

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
Οργάνωση και Διοίκηση Βιομηχανικών Συστημάτων
Ειδίκευση : Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας &
Προστασίας Περιβάλλοντος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΟΥ ΒΙΟΜΑΖΑΣ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΚΑΤΑΛΛΗΛΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΥΓΡΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

ΑΝΔΡΕΑ ΚΑΝΤΑΡΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ :

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ κ. Φ. ΜΠΑΤΖΙΑΣ
ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ κ. Δ. ΣΙΔΗΡΑΣ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2011

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑ ΥΛΙΚΑ.....	σελ. 5
1. 1. Γενικά.....	σελ. 5
1. 2. Κυτταρίνη.....	σελ. 6
1. 3. Λιγνίνη.....	σελ. 9
1.4. Ημικυτταρίνη.....	σελ. 11
1.5. Άχυρο.....	σελ. 15
2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	σελ. 23
2. 1. Γενικά.....	σελ. 23
2. 2. Προσροφητικά Υλικά.....	σελ. 27
3. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	σελ. 31
3. 1. Γενικά.....	σελ. 31
3. 2. Αυτουδρόλυση Άχυρου.....	σελ. 40
3. 3. Κινητικό μοντέλο αυτουδρόλυσης.....	σελ. 45
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	σελ. 51
4.1. Αυτουδρόλυση.....	σελ. 51
4.2. Προσδιορισμός υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας προσροφητικού μέσου.....	σελ. 60
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	σελ. 62
5. 1. Αναλυτικά αποτελέσματα.....	σελ. 62
5. 2. Αποτελέσματα κινητικού μοντέλο υδρόλυσης κυτταρινούχων υλικών.....	σελ. 150
5. 3. Επίδραση της αυτουδρόλυσης στην προσροφητική ικανότητα του υλικού.....	σελ. 159
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	σελ. 163
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	σελ. 164

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί συμβολή στην έρευνα και ανάπτυξη προσροφητικών υλικών κατάλληλων για τον καθαρισμό υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την επεξεργασία λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας. Όταν τα προϊόντα αυτά χρησιμοποιούνται σε διεργασίες απομάκρυνσης/εξουδετέρωσης ρύπων, επιτυγχάνεται μία διπλή περιβαλλοντική παρέμβαση και δημιουργούνται εξωτερικές οικονομίες (external economies) που αποτελούν τη βάση ανάπτυξης μιας ενδιαφέρουσας επιστημονικής/τεχνολογικής περιοχής που έχει γίνει γνωστή με το όνομα Βιομηχανική Οικολογία (Industrial Ecology).

Πέραν των Καθηγητών που επέβλεψαν/καθοδήγησαν την ερευνητική προσπάθειά μου και στους οποίους οφείλω τη μύησή μου στις μεθόδους της επιστημονικής διερεύνησης των ιδιοτήτων καινοτομιών υλικών, ευχαριστώ το προσωπικό του Εργαστηρίου Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών που αφιέρωσε σημαντικό χρόνο στην εκπαίδευσή μου ώστε να είμαι σε θέση να χειρίζομαι τον κατάλληλο εξοπλισμό για την εκτέλεση των απαιτούμενων πειραματικών μετρήσεων. Επίσης, ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Φ. Μπατζιά και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δ. Σιδηρά για την πολύτιμη συμβολή και καθοδήγηση τους στην εκπόνηση αυτής της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για την υποστήριξη των γονιών μου που ήταν συνεχώς αλλά διακριτικά κοντά μου σε μία μακρά πορεία όπου επιστημονικές, επαγγελματικές και προσωπικές εξελίξεις αλληλοεμπλέκονται.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υγρά απόβλητα είναι ένα αναπόφευκτο προϊόν των βιομηχανικών διεργασιών σχεδόν σε κάθε βιομηχανική μονάδα. Ένα κεφαλαιώδες κομμάτι στη συνολική διαχείριση των υγρών αποβλήτων είναι ο καθαρισμός τους. Τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά ενός υγρού αποβλήτου αποτελούν τα δεδομένα εισόδου στην εφαρμογή μιας τεχνολογίας επεξεργασίας του, ενώ τα δεδομένα εξόδου καθορίζονται από τις απαιτήσεις αποτοξικοποίησης και σταθεροποίησής του από την εκάστοτε νομοθεσία διάθεσης του αποβλήτου στο περιβάλλον ή από τις προδιαγραφές απαιτήσεων για την ανακύκλωσή του ή την επαναχρησιμοποίησή του.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η διαδικασία καθαρισμού των υγρών αποβλήτων με τη χρήση προσροφητικών μέσων. Προσρόφηση είναι το χημικό φαινόμενο κατά το οποίο διάφορες επιφάνειες στερεών σωμάτων συγκρατούν ξένες ουσίες από υγρά. Η επιφάνεια που συγκρατεί τις ουσίες λέγεται προσροφητικό μέσο (absorbent), ενώ η συγκρατούμενη ουσία λέγεται προσροφούμενη ουσία (absorbate). Συγκεκριμένα, εξετάζεται η χρήση λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας ως προσροφητικό μέσο. Η χρήση λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας παρουσιάζει χαμηλό κόστος, ευρεία διάθεση καθώς και δυνατότητες ανακύκλωσης και επομένως επαναχρησιμοποίησής της ως προσροφητικό μέσο.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται εισαγωγή στην λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα, στα είδη της, καθώς και στα στοιχεία από τα οποία αποτελείται και της προσδίδουν προσροφητικές ικανότητες. Στο δεύτερο κεφάλαιο, γίνεται περιγραφή της τροποποίησης του άχυρου για την περαιτέρω χρήση του ως προσροφητικό μέσο, όπου και αναφέρονται όλα τα στάδια αυτής. Στο τρίτο κεφάλαιο, περιγράφεται το φαινόμενο της προσρόφησης, τα ευρέως χρησιμοποιούμενα προσροφητικά υλικά, ενώ γίνεται αναφορά και σε εναλλακτικά προσροφητικά μέσα. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μηχανισμοί αυτουδρόλυσης και τα κινητικά μοντέλα που την περιγράφουν ενώ στο κεφάλαιο πέντε γίνεται περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας. Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων παρατίθενται αναλυτικά στο κεφάλαιο έξι, ενώ η εργασία κλείνει με τα συμπεράσματα και αντικείμενα συζήτησης στο κεφάλαιο επτά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ-ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑ ΥΛΙΚΑ

1.1. ΓΕΝΙΚΑ

Με τον όρο λιγνοκυτταρινούχα υλικά αναφερόμαστε στις υπολειμματικές μορφές της βιομάζας όπως είναι τα υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών (στελέχη, κλαδιά, φύλλα, άχυρο, κλπ), τα υπολείμματα επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων (υπολείμματα εκκοκισμού βαμβακιού, πυρηνόξυλο, πυρήνες φρούτων κλπ) και η βιομάζα δασικής προέλευσης (υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου κλπ). Αφενός είναι άμεση η μείωση του κόστους, αν αναλογιστούμε ότι η τιμή των πρώτων υλών συμβάλλει έως 40% στο συνολικό κόστος της διεργασίας και αφετέρου η ανακύκλωση αυτών των υλικών έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ρύπανσης που προέρχεται από διάφορες βιομηχανίες.

Η σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών διαφοροποιείται ανάλογα με τη προέλευση τους. Σε γενικές γραμμές όμως, αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη (~45% του ξηρού βάρους), ημικυτταρίνη (~30% ξηρού βάρους) και λιγνίνη (~25% ξηρού βάρους). [Almin et. al, 1972]

Λιγνοκυτταρινούχα υλικά	Κυτταρίνη (%)	Ημικυτταρίνη (%)	Λιγνίνη(%)
Κοτσάνι σκληρού ξύλου	40-55	24-40	18-25
Κοτσάνι μαλακού ξύλου	45-50	25-35	25-35
Κέλυφος καρυδιού	25-30	25-30	30-40
Σπάδικας αραβόσιτου	45	35	15
Γρασίδι	25-40	35-50	10-30
Χαρτί	85-99	0	0-15
άχυρο σίτου	30	50	15
Απορρίμματα	60	20	20
Ίνες βαμβακόσπορου	80-95	5-20	0

Πίνακας 1.1: Σύσταση διαφόρων λιγνοκυτταρινούχων υλικών

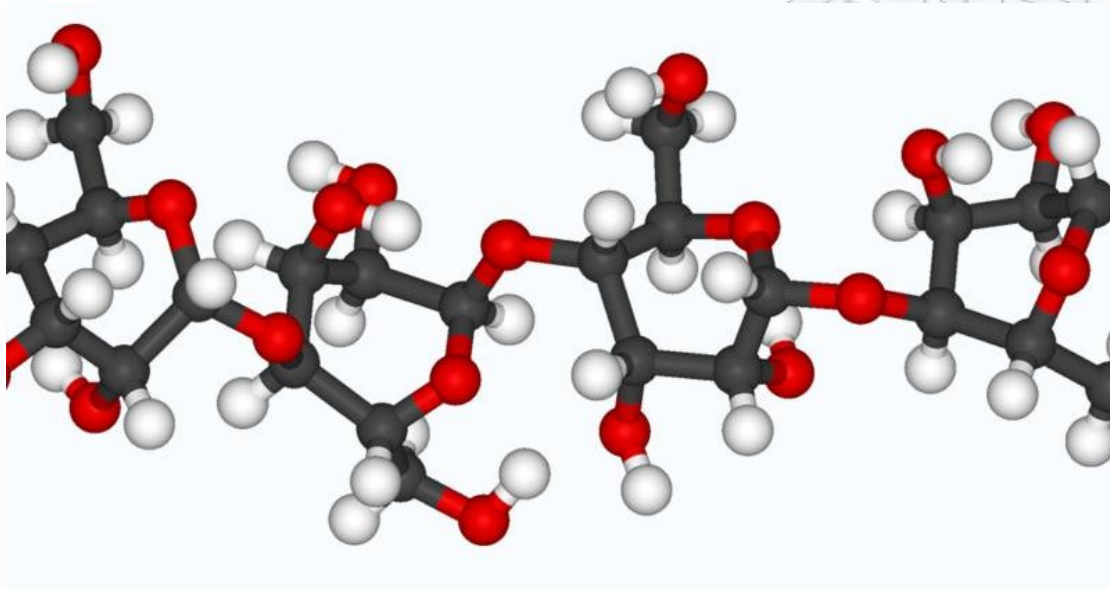
1.2. ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ

Η κυτταρίνη (cellulose) είναι η πιο διαδεδομένη από τις υπάρχουσες στην φύση οργανικές ενώσεις, με παρουσία που εκτιμάται τουλάχιστον στο 1/3 της συνολικής φυτικής ύλης στον κόσμο. Είναι το κύριο συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των ανώτερων φυτών και έχει πάρει το όνομα της για αυτό το λόγο. Η ύπαρξη της στην ανώτερη τάξη του φυτικού βασιλείου είναι αποδεδειγμένη, αλλά υπάρχουν στοιχεία ότι υπάρχει και σε αρκετά κατώτερα είδη. Οι ανάγκες της σύγχρονης βιομηχανίας για απεριόριστες ποσότητες κυτταρίνης την φέρνει αντιμέτωπη με υλικά που προέρχονται από διαφορετικές φυτικές πηγές. Ξυλώδης ύλη, βαμβάκι, άχυρο, βλαστοί (κοτσάνια), εσωτερικοί φλοιοί, φλοιοί σπόρων κ.λ.π. Η ετήσια παραγωγή γεωργικών υπολειμμάτων, κυρίως άχυρου, είναι σημαντική πηγή κυτταρίνης. Ειδικότερα, τα άχυρα των δημητριακών χρησιμοποιούνται από καιρό στην βιομηχανία χαρτιού. Το άχυρο σιταριού, κριθαριού και ρυζιού, οι βλαστοί και τα κότσαλα του καλαμποκιού συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον μας ως πηγές κυτταρίνης. [Abatzoglou et. al. 1992]

Μακροσκοπικά, τα κυτταρινούχα υλικά αποτελούνται από κύτταρα επιμήκη, τις ίνες (fibers). Η κυτταρίνη σχηματίζει έναν βασικό σκελετό, που περιβάλλεται από άλλες ουσίες, όπως οι ημικυτταρίνες και η λιγνίνη. Στο ξύλο, το πολυμερές μακρομόριο της κυτταρίνης έχει μήκος τουλάχιστον 5000nm και συντίθεται από 10000 περίπου μονάδες ανυδρογλυκόζης. Τα κυτταρινικά μακρομόρια είναι διευθετημένα σε μικροϊνίδια σε αναλογία 15-40 μακρομόρια ανά μικροϊνίδιο. Τα μικροϊνίδια έχουν σχήμα μάλλον παραλληλεπίπεδο με πλάτος 10-20nm και μήκος όσο αυτό των κυτταρικών μακρομορίων. Μερικά μικροϊνίδια ενωμένα μεταξύ τους σχηματίζουν τα κυτταρινικά ινίδια, τα οποία με την σειρά τους ενώνονται με την βοήθεια των άμορφων ημικυτταρινών και της λιγνίνης σχηματίζοντας τα κύτταρα ή ίνες. [Grethlein, 1978]

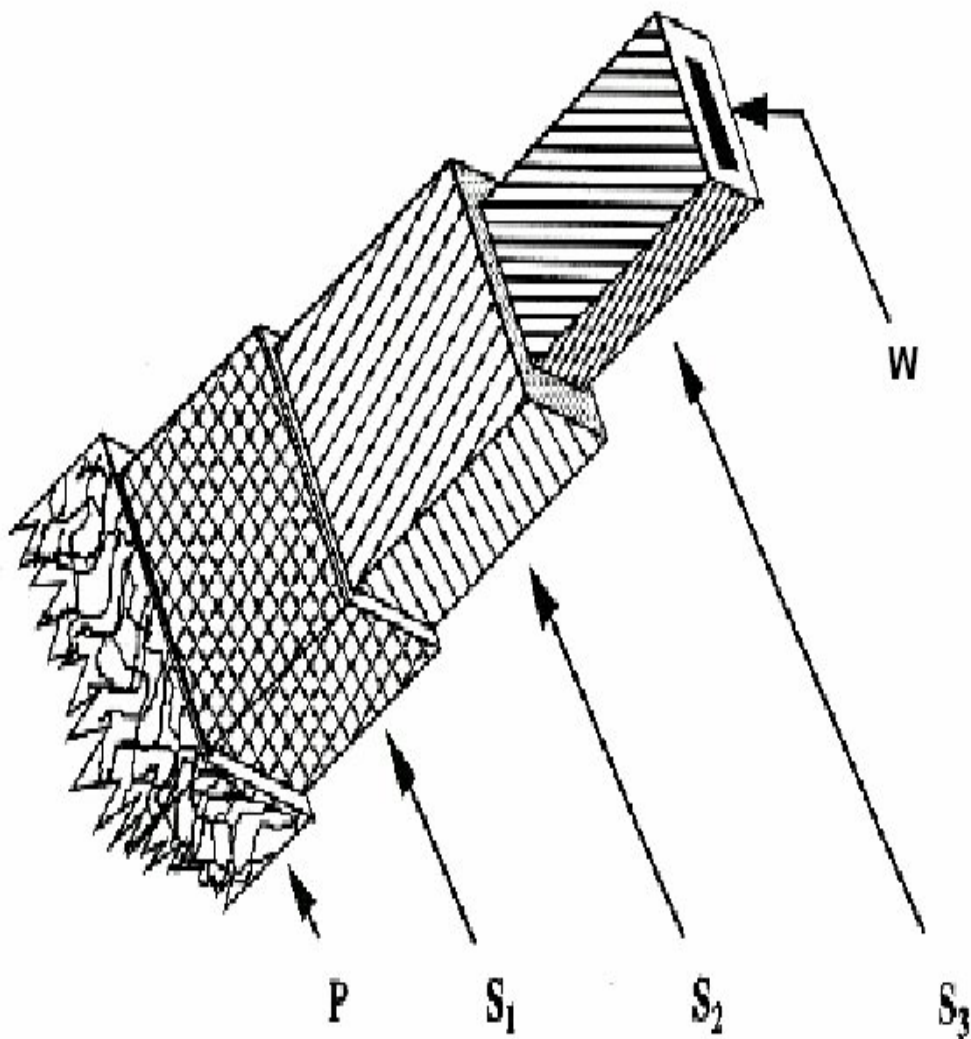
Ένα ινίδιο εξωτερικά θυμίζει μακρύ ραβδί, ενώ εσωτερικά έχει ελικοειδή δομή, δηλαδή μοιάζει με τυλιγμένη κορδέλα, καθώς η αλυσίδα των κύριων δεσμών του κυτταρινικού μακρομορίου καθλώνεται σε ορισμένα σημεία λόγω των έντονων συνεκτικών δυνάμεων που δέχεται διερχόμενη από τους κρυσταλλίτες, τους οποίους σχηματίζει. [Hayashi et. al, 1997] [Hearon et. al, 1975]

Συμφώνα με μια τέτοια διάταξη , τα μόρια της κυτταρίνης βρίσκονται σε ένα επίπεδο κάθετο στον άξονα της κορδέλας και έχουν την αλυσίδα τους παράλληλη με τον άξονα του ινιδίου.



Εικόνα 1.1: Τρισδιάστατη απεικόνιση κυτταρίνης (μαύρο: άνθρακας, κόκκινο: οξυγόνο, λευκό: υδρογόνο)

Αν πάρουμε μια τυπική ίνα και παρατηρήσουμε την εγκάρσια τομή της, θα διακρίνουμε το πρωτοταγές κυτταρικό τοίχωμα, που αποτελείται από ινίδια κυτταρίνης και μεγάλα ποσά μη κυτταρινικών ουσιών (ημικυτταρίνη, λιγνίνη), έπειτα ένα παχύ εσωτερικό τοίχωμα.



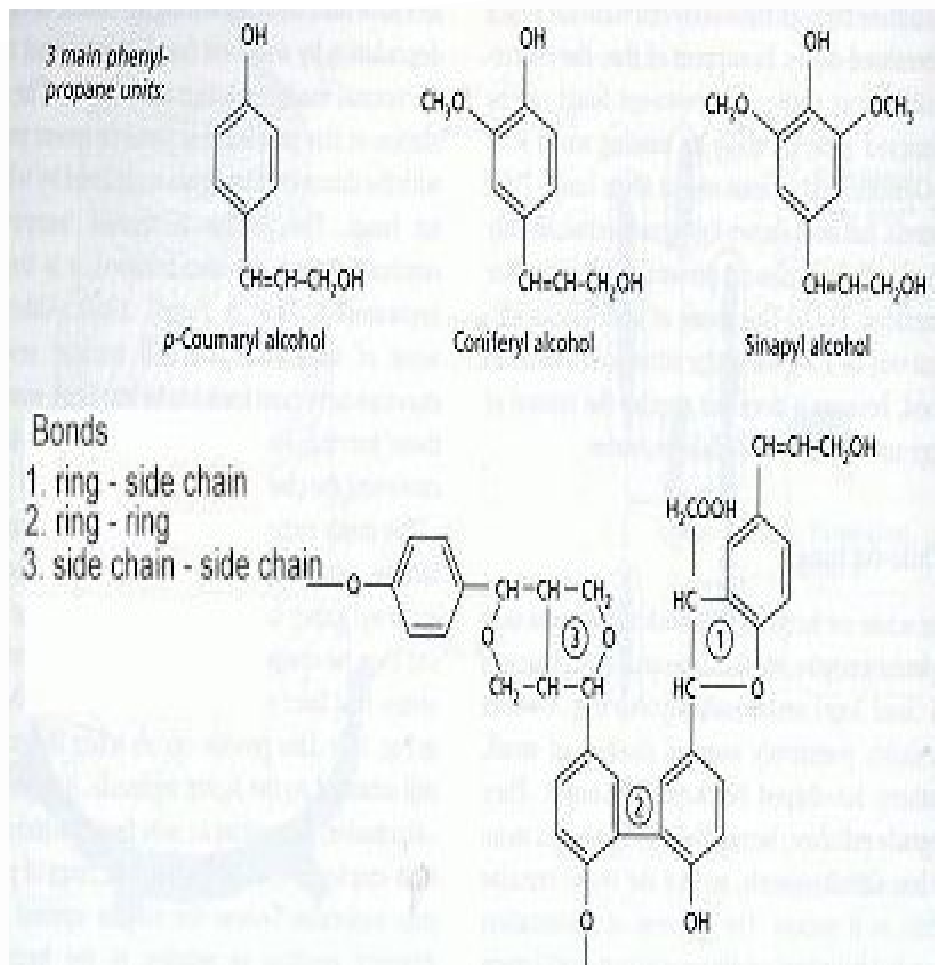
Εικόνα 1.2: Αναπαράσταση ίνας ξύλου: (P) Πρωτοταγές κυτταρικό τοίχωμα, (S1) Εξωτερική στοιβάδα δευτεροταγούς τοιχώματος, (S2) Μέσο δευτεροταγές κυτταρικό τοίχωμα, (S3) Εσωτερική στοιβάδα κυτταρικού τοιχώματος, (W) Αυλός.

1.3. ΛΙΓΝΙΝΗ

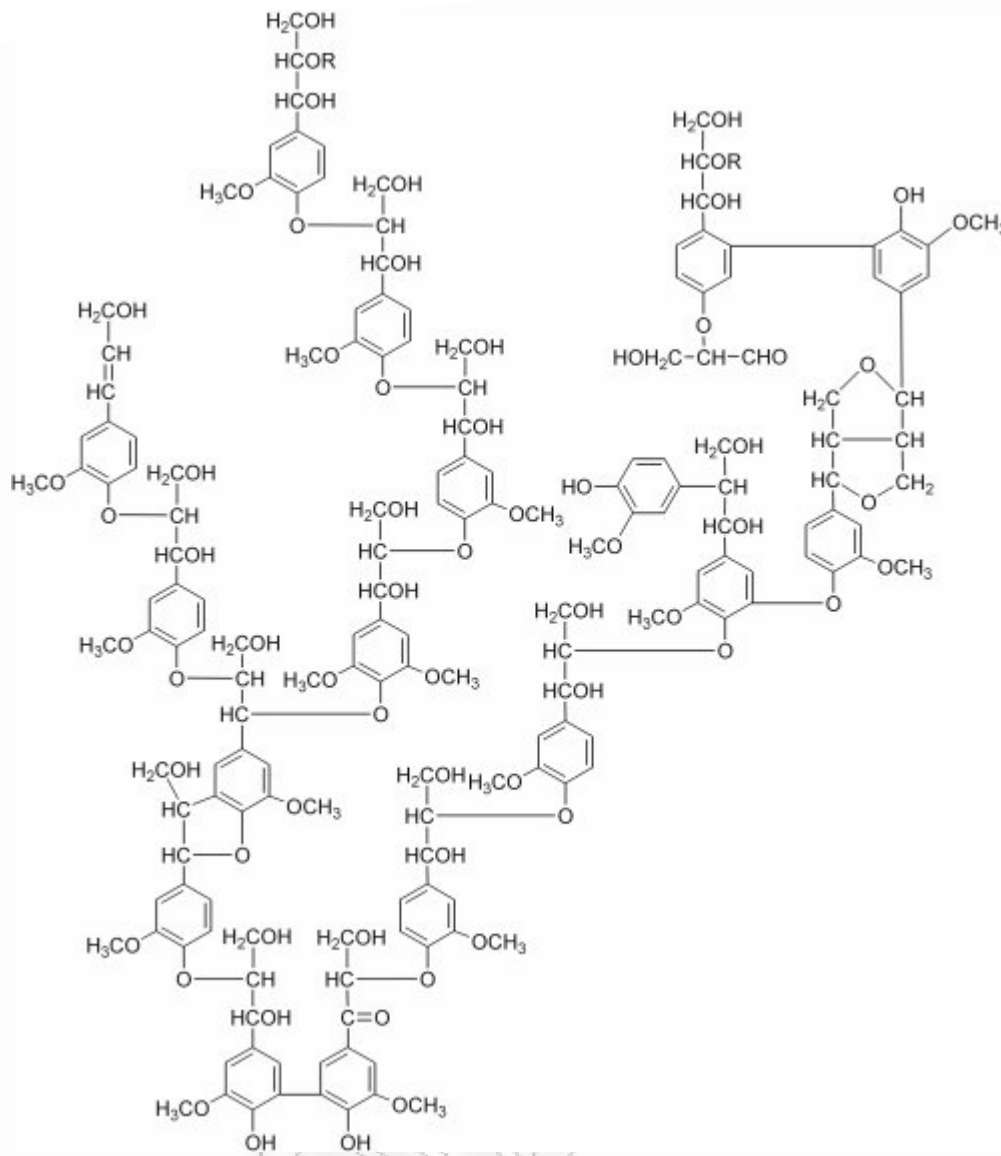
Η λιγνίνη (Lignin) είναι το συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος που δεν είναι πολυσακχαρίτης και που είναι αδιάλυτο σε 72% θειικό οξύ, κατά τον Klason. Είναι η δεύτερη σε ποσότητα μετά την κυτταρίνη πολυμερής ουσία στον φυτικό κόσμο και παίζει σημαντικό ρόλο στην κατασκευή των κυττάρων των κυτταρινούχων υλικών. Το συστατικό το οποίο συγκρατεί τις ίνες της κυτταρίνης μαζί είναι η πολυμερής ουσία της λιγνίνης. Οι συγκολλητικές ιδιότητες της λιγνίνης είναι τόσο σημαντικές ώστε είναι δυνατόν με κατάλληλη κατεργασία να συγκολλήσει κομματάκια ξύλου. [Carre et.al, 1984]

Η λιγνίνη αποτελείται βασικά από ομάδες φαινυλοπροπανίου όπου το φαινύλιο έχει άλλοτε την μορφή γουαιακόλης και άλλοτε συριγγόλης. Στο ξύλο των κωνοφόρων δέντρων βρίσκουμε αποκλειστικά μονάδες γουιακυλπροπυλίου (ποσοστό λιγνίνης 25-35%), ενώ στα αγγειόσπερμα όπως τα άχυρα, βρίσκουμε το μεικτό τύπο γουαικύλ- και συριγγύλ- προπυλίου (ποσοστό λιγνίνης 15-25%). [Neilson & Richards , 1982]

Η χημική σύσταση της λιγνίνης, η οποία είναι μια άμορφη πολυμερής οργανική ουσία, είναι πολύπλοκη. Οι δομικές μονάδες του πολυμερούς της λιγνίνης είναι η p-κουμαρική αλκοόλη, η κωνιφερική αλκοόλη και η σιναπική αλκοόλη. Οι ουσίες αυτές είναι οι πρόδρομοι των άλλων επιμέρους ουσιών που συμμετέχουν στην δομή της λιγνίνης.[Li et. al, 2007]



Εικόνα 1.3: Λιγνίνη κατά Adler

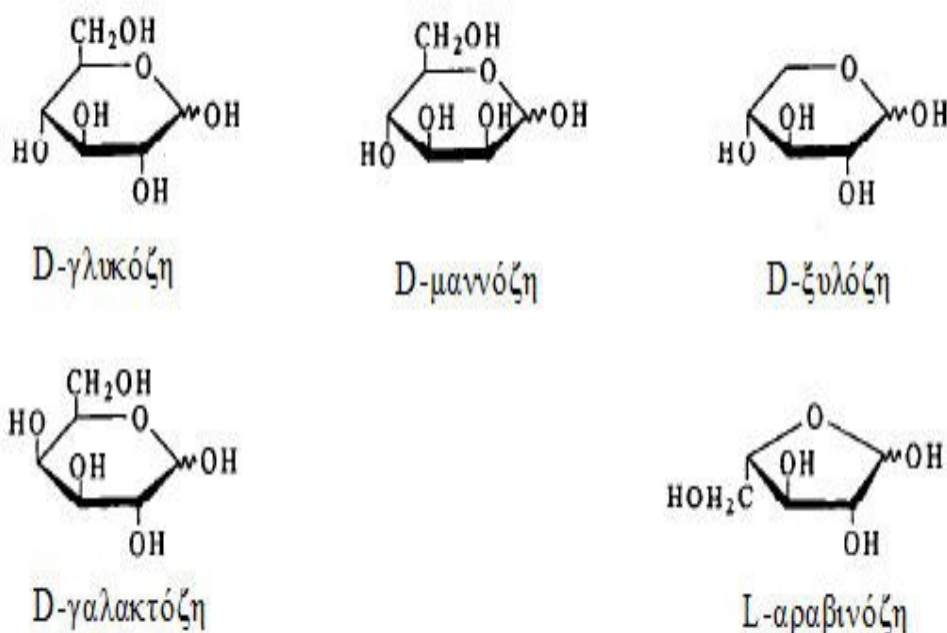


Εικόνα 1.4 : Συντακτικός τύπος Λιγνίνης

1.4. ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΕΣ

Ο όρος ημικυτταρίνες αναφέρεται σε μίγμα πολυσακχαριτών με δομικές μονάδες κυρίως τις πεντόζες D-ξυλόζη, L-αραβινόζη, L-ραμνόζη, L-φουκόζη, αλλά και τις εξόζες D-γλυκόζη, D-μαννόζη, D-γαλακτόζη καθώς και τα ουρανικά οξέα (D-γλυκουρονικό και D-γαλακτουρονικό οξύ). Οι ημικυτταρίνες είναι ετεροπολυμερή, δηλαδή δομούνται από ανυδροομάδες δύο ή περισσότερων από τα παραπάνω σάκχαρα. Ανάλογα με το είδος του μονομερούς που συμμετέχει με το

μεγαλύτερο ποσοστό στη δόμηση των μοριακών αλυσίδων, οι ημικυτταρίνες διακρίνονται σε ξυλάνες, μαννάνες, κλπ. Σε αντίθεση με τα πολυμερή μόρια μιας κυτταρίνης που είναι γραμμικά, τα πολυμερή μόρια των ημικυτταρινών έχουν πλευρικές διακλαδώσεις.[Gaillard, 1965]



Εικόνα 1.5 : Δομικά στοιχεία ημικυτταρίνης

Στη φυσική τους κατάσταση στα κυτταρικά τοιχώματα οι ημικυτταρίνες δεν σχηματίζουν κρυσταλλικές περιοχές. Η ύπαρξη πλευρικών διακλαδώσεων κατά μήκος των μοριακών αλυσίδων μικρού σχετικά μήκους και η παρουσία της λιγνίνης δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη περιοχών μεγάλου βαθμού προσανατολισμού με ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα υδροξύλιά τους. [Haun, 1970]

Οι ημικυτταρίνες κατά τη βιοσύνθεσή τους εναποτίθενται στους πόρους μεταξύ των μικροϊνιδίων της κυτταρίνης σχηματίζοντας ένα συνεχές άμορφο σύστημα που αλληλοεισδύει με αυτό της κυτταρίνης. Απαντούν σε μεγάλα ποσοστά στη μεσοκυττάρια στρώση και στο πρωτοταγές τοίχωμα. Είναι αποδεκτό από τους περισσότερους ερευνητές ότι οι ημικυτταρίνες συνδέονται χημικά με μέρος της λιγνίνης, και μάλιστα πιστεύεται ότι η παρουσία των υδατανθράκων είναι προϋπόθεση για την βιοσύνθεση της λιγνίνης. [Haun, 1970]

Τα σύμπλοκα λιγνίνης-πολυσακχαριτών (όρος που υιοθετήθηκε αφού η πλήρης απομόνωση των συστατικών των λιγνοκυτταρινούχων είναι αδύνατη) σχηματίζονται με αιθερικούς, εστερικούς ή γλυκοζιτικούς δεσμούς. Εκτός από τις ημικυτταρίνες δεν αποκλείεται και χημική σύνδεση της παραπάνω μορφής μεταξύ λιγνίνης και κυτταρίνης.

Οι ημικυτταρίνες ως πολυσακχαρίτες μοιάζουν με την κυτταρίνη στη χημική δομή και στις χημικές ιδιότητες. Τα υδροξύλια τους σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και δίνουν αντιδράσεις προσθήκης, αντικατάστασης και οξειδωσης. Τα μακρομόρια αποικοδομούνται με την επίδραση οξέων, αλκάλων, οξειδωτικών ουσιών και ενζύμων. Οι διαφορές στη χημική δραστηριότητα μεταξύ ημικυτταρινών και κυτταρίνης οφείλονται περισσότερο σε φυσικές και λιγότερο σε χημικές αιτίες. Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες είναι άμορφες και είναι τοποθετημένες στα κυτταρικά τοιχώματα ανάμεσα στα μικροϊνίδια ή στις άμορφες περιοχές. Ένα μεγάλο ποσοστό τους βρίσκεται στη μεσοκυττάρια στρώση. Έτσι τα χημικά αντιδραστήρια έρχονται σε επαφή και αντιδρούν με τις ημικυτταρίνες ευκολότερα από ότι με την κυτταρίνη. Οι χημικές αιτίες για τις διαφορές στη χημική δραστηριότητα ημικυτταρινών και κυτταρίνης είναι το μικρότερο μέγεθος των μακρομορίων των πρώτων, οι πλευρικές τους διακλαδώσεις και η δέσμευση πολλών υδροξυλίων σε ακετυλομάδες. [Magee & Kosric, 1985]

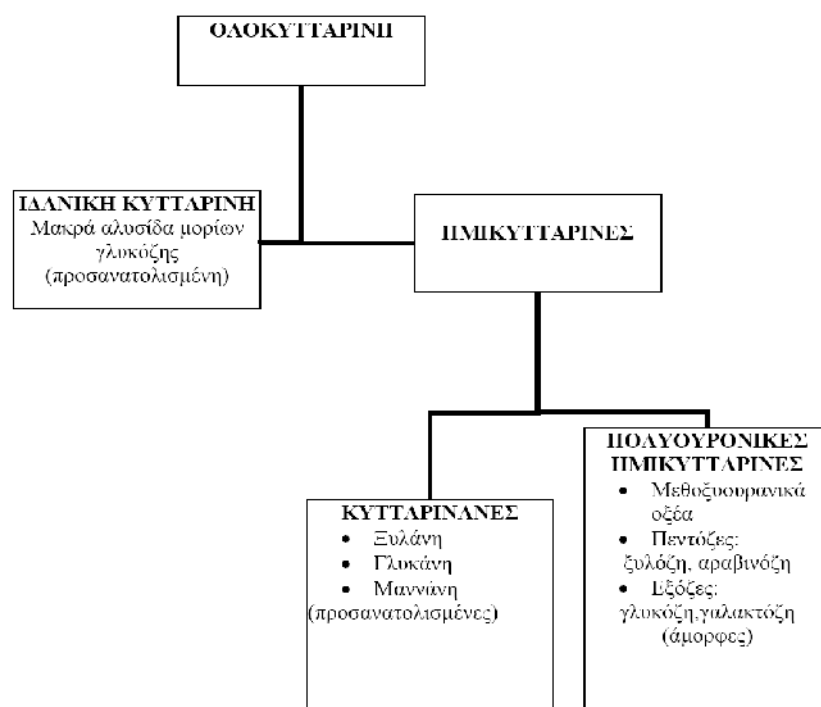
Λόγω της ύπαρξης υδροξυλίων, ακετυλικών και καρβοξυλικών ομάδων στις μοριακές αλυσίδες τους, οι ημικυτταρίνες έχουν μεγάλη υγροσκοπικότητα (περίπου διπλάσια από την κυτταρίνη). Παρόλα αυτά, οι ημικυτταρίνες στη φυσική τους μορφή στα κυτταρικά τοιχώματα είναι στο μεγαλύτερο ποσοστό τους αδιάλυτες στο νερό. Αυτό οφείλεται στην υπερμοριακή δομή τους (δεσμοί υδρογόνου μεταξύ ημικυτταρινών-κυτταρίνης και χημικοί φαινυλ-γλυκοζιτικοί δεσμοί ημικυτταρινών-λιγνίνης). Η προσρόφηση νερού οδηγεί στην διόγκωση των ημικυτταρινών (μεγαλύτερη από της κυτταρίνης λόγω απουσίας κρυσταλλιτών και μεγαλύτερης υγροσκοπικότητας). Όλες οι ημικυτταρίνες είναι αδιάλυτες σε οργανικούς διαλύτες, ενώ διογκώνονται σ' αυτούς με τρόπο ανάλογο της διόγκωσης της κυτταρίνης. [Magee & Kosric, 1985]

Οι ημικυτταρίνες διαιρούνται σε δυο κατηγορίες τις κυτταρινάνες και τις πολυουρονικές κυτταρίνες, διάκριση σημαντική για την εξήγηση φαινομένων που παρουσιάζονται στην όξινη υδρόλυση.

Οι κυτταρινάνες αποτελούνται από πολυσακχαρίτες με ένα ή το πολύ δύο απλά σάκχαρα και όπως δείχνει η υδρόλυση τους φαίνεται να είναι απλές εξοζάνες ή πεντοζάνες. Οι κυτταρινάνες δεν περιέχουν ουρονικά οξέα, αποτελούν τμήμα του κυτταρικού πλέγματος και υπάρχουν σε σύνδεση μόνο με την κυτταρίνη.

Οι πολυουρανικές κυτταρίνες είναι ημικυτταρίνες που περιέχουν μεγάλα ποσά από εξουρονικά οξέα (γλυκουρονικό, γαλακτουρονικό) μεθόξυ-, ακετυλομάδες και ελεύθερες καρβόξυ- ομάδες, όπως επίσης πεντόζες και εξόζες. Οι κυτταρινάνες μπορεί να αποτελέσουν μέχρι και το 50% του συνόλου των ημικυτταρινών. Οι πολυουρανικές κυτταρίνες έχουν βραχύτερες αλυσίδες και συνδέονται χαλαρά με το πλέγμα της κυτταρίνης, δηλαδή έχουν μικρότερη αντίσταση στην επίδραση χημικών μέσων όπως τα οξέα.

Το σύνολο των πολυσακχαριτών του κυτταρικού τοιχώματος τη φυτικής ύλης (κυτταρίνης και ημικυτταρίνης) αποτελεί την ολοκυτταρίνη. Συνολικά μπορούμε να δώσουμε μία σχηματική ταξινόμηση των υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών με το ακόλουθο σχήμα.



Εικόνα 1.6: Ταξινόμηση υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος

1.5. ΑΧΥΡΟ

Ανάμεσα στα διάφορα υπολείμματα των γεωργικών καλλιεργειών είναι και το άχυρο σιτηρών. Είναι ένα λιγνοκυτταρινούχο υλικό, πλούσιο σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνη, όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα. Η υδρόλυση του συνεπώς θα έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή σακχάρων, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πηγή άνθρακα σε διάφορες εφαρμογές όπως είναι και η παραγωγή αιθανόλης. Η ετήσια παραγωγή της Ελλάδας σε σιτάρι, κριθάρι και άχυρο κατά την δεκαετία 1991-2000 σύμφωνα με τα στοιχεία του Υπ. Γεωργίας είχε ως κατωτέρω:

Έτος	Σιτάρι	Κριθάρι	Άχυρο *
2000	1770	255	1114
1999	2022	320	1288
1998	2167	334	1375
1997	1849	348	1208
1996	1762	346	1159
1995	2138	440	1418
1994	2472	446	1605
1993	2012	391	1322
1992	2302	436	1506
1991	3216	502	2045

* Υπολογίζεται στο 0,55 του βάρους του καρπού

Πίνακας 1.7: Ετήσια παραγωγή άχυρου και δημητριακών σε χιλιάδες τόνους

Δηλαδή η μέση ετήσια παραγωγή άχυρου από σίτο και κριθάρι που αποτελούν τα δύο σπουδαιότερα δημητριακά στην Ελλάδα υπολογίζεται περίπου στους 1.400.000 τόνους. Το μεγαλύτερο μέρος του άχυρου περίπου 40% παράγεται στην Μακεδονία και Θράκη ενώ το 23% παράγεται στη Θεσσαλία.

Ένα μικρό μέρος από το παραγόμενο άχυρο, γύρω στους 40.000 τόνους οδεύει για κτηνοτροφική χρήση ενώ μεγάλες ποσότητες καίγονται δημιουργώντας ποικίλα προβλήματα περιβαλλοντικής ρύπανσης. Επίσης το άχυρο θεωρείται πολύ

καλό υλικό για την παραγωγή κομπόστας σε ανάμιξη με άλλα γεωργικά κυρίως απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση σε άζωτο. Έτσι, μεγάλες ποσότητες απορροφώντας από τις βιομηχανίες παραγωγής καθώς και άλλες εταιρίες κομποστοποίησης. Επίσης με ημιστερεά ζύμωση και μετά από προεπεξεργασία με οξέα, το άχυρο μετατρέπεται σε ζωτοτροφή μηρυκαστικών. Αν και η τιμή του είναι πολύ μικρή στον τόπο παραγωγής του, το μεγαλύτερο έξοδο που πρέπει να ληφθεί υπόψη για την εκτίμηση του κόστους του τελικού προϊόντος, είναι η δαπάνη συλλογής και μεταφοράς.[Ballesteros et. al, 2000]



Εικόνα 1.8 : Μπάλες άχυρου στοιβαγμένες σε κυλινδρική διάταξη

Η τροποποίηση του άχυρου για χρήση του ως προσροφητικό υλικό περιλαμβάνει συγκεκριμένα στάδια τα οποία περιγράφονται παρακάτω:

- **Ελλάτωση Μεγέθους**

Το άχυρο είναι εναποθετημένο σε σχήμα μπάλας στις εγκαταστάσεις του εργαστηρίου.



Εικόνα 1.9 : Άχυρο πριν την ελλάτωση του μεγέθους του.

Για την τοποθέτηση και την ομαλή εισαγωγή του άχυρου στο αυτόκλειστο, γίνεται χειροκίνητα ελλάτωση μεγέθους στο άχυρο. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται χειροκίνητη κοπή του σε διαστάσεις 1 έως 2 cm.



Εικόνα 1.10 : Άχυρο μετά την ελάτωση του μεγέθους του.

- **Επεξεργασία στο Αυτόκλειστο**

Στην συνέχεια τοποθετείται το άχυρο στο αυτόκλειστο δοχείο μαζί με τα υπόλοιπα, διαφορετικά κατά περίπτωση, αντιδρώντα. Εκεί, συντελείται η επιθυμητή αντίδραση μετά το πέρας της οποίας το άχυρο εξάγεται από το αυτόκλειστο δοχείο και προωθείται στο στάδιο της διήθησης.



Εικόνα 1.11 : Μεταλλικός αυτόκλειστος αντιδραστήρας χωρητικότητας 3,75 λίτρων

- **Ξήρανση**

Μετά την απομάκρυνση του άχρου από το στάδιο της διήθησης, το άχυρο τοποθετείται στον φούρνο όπου και παραμένει για 24 ώρες σε θερμοκρασία 140⁰C. Με το πέρας αυτού του διαστήματος, λαμβάνεται δείγμα ενός γραμμαρίου από το άχυρο το οποίο τοποθετείται σε κάψα στον φούρνο για 2 ώρες στην ίδια θερμοκρασία. Με το πέρας αυτού του διαστήματος, η κάψα τοποθετείται στο ξηραντήριο για 2 ώρες και έπειτα ζυγίζεται εκ νέου και μέσω της διαφοράς του βάρους υπολογίζεται η υγρασία του δείγματος.



Εικόνα 1.12 : Φούρνος στον οποίο πραγματοποιείται το στάδιο της ξήρανσης.



Εικόνα 1.13 : Ξηραντήρια όπου τοποθετούνται οι κάψες και τα υλικά που συμμετέχουν στο στάδιο της ξήρανσης

- **Προσρόφηση**

Στο στάδιο της προσρόφησης εξετάζεται η προσροφητική ικανότητα του δείγματος άχρου που λήφθηκε από την παραπάνω διαδικασία σε συγκεκριμένες ουσίες. Αυτές μπορεί να είναι methylene blue, νερό, πετρελαιοειδή κ.λ.π.



Εικόνα 1.14 : Εξέταση προσροφητικής ικανότητας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ-ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Προσρόφηση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο διάφορες επιφάνειες στερεών σωμάτων συγκρατούν ξένες ουσίες από υγρά. Διακρίνεται σε χημειορόφηση, η οποία χαρακτηρίζεται από τη δημιουργία χημικού δεσμού μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφούντος υλικού (π.χ. κατάλυση) καθώς και στην φυσική προσρόφηση (physisorption) η οποία χαρακτηρίζεται από την δημιουργία διαμοριακών δυνάμεων (Van der Waals). [D.H. Everett, 2001]

Η επιφάνεια που συγκρατεί τις ουσίες λέγεται προσροφητικό μέσο (absorbent), ενώ η συγκρατούμενη ουσία λέγεται προσροφούμενη ουσία (absorbate). Πολλά στερεά σώματα χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση διαφόρων προσμίξεων από υγρά. Τα κοινά προσροφητικά μέσα έχουν κατά κανόνα μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, ενώ τα πιο γνωστά από αυτά είναι ο ενεργός άνθρακας (activated carbon), το διοξείδιο του πυριτίου (silica gel) και η ενεργή αλουμίνα (activated alumina) [McMillan, 1994]

Το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε αρχικά στις επιφάνειες στερεών ουσιών, οι οποίες είναι πηγές ελκτικών δυνάμεων, γιατί τα άτομά τους συνορεύουν μονόπλευρα με τα ομοειδή άτομα του πλέγματος του στερεού. Κατά αυτό τον τρόπο όμως δημιουργούνται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια του στερεού, η οποία μπορεί να συγκρατεί ξένα μόρια ή άτομα πολύ ισχυρά. Αργότερα το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε και σε υγρές επιφάνειες, οι οποίες όμως συγκρατούν ξένες ουσίες με λιγότερη δύναμη από ότι οι στερεές.

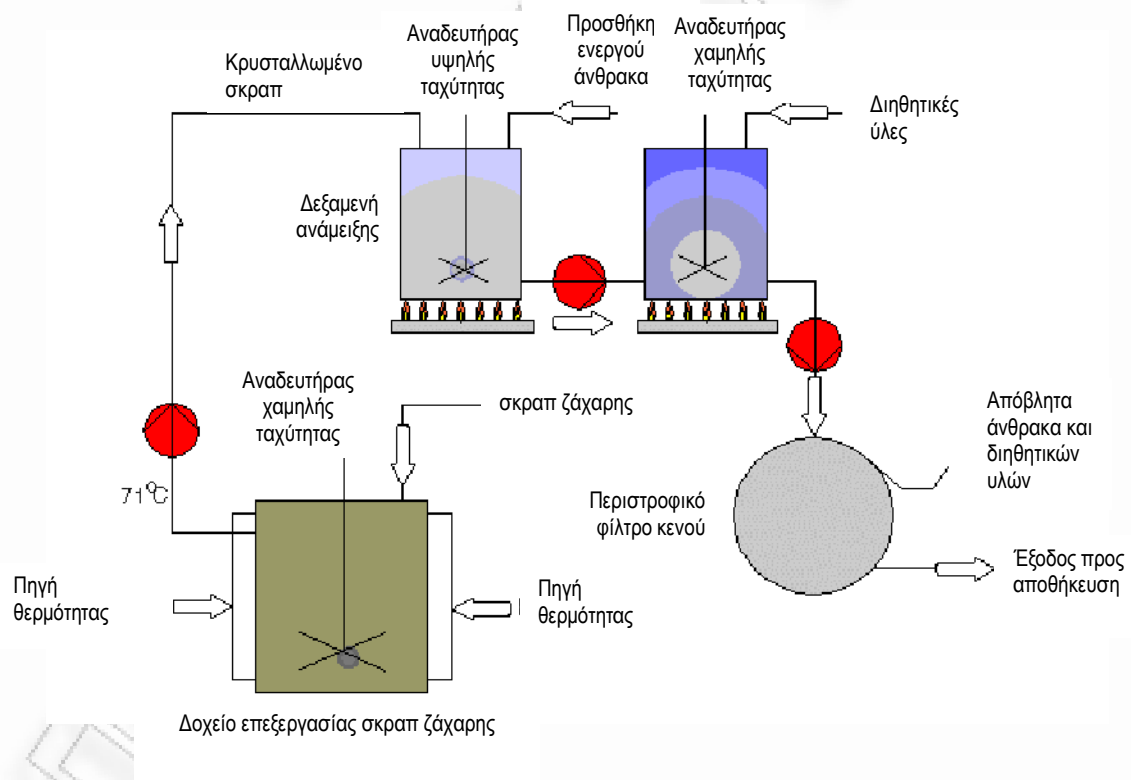
Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι γενικό και παρατηρείται σε πάρα πολλές περιπτώσεις, κυριότερες από τις οποίες είναι οι εξής:

Προσρόφηση ατμών και αερίων από στερεά:

Η συστηματική μελέτη του φαινομένου αυτού οδήγησε στην ανακάλυψη του ενεργού άνθρακα ως απορροφητικού μέσου μεγάλης ικανότητας και την χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιογόνες μάσκες.

Προσρόφηση ουσιών σε διαλύματα από στερεά:

Η προσρόφηση αυτή διακρίνεται σε τρεις υποκλάδους και συγκεκριμένα τη θετική, την αρνητική και την ουδέτερη προσρόφηση.



Εικόνα 2.1:Τυπικό διάγραμμα διεργασιών για την επεξεργασία σκραπ (καταλοίπων) ζάχαρης.

Προσρόφηση ουσιών από υγρά:

Το παραπάνω φαινόμενο δεν είναι τόσο διαδεδομένο (τουλάχιστον στην βιομηχανία) όσο αυτό της προσρόφησης ουσιών από στερεά, αφού όπως έχει προαναφερθεί στην προσρόφηση ουσιών από στερεά αναπτύσσονται σαφέστερα μεγαλύτερες δυνάμεις.

Όταν ένα διάλυμα έρχεται σε επαφή με ένα στερεό προσροφητικό μέσο, μόρια της προσροφούμενης ουσίας μεταφέρονται από το υγρό στο στερεό, μέχρι που η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα να έρθει σε ισορροπία την προσροφούμενη ουσία στο στερεό. Η στοιχειώδης ισορροπία, σε μια δοσμένη θερμοκρασία, συνήθως αντιπροσωπεύεται από μια ισόθερμη προσρόφηση η οποία είναι η σχέση ανάμεσα στην προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας στερεού και στην συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου στο διάλυμα. Επειδή δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μια εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των σχημάτων της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου τα οποία αναφορικά είναι τα εξής:

- Η ισόθερμη του Langmuir για την προσρόφηση ενός προσροφητικού μέσου από υγρό διάλυμα.
- Η εξίσωση των Brunauer-Emmett-Teller (BET) που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαστρωματική προσρόφηση.
- Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich για τα αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις. Συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα.

Οι εφαρμογές της προσρόφησης είναι σημαντικότερες. Παρακάτω περιγράφονται ορισμένες από τις πιο διαδεδομένες:

- ◆ Χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της προσρόφησης μπορούμε να επιτύχουμε υψηλό κενό σε περιπτώσεις χαμηλής θερμοκρασίας κατά τις οποίες η προσρόφηση αερίων από στερεά είναι έντονη. Αναφορικά, το κενό που μπορούμε να επιτύχουμε είναι της τάξης των 10^{-7} mmHg.
- ◆ Μια επίσης πολύ σημαντική εφαρμογή της προσρόφησης είναι ο διαχωρισμός μίγματος αερίων από ορισμένη προσροφητική ουσία, που παρουσιάζει ξεχωριστή ικανότητα προσρόφησης για κάθε αέριο. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να διαχωρίσουμε τα ευγενή αέρια, καθώς τη γκαζολίνη και τα εξάνια από το πετρέλαιο.
- ◆ Μια από τις κυριότερες εφαρμογές της προσρόφησης είναι και η χρωματογραφία.
- ◆ Τέλος, άλλη μια εφαρμογή είναι ο καθαρισμός του νερού χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο τον ενεργό άνθρακα, καθώς και η χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιγόνες μάσκες, για την προστασία από τοξικά αέρια.

Η λειτουργία της προσρόφησης είναι ευρύτατα διαδεδομένη στη βιομηχανία. Μετά την διαδικασία της προσρόφησης το προσροφητικό μέσο είναι δυνατόν να πεταχθεί ύστερα από μια χρήση. Πρακτικά, όμως, τα οικονομικά της διαδικασίας κάνουν απαραίτητη την αναγέννηση του προσροφητικού μέσου με απώτερο σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του.

2.2.ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Τα βιομηχανικά προσροφητικά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το είδος και τις ιδιότητες τους:

Πηγή: http://en.wikipedia.org/wiki/Adsorption#Characteristics_and_general_requirements

ΕΙΔΟΣ	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΥΛΙΚΑ
Υλικά που περιέχουν οξυγόνο (Oxygen containing compounds)	Παρουσιάζουν αυξημένη υδροφιλικότητα και πολικότητα	Οξείδιο του πυριτίου Ζεόλιθοι
Υλικά βασισμένα στον άνθρακα (Carbon based compounds)	Παρουσιάζουν αυξημένη υδροφοβικότητα και είναι μη πολικά	Ενεργός άνθρακας Γραφίτης
Υλικά βασισμένα σε πολυμερή (Polymer based compounds)	Είναι πολικές ή μη πολικές ενεργές ομάδες σε πολυμερική μήτρα	Πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG) Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE)

Πίνακας 2.1: Ταξινόμηση προσροφητικών υλικών ανάλογα με ανάλογα με το είδος και τις ιδιότητες τους

Στην συνέχεια παρατίθεται πίνακας με τις φυσικές ιδιότητες των κυριότερων προσροφητικών μέσων. Αυτές οι ιδιότητες επηρεάζουν άμεσα την προσροφητική ικανότητα, τον βαθμό προσρόφησης και την πτώση πίεσης στην προσροφητική επιφάνεια.

Πηγή: http://www.epa.gov/eogap1/Materials/APTI%20415%20student/415%20Student%20Manual/415_Chapter_4_12-15-2008.pdf

Φυσικές ιδιότητες των κυριότερων προσροφητικών μέσων					
Προσροφητικό	Internal Porosity (%)	Surface Area (m ² /gm)	Pore Volume (cm ³ /gm)	Bulk Dry Density (gm/cm ³)	Mean Pore Diameter (Å)
Ενεργός Άνθρακας	55-75	60-1600	0.80-1.20	0.35-0.50	1500-2000
Ενεργή Αλουμίνα	30-40	200-300	0.29-0.37	0.90-1.00	1800-2000
Ζεόλιθοι	40-55	60-700	0.27-0.38	0.80	300-900

Πίνακας 2.2: Φυσικές ιδιότητες των κυριότερων προσροφητικών μέσων

- Ενεργός Άνθρακας:

Τα κύρια υλικά παρασκευής του ενεργού άνθρακα είναι το κάρβουνο (ασφαλτούχο και λιγνιτικό) , η τύρφη και ο κοκκοφοίνικας. Ο ενεργός άνθρακας από ασφαλτούχα πετρώματα παρουσιάζει μικρό μέγεθος πόρων, μεγάλη ειδική επιφάνεια (900g/m²), μεγάλη φαινόμενη πυκνότητα (0,50g/m²) και μεγάλη σκληρότητα. Χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση χαμηλών συγκεντρώσεων ενώσεων μικρού μοριακού βάρους ενώσεων από την υγρή φάση. Ο ενεργός άνθρακας από λιγνίτη έχει το μεγαλύτερο μέγεθος πόρων, μικρότερη ειδική επιφάνεια (650g/m²) και μικρότερη φαινόμενη πυκνότητα. Χρησιμοποιούνται κυρίως για αφαίρεση χρώματος. Ο ενεργός άνθρακας από κοκκοφοίνικα παρουσιάζει μεγάλο ποσοστό μικροπόρων και μεγάλη ειδική επιφάνεια (1000g/m²). Χρησιμοποιείται κυρίως στην απομάκρυνση αερίων ρύπων.

Ο ενεργός άνθρακας και οι διάφορες χρήσεις του.

Σκοπός	Εφαρμογές	Παραδείγματα
<i>Αέρια φάση</i>		
Ανάκτηση	Ανάκτηση ατμών βενζίνης	Ανάκτηση βενζίνης ως καύσιμο
	Ανάκτηση διαλύτη	Κυκλοεξανόνη, τριχλωροεθάνιο, Μεθυλο-αιθυλο-κετόνες (MEK), διθειούχος άνθρακας (CS ₂)
Απόσμιση	Απομάκρυνση οσμών δωματίου	Καπνός, CO, φίλτρα δωματίου, Οσμές τουαλέτας, οσμές κατοικίδιων ζώων
	Ψυγείο / Καταψύκτης	Αποσμητής
	Αυτοκίνητο	Φίλτρα αέρα της καμπίνας
	Καπνός τσιγάρων	Φίλτρα τσιγάρων
	Νοσοκομείο	Απομάκρυνση αναισθητικών αερίων
	Απομάκρυνση όζοντος	Φωτοτυπικά, Εκτυπωτές Laser
Επικίνδυνα αέρια	Κλειστό περιβάλλον	Απομάκρυνση διοξινών, Διαστημόπλοια, CO ₂ κάτω από το έδαφος
Διαχωρισμός αερίων	Αζωτο	Διαχωρισμός αερίου αζώτου
	Άλλα αέρια	Ραδιενεργά αέρια
<i>Υγρή φάση</i>		

Επεξεργασία νερού	Εργοστάσιο υγρών αποβλήτων	Καθαρισμός υγρών αποβλήτων
	Επεξεργασία πόσιμου νερού	Απομάκρυνση τριχλωρομεθανίου, χλωρίνης, πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), αρσενικού.
Αποχρωματισμός βιομηχανικών χημικών	Βιομηχανική χρήση	Λεύκανση ζάχαρης, φαρμακευτική χρήση, διύλιση ούσκι
Ιατρικές εφαρμογές	Ιατρική και νοσηλευτική	Συσκευές καθαρισμού νεφρού, νοσηλευτικές προμήθειες, αντιασφυξιογόνες μάσκες
Ηλεκτρονικά	Ηλεκτρόδια	Πυκνωτές διπλής στιβάδας, σκληροί δίσκοι
Ανάκτηση μετάλλων	Ανάκτηση χρυσού	Ανάκτηση χρυσού

- Οξειδίο πυριτίου

Το οξειδίο πυριτίου είναι μια χημικά αδρανής, μη τοξική, πολική και με βάση τις διαστάσεις σταθερή (< 400 °C ή 750 °F) άμορφη μορφή SiO₂. Παρασκευάζεται από την αντίδραση μεταξύ του πυριτικού άλατος νατρίου και του οξικού οξέος, το οποίο ακολουθείται από μια σειρά διαδικασιών μετέπειτα επεξεργασίας όπως η γήρανση, το πάστωμα, κ.λπ. Αυτές οι μέθοδοι επεξεργασίας οδηγούν στις διάφορα μεγέθη πόρων. Το πυρίτιο χρησιμοποιείται για την ξήρανση αερίων (π.χ. οξυγόνο, φυσικό αέριο) και την προσρόφηση των βαριών (πολικών) υδρογονανθράκων από το φυσικό αέριο.

- Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι φυσικά ή σύνθετοι κρυσταλλικοί που έχουν ένα επαναλαμβανόμενο δίκτυο πόρων που απελευθερώνουν νερό σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι ζεόλιθοι είναι πολικοί στην φύση. Κατασκευάζονται από μια πηγή πυριτίου σε μια χύτρα πίεσεως που ακολουθείται από την ιονική ανταλλαγή με ορισμένα κατιόντα (Na⁺, Li⁺, Ca²⁺, K⁺, NH₄⁺). Η διάμετρος καναλιών των ζεολιθικών κλωβών κυμαίνεται από 2 έως 9 Å (200 έως 900pm). Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται στην ξήρανση αερίων, την αφαίρεση του CO₂ από το φυσικό αέριο, την αφαίρεση κοβαλτίου από τον ανασχηματισμό του αερίου, το διαχωρισμό αέρα, καταλυτική διάσπαση και καταλυτική σύνθεση και τον ανασχηματισμό.

Εναλλακτικά προσροφητικά μέσα

Ένα βασικό μειονέκτημα του ενεργού άνθρακα είναι το υψηλό του κόστος. Για το λόγο αυτό, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για φθηνά υλικά τα οποία είναι διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα του ενεργού άνθρακα στη διαδικασία της προσρόφησης χρωστικών από υγρά απόβλητα. Τέτοια, είναι κυρίως υπολείμματα ξύλου και αγροτικά κατάλοιπα είτε απροκατατέργαστα είτε προκατεργασμένα.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν το πριονίδι ξύλου και πολλά αγροτικά κατάλοιπα όπως άχυρο, ροκανίδια και κότσαλα αραβοσίτου. Τα υλικά αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην απομάκρυνση χρωστικών ουσιών από απόβλητα βαφείων ή κλωστοϋφαντουργικών μονάδων. [Fengel & Wegener, 1984]

Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν υλικά όπως πριονίδι προκατεργασμένο με φορμαλδεΰδη ή θειικό οξύ καθώς επίσης και λιγνοκυτταρινούχα μέσα, προκατεργασμένα με πολυαιθυλενίνη, που παράγονται από αγροτικά κατάλοιπα.

Αλλά προϊόντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά μέσα, με μικρότερη όμως προσροφητική ικανότητα είναι η φλούδες μπανάνας η πορτοκαλιού, ρητίνες, ο καολίνης και κοκκοποιημένο υδροξείδιο του σιδήρου. Η καταλληλότητα ενός υλικού για προσροφητικό μέσο καθορίζεται συνήθως από τα αποτελέσματα της διαδικασίας της κινητικής προσρόφησης είτε σε συνθήκες συνεχούς είτε σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ-ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα τελευταία εκατό χρόνια πολυάριθμοι ερευνητές ασχολήθηκαν με την χημεία και την τεχνολογική χρησιμοποίηση της υδρόλυσης (hydrolysis). Σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές των κυτταρινούχων λαμβάνει χώρα όξινη υδρόλυση. Η ετερογενής σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων , που αποτελούνται από κυτταρίνη, με πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή υδροξύλια, ημικυτταρίνες με ακεταλικές και εστερικές ομάδες, και λιγνίνη, με φαινολικές, αλκοολικές και ψευδο-όξινες ομάδες, οι γέφυρες υδρογόνου μεταξύ των δραστικών ομάδων, και την μερικώς κρυσταλλική και μερικώς άμορφη δομή της κυτταρίνης, επιτρέπουν αναρίθμητες πιθανότητες αντίδρασης. [Beluza et. Al, 1986]

Στην περίπτωση της αυτουδρόλυσης, δεν υπάρχει οξύ και το υλικό υδρολύεται μόνο με την παρουσία νερού. Σε αντίθεση με την όξινη υδρόλυση, όπου το οξύ εισάγεται εξ αρχής, στην αυτουδρόλυση παρατηρείται χαμηλή παραγωγή οξέος κατά την διάρκεια της αντίδρασης.

Έχουν σχεδιαστεί διεργασίες που χρησιμοποιούν 0,5-1,5% θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες, 180-240 °C. Σε αυλωτούς αντιδραστήρες, η διάρκεια της αντίδρασης κυμαίνεται από λίγα λεπτά μέχρι λίγα δευτερόλεπτα, ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης. Όταν η αντίδραση γίνεται σε ένα στάδιο και σε υψηλή θερμοκρασία, τότε τα σάκχαρα από τις πεντοζάνες μετατρέπονται σε φουρφουράλη. Η απόδοση σε γλυκόζη δεν ξεπερνά το 55%, και σχηματίζονται μεγάλα ποσά από προϊόντα καταστροφής, ανεπιθύμητα για την βιομετατροπή σε αιθανόλη. Οι διεργασίες αυτές έχουν το πλεονέκτημα ότι κατεργάζονται υψηλές συγκεντρώσεις λιγνοκυτταρινούχων και παράγουν υδρολύματα με υψηλές συγκεντρώσεις γλυκόζης, αν και λόγω υγρού προς στερεό κάτω από 5:1 δημιουργούν τεχνικά προβλήματα. Για να διασωθεί η ξυλόζη (από τις πεντοζάνες) για παραπέρα μετατροπή της, απαιτείται να διαιρεθεί η διεργασία σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η προϋδρόλυση των

ημικυτταρινών με αραιό θειικό οξύ ή υδροχλωρικό ή οξικό οξύ σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Το δεύτερο στάδιο, σε υψηλές θερμοκρασίες για την υδρόλυση της κυτταρίνης μπορεί να λάβει χώρα σε αυλωτό αντιδραστήρα εμβολικής ροής.[32, 47]

Η υδρόλυση των πεντοζανών μπορεί να γίνει σε πολύ χαμηλό λόγο υγρού προς βιομάζα (2,5-15 ml/g), με καταλυτή θειικό οξύ, στην περιοχή 125-155° C. Η μεταφορά θερμότητας μπορεί να διευκολυνθεί με ανάμειξη αδιάλυτου λαδιού στο σύστημα αντίδρασης. Βρέθηκε ότι ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις σε πολύ το ελέγχον στάδιο (rate- controlling step) είναι η χημική αντίδραση (chemical reaction), και όχι η μεταφορά μάζας. Στις συνθήκες αυτές έχει σημασία η ποσότητα οξέος ανά μονάδα βιομάζας. Είναι επίσης απαραίτητη μια ποσότητα οξέος για να υπερκαλύψει την ικανότητα εξουδετέρωσης (neutralizing property) της βιομάζας . [Parisi, 1989]

Η υδρόλυση των ημικυτταρινών μπορεί να γίνει και με στερεό υπεροξύ (solid sureacid), όπως το Nafion (ρητίνη υπερφθοριωμένου σουλφονικού οξέος). Το βασικό πλεονέκτημα εδώ είναι το ότι το υδρόλυμα δεν περιέχει προϊόντα καταστροφής (decomposition products) των παραγόμενων μονοσακχαριτών. Η κινητική υδρόλυσης των ημικυτταρινών δεν διαφέρει από την αντίστοιχη των συνηθισμένων αραιών οξέων. Στους 130 °C αρχίζουν να εμφανίζονται προβλήματα διάχυσης . [Beluza et. Al, 1986]

Κατεργασία άχυρου σιταριού (wheat straw) με τριφθοροοξικό οξύ (TFA) δίνει απόδοση σε ξυλόζη 80% επί της ξυλάνης των ημικυτταρινών του άχυρου. Η κυτταρίνη είναι σχεδόν απρόσβλητη στις ίδιες συνθήκες, όπως φαίνεται από τις αποδόσεις σε γλυκόζη. Η αποικοδόμηση της ξυλόζης είναι ασήμαντη σε σχέση με αυτήν που αντιστοιχεί στην ίδια κανονικότητα υδροχλωρικού οξέος. Το 10% της λιγνίνης μετατρέπεται σε υδατοδιαλυτά κλάσματα. Η ζύμωση έδειξε ότι η παραγόμενη κατά την υδρόλυση φουρφουράλη και τα τοξικά παραπροϊόντα της λιγνίνης δεν είναι σε ποσά ικανά να παρεμποδίσουν την παραγωγή αιθανόλης . Και κατά την υδρόλυση των βολβών του αρτόδενδρου της Ιερουσαλήμ (Jerusalem artichoke) με θειικό οξύ σε pH 3 με 4, και θερμοκρασία 120-150 C, με αποδόσεις πάνω από 95% σε σάκχαρα, ο σχηματισμός της 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλης (5-HMF) λόγω καταστροφής στα υδρολύματα δεν ξεπέρασε τα όρια τοξικότητας (1g. kg) για παραπέρα ζύμωση . Από τα υδρολύματα κυτταρινούχων αιωρημάτων με αραιό θειικό οξύ είναι δυνατή και η παραγωγή μικροβιακής μάζας .

Είναι δυνατή η παραγωγή των φυτικών υδατανθράκων κατά την υδρόλυση των αγροτικών παραπροϊόντων με αραιό θειικό οξύ και χαμηλή σχέση υγρό προς στερεό, στους 140-160 °C. Η υδρόλυση μπορεί να γίνει σε υδρολυτήρες (hydrolyzers) διαλείποντος έργου (batch process) ή συνεχούς έργου (continuous process), ακόμη και σε χαμηλής δυναμικότητας εγκαταστάσεις, που λειτουργούν είτε σε ατμοσφαιρική είτε σε υψηλή πίεση .

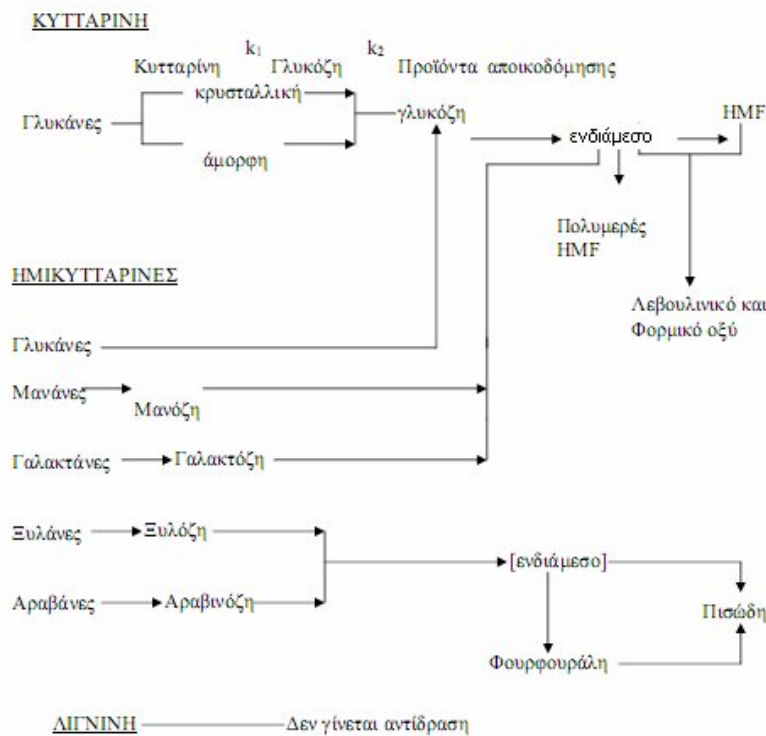
Το άχυρο των δημητριακών, αν και χρησιμεύει σαν τροφή των βοοειδών κλπ, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανική παραγωγή. Βέβαια η βιομηχανική του χρήση παρουσιάζει προβλήματα: υπάρχει εποχιακά, συλλέγεται δύσκολα, έχει μεγάλη υγρασία, αποθηκεύεται και μεταφέρεται δύσκολα λόγω του μεγάλου όγκου του, έχει μικρή πυκνότητα στον υδρολυτήρα, και φιλτράρεται δύσκολα . Κατά την θέρμανση της φυτικής ύλης στους υδρολυτήρες (διαλείποντος ή συνεχούς έργου), η μεταφορά θερμότητας δημιουργεί αρκετά προβλήματα. Η μοντελοποίηση της δυναμικής συμπεριφοράς της θέρμανσης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της κατανομής της θερμοκρασίας στον υδρολυτήρα και προσδιορίζει την διακύμανση της θερμοκρασίας μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης, βοηθώντας έτσι στην επίλυση των προβλημάτων. [Scalbert et. al, 1986]

Έχουν εντοπιστεί στους υδρολυτήρες πολλά τεχνολογικά προβλήματα, όπως η διάβρωση λόγω της παρουσίας οξέος σε υψηλές θερμοκρασίες, η τροφοδοσία και η διακίνηση των στερεών και η ομοιόμορφη κατανομή τους. Το σημαντικότερο, όμως, είναι η επίδραση του τύπου του αντιδραστήρα στην παραγωγή ζυμώσιμων εξοζών, δηλαδή στην συγκέντρωσή τους στο υδρόλυμα, στην ποιότητα αυτού, και στο ενεργειακό και οικονομικό κόστος. Ο αντιδραστήρας τύπου percolator (κλίνη διαβροχής ημιδιαλείποντος έργου ομοροής ή αντιροής), φαίνεται να έχει κάποια πλεονεκτήματα.

Κατά την λειτουργία του percolator, προϊόντα της σύστασης του φυτού (οξικό και ουρανικό οξύ, φορμαλδεύδη, κλάσμα υδατοδιαλυτής λιγνίνης) περνούν στο διάλυμα, μαζί με τα σάκχαρα, καθώς και τα προϊόντα καταστροφής των σακχάρων

(φουρφουράλη, υδροξυμεθυλοφουρφουράλη, φορμικό, και λεβουλικό οξύ). Τα πρώτα εξαρτώνται από την σύσταση του κυτταρινούχου υλικού, ενώ τα τελευταία, τα προϊόντα καταστροφής, εξαρτώνται από τις παραμέτρους της διεργασίας: τις σταθερές υδρόλυσης, το χρόνο διάβασης του στερεού μέσω του υγρού (percolation time), την θερμοκρασία. Η δυναμική σχηματισμού αυτών των ουσιών έχει μεγάλη σημασία, γιατί επιδρά αρνητικά στην ποιότητα του υδρολύματος. [McMillan, 1994]

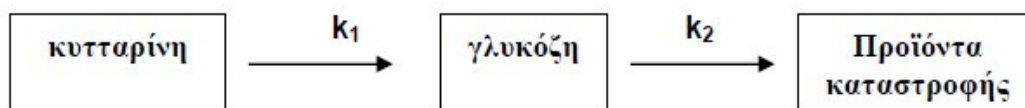
Όπως φαίνεται από τις προηγούμενες παραγράφους, η υδρόλυση κυτταρινούχου υλικού με πυκνό οξύ είναι ομογενής, οπότε η περιγραφή της δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα προβλήματα. Η υδρόλυση όμως με αραιό οξύ είναι ετερογενής, και η μοντελοποίησή της έχει απασχολήσει πάρα πολλούς ερευνητές. Το σύνολο των κυριότερων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη υδρόλυση ενός τυπικού λιγνοκυτταρινούχου υλικού [Grettlein 1975] είναι :



Σχήμα 3.1. Το σύνολο των κυριότερων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη υδρόλυση ενός τυπικού λιγνοκυτταρινούχου υλικού

όπου HMF: υδροξυμεθυλοφουρφουράλη

Στα σχήματα αυτά των αντιδράσεων υδρόλυσης ως βασικό εργαλείο μοντελοποίησης χρησιμοποιείται το κινητικό μοντέλο του Saeman. Το 1945, διατυπώθηκε για την υδρόλυση της κυτταρίνης το εξής κινητικό μοντέλο δυο διαδοχικών αντιδράσεων πρώτης τάξης :



Οι διαφορικές εξισώσεις του μοντέλου αυτού είναι :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_2 C_B + k_1 C_A$$

όπου C_A η συγκέντρωση της κυτταρίνης, C_B η συγκέντρωση των αναγωγικών σακχάρων, K_1 η σταθερά ταχύτητας της υδρόλυσης της κυτταρίνης προς σάκχαρα, K_2 η σταθερά ταχύτητας αποικοδόμησης σακχάρων, και t ο χρόνος.

$$k_i = p_i C^{n_i} e^{\left(\frac{-E_i}{RT}\right)}, \quad (i=1,2),$$

όπου p_i συντελεστής, n_i εκθέτης της συγκέντρωσης του οξέος C , E_i η ενέργεια ενεργοποίησης, και T η απόλυτη θερμοκρασία αντίδρασης.

Η επίλυση των παραπάνω διαφορικών εξισώσεων, για σταθερή θερμοκρασία T και συγκέντρωση οξέος C , και για μηδενική αρχική συγκέντρωση αναγωγικών σακχάρων, δίνει τις ακόλουθες εκφράσεις για την μη υδρολυθείσα C_A κυτταρίνη και τα αναγωγικά σάκχαρα C_B αντίστοιχα, εκφρασμένα σαν κλάσμα βάρους της αρχικής συγκέντρωσης κυτταρίνης :

$$C_A = e^{-k_1 t}$$

$$C_B = \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1}\right) \cdot (e^{(-k_1 t)} - e^{(-k_2 t)})$$

Μπορεί εύκολα να αποδειχθεί ότι η μέγιστη απόδοση σε αναγωγικά σάκχαρα $C_{B, \max}$ για δοσμένες συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωση οξέος, είναι :

$$C_{B, \max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\left(\frac{k_2}{k_2 - k_1}\right)}$$

και ότι ο βέλτιστος χρόνος t_{opt} σε σχέση με την μέγιστη αυτήν απόδοση είναι :

$$t_{\text{opt}} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

Ο Saeman προσδιόρισε τις σταθερές του μοντέλου του για όξινη αποικοδόμηση καθαρής γλυκόζης, και για όξινη υδρόλυση σκόνης ξύλου από έλατο, θεωρώντας την μόνο κυτταρίνη. Τα πειράματα του έγιναν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου αλλά θεωρήθηκαν κατά προσέγγιση ισοθερμοκρασιακά (170-190° C, 0,4-0,6% θειικό οξύ). Ο Brennan επανέλαβε αργότερα τα πειράματα με την ίδια πρώτη ύλη σε υψηλότερες θερμοκρασίες (238-254° C, 0,9-1,7% H₂SO₄) και προσδιόρισε νέες, διαφορετικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου αυτού [Abatzoglou et. al, 1992].

Το μοντέλο του Saeman χρησιμοποίησε και ο Grethlein [Grethlein 1975] για την υδρόλυση χαρτιού από απορρίμματα με αραιό θειικό οξύ. Θεώρησε και αυτός την υδρόλυση ομογενή, αλλά για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων σχεδίασε τα πειράματα σε ανισόθερμες συνθήκες (διαλείποντος έργου). Ο συνεργάτης του Fagan έκανε το ίδιο, αλλά στους 240° C αντί για 180° C. Ο άλλος του συνεργάτης, ο Thompson εφάρμοσε με επιτυχία το ίδιο μοντέλο σε ισοθερμοκρασιακό αυλωτό αντιδραστήρα συνεχούς έργου, με πρώτη ύλη χαρτί εφημερίδας (180-240° C, 0,5-2,0% H₂SO₄). Ο Santini στην βιοχημική μετατροπή απορριμάτων προς αλκοόλη, χρησιμοποίησε για την περιγραφή του καθενός σταδίου όξινης υδρόλυσης το μοντέλο του Saeman και τις τιμές που προσδιόρισε ο Fagan [Fagan 1971] για τις κινητικές παραμέτρους τους.

Το μοντέλο του Saeman με τις ίδιες παραμέτρους χρησιμοποίησε ο Greenwald με τους συνεργάτες του για την συγκριτική μελέτη της απόδοσης διαφόρων τύπων αντιδραστήρων (κινούμενης κλίνης ομορροής και αντιρροής, αυλωτού εμβολικής ροής, percolator), και ο Sondhi με τους δικούς του συνεργάτες για την τεχνοοικονομική αριστοποίηση της σακχαροποίησης της κυτταρίνης με όξινη υδρόλυση.

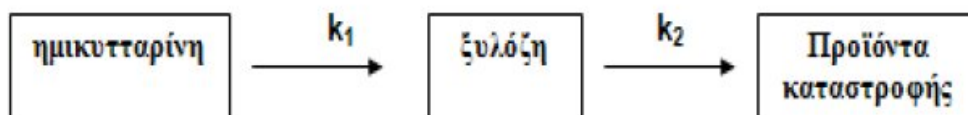
Οι Church και Wooldridge [μελέτησαν σε ισοθερμοκρασιακό αυλωτό αντιδραστήρα εμβολικής ροής την υδρόλυση (200-225°C, 1-3% θειικό οξύ), σκόνης ξύλου, χαρτιού εφημερίδας, αχύρου σιταριού, και καλαμιού. Χρησιμοποίησαν το μοντέλο του Saeman τροποποιημένο, ώστε η αρχική τιμή των σακχάρων να μην είναι μηδενική. Αυτό ήταν αναγκαίο, λόγω του ότι το αρχικό μοντέλο γενικά παραλείπει την υδρόλυση της άμορφης κυτταρίνης, η οποία θεωρείται ότι γίνεται ταχύτατα [Grethlein 1975]. Για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων, κρίθηκε απαραίτητο είτε να τροποποιηθούν οι παράμετροι του Saeman, είτε να προσδιορισθούν νέες τιμές τους [Neilson & Richards, 1982].

Οι κινητικές παράμετροι (συντελεστής p_i , εκθέτης οξέος n_i , και ενέργεια ενεργοποίησης E_i) της υδρόλυσης της κυτταρίνης με αραιό θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως προσδιορίστηκαν από τους παραπάνω ερευνητές, δίνονται στον ακόλουθο πίνακα. Η περιοχή συνθηκών υδρόλυσης (θερμοκρασία, συγκέντρωση οξέος), καθώς και η χρησιμοποιηθείσα πρώτη ύλη έχουν προαναφερθεί στο κείμενο.

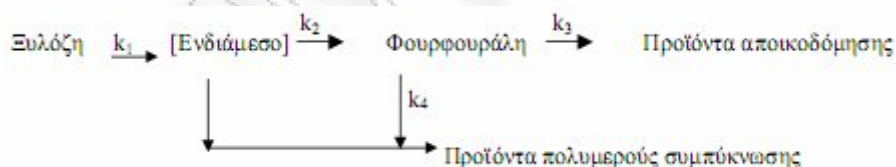
Πίνακας 3.1: Κινητικές παράμετροι υδρόλυσης της κυτταρίνης με αραιό θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες.

Abatzoglou	12,0	3,80	42.620	32.800	1,30	0,70
Bhandari	27,1	2,01	45.300	32.800	2,74	1,80
	(min ⁻¹)	(min ⁻¹)	(cal/mol)	(cal/mol)		
Saeman	17,3	2,38	42.900	32.870	1,34	1,02
Grethlein	280	4,90	45.100	32.800	1,78	0,56
Fagan	280	4,90	45.100	32.800	1,78	0,55
Thompson	12,2	3,79	42.500	32.700	1,16	0,69
Church	4,4	0,028	42.900	30.000	1,00	1,80
Church	17,3	2,38	44.000	33.400	1,34	1,02
Brennan	0,0014 4	0,00038 4	33.717	20.988	1,16	0,57

Ένας σημαντικός αριθμός ερευνητών χρησιμοποίησε το μοντέλο του Saeman και για την υδρόλυση των ημικυτταρινών των κυτταρινούχων υλικών, ως εξής:

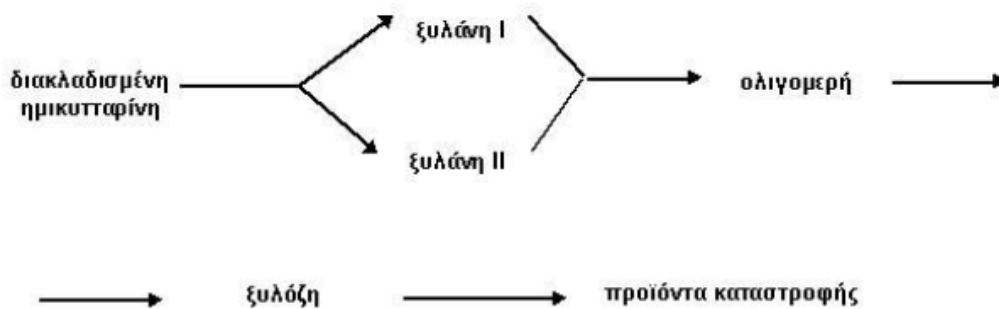


Στις συνθήκες όξινης υδρόλυσης των ημικυτταρινών, η αποικοδόμηση της ξυλόζης δίνεται από πιο πολύπλοκα μοντέλα, όπως φαίνεται και στα προαναφερθέντα γενικά σχήματα όξινης υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχων υλικών, λαμβάνοντας υπόψιν τον σχηματισμό αλλά και την αποικοδόμηση της φουρφουράλης. Χρησιμοποιείται ευρέως το μοντέλο του Dunlop και άλλων ερευνητών [Sidiras & Koukios, 2004], για την καταλυόμενη με οξύ σε υδατική φάση μετατροπή της ξυλόζης σε φουρφουράλη, ως εξής :



Ο ρυθμός παραγωγής της φουρφουράλης στην υδατική φάση μπορεί να υπολογισθεί συναρτήσει των συγκεντρώσεων της ξυλόζης και της φουρφουράλης, με την παραδοχή ότι έχει αποκατασταθεί ισορροπία για το ενδιάμεσο.

Για την όξινη υδρόλυση των ημικυτταρινών, συχνά, για το απλουστευμένο μοντέλο του Saeman , συνιστάται εκείνο του Mehlberg [Kabel et. al, 2007], ως ακολούθως :



Σχήμα 3.2 : Οξίνη Υδρόλυση ημικυτταρινών

Οι διακλαδισμένες ημικυτταρίνες δίνουν ταχύτατα εύκολα υδρολύσιμη ξυλάνη I και δύσκολα υδρολύσιμη ξυλάνη II. Τα ολιγομερή που προκύπτουν κατά την υδρόλυση των ξυλανών υδρολύονται τόσο ταχύτερα προς μονομερή ξυλόζη, όσο μικρότερος είναι ο βαθμός πολυμερισμού τους. Η σχέση ξυλάνης I προς ξυλάνη II, και η κατανομή μοριακών βαρών των ολιγομερών είναι δύσκολο να προσδιοριστούν. Είναι σκόπιμο να θεωρηθεί ότι η ξυλάνη αποτελείται από δύο κλάσματα τα οποία αντιδρούν ακολουθώντας ομογενή κινητική πρώτης τάξης. Γενικότερα, είναι δόκιμη η παραδοχή ότι οι ημικυτταρίνες αποτελούνται από ένα γρήγορα υδρολύσιμο και ένα αργά υδρολύσιμο τμήμα.

Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε, ότι τα κινητικά μοντέλα της όξινης υδρόλυσης των πολυσακχαριτών (κυτταρίνη και ημικυτταρίνες) των κυτταρινούχων υλικών προσομοιώνουν το πολύπλοκο αντιδρών σύστημα βάσει απλών παραδοχών, ανάλογα με τον σκοπό για τον οποίο πρόκειται να χρησιμοποιηθούν. βασικά χαρακτηριστικά της κυτταρίνης, σε σχέση με την όξινη υδρόλυση, είναι η συγκέντρωσή της στο κυτταρινούχο υλικό, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και ο βαθμός πολυμερισμού της. Σκοπός ενός κινητικού μοντέλου είναι να περιγράψει όσο το δυνατόν ακριβέστερα τα περισσότερα από τα χαρακτηριστικά αυτά. Ο ρόλος των ολιγοσακχαριτών είναι σημαντικός κατά την υδρόλυση των ημικυτταρινών και της προκατεργασμένης (μειωμένης κρυσταλλικότητας) κυτταρίνης. Το πολύπλοκο σύστημα των αντιδράσεων αποικοδόμησης των σακχάρων αποτελεί αντικείμενο παραπέρα έρευνας, ειδικότερα όταν ενδιαφέρει η παρουσία της φουρφουράλης, υδροξυμεθυλοφουρφουράλης, και των προϊόντων πολυμερισμού τους.

3.2. ΑΥΤΟΥΔΡΟΛΥΣΗ

Η αυτοϋδρόλυση είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος προκατεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών τα οποία είναι σημαντική πηγή ζυμώσιμων σακχάρων για βιομηχανική χρήση. Ο σκοπός κάθε τεχνολογίας προκατεργασίας της βιομάζας είναι να εξαλείψει ή να μειώσει τα εμπόδια που υπάρχουν ώστε να βελτιωθεί ο ρυθμός υδρόλυσης των ενζύμων και να αυξηθεί η απόδοση των ζυμώσιμων σακχάρων από την κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες (Sidiras and Koukios, 1989). Η αυτοϋδρόλυση, ως μέθοδος προκατεργασίας (Lee et al, 2009), μπορεί να αυξήσει σημαντικά την απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης των προκατεργασμένων λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Πολλά γεωργικά κατάλοιπα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ξυλο-ολιγοσακχαριτών μέσω της αυτοϋδρόλυσης. Τα χαρακτηριστικά των προκατεργαστων υλικών προσδιορίζουν την απόδοση και τη σύνθεση των ολιγοσακχαριτών. Η απόδοση δεν εξαρτάται μόνο από την περιεκτικότητα του προκατεργαστου υλικού σε ξυλάνη, αλλά και από την περιεκτικότητά του σε ακετυλικές ομάδες. [Beluza et. al, 1986]

Στη μέθοδο αυτή τα μόνα αντιδρώντα στοιχεία είναι το νερό και το λιγνοκυτταρινούχο υλικό. Τα ιόντα υδρονίου που προκύπτουν από το νερό και τα δημιουργούμενα κατά τη διεργασία οξέα (οξικό, ουρονικό και φαινολικό οξύ) καταλύουν την αντίδραση αποπολυμερισμού της ημικυτταρίνης. Η αυτοϋδρόλυση καλύπτει ένα ευρύ φάσμα κατεργασιών, συμπεριλαμβάνοντας και τις διεργασίες που βασίζονται στο νερό και τον ατμό. Σημαντικά πλεονεκτήματα της αυτοϋδρόλυσης είναι ότι ελαττώνεται το φαινόμενο διάβρωσης του εξοπλισμού, δεν δημιουργούνται στρώματα λάσπης που επικάθονται στον εξοπλισμό, το πάγιο και λειτουργικό κόστος μειώνονται σημαντικά και η κυτταρίνη δεν καταστρέφεται καθώς οι συνθήκες λειτουργίας είναι ήπιες. [Parisi, 1989]

Η αυτοϋδρόλυση έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών συμπεριλαμβάνοντας:

- Τη διεργασία κλασμάτωσης, κατά την οποία πραγματοποιείται η επιλεκτική απομάκρυνση των ημικυτταρινών.
- Τη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό με ατμό υψηλής πίεσης (steam explosion), κατά την οποία πραγματοποιείται η επιλεκτική απομάκρυνση των ινών.

- Την προκατεργασία για την ενζυματική υδρόλυση της κυτταρίνης.

Διεργασία κλασμάτωσης με θερμό νερό

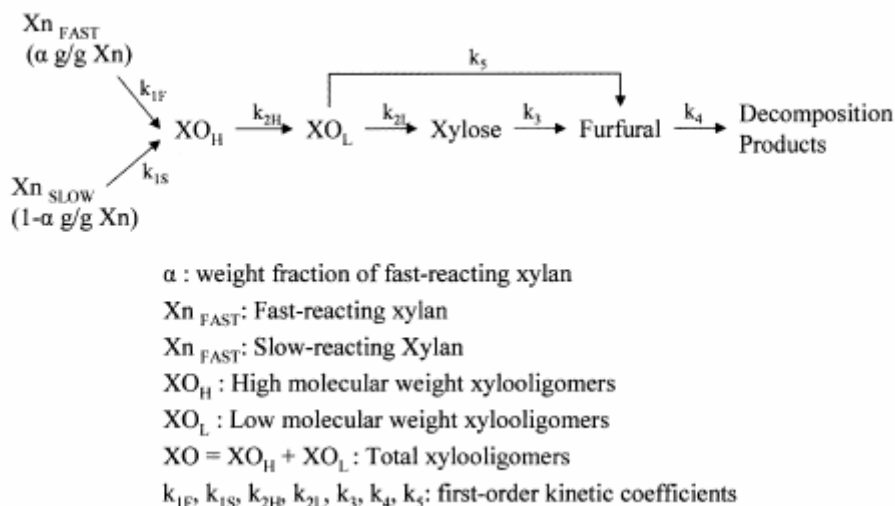
Οι μέθοδοι προκατεργασίας που έχουν ως βάση το νερό στην υγρή του φάση πραγματοποιούνται σε πολύ υψηλές πιέσεις ώστε το νερό να διατηρείται στην υγρή του φάση ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Στις μεθόδους αυτές το νερό σε υψηλές θερμοκρασίες περνά μέσα από τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά. Αυτού του τύπου η προκατεργασία έχει λάβει διάφορες ονομασίες όπως: θερμοϋδρόλυση, υγρή κλασμάτωση, κλασμάτωση υγρού-ατμού, μη καταλυόμενη διαλυτοποίηση και υδατοδιάλυση. Ο χρόνος παραμονής για αυτή τη διεργασία κυμαίνεται στα 15min περίπου για ένα εύρος θερμοκρασιών 200-230 °C. Κατά τη διεργασία αυτή διαλυτοποιείται το 40-60% της αρχικής βιομάζας, το 4-22% της κυτταρίνης, το 35-60% της λιγνίνης και όλη η ημκυτταρίνη. Για την προκατεργασία με θερμό νερό μπορούν να χρησιμοποιηθούν τρεις τύποι αντιδραστήρων: αντιδραστήρες ομοροής, αντιρροής και συνεχούς ροής. Στον αντιδραστήρα ομοροής, το νερό και το λιγνοκυτταρινούχο υλικό κινούνται κατά την ίδια κατεύθυνση και η ίλυσ νερού-βιομάζας θερμαίνεται στην επιθυμητή θερμοκρασία και διατηρείται στις κατάλληλες συνθήκες για τον επιθυμητό χρόνο παραμονής πριν ξεκινήσει η ψύξη του συστήματος. Στον αντιδραστήρα αντιρροής, το νερό και η βιομάζα κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις. Κατά τη διεργασία συνεχούς ροής, θερμό νερό στην επιθυμητή θερμοκρασία διέρχεται μέσα από ένα σταθερό στρώμα βιομάζας [Papatheofanous, 1995].

Οι Perez et al. μελέτησαν την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην αυτοϋδρόλυση με θερμό νερό. Μελέτησαν το άχυρο σιταριού σε διάφορες συνθήκες: θερμοκρασία (170-200 °C), χρόνος παραμονής (0 – 40 min), συγκέντρωση στερεού (5% και 10% w/v) και υπερπίεση στον αντιδραστήρα στα 30bar. Η αποδοτικότητα της προκατεργασίας κρίθηκε βάσει της σύστασης της υγρής και της στερεής φάσης που προέκυπταν μετά τη διήθηση του προκατεργασμένου υλικού και την επιδεκτικότητα που παρουσίαζε η στερεά φάση κατά την ενζυματική υδρόλυση με τη χρήση εμπορικών κυτταρινάσων. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής ήταν ότι η επίδραση του χρόνου παραμονής στην

ανάκτηση ημικυτταρινικών σακχάρων από το υδρόλυμα της διεργασίας εξαρτάται αποκλειστικά από τη θερμοκρασία και τέλος η απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης ενισχύθηκε όταν και η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής αυξήθηκαν [Paratheofanous, 1995].

Μέθοδος εκτόνωσης με ατμό (steam explosion)

Στη μέθοδο αυτή η βιομάζα επεξεργάζεται αρχικά με κορεσμένο ατμό σε υψηλή πίεση, στη συνέχεια πραγματοποιείται ξαφνική μείωση της πίεσης με αποτέλεσμα το υλικό να υπόκειται σε μία εκρηκτική αποσυμπίεση. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος 160-260 °C (με αντίστοιχο εύρος πιέσεων 0,69-4,83 MPa) για χρόνους που κυμαίνονται από μερικά δευτερόλεπτα μέχρι λίγα λεπτά μέχρι τη στιγμή που το υλικό θα αποσυμπιεστεί στην ατμοσφαιρική πίεση. Η διεργασία αυτή προκαλεί την αποδόμηση των ημικυτταρινών και των μετασχηματισμό της λιγνίνης με αποτέλεσμα να διευκολύνει τη μετέπειτα υδρόλυση της κυτταρίνης. Η ημικυτταρίνη θεωρείται ότι υδρολύεται από το οξικό οξύ και τα άλλα οξέα τα οποία απελευθερώνονται κατά τη διαδικασία εκτόνωσης με ατμό. Οι Grous et al. έδειξαν ότι το ροκανίδι λεύκας, το οποίο είχε προκατεργαστεί με τη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό σημείωσε απόδοση 90% στην ενζυματική υδρόλυση μέσα σε 24 ώρες σε αντίθεση με την 15% απόδοση που σημείωσε στις ίδιες συνθήκες ενζυματικής υδρόλυσης το απροκατέργαστο ροκανίδι. Η απομάκρυνση της ημικυτταρίνης από τα μικροϊνίδια κατά την προκατεργασία καθιστά την επιφάνεια της κυτταρίνης ευκολότερα προσβάσιμη στα ένζυμα.



Σχήμα 4.3 : Υδρόλυση ημικυτταρινών

Η λιγνίνη δεν απομακρύνεται σε μεγάλο βαθμό κατά την προκατεργασία αλλά ανακατανέμεται στην επιφάνεια των ινών ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων τήξεως και αποπολυμερισμού. Η πολύ γρήγορη εκτόνωση σε ατμοσφαιρική πίεση και η τυρβώδης ροή προκαλούν τον θρυμματισμό του υλικού με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ελεύθερη επιφάνειά του. Η αποδόμηση της κυτταρίνης σε γλυκόζη εξαρτάται από τη σφοδρότητα της προκατεργασίας .

Το νερό στις υψηλές θερμοκρασίες δρα σαν οξύ. Παρόλα αυτά η προσθήκη H_2SO_4 ή SO_2 ή CO_2 (σε συγκεντρώσεις 0,3-3% w/w) στη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του χρόνου και της θερμοκρασίας αντίδρασης, να βελτιώσει την υδρόλυση, να μειώσει την παραγωγή παρεμποδιστικών ενώσεων και να οδηγήσει στην ολική απομάκρυνση των ημικυτταρινών [Ballesteros et. al, 2000].

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την προκατεργασία εκτόνωσης με ατμό είναι ο χρόνος παραμονής, η θερμοκρασία, η κοκκομετρία και η υγρασία του υλικού. Η βέλτιστη υδρόλυση και διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης μπορεί να επιτευχθεί είτε σε υψηλές θερμοκρασίες με μικρό χρόνο παραμονής (270 °C, 1 min) είτε σε μικρότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερο χρόνο παραμονής (190 °C, 10min). Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου περιλαμβάνουν τα χαμηλά

απαιτούμενα ποσά ενέργειας συγκριτικά με το μηχανικό τεμαχισμό και τη μη ύπαρξη περιβαλλοντικού κόστους. Οι συμβατικές μηχανικές μέθοδοι προκατεργασίας απαιτούν 70% περισσότερη ενέργεια για να πετύχουν την ίδιο θρυμματισμό που επιτυγχάνεται με την εκτόνωση με ατμό. Η μέθοδος εκτόνωσης με ατμό σε συνδυασμό με κάποιο καταλύτη θεωρείται ως η πιο εμπορευματοποιήσιμη μέθοδος προκατεργασίας. Η μέθοδος αυτή έχει μελετηθεί διεξοδικά για ένα μεγάλο αριθμό λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Επιπλέον, έχει λειτουργήσει πιλοτικά σε βιομηχανική κλίμακα (Iogen demonstration plant in Canada).

Έγινε μελέτη για την προκατεργασία εκτόνωσης με ατμό για άχυρα σιταριού, κριθαριού και βρώμης. Η διεργασία βελτιστοποιήθηκε με σκοπό την ανάκτηση υδρογονανθράκων. Η απόδοση σε στερεό υπόλειμμα (αδιάλυτη λιγνίνη και κυτταρίνη) εκφράστηκε ως ο λόγος του βάρους του ξηρού προϊόντος ως προς το βάρος του αρχικού αχύρου, και πήρε τις τιμές 0,64, 0,59 και 0,55 για το σιτάρι, το κριθάρι και τη βρώμη, αντίστοιχα. Με τον τρόπο αυτό αποδείχθηκε ότι η απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης ενισχύθηκε τουλάχιστον κατά 25% [Scalbert et al, 1986].

Περιορισμοί που προκύπτουν κατά τη διεργασία αυτή είναι η μη ολική αποδόμηση ενός τμήματος της ξυλάνης, η μη διαταραχή της λιγνίνης και η παραγωγή ενώσεων με παρεμποδιστική δράση για τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στις μετέπειτα διεργασίες. Λόγω του σχηματισμού προϊόντων κατά την αποδόμηση της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης, τα οποία παρουσιάζουν παρεμποδιστική δράση στην μικροβιακή ανάπτυξη, την ενζυματική υδρόλυση και τη ζύμωση, η προκατεργασμένη βιομάζα πρέπει να ξεπλυθεί με νερό ώστε να απομακρυνθούν οι παρεμποδιστικοί παράγοντες και η υδατοδιαλυτή ημικυτταρίνη. Η διαδικασία αυτή έχει δυστυχώς ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της σακχαροποίησης καθώς απομακρύνονται και τα διαλυτοποιημένα σάκχαρα που είχαν δημιουργηθεί κατά την υδρόλυση της ημικυτταρίνης.

Οι Gonzalez et al. μελέτησαν την προκατεργασία σε υπολείμματα από το κλάδεμα ελιάς και με τους δύο τρόπους αυτοϋδρόλυσης, και με τη χρήση θερμού νερού αλλά και την εκτόνωση με ατμό, ώστε το υπόλειμμα της διεργασίας αυτής να χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω ενζυματική υδρόλυση. Το υδρόλυμα που προέκυψε

από την προκατεργασία θερμού νερού περιείχε γλυκόζη 2,8g/100g αρχικού υλικού και 1,3g ημικυτταρινικών σακχάρων ανά 100g αρχικού υλικού. Αντίστοιχα, κατά τη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό από την υγρή φάση ανακτήθηκαν 5,4g γλυκόζης και 5,4g ημικυτταρινικών σακχάρων ανά 100g αρχικού υλικού. Με τη διεργασία εκτόνωσης με ατμό επιτεύχθηκε η λήψη του 76,5% των ολικών σακχάρων υπό τη μορφή κυρίως ολιγομερών, ενώ κατά την διεργασία θερμού νερού μόνο το 45,5% [Gonzalez et. al, 2007].

3.3 ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΑΥΤΟΥΔΡΟΛΥΣΗΣ

Η αυτοϋδρόλυση κυτταρινούχων υλικών είναι μία ετερογενής αντίδραση. Για την μοντελοποίησή της χρησιμοποιείται ένα σύνθετο μοντέλο αντιδράσεων ψευδο-πρώτης τάξης, οι εξισώσεις του οποίου περιγράφουν μόνο την υδρόλυση της κρυσταλλικής κυτταρίνης, αναγνωρίζοντας όμως και την παρουσία της άμορφης. Από μελέτες έχει δειχθεί ότι η υδρόλυση και των δύο μερών (άμορφο και κρυσταλλικό) της κυτταρίνης μπορεί να προσομοιωθεί με δυο παράλληλες αντιδράσεις ψευδο-πρώτης τάξης. Το παραδοσιακό μοντέλο του Saeman πρέπει να τροποποιηθεί για να περιγράψει ικανοποιητικά την κινητική της υδρόλυσης της προκατεργασμένης (μειωμένης κρυσταλλικότητας) κυτταρίνης, λόγω της σημαντικότητας συμβολής της άμορφης κυτταρίνης στην κινητική της αντίδρασης, αλλά και λόγω της σημαντικής παρουσίας υδατοδιαλυτών ολιγοσακχαριτών στο υδρόλυμα. Ψευδο-πρώτης τάξης κινητική περιγράφει ικανοποιητικά το στάδιο αυτό της αντίδρασης.

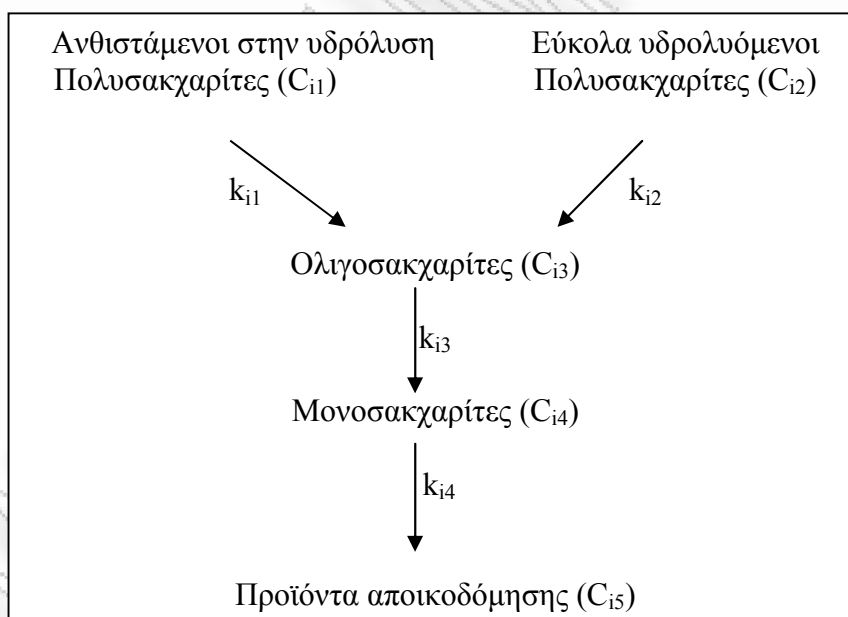
Για την ανάπτυξη του καινούριου σύνθετου μοντέλου είναι απαραίτητο να γίνουν κάποιες παραδοχές:

- i. Η κυτταρίνη και ειδικότερα η προκατεργασμένη δεν μπορεί να θεωρηθεί ομογενής, γιατί αποτελείται από ένα κρυσταλλικό ή ανθιστάμενο στην υδρόλυση και ένα άμορφο ή εύκολα υδρολύσιμο μέρος.
- ii. Ο αποπολυμερισμός και των δύο μερών της κυτταρίνης οδηγεί σε ένα μείγμα υδατοδιαλυτών ολιγοσακχαριτών, κελλοβιόζη, κελλοτριόζη,

κελλοτετρόζη κλπ., τα οποία υδρολύονται περαιτέρω στην υδατική φάση προς γλυκόζη. Πρέπει να σημειωθεί ότι η παρουσία των κελλο-m-οζών είναι ιδιαίτερα σημαντική, όταν χρησιμοποιείται προκατεργασμένη κυτταρίνη.

Για την ομοιόμορφη επέκταση του μοντέλου μας στις ημικυτταρίνες των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, θα θεωρηθεί ότι η ξυλάνη αποτελείται από δύο κλάσματα (το εύκολα υδρολύσιμο I και το δύσκολα υδρολύσιμο μέρος II), τα οποία αντιδρούν ακολουθώντας ομογενή κινητική πρώτης τάξης, δίνοντας ξυλο-m-όζες, οι οποίες ακολούθως αποπολυμερίζονται προς ξυλόζη [Saka, 1993].

Το νέο κινητικό μοντέλο, που συμπεριλαμβάνει την αυτοϋδρόλυση της κυτταρίνης (κρυσταλλικό και όμορφο μέρος) αφενός, και των ημικυτταρινών (ξυλάνη I και II) αφετέρου, καθώς και τον σχηματισμό ολιγοσακχαριτών, αποπολυμεριζομένων προς μονοσακχαρίτες, δίνεται σε ενοποιημένη μορφή για την υδρόλυση των πολυσακχαριτών των κυτταρινούχων υλικών ως ακολούθως [Saka, 1993]:



Όπου για $i=0$ προσομοιάζεται η υδρόλυση της κυτταρίνης και για $i=1$ αυτή της ξυλάνης.

Η αυτοϋδρόλυση περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις [34]:

$$-\frac{dC_{i1}}{dt} = k_{i1} \cdot C_{i1} \quad (1)$$

$$-\frac{dC_{i2}}{dt} = k_{i2} \cdot C_{i2} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{i3}}{dt} = k_{i1} \cdot C_{i1} + k_{i2} \cdot C_{i2} - k_{i3} \cdot C_{i3} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{i4}}{dt} = k_{i3} \cdot C_{i3} - k_{i4} \cdot C_{i4} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{i5}}{dt} = k_{i4} \cdot C_{i4} - k_{i5} \cdot C_{i5} \quad (5)$$

$$k_{ij} = p_{ij} \cdot a \cdot e^{\frac{-E_{ij}}{R \cdot T}}$$

Όπου p_{ij} , a , E_{ij} και T είναι συντελεστής (min^{-1}), η ενεργότητα του οξέος, η ενέργεια ενεργοποίησης και η θερμοκρασία της αντίδρασης σε K , αντίστοιχα. Όλες οι συγκεντρώσεις C_{ij} ($i=0, 1$, και $j=1, \dots, 5$) δίνονται σε ισοδύναμες συγκεντρώσεις πολυσακχαρίτη (w/w ως προς την αρχική κυτταρίνη ή ημικυτταρίνες). Η σταθερά ταχύτητας αντίδρασης k_{ij} είναι σε min^{-1} , ο χρόνος αντίδρασης t σε min .

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης ή γενικότερα, το κλάσμα του καθενός ανθιστάμενου στην αυτοϋδρόλυση πολυσακχαρίτη D_i ($i=0,1$) δίνεται από την ακόλουθη ισότητα:

$$D_i = C_{i1} / (C_{i1} + C_{i2}) \quad (6)$$

Το παραπάνω σύστημα διαφορικών εξισώσεων μπορεί να ολοκληρωθεί αλγεβρικά. Κατά την ολοκλήρωση του συστήματος αυτού προκύπτουν οι ακόλουθες ισότητες:

$$C_{i1} = D_{i0} \cdot e^{-k_{i1} \cdot t} \quad (7)$$

$$C_{i2} = (1 - D_{i0}) \cdot e^{-k_{i2} \cdot t} \quad (8)$$

$$C_{i3} = D_{i0} \cdot R_{i13} \cdot e^{-k_{i1} \cdot t} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} \cdot e^{-k_{i2} \cdot t} - [D_{i0} \cdot R_{i13} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23}] \cdot e^{-k_{i3} \cdot t} \quad (9)$$

$$C_{i4} = D_{i0} \cdot R_{i13} \cdot R_{i14} \cdot \frac{k_{i3}}{k_{i1}} e^{-k_{i1} \cdot t} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} \cdot R_{i24} \cdot \frac{k_{i3}}{k_{i2}} \cdot e^{-k_{i2} \cdot t} - [D_{i0} \cdot R_{i13} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23}] \cdot R_{i34} \cdot e^{-k_{i3} \cdot t} - [D_{i0} \cdot R_{i13} (R_{i14} \cdot \frac{k_{i3}}{k_{i1}} - R_{i34}) + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} (R_{i24} \cdot \frac{k_{i3}}{k_{i2}} - R_{i34})] \cdot e^{-k_{i4} \cdot t} \quad (10)$$

Η ποσότητα R_{ijl} των παραπάνω εκφράσεων ορίζεται από την σχέση :

$$R_{ijl} = k_{ij} / (k_{i1} - k_{ij}) \quad (i=0,1, j=1,2,3, l=3,4) \quad (11)$$

Σε αυτό το μοντέλο το $C_{i1} + C_{i2}$ αντιπροσωπεύει την συγκέντρωση του μη υδρολυμένου πολυσακχαρίτη ή το C_{i0} και το $C_{i3} + C_{i4}$ την συγκέντρωση των ολικών σακχάρων ή το C_{iT} , αντίστοιχα. Η συγκέντρωση των προϊόντων αποικοδόμησης, C_{i5} , μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη ισότητα, η οποία προκύπτει από το ισοζύγιο μάζας :

$$C_{i5} = 1 - (C_{i0} + C_{iT}) \quad (12)$$

Η ισοθερμοκρασιακή αντίδραση υδρόλυσης των πολυσακχαριτών των κυτταρινούχων υλικών, δηλαδή σε $T = \text{σταθερό}$, δεν είναι εφικτή σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, όπως είναι το αυτόκλειστο του εργαστηρίου (autoclave). Ακόμη και αν επιδιωχθεί και επιτευχθεί τελικά σταθερή θερμοκρασία, πάλι θα υπάρχει ένας χρόνος προθέρμανσης (heat-up time), κατά τον οποίο η αντίδραση είναι ανισόθερμη (non-isothermal), δηλαδή η θερμοκρασία αντίδρασης T θα είναι αύξουσα συνάρτηση του χρόνου t . Όταν ο χρόνος προθέρμανσης είναι σημαντικός σε σχέση με τον συνολικό χρόνο αντίδρασης, όπως συμβαίνει κατά την θέρμανση αυτοκλείστων, η αντίδραση είναι και πρέπει να προσομοιωθεί ως ανισόθερμη.

Τα προϊόντα της υδρόλυσης των κυτταρινούχων, υλικών μπορούν να εκφραστούν στην περίπτωση της ανισόθερμης (και της ισοθερμοκρασιακής) κινητικής ως συνάρτηση των παραγόντων αντίδρασης (reaction factors) της υδρόλυσης. Οι παράγοντες αντίδρασης, Ψ_{ij} , συμπεριλαμβάνουν την επίδραση της θερμοκρασίας T , της ενεργότητας του οξέος a , και του χρόνου αντίδρασης t [1]. Για το προτεινόμενο μοντέλο ορίζονται βάσει της ακόλουθης σχέσης [Sidiras, 1990]:

$$\Psi_{ij} = a \cdot \int_0^t \exp(-E_{ij}/RT) dt \quad (i=0,1, j=1,\dots,4) \quad (13)$$

Στην παρούσα μελέτη της αυτοϋδρόλυσης χρησιμοποιήθηκε ο παράγοντας αντίδρασης X_{ij} , ο οποίος δεν εμπεριέχει την ενεργότητα του οξέος και δίνεται από τη σχέση:

$$X_{ij} = \int_0^t \exp(-E_{ij}/RT) dt \quad (i=0,1, j=1,\dots,4)$$

Το παραπάνω σύστημα των διαφορικών εξισώσεων 1 έως 4 μπορεί να ολοκληρωθεί αλγεβρικά για ανισόθερμη αντίδραση. Μόνο οι ισότητες 1 και 2 ολοκληρώνονται αλγεβρικά και δίνουν τις παρακάτω ισότητες 14 και 15. Οι ισότητες 6 έως 10 που προκύπτουν κατά την ολοκλήρωση του συστήματος αυτού για ισοθερμοκρασιακές συνθήκες αποδεικνύεται ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ικανοποιητική προσέγγιση για την προσομοίωση ανισόθερων υδρολύσεων. Το $k_{ij} \cdot t$ πρέπει να αντικατασταθεί από το $p_{ij} \cdot X_{ij}$ και το προαναφερθέν σύστημα εξισώσεων πρέπει να γραφεί ως εξής:

$$C_{i1} = D_{i0} \cdot e^{-p_{i1} \cdot X_{i1}} \quad (14)$$

$$C_{i2} = (1 - D_{i0}) \cdot e^{-p_{i2} \cdot X_{i2}} \quad (15)$$

$$C_{i3} = D_{i0} \cdot R_{i13} \cdot e^{-p_{i1} \cdot X_{i1}} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} \cdot e^{-p_{i2} \cdot X_{i2}} - [D_{i0} \cdot R_{i13} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23}] \cdot e^{-p_{i3} \cdot X_{i3}} \quad (16)$$

$$C_{i4} = D_{i0} \cdot R_{i13} \cdot R_{i14} \cdot \frac{p_{i3}}{p_{i1}} e^{-p_{i1} \cdot X_{i1}} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} \cdot R_{i24} \cdot \frac{p_{i3}}{p_{i2}} e^{-p_{i2} \cdot X_{i2}} - [D_{i0} \cdot R_{i13} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23}] \cdot R_{i34} \cdot e^{-p_{i3} \cdot X_{i3}} - [D_{i0} \cdot R_{i13} (R_{i14} \cdot \frac{p_{i3}}{p_{i1}} - R_{i34}) + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} (R_{i24} \cdot \frac{p_{i3}}{p_{i2}} - R_{i34})] \cdot e^{-p_{i4} \cdot X_{i4}} \quad (17)$$

Η ποσότητα R_{ijl} των παραπάνω εκφράσεων ορίζεται από την σχέση :

$$R_{ijl} = p_{ij} \cdot X_{ij} / (p_{il} \cdot X_{il} - p_{ij} \cdot X_{ij}) \quad (i=0,1, j=1,2,3, l=3,4) \quad (18)$$

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης ή γενικότερα, το κλάσμα του καθενός ανθιστάμενου στην υδρόλυση πολυσακχαρίτη D_i ($i=0,1$) δίνεται από την ακόλουθη ισότητα:

$$D_i = D_{i0} [D_{i0} + (1 - D_{i0}) \cdot \exp(p_{i2} X_{i2} - p_{i1} X_{i1})]^{-1} \quad (19)$$

Όπως προαναφέρθηκε οι σχέσεις (14) και (15) ισχύουν με αλγεβρική ακρίβεια. Βασική προϋπόθεση για να ισχύουν οι σχέσεις (16) έως (17) με ικανοποιητική προσέγγιση είναι η καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ των παραγόντων αντίδρασης. Αυτό επιτυγχάνεται όταν οι ενέργειες ενεργοποίησης των διαφόρων σταδίων δεν διαφέρουν πολύ, ή/και η εξεταζόμενη θερμοκρασιακή περιοχή, όπου λαμβάνει χώρα κυρίως η αντίδραση, είναι σχετικά στενή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1. ΑΥΤΟΥΔΡΟΛΥΣΗ

Ο Εξοπλισμός και τα υλικά που χρησιμοποιηθήκαν είναι τα εξής:

- Άχυρο απροκατέργαστο
- Μεταλλικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 3,75 λίτρων με κάθετο αναδευτήρα και σπирάλ ψυκτήρα
- 2 θερμοζεύγη, ηλεκτρικός θερμαντικός μανδύας και πιεσόμετρο
- Πίνακας ελέγχου οργάνων (controller) με δυνατότητα μεταφοράς δεδομένων στον Η/Υ με κατάλληλο λογισμικό.

Η αλληλουχία ενεργειών στον μεταλλικό αντιδραστήρα για την τροποποίηση του άχυρου ως προσροφητικό υλικό είναι οι εξής:

1. Για να ανοίξουμε την ηλεκτρική παροχή πατάμε το κουμπί **MAIN POWER** πίσω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* ώστε από την θέση '0' να πάει στην θέση 'I'.



Εικόνα 4.1: Οθόνη ελέγχου *CONTROLLER PARR 4843*

2. Για να ανάψουν οι φωτεινές ενδείξεις στον *CONTROLLER PARR 4843* πατάμε το κουμπί **DISPLAY** ώστε από την θέση '0' να πάει στην θέση 'I'.
3. Πατάμε το κουμπί **HIGH LIMIT RESET** πίσω στη μέση στον *CONTROLLER*, για να σβήσει το λαμπάκι **HIGH LIMIT** που έχει ανάψει και να εμφανιστούν οι σωστές ενδείξεις στις οθόνες στην πρόσοψη του *CONTROLLER*.
4. Ανοίγουμε αρκετά την παροχή του νερού ψύξης (βρύση στην μέση του πάγκου αριστερά) και ελέγχουμε οπτικά την ροή στον πλαστικό σωλήνα στον νεροχύτη αριστερά.
5. Ανοίγουμε το κομπρεσέρ στο υπόγειο: (i) πατάμε το πράσινο επίπεδο κουμπί ώστε η ένδειξη στην ψηφιακή οθόνη να γίνει 'ON', και (ii) πατάμε το φωτεινό κουμπί ώστε να ανάψει. Η πίεση του αέρα πρέπει να ανέβει από το 0 στις 8,8 atm (βλέπε ψηφιακή ένδειξη πάνω δεξιά στο κομπρεσέρ, αναλογική ένδειξη στο μανόμετρο μπροστά χαμηλά στο κομπρεσέρ, αναλογική ένδειξη στο μανόμετρο μπροστά χαμηλά στον κίτρινο σωλήνα στον τοίχο αριστερά της πόρτας μπαίνοντας στο Εργαστήριο). Η βάνα στον κίτρινο σωλήνα πεπιεσμένου αέρα που συνδέεται εν τον σωλήνα του αυτοκλειστου πρέπει να παραμένει ανοιχτή (κάθετη θέση).
6. Με τον μοχλό αριστερά κατεβάζουμε πνευματικά το δοχείο του αυτοκλειστου (δεν πρέπει να είναι βιδωμένο ή ασφαλισμένο με τα 'κλιπς').
7. Τοποθετούμε στο δοχείο 2 L διαλύματος π.χ. 0,045 N H₂SO₄ (25 mL διαλύματος 3,6 N H₂SO₄ και το υπόλοιπο νερό) και 200 g πριονίδι (π.χ. πεύκου) ή 400 g ελαιοπυρήνα κοκ.
8. Αναδεύουμε με γυάλινο ραβδί μέχρι ομοιογενοποίησης του αιωρήματος.
9. Με τον μοχλό αριστερά ανεβάζουμε πνευματικά το δοχείο του αυτοκλειστου (πρέπει αν το ευθυγραμμίσουμε καθέτως πλήρως ώστε να εφαρμόσει ακριβώς στο σταθερό καπάκι του αντιδραστήρα).

10. Τοποθετούμε το 'κολάρο' και ασφαλίζουμε τα δυο 'κλιπς' (εμπρός και πίσω).
11. Βιδώνουμε χαλαρά τις 10 βίδες και τις σφίγγουμε αντιδιαμετρικά ανά δυο με το ειδικό δυναμόκλειδο (το δυναμόκλειδο το αφήνουμε πάντα στην ένδειξη 25 που είναι ήδη ρυθμισμένο).
12. Με τον μοχλό αριστερά κατεβάζουμε πνευματικά την βάση όπου στηρίζεται το δοχείο του αυτοκλείστου και την τοποθετούμε τέρμα δεξιά.
13. Ανεβάζουμε τον μανδύα με την θερμαντική αντίσταση έτσι ώστε να αγκαλιάσει όλο το δοχείο. Για να κινηθεί πάνω / κάτω κρατάμε τραβηγμένο το μικρό μοχλό ασφαλείας στο στέλεχος / άξονα του και (με τα δυο χέρια) τον κινούμε εντελώς κάθετα (αν δεν είναι εντελώς κάθετη η κίνηση δεν κινείται πάνω / κάτω). Δεν ασκούμε μεγάλη δύναμη αλλά φροντίζουμε να τον κινούμε εντελώς κάθετα. Όταν φτάσει στην ανώτατη θέση αφήνουμε τον μοχλό ασφαλείας.
14. Ρυθμίζουμε την επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης στην οθόνη πάνω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* πατώντας το κουμπί * και αλλάζοντας την ένδειξη με τα δυο κουμπιά με τα βελάκια που δειχθούν πάνω και κάτω. Πατάμε ξανά το κουμπί *



Εικόνα 4.2: Εικόνα του αυτόκλειστου όπου διακρίνονται το δοχείο, η βάση του δοχείου και ο θερμαντικός μανδύας που περιβάλλει το δοχείο.

15. Ενεργοποιούμε την μηχανική ανάδευση πατώντας τον διακόπτη **MOTOR** από το 0 στο I, και γυρίζοντας το περιστρεφόμενο κουμπί **MIN – MAX SPEED** ώστε στην οθόνη **TACHOMETER RPM** πάνω δεξιά στον **CONTROLLER PARR 4843** να εμφανιστεί η επιθυμητή ταχύτητα ανάδευσης (π.χ. 150 rpm).
16. Ανοίγουμε τον H/Y τον συνδεδεμένο μέσω data logger με το αυτόκλειστο και κάνουμε διπλό κλικ στο εικονίδιο Datalog (με την εικόνα της Parr).
17. Επιλέγουμε Logging on > select file και δίνουμε όνομα αρχείου π.χ. 011107.csv. Πατάμε Enter και μετά Logging on.
18. Πατάμε αμέσως το κουμπί **HEATER** στη θέση II για έναρξη γρήγορης θέρμανσης (θα έπρεπε να ήταν στην μεσαία θέση δηλαδή κλειστή η θερμοαντική αντίσταση).
19. Παρακολουθούμε την θερμοκρασία αντίδρασης στον **CONTROLLER** (στην οθόνη πάνω αριστερά και στην οθόνη **HIGH TEMPERATURE LIMIT C°**) και στο παράθυρο του λογισμικού καταγραφής και παρακολούθησης ενδείξεων στον H/Y.
20. Παρακολουθούμε την πίεση του αντιδραστήρα στον **CONTROLLER** (στην οθόνη **TRANSDUCER PSI**) στο μεγάλο κυκλικό αναλογικό μανόμετρο στο αυτόκλειστο (δείχνει ένδειξη από 0 – 137 bar ή 0 - 2000 psi) και στο παράθυρο του λογισμικού καταγραφής και παρακολούθησης ενδείξεων στον H/Y.
21. Όταν η θερμοκρασία φτάσει στην επιθυμητή τιμή αρχίζουμε να μετράμε τον χρόνο αντίδρασης (ο χρόνος μέχρι το σημείο αυτό είναι ο χρόνος προθέρμανσης).
22. Όταν φθάσουμε τον επιθυμητό χρόνο αντίδρασης, για να ενεργοποιήσουμε την ψύξη, ρυθμίζουμε την θερμοκρασία αντίδρασης στους 25 °C στην οθόνη πάνω αριστερά στον **CONTROLLER PARR 4843** πατώντας το κουμπί * και

αλλάζοντας την ένδειξη με τα δυο κουμπιά με τα βελάκια που δειχθούν πάνω και κάτω. Πατάμε ξανά το κουμπί *.

23. Ταυτόχρονα πατάμε αμέσως το κουμπί **HEATER** στη μεσαία θέση ώστε να κλείσει η θερμαντική αντίσταση.
24. Κατεβάζουμε τελείως κάτω τον μανδύα με την θερμαντική αντίσταση και τον σπρώχνουμε τέρμα αριστερά. Για να κινηθεί πάνω / κάτω κρατάμε τραβηγμένο το μικρό μοχλό ασφαλείας στο στέλεχος / άξονα του.
25. Όταν η θερμοκρασία πέσει στους 25 °C περίπου κλείνω (i) το κουμπί **DISPLAY** ώστε από την θέση 'I' να πάει στην θέση '0', (ii) τον διακόπτη **MOTOR** από το I στο 0, (iii) το κουμπί **MAIN POWER** πίσω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* ώστε από την θέση 'I' να πάει στην θέση '0'.
26. Τερματίζουμε το λογισμικό (που έχει αποθηκεύσει όλες τις ενδείξεις) και κλείνουμε τον H/Y.
27. Κλείνουμε την βάνα του νερού ψύξης (βρύση στην μέση του πάγκου αριστερά).
28. Με τον μοχλό αριστερά ανεβάζουμε πνευματικά την βάση όπου πρέπει να στηρίζεται το δοχείο του αυτοκλείστου και την τοποθετούμε ακριβώς κάτω από αυτό.
29. Ελέγχουμε προσεκτικά με το χέρι αν κρύωσε το κολάρο (το δοχείο μπορεί να έχει κρυώσει πλήρως αλλά το κολάρο μπορεί να καίει επικίνδυνα).
30. Ξεβιδώνουμε τις 10 βίδες.
31. Απασφαλίζουμε τα δυο 'κλιπς' (εμπρός και πίσω) και βγάζουμε το 'κολάρο' από το δοχείο.

32. Με τον μοχλό αριστερά κατεβάζουμε πλήρως πνευματικά την βάση με το δοχείο του αυτοκλείστου και την σπρώχνουμε τέρμα δεξιά.



Εικόνα 4.3: Εικόνα του αυτόκλειστου αμέσως μετά το τέλος της αντίδρασης. Διακρίνεται το ανοιχτό δοχείο εντός της βάσης του και το δείγμα άχρρου που έχει υποστεί αντίδραση.

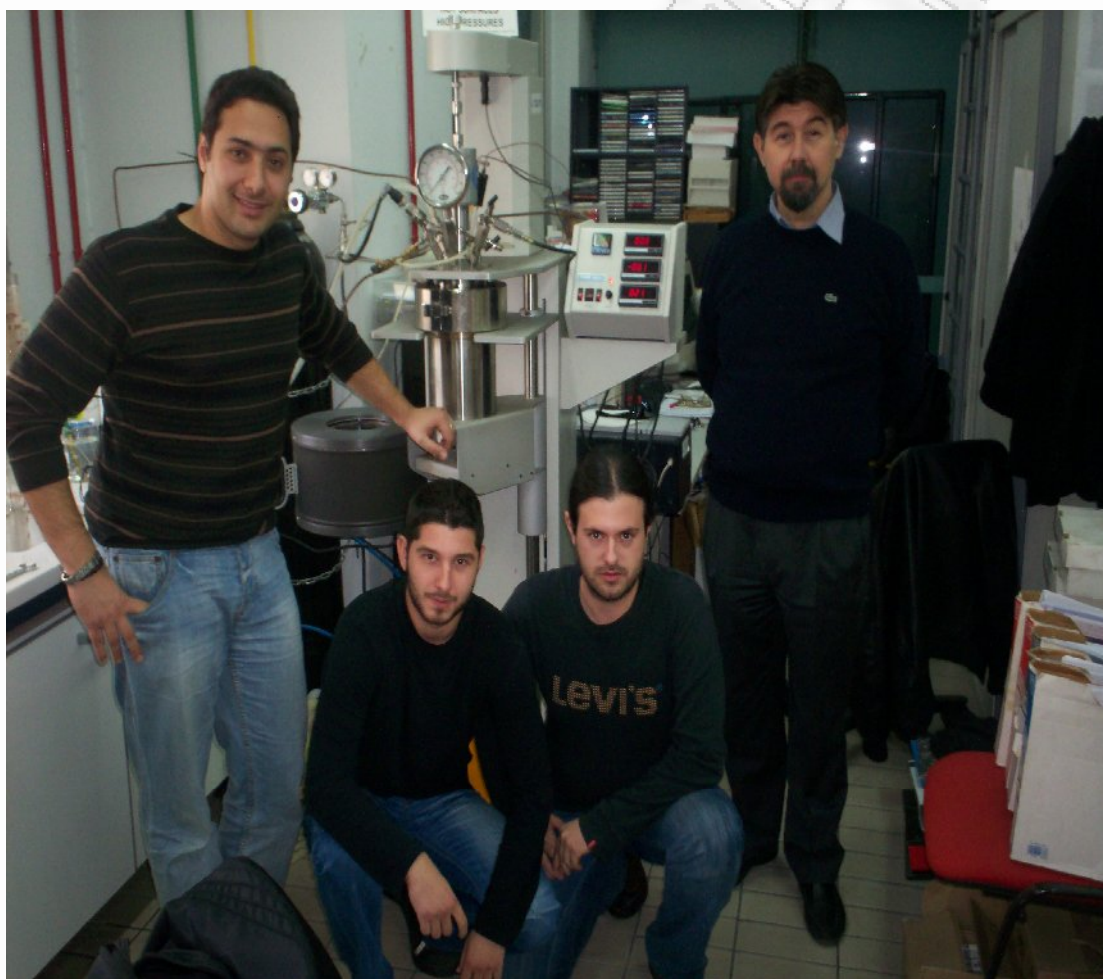
33. Αδειάζουμε χειροκίνητα το δοχείο στην πλαστική λεκάνη (με τα δυο χέρια γιατί είναι πολύ βαρύ) και στέλνουμε το περιεχόμενο για διήθηση υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλήσσει του στερεού υπολείμματος με άφθονο νερό.



Εικόνα 4.4: Ηθμός Buchner όπου γίνεται η διήθηση του υλικού. Παρατηρείται ο σωλήνας υποπίεσης ο οποίος βοηθάει στην επιτάχυνση της διαδικασίας.

34. Πλένουμε προσεκτικά με νερό το δοχείο και όλα τα εξαρτήματα που ήταν εμβαπτισμένα στα αντιδραστήρια στο εσωτερικό του δοχείου (σπείρα ψύξης, θήκη θερμοζευγών ,πτερύγια αναδευτήρα).

Κλείνουμε το κομπρεσέρ στο υπόγειο: (i) πατάμε το κόκκινο επίπεδο κουμπί που είναι κάτω από το πράσινο ώστε η ένδειξη στην ψηφιακή οθόνη να γίνει 'OFF', και (ii) πατάμε το φωτεινό κουμπί ώστε να σβήσει.



Εικόνα 4.5: Ομάδα εργασίας του αυτόκλειστου αντιδραστήρα στο Πανεπιστήμιο Πειραιώς υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Δημήτρη Σιδηρά.

4.2 Προσδιορισμός υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας προσροφητικού μέσου

Η διαδικασία προσδιορισμού της υδροφιλικότητας και της λιποφιλικότητας του άχυρου σιταριού και κριθαριού έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM F 726-06. Η υδροφιλικότητα και η λιποφιλικότητα ορίστηκαν ως η αναλογία νερού και πετρελαιοειδούς που προσροφήθηκε, προς το καθαρό βάρος τους προσροφητικού μέσου. Το ντήζελ που χρησιμοποιήθηκε είχε πυκνότητα 835kg/m^3 στους 15°C και το αργό πετρέλαιο 860kg/m^3 στους 15°C .

Υδροφιλικότητα

Υδροφιλικό λέμε ένα μόριο ή ένα τμήμα του μορίου που έλκει μόρια ύδατος για το σχηματισμό για παράδειγμα δεσμών υδρογόνου. Επομένως θα μπορούσαμε να πούμε πως με τον όρο Υδροφιλικότητα εννοούμε την ικανότητα ενός μέσου να απορροφά νερό.

Λιποφιλικότητα

Με τον όρο Λιποφιλικότητα εννοούμε το μέτρο της συγγένειας μιας ουσίας ή μιας χαρακτηριστικής ομάδας με ένα λιποφιλικό περιβάλλον. Επομένως με τον όρο Λιποφιλικότητα εννοούμε την ικανότητα ενός μέσου να απορροφά πετρελαιοειδές.

Μέτρηση Υδροφιλικότητας

Αρχικά ζυγίζουμε 4g από το προσροφητικό μέσο και σημειώνουμε την ακριβή μάζα. Έπειτα στο ποτήρι ζέσεως των 2L βάζω 1L νερού. Ρίχνω την ποσότητα του προσροφητικού μέσου, ανακατεύω και αφήνω για 17 λεπτά. Κατά τη διάρκεια αυτή ζυγίζω το κόσκινο, σημειώνω την ακριβή μάζα του και το προσαρμόζω στον κουβά. Μετά το πέρας των 17 λεπτών, αδειάζω σιγά σιγά το διάλυμά μου από το ποτήρι ζέσεως στο κόσκινο. Αν υπάρχουν υπολείμματα προσροφητικού μέσου στο ποτήρι ζέσεως ρίχνω λίγο νερό ακόμη και το αδειάζω στο κόσκινο και αυτό. Αφήνω για 5 λεπτά το κόσκινο πάνω στον κουβά. Στο τέλος ζυγίζω το κόσκινο με το προσροφητικό μέσο και σημειώνω την ακριβή μάζα. Επαναλαμβάνω την διαδικασία άλλες δύο φορές.

Μέτρηση Λιποφιλικότητας

Αρχικά ζυγίζουμε 4g από το προσροφητικό μέσο και σημειώνουμε την ακριβή μάζα. Έπειτα στο ποτήρι ζέσεως των 2L βάζω 300ml αργού πετρελαίου. Ρίχνω την ποσότητα του προσροφητικού μέσου, ανακατεύω και αφήνω για 15 λεπτά. Κατά τη διάρκεια αυτή ζυγίζω το κόσκινο, σημειώνω την ακριβή μάζα του και το προσαρμόζω στον κουβά. Μετά το πέρας των 15 λεπτών, αδειάζω σιγά σιγά το διάλυμά μου από το ποτήρι ζέσεως στο κόσκινο. Αν υπάρχουν υπολείμματα προσροφητικού μέσου στο ποτήρι ζέσεως ρίχνω λίγο αργό πετρέλαιο ακόμη και το αδειάζω στο κόσκινο και αυτό. Αφήνω για 5 λεπτά το κόσκινο πάνω στον κουβά. Στο τέλος ζυγίζω το κόσκινο με το προσροφητικό μέσο και σημειώνω την ακριβή μάζα. Επαναλαμβάνουμε την διαδικασία άλλες δύο φορές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο παρατίθενται πλήρως τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα χωρίζονται σε αναλυτικά, συγκεντρωτικά καθώς επίσης παρατίθενται αποτελέσματα από (μαθηματική προσομοίωση) των διεργασιών που έγιναν.

5.1. ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην συνέχεια παρατίθενται τα επιμέρους αποτελέσματα των μετρήσεων που έγιναν στο αυτόκλειστο. Τα πειράματα αναφέρονται σε αυτοϋδρόλυση άχυρου σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους παραμονής του υλικού σε αυτές τις θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, έγιναν μετρήσεις σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες (160°C , 180°C , 200°C , 240°C) και πραγματοποιήθηκε ισοθερμοκρασιακή παραμονή σε έξι διαφορετικούς χρόνους (0min, 10min, 20min, 30min, 40min, 50min). Αξίζει να σημειωθεί ότι το θερμοκρασιακό προφίλ των 160°C επαναλήφθηκε πειραματικά εκ νέου σε όλους τους χρόνους, καθώς τα αποτελέσματα του παρουσίαζαν ενδιαφέροντα προσροφητικά αποτελέσματα.

Τα επιμέρους αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω:

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 160⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 0min.

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

73,5 **76,99**
70,1740159 77,0%

ΚΑΨΑ : gr	39,3720		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,3780	1,006	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,3330	0,961	0,045

39,3720

40,3780

40,3330

1,006

0,961

0,045

ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)	
	4,5%

ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971

39,6328

40,7302

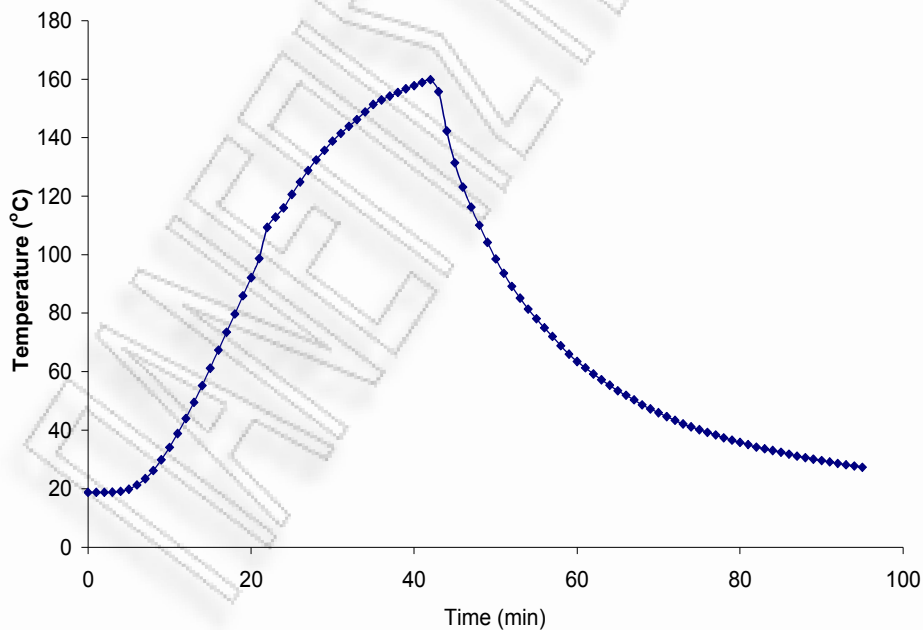
40,6331

1,0974

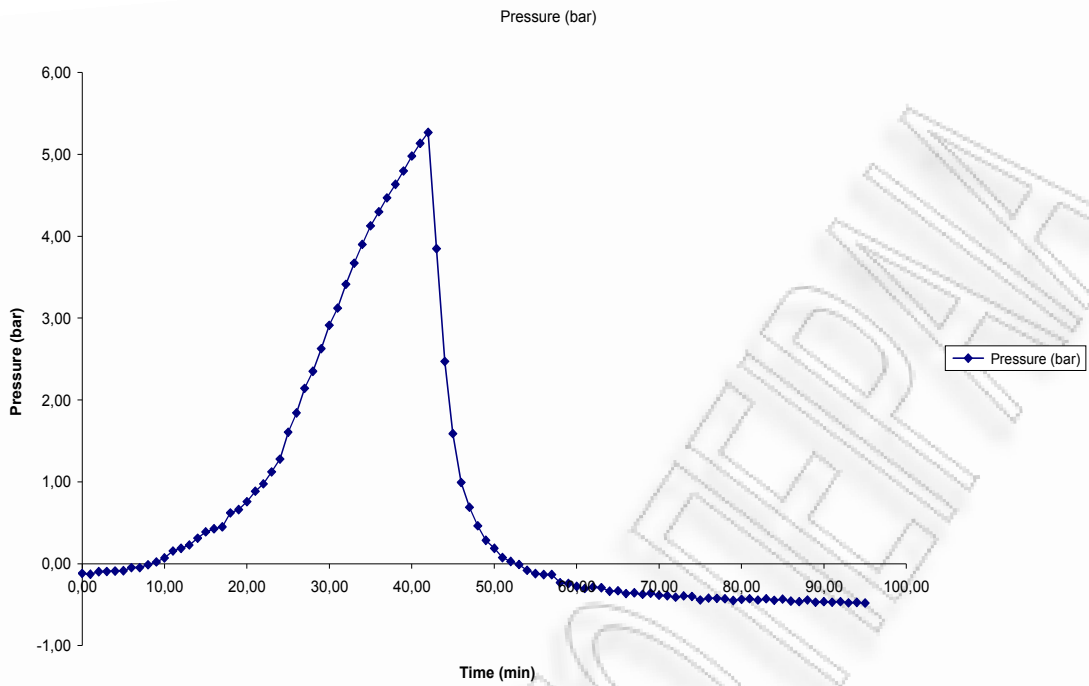
1,0003

0,0971

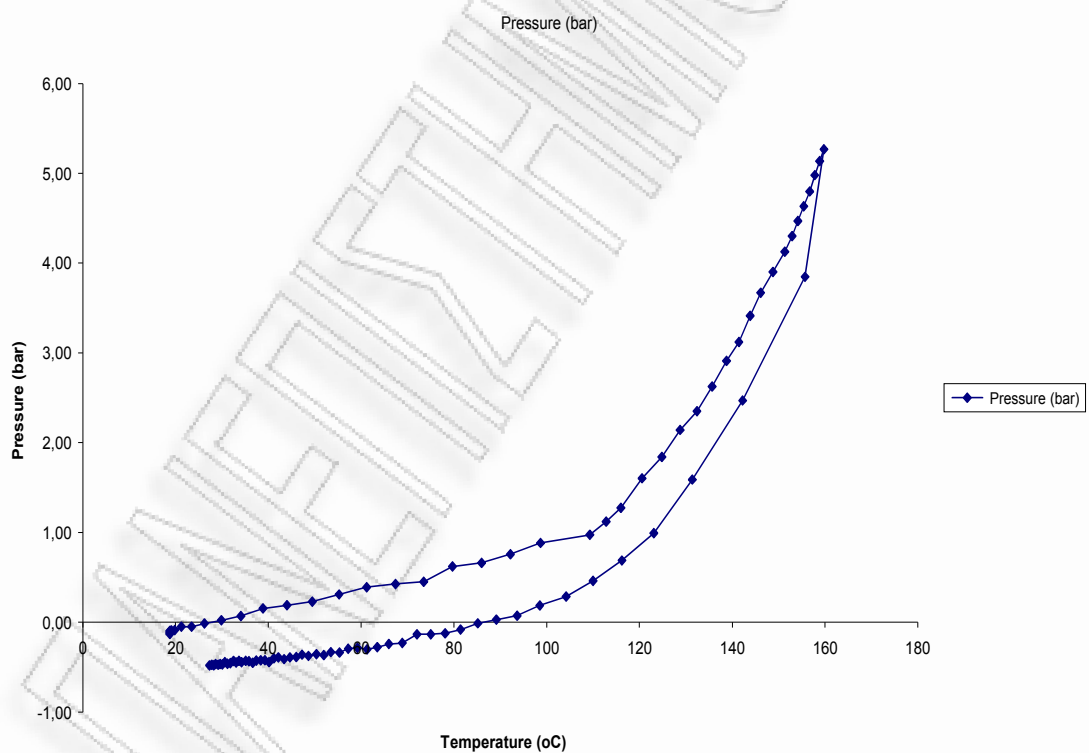
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)	
	8,8%



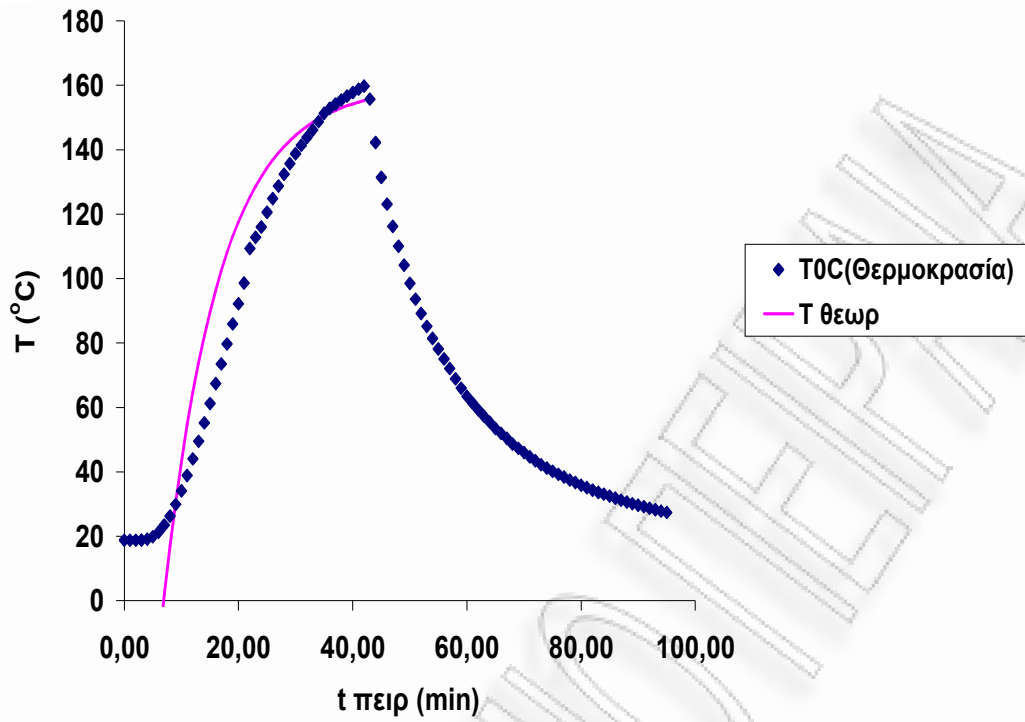
Σχήμα 5.1: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

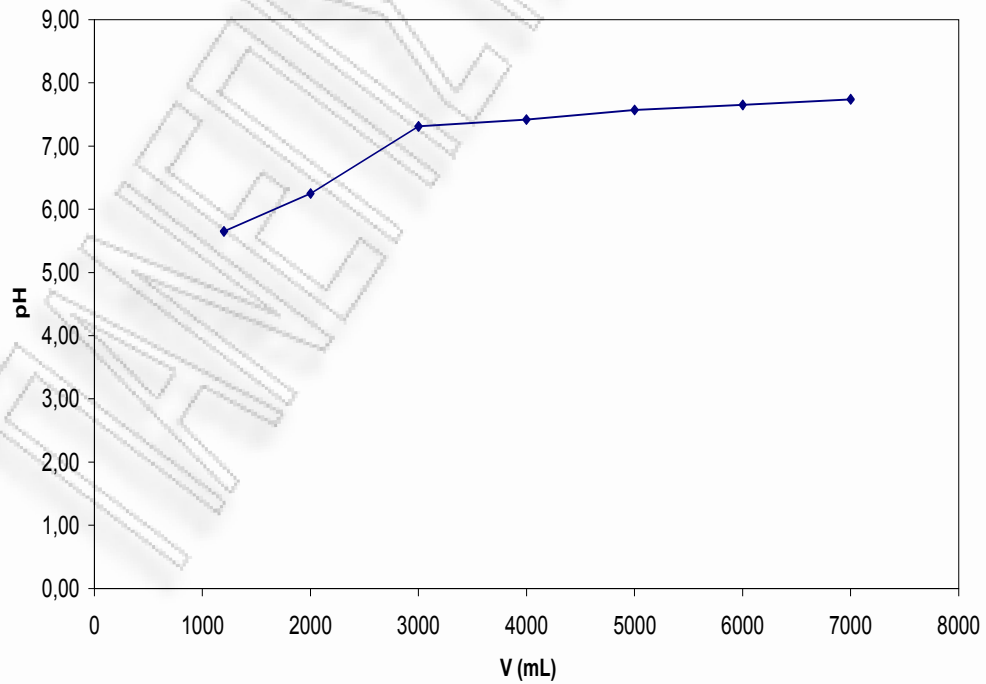


Σχήμα 5.3: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.4: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

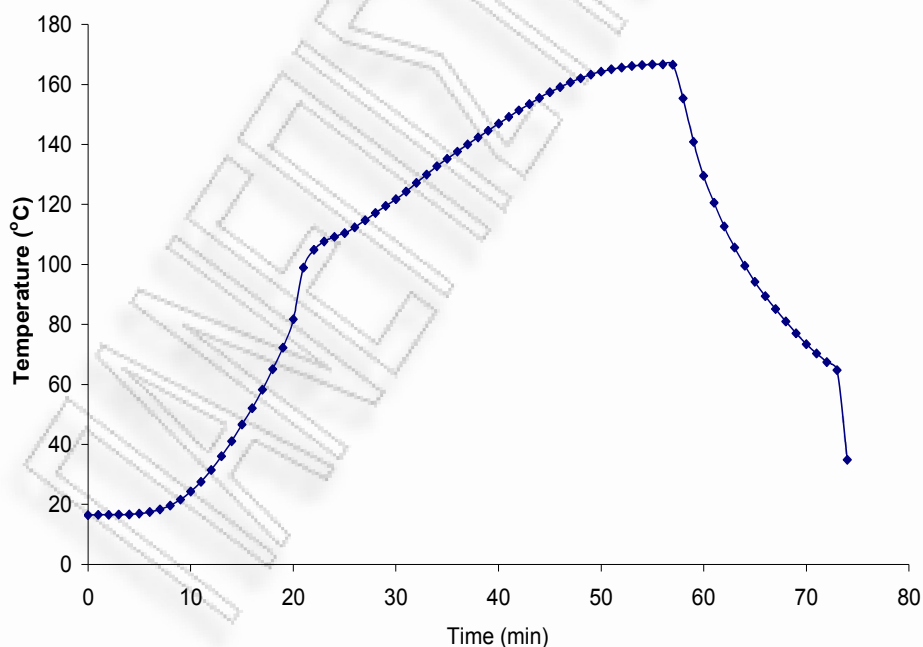
Σχήμα 4



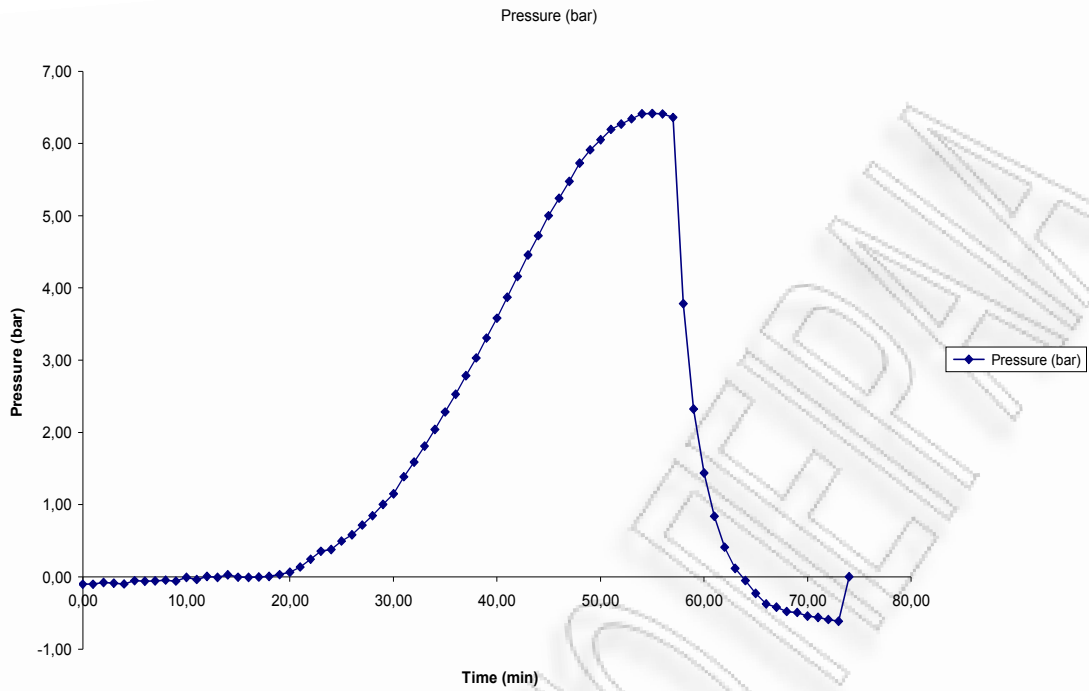
Σχήμα 5.5: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 160⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 10min

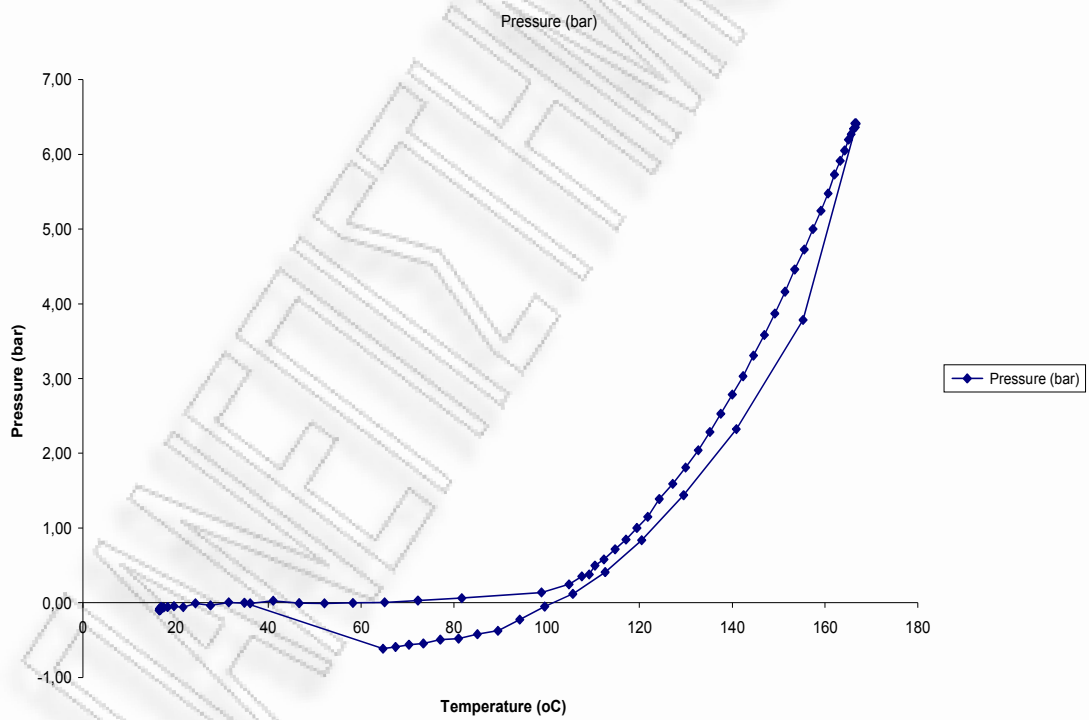
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	a%
100,0 91,15181338	69,1 68,0865063	74,70 74,7%
ΚΑΨΑ : gr	39,6264	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,6491	1,0227
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,6341	1,0077
		0,015
ΚΑΨΑ : gr	39,6328	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003
		0,0971
		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
		1,5%
		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)
		8,8%



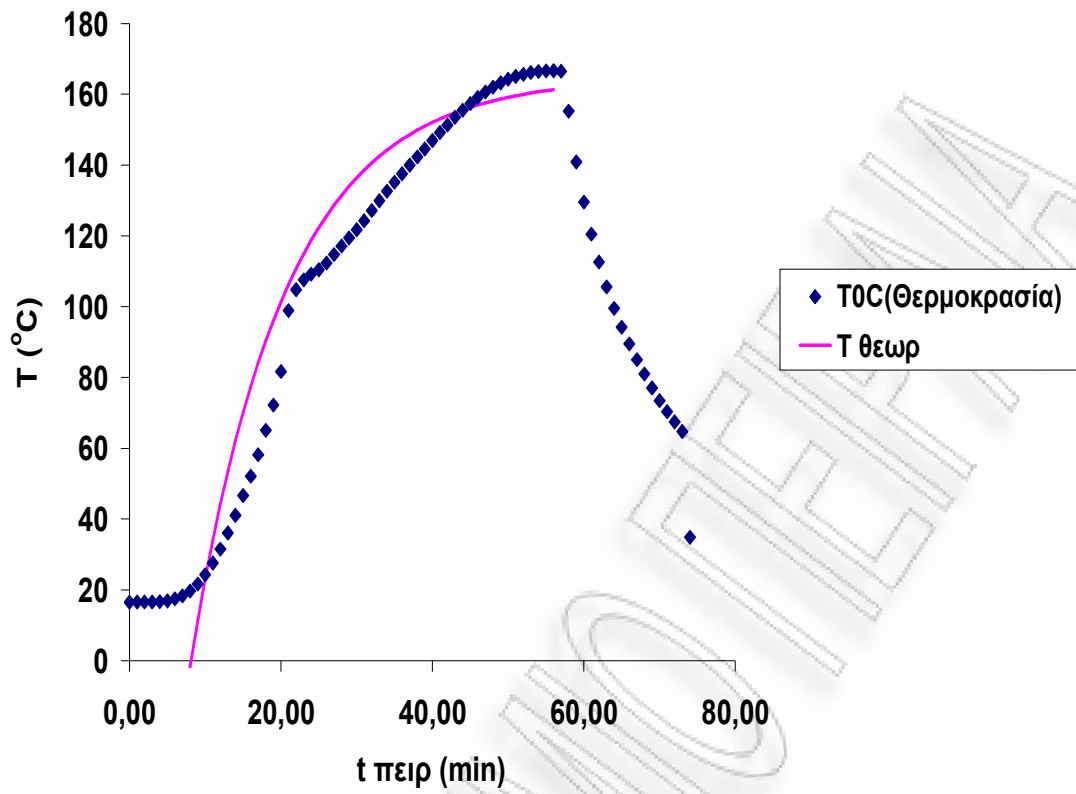
Σχήμα 5.6: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.7: Διάγραμμα πίεσης-χρόνου

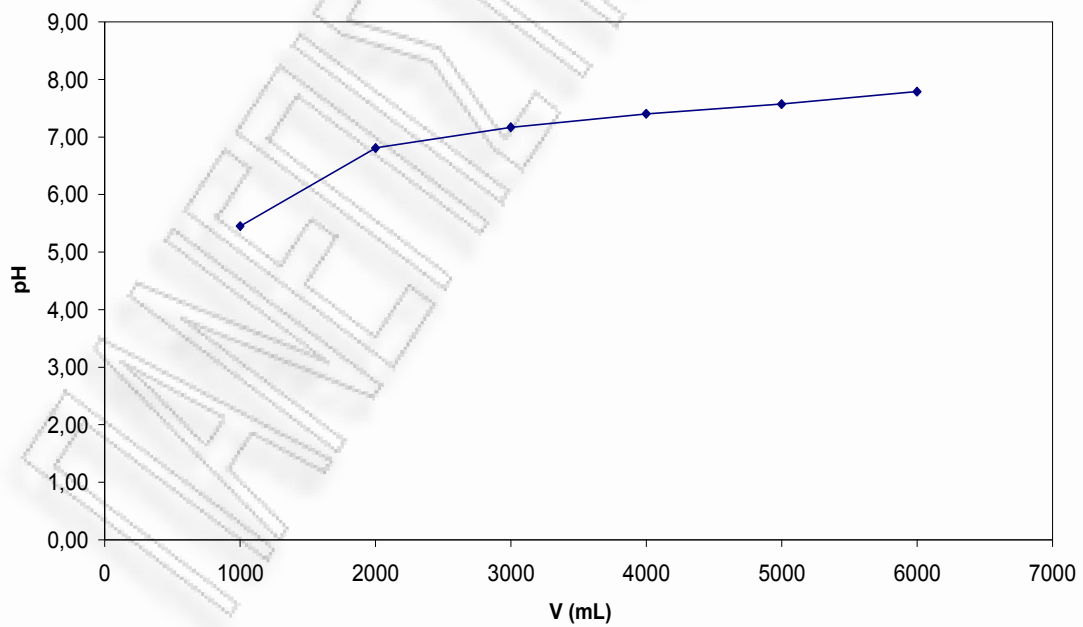


Σχήμα 5.8: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.9: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.10: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 160⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 20min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

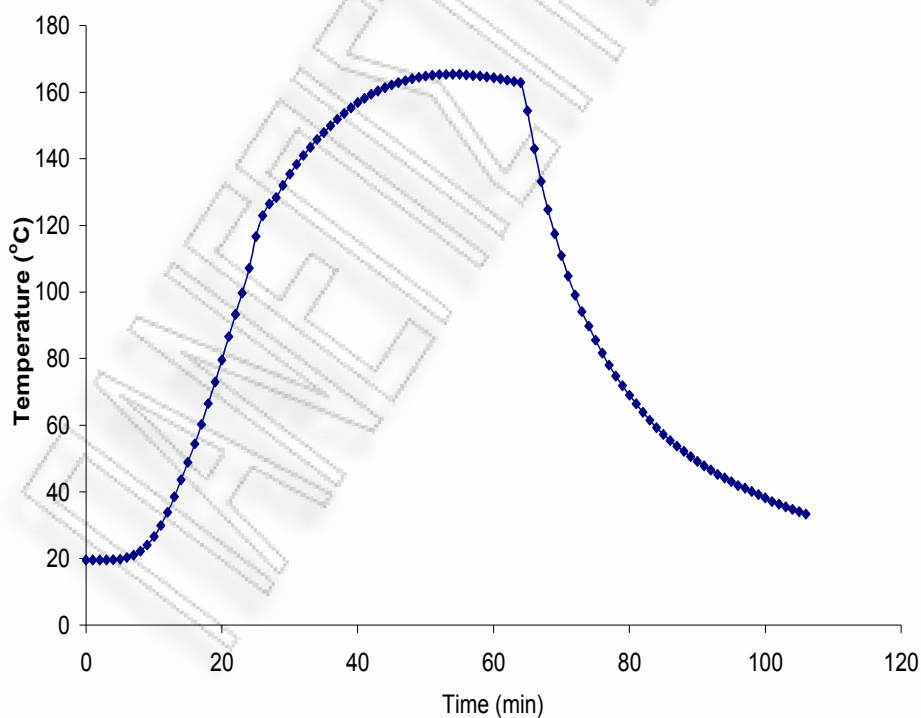
60,4 **65,56**
59,7594485 65,6%

ΚΑΨΑ : gr	39,6789		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,7125	1,0336	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,7012	1,0223	0,0113

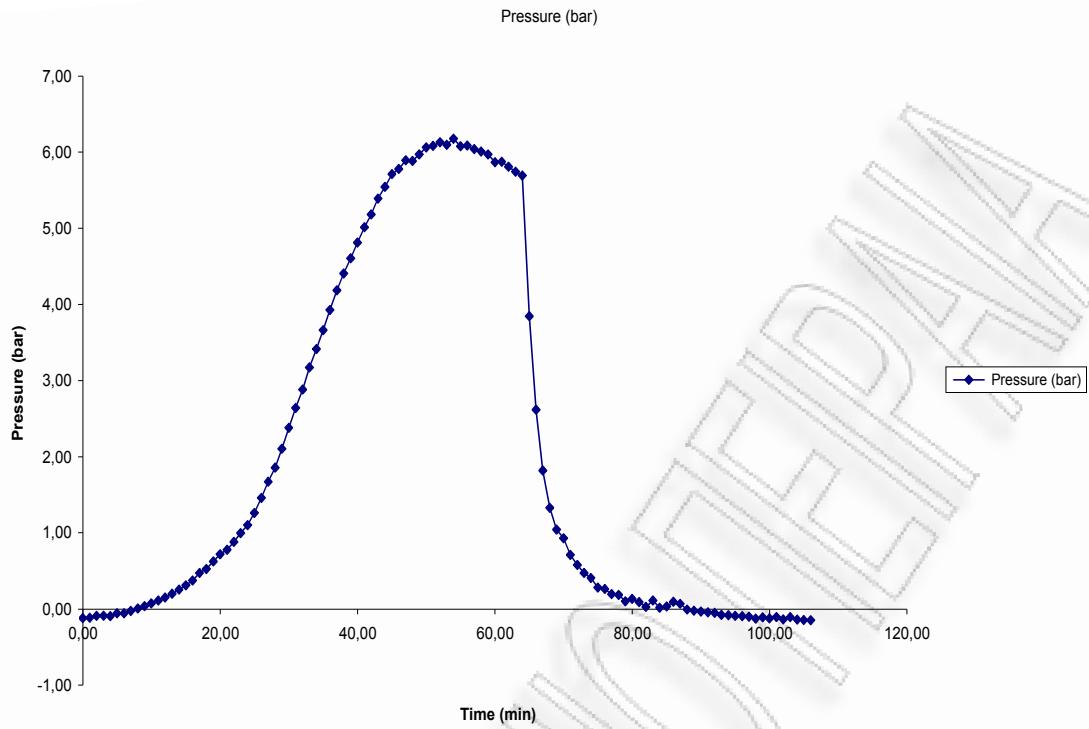
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)	
	1,1%

ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971

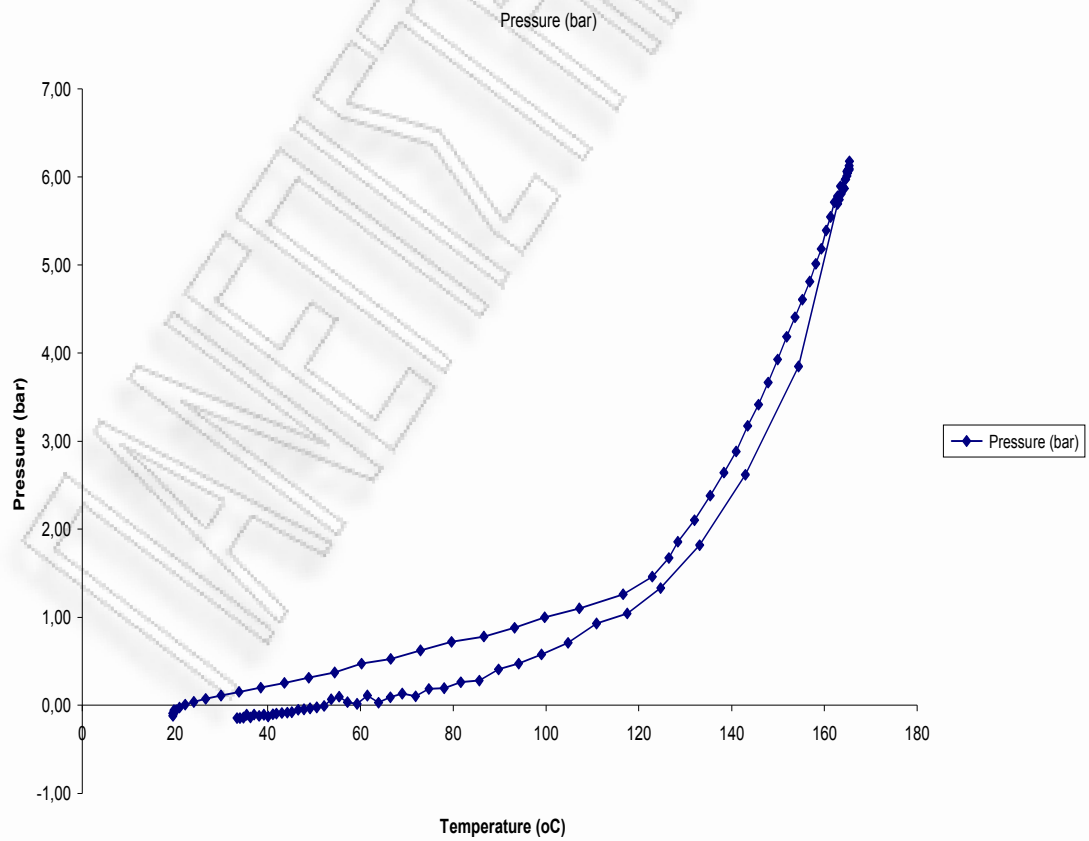
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)	
	8,8%



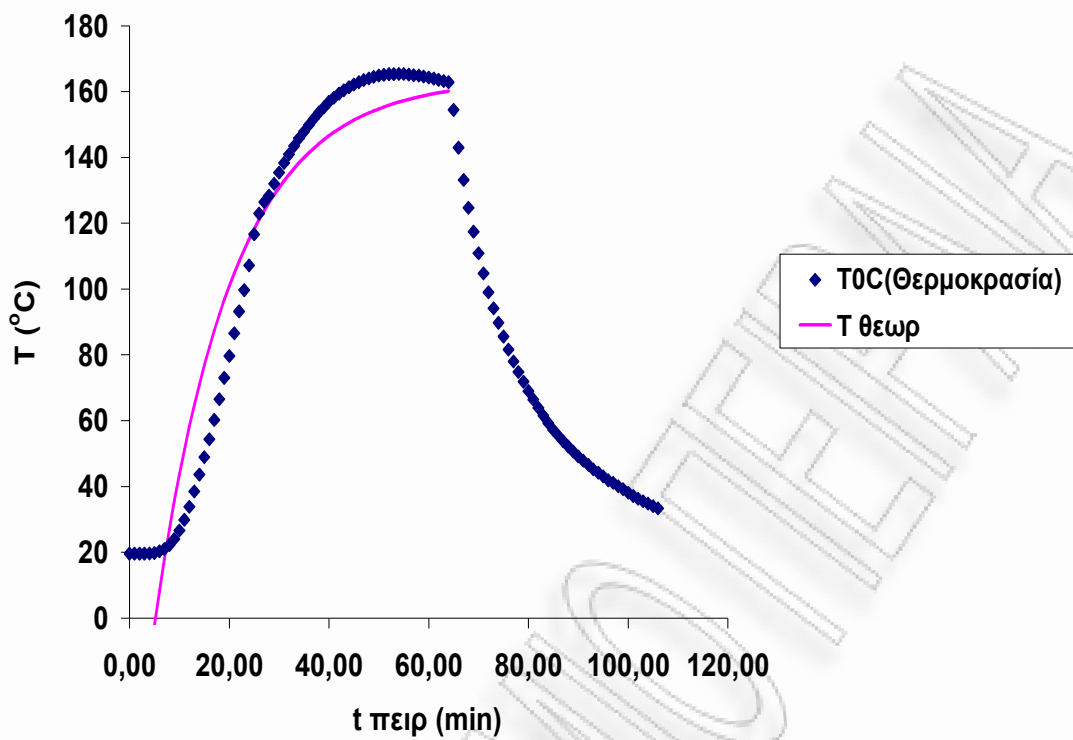
Σχήμα 5.11: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.12: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

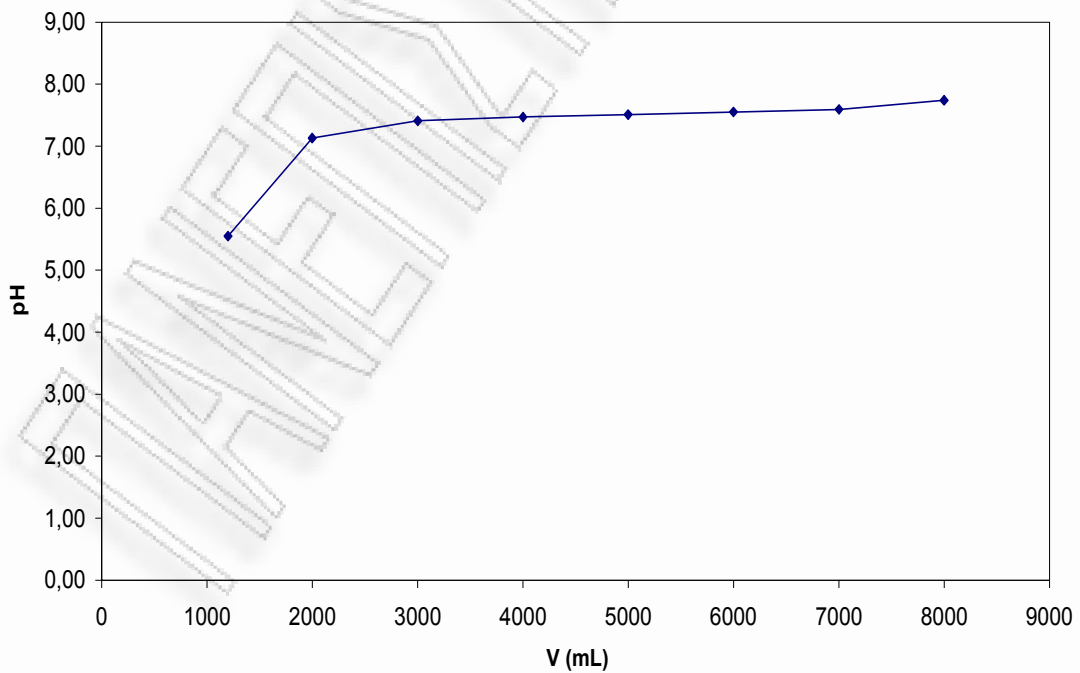


Σχήμα 5.13: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.14: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.15: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 160°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 30min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

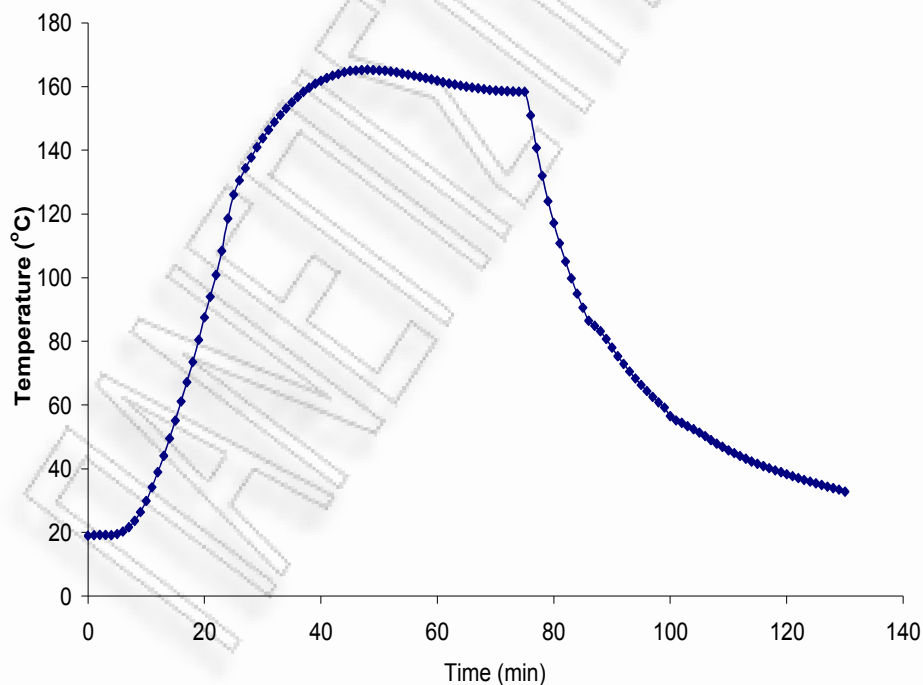
61,7 **66,88**
60,9597248 66,9%

ΚΑΨΑ : gr	38,4470		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,4607	1,0137	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,4487	1,0017	0,012

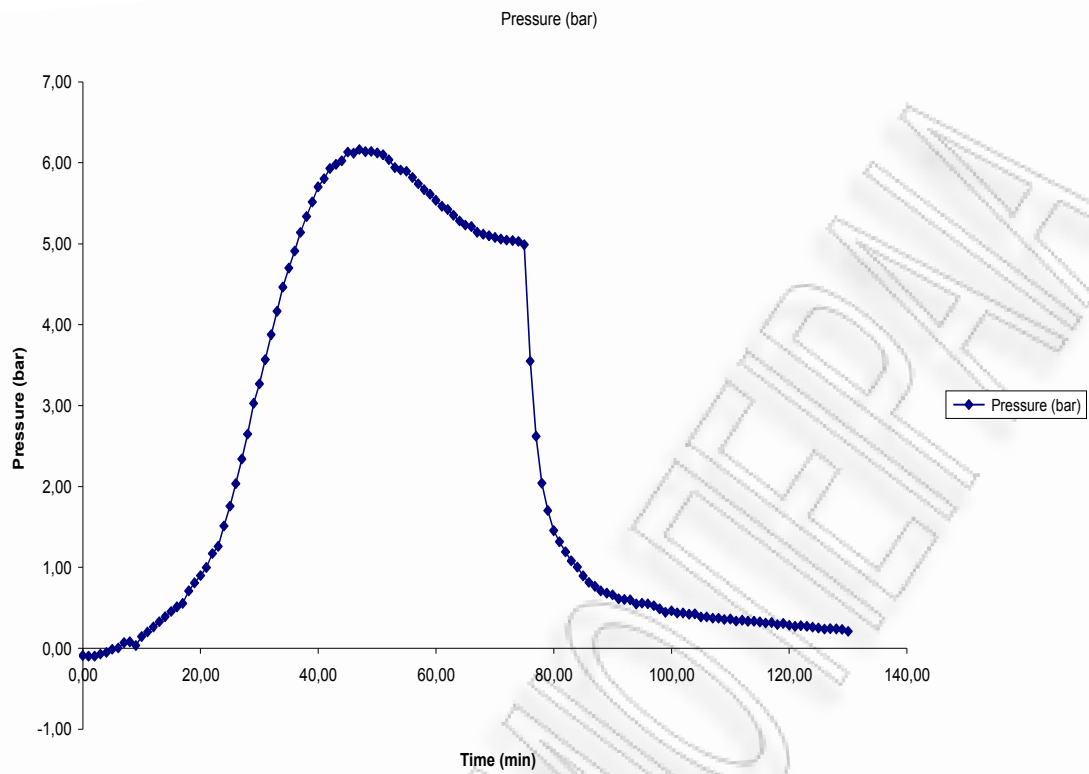
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ2)	
	1,2%

ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971

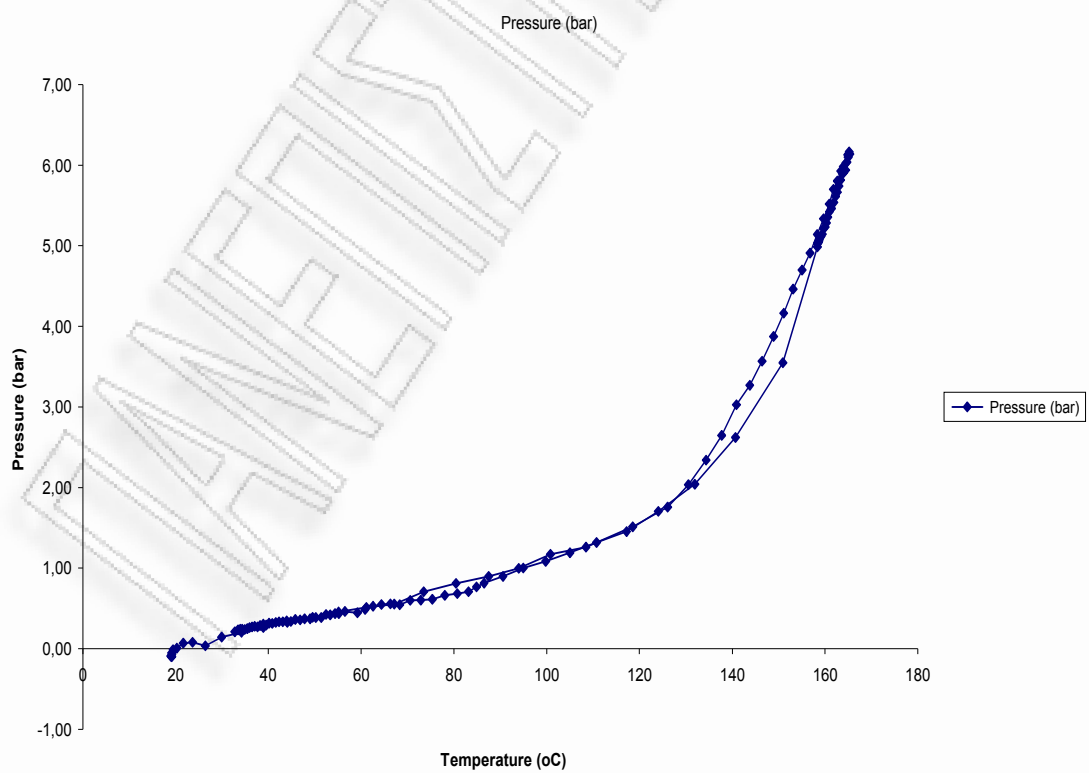
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Υ1)	
	8,8%



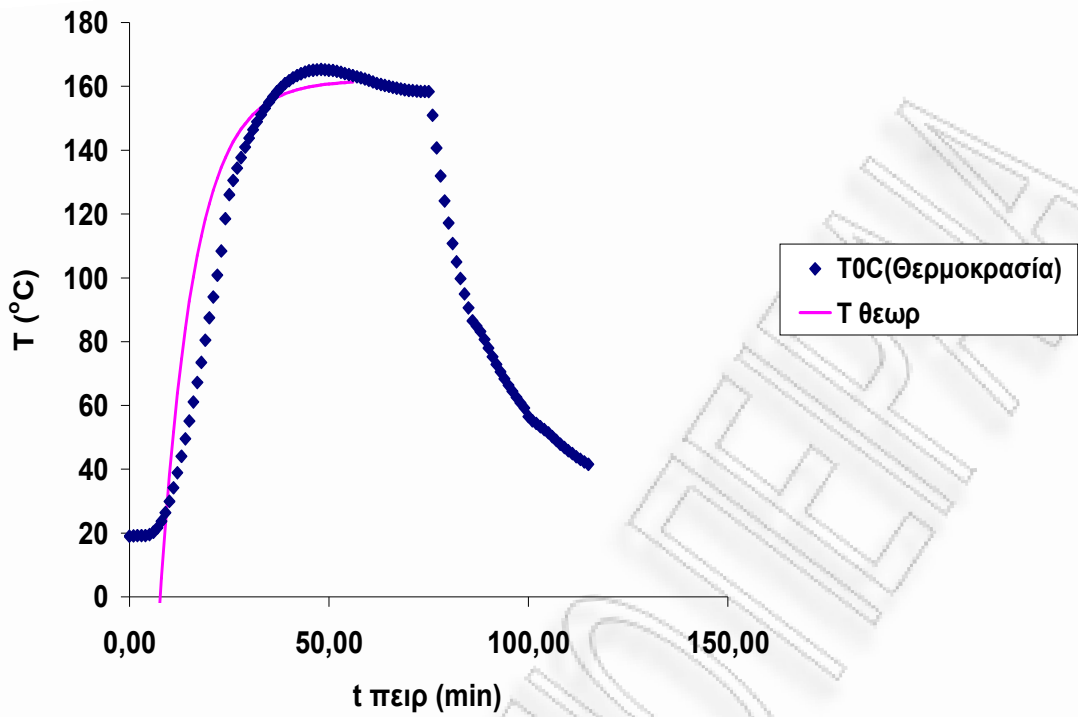
Σχήμα 5.21: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.22: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

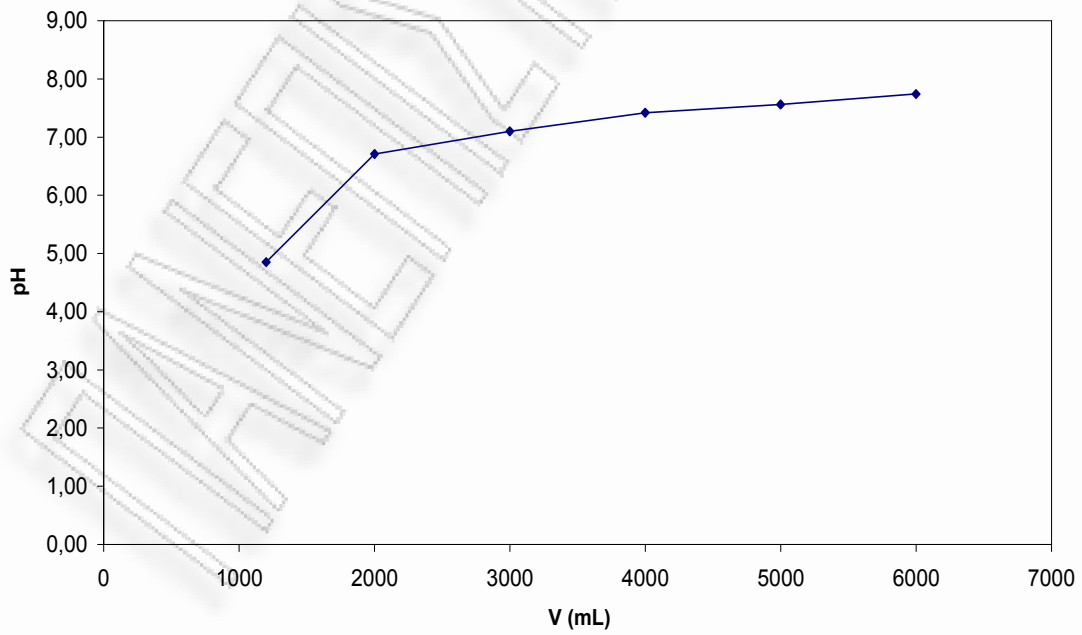


Σχήμα 5.23: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.24: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.25: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 160°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 40min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

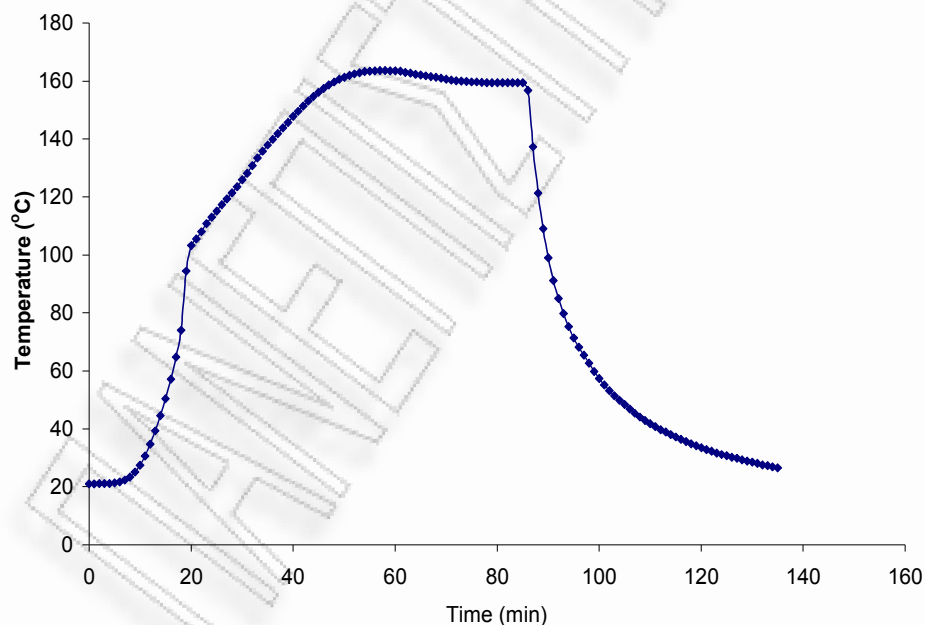
59,9 **64,26**
58,5731013 64,3%

ΚΑΨΑ : gr	38,4467		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,4579	1,0112	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,4355	0,9888	0,0224

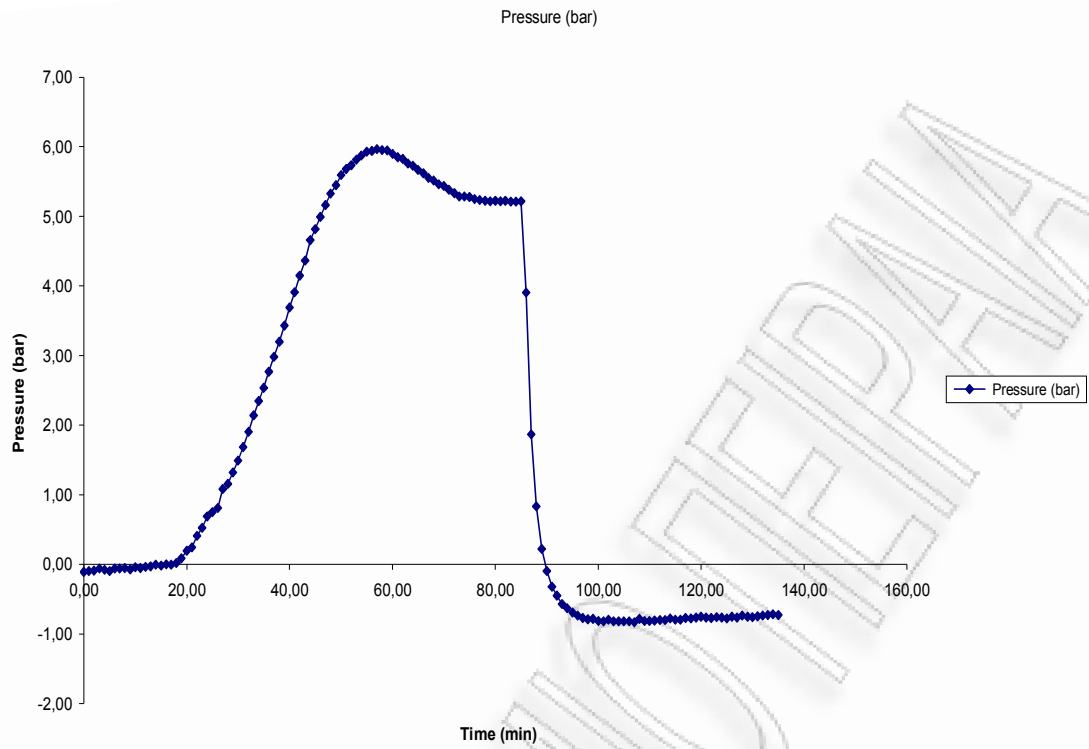
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)	
	2,2%

ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971

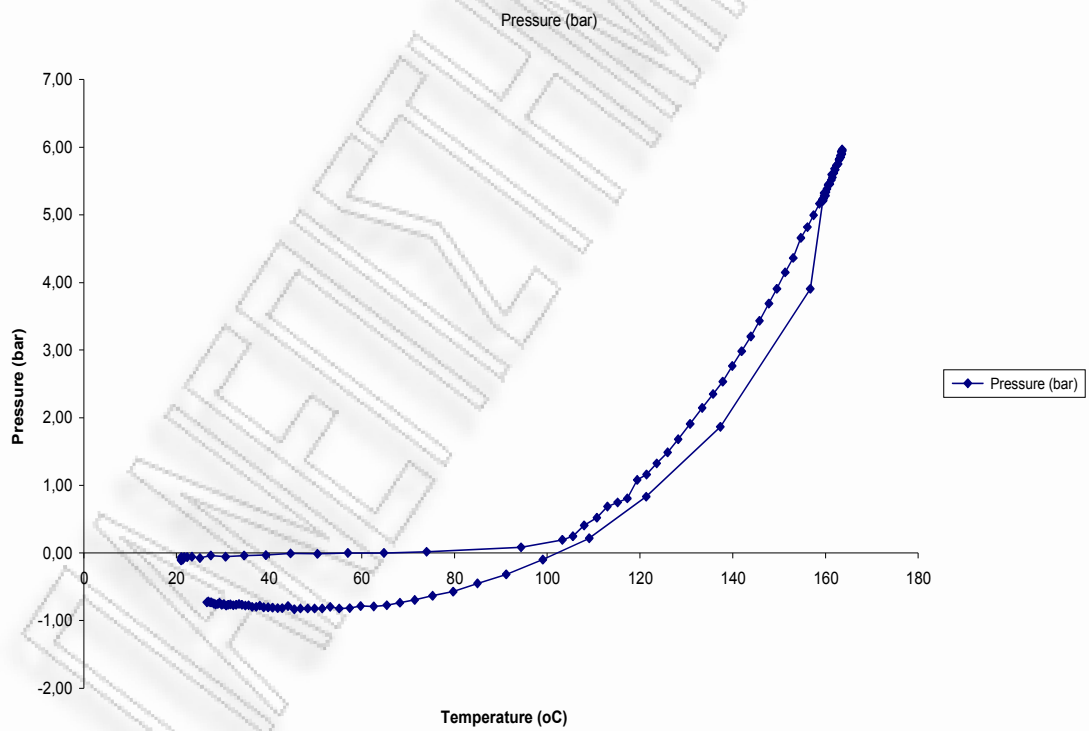
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)	
	8,8%



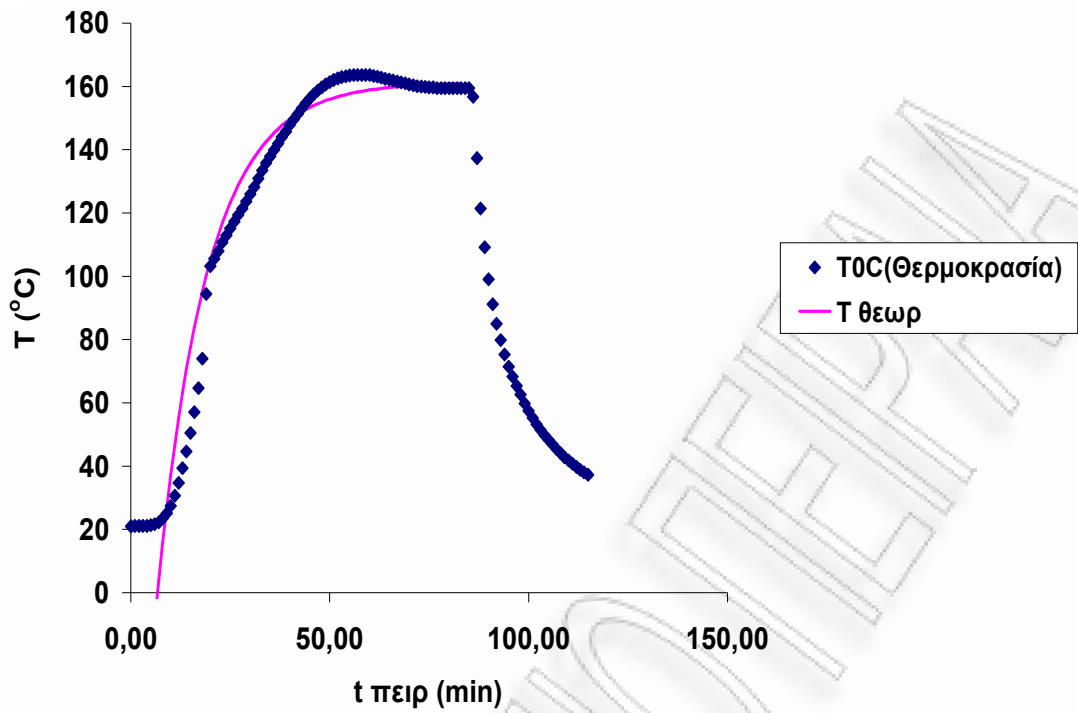
Σχήμα 5.26: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.27: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

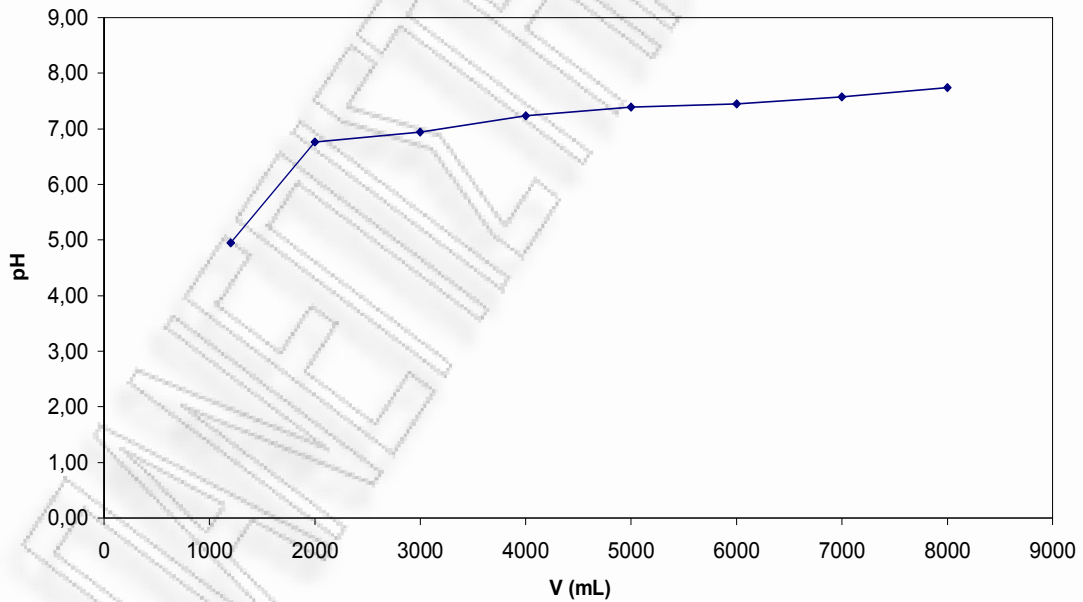


Σχήμα 5.28: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.29: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.30: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 160°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 50min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr
100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr
53,9 **58,88**
53,6658792 58,9%

ΚΑΨΑ : gr	39,1332
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,1932
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,1884

39,1332

40,1932

40,1884

53,9

53,6658792

58,88

58,9%

1,06

1,0552

0,0048

ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)	
	0,5%

ΚΑΨΑ : gr	39,6328
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331

39,6328

40,7302

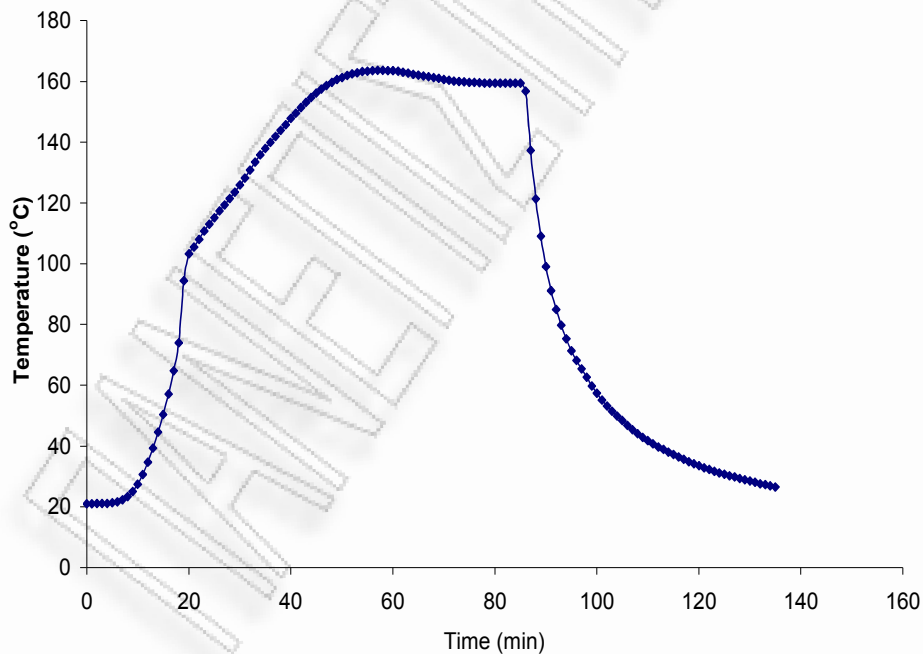
40,6331

1,0974

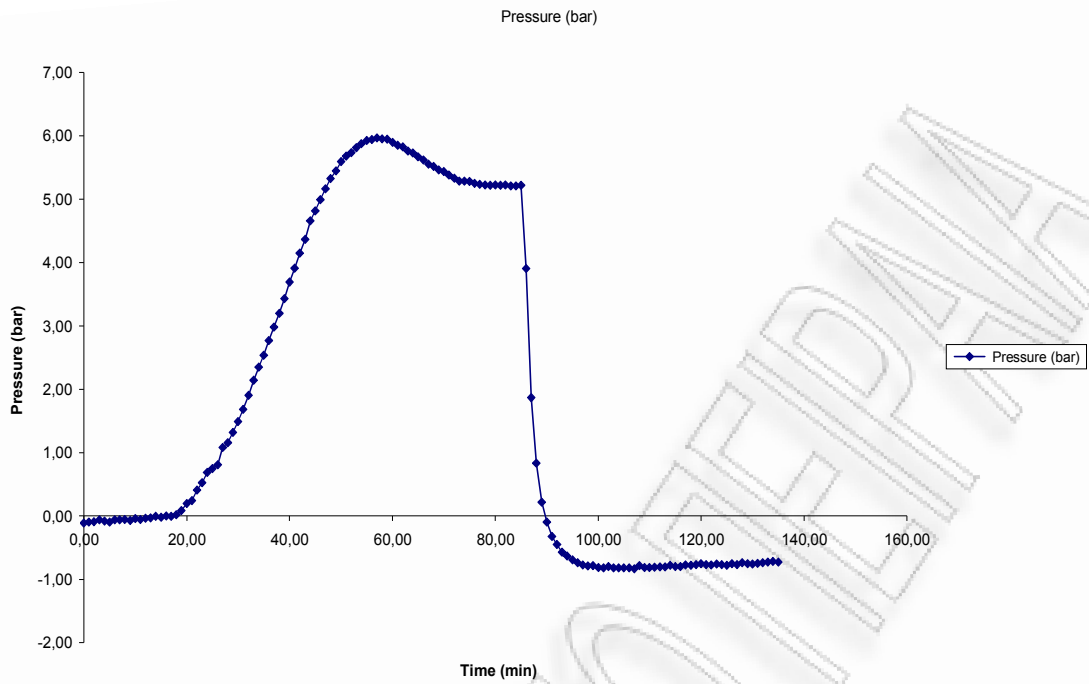
1,0003

0,0971

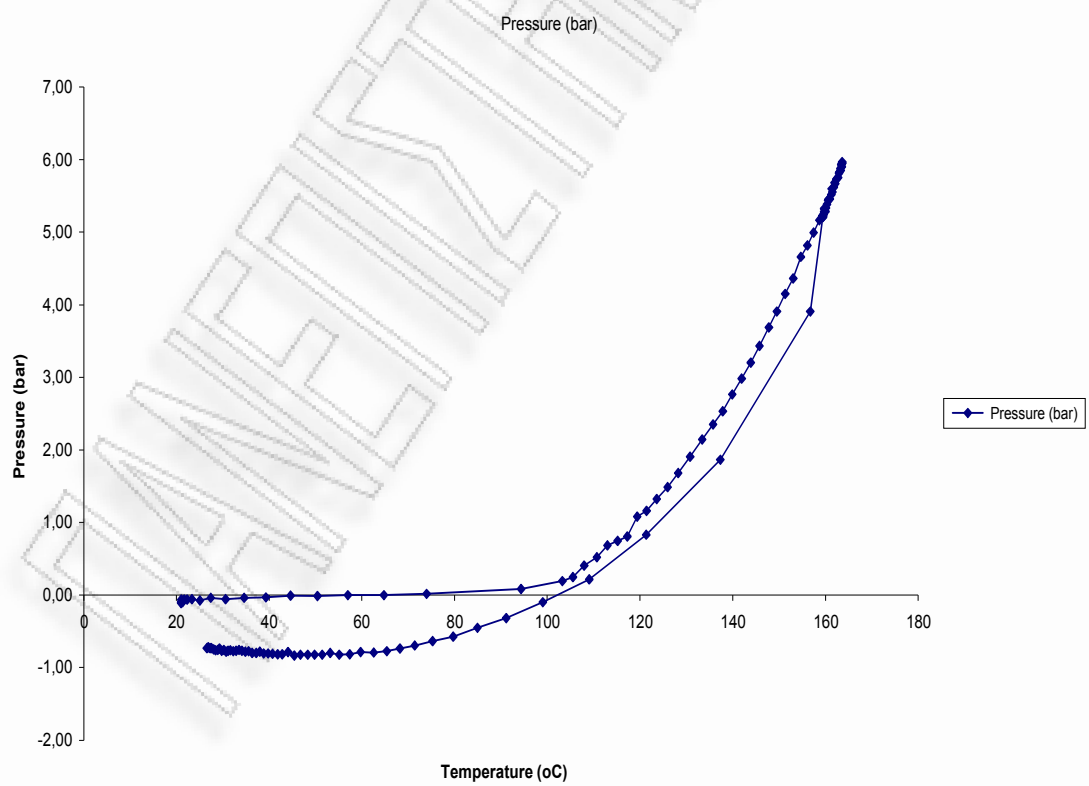
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)	
	8,8%



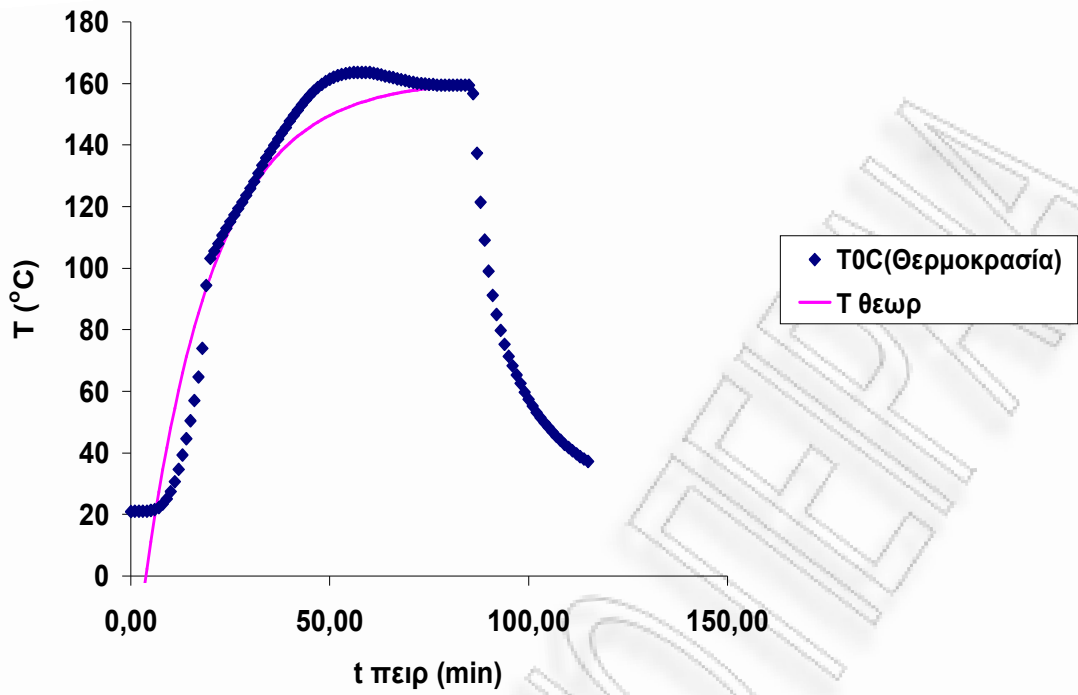
Σχήμα 5.31: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.32: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

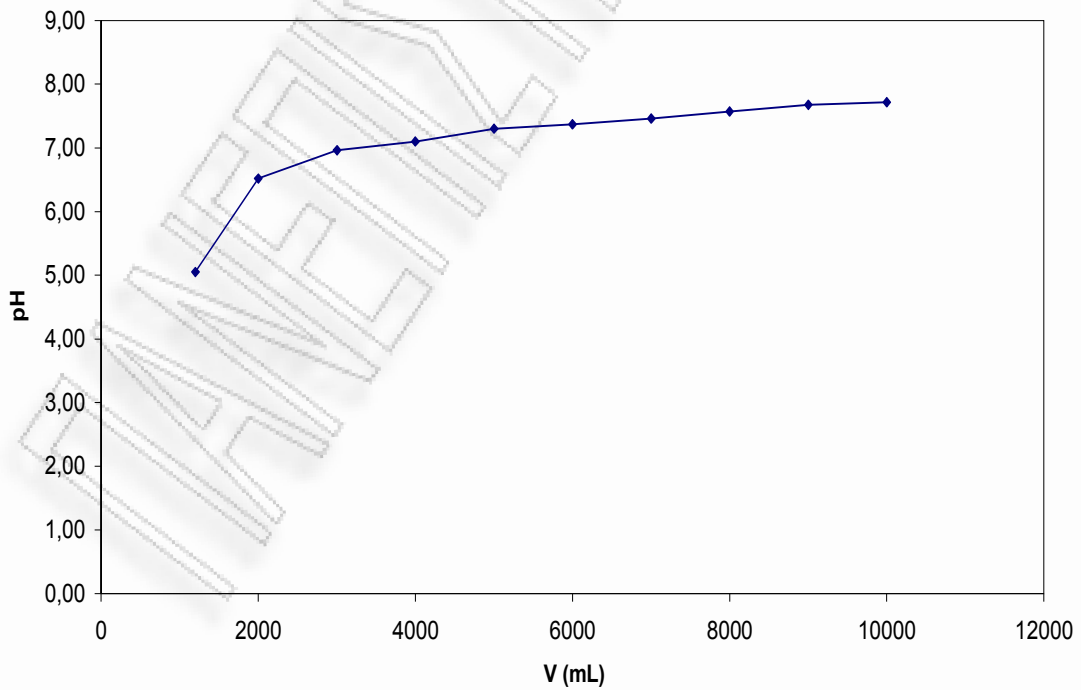


Σχήμα 5.33: Διάγραμμα-θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.34: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

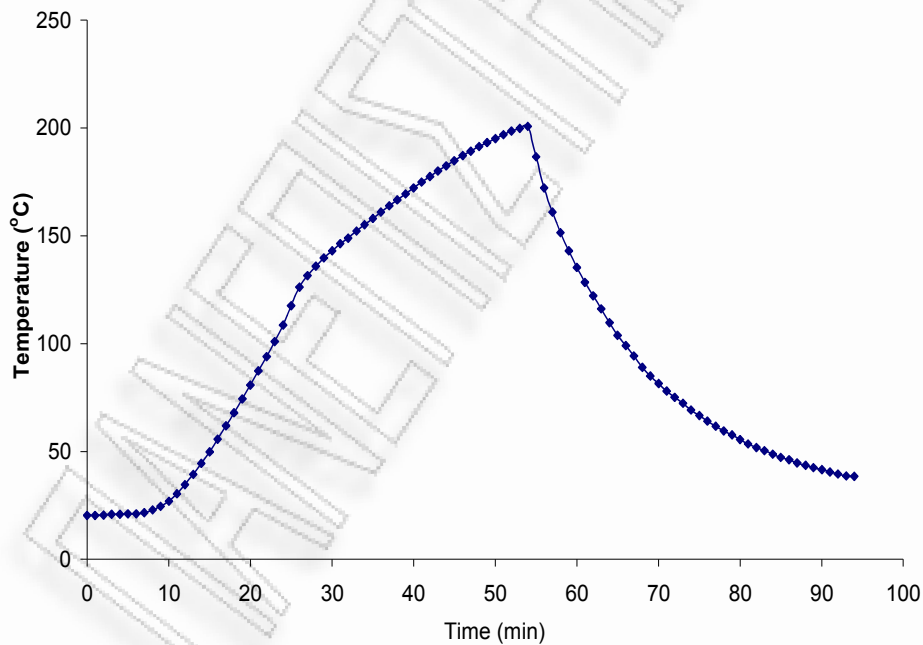
Σχήμα 4



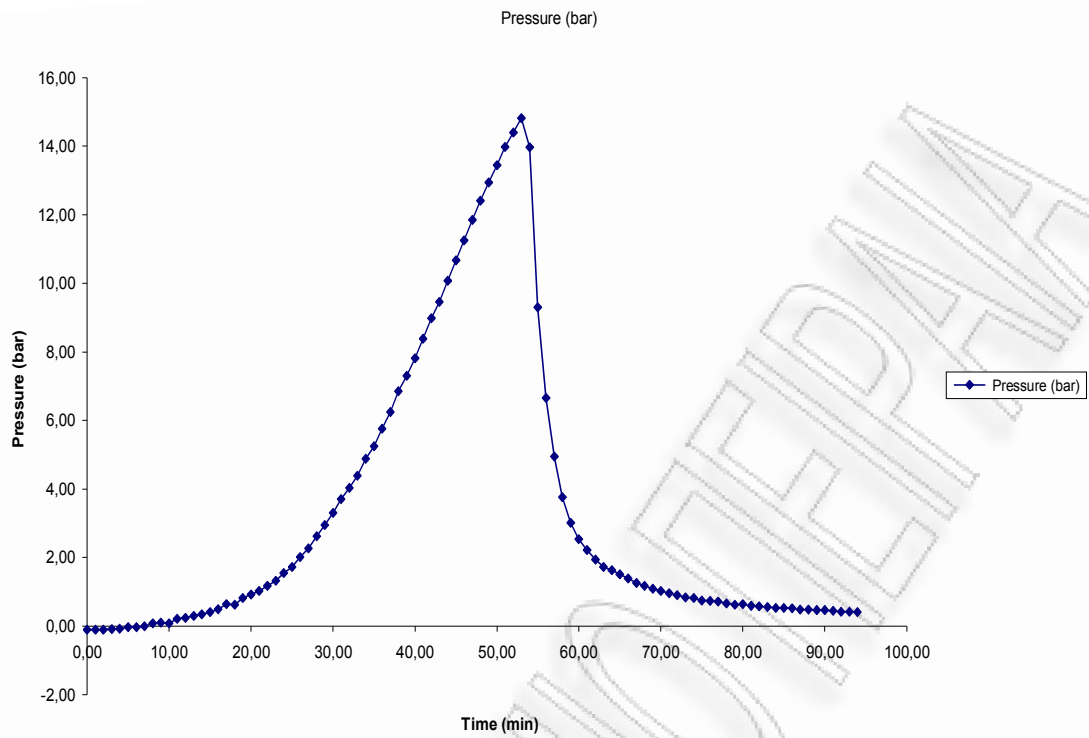
Σχήμα 5.35: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 200°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 0min

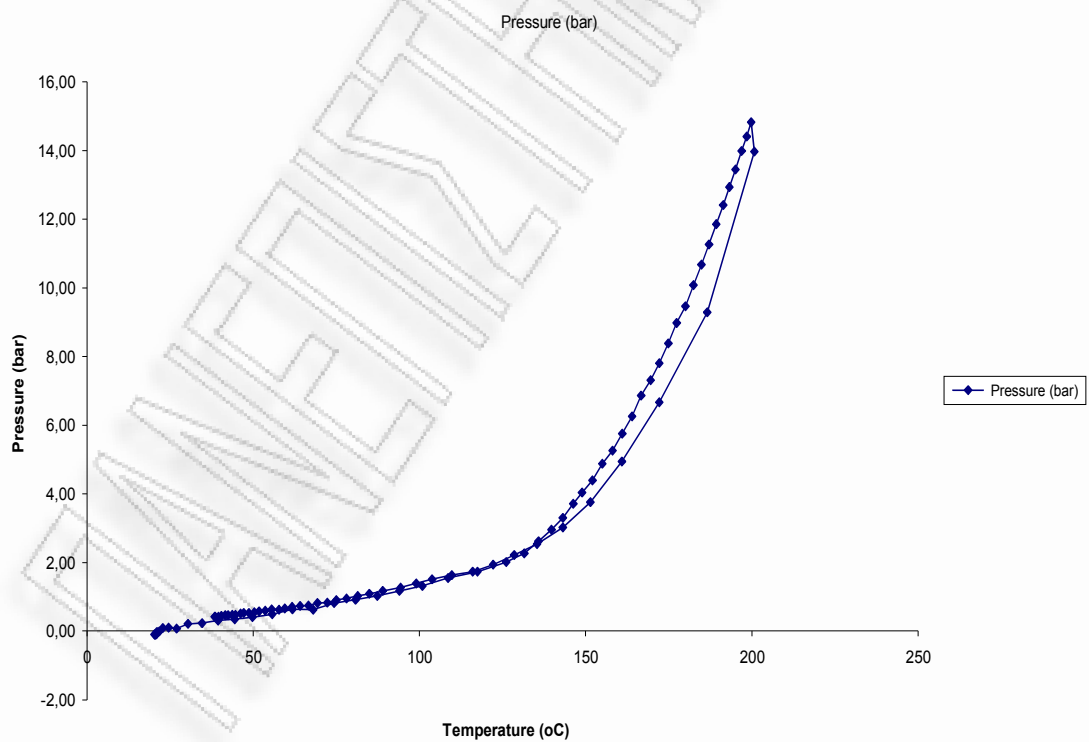
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	a%
100,0 91,15181338	48,0 47,3966151	52,00 52,0%
ΚΑΨΑ : gr	36,7101	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	37,7453	1,0352
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	37,7325	1,0224
		0,0128
ΚΑΨΑ : gr	39,6328	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003
		0,0971
		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
		1,2%
		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)
		8,8%



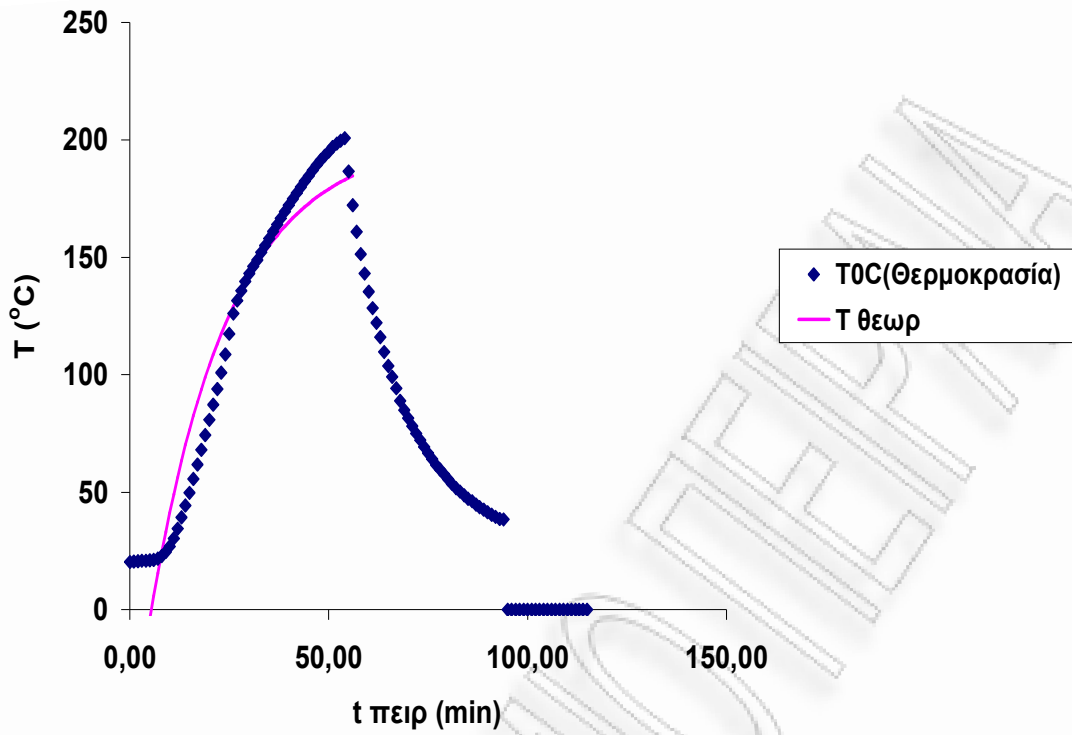
Σχήμα 5.36: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.37: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

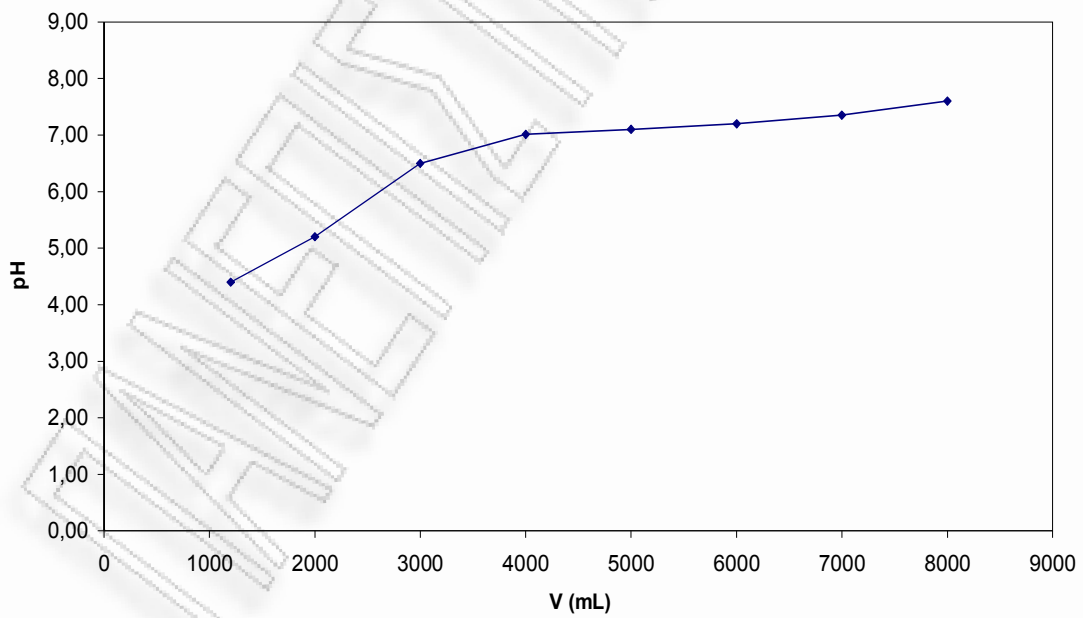


Σχήμα 5.38: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.39: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.41: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 200°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 10min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr
100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr
43,9 **47,58**
43,3690457 47,6%

ΚΑΨΑ : gr	37,5315
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	38,5574
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	38,5443

37,5315

38,5574

38,5443

1,0259

1,0128

a%
47,58
47,6%

0,0131

ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)	
	1,3%

ΚΑΨΑ : gr	39,6328
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331

39,6328

40,7302

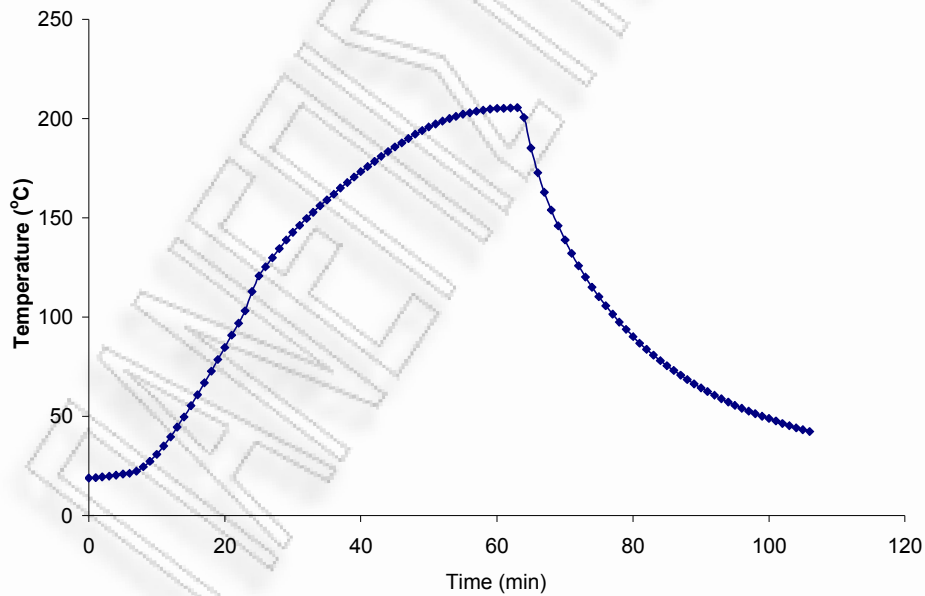
40,6331

1,0974

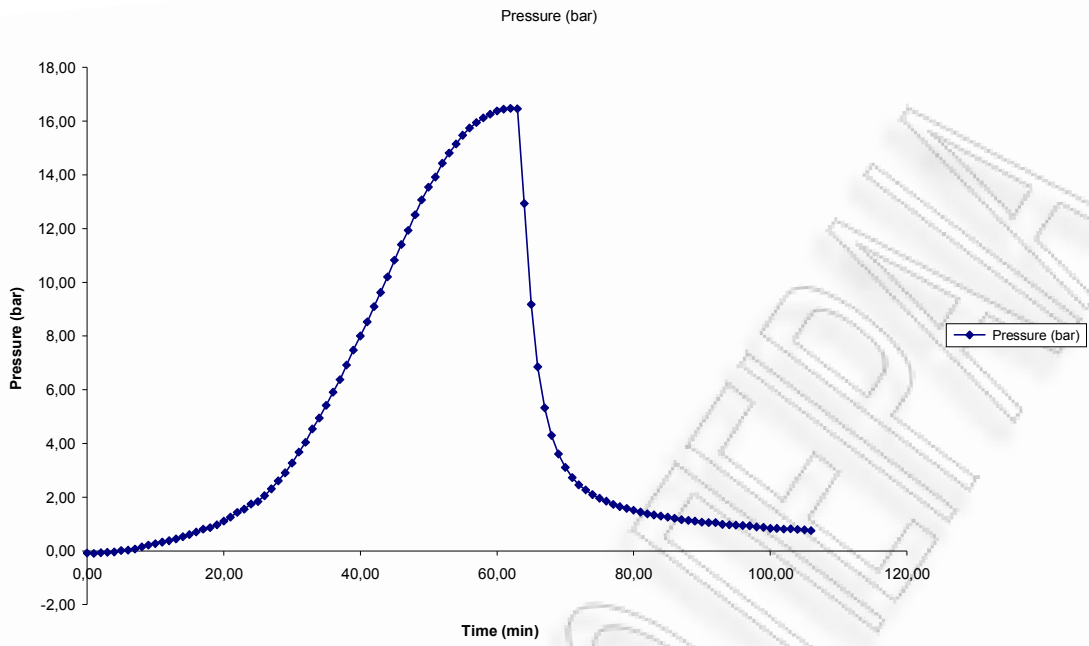
1,0003

0,0971

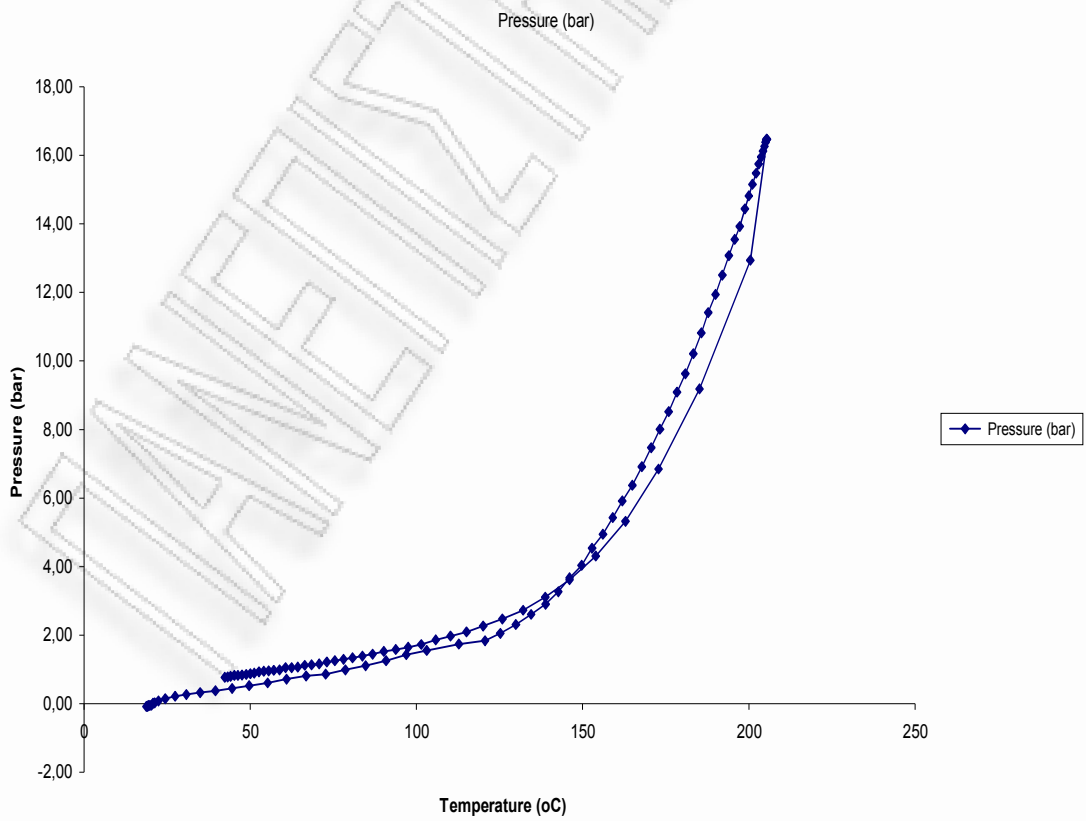
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)	
	8,8%



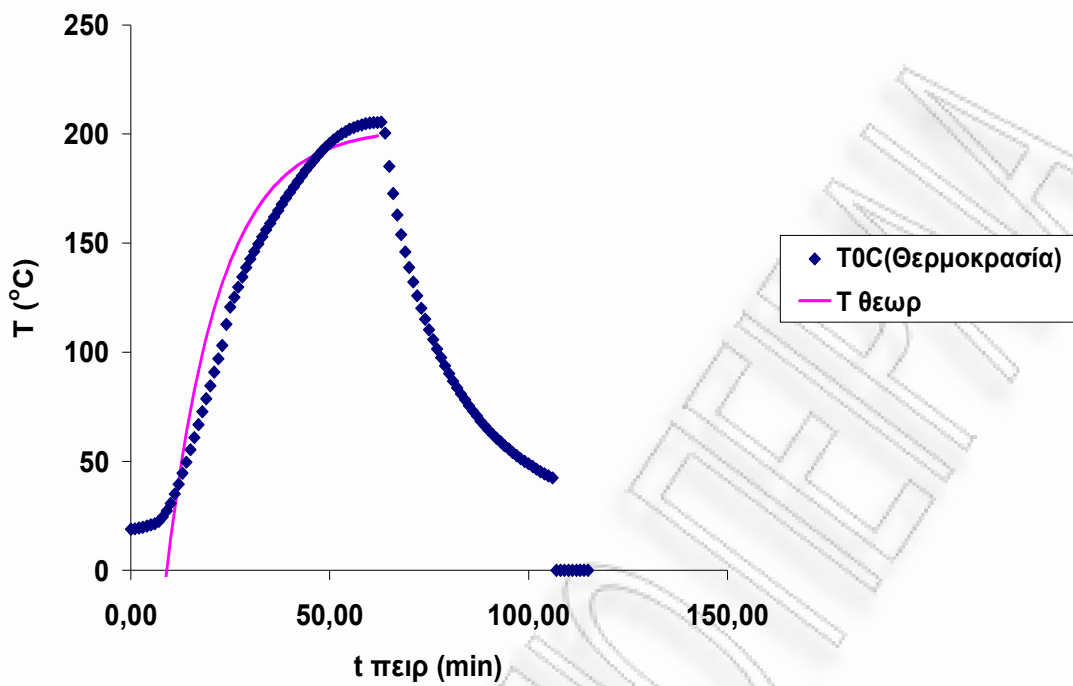
Σχήμα 5.42: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.43: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

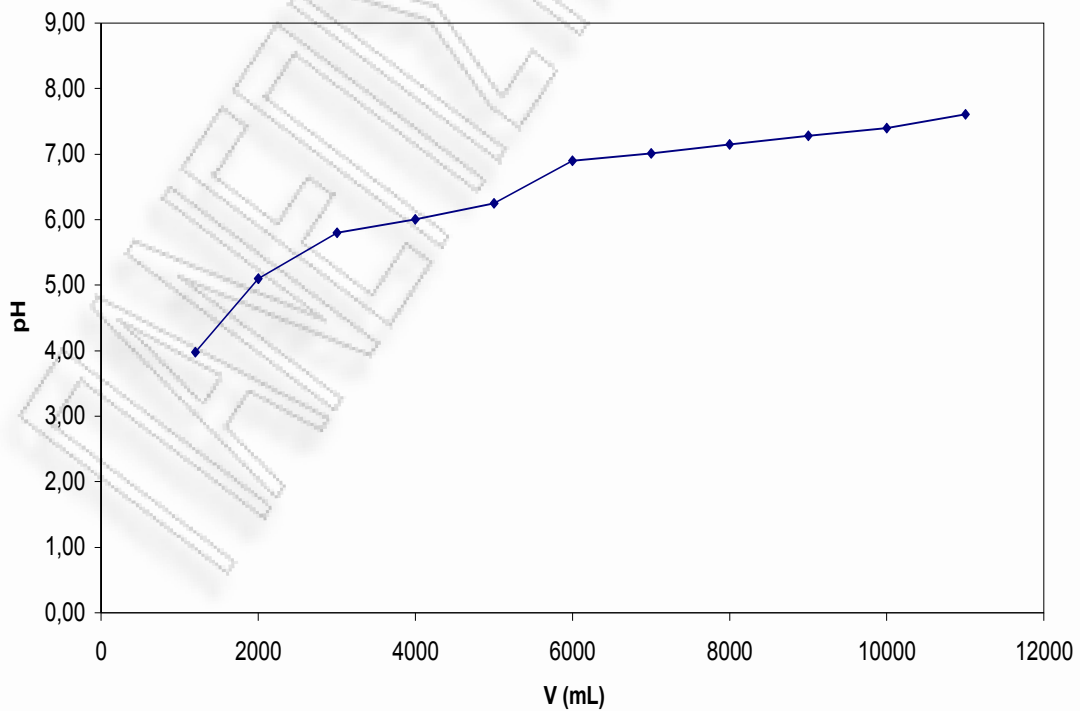


Σχήμα 5.45: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.46: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.47: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 200°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 20min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

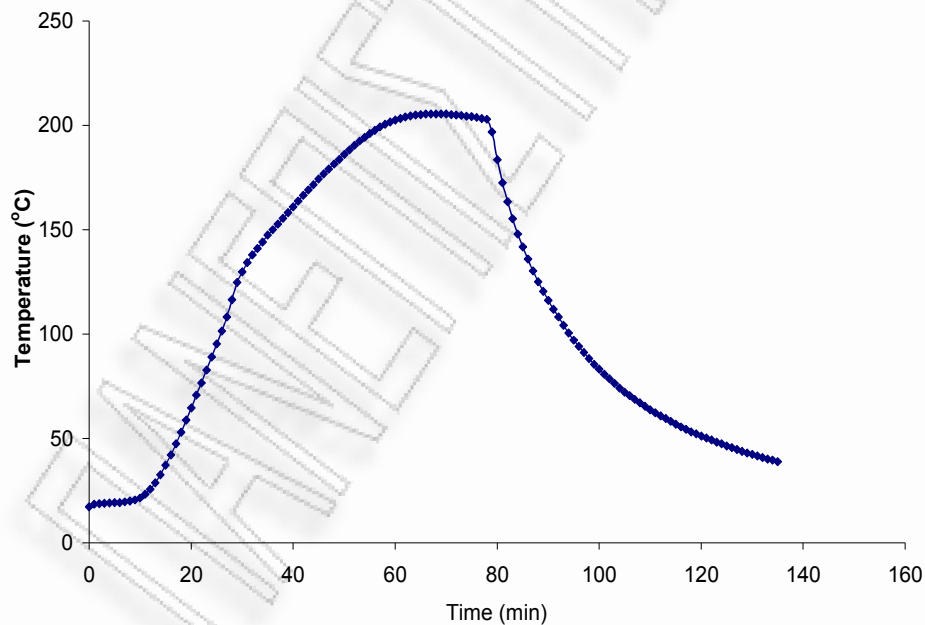
43,5 **47,27**
43,0849246 47,3%

ΚΑΨΑ : gr	36,7088		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	37,7103	1,0015	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	37,7012	0,9924	0,0091

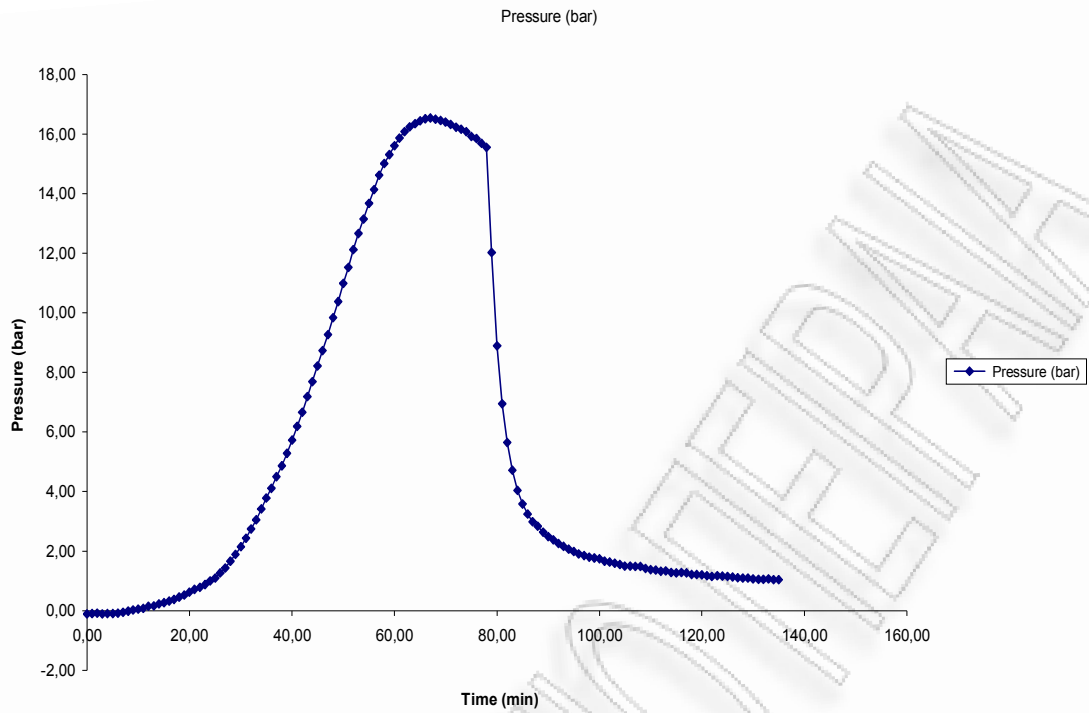
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)	
	0,9%

ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971

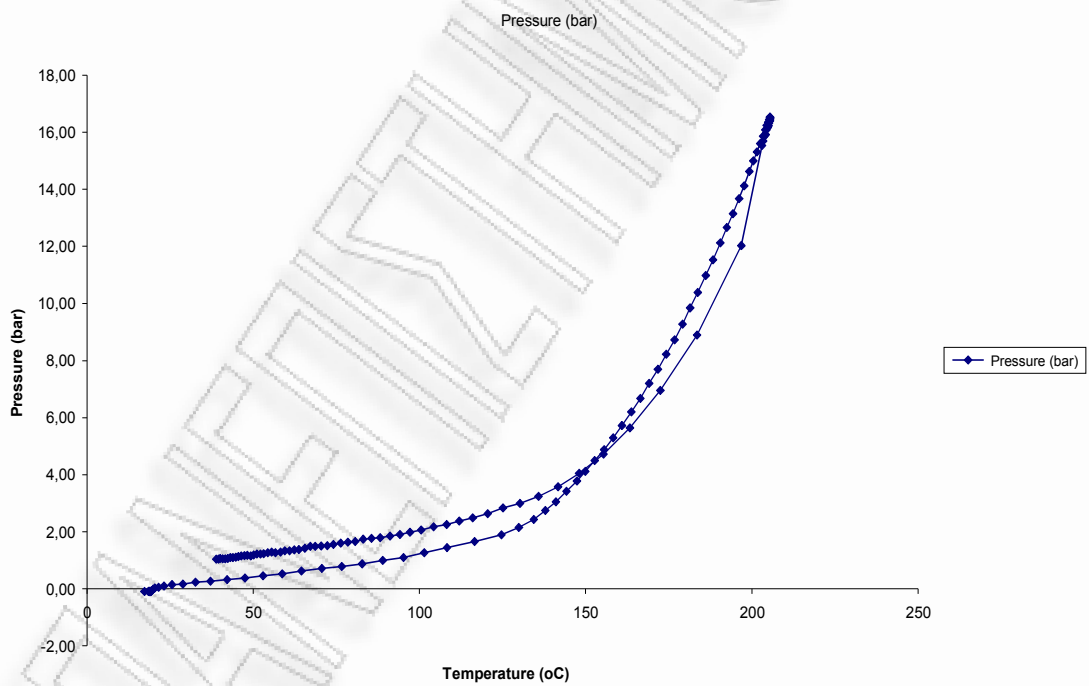
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)	
	8,8%



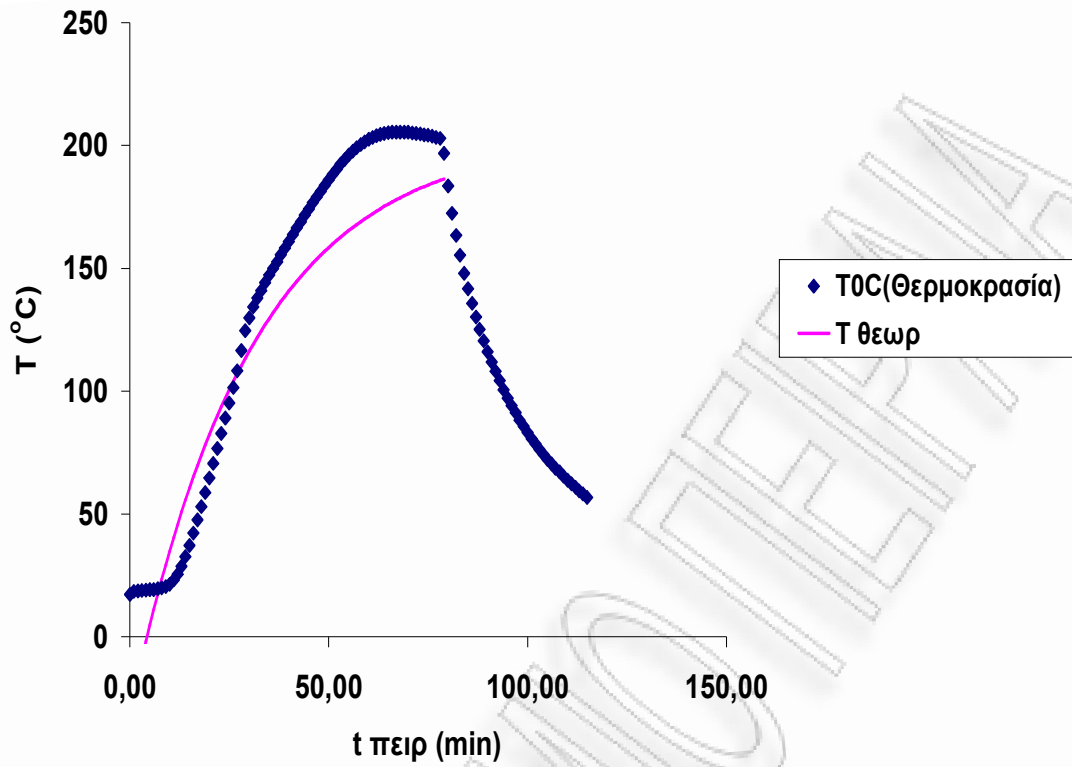
Σχήμα 5.47: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.48: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

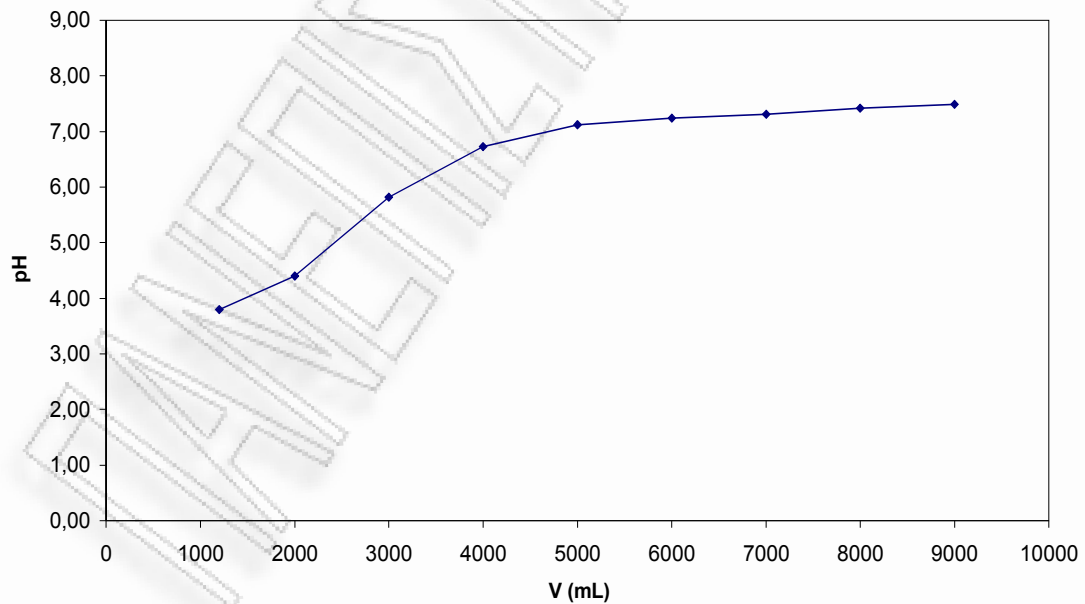


Σχήμα 5.49: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.50: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.51: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 200⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 30min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

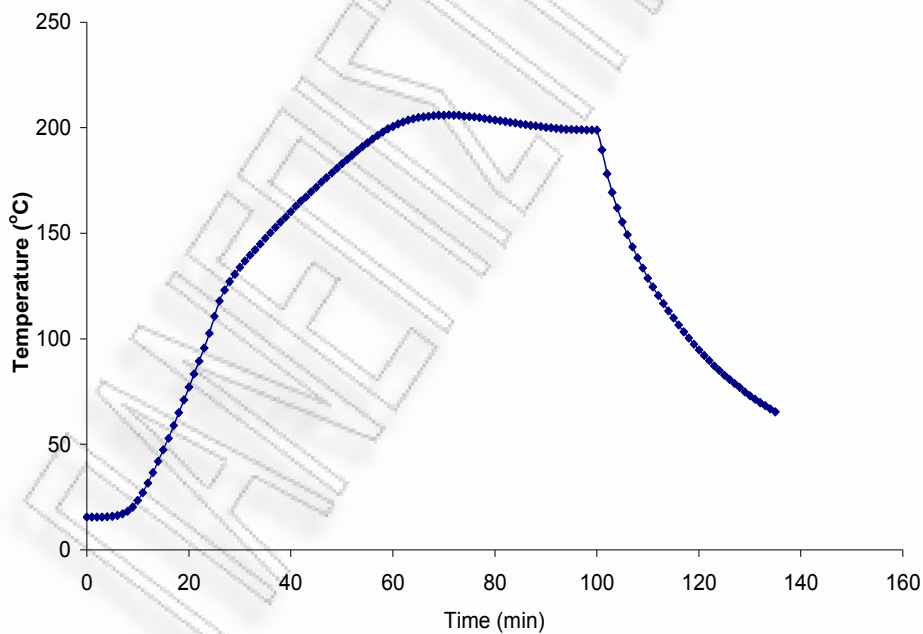
39,2 **42,28**
38,5369119 42,3%

ΚΑΨΑ : gr	39,4325		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,4545	1,022	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,4367	1,0042	0,0178

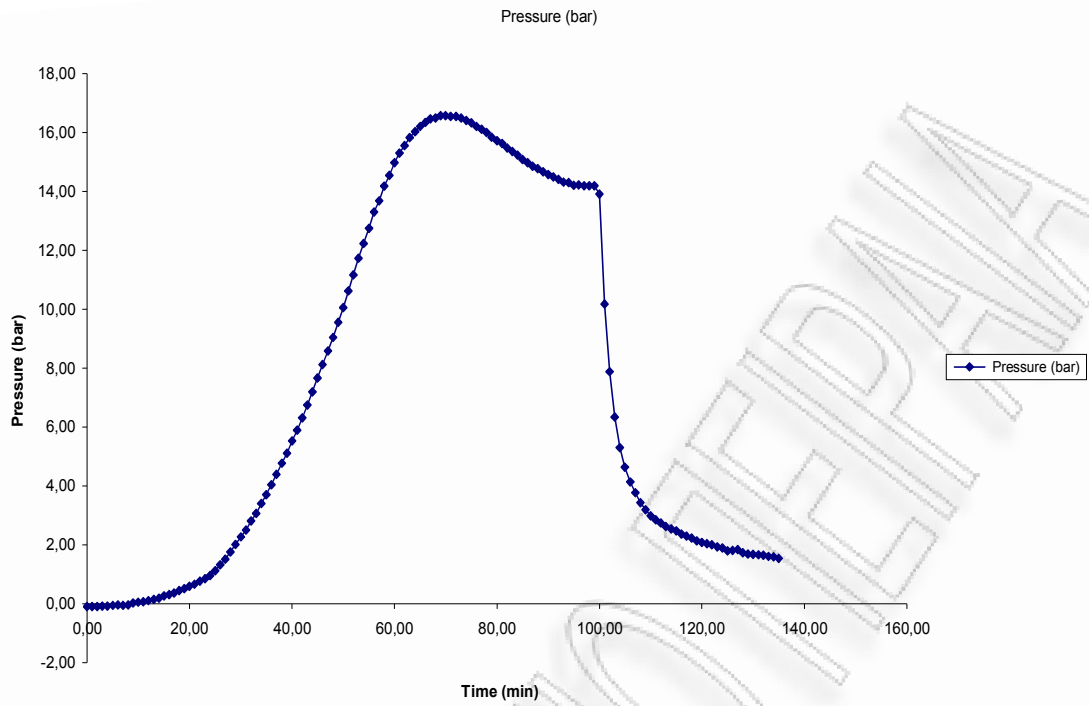
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)	
	1,7%

ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971

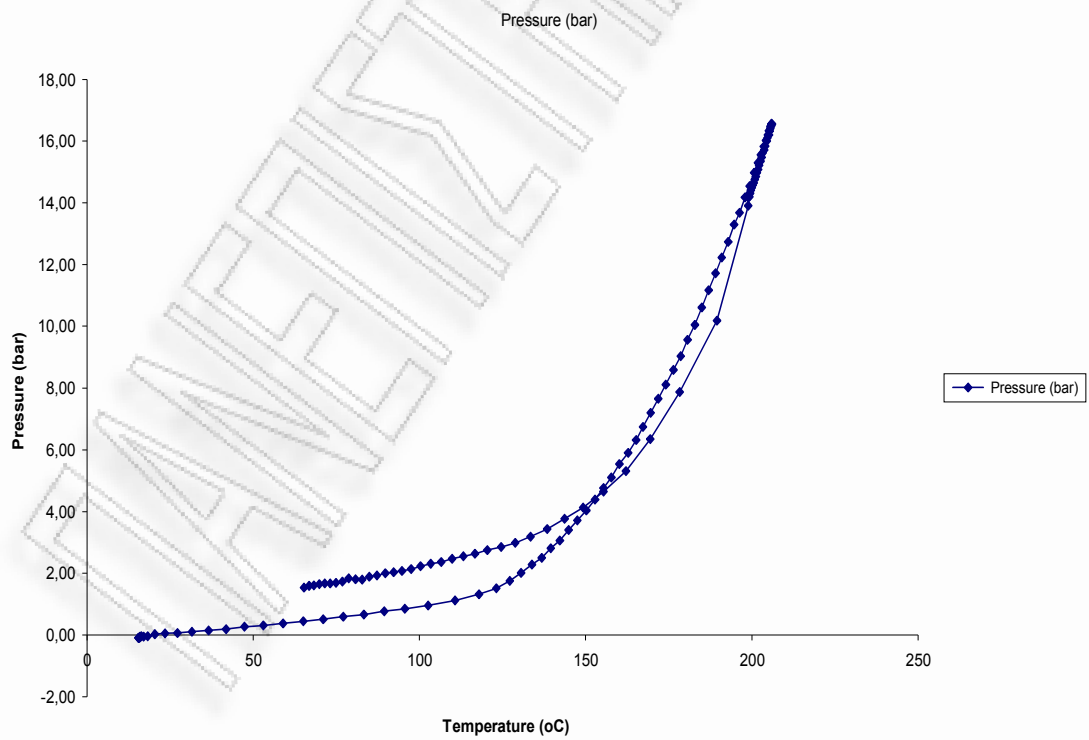
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)	
	8,8%



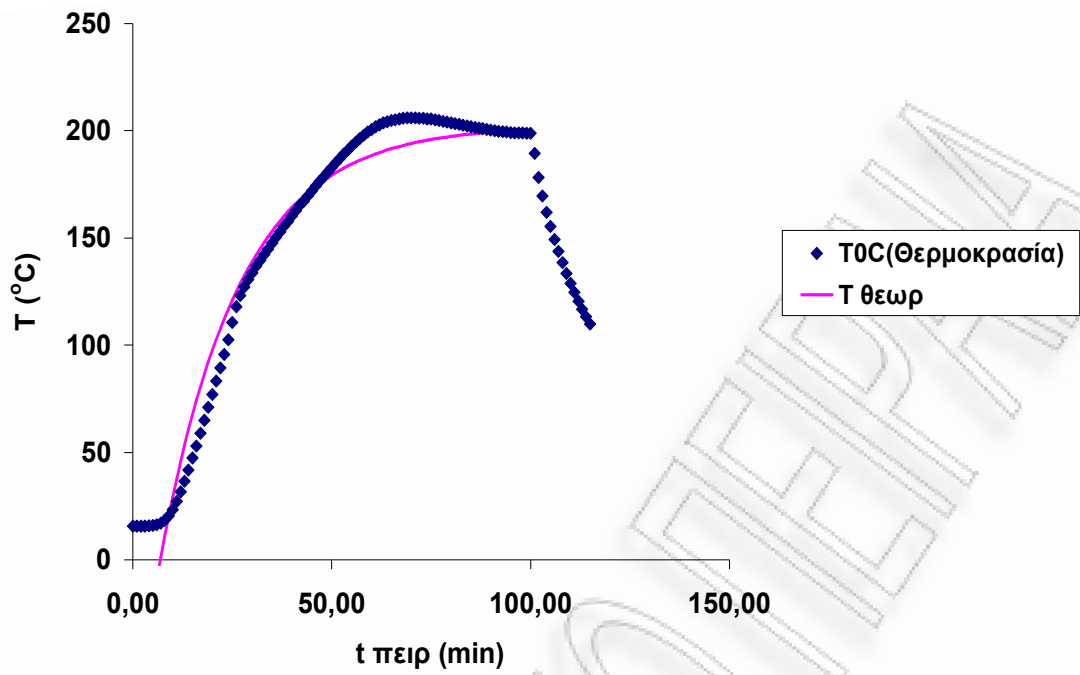
Σχήμα 5.52: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.53: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

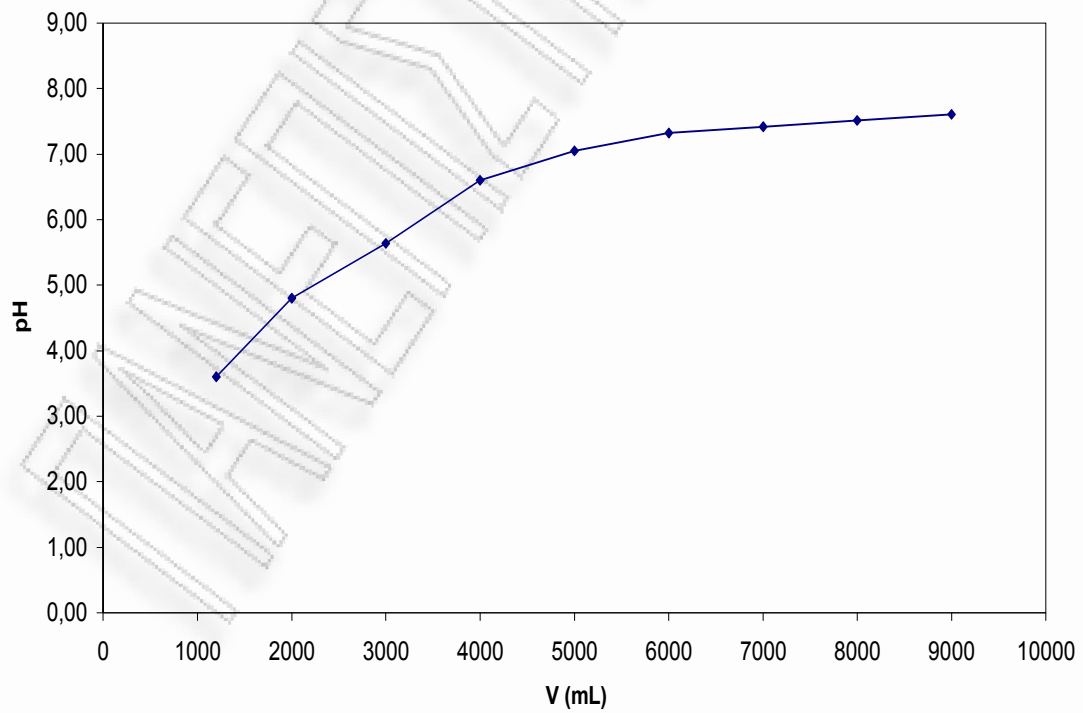


Σχήμα 5.54: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.55: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.56: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 200⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 40min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

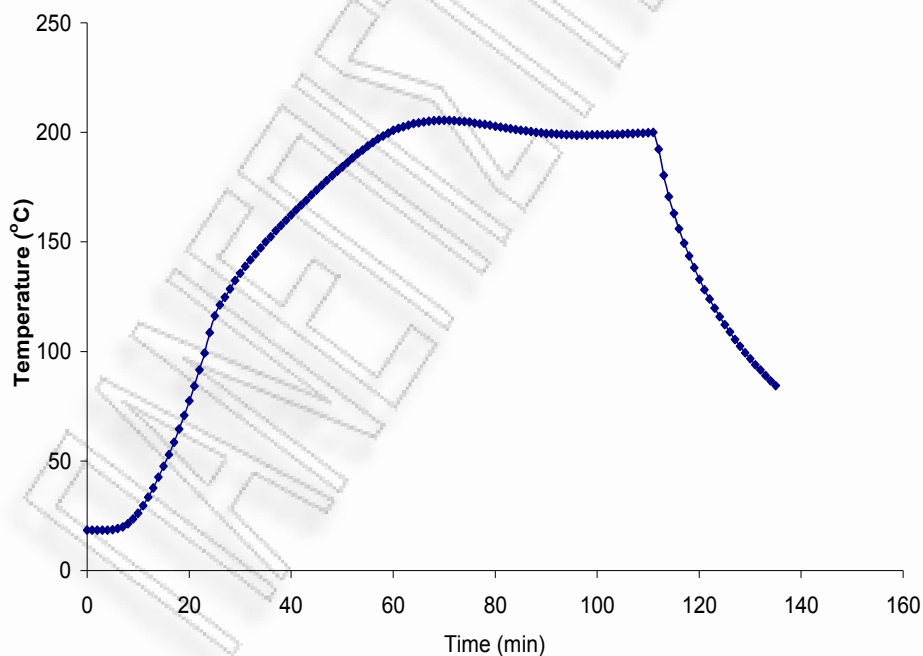
36,3 **39,20**
35,7357926 39,2%

ΚΑΨΑ : gr	39,6281		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,6539	1,0258	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,6374	1,0093	0,0165

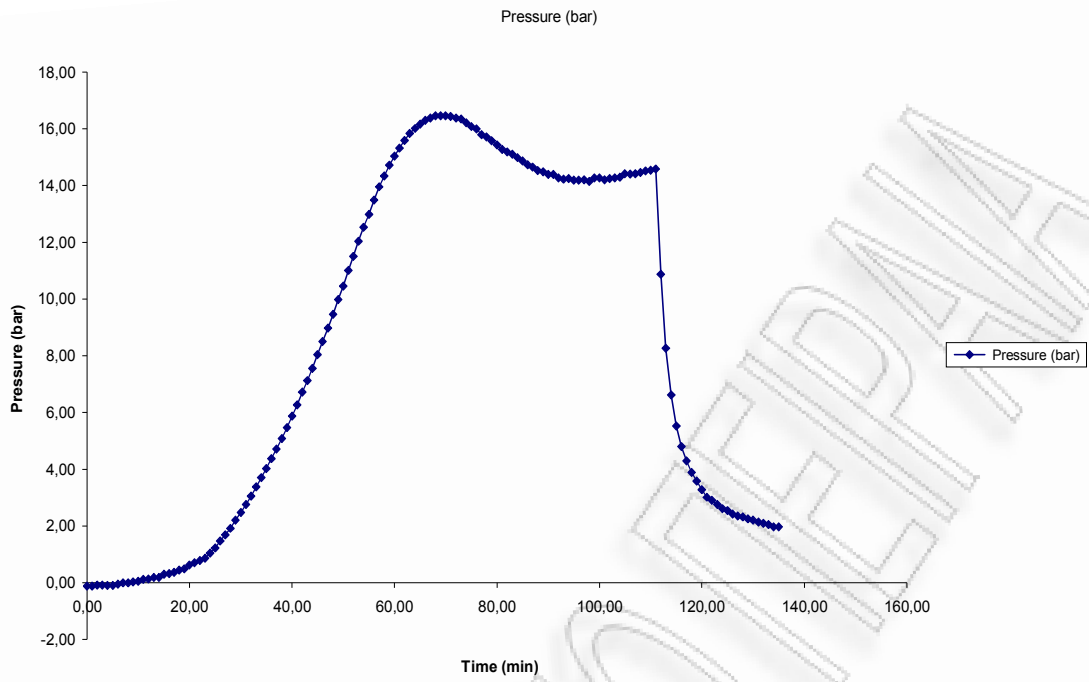
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)	
	1,6%

ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971

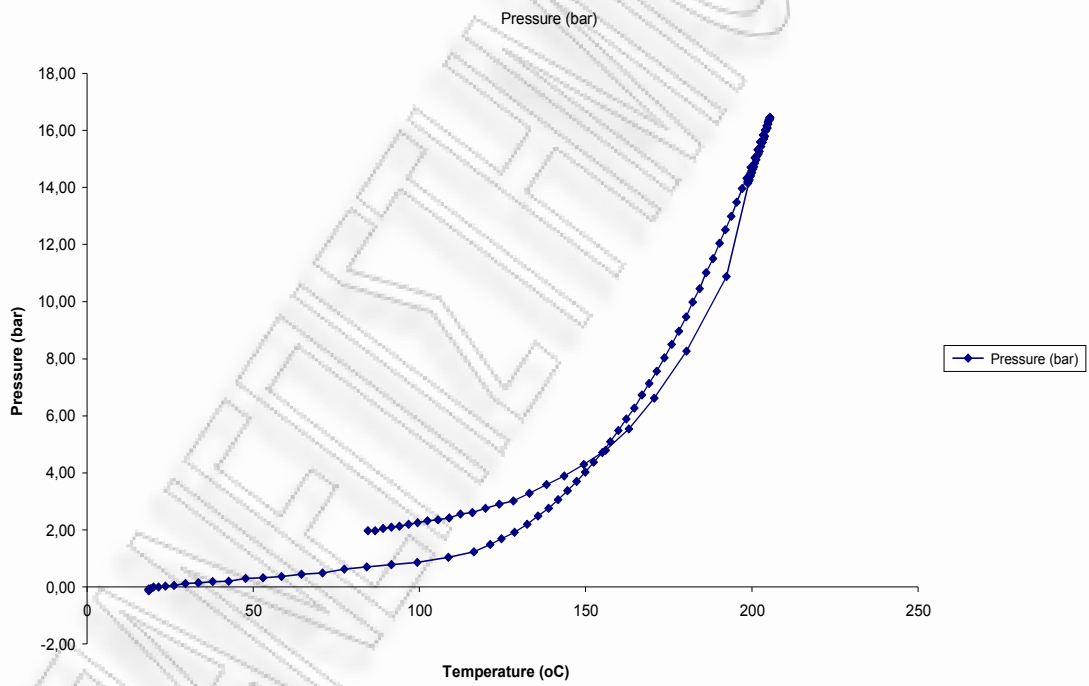
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)	
	8,8%



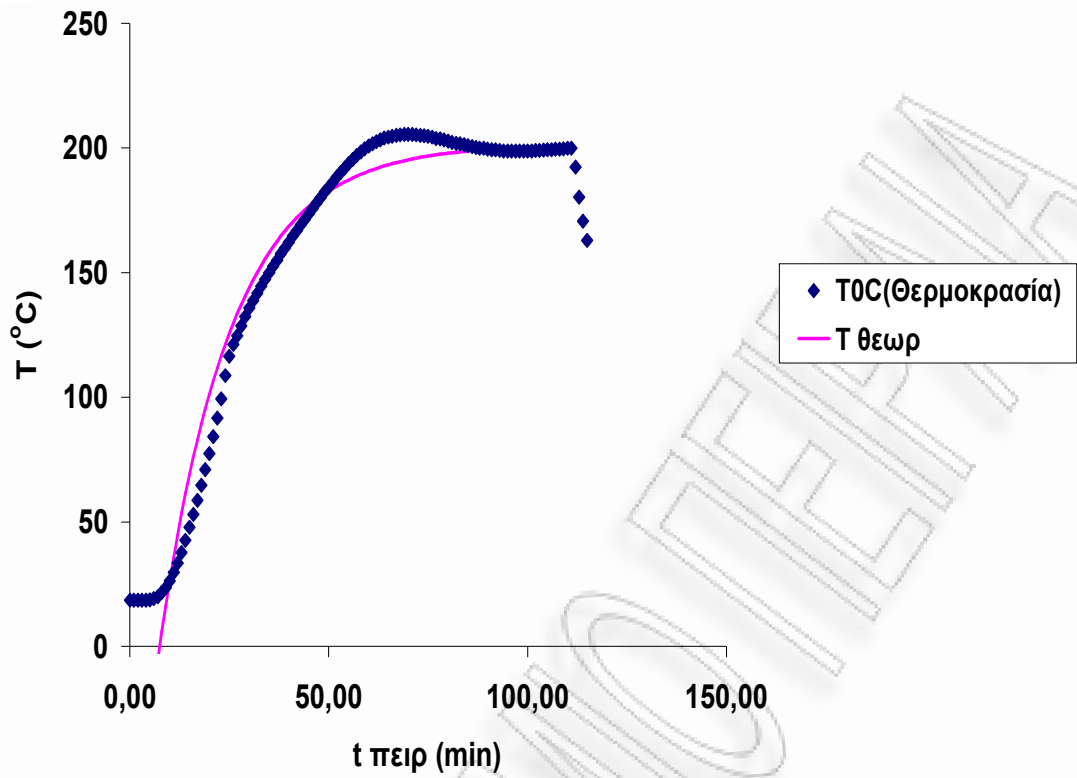
Σχήμα 5.57: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.58: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

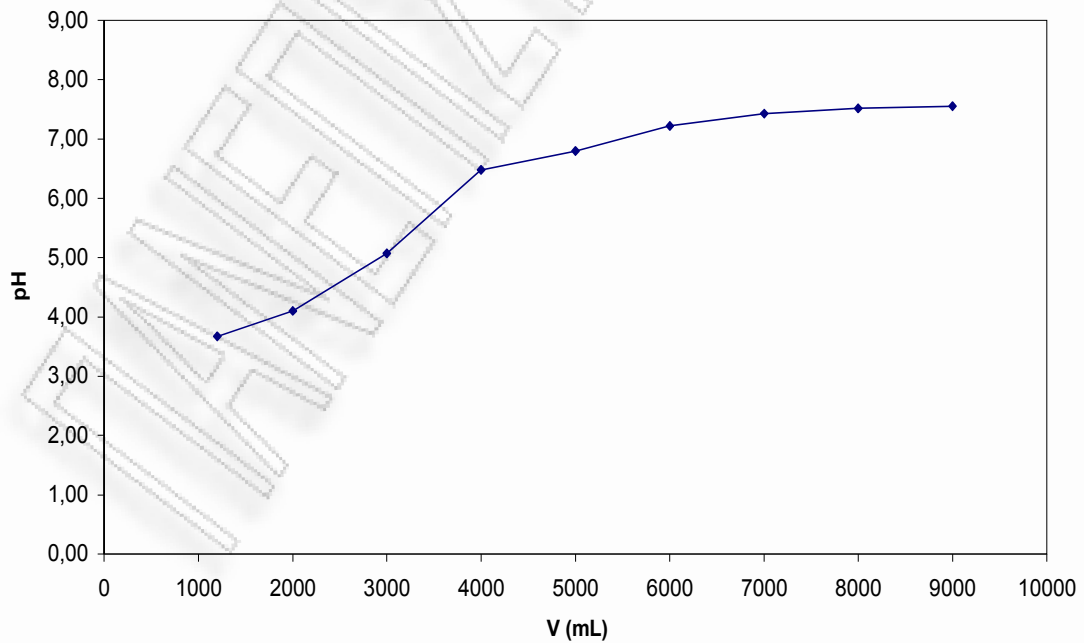


Σχήμα 5.59: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.60: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.61: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 200°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 50min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

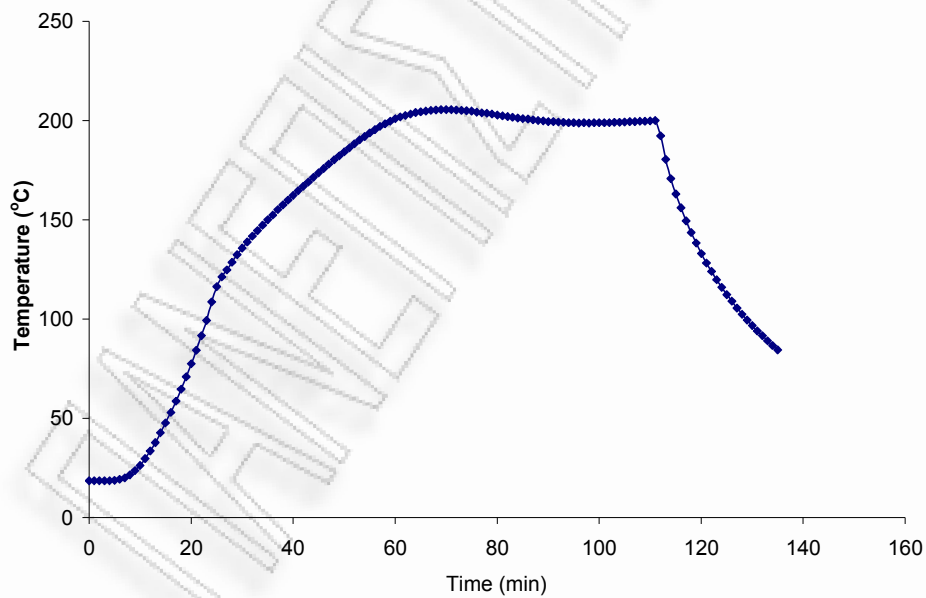
30,4 **32,96**
30,0425527 33,0%

ΚΑΨΑ : gr	39,4322		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,4617	1,0295	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,4506	1,0184	0,0111

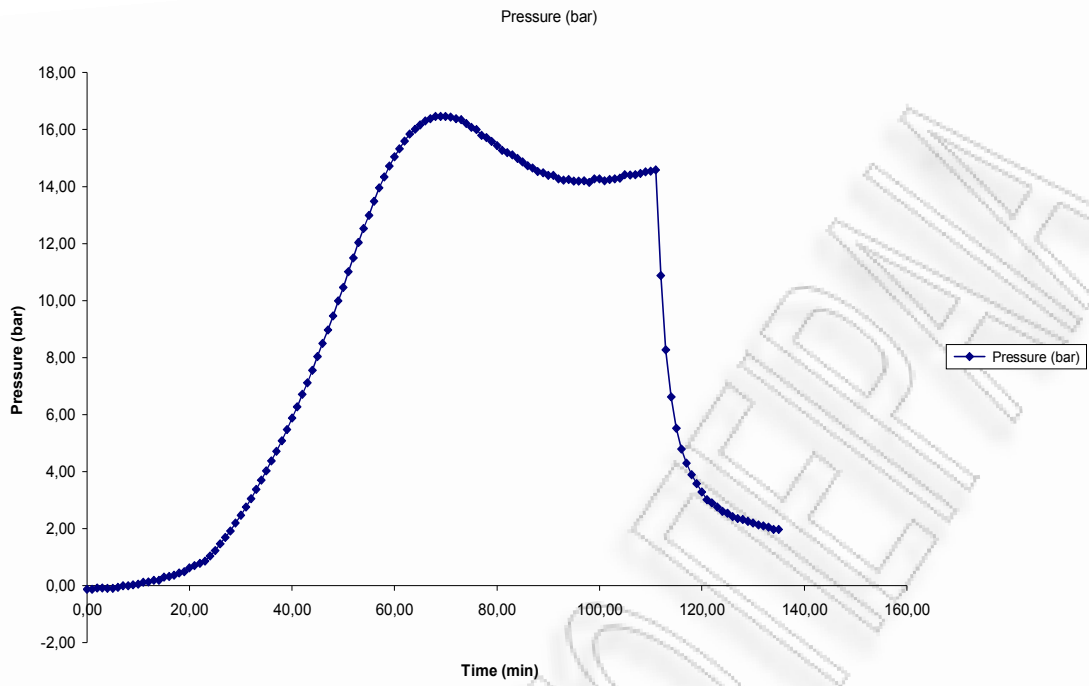
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)	
	1,1%

ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971

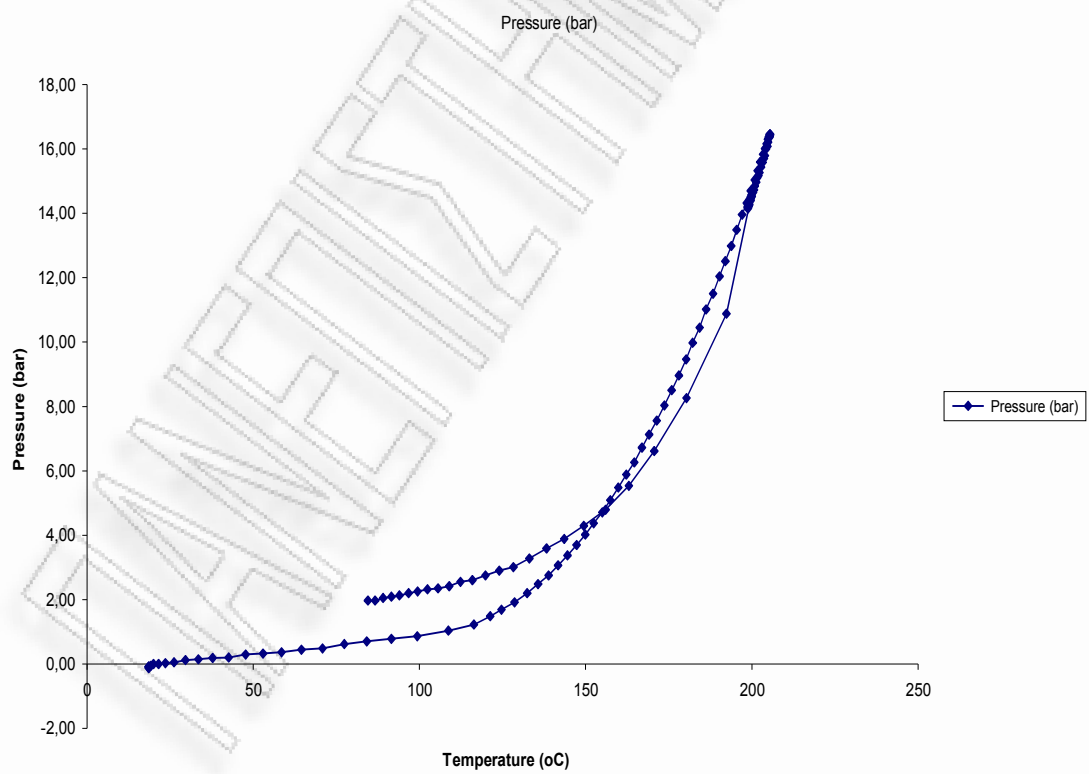
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)	
	8,8%



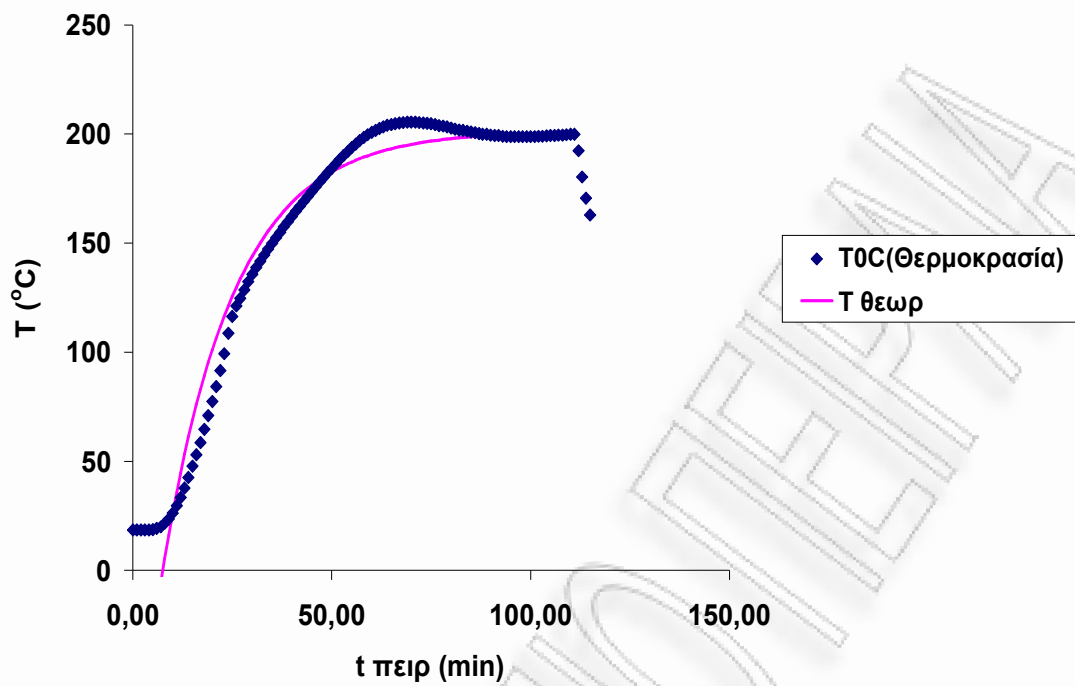
Σχήμα 5.62: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.63: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

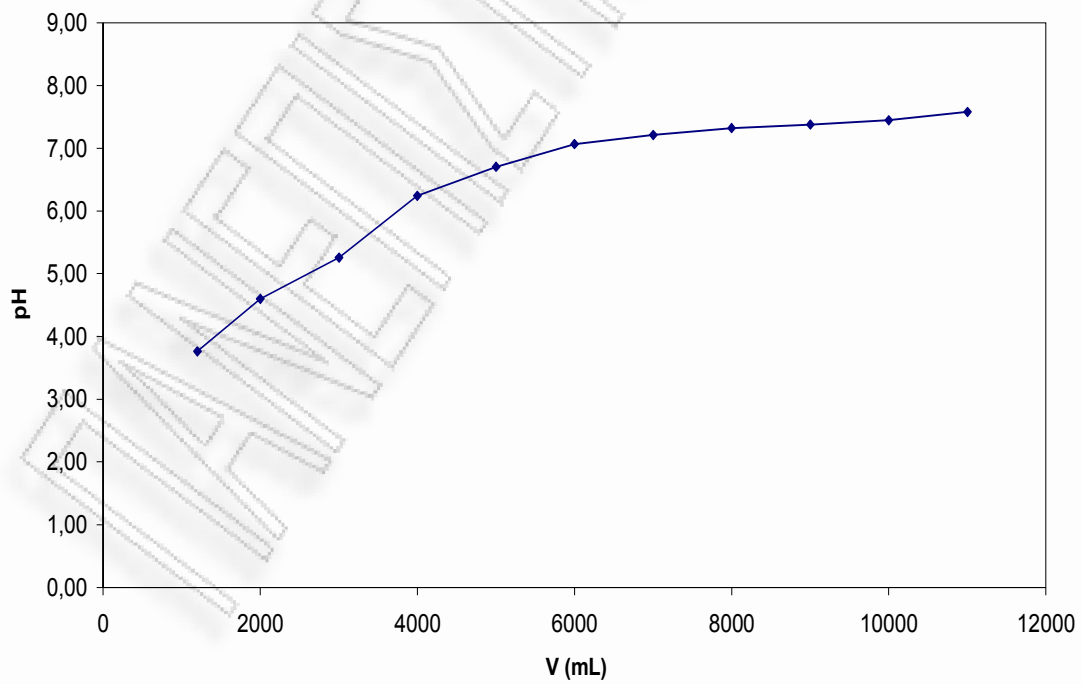


Σχήμα 5.64: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.65: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.66: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 240⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 0min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

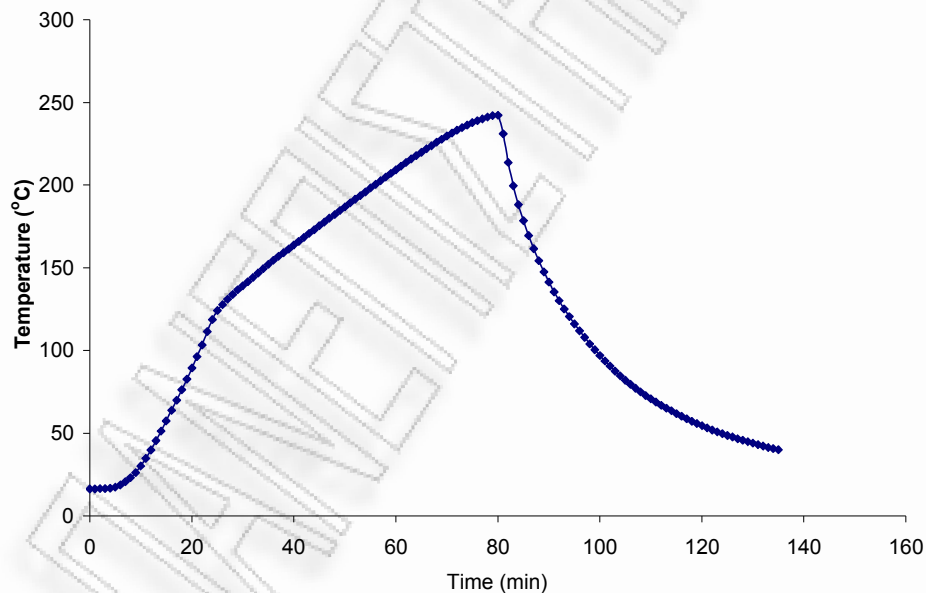
26,5 **28,71**
26,1690273 28,7%

ΚΑΨΑ : gr	38,4232		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,4235	1,0003	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,4125	0,9893	0,011

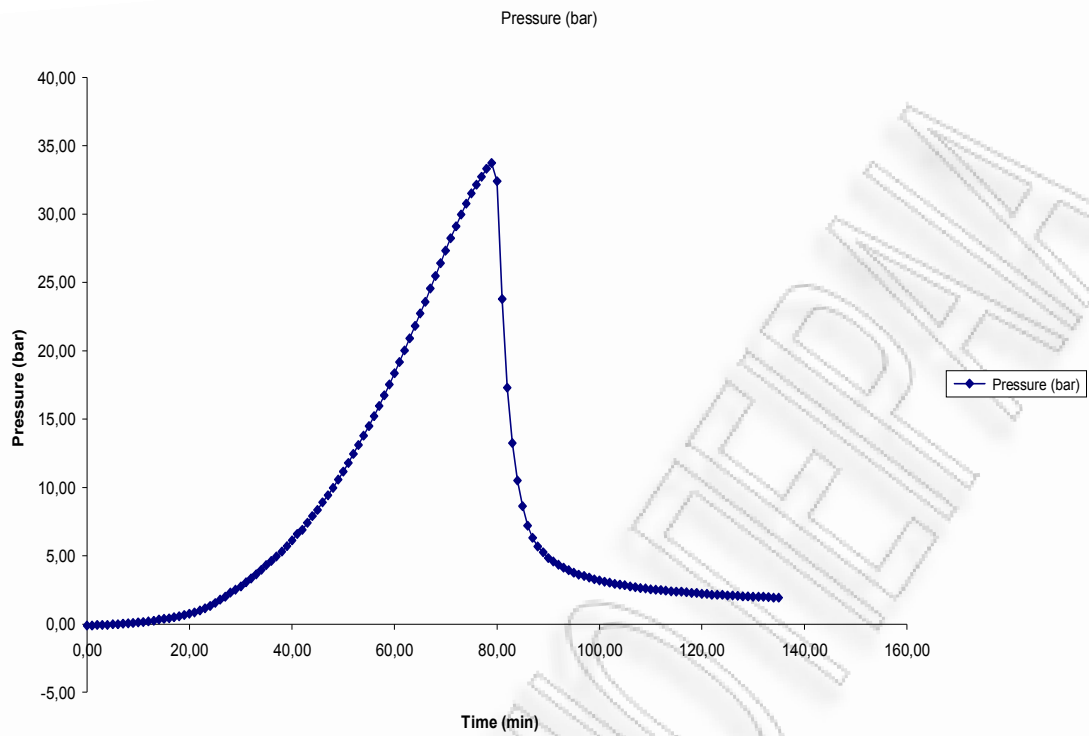
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)	
	1,1%

ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971

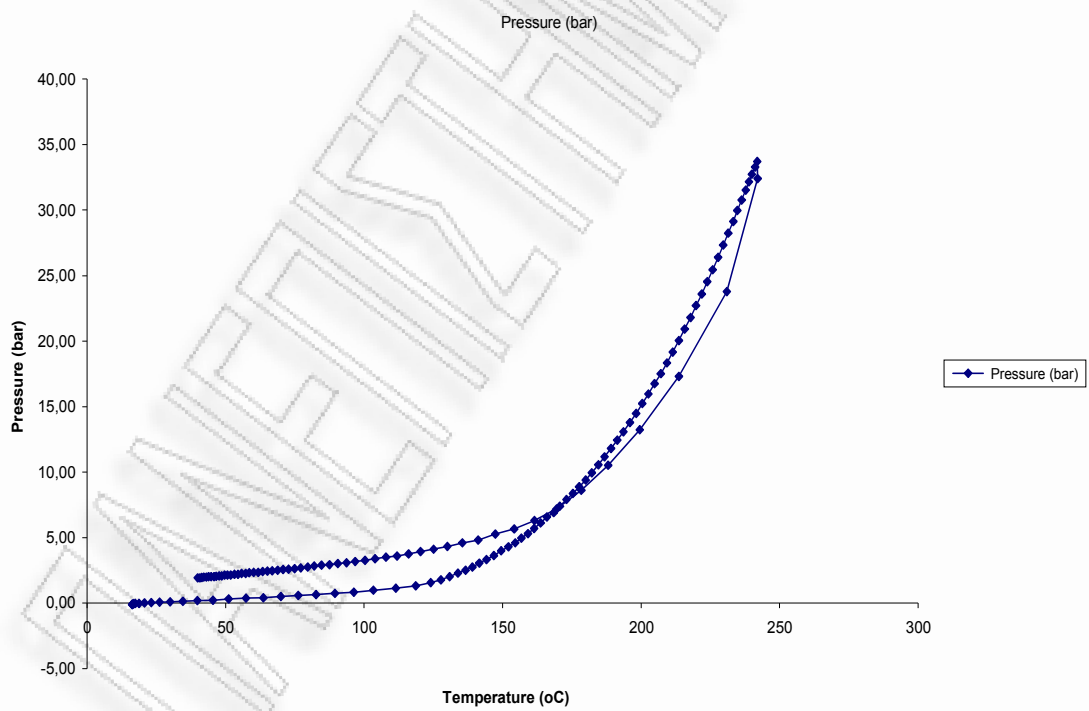
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)	
	8,8%



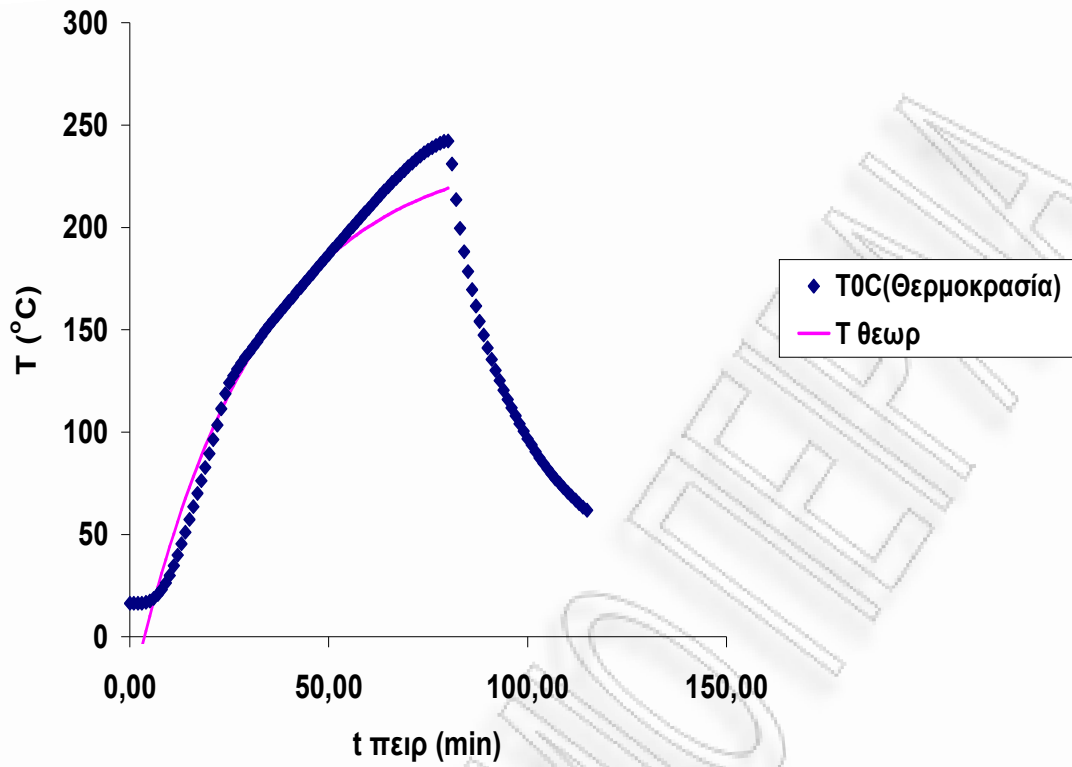
Σχήμα 5.67: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.68: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

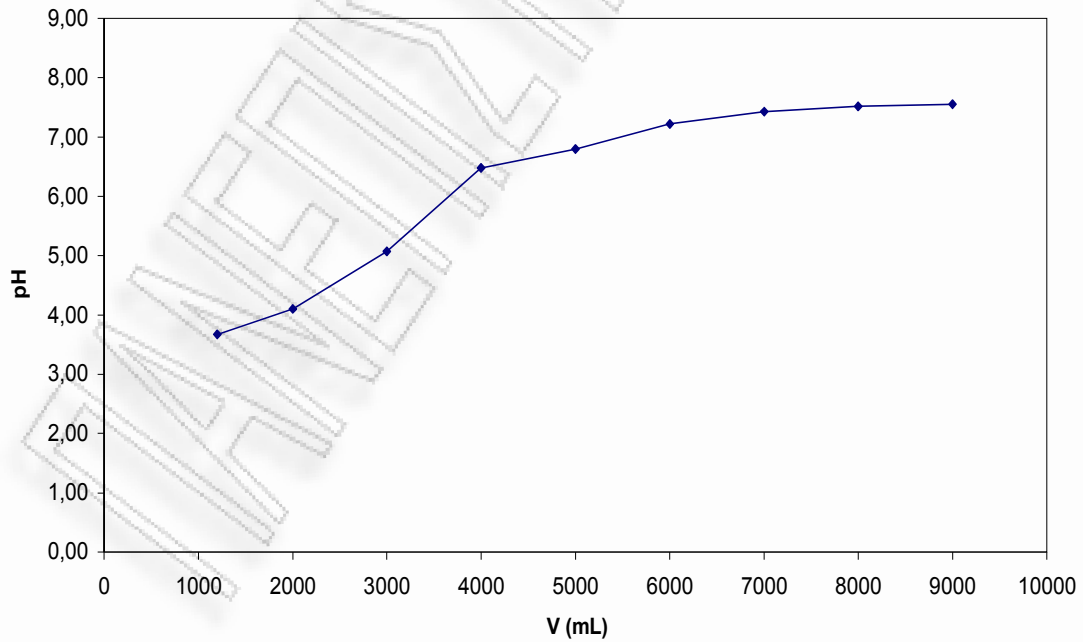


Σχήμα 5.69: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.70: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.71: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 240°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 10min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

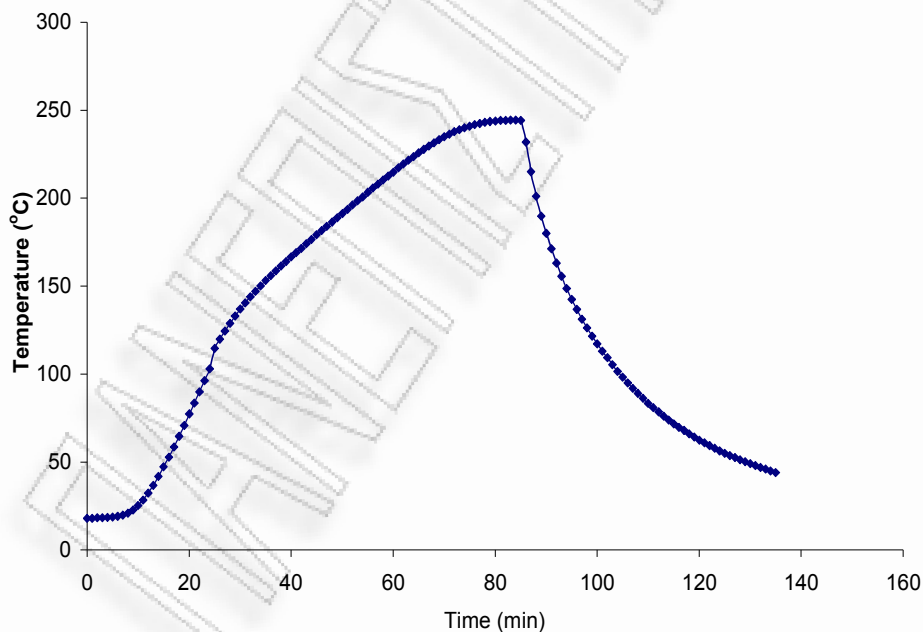
26,1 **28,27**
25,7691826 28,3%

ΚΑΨΑ : gr	38,3073		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3386	1,0313	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,3267	1,0194	0,0119

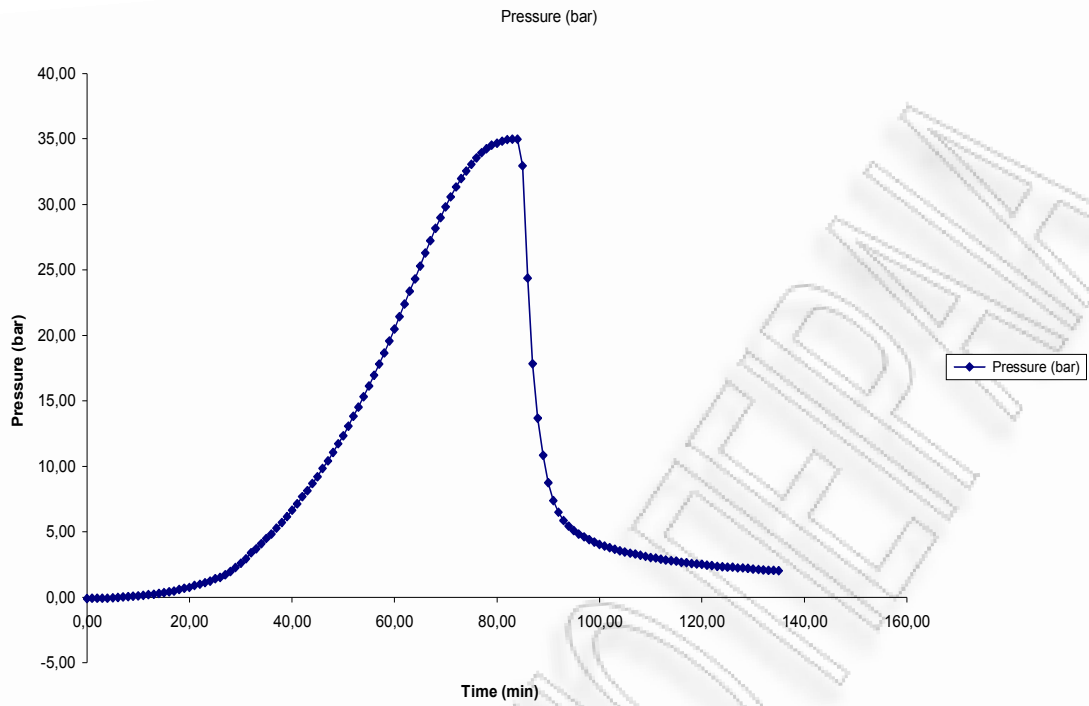
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)	
	1,2%

ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971

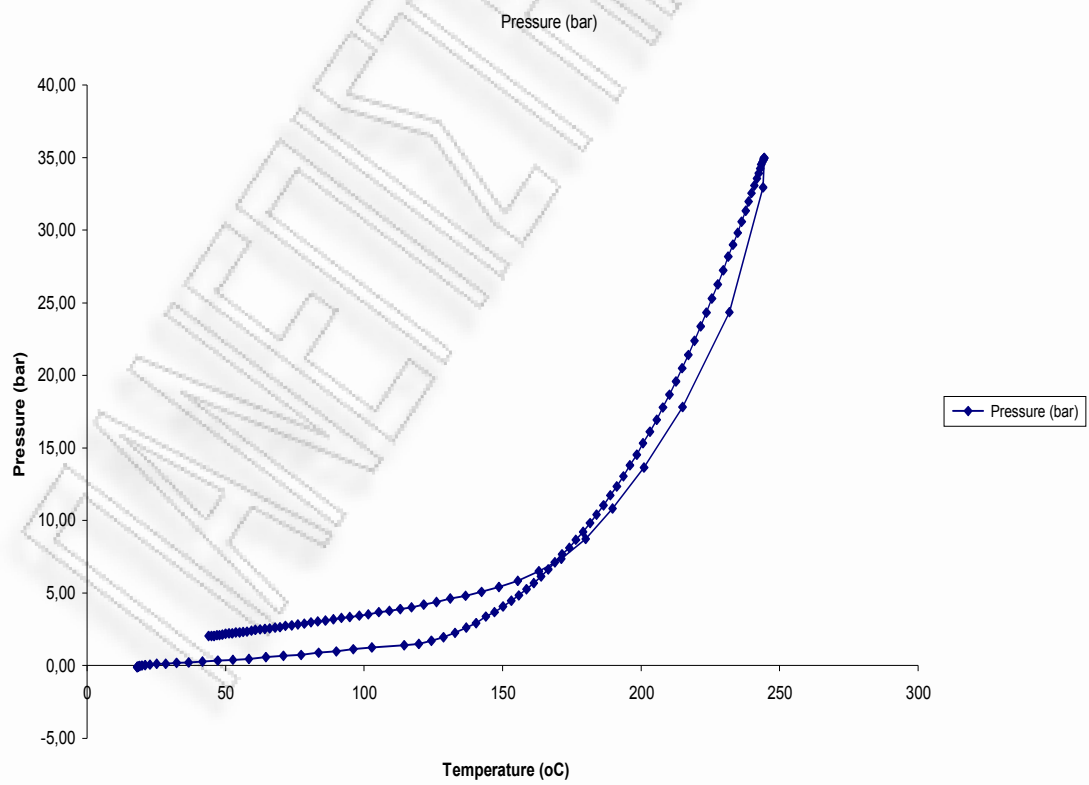
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)	
	8,8%



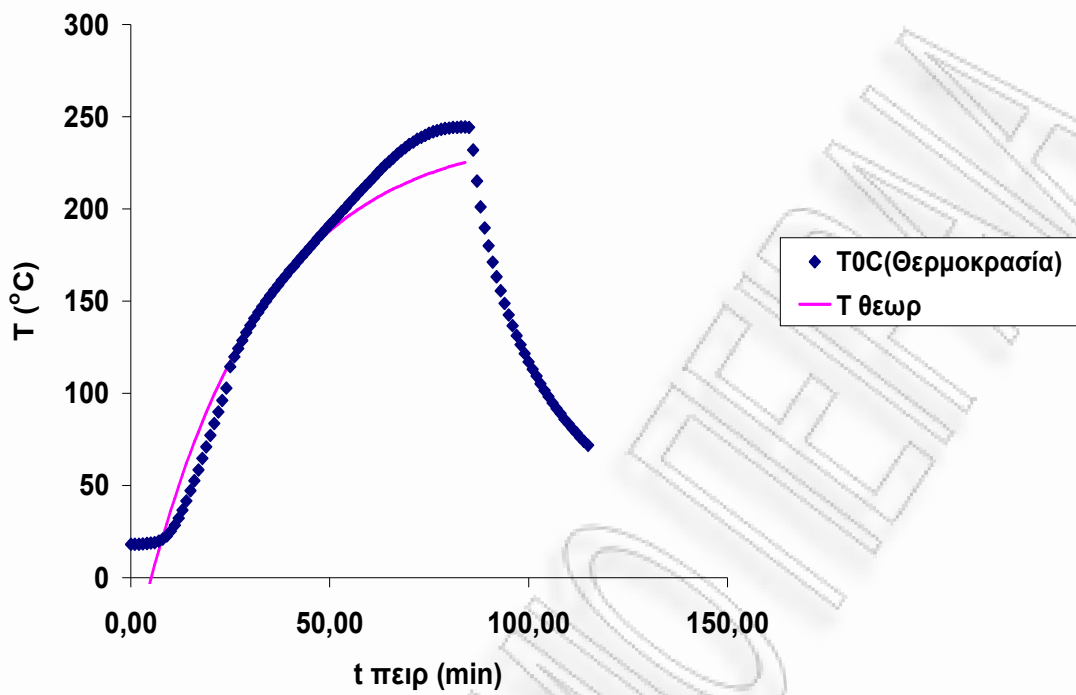
Σχήμα 5.72: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.73: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

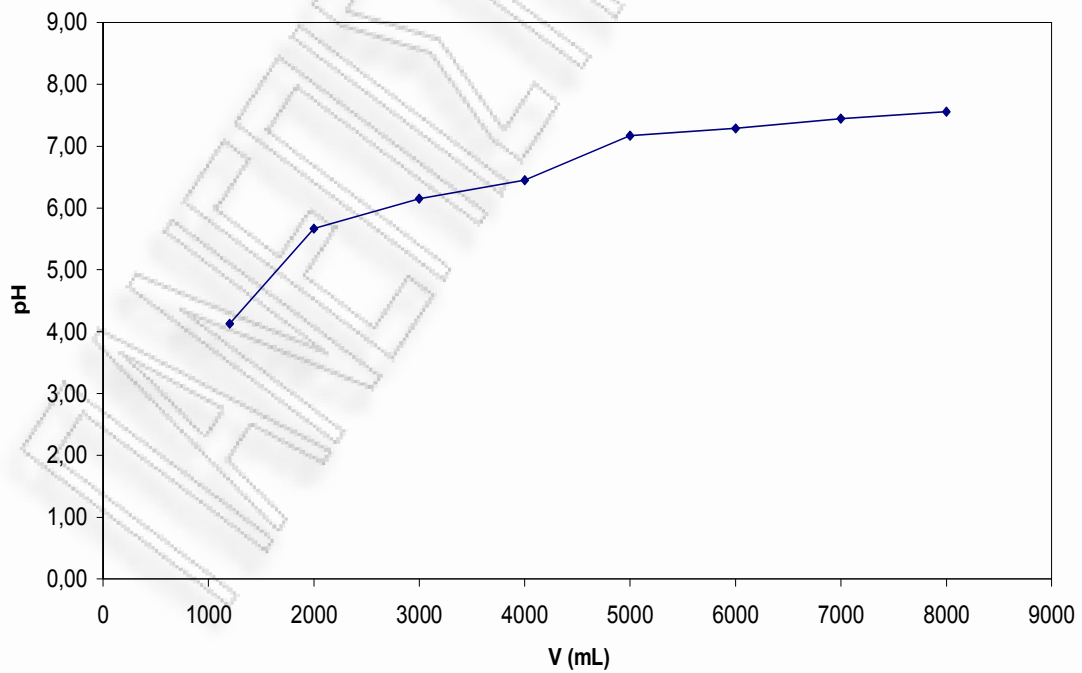


Σχήμα 5.74: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.75: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.76: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 240⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 20min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

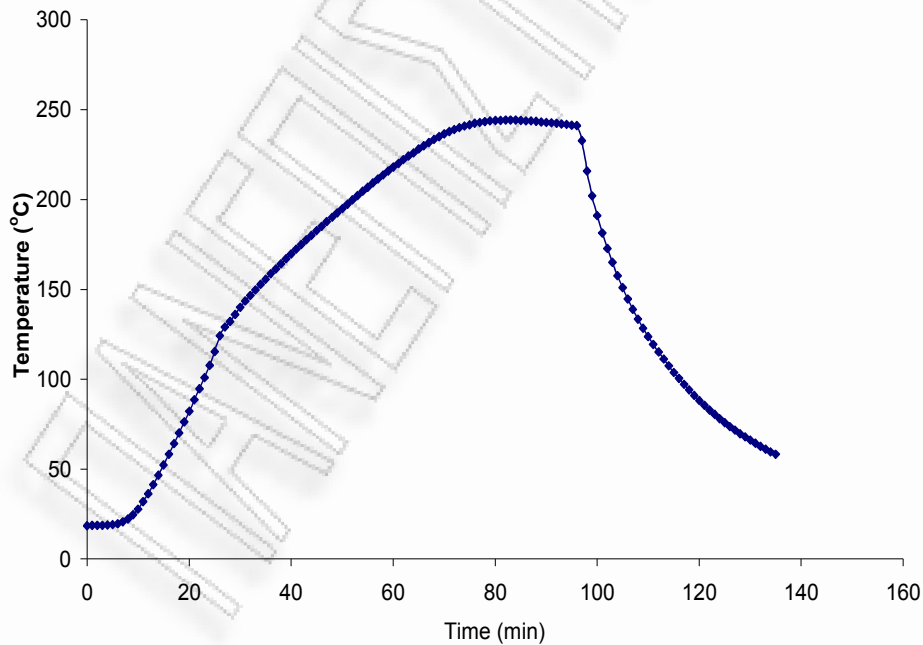
24,1 **25,81**
23,5255297 25,8%

ΚΑΨΑ : gr	38,3427		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3451	1,0024	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,3208	0,9781	0,0243

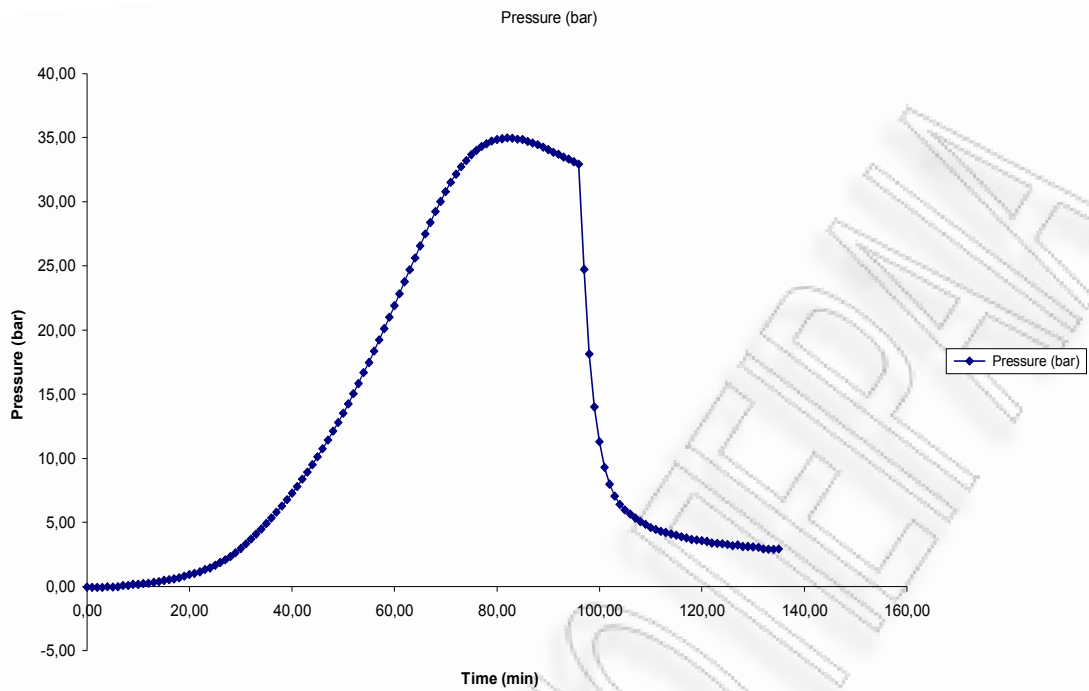
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)	
	2,4%

ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971

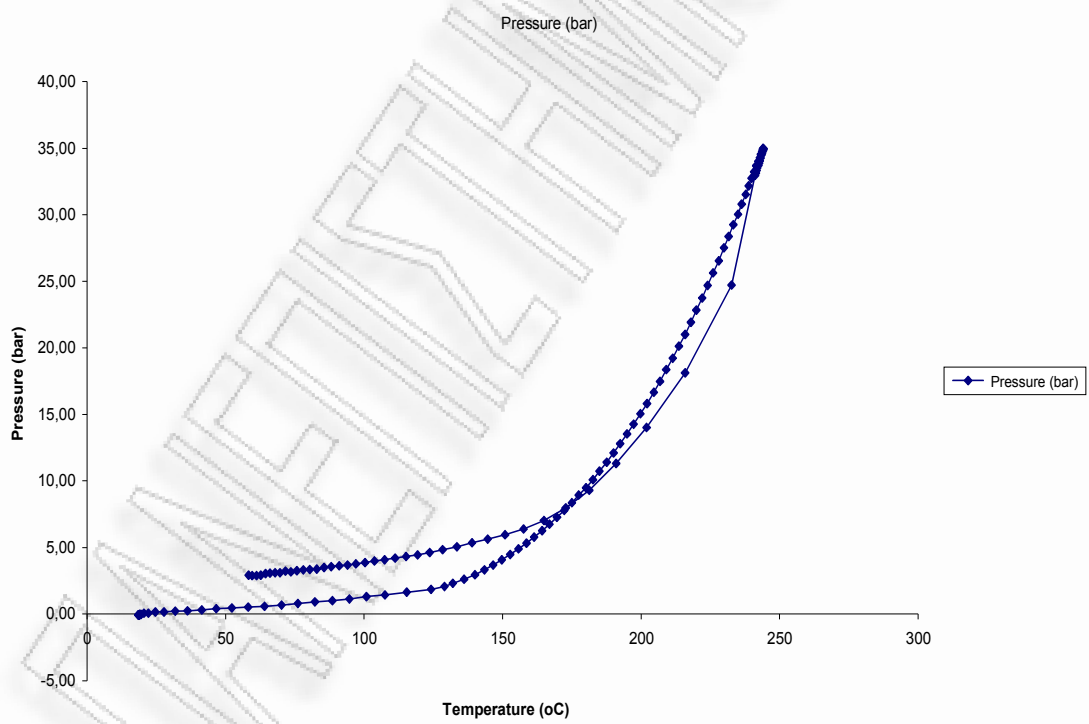
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)	
	8,8%



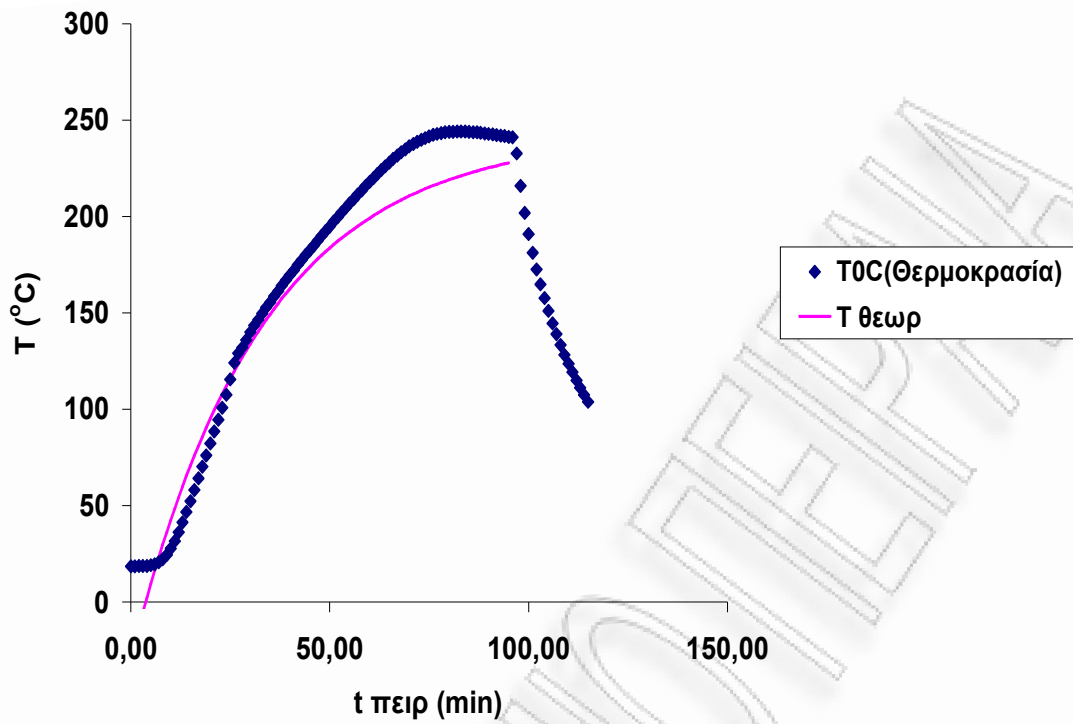
Σχήμα 5.77: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



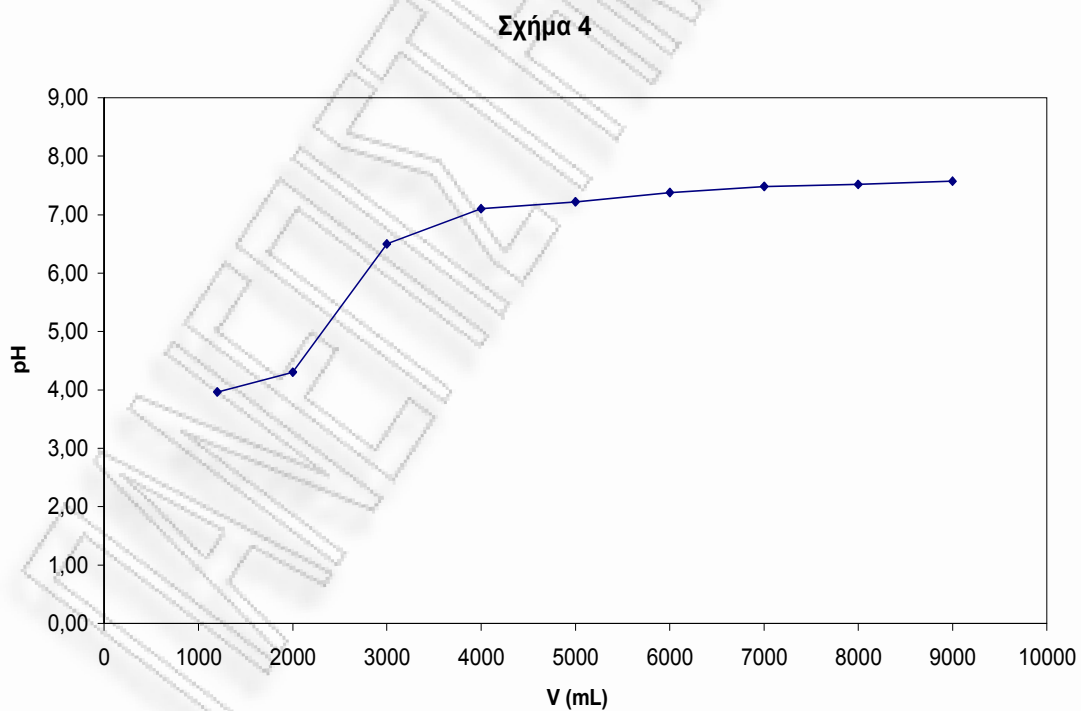
Σχήμα 5.78: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 5.79: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



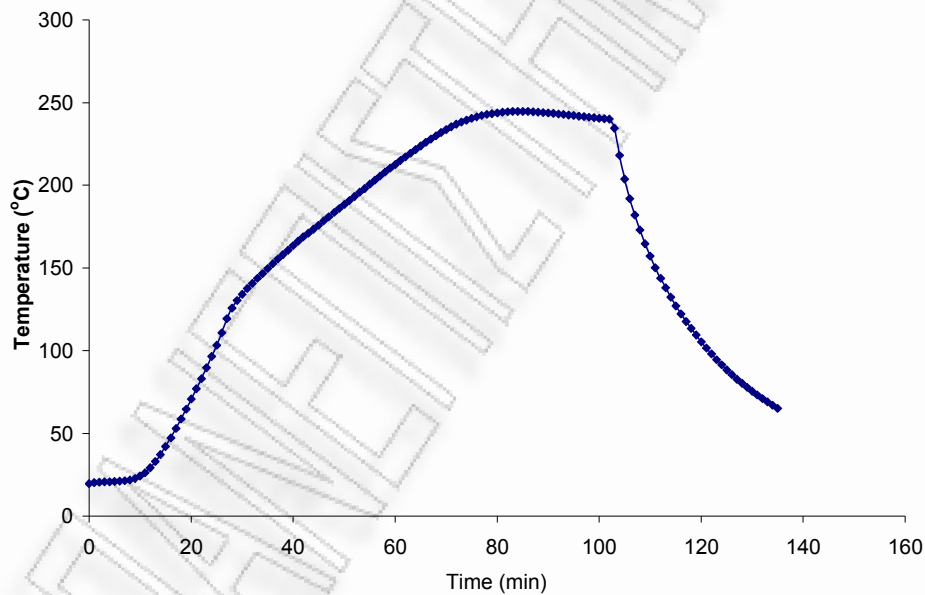
Σχήμα 5.80: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



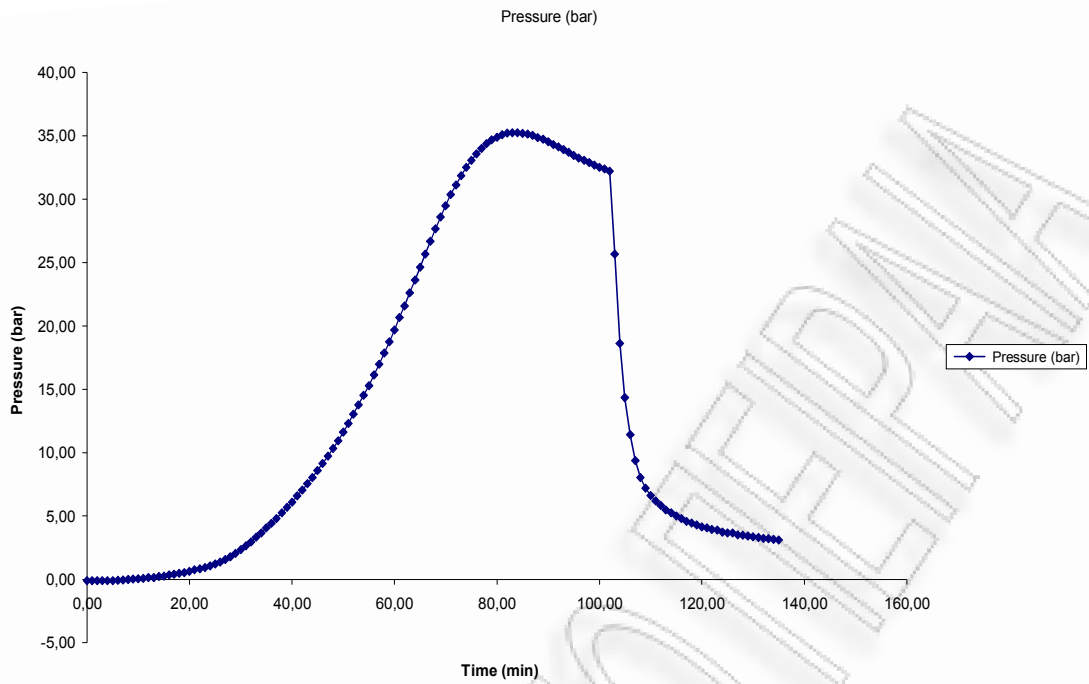
Σχήμα 5.81: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 240⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 30min

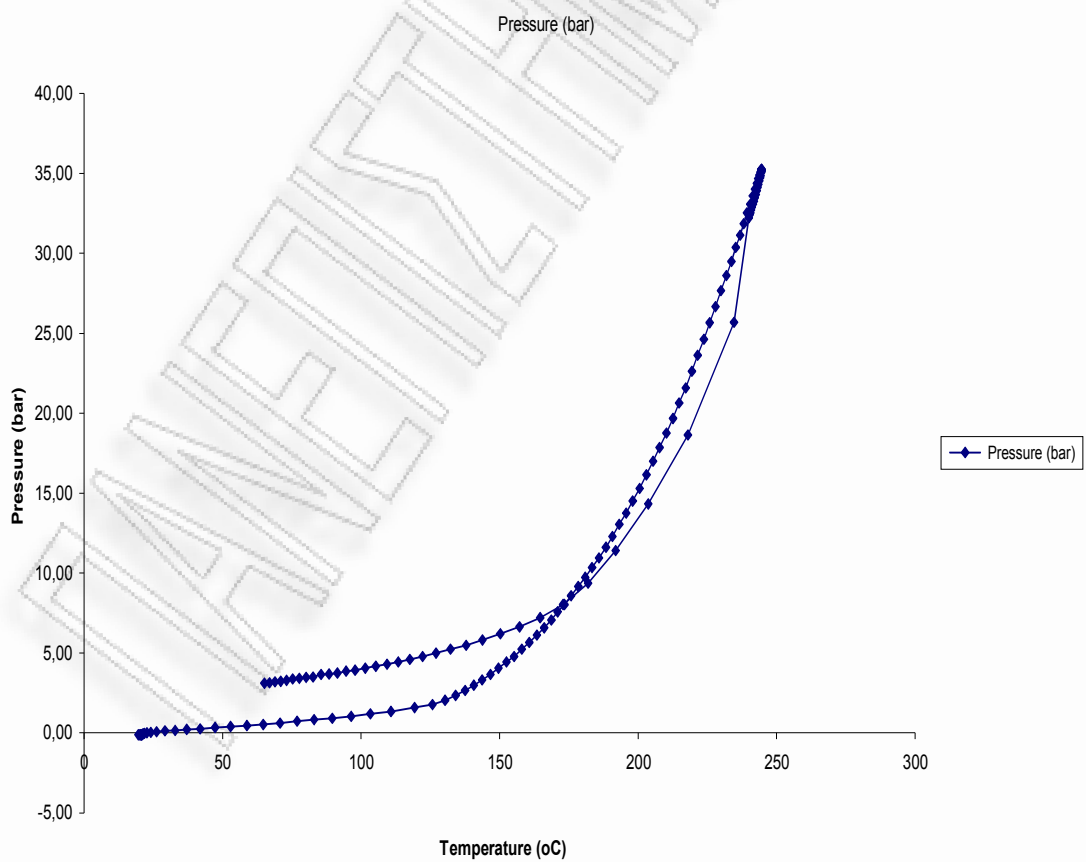
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	a%	
100,0 91,15181338	20,2 19,8642759	21,79 21,8%	
ΚΑΨΑ : gr	38,3377		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3389	1,0012	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,3208	0,9831	0,0181 1,8%
ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971 8,8%



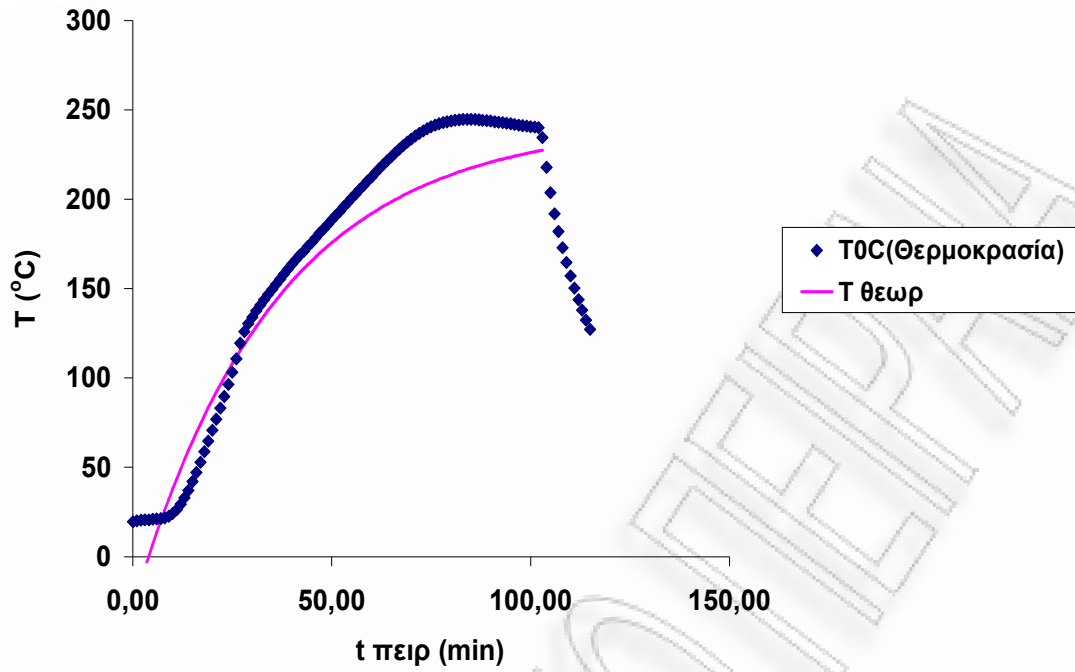
Σχήμα 5.82: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.83: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

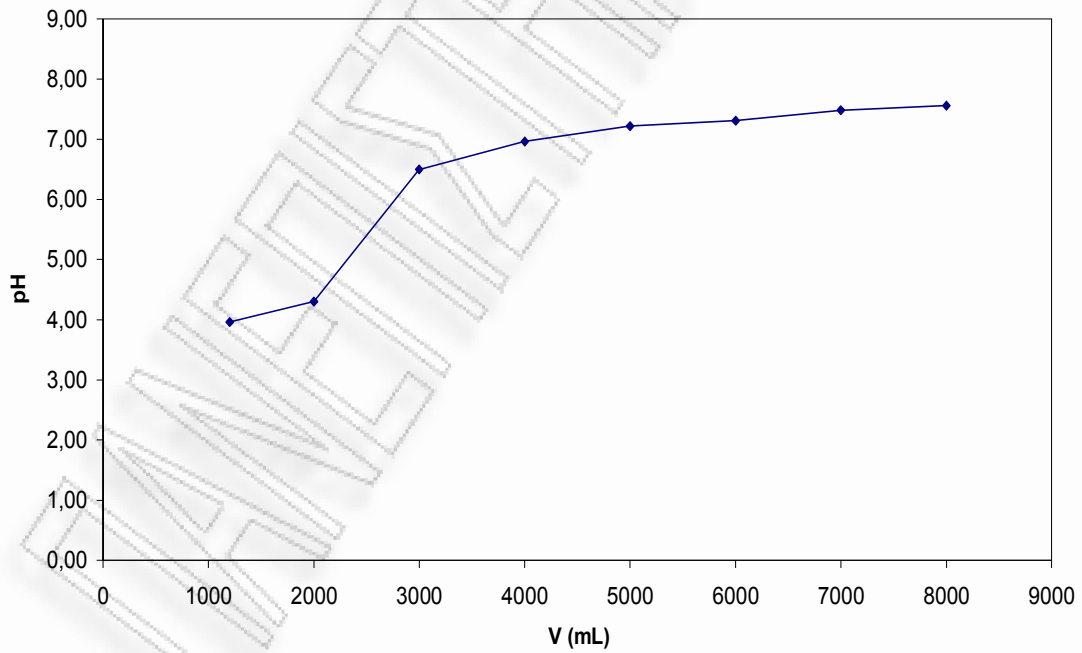


Σχήμα 5.84: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.85: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.86: Διάγραμμα όγκου-θερμοκρασίας

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 240⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 40min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

18,8 **20,32**
18,5219877 20,3%

ΚΑΨΑ : gr	38,3123		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3386	1,0263	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,3245	1,0122	0,0141

38,3123

39,3386

39,3245

ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971

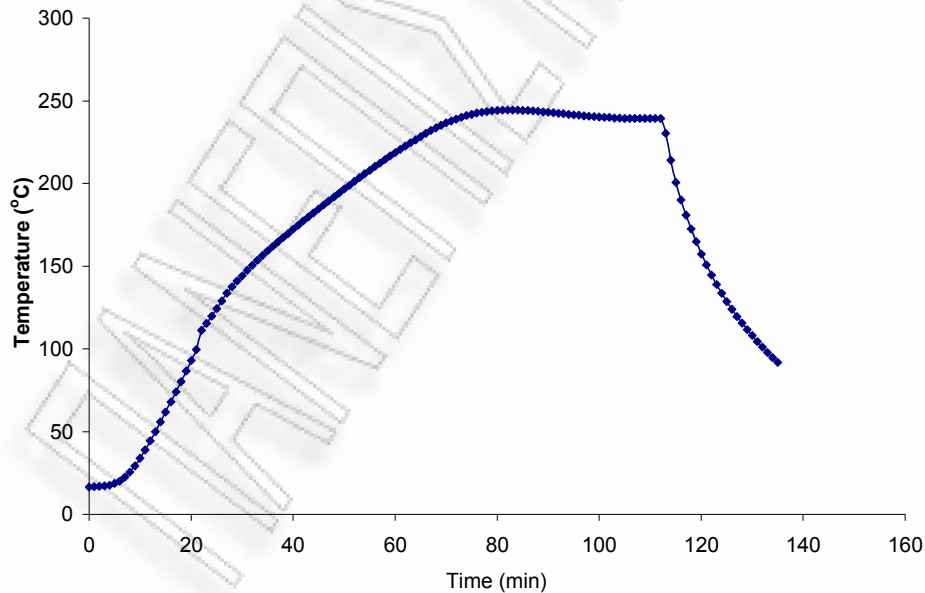
39,6328

40,7302

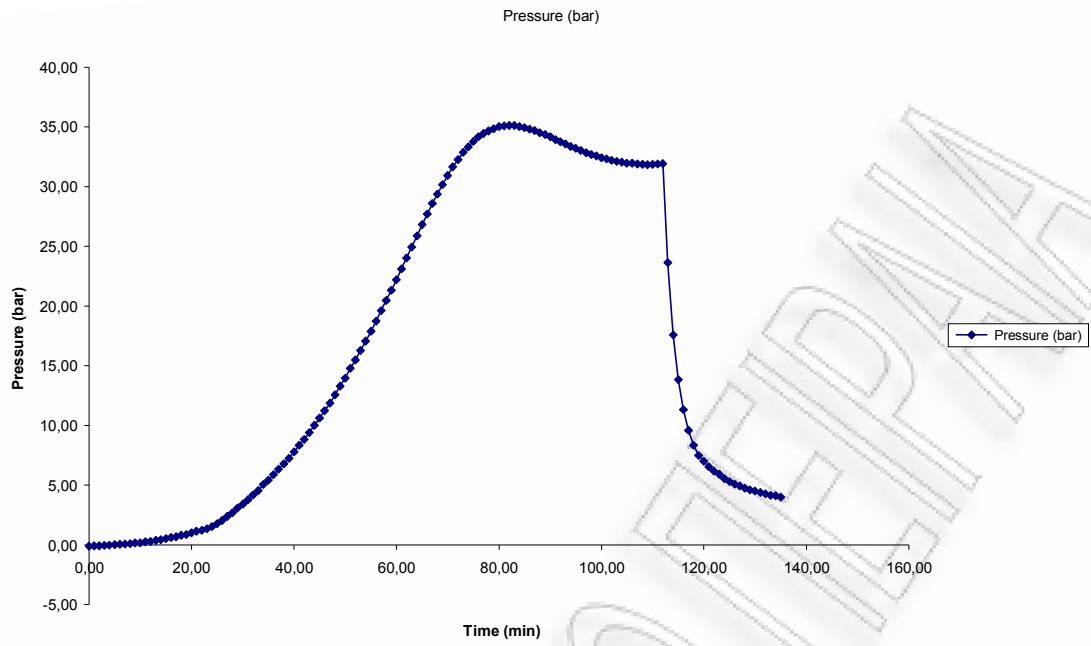
40,6331

ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)	
	1,4%

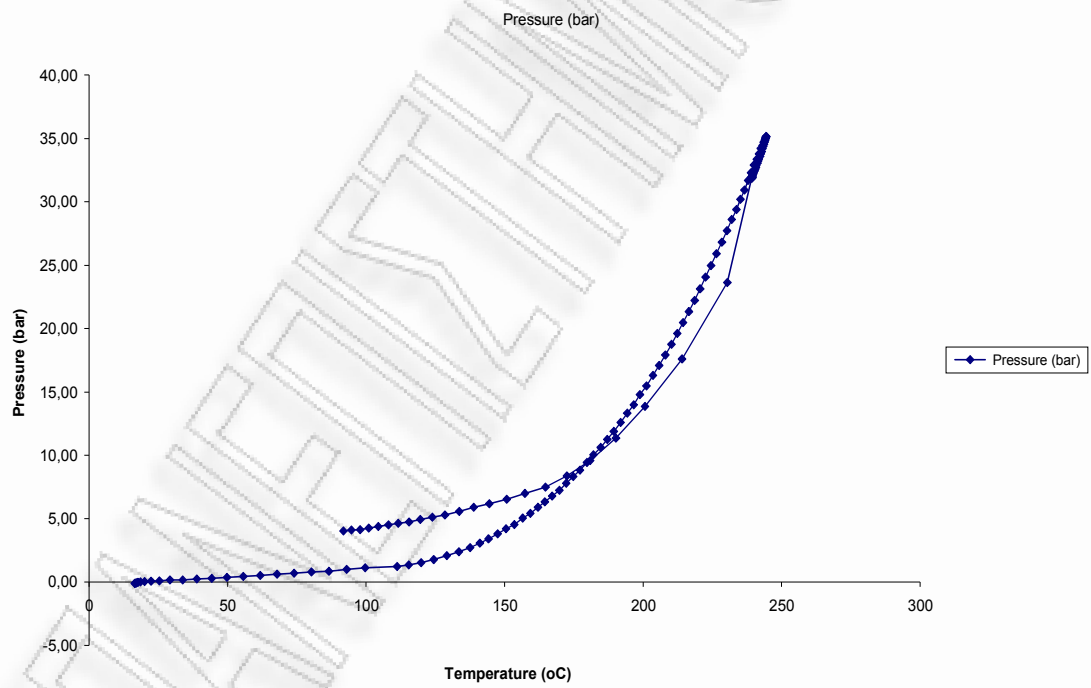
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)	
	8,8%



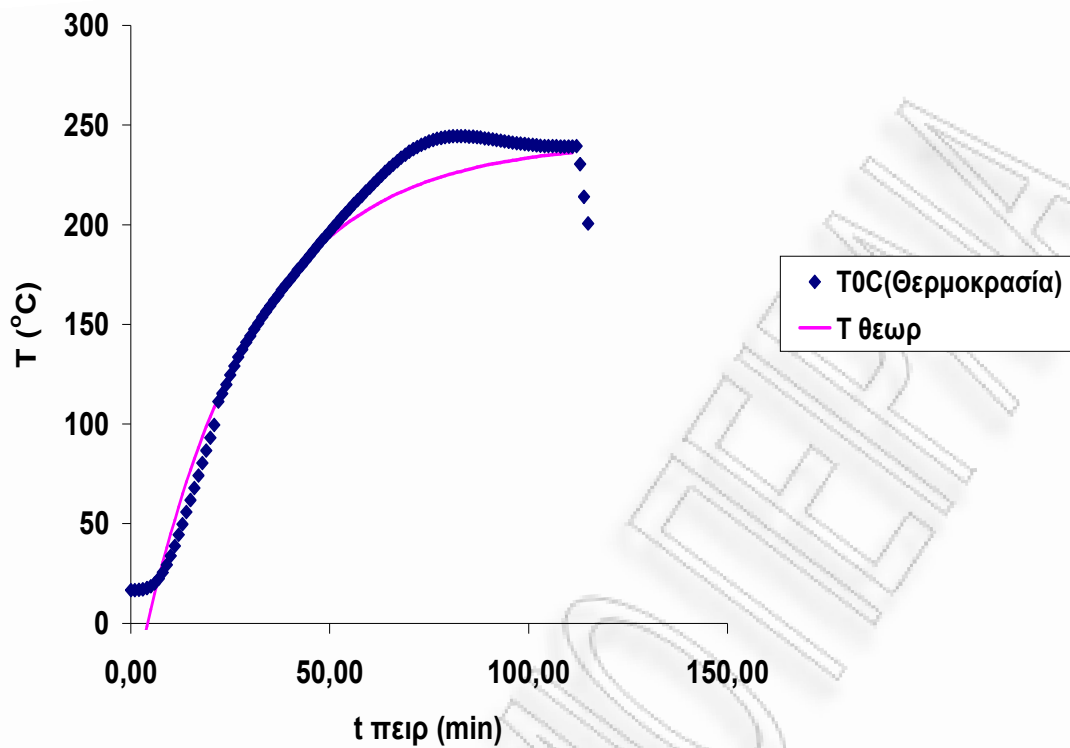
Σχήμα 5.87: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.88: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

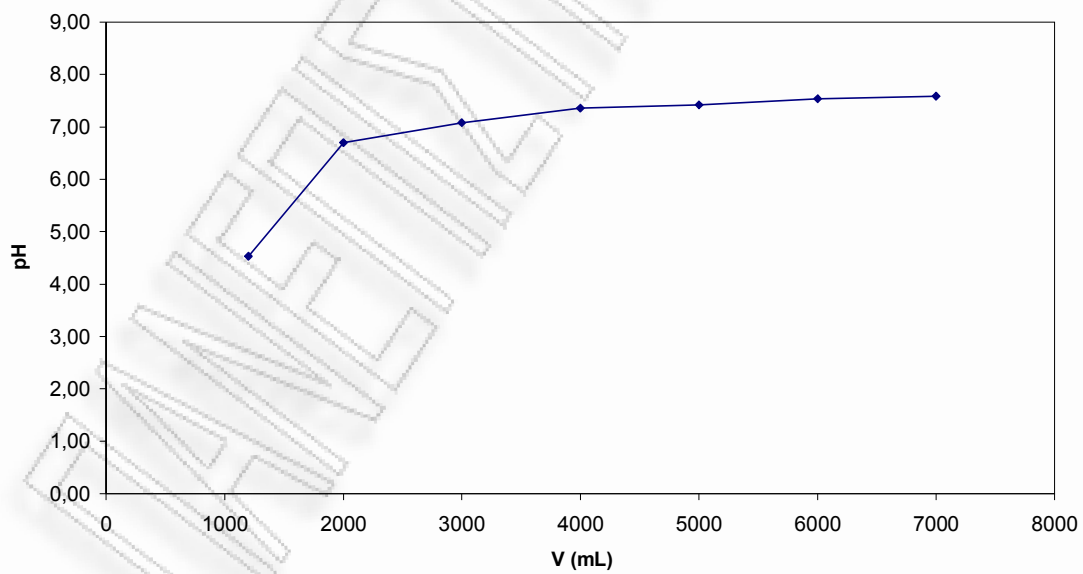


Σχήμα 5.89: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.90: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.91: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 240⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 50min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

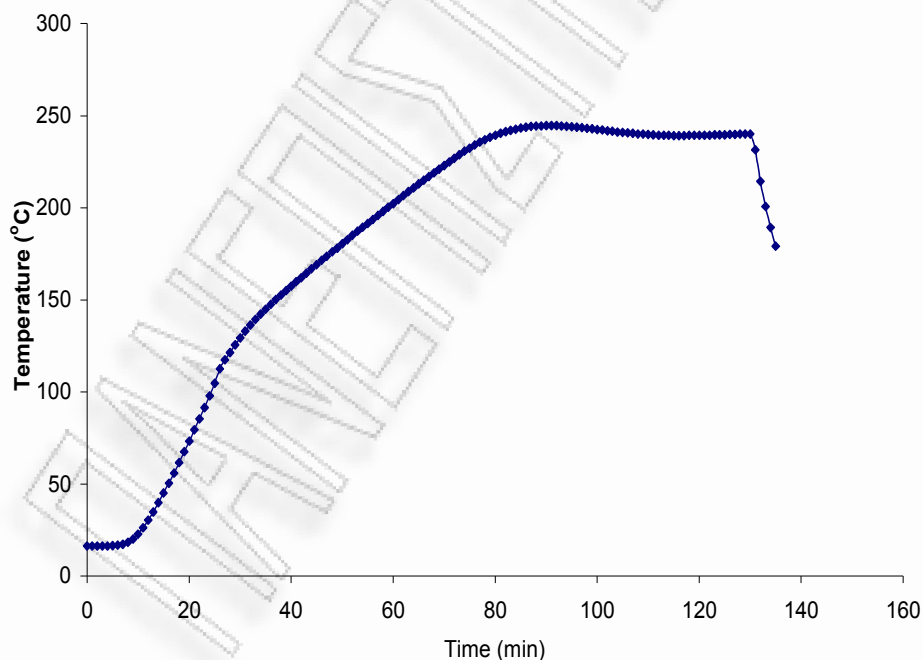
17,9 **19,30**
17,5957566 19,3%

ΚΑΨΑ : gr	39,3342		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,3678	1,0336	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,3508	1,0166	0,017

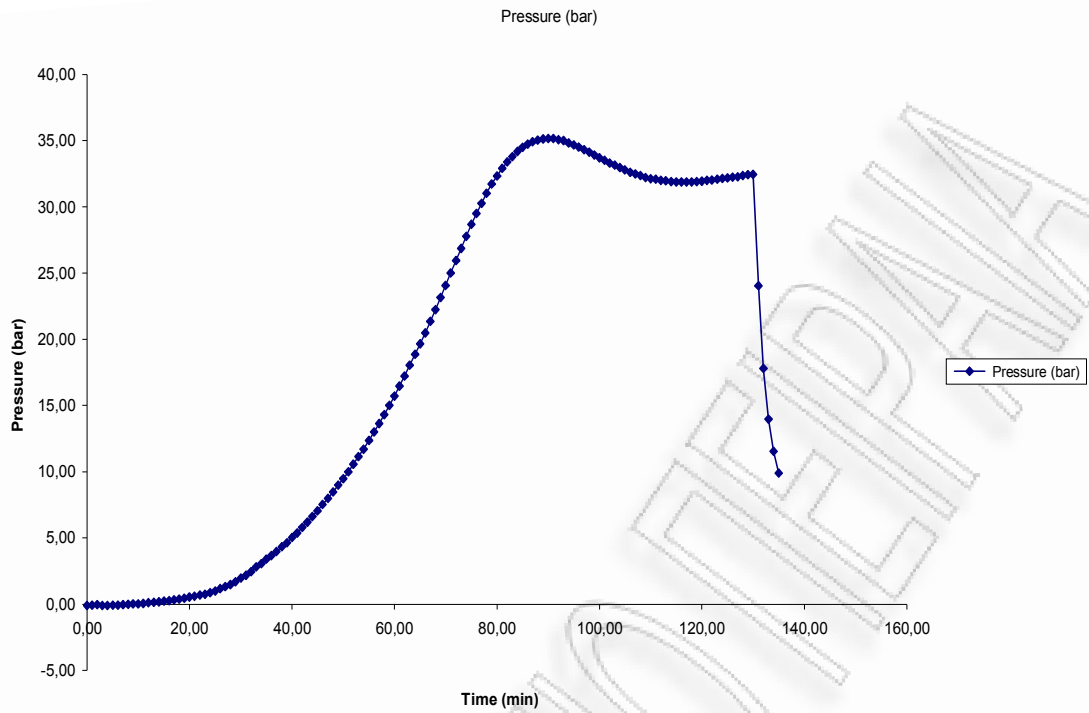
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)	
	1,6%

ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971

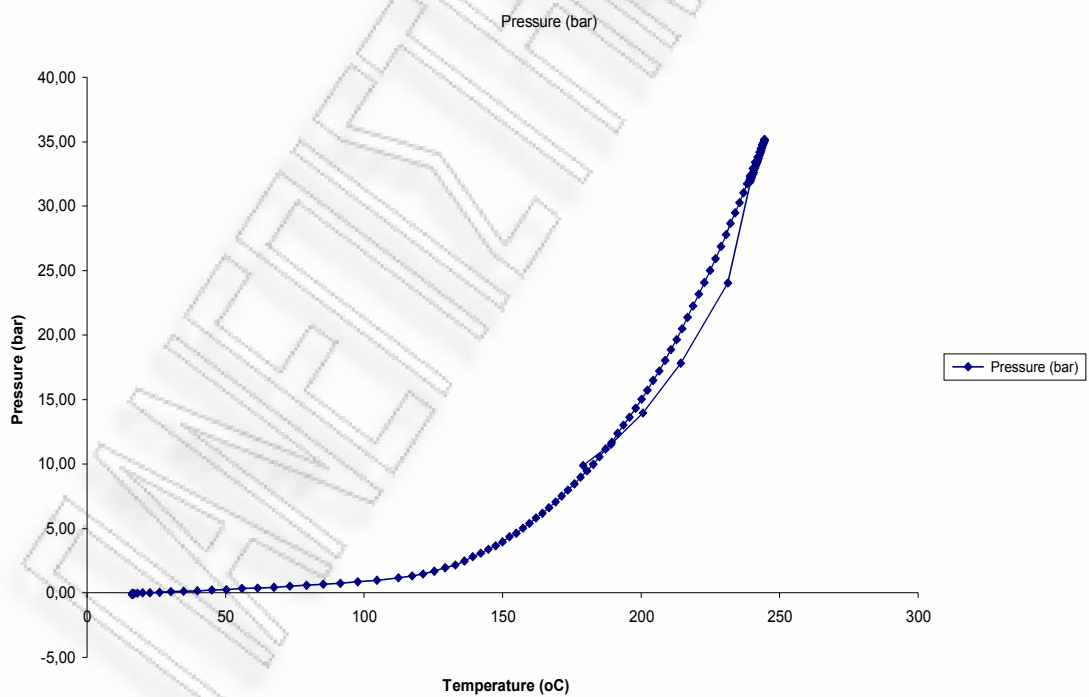
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)	
	8,8%



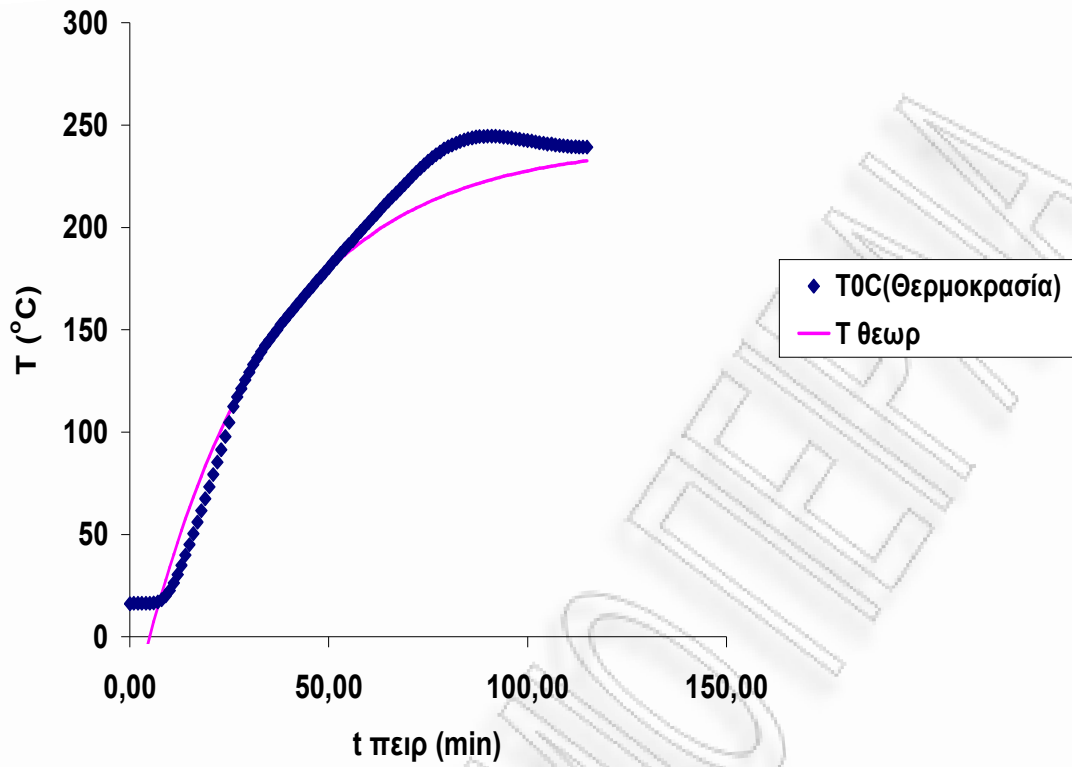
Σχήμα 5.92: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.93: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

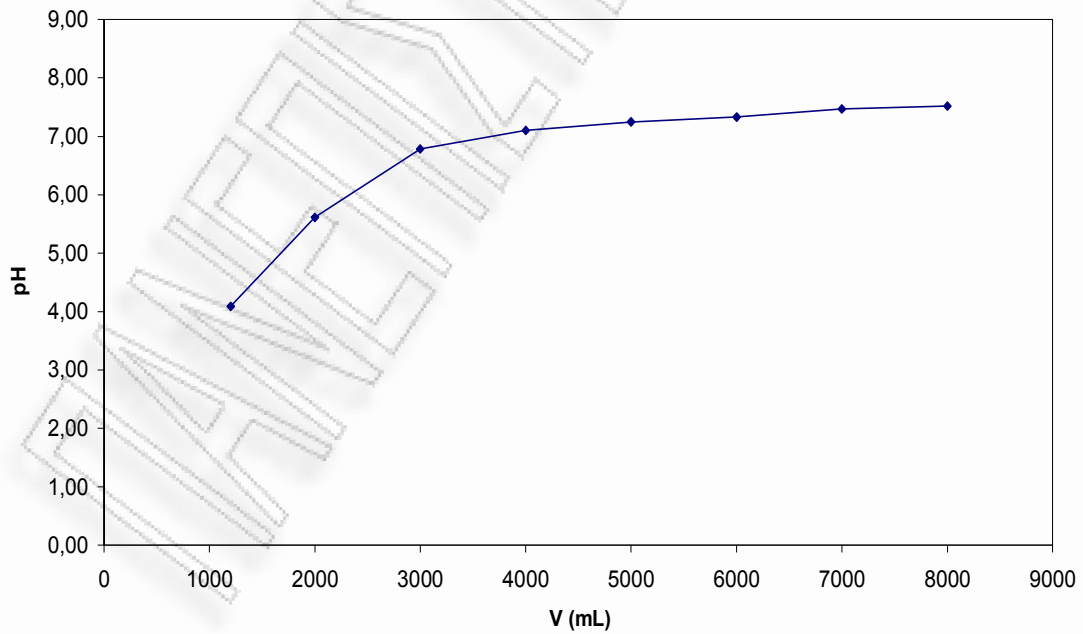


Σχήμα 5.94: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



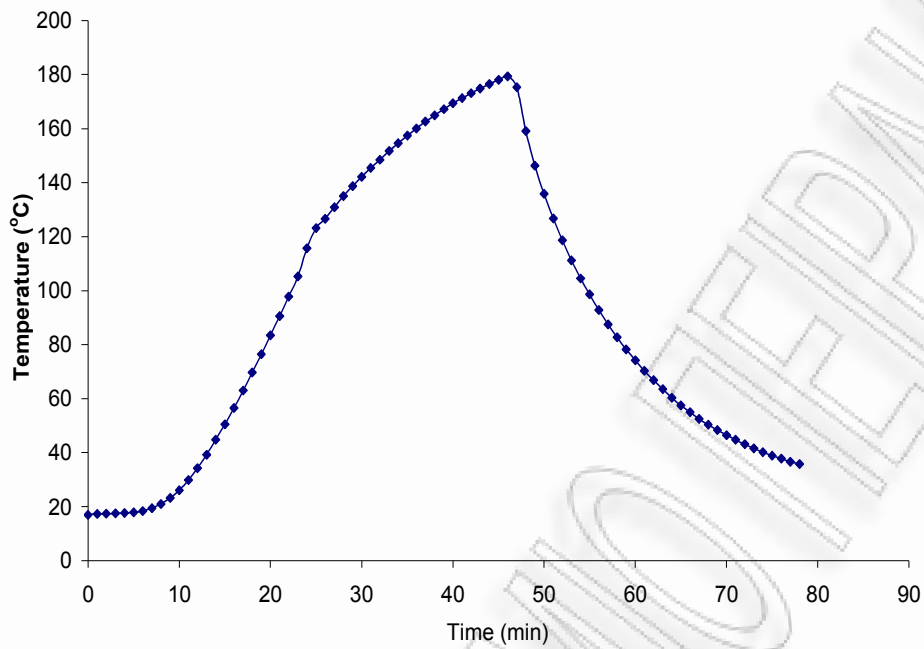
Σχήμα 5.95: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4

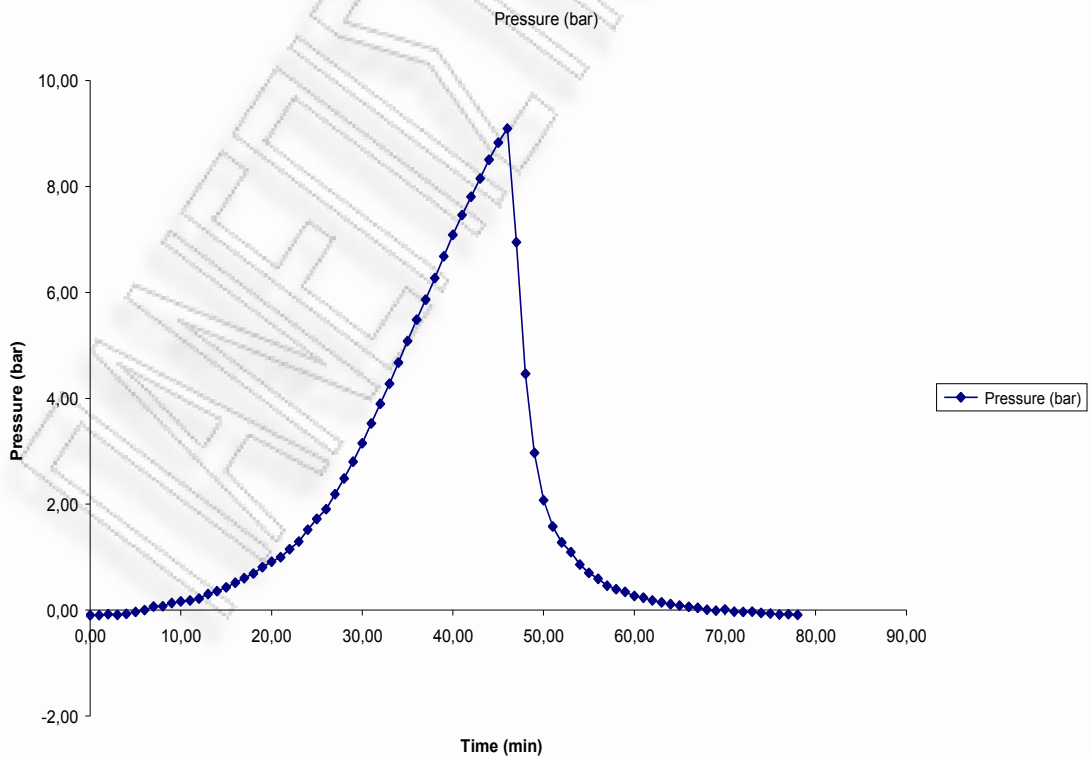


Σχήμα 5.96: Διάγραμμα όγκου-PH

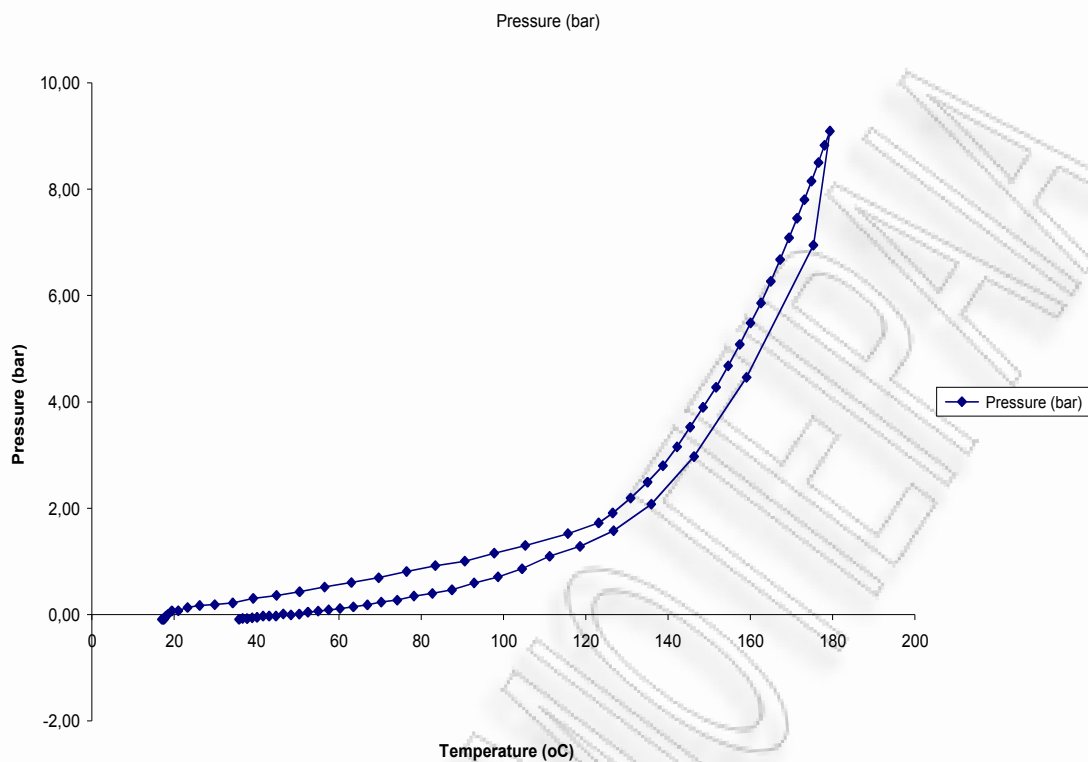
- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 180⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 0min



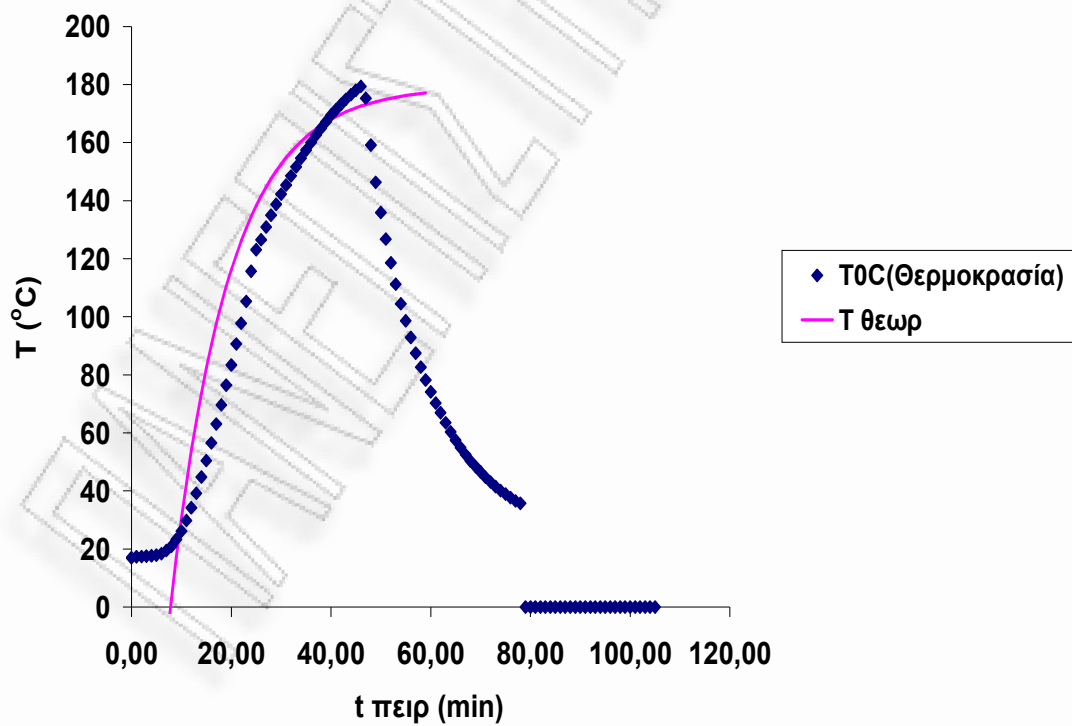
Σχήμα 5.97: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.98: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

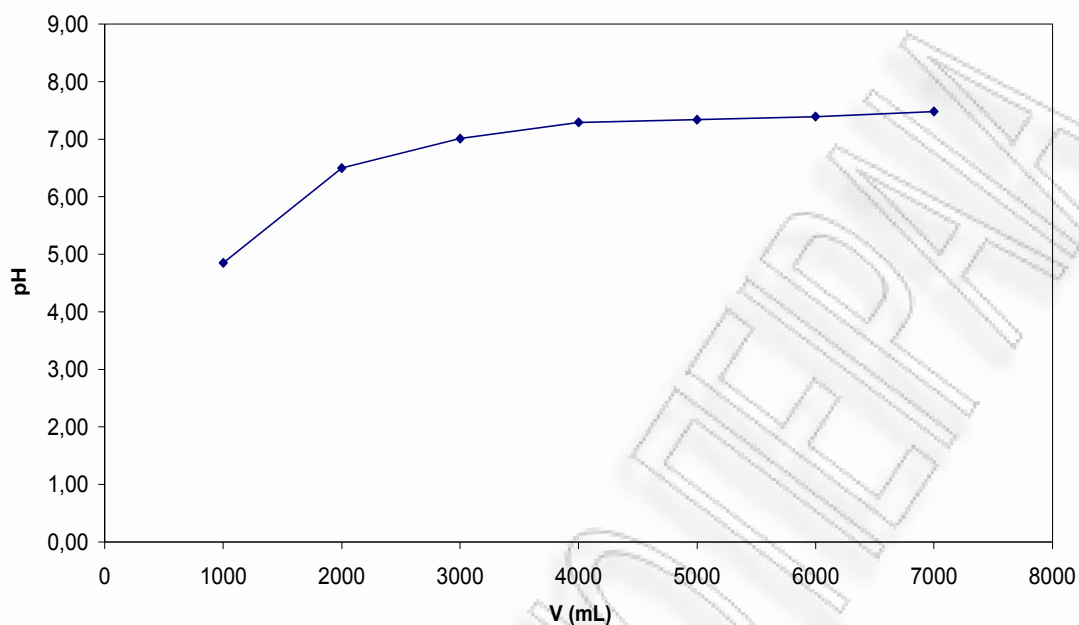


Σχήμα 5.98: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.99: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

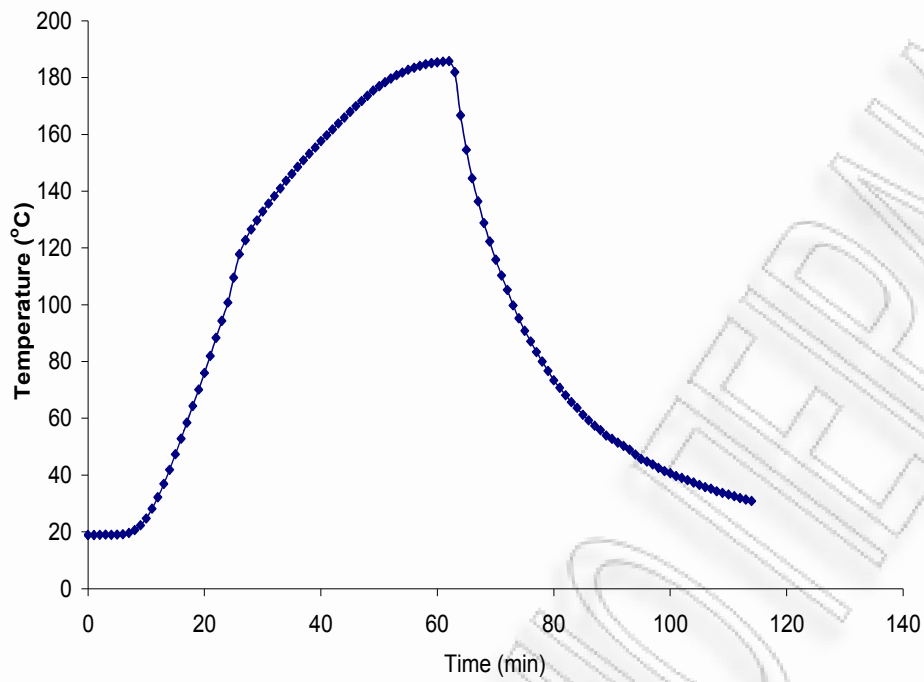
Σχήμα 4



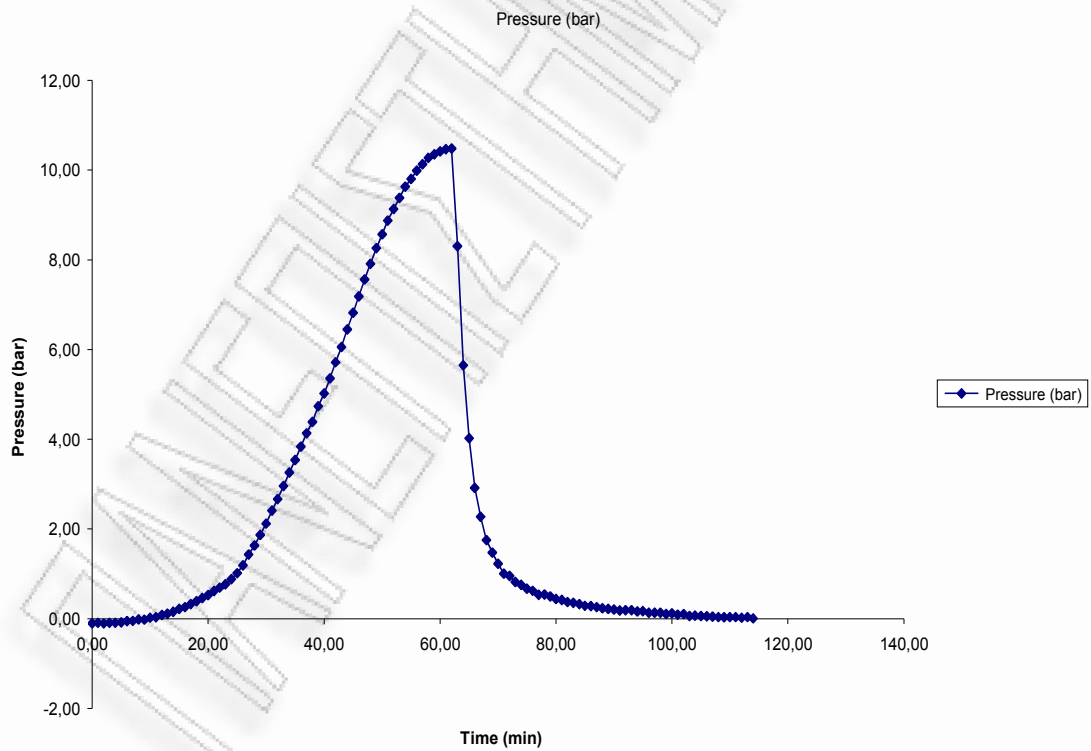
Σχήμα 5.100: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 180°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 10min

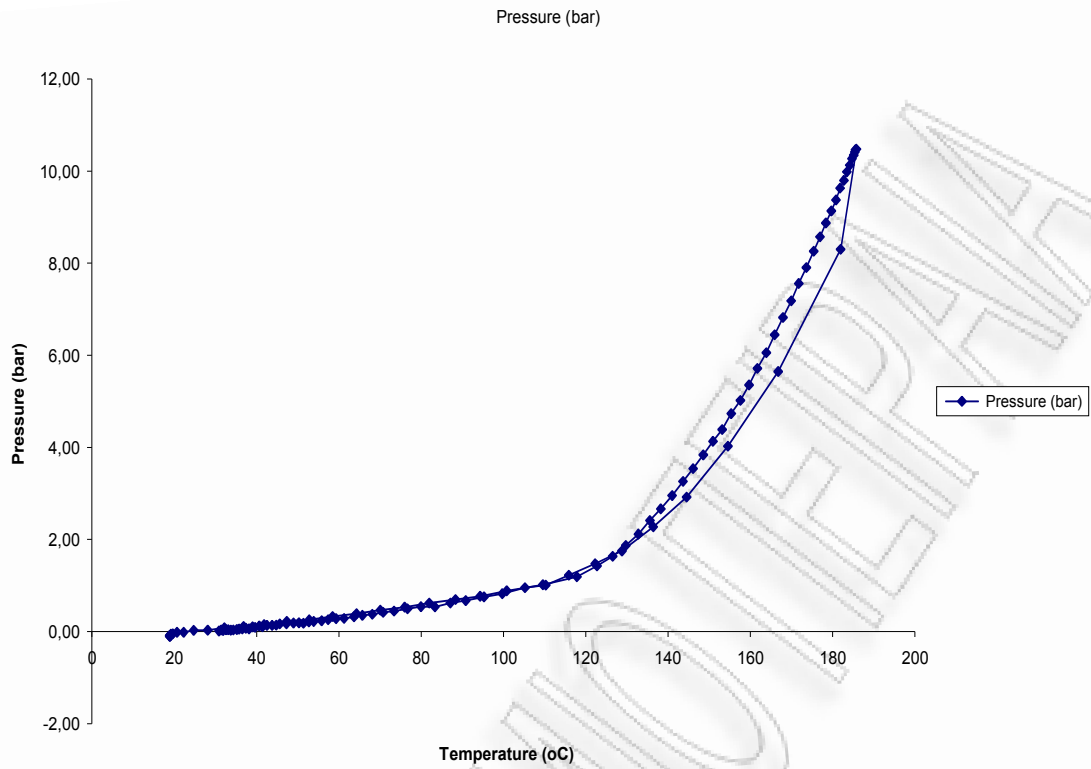
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	a%	
100,0 91,2520503	55,3 54,781561	60,03 60,0%	
ΚΑΨΑ : gr 39,5182			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr 40,5829	1,0647		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr 40,5733	1,0551	0,0096	0,9%
ΚΑΨΑ : gr 39,632			
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr 40,7294	1,0974		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr 40,6334	1,0014	0,096	8,7%



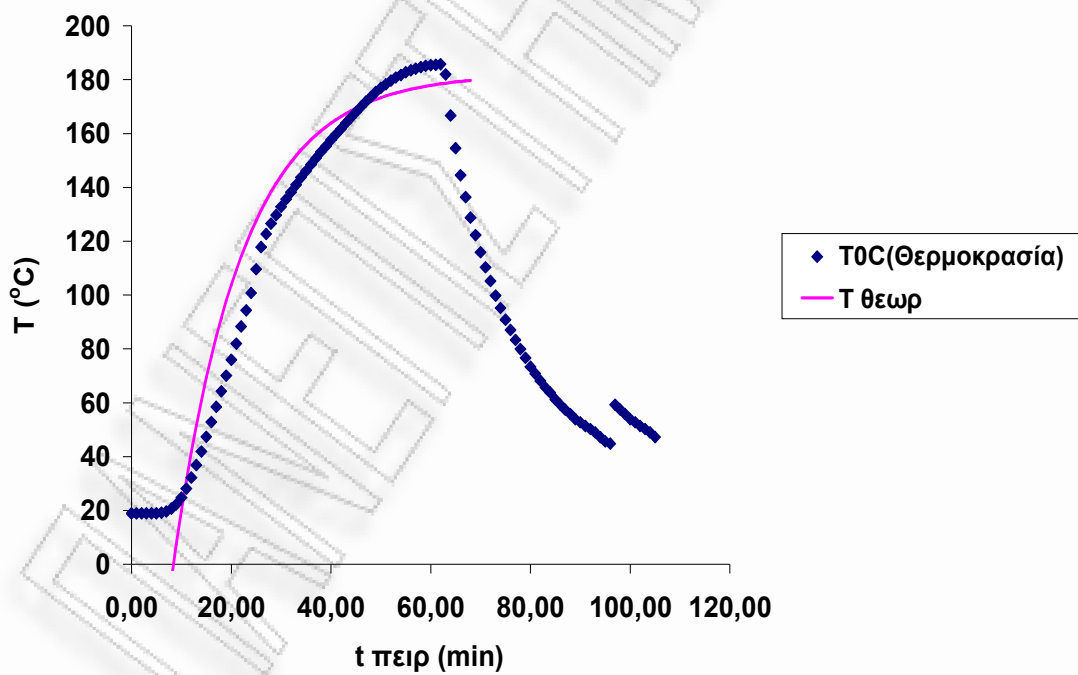
Σχήμα 5.101: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.102: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

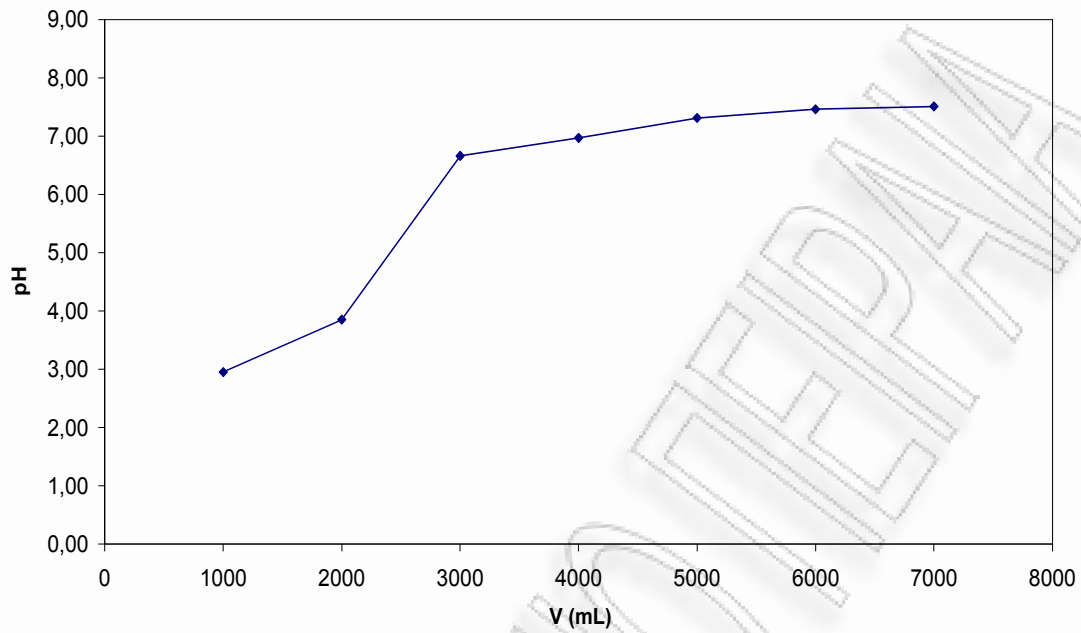


Σχήμα 5.103: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.104: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.105: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 180°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 20min

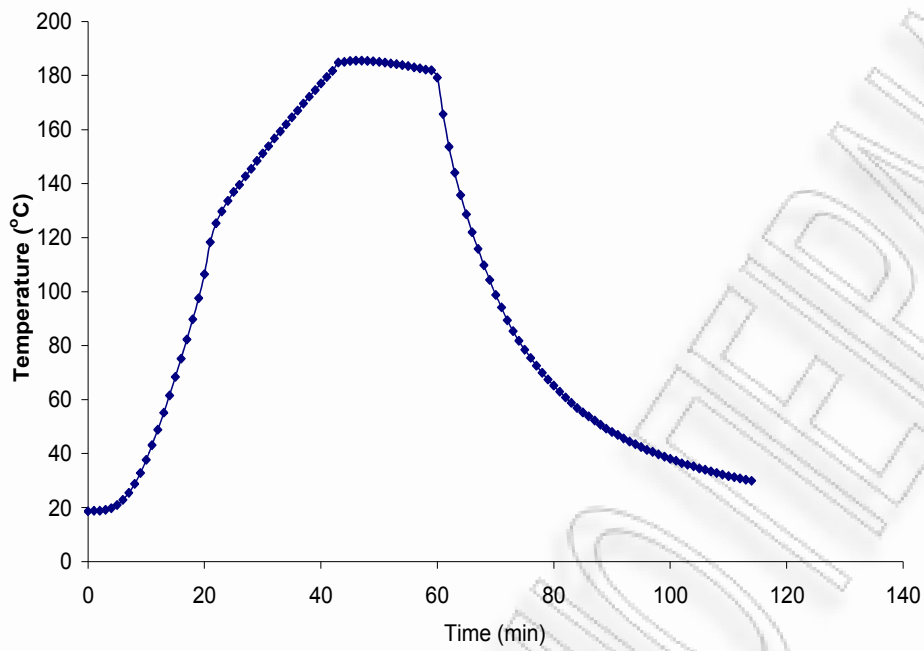
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ
ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1)
gr
100,0
91,2520503

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr
47,0
46,1858918

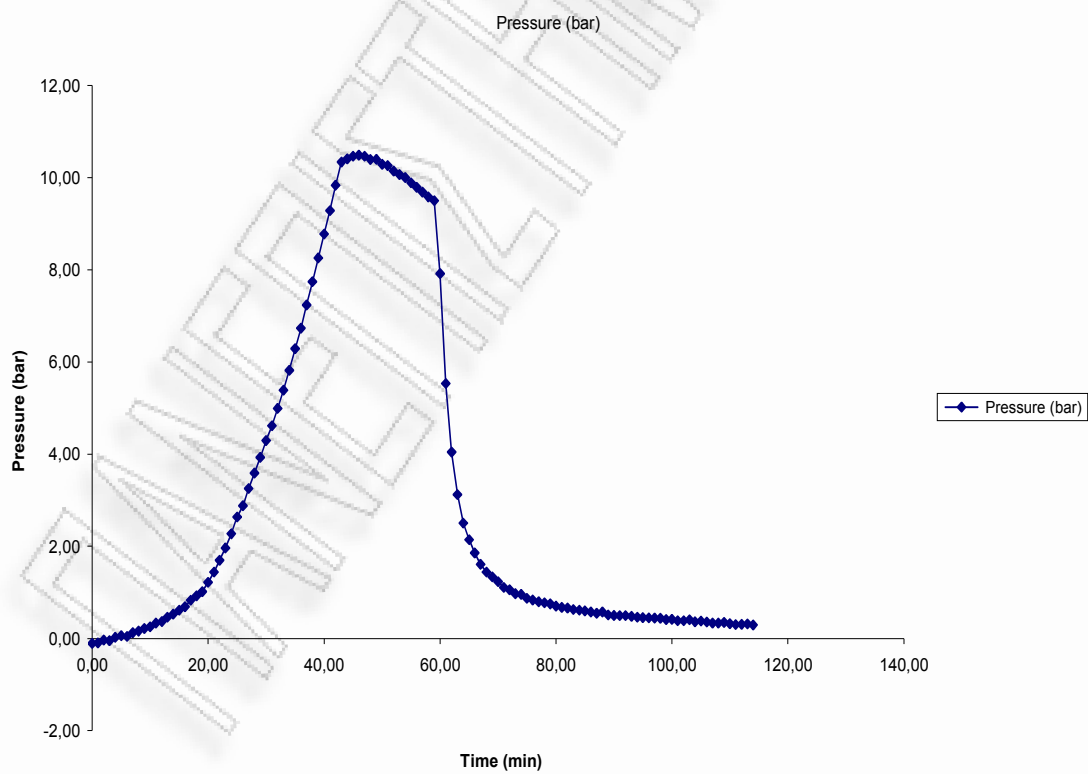
a%
50,61
50,6%

ΚΑΨΑ : gr	38,4756		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,5072	1,0316	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,4889	1,0133	0,0183 1,8%

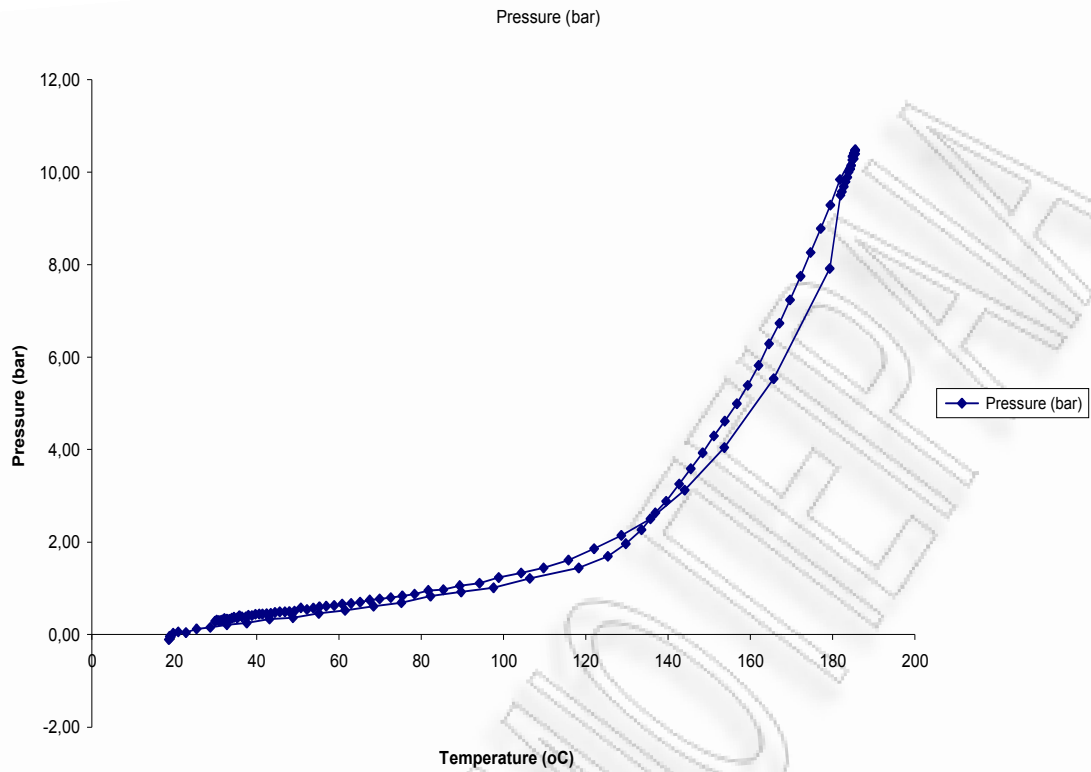
ΚΑΨΑ : gr	39,632		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7294	1,0974	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6334	1,0014	0,096 8,7%



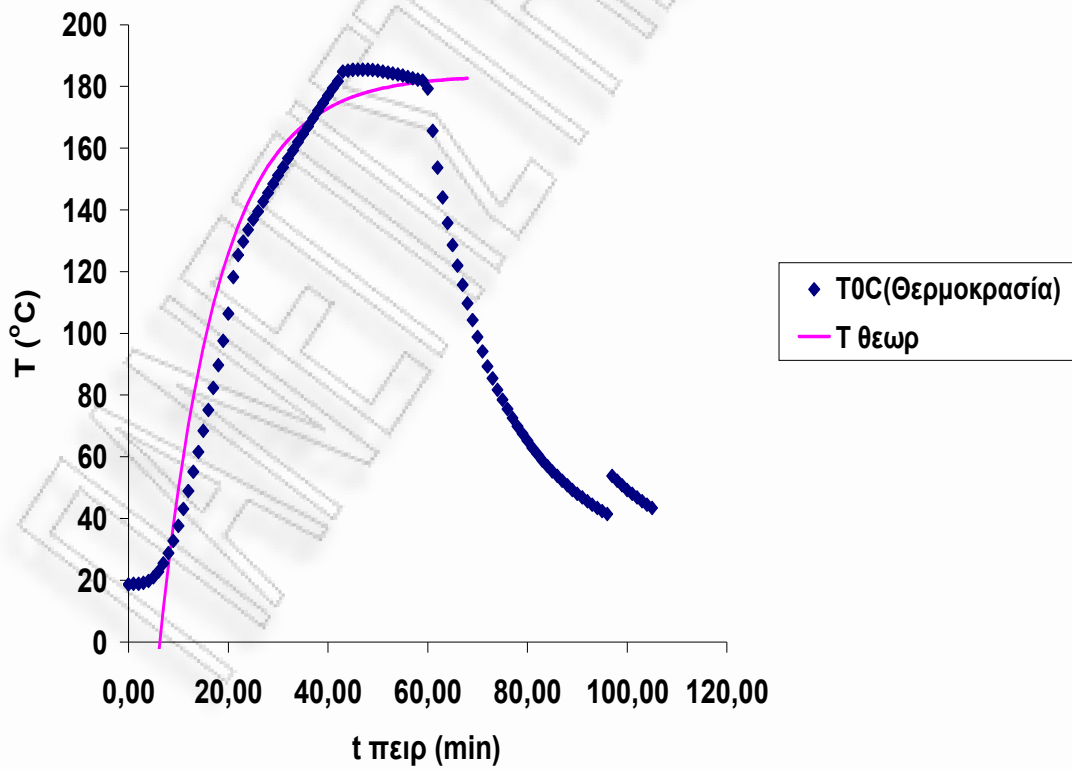
Σχήμα 5.106: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.107: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

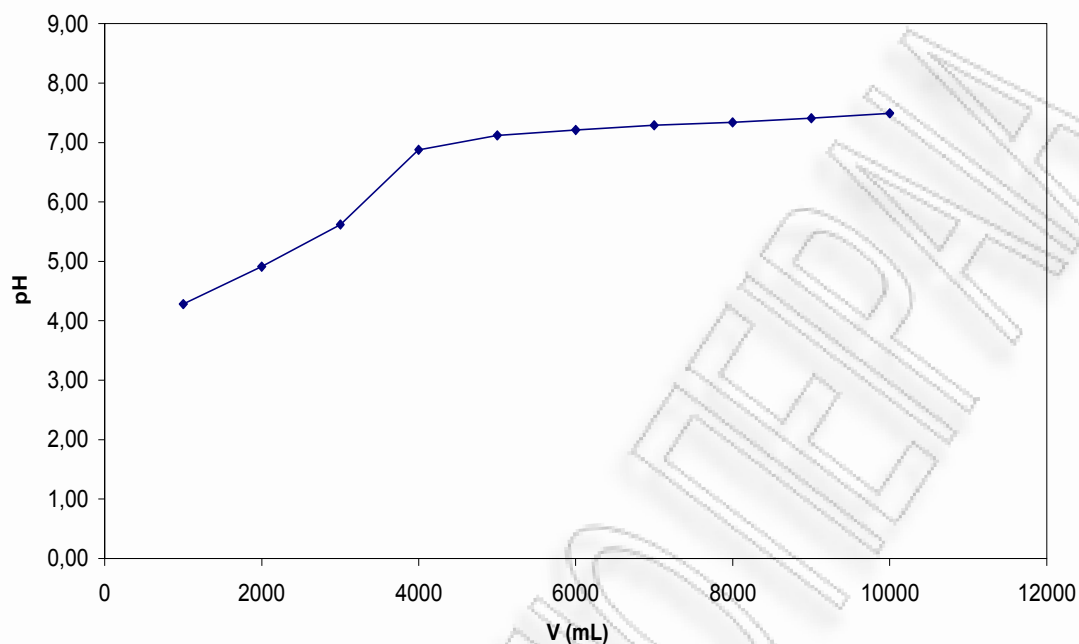


Σχήμα 5.108: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.109: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



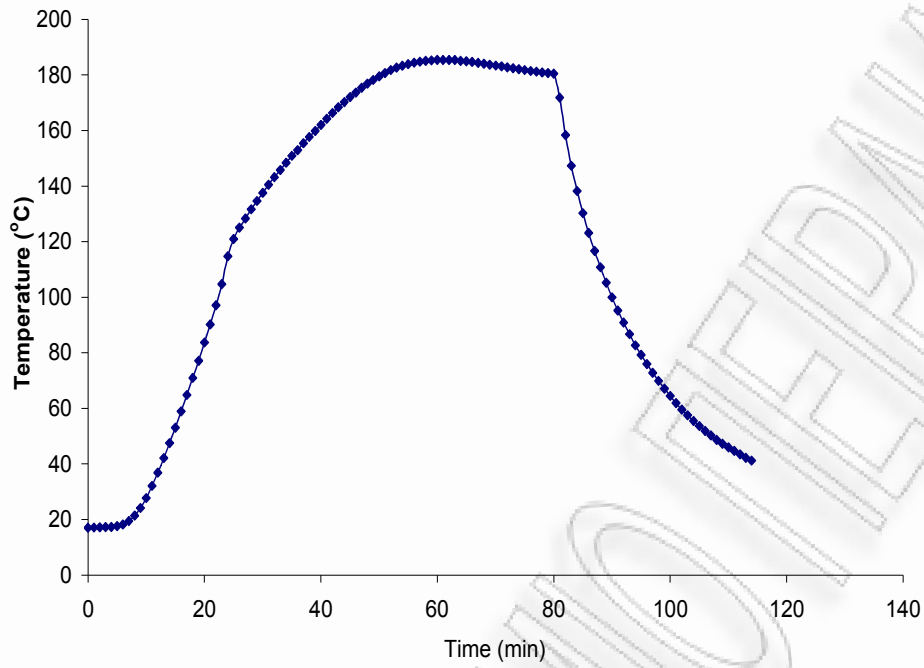
Σχήμα 5.110: Διάγραμμα όγκου-ΡΗ

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 180°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 30min

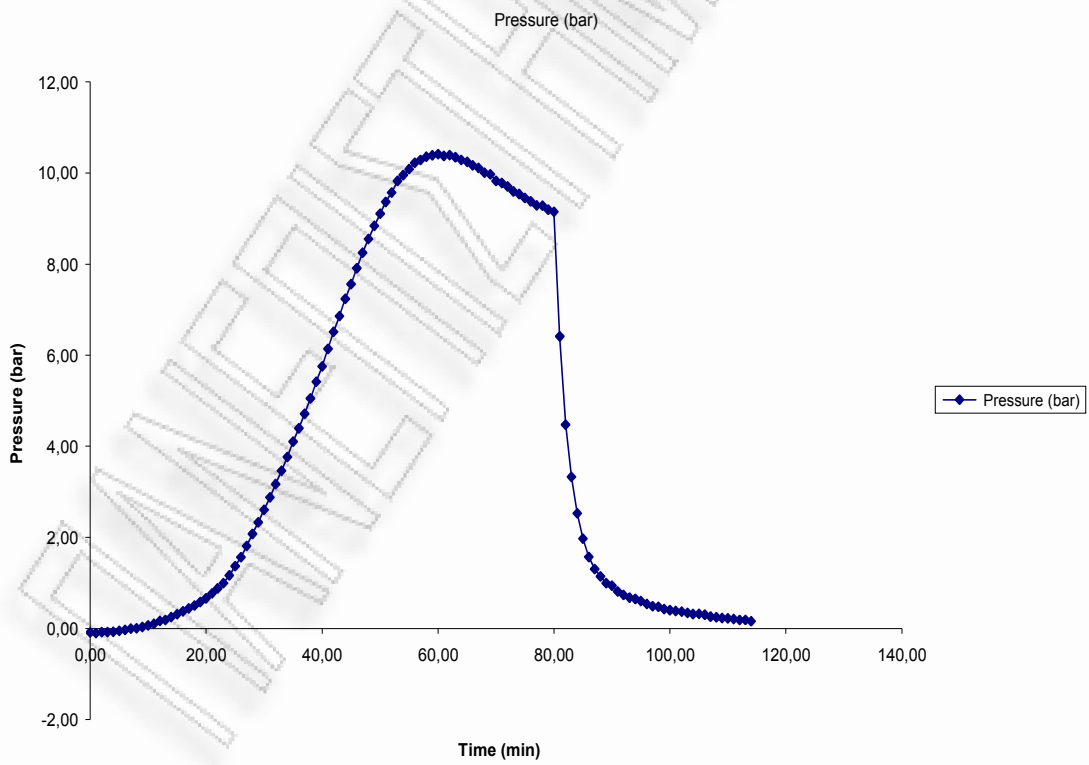
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ
ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1)
gr
100,0
91,2520503

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr
40,4 **43,51**
39,7011437 43,5%

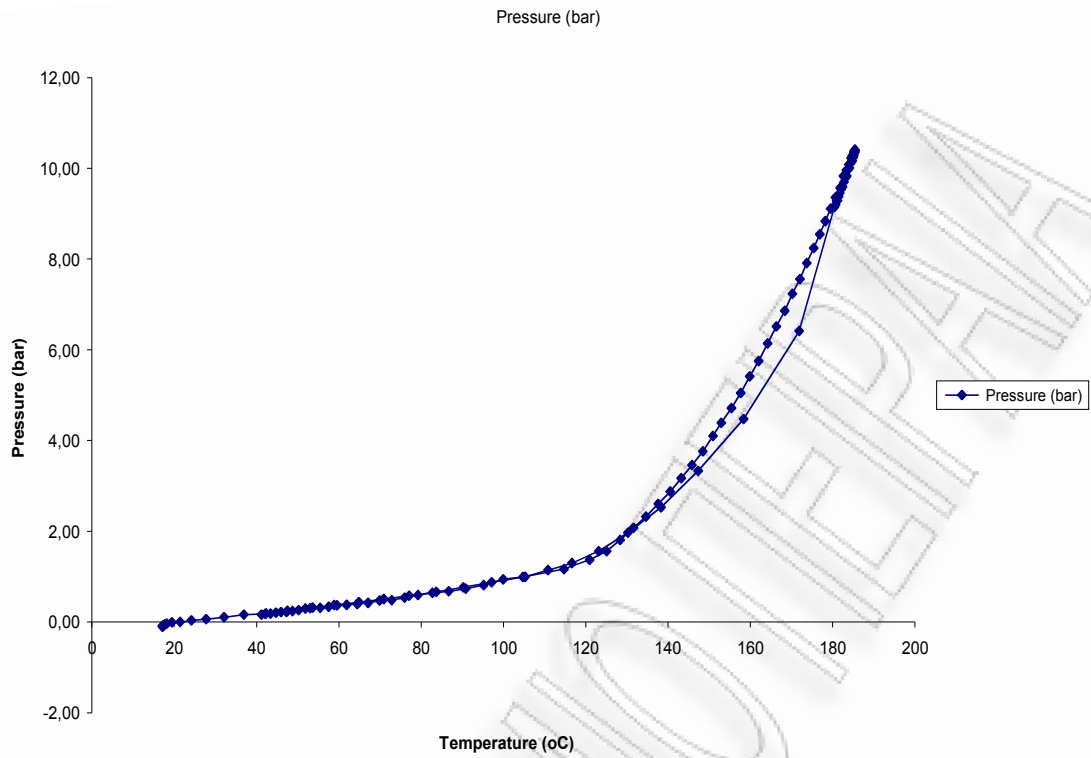
ΚΑΨΑ : gr	38,3209		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3194	0,9985	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,3031	0,9822	0,0163 1,6%
ΚΑΨΑ : gr	39,632		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7294	1,0974	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6334	1,0014	0,096 8,7%



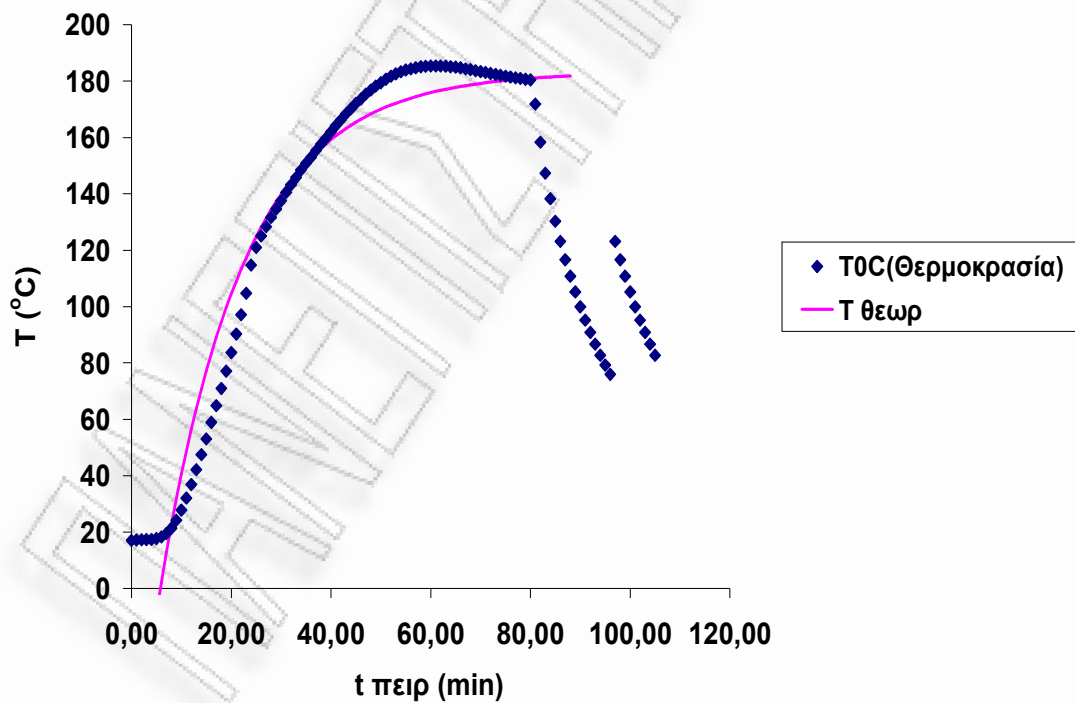
Σχήμα 5.111: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.112: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

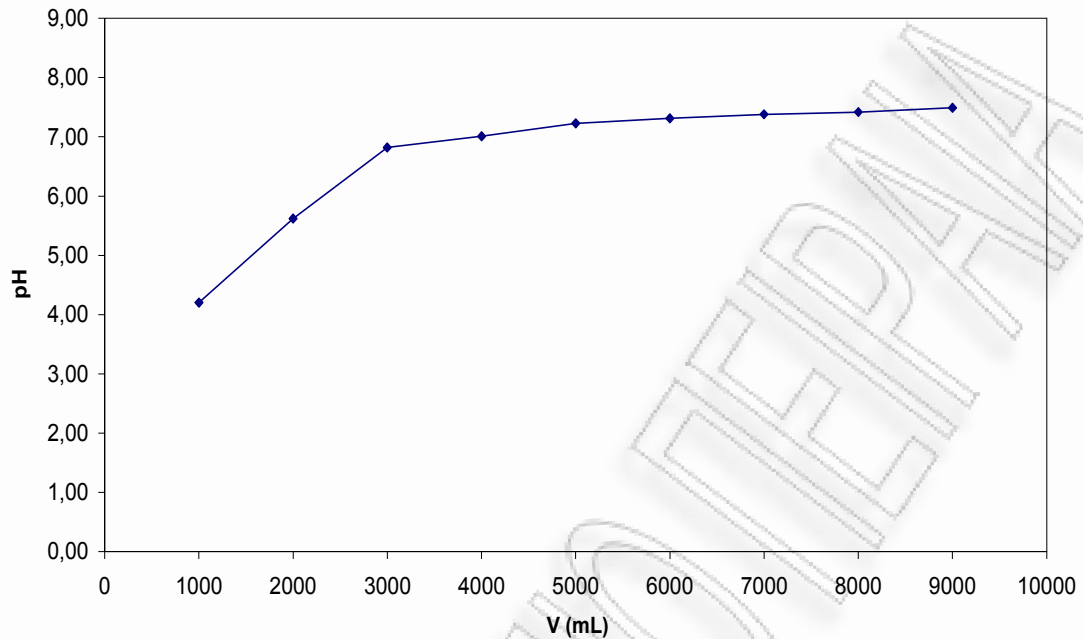


Σχήμα 5.113: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.114: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.115: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχρου στους 180⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 40min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ
ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1)
gr

100,0
91,2520503

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

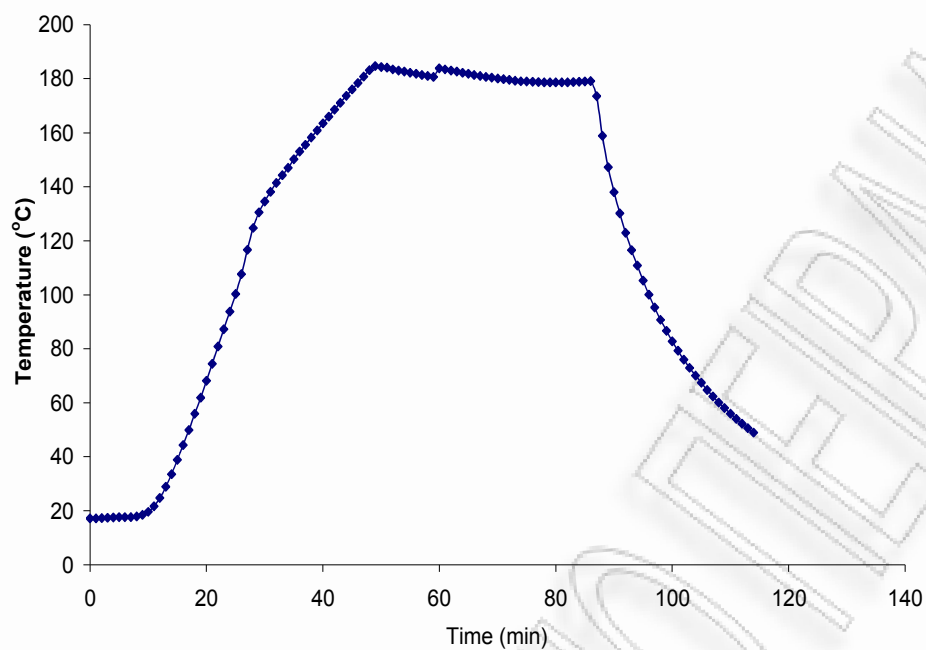
38,1
37,9571618

a%

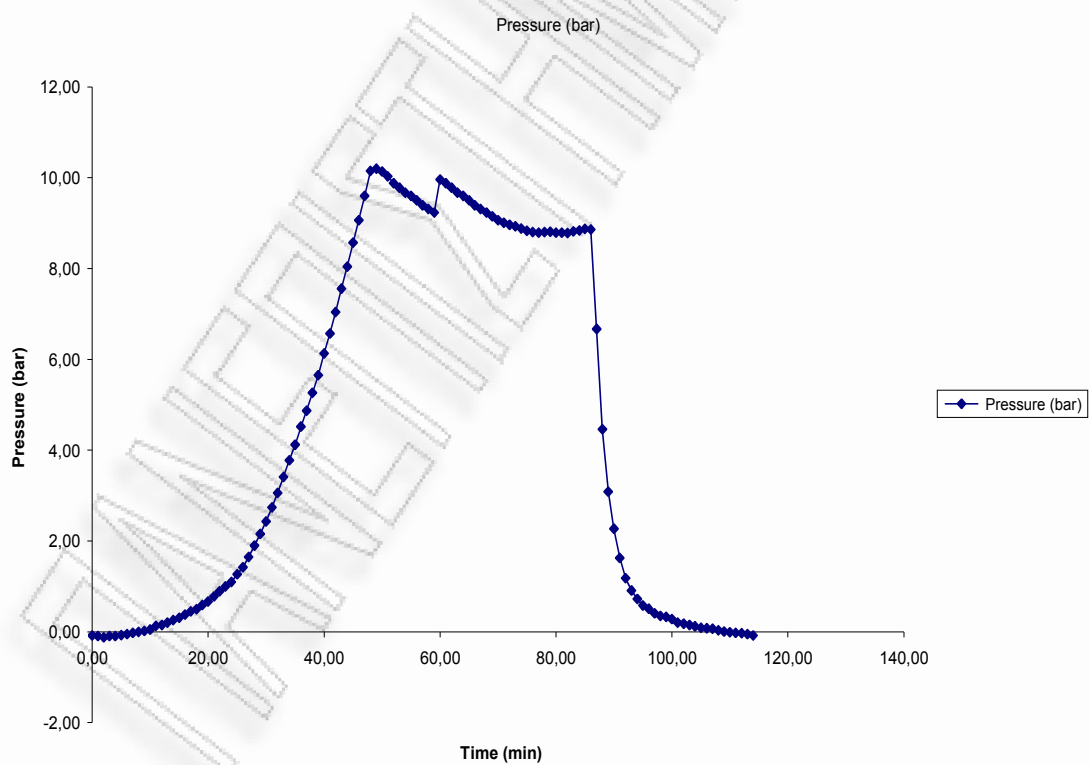
41,60
41,6%

ΚΑΨΑ : gr	38,4739		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3808	0,9069	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,3774	0,9035	0,0034 0,4%

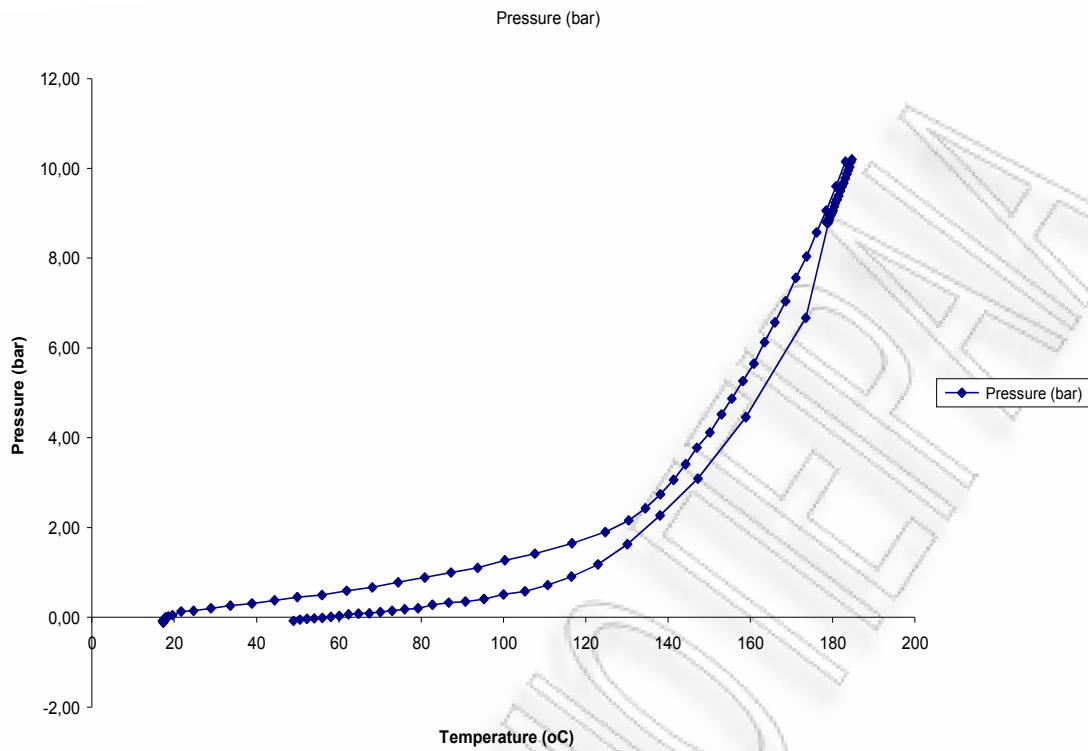
ΚΑΨΑ : gr	39,632		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7294	1,0974	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6334	1,0014	0,096 8,7%



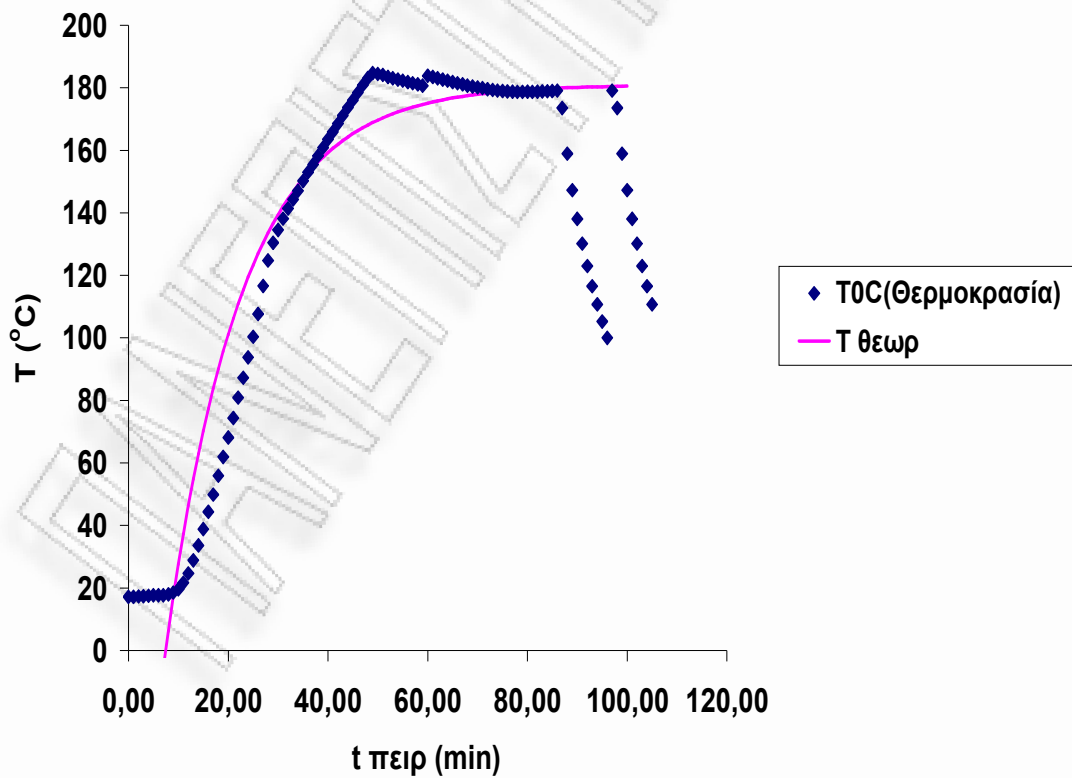
Σχήμα 5.116: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.117: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

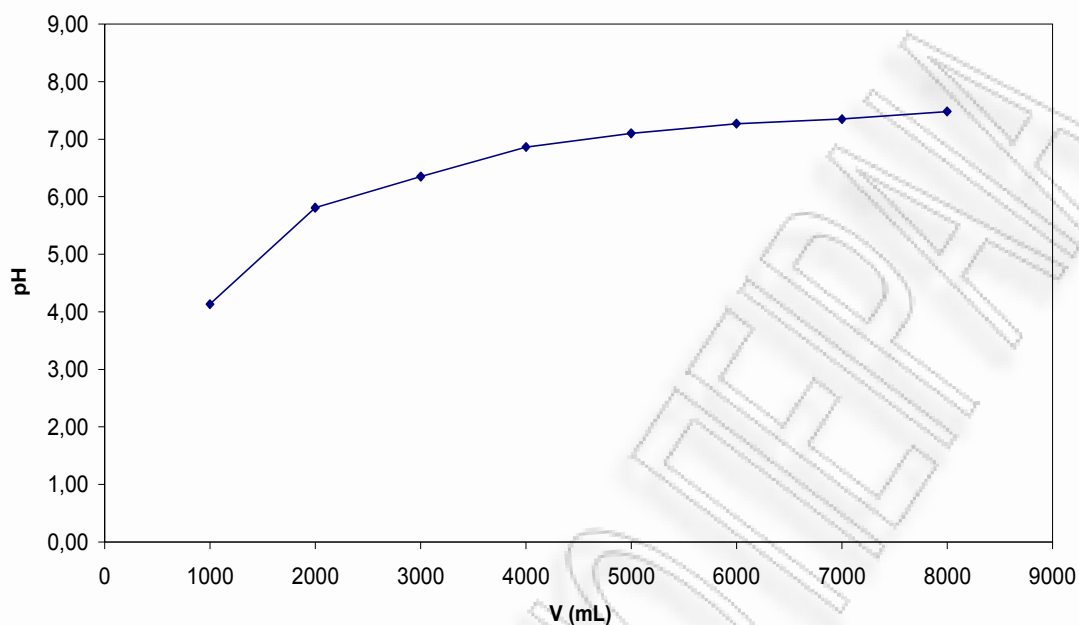


Σχήμα 5.118: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.119: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.120: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχρου στους 160°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 0min (επαναληπτική μέτρηση)

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

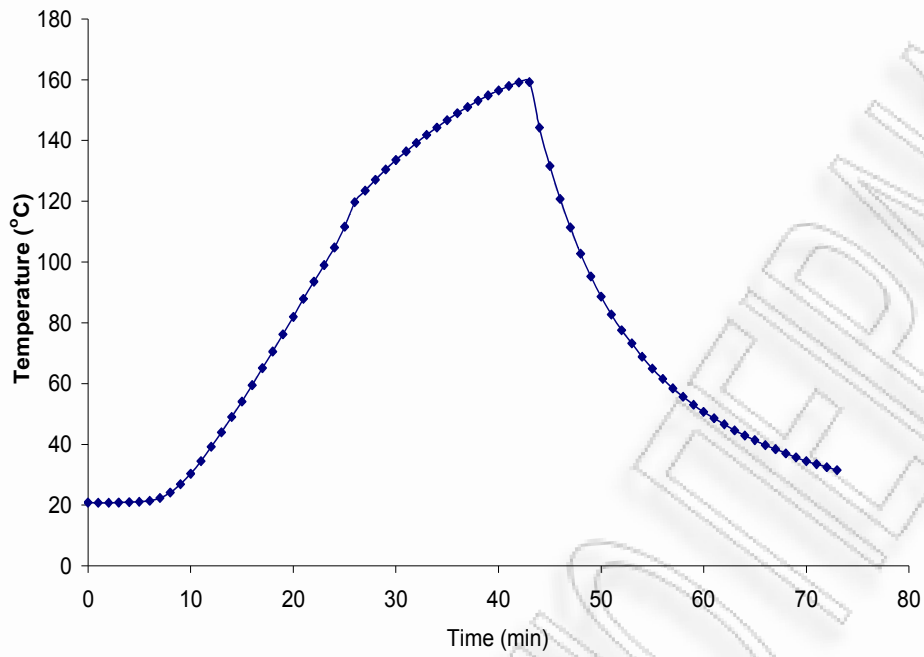
100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

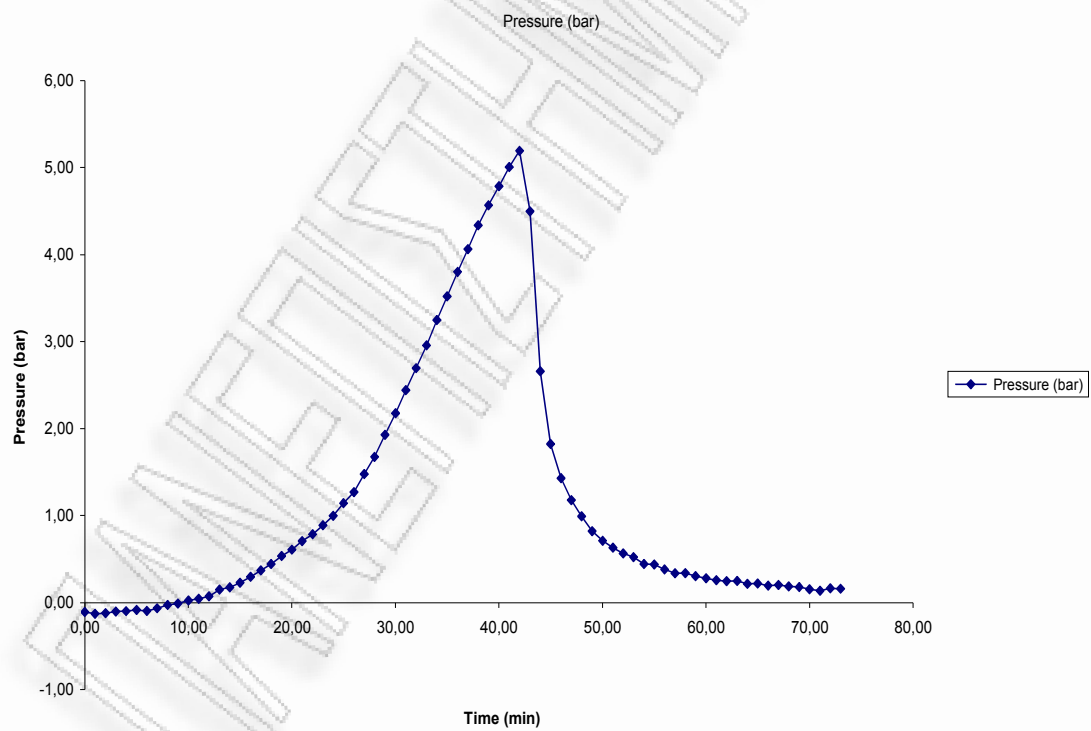
76,7
73,6202284

a%
80,77
80,8%

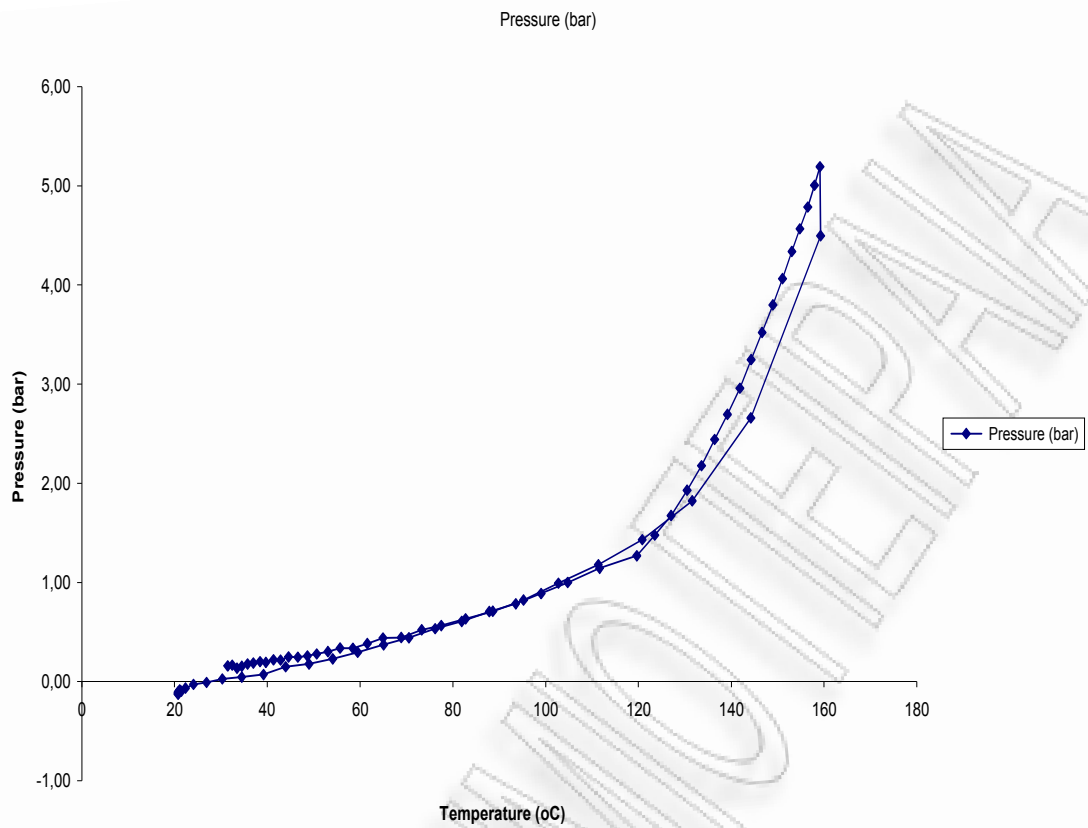
ΚΑΨΑ : gr	39,5254		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,6461	1,1207	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,6011	1,0757	0,045 4,0%
ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971 8,8%



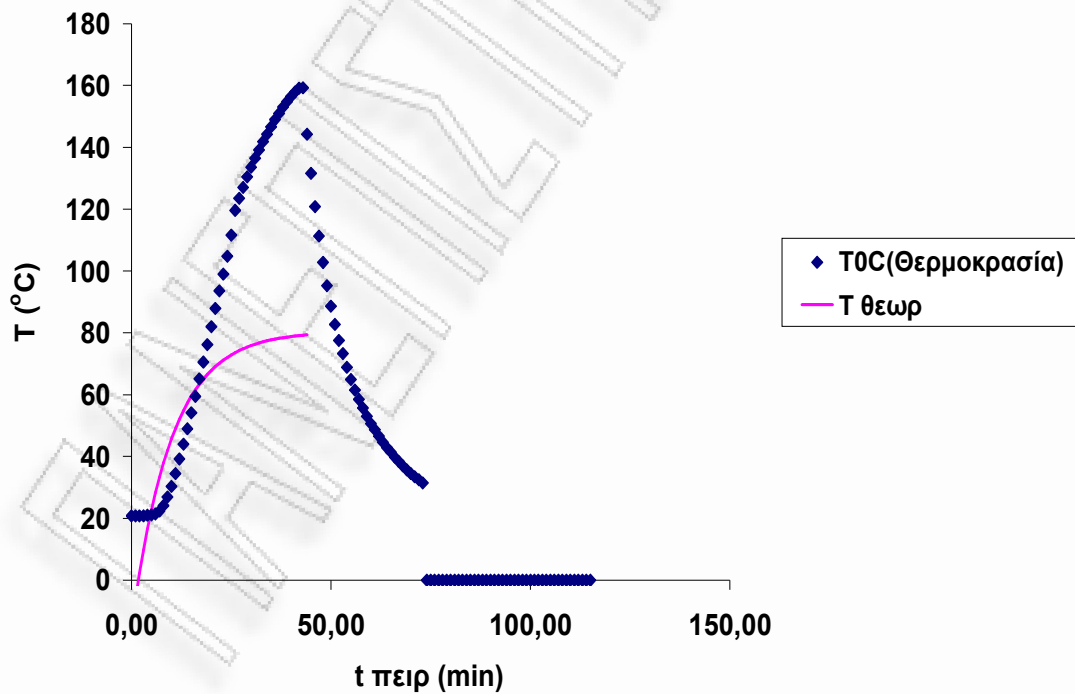
Σχήμα 5.121: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.122: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

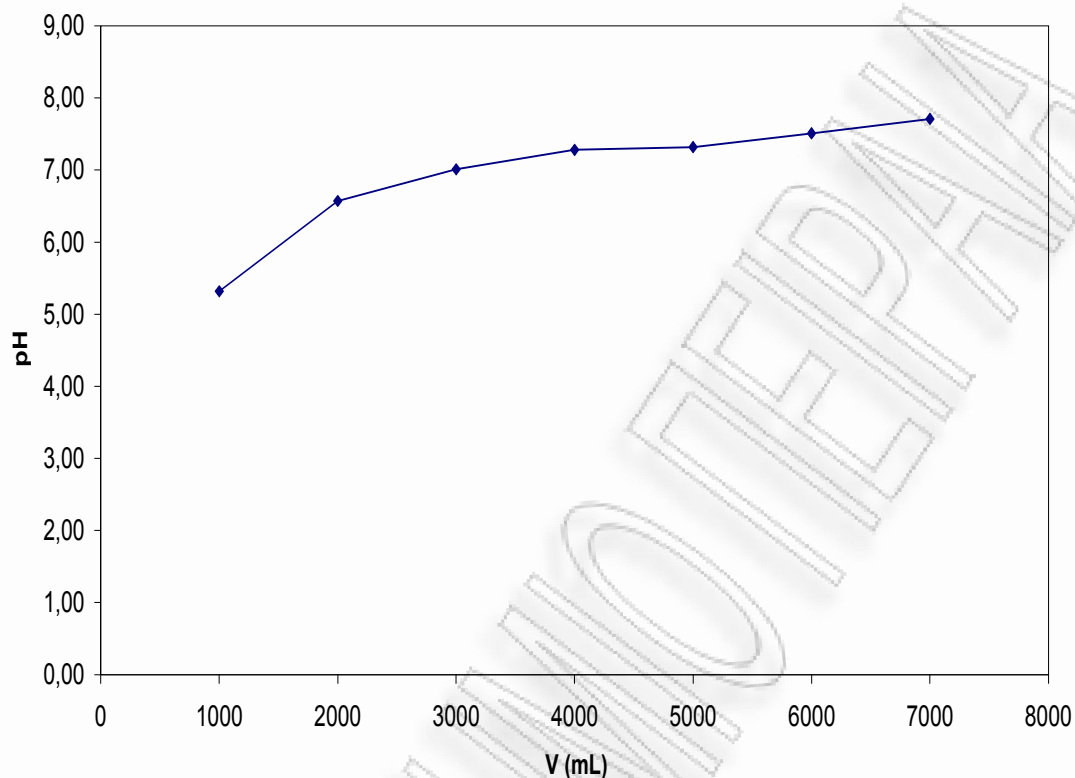


Σχήμα 5.123: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.124: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

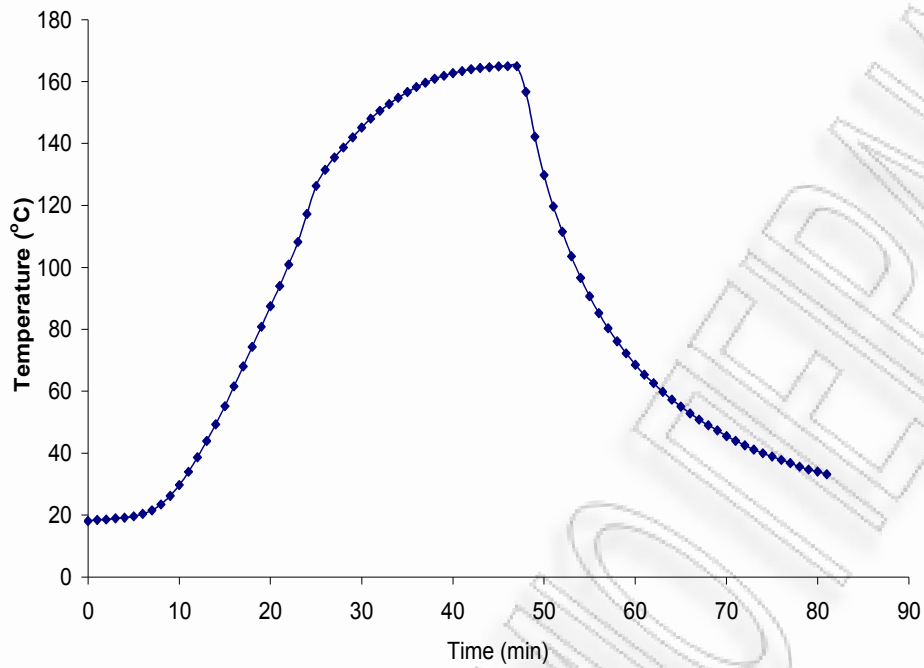
Σχήμα 4



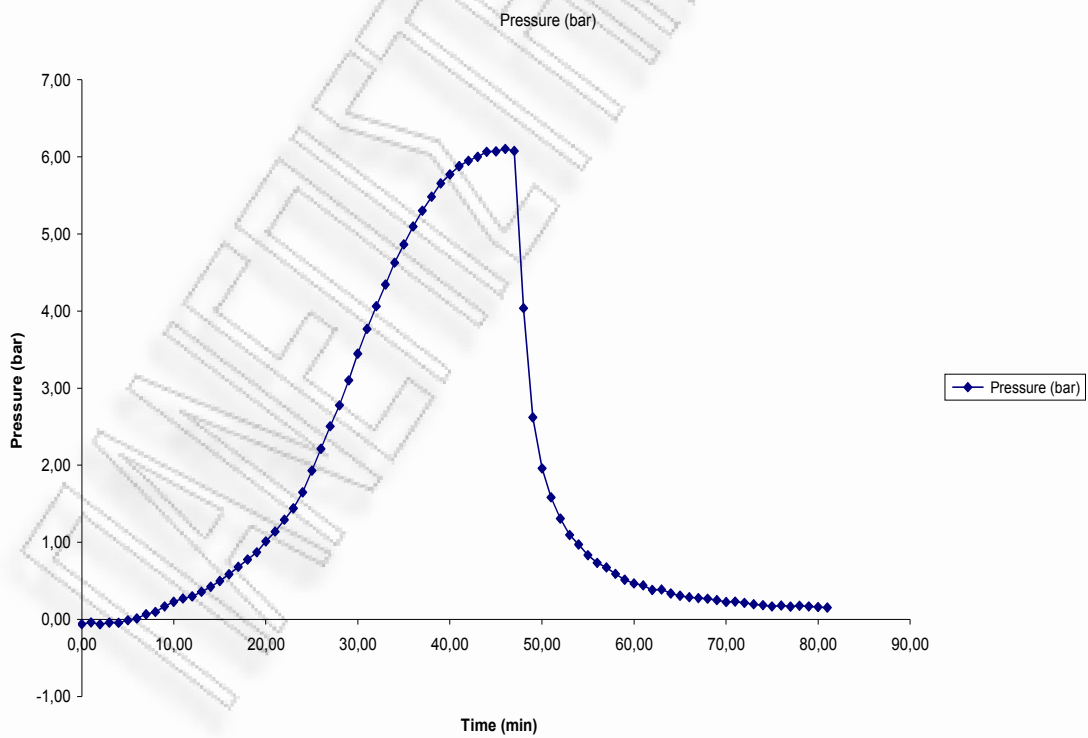
Σχήμα 5.125: Διάγραμμα όγκου-θερμοκρασίας

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 160⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 10min (επαναληπτική μέτρηση)

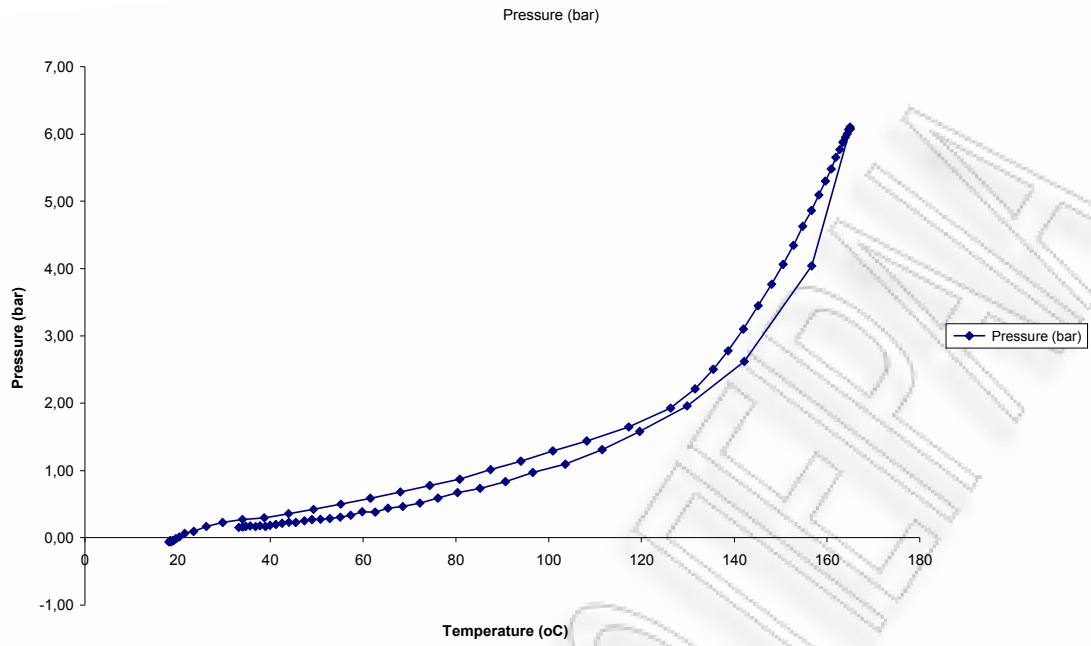
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	a%	
100,0	75,1	80,52	
91,15181338	73,392095	80,5%	
ΚΑΨΑ : gr	39,5168		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,6161	1,0993	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,5911	1,0743	0,025
			2,3%
ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971
			8,8%



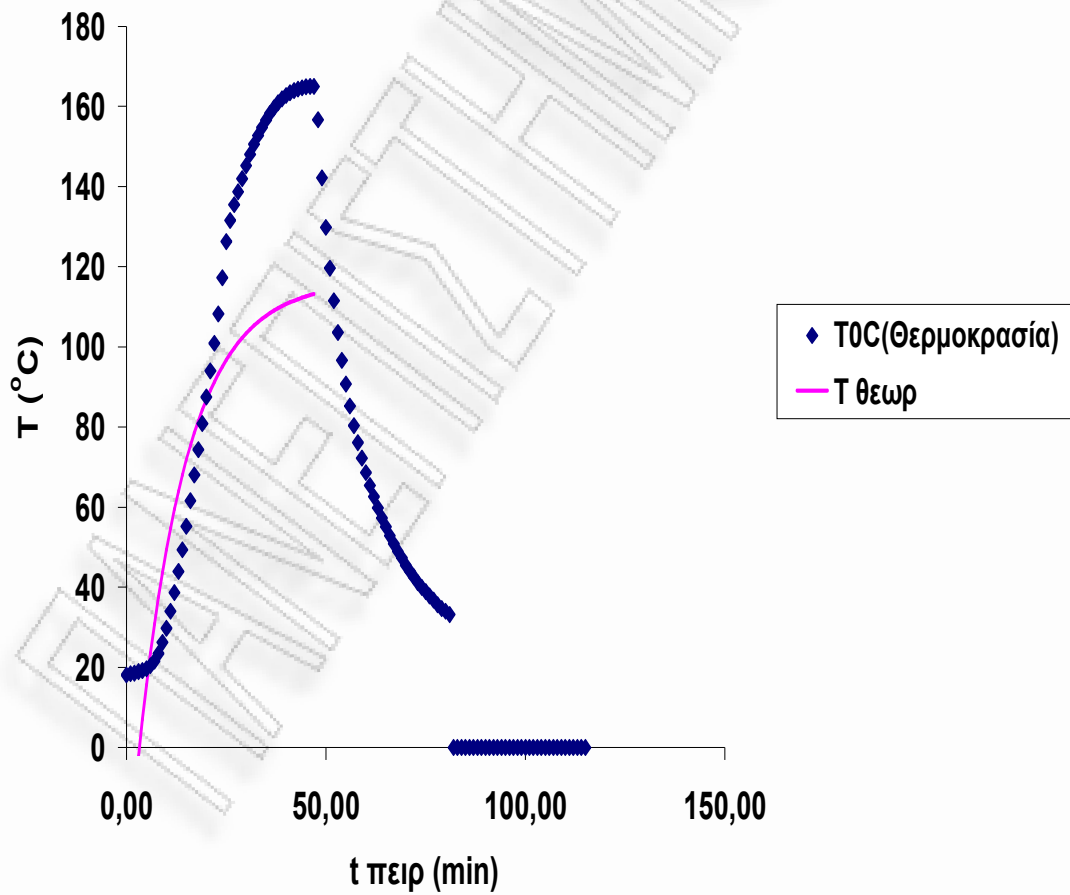
Σχήμα 5.126: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.127: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

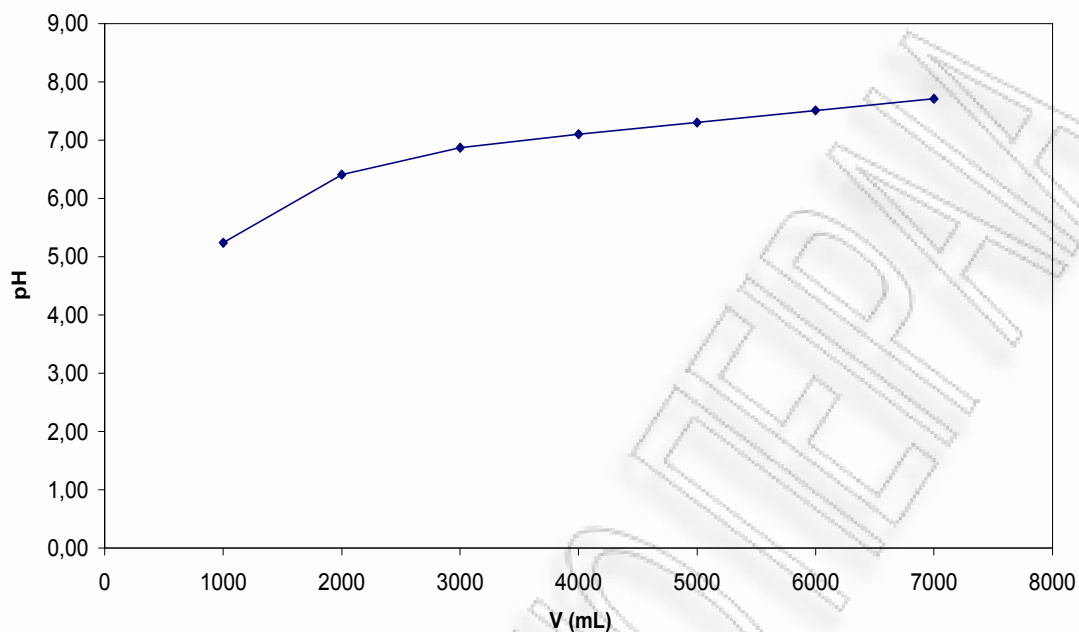


Σχήμα 5.128: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.129: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.130: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχυρου στους 160°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 20min (επαναληπτική μέτρηση)

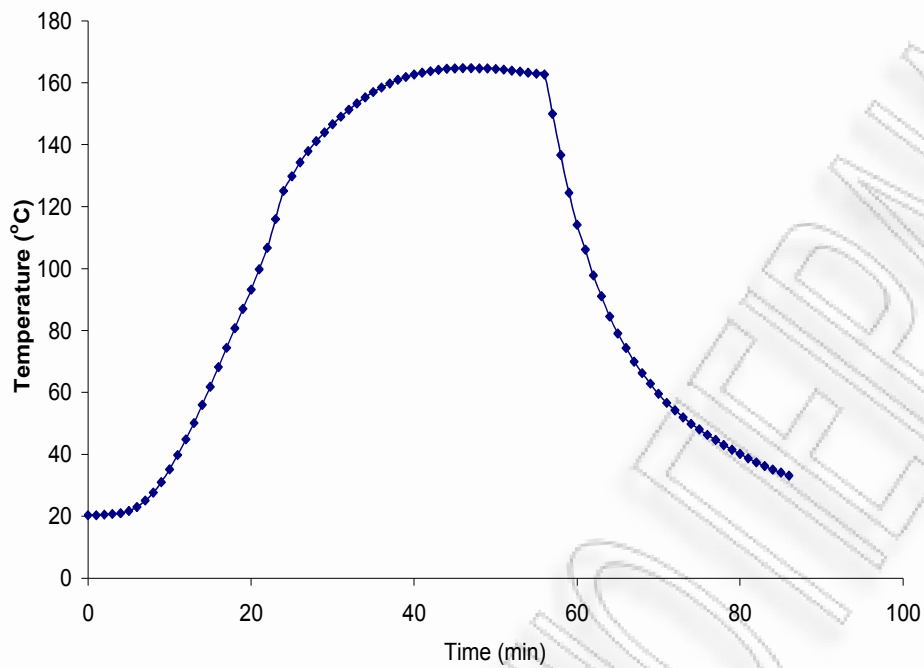
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

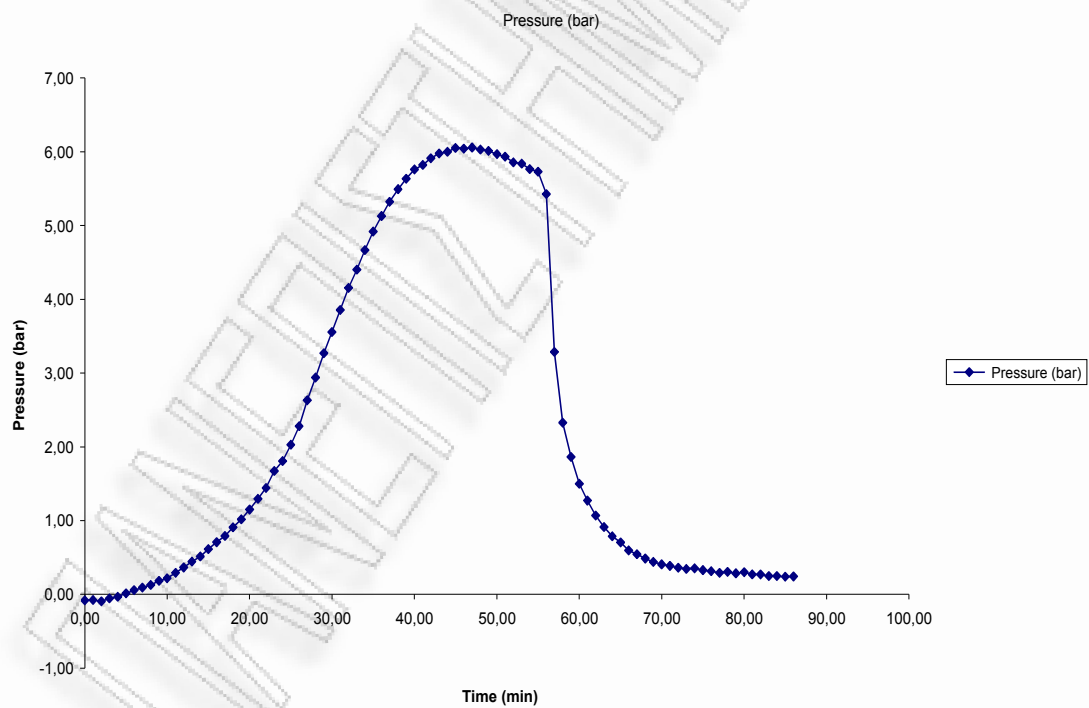
ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

62,1 **66,50**
60,62045 66,5%

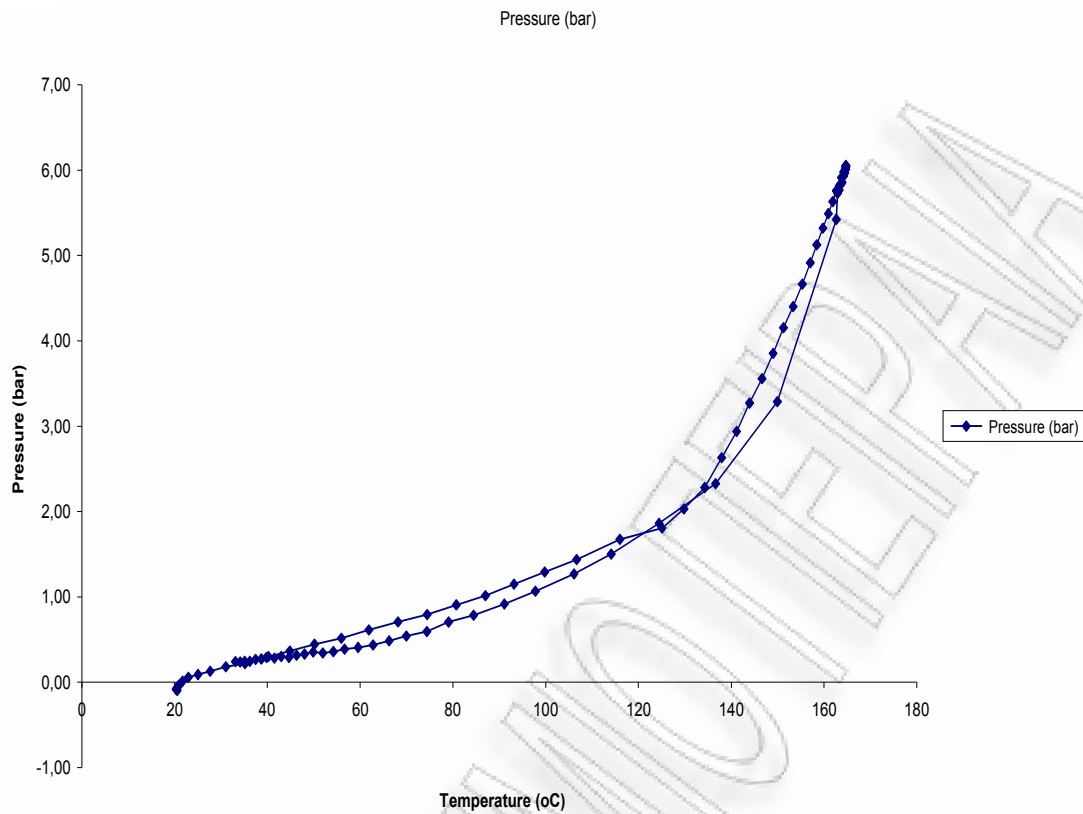
ΚΑΨΑ : gr	39,5576		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,6153	1,0577	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,5901	1,0325	0,0252 2,4%
ΚΑΨΑ : gr	39,6328		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971 8,8%



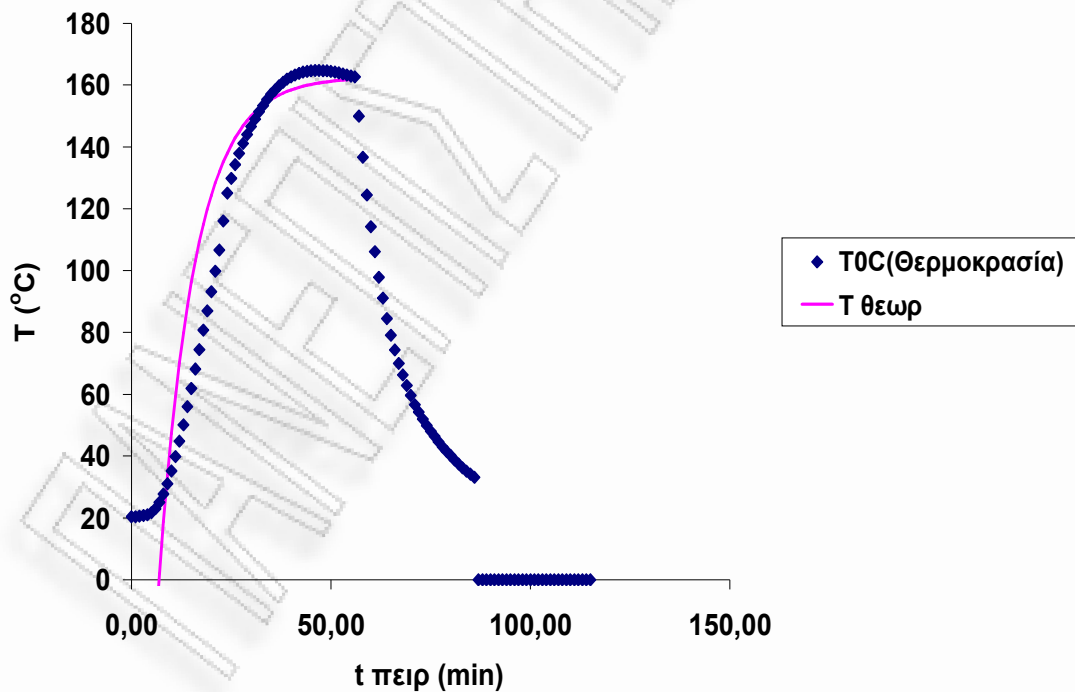
Σχήμα 5.131: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.132: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

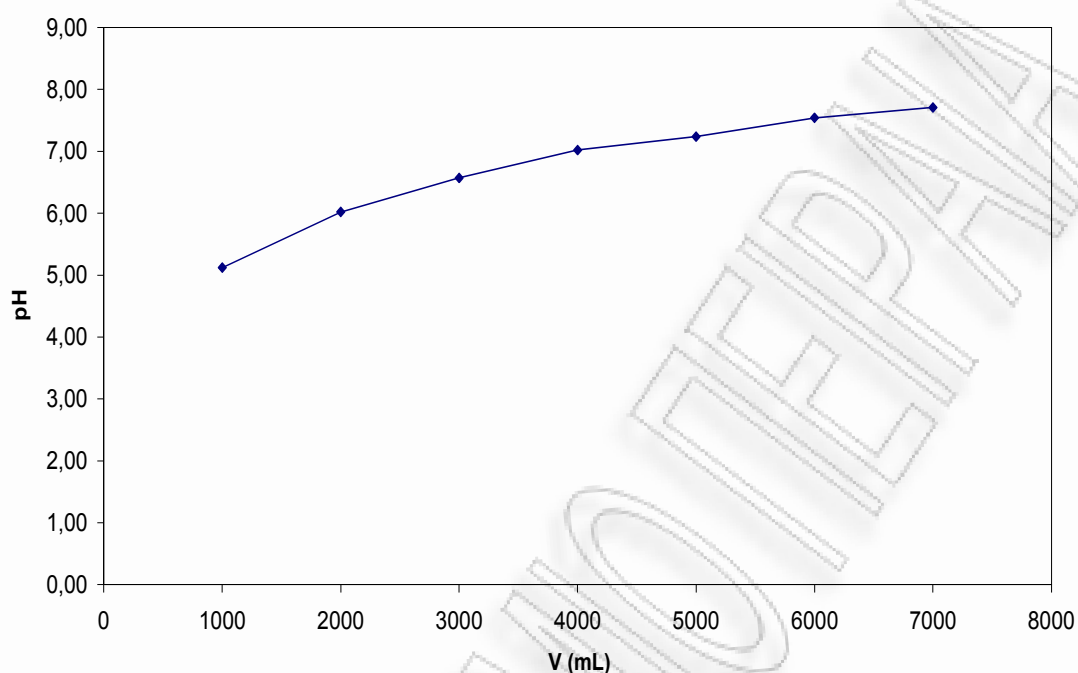


Σχήμα 5.133: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.134: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

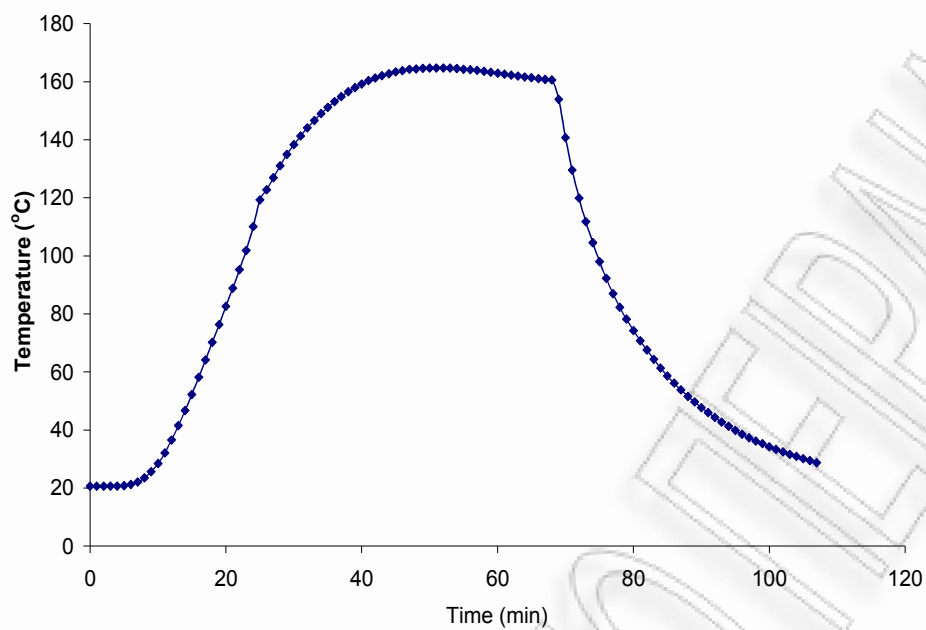
Σχήμα 4



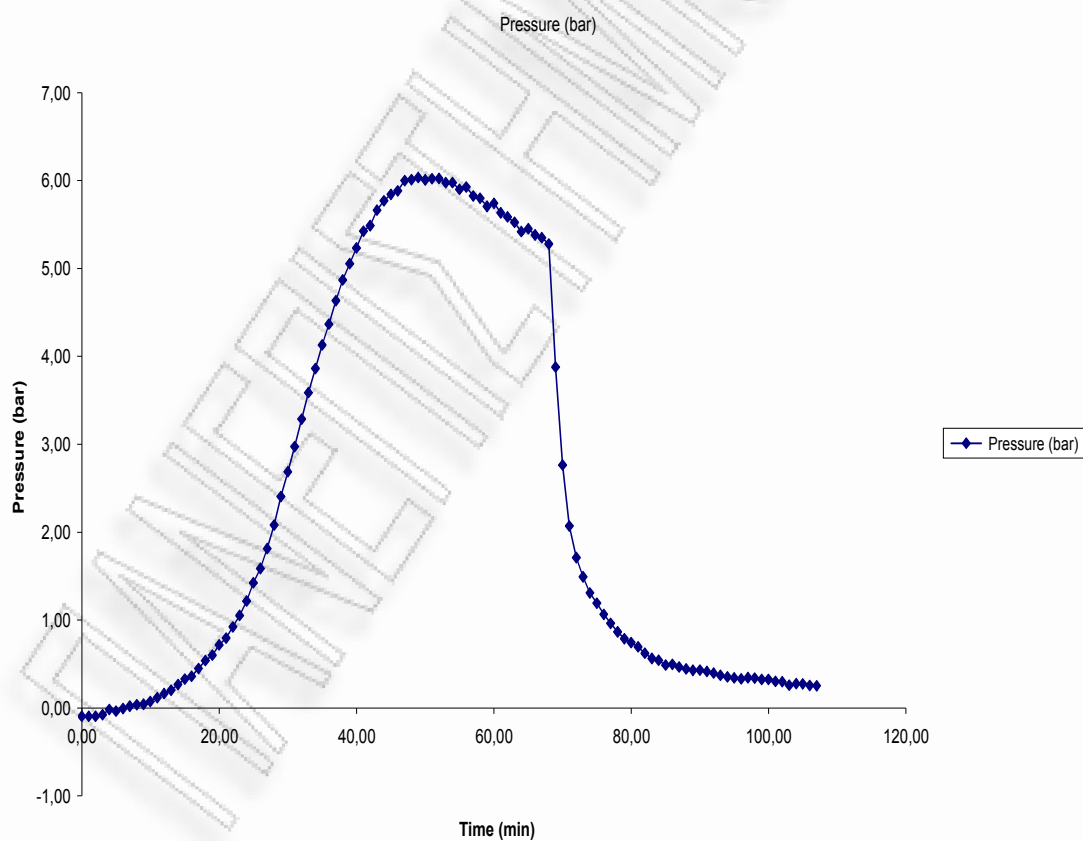
Σχήμα 5.135: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχρου στους 160°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 30min (επαναληπτική μέτρηση)

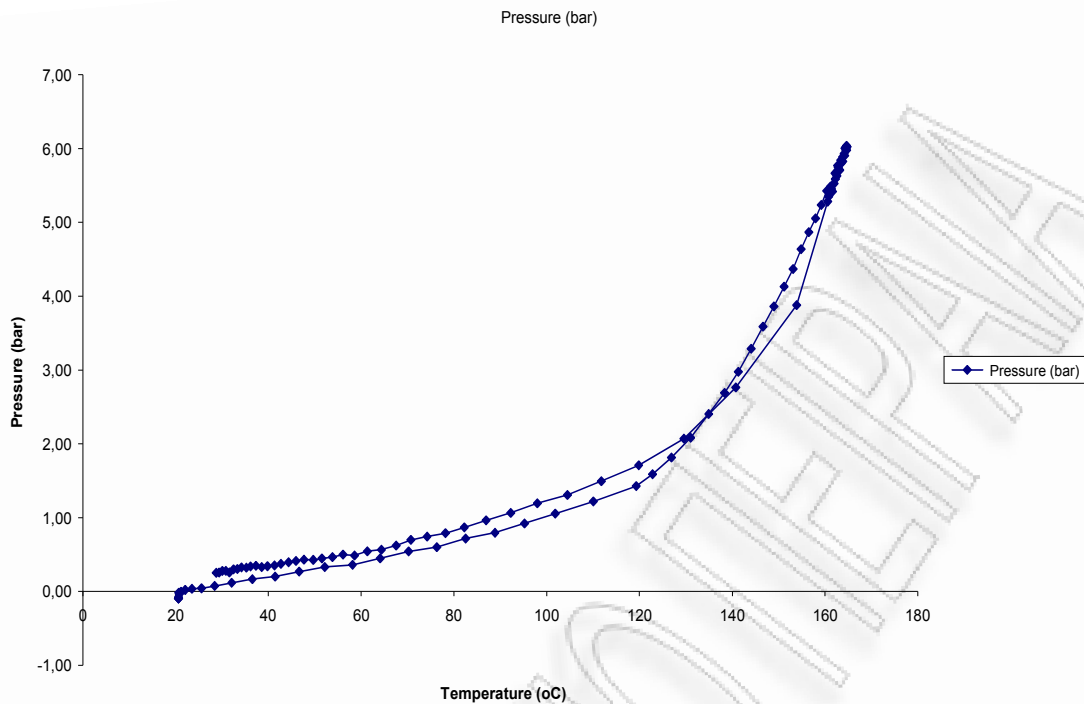
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ	ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	a%	
	100,0	63,1	68,23	
	91,15181338	62,1932022	68,2%	
ΚΑΨΑ : gr	39,5576			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,6153	1,0577		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,6001	1,0425	0,0152	1,4%
ΚΑΨΑ : gr	39,6328			
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302	1,0974		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331	1,0003	0,0971	8,8%



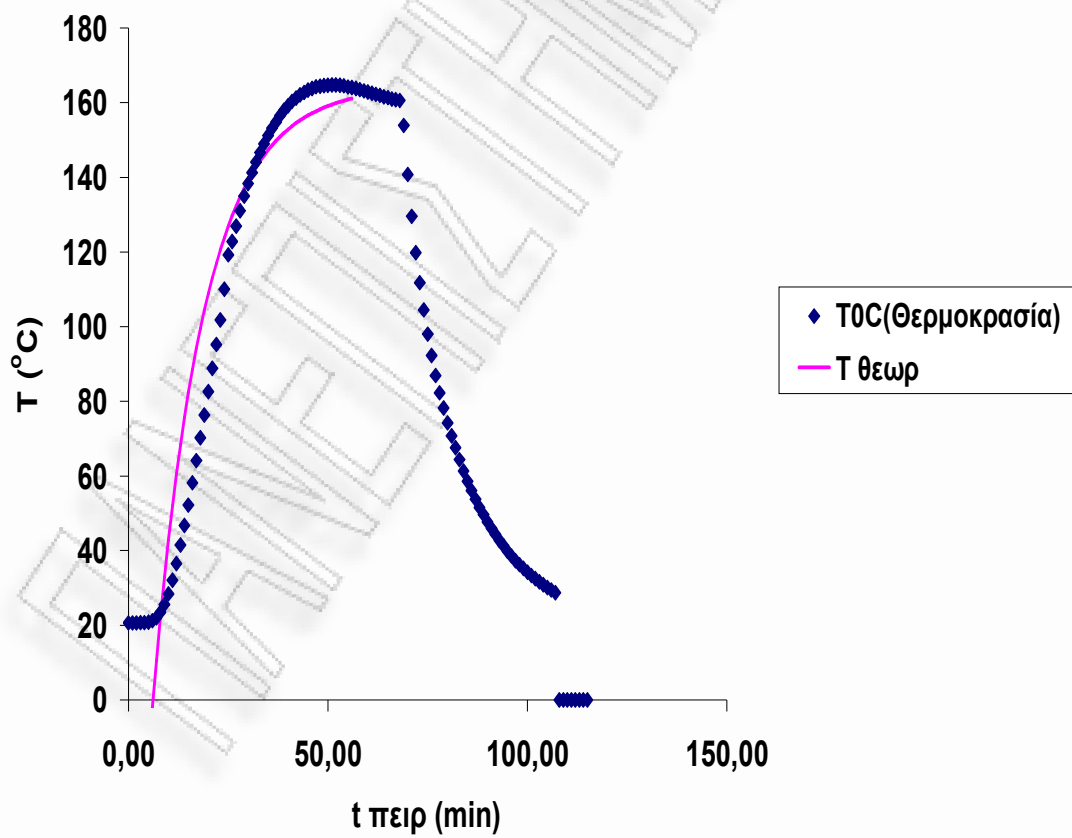
Σχήμα 5.136: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.137: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

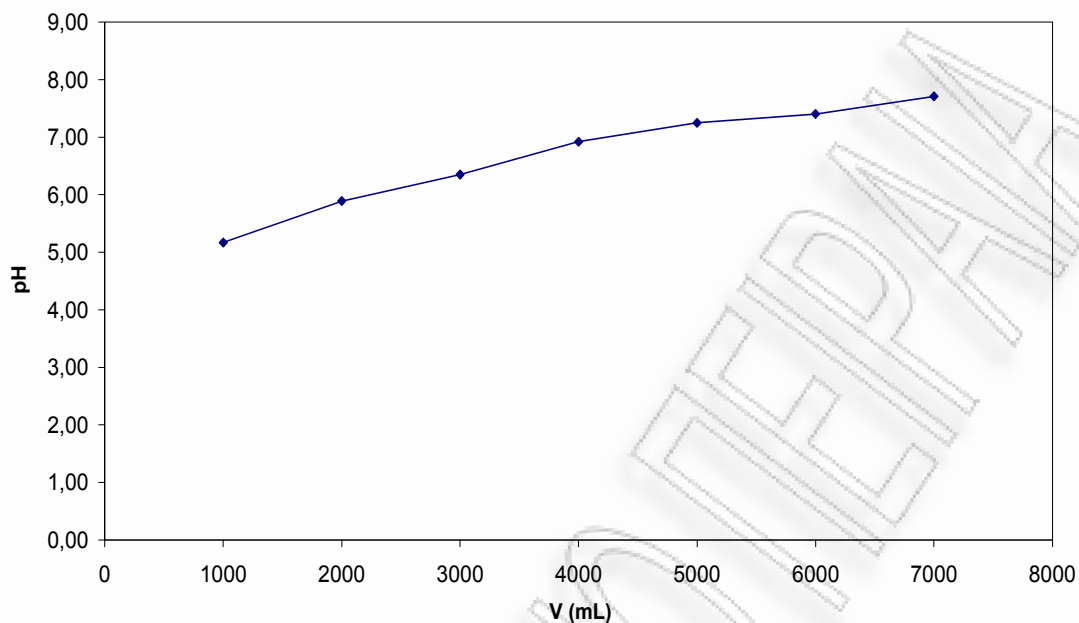


Σχήμα 5.138: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.139: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.140: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχρου στους 160°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 40min (επαναληπτική μέτρηση)

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

60,0
58,491985

a%
64,17
64,2%

ΚΑΨΑ : gr	39,6128
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,6234
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,5980

1,0106

0,9852

0,0254

ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
2,5%

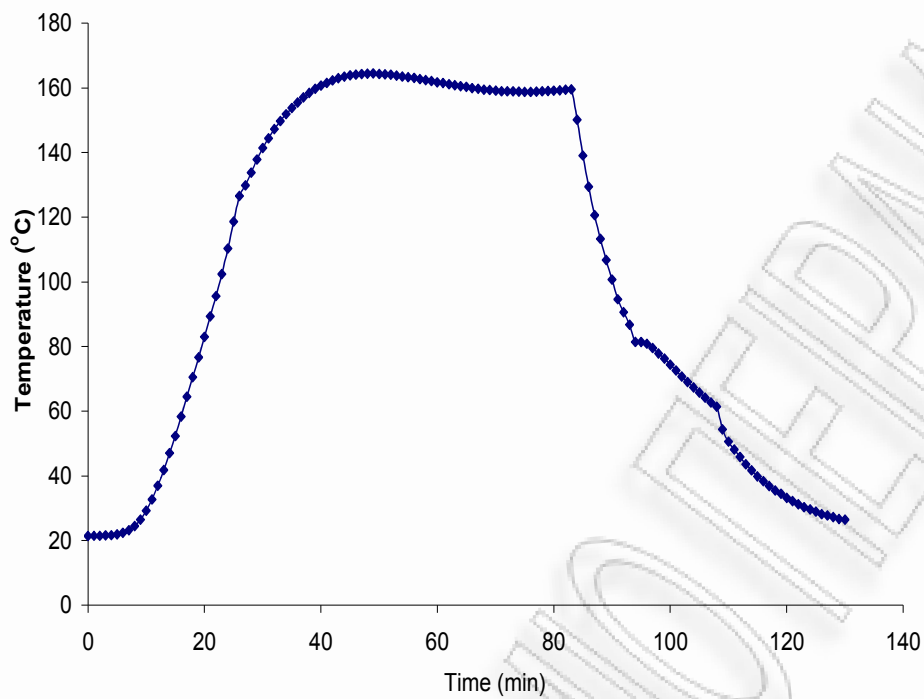
ΚΑΨΑ : gr	39,6328
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331

1,0974

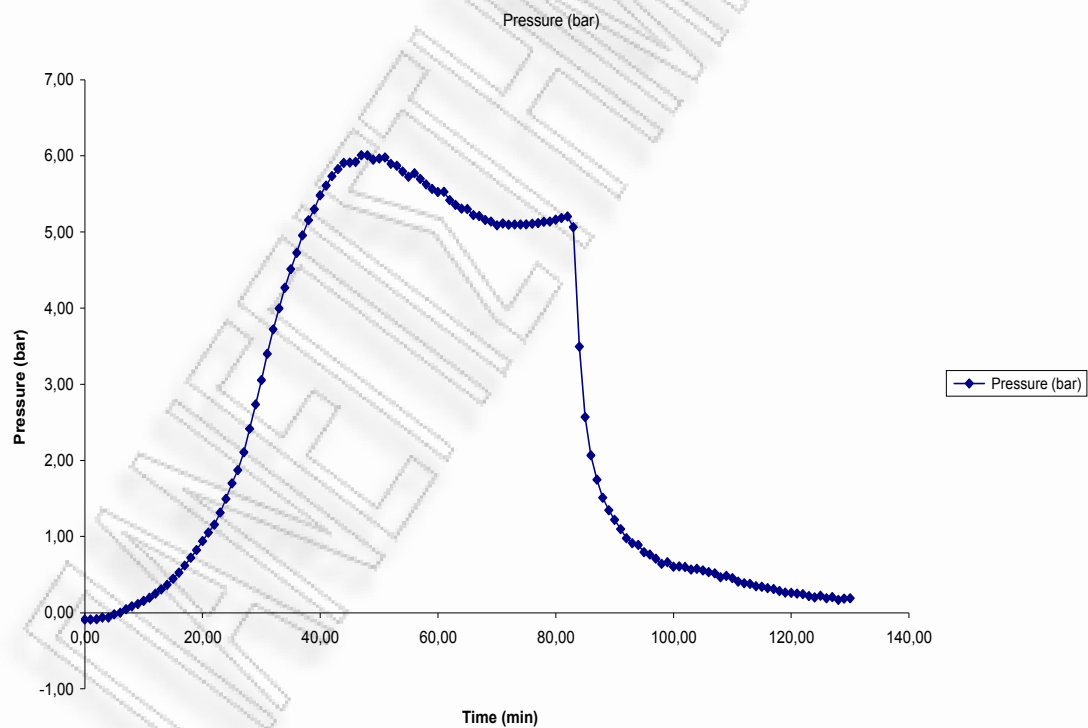
1,0003

0,0971

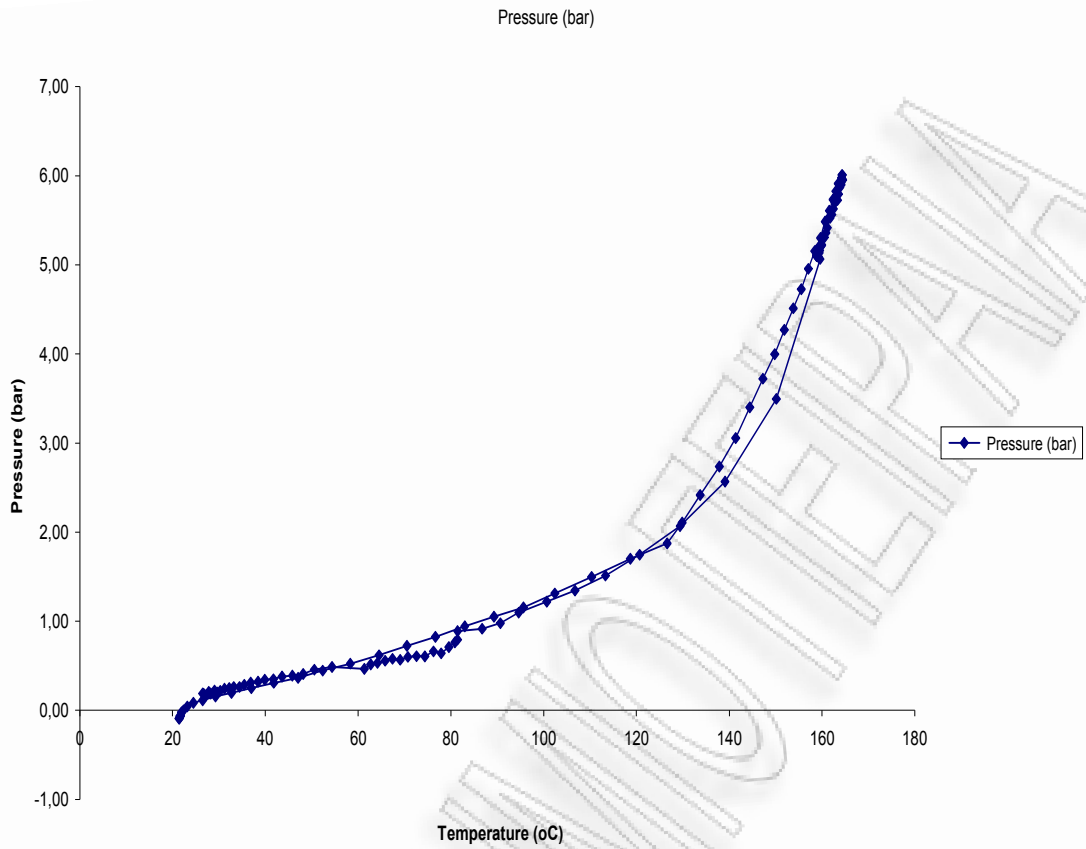
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)
8,8%



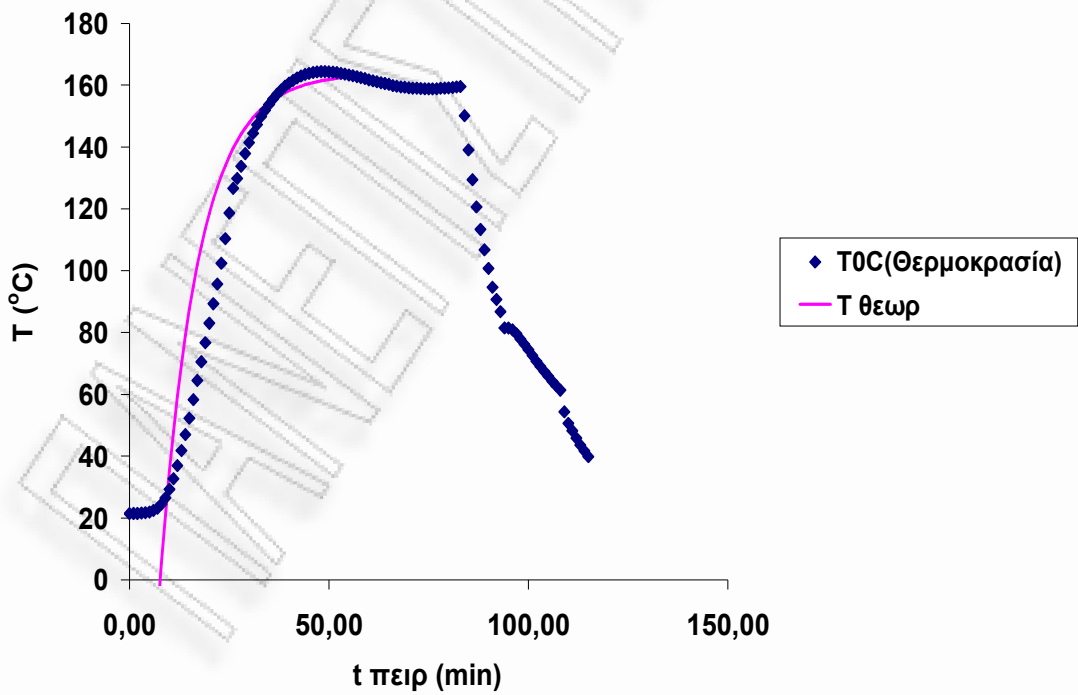
Σχήμα 5.141: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.142: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

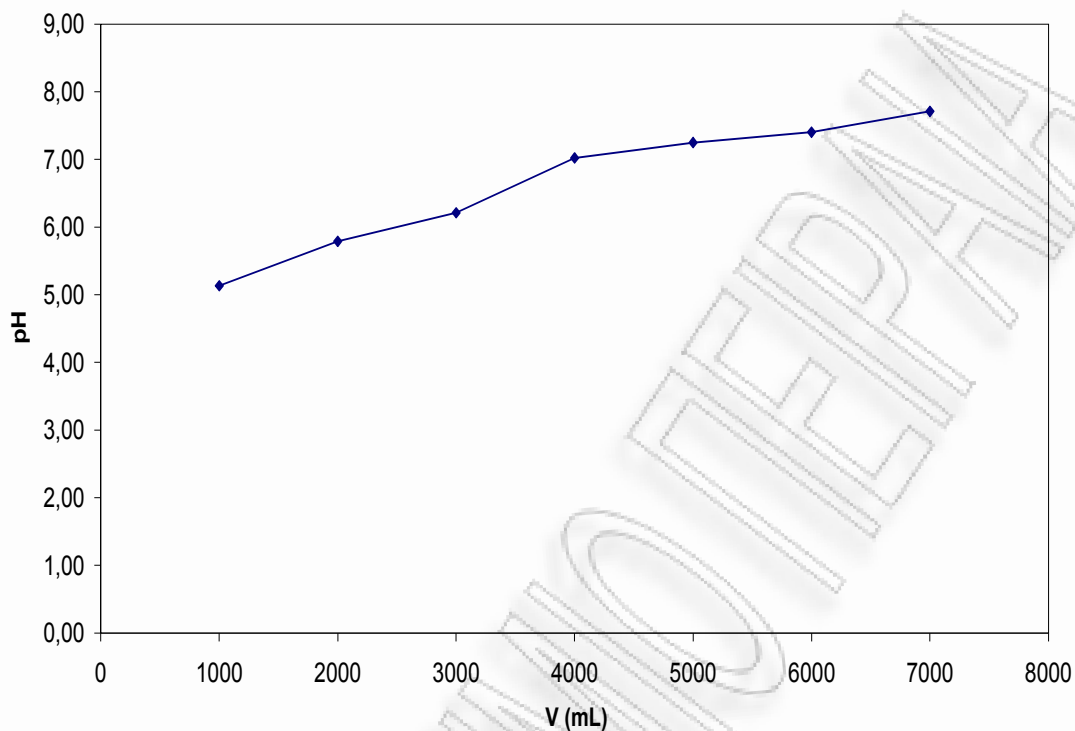


Σχήμα 5.143: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.144: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4



Σχήμα 5.145: Διάγραμμα όγκου-PH

- Αυτοϋδρόλυση άχρου στους 160⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 50min (επαναληπτική μέτρηση)

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ
(m1) gr

100,0
91,15181338

ΑΧΥΡΟ
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ
(m2) gr

55,3
53,9152111

a%
59,15
59,1%

ΚΑΨΑ : gr	39,5678
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,5342
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,5100

39,5678

40,5342

40,5100

0,9664

0,9422

0,0242

ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
2,5%

ΚΑΨΑ : gr	39,6328
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	40,7302
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	40,6331

39,6328

40,7302

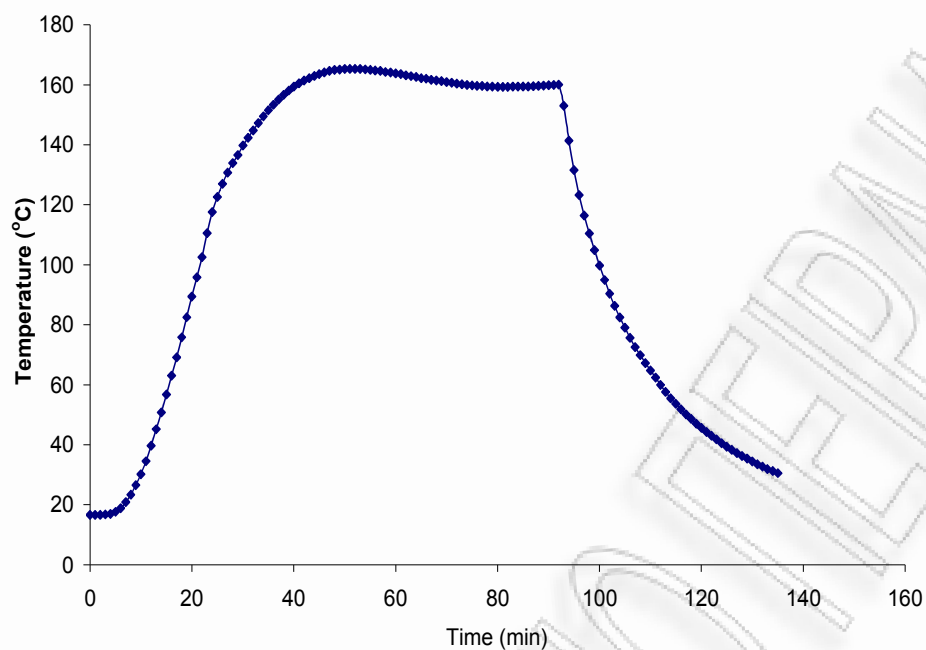
40,6331

1,0974

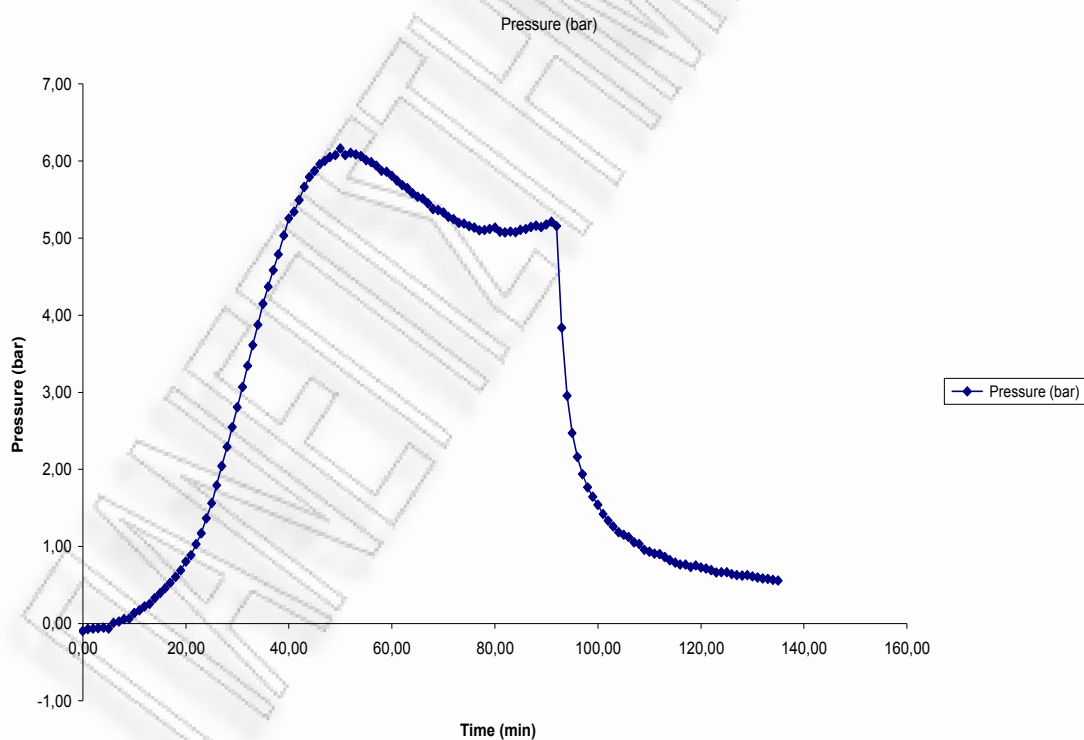
1,0003

0,0971

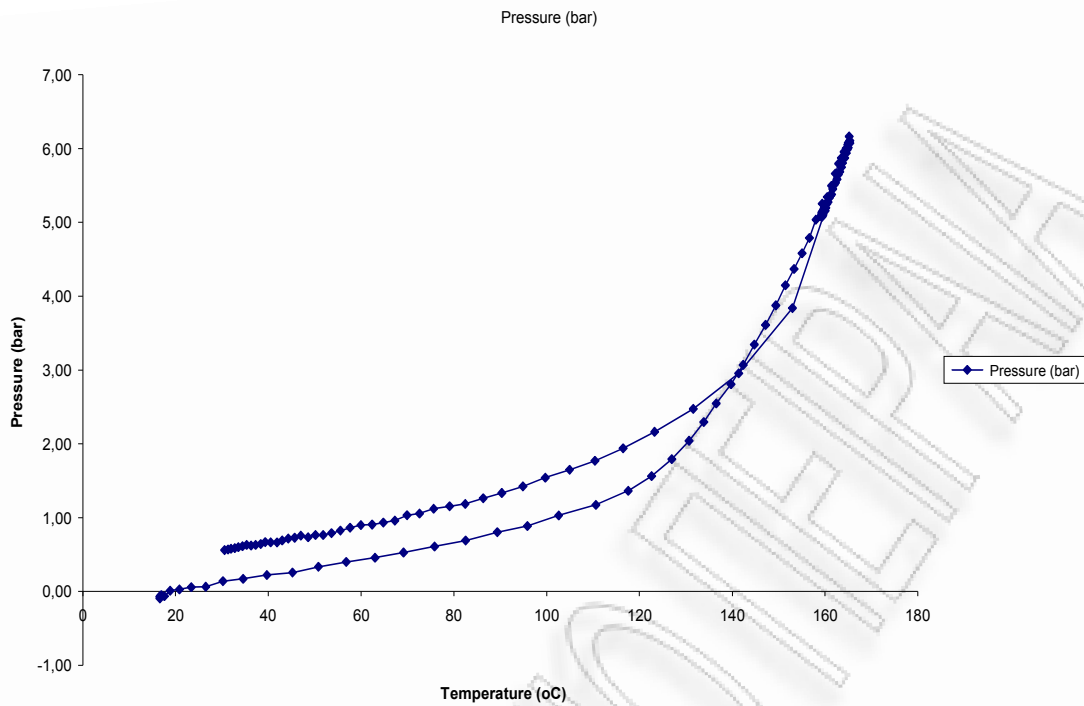
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)
8,8%



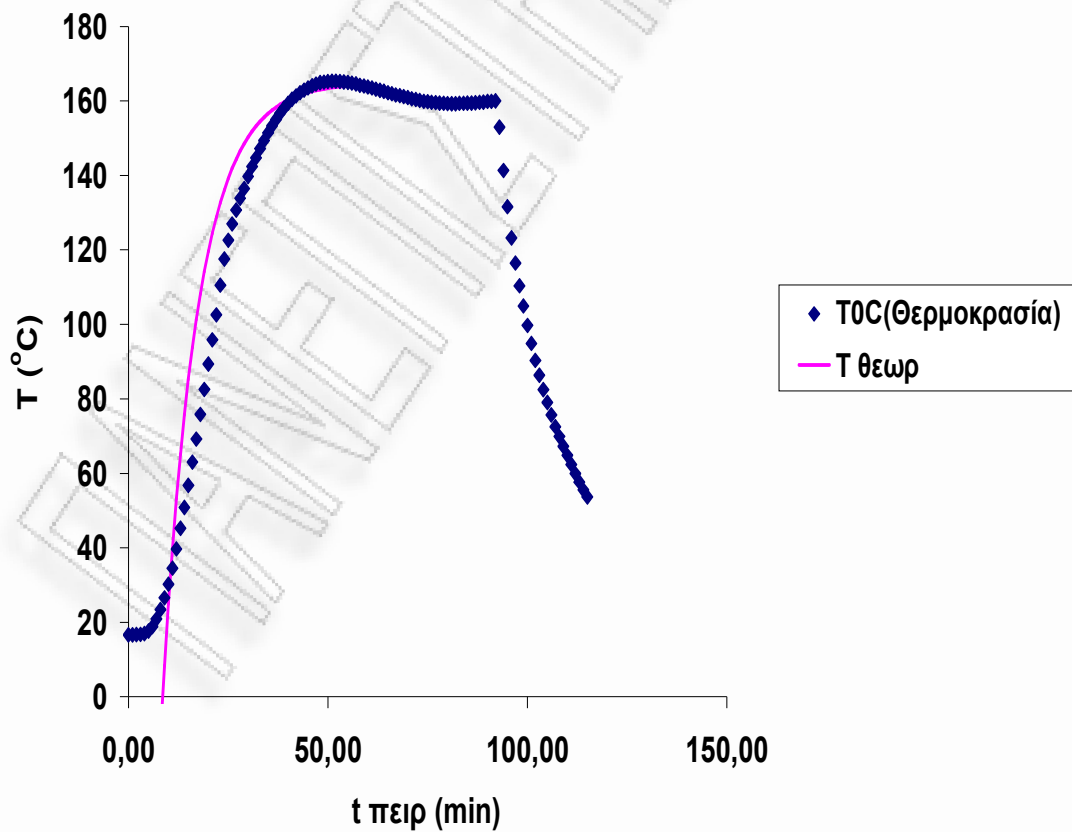
Σχήμα 5.146: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 5.147: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

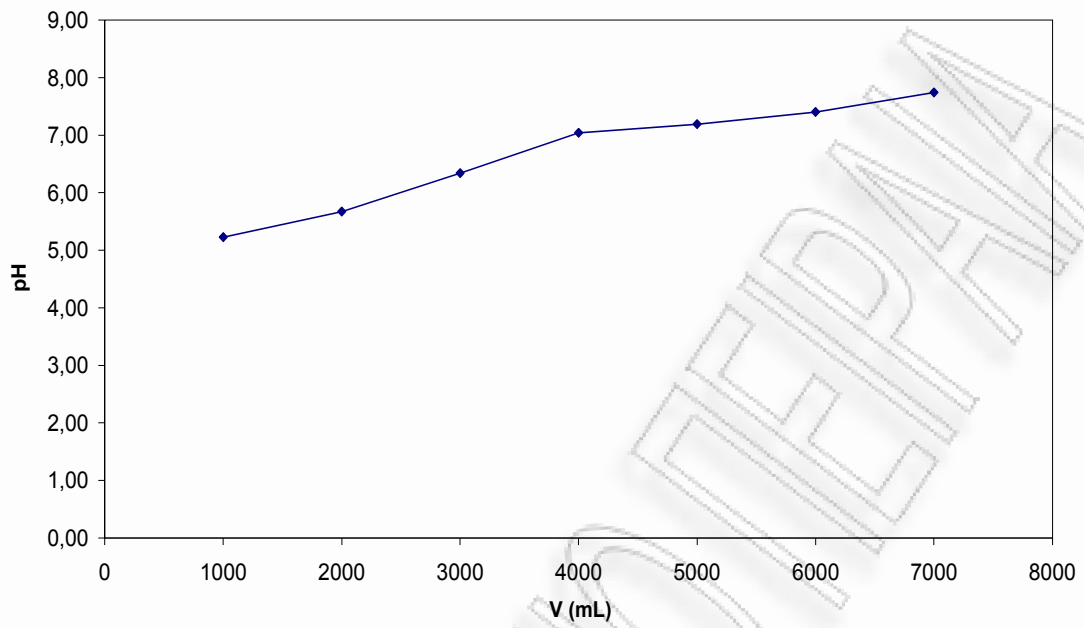


Σχήμα 5.148: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 5.149: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

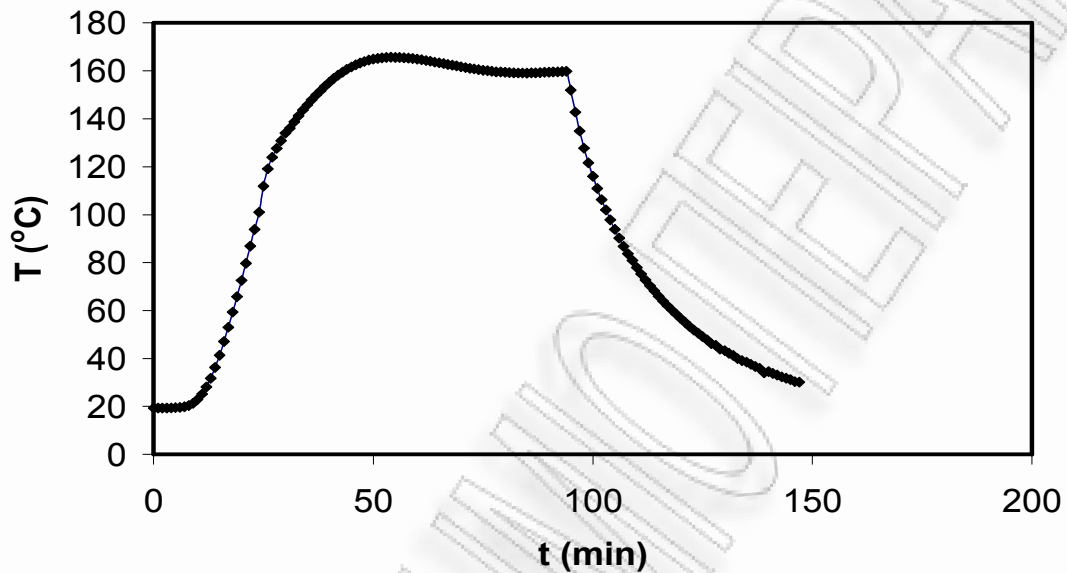
Σχήμα 4



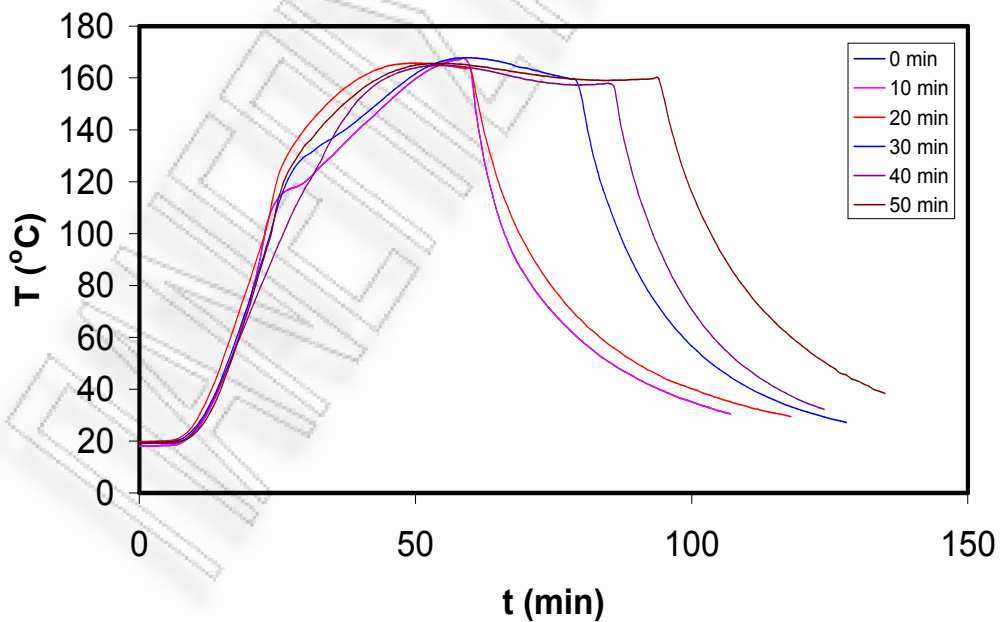
Σχήμα 5.150: Διάγραμμα όγκου-PH

5.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

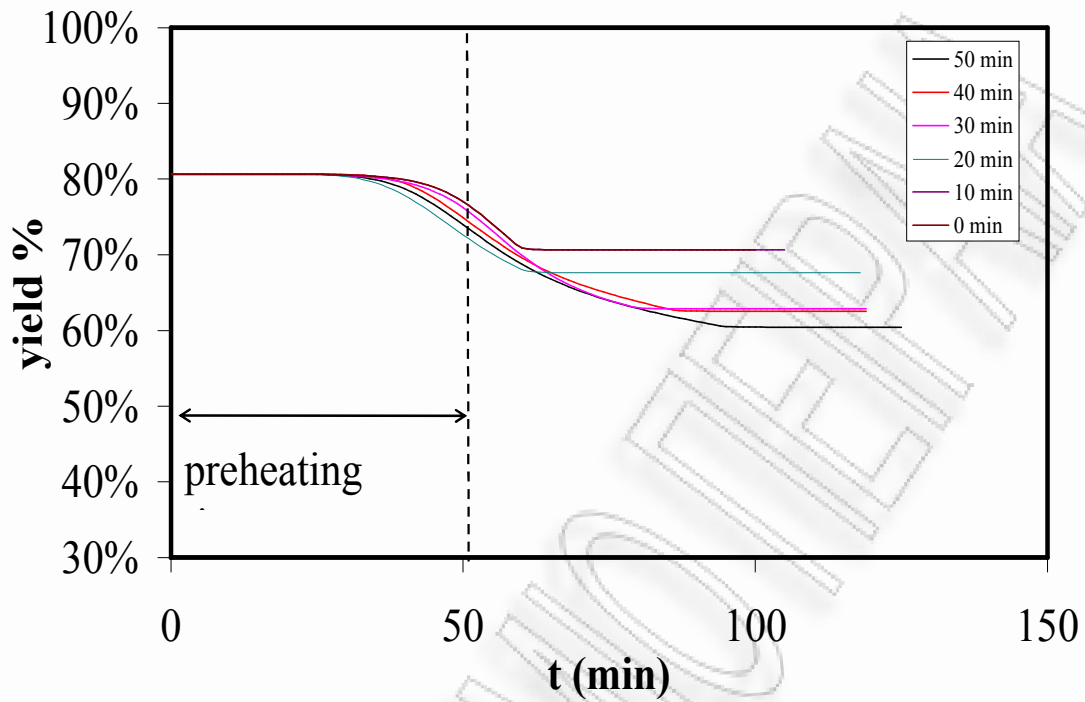
Στην συνέχεια παρατίθενται αποτελέσματα από το κινητικό μοντέλο υδρόλυσης κυτταρινούχων υλικών (μαθηματική προσομοίωση) των διεργασιών που έγιναν.



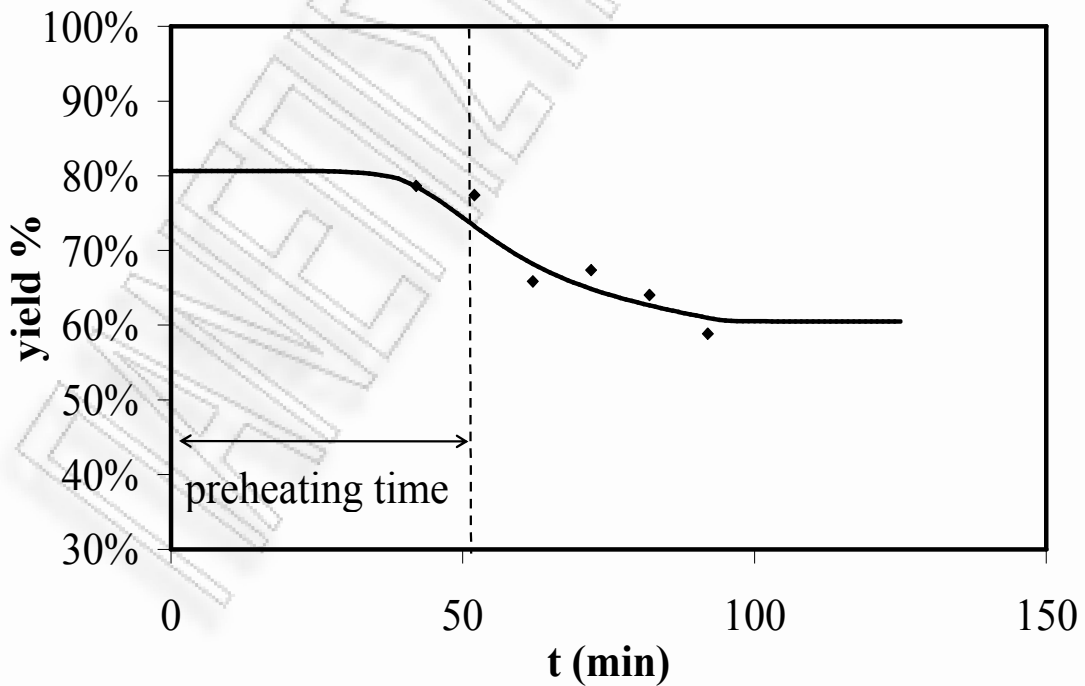
Σχήμα 5.2.1: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας για τους 160°C



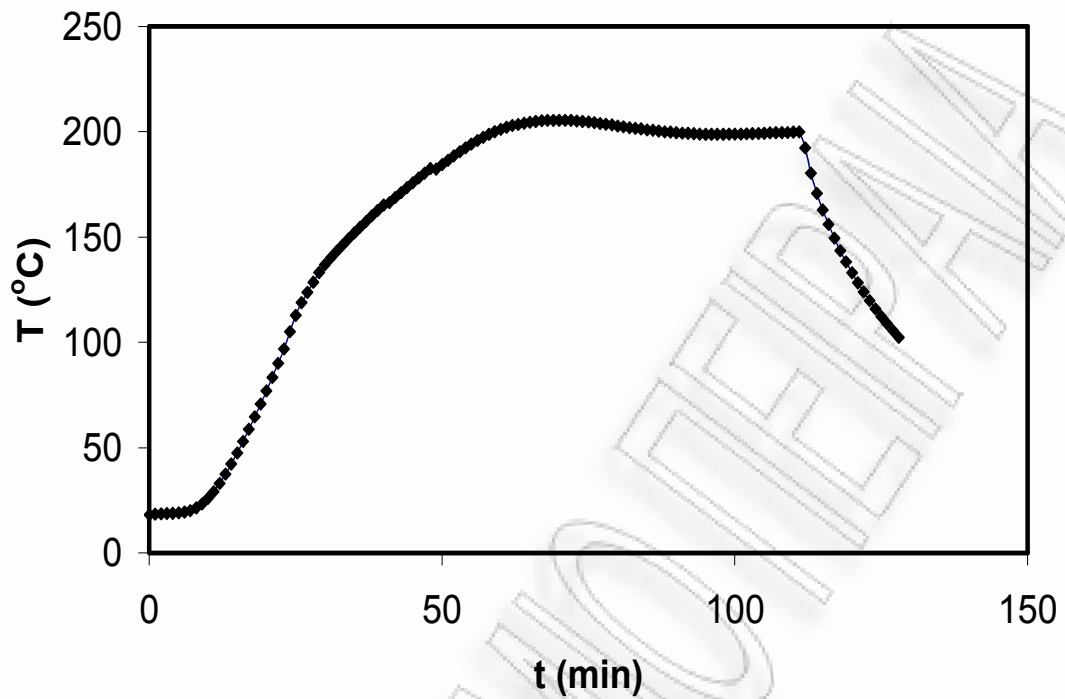
Σχήμα 5.2.2: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία 160°C



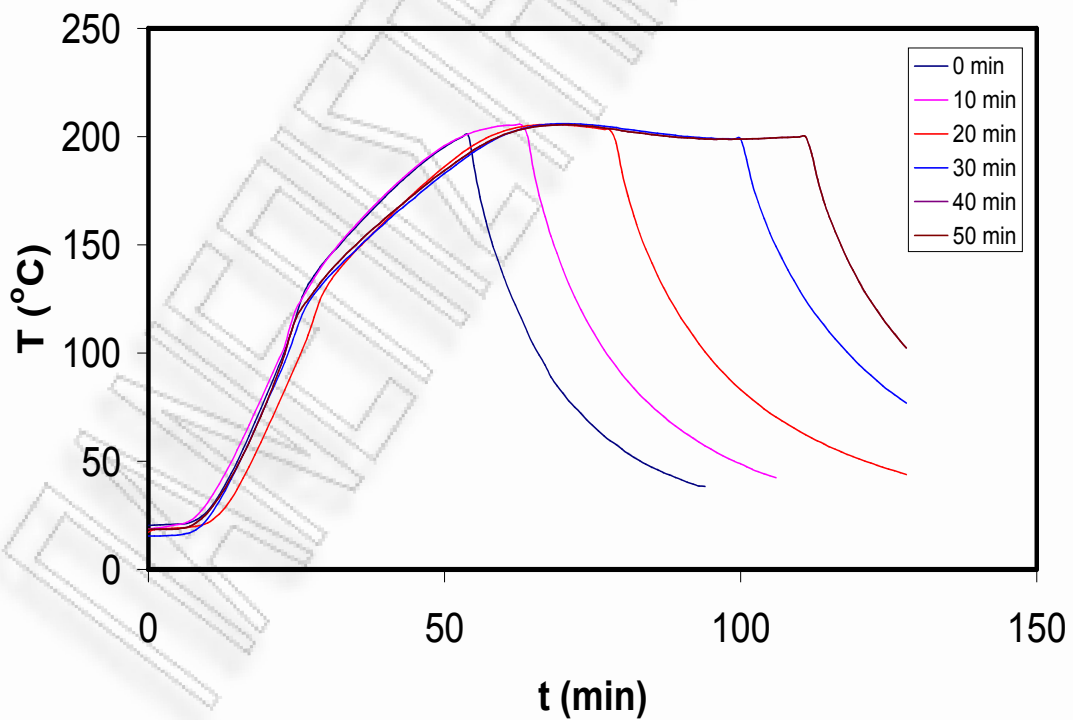
Σχήμα 5.2.3: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης (επί τοις εκατό) για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία 160°C



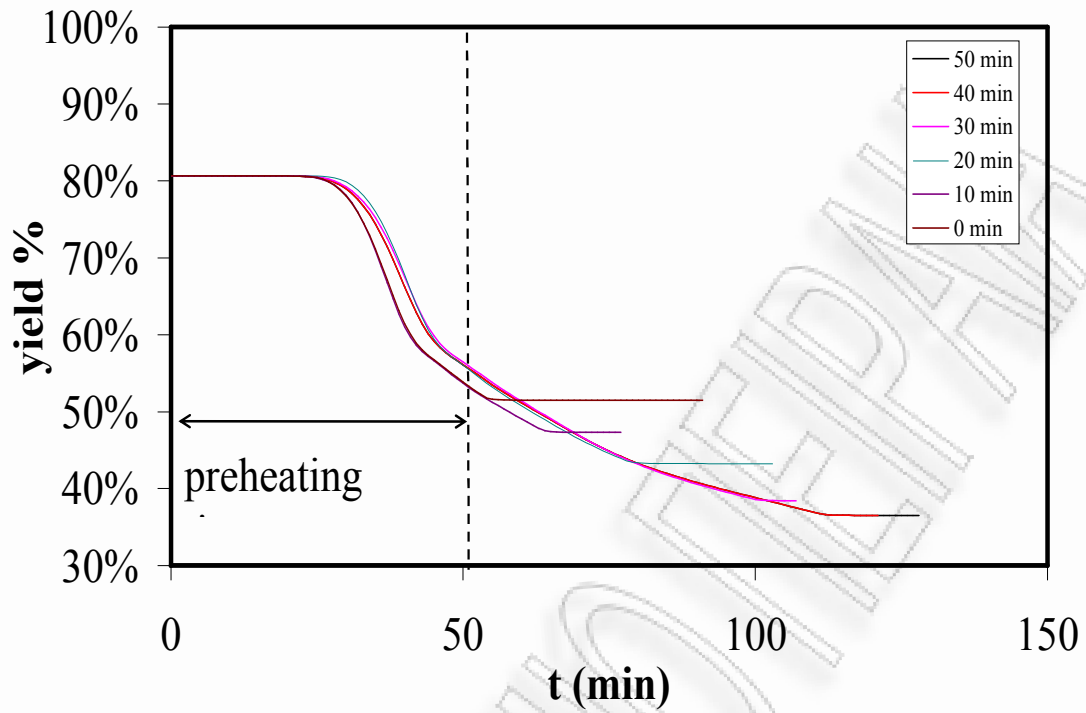
Σχήμα 5.2.4: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης (επί τοις εκατό) για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία 160°C με μοναδική ευθεία



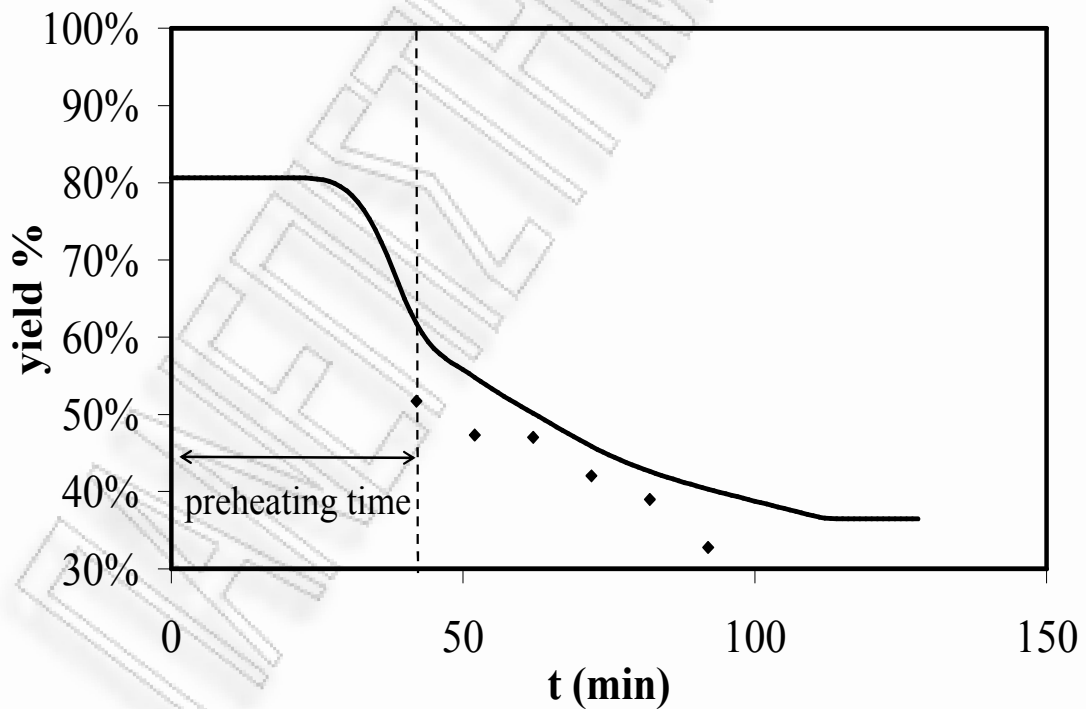
Σχήμα 5.2.5: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας για τους 200⁰C



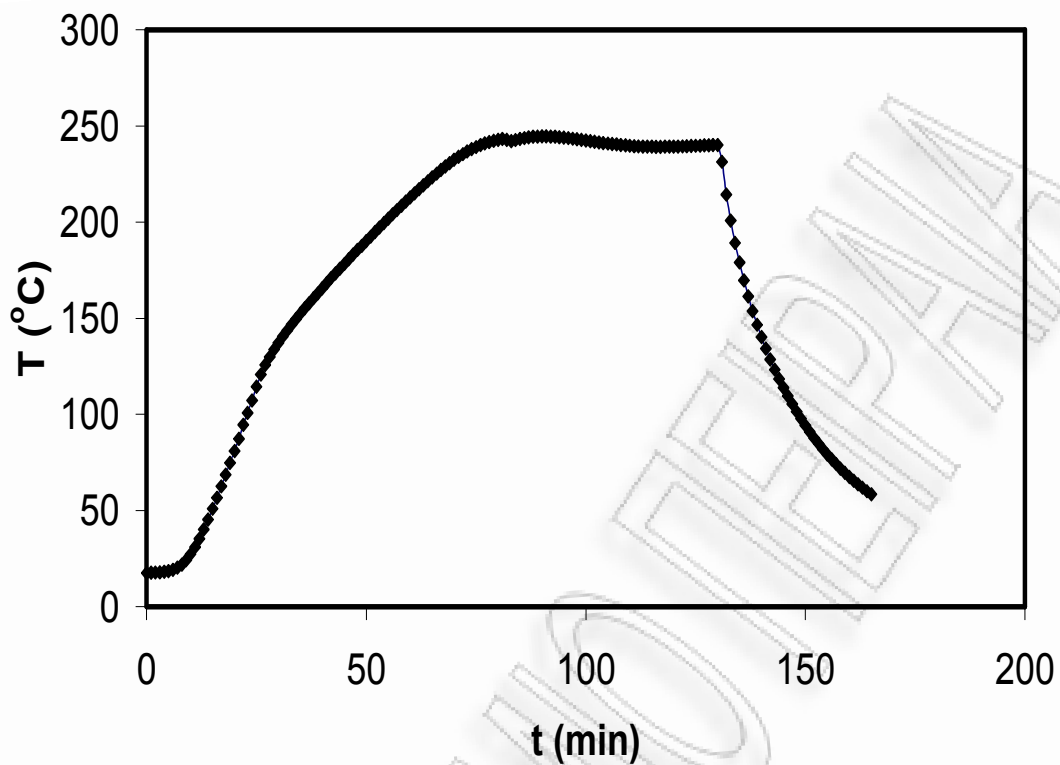
Σχήμα 5.2.6: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία των 200⁰C



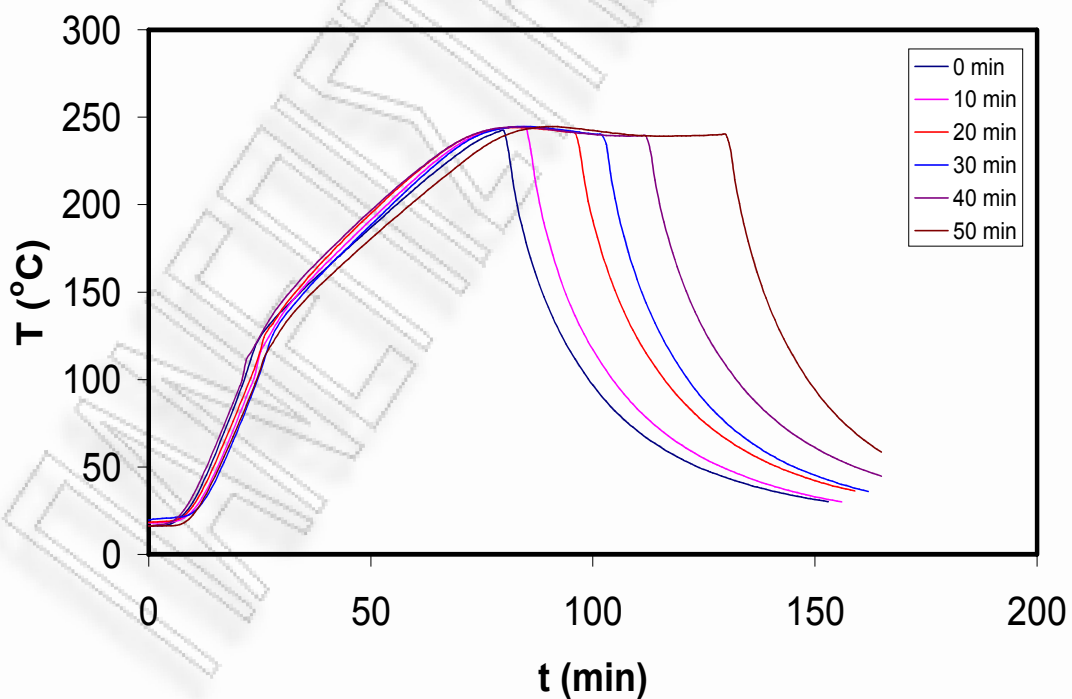
Σχήμα 5.2.7: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης (επί τοις εκατό) για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία των 200°C



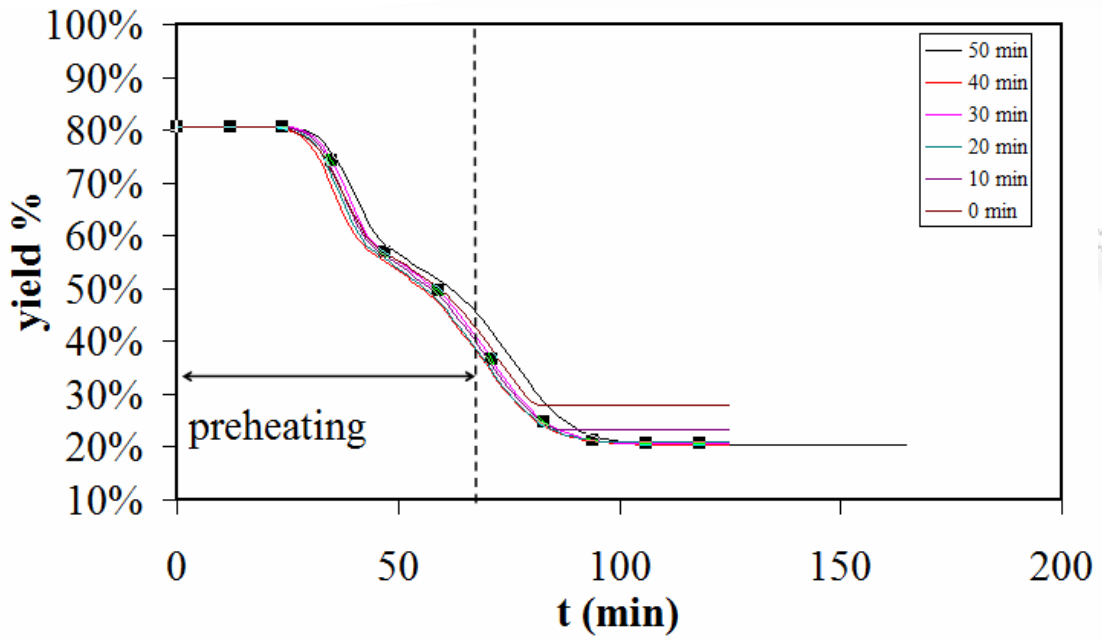
Σχήμα 5.2.8: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης (επί τοις εκατό) για την θερμοκρασία των 200°C



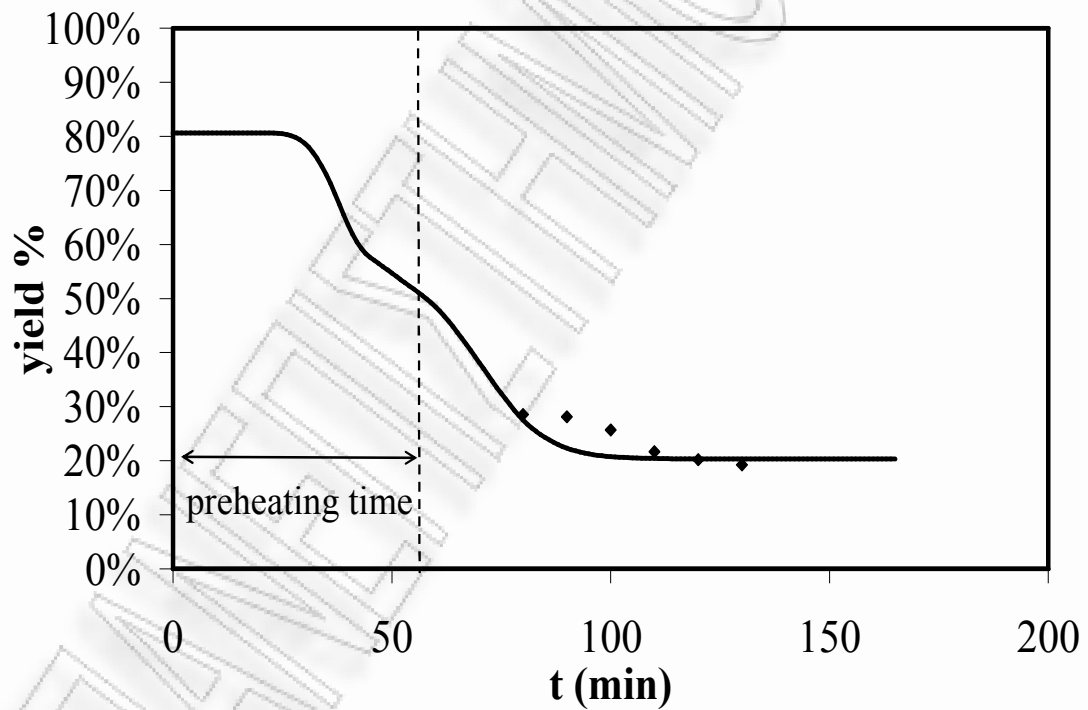
Σχήμα 5.2.9: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας για τους 240°C



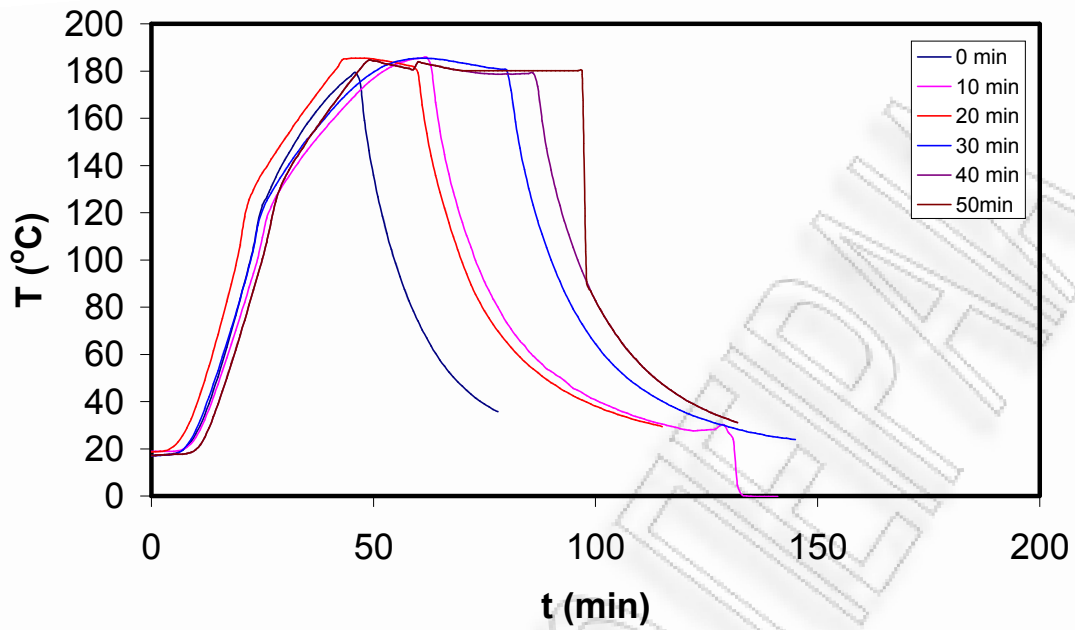
Σχήμα 5.2.10: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία των 240°C



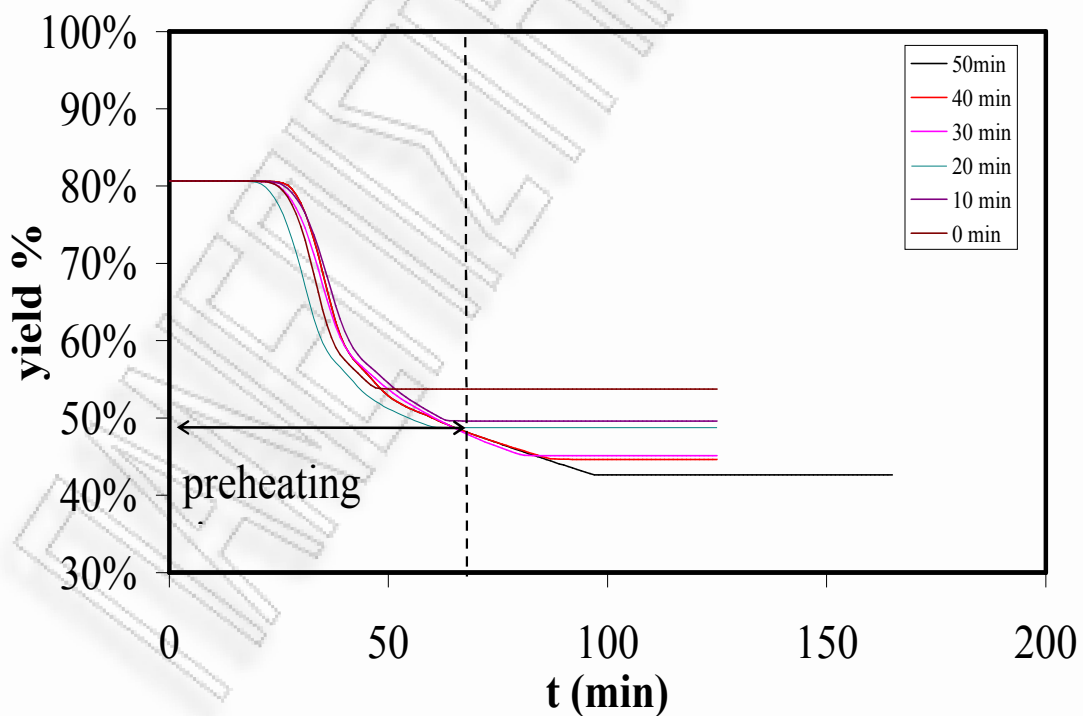
Σχήμα 5.2.11: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης(επί τοις εκατό) για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία των 240⁰C



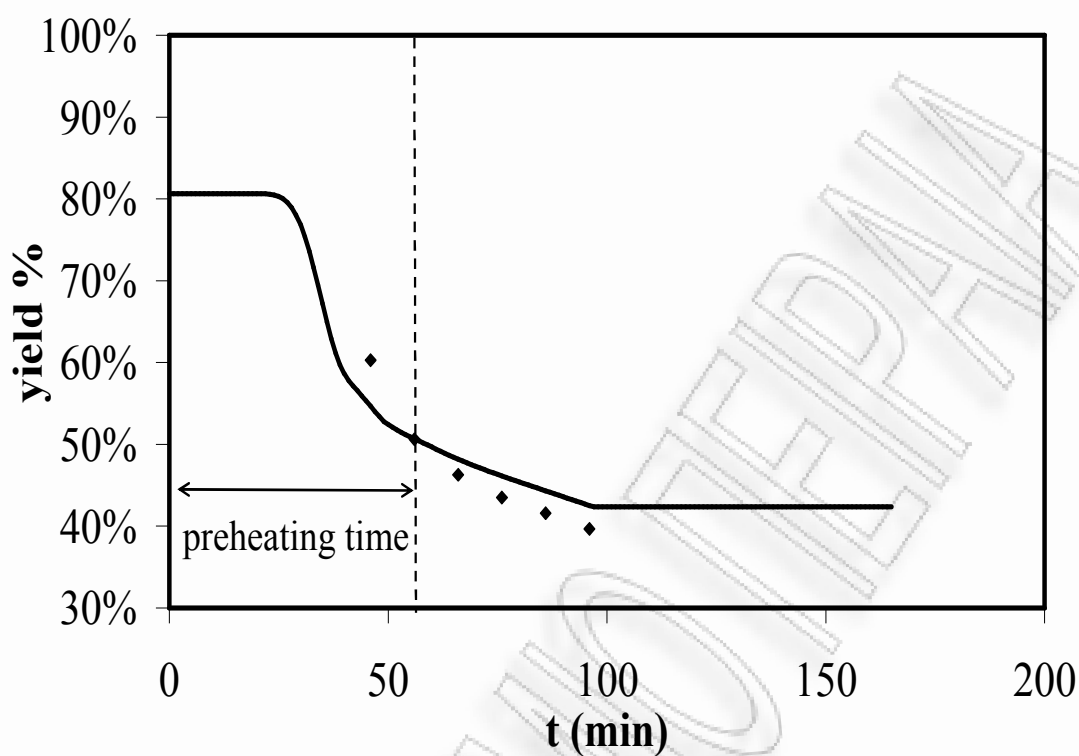
Σχήμα 5.2.12: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης(επί τοις εκατό) για την θερμοκρασία των 240⁰C



Σχήμα 5.2.13: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία των 180°C

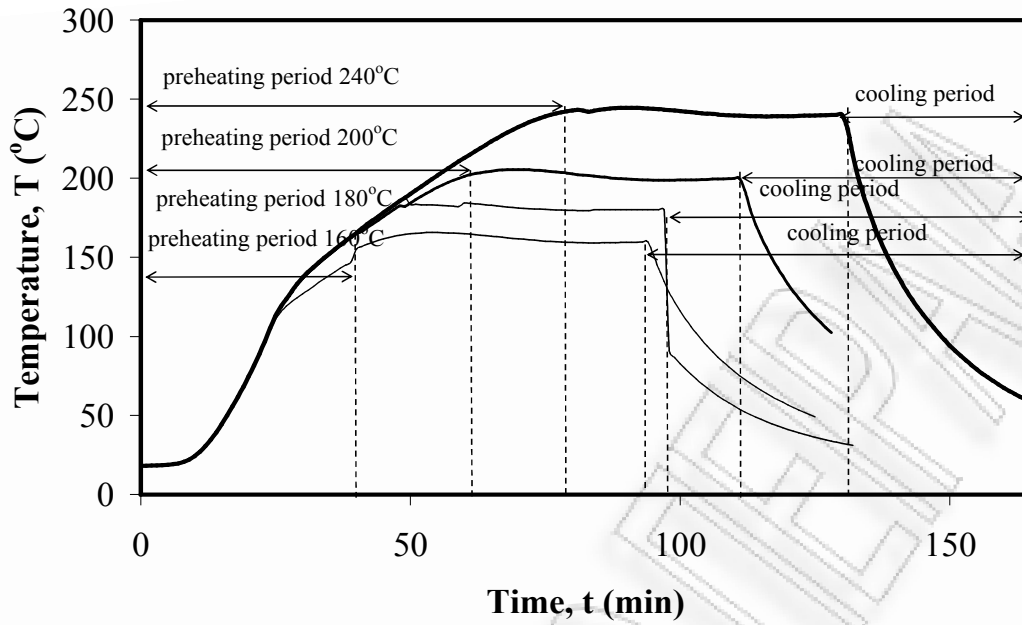


Σχήμα 5.2.14: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης(επί τοις εκατό) για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία των 180°C

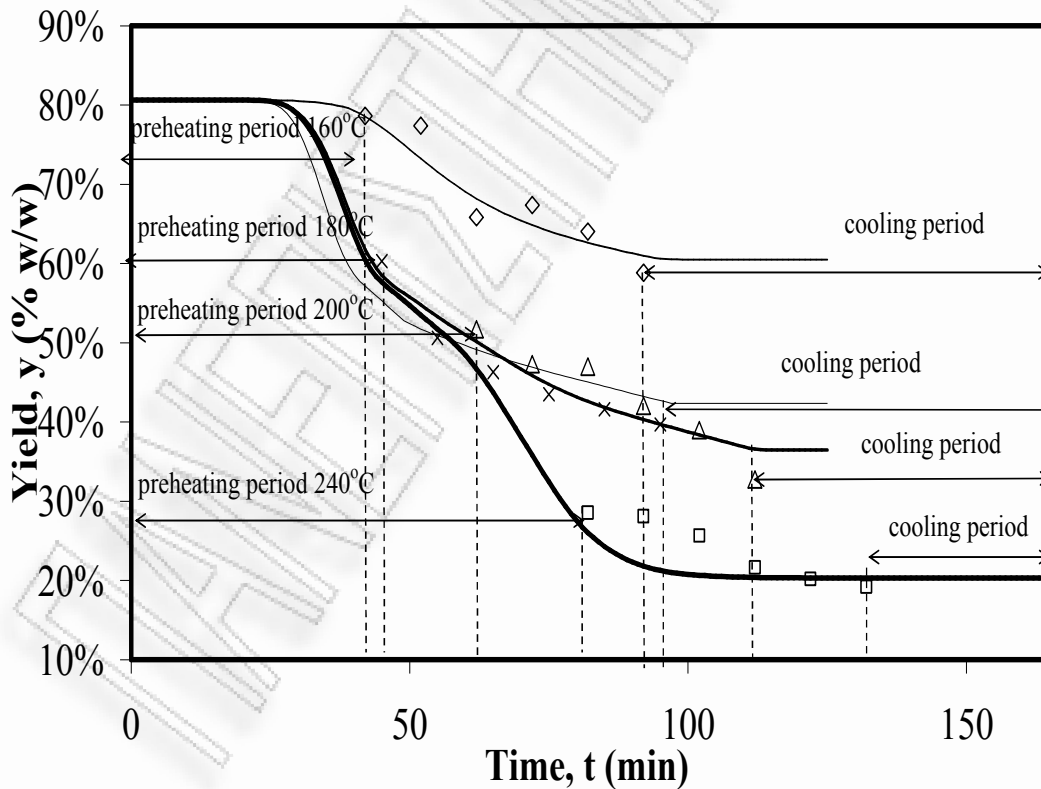


Σχήμα 5.2.15: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης(επί τοις εκατό) για την θερμοκρασία των 180°C

Συνολικά, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι το παρόν κινητικό μοντέλο υδρόλυσης κυτταρινούχων υλικών μας έδωσε σε πολύ μεγάλο βαθμό σωστές πληροφορίες για την εξέλιξη της αντίδρασης του άχυρου μέσα στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα.



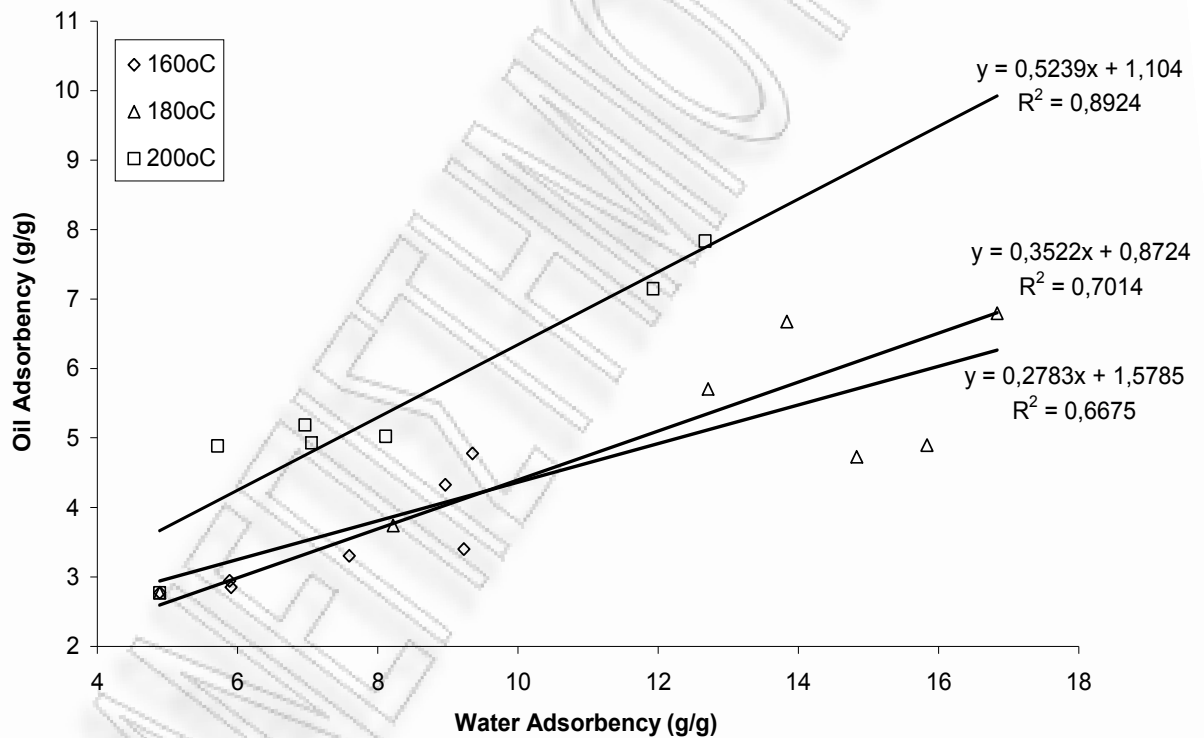
Σχήμα 5.2.16: Συγκεντρωτικό διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας για όλες τις θερμοκρασίες



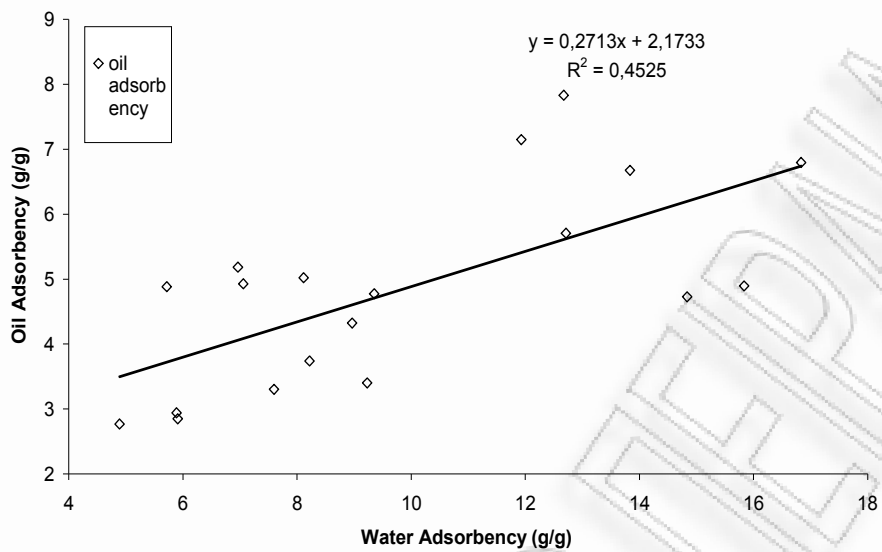
Σχήμα 5.2.19: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης (επί τοις εκατό) για όλους τις θερμοκρασίες.

5.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΥΤΟΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

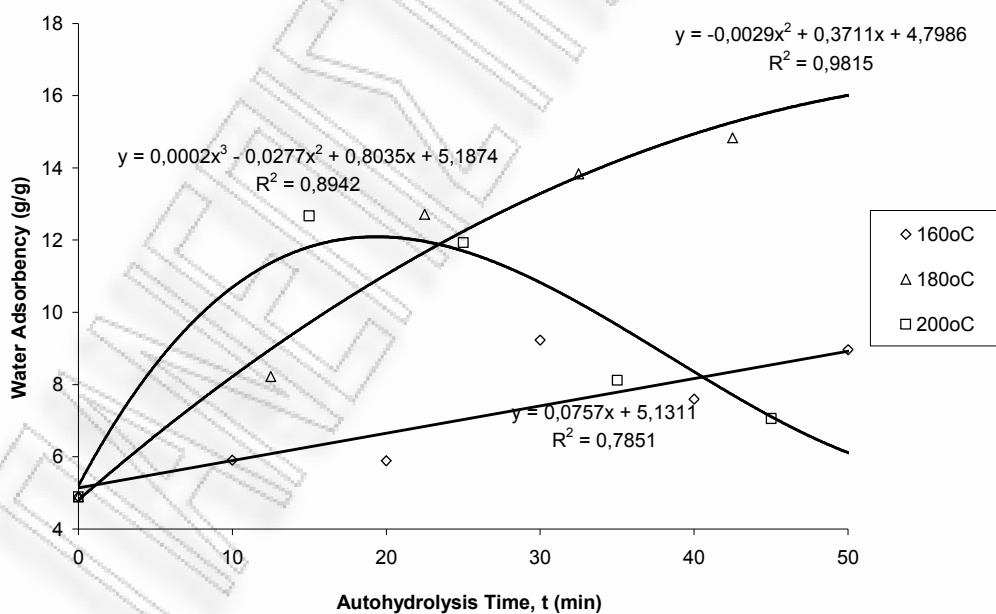
Στην συνέχεια παρατίθενται αποτελέσματα από την προσρόφηση των παραχθέντων από το αυτόκλειστο υλικών. Οι δοκιμές προσρόφησης έγιναν με πετρέλαιο (OIL) και νερό (WATER) με σκοπό να διαπιστωθεί η προσροφητική ικανότητα των παραχθέντων υλικών.



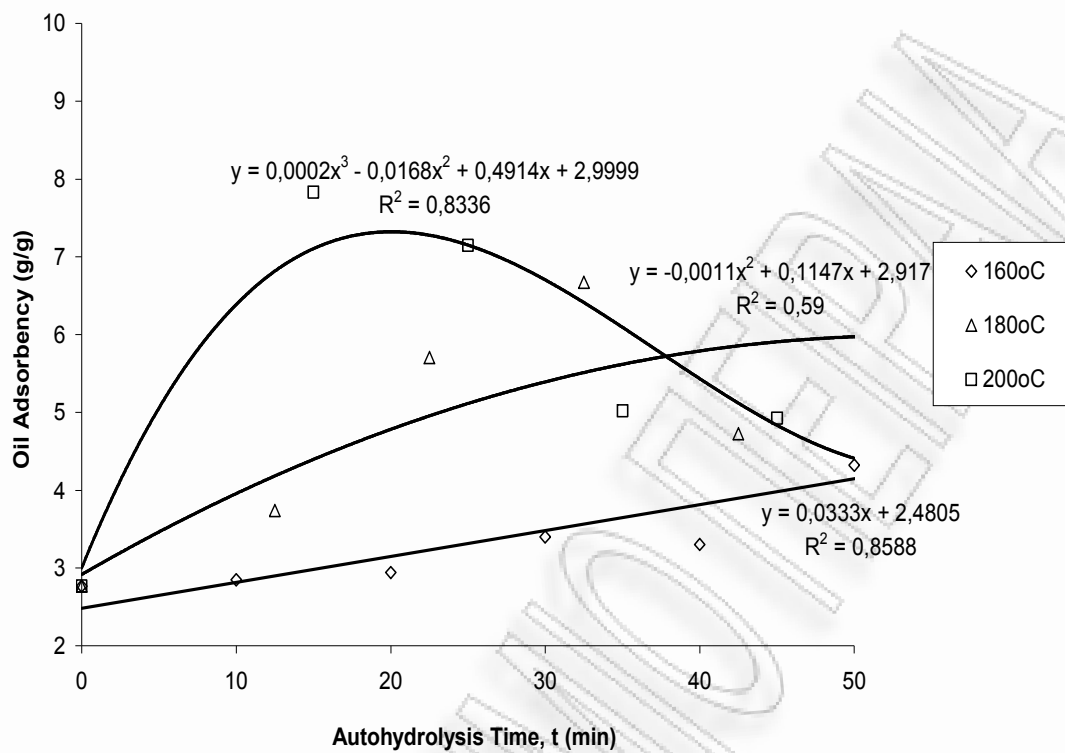
Σχήμα 5.4.1: Διάγραμμα σύγκρισης προσροφητικότητας νερού-πετρελαίου για τρία διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ



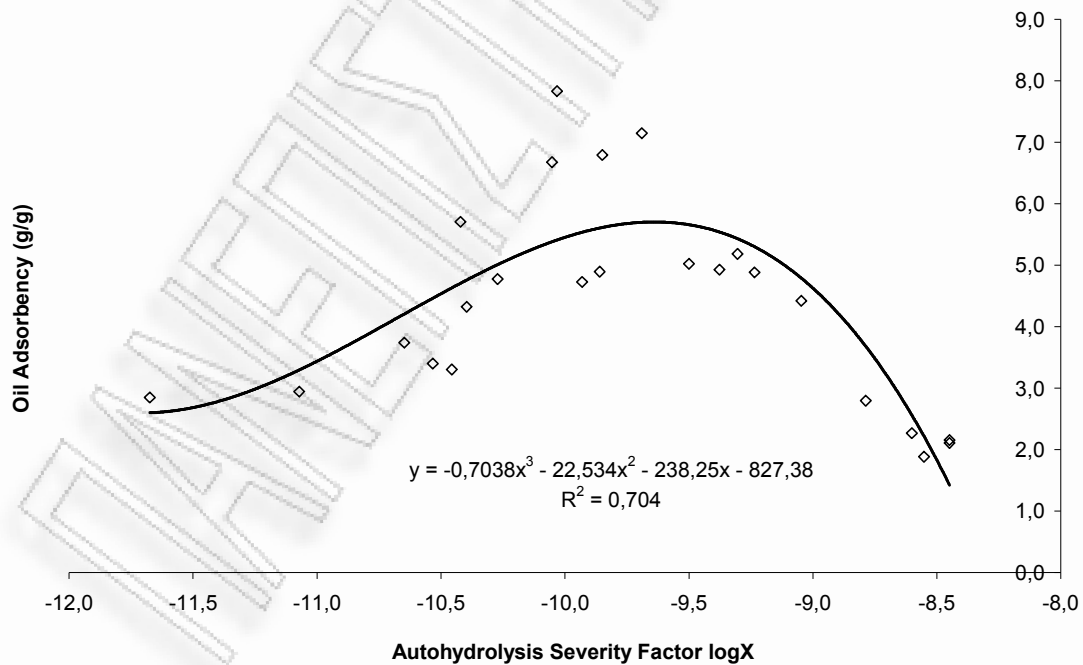
Σχήμα 5.4.2: Διάγραμμα σύγκρισης προσροφητικότητας νερού-πετρελαίου



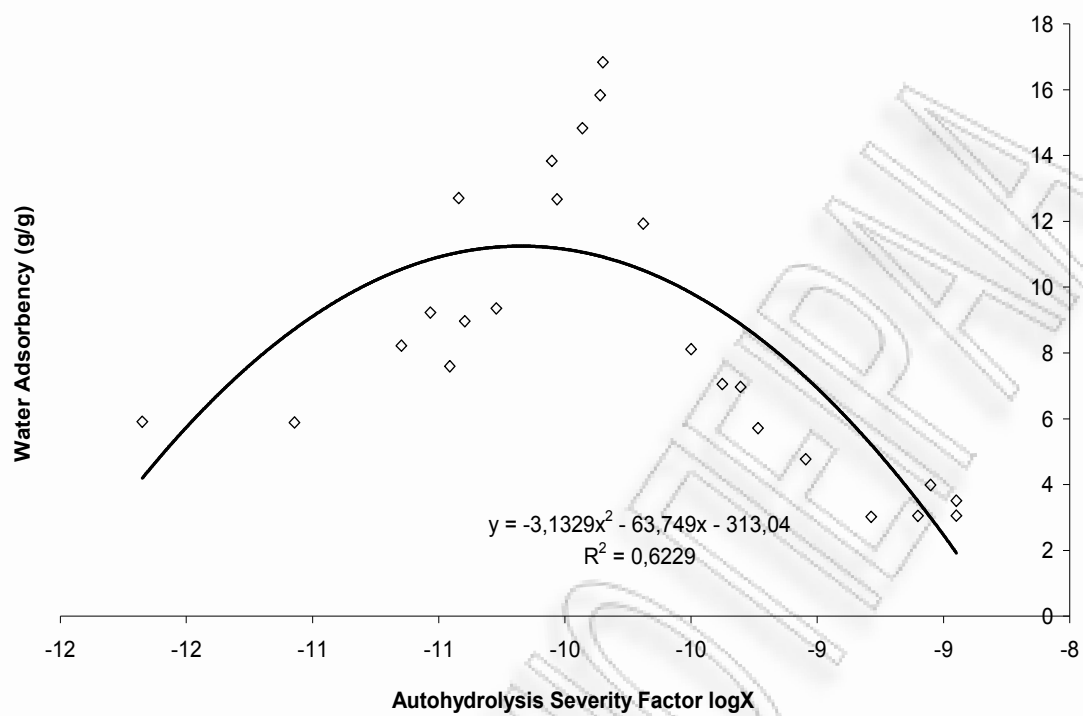
Σχήμα 5.4.3: Διάγραμμα χρόνου αυτοϋδρόλυσης-προσρόφησης νερού



Σχήμα 5.4.4: Διάγραμμα χρόνου αυτοϋδρόλυσης-προσρόφησης πετρελαίου



Σχήμα 5.4.5: Λογαριθμικό διάγραμμα παράγοντα σφοδρότητας-προσρόφησης πετρελαίου



Σχήμα 5.4.6: Λογαριθμικό διάγραμμα παράγοντα σφοδρότητας-προσρόφησης νερού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πειράματα που διεξήχθησαν, έγινε παραγωγή προσροφητικών υλικών κατάλληλων για τον καθαρισμό υγρών αποβλήτων. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα, συγκεκριμένα, άχυρο. Μελετήθηκε η επίδραση των συνθηκών προκατεργασίας του άχυρου μέσω της αυτουδρόλυσης σε διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ. Στην συνέχεια, έγινε συσχέτιση με εργαστηριακές μετρήσεις προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου Πειραιά, για τον έλεγχο της προσροφητικής ικανότητας των παραχθέντων υλικών. Κατά την προκατεργασία στο θερμοκρασιακό προφίλ των 160⁰C παρατηρήθηκαν οι μέγιστες αποδόσεις για την παραγωγή του προσροφητικού υλικού και η προσροφητική ικανότητα του υλικού κυμάνθηκε σε τιμές 8,96 g/g για το νερό και σε 4,32 g/g για το πετρέλαιο. Τα υλικά που παρήχθησαν στα υπόλοιπα θερμοκρασιακά προφίλ, έδωσαν χαμηλότερες αποδόσεις παραγωγής προσροφητικού υλικού σε σχέση με το θερμοκρασιακό προφίλ των 160⁰C. Όμως, επέδειξαν σημαντικά προσροφητικά χαρακτηριστικά, συγκεκριμένα στους 200⁰C η προσροφητική ικανότητα του υλικού κυμάνθηκε σε τιμές 12,67 g/g για το νερό και σε 7,83 g/g για το πετρέλαιο ενώ στους 180⁰C η προσροφητική ικανότητα του υλικού κυμάνθηκε σε τιμές 14,84 g/g για το νερό και σε 6,67 g/g για το πετρέλαιο. Έτσι, εξάγεται το συμπέρασμα ότι πρέπει να γίνεται επιλογή υλικού, ανάλογα με την κάθε περίπτωση καθαρισμού υγρών αποβλήτων, συνυπολογίζοντας τις εκάστοτε απαιτήσεις σε κόστος προκατεργασίας, απόδοσης παραγωγής προσροφητικού υλικού και προσροφητικής ικανότητας. Οι εκτιμήσεις αυτές, αποτελούν ουσιαστική συμβολή στην κλιμάκωση (scale up) της διεργασίας από μικρή / εργαστηριακή κλίμακα, σε μεγάλη / ημιβιομηχανική (πilotική) ή βιομηχανική κλίμακα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ABATZOGLOU N., CHORNET E., BELKACEMI K., OVEREND R.P., Phenomenological kinetics of complex systems-the development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation. *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 1109-1122

ALMIN, K. E., ERIKSSON, K. E., and PETTERSON, B. A., Determination of the Molecular Weight Distribution of Cellulose on Calibrated Gel Columns. *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972) 2583-2594

ATALLA R.H., and VANDERHART D.L., Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms, *Science*, 223, 1984, pp. 283-285

BALLESTEROS, I.; OLIVA, J.M.; NAVARRO, A.A.; GONZALEZ, A.; CARRASCO, J.; BALLESTEROS, M. effect of chip size on steam explosion pretreatment of softwood. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2000, 84, 97.

BELUZA, Y. M., BYKOV, V. A., EPSHTEIN, Y. V., ZHORIN, V. A., IVANOV. V., and ENIKOLOPIAN, V. A., Change in Hydrolyzability of Cellulose – Containing Materials as a Result of the Combined Effect of High Pressure. *Hydr. Wood Chem. USSR.* 4 (1986) 17-22.

BOBLETER, O.; BINDER, H.; CONCIN, R.; BURTSCHER, E. The conversion of biomass to fuel raw material by hydrothermal pretreatment. In *Energy from Biomass*; Palz, W., Chartier, P., Hall, D. O., Eds.; Applied Science Publishers: London, 1981; pp 554-562.

Carre, J. Hebert, J. and Lacrosse, L. 1984. Critical Analysis of the Dry Process Improvement of Ligneous Materials for Energy – Producing Purposes. Final Report. Commission of the European Communities Directorate – General for Development.

D.H. Everett, Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry Part I, IUPAC, 2001

Esnouf, C. and Heerah, N. 1989. Agricultural Wastes for Electricity Generation. International Conference on Pyrolysis and Gasification, Luxembourg

Faix O. (1992). Lignin Utilization in Large Quantities: An Utopian Vision or an Economical Viable Way? Proc. XVIth Intern Conf. Group Polyphenols. Lisbon, Portugal, INRA eds., Paris, France, 311-318

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

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

GONZALEZ, A.; CARA, C.; MOYA, M.; BALLESTEROS, I.; NEGRO, M. J.; RUIZ, E. Influence of solid loading on enzymatic hydrolysis of steam exploded or liquid hot water pretreated olive tree biomass. *Process Biochem.*, 2007, 42, 1003–1009

GRETHLEIN, H. E. Chemical Breakdown of Cellulosic Materials. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 28 (1978)

Hamelinck C.N., Faaij A.P.C., den Uil H., Boerrigter H., 2003, System analysis of biomass derived FT liquids; Technical options, process optimisation and development potential, Utrecht University, Copernicus Institute, Science technology and Society, Utrecht

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

HAYASHI N., SUGIYAMA J., OKANO T., ISHIHARA M., 1997. Selective degradation of the cellulose I-alpha component in *Cladophora* cellulose with *Trichoderma viride* cellulase. *Carbohydr Res* 305, 109-116.

Hearon W.M., Cheng F.L & Witte J.F (1975). Chemicals from Cellulose. *Appl. Polym. Symp.*, 28, 77-84

Hon S. & David N. (1994). Cellulose: A Random Walk along its Historical Path. *Cellulose*, 1, 1-25

Janson J. & Fullerton T. (1987). Influence of Carbohydrates and Related Compounds Alkaline Cleavage of the β -Anyl Ether Linkage in a Phenolic Lignin Compound *Holzforschung*, 41, 359-362

Judt M. (1992a). Set to Make a Comeback in Furnishes? *PPI*, August 1992, 45-46

KABEL, M.A., BOS, G., ZEEVALKING, J., VORAGEN, A.G.J., SCHOLS, H.A., 2007b. Effect of pretreatment severity on xylan solubility and enzymatic breakdown of the remaining cellulose from wheat straw. *Bioresource Technology* 98, 2034–2042.

KABEL, M.A., van den BORNE, H., VINCKEN, J.-P., VORAGEN, A.G.J., SCHOLS, H.A., 2007a., Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose. *Carbohydrate, Polymers* 69, 94–105.

Kosiskova B., Zakutna L. & Joniac D. (1978). Investigation of the Lignin – Saccharidic Complex by Electron Microscopy, *Holzforschung*, 32, 15-18

Koukios, E.G. and Mavroukoulakis, J.G 1981a. The energy Value of Agricultural Residues – Utilization through Briquetting, in M. Chatterji (ed.). *Energy and Environment in the Developing Countries*, J. Wiley & Sons Ltd. New York.

LAI, Y.-Z. Chemical degradation. In *Wood and Cellulosic Chemistry*; Hon, D.N.-S., Hiraishi, N., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1991; 455–523.

LI, J.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion. *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 3061–3068.

Magee, R.J and Kosric, N. 1985. Bioconversion of hemicellulosics. *Adv. Biochem. Eng.* 32

McBURNLEY, L. F., Kinetics of degradation reactions. In *Cellulose and cellulose derivatives* – 1st ed. E. Ott, H. M. Spurlin and M. W. Grafflin. 2nd ed. Interscience Publishers, New York, 1956, pp. 99-130.

McMILLAN, J.D. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*, Himmel, M.E., Baker, O., Overend, R.P. Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1994; 292–324.

Neilson M.J & Richards G.N (1982). Chemical Structure in a Lignin – Carbohydrate Complex Isolated from the Bouvine Rumen. *Carbohydr. Res.*, 104, 121-138

Ott, E., Spurlin, H.M., and Grafflin, M.W., *Cellulose and cellulose derivatives*, Part I, 2nd ed. Interscience Publishers, New York, 1956

Parisi F., 1989. Advances in lignocellulosic hydrolysis and in the utilisation of the hydrolysates. *Adv. Biochem. Eng.* 38, 53-87.

Phillips J.A (1985). It need not to be feedstock or Food. *Chemtech*, 15(6), 377-383

SAKA, S. Structure and chemical composition of wood as a natural composite material. In *Recent Research on Wood and Wood-based Materials, Current Japanese Materials Research*; Hiraishi, N., Kajita, H., Norimoto, M., Eds.; Elsevier Applied Science: London, 1993; Vol. 11, 1–20.

Sarkanen K.V. (1970). Lignin. In *Handbook of Pulp and Paper Technology*, editor K.W Britt, Van Nostrand Reinhold eds., 2nd ed., New York, USA, 33-36

Scalbert A., Monties B. Guillet E. & Lallemand J.Y (1986). Comparison of wheat straw Lignin Preparations, *Holzforschung*, 40, 119-127

Shafizadeh F. (1968): Pyrolysis and Combustion of Cellulosic Materials, Advances in Carbohydrate Chemistry, Volume 23

SIDIRAS D., KOUKIOS E., Simulation of acid-catalysed organosolv fractionation of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 94 (2004) 91-98

SPROULL, R. D., BIENKOWSKI, P. R., and TSAO, G. T., Production of Furfural from Corn Stover Hemicelluloses. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 15 (1985) 561-575.

SUN, R.C.; SUN, X.F.; BING, X. Succinoylation of wheat straw hemicelluloses with a low degree of substitution in aqueous systems. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 83, 757.

VIOLA, E.; ZIMABARDI, F.; CARDINALE, M.; CARDINALE, G.; BRACCIO, G.; GAMABACORTA, E. Processing cereal straws by steam explosion in a pilot plant to enhance digestibility in ruminants. *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 681–689.

WEIL, J.; WESTGATE, P.; KOHLMANN, K.; LADISCH, M.R. Cellulose pretreatments of lignocellulosic substrates. *Enzyme Microb. Technol.* 1994, 16, 1002.

WENZL, H. F. J., *The Chemical Technology of Wood*. Academic Press. New York 1970.

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

Κούκιος Ε.Γ., Τσούτσος Θ.Δ. & Umealu O.S (1994). Ελληνικό Δυναμικό Βιομάζας. Πρακτικά Επιμορφωτικού Σεμιναρίου: Βέλτιστη Χρήση Βιολογικών Πόρων σε Νέες Βιομηχανίες και Ενεργειακές Εφαρμογές, Δεκέμβριος 1994, Ε.Μ.Π.

Μπίλλα Ε. (1994). Λιγνίνες: Δομή και Ιδιότητες. Πρακτικά Επιμορφωτικού Σεμιναρίου: Βέλτιστη Χρήση Βιολογικών Πόρων σε Νέες Βιομηχανίες και Ενεργειακές Εφαρμογές, Δεκέμβριος 1994, Ε.Μ.Π.

ΠΑΠΑΘΕΟΦΑΝΟΥΣ, ΜΑΡΙΑ Διδακτορική διατριβή στη ΚΛΑΣΜΑΤΩΣΗ ΛΙΓΝΙΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΟΥ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΑ ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΩΔΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ, 1995, ΕΜΠ

Δ.ΣΙΔΗΡΑΣ, αναπ.Καθ., Διδακτορική διατριβή στη ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, 1990, ΕΜΠ.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Lignin>

http://en.wikipedia.org/wiki/Adsorption#Characteristics_and_general_requirements

http://www.epa.gov/eogapti1/Materials/APTI%20415%20student/415%20Student%20Manual/415_Chapter_4_12-15-2008.pdf

MANEJZHM O EPAA