται 18 κατηγορίες επιπτώσεων. Οι επιπτώσεις οι οποίες θα εξεταστούν στην συγκεκριμένη μελέτη είναι:

Κλιματική αλλαγή (climate change) συμπεριλαμβανομένου του βιογενούς άνθρακα: Αυτή η κατηγορία επιπτώσεων αποτελεί δείκτη της πιθανής υπερθέρμανσης του πλανήτη εξαιτίας της αυξημένης εκπομπής ανθρωπογενών αερίων του θερμοκηπίου. Στην κατηγορία αυτή ομαδοποιούνται όλα τα αέρια του θερμοκηπίου, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και το υποξείδιο του αζώτου. Ένα από τα σημαντικότερα GHGs είναι ο βιογενής άνθρακας ο οποίος αναφέρεται στο διοξείδιο του άνθρακα CO₂. Ο βιογενής άνθρακας δεσμεύεται από την ατμόσφαιρα κατά την σύνθεση της πρώτης ύλης και στη συνέχεια απελευθερώνεται κατά την καύση του βιοκαυσίμου. Ο δείκτης της κλιματικής αλλαγής εκφράζεται σε kg ισοδύναμα διοξειδίου του άνθρακα (kg CO₂-eq) (Kumar et al, 2021; Khan and Rehman, 2023).

Εξάντληση ορυκτών καυσίμων (Fossil depletion): Ως εξάντληση των ορυκτών καυσίμων ορίζεται η μείωση της μελλοντικής διαθεσιμότητας ορυκτών καυσίμων που προκαλείται από την πρωτογενή εξόρυξη ορυκτών καυσίμων που συνδέεται με τη χρήση καυσίμων, τη χρήση ενέργειας και την παραγωγή άλλων εισροών, όπως ορυκτά λιπάσματα. Η εξόρυξη αργού πετρελαίου, λιθάνθρακα και φυσικού αερίου επιβαρύνει το εξωτερικό κοινωνικό κόστος με το απόθεμα αυτών των υλικών να μειώνεται για τις σημερινές και τις μελλοντικές γενιές (Galgani et al, 2021). Τον παράγοντα χαρακτηρισμού της έλλειψης ορυκτών πόρων αποτελεί η δυναμικότητα των ορυκτών καυσίμων, που βασίζεται στην ανώτερη θερμογόνο δύναμη. Μονάδα αναφοράς της εξάντλησης των ορυκτών πόρων είναι τα ισοδύναμα kg πετρελαίου (kg oil-eq).

Οικοτοξικότητα του γλυκού νερού (Freshwater ecotoxicity): Παράγοντας της οικοτοξικότητας του γλυκού νερού αποτελεί η έκκριση χημικών ουσιών σε λιμναία και ποτάμια οικοσυστήματα, οδηγώντας στην μείωση της βιοποικιλότητας και την εξαφάνιση ειδών (ECETOC, 2016). Η οικοτοξικότητα του γλυκού νερού μετράται σε ισοδύναμα kg διγλωροβενζολίου (kg 1,4 DB eq).

Ευτροφισμός γλυκού νερού (Freshwater Eutrophication): Ο ευτροφισμός του γλυκού νερού συμβαίνει λόγω της απόρριψης θρεπτικών ουσιών στο έδαφος ή σε γλυκά υδάτινα σώματα και η επακόλουθη αύξηση των επιπέδων θρεπτικών συστατικών (δηλαδή, του φωσφόρου και του αζώτου). Οι οικολογικές επιπτώσεις συνοψίζονται στην θολότητα του νερού, στην αποσύνθεση της οργανικής ύλης, στην έλλειψη ηλιακής ακτινοβολίας και στην εξάντληση του διαλυμένου οξυγόνου. Τελικό αποτέλεσμα είναι η παραμονή των εκπεμπόμενων θρεπτικών ουσιών που περιέχουν φώσφορο στα οικοσυστήματα του γλυκού

νερού, η σύνθεση τοξικών ουσιών και η μείωση της βιοποικιλότητας. (Azevedo, 2019). Ο ευτροφισμός του γλυκού νερού μετράται σε ισοδύναμα kg φωσφόρου (kg P eq).

Τοξικότητα για τον άνθρωπο, καρκινογόνες αντιδράσεις (Human toxicity, cancer): Η συγκεκριμένη κατηγορία επιπτώσεων αντιπροσωπεύει τα δυσμενή αποτελέσματα που φέρει η επαφή με τοξικές ουσίες στην υγεία των ανθρώπων. Η πρόσληψη τοξικών ουσιών δύναται να πραγματοποιηθεί μέσω εισπνοής αέρα, κατάποσης τροφής/νερού, εισχώρηση μέσω της επαφής του δέρματος, με πιθανή εμφάνιση καρκίνου (Hertwich et al, 2001). Ο δείκτης της ανθρώπινης τοξικότητας μετράται σε kg ισοδύναμα διγλωροβενζολίου (kg 1,4-DB eq).

Ιονίζουσα ακτινοβολία (Ionizing radiation): Η ιονίζουσα ακτινοβολία απελευθερώνεται από την αποσύνθεση ασταθή στοιχεία τα ραδιονουκλίδια και μεταφέρεται με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων ή σωματιδίων. Η αυθόρμητη αποσύνθεση των ατόμων ονομάζεται ραδιενέργεια και η περίσσεια ενέργειας που εκπέμπεται είναι μια μορφή ιονίζουσας ακτινοβολίας. Με την αύξηση της εκπομπής ιονίζουσας ακτινοβολίας, αυξάνεται και η πιθανότητα εμφάνισης σοβαρών και μακροπρόθεσμων επιπτώσεων στην υγεία (WHO, 2023). Μονάδα αναφοράς της ιονίζουσας ακτινοβολίας είναι τα ισοδύναμα kBq κοβαλτίου-60 στον αέρα [kBq Co-60 eq. to air].

Χρήση της γης (Land use): Η χρήση γης αντιστοιχεί στην κοινωνικοοικονομική περιγραφή περιοχών: περιοχές που χρησιμοποιούνται για οικιστικούς, βιομηχανικούς ή εμπορικούς σκοπούς, για γεωργία ή δασοκομία, για λόγους αναψυχής κ.λπ (Hettiarachchi, 2024). Αναφορικά με την αξιοποίηση της γης για βιομηχανικούς σκοπούς, στόχος είναι η διατήρηση του μεγαλύτερου μέρους των οικοσυστημάτων και η κατάληψη του δυνατού μικρότερου χώρου. Η χρήση γης χρησιμοποιεί ως μονάδα αναφοράς τα m² (Annual crop eq.·y).

Θαλάσσια οικοτοξικότητα (Marine ecotoxicity): Η κατηγορία των επιπτώσεων της θαλάσσιας οικοτοξικότητας αποκτά συνεχώς αυξανόμενη σημασία λόγω των απειλών που αντιμετωπίζουν τα θαλάσσια οικοσυστήματα. Οι χημικές ουσίες που εκπέμπονται στο υδάτινο περιβάλλον από κάθε στάδιο παραγωγής ενός προϊόντος οδηγούν σε σημαντικές ζημιές στην ποιότητα του οικοσυστήματος και στην επιβίωση των οργανισμών (Carvalho et al, 2024). Μονάδα αναφοράς της θαλάσσιας οικοτοξικότητας μετράται σε kg ισοδύναμα διγλωροβενζενίου (kg 1,4-DB eq).

Φωτοχημικός Σχηματισμός Όζοντος, Ανθρώπινη Υγεία (Photochemical ozone formation, human health): Ένας παράγοντας σχηματισμού όζοντος στο κοντινότερο στο

έδαφος επίπεδο της τροπόσφαιρας είναι η φωτοχημική οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO) υπό την παρουσία οξειδίων του αζώτου (NO_x) και ηλιακού φωτός. Οι υψηλές συγκεντρώσεις τροποσφαιρικού όζοντος έχουν αρνητικές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία (Preiss, 2015). Ο φωτοχημικός σχηματισμός όζοντος μετράται σε ισοδύναμα kg οξειδίων του αζώτου (kg NO_x eq).

Καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος (Stratospheric Ozone Depletion): Η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος οφείλεται στην επαφή των μορίων του όζοντος με άτομα χλωρίου και βρωμίου. Η μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος αυξάνει την έκθεση των ανθρώπων στη UV ακτινοβολία προκαλώντας σημαντικές και συχνά αναντιστρεπτές επιπτώσεις (Steinmann and Huijbregts, 2019). Μονάδα αναφοράς αποτελούν τα ισοδύναμα kg τριχλωροφθορομεθανίου (kg CFC -11 eq).

Οξίνιση χερσαίων οικοσυστημάτων (Terrestrial Acidification): Η οξίνιση χερσαίων οικοσυστημάτων χαρακτηρίζεται από αλλαγές στις χημικές ιδιότητες του εδάφους μετά την εναπόθεση θρεπτικών συστατικών όπως το άζωτο και το θείο) σε οξινιστικές μορφές. Η αύξηση της συγκέντρωσης των συγκεκριμένων ουσιών σε αυτές τις μορφές, σε συνδυασμό με την μείωση του pH του εδάφους επηρεάζει αρνητικά την γονιμότητα του εδάφους, μειώνοντας τους ρυθμούς φωτοσύνθεσης και σχηματισμού φυτικής βιομάζας (Azevedo et al, 2016). Την μονάδα αναφοράς της οξίνισης χερσαίων οικοσυστημάτων καθιστούν τα ισοδύναμα kg υδροξειδίου του θείου (kg SO₂ eq).

Κατά την διαδικασία την επίπλευσης εξετάζεται η χρήση μόνο του συλλεκτικού αντιδραστηρίου της ξανθάτης για το βασικό σενάριο και του συλλεκτικού αντιδραστηρίου ξανθάτης και οργανοδιαλυτής λιγνίνης για το Σενάριο 1. Η σύγκριση αυτή είναι εφικτή με την παραδοχή ότι οι ποσότητες των υπόλοιπων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται στο σύστημα επίπλευσης δεν λαμβάνονται υπόψη στα τελικά αποτελέσματα καθώς οι ποσότητές τους είναι ίδιες και στα δύο σενάρια BSC και S1 και δεν επηρεάζουν την απόδοση του αντιδραστηρίου. Για την μελέτη και την λήψη αποτελεσμάτων της AKZ χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Sphera LCA FE Software.

4.6 Απογραφική ανάλυση του κύκλου ζωής

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται η συλλογή και η επεξεργασία των δεδομένων για την παραγωγή του αντιδραστηρίου νανοσωματιδίων λιγνίνης καθώς και των διεργασιών της επίπλευσης. Για την παραγωγή οργανοδιαλυτής λιγνίνης εξετάζονται δύο διαφορετικές

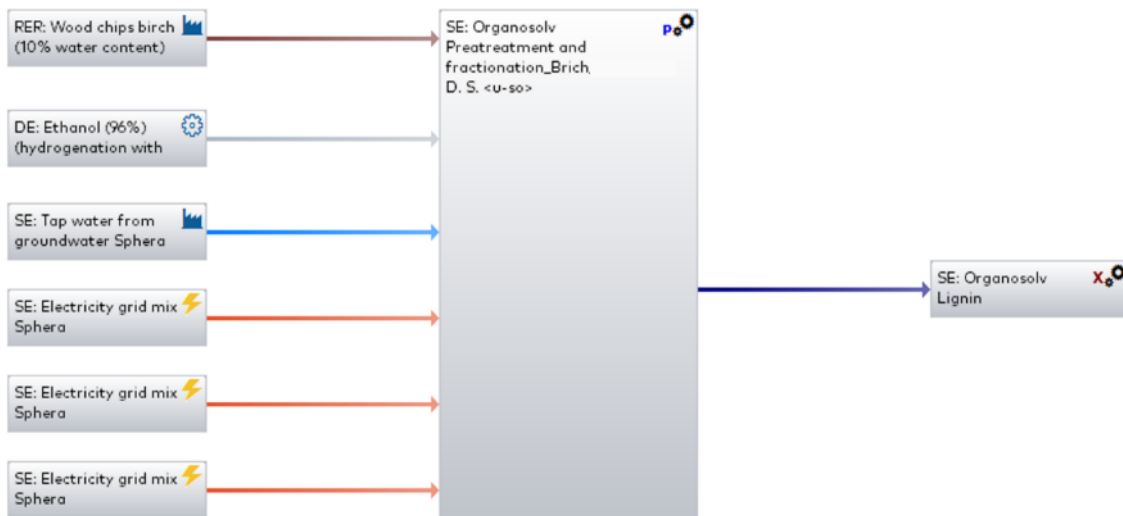
πρώτες ύλες και επομένως αναλύονται δύο διαφορετικά σενάρια. Συγκεκριμένα για την σύνθεση του αντιδραστηρίου της οργανοδιαλυτής λιγνίνης χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές πρώτες ύλες: το ξύλο ερυθρελάτης (spruce wood) και το ξύλο σημύδας (birch wood).

Αναφορικά με το birch wood 8,57kg βιομάζας αναμείχθηκαν με 85,7L διαλύτη ο οποίος ήταν ένα μείγμα αιθανόλης και νερού 50% v/v. Το διάλυμα επεξεργάζεται περίπου στους 180°C για 2h μέσω της παροχής ηλεκτρισμού χωρίς την παρουσία όξινου καταλύτη. Στο τέλος της κατεργασίας παράγονται δύο κλάσματα. Το ένα κλάσμα αποτελείται από κυτταρίνη ενώ το άλλο κλάσμα περιέχει αιθανόλη, νερό, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Το κλάσμα που περιέχει την κυτταρίνη εκπλένεται με νερό. Από την επεξεργασία του δεύτερου κλάσματος και μετά από την διαδικασία της εξάτμισης λαμβάνεται η οργανοδιαλυτή λιγνίνη. Το διάλυμα αιθανόλης και νερού ανακτάται πλήρως και ανακυκλώνεται.

Οι εισροές και οι εκροές του συστήματος της διεργασίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακα 4.1):

Πίνακας 4.1. Εισροές και εκροές του συστήματος προεπεξεργασία του birch wood

Ξύλο σημύδας (Birch wood)			
	Ροή	Ποσότητα	Μονάδα
Εισροές	Μη επεξεργασμένη βιομάζα ξύλου ερυθρελάτης	8,57	kg
	Αιθανόλη	42,85	L
	Νερό	42,85	L
	Ηλεκτρισμός	259,056	MJ
Εκροές	Επεξεργασμένη βιομάζα ξύλου ερυθρελάτης	5,23	kg
	Ακατέργαστη οργανοδιαλυτή λιγνίνη	1	kg
	Κλάσμα ημικυτταρίνης	0,242	kg
	Ανακτηθέν υγρό	85,7	L



Σχήμα 4.1. Μοντέλο Sphera για την προεπεξεργασία του ξύλου σημύδας (birch wood).

Αντίστοιχα για το spruce wood, 9,48kg βιομάζας αναμείχθηκαν με 94,8 L διαλύτη, ο οποίος αποτελούσε μείγμα αιθανόλης και νερού 60% v/v. Για την ανάκτηση της λιγνίνης ακολουθείται η ίδια διαδικασία όπως έχει περιγραφεί παραπάνω. Οι εισροές και οι εκροές του συστήματος της διεργασίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 4.2).

Πίνακας 4.2. Εισροές και εκροές του συστήματος προεπεξεργασία του spruce wood

Ξύλο ερυθρελάτης (spruce wood)

	Ροή	Ποσότητα	Μονάδα
Εισροές	Μη επεξεργασμένη βιομάζα ξύλου ερυθρελάτης	9,48	kg
	Αιθανόλη	56,88	L
	Νερό	37,92	L
	Ηλεκτρισμός	259,632	MJ
Εκροές	Επεξεργασμένη βιομάζα ξύλου ερυθρελάτης	6,83	kg

Ακατέργαστη οργανοδιαλυτή λιγνίνη	1	kg
Κλάσμα ημικυτταρίνης	0,16	kg
Ανακτηθέν υγρό	94,8	L



Σχήμα 4.2. Μοντέλο Sphera LCA FE software για την προεπεξεργασία του ξύλου ερυθρελάτης (spruce wood).

Για την αξιοποίηση της οργανοδιαλυτής λιγνίνης στην διεργασία της επίπλευσης απαιτείται η επεξεργασία της προκειμένου να αποκτήσει την μορφή νανοσωματιδίων ώστε να χρησιμοποιηθεί ως αντιδραστήριο. Για την παραγωγή των νανοσωματιδίων επιλέγεται η μέθοδος solvent exchange. Αρχικά, πραγματοποιείται διάλυση της λιγνίνης σε διάλυμα αιθανόλης και νερού και πραγματοποιείται ανάμιξη για 8 ώρες. Η ομογενοποίηση γίνεται στα 750 bars με ομογενοποιητή πίεσης. Το ομογενοποιημένο πλέον διάλυμα λιγνίνης αραιώθηκε με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:6 προς τον σχηματισμό νανοσωματιδίων. Για την λήψη των παραγόμενων σωματιδίων σε μορφή ξηρής σκόνης εφαρμόστηκε η διαδικασία της λυοφιλοποίησης.

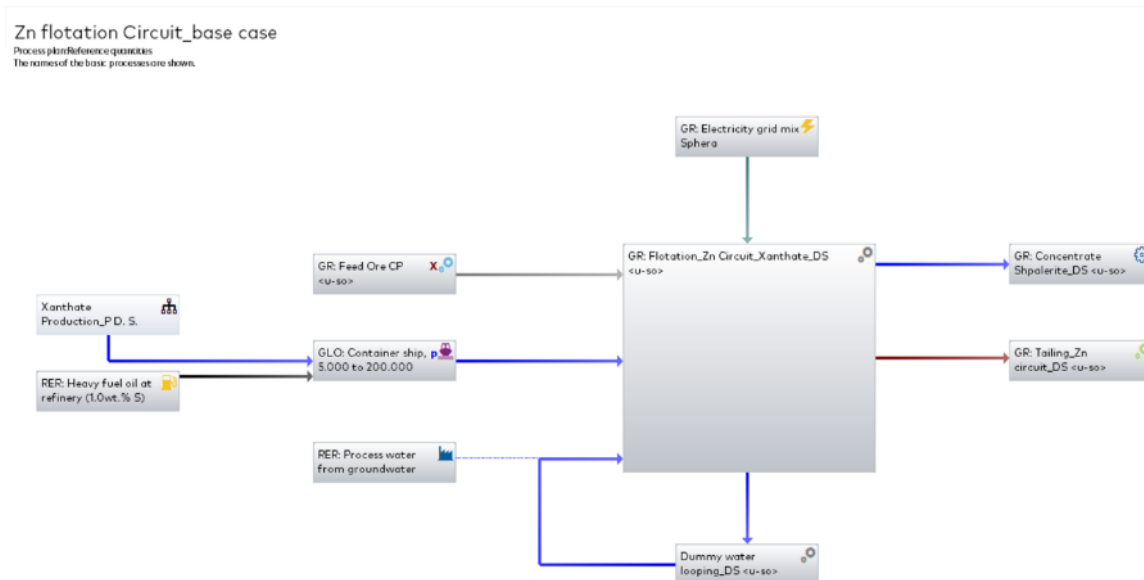
Για τον διαχωρισμό του μεταλλεύματος από το στείρο υλικό απαιτούνται τα κατάλληλα αντιδραστήρια τα οποία θα προσδώσουν στην επιφάνεια του μεταλλεύματος την ιδιότητα της υδροφοβικότητας και θα υποστηρίξουν την διατήρηση σταθερών συνθηκών καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας.

Για το βασικό σενάριο, ως συλλεκτικό αντιδραστήριο χρησιμοποιείται αποκλειστικά ισοπροπυλική ξανθάτη. Οι εισροές και οι εκροές των συστημάτων επίπλευσης ψευδαργύρου και χρυσού φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 4.3).

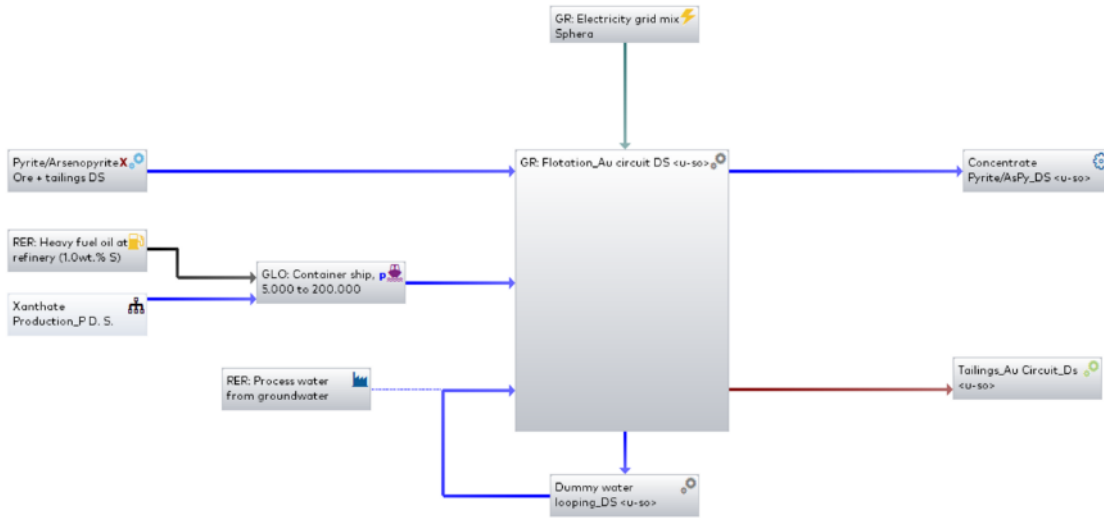
Πίνακας 4.3. Σύστημα ροών κυκλώματος επίπλευσης ψευδαργύρου και χρυσού (BSC)

Βασικό σενάριο (Base Case)

	Κύκλωμα	Ροή
Κύκλωμα επίπλευσης Zn	Εισροές	Θειούχο μετάλλευμα
		Συλλέκτης (SIPX)
	Εκροές	Νερό
		Ηλεκτρισμός
Κύκλωμα επίπλευσης Au	Εισροές	Απόσταση μεταφοράς ξανθατών
		Συγκέντρωση σφαλερίτη
	Εκροές	Απορρίμματα προς διάθεση
		Πυρίτης/ Αρσενοπυρίτης + Tailings



Σχήμα 4.4. Μοντέλο Sphera για το κύκλωμα επίπλευσης Zn (BSC)



Σχήμα 4.5. Μοντέλο Sphera για το κύκλωμα επίπλευσης Au (BSC)

Στο σενάριο 1, ως συλλεκτικό αντιδραστήριο χρησιμοποιείται 50% ισοπροπυλική ξανθάτη και 50% αντιδραστήριο οργανοδιαλυτής λιγνίνης. Οι εισροές και οι εκροές των συστημάτων επίπλευσης ψευδαργύρου και χρυσού φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.4. Σύστημα ροών κυκλώματος επίπλευσης ψευδαργύρου και χρυσού (S1)

Σενάριο 1 (S1) Χρήση οργανοδιαλυτής λιγνίνης

	Ροή		
Κύκλωμα επίπλευσης 7	Εισροές	Θειούχο μέταλλευμα Συλλέκτης (SIPX) Αντιδραστήριο νανοσωματιδίων OL Νερό Ηλεκτρισμός Απόσταση μεταφοράς ξανθατών Απόσταση μεταφοράς αντιδραστηρίου OL νανοσωματιδίων	
	Εκροές	Συγκέντρωση σφαλερίτη Απορρίμματα προς διάθεση Πυρίτης/ Αρσενοπυρίτης + Tailings Συλλέκτης (SIPX) Αντιδραστήριο νανοσωματιδίων OL	
	Κύκλωμα επίπλευσης 4	Εισροές	Νερό Ηλεκτρισμός Απόσταση μεταφοράς ξανθατών Απόσταση μεταφοράς αντιδραστηρίου OL νανοσωματιδίων
		Εκροές	Συγκέντρωση πυρίτη/ αρσενοπυρίτη Απορρίμματα προς διάθεση

5 Εκτίμηση επιπτώσεων και ερμηνεία αποτελεσμάτων

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης κύκλου ζωής για το υπό εξέταση σύστημα, καθώς και για όλα τα σενάρια τα οποία εξετάστηκαν. Η οργανοδιαλυτή λιγνίνη λαμβάνεται από δύο διαφορετικά σενάρια: από την προεπεξεργασία ξύλου ερυθρελάτης (softwood lignin) και από την προεπεξεργασία ξύλου σημύδας (hardwood lignin).

Τα αποτελέσματα και οι τιμές των επιπτώσεων για την ανάκτηση της οργανοδιαλυτής λιγνίνης παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

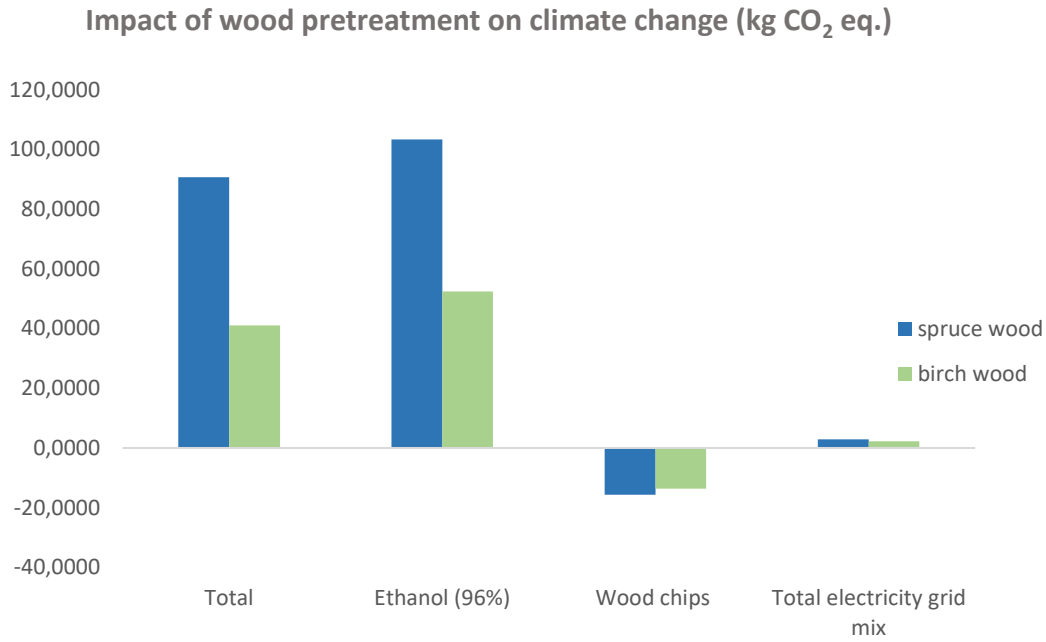
Πίνακας 5.1. Τιμές περιβαλλοντικών επιπτώσεων της επεξεργασίας του ξύλου ερυθρελάτης

Impact categories	Total	Ethanol (96%)	Wood chips birch	Total electricity grid mix	Tap water
Fossil depletion: [kg oil eq.]	74,9298	67,6598	0,0507	7,2182	0,0010
Human toxicity, cancer [kg 1,4-DB eq.]	4,0652	4,0334	0,0018	0,0273	0,0026
Ionizing radiation [kBq Co-60 eq.]	25,4963	7,4760	0,0123	18,0078	0,0003
Land use [Annual crop eq. · y]	2,6939	0,1315	0,9431	1,6192	6,62E-05
Marine ecotoxicity [kg 1,4-DB eq.]	196,5217	179,85778	0,1848	16,3910	0,0881
Photochemical ozone formation, human health [kg NOx eq.]	0,2855	0,2781	0,0010	0,0064	3,50E-06

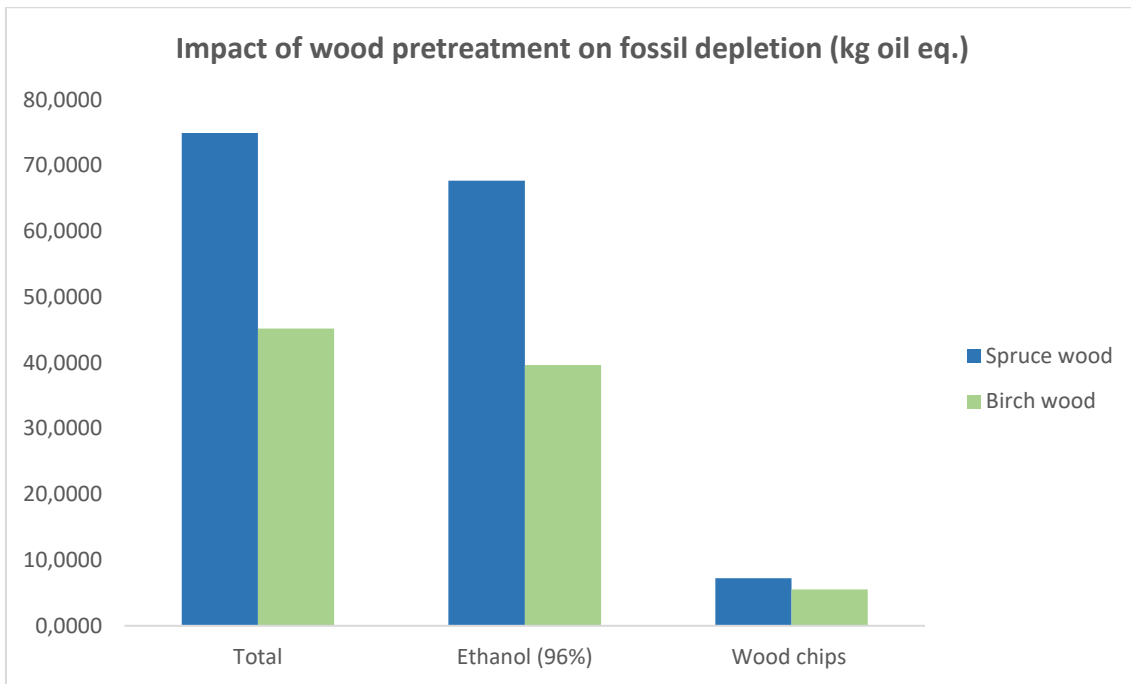
Πίνακας 5.2. Τιμές περιβαλλοντικών επιπτώσεων της επεξεργασίας του ξύλου σημύδας

Impact categories	Total	Ethanol (96%)	Wood chips birch	Total electricity grid mix	Tap water
Climate change [kg CO ₂]	41,0506	52,4500	-13,6271	2,2256	0,0021
Fossil depletion [kg oil eq.]	45,1734	39,6377	0,02334	5,5116	0,0007
Human toxicity, cancer [kg 1,4-DB eq.]	1,4362	1,4122	0,0012	0,0209	0,0019
Ionizing radiation [kBq Co-60 eq.]	14,1507	0,3902	0,0102	13,750	0,0002
Land use [Annual crop eq.·y]	2,5482	0,2477	1,0641	1,2364	4,73E-05
Marine ecotoxicity [kg 1,4-DB eq.]	82,6112	69,9488	0,0840	12,5155	0,0630
Photochemical ozone formation, human health [kg NO _x eq.]	0,0558	0,0502	0,0007	2,50E-06	0,0049

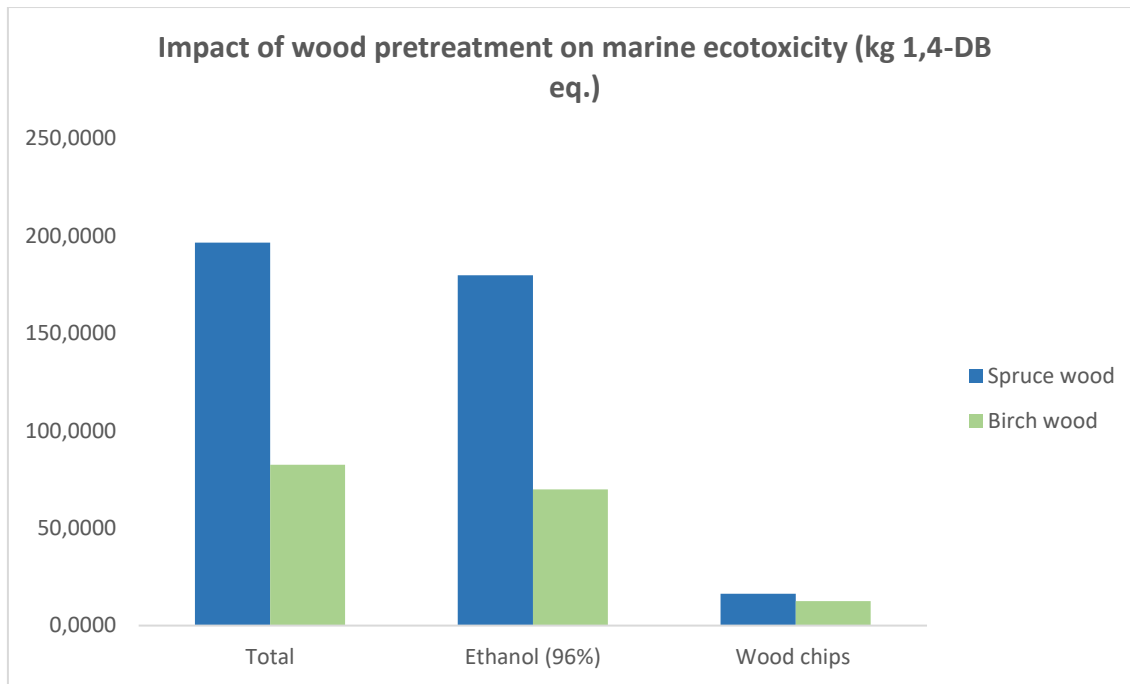
Παρατίθενται τα διαγράμματα με τα ομαδοποιημένα αποτελέσματα των επιπτώσεων της ανάκτησης οργανοδιαλυτής λιγνίνης από ξύλο σημύδας (birch wood) και ξύλο ερυθρελάτης (spruce wood). Σημαντικό ρόλο στις διαφορές των τιμών έχει το διαφορετικό είδος λιγνίνης που περιέχουν οι δύο λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες. Συγκεκριμένα, η λιγνίνη που παρατηρείται στην ερυθρελάτη ανήκει στην κατηγορία της softwood λιγνίνης, και επομένως εμφανίζει πιο συμπυκνωμένη δομή από την λιγνίνη που εμπεριέχεται στην σημύδα και ανήκει στην κατηγορία της hardwood καθιστώντας την ανάκτησή της πολύ πιο απαιτητική.



Διάγραμμα 5.1. Αποτελέσματα μετρήσεων της κλιματικής αλλαγής κατά την ανάκτηση οργανοδιαλυτής λιγνίνης



Διάγραμμα 5.2. Αποτελέσματα μετρήσεων της εξάντλησης ορυκτών καυσίμων κατά την ανάκτηση οργανοδιαλυτής λιγνίνης



Διάγραμμα 5.3. Αποτελέσματα μετρήσεων θαλάσσιας οικοτοξικότητας κατά την ανάκτηση οργανοδιαλυτής λιγνίνης

Από τους πίνακες **5.1.** και **5.2.** κατά την διαδικασία ανάκτησης οργανοδιαλυτής λιγνίνης από τις πηγές λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, υψηλότερες τιμές περιβαλλοντικών επιπτώσεων παρατηρούνται στις κατηγορίες της θαλάσσιας οικοτοξικότητας, της κλιματικής αλλαγής και της εξάντλησης ορυκτών καυσίμων. Ωστόσο, εντοπίζεται σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών της προεπεξεργασίας της λιγνίνης προερχόμενης από ξύλο ερυθρελάτης και από ξύλο σημύδας, με μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο έχει η ανάκτηση οργανοδιαλυτής λιγνίνης από ξύλο ερυθρελάτης.

Συγκεκριμένα στην κατηγορία της κλιματικής αλλαγής, για την επεξεργασία του spruce wood για την απόσπαση της λιγνίνης παρατηρείται διαφορά 54,76%, στην κατηγορία της θαλάσσιας οικοτοξικότητας 57,96% και στην κατηγορία της εξάντλησης των ορυκτών καυσίμων 39,71%.

Αναφορικά με την κατηγορία του φωτοχημικού σχηματισμού και της οικοτοξικότητας του γλυκού νερού η ανάκτησης λιγνίνης από spruce wood φαίνεται να επηρεάζει το φαινόμενο κατά 65% περισσότερο συγκριτικά με την ανάκτηση λιγνίνης από birch wood. Η απόκλιση αυτή οφείλεται κυρίως στο στάδιο της χρήσης αιθανόλης για την επεξεργασία της βιομάζας όπως φαίνεται και στους πίνακες 5.1 και 5.2. Τέλος παρόλο που οι τιμές της κατηγορίας της

τοξικότητας για τον άνθρωπο δεν είναι ιδιαίτερα υψηλές παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση για την παραγωγή οργανοδιαλυτής λιγνίνης από ερυθρελάτη και σημύδα, με την πρώτη να είναι μεγαλύτερη κατά 64,67%.

Ο σημαντικότερος παράγοντας αύξησης των τιμών των επιπτώσεων είναι η χρήση αιθανόλης. Η παρατήρηση αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι η χρήση και αποθήκευση της αιθανόλης μπορεί να οδηγήσει σε εκπομπές ρύπων, τοξικών χημικών ουσιών και αερίων θερμοκηπίου (GHG).

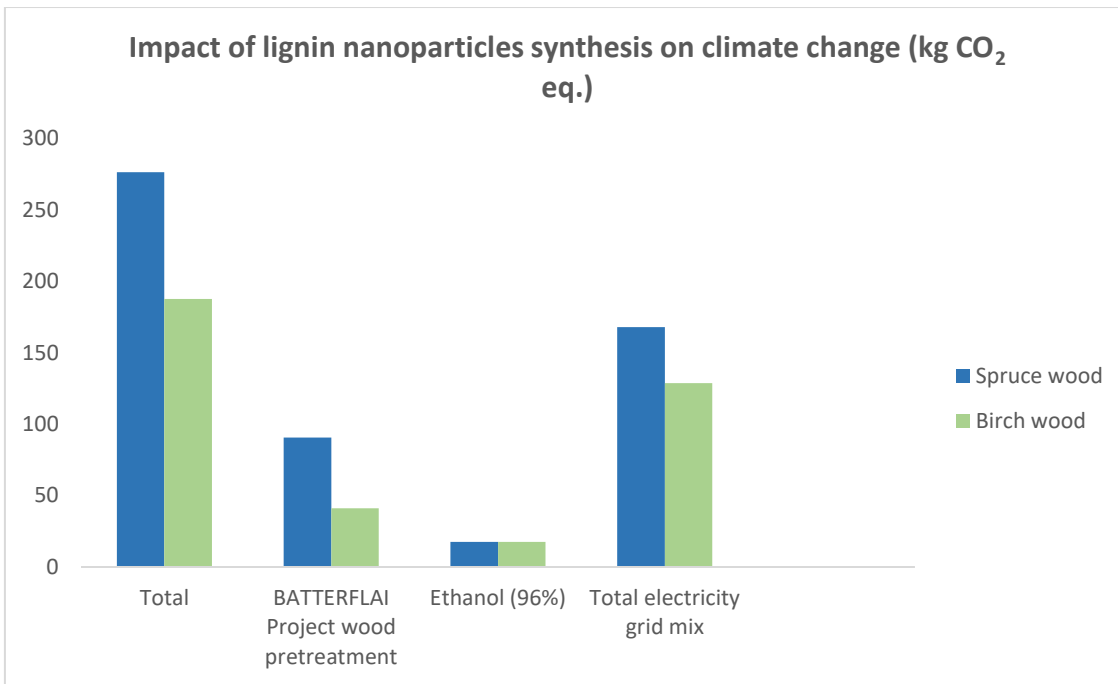
Μετά την ανάκτηση της οργανοδιαλυτής λιγνίνης ακολουθεί η σύνθεση των νανοσωματιδίων τα οποία θα χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή του αντιδραστηρίου της διεργασίας της επιπλευσης. Στους πίνακες 5.3 και 5.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν το περιβαλλοντικό αντίκτυπο της διαδικασίας σχηματισμού νανοσωματιδίων οργανοδιαλυτής λιγνίνης από βιομάζα ξύλου ερυθρελάτης και σημύδας.

Πίνακας 5.3. Τιμές περιβαλλοντικών επιπτώσεων σχηματισμού νανοσωματιδίων οργανοδιαλυτής λιγνίνης από βιομάζα ξύλου ερυθρελάτης

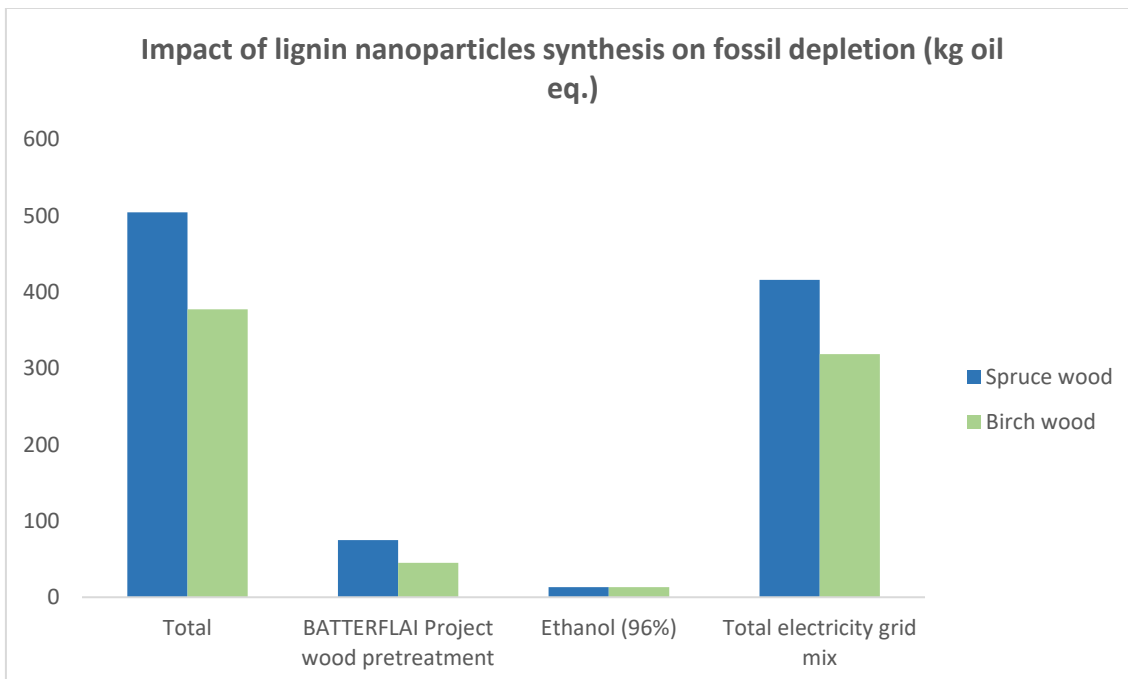
Impact categories	Total	BATTERFL AI Project Organosolv spruce wood	Ethanol (96%)	Total electricity grid mix
Climate change [kg CO ₂ eq.]	276,5093	90,7312	17,6511	168,0027
Fossil depletion [kg oil eq.]	504,3623	74,9298	13,3393	416,0391
Human toxicity, cancer [kg 1,4-DB eq.]	6,1581	4,0652	0,4753	1,5755
Ionizing radiation [kBq Co-60 eq.]	1063,5853	25,4963	0,1313	1037,9182
Land use [Annual crop eq. ·y]	96,1137	2,6939	0,08334	93,3285
Marine ecotoxicity [kg 1,4-DB eq.]	1166,2729	196,5217	23,5360	944,7338
Photochemical ozone formation, human health [kg NO _x eq.]	0,6727	0,2855	0,016886556	0,3702
Terrestrial Acidification [kg SO ₂ eq.]	0,5528	0,1816	0,0108	0,3602

Πίνακας 5.4. Τιμές περιβαλλοντικών επιπτώσεων σχηματισμού νανοσωματιδίων οργανοδιαλυτής λιγνίνης από βιομάζα ξύλου σημύδας

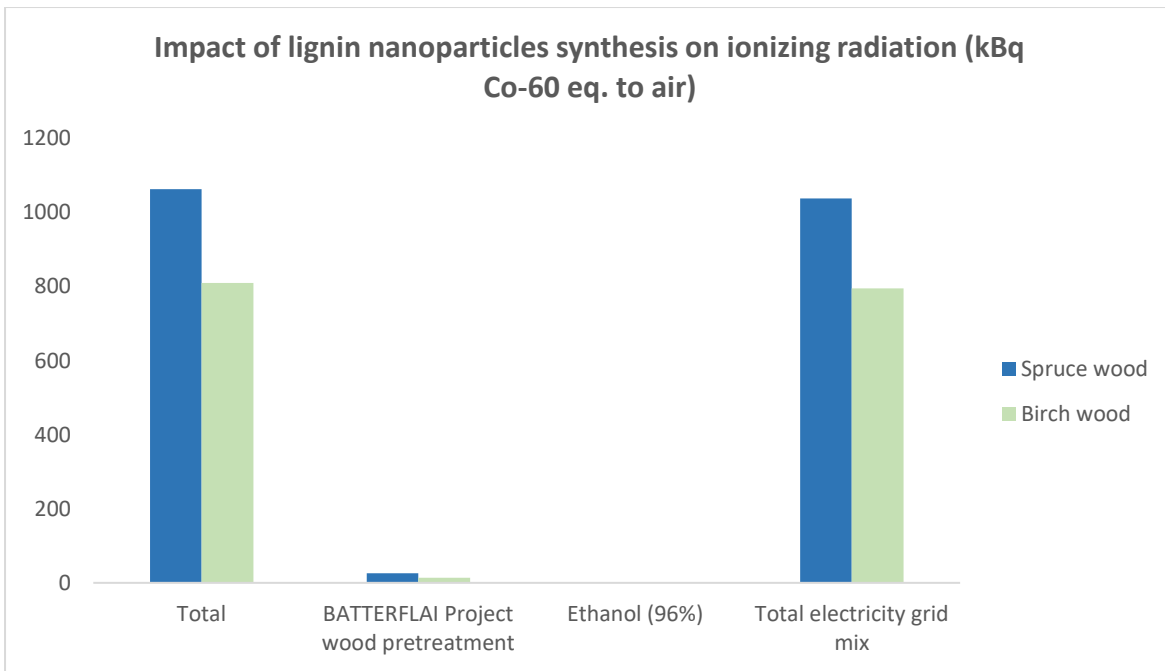
Impact categories	Total	BATTERFL AI Project Organosolv spruce wood	Ethanol (96%)	Total electricity grid mix
Climate change [kg CO ₂ eq.]	187,6609	90,7312	17,6511	168,0027
Fossil depletion [kg oil eq.]	377,3992	45,1734	13,3393	318,7992
Human toxicity, cancer [kg 1,4-DB eq.]	3,1632	1,4362	0,4753	1,2067
Ionizing radiation [kBq Co-60 eq.]	809,6498	14,1507	0,1313	795,3279
Land use [Annual crop eq.·y]	74,1603	2,5482	0,0833	71,5150
Marine ecotoxicity [kg 1,4-DB eq.]	831,6789	82,6112	23,540	723,9233
Photochemical ozone formation, human health [kg NO _x eq.]	0,3579	0,0558	0,0169	0,2836
Terrestrial Acidification [kg SO ₂ eq.]	0,3246	0,0371	0,0108	0,2760



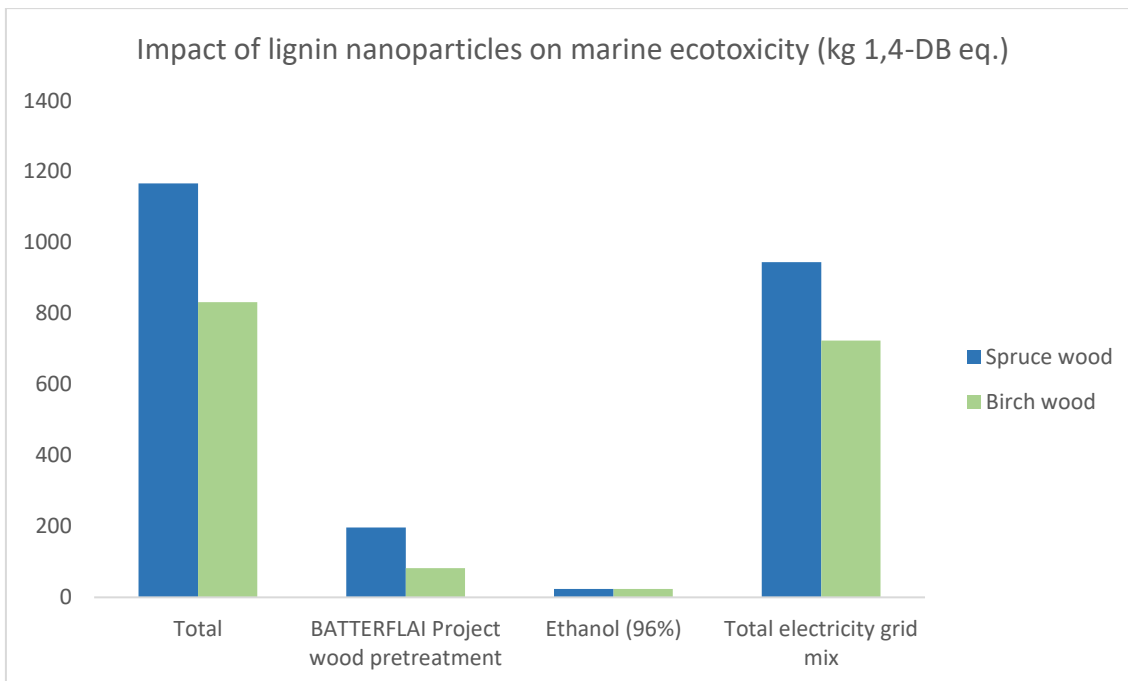
Διάγραμμα 5.4. Αποτελέσματα μετρήσεων κλιματικής αλλαγής κατά την σύνθεση νανοσωματιδίων οργανοδιαλυτής λιγνίνης



Διάγραμμα 5.5. Αποτελέσματα μετρήσεων εξάντλησης ορυκτών καυσίμων κατά την σύνθεση νανοσωματιδίων οργανοδιαλυτής λιγνίνης



Διάγραμμα 5.6. Αποτελέσματα μετρήσεων ιονίζουσας ακτινοβολίας κατά την σύνθεση νανοσωματιδίων οργανοδιαλυτής λιγνίνης



Διάγραμμα 5.7. Αποτελέσματα μετρήσεων θαλάσσιας οικοτοξικότητας κατά την σύνθεση νανοσωματιδίων οργανοδιαλυτής λιγνίνης

Αντίστοιχα με την διεργασία ανάκτησης λιγνίνης, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της σύνθεσης νανοσωματιδίων οργανοδιαλυτής λιγνίνης από ξύλο ερυθρελάτης έχουν πολύ υψηλότερες τιμές συγκριτικά με την σύνθεση νανοσωματιδίων οργανοδιαλυτής λιγνίνης από ξύλο σημύδας. Συγκεκριμένα, η διαφορά μεταξύ των αντίστοιχων τιμών της κατηγορίας της κλιματικής αλλαγής ανέρχεται στο 32,13%, της εξάντλησης των ορυκτών καυσίμων στο 25,17%, της ιονίζουσας ακτινοβολίας στο 23,88% και της θαλάσσιας οικοτοξικότητας στο 28,69%.

Οι τιμές των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της χρήσης γης και της ανθρώπινης τοξικότητας είναι σημαντικά χαμηλότερες συγκριτικά με τις προηγούμενες κατηγορίες επιπτώσεων ωστόσο, εμφανίζουν αντίστοιχες διαφορές τιμών μεταξύ των νανοσωματιδίων διαφορετικής πρώτης ύλης. Ειδικότερα, στην κατηγορία της τοξικότητας για τον άνθρωπο η διαφορά των τιμών της σύνθεσης νανοσωματιδίων από spruce wood και από birch wood ανέρχεται σε 48,63% και για την χρήση γης σε 22,84%. Σημαντική διαφορά παρουσιάζουν επίσης στο φαινόμενο του φωτοχημικού σχηματισμού όζοντος με 46,8% και της οξίνισης με 41,28%. Μεγαλύτερο μερίδιο στην αύξηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων έχει η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ υψηλές τιμές παρουσιάζουν οι κατηγορίες της θαλάσσιας οικοτοξικότητας και της ιονίζουσας ακτινοβολίας.

Η παραγωγή νανοσωματιδίων λιγνίνης αξιοποιείται στην σύσταση του συλλεκτικού αντιδραστηρίου οργανοδιαλυτής λιγνίνης για την επίπλευση ψευδαργύρου και χρυσού. Στους επόμενους πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωμένες οι τιμές των περιβαλλοντικών επιπτώσεων για τις διεργασίες της επίπλευσης με χρήση αντιδραστηρίου ισοπροπυλικής ξανθάτης (Βασικό σενάριο) και συλλεκτικού αντιδραστηρίου οργανοδιαλυτής λιγνίνης 50% και 50% ξανθάτης (Σενάριο 1).

Πίνακας 5.5. Τιμές περιβαλλοντικών επιπτώσεων του κυκλώματος επίπλευσης ψευδαργύρου Zn (base case)

Impact categories	Total	Xanthate Production	Transport	ZnS Concentrate	Electricity grid mix	Feed ore	Tailings Zn circuit
Climate change [kg CO ₂ eq.]	0,0738	0,0272	1,06E-05	0	0,0466	0	0
Fossil depletion [kg oil eq.]	0,1630	0,0273	0	0,0712	0,0136	0,0318	0,0192
Freshwater ecotoxicity [kg 1,4 DB eq]	0,0174	0,0174	0	0	4,41E-06	0	0
Human toxicity, cancer [kg 1,4-DB eq.]	0,0004	0,0002	0	0	0,0002	0	0
Ionizing radiation [kBq Co-60 eq.]	0,0603	0,0596	0	0	0,0008	0	0
Marine ecotoxicity [kg 1,4-DB eq.]	0,1317	0,0484	0	0	0,0833	0	0

Πίνακας 5.6. Τιμές περιβαλλοντικών επιπτώσεων του κυκλώματος επίπλευσης χρυσού Au (base case)

Impact categories	Total	Xanthate Production	Transport	Pyrite/APy Concentrate	Electricity grid mix	Py/APy Ore	Tailings Zn circuit
Climate change [kg CO ₂ eq.]	0,1423	0,0409	0	1,41E-05	0,1014	0	1,57E-06
Fossil depletion [kg oil eq.]	0,1811	0,0409	0,0713	0	0,0296	0,0305	4,70E-06
Freshwater ecotoxicity [kg 1,4 DB eq]	0,0261	0,0261	0	0	9,60E-06	0	2,55E-09
Human toxicity, cancer [kg 1,4-DB eq.]	0,0010	0,0005	0	0	0,0005	0	3,11E-07

Ionizing radiation [kBq Co-60 eq.]	0,0910	0,0894	0	0	0,0017	0	4,35E-08
Marine ecotoxicity [kg 1,4-DB eq.]	0,2539	0,0725	0	0	0,1814	0	1,41E-05

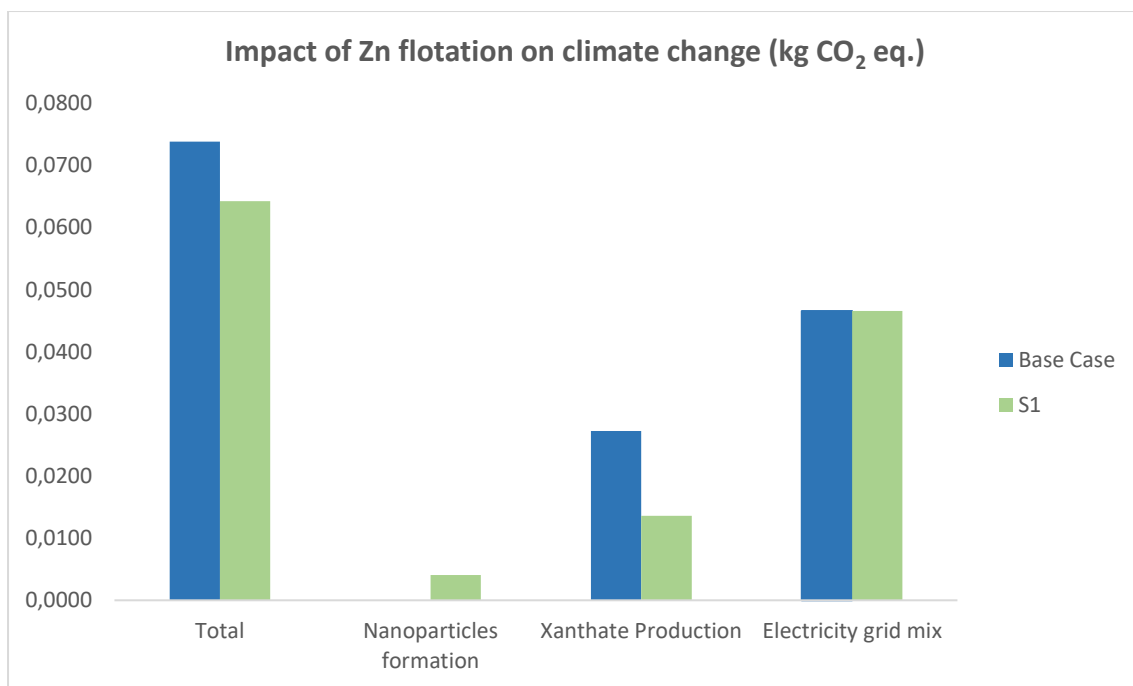
Πίνακας 5.7. Τιμές περιβαλλοντικών επιπτώσεων του κυκλώματος επίπλευσης ψευδαργύρου Zn (S1)

Impact categories	Total	Nanoparticles formation	Xanthate Production	Transport	ZnS Concentrate	Electricity grid mix	Feed ore	Tailings Zn circuit
Climate change [kg CO ₂ eq.]	0,0643	0,004	0,0136	4,72E-06	0	0,0466	0	0
Fossil depletion [kg oil eq.]	0,1595	0,01013	0,0136	0	0,0712	0,0136	0,0318	0,0192
Freshwater ecotoxicity [kg 1,4 DB eq.]	0,0087	2,48E-06	0,0087	0	0	4,41E-06	0	0
Human toxicity, cancer [kg 1,4-DB eq.]	0,0004	5,25E-05	8,36E-05	0	0	0,0002	0	0
Ionizing radiation [kBq Co-60 eq.]	0,0548	2,43E-02	0,030	0	0	0,0008	0	0
Marine ecotoxicity [kg 1,4-DB eq.]	0,1304	2,29E-02	0,0242	0	0	0,0833	0	0

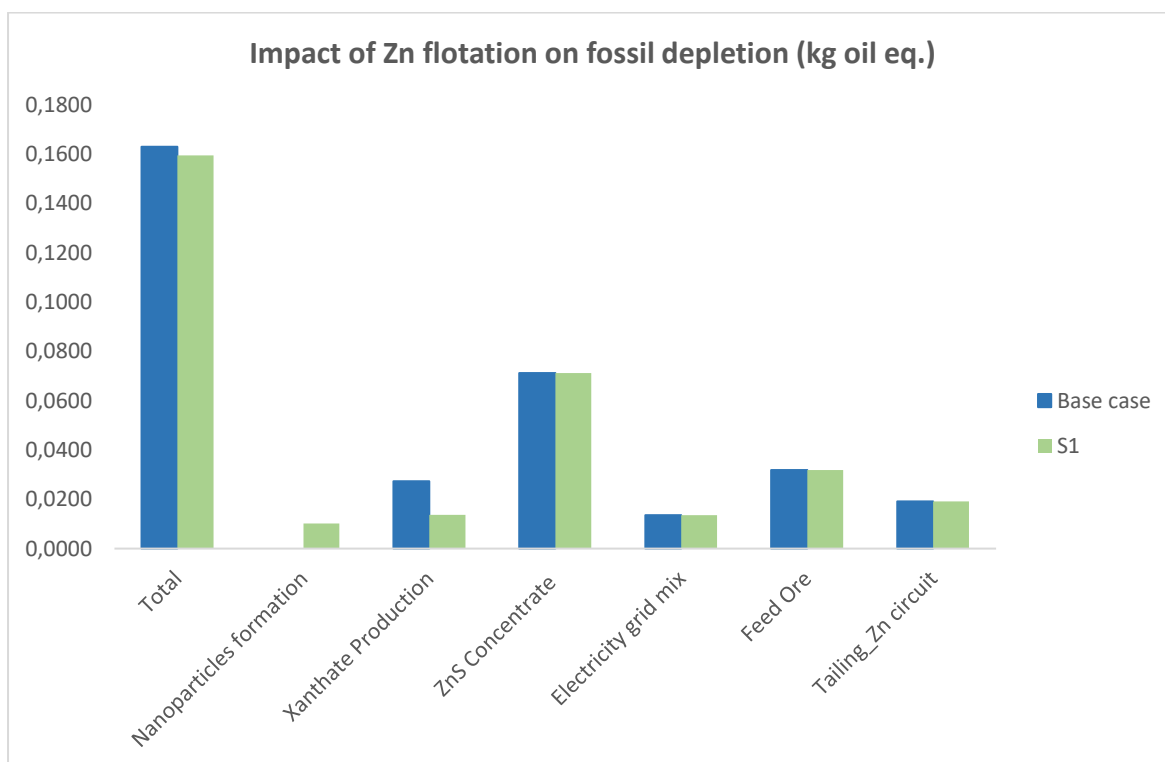
Πίνακας 5.8. Τιμές περιβαλλοντικών επιπτώσεων του κυκλώματος επίπλευσης χρυσού

Au (S1)

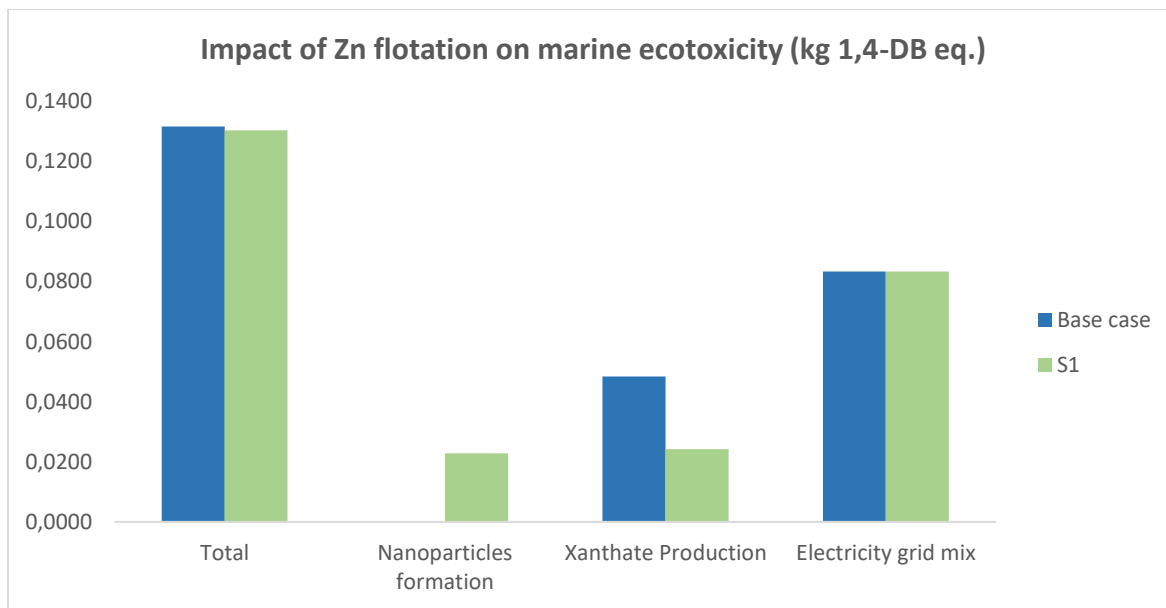
Impact categories	Total	Nanoparticles formation	Xanthate Production	Transport	Pyrite/A Py Concentrate	Electricity grid mix	Py/Apy Ore	Tailings Zn circuit
Climate change [kg CO ₂ eq.]	0,1184	1,03E-04	0,0169	0	1,41E-05	0,1014	0	1,57E-06
Fossil depletion [kg oil eq.]	0,1742	9,38E-05	0,0340	0,0713	0	0,0296	0,0305	4,70E-06
Freshwater ecotoxicity [kg 1,4 DB eq.]	1,81E-05	3,04E-08	8,50E-06	0	0	9,60E-06	0	2,55E-09
Human toxicity, cancer [kg 1,4-DB eq.]	9,15E-04	1,58E-04	0,0003	0	0	0,0005	0	3,11E-07
Ionizing radiation [kBq Co-60 eq.]	0,0746	3,32E-05	0,0729	0	0	0,0017	0	4,35E-08
Marine ecotoxicity [kg 1,4-DB eq.]	0,2566	0,0004	0,0749	0	0	0,1814	0	1,41E-05



Διάγραμμα 5.8. Αποτελέσματα μετρήσεων της επίπλευσης Zn στην κλιματική αλλαγή

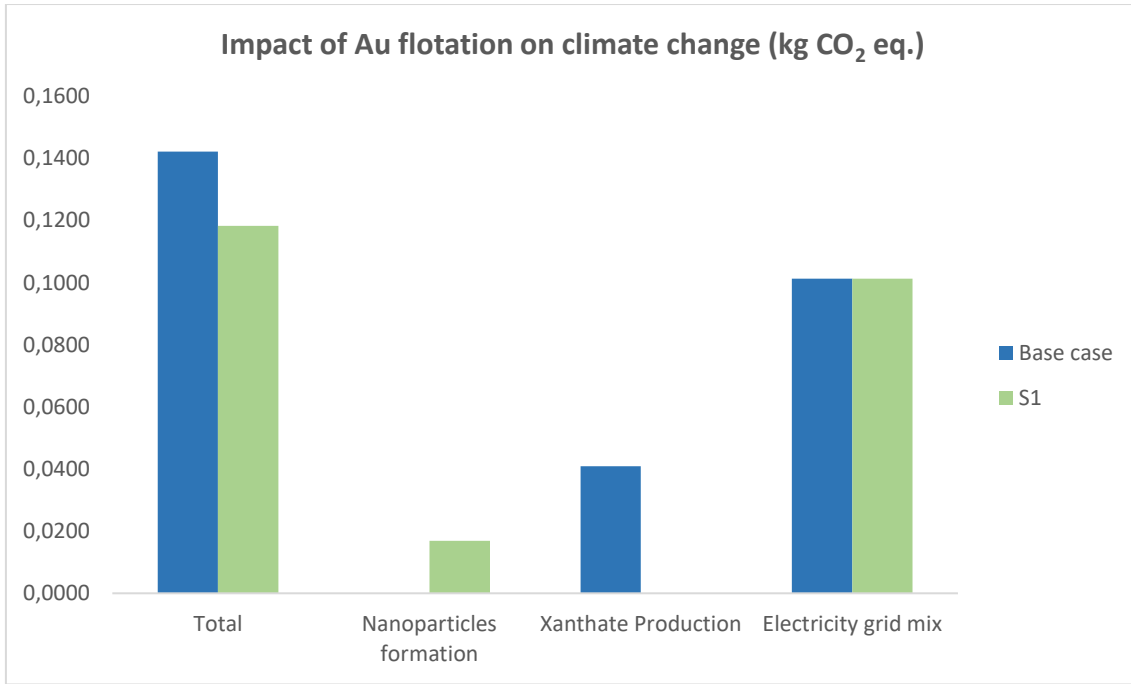


Διάγραμμα 5.9. Αποτελέσματα μετρήσεων της επίπλευσης Zn στην εξάντληση ορυκτών καυσίμων

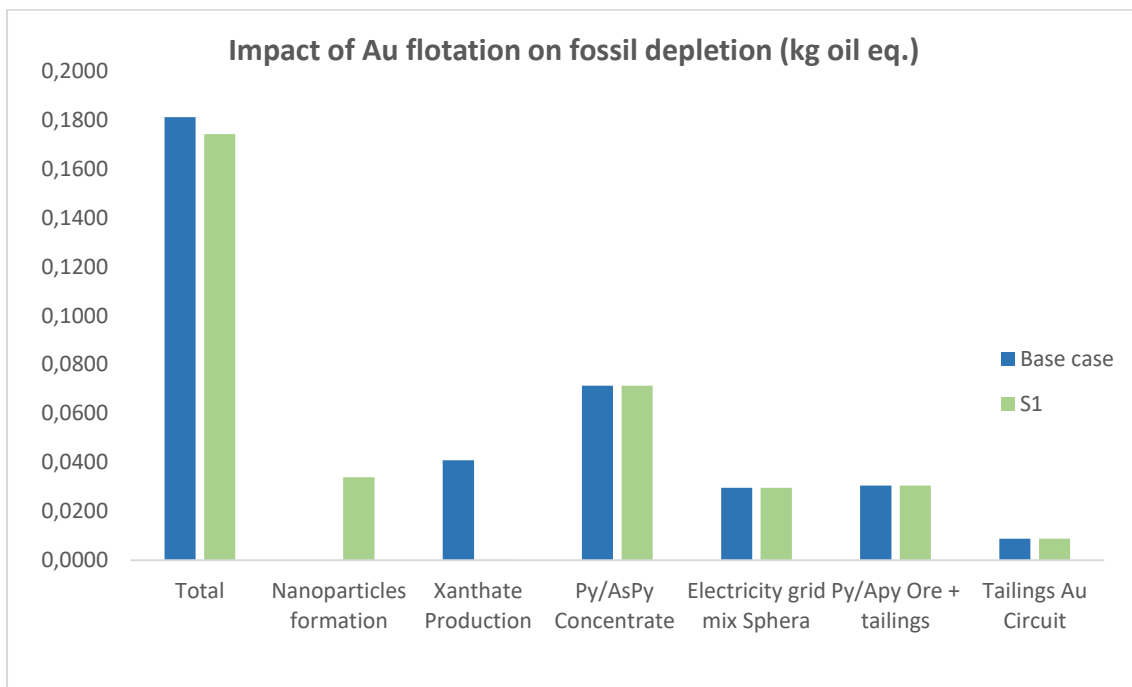


Διάγραμμα 5.10. Αποτελέσματα μετρήσεων της επίπλευσης Zn στην θαλάσσια οικοτοξικότητα

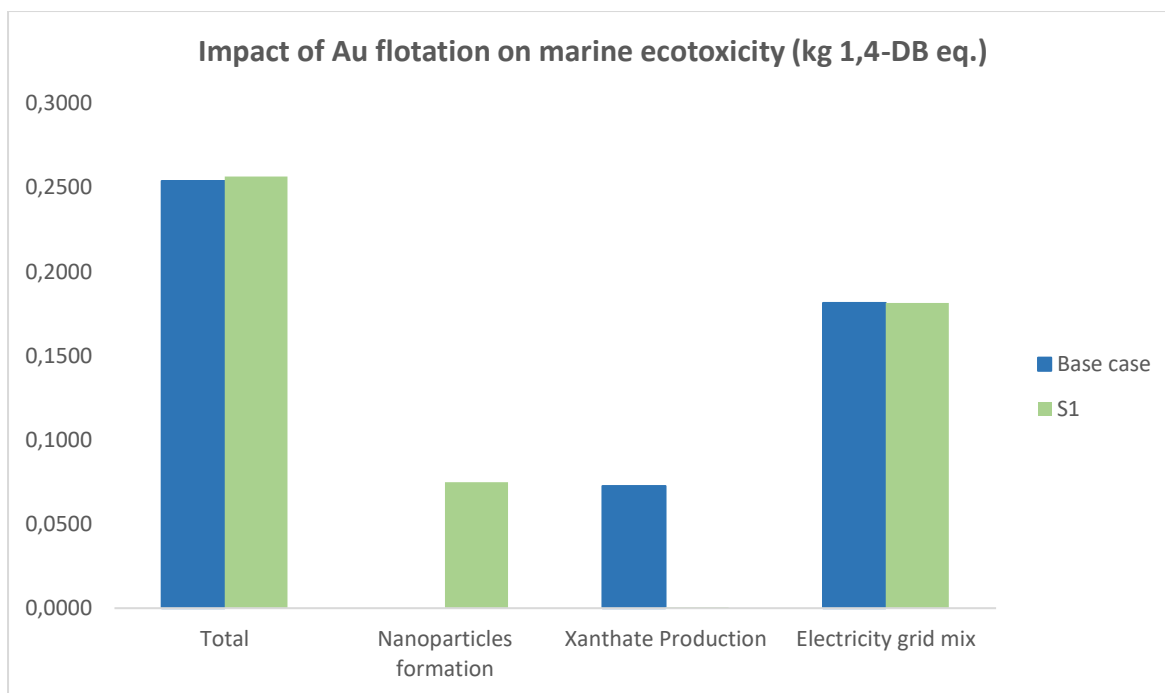
Από τους πίνακες 5.5 και 5.6 και τα διαγράμματα 5.8, 5.9 και 5.10 παρατηρείται ότι η ένταξη οργανοδιαλυτής λιγνίνης στην παρασκευή συλλεκτικών αντιδραστηρίων συμβάλλει στην μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος της επίπλευσης ψευδαργύρου. Αναλυτικότερα, συγκρίνοντας τις τιμές των περιβαλλοντικών επιπτώσεων του κυκλώματος του βασικού σεναρίου και του σεναρίου 1 υπολογίζεται ότι η χρήση συλλεκτικού αντιδραστηρίου λιγνίνης εμφανίζει πιο φιλικά περιβαλλοντικά αποτελέσματα. Σημαντική διαφορά παρατηρείται στην κατηγορία της κλιματικής αλλαγής κατά 12,97%, ενώ μικρότερες διαφορές εμφανίζονται στην κατηγορία της θαλάσσιας οικοτοξικότητας και της εξάντλησης ορυκτών καυσίμων της τάξης του 1-2%. Αξιοσημείωτη διαφορά εντοπίζεται στην κατηγορία της οικοτοξικότητας του γλυκού νερού όπου η χρήση οργανοδιαλυτής λιγνίνης συμβάλλει στην μείωση της επίπτωσης κατά 49,97%. Οι διαφορές αυτές οφείλονται στην παραγωγή περισσότερης ξανθάτης στο βασικό σενάριο, η οποία συνδέεται με την εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου και επομένως την αύξηση των εκπεμπόμενων kg διοξειδίων του άνθρακα (CO₂) καθώς και με την ρύπανση των υδάτων εξαιτίας της τοξικής της φύσης. Οι διαφορές στις τιμές των υπόλοιπων κατηγοριών επιπτώσεων κυμαίνονται από 1% μέχρι 9% και παραμένουν αρκετά χαμηλές.



Διάγραμμα 5.11. Αποτελέσματα μετρήσεων της επίπλευσης Au στην κλιματική αλλαγή



Διάγραμμα 5.12. Αποτελέσματα μετρήσεων της επίπλευσης Au στην εξάντληση ορυκτών καυσίμων



Διάγραμμα 5.13. Αποτελέσματα μετρήσεων της επίπλευσης Au στην θαλάσσια οικοτοξικότητα

Από τους πίνακες 5.7 και 5.8 τα διαγράμματα 5.11, 5.12 και 5.13 παρατηρείται ότι η χρήση αντιδραστηρίου οργανοδιαλυτής λιγνίνης και ξανθάτης παρουσιάζει μικρότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο συγκριτικά με την χρήση αποκλειστικά ξανθικού αντιδραστηρίου στο κύκλωμα επίπλευσης χρυσού. Αναλυτικότερα, συγκρίνοντας τις τιμές των περιβαλλοντικών επιπτώσεων του κυκλώματος του βασικού σεναρίου και του σεναρίου 1 παρατηρείται σημαντική διαφορά στην κατηγορία της οικοτοξικότητας γλυκού νερού με την τιμή να είναι μικρότερη κατά 99,93%. Όπως διαπιστώθηκε και στο κύκλωμα επίπλευσης ψευδαργύρου, η υψηλή τοξικότητα της ξανθάτης κρίνεται ιδιαίτερα ρυπογόνα για τα υδάτινα οικοσυστήματα, θέτοντας σε κίνδυνο τόσο το υδάτινο περιβάλλον όσο και την επιβίωση των οργανισμών. Επομένως, η μείωση της ποσότητας της χρησιμοποιούμενης ξανθάτης συμβάλλει θετικά στην μείωση της συγκεκριμένης περιβαλλοντικής επίπτωσης. Αρκετά χαμηλότερες τιμές παρουσιάζουν και οι κατηγορίες της κλιματικής αλλαγής, της ιονίζουσας ακτινοβολίας και της καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος με διαφορά 16,79%, 18,08% και 24,5% αντίστοιχα. Οι διαφορές στις τιμές των υπόλοιπων κατηγοριών επιπτώσεων κυμαίνονται από 1% μέχρι περίπου 10%. Στην κατηγορία της θαλάσσιας οικοτοξικότητας οι τιμές είναι περίπου ίδιες ενώ στην κατηγορία της εξάντλησης ορυκτών καυσίμων παρατηρείται μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων κατά 3,8%.

6 Σχολιασμός – Συμπεράσματα

Αυτή η μελέτη είχε ως στόχο τη διεξαγωγή μιας ολοκληρωμένης περιβαλλοντικής αξιολόγησης της χρήσης συλλεκτικού αντιδραστήριου οργανοδιαλυτής λιγνίνης σε κύκλωμα επίπλευσης. Η ανάλυση έδειξε ότι ο κρισιμότερος παράγοντας που συμβάλλει στην αύξηση των τιμών των περιβαλλοντικών επιπτώσεων για την παρασκευή της οργανοδιαλυτής λιγνίνης ήταν η χρήση αιθανόλης για την παρασκευή του διαλύτη. Αντίστοιχα κατά την διεργασία της επίπλευσης με συλλεκτικό αντιδραστήριο οργανοδιαλυτής λιγνίνης και ξανθάτης καθώς και με την χρήση αποκλειστικά ισοπροπυλικής ξανθάτης, οι κυριότερες επιπτώσεις οφείλονται στην χρήση ηλεκτρικής ενέργειας και στη χρήση ξανθάτης.

Σε σύγκριση με τα συλλεκτικά αντιδραστήρια ξανθατών, τα συλλεκτικά αντιδραστήρια οργανοδιαλυτής λιγνίνης σε ανάμιξη με ξανθάτη (50% κ.ο.) παρουσίασαν σημαντική βελτίωση, εμφανίζοντας μείωση περίπου 6-7% στις συνολικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις της επίπλευσης ψευδαργύρου και 9-10% στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της επίπλευσης χρυσού.

Τα ευρήματα αυτής της μελέτης AKZ, μπορούν να αξιοποιηθούν σε πολλούς τομείς για μελλοντική έρευνα. Ένας βασικός τομέας που απαιτεί περαιτέρω έρευνα είναι η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών και διεργασιών για την παραγωγή και ανάκτηση λιγνίνης, με έμφαση στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και στη βελτίωση της συνολικής απόδοσης της διαδικασίας.

Η μεταλλουργία, η βιομηχανία εξόρυξης και επεξεργασίας μεταλλευμάτων, αποτελεί ζωτικό κομμάτι της παγκόσμιας οικονομίας. Παρόλα αυτά, φέρει βαρύ περιβαλλοντικό τίμημα. Η χρήση τοξικών χημικών, η παραγωγή ρύπων και η κατανάλωση ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα, θέτουν σε κίνδυνο το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία.

Η ανάπτυξη φιλικών προς το περιβάλλον αντιδραστηρίων αποτελεί επιτακτική ανάγκη για τη βιώσιμη ανάπτυξη της μεταλλουργίας. Η υιοθέτηση πιο πράσινων χημικών ουσιών και διαδικασιών μπορεί να μειώσει δραστικά το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της βιομηχανίας.

Ειδικότερα, η μετάβαση σε φιλικά προς το περιβάλλον αντιδραστήρια αποτελεί πρόκληση, αλλά και ευκαιρία. Συμβάλλοντας στην μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, της ρύπανσης των υδάτινων πόρων, και των επικίνδυνων αποβλήτων και εξοικονομώντας παράλληλα

ενέργεια κατά τις διεργασίες παραγωγής μετάλλων προάγεται η καθαρή παραγωγή και η ανάπτυξη μίας πιο βιώσιμης και κυκλικής οικονομίας. Σε συνδυασμό με την βελτίωση των συνθηκών εργασίας και ακολούθως της υγείας των εργαζομένων, μέσα από την μείωση της έκθεσής τους σε επικίνδυνες ουσίες, η υιοθέτηση νέων τεχνολογιών και πρακτικών συμβάλλει στην προστασία του περιβάλλοντος συμβαδίζοντας με τις κοινωνικές επιταγές και προωθώντας την κοινωνική ευημερία.

7 Βιβλιογραφία

- A. Amrollahi, M. Massinaei, A. Zeraatkar Moghaddam, 2019, *Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using bentonite modified by magnetic nano-particles*
- A. Nasrullah, A.H. Bhat, A. Sada Khan, H. Ajab, 2017, *Comprehensive approach on the structure, production, processing, and application of lignin*
- A. Peppas, D. Skenderas, C. Politi, P.M. Angelopoulos, 2023, *Environmental benefits of lignin based eco-friendly surfactants for flotation processes towards current practices*
- Adepu Kiran Kumar, Shaishav Sharma, 2017, *Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review*
- Alfred Abaecherli, Valentin I. Popa, 2005, *Lignin in crop cultivations and bioremediation*
- Aliaa AMahmoud, Mohamed M El Attar, Alaa MEleishy, 2022, *The Evolution of Life Cycle Assessment Approach: A Review of Past and Future Prospects*
- Anders Bjørn, Mikołaj Owsianiak, Christine Molin, Michael Z. Hauschild, 2017, *LCA History*
- Angeliki Kylili, Michalis Koutinas, Phoebe-Zoe Georgali & Paris A. Fokaides, 2022, *Lignin valorisation: Life Cycle Assessment (LCA) considerations for enabling Circular Bioeconomy*
- Anna Dimou, 1982, *The flotation of pyrite using xanthate collector*
- Athira Vinod, Harikrishnan Pulikkalparambil, Praveenkumara Jagadeesh, Sanjay Mavinkere Rangappa, Suchart Siengchin, 2023, *Recent advancements in lignocellulose biomass-based carbon fiber: Synthesis, properties, and applications*
- B.A. Wills, J.A. Finch, 2015, *Wills' mineral processing technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery, Wills' Mineral Processing*
- Baoyuan Liu, Mahdi M. Abu-Omar, 2021, *Lignin extraction and valorization using heterogeneous transition metal catalysts*
- Baoyuan Liu, Mahdi M. Abu-Omar, 2021, *Lignin extraction and valorization using heterogeneous transition metal catalysts*

- Bararunyeretse Prudence*, Mpawenayo Pierre Claver, Niyoyitungiye Lambert, Buhungu Simon, 2022, *Essentiality, Fate, Ecotoxicity, and Health Effects of Xanthates and Xanthates Based-Compounds—A Review*
- Bioeconomy BW, 2017, *Lignin – a natural resource with huge potential*
- British Standard (BSI), 2006, *Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework*
- Bruna Cerati Carvalho, Henrique Rogerio Antunes de Souza Junior, Sebastião Roberto Soares, 2024, *Evaluation of LCIA characterization models for marine ecotoxicity*
- Cao Yi-jun, Shang Lin-ping, Yang Xin-hua, 2015, *Research on 730 series frother for copper sulfide ore separation by cyclonic-static microbubble flotation column*
- Chang Vincent, Burr Barry, Holtzapple Mark (1997) *Lime pretreatment of switchgrass*
- Changzhou Chen, Mingqiang Zhu, Mingfei Li, Yongming Fan & Run-Cang Sun, 2016, *Epoxidation and etherification of alkaline lignin to prepare water-soluble derivatives and its performance in improvement of enzymatic hydrolysis efficiency*
- Christos Nitsos, Ryan Stoklosa, Anthi Karnaouri, Dimitrij Vörös, Heiko Lange, David Hodge, Claudia Crestini, Ulrika Rova, and Paul Christakopoulos, 2016, *Isolation and Characterization of Organosolv and Alkaline Lignins from Hardwood and Softwood Biomass*
- Cyril Heitner, Don Dimmel, John Schmidt, 2010, *Lignin and Lignans*
- D.R. Nagaraj, 2005, *Reagent selection and optimization—the case for a holistic approach*
- D.R. Nagaraj, R.S. Farinato, 2016, *Evolution of flotation chemistry and chemicals: A century of innovations and the lingering challenges*
- D.S. Bajwa, G. Pourhashem, A.H. Ullah, S.G. Bajwa, 2019, *A concise review of current lignin production, applications, products and their environment impact*
- D.W. Pennington, J. Potting, G. Finnveden, E. Lindeijer, O. Jolliet, T. Rydberg, G. Rebitzer, 2004, *Life cycle assessment Part 2: Current impact assessment practice*
- De Gruter, *Pulping Chemistry and Technology*
- Dr. Shahjadi Hisan Farjana, Dr. M. A. Parvez Mahmud, Dr. Nazmul Huda, 2021, *Chapter 1 - Introduction to Life Cycle Assessment*

- E.M. Thurman, I. Ferrer, 2010, *High-value opportunities for lignin: Unlocking its potential*
- Edward I. Evstigneyev & Sergey M. Shevchenko, 2020, *Lignin valorization and cleavage of arylether bonds in chemical processing of wood: a mini-review*
- EG Hertwich, SF Mateles, WS Pease, TE McKone, 2001, *Human toxicity potentials for life-cycle assessment and toxics release inventory risk screening*
- European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, 2016, *Freshwater ecotoxicity as an impact category in life cycle assessment*
- European Commission, EPLCA, 2013, *Life Cycle Assessment (LCA)*
- Eva Heiskanen, 2002, *The institutional logic of life cycle thinking*
- Frances Wall, Robert Pell, 2020, *Chapter 317 - Responsible sourcing of rare earths: Exploration-stage intervention including life cycle assessment*
- G. Rebitzer, T. Ekvall, R. Frischknecht, D. Hunkeler, G. Norris, T. Rydberg, W.-P. Schmidt, S. Suh, B.P. Weidema, D.W. Pennington, 2004, *Life cycle assessment: Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications*
- Ganga M. Hettiarachchi, Aaron R. Betts, W.G. Chandima Wekumbura, Loryssa Lake, Manfred M. Mayer, Kirk G. Scheckel, Nicholas T. Basta, 2024, *Lead: The most extensively spread toxic environmental contaminant*
- Georgia Southern University, 2021, *The Kraft pulping*
- Guangrong Yang, Xueying An, Shilong Yang, 2021, *The Effect of Ball Milling Time on the Isolation of Lignin in the Cell Wall of Different Biomass*
- H.Baeza, M.Guzman, R.Lara, 2013, *Study of Copper Corrosion Inhibition in an 3.5% NaCl Solution with Potassium-o-Ethyl Dithiocarbonate*
- Hamed Younesi-Kordkheil, Antonio Pizzi, 2023, *Lignin-based wood adhesives: A comparison between the influence of soda and Kraft lignin*
- Henrikke Baumann, Tomas Rydberg, 1994, *Life cycle assessment: A comparison of three methods for impact analysis and evaluation*
- International Organization for Standardization (ISO), 2006, *Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework*
- J Czarnecki, K Małysa, A Pomianowski, 1982, *Dynamic frothability index*
- J.M. Besser, W.G. Brumbaugh, A.L. Allert, B.C. Poulton, C.J. Schmitt, C.G. Ingersoll, 2009, *Ecological impacts of lead mining on Ozark streams: Toxicity of sediment and pore water*

- Jan Drzymala, Janusz Kapusniak , Piotr Tomasiak, 2003, *Removal of lead minerals from copper industrial flotation concentrates by xanthate flotation in the presence of dextrin*
- Jan Drzymala, Przemyslaw B. Kowalczyk, 2017, *Classification of flotation frothers*
- Jan Drzymala, Janusz Kapusniak, Piotr Tomasiak, 2003, *Removal of lead minerals from copper industrial flotation concentrates by xanthate flotation in the presence of dextrin*
- Jarod M. Younker a, Ariana Beste b, A.C. Buchanan III, 2012, *Computational study of bond dissociation enthalpies for lignin model compounds: β -5 Arylcoumaran*
- Jeroen B. Guinee, 2011, *Life cycle assessment: Past, present and future*
- Jessica Rumpf, Xuan Tung Do, René Burger, Yulia B. Monakhova, and Margit Schulze, 2020, *Extraction of High-Purity Lignins via Catalyst-free Organosolv Pulping from Low-Input Crops*
- Jia-Long Wen, Bai-Liang Xue, Shao-Long Sun, Run-Cang Sun, 2013, *Quantitative structural characterization and thermal properties of birch lignins after autocatalyzed organosolv pretreatment and enzymatic hydrolysis*
- Jianhua Chen, Zhenghe Xu, Ye Chen, 2020, *Structure and reactivity of flotation reagents*
- Jiaqiao Yuan, Suqi Li, Zhan Ding, Jie Li, Anmei Yu, Shuming Wen, Shaojun Bai, 2023, *Treatment Technology and Research Progress of Residual Xanthate in Mineral Processing Wastewater*
- John Ralph, Catherine Lapierre, Wout Boerjan , 2019, *Lignin structure and its engineering*
- Jonas Bergrath, Jessica Rumpf, René Burger, Xuan Tung Do, Michaela Wirtz, Margit Schulze, 2023, *Beyond Yield Optimization: The Impact of Organosolv Process Parameters on Lignin Structure*
- Jonas Bergrath, Jessica Rumpf, René Burger, Xuan Tung Do, Michaela Wirtz, Margit Schulze, 2023, *Beyond Yield Optimization: The Impact of Organosolv Process Parameters on Lignin Structure*
- Juha Fiskari, Petri Kilpeläinen, 2021, *Acid sulfite pulping of Acacia mangium and Eucalyptus pellita as a pretreatment method for multiproduct biorefineries*
- Jun Liu, Xiang Li, Mi Li, Yi Zheng, 2022, *Lignin biorefinery: Lignin source, isolation, characterization, and bioconversion*

- Karin Andersson, Thomas Ohlsson, Pär Olsson, 1994, *Life cycle assessment (LCA) of food products and production systems*
- Kateřina Hrušová, Leonidas Matsakas, Anders Sand, Ulrika Rova, Paul Christakopoulos, 2020, *Organosolv lignin hydrophobic micro- and nanoparticles as a low-carbon footprint biodegradable flotation collector in mineral flotation*
- Keane A.; Ghoshal S., 2001, *Acid hydrolysis lignin as a sorbent for naphthalene*
- Khai Chyi The, Cheng Yong Tan, Irene Mei Leng Chew, 2021, *Life cycle assessment on delignification and nanolignin synthesis pathways*
- Knut Lundquist, 1979, *NMR Studies of Lignins. 2 Interpretation of the ¹H NMR Spectrum of Acetylated Birch Lignin*
- L. Matsakas, A. Karnaouri, A. Cwirzen, U. Rova, P. Christakopoulos, 2018, *Formation of lignin nanoparticles by combining organosolv pretreatment of birch biomass and homogenization processes*
- L. Matsakas, M. Gerber, L. Yu, U. Rova, P. Christakopoulos, 2020, *Preparation of low carbon impact lignin nanoparticles with controllable size by using different strategies for particles recovery*
- L.I Timoshenko, L.A Oparina, V.G Samoylov, S.M Markosyan, B.A Trofimov, 2010, *Modified Lignins as Depressor Reagents for Flotation of Disseminated Copper-Nickel Ores*
- L.T. Tijsseling, Q. Dehaine, G.K. Rollinson, H.J. Glass, 2019, *Flotation of mixed oxide sulphide copper-cobalt minerals using xanthate, dithiophosphate, thiocarbamate and blended collectors*
- Ligia B. Azevedo, Francesca Verones, Andrew D. Henderson, Rosalie van Zelm, Olivier Jolliet, Laura Scherer, Mark A. J., 2019, Huijbregts, *Freshwater eutrophication*
- Ligia B. Azevedo, Pierre-Olivier Roy, Francesca Verones, Rosalie van Zelm, Mark A. J. Huijbregts, 2016, *Terrestrial Acidification*
- Lis Bach, Rasmus Dyrmosé, Nørregaard Violeta Hansen, Kim Gustavson, 2016, *Review of environmental risk assessment of mining chemicals used for mineral separation in the mineral resources industry and recommendations for Greenland*
- M.A.J. Huijbregts, 1998, *Application of uncertainty and variability in LCA: Part I. A general framework for the analysis of uncertainty and variability in life cycle assessment*

- M.A.J. Huijbregts, 1998, *Application of uncertainty and variability in LCA: Part II. Dealing with parameter uncertainty and uncertainty due to choices in life cycle assessment*
- M.J. Pearse, 2004, *An overview of the use of chemical reagents in mineral processing*
- M.J. Pearse, 2004, *An overview of the use of chemical reagents in mineral processing*
- Makhosazane Chucky Kunene, 2014, *Life cycle assessment of the production of xanthate salts and of their application for ARD mitigation*
- Marcelle C. McManus, Caroline M. Taylor, 2015, *The changing nature of life cycle assessment*
- Martha Araceli Elizondo-Alvarez, Alejandro Uribe-Salas, Simon ´ Bello-Teodoro, 2021, *Chemical stability of xanthates, dithiophosphinates and hydroxamic acids in aqueous solutions and their environmental implications*
- Martha Araceli Elizondo-Álvarez, Alejandro Uribe-Salas, Simón Bello-Teodoro, 2021, *Chemical stability of xanthates, dithiophosphinates and hydroxamic acids in aqueous solutions and their environmental implications*
- Marzieh Badiei, Nilofar Asim , Jamilah M Jahim, Kamaruzzaman Sopian, 2014, *Comparison of Chemical Pretreatment Methods for Cellulosic Biomass*
- Maurice C. Fuerstenau, Graeme Jameson, Roe-Hoan Yoon, 2007, *Froth flotation: A century of innovation*
- Md. Shamim Hasan, Md. Riaju Islam Sardar, Aqib Adnan Shafin, Md. Sohanur Rahman, Md. Mahmud, Md. Mosaddek Hossen, 2022, *A Brief Review on Applications of Lignin*
- Medhi Erfani Jazi, Ganesh Narayanan, Fatemeh Aghabozorgi, Behzad Farajidizaji, Ali Aghaei, Mohammad Ali Kamyabi, Chanaka M. Navarathna, Todd E. Misna, 2019, *Structure, chemistry and physicochemistry of lignin for material functionalization*
- Mehdi Erfani Jazi, Ganesh Narayanan, Fatemeh Aghabozorgi, Behzad Farajidizaji, Ali Aghaei, Mohammad Ali Kamyabi, Chanaka M. Navarathna & Todd E. Mlsna, 2019, *Structure, chemistry and physicochemistry of lignin for material functionalization*
- Meiyun Zhang, Yongjian Xu, Kecheng Li, 2007, *Removal of residual lignin of ethanol-based organosolv pulp by an alkali extraction process*

- Monica Ek, Göran Gellerstedt, Gunnar Henriksson, 2009, *Pulping Chemistry and Technology*
- N. T. N. Langa, A. A. Adeleke, P. Mendonidis & C. K. Thubakgale, 2014, *Evaluation of sodium isobutyl xanthate as a collector in the froth flotation of a carbonatitic copper ore*
- N. Deo, K.A. Natarajan, 1998, *Biological removal of some flotation collector reagents from aqueous solutions and mineral surfaces*
- N.T.N. Langa, A.A. Aadeleke, P. Mendonidis, C.K. Thubakgale, 2014, *Evaluation of isobutyl xanthate as a collector in the froth flotation of a carbonatitic copper ore*
- Nafeesa Farooq Khan, Ishfaq Ul Rehman, 2023, *Impacts of the biofuel industry on the environment*
- Nico W. van den Berg Gjalte Huppes Erwin W. Lindeijer Bernhard L. van der Ven M. Nicoline Wrisberg, 1999, *Quality Assessment for LCA*
- Nicole M. Stark, Daniel J Yelle, Umesh Agarwal, 2015, *Techniques for Characterizing Lignin*
- P.J. de Wild, W.J.J. Huijgen, H.J. Heeres, 2012, *Pyrolysis of wheat straw-derived organosolv lignin*
- Pan, Y., Shang, Y., Liu, G., Xie, Y., Zhang, C., & Zhao, Y., 2021), *Cost-effectiveness evaluation of pavement maintenance treatments using multiple regression and life-cycle cost analysis. Construction and Building Materials, 292.*
- Philipp Preiss, 2015, *Photochemical Ozone Formation*
- Pietro Galgani, Geert Woltjer, Reinier de Adelhart Toorop, Adrian de Groot Ruiz, 2021, *Fossil fuel and other non-renewable material depletion*
- Piia Jõul, Tran T. Ho, Urve Kallavus, Alar Konist, Kristiina Leiman, Olivia-Stella Salm, Maria Kulp, Mihkel Koel, and Tiit Lukk, 2022, *Characterization of Organosolv Lignins and Their Application in the Preparation of Aerogels*
- Pooja Yadav, Dimitris Athanassiadis, Io Antonopoulou, Ulrika Rova, Paul Christakopoulos, Mats Tysklind, Leonidas Matsakas, 2021, *Environmental impact and cost assessment of a novel lignin production method*
- Przemyslaw B. Kowalczyk, Jan Drzymala, 2016, *Selectivity and power of frothers in copper ore flotation*

- Qianqian Tang, Yong Qian, Dongjie Yang, Xueqing Qiu, Yanlin Qin, Mingsong Zhou, 2020, *Lignin-Based Nanoparticles: A Review on Their Preparations and Applications*
- Richard R. Klimpel, 2003, *Froth flotation*
- Robert G. Hunt, William E. Franklin & R. G. Hunt, 1996, *LCA — How it came about — Personal reflections on the origin and the development of LCA in the USA*
- Rubin E. M. 2008, *Genomics of cellulosic biofuels*
- Runqing Liu, Wei Sun, Kui Ouyang, Limin Zhang, Yuehua Hu, 2015, *Decomposition of sodium butyl xanthate (SBX) in aqueous solution by means of OCF: Ozonator combined with flotator*
- S. Chander, D.R. Nagara, 2007 *Flotation/Flotation Reagents*
- Samruddha Kokare, J.P. Oliveira, Radu Godina, 2023, *Life cycle assessment of additive manufacturing processes: A review*
- Savaş Özün, Gülşah Ergen, 2019, *Determination of Optimum Parameters for Flotation of Galena: Effect of Chain Length and Chain Structure of Xanthates on Flotation Recovery*
- Shaohua Chen, Wenqi Gong, Guangjun Mei, Qi Zhou, Cuiping Bai, Nian Xu, 2011, *Primary biodegradation of sulfide mineral flotation collectors*
- Shunzheng Zhao, Honghong Yi, Xiaolong Tang, Shanxue Jiang, Fengyu Gao, Bowen Zhang, Yanran Zuo, Zhixiang Wang, (2013), *The Hydrolysis of Carbonyl Sulfide at Low Temperature: A Review*
- Srdjan M. Bulatovic, 2007, *Handbook of Flotation Reagents*
- T.J. McDonough, 1992, *The chemistry of organosolv delignification*
- Tan R., Culaba B.A., (2004), *Environmental Life-Cycle Assessment: A tool for Public and Corporate Policy Development, De La Salle University, Manila*
- U.S. Department of Health and Human Services, 1996, *Toxicological Profile for Carbon Disulfide.*
- U.S. Department of Health and Human Services, 2014, *Toxicological Profile for Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide*
- Uriel Michael Oko, 1968, *Effect of micelles on flotation of metal ions*
- Valentina G. Matveeva, Lyudmila M. Bronstein, 2022, *from renewable biomass to nanomaterials: Does biomass origin matter?*

- Vijay Kumar Thakur, Manju Kumari Thakur, 2014, *Recent advances in green hydrogels from lignin: a review*
- Vijay Kumar, Deeksha Ranjan, Khushaboo Verma, 2021, 9 - *Global climate change: the loop between cause and impact*
- World Health Organization, 2023, *Ionizing radiation and health effects*
- Xiang-Huai Wang, K.S. Eric Forssberg, 1991, *Mechanisms of pyrite flotation with xanthates*
- Xin Ma, Shuai Wang, Hong Zhong, 2018, *Effective production of sodium isobutyl xanthate using carbon disulfide as a solvent: Reaction kinetics, calorimetry and scale-up*
- Y.S Cho, J.S Laskowski, 2002, *Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability*
- Yang Shen, D.R. Nagaraj, Raymond Farinato, Ponisseril Somasundaran, 2016, *Study of xanthate decomposition in aqueous solutions*
- Yves Barrière, John Ralph, Valérie Méchin, Sabine Guillaumie, John H. Grabber, Odile Argillier, Brigitte Chabbert, Catherine Lapierre, 2004, *Genetic and molecular basis of grass cell wall biosynthesis and degradability. II. Lessons from brown-midrib mutants*
- Zhe Zeng a, Bogdan Z. Dlugogorski b, Ibukun Oluwoye a, Mohammednoor Altarawneh, 2019, *Combustion chemistry of carbon disulphide (CS₂)*
- Zhongxi Sun, W. Forsling, 1997, *The degradation kinetics of ethyl-xanthate as a function of pH in aqueous solution*
- Zhongxi Sun, W. Forsling, 1997, *The degradation kinetics of ethyl-xanthate as a function of pH in aqueous solution*
- Zhua JY, Wang GS, Pan XJ, Gleisner R (2009) *Specific surface to evaluate the efficiencies of milling and pretreatment of wood for enzymatic saccharification.*
- Zoran Steinmann, Mark A.J. Huijbregts, 2019, *Stratospheric ozone depletion*
- Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, *Εμπλουτισμός με επίπλευση*
- Βασιλεία Στούμπου, 2019, *Αξιοποίηση σταθερού υπολλείματος αναερόβιας χώνευσης από επεξεργασία βιοαποβλήτων για την παραγωγή αιθανόλης*
- Βασιλεία Στούμπου, 2019, *Αξιοποίηση στερεού υπολλείματος αναερόβιας χώνευσης από επεξεργασία βιοαποβλήτων για την παραγωγή αιθανόλης*

- Ειρήνη Ευαγγέλου, 2019, *Διερεύνηση της δυνατότητας διαχωρισμού αιματίτη από χαλαζία σε λεπτομερές μέγεθος με φυσικοχημικές μεθόδους*
- Ευδαίμων Παναγιώτης-Βασίλειος, 2011, *Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων με χρήση τροποποιημένων λιγνοκυτταρινούχων υπολειμμάτων*
- Ευτυχία Σ. Γαλοπούλου, 2023, *Ανάλυση κύκλου ζωής υλικών οιδοποιίας*
- Ευφροσύνη Ν. Πελέκα, 2005, *Μελέτη υδραυλικών και λειτουργικών χαρακτηριστικών συνδυασμένου συστήματος επίπλευσης/ μικροδιήθησης*
- Ζυμπελούδη Δέσποινα, 2015, *Χημική Τροποποίηση Λιγνίνης για τη Χρήση της ως Πρόδρομο Υλικό Κατασκευής Ινών Ανθρακα*
- Θεόδωρος Αθανασόπουλος, 2020, *Αξιοποίηση υγρού κλάσματος προκατεργασίας λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας προς την παραγωγή ολιγοσακχαριτών με πρεβιοτική δράση*
- Καραγιαννίδης Κωνσταντίνος, 2018, *Τροποποίηση λιγνίνης και ανάπτυξη σύνθετων υλικών εποξειδικών πολυμερών λιγνίνης*
- Κουτάντζη Ζωή, 2020, *Ανάλυση κύκλου ζωής συστήματος οργανικού κύκλου Rankine (ORC) μικρής κλίμακας χαμηλών θερμοκρασιών*
- Μαρία-Δάφνη Αποστολοπούλου, 2021, *Αξιοποίηση λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας για την παραγωγή φρουκτόζης και 5-υδροξυμεθυλοφουρουράλης*
- Παπαδοπούλου Ηλέκτρα, 2019, *Πράσινα σύνθετα πολυμερικά προϊόντα από ανανεώσιμες πρώτες ύλες για τη βιομηχανία ξύλου*
- Πολυξένη Κ.Τσάβε, 2018, *Διαχωρισμός πλαστικών στερεών αποβλήτων με την τεχνική της επίπλευσης και αξιοποίηση τους στην παρασκευή προσροφητικών υλικών.*
- Ρωξάνη Ι. Δερμιτζάκη, 2016, *Ανάκτηση σφαλερίτη από μετάλλευμα μεικτών θειούχων με μαγνητικό διαχωρισμό προς αποφυγή χρήσης κυανιούχου νατρίου.*
- Σαββούλα Π. Μίχου, 2018, *Μελέτη της προσθήκης παραπροϊόντων της διεργασίας παραγωγής χάρτου στη φυσιολογική συμπεριφορά στελεχών του μικροοργανισμού *Rhodosporidium toruloides* κατά την αύξηση τους σε υποστρώματα με βάση τη ζυλόζη*
- Σάμμας Ηλίας, 2018, *Συμβολή στον εμπλουτισμό μεικτού θειούχου μεταλλεύματος από τους μόλλους*
- Συντακτική ομάδα ertnews.gr, 2023, *Φινλανδία: Μετάβαση στη «λιγνίνη» ως βασικό συστατικό στις μπαταρίες*
- Τσώλη Χαραλαμπία, 2017, *Προσδιορισμός τοξικότητας αποβλήτων δοκιμών επίπλευσης*