



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ  
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΚΑΙ ΔΙΟΙΚΗΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ & ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΤΟΥ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΡΡΙΠΤΟΜΕΝΗ ΒΙΟΜΑΖΑ»**

ΦΡΑΔΕΛΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΜΠΑΤΖΙΑΣ ΦΡΑΓΚΙΣΚΟΣ, Ομοτ. καθηγητής ΠΑ.ΠΕΙ.

ΣΙΔΗΡΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ, Αναπ. καθηγητής ΠΑ.ΠΕΙ. (επιβλέπων)

ΣΙΟΝΤΟΡΟΥ ΧΡΙΣΤΙΝΑ, Λέκτορας ΠΑ.ΠΕΙ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2012

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών» του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας του Πανεπιστημίου Πειραιώς. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της αλλά και εκείνους που συνεισέφεραν με καταλυτικό τρόπο σε αυτή μου την προσπάθεια.

Πρώτα απ' όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον ομότιμο καθηγητή κ. Φραγκίσκο Μπατζιά που με εμπιστεύθηκε και μου προσέφερε τη δυνατότητα ενασχόλησης στο εργαστήριο «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών».

Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στον αναπληρωτή καθηγητή κ. Δημήτριο Σιδηρά για την επιστημονική καθοδήγηση και την υποστήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας αλλά και γιατί μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα θέμα ιδιαίτερου ενδιαφέροντος.

Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω την λέκτορα κα Χριστίνα Σιοντόρου για τις χρήσιμες συμβουλές της που δεν περιορίστηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους υποψήφιους διδάκτορες, μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές που εργάζονται στο εργαστήριο και δημιούργησαν ένα περιβάλλον ομαλής συνεργασίας.

Τελειώνοντας, θέλω να ευχαριστήσω θερμά όλους τους φίλους μου για την κατανόηση τους και να εκφράσω την αμέριστη ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια μου για την ηθική και ψυχολογική υποστήριξή τους.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε σχέση με την προηγούμενη δεκαετία, σήμερα η χρήση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών για την παραγωγή βιομηχανικών προϊόντων είναι αυξημένη. Ειδικότερα, η όλη ιδέα της χημικής αξιοποίησης άχυρων ήρθε στο προσκήνιο στα τέλη της δεκαετίας του 1990, όταν ο κόσμος βρέθηκε αντιμέτωπος με την μείωση των αποθεμάτων πετρελαίου. Η κατανάλωση προϊόντων από τη βιομάζα δεν παύει όμως να είναι αναλογικά μικρή, σε παγκόσμια κλίμακα, συγκρινόμενη με την αντίστοιχη κατανάλωση προϊόντων από πετρέλαιο, παρόλα αυτά, οι ηγετικές βιομηχανίες παγκοσμίως προσπαθούν να αντικαταστήσουν τις συρρικνωμένες, με βάση τα πετροχημικά, πρώτες ύλες, με προϊόντα που προέρχονται από φυσική βιομάζα, όπως άχυρα δημητριακών, τα οποία αποτελούνται κυρίως από τρεις ομάδες οργανικών ενώσεων - κυτταρίνη, ημικυτταρίνες, και λιγνίνη - που αντιπροσωπεύουν μια άφθονη, φθηνή, και άμεσα διαθέσιμη ανανεώσιμη πηγή λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Η χρήση λιγνοκυτταρινούχων υλικών γίνεται ακόμα πιο ελκυστική αν αναλογιστεί κανείς την συνεχόμενη αύξηση του κόστους εξόρυξης, κατεργασίας, αλλά και απόρριψης των συμβατικών προϊόντων από πετρέλαιο.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στο δυναμικό και στους τρόπους αξιοποίησης της απορριπτόμενης βιομάζας, όπου περιγράφεται η μετατροπή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών σε καινοτόμα υλικά για την βιομηχανία, καθώς και η ενεργειακή αξιοποίηση αυτών.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η δομή και η χημική σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται μια αναφορά στις κυριότερες μεθόδους προεπεξεργασίας της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και περιγράφεται αναλυτικά η διεργασία της αλκαλικής υδρόλυσης με σκοπό την απολιγνίνωση του υλικού.

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφονται οι κυριότερες μέθοδοι παραγωγής χαρτοπολτού.

Η εργασία συνεχίζεται με την περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας και τα αποτελέσματά της τα οποία παρατίθενται στα κεφάλαια πέντε και έξι αντίστοιχα.

Η εργασία κλείνει με το κεφάλαιο επτά όπου παρουσιάζονται τα συμπεράσματα και οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

## Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΡΡΙΠΤΟΜΕΝΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ .....	6
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	6
1.2 ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΚΑΙ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ .....	7
1.3 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΕ ΚΑΙΝΟΤΟΜΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ .....	10
1.3.1 Γενικά .....	10
1.3.2 Προϊόντα κυτταρίνης.....	11
1.3.3 Προϊόντα Ημικυτταρινών .....	13
1.3.4 Προϊόντα Λιγνίνης.....	13
1.3.5 Χημική μετατροπή άχυρων σε προσροφητικά υλικά για τον καθαρισμό πετρελαιοκηλίδας .....	14
1.3.6 Χημική μετατροπή άχυρων σε προσροφητικά υλικά απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά απόβλητα .....	15
1.3.7 Χημική μετατροπή άχυρων σε προσροφητικά υλικά απομάκρυνσης χρωστικών από υδατικά απόβλητα, καθώς και επεξεργασία τους για την παρασκευή ενεργού άνθρακα για τον ίδιο σκοπό .....	16
1.4 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ-ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ .....	18
1.4.1 Παραγωγή καυσίμων από βιομάζα .....	18
1.4.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας .....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	26
2.1 ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑ ΒΙΟΜΑΖΑ .....	26
2.2 ΔΟΜΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	26
2.2.1 Κυτταρίνη .....	27
2.2.2 Ημικυτταρίνες.....	31
2.2.3 Λιγνίνη.....	35
2.2.3 Τέφρα και εκχυλίσματα .....	37

2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	40
3.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ.....	40
3.2 ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ - ΑΠΟΛΙΓΝΙΝΩΣΗ .....	42
3.2.1 Γενικά.....	42
3.2.2 Χημικές αντιδράσεις διάσπασης λιγνίνης.....	44
3.2.3 Χημικές αντιδράσεις συμπύκνωσης .....	47
3.2.4 Χημικές αντιδράσεις υδατανθράκων .....	50
3.2.5 Σύμπλοκα λιγνίνης – υδατανθράκων .....	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΑΡΤΟΠΟΛΤΟΥ ΚΑΙ ΧΑΡΤΙΟΥ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ .....	55
4.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	55
4.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΑΡΤΟΠΟΛΤΟΥ .....	56
4.2.1 Γενικά.....	56
4.2.2 Μέθοδοι πολτοποίησης .....	56
4.2.3 Περιβαλλοντικά στοιχεία παραγωγής χαρτοπολτού.....	60
4.3 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΑΡΤΟΠΟΛΤΟΥ .....	62
4.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΑΡΤΟΠΟΛΤΟΥ ΑΠΟ ΑΧΥΡΑ .....	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	64
5.1 ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ .....	65
5.2 ΔΙΗΘΗΣΗ – ΕΚΠΛΥΣΗ .....	67
5.3 ΒΕΑΤΙΝΓ - ΑΛΕΣΗ.....	68
5.4 ΞΗΡΑΝΣΗ.....	71
5.5 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ .....	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	74
6.1 ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΑΧΥΡΟΥ ΣΙΤΑΡΙΟΥ.....	74
6.2 ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΧΑΡΤΟΜΑΖΑΣ ΑΧΥΡΟΥ ΣΙΤΑΡΙΟΥ.....	89
6.3 ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΑΧΥΡΟΥ ΣΙΤΑΡΙΟΥ .....	94
6.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΧΑΡΤΟΜΑΖΑΣ ΑΧΥΡΟΥ ΣΙΤΑΡΙΟΥ ΑΠΟ ΑΧΥΡΟ ΣΙΤΑΡΙΟΥ .....	99
6.5 ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΑΧΥΡΟΥ ΡΕΒΙΘΙΟΥ .....	102
6.6 ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΧΑΡΤΟΜΑΖΑΣ ΑΧΥΡΟΥ ΡΕΒΙΘΙΟΥ .....	117
6.7 ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΑΧΥΡΟΥ ΡΕΒΙΘΙΟΥ .....	122

6.8 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΧΑΡΤΟΜΑΖΑΣ ΑΧΥΡΟΥ ΡΕΒΙΘΙΟΥ ΑΠΟ ΑΧΥΡΟ ΡΕΒΙΘΙΟΥ.....	127
6.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....	130
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	132

Πανεπιστήμιο Πειραιώς

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΡΡΙΠΤΟΜΕΝΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

## 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Βιομάζα είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τη γεωργία, (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τις συναφείς βιομηχανίες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων. Ως βιομάζα ορίζεται η ύλη που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση. Πρακτικά, στον όρο βιομάζα εμπεριέχεται οποιοδήποτε υλικό προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από το φυτικό κόσμο [ΥΠΕΚΑ. <http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=288>]. Πιο συγκεκριμένα, σ' αυτήν περιλαμβάνονται:

- Οι φυτικές ύλες που προέρχονται είτε από φυσικά οικοσυστήματα, όπως τα αυτοφυή φυτά και δάση, είτε από τις ενεργειακές καλλιέργειες (έτσι ονομάζονται τα φυτά που καλλιεργούνται ειδικά με σκοπό την παραγωγή βιομάζας για παραγωγή ενέργειας) γεωργικών και δασικών ειδών, όπως το σόργο το σακχαρούχο, το καλάμι, ο ευκάλυπτος κ.ά.,
- τα υποπροϊόντα και κατάλοιπα της φυτικής, ζωικής, δασικής και αλιευτικής παραγωγής, όπως π.χ. τα άχυρα, στελέχη αραβόσιτου, στελέχη βαμβακιάς, κλαδοδέματα, κλαδιά δένδρων, φύκη, κτηνοτροφικά απόβλητα, οι κληματίδες κ.ά.,
- τα υποπροϊόντα που προέρχονται από τη μεταποίηση ή επεξεργασία των υλικών αυτών, όπως π.χ. τα ελαιοπυρηνόξυλα, υπολείμματα εκκοκκισμού βαμβακιού, το πριονίδι κ.ά., καθώς και
- το βιολογικής προέλευσης μέρος των αστικών λυμάτων και σκουπιδιών.

Η βιομάζα αποτελεί μια σημαντική, ανεξάντλητη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, η οποία είναι δυνατό να συμβάλλει σημαντικά στην ενεργειακή επάρκεια, αντικαθιστώντας τα συνεχώς εξαντλούμενα αποθέματα ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, άνθρακας, φυσικό αέριο κ.ά.). Η χρήση της βιομάζας ως

πηγής ενέργειας δεν είναι νέα. Σ' αυτήν, εξάλλου, συγκαταλέγονται τα καυσόξυλα και οι ξυλάνθρακες που, μέχρι το τέλος του περασμένου αιώνα, κάλυπταν το 97% των ενεργειακών αναγκών της χώρας [Voivontas, et al 2001].

## 1.2 ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΚΑΙ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ

Η βιομάζα που παράγεται κάθε χρόνο στον πλανήτη μας υπολογίζεται ότι ανέρχεται σε 172 δισεκατομμύρια τόνους ξηρού υλικού. Το τεράστιο αυτό ενεργειακό δυναμικό παραμένει κατά το μεγαλύτερο μέρος του ανεκμετάλλευτο, καθώς, σύμφωνα με πρόσφατες εκτιμήσεις, μόνο το 1/7 της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας καλύπτεται από τη βιομάζα και αφορά κυρίως τις παραδοσιακές χρήσεις της (καυσόξυλα κλπ.) [ΚΑΠΕ. [http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass\\_guide.pdf](http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf)].

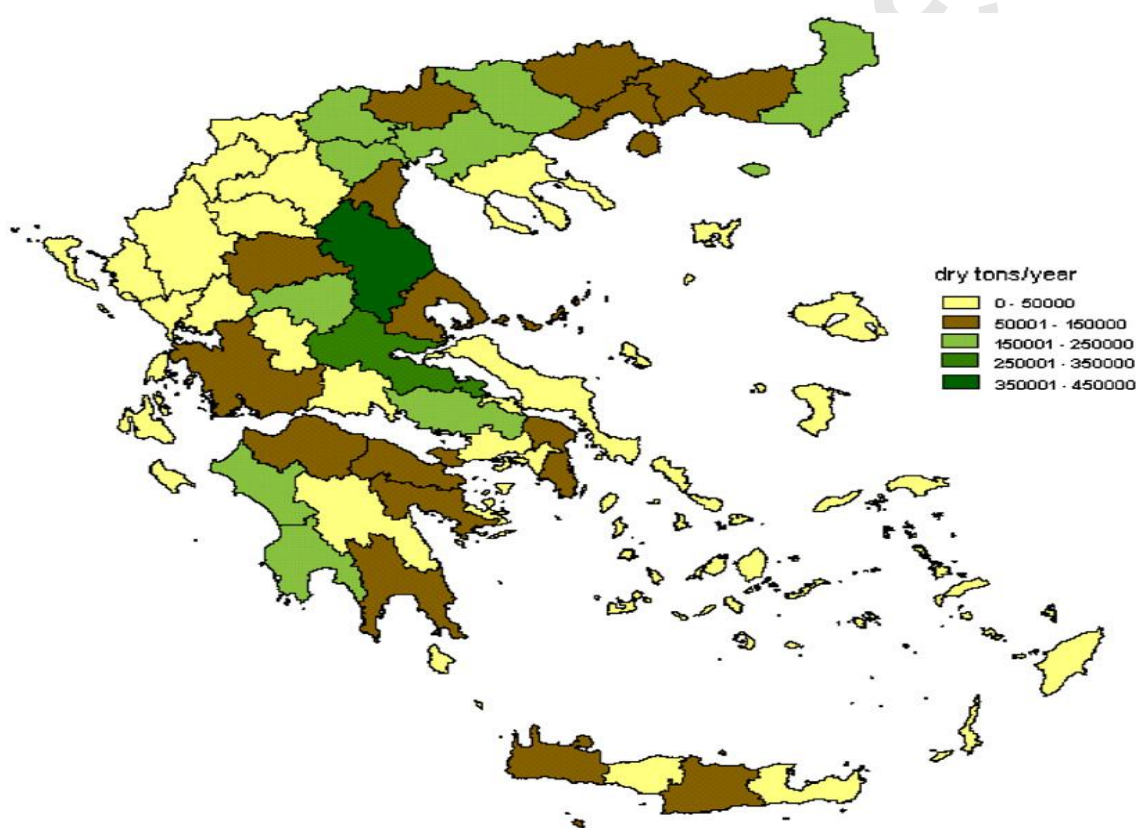
Οι περισσότερες ποσότητες της βιομάζας συναντώνται εκτός Ευρώπης και αυτό το δυναμικό παραμένει σχετικά ανεκμετάλλευτο, εκτός της Ασίας όπου χρησιμοποιεί περισσότερη βιομάζα από ότι το πραγματικό περιφερειακό δυναμικό της.

Πίνακας 1.1. Παγκόσμιο δυναμικό και χρήση βιομάζας σε  $10^3$  PJ/year [Demirbas, et al 2009]

Δυναμικό Βιομάζας	Βόρεια Αμερική	Λατινική Αμερική	Ασία	Αφρική	Ευρώπη	Μέση Ανατολή	Ρωσία	Παγκόσμια
Ξυλώδης βιομάζα	12,8	5,9	7,7	5,4	4,0	0,4	5,4	41,6
Ενεργειακές καλλιέργειες	4,1	12,1	1,1	13,9	2,6	0,0	3,6	37,4
Άχυρο	2,2	1,7	9,9	0,9	1,6	0,2	0,7	17,2
Άλλα	0,8	1,8	2,9	1,2	0,7	0,1	0,3	7,6
Συνολικό δυναμικό	19,9	21,5	21,6	21,4	8,9	0,7	10,0	103,8
Χρήση	3,1	2,6	23,2	8,3	2,0	0,0	0,5	39,7
Χρήση / δυναμικό (%)	16	12	107	39	22	7	5	38

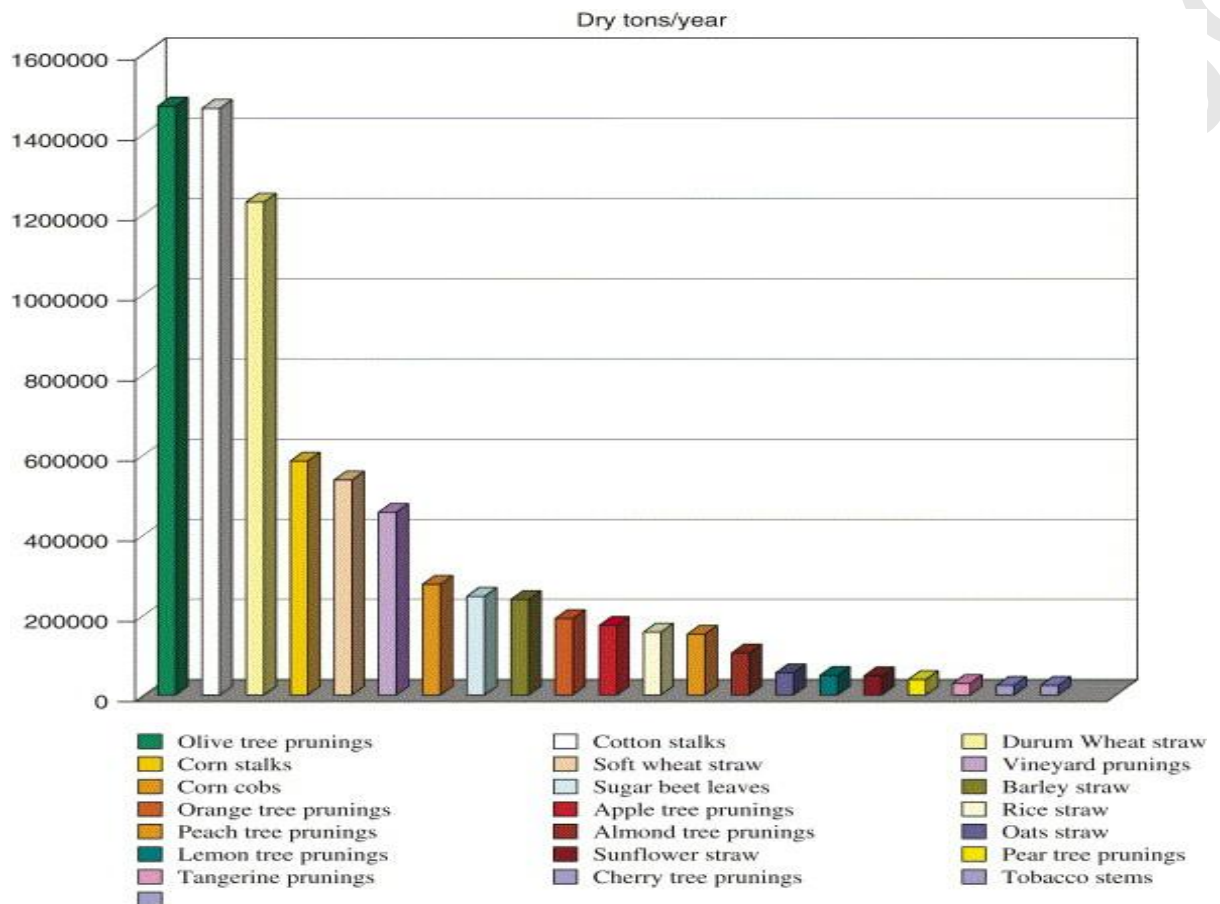


Από πρόσφατη απογραφή, έχει εκτιμηθεί ότι το σύνολο της διαθέσιμης βιομάζας στην Ελλάδα συνίσταται από 7.500.000 περίπου τόνους υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών (σιτηρών, αραβόσιτου, βαμβακιού, καπνού, ηλίανθου, κλαδοδεμάτων, κληματίδων, πυρηνόξυλου κ.ά.), καθώς και από 2.700.000 τόνους δασικών υπολειμμάτων υλοτομίας (κλάδοι, φλοιοί κ.ά.). Πέραν του ότι το μεγαλύτερο ποσοστό αυτής της βιομάζας δυστυχώς παραμένει αναξιοποίητο, πολλές φορές αποτελεί αιτία πολλών δυσάρεστων καταστάσεων (πυρκαγιές, δυσκολία στην εκτέλεση εργασιών, διάδοση ασθενειών κ.ά.)



Σχήμα 1.1. Χάρτης κατανομής γεωργικής βιομάζας στην Ελλάδα [Bakos, et al 2008]

Οι προοπτικές αξιοποίησης της βιομάζας στη χώρα μας είναι εξαιρετικά ευοίωνες, καθώς υπάρχει σημαντικό δυναμικό, μεγάλο μέρος του οποίου είναι άμεσα διαθέσιμο. Παράλληλα, η ενέργεια που μπορεί να παραχθεί είναι, σε πολλές περιπτώσεις, οικονομικά ανταγωνιστική αυτής που παράγεται από τις συμβατικές πηγές ενέργειας [Skoulou, Zabaniotou 2005].

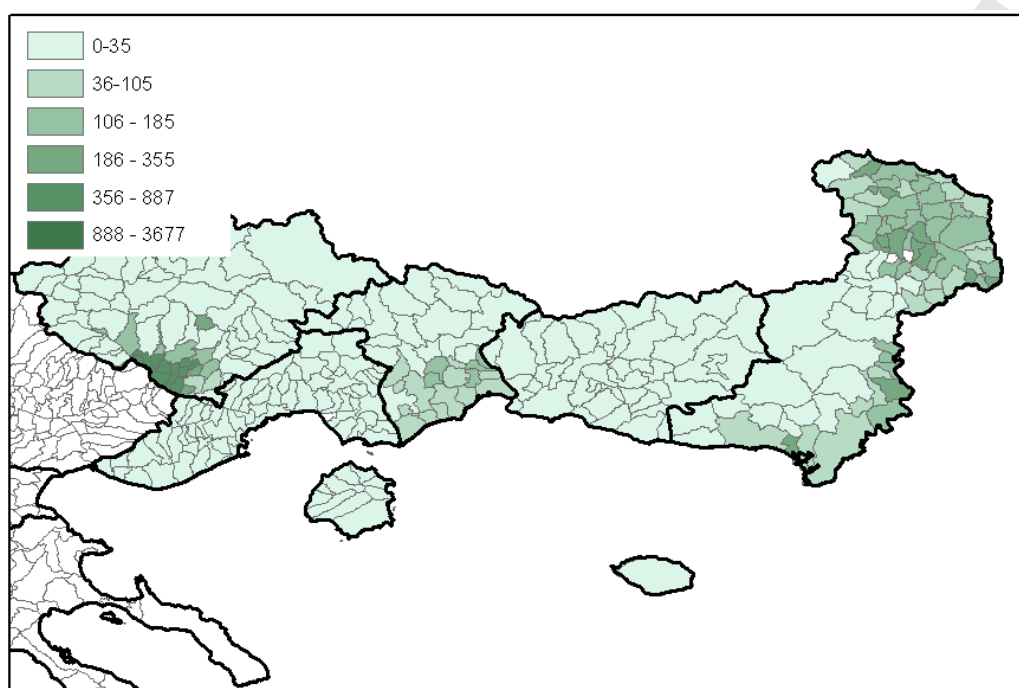


Σχήμα 1.2. Γεωργική βιομάζα στην Ελλάδα σε ξηρούς τόνους ανά έτος [Skoulou, Zabaniotou 2005]

Παράλληλα με την αξιοποίηση των διαφόρων γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων, σημαντικές ποσότητες βιομάζας είναι δυνατό να ληφθούν από τις ενεργειακές καλλιέργειες. Συγκριτικά με τα γεωργικά και δασικά υπολείμματα, οι καλλιέργειες αυτές έχουν το πλεονέκτημα της υψηλότερης παραγωγής ανά μονάδα επιφάνειας, καθώς και της ευκολότερης συλλογής.

Η βιομάζα στη χώρα μας χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή, θερμότητας στον οικιακό τομέα, για τη θέρμανση θερμοκηπίων, σε ελαιουργεία, καθώς και, με τη χρήση πιο εξελιγμένων τεχνολογιών, στη βιομηχανία (εκκοκκιστήρια βαμβακιού, παραγωγή προϊόντων ξυλείας, ασβεστοκάμινοι κ.ά.), σε περιορισμένη, όμως, κλίμακα. Ως πρώτη ύλη σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούνται υποπροϊόντα της βιομηχανίας ξύλου, ελαιοπυρηνόξυλα, κουκούτσια φρούτων, τσόφλια

αμυγδάλων, βιομάζα δασικής προέλευσης, άχυρο σιτηρών, υπολείμματα εκκοκκισμού κ.ά.



Σχήμα 1.3. Δυναμικό αγροτικής βιομάζας σε  $t/km^2$  Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης [Batziás, Sidiras 2005].

### 1.3 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΕ ΚΑΙΝΟΤΟΜΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

#### 1.3.1 Γενικά

Σε σχέση με την προηγούμενη δεκαετία, σήμερα η χρήση των λιγνοκυτταρινούχων για την παραγωγή βιομηχανικών προϊόντων είναι αυξημένη. Η κατανάλωση προϊόντων από τη βιομάζα δεν παύει όμως να είναι αναλογικά μικρή, σε παγκόσμια κλίμακα, συγκρινόμενη με την αντίστοιχη κατανάλωση προϊόντων από πετρέλαιο. Με συνεχόμενη αύξηση και του κόστους εξόρυξης, κατεργασίας, αλλά και απόρριψης των συμβατικών προϊόντων από πετρέλαιο, η χρήση των αγροτικών παραπροϊόντων όπως τα άχυρα δημητριακών γίνεται ακόμα πιο ελκυστική. Τα τελευταία αποτελούν απάντηση στη συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη για άφθονη,

ανανεώσιμη και φθηνή πρώτη ύλη για την παραγωγή βασικών βιομηχανικών προϊόντων. Αποτελούν μεγάλο ανεκμετάλλετο δυναμικό και χαρακτηρίζονται από συμπληρωματικότητα με την παραγωγή τροφίμων. Τα άχυρα δημητριακών (κυρίως σιταριού) αποτελούν στην Ελλάδα περίπου το 60% των συνολικών φυτικών παραπροϊόντων [Τσούτσος 1990].

### 1.3.2 Προϊόντα κυτταρίνης

Από την κυτταρίνη του άχυρου μπορεί να παραχθεί πλήθος προϊόντων, που μπορούν να ταξινομηθούν στα

- (α) προϊόντα όπου η κυτταρίνη διατηρεί τον πολυμερή χαρακτήρα της, και
- (β) προϊόντα αποικοδόμησής της (μη-ινώδη)

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ο χαρτοπολτός (όπου συμμετέχουν οι ημικυτταρίνες σε μεγάλο βαθμό και η λιγνίνη ανάλογα με το είδος του πολτού) και τα πολυμερή κυτταρίνης. Το άχυρο δημητριακών (κυρίως σιταριού) χρησιμοποιείται σε μικρό ποσοστό (5%) για την παραγωγή χαρτομάζας σε αντίθεση με το ξύλο, που αποτελεί το 92% της πρώτης ύλης παραγωγής χαρτοπολτού σε παγκόσμιο επίπεδο [Judt 1992].

Οι λόγοι που έχουν οδηγήσει στην προτίμηση του ξύλου έναντι του άχυρου είναι τα προβλήματα ρύπανσης από την παραγωγή χαρτομάζας από άχυρο με τις συμβατικές μεθόδους (θειωδών, σόδας) που έχουν αριστοποιηθεί για το ξύλο. Τα μικρότερα μεγέθη των μονάδων κατεργασίας άχυρου κάνουν ανοικονομική την ανάκτηση των αντιδραστηρίων και πιθανών παραπροϊόντων, δημιουργώντας παράλληλα μεγάλο όγκο αποβλήτων. Οι παραπάνω είναι οι κυριότερες αιτίες για το κλείσιμο πολλών μονάδων παραγωγής αχυροπολτού.

Το άχυρο σιταριού είναι αρκετά διαφοροποιημένη πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτοπολτού από το ξύλο ως προς τη χημική σύσταση (μικρότερη περιεκτικότητα σε κυτταρίνη και λιγνίνη, μεγαλύτερη σε ημικυτταρίνες και ανόργανα συστατικά) και τη

μορφολογία των ινών (μικρότερο μήκος ινών άχυρων, περιεκτικότητα σε μη-ινώδη κύτταρα). Συνέπεια των παραπάνω είναι η απαίτηση για ηπιότερες συνθήκες πολτοποίησης σε σχέση με το ξύλο (μικρότερη κατανάλωση χημικών και ενέργειας).

Άλλα πολυμερή προϊόντα της κυτταρίνης είναι η αναγεννημένη κυτταρίνη (πρώτη ύλη για παραγωγή τεχνητού μεταξιού, rayon, film, ινών υψηλών αντοχών κ.α), οι εστέρες και οι αιθέρες κυτταρίνης (νιτρική, οξική κυτταρίνη, πρώτες ύλες για παραγωγή πλαστικών, βερνικιών, εκρηκτικών, συγκολλητικών ουσιών κ.α), και η μικροκρυσταλλική κυτταρίνη (σταθεροποιητής με εφαρμογές στη φαρμακευτική βιομηχανία και στη βιοχημεία) [Phillips 1985, Fengel, et al 1984]. Ο χαρτοπολτός είναι σήμερα η κυριότερη μορφή αξιοποίησης των κυτταρινούχων υλικών. Με τη συνεχή όμως εξάντληση των πετροχημικών, και τα πολυμερή παράγωγα της κυτταρίνης αναμένεται να διαδραματίσουν αποφασιστικό ρόλο για τη βιομηχανία πολυμερών. Τα πολυμερή κυτταρίνης (συγκρινόμενα με τα συνθετικά πολυμερή) έχουν μεγάλη μηχανική αντοχή και πολύ καλές θερμοπλαστικές ιδιότητες.

Η παραγωγή γλυκόζης με υδρολυτικό αποπολυμερισμό της κυτταρίνης (όξινη ή ενζυμική υδρόλυση) είναι το πρώτο και σημαντικότερο στάδιο μετατροπής της κυτταρίνης σε ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους. Από τη γλυκόζη στη συνέχεια μπορεί να παραχθεί:

(α) υδροξυμεθυλφουρφουράλη, η οποία αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή πολυαμιδίων και πολυεστέρων

(β) με ζύμωση αιθανόλη (απευθείας χρήση ως καύσιμο ή μετατροπή σε άλλες ενώσεις) και άλλες αλκοόλες (βουτανόλη, προπανόλη κ.α), οργανικά οξέα (οξικό, γαλακτικό, κιτρικό κ.α.) καθώς και πρωτεϊνούχες τροφές. Τα παραπάνω προϊόντα αποτελούν τη βάση για την παραγωγή ενός μεγάλου αριθμού άλλων χημικών προϊόντων τα περισσότερα από τα οποία παράγονται σήμερα από το πετρέλαιο (π.χ πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, συνθετικά ελαστικά) [Flickinger 1980, Hearon et al 1975].

### 1.3.3 Προϊόντα Ημικυτταρινών

Η αξιοποίηση των ημικυτταρινών με διατήρηση του πολυμερούς χαρακτήρα τους περιορίζεται στη χρήση τους στα συστατικά του χαρτοπολτού (περιεκτικότητα 15-30%) συνεισφέροντας στην υψηλή απόδοση παραγωγής και στην καλύτερη ποιότητά του.

Ένα πλήθος άλλων προϊόντων μπορεί να παραχθεί με υδρολυτική αποικοδόμηση των ημικυτταρινών στα μονομερή συστατικά τους, όπως και στην περίπτωση της κυτταρίνης. Μίγματα σακχάρων από αποικοδόμηση ημικυτταρινών άχυρου σιταριού περιέχουν ως κύριο συστατικό την ξυλόζη, ενώ υπάρχουν σε πολύ μικρές ποσότητες και αραβινόζη, γλυκόζη και ουρονικά οξέα. Η ξυλόζη μπορεί να ζυμωθεί προς αλκοόλες και πρωτεΐνες, ή με υδρογόνωση να δώσει ξυλιτόλη. Με όξινη κατεργασία παράγεται φουρφουράλη, η οποία αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή άλλων χημικών προϊόντων όπως φουράνη, φουρφουρυλική αλκοόλη κ.α. Τα τελευταία με περαιτέρω χημική μετατροπή δίνουν πολυουρεθάνες, εστέρες, ρητίνες, ακρυλικά πολυμερή, nylon κ.α [Fengel, et al 1984]

Σήμερα ένα σημαντικό τμήμα των ημικυτταρινών των λιγνοκυτταρινούχων υλικών αξιοποιείται ως συστατικό των χαρτοπολτών. Το τμήμα τους που υδρολύεται κατά την πολτοποίηση καταλήγει στα απόβλητα των μονάδων σε μορφή υδατοδιαλυτών σακχάρων ή σακχαρινικών οξέων και συνήθως δεν ανακτώνται. Έτσι, οικονομικοί λόγοι δεν καθιστούν τις ημικυτταρίνες ανταγωνιστικές πρώτες ύλες έναντι των πετροχημικών. Η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών απομόνωσης από τη φυτική ύλη και μετατροπής σε χημικά θα συνεισφέρει στη χρήση τους.

### 1.3.4 Προϊόντα Λιγνίνης

Σε αντίθεση με την κυτταρίνη και ως ένα βαθμό με τις ημικυτταρίνες, η παραγωγή προϊόντων υψηλής αξίας από τη λιγνίνη είναι σήμερα πολύ περιορισμένη. Η σημαντικότερη πηγή παραγωγής κλασμάτων λιγνίνης είναι η βιομηχανία χαρτοπολτού με παραγωγή ύψους  $50 \times 10^6$  t/έτος. Το 95% αυτής της ποσότητας

χρησιμοποιείται για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών των μονάδων παραγωγής χαρτοπολτού, αφού η λιγνίνη χαρακτηρίζεται από υψηλό θερμικό περιεχόμενο (24-26 MJ/kg) που την καθιστά ανταγωνιστική του πετρελαίου (1 kg λιγνίνης ισοδυναμεί με 0,6 kg πετρελαίου) [Μπίλλα 1994].

Παρόλο που η λιγνίνη πλεονεκτεί έναντι του πετρελαίου στο ότι αφθονεί και είναι πολύ φθηνότερη και ανανεώσιμη πρώτη ύλη, οι διεργασίες για τη βιομηχανική αξιοποίησή της προς προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας δεν έχουν αναπτυχθεί σε σημαντικό βαθμό. Ένα σοβαρό πρόβλημα αποτελεί η διακύμανση στη σύσταση των κλασμάτων λιγνίνης που ανακτώνται σήμερα από τη βιομηχανία χαρτοπολτού, και είναι μεγάλη αφού εξαρτάται από την πρώτη ύλη προέλευσής τους, τη διαδικασία πολτοποίησης και ανάκτησης. Έτσι, στο μεγαλύτερο ποσοστό τους τα παραγόμενα σήμερα κλάσματα λιγνίνης έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο. Οι νέες γενιές λιγνίνες ελεύθερες θείου από κλασμάτωση των λιγνοκυτταρινούχων με χρήση οργανικών διαλυτών αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη (Faix 1992). Τα κλάσματα λιγνίνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μέσα διασποράς πλήθους προϊόντων (εντομοκτόνα, φυτοφάρμακα, βαφές κ.α), σαν γαλακτοματοποιητές και σταθεροποιητές, μέσα έκτασης, κατακρατητές μετάλλων, πρόσθετα σε μπετόν, συνδετικά και κολλητικά σε μέταλλα κ.α [Fengel, et al 1984]. Οι περισσότερες υποσχόμενες από τις παραπάνω εφαρμογές που έχουν σοβαρές πιθανότητες ανταγωνισμού με τα αντίστοιχα πετροχημικά με οικονομικά κριτήρια είναι οι ρητίνες, τα πλαστικά και οι μήτρες για εδαφοβελτιωτικά αργής απόδοσης [Faix 1992].

### **1.3.5 Χημική μετατροπή άχυρων σε προσροφητικά υλικά για τον καθαρισμό πετρελαιοκηλίδας**

Οι πετρελαιοκηλίδες αποτελούν παγκόσμιο πρόβλημα εξαιτίας των περιβαλλοντικών και οικονομικών επιπτώσεων τους. Ένα από τα πιο οικονομικά και αποτελεσματικά μέσα για την απομάκρυνση πετρελαίου είτε από ξηρά ή από θάλασσα είναι η χρήση ροφητών από άχυρα. Το κυριότερο πλεονέκτημα της χρήσης

ενός ροφητή από άχυρο είναι η ικανότητά του να συλλαμβάνει και να συγκρατεί το πετρέλαιο για μεταγενέστερη ανάκτηση. Πρόσθετα πλεονεκτήματα ενός σωστά επιλέξιμου ροφητή είναι η επιλεκτικότητα, η αποτελεσματικότητα και η γενική εφαρμογή του. Τέλος, οι ροφητές μπορούν να λειτουργήσουν με πετρελαιοκηλίδες ποικίλου πάχους και ιξώδους [Sidiras, et al 2011].

Οι ροφητές είναι υλικά τα οποία απορροφούν ή προσροφούν υγρά. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάκτηση πετρελαίου μέσω των μηχανισμών της απορρόφησης, προσρόφησης, ή και των δύο. Τα απορροφητικά υλικά επιτρέπουν στο πετρέλαιο να διεισδύσει στο πορώδες του υλικού, ενώ τα προσροφητικά υλικά προσελκύουν το πετρέλαιο στις επιφάνειες τους, χωρίς να του επιτρέπουν να διεισδύσει εντός του υλικού [Abdul Aziz Al-Majed, et al 2012] [Sidiras, Konstantinou 2012].

Οι φυσικοί οργανικοί ροφητές περιλαμβάνουν την τύρφη, το άχυρο, το σανό, το πριονίδι, τα φτερά, και άλλα με βάση τον άνθρακα προϊόντα. Οι οργανικοί ροφητές μπορούν να απορροφήσουν 3 έως 15 φορές το βάρος τους σε πετρέλαιο. Για την εξασφάλιση της αποτελεσματικότητας των ροφητών από άχυρα, είναι αναγκαία η χημική τους κατεργασία. Μέχρι στιγμής, η χημική τροποποίηση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών χρησιμοποιώντας οξύ είναι ίσως η πιο απλή, πιο ασφαλής, και φθηνότερη μέθοδος για την παρασκευή φυσικών ροφητών πετρελαίου [Run-Cang, et al 2010].

### **1.3.6 Χημική μετατροπή άχυρων σε προσροφητικά υλικά απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά απόβλητα**

Τα βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα είναι υπεύθυνα για διάφορες βλάβες στο περιβάλλον επηρεάζοντας παράλληλα την υγεία του ανθρώπου. Τα κυριότερα τοξικά ιόντα μετάλλων επικίνδυνα για τον άνθρωπο, καθώς και άλλες μορφές ζωής είναι το χρώμιο (Cr), ο σίδηρος (Fe), το σελήνιο (Se), το βανάδιο (V), ο χαλκός (Cu), το κοβάλτιο (Co), το νικέλιο (Ni), το κάδμιο (Cd), ο υδράργυρος (Hg), το αρσενικό



(As), ο μόλυβδος (Pb), ο ψευδάργυρος (Zn), κλπ. Συνεπώς, είναι απαραίτητη η απομάκρυνση αυτών των μετάλλων από τα βιομηχανικά υγρά απόβλητα πριν την εναπόθεση τους στο περιβάλλον [Anurama Kumar, et al 2000], [Politi, et al 2011].

Διάφορα γεωργικά κατάλοιπα όπως τα άχυρα έχουν μελετηθεί για την προσροφητική τους ικανότητα. Μερικά από τα πλεονεκτήματα της χρήσης γεωργικών υπολειμμάτων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων περιλαμβάνουν την απλή τεχνική, την μικρή απαίτηση επεξεργασίας, την καλή ικανότητα προσρόφησης, την επιλεκτική προσρόφηση των ιόντων βαρέων μετάλλων, το χαμηλό κόστος, την ελεύθερη διαθεσιμότητα και την εύκολη αναγέννηση [Politi, Sidiras 2012].

Τα άχυρα είναι φθηνά, εύκολα στο να επεξεργασθούν και άμεσα διαθέσιμα στις περισσότερες περιοχές. Τα απροκατέργαστα άχυρα έχουν μειωμένη προσροφητική ικανότητα απέναντι στα βαρέα μέταλλα. Συνεπώς κρίνεται αναγκαία η χημική τροποποίηση τους για να ενισχυθεί η προσροφητική τους ικανότητα απέναντι στα ιόντα βαρέων μετάλλων [Run-Cang, et al 2010].

### **1.3.7 Χημική μετατροπή άχυρων σε προσροφητικά υλικά απομάκρυνσης χρωστικών από υδατικά απόβλητα, καθώς και επεξεργασία τους για την παρασκευή ενεργού άνθρακα για τον ίδιο σκοπό**

Τα γεωργικά παραπροϊόντα όπως τα άχυρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά υλικά με μικρή ή καμία επεξεργασία και μπορούν, συνεπώς, να χρησιμοποιηθούν με χαμηλό κόστος για την αφαίρεση χρωστικής [Batziias, Sidiras 2004]. Για την ενίσχυση της προσροφητικής τους ικανότητας, τα γεωργικά παραπροϊόντα θα μπορούσαν να μετατραπούν σε ενεργό άνθρακα με διάφορες μεθόδους. Και στις δύο περιπτώσεις, θα προστεθεί σημαντική οικονομική αξία, μειώνοντας κόστος της διάθεσης των αποβλήτων και το πιο σημαντικό θα γεννηθεί μια δυνητικά ανέξοδη εναλλακτική λύση στην αντικατάσταση του εμπορικού ενεργού άνθρακα. [Wenxuan Zhang, et al 2012], [Batziias, et al 2009].

Πολλές βιομηχανίες, όπως υφασμάτων, χαρτιού, πλαστικών, βυρσοδεψίας, και χρωμάτων χρησιμοποιούν χρωστικές για να χρωματίζουν τα προϊόντα τους καταναλώνοντας παράλληλα σημαντικές ποσότητες νερού. Ως αποτέλεσμα των ολοένα και αυστηρότερων περιορισμών σε οργανικό φορτίο των βιομηχανικών αποβλήτων, είναι αναγκαίο να εξαλειφθούν οι χρωστικές από τα απόβλητα πριν απορριφθούν στο περιβάλλον. Πολλές από αυτές τις χρωστικές είναι επίσης τοξικές ή και καρκινογόνες. Εκτός από αυτό παρεμποδίζουν την μετάδοση του φωτός διαταράσσοντας τις διαδικασίες του βιολογικού μεταβολισμού, το οποίο με τη σειρά του προκαλεί την καταστροφή των υδρόβιων κοινοτήτων σε διάφορα οικοσυστήματα. Επιπλέον, οι χρωστικές έχουν την τάση να δεσμεύουν μέταλλα και μπορεί να προκαλέσουν μικροτοξικότητα στα ψάρια και άλλους οργανισμούς [Politi, et al 2011], [Politi, Sidiras 2012].

Τα γεωργικά παραπροϊόντα, όπως τα άχυρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά υλικά χρωστικών καθώς τους το επιτρέπουν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους, είναι χαμηλού κόστους προσροφητικά υλικά, άφθονα στη φύση, ανέξοδα, απαιτούν μικρή επεξεργασία, και είναι γενικά αποτελεσματικά υλικά. [Sidiras, et al 2011]

Οποιαδήποτε φθινό υλικό, με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και λίγες ανόργανες ουσίες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Τα Γεωργικά παραπροϊόντα είναι διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες και έχουν μικρή ή καμία οικονομική αξία και συχνά παρουσιάζουν πρόβλημα διάθεσης. Επομένως, κρίνεται αναγκαία η αξιοποίηση αυτών των παραπροϊόντων. Έτσι, η μετατροπή των άχυρων σε ενεργό άνθρακα θα προσθέσει σημαντική οικονομική αξία, θα συμβάλει στη μείωση του κόστους της διάθεσης των αποβλήτων και το πιο σημαντικό θα προσθέσει μια δυνητικά φθινή εναλλακτική λύση αντικατάστασης των υπάρχοντων εμπορικών προϊόντων ενεργού άνθρακα. Αυτά τα γεωργικά παραπροϊόντα έχουν αποδειχθεί πολύ υποσχόμενες πρώτες ύλες παραγωγής ενεργού άνθρακα, με υψηλή προσροφητική ικανότητα, σημαντική μηχανική αντοχή, και η χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα. Λόγω του χαμηλού

κόστους τους, αφού αναλωθούν, μπορούν να απορριφθούν χωρίς να υποστούν δαπανηρές διαδικασίες αναγέννησης [Wenxuan Zhang, et al 2012], [Run-Cang, et al 2010].

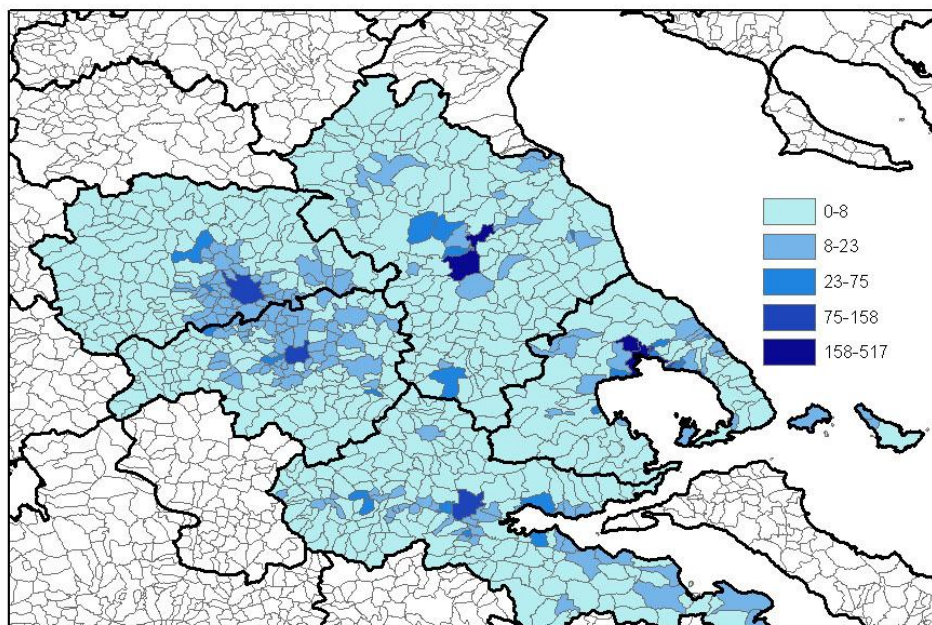
## **1.4 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ-ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

Η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών (παραγωγή θερμότητας, ψύξης, ηλεκτρισμού κ.λ.π.) είτε με απ' ευθείας καύση, είτε με μετατροπή της σε αέρια, υγρά ή/και στερεά καύσιμα μέσω θερμοχημικών ή βιοχημικών διεργασιών. Επειδή η αξιοποίηση της βιομάζας αντιμετωπίζει συνήθως τα μειονεκτήματα της μεγάλης διασποράς, του μεγάλου όγκου και των δυσχερειών συλλογής-μεταποίησης-μεταφοράς-αποθήκευσης, επιβάλλεται η αξιοποίησή της να γίνεται όσο το δυνατόν πλησιέστερα στον τόπο παραγωγής της.

### **1.4.1 Παραγωγή καυσίμων από βιομάζα**

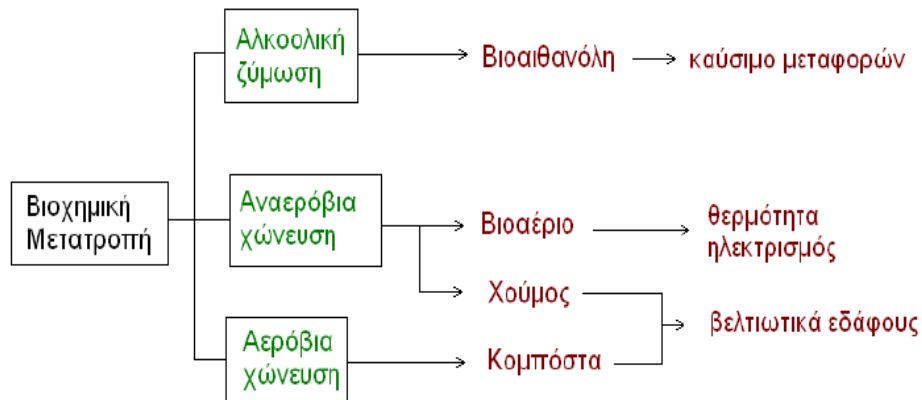
#### ➤ Παραγωγή καυσίμων με βιοχημική μετατροπή βιομάζας

- Η **αλκοολική ζύμωση** είναι μία πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή στη μετατροπή της βιομάζας σε καύσιμο υψηλής ενεργειακής απόδοσης όπως είναι η αιθυλική αλκοόλη. Τα σάκχαρα που παραλαμβάνονται από την υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών μετασχηματίζονται μέσω της αλκοολικής ζύμωσης από μικροοργανισμούς σε αιθανόλη. Η τεχνολογία ζύμωσης των σακχάρων είναι σήμερα γνωστή και ανεπτυγμένη, ενώ εκείνη της ζύμωσης της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών βρίσκεται υπό εξέλιξη [Ranjan, Moholkar 2011], [Sidoras 2012].



Σχήμα 1.4. Δυναμικό βιοαιθανόλης ( $\text{tn}/\text{km}^2$ ) για παραγωγή αιθανόλης στην Θεσσαλία για το 2010 [Batziias, Sidiras 2004].

Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο κίνησης. Παρά το γεγονός ότι, εκτός ελαχίστων περιπτώσεων (π.χ. αντικατάσταση αεροπορικής βενζίνης), το κόστος της βιοαιθανόλης είναι υψηλότερο εκείνου της βενζίνης, η χρήση της ως καύσιμο κίνησης αυξάνει συνεχώς ανά τον κόσμο, με προεξάρχουσες τη Βραζιλία και τις ΗΠΑ. Αυτό συμβαίνει διότι αφ' ενός η βιοαιθανόλη είναι καθαρότερο καύσιμο από περιβαλλοντικής πλευράς και αφ' ετέρου δίνει διέξοδο στα γεωργικά προβλήματα. Για τους λόγους αυτούς η παραγωγή και χρήση της βιοαιθανόλης παρουσιάζουν εξαιρετικά ευνοϊκές προοπτικές για το μέλλον [Sidiras 2011].



Σχήμα 1.5. Βιοχημική μετατροπή βιομάζας [[http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass\\_guide.pdf](http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf)].

- Σημαντικές ενεργειακές ανάγκες μπορούν επίσης να καλυφθούν με τη χρήση του βιοαερίου ως καυσίμου σε μηχανές εσωτερικής καύσης, για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού. Αυτό αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα και παράγεται από την **αναερόβια χώνευση** κτηνοτροφικών κυρίως αποβλήτων, όπως είναι τα λύματα των χοιροστασίων, πτηνοτροφείων, βουστασίων, καθώς και βιομηχανικών και αστικών οργανικών απορριμμάτων.

Στην περίπτωση των κτηνοτροφικών αποβλήτων, η παραγωγή του βιοαερίου γίνεται σε ειδικές εγκαταστάσεις, απλούστερες ή συνθετότερες, ανάλογα με το είδος της εφαρμογής. Σ' αυτές, εκτός από το βιοαέριο, παράγεται και πολύ καλής ποιότητας οργανικό λίπασμα, του οποίου η διάθεση στην αγορά μπορεί να συμβάλλει στην οικονομική βιωσιμότητα μίας εφαρμογής αυτού του είδους.

Στην περίπτωση των αστικών απορριμμάτων, το βιοαέριο παράγεται στους Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ). Η μάστευσή του μπορεί να αρχίσει μετά από το δεύτερο ή τρίτο χρόνο της απόθεσης των απορριμμάτων αυτών και εξαρτάται από την ποσότητά τους. Από την άλλη πλευρά, η ποσότητα του βιοαερίου που μαστεύεται εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητα των αποτιθεμένων απορριμμάτων σε οργανικά υλικά, καθώς και από την ποιότητα του υλικού επικάλυψης των στρώσεων. Αυτό θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο στεγανό,

ώστε να επιτυγχάνεται η αναερόβια χώνευση, εμποδίζοντας, ταυτόχρονα, την απέρωση του παραγόμενου βιοαερίου [ΚΑΠΕ. [http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass\\_guide.pdf](http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf)].

➤ Παραγωγή καυσίμων με θερμοχημική μετατροπή βιομάζας

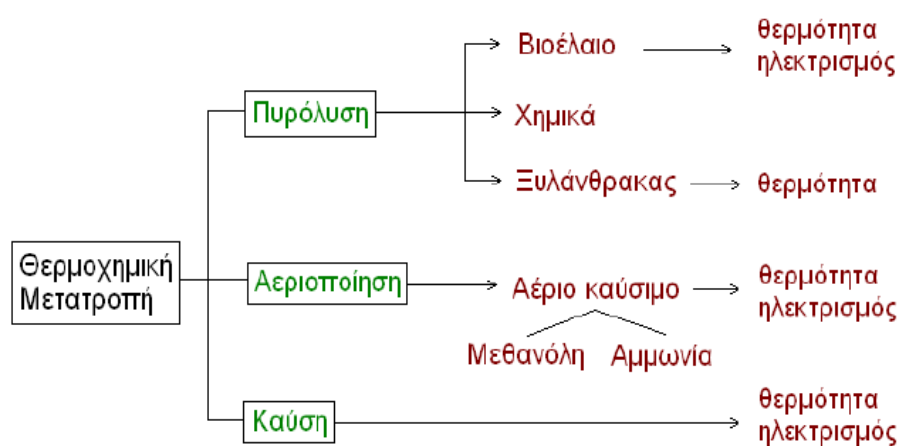
- Η **απευθείας καύση** οργανικού υλικού για την παραγωγή ατμού ή ηλεκτρισμού είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη από τις μετατροπές και όταν γίνεται κάτω από καλά ελεγχόμενες συνθήκες είναι από τις αποδοτικότερες ενεργειακά. Η χρήση αγροτικών ή δασικών παραπροϊόντων ως πρώτη ύλη για παραγωγή ενέργειας ώθησε την τεχνολογία να βελτιώσει τις μονάδες καύσης. Έτσι έχουν αναπτυχθεί μονάδες καύσης άχυρου, υπολειμμάτων ζαχαροκάλαμου, υπολειμμάτων ξύλου κ.α για παραγωγή ενέργειας. [Skoulou, Zabaniotou 2005].

- Στη **θερμή μπρικετοποίηση** η συμπίεση των λιγνοκυτταρινούχων έχει εξετασθεί από πολλούς ως προκατεργασία τόσο της μεταφοράς όσο και της καύσης τους [Koukiou 1981, Carre, et al 1984]. Γενικά η μπρικετοποίηση μπορεί να είναι είτε ψυχρή, είτε να λάβει χώρα με ταυτόχρονη θέρμανση. Οι ειδικοί καταλήγουν στο ότι η θερμή μπρικετοποίηση παρουσιάζει πλεονεκτήματα έναντι της ψυχρής διότι η θέρμανση μαλακώνει την λιγνίνη που ενεργεί σαν μέσο συγκόλλησης του υλικού. Το αποτέλεσμα είναι να σχηματίζεται μπρικέτα με δύσκολα αλλοιούμενες διαστάσεις και γεωμετρία. Η χρησιμότητα αυτής της διεργασίας έγκειται στα εξής:

- η ενεργειακή πυκνότητα όγκου μπορεί να αυξηθεί κατά 3-10 φορές
- η φαινόμενη πυκνότητα αυξάνεται πάνω από 10 φορές
- η ενεργειακή πυκνότητα μάζας του προϊόντος είναι 10-20% μεγαλύτερη
- το προϊόν παρουσιάζει καλύτερες ιδιότητες κατά την αποθήκευση, μεταφορά, χειρισμό και καύση του

- Η **πυρόλυση** είναι η θερμική κατεργασία της βιομάζας απουσία αέρα και οξυγόνου σε 300-700°C. Κατά την διεργασία αυτή διασπώνται χημικοί δεσμοί και λαμβάνονται προϊόντα υψηλού ενεργειακού περιεχομένου, που ανάλογα με τις

συνθήκες, μπορεί να είναι στερεά, υγρά ή αέρια. Η πυρόλυση παρέχει τη δυνατότητα για την παραγωγή πολλών καυσίμων από μια ποικιλία πρώτων υλών. Από την άλλη μεριά όμως τα προϊόντα της πυρόλυσης δεν είναι δυνατό να προβλεφθούν πλήρως, ενώ οι υψηλές θερμοκρασίες σε συνδυασμό με μερικά διαβρωτικά προϊόντα προκαλούν μείωση του χρόνου ζωής των δοχείων αντίδρασης. Το αέριο καύσιμο (μίγμα CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) που αποτελεί γενικά το 30-35% του προϊόντος, έχει χαμηλή θερμιδική αξία και χρησιμοποιείται συνήθως για την κάλυψη των ιδίων απαιτήσεων σε ενέργεια της διαδικασίας. Το στερεό, που όταν αριστοποιηθεί η παραγωγή του, προκύπτει σε ποσοστό 35-40%, μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκτός διεργασίας ως στερεό καύσιμο σε ορισμένες περιπτώσεις. Η διαδικασία στη συγκεκριμένη περίπτωση καλείται ανθρακοποίηση. Πρόσφατες μελέτες επικεντρώνονται στην αστραπιαία πυρόλυση για την παραγωγή βιοελαίου [Skoulou, Zabaniotou 2005], [Shafizadeh 1968].



Σχήμα 1.6. Θερμοχημική μετατροπή βιομάζας [[http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass\\_guide.pdf](http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf)].

- Στην **αεριοποίηση** γίνεται θέρμανση των λιγνοκυτταρινούχων παρουσία αέρα ή οξυγόνου κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες (700 – 1.100°C) για την παραγωγή αέριου καυσίμου. Κατά την αεριοποίηση επιδιώκεται η αποφυγή πρώτον της παραγωγής στερεού και δεύτερον της καύσης. Η διεργασία συνήθως λαμβάνει χώρα με τροφοδοσία ατμού που χρησιμεύει αφενός για τη θέρμανση και αφετέρου για να

μετατρέψει με χημική αντίδραση τον άνθρακα σε μονοξείδιο του άνθρακα με παραγωγή υδρογόνου μείγμα γνωστό ως αέριο σύνθεσης. Το αέριο που προκύπτει έχει θερμογόνο δύναμη περίπου  $4-6 \text{ MJ/m}^3$  και μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκτός των άλλων ως τροφοδοσία συνήθως μικρής ηλεκτρογεννήτριας [Esnouf, et al 1989].

- Τα σάκχαρα που βρίσκονται στη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα δεν μπορούν να ζυμωθούν απευθείας από τους μικροοργανισμούς. Απαιτείται πρώτα η μετατροπή της κυτταρίνης και των ημικυτταρίνων σε απλά σάκχαρα, η οποία βασίζεται στη μέθοδο της **υδρόλυσης** (σακχαροποίηση), της διάσπασης δηλαδή των πολυσακχαριτών σε εξόζες και πεντόζες [Feng Guo, et al 2012]

- Στην **υγροποίηση** τα στερεά λιγνοκυτταρινούχα υλικά κατά την κατεργασία τους υπό πίεση, παρουσία υδρογόνου και καταλύτη μετατρέπονται (με θέρμανση) σε υγρό που αποτελείται από έλαια και νερό. Η διαδικασία μπορεί να λάβει χώρα σε ένα ή σε δύο στάδια. Στην πρώτη από τις παραπάνω περιπτώσεις η απόδοση σε λάδι πυρόλυσης ευνοείται σημαντικά από την αρχική πίεση του υδρογόνου [Meier, et al 1988]. Επιπλέον, σε πιέσεις 13MPa παρατηρείται σχηματισμός μικρής ποσότητας βαριών κλασμάτων (ασφαλτένια). Στην περίπτωση που η βιομάζα πρώτα εκχυλίζεται με οργανικούς διαλύτες και μετά υγροποιείται, προκύπτουν ελαφρά και μεσαίου βάρους λάδια σχεδόν ελεύθερα από οξυγόνο. Η χρησιμότητα της εκχύλισης οφείλεται στο ότι, τόσο η απόδοση της υγροποίησης, όσο και η ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων εξαρτάται από τη σύσταση του εκχυλίσματος και ιδιαίτερα από την πολικότητα και τη μοριακή δομή του. Ακόμη, έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία λιγνίνης στην πρώτη ύλη αυξάνει ελαφρά την εκατοστιαία απόδοση. Η μέγιστη απόδοση σε υγρό προϊόν που πετυχαίνεται εργαστηριακά είναι 50-55%.

#### **1.4.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας**

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρησιμοποίηση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας είναι τα ακόλουθα:



1. Η αποτροπή του φαινομένου του θερμοκηπίου, το οποίο οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) που παράγεται από την καύση ορυκτών καυσίμων. Η βιομάζα δεν συνεισφέρει στην αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου αυτού στην ατμόσφαιρα γιατί, ενώ κατά την καύση της παράγεται  $\text{CO}_2$ , κατά την παραγωγή της και μέσω της φωτοσύνθεσης επαναδεσμεύονται σημαντικές ποσότητες αυτού του ρύπου. [Skoulou, Zabaniotou 2005].
2. Η αποφυγή της επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας με το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ) που παράγεται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων και συντελεί στο φαινόμενο της “όξινης βροχής”. Η περιεκτικότητα της βιομάζας σε θείο είναι πρακτικά αμελητέα.
3. Η μείωση της ενεργειακής εξάρτησης, που είναι αποτέλεσμα της εισαγωγής καυσίμων από τρίτες χώρες, με αντίστοιχη εξοικονόμηση συναλλάγματος.
4. Η εξασφάλιση εργασίας και η συγκράτηση των αγροτικών πληθυσμών στις παραμεθόριες και τις άλλες γεωργικές περιοχές, συμβάλλει δηλαδή η βιομάζα στην περιφερειακή ανάπτυξη της χώρας.

Τα μειονεκτήματα που συνδέονται με τη χρησιμοποίηση της βιομάζας και αφορούν, ως επί το πλείστον, δυσκολίες στην εκμετάλλευσή της, είναι τα εξής:

1. Ο μεγάλος όγκος της και η μεγάλη περιεκτικότητά της σε υγρασία, ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας.
2. Η δυσκολία στη συλλογή, μεταποίηση, μεταφορά και αποθήκευσή της, έναντι των ορυκτών καυσίμων.
3. Οι δαπανηρότερες εγκαταστάσεις και εξοπλισμός που απαιτούνται για την αξιοποίηση της βιομάζας, σε σχέση με τις συμβατικές πηγές ενέργειας.
4. Η μεγάλη διασπορά και η εποχιακή παραγωγή της. [Voivontas, et al 2001].

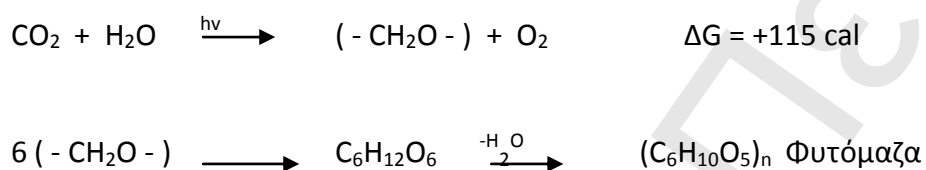
Εξ αιτίας των παραπάνω μειονεκτημάτων και για την πλειοψηφία των εφαρμογών της, το κόστος της βιομάζας παραμένει, συγκριτικά προς το πετρέλαιο, υψηλό. Ήδη, όμως, υπάρχουν εφαρμογές στις οποίες η αξιοποίηση της βιομάζας παρουσιάζει

οικονομικά οφέλη. Επιπλέον, το πρόβλημα αυτό βαθμιαία εξαλείφεται, αφ' ενός λόγω της ανόδου των τιμών του πετρελαίου, αφ' ετέρου και σημαντικότερο, λόγω της βελτίωσης και ανάπτυξης των τεχνολογιών αξιοποίησης της βιομάζας. Τέλος, πρέπει κάθε φορά να συνυπολογίζεται το περιβαλλοντικό όφελος, το οποίο, αν και συχνά δεν μπορεί να αποτιμηθεί με οικονομικά μεγέθη, εντούτοις είναι ουσιαστικής σημασίας για την ποιότητα της ζωής και το μέλλον της ανθρωπότητας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 2.1 ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑ ΒΙΟΜΑΖΑ

Ως λιγνοκυτταρινούχα ορίζονται τα οργανικά υλικά φυτικής προέλευσης που περιέχουν λιγνίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνες ως βασικά συστατικά. Τα υλικά αυτά παράγονται από τη φωτοσύνθεση [Κούκιος 1977]:

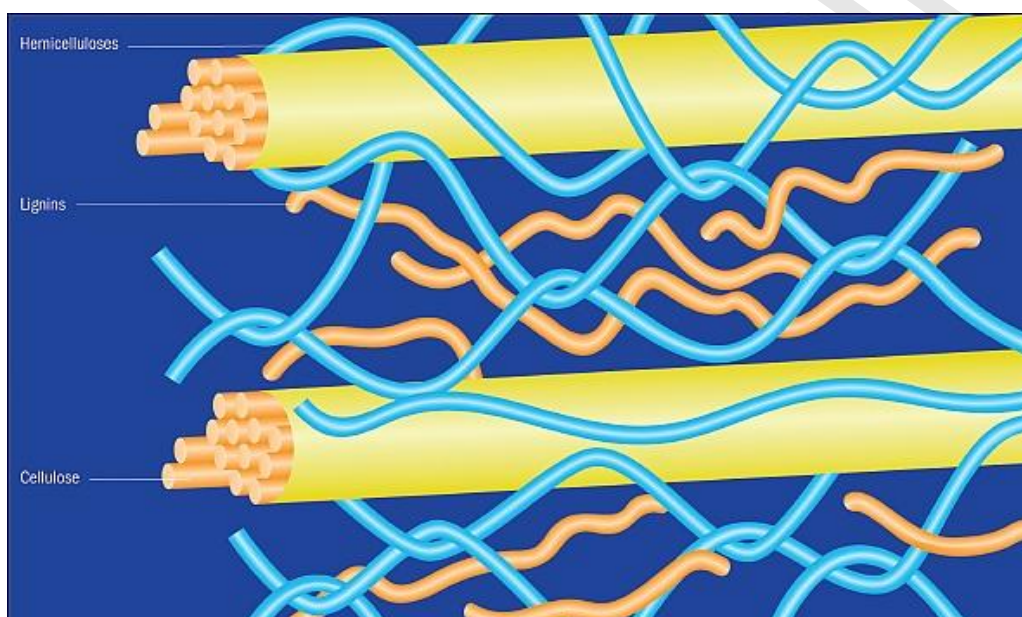


Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης αποθηκεύεται η ηλιακή ενέργεια με τη μορφή της χημικής ενέργειας αφ' ενός και αφ' ετέρου παράγονται πολύπλοκες χημικές ενώσεις. Μπορεί λοιπόν κανείς να θέσει το ερώτημα του πως μπορεί να χρησιμοποιήσει αυτή την ενέργεια ή τα χημικά ή να παράγει άλλα χημικά με τις κατάλληλες τεχνολογίες μετατροπής.

### 2.2 ΔΟΜΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Κάθε λιγνοκυτταρινούχο υλικό αποτελείται κυρίως από πολυμερή υδατανθράκων (κυτταρίνη και ημικυτταρίνη) και λιγνίνη και σε μικρότερο ποσοστό από εκχυλίσμα συστατικά, όπως οξέα, άλατα και ανόργανες ενώσεις [Wyman 1994]. Σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία, το κυτταρικό τοίχωμα των φυτών αποτελείται από κυτταρίνη σε εκατοστιαία κατά βάρος περιεκτικότητα ίση με 35- 50%, ημικυτταρίνη σε ποσοστό 20-35% και λιγνίνη σε ποσοστό 10-25% [Saka 1993]. Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη σχηματίζουν ένα σύμπλοκο, του οποίου η διάσπαση είναι καθοριστικής σημασίας, είτε για να εκμεταλλευτούμε τα πολυμερή της κυτταρίνης είτε για να επιτευχθεί αποδοτική υδρόλυση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης προς διαλυτά ζυμώσιμα σάκχαρα (Σχήμα 2.1.). Αντίθετα, αυτό δε μπορεί να συμβεί

με τη λιγνίνη [McMillan 1994]. Ειδικότερα, τα μακρομόρια της κυτταρίνης είναι προσανατολισμένα κατά τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζουν ινώδεις μικροδομές γνωστές ως μικροϊνίδια (microfibrils) με αναλογία 15-40 μακρομόρια ανά μικροϊνίδιο. Στη συνέχεια, μερικά μικροϊνίδια συνδέονται μεταξύ τους και σχηματίζουν τα κυτταρικά ινίδια (fibrils), τα οποία με τη σειρά τους συμπλέκονται με τη βοήθεια των άμορφων μακρομοριακών αλυσίδων των ημικυτταρίνων και της λιγνίνης, οδηγώντας στο σχηματισμό των ινών (fibers).



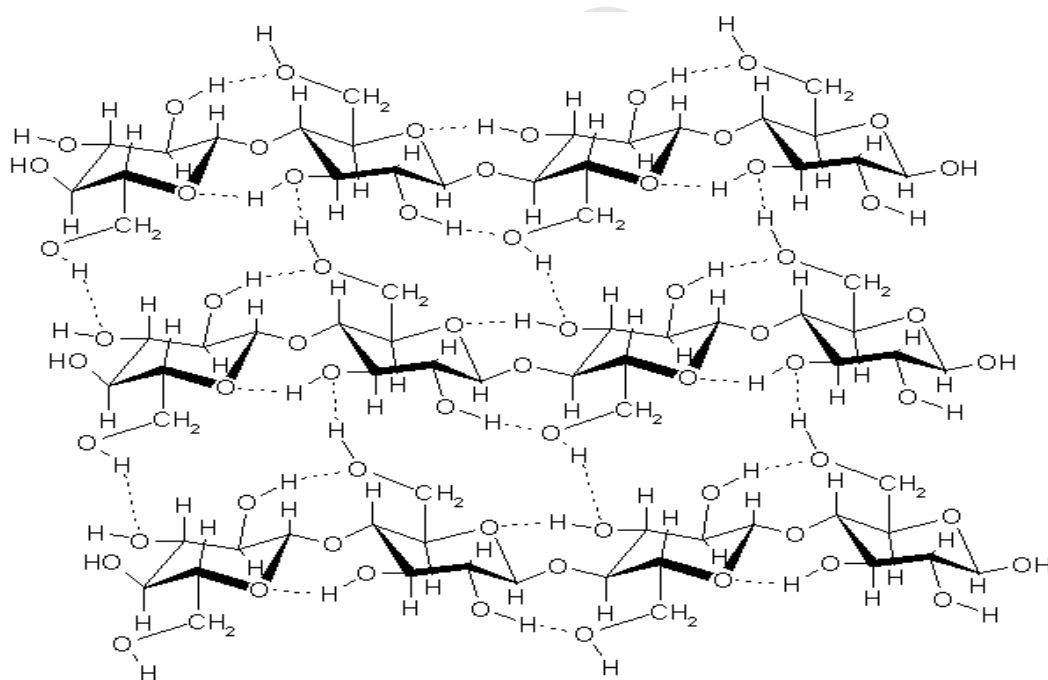
Σχήμα 2.1. Δομή λιγνοκυτταρινούχου υλικού

[<http://www.scidacreview.org/0905/html/biofuel.html>].

### 2.2.1 Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι σε παγκόσμια κλίμακα το αφθονότερο ανανεώσιμο και βιοαποικοδομήσιμο φυσικό πολυμερές (περίπου το 40% της οργανικής ύλης που παράγεται με τη φωτοσύνθεση στα φυτά). Αποτελεί το κύριο δομικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών (cell walls) και εκεί οφείλει το όνομά της. Έχει υπολογιστεί ότι σε ετήσια βάση βιοσυντίθενται περίπου  $10^{10} - 10^{11}$  t κυτταρίνης [Hon, et al 1994].

Η κυτταρίνη είναι γραμμικό πολυμερές που αποτελείται από μονάδες β-D-ανυδρογλυκοπυρανόζης ενωμένες με β-1,4-γλυκοζιτικό δεσμό. Ο χαρακτηρισμός του δεσμού ως β-γλυκοζιτικός αναφέρεται στην κατά 180° στερεοχημική θέση διαδοχικών μονάδων ανυδρογλυκόζης στην αλυσίδα του μακρομορίου. Η θέση β- του υδροξυλίου του άνθρακα 1 απαιτεί τη στροφή της επόμενης μονάδας γλυκόζης περί τον άξονα C1-C4 του πυρανοζιτικού δακτυλίου. Έτσι, η επαναληπτική μονάδα του μορίου της κυτταρίνης είναι η κελλοβιόζη μήκους 103 nm. Ο δακτύλιος της ανυδρογλυκοπυρανόζης έχει διαμόρφωση κλίνης στην επικρατέστερη ισημερινή απεικόνιση, η οποία είναι η πλέον σταθερή. Η μορφή αυτή συντελεί σε μια εξισορροπημένη μορφή ευθυτενών μοριακών αλυσίδων. Γι' αυτό το κυτταρινικό μακρομόριο είναι γραμμικό και παραμένει σε έκταση [Whistler, et al 1970, Hon, et al 1994].

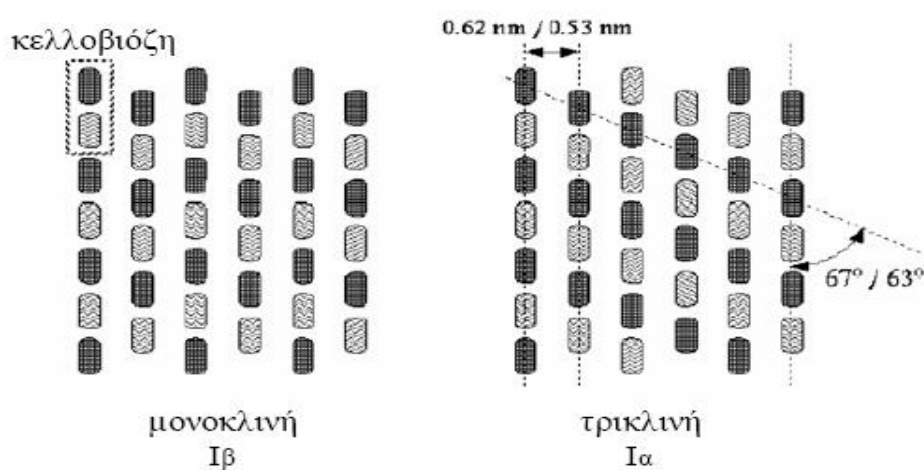


Σχήμα 2.2. Μοριακή δομή κυτταρίνης

[[http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/structure\\_wood\\_pt1.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/structure_wood_pt1.php)]

Κατά μήκος των μοριακών αλυσίδων αναπτύσσονται πολυάριθμοι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων. Έτσι οι μοριακές αλυσίδες διατάσσονται παράλληλα και σχηματίζουν κρυσταλλικές περιοχές, που χαρακτηρίζονται από υψηλή τάξη, και χαμηλής τάξης, άμορφες περιοχές. Με τη μέθοδο περίθλασης

ακτίνων Χ έχουν χαρακτηριστεί πέντε κρυσταλλικές μορφές κυτταρίνης (κυτταρίνη I, II, III, IV και X). Στην κυτταρίνη I η διάταξη των μακρομορίων είναι παράλληλη. Στη φύση η κυτταρίνη, γνωστή ως κυτταρίνη I, διακρίνεται σε δυο κρυσταλλικές δομές, την τρικλινή κυτταρίνη Iα και τη μονοκλινή κυτταρίνη Iβ, οι οποίες διαφέρουν ως προς την κρυσταλλική δομή και τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων (Σχήμα 2.3). Η δομή Iβ είναι πιο σταθερή από τη δομή Iα, η οποία έχει χαρακτηριστεί ως πιο ευάλωτη στην ενζυμική υδρόλυση [Atalla, et al 1984, Hayashi, et al 1997].



Σχήμα 2.3. Μονοκλινή (Iβ) και τρικλινή (Iα) δομή κυτταρίνης I.

Οι άλλες κρυσταλλικές μορφές προκύπτουν από διάφορες κατεργασίες του κυτταρινούχου υλικού. Η κυτταρίνη II προκύπτει από την κυτταρίνη I με μερσερισμό (διόγκωση με υδροξείδιο αλκαλικού μετάλλου) ή με αναγέννηση από διάλυμά της, η κυτταρίνη III προκύπτει από κατεργασία κυτταρίνης I ή II με υγρή αμμωνία ή άνυδρες αλκυλαμίνες, η κυτταρίνη IV με θέρμανση κυτταρίνης II ή III υπό ειδικές συνθήκες, και η κυτταρίνη X σχηματίζεται με κατεργασία βαμβακιού ή ξυλοπολτού με πυκνό οξύ [Hon, et al 1994]. Η σχετική αναλογία κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών ονομάζεται βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης. Στη φυσική κυτταρίνη κυμαίνεται από 70-90% [Whistler, et al 1970].

Ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης στη μορφή που βρίσκεται στα κυτταρικά τοιχώματα δεν μπορεί να προσδιοριστεί επειδή οι διάφορες μέθοδοι

προσδιορισμού προϋποθέτουν συνήθως τη διάλυση των μακρομορίων, η οποία συνεπάγεται τον αναπόφευκτο (μερικό) αποπολυμερισμό τους. Οι μετρήσεις του βαθμού πολυμερισμού αναφέρονται σε παρασκευάσματα κυτταρίνης και η τιμή του επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη μέθοδο απομόνωσης της κυτταρίνης, τη μέθοδο και το διαλύτη διάλυσής της, καθώς και τη μέθοδο προσδιορισμού του μοριακού βάρους [Ott, et al 1956]. Ο βαθμός πολυμερισμού της φυσικής κυτταρίνης στα κυτταρικά τοιχώματα εκτιμάται στο διάστημα τιμών 3000-8000 [Hon 1994].

Τα κυτταρινικά μακρομόρια είναι διευθετημένα παράλληλα σε μικροϊνίδια (microfibrils), σε αναλογία 15-40 μακρομόρια ανά μικροϊνίδιο (πλάτος 10-20 nm). Ανάμεσα και μέσα στα μικροϊνίδια υπάρχουν μικροδιάκενα στα οποία είναι τοποθετημένα τα μη κυτταρινικά συστατικά (κυρίως ημικυτταρίνες, αλλά και λιγνίνη, κ.α). Τα μικροϊνίδια ενωμένα μεταξύ τους σχηματίζουν τα κυτταρινικά ινίδια (fibrils). Ένα ινίδιο κυτταρίνης εξωτερικά θυμίζει μακρύ ραβδί ενώ εσωτερικά έχει ελικοειδή δομή, καθώς η αλυσίδα του κυτταρινικού μακρομορίου υφίσταται έντονες συνεκτικές δυνάμεις. Τα ινίδια συνδέονται με ημικυτταρίνες και λιγνίνη σχηματίζοντας τα κύτταρα ή ίνες.

Η κυτταρίνη είναι αδιάλυτη στους κοινούς διαλύτες λόγω του μεγάλου μήκους των μακρομορίων της και του γεγονότος ότι είναι στενά συνδεδεμένα με ενδομοριακούς και διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου στις θέσεις C-2, C-3 και C-6. Αξιοποίηση της κυτταρίνης για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων προϋποθέτει τη διεύθυνση των αντιδραστηρίων και τη διαθεσιμότητα των υδροξυλίων της με χαλάρωση των ελκτικών δυνάμεων που συγκρατούν τα μόρια, μέσω διόγκωσης ή διάλυσης σε ειδικούς διαλύτες.

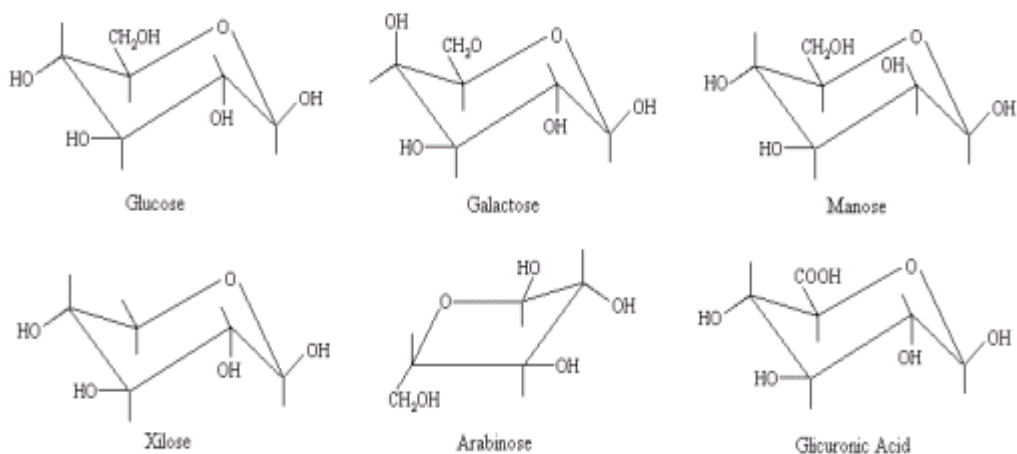
Η κυτταρίνη έχει μεγάλη υγροσκοπικότητα. Τα μόρια του νερού εισχωρούν στις άμορφες περιοχές και στις περιοχές ανάμεσα στα μικροϊνίδια (υπομικροσκοπικό πορώδες) και σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα υδροξύλια της κυτταρίνης. Διόγκωση της κυτταρίνης προκαλείται με διάφορους οργανικούς διαλύτες. Το ποσοστό διόγκωσης εξαρτάται από την πολικότητα και το μέγεθος του μορίου του διαλύτη. Όπως όλοι οι πολυσακχαρίτες, τα μόρια της κυτταρίνης αντιδρούν με τα

υδροξύλια, με τις ακεταλικές ομάδες (γλυκοζιτικούς δεσμούς) και με τις αλδεϋδικές ή ημικεταλικές ομάδες που βρίσκονται στο τέλος κάθε μοριακής αλυσίδας. Αντιδράσεις (αναγωγή σε αλκοολικές ομάδες και οξείδωση σε καρβοξυλικές ομάδες) στη αλδεϋδική ή ημιακεταλική γλυκόζη που βρίσκεται στην άκρη κάθε μορίου κυτταρίνης έχουν μόνο αναλυτική σπουδαιότητα, αφού ο αριθμός αυτών των ομάδων είναι πολύ μικρός. Στις αντιδράσεις με τις ακεταλικές ομάδες περιλαμβάνονται κυρίως οι αντιδράσεις αποικοδόμησης (αποπολυμερισμού) με οξέα, βάσεις, ένζυμα, φως και θερμότητα. Ο μεγαλύτερος αριθμός των χημικών αντιδράσεων της κυτταρίνης, στις οποίες βασίζεται και η παραγωγή σχεδόν όλων των παραγώγων της, περιλαμβάνει αντιδράσεις προσθήκης, αντικατάστασης και οξείδωσης των υδροξυλίων κατά μήκος των μορίων της κυτταρίνης. Τέλος, η κυτταρίνη έχει την ιδιότητα να σχηματίζει συμπολυμερή. [Fengel, et al 1984]

### 2.2.2 Ημικυτταρίνες

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 [Magee, et al 1985].





Σχήμα 2.4. Δομικά στοιχεία ημικυτταρίνης

[<http://www.engin.umich.edu/dept/che/research/savage/energy.html>].

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 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 [Janson, et al 1987, Fengel, et al 1984]. 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 [Kosikova, et al 1978].

Οι ημικυτταρίνες ως πολυσακχαρίτες μοιάζουν με την κυτταρίνη στη χημική δομή και στις χημικές ιδιότητες. Τα υδροξύλιά τους σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και δίνουν αντιδράσεις προσθήκης, αντικατάστασης και οξείδωσης. Τα μακρομόρια αποικοδομούνται με την επίδραση οξέων, αλκάλων, οξειδωτικών ουσιών και ενζύμων. Οι διαφορές στη χημική δραστικότητα 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 δραστικότητα ημικυτταρινών και κυτταρίνης είναι το μικρότερο μέγεθος των μακρομορίων των πρώτων, οι πλευρικές τους διακλαδώσεις και η δέσμευση πολλών υδροξυλίων σε ακετυλομάδες [Fengel, et al 1984].

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 κρυσταλλινών και μεγαλύτερης υγροσκοπικότητας). Όλες οι ημικυτταρίνες είναι αδιάλυτες σε οργανικούς διαλύτες, ενώ διογκώνονται σ' αυτούς με τρόπο ανάλογο της διόγκωσης της κυτταρίνης. [Fengel, et al 1984].

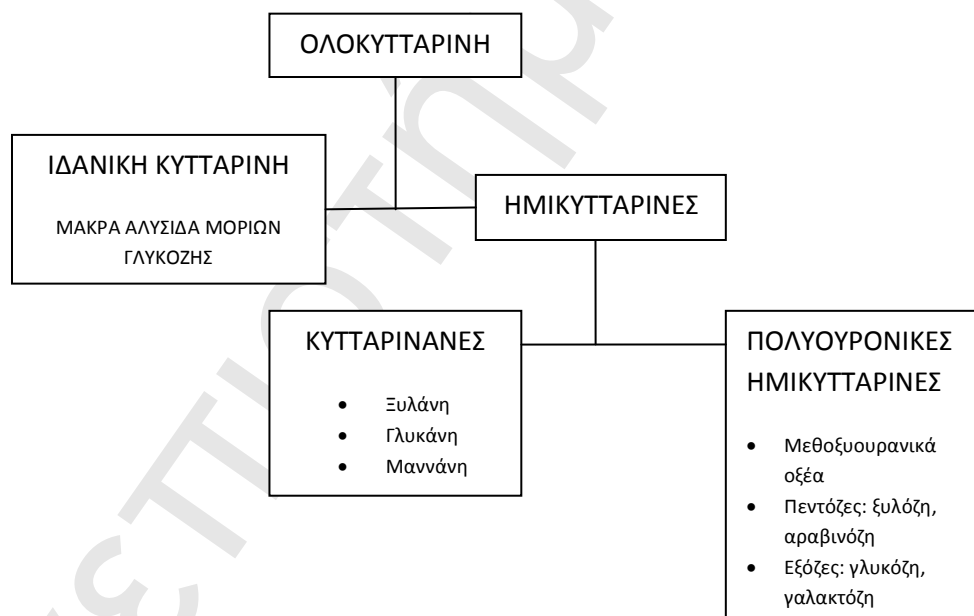
Οι ημικυτταρίνες διαίρονται σε δυο κατηγορίες τις κυτταρινάνες και τις πολυουρονικές κυτταρίνες, διάκριση σημαντική για την εξήγηση φαινομένων που παρουσιάζονται στην όξινη υδρόλυση.

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-, ακετυλ-ομάδες 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 2.5.



Σχήμα 2.5. Ταξινόμηση υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος.

### 2.2.3 Λιγνίνη

Η λιγνίνη είναι το δεύτερο μετά την κυτταρίνη αφθονότερο συστατικό της φυτικής βιομάζας. Έχει υπολογιστεί ότι περίπου  $2 \cdot 10^{10}$  t λιγνίνης βιοσυντίθενται σε ετήσια βάση. Η λιγνίνη είναι φυσικό πολυμερές, τρισδιάστατο και άμορφο και προέρχεται από τον οξειδωτικό συμπολυμερισμό τριών φαινυλ-πρωπεϊνικών αλκοολών της π-κουμαριλικής, της κωνυφερυλικής και της σιναπυλικής αλκοόλης. Χαρακτηρίζεται από μοριακή ετερογένεια λόγω των διαφορών στην σύνθεση των μονομερών δομικών μονάδων και στη συχνότητα των διαμοριακών δεσμών, καθώς και λόγω της ύπαρξης συμπολυμερισμών. Ανάλυση χαρακτηριστικών ομάδων στη λιγνίνη έχει αποδείξει την παρουσία ελεύθερων φαινολικών υδροξυλίων, σημαντικό ποσοστό αλειφατικών υδροξυλίων και μικρό ποσοστό αρωματικών καρβοξυλίων.

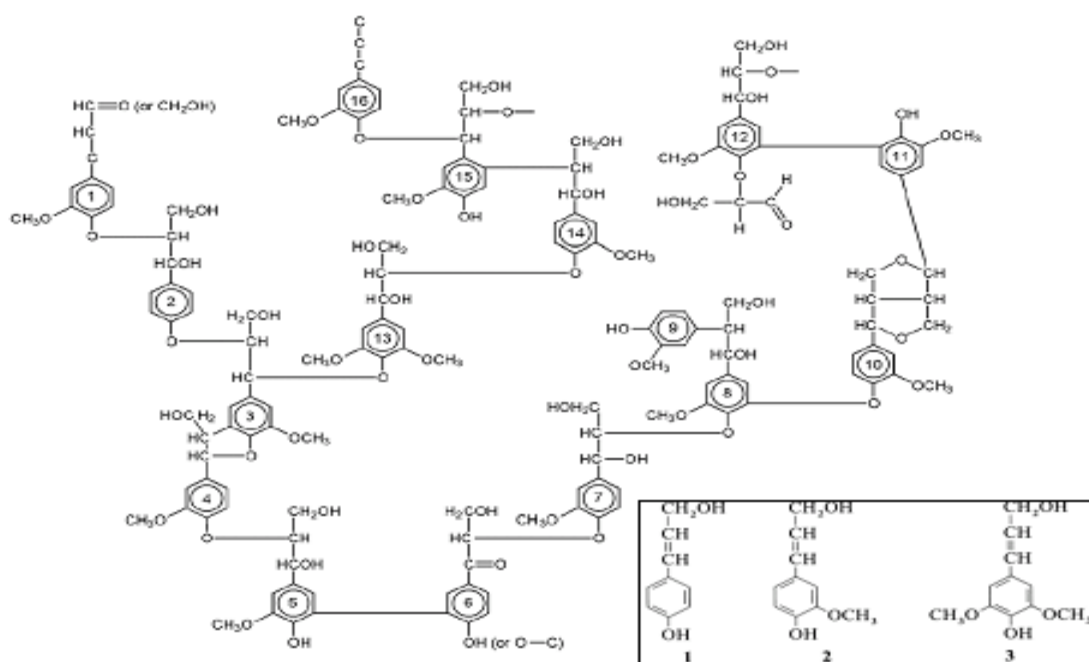
Στο πολυμερές μόριο της λιγνίνης οι δομικές μονάδες του φαινυλοπροπανίου ενώνονται μεταξύ τους με αιθερικούς δεσμούς (-C-O-C-) και δεσμούς άνθρακα (-C-C). Οι αιθερικοί δεσμοί σχηματίζονται μεταξύ των αλειφατικών υδροξυλίων της αλυσίδας του προπανίου, μεταξύ ενός αλειφατικού και ενός φαινολικού υδροξυλίου και μεταξύ δύο φαινολικών υδροξυλίων. Οι δεσμοί άνθρακα σχηματίζονται μεταξύ δύο δακτυλίων του φαινυλοπροπανίου, μεταξύ των αλειφατικών αλυσίδων του προπανίου ή μεταξύ ενός δακτυλίου και ενός αλειφατικού άνθρακα.

Η χημική δομή της λιγνίνης στα διάφορα σημεία της ίνας (μεσοκυτταρική ουσία, δευτεροταγή τοιχώματα) είναι διαφορετική. Η λιγνίνη βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στην μεσοκυτταρική ουσία ενώ σε μικρότερη στα τοιχώματα των ινών. Επειδή όμως τα τοιχώματα των ινών αποτελούν το 90% περίπου του όγκου των κυτταρικών ιστών, το μεγαλύτερο ποσοστό της φυτικής λιγνίνης εντοπίζεται σε αυτό το τμήμα. Δεν έχει ακόμα αποσαφηνιστεί αν η λιγνίνη στη φυσική της μορφή στα κυτταρικά τοιχώματα αποτελείται από αθροίσματα πολυμερών μορίων ή αποτελεί ένα συνεχές τρισδιάστατο πολυμερές πλέγμα. Είναι όμως αποδεκτό ότι τα μόρια ή το μόριο της λιγνίνης δεν έχει κανονική διάταξη αλλά σχηματίζει μια άμορφη μάζα μέσα στην οποία είναι εμβυθισμένα τα μακρομόρια της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών. Γενικά πιστεύεται ότι μεταξύ λιγνίνης και πολυσακχαριτών

αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου, δυνάμεις Van der Waals και άλλου τύπου δεσμοί [Sarkanen 1970]. Λόγω της αδυναμίας ποσοτικής απομόνωσης της λιγνίνης των φυτών χωρίς προηγούμενη χημική ή μηχανική κατεργασία, το πραγματικό μοριακό βάρος της είναι άγνωστο. Τα μοριακά βάρη απομονωμένων κλασμάτων λιγνίνης που έχουν υποστεί αναγκαία και μάλλον τυχαία αποικοδόμηση σε διάφορα μεγέθη κυμαίνονται από  $10^2$  σε  $10^6$  (αντίστοιχος βαθμός πολυμερισμού μέχρι και 500), αντανακλώνοντας την προέλευση της λιγνίνης, τη διαδικασία απομόνωσης, το βαθμό καθαρότητας και τη μέθοδο μέτρησης. Η λιγνίνη, όπως και οι πολυσακχαρίτες είναι αδιάλυτη στο νερό. Χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβη ουσία. Έτσι, όταν η λιγνίνη βρίσκεται σε μίγμα με τους πολυσακχαρίτες περιορίζει τη διόγκωσή τους στο νερό. Ένα μεγάλο μέρος της πρωτολιγνίνης (όπως αποκαλείται η λιγνίνη στη φυσική της κατάσταση στα κυτταρικά τοιχώματα) είναι διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες (ακετόνη, διοξάνιο, μεθανόλη, αιθανόλη κ.α) [Fengel, et al 1984]. Γενικά η παρουσία της λιγνίνης προστατεύει την κυτταρίνη, προσδίδοντάς της δομική ακαμψία και σταθερότητα. Η απομάκρυνση της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης μπορεί να αποκαλύψει σημεία στην επιφάνεια της κυτταρίνης που είναι ευάλωτα στην ενζυμική υδρόλυση.

Γενικά αναφέρονται δυσκολίες στην απομόνωση της λιγνίνης από τα άχυρα δημητριακών σε καθαρή μορφή (με άλεση ή επίδραση ενζύμων ή αλκάλων) σε σύγκριση με τη λιγνίνη ξύλων και αποδίδονται σε πιθανούς πολυάριθμους δεσμούς των μακρομορίων της με πολυσακχαρίτες και κυρίως με αραβινογλουκουροξυλάνη, το κύριο συστατικό των ημικυτταρινών των δημητριακών [Scalbert, et al 1986, Neilson, et al 1982]. Πιστεύεται ότι οι δεσμοί αυτοί σχηματίζονται με ενδιάμεσες διασταυρώσεις φερουλικών οξέων. Επιπλέον, σε απομονωμένα κλάσματα λιγνίνης ημικυτταρινών έχουν ανιχνευθεί σημαντικά ποσοστά πρωτεϊνών και πυριτικών ομάδων [Gaillard 1965].

Λόγω της παρουσίας ενός μεγάλου αριθμού χημικών ομάδων και δεσμών η λιγνίνη έχει μεγάλη χημική δραστηριότητα. Έτσι, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις στα άτομα άνθρακα της πλευρικής ομάδας του προπανίου, στον αρωματικό πυρήνα, στην ομάδα μεθοξυλίου και στη λιγότερο συχνή ομάδα του φαινολικού υδροξυλίου.



Σχήμα 2.6. Παράδειγμα πιθανής δομής της λιγνίνης με τα τρία κυρίως μονομερή κάτω δεξιά [http://www.ecn.nl/units/bkm/biomass-coal/transportation-fuels-and-chemicals/transportation-fuels/biomass-pre-treatment-fractionation/].

### 2.2.3 Τέφρα και εκχυλίσματα

Η τέφρα περιλαμβάνει όλα τα ανόργανα συστατικά που χρειάζονται για την ανάπτυξη φυτικής ύλης και προσδιορίζεται με καύση και πύρωση της φυτικής ύλης στους 600°C. Τα κυρίαρχα συστατικά της είναι ανθρακικά άλατα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, όπως και διάφορα άλλα άλατα. Η περιεκτικότητα του ξύλου σε τέφρα είναι συνήθως μικρότερη του 1% κατά βάρος. Γενικά τα αγροτικά υπολείμματα έχουν μεγαλύτερο περιεχόμενο σε τέφρα και πρωτεΐνες. Η τέφρα διαλύεται σε μεγάλο βαθμό στα αλκάλια ενώ στα αραιά οξέα, αυξάνει την κατανάλωση χημικών αντιδραστηρίων και δημιουργεί προβλήματα στην ποιότητα του υδρολύματος που λαμβάνεται κατά την όξινη υδρόλυση.

Ως εκχυλίσματα ορίζονται οι οργανικές ουσίες που περιέχονται σε σημαντικό ποσοστό στα λιγνικυτταρινούχα και είναι δυνατόν να εκχυλιστούν σε διάφορα συστήματα διαλυτών χωρίς να μεταβληθεί σημαντικά η δομή του υλικού. Ο

διαλύτης εκχύλισης μπορεί να είναι νερό, αιθέρας, αλκοόλη ή μείγμα βενζολίου – αλκοόλης (2:1). Τα εκχυλίσματα διαιρούνται γενικά σε 3 ομάδες :

- τερπένια
- ρητίνες
- φαινόλες

Στα εκχυλίσματα συγκαταλέγονται επίσης μικρές ποσότητες ουσιών που δεν ανήκουν στο κυτταρικό τοίχωμα, όπως πρωτεΐνες, αιθέρια έλαια και χρωστικές ουσίες. Τα εκχυλίσματα εναποτίθενται στους κενούς χώρους και τις κυτταρικές κοιλότητες του ξύλου και εκεί οφείλεται κατά κύριο λόγο η ευκολία στο διαχωρισμού τους. Το ποσοστό των εκχυλισμάτων σε είδη ξύλου της εύκρατης ζώνης είναι μικρό, 0,5-2%, και είναι αυξημένο στις ρίζες και στους τραυματικούς ιστούς. Το ποσοστό των εκχυλισμάτων σε ξύλο τροπικών ειδών μπορεί να φθάσει μέχρι και 10-15%. Μερικές από τις ουσίες αυτές μπορεί να έχουν τεχνολογικό ενδιαφέρον ενώ άλλες μπορεί να παίζουν παρεμποδιστικό ρόλο στις κατεργασίες της φυτικής ύλης.

### **2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

- Στην κυτταρίνη οφείλεται η μεγάλη αντοχή του ξύλου σε εφελκυσμό παράλληλα προς τον κατά μήκος άξονα του κορμού.
- Η υψηλή αντοχή του ξύλου σε θλίψη, καθώς και η ελαστικότητά του, οφείλονται στην ύπαρξη της λιγνίνης στη μεσοκυττάρια στρώση.
- Η ιδιότητα του ξύλου να προσλαμβάνει υδρατμούς από την ατμόσφαιρα (υγροσκοπικότητα) οφείλεται στα ελεύθερα υδροξύλια (OH-) κυρίως των ημικυτταρινών.
- Τα εκχυλίσματα επηρεάζουν το χρώμα, την οσμή και κυρίως την ανθεκτικότητα του ξύλου σε προσβολές από βακτήρια, μύκητες και έντομα.

Πίνακας 2.1. Περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνες και λιγνίνη σε διάφορα αγροτικά κατάλοιπα και απόβλητα [ΣΠΥΡΟΥ – ΣΙΟΥΛΑ 2011].

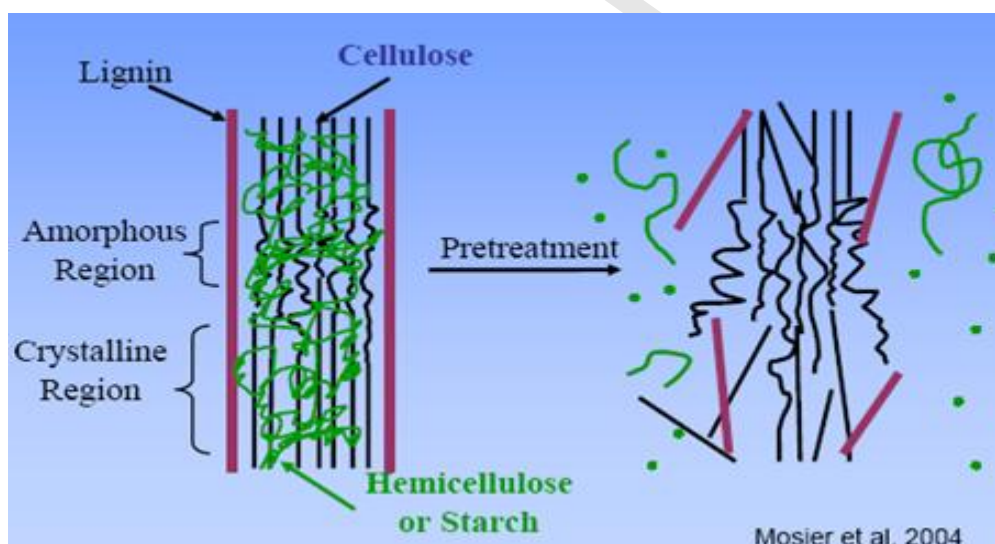
Λιγνοκυτταρινούχα υλικά	Κυτταρίνη (%)	Ημικυτταρίνες (%)	Λιγνίνη (%)
Σκληρό ξύλο	40 – 55	24 – 40	18 - 25
Μαλακό ξύλο	45 – 50	25 – 35	25 – 35
Κέλυφος καρδιού	25 – 30	30 – 35	30 – 40
Κώνος καλαμποκιού	45	35	15
Γρασίδι	25 – 40	35 - 50	10 – 30
Χαρτί	85 – 99	0	0 – 15
Άχυρο σιταριού	30	50	15
Φύλλα	15 – 20	80 – 85	0
Χαρτί εφημερίδας	40 – 55	25 – 40	18 – 30
Χαρτόνι	60 - 70	10 - 20	5 – 10



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 3.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Κατά τη επεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας πραγματοποιείται αφαίρεση της λιγνίνης (απολιγνίνωση) και μερική ή ολική υδρόλυση της ημικυτταρίνης ελαχιστοποιώντας τις ζημιές στις ίνες κυτταρίνης ώστε να διατηρηθεί η αντοχή του χαρτοπολτού.



Σχήμα 3.1. Διάσπαση της λιγνίνης και απελευθέρωση της κυτταρίνης και ημικυτταρίνης μέσω ειδικής προεπεξεργασίας [<http://www.ecn.nl/units/bkm/biomass-coal/transportation-fuels-and-chemicals/transportation-fuels/biomass-pre-treatment-fractionation/>].

Ένα μεγάλο εύρος μεθόδων επεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων πρώτων υλών έχει δοκιμαστεί από πολλούς ερευνητές, οι οποίες μπορούν γενικά να ταξινομηθούν σε φυσικές, φυσικοχημικές, χημικές και βιολογικές μεθόδους.

Οι φυσικές μέθοδοι περιλαμβάνουν μηχανικές διεργασίες, όπως τεμαχισμό ή άλεση και μη μηχανικές, όπως ακτινοβολία ακτινών  $\gamma$ , ακτινοβολία μικροκυμάτων και

πυρόλυση. Οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους έχουν περιορισμένη αποτελεσματικότητα και συχνά έχουν μεγάλο κόστος.

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν χρήση ατμού –με ή χωρίς αποσυμπίεση (έκρηξη)- με ή χωρίς κατάλυση οξέων, αμμωνίας ή CO<sub>2</sub>. Οι φυσικές και φυσικοχημικές μέθοδοι οδηγούν σε μείωση του μεγέθους και συμπύκνωση της πρώτης ύλης, αποκρυσταλλοποίηση και μείωση του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης, αύξηση της επιφάνειας πρόσβασης και του μεγέθους των πόρων, εξασθένιση και μερικό αποπολυμερισμό της λιγνίνης, μερική υδρόλυση της ημικυτταρίνης.

Οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν χρήση αραιού ή πυκνού οξέος, αλκαλική υδρόλυση, υγρή οξείδωση και χρήση οργανικών διαλυτών. Οι χημικές μέθοδοι έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της κρυσταλλικότητας και του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης, μερική ή ολική υδρόλυση της ημικυτταρίνης και απομάκρυνση της λιγνίνης.

Οι βιολογικές μέθοδοι χρησιμοποιούν μύκητες για την αποδόμηση της λιγνίνης και μείωση του βαθμού πολυμερισμού της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης. Απαιτούν μικρά ποσά ενέργειας και είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται ο πολύ αργός ρυθμός υδρόλυσης, ο δηλητηριασμός των μικροοργανισμών από παράγωγα της λιγνίνης και η σημαντική απώλεια ξυλάνης και μαννάνης (πολυμερές της μαννόζης). Οι βιολογικές μέθοδοι μπορούν να θεωρηθούν αποδοτικές ως προς το κόστος εάν συνδυαστούν με άλλες φυσικές ή χημικές μεθόδους. [Pandey 2009]

## 3.2 ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ - ΑΠΟΛΙΓΝΙΝΩΣΗ

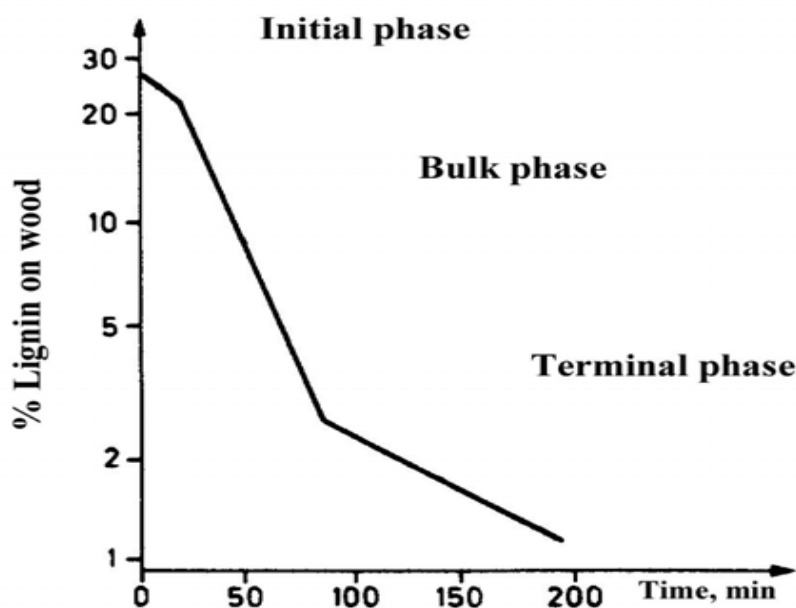
### 3.2.1 Γενικά

Η αλκαλική υδρόλυση είναι ένας χημικός τρόπος με τον οποίο επιτυγχάνεται η απομάκρυνση της λιγνίνης (απολιγνίνωσης), διασπώντας το πολυμερές της σε διαλυτά θραύσματα. Παράλληλα κατά την αλκαλική υδρόλυση παραμένουν σε μεγάλο βαθμό αναλλοίωτες οι ίνες κυτταρίνης ώστε να διατηρεί ο χαρτοπολτός την αντοχή του.

Κατά την αλκαλική υδρόλυση το άχυρο εμβαπτίζεται σε δοχείο υδατικού ανθρακικού νατρίου (NaOH). Η κατεργασία πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου σε θερμοκρασίες περίπου 170 ° C για περίπου δύο ώρες, ανάλογα με τον βαθμό της επιθυμητής απολιγνίνωσης. Το υδροξείδιο αντιδρά με την λιγνίνη προκαλώντας την διάσπαση του πολυμερούς σε μικρότερα θραύσματα, διαλυτά στο νερό. Ο χαρτοπολτός αυτής της διαδικασίας (soda pulping) έχει μικρότερη αντοχή σε σχέση με τον χαρτοπολτό της μεθόδου kraft λόγω ότι η τελευταία κατεργασία γίνεται σε λιγότερο χρόνο εξαιτίας της προσθήκης θειικού νατρίου στο μίγμα κατεργασίας. [Smook 1992]

Η απολιγνίνωση συμβαίνει τροποποιώντας της δομή της λιγνίνης με δύο τρόπους. Ο πρώτος είναι η αποικοδόμηση της λιγνίνης σε μικρότερες μονάδες με διάσπαση των δεσμών του πολυμερούς. Ο δεύτερος είναι η εισαγωγή υδρόφιλων ομάδων μέσα στο πολυμερές και στα διασπασμένα θραύσματα, καθιστώντας τη λιγνίνη περισσότερο διαλυτή στο υγρό κατεργασίας. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει όταν οι δεσμοί που συγκρατούν τις μονάδες του φαινυλοπροπανίου διασπώνται, δημιουργώντας έτσι ελεύθερες φαινολικές ομάδες υδροξυλίου. Η παρουσία αυτών των ομάδων υδροξυλίων αυξάνει την υδροφιλικότητα της λιγνίνης και των θραυσμάτων της. Έτσι, η διαλυτότητα της λιγνίνης στο υγρό κατεργασίας αυξάνεται. Εν τω μεταξύ, οι δεσμοί του άνθρακα (-C-C-) είναι πιο σταθεροί και έχουν την τάση να επιβιώνουν της διάσπασης από την αλκαλική διεργασία. [Sjöström 1993]

Η απολιγνίνωση γίνεται σε τρία διακριτά στάδια που περιλαμβάνουν το αρχικό (initial phase), το κύριο (bulk phase) και το τελικό στάδιο (terminal phase). Τα τρία στάδια απολιγνίνωσης φαίνονται στο σχήμα 3.1. Η αρχική φάση της απολιγνίνωσης που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες κάτω των 150 ° C, οδηγεί στη διάλυση της λιγνίνης κατά 15-20% και 20-25% του υδατανθράκων που περιέχονται στο λιγνοκυτταρινούχο υλικό. Κατά την εξέλιξη της κατεργασίας και σε θερμοκρασία άνω των 150 ° C ξεκινάει η κύρια φάση της απολιγνίνωσης. Η κύρια φάση περιλαμβάνει την περίοδο θέρμανσης από 150 ° C έως 170 ° C και την κατεργασία στους 170 ° C, και οδηγεί σε διάλυση ποσοστού περίπου 60% της λιγνίνης. Η τελική φάση απολιγνίνωσης περιλαμβάνει την τελική επεξεργασία μετά στους 170 °C και οδηγεί σε διάλυση περίπου 10-15% της λιγνίνης που υπάρχει αρχικά στο υλικό. Σε αυτό το σημείο αρχίζει να αυξάνεται ο ρυθμός υδρόλυσης των υδατανθράκων (κυτταρίνη, ημικυτταρίνες) και να μειώνεται ο ρυθμός διάλυσης της λιγνίνης επομένως πρέπει να τερματιστεί η κατεργασία ώστε να αποτραπεί η παραγωγή χαρτομάζας χαμηλής αντοχής, και η υπόλοιπη λιγνίνη θα πρέπει να αφαιρεθεί χρησιμοποιώντας εναλλακτικές τεχνικές απολιγνίνωσης.



Σχήμα 3.2. Ποσοστό λιγνίνης σε σχέση με τον συνολικό χρόνο κατεργασίας [Axegard, et al 1983].

Πίνακας 3.1. Συστατικά επί τοις εκατό λιγνοκυτταρινούχων υλικών μετά από αλκαλική υδρόλυση [University of Washington. <http://www.cfr.washington.edu/classes.pse.476/schedule.htm>]

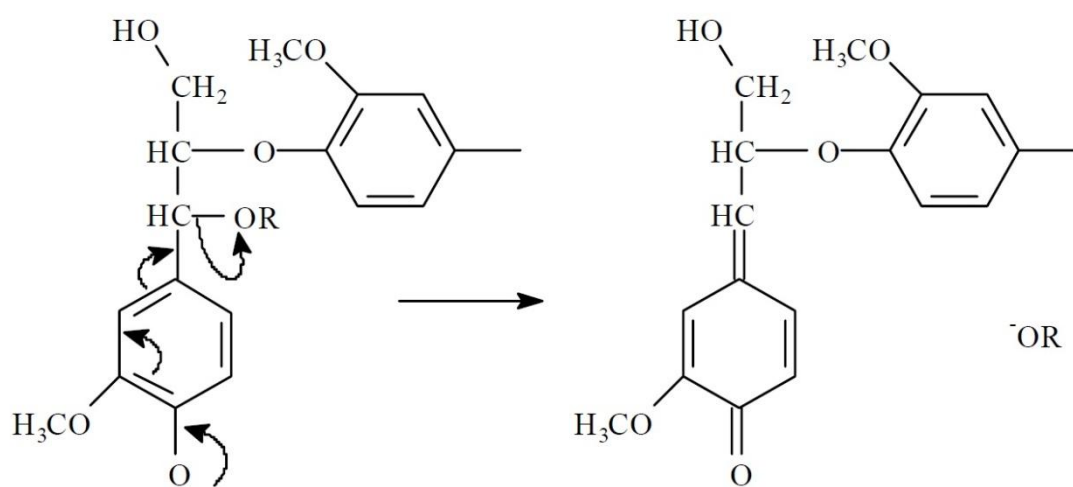
	Pine		Birch	
	Before	After	Before	After
Cellulose	39	35	40	34
Glucomannan	17	4	3	1
Xylan	8	5	30	16
Other Carb.	5	-	4	-
Lignin	27	3	20	2
Extractives	4	0,5	3	0,5

Ο χαμηλός ρυθμός διάλυσης της λιγνίνης στην τελική φάση της κατεργασίας θα μπορούσε ενδεχομένως να αποδοθεί στο γεγονός ότι ενώ οι αντιδράσεις στην τελική φάση απαιτούν υψηλή αλκαλικότητα, η συγκέντρωση της άλκαλης σε αυτό το στάδιο κατεργασίας είναι σημαντικά χαμηλότερη από ό,τι στις προηγούμενες φάσεις, γεγονός που οφείλεται σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης με διάφορα προϊόντα αποικοδόμησης που παράγονται κυρίως από υδατάνθρακες. Τα οξέα που σχηματίζονται κατά την υδρόλυση των υδατανθράκων καταναλώνουν 60-70% άλκαλης ενώ 10% άλκαλης χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση ουρονικών και οξικών οξέων και 20-30% καταναλώνεται στην διάλυση των προϊόντων αποικοδόμησης της λιγνίνης. Έχει επίσης δειχθεί ότι η θραυσματοποιημένη λιγνίνη καθιζάνει εντός των ινών των υδατανθράκων όπου η αλκαλικότητα είναι χαμηλή. Επομένως, είναι δύσκολη η διάλυση της. [Iversen, et al 1986, Gierer, et al 1986]

### 3.2.2 Χημικές αντιδράσεις διάσπασης λιγνίνης

Οι κύριες αντιδράσεις της λιγνίνης κατά την αλκαλική υδρόλυση μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες, αντιδράσεις διάσπασης και αντιδράσεις συμπύκνωσης. Οι αντιδράσεις διάσπασης οδηγούν στην απελευθέρωση των

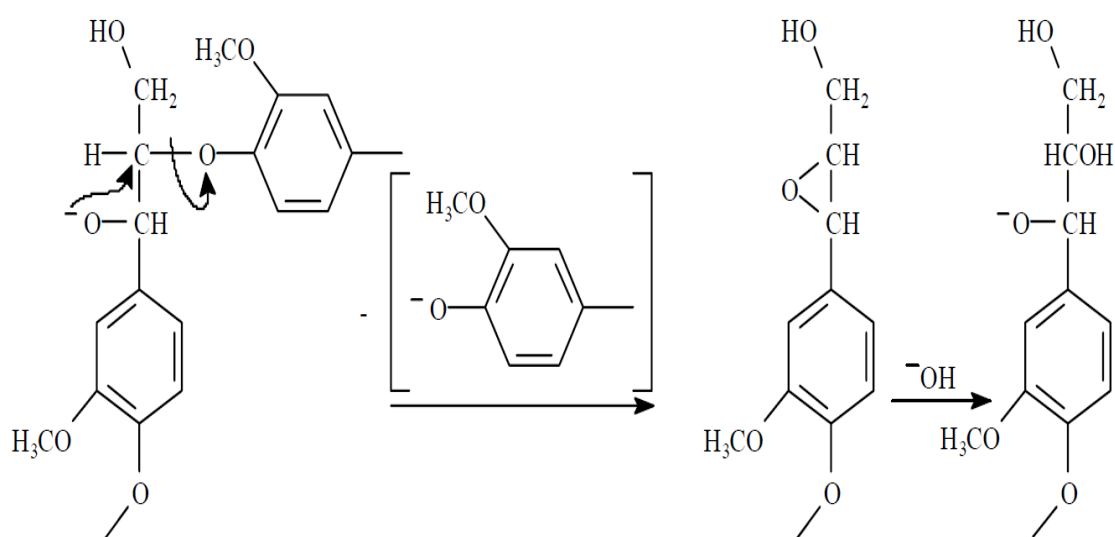
θραυσμάτων λιγνίνης και τελικά στη διάλυσή του πολυμερούς της. Οι επικρατέστερες αντιδράσεις περιλαμβάνουν τη διάσπαση των α-αρυλ και β-αρυλ αιθερικών δεσμών. Ο α-αρυλ αιθερικός δεσμός διασπάται εύκολα, η αντίδραση περιλαμβάνει την αναδιάταξη της φαινολικής δομής στην αντίστοιχη δομή μεθίδιου κινόνης με την εξάλειψη του α-αροξυ υποκαταστάτη. Το σχήμα 3.3 απεικονίζει αυτό το είδος της διάσπασης.



Σχήμα 3.3. Αλκαλική διάσπαση των α-αρυλ αιθερικών δεσμών σε φαινολικές μονάδες φαινυλοπροπανίου [[http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas\\_art/technical\\_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf](http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/technical_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf)]

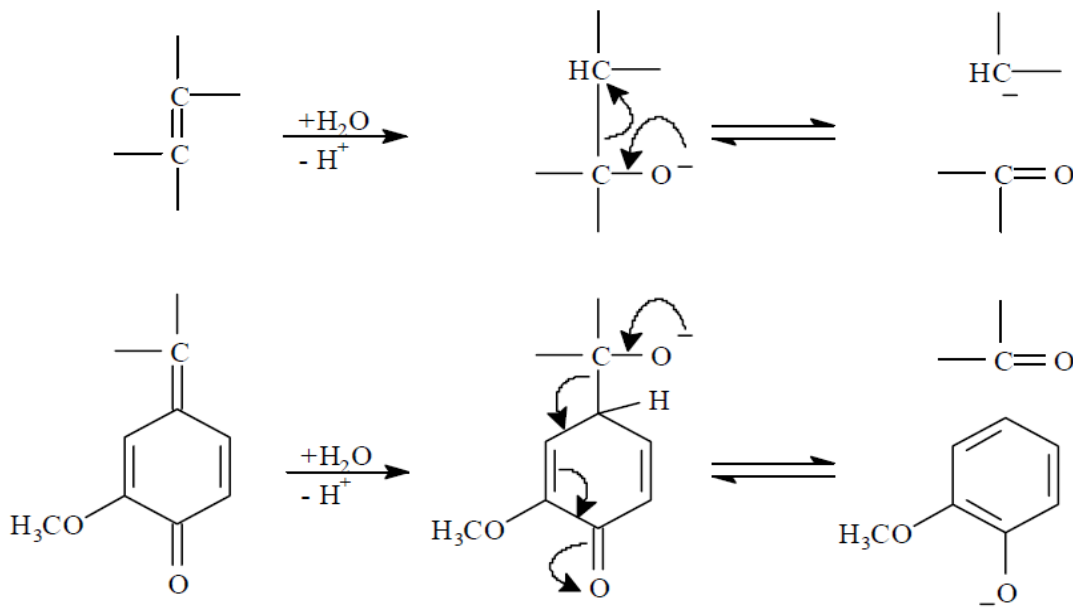
Εφόσον έχουν διασπαστεί οι α-αρυλ και β-αρυλ αιθερικοί δεσμοί σε φαινολικές μονάδες, χρειάζεται περαιτέρω διάσπαση της λιγνίνης όπου απαιτούνται περισσότερο δραστικές συνθήκες όπως αυτές που επικρατούν κατά τη διάρκεια της κύριας φάσης της αλκαλικής υδρόλυσης. Η κύρια αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε αυτήν την κύρια φάση της αλκαλικής υδρόλυσης είναι η διάσπαση των β-αρυλ αιθερικών δεσμών σε μη φαινολικές μονάδες. Η διάσπαση των β-αρυλ αιθερικών δεσμών σε μη φαινολικές μονάδες είναι μια σχετικά αργή αντίδραση που εξαρτάται από τις μονάδες φαινυλοπροπανίου που έχουν υδροξύλιες ομάδες στον α-ή γ-άνθρακα. Αυτές οι ομάδες μπορούν να διαχωριστούν υπό ακραίες αλκαλικές

συνθήκες, σχηματίζοντας ένα ανιόν αλκοξειδίου. Μία πυρηνόφιλη επίθεση στον β-άνθρακα, μέσω μιας γειτονικής ομαδικής αντίδρασης, οδηγεί σε μια ενδιάμεση οξιράνη με ταυτόχρονη εξάλειψη του β-αροξυ υποκαταστάτη. Επόμενες προσβολές από τα πυρηνόφιλα που βρίσκονται στο μίγμα κατεργασίας (υδροξειδίου ιόντα), σπάνε τον εποξειδικό δακτυλίου, παράγοντας διόλες ή δομές θειογλυκόλης όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4. Αλκαλική διάσπαση των β-aryl αιθερικών δεσμών σε μη φαινολικές μονάδες φαινυλοπροπανίου [[http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas\\_art/technical\\_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf](http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/technical_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf)]

Σε αντίθεση με τις αντιδράσεις θραυσματοποίησης των αιθερικών δεσμών, η διάσπαση των δεσμών άνθρακα (-C-C-) συμβάλει σε ένα μικρό ποσοστό της συνολικής υδρόλυσης της λιγνίνης. Η διάσπαση αυτή που λαμβάνει χώρα στις πλευρικές αλυσίδες και μεταξύ των πλευρικών αλυσίδων και των αρωματικών πυρήνων, συχνά έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό νέων δεσμών καρβονυλίου. Ένα παράδειγμα της διάσπασης των δεσμών του άνθρακα από τις αντιδράσεις αλδεϋδών απεικονίζεται στο σχήμα 3.5.



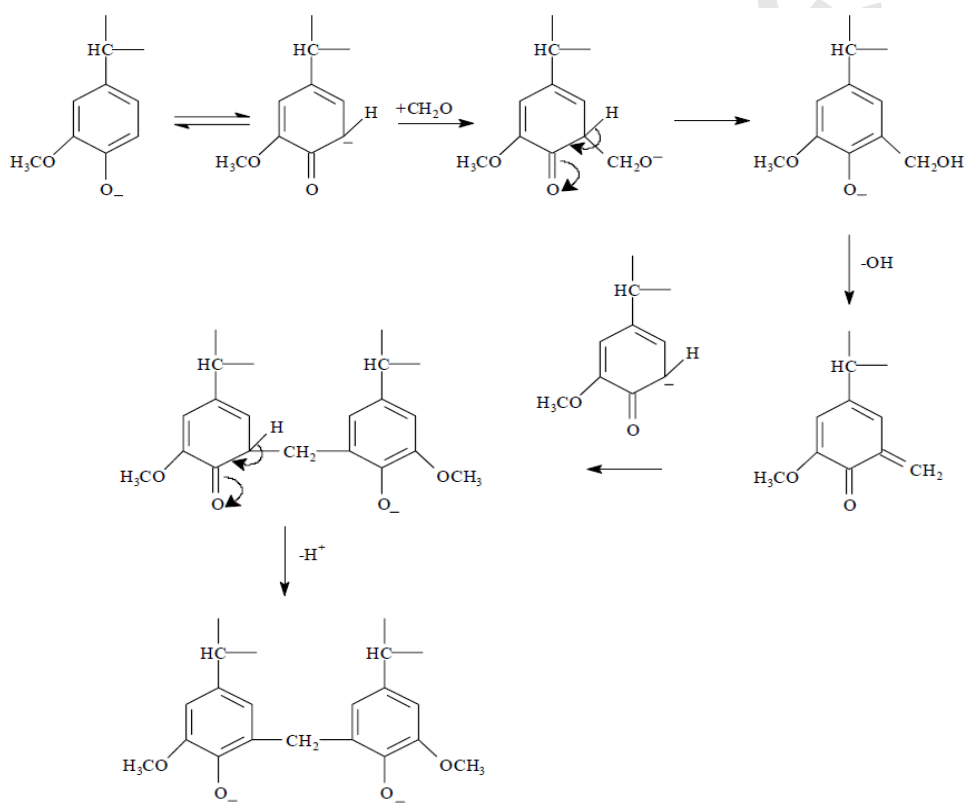
Σχήμα 3.5. Αλκαλική διάσπαση των δεσμών άνθρακα (-C-C-) από τις αντιδράσεις αλδοειδών [[http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas\\_art/technical\\_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf](http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/technical_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf)]

### 3.2.3 Χημικές αντιδράσεις συμπύκνωσης

Οι αντιδράσεις διάσπασης θεωρείται ότι αντισταθμίζονται από τις αντιδράσεις συμπύκνωσης κατά τη διάρκεια της αλκαλικής υδρόλυσης. Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης οδηγούν στο σχηματισμό δεσμών που αντιστέκονται στο σπάσιμο παρουσία της άλκαλης, αυξάνοντας έτσι το μοριακό μέγεθος των θραυσμάτων λιγνίνης που μπορεί να οδηγήσει στην καθίζηση τους και συνεπώς στην δύσκολη διάλυση τους. Πρωταρχικές αντιδράσεις συμπύκνωσης συμβαίνουν όταν τα ενδιάμεσα μεθίδια κινόνης σχηματίζονται με την απομάκρυνση του α-υποκαταστάτη, ενώ δευτερεύουσες αντιδράσεις συμπύκνωσης συμβαίνουν όταν δομές μεθιδίου κινόνης σχηματίζονται μετά από μία διάσπαση αιθερικού δεσμού. Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης μπορεί να θεωρηθούν ως πρόσθετα προϊόντα σύζευξης (Michael αντιδράσεις) όπου τα μεθίδια κινόνης, ή οι δομές ενόνης της πλευρικής αλυσίδας λειτουργούν ως αποδέκτες καρβανιόντων από τις φαινολικές ή ενολικές μονάδες.



Το σχήμα 3.6 απεικονίζει την αλκαλική συμπύκνωση των φαινολικών μονάδων. Σε αυτές τις αντιδράσεις, η φορμαλδεΐδη, απελευθερώνεται από ενδιάμεσα μεθίδια κινόνης, αποτελώντας άλλον έναν σημαντικό αποδέκτη καρβανιόντων από φαινολικές δομές. Η υδροξυλιοβενζυλική αλκοόλη παράγεται από την προσθήκη ενός καρβανιόντος σε ένα ενδιάμεσο μεθίδιο κινόνης. Αυτό το πρωτογενές προϊόν προσθήκης μετατρέπεται στο αντίστοιχο ο-μεθίδιο κινόνης. Ένα άλλο καρβανιόν αντιδρά με το ο-μεθίδιο κινόνης, δίνοντας την αντίστοιχη διαρυλομεθανική δομή.

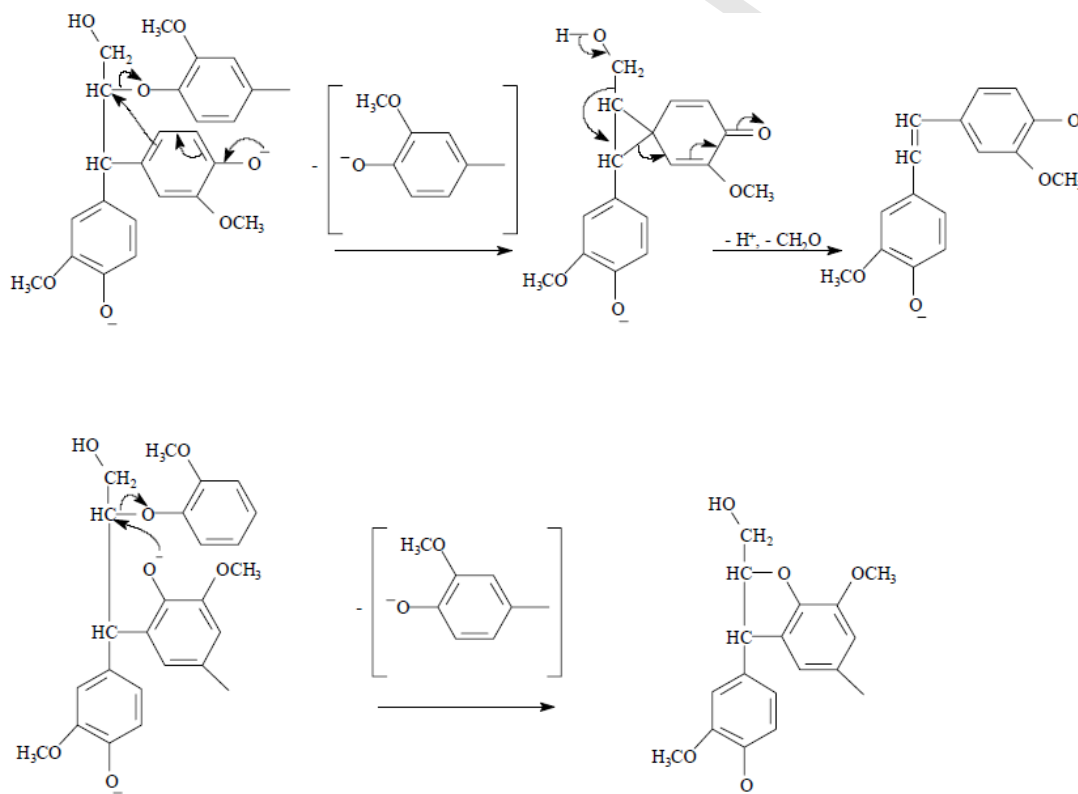


Σχήμα 3.6. Αλκαλική προώθηση αντίδρασης συμπύκνωσης φαινολικών μονάδων.

[[http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas\\_art/technical\\_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf](http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/technical_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf)]

Σε γενικές γραμμές, οι αντιδράσεις συμπύκνωσης εξουδετερώνουν τις αντιδράσεις διάσπασης της λιγνίνης. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, η αρχική συμπύκνωση μπορεί να ακολουθείται από ένα βήμα θραυσματοποίησης. Το σχήμα 3.7. απεικονίζει τις πιθανές αντιδράσεις θραυσματοποίησης που συμβαίνουν μετά από

τις αντιδράσεις συμπύκνωσης. Διαπιστώθηκε ότι τα πρωτογενή προϊόντα συμπύκνωσης μπορεί ακολούθως να υφίστανται γειτονικές ομαδικές αντιδράσεις, με αποτέλεσμα την διάσπαση του β-αρυλ αιθερικού δεσμού [Gierer, et al 1970,1977,1979,1986,1987]. Υπάρχουν διάφοροι τύποι των αντιδράσεων θραυσματοποίησης που έχουν παρατηρηθεί με προϊόντα συμπυκνώσεως από β-αρυλ αιθερικές δομές. Σε αυτά τα προϊόντα, η αρχική συμπυκνωμένη φαινολική δομή, σε ιονισμένη μορφή, επιτίθεται στο β- άτομο άνθρακα εξαλείφοντας τον β-αροξυ υποκαταστάτη. Ως αποτέλεσμα, αυτά τα αρυλ (άνω αντίδραση στο σχήμα 3.7) και τα φαινολικά συμμετοχικά αντιδρώντα ιόντα (κάτω αντίδραση στο σχήμα 3.7) οδηγούν στην δημιουργία στυλβενίου και φαινυλοκουμαράνης, αντίστοιχα.



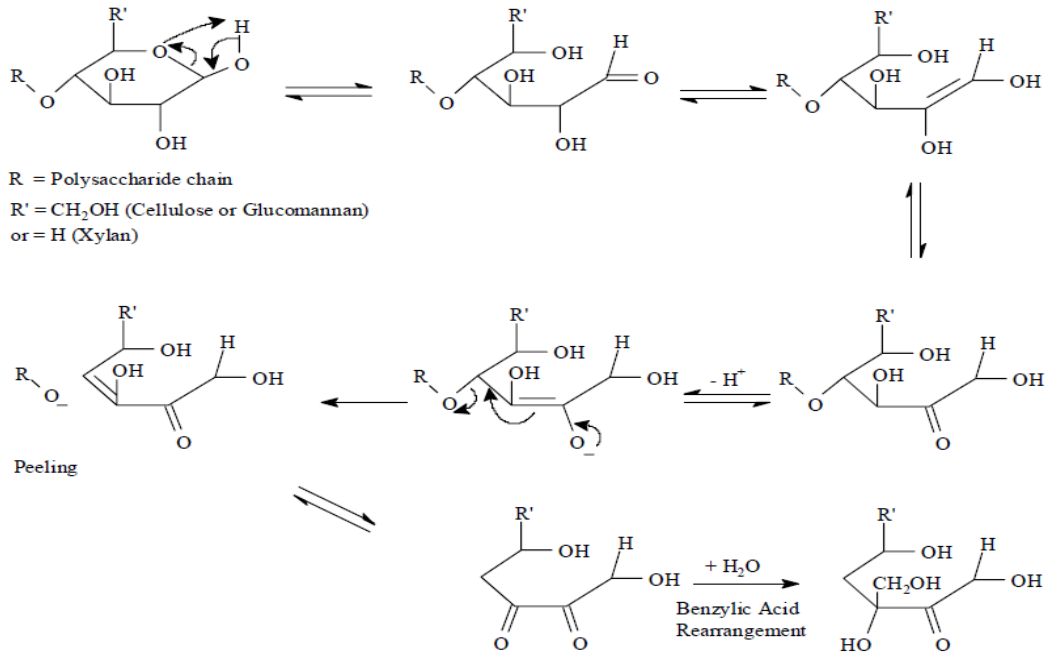
Σχήμα 3.7. β-αρυλ διάσπαση με τη συμμετοχή των συμπυκνωμένων φαινολικών δομών.

[[http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas\\_art/technical\\_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf](http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/technical_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf)]

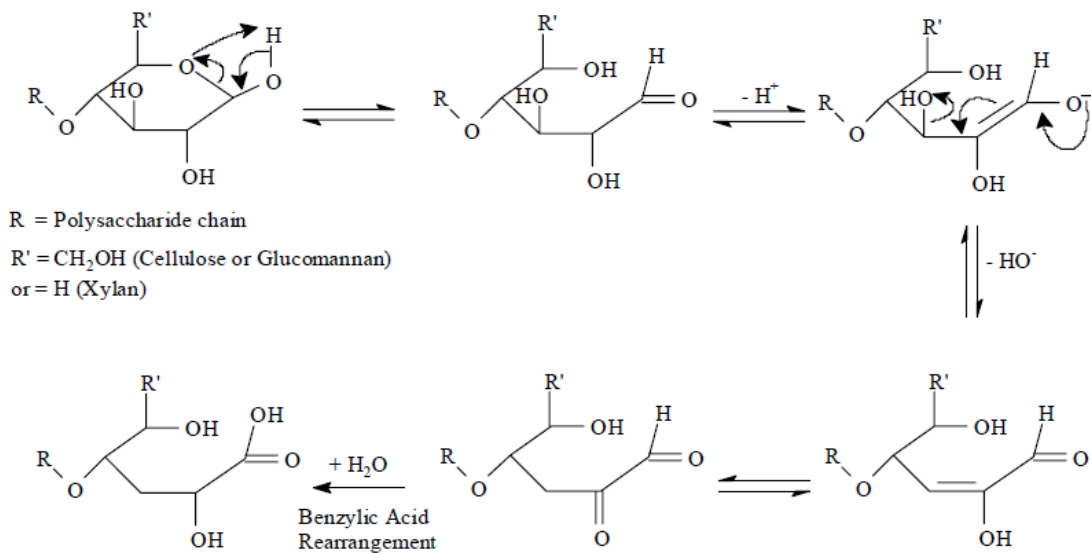
### 3.2.4 Χημικές αντιδράσεις υδατανθράκων

Η διαδικασία της απολιγνίνωσης κατά τη διάρκεια της αλκαλικής υδρόλυσης συνοδεύεται από αποικοδόμηση υδατανθράκων, δηλαδή, της κυτταρίνης και των ημικυτταρίνων. Ένας τύπος αντίδρασης που είναι υπεύθυνος για αυτή αποικοδόμηση, ονομάζεται αντίδραση αποφλοίωσης, ξεκινά σε θερμοκρασίες περίπου 100 ° C και μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές απώλειες στην απόδοση πολτού. Η αντίδραση αποφλοίωσης, όπως η διάσπαση των α-αρυλ αιθερικών δεσμών σε φαινολικές μονάδες, αρχίζει υπό τις σχετικά ήπιες συνθήκες της αρχικής φάσης. Στην αντίδραση αποφλοίωσης, ένας κλιμακωτός αποπολυμερισμός του υδατάνθρακα εμφανίζεται στις θέσεις του αναγωγικού άκρου της αλυσίδας του πολυμερούς, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.8. Η αντίδραση παράγει ένα μονοσακχαρίτη που υφίσταται μια αναδιάταξη σε βενζιλικό οξύ (BAR) για να σχηματιστεί ένα ισοσακχαρινικό οξύ. Η αντίδραση σχηματίζει επίσης ένα νέο αναγωγικό άκρο στο υπόλοιπο του πολυμερούς, που μπορεί να υποστεί περαιτέρω αντιδράσεις αποφλοίωσης. Ο υδατάνθρακας που χάνεται σε αυτήν την αντίδραση μετατρέπεται σε διάφορα υδροξυ-οξέα που καταναλώνουν άλκαλη μειώνοντας την συγκέντρωση του μίγματος κατεργασίας καθιστώντας λιγότερο αποτελεσματικό.

Η αντίδραση της αποφλοίωσης συνεχίζεται μέχρι την εισαγωγή μιας ομάδας καρβοξυλίου στο αναγωγικό άκρο. Αυτή η αντίδραση διακοπής σταθεροποιεί τον υδατάνθρακα κατά περαιτέρω αποφλοίωση. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης διακοπής, η ενδιάμεση δικετόνη αναδιατάσσεται μέσω του συστήματος BAR για να δημιουργήσει μια ομάδα καρβοξυλικού οξέος στο τερματικό άκρο της αλυσίδας του πολυμερούς. Η αλυσίδα υδατάνθρακα δεν έχει πλέον μια τερματική ομάδα καρβονυλίου, και η αντίδραση αποφλοίωσης δεν μπορεί να προχωρήσει, όπως περιγράφεται στο σχήμα 3.9.



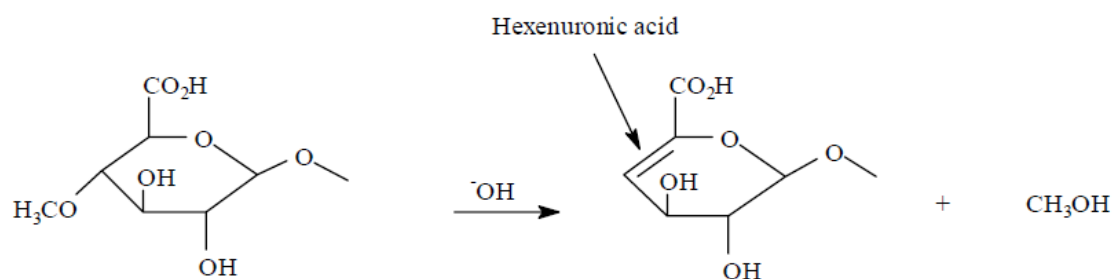
Σχήμα 3.8. Αποφλοιώση των συνδεδεμένων πολυσακχαριτών όπως κυτταρίνη, ξυλάνη, και γλυκομαννάνη [http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas\_art/technical\_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf]



Σχήμα 3.9. Ο σχηματισμό μετασακχαρινικού οξέος κατά την διάρκεια της αντίδρασης διακοπής αποφλοιώσης υδατανθράκων [http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas\_art/technical\_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf]

Μια άλλη σημαντική αντίδραση που περιλαμβάνει υδατάνθρακες είναι ο σχηματισμός εξαουρονικών οξέων. Ο Clayton μίλησε αρχικά για τον σχηματισμό εξαουρονικών οξέων κατά της αλκαλικής υδρόλυσης [Clayton 1963]. Πρότεινε ότι η απομάκρυνση των 4-O-μεθυλο-α-D-γλυκουρονικών ομάδων οξέος θα μπορούσε να ξεκινήσει με την απομάκρυνση της β- μεθανόλης κατά τη διάρκεια της αλκαλικής υδρόλυσης. Αργότερα, ο Johansson και Samuelson χρησιμοποίησαν την 2-O-(4-O-μεθυλο-α-D-γλυκοπυρανοζυλουρονικό οξύ)-D-ξυλιτόλη ως μια ένωση για να παράσχουν αποδείξεις για τον σχηματισμό εξαουρονικών οξέων μετά από κατεργασία με αλκαλη σε αυξημένες θερμοκρασίες [Johansson, et al 1977].

Αν και έχει καταστεί σαφές από τη βιβλιογραφία ότι το 4-O-μεθυλο-D-γλυκουρονικό οξύ πρέπει να υποβάλλεται στην απομάκρυνση β-, κατά τη διάρκεια της αλκαλικής υδρόλυσης, η εμφάνιση του εξαουρονικού οξέος στην αλκαλική πολτοποίηση ή στις διασπασμένες ξυλάνες δεν είχε επαληθεύτηκε μέχρι το 1995 [Teleman, et al 1995]. Ο σχηματισμός εξαουρονικών οξέων κατά τη διάρκεια της αλκαλικής πολτοποίησης απεικονίζεται στο σχήμα 3.10. Κατά τη διάρκεια αυτής της αντίδρασης, η απομάκρυνση της β- μεθανόλης έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό εξαουρονικού οξέος.



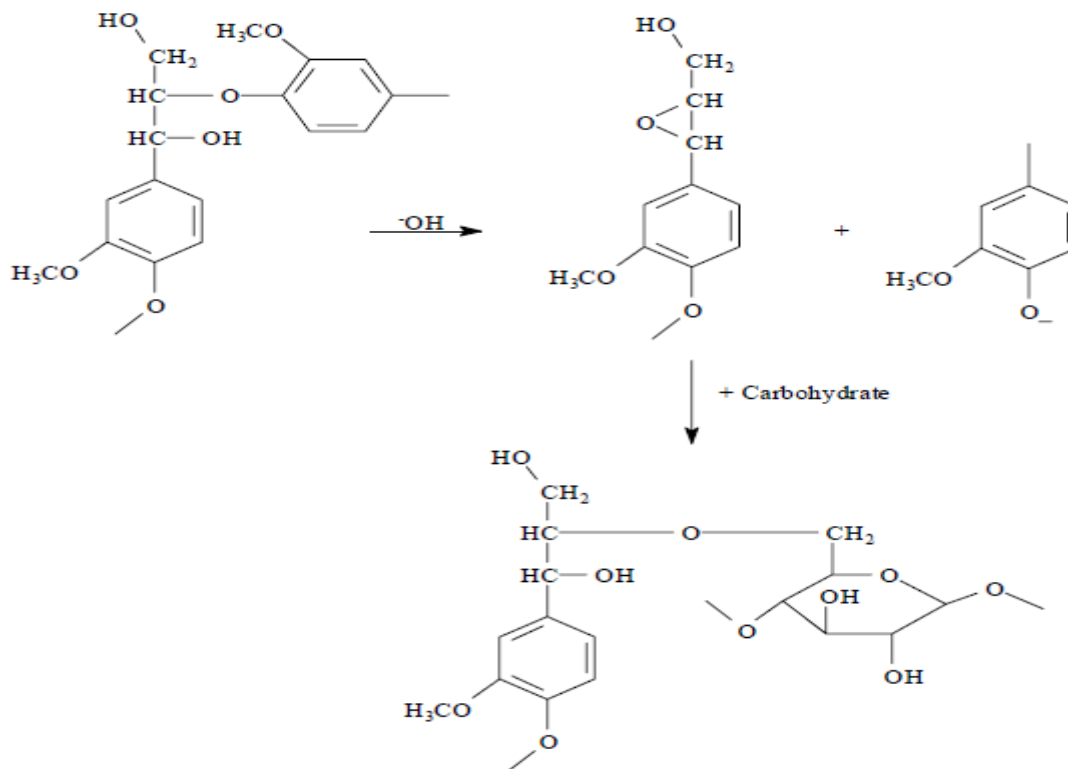
Σχήμα 3.10. Σχηματισμός των εξαουρονικών οξέων κατά τη διάρκεια της αλκαλικής υδρόλυσης[[http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas\\_art/technical\\_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf](http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/technical_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf)]

### 3.2.5 Σύμπλοκα λιγνίνης – υδατανθράκων

Τα σύμπλοκα λιγνίνης-υδατάνθρακα (LCCs) πιστεύεται ότι είναι παρόντα στη φυσική λιγνίνη της βιομάζας. Υπάρχουν πιθανώς πολλά διαφορετικά είδη σύνδεσης μεταξύ της λιγνίνης και των υδατανθράκων. Αυτοί οι τύποι σύνδεσης μπορούν να γενικευτούν είτε ως τύποι σύνδεσης που διασπώνται δύσκολα είτε ως τύποι σύνδεσης που διασπώνται εύκολα παρουσία άλκαλης (alkali-stable, alkali-sensitive). Οι δεσμοί των ευαίσθητων στην άλκαλη διασπώνται εύκολα κάτω από τις σκληρές αλκαλικές συνθήκες της κατεργασίας, ενώ οι δεσμοί αντίστασης στην άλκαλη επιβιώνουν από την κατεργασία της αλκαλικής υδρόλυσης και υπάρχουν στον πολτό [Yamasaki, et al 1981]. Η επιβίωση αυτών των δεσμών που αντιστέκονται στην άλκαλη συμβάλλουν στην δυσκολία αφαίρεσης της λιγνίνης. Εκτός από τα σύμπλοκα που αντιστέκονται στην άλκαλη και υπάρχουν φυσικά στην βιομάζα και επιβιώνουν κατά την αλκαλική υδρόλυση, μπορεί να σχηματισθούν κι άλλα κατά την κατεργασία [Gierer, et al 1984]. Αυτό έχει αποδειχθεί στο μοντέλο ένωσης των δύο φαινολικών και μη φαινολικών ενώσεων και από την ανάλυση των δεσμών υδατανθράκων – λιγνίνης, παρουσία στην διαλυμένη λιγνίνη. Ο Iversen ασχολήθηκε με μια ανάλυση μεθυλίωσης ενός υλικού εμπλουτισμένου σε υπολειμματική λιγνίνη και απέδειξε την παρουσία σύμπλοκου λιγνίνης – κυτταρίνης (κ.α. πολυσακχαρίτες) που αντιστέκεται στην διάσπαση του παρουσία άλκαλης. [Iversen, et al 1986]

Η Αλκαλική διάσπαση των β-aryl αιθερικών δεσμών σε μη φαινολικές μονάδες, η κυρίαρχη δηλαδή αντίδραση κατά τη διάρκεια της αλκαλικής κατεργασίας, μπορεί επίσης να οδηγήσει στο σχηματισμό ομοιοπολικών αιθερικών δεσμών μεταξύ λιγνίνης και υδατανθράκων. Τέτοια δεσμοί μπορούν να αποτρέψουν τα κλάσματα λιγνίνης από το να διαλυθούν. Ο σχηματισμός ενός τέτοιου συμπλόκου με μία μη-φαινολική β-aryl αιθερική δομή πιστεύεται ότι συμβαίνει από μια ομάδα υδατανθράκων υδροξυλίου, που ενεργεί ως πυρηνόφιλο, αντιδρά με ένα εποξειδίο που σχηματίζεται κατά την εξάλειψη του β-oxo υποκαταστάτη. Τα θραύσματα λιγνίνης του φυσικού συμπλόκου πιστεύεται ότι συνδέονται αποκλειστικά με

ημικυτταρίνες, ενώ το θραύσμα της λιγνίνης του συμπλόκου που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αλκαλικής διεργασίας μπορεί να συνδέονται πιο συχνά με την κυτταρίνη.



Σχήμα 3.11. Ο σχηματισμός ενός συμπλόκου από την αντίδραση μεταξύ ενός υδατάνθρακα και ενός μη φαινολικού β-aryl αιθερικού μοντέλου λιγνίνης.

[[http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas\\_art/technical\\_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf](http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/technical_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf)]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΑΡΤΟΠΟΛΤΟΥ ΚΑΙ ΧΑΡΤΙΟΥ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ

### 4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η μετατροπή της κυτταρίνης σε προϊόντα χαρτιού είναι η λειτουργία των βιομηχανιών χαρτοπολτού και χαρτιού. Η παραγωγή χαρτιού καταναλώνει μεγάλες ποσότητες χημικών αλλά είναι και από του μεγαλύτερους χρήστες ενέργειας, γι' αυτό και θεωρείται ως *εντάσεως ενέργειας βιομηχανία*.

Πίνακας 4.1. Για να παραχθεί ένας τόνος χαρτιού μέσου τύπου απαιτούνται [Καρβούνης Σ. 1998]:

Νερό	133.000 κιλά	Συνθετικά γεμιστικά	10 κιλά
Θείο	16 κιλά	Τάλκης	30 κιλά
Υδροξείδιο μαγνησίου	20 κιλά	Θειικό αργίλιο	15 κιλά
Οξείδιο Ασβεστίου	177 κιλά	Καολίνης	66 κιλά
Θειικό νάτριο	33 κιλά	Κολοφώνιο	6 κιλά
Καυστική σόδα	30 κιλά	Βαφές και χρωστικές	8 κιλά
Χλώριο	54 κιλά	---	---
Άμυλο	54 κιλά	Επένδυση κεφαλαίου ανά ετήσιο	
Ηλεκτρική ενέργεια	4.752 MJ	τόνο	800 \$ (1988)
Υγρό καύσιμο	686 lit	Εργατοώρες ανά τόνο	12
ή άνθρακας	1000 κιλά		

Οι ιδιότητες του χαρτιού ελέγχονται από τις ακόλουθες μεταβλητές:

- Τύπος και μέγεθος ίνας
- Μέθοδος παραγωγής του χαρτοπολτού
- Λειτουργία σχηματισμού του πλέγματος των ινών
- Κατεργασίες μετά των σχηματισμό του χαρτιού.

Πολύ συγγραφείς αναφέρουν μαζί τη βιομηχανία χαρτοπολτού και την χαρτοποιία. Όμως, στην πραγματικότητα, αποτελούν δύο ξεχωριστούς τομείς. Η βιομηχανία χαρτοπολτού βαθμιαία αναπτύχθηκε σε ξεχωριστή βιομηχανία, εξυπηρετώντας τόσο



την χαρτοποιία παρέχοντας την πρώτη ύλη, όσο και άλλες βιομηχανίες. Τέτοιες βιομηχανίες είναι της παραγωγής ραγιόν, οξικής κυτταρίνης, νιτρικής κυτταρίνης τόσο για παραγωγή ινών όσο και για παραγωγή πλαστικών και εκρηκτικών [Καρβούνης Σ. 1998].

## **4.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΑΡΤΟΠΟΛΤΟΥ**

### **4.2.1 Γενικά**

Το 2001, η παραγωγή χαρτοπολτού στον κόσμο ήταν πάνω από 180 εκατομμύρια τόνους. Οι Ηνωμένες Πολιτείες παρήγαγαν 53 εκατομμύρια τόνους όπου το 85 % προήλθε από την διαδικασία της χημική πολτοποίησης. Από αυτό το ποσοστό το 98 % αντιπροσωπεύει την παραγωγή χαρτοπολτού με την μέθοδο kraft, ενώ σε παγκόσμιο επίπεδο αυτό το ποσοστό αντιστοιχεί σε 92 %.

Πριν παραχθεί χαρτί από το ξύλο, οι ίνες της κυτταρίνης πρέπει να ελευθερωθούν από την μήτρα της λιγνίνης που τις κρατάει κολλημένες. Οι ίνες μπορούν να διαχωρίζονται:

- Με μηχανικές διαδικασίες
- Με διάλυση της λιγνίνης με διάφορα χημικά.

Οι ίνες της κυτταρίνης που υπάρχουν στον χαρτοπολτό επανασυγκολλούνται με διάφορα χημικά πρόσθετα και δίνουν χαρτί. Γύρω στο 90% του παραγόμενου χαρτοπολτού παράγεται με χημικούς τρόπους. Ο χαρτοπολτός που γίνεται με μηχανικό ή θερμομηχανικό τρόπο είναι κατώτερης ποιότητας σε σχέση με αυτόν που παράγεται με χημικούς τρόπους. Μέρος από αυτόν τον χαρτοπολτό χρησιμοποιείται για δημοσιογραφικό χαρτί [PPI 2003].

### **4.2.2 Μέθοδοι πολτοποίησης**

Όλες οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την πολτοποίηση του ξύλου έχουν τον ίδιο στόχο. Να ελευθερώσουν τις ίνες κυτταρίνης από την λιγνίνη που τις περιβάλλει

ενώ θα κρατήσουν τις ημικυτταρίνες και την κυτταρίνη άθικτες, ώστε να αυξηθεί η απόδοση σε χρήσιμες ίνες. Οι ίνες που λαμβάνονται έτσι είναι φυσικά χρωματισμένες και πρέπει να λευκαίνονται πριν χρησιμοποιηθούν για παραγωγή χαρτιού. Εδώ πάλι, ο στόχος είναι να ληφθεί καλό χρώμα χωρίς υποβάθμιση της ίνας ή μείωση της αποδόσεως. Ο χαρτοπολτός χωρίζεται σε δύο κατηγορίες ανάλογα τον τρόπο παραγωγής του, σε χημική χαρτομάζα και σε μηχανική χαρτομάζα. Υπάρχουν πολλές διεργασίες και ποικιλίες βασικών διεργασιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή πολτού από ξύλο [Sidiras, Koukios 2004].

Πίνακας 4.2. Μέθοδοι πολτοποίησης

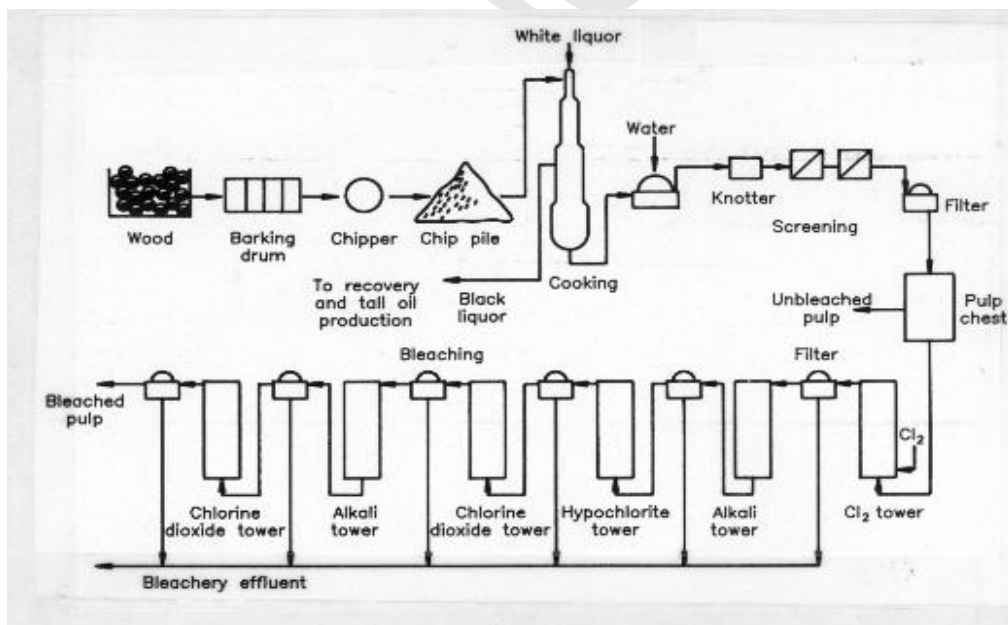
<b>ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΛΤΟΠΟΙΗΣΗΣ</b>	
<b>ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ</b>	<b>ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΣ</b>
Soda process – Μέθοδος της σόδας	Groundwood pulp
Kraft process – Μέθοδος kraft	Refiner wood pulp – Θερμομηχανική πολτοποίηση
Sulfite process – Μέθοδος των θειωδών	
Semichemical process – Ημιχημική μέθοδος	
Organosolv process - Μέθοδος με οργανικούς διαλύτες	

Χημικός Πολτός (Chemical Pulp, CP): Πολτός που παρασκευάζεται από την επεξεργασία του ξύλου με διάφορα χημικά. Η χημική επεξεργασία αφαιρεί μεγάλα ποσοστά της μη ινώδους λιγνίνης. Το χαρτί που παρασκευάζεται από χημικούς πολτούς έχει γενικά καλύτερες μηχανικές αντοχές και οπτικές ιδιότητες από αυτό από μηχανικούς πολτούς. Οι παραδοσιακές μέθοδοι παραγωγής χημικών πολτών είναι οι εξής:

1. Μέθοδος της σόδας: Η πρώτη χημική χαρτομάζα παράχθηκε με την μέθοδο της σόδας το 1851 από τους Hugh Burgess και Charles Watt στην Αγγλία.

Ονομάστηκε έτσι αφού το υγρό κατεργασίας που χρησιμοποιεί περιέχει καυστικό νάτριο (καυστική σόδα, NaOH) [Jalel, et al 2008].

2. Μέθοδος Kraft: Εξέλιξη της μεθόδου της σόδας αποτελεί η μέθοδος kraft όπου παράγεται χαρτομάζα με καλύτερες ιδιότητες από την προγενέστερη μέθοδο. Αυτή η μέθοδος κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1884 από τον Dahl. Το υγρό κατεργασίας που χρησιμοποιείται εδώ για να γίνουν οι κατάλληλες αντιδράσεις και να ελευθερωθούν οι ίνες κυτταρίνης, περιέχει καυστικό νάτριο (NaOH) και θειούχο νάτριο (Na<sub>2</sub>S). Η μέθοδος kraft παράγει πολτούς με πολύ καλές μηχανικές αντοχές (kraft στα Γερμανικά σημαίνει δύναμη, αντοχή). Μειονέκτημα της μεθόδου είναι η δυσκολότερη λεύκανση του πολτού kraft. Με την μέθοδο αυτή παράγεται γύρω στο 80% του χαρτοπολτού σήμερα [Xiao, et al 2007].



Σχήμα 4.1. Διάγραμμα ροής παραγωγής χαρτοπολτού με τη μέθοδο kraft. [Murray 1992]

3. Μέθοδος των θειωδών: Όξινη μέθοδος πολτοποιήσης κατά την οποία χρησιμοποιείται διθειώδες ασβέστιο και διαλυμένο διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>) σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (135°C) ώστε να αποφευχθεί εκτεταμένη

όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης. Οι πολτοί που παράγονται έχουν μικρότερη αντοχή από τους πολτούς kraft αλλά λευκαίνονται ευκολότερα. Η μέθοδος αυτή αποτελεί το 2% της παγκόσμιας παραγωγής πολτού.

4. Ημιχημικοί πολτοί: Χημικοί πολτοί των οποίων η επεξεργασία σταματά σε υψηλότερες αποδόσεις και περιεκτικότητες λιγνίνης από των καθαρά χημικών πολτών. Οι πολτοί αυτοί συνήθως χρησιμοποιούνται αλεύκαστοι στα χαρτοκιβώτια συσκευασίας. Με την ημιχημική μέθοδος παράγεται το 8% περίπου του χαρτοπολτού. [Wiley, et al 2006].
5. Organosolv: Χημική πολτοποίηση κατά την οποία χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες για την διάσπαση και διάλυση της λιγνίνης [Sidiras, Koukios 2004].

Μηχανικός Πολτός (Mechanical Pulp, MP): Ο διαχωρισμός των ινών του ξύλου επιτυγχάνεται με μηχανική επεξεργασία του. Οι μηχανικοί πολτοί περιέχουν σημαντικές ποσότητες λιγνίνης και έτσι έχουν μεγαλύτερη απόδοση από τους χημικούς πολτούς. Για τον ίδιο λόγο όμως παράγουν χαμηλότερης ποιότητας χαρτί που κιτρινίζει γρήγορα κατά την έκθεσή του στο φως. Ο μηχανικός πολτός αποτελεί το 10% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής πολτού. Οι παραδοσιακές μέθοδοι παραγωγής μηχανικών πολτών είναι οι εξής:

1. Groundwood Pulp: Πολτοί που παρασκευάζονται από προσεκτικά καθαρισμένους και αποφλοιωμένους κορμούς δέντρων οι οποίοι πιέζονται πάνω σε μια ταχέως περιστρεφόμενη μύλοπετρα που αφαιρεί τις ίνες του ξύλου από τη θέση τους. Η αντοχή των ινών μπορεί να ρυθμιστεί χρησιμοποιώντας πέτρες διαφορετικών επιφανειών. Συγχρόνως εκτοξεύεται νερό για να απομακρύνει την θερμότητα της τριβής και τις παραγόμενες ίνες. Γίνεται κατόπιν ένας διαχωρισμός των κατάλληλων ινών με την βοήθεια συρμάτινων κοσκίνων. Ο μηχανικός πολτός που είναι κακής ποιότητας, σπάνια χρησιμοποιείται μόνος. Στις περισσότερες φορές αναμιγνύεται με καλύτερη

ποιότητα και συνήθως χρησιμοποιείται έτσι σε χαρτί εφημερίδων, περιτυλίξεως, χαρτοπετσετών και παρόμοιων

2. Refiner Wood Pulp: Παρασκευάζεται με λειοτρίβηση κομματιών ξύλου, πριονιδιών ή υπολειμμάτων άλλων επεξεργασιών ξύλου ανάμεσα από δύο περιστρεφόμενες μεταλλικές πλάκες. Η θερμομηχανική μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ότι γίνεται σε υψηλότερη θερμοκρασία όπου η λιγνίνη γίνεται πιο μαλακή και κάνει την μηχανική πολτοποίηση ευκολότερη. Το ξύλο θερμαίνεται με ατμό υψηλής πίεσεως. Η αποίνωση γίνεται ευκολότερα αλλά και πάλι η κυτταρίνη είναι καλυμμένη με λιγνίνη και ενώ είναι ικανή για καλά χαρτόνια, το χαρτί που δίνει είναι κακής ποιότητας.

Την πολτοποίηση συνήθως ακολουθεί η λεύκανση, η οποία είναι μια χημική επεξεργασία που έχει σαν σκοπό την αύξηση της λαμπρότητας (brightness) του παραγόμενου χαρτιού. Η λεύκανση επιτυγχάνεται είτε με την διαλυτοποίηση και απομάκρυνση των έγχρωμων συστατικών του πολτού (κύρια της λιγνίνης, σε φυσική ή τροποποιημένη μορφή από την χημική πολτοποίηση) είτε με τον αποχρωματισμό τους. Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό μπορεί να είναι το χλώριο, τα υποχλωριώδη άλατα, το διοξείδιο του χλωρίου, το οξυγόνο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το όζον καθώς και συνδυασμοί τους σε διάφορες συνθήκες και με προσθήκη διαφόρων προσθέτων. Η πρακτική εφαρμογή απαιτεί επανάληψη των διαδικασιών με τροποποιημένες συνθήκες καθώς και συνδυασμούς μεθόδων (bleaching sequences) [Wiley, et al 2006].

#### **4.2.3 Περιβαλλοντικά στοιχεία παραγωγής χαρτοπολτού**

Ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 4.3.) δείχνει τα βήματα της διαδικασίας παραγωγής χαρτοπολτού και τον τύπο των αποβλήτων που δημιουργούνται πιο συχνά σε κάθε βήμα.

Πίνακας 4.3. Απόβλητα από παραγωγή χαρτοπολλτού [Καρβούνης Σ. 1998]

Βήμα	Στερεά απόβλητα	Υγρά απόβλητα	Αέρια
<p>Βήμα 1: Προετοιμασία</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Αποφλοιώση</li> <li>Τεμαχισμός</li> <li>Αποθήκευση</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Σκόνη</li> <li>Θραύσματα</li> <li>Κλαδιά για καύσιμο</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Απόνερα από αποφλοιώση</li> <li>Οξέα ξύλου</li> <li>Εκχυλίσματα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) (π.χ. τερεβινθέλαιο)</li> <li>Σκόνη</li> </ul>
<p>Βήμα 2: Πολτοποίηση</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Κατεργασία</li> <li>Αποίνωση</li> <li>Έκπλυση</li> <li>Διαβάθμιση</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ρόζοι</li> <li>Απώλεια ινών</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Διαλυμένο οξυγόνο</li> <li>Εκχυλίσματα</li> <li>Πτητικά από ξύλο και προϊόντα αντιδράσεως</li> <li>Οργανικό και ανόργανο θείο</li> <li>Rh και θερμότητα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Οργανικό και ανόργανο θείο</li> <li>Πτητικές οργανικές ενώσεις από ξύλο και προϊόντα αντιδράσεων</li> <li>Μη συμπτυκνούμενα αέρια και οσμές</li> </ul>
<p>Βήμα 3: Λεύκανση</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Απολιγνίνωση</li> <li>Στίλβωση</li> <li>Καθάρισμα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Υλικά που απομακρύνονται με το καθάρισμα</li> <li>Απώλειες ινών</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Προϊόντα αντιδράσεως από διαλυμένο ξύλο, μερικής χλωριωμένα</li> <li>Απόβλητα από χημική λεύκανση</li> <li>Rh και θερμότητα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Προϊόντα αντιδράσεως από λεύκανση</li> <li>Χημικά λευκάνσεως</li> </ul>
<p>Βήμα 4: Ξήρανση</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Μορφοποίηση</li> <li>Συμπίεση</li> <li>Ξήρανση</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Απώλειες ινών</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Υπολείμματα από τα βήματα 1 – 3</li> <li>Θερμότητα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Υπολείμματα από τα βήματα 1 – 3</li> <li>Θερμότητα</li> </ul>
<p>Βήμα 5: Ανάκτηση χημικών</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Εξάτμιση</li> <li>Καύση</li> <li>Χημική αναγέννηση</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ιζήματα, άμμος</li> <li>Ασβέστης, λάσπη</li> <li>Καθαλατώσεις και αδρανή υλικά</li> <li>Υπολείμματα φίλτρων</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Διαρροή χημικών</li> <li>Rh</li> <li>Σάπωνες</li> <li>Διαρροές υγρού κατεργασίας</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Οσμή</li> <li>Οξειδία αζώτου και θείου</li> <li>Πρακτικές οργανικές ενώσεις και συμπτυκνούμενα</li> </ul>

			<ul style="list-style-type: none"> <li>αέρια</li> <li>Αιωρούμενα σωματίδια</li> </ul>
<p>Βήμα 6: Υπηρεσίες</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Τροφοδοσία νερού</li> <li>Λύματα</li> <li>Ενέργεια</li> <li>Διαδικασία ψύξεως</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Υπολείμματα κατεργασίας νερού</li> <li>Υπολείμματα πρωτογενούς / δευτερογενούς επεξεργασίας των λυμάτων</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Απορροφούμενα οργανικά αλογονούχα</li> <li>Χρώμα και τοξικότητα</li> <li>Θερμότητα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Οσμή από πτητικές οργανικές ενώσεις</li> <li>Καυσαέρια</li> </ul>

#### 4.3 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΑΡΤΟΠΟΛΤΟΥ

Πάνω από το 25% του χαρτιού που παράγεται στο Δυτικό Κόσμο προέρχεται από την πολτοποίηση ανακυκλωμένου χαρτιού. Το συλλεγόμενο υλικό αναπολτοποιείται σε νερό, εκπλύνεται από ανεπιθύμητες ουσίες, αποχωρίζεται από τα μελάνια με καυστική σόδα, ανθρακική σόδα και πυριτικό νάτριο, εκπλύνεται ξανά, θερμαίνεται ελαφρά με αραιή καυστική σόδα, λευκαίνεται, διέρχεται από πλέγμα και μετά υφίσταται χειρισμό παρόμοιο με του υπόλοιπους χαρτοπολτούς.

#### 4.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΑΡΤΟΠΟΛΤΟΥ ΑΠΟ ΑΧΥΡΑ

Συγκριτικά με το ξύλο, τα άχυρα περιέχουν μικρότερο ποσοστό κυτταρίνης. Εκτός από τα αρκετά υψηλά ποσοστά της λιγνίνης και τις ημικυτταρίνες είναι και άλλες προσμίξεις (διάφοροι άλλοι υδατάνθρακες) που δεν προσφέρουν τίποτε στην υπόθεση της παραγωγής χαρτοπολτού). Με πρώτη ύλη τα άχυρα και με βάση τη μέθοδο kraft παράγεται χαρτί συσκευασίας και γραφής. Ο χαρτοπολτός αχυροκυτταρίνης που λευκαίνεται με διαλύματα χλωρίου είναι, συνήθως, αρκετά καλής ποιότητας [Sidiras, Koukios 2004].

Η διαδικασία παραγωγής χαρτοπολτού από άχυρα περιγράφεται ως εξής:

- Η μάζα της αχυροκυτταρίνης θερμαίνεται με διάλυμα καυστικού νατρίου στους 110 – 130 °C και στην συνέχεια διηθείται και εκπλύνεται.
- Μεταφέρεται σε ειδική δεξαμενή, όπου διοχετεύεται χλώριο.
- Ακολουθεί έκπλυση με αλκάλια για την απομάκρυνση των διαλυτών στο νερό παραγώγων του χλωρίου με τη λιγνίνη, που πρέπει να απομακρυνθούν για περιβαλλοντικούς λόγους.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Το λιγνοκυτταρινούχο υλικό που μελετήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν το άχυρο σιταριού και το άχυρο ρεβιθιού.

Στον πίνακα 5.1 που ακολουθεί αναγράφονται τα βασικότερα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης του σιταριού.

Πίνακας 5.1. Σύσταση πρώτης ύλης

Άχυρο Σιταριού	Σύσταση (w/w %)
Κυτταρίνη	33,7 %
Ημικυτταρίνες	32,5 %
Λιγνίνη	17,6 %
Τέφρα	6,1 %
Άλλα (αραβινάνη, μαννάνη, εκχυλίσμα κλπ)	10,1 %

\* Υγρασία 9 %

## 5.1 ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ

Για την πειραματική διαδικασία της αλκαλικής υδρόλυσης ο εξοπλισμός, τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιηθήκαν είναι τα παρακάτω:

- Άχυρο σιταριού
- Άχυρο ρεβιθιού
- Νερό βρύσης
- Καυστικό νάτριο NaOH
- Μεταλλικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 3,75 λίτρων με κάθετο αναδευτήρα και σπирάλ ψυκτήρα
- 2 θερμοζεύγη, ηλεκτρικός θερμαντικός μανδύας και πιεσόμετρο
- Πίνακας ελέγχου οργάνων με δυνατότητα μεταφοράς δεδομένων στον Η/Υ με κατάλληλο λογισμικό.
- Κωνική φιάλη κενού
- Ηθμός Buchner

Η διεργασία αυτή αφορά στην αλκαλική υδρόλυση άχυρου σιταριού και ρεβιθιού που πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου πλήρους ανάδευσης. Ο λόγος στερεού : υγρού είναι 1:20 (σε 2 L νερού προσθέτουμε 100 gr άχυρο). Το πείραμα πραγματοποιήθηκε για σταθερή θερμοκρασία 180°C, σταθερό χρόνο παραμονής 50 min και μεταβλητή συγκέντρωση καυστικού νατρίου (0,05-0,1-0,15-0,20-0,25-0,3 N NaOH)



Εικόνα 5.1. Αυτόκλειστο όπου διακρίνονται το δοχείο, η βάση του δοχείου και ο θερμαντικός μανδύας που περιβάλλει το δοχείο.



Εικόνας 5.2. Αυτόκλειστου αμέσως μετά το τέλος της αντίδρασης όπου διακρίνεται το δείγμα άχυρου που έχει υδρολυθεί.

## 5.2 ΔΙΗΘΗΣΗ - ΕΚΠΛΥΣΗ

Για την πειραματική διαδικασία της διήθησης - έκπλυσης ο εξοπλισμός και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα παρακάτω:

- Το στερεό και το υγρό μετά την επεξεργασία της αλκαλικής υδρόλυσης
- Κωνική φιάλη κενού
- Ηθμός Buchner
- Διηθητικό χαρτί
- Ογκομετρικός κύλινδρος
- Πεχάμετρο



Εικόνα 5.3. Ηθμός Buchner όπου γίνεται η διήθηση του υλικού υπό κενό.

Αφού η αντίδραση ολοκληρωθεί και εφόσον ο αντιδραστήρας έχει ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό του παραγόμενου προϊόντος με σκοπό να διαχωριστούν οι 2 φάσεις. Η στερεή φάση περιέχει την αδιάλυτη λιγνίνη, την κρυσταλλική κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες. Η υγρή φάση περιέχει τα μονομερή σάκχαρα, ολιγομερή γλυκάνης και ξυλάνης καθώς

και τα προϊόντα καταστροφής. Χωρίς να γίνει επεξεργασία των σακχάρων από την υγρή φάση συνεχίζεται η διήθηση με σκοπό την έκπλυση της στερεής φάσης από τις ανεπιθύμητες ουσίες. Με την βοήθεια ενός ογκομετρικού κυλίνδρου εκπλένουμε το υλικό με 1 λίτρο νερού βρύσης. Καθώς το νερό περνά μέσα από το υλικό και στη συνέχεια μέσω του ηθμού υπό πίεση (κενό αέρος) παρακρατά επιπλέον ουσίες και καταλήγει στην φιάλη. Το γεγονός αυτό γίνεται άμεσα αντιληπτό από τον χρωματισμό του νερού, ενώ παράλληλα επιβεβαιώνεται από μια απλή μέτρηση pH. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται εκ νέου έως ότου το pH πλησιάσει εκείνο του νερού ενώ παράλληλα παρατηρείται ο σταδιακός αποχρωματισμός του.

### 5.3 BEATING - ΑΛΕΣΗ

Για την πειραματική διαδικασία του beating ο εξοπλισμός και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα παρακάτω:

- Το στερεό μετά την επεξεργασία έκπλυσης που περιέχει τις ίνες κυτταρίνης που έχουν απελευθερωθεί από την μήτρα της λιγνίνης, τις ημικυτταρίνες και την λιγνίνη.
- Αυτοσχέδια συσκευή άλεσης (beater)
- Νερό βρύσης
- Κόσκινο
- Λεκάνη συλλογής αλεσμένου υλικού
- Κωνική φιάλη κενού
- Ηθμός Buchner

Το στερεό μετά την διαδικασία της έκπλυσης χωρίζεται σε περίπου ισοβαρή μικρότερα μέρη ώστε να χωράνε στην συσκευή άλεσης μαζί με την αναλογία του νερού βρύσης. Για ένα μέρος στερεού χρησιμοποιούμε 20 μέρη νερού. Η διαδικασία της άλεσης γίνεται για 20 με 25 λεπτά και στην συνέχεια το μίγμα εκχύνεται μέσω κόσκινου στην λεκάνη συλλογής αλεσμένου υλικού ώστε να συγκρατηθούν τυχόν άχρηστα σώματα από το κόσκινο και οι ίνες να περάσουν στην λεκάνη. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία ώστε να αλεσθούν όλα τα μέρη του στερεού. Στην

συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό, 2 λίτρων κάθε φορά παραγόμενου μίγματος (πολτός και νερό) με σκοπό να διαχωριστούν οι 2 φάσεις και να μείνει η χαρτομάζα πάνω στο διηθητικό χαρτί. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία ώσπου να αδειάσει η λεκάνη συλλογής από το μίγμα αλεσμένου στερεού – νερού.



Εικόνα 5.4. Παραδείγματα χαρτομάζας

Ο χαρτοπολτός που δεν έχει υποστεί μηχανική επεξεργασία χαρακτηρίζεται από χαμηλή αντοχή, όγκο, και επιφανειακή τραχύτητα. Αυτά τα ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά μπορούν να αλλάξουν σε μεγάλο βαθμό εφαρμόζοντας μηχανική κατεργασία στον πολτό με έναν αυστηρά ελεγχόμενο τρόπο. Αυτή η μηχανική κατεργασία των ινών ονομάζεται άλεση (beating). Η άλεση των ινών περιλαμβάνει την μηχανική σύνθλιψη και την τριβή των ινών που προκαλείται από την επαφή με

τις άκρες και τις όψεις των ταχέως κινουμένων μεταλλικών ράβδων παρουσία νερού. Αμφότερες μηχανικές και υδραυλικές δυνάμεις που χρησιμοποιούνται για να μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά των ινών. Οι σημαντικές επιδράσεις της άλεσης των ινών περιλαμβάνουν:

- Εξωτερικά: η εξωτερική στρώση των δεσμών ινών αφαιρείται, εκθέτοντας τα ινίδια του δευτερεύοντος τοιχώματος. Οι νέες εξωτερικές επιφάνειες που δημιουργούνται, μπορούν να συμμετέχουν σε πολυηλεκτρολυτική προσρόφηση.
- Εσωτερικά: οι εσωτερικοί δεσμοί των ινών σπάνε κάνοντας την δομή του τοιχώματος πιο πορώδες, ενισχύοντας την απορρόφηση του νερού, διογκώνοντας τις ίνες, (ενυδάτωση) προκαλώντας ευκαμψία.
- Σχηματισμός: περεταίρω απελευθέρωση ινών κυτταρίνης
- Απελευθέρωση των χημικών συστατικών: τα πολυμερή της βιομάζας και τα χημικά πολτοποίησης απελευθερώνονται

Και οι τέσσερις επιδράσεις συμβαίνουν ταυτόχρονα, αλλά σε διαφορετικό βαθμό, ανάλογα με τον βαθμό έντασης της άλεσης. Η βράχυνση των ινών βελτιώνει τον σχηματισμό της χαρτομάζας σημαντικά, συμβάλλοντας έτσι στην ομοιόμορφη και ομαλής επιφάνειά της. Ωστόσο, η βράχυνση των ινών προκαλεί μια αναλογική μείωση αντοχής σε θλίψη και μικρή μείωση αντοχής στον εφελκυσμό. [Ahmad Azizi Mossello, et al 2010]

## 5.4 ΞΗΡΑΝΣΗ

Για την πειραματική διαδικασία της ξήρανσης ο εξοπλισμός και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα παρακάτω:

- Εργαστηριακός φούρνος
- Εργαστηριακός αφυγραντήρας
- Ζυγαριά
- Κάψα

Η υγρή αλλά στραγγισμένη χαρτομάζα αφαιρείται από τον ηθμό Buchner μαζί με το διηθητικό χαρτί ως η βάση της και αφήνεται να ξηραθεί σε συνθήκες δωματίου για μία εβδομάδα. Μετά το πέρας των επτά ημερών το υλικό ζυγίζεται για να υπολογισθεί το καθαρό του βάρος και αποθηκεύεται. Στην συνέχεια σε μια εργαστηριακή κάψα τοποθετούμε περίπου 1 gr από το υλικό και το θερμαίνουμε στους 120 °C για δύο ώρες. Έπειτα για 15 λεπτά το αφήνουμε να κρυώσει μέσα στον αφυγραντήρα και το ζυγίζουμε ώστε με τη διαφορά βάρους να υπολογίσουμε τη σχετική υγρασία που έχει το υλικό μας.



Εικόνα 5.5. Εργαστηριακός φούρνος



Εικόνα 5.6. Εργαστηριακός αφυγραντήρας



## 5.5 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

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 (adsorbent), ενώ η συγκρατούμενη ουσία λέγεται προσροφούμενη ουσία (adsorbate).

Σαν προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε:

- α) χαρτομάζα άχυρου σιταριού 0,05-0,1-0,15-0,20-0,25-0,3 N NaOH στους 180°C και για 50 min
- β) χαρτομάζα άχυρου ρεβιθιού 0,05-0,1-0,15-0,20-0,25-0,3 N NaOH στους 180°C και για 50 min
- γ) άχυρου σιταριού 0,05-0,1-0,15-0,20-0,25-0,3 N NaOH στους 180°C και για 50 min
- δ) άχυρου ρεβιθιού 0,05-0,1-0,15-0,20-0,25-0,3 N NaOH στους 180°C και για 50 min

Για την πειραματική διαδικασία της κινητικής προσρόφησης της χαρτομάζας ο εξοπλισμός και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα παρακάτω:

- 1000 ml διαλύματος από 14,6 mg/ml methylene blue
- Ποτήρι ζέσεως 2000 ml
- Ογκομετρικός κύλινδρος 1000 ml
- Αναδευτήρας
- 1 gr προσροφητικού υλικού
- Στατό με δοκιμαστικούς σωλήνες
- Σιφώνιο 10 ml
- Σύριγγα 50 ml
- Φασματοφωτόμετρο UV/VIS

- «Καρουσέλ» 6 θέσεων και 2 κυβέτες βάσης 1×1 cm μιας χρήσεως για VIS (ορατό φάσμα φωτός) - περίπτωση υδατικού διαλύματος methylene blue
- 2 Κυβέτες βάσης 10ml σε 1 θύρα VIS (ορατό φάσμα φωτός)
- Φίλτρα nylon 0,64 μm

Πειραματική διαδικασία:

- Τοποθετούμε 1000 ml διαλύματος methylene blue στο ποτήρι ζέσεως (90 ml methylene blue, 910 ml νερό)
- Για  $t=0$  παίρνουμε δείγμα 10 ml από το αρχικό διάλυμα με σύριγγα
- Ρίχνουμε 1 gr χαρτομάζας (ή άχυρου) τεμαχισμένης σε 0,5 cm και ανακατεύουμε με τον αναδευτήρα
- Κάθε 5min παίρνουμε δείγμα κάτι περισσότερο από 10 ml από το διάλυμα με σύριγγα
- Φιλτράρουμε αμέσως το δείγμα για να απομακρύνουμε το στερεό και το αποθηκεύουμε σε δοκιμαστικό σωλήνα
- Παίρνω το δείγμα από τον δοκιμαστικό με το σιφόνιο και τα βάζω στις κυβέτες
- Καταρχάς μετράμε την ABS (απορρόφηση) σε κάθε δείγμα με το φασματοφωτόμετρο UV/VIS για μήκος κύματος  $\lambda = 664 \text{ nm}$  για το methylene blue και αποθηκεύουμε τις τιμές
- Επαναλαμβάνουμε τις μετρήσεις και για τα 20 συνολικά δείγματα

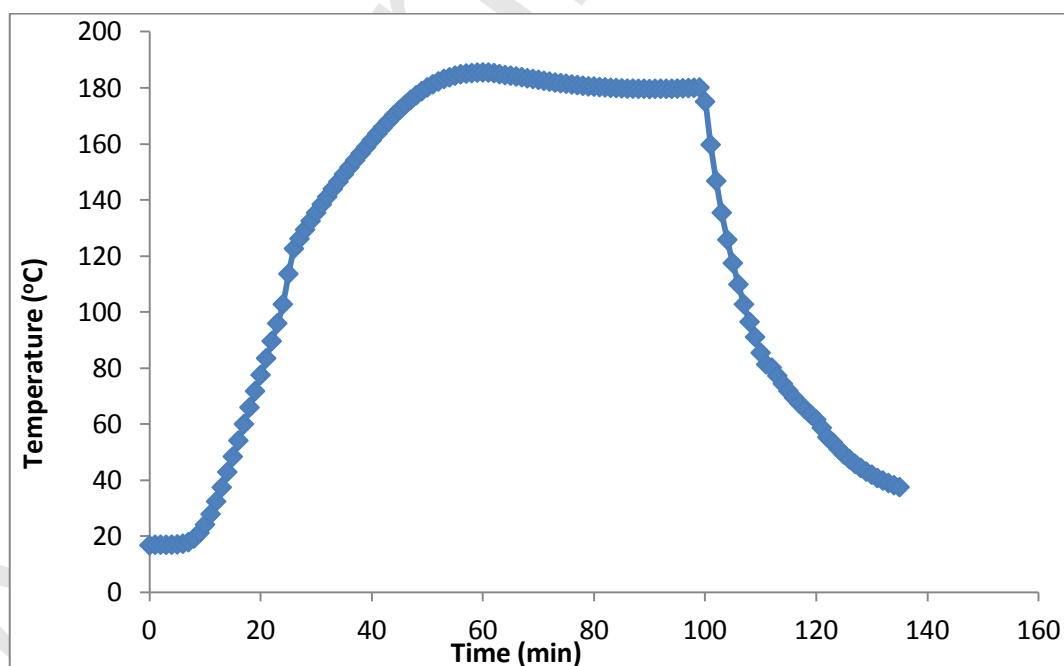
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 6.1 ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΑΧΥΡΟΥ ΣΙΤΑΡΙΟΥ

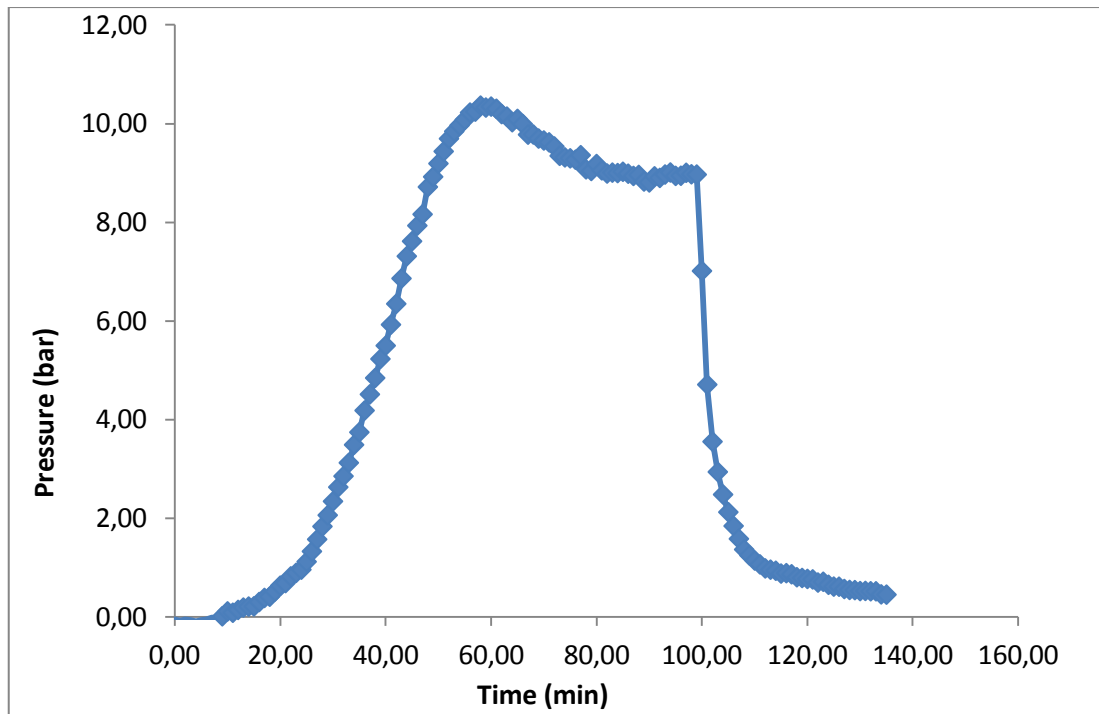
Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκε το κάθε πείραμα και καταγράφονται τα πειραματικά αποτελέσματα.

Αλκαλική υδρόλυση άχυρου σιταριού στους **180°C** με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής **t=50min** σε συγκέντρωση **0,05 N NaOH**.

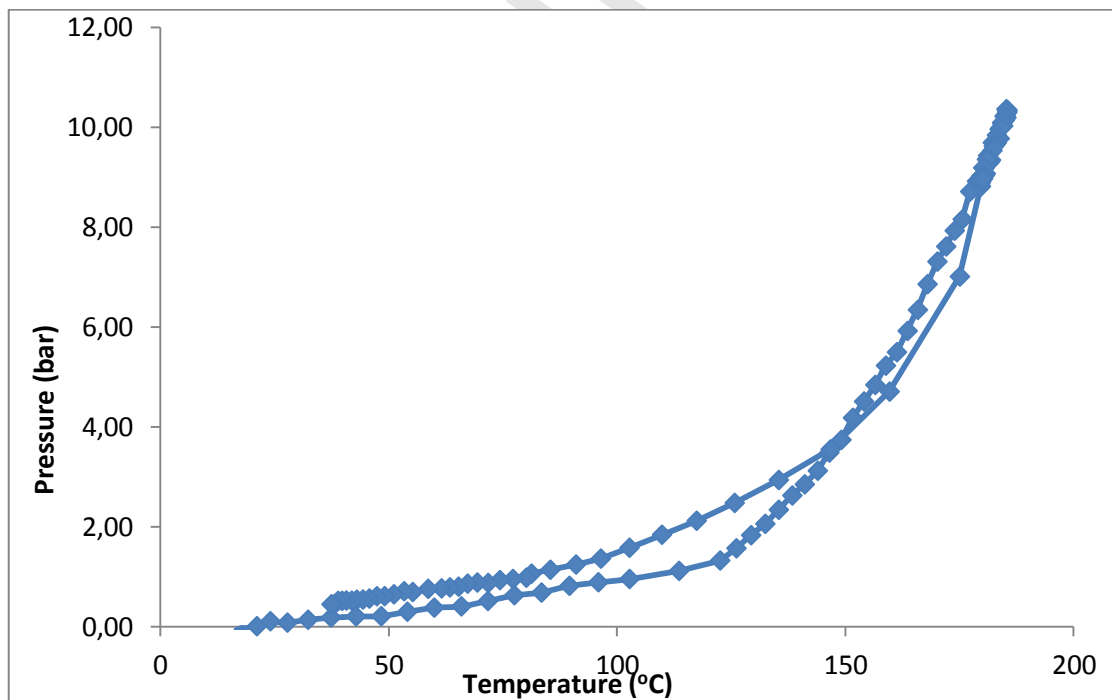
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	9	68,67
Άχυρο σιταριού προκατέργασμενο	69,5	10,1	



Σχήμα 6.1. Διάγραμμα χρόνου – θερμοκρασίας



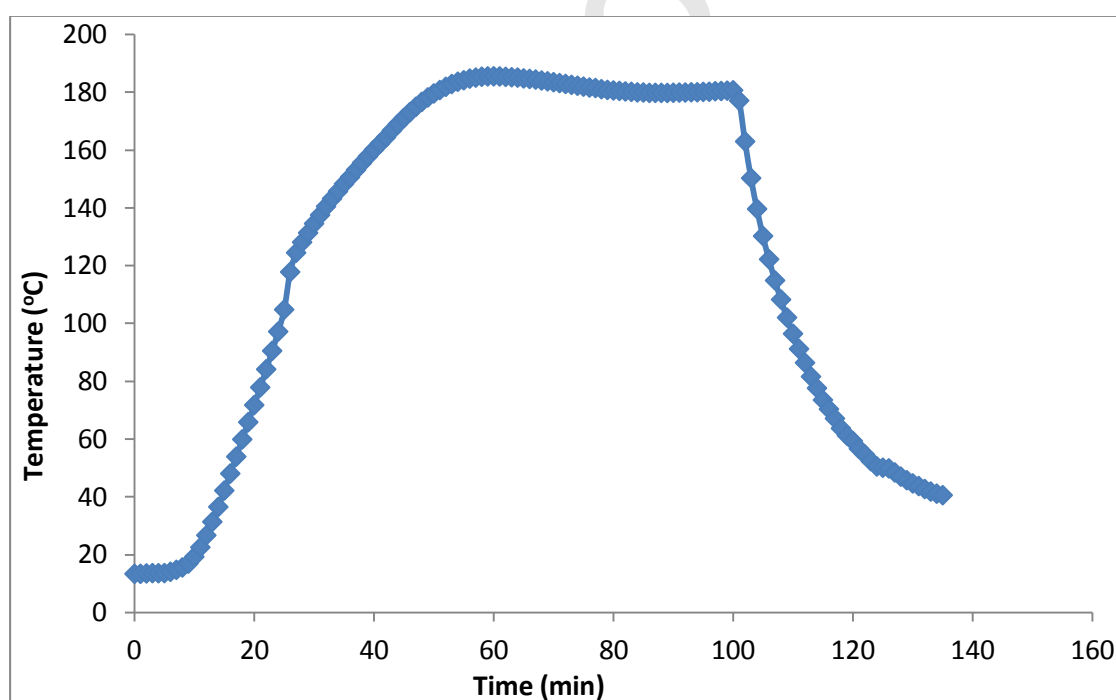
Σχήμα 6.2. Διάγραμμα χρόνου – πίεσης



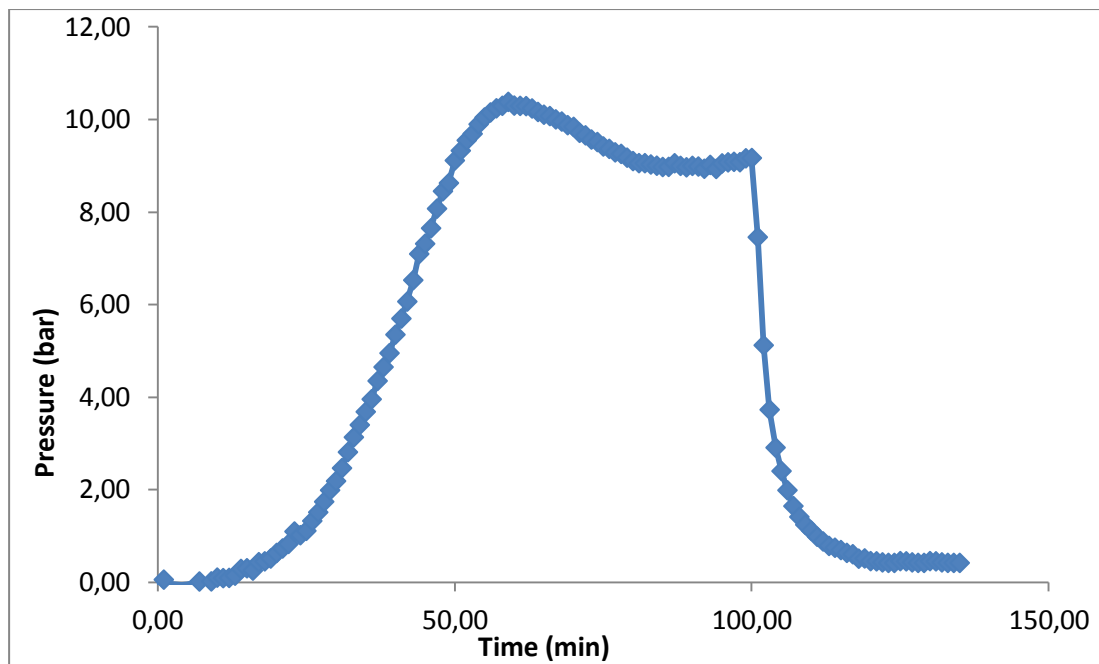
Σχήμα 6.3. Διάγραμμα θερμοκρασίας - πίεσης

Αλκαλική υδρόλυση άχυρου σιταριού στους **180°C** με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής **t=50min** σε συγκέντρωση **0,10 N NaOH**.

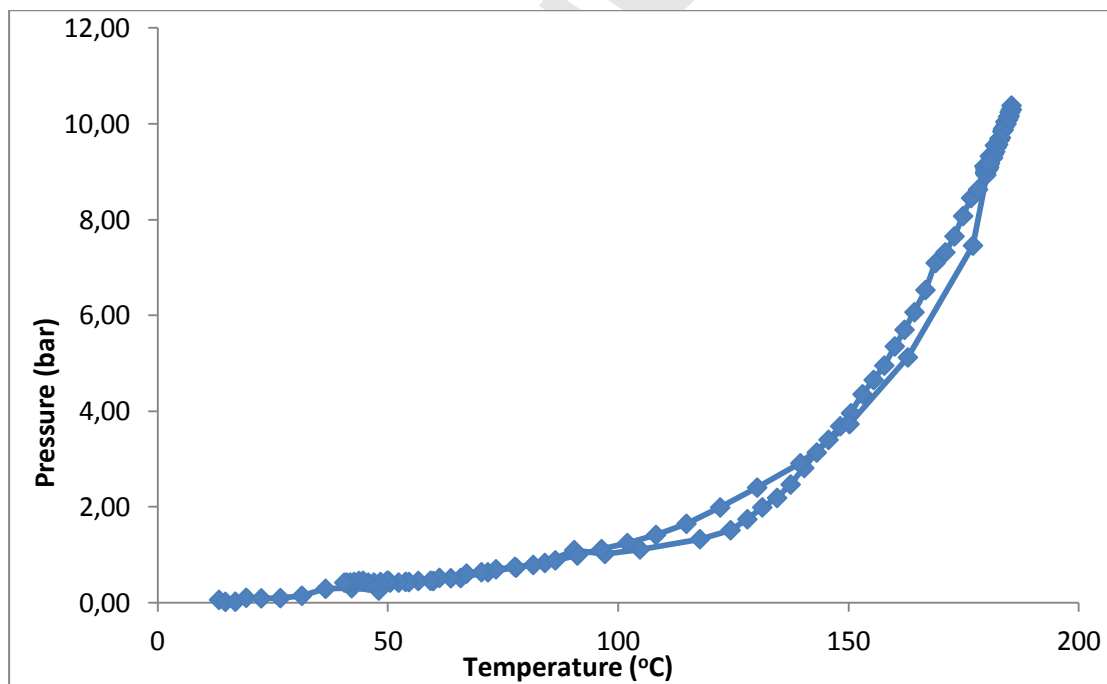
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	9	63,85
Άχυρο σιταριού προκατέργασμενο	64,5	9,9	



Σχήμα 6.4. Διάγραμμα χρόνου – θερμοκρασίας



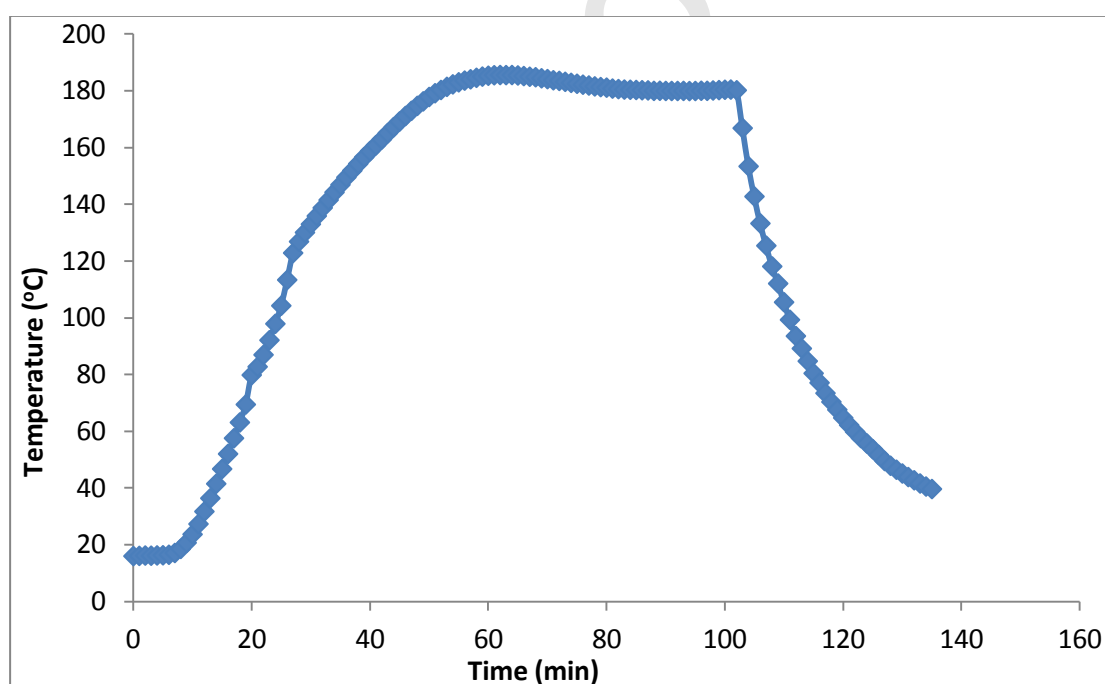
Σχήμα 6.5. Διάγραμμα χρόνου – πίεσης



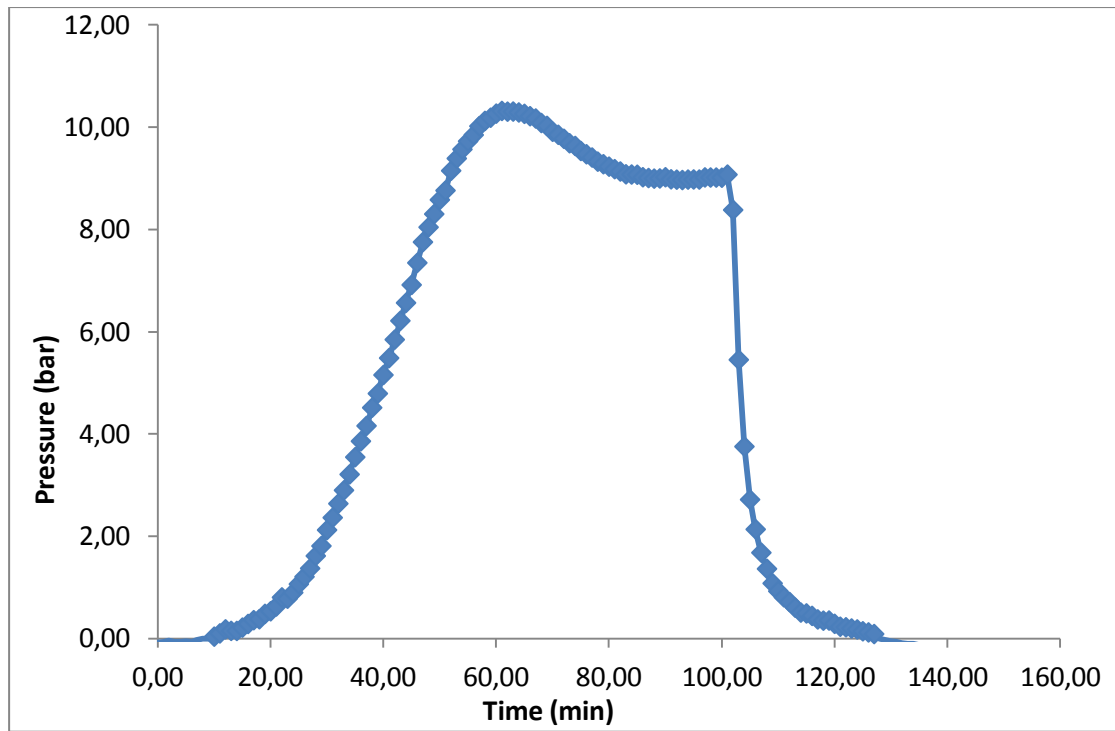
Σχήμα 6.6. Διάγραμμα θερμοκρασίας - πίεσης

Αλκαλική υδρόλυση άχυρου σιταριού στους **180°C** με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής **t=50min** σε συγκέντρωση **0,15 N NaOH**.

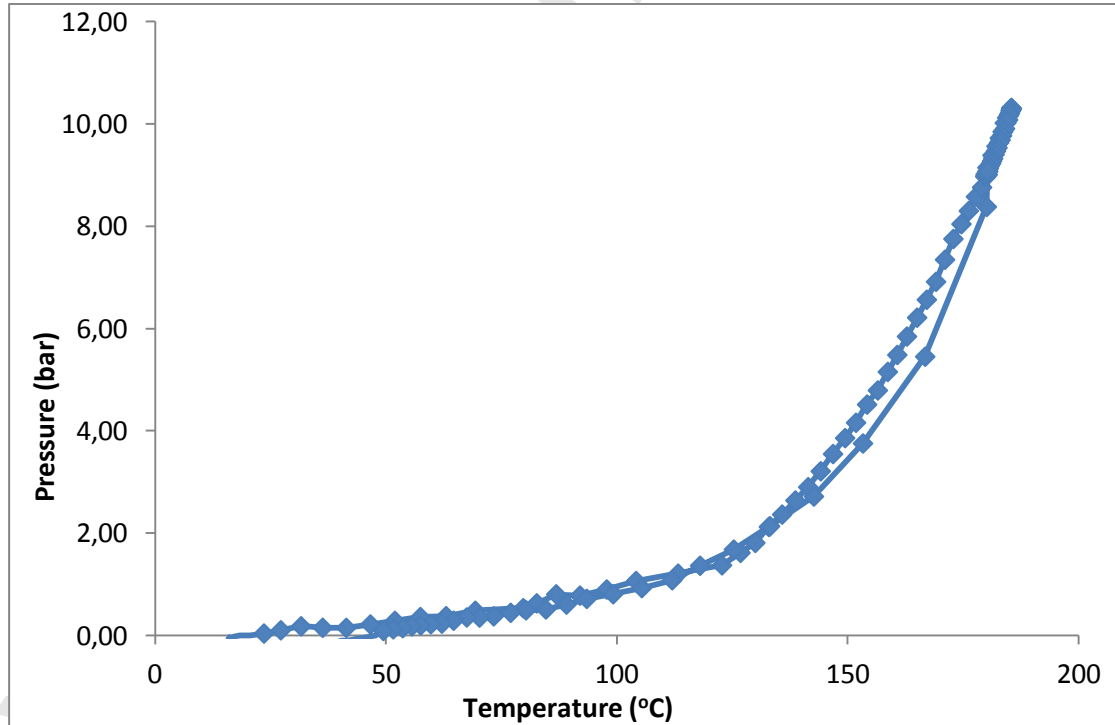
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	9	60,55
Άχυρο σιταριού προκατέργασμενο	61,3	10,1	



Σχήμα 6.7. Διάγραμμα χρόνου - θερμοκρασίας



Σχήμα 6.8. Διάγραμμα χρόνου - πίεσης

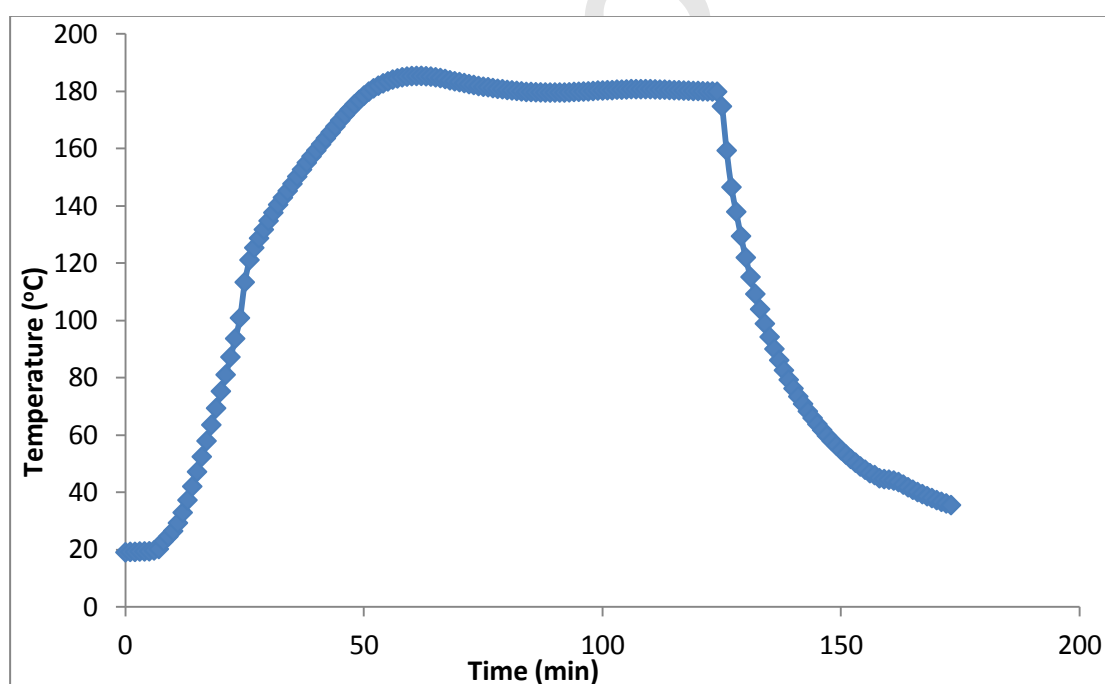


Σχήμα 6.9. Διάγραμμα θερμοκρασίας - πίεσης

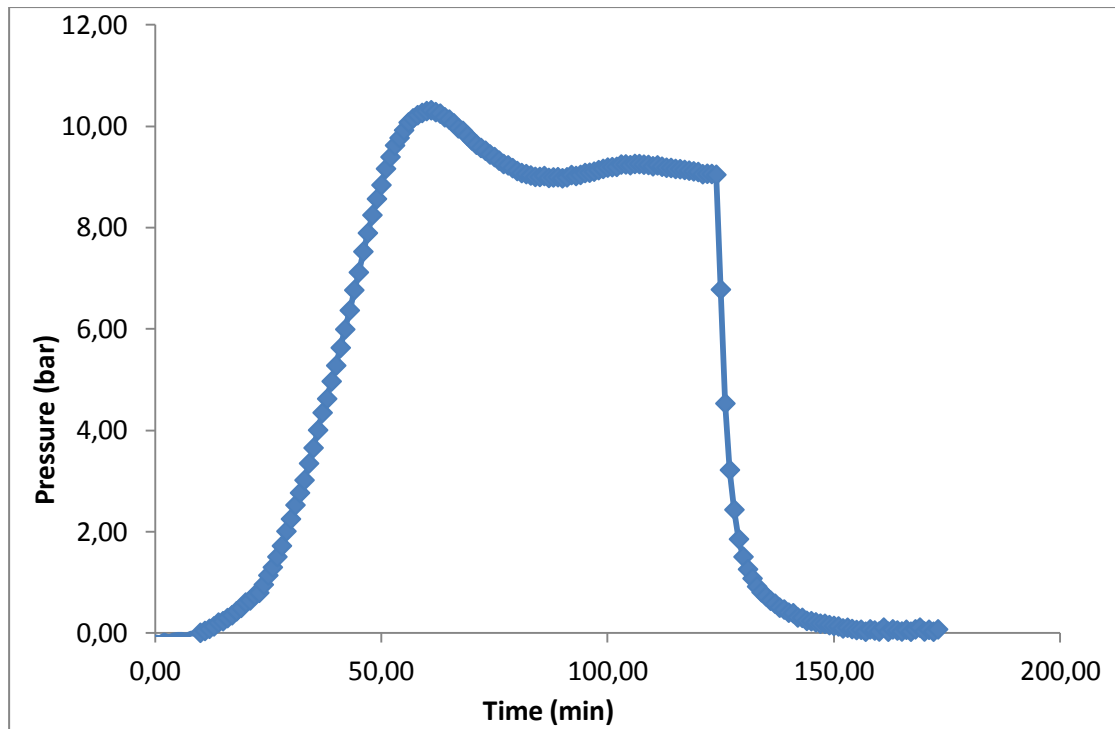


Αλκαλική υδρόλυση άχυρου σιταριού στους **180°C** με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής **t=50min** σε συγκέντρωση **0,20 N NaOH**.

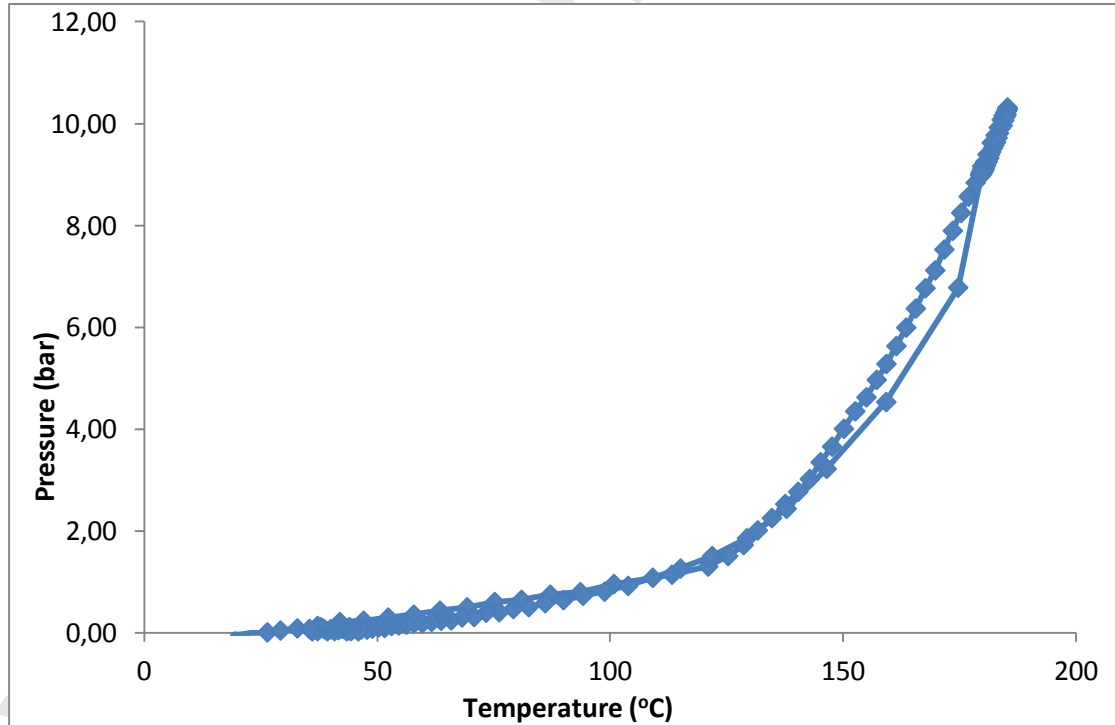
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	9	50,84
Άχυρο σιταριού προκατέργασμενο	51,6	10,4	



Σχήμα 6.10. Διάγραμμα χρόνου - θερμοκρασίας



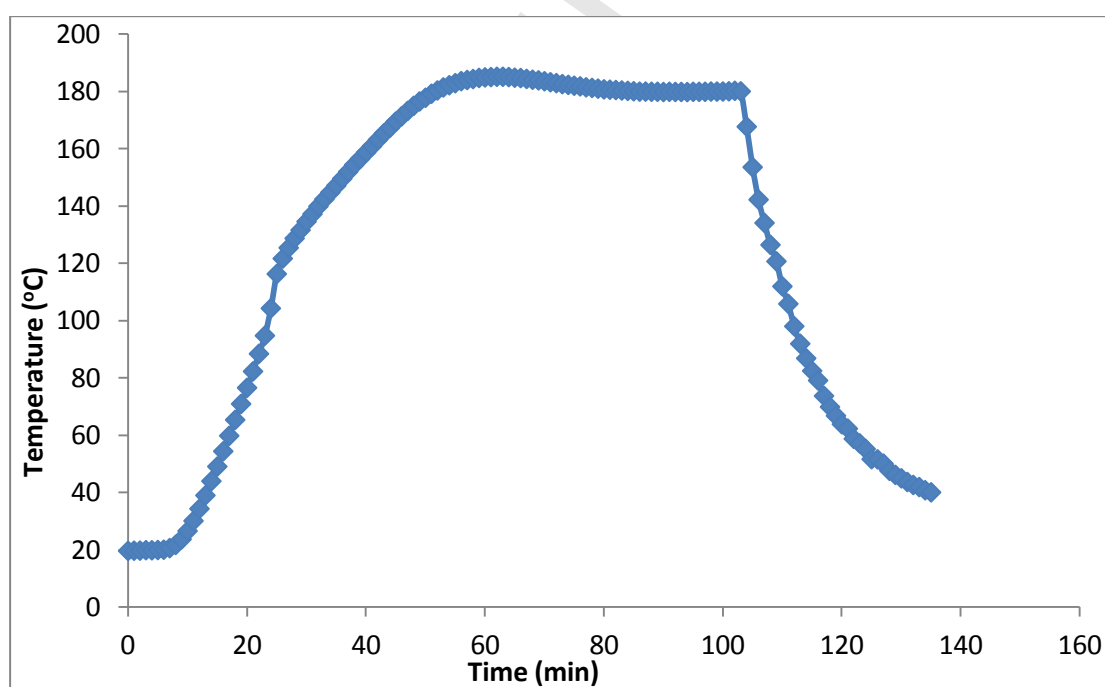
Σχήμα 6.11. Διάγραμμα χρόνου - πίεσης



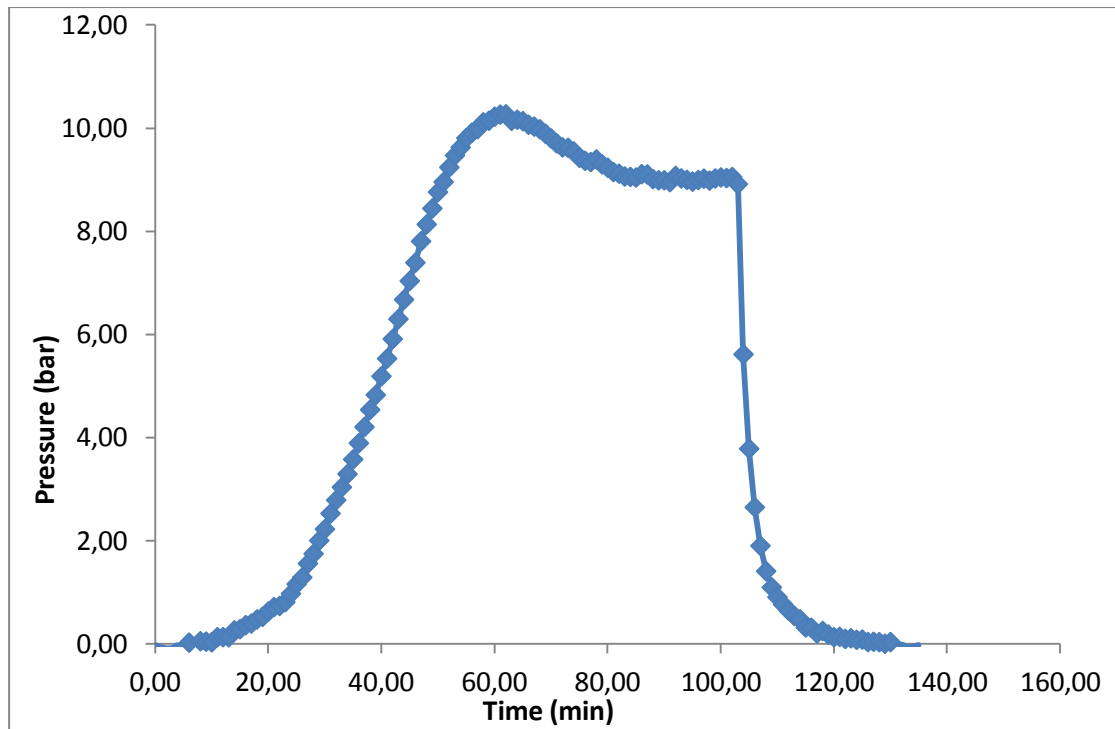
Σχήμα 6.12. Διάγραμμα θερμοκρασίας - πίεσης

Αλκαλική υδρόλυση άχυρου σιταριού στους **180°C** με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής **t=50min** σε συγκέντρωση **0,25 N NaOH**.

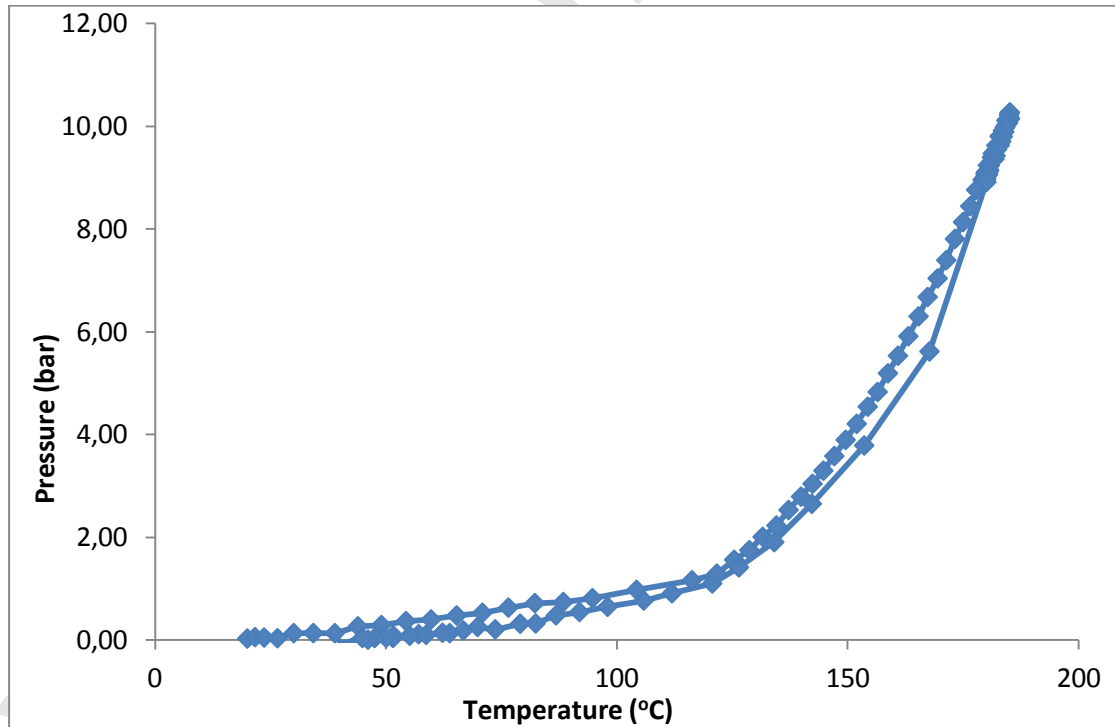
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	9	40,35
Άχυρο σιταριού προκατέργασμενο	40,9	10,2	



Σχήμα 6.13. Διάγραμμα χρόνου - θερμοκρασίας



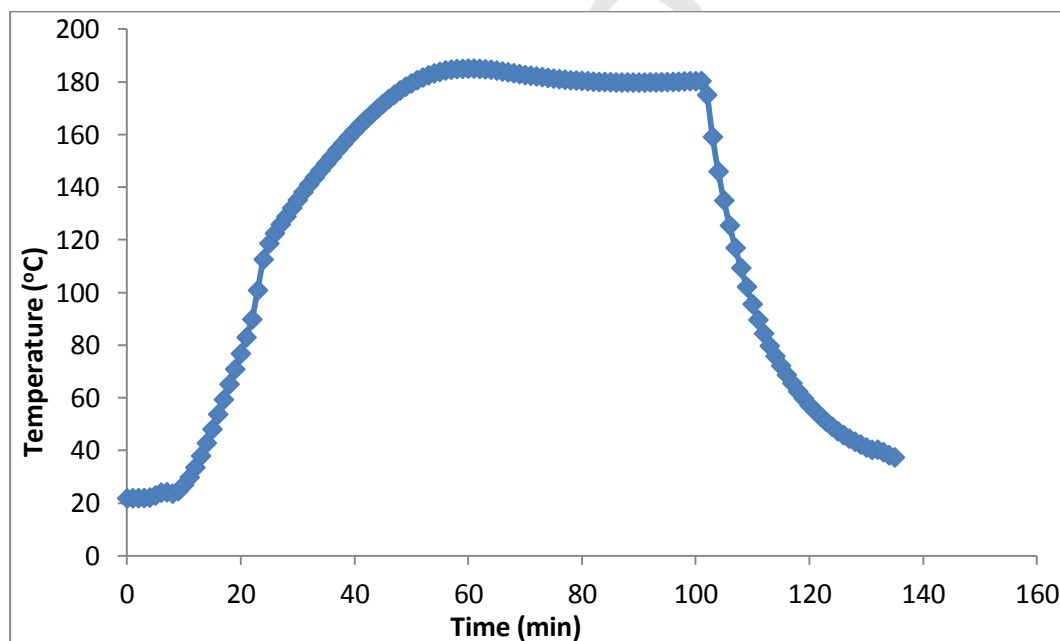
Σχήμα 6.14. Διάγραμμα χρόνου- πίεσης



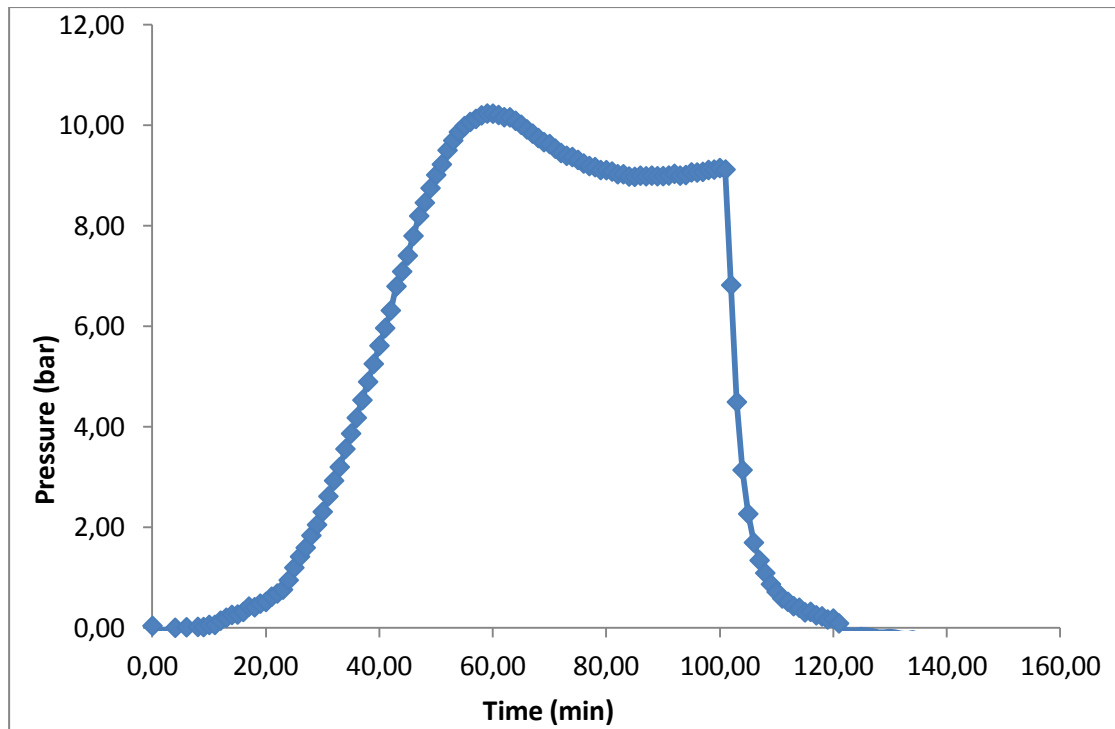
Σχήμα 6.15. Διάγραμμα θερμοκρασίας - πίεσης

Αλκαλική υδρόλυση άχυρου σιταριού στους **180°C** με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής **t=50min** σε συγκέντρωση **0,30 N NaOH**.

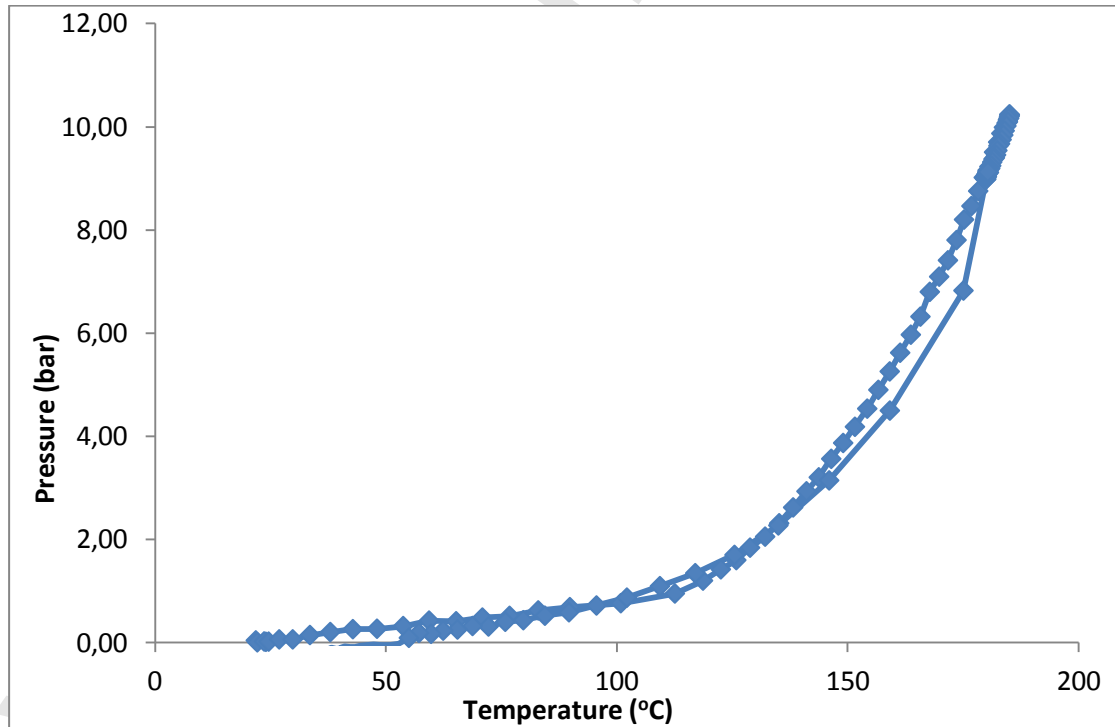
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	9	39,82
Άχυρο σιταριού προκατέργασμενο	40,4	10,3	



Σχήμα 6.16. Διάγραμμα χρόνου - θερμοκρασίας

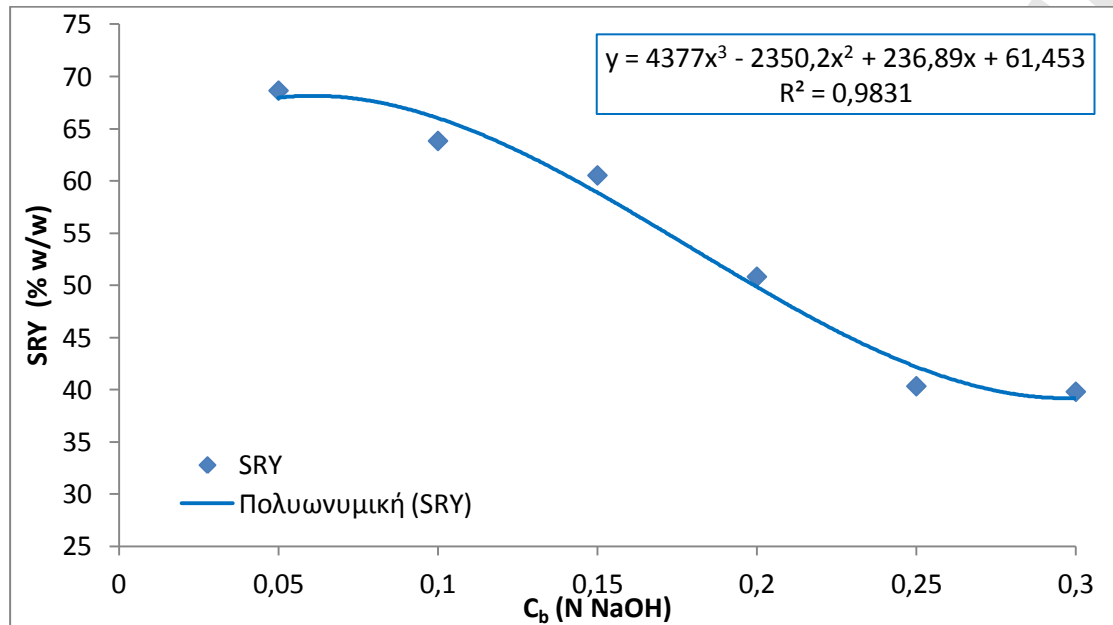


Σχήμα 6.17. Διάγραμμα χρόνου - πίεσης

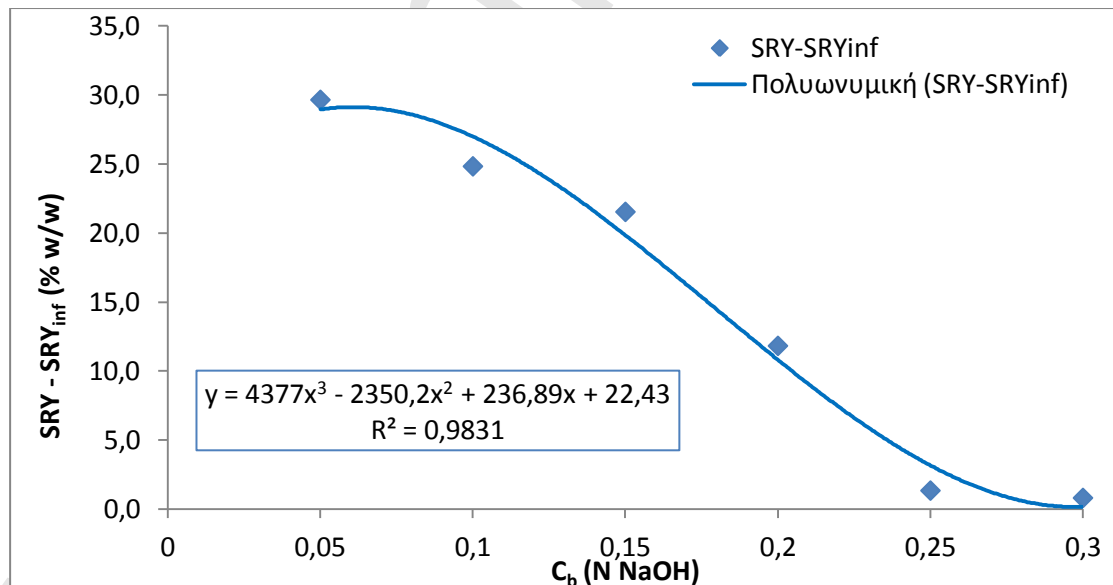


Σχήμα 6.18. Διάγραμμα θερμοκρασίας – πίεσης

## Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αλκαλικής υδρόλυσης άχυρου σιταριού

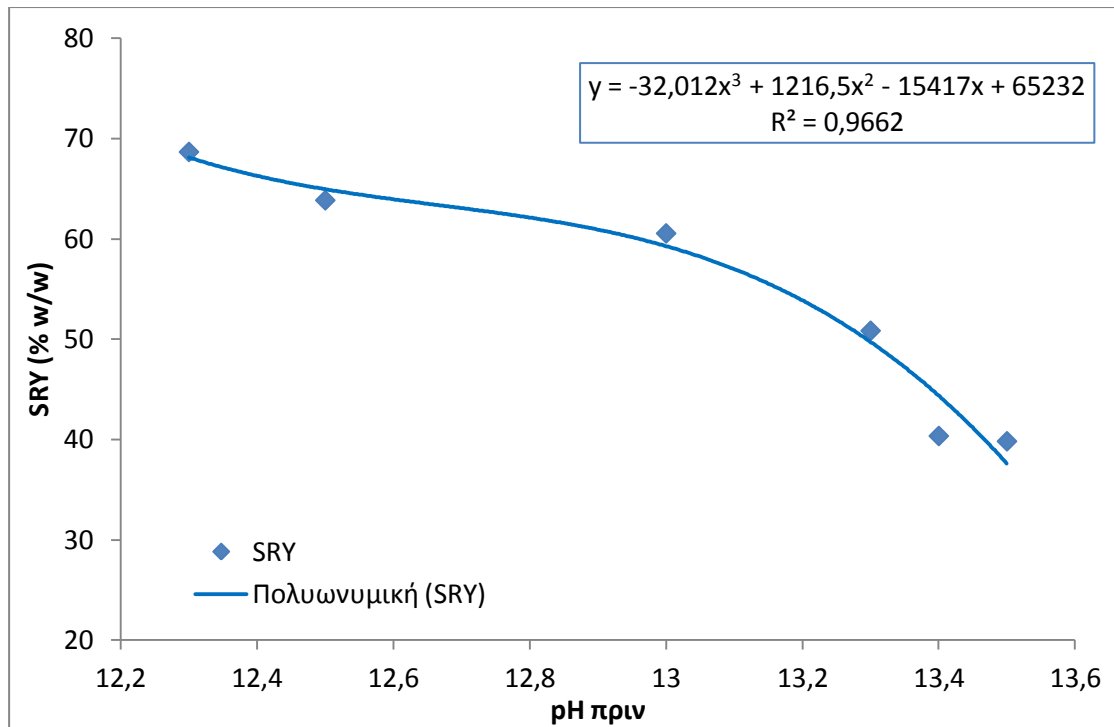


Σχήμα 6.19. Διάγραμμα μεταβολής απόδοσης σε βάρος συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου

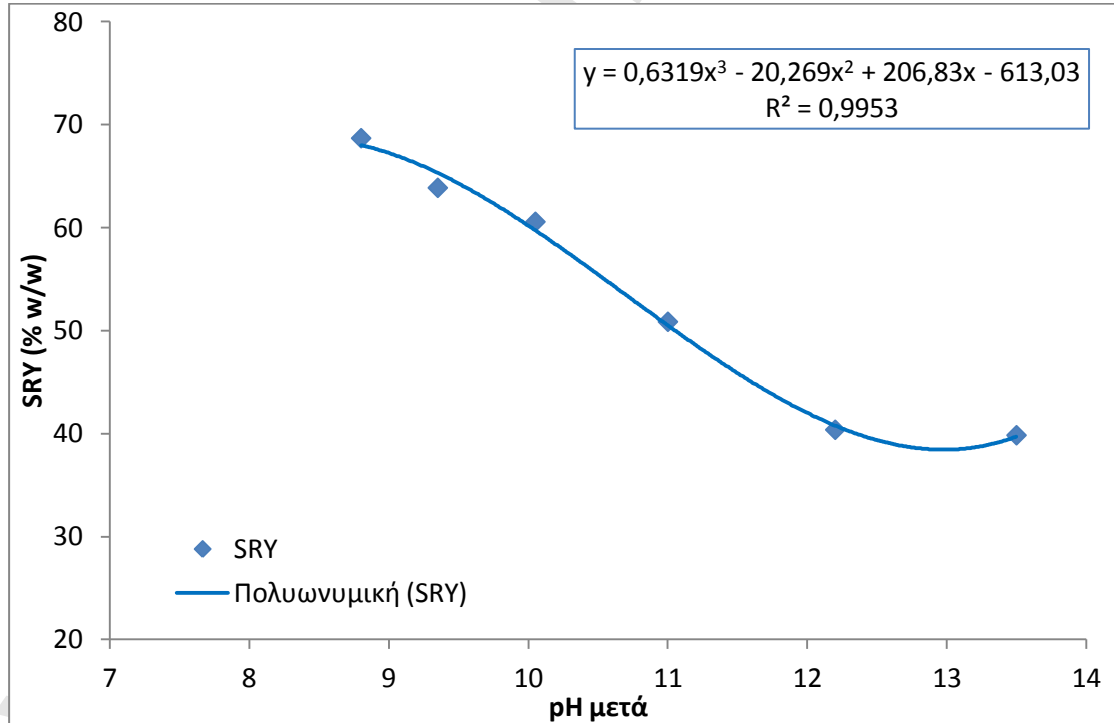


Σχήμα 6.20. Διάγραμμα μεταβολής απόδοσης  $SRY - SRY_{inf}$  συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου

\*SRY = solid residue yield

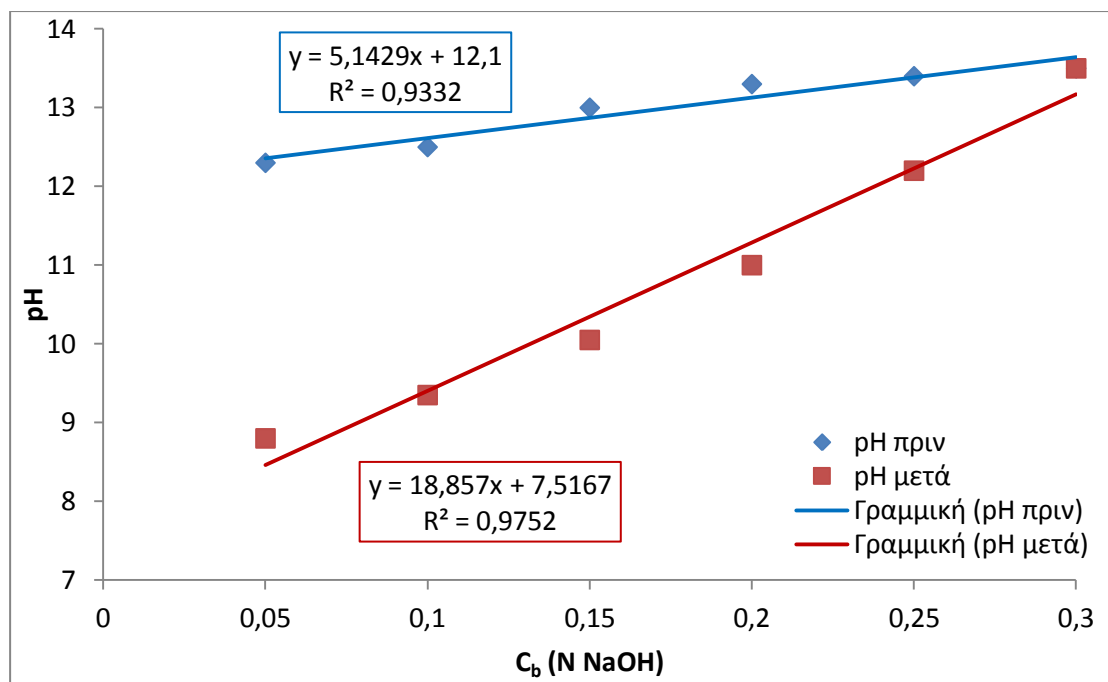


Σχήμα 6.21. Διάγραμμα μεταβολής SRY συναρτήσει του pH πριν την κατεργασία



Σχήμα 6.22. Διάγραμμα μεταβολής SRY συναρτήσει του pH μετά την κατεργασία





Σχήμα 6.23. Διάγραμμα μεταβολής pH συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου

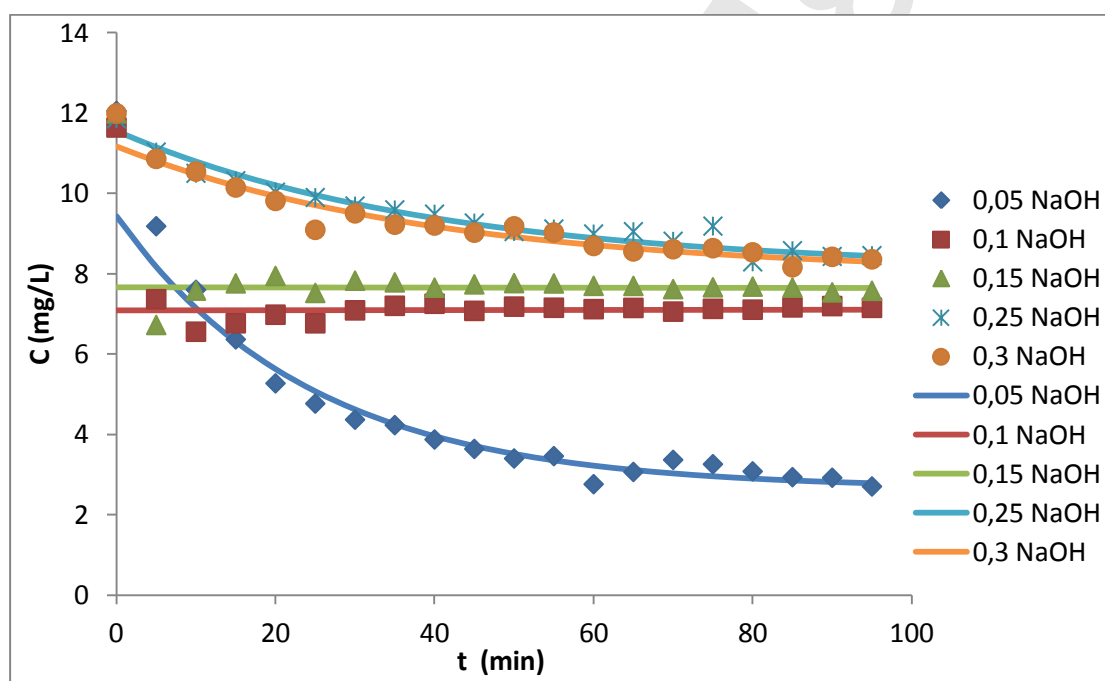
Από τα σχήματα 6.19 έως 6.22 συμπεραίνουμε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση καυστικού νατρίου μειώνεται η απόδοση σε ξηρό βάρος. Αυτό όμως συμβαίνει μέχρι ενός σημείου και σε μια περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου το  $SRY_{inf}$  δεν αναμένεται να αντιδράσει και τείνει να ισούται με το  $SRY$ .

Σε όλες τις συγκεντρώσεις καυστικού νατρίου ολόκληρη η ποσότητα του ξηρού βάρους μετατράπηκε σε χαρτομάζα. Επομένως η μεγαλύτερη ποσότητα παραγόμενης χαρτομάζας από άχυρο σιταριού σε συνθήκες επεξεργασίας  $180^{\circ}\text{C}$  και 50min επιτυγχάνεται σε συγκέντρωση καυστικού νατρίου 0,05 N NaOH.

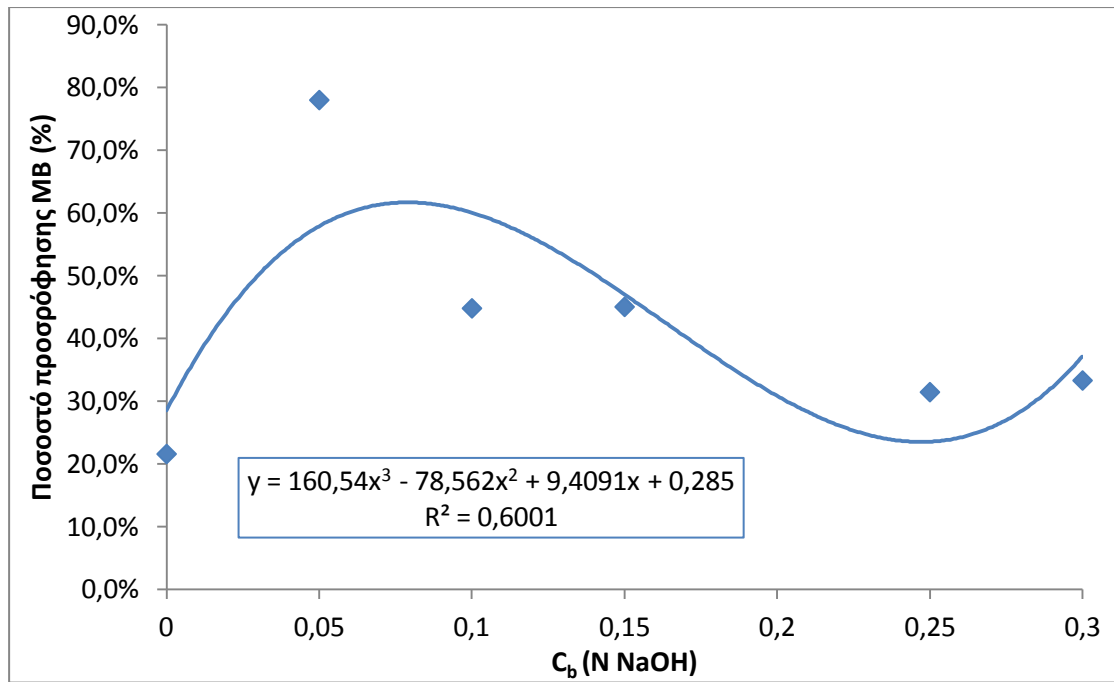
Στο διάγραμμα 6.23 φαίνεται ότι το pH μετά την αλκαλική κατεργασία είναι μικρότερο του pH πριν την αλκαλική κατεργασία γεγονός που οφείλεται σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης που συμβαίνουν στο αυτόκλειστο.

## 6.2 ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΧΑΡΤΟΜΑΖΑΣ ΑΧΥΡΟΥ ΣΙΤΑΡΙΟΥ

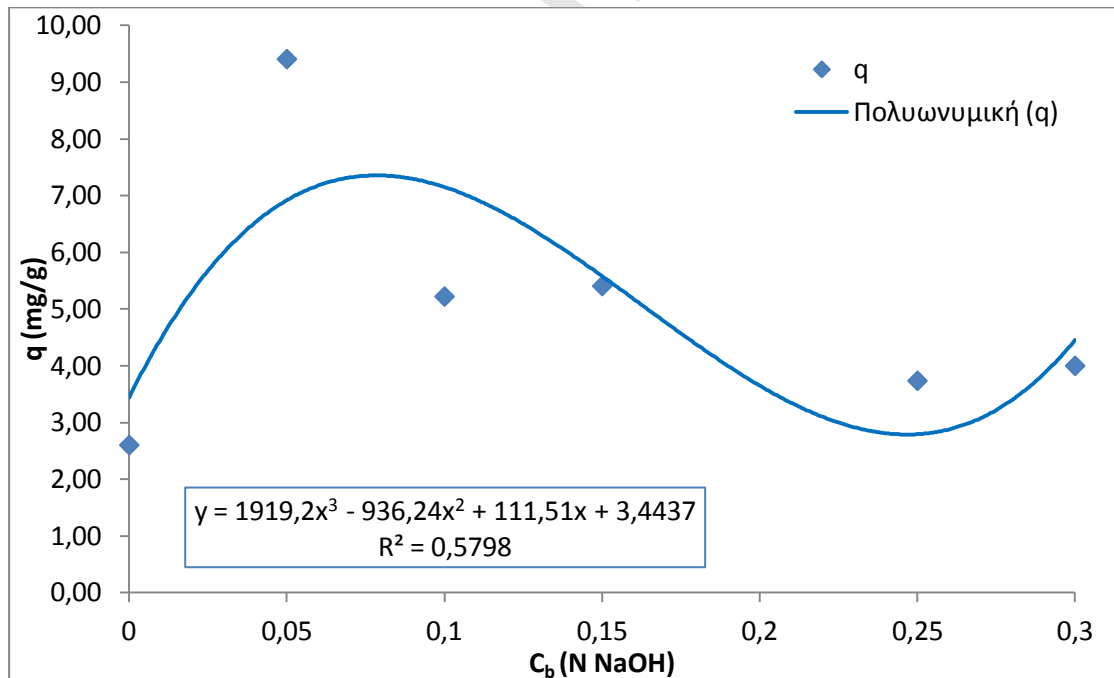
- Υπενθυμίζεται ότι σαν προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε 1gr χαρτομάζας άχυρου σιταριού 0,05-0,1-0,15-0,20-0,25-0,3 N NaOH στους 180°C και για 50 min σε 1000 ml διαλύματος methylene blue (90 ml methylene blue, 910 ml νερό).



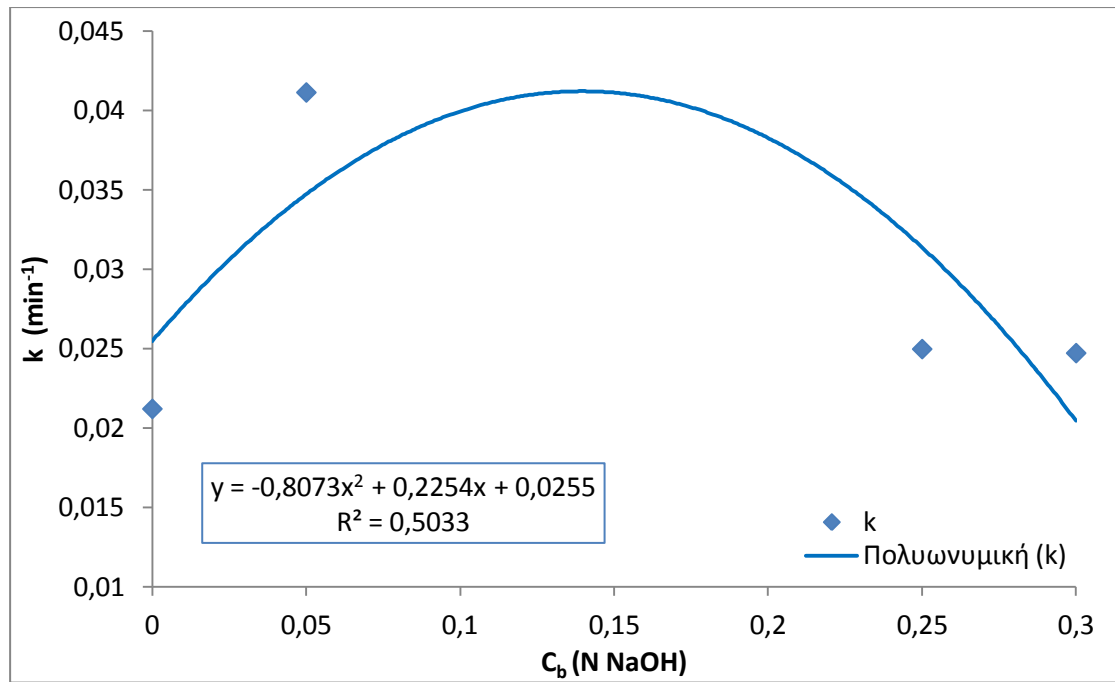
Σχήμα 6.24. Διάγραμμα μεταβολής πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων MB συναρτήσει του χρόνου



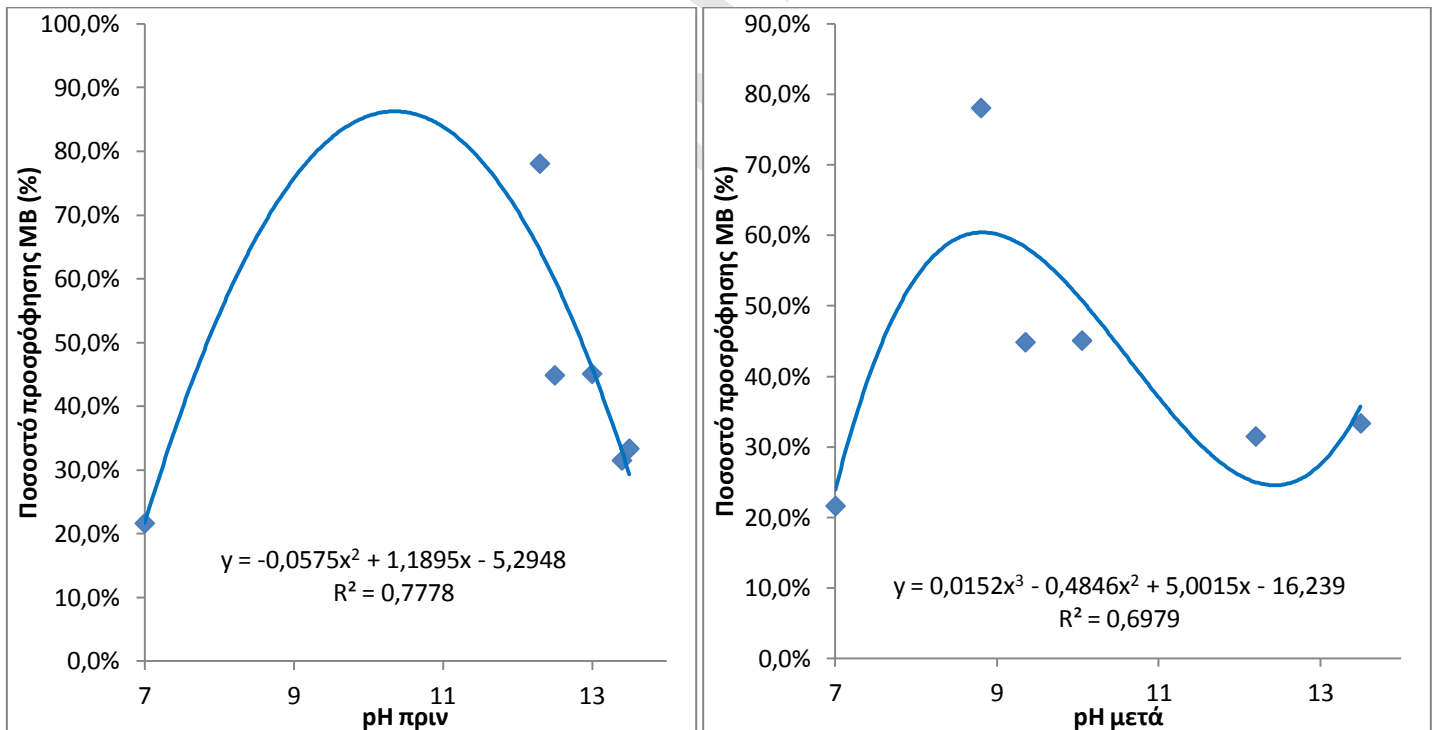
Σχήμα 6.25. Διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού προσρόφησης MB συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου



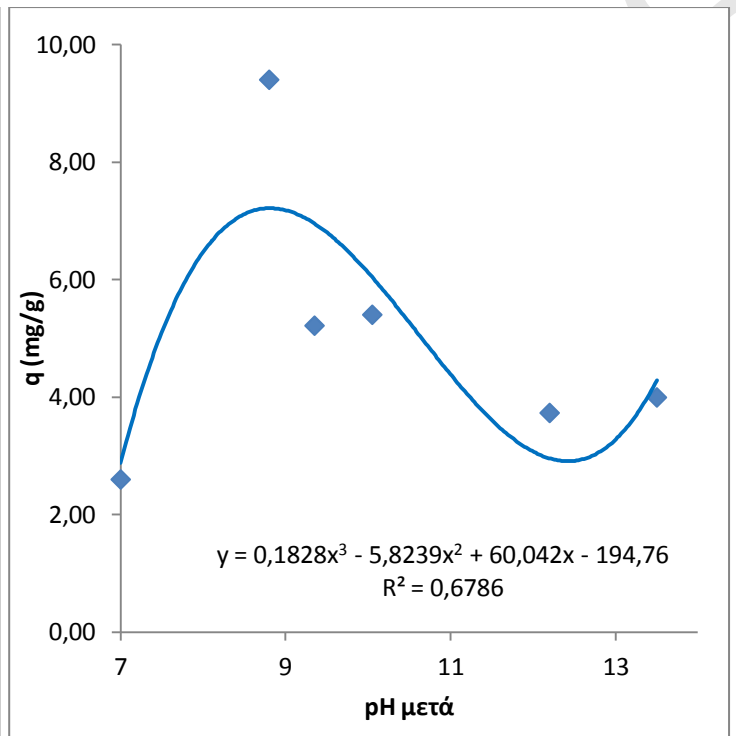
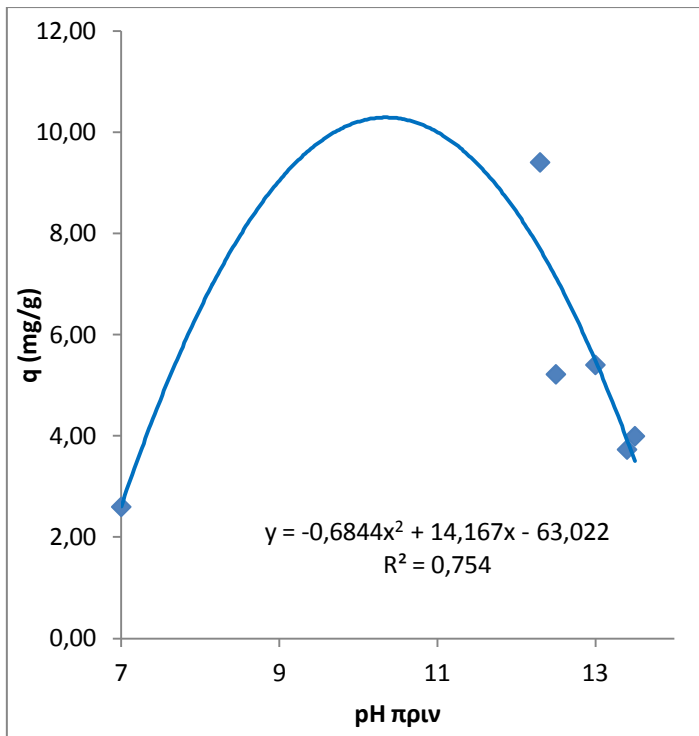
Σχήμα 6.26. Διάγραμμα μεταβολής ποσότητας MB που προσροφήθηκε συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου



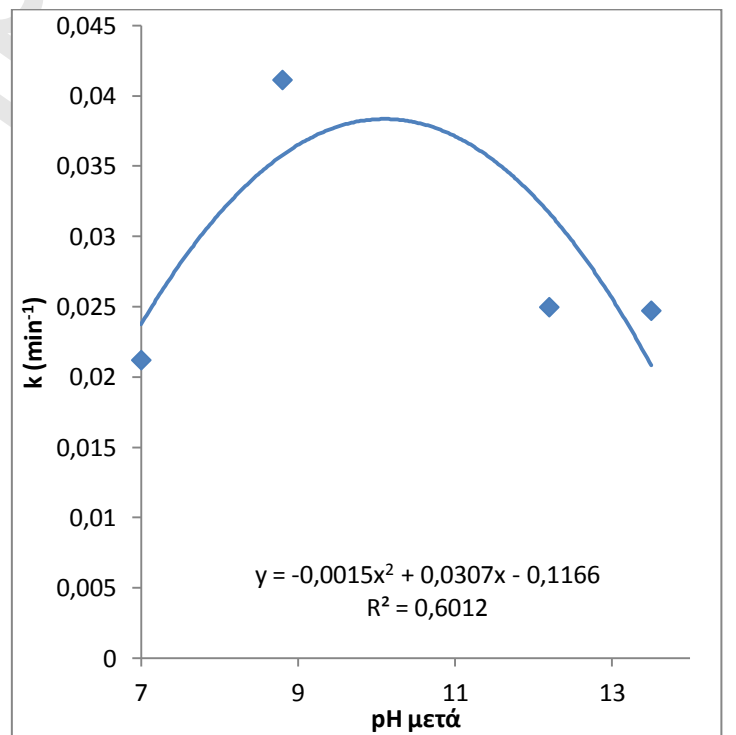
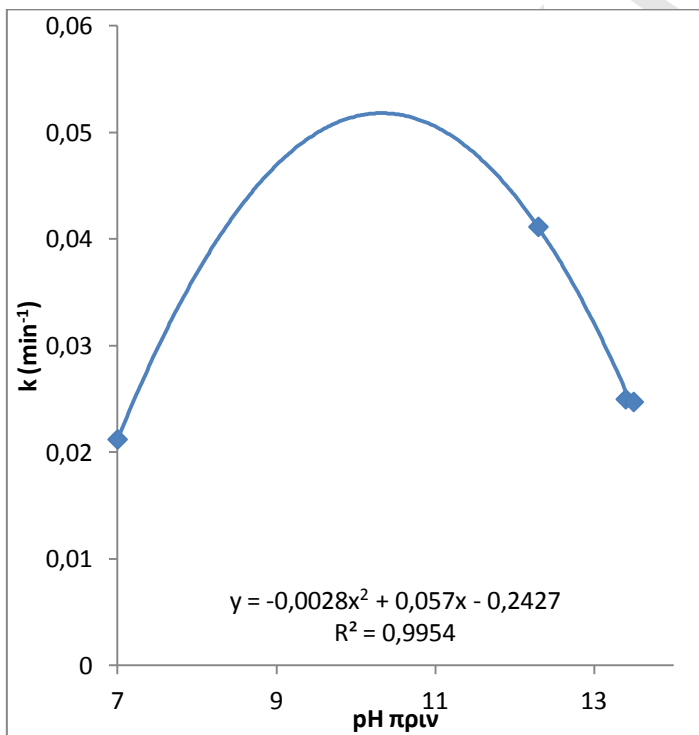
Σχήμα 6.27. Διάγραμμα μεταβολής σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου



Σχήματα 6.28 και 6.29. Διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού προσρόφησης MB συναρτήσει του pH πριν και μετά την κατεργασία αντίστοιχα



Σχήματα 6.30 και 6.31. Διάγραμμα μεταβολής ποσότητας MB που προσροφήθηκε συναρτήσει του pH πριν και μετά την κατεργασία αντίστοιχα



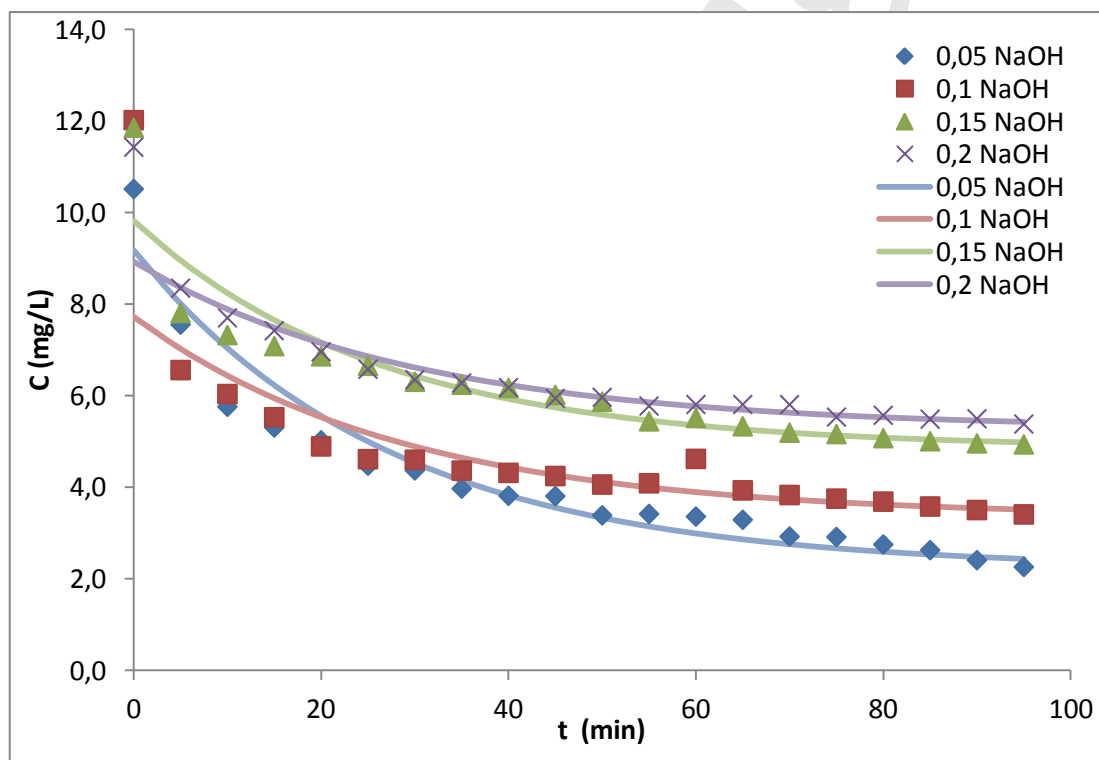
Σχήματα 6.32 και 6.33. Διάγραμμα μεταβολής σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης συναρτήσει του pH πριν και μετά την κατεργασία αντίστοιχα

Από τα σχήματα 6.25 έως 6.27 συμπεραίνουμε ότι η χαρτομάζα από άχυρο σιταριού έχει καλύτερες προσροφητικές ικανότητες όταν έχει επεξεργασθεί σε συγκέντρωση 0,05 N NaOH και όχι παραπάνω.

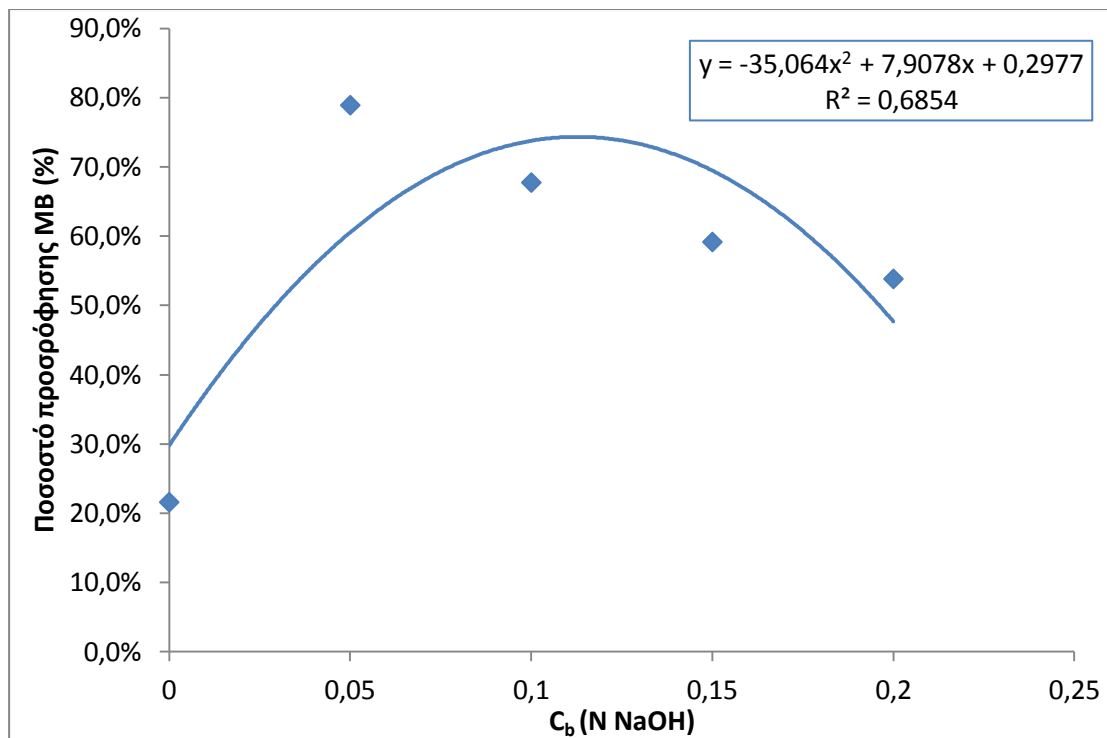
Όμοιο συμπέρασμα προκύπτει και από τα σχήματα 6.29, 6.31 και 6.33 αφού το βέλτιστο σημείο συναντάται στο  $pH_{\text{μετά}}=8,8$  το οποίο είναι το pH μετά την κατεργασία με διάλυμα καυστικού νατρίου σε συγκέντρωση 0,05 N.

### 6.3 ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΑΧΥΡΟΥ ΣΙΤΑΡΙΟΥ

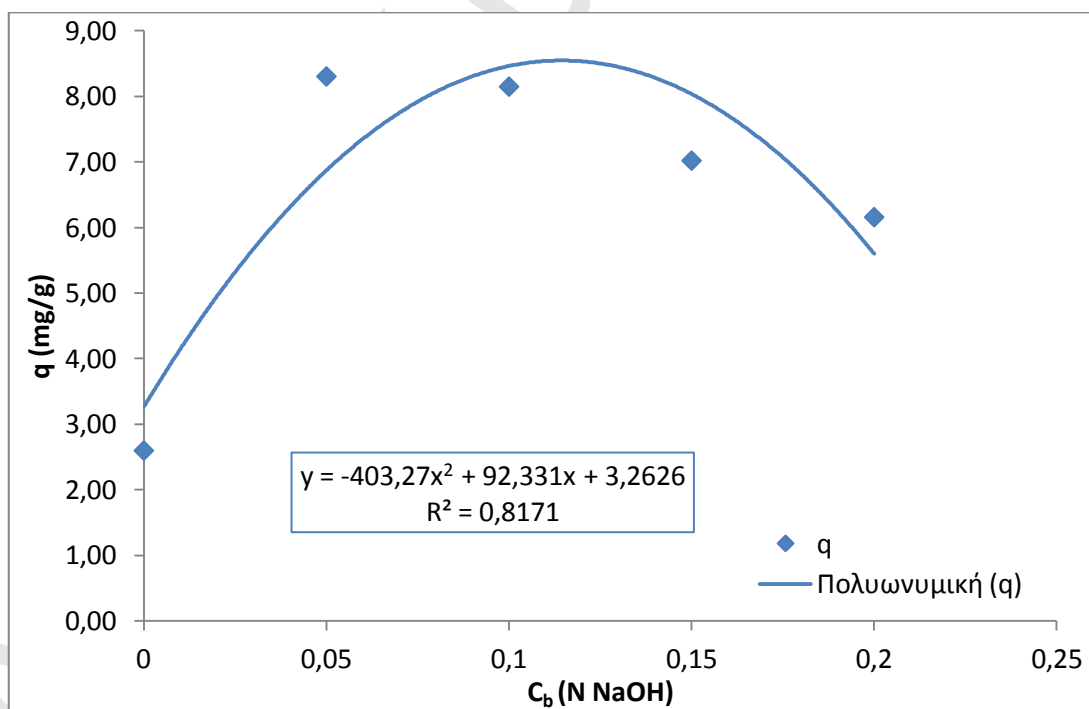
- Ένα μέρος του επεξεργασμένου άχυρου σιταριού μελετήθηκε ως προς την προσροφητική του ικανότητα χωρίς να μετατραπεί σε χαρτομάζα. Επομένως σαν προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε 1 gr άχυρου σιταριού 0,05-0,1-0,15-0,20-0,25-0,3 N NaOH στους 180°C και για 50 min σε 1000 ml διαλύματος methylene blue (90 ml methylene blue, 910 ml νερό).



Σχήμα 6.34. Διάγραμμα μεταβολής πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων MB συναρτήσει του χρόνου

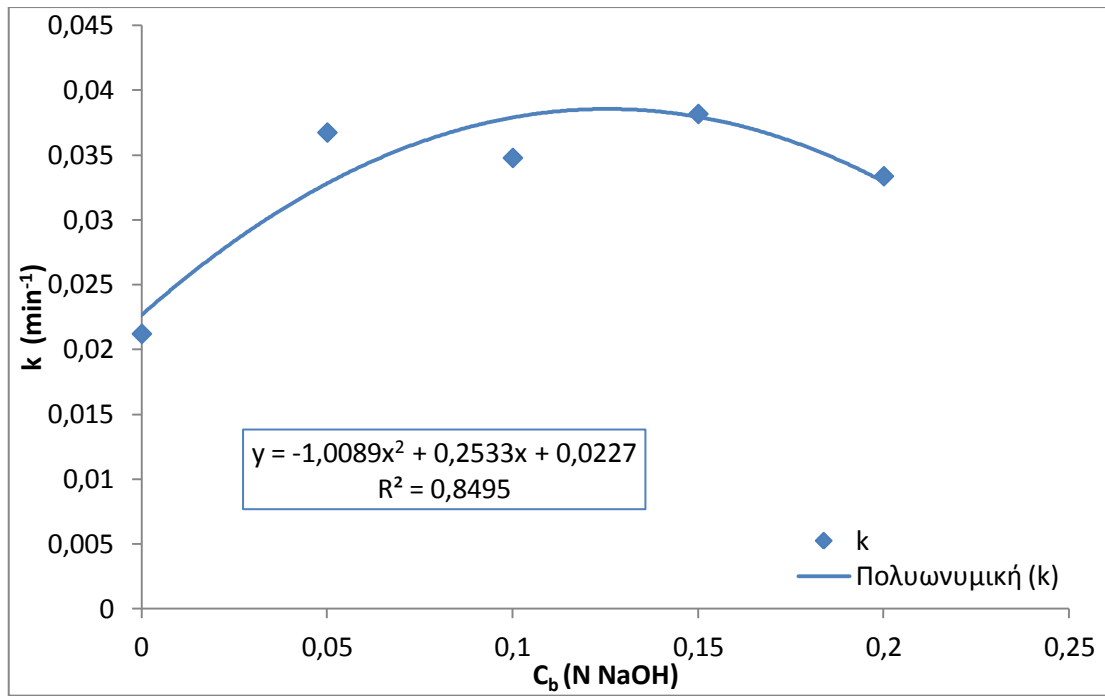


Σχήμα 6.35. Διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού προσρόφησης MB συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου

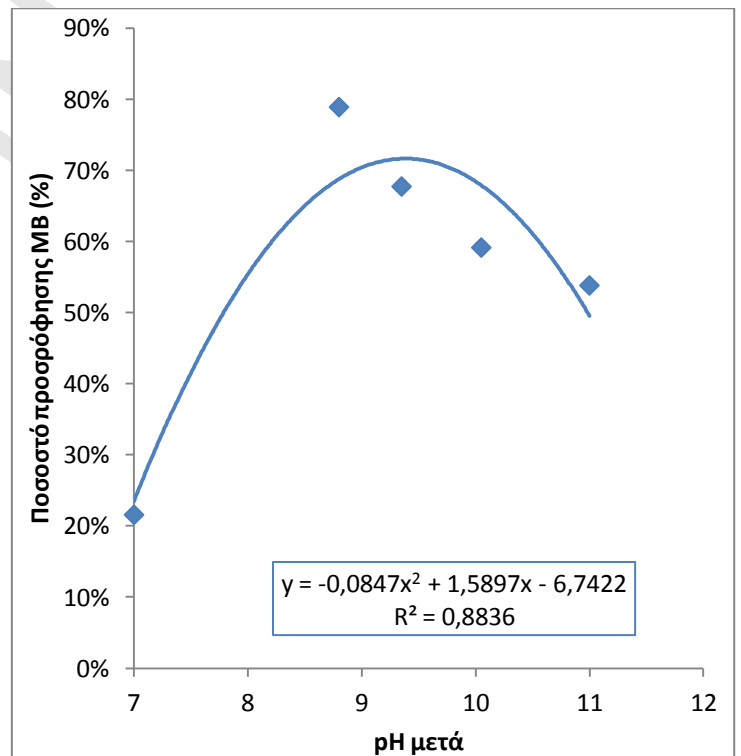
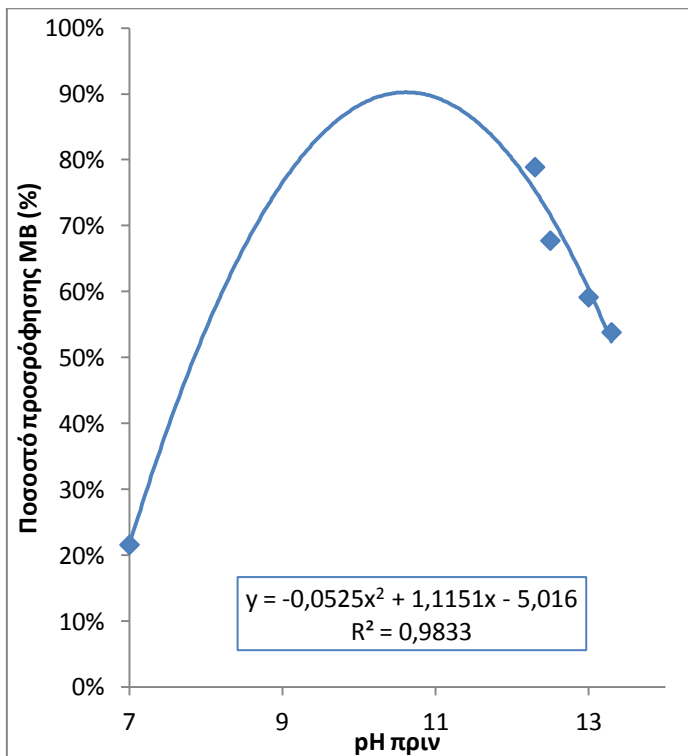


Σχήμα 6.36. Διάγραμμα μεταβολής ποσότητας MB που προσροφήθηκε συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου

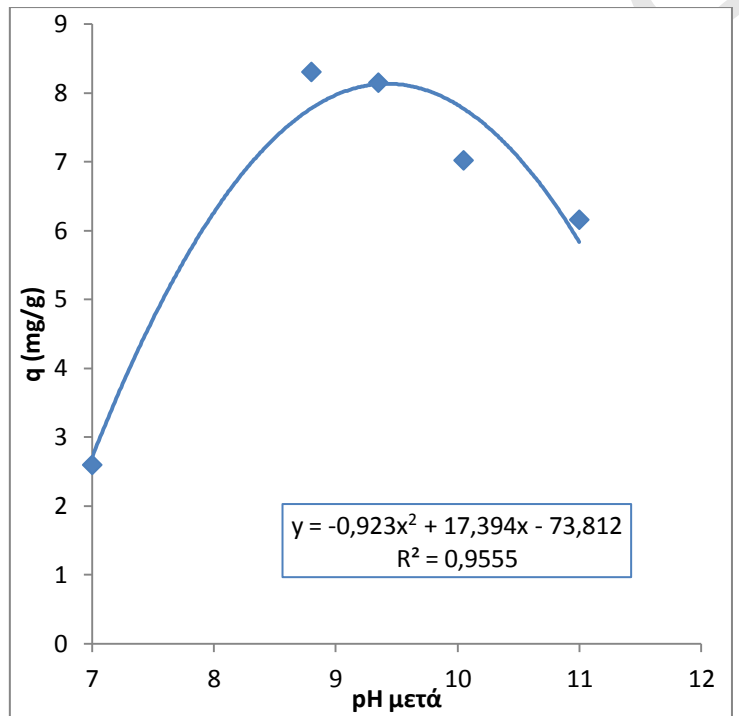
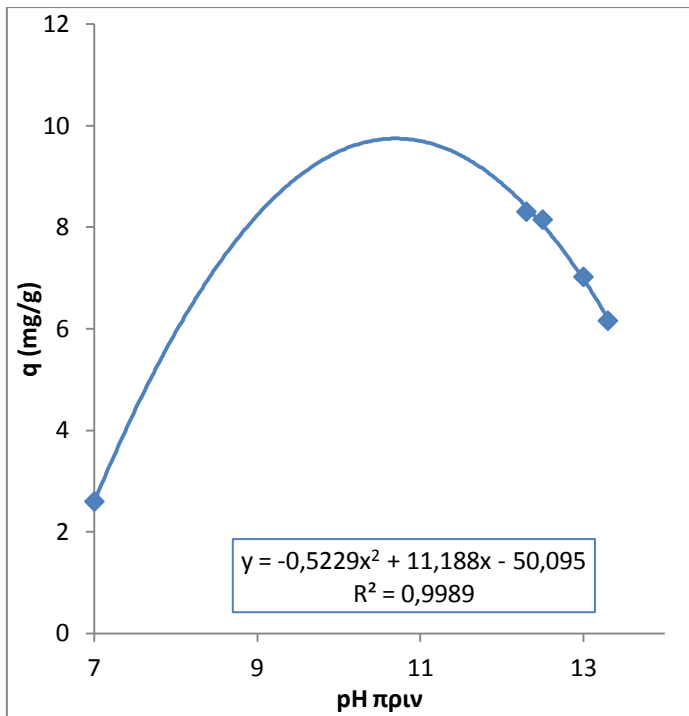




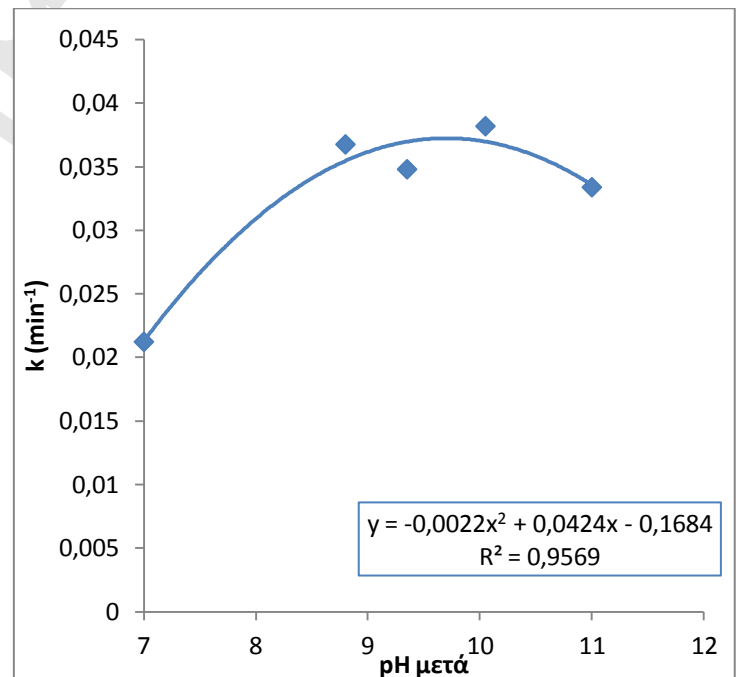
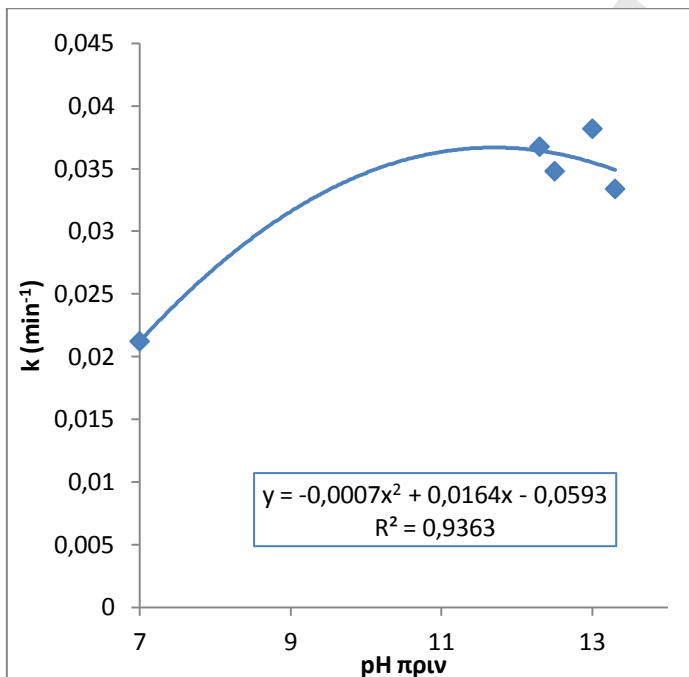
Σχήμα 6.37. Διάγραμμα μεταβολής σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου



Σχήματα 6.38 και 6.39. Διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού προσρόφησης MB συναρτήσει του pH πριν και μετά την κατεργασία αντίστοιχα



Σχήματα 6.40 και 6.41. Διάγραμμα μεταβολής ποσότητας MB που προσορήθηκε συναρτήσει του pH πριν και μετά την κατεργασία αντίστοιχα

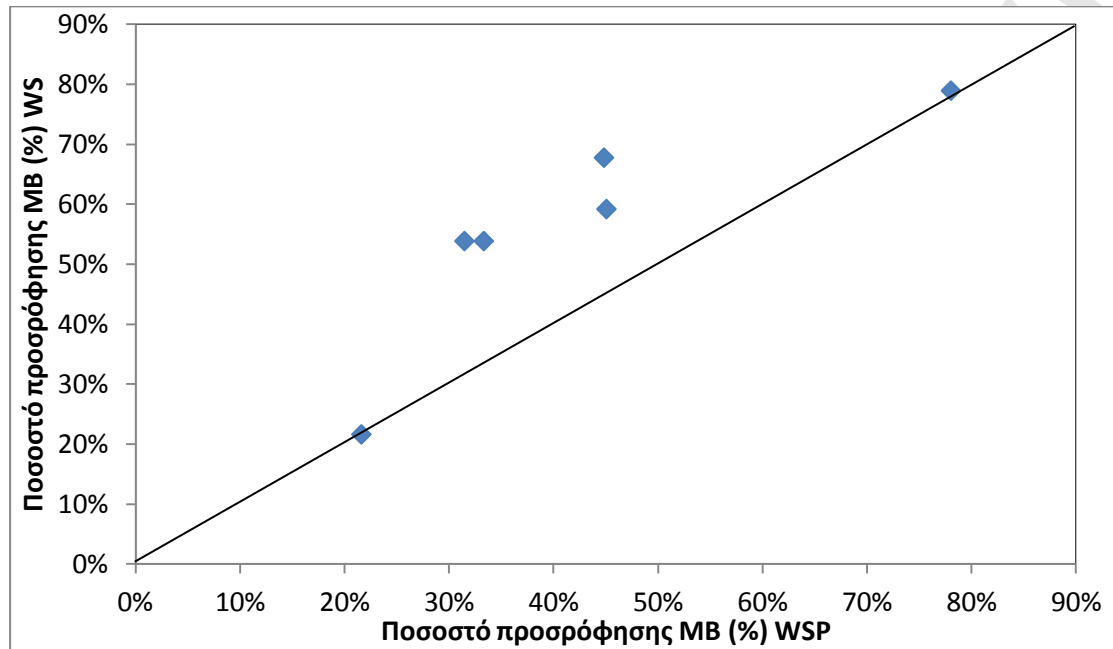


Σχήματα 6.42 και 6.43. Διάγραμμα μεταβολής σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης συναρτήσει του pH πριν και μετά την κατεργασία αντίστοιχα

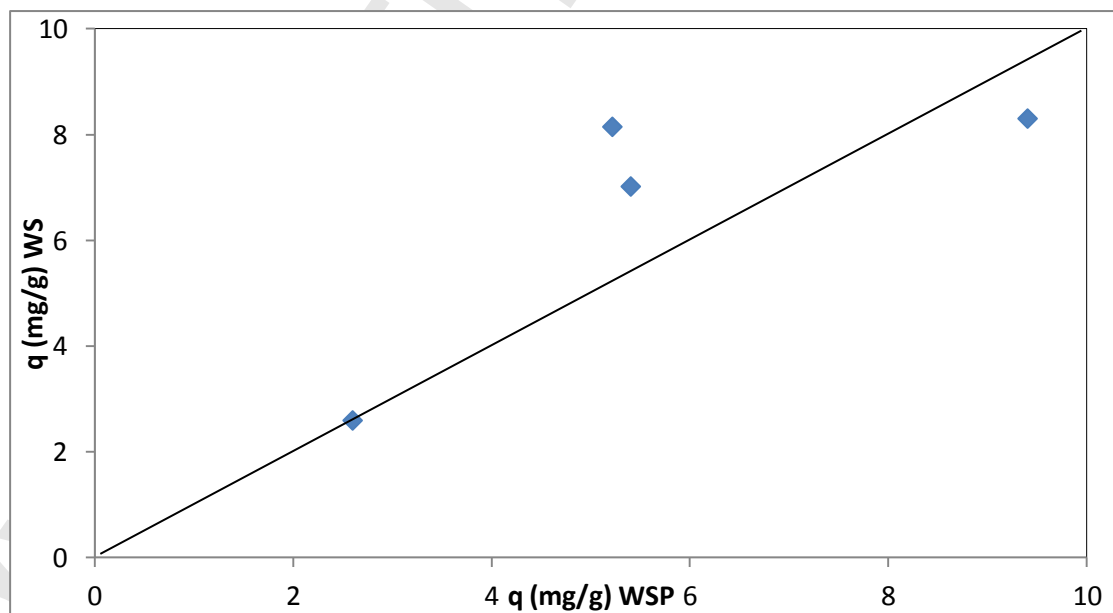
Από τα σχήματα 6.35 έως 6.37 συμπεραίνουμε ότι το άχυρο σιταριού έχει καλύτερες προσροφητικές ικανότητες όταν έχει επεξεργασθεί σε συγκέντρωση 0,05 N NaOH και όχι παραπάνω.

Όμοιο συμπέρασμα προκύπτει και από τα σχήματα 6.39, 6.41 και 6.43 αφού το βέλτιστο σημείο συναντάται στο  $pH_{\text{μετά}}=8,8$  το οποίο είναι το pH μετά την κατεργασία με διάλυμα καυστικού νατρίου σε συγκέντρωση 0,05 N.

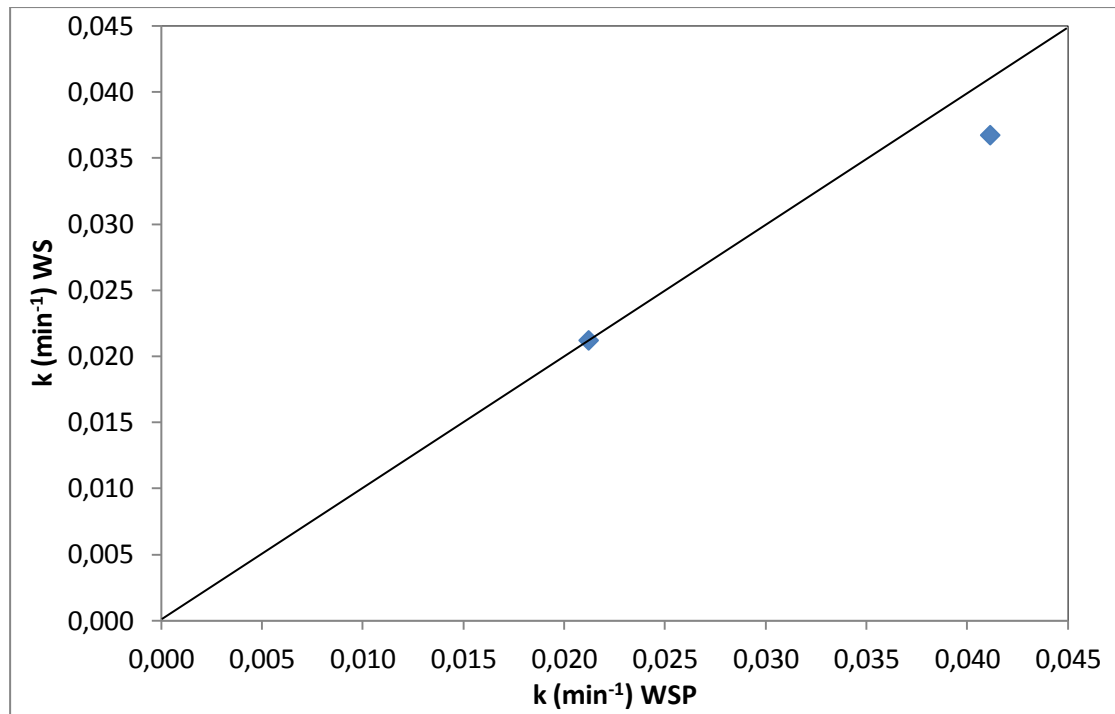
#### 6.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΧΑΡΤΟΜΑΖΑΣ ΑΧΥΡΟΥ ΣΙΤΑΡΙΟΥ ΑΠΟ ΑΧΥΡΟ ΣΙΤΑΡΙΟΥ



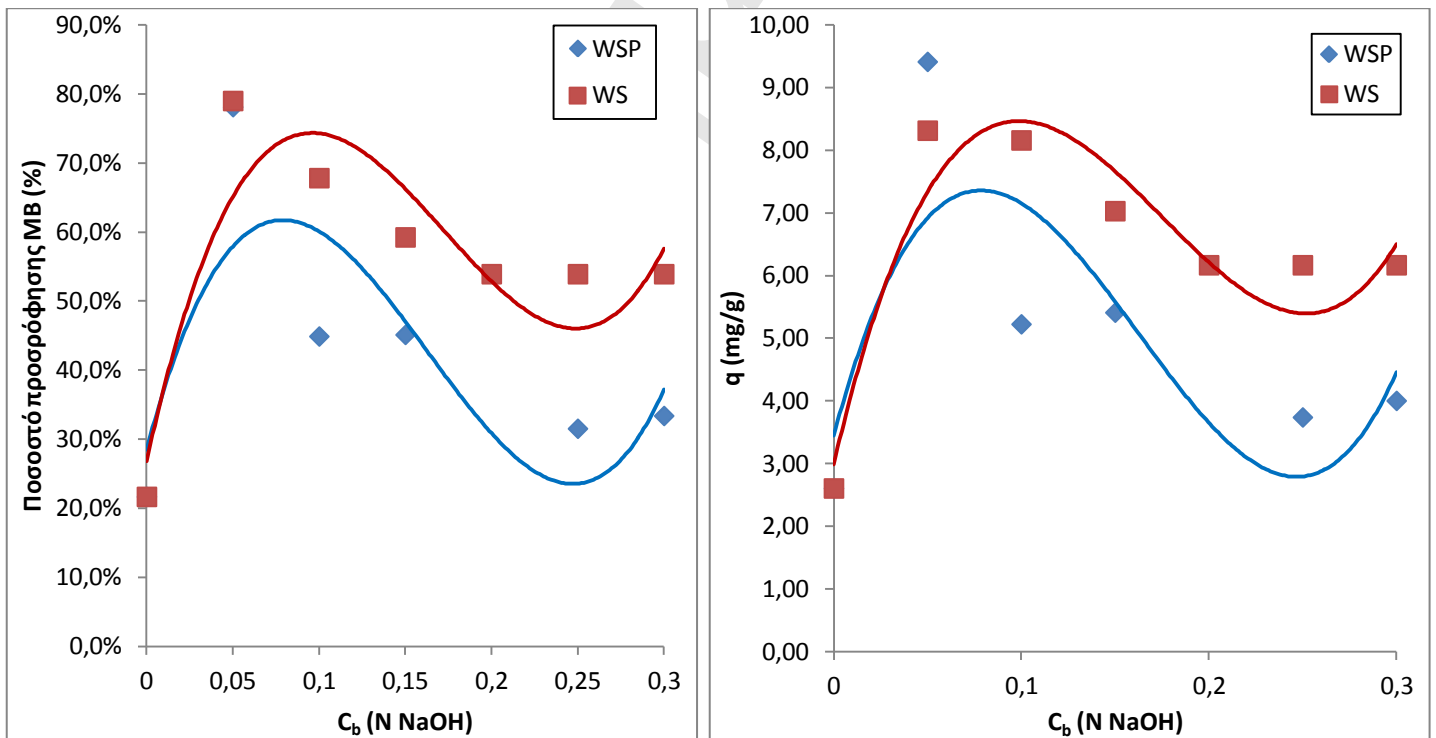
Σχήμα 6.44. Διάγραμμα σύγκρισης ποσοστού προσρόφησης MB από άχυρο σιταριού και από χαρτομάζα σιταριού



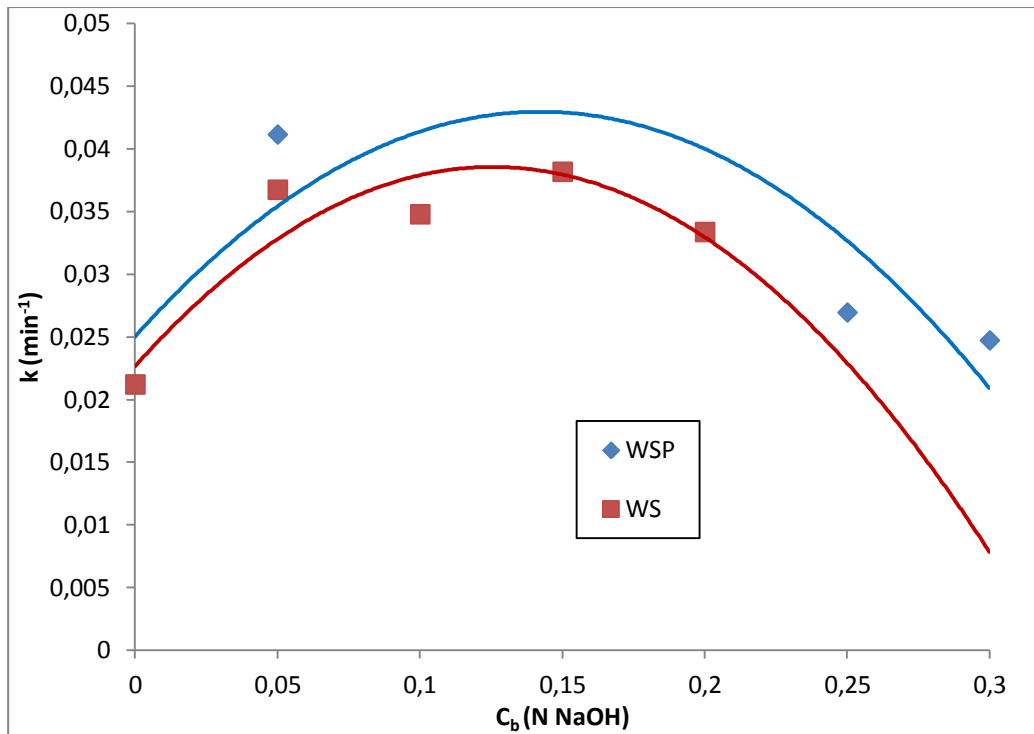
Σχήμα 6.45. Διάγραμμα σύγκρισης ποσότητας MB που προσροφήθηκε από άχυρο σιταριού και από χαρτομάζα σιταριού



Σχήμα 6.46. Διάγραμμα σύγκρισης σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης από άχυρο σιταριού και από χαρτομάζα σιταριού



Σχήμα 6.47 και 6.48. Διαγράμματα μεταβολής ποσοστού προσρόφησης MB και ποσότητας MB που προσροφήθηκε αντίστοιχα, συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου



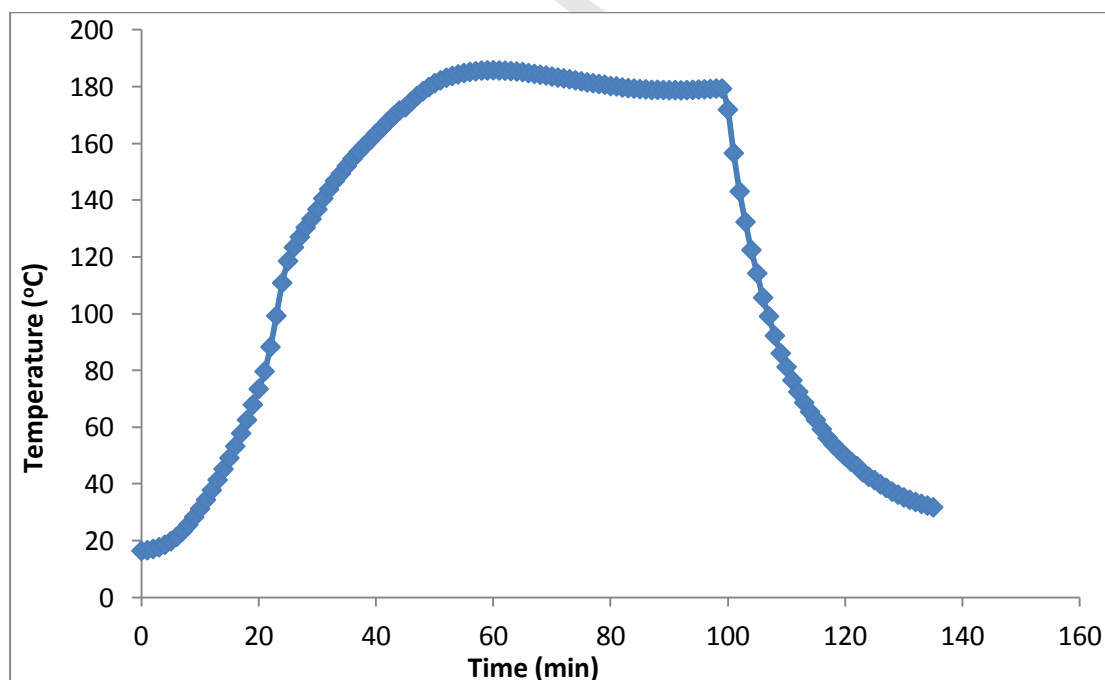
Σχήμα 6.49. Διάγραμμα μεταβολής σταθερά ταχύτητας προσρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου

Από όλα τα παραπάνω σχήματα δεν προτείνεται η επεξεργασία του άχυρου σιταριού σε χαρτομάζα για χρήση ως προσροφητικό υλικό απομάκρυνσης χρωστικής, καθώς οι προσροφητικές της ικανότητες είναι κατώτερες από τις προσροφητικές ικανότητες του άχυρου σιταριού.

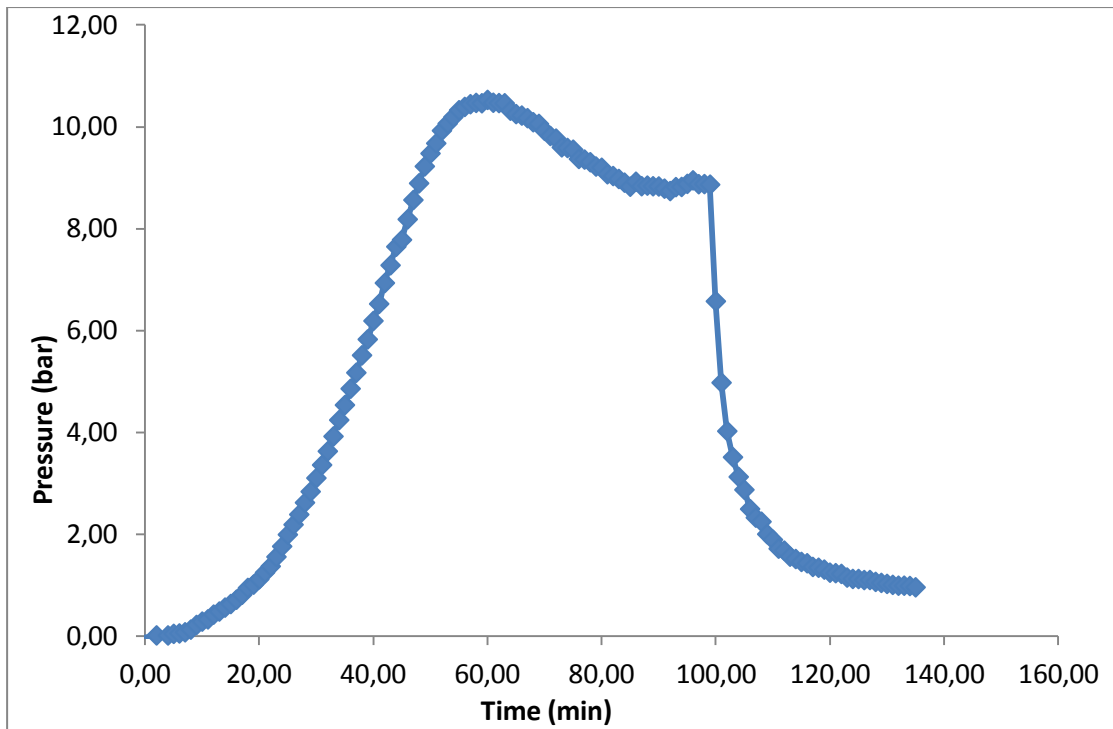
## 6.5 ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΑΧΥΡΟΥ ΡΕΒΙΘΙΟΥ

Αλκαλική υδρόλυση άχυρου ρεβιθιού στους **180°C** με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής **t=50min** σε συγκέντρωση **0,05 N NaOH**.

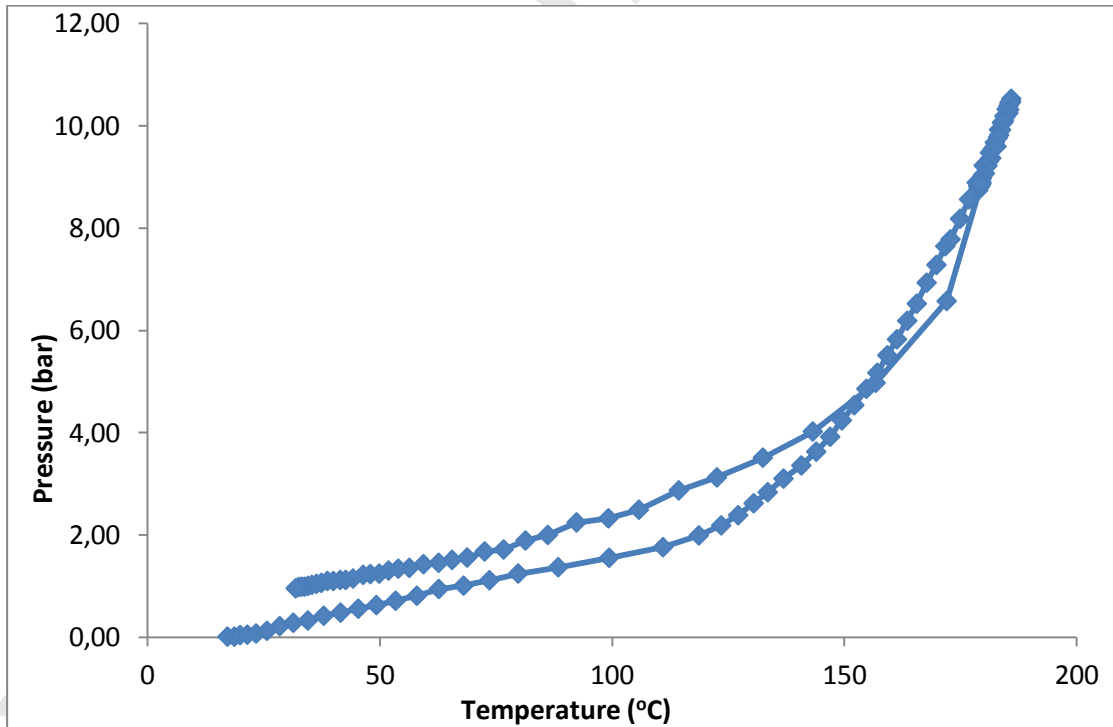
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο ρεβιθιού απροκατέργαστο	100	9	46,66
Άχυρο ρεβιθιού προκατέργασμενο	47,1	9,9	



Σχήμα 6.50. Διάγραμμα χρόνου - θερμοκρασίας



Σχήμα 6.51. Διάγραμμα χρόνου - πίεσης

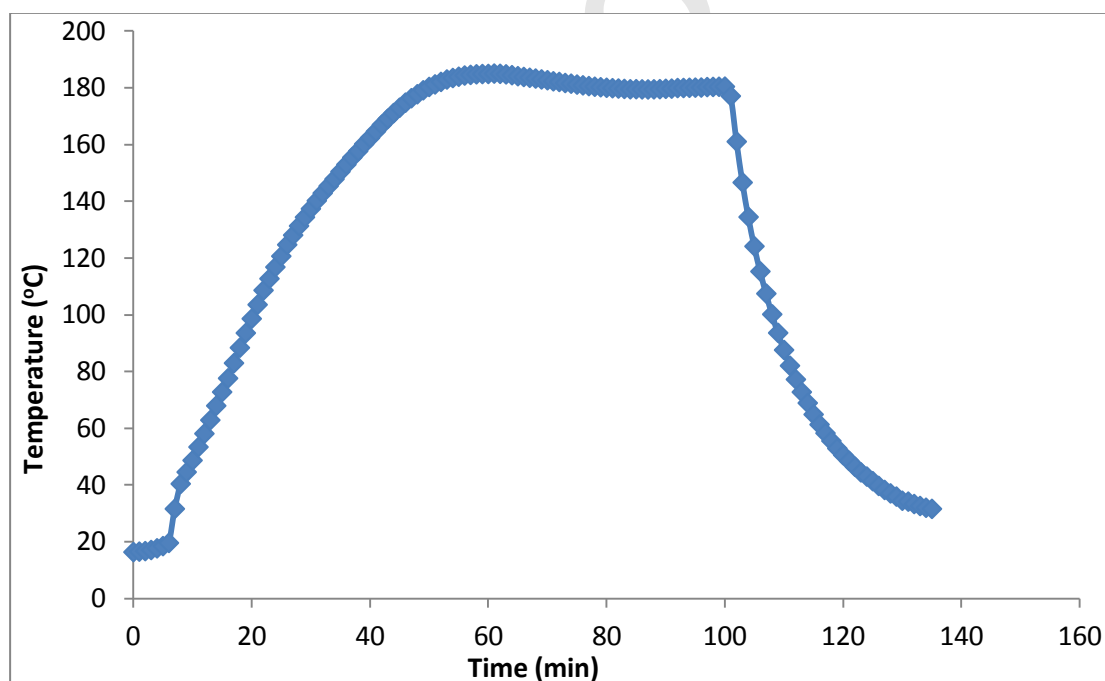


Σχήμα 6.52. Διάγραμμα θερμοκρασίας - πίεσης

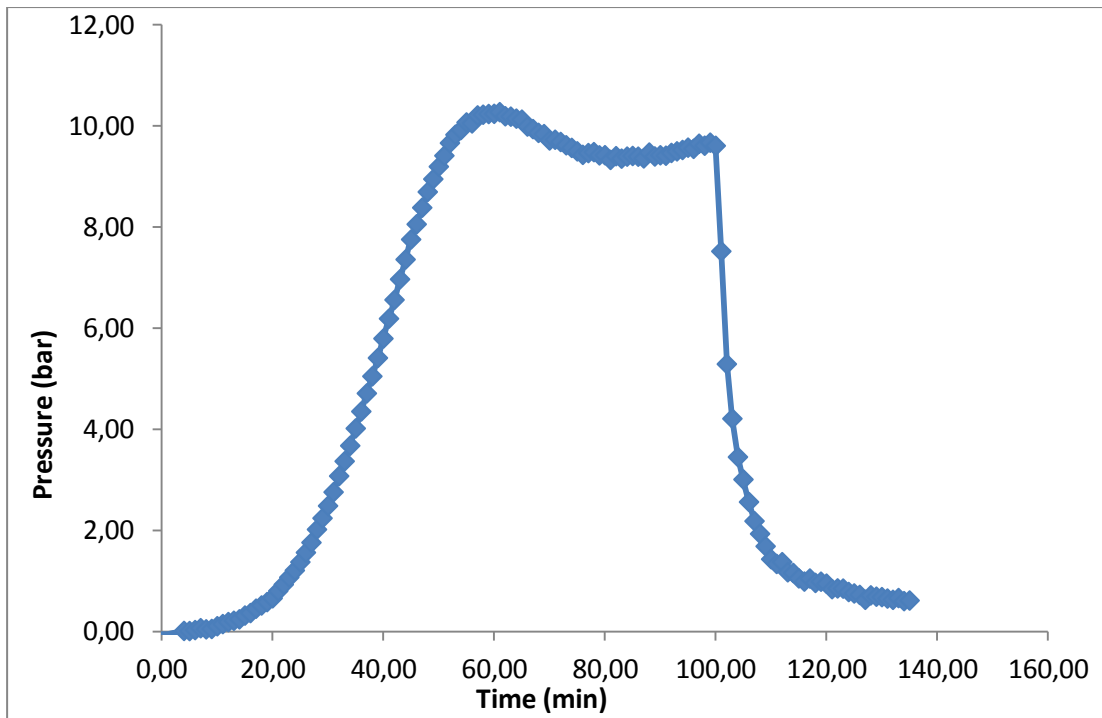


Αλκαλική υδρόλυση άχυρου ρεβιθιού στους **180°C** με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής **t=50min** σε συγκέντρωση **0,10 N NaOH**.

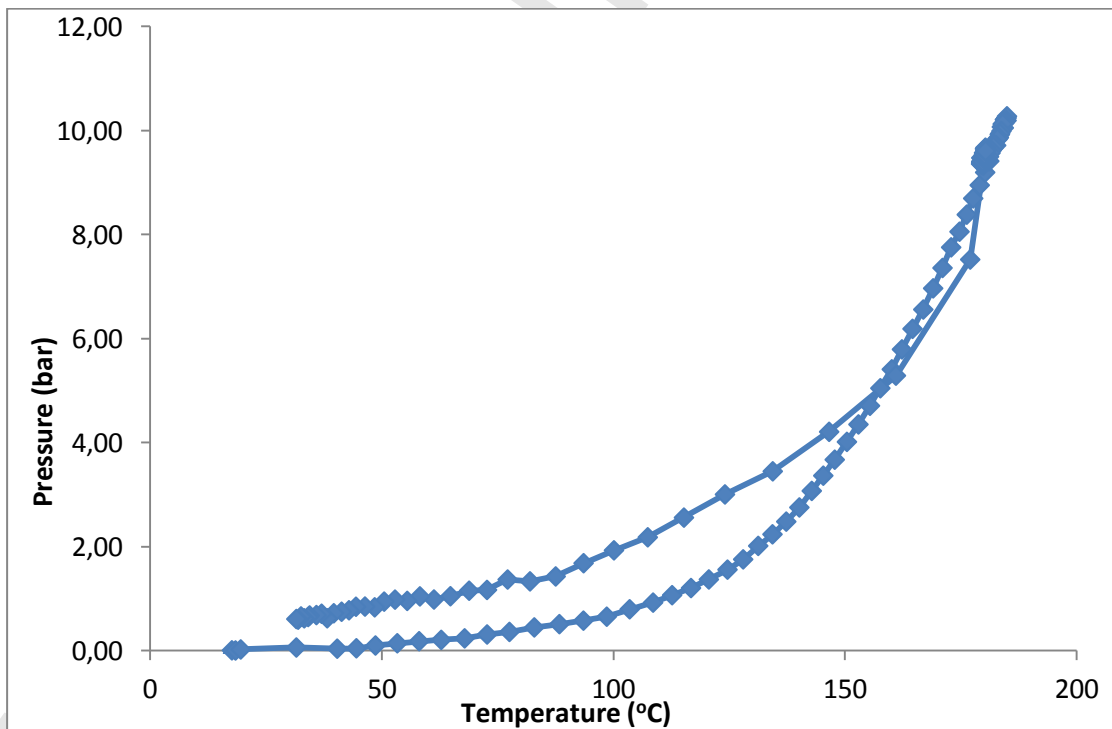
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο ρεβιθιού απροκατέργαστο	100	9	45,20
Άχυρο ρεβιθιού προκατέργασμενο	45,5	9,5	



Σχήμα 6.53. Διάγραμμα χρόνου - θερμοκρασίας



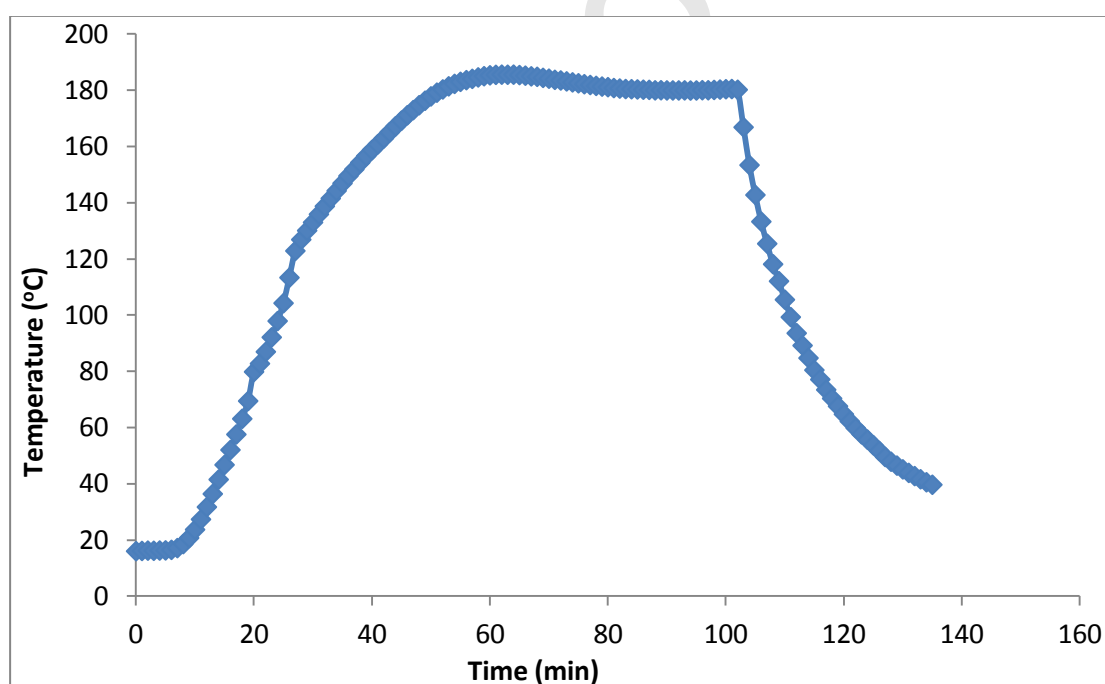
Σχήμα 6.54. Διάγραμμα χρόνου - πίεσης



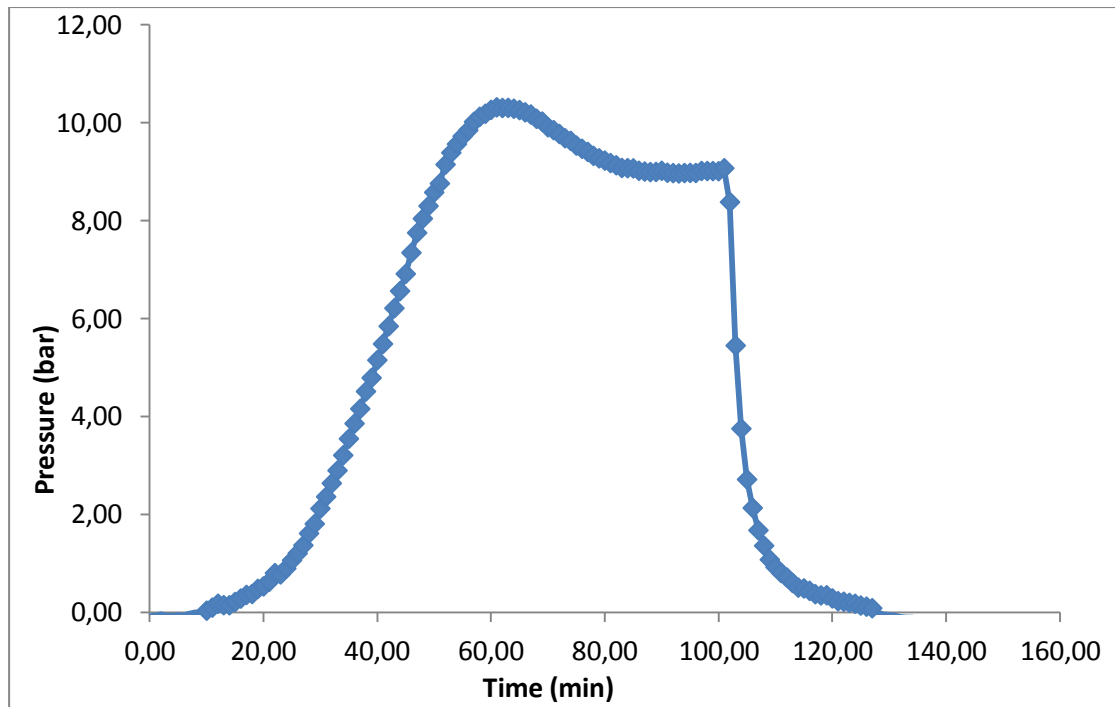
Σχήμα 6.55. Διάγραμμα θερμοκρασίας - πίεσης

Αλκαλική υδρόλυση άχυρου ρεβιθιού στους **180°C** με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής **t=50min** σε συγκέντρωση **0,15 N NaOH**.

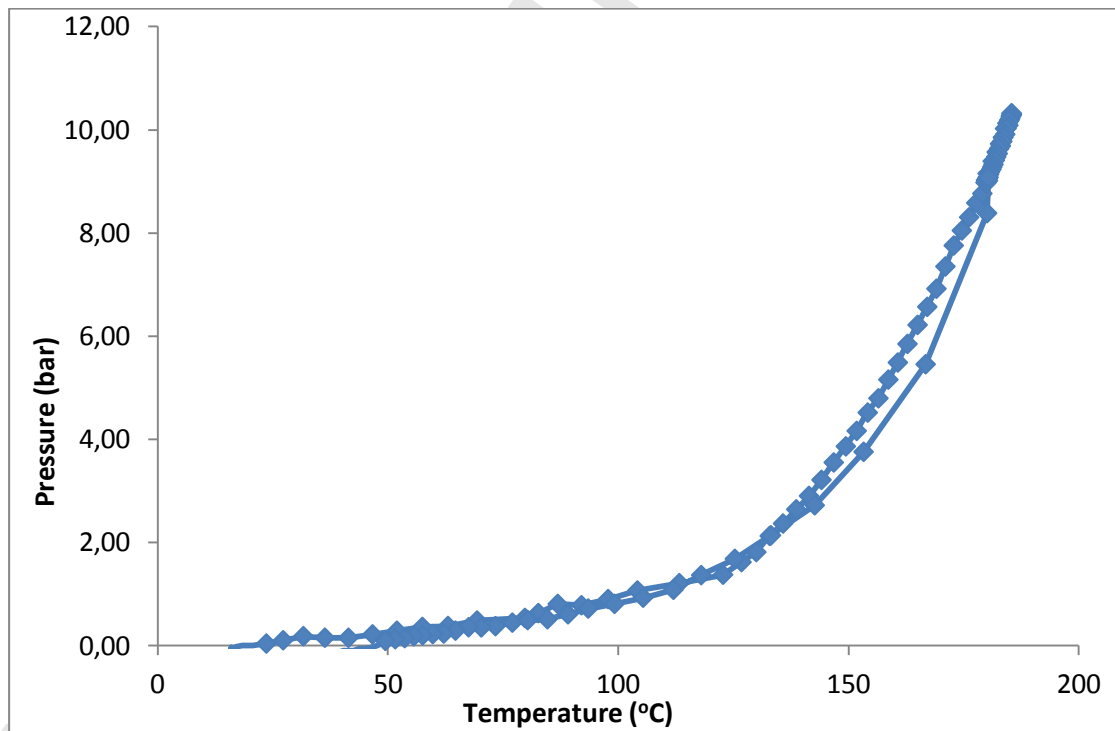
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο ρεβιθιού απροκατέργαστο	100	9	44,43
Άχυρο ρεβιθιού προκατέργασμενο	44,9	9,9	



Σχήμα 6.56. Διάγραμμα χρόνου - θερμοκρασίας



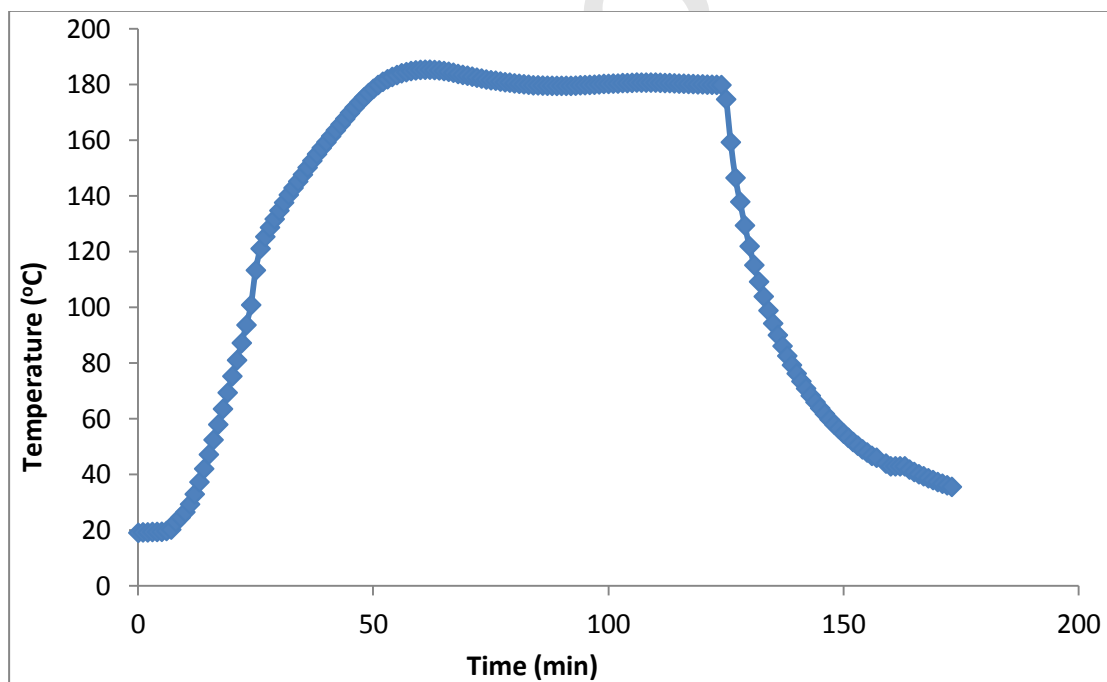
Σχήμα 6.57. Διάγραμμα χρόνου - πίεσης



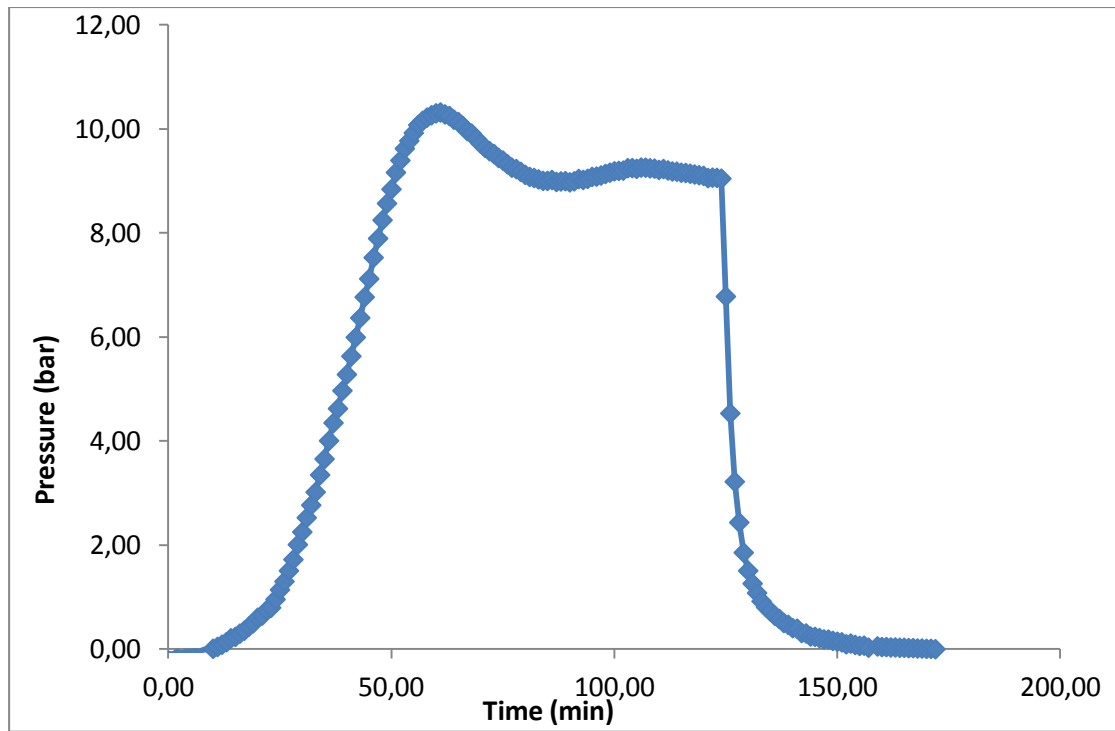
Σχήμα 6.58. Διάγραμμα θερμοκρασίας - πίεσης

Αλκαλική υδρόλυση άχυρου ρεβιθιού στους **180°C** με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής **t=50min** σε συγκέντρωση **0,20 N NaOH**.

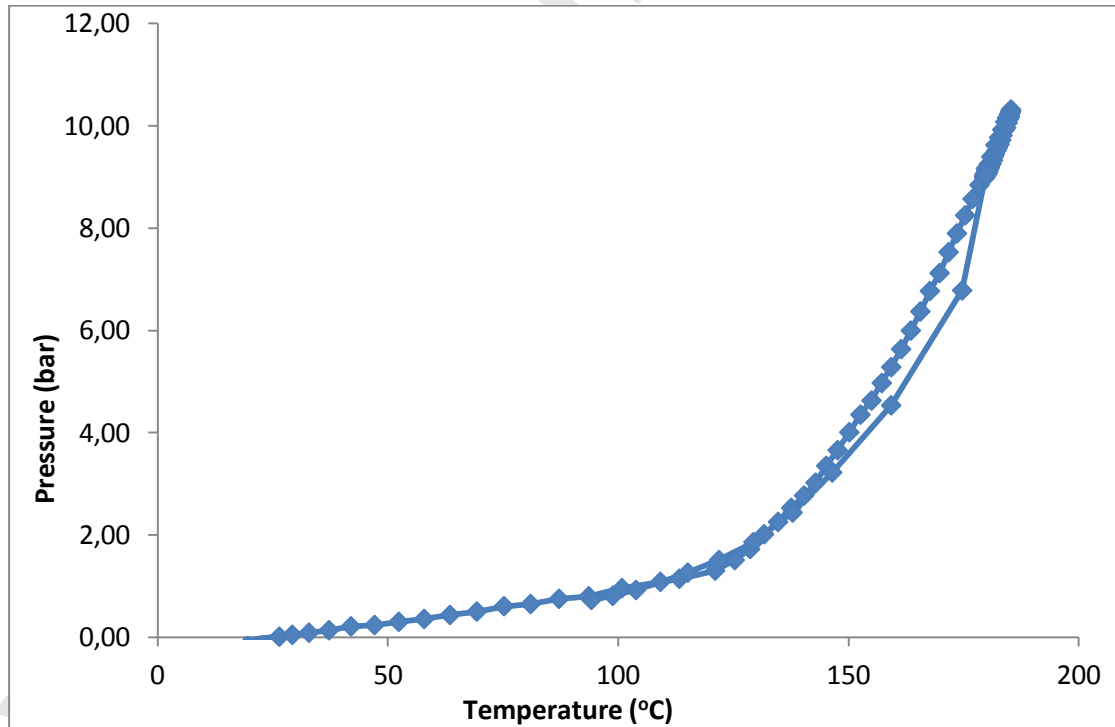
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο ρεβιθιού απροκατέργαστο	100	9	40,81
Άχυρο ρεβιθιού προκατέργασμενο	41,4	10,2	



Σχήμα 6.59. Διάγραμμα χρόνου - θερμοκρασίας



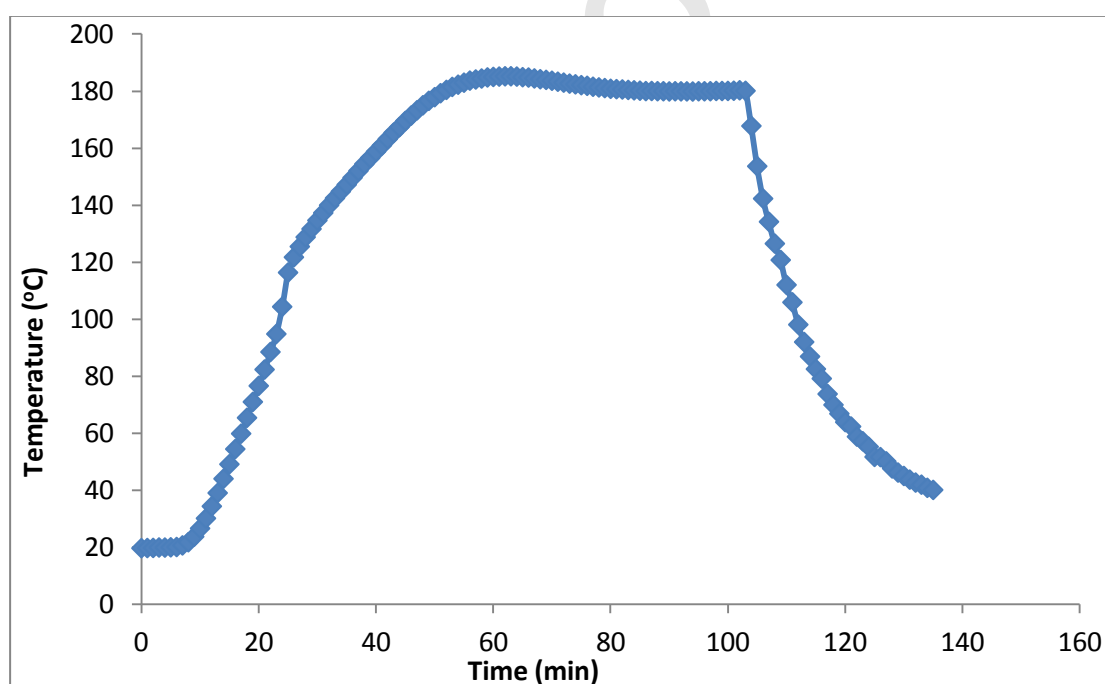
Σχήμα 6.60. Διάγραμμα χρόνου - πίεσης



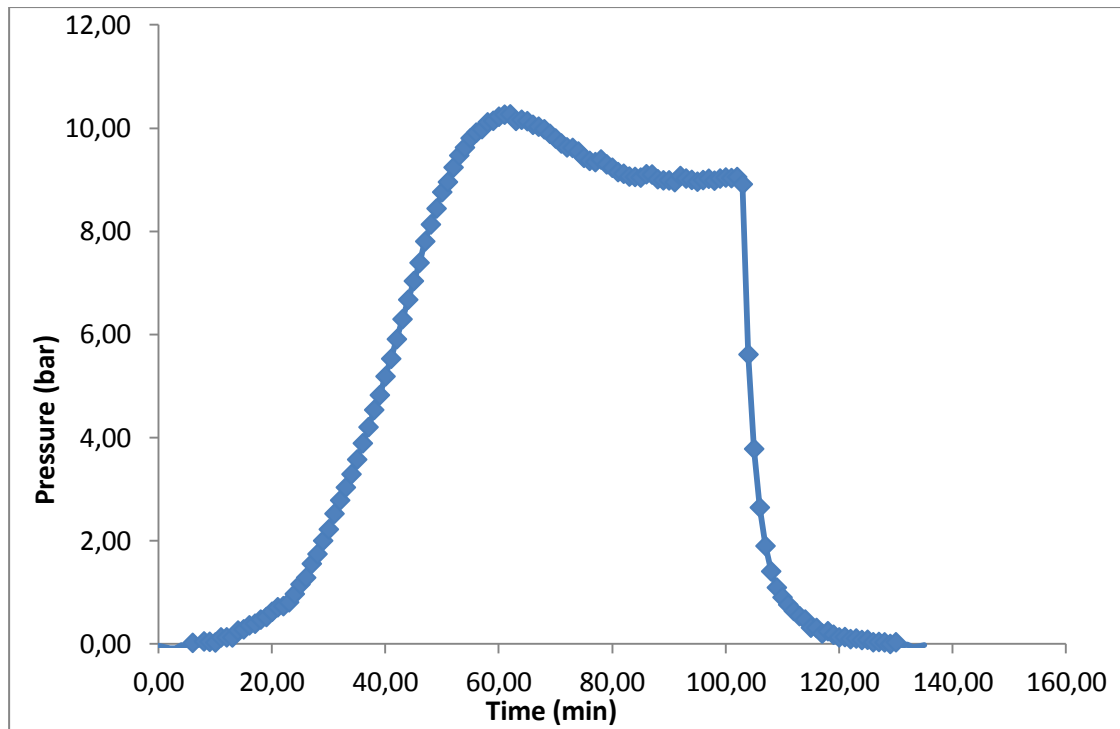
Σχήμα 6.61. Διάγραμμα θερμοκρασίας - πίεσης

Αλκαλική υδρόλυση άχυρου ρεβιθίου στους **180°C** με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής **t=50min** σε συγκέντρωση **0,25 N NaOH**.

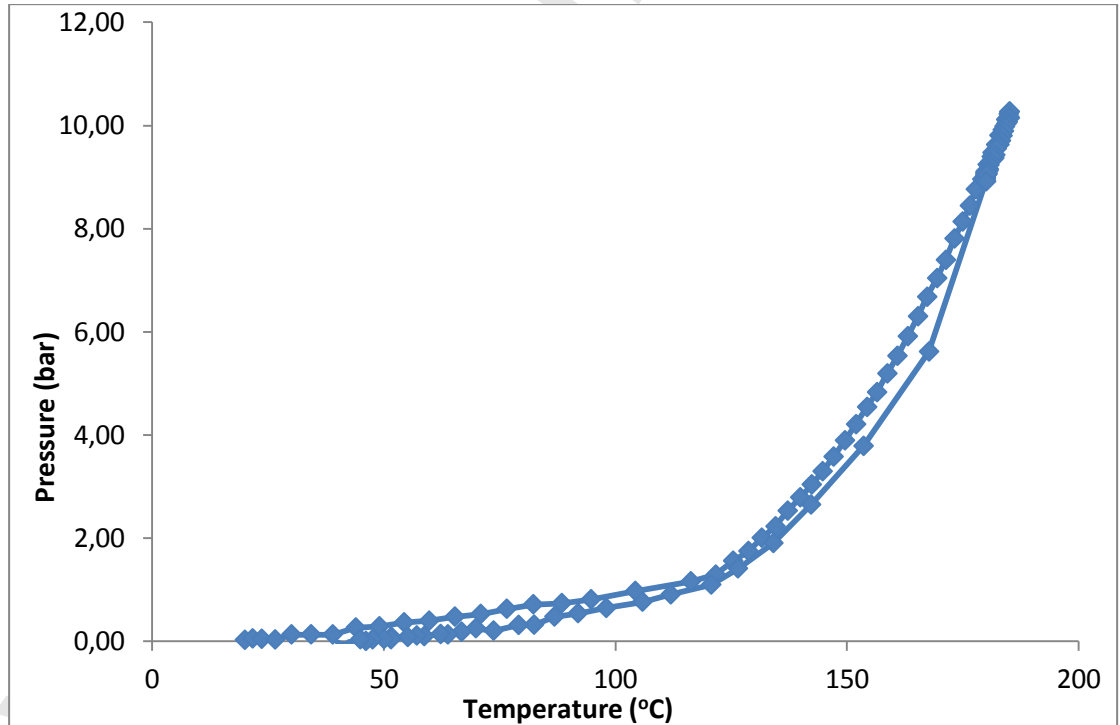
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο ρεβιθίου απροκατέργαστο	100	9	38,53
Άχυρο ρεβιθίου προκατέργασμενο	38,9	9,9	



Σχήμα 6.62. Διάγραμμα χρόνου - θερμοκρασίας



Σχήμα 6.63. Διάγραμμα χρόνου - πίεσης

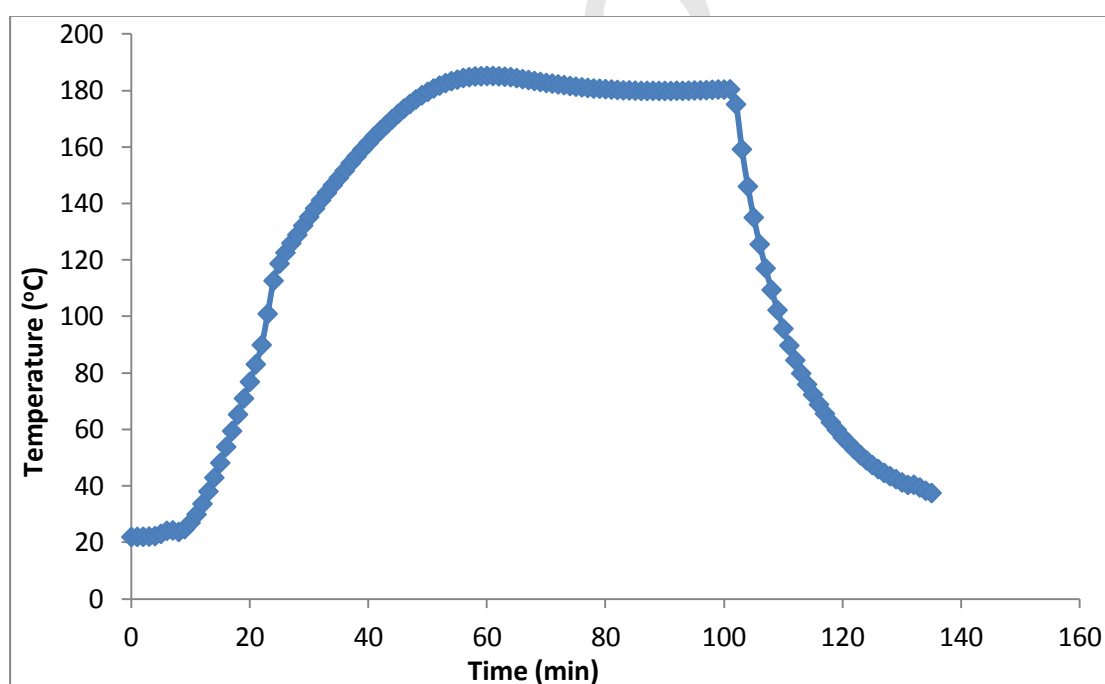


Σχήμα 6.64. Διάγραμμα θερμοκρασίας - πίεσης

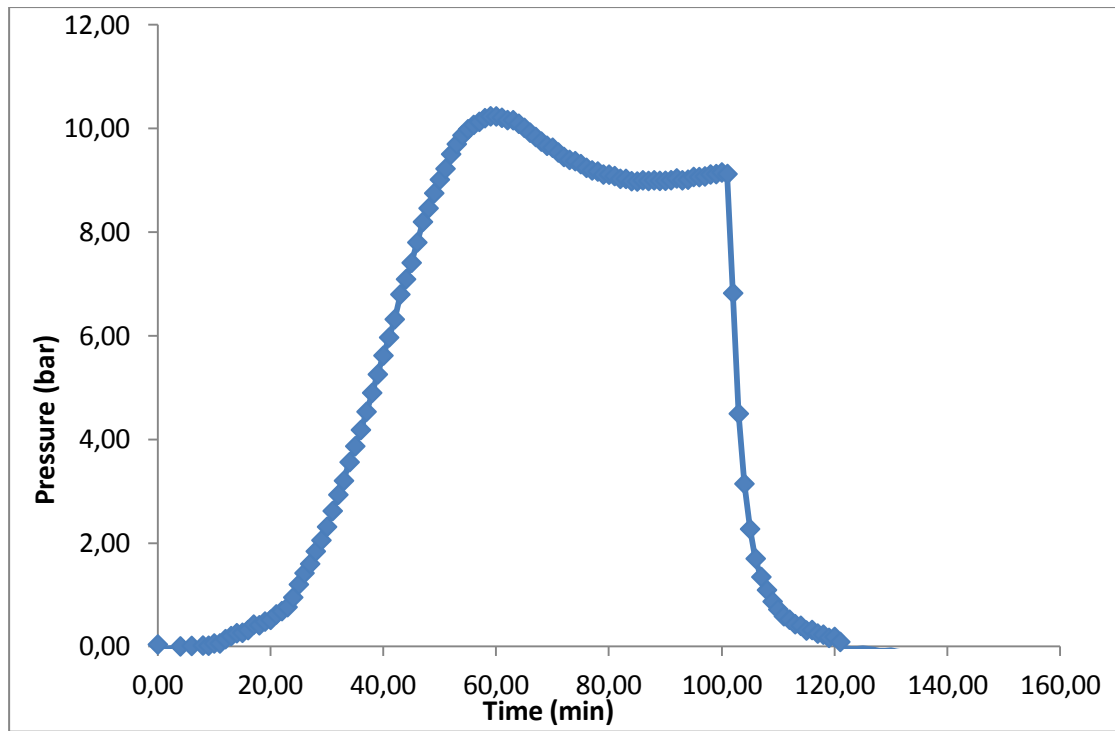


Αλκαλική υδρόλυση άχυρου ρεβιθίου στους **180°C** με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής **t=50min** σε συγκέντρωση **0,30 N NaOH**.

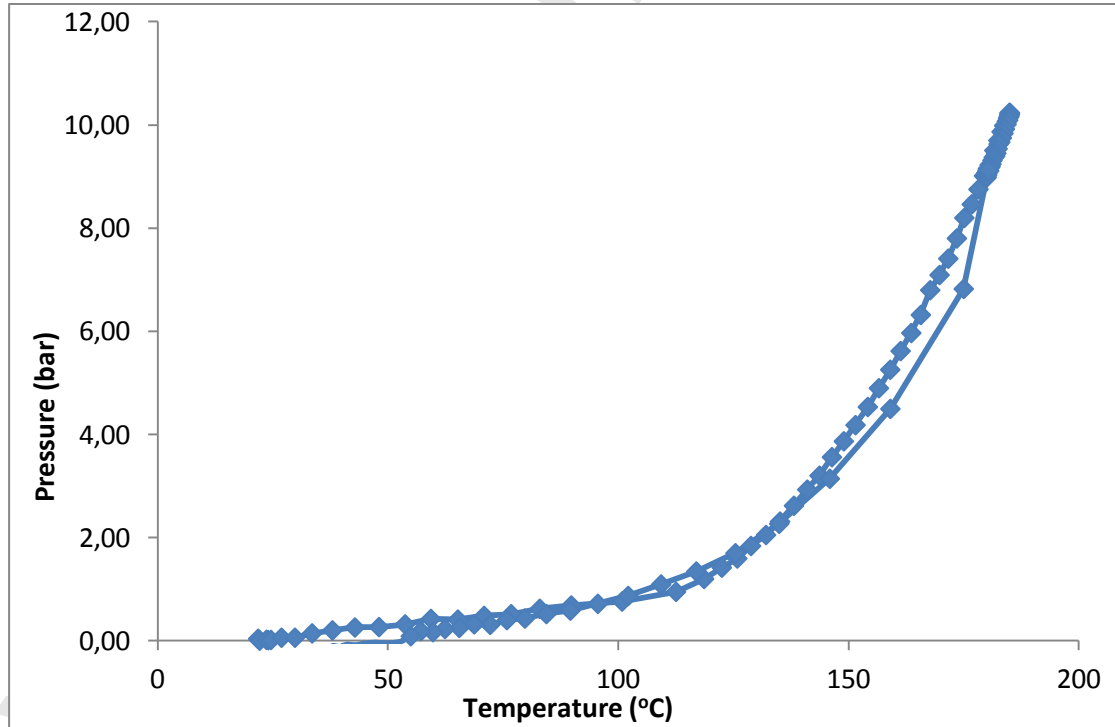
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο ρεβιθίου απροκατέργαστο	100	9	35,3
Άχυρο ρεβιθίου προκατέργασμενο	35,5	9,6	



Σχήμα 6.65. Διάγραμμα χρόνου - θερμοκρασίας

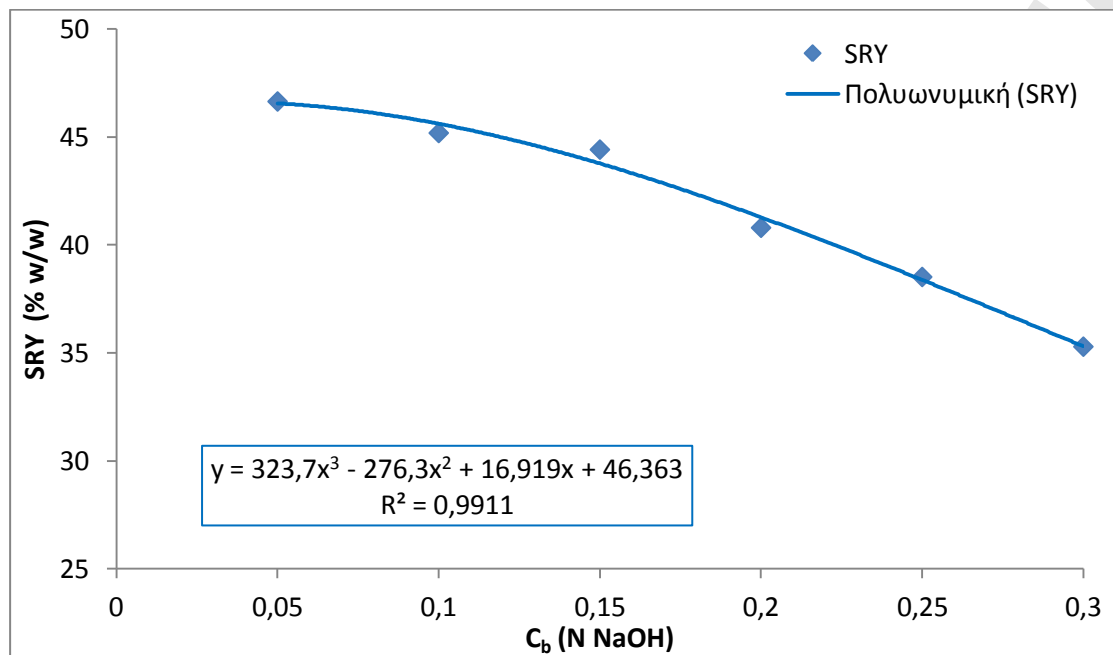


Σχήμα 6.66. Διάγραμμα χρόνου - πίεσης

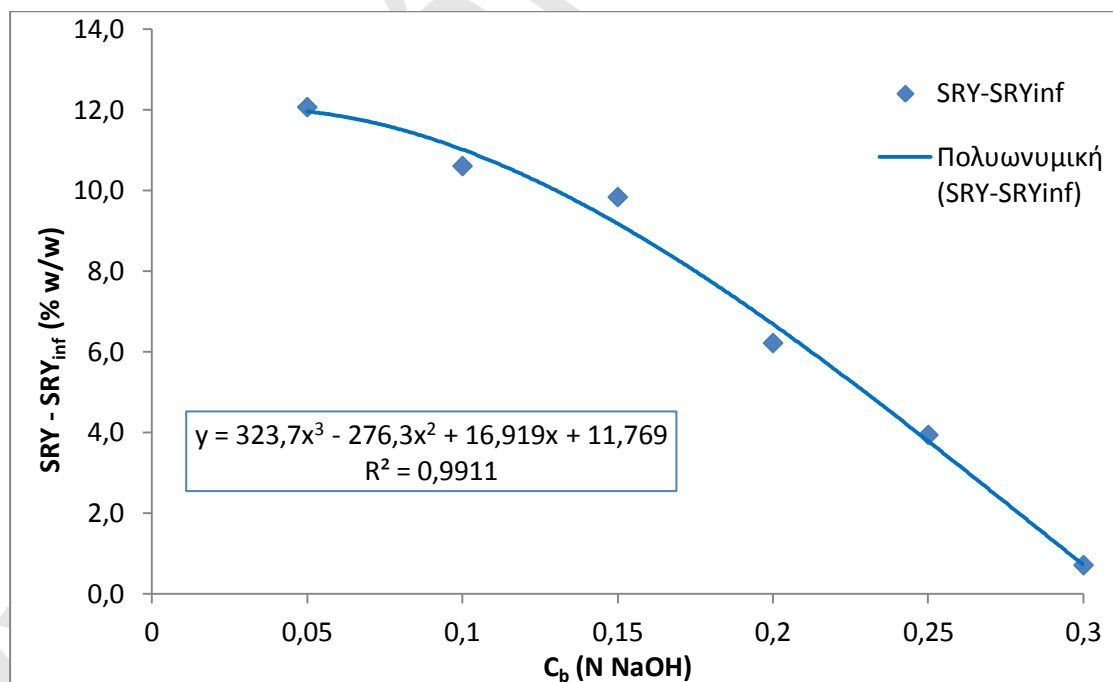


Σχήμα 6.67. Διάγραμμα θερμοκρασίας - πίεσης

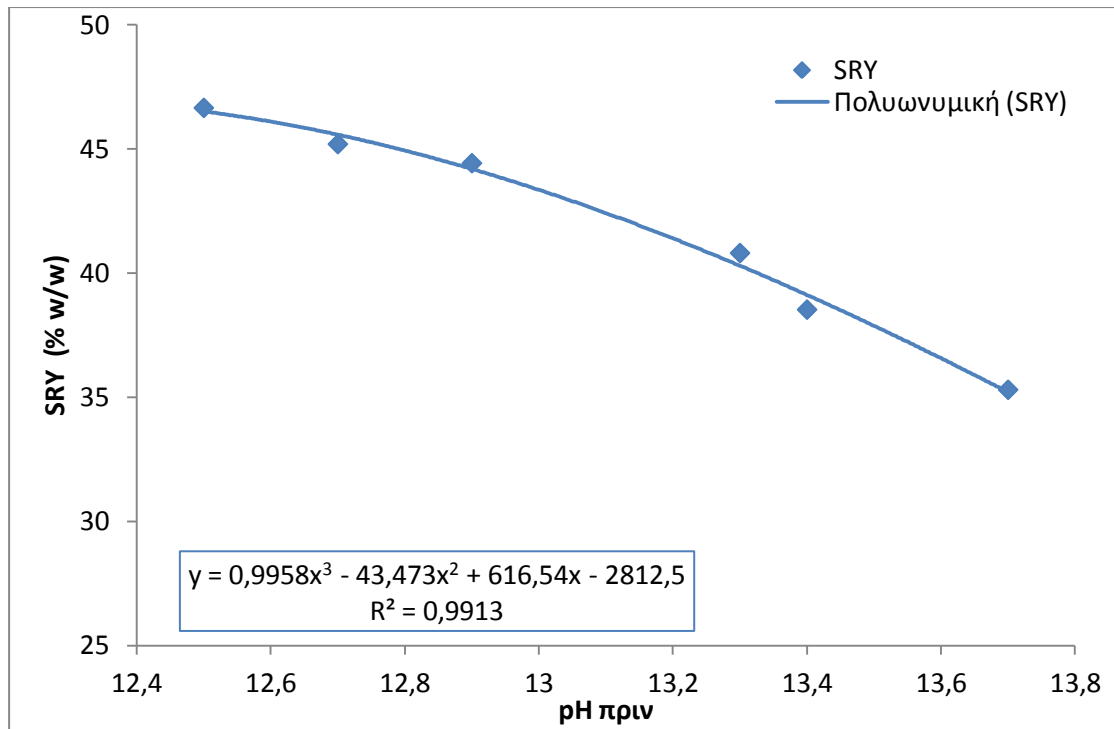
### Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αλκαλικής υδρόλυσης άχυρου ρεβιθιού



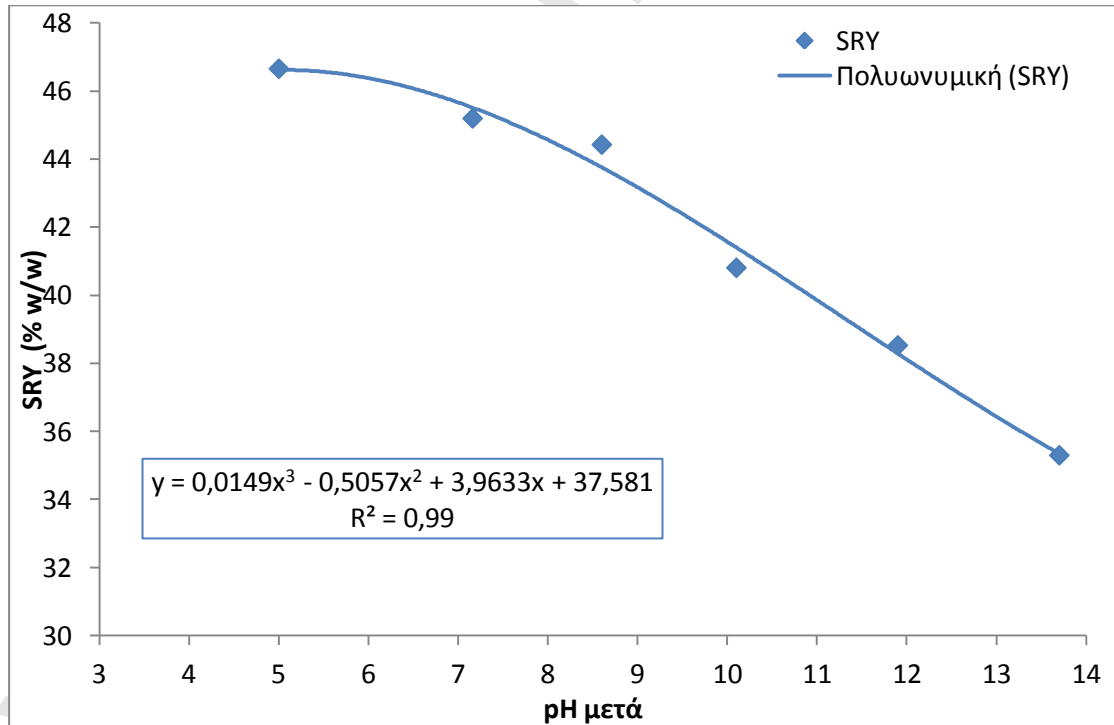
Σχήμα 6.68. Διάγραμμα μεταβολής SRY συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου



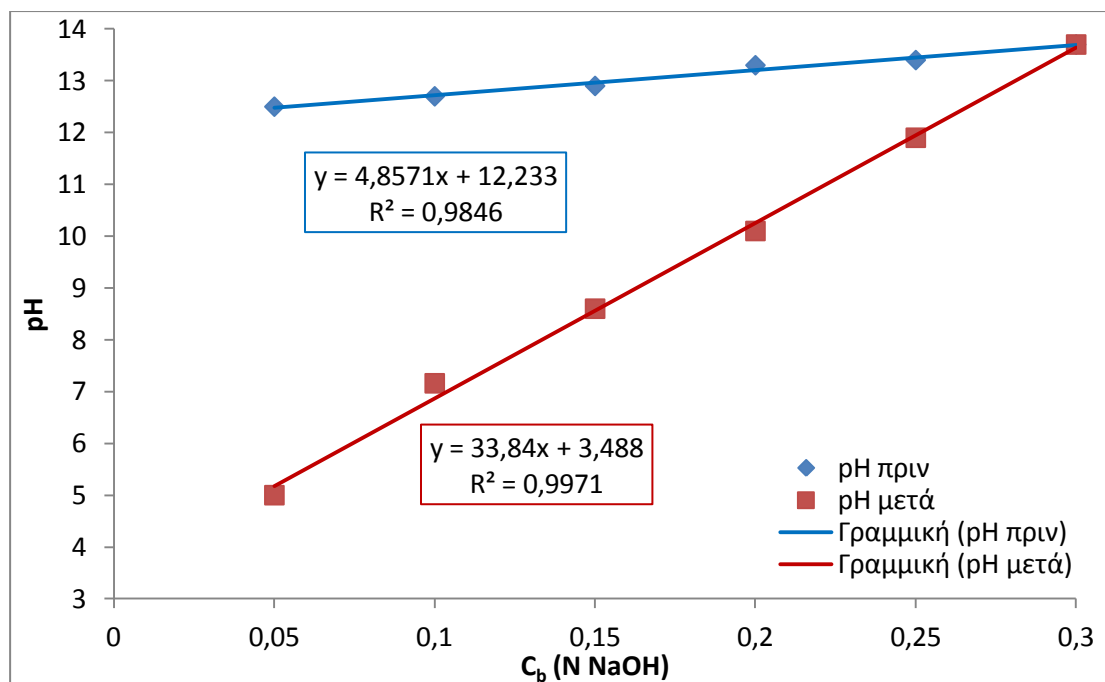
Σχήμα 6.69. Διάγραμμα μεταβολής  $SRY - SRY_{inf}$  συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου



Σχήμα 6.70. Διάγραμμα μεταβολής SRY συναρτήσει του pH πριν την κατεργασία



Σχήμα 6.71. Διάγραμμα μεταβολής SRY συναρτήσει του pH μετά την κατεργασία



Σχήμα 6.72. Διάγραμμα μεταβολής pH συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου

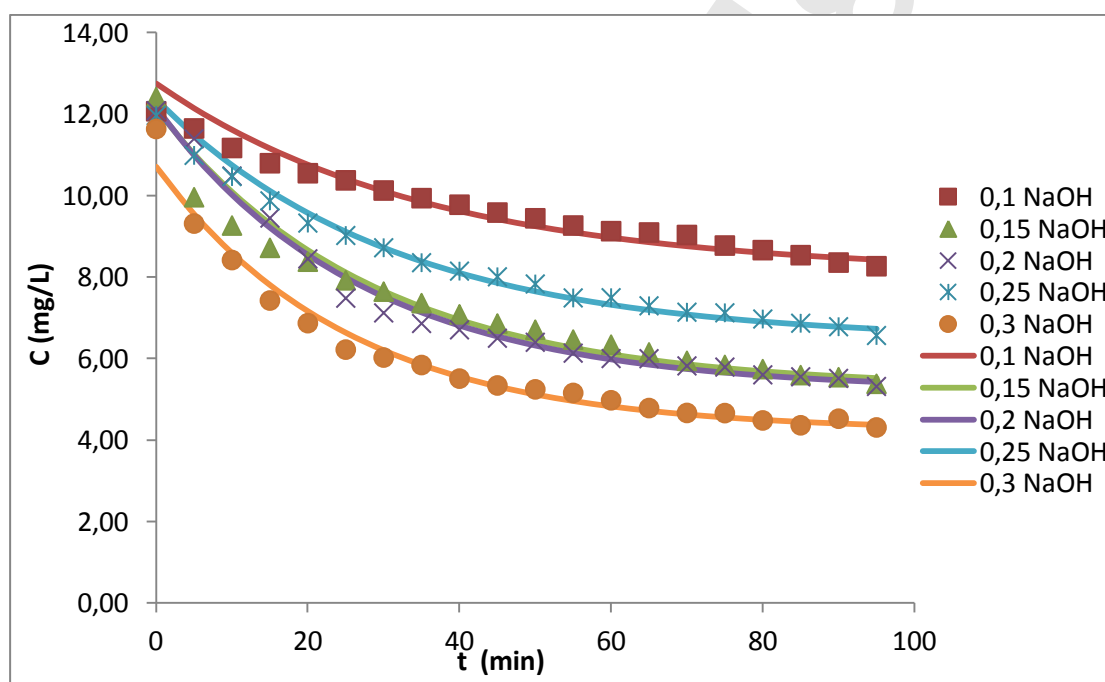
Από τα σχήματα 6.68 έως 6.71 συμπεραίνουμε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση καυστικού νατρίου μειώνεται η απόδοση σε ξηρό βάρος. Αυτό όμως συμβαίνει μέχρι ενός σημείου και σε μια περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου το  $SRY_{inf}$  δεν αναμένεται να αντιδράσει και τείνει να ισούται με το SRY.

Σε όλες τις συγκεντρώσεις καυστικού νατρίου ολόκληρη η ποσότητα του ξηρού βάρους μετατράπηκε σε χαρτομάζα. Επομένως η μέγιστη ποσότητα παραγόμενης χαρτομάζας από άχυρο ρεβιθιού σε συνθήκες επεξεργασίας  $180^{\circ}\text{C}$  και 50min επιτυγχάνεται σε συγκέντρωση καυστικού νατρίου 0,05 N NaOH.

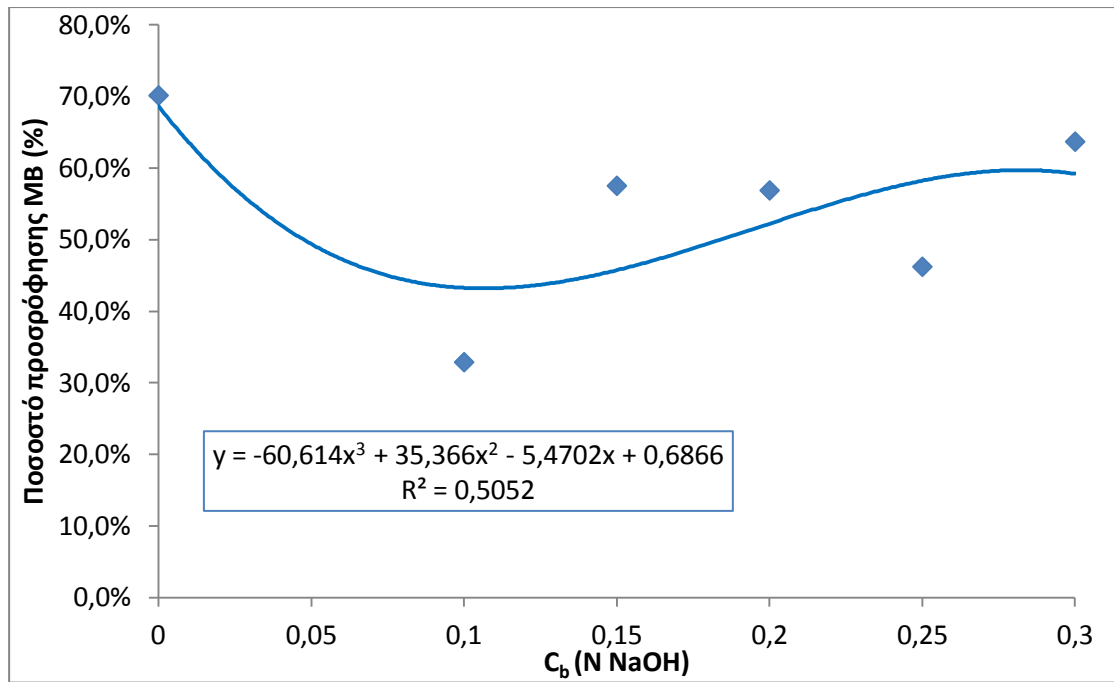
Στο διάγραμμα 6.72 φαίνεται ότι το pH μετά την αλκαλική κατεργασία είναι μικρότερο του pH πριν την αλκαλική κατεργασία γεγονός που οφείλεται σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης που συμβαίνουν στο αυτόκλειστο.

## 6.6 ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΧΑΡΤΟΜΑΖΑΣ ΑΧΥΡΟΥ ΡΕΒΙΘΙΟΥ

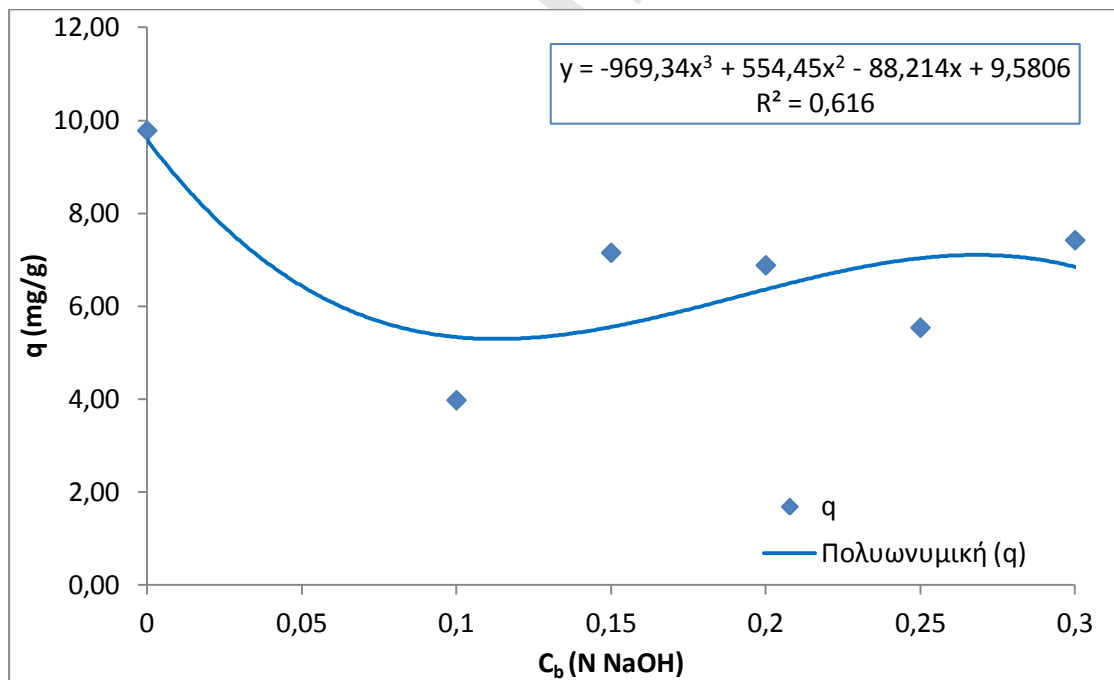
- Υπενθυμίζεται ότι σαν προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε 1 gr χαρτόμαζας άχυρου ρεβιθιού 0,05-0,1-0,15-0,20-0,25-0,3 N NaOH στους 180°C και για 50 min σε 1000 ml διαλύματος methylene blue (90 ml methylene blue, 910 ml νερό).



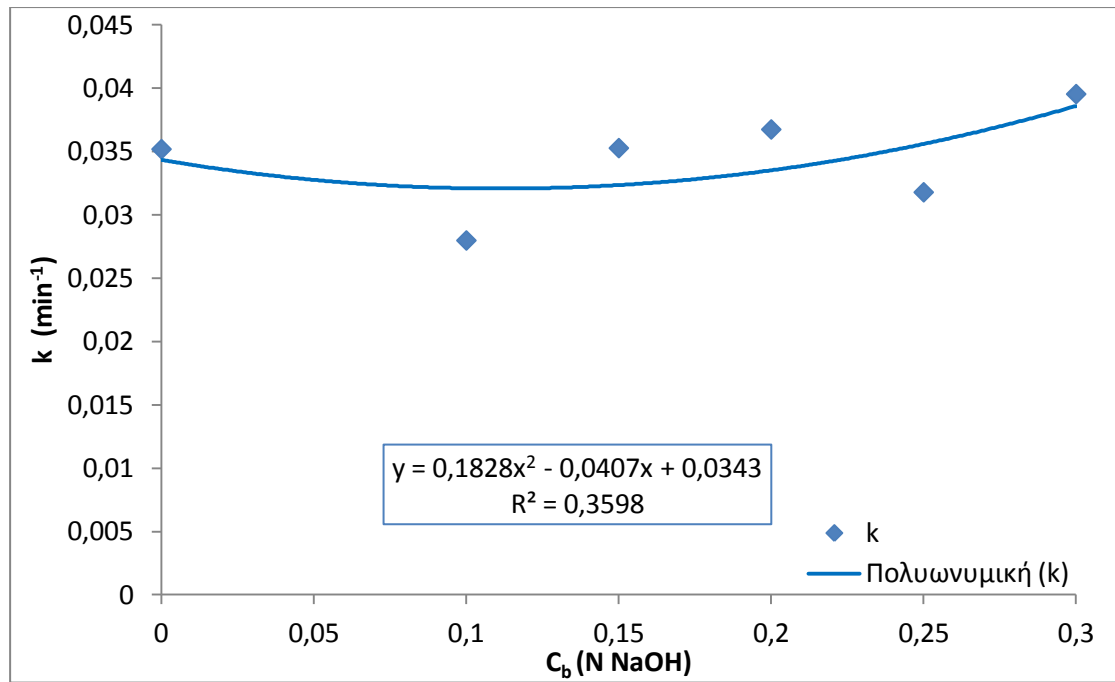
Σχήμα 6.73. Διάγραμμα μεταβολής πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων MB συναρτήσει του χρόνου



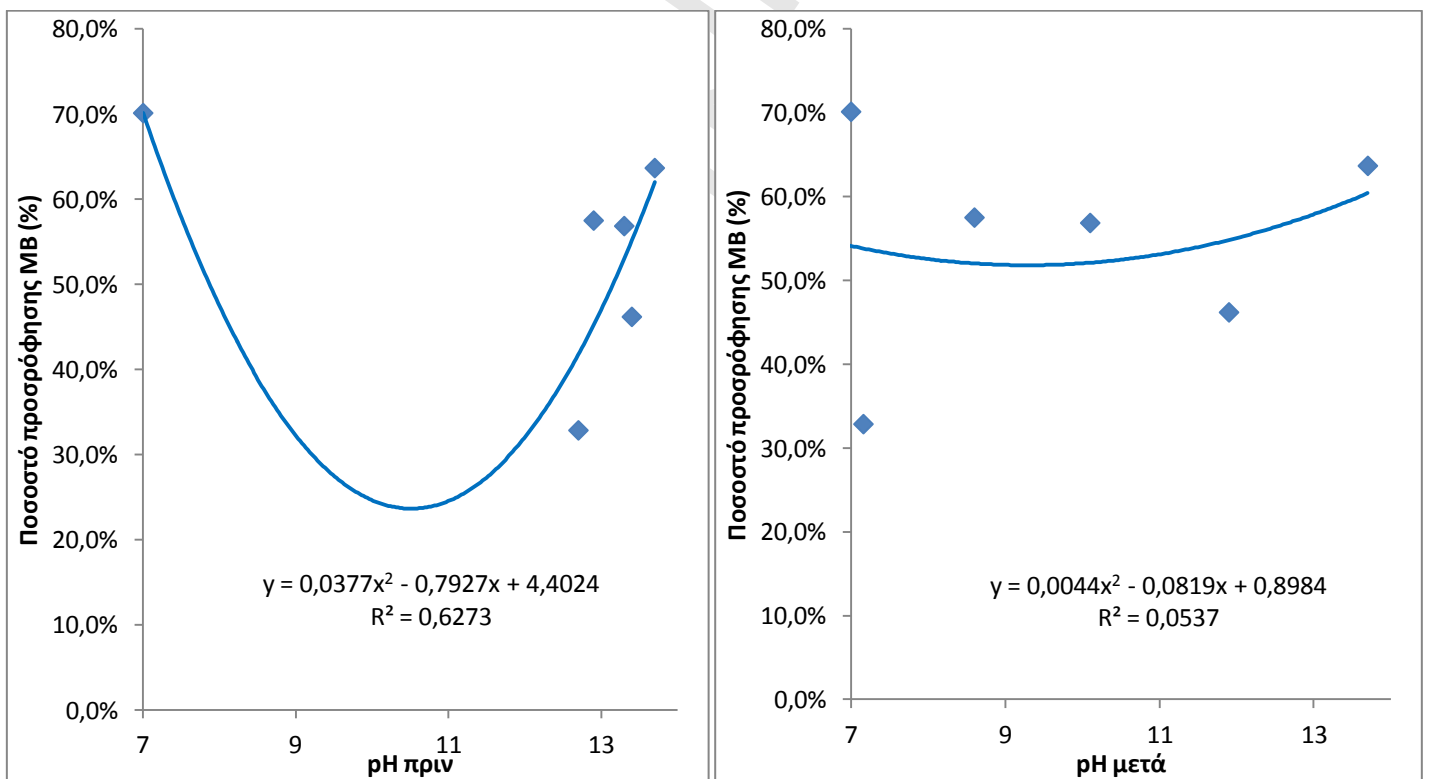
Σχήμα 6.74. Διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού προσρόφησης MB συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου



Σχήμα 6.75. Διάγραμμα μεταβολής ποσότητας MB που προσροφήθηκε συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου

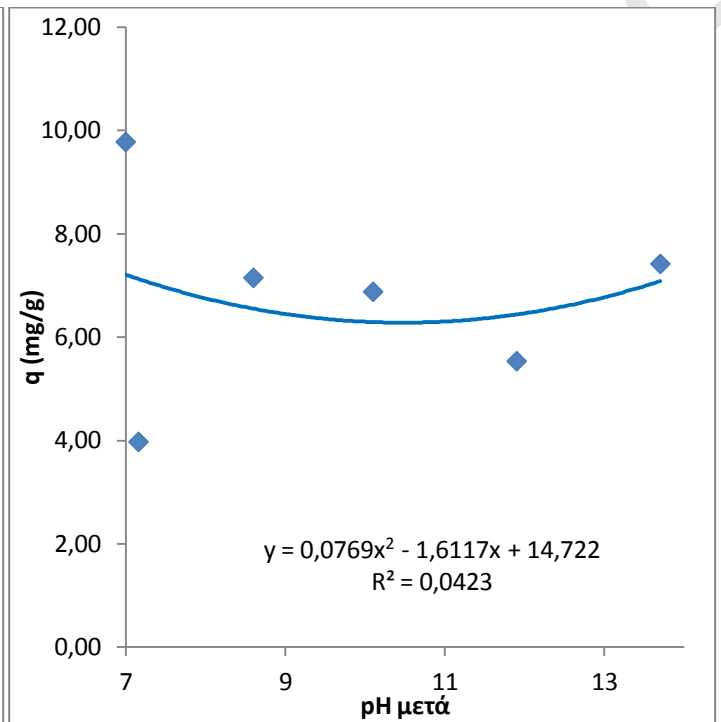
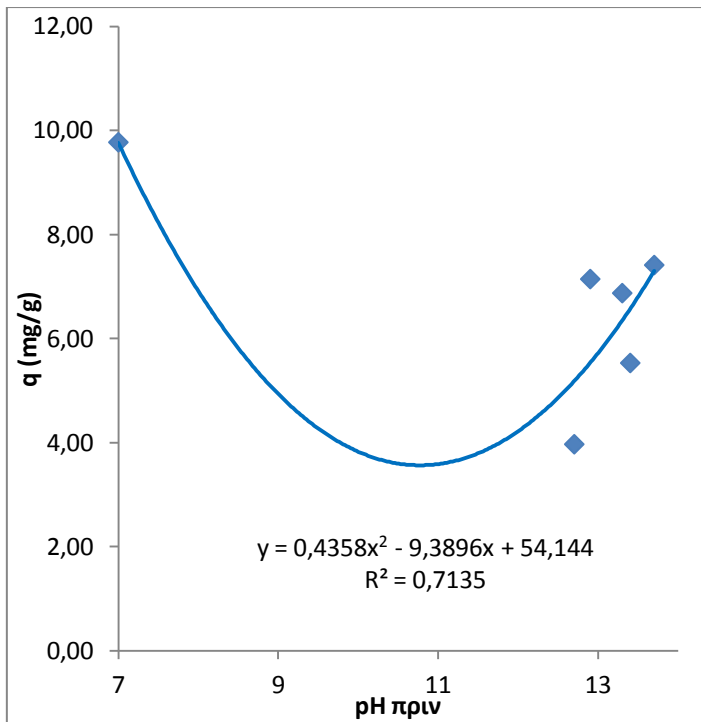


Σχήμα 6.76. Διάγραμμα μεταβολής σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου

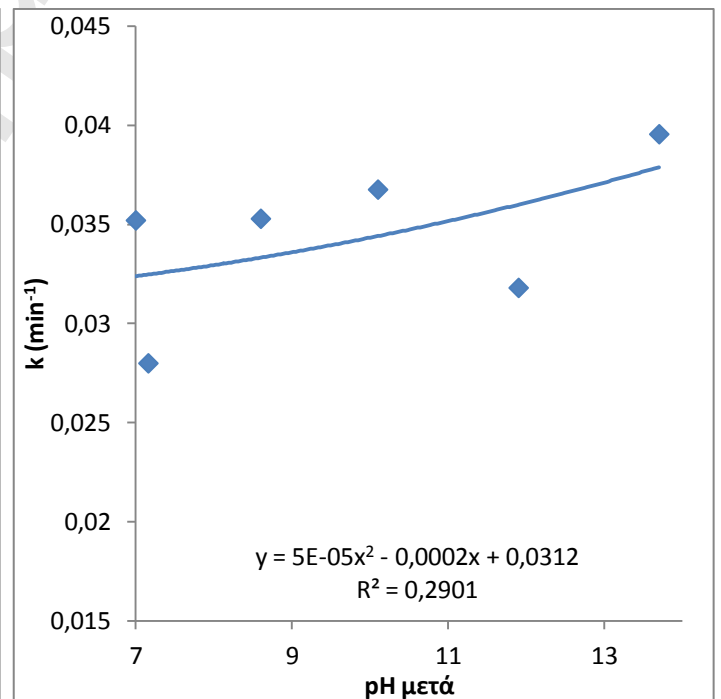
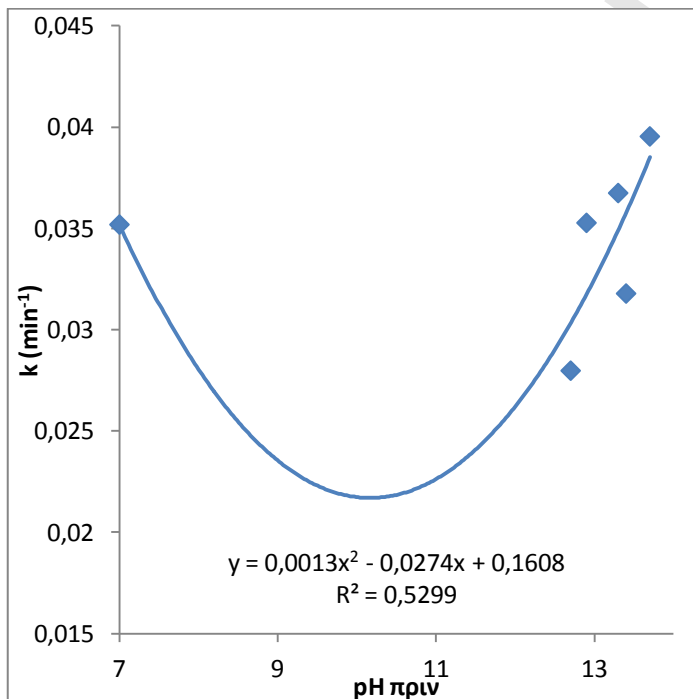


Σχήματα 6.77 και 6.78. Διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού προσρόφησης MB συναρτήσει του pH πριν και μετά την κατεργασία αντίστοιχα





Σχήματα 6.79 και 6.80. Διάγραμμα μεταβολής ποσότητας MB που προσορήθηκε συναρτήσει του pH πριν και μετά την κατεργασία αντίστοιχα



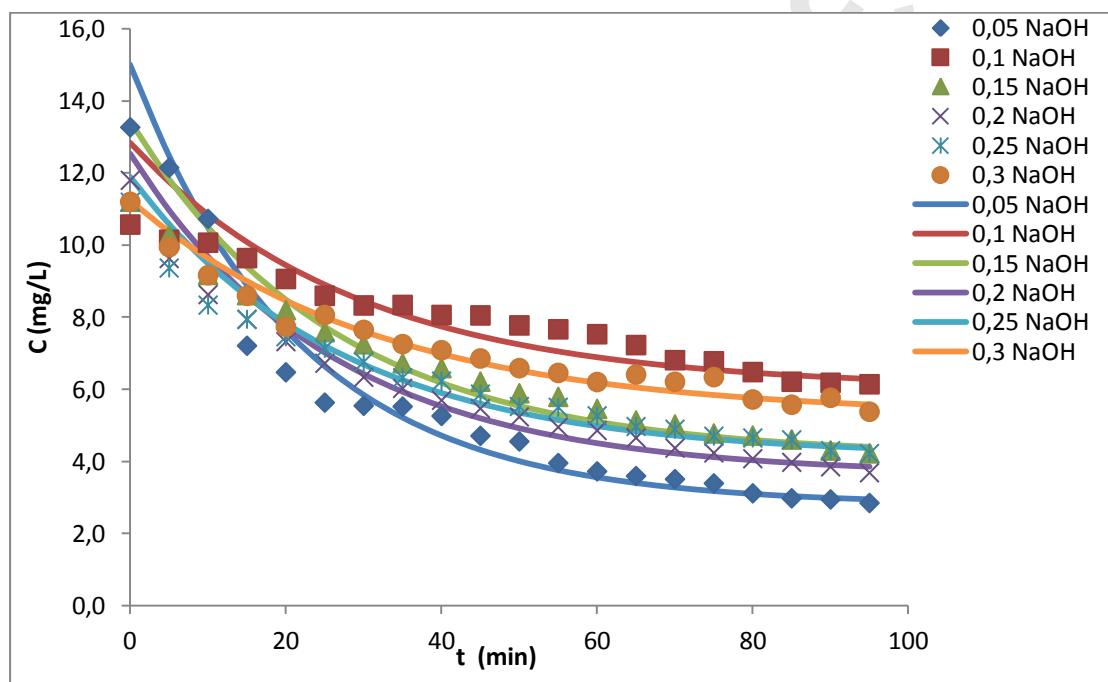
Σχήματα 6.81 και 6.82. Διάγραμμα μεταβολής σταθεράς ταχύτητας προσορήσης συναρτήσει του pH πριν και μετά την κατεργασία αντίστοιχα

Από τα σχήματα 6.74 έως 6.76 συμπεραίνουμε ότι το απροκατέργαστο άχυρο ρεβιθιού έχει καλύτερες προσροφητικές ικανότητες από όλες τις χαρτομάζες που παρήχθησαν στις διάφορες συγκεντρώσεις.

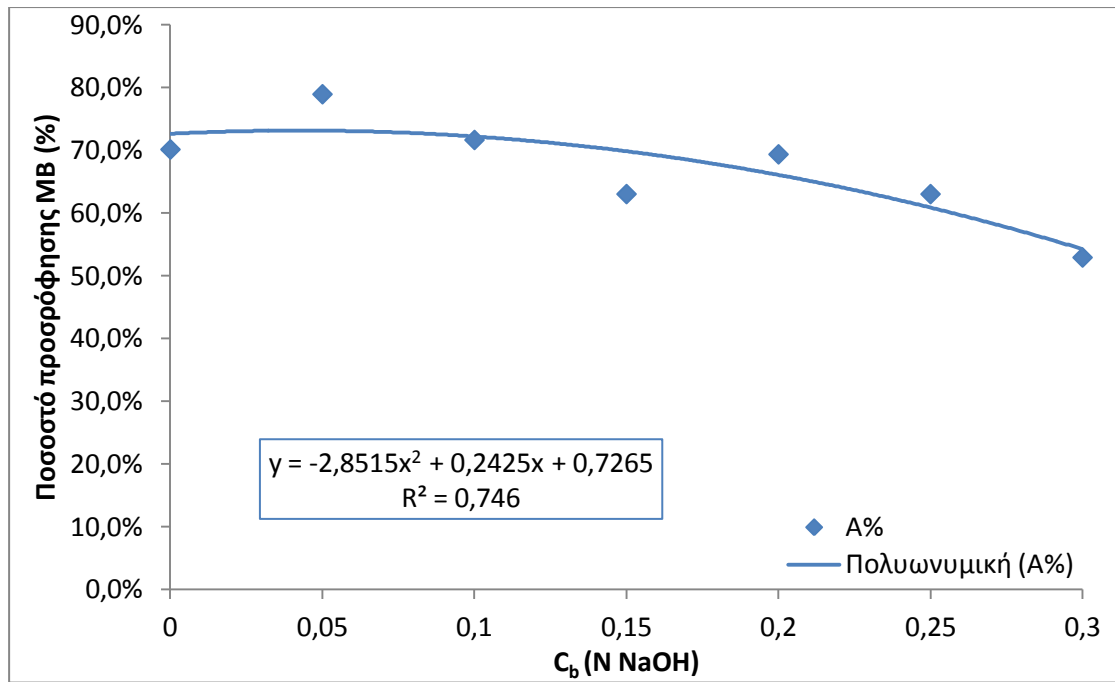
Όμοιο συμπέρασμα προκύπτει και από τα σχήματα 6.77 έως 6.82 αφού το βέλτιστο σημείο συναντάται στο  $pH=7$  το οποίο είναι το  $pH$  του διαλύματος με απροκατέργαστο προσροφητικό υλικό.

## 6.7 ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΑΧΥΡΟΥ ΡΕΒΙΘΙΟΥ

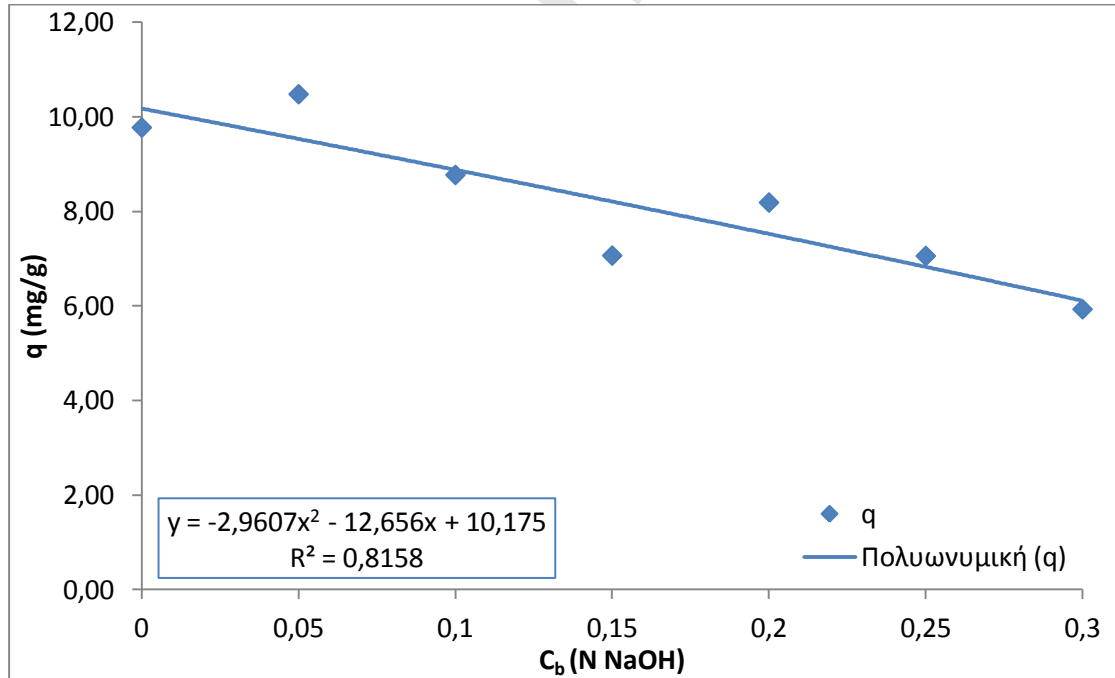
- Ένα μέρος του επεξεργασμένου άχυρου ρεβιθίου μελετήθηκε ως προς την προσροφητική του ικανότητα χωρίς να μετατραπεί σε χαρτομάζα. Επομένως σαν προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε 1 gr άχυρου ρεβιθίου 0,05-0,1-0,15-0,20-0,25-0,3 N NaOH στους 180°C και για 50 min σε 1000 ml διαλύματος methylene blue (90 ml methylene blue, 910 ml νερό).



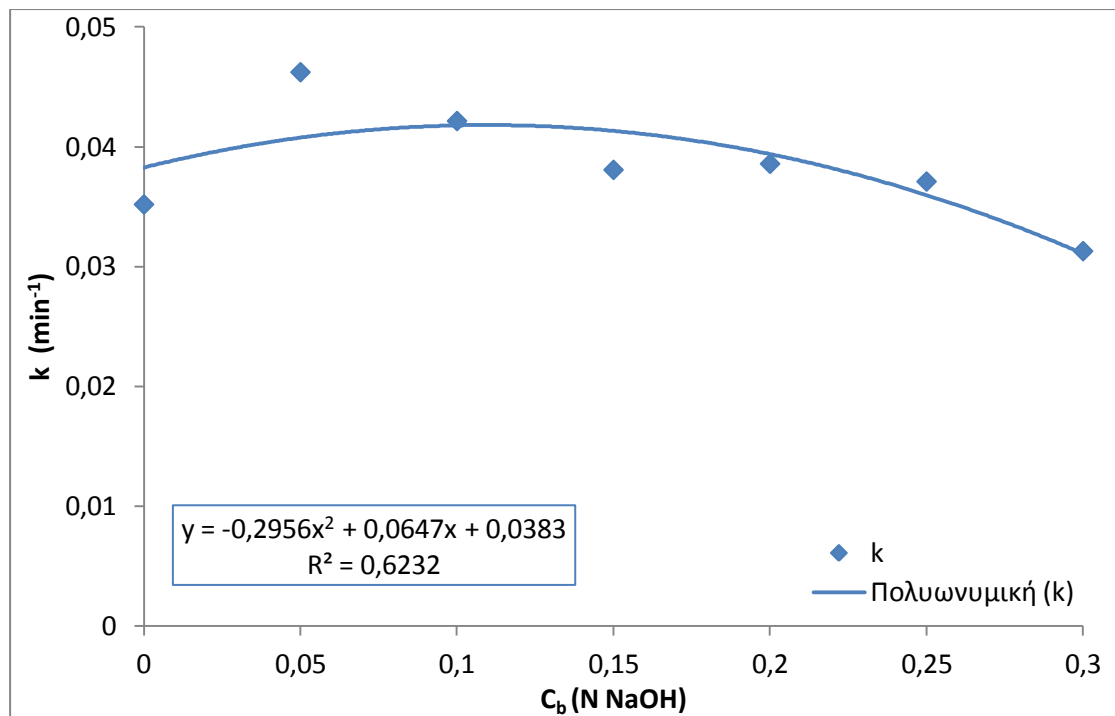
Σχήμα 6.83. Διάγραμμα μεταβολής πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων MB συναρτήσει του χρόνου



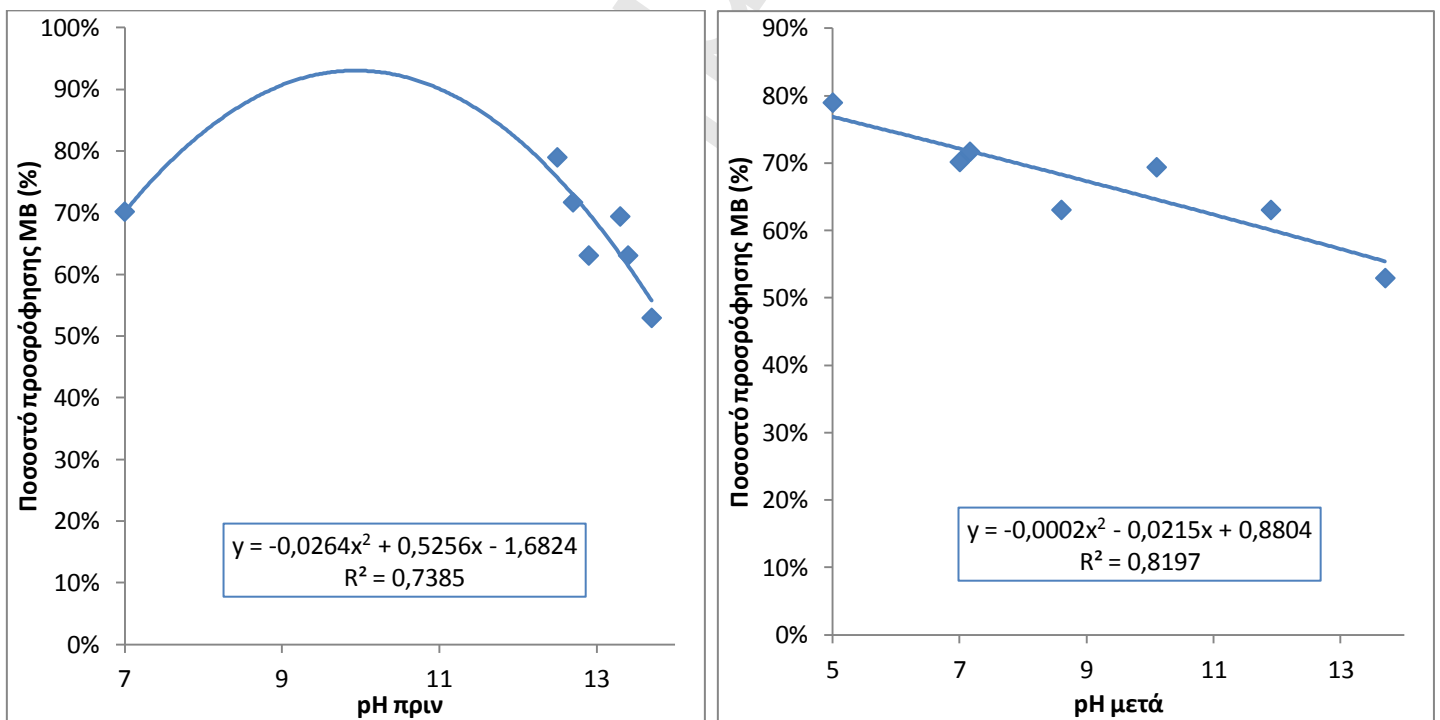
Σχήμα 6.84. Διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού προσρόφησης MB συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου



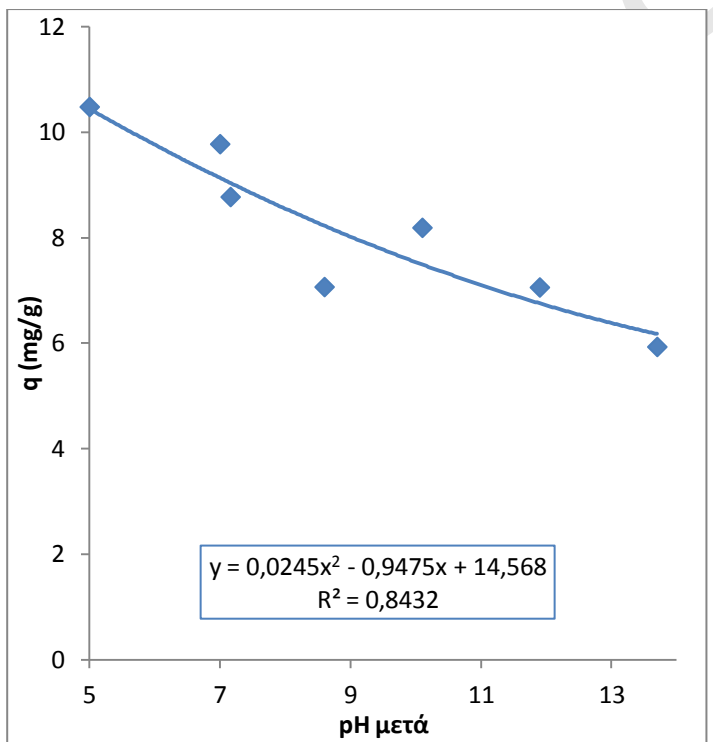
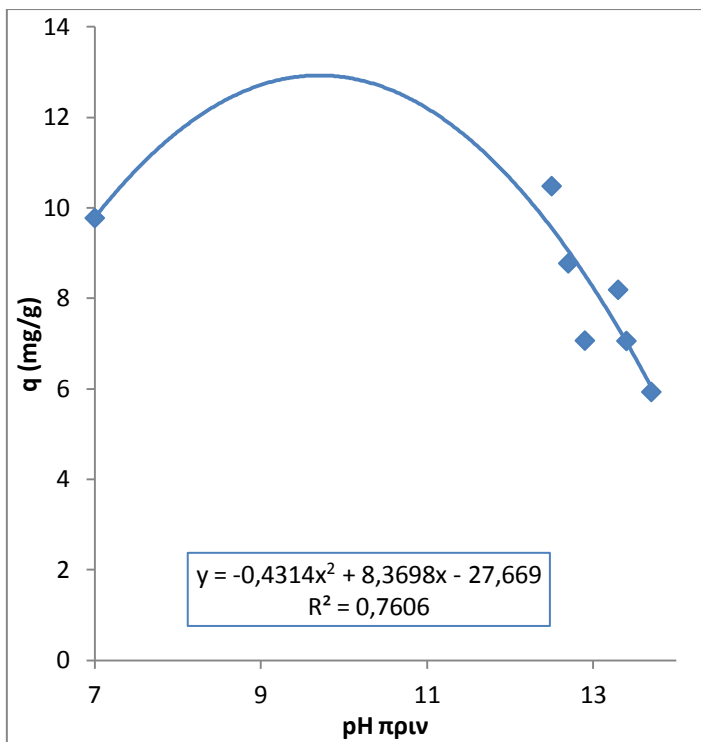
Σχήμα 6.85. Διάγραμμα μεταβολής ποσότητας MB που προσροφήθηκε συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου



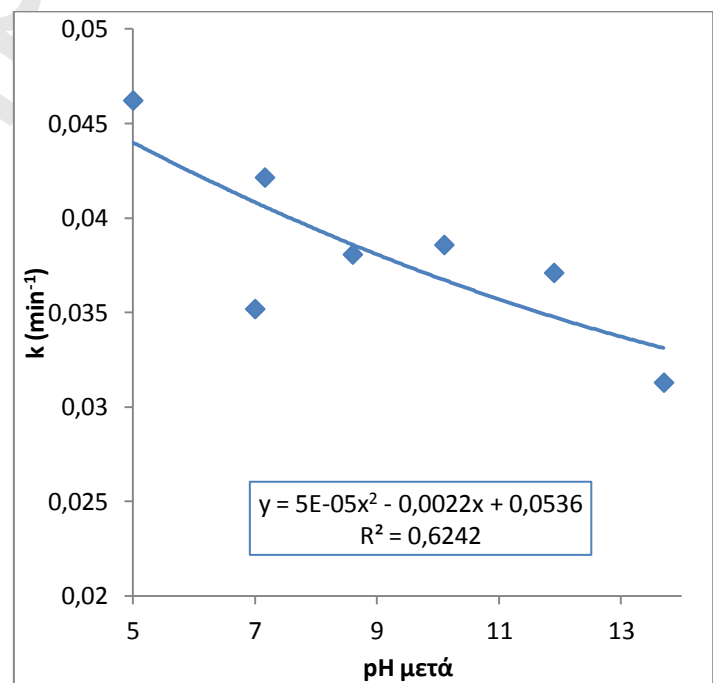
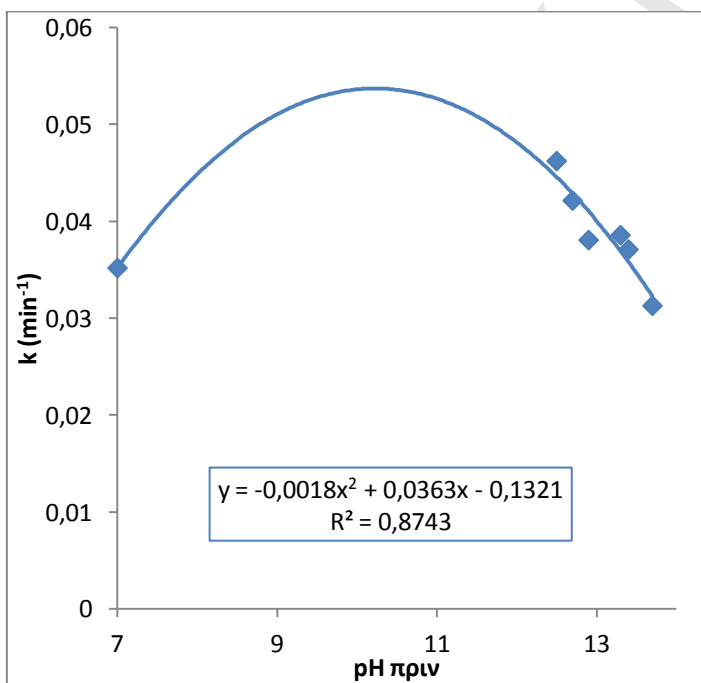
Σχήμα 6.86. Διάγραμμα μεταβολής σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου



Σχήματα 6.87 και 6.88. Διάγραμμα μεταβολής του ποσοστού προσρόφησης MB συναρτήσει του pH πριν και μετά την κατεργασία αντίστοιχα



Σχήματα 6.89 και 6.90. Διάγραμμα μεταβολής ποσότητας MB που προσορήθηκε συναρτήσει του pH πριν και μετά την κατεργασία αντίστοιχα

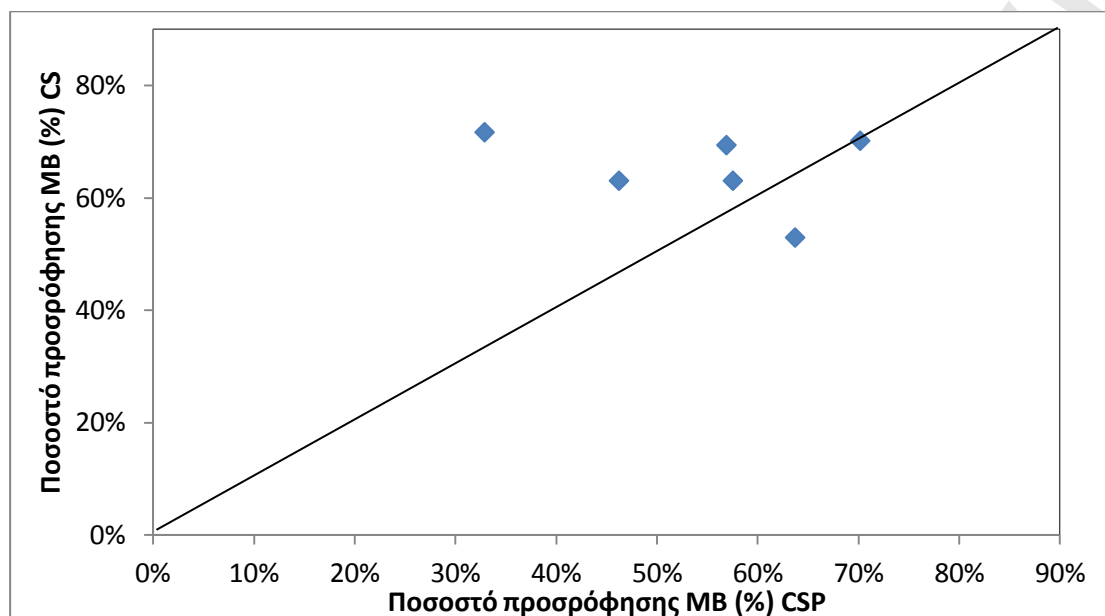


Σχήματα 6.91 και 6.92. Διάγραμμα μεταβολής σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης συναρτήσει του pH πριν και μετά την κατεργασία αντίστοιχα

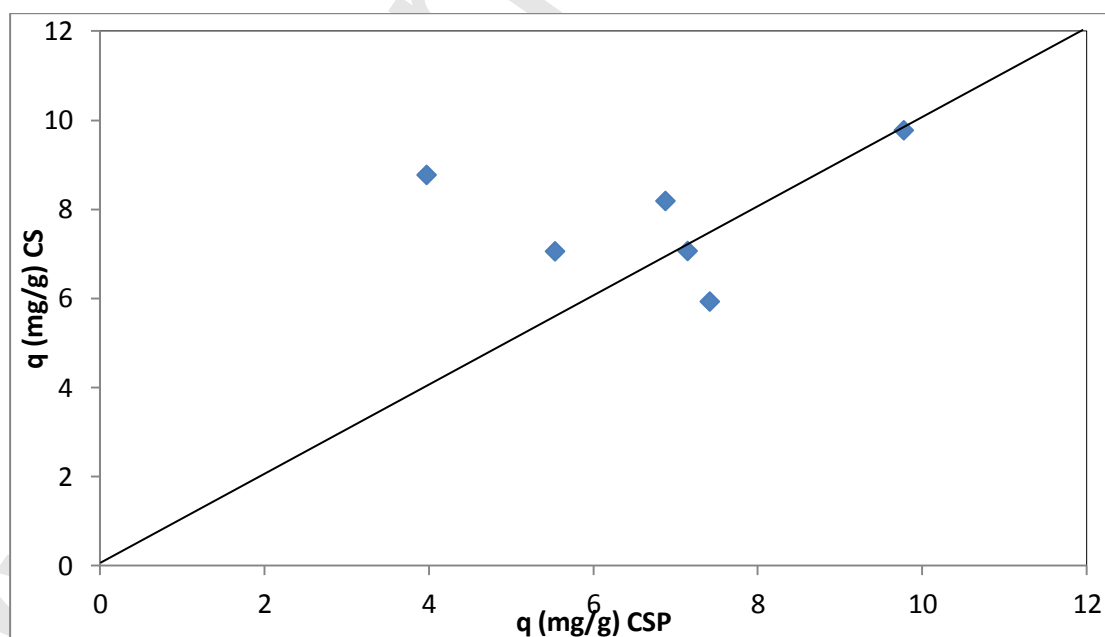
Από τα σχήματα 6.84 έως 6.86 συμπεραίνουμε ότι το άχυρο ρεβιθιού έχει καλύτερες προσροφητικές ικανότητες όταν έχει επεξεργασθεί σε συγκέντρωση 0,05 N NaOH και όχι παραπάνω.

Όμοιο συμπέρασμα προκύπτει και από τα σχήματα 6.88, 6.90 και 6.92 αφού το βέλτιστο σημείο συναντάται στο  $pH_{\text{μετά}}=5$  το οποίο είναι το pH μετά την κατεργασία με διάλυμα καυστικού νατρίου σε συγκέντρωση 0,05 N NaOH.

## 6.8 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΧΑΡΤΟΜΑΖΑΣ ΑΧΥΡΟΥ ΡΕΒΙΘΙΟΥ ΑΠΟ ΑΧΥΡΟ ΡΕΒΙΘΙΟΥ

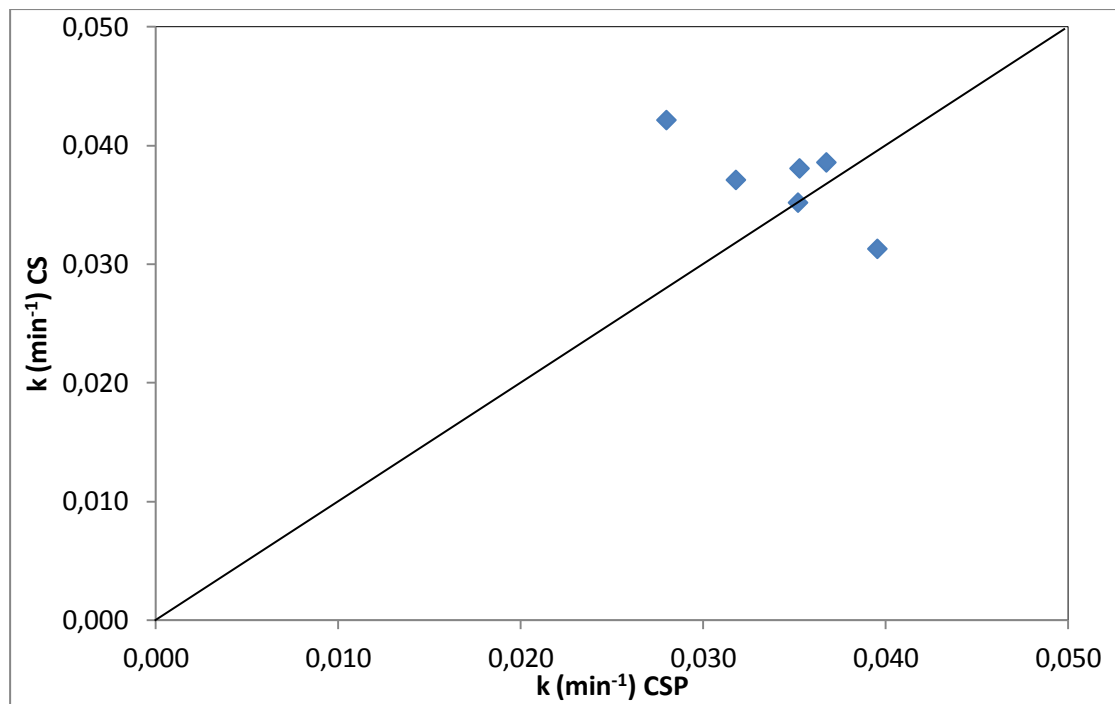


Σχήμα 6.93. Διάγραμμα σύγκρισης ποσοστού προσρόφησης MB από άχυρο ρεβιθιού και από χαρτομάζα ρεβιθιού

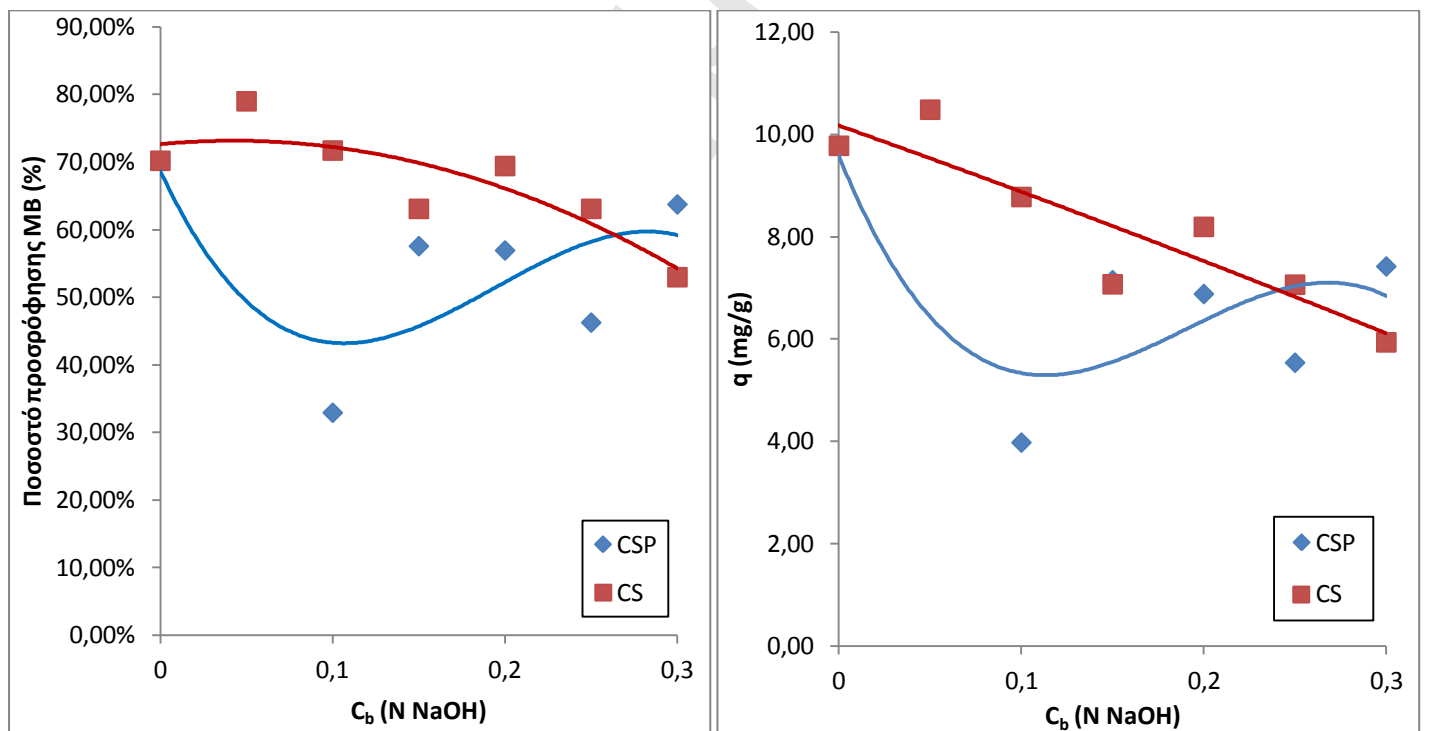


Σχήμα 6.94. Διάγραμμα σύγκρισης ποσότητας MB που προσροφήθηκε από άχυρο ρεβιθιού και από χαρτομάζα ρεβιθιού

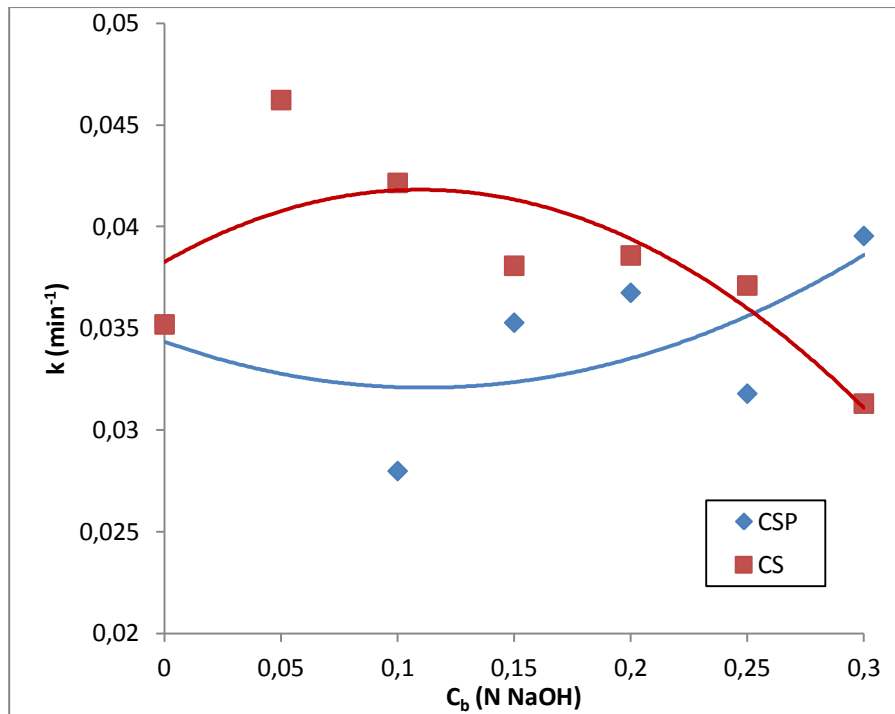




Σχήμα 6.95. Διάγραμμα σύγκρισης σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης από άχυρο ρεβιθιού και από χαρτομάζα ρεβιθιού



Σχήμα 6.96 και 6.97. Διαγράμματα μεταβολής ποσοστού προσρόφησης MB και ποσότητας MB που προσροφήθηκε αντίστοιχα, συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου



Σχήμα 6.98. Διάγραμμα μεταβολής σταθερά ταχύτητας προσρόφησης, συναρτήσει της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου

Από όλα τα παραπάνω σχήματα δεν προτείνεται η επεξεργασία του άχυρου ρεβιθιού σε χαρτομάζα για χρήση ως προσροφητικό υλικό απομάκρυνσης χρωστικής, καθώς οι προσροφητικές της ικανότητες είναι κατώτερες από τις προσροφητικές ικανότητες του άχυρου ρεβιθιού.

## 6.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Συνοψίζοντας τα παραπάνω καταλήγουμε ότι η μεγαλύτερη ποσότητα παραγόμενης χαρτομάζας α) από άχυρο σιταριού και β) από άχυρο ρεβιθιού σε συνθήκες επεξεργασίας 180°C και 50min επιτυγχάνεται σε συγκέντρωση καυστικού νατρίου 0,05 N.

Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση καυστικού νατρίου τόσο λευκότερη χαρτομάζα παράγεται.

Η χαρτομάζα από άχυρο σιταριού έχει τις βέλτιστες προσροφητικές ικανότητες όταν έχει επεξεργασθεί σε συγκέντρωση 0,05 N NaOH.

Το απροκατέργαστο άχυρο ρεβιθιού έχει καλύτερες προσροφητικές ιδιότητες από τη χαρτομάζα άχυρου ρεβιθιού που παράχθηκε με επεξεργασία στις διάφορες συγκεντρώσεις NaOH.

Το άχυρο σιταριού και το άχυρο ρεβιθιού μετά την αλκαλική υδρόλυση και πριν την επεξεργασία του για να παραχθεί χαρτομάζα έχουν τις βέλτιστες προσροφητικές ικανότητες όταν έχουν επεξεργασθεί σε συγκέντρωση 0,05 N NaOH.

Δεν προτείνεται, στις συγκεκριμένες συνθήκες, η επεξεργασία των άχυρων σιταριού και ρεβιθιού σε χαρτομάζα για χρήση ως προσροφητικό υλικό απομάκρυνσης χρωστικής, καθώς οι προσροφητικές τους ικανότητες είναι κατώτερες από τις προσροφητικές ικανότητες των άχυρων πριν μετατραπούν σε χαρτομάζα.

Η πειραματική μελέτη που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρουσίασε ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον και για το λόγο αυτό η περαιτέρω ενασχόληση και εμβάθυνση με το αντικείμενο αυτό πιστεύεται ότι θα οδηγήσει σε ιδιαίτερος σημαντικά συμπεράσματα. Θα παρουσίαζε ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη της αλκαλικής υδρόλυσης μεταβαλλόμενης και της θερμοκρασίας και του χρόνου κατεργασίας. Επίσης,

ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η εύρεσης συνθηκών όπου η χαρτομάζα παρουσιάζει τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες.

Πανεπιστήμιο Πειραιώς

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abdul Aziz Al-Majed, Abdulrauf Rasheed Adebayo, M. Enamul Hossain. A sustainable approach to controlling oil spills. *Journal of Environmental Management* 113 (2012) 213 – 227.
- Ahmad Azizi Mossello, Jalaluddin Harun, Paridah Md Tahir, Hossein Resalati, Rushdan Ibrahim, Seyed Rashid Fallah Shamsi, Ainun Zuriyati Mohmamed., A Review of Literatures Related of Using Kenaf for Pulp Production (Beating, Fractionation, and Recycled Fiber). *Modern Applied Science* (2010) Vol. 4, No. 9.
- Amrita Ranjan, Vijayanand S. Moholkar. Comparative study of various pretreatment techniques for rice straw saccharification for the production of alcoholic biofuels (2011).
- Anupama Kumar, N.N. Rao, S.N. Kaul. Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy metal removal ± preparation, characterization and application. *Bioresource Technology* 71 (2000) 133 – 142.
- ATALLA R.H., and VANDERHART D.L. Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms, *Science*, 223, (1984) pp. 283-285.
- Axegard, P. and Wiken, J. Delignification Studies - Factors Affecting the Amount of Residual Lignin. 1983 *Svensk Papperstidning* 86 (15). p. R178-R184.
- Bakos G.C., Tsioliaridou E., Potolias C., "Technoeconomic assessment and strategic analysis of heat and power co-generation (CHP) from biomass in Greece", 2008. *biomass and bioenergy*, 32, 558 – 567.
- Batzias, D. Sidiras, E. Schroeder, C. Weber, Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems, *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3) (2009) 459-472.
- Batzias, D.K. Sidiras, Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *Journal of Hazardous Materials*, 114(1-3) (2004) 167-174.

- Batzias, D.K. Sidiras, Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *Bioresource Technology*, 98(6) (2007) 1208-1217.
- Batzias, D.K. Sidiras, GIS-assisted planning of a multi-plant agro-industrial scheme for converting crop residuals to bioethanol, Proc. 2nd World Conference on Biomass for Energy and Industry, Rome, Italy, 10-14 May 2004, pp. 577-580.
- Batzias, D.K. Sidiras, Optimal design of adsorption tower equipped with a novel packed biomass bed for colouring-processes-wastewater treatment, CHISA 2004, Proc. 16th Intern. Congress of Chem. & Process Eng., 22-26 August 2004, Prague-Czech Republic, pp. 2705-2724.
- Batzias, D.K. Sidiras, Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH, *Journal of Hazardous Materials*, 141(3) (2007) 668-679.
- Batzias, D.K. Sidiras. RDB/GIS-Assisted Biomass Potential Estimation – Implementation in the Case of North-Eastern Greece. Proc. 14th European Biomass Conference. Biomass for Energy, Industry and Climate Protection. Palais des Congrès. Paris, France 17-21 October 2005 pp. 461-464.
- Batzias, D.K. Sidiras. Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *Journal of Hazardous Materials*, 149(1) 8-17 (2007).
- C. Xiao, R. Bolton, W.L. Pan. Lignin from rice straw Kraft pulping: Effects on soil aggregation and chemical properties. *Bioresource Technology* 98 (2007) 1482–1488.
- 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.
- Clayton, D.W.; The Alkaline Degradation of Some Hardwood 4-O-methyl-DGlucuronoxylans. *Svensk Papperstidning* 66 p. (1963) 115-124.
- Demirbas M. Fatih , Balat Mustafa, Balat Havva. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 1746–1760.
- Duff S.J.B., Murray W.D., Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: a review. *Bioresource Technology* 55, (1996) 1-33.

Energy research Centre of the Netherlands. <http://www.ecn.nl/units/bkm/biomass-coal/transportation-fuels-and-chemicals/transportation-fuels/biomass-pre-treatment-fractionation/>.

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

European Commission, (1994), "Biofuels. Application of Biologically Derived Products as Fuels or Additives in Combustion Engines", Directorate General XII-Science, Research and Development.

Faix O. 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, (1992) 311-318.

FAST, (1981), *Energy from Biomass Technologies: State-of-the Art Review*. Occasional Paper 10.

Feng Guo, Zhen Fang, C. Charles Xu, Richard L. Smith Jr. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 672 – 690.

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

Flickinger M.C., Current Biological Research in Conversion of Cellulosic Carbohydrates into Liquid Fuels: How far have we come? *Biotechnol. Bioeng.*, 22, (1980) 27-48.

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

Georgia Institute of Technology. [http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas\\_art/technical\\_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf](http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/technical_reviews/Basics%20of%20Kraft%20Pulping.pdf).

Gierer, J. and Lindeberg, O.; Studies on the Condensation of Lignins in Alkaline Media. (3). Formation of Stilbenes, Arylcoumarans and Diarylmethanes on Treatment of Spruce Wood Meal with Alkali and White Liquor in the Presence of Xylenols. *Acta Chemica Scandinavica* 33B (8). (1979) p. 580-582.

- Gierer, J. and Pettersson, I. Studies on the Condensation of Lignins in Alkaline Media (2). Formation of Stilbene and Arylcoumaran Structures Through Neighboring Group Participation Reactions. *Canadian Journal of Chemistry* 55 (4). (1977) p. 593-599.
- Gierer, J. and Wannstrom, S.; Formation of Alkali-Stable C-C Bonds between Lignin and Carbohydrate Fragments During Kraft Pulping. *Holzforschung* 38 (4). (1984) p. 181-184.
- Gierer, J. and Wannstrom, S.; Formation of Ether Bonds between Lignins and Carbohydrates during Alkaline Pulping Processes. *Holzforschung* 40 (6). (1986) p. 347-352.
- Gierer, J.; Reactions of lignin during pulping. Description and comparison of conventional pulping processes. *Svensk Papperstidning* 73 (18) (1970) p. 571-596.
- Gierer, J.; Noren, I. and Wannstrom, S.; Formation of Condensation Products on Treatment of Nonphenolic Lignin Units of the Beta-Aryl Ether Type with Alkali. Model Studies on a Novel Mode of Alkaline Lignin Condensation. *Holzforschung* 41 (2). (1987) p. 79-82.
- Haun, J.L, Hemicellulose In: "Handbook of Paper Technology (ed. K.W. Britt), 2nd ed. Van Nostrand Reinhold, New York, (1970) 26-28.
- HAYASHI N., SUGIYAMA J., OKANO T., ISHIHARA M. Selective degradation of the cellulose I-alpha component in Cladophora cellulose with Trichoderma viride cellulase. *Carbohydr Res* 305, (1997) 109-116.
- Hearon W.M., Cheng F.L., & Witte J.F. Chemicals from Cellulose. *Appl. Polym. Symp.*, 28, (1975) 77-84.
- Hon S., & David N. Cellulose: A Random Walk along its Historical Path. *Cellulose*, 1, (1994) 1-25.
- Iversen, T. and Wannstrom, S. Lignin-Carbohydrate Bonds in a Residual Lignin Isolated from Kraft Pulp. *Holzforschung* 40 (1). (1986) p. 19-22.
- Jalel Labidi, Alvaro Tejado, Araceli Garcı, Luis Jimenez. Simulation of tagasaste pulping using soda-anthraquinone. *Bioresource Technology* 99 (2008) 7270–7277.



- Janson J., & Fullerton T., Influence of Carbohydrates and and Related Compounds Alkaline Cleavage of the  $\beta$ -Anyl Ether Linkage in a Phenolic Lignin Compound *Holzforschung*, 41, (1987) 359-362.
- Johansson, M.H. and Samuelson, O. Epimerization and Degradation of 2-O-(4-Omethyl-D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylitol in Alkaline Medium. *Carbohydrate Research* 54 (2). p. (1977) 295-299.
- Judt M. Set to Make a Comeback in Furnishes? *PPI*, August 1992, 45-46.
- Kosiskova B., Zakutna L., & Joniac D. Investigation of the Lignin – Saccharidic Complex by Electron Microscopy, *Holzforschung*, 32, (1978) 15-18.
- KOUKIOS E.G., November (1981), Modeling the Effects of Acid Pretreatment on the lignocellulosic Complex. Paper presented at AIChE National Meeting, New Orleans.
- Magee R.J., and Kosric N. Bioconversion of hemicellulosics. *Adv. Biochem. Eng.* 32. (1985)
- 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.
- Meier D., and Faix O. Effect of Hydrogen Pressure on Yields and Quality of Oils Obtained from Direct Liquefaction of Pine Wood. *Energy from Biomass 4 Ed*: G. Grassi, D. Pirwitz, H. Zibetta, Elsevier Applied Science, Graet Yarmouth, 1989.
- Michigan College of Engineering. <http://www.engin.umich.edu/dept/che/research/savage/energy.html>.
- Neilson M.J & Richards G.N. Chemical Structure in a Lignin – Carbohydrate Complex Isolated from the Bouine Rumen. *Carbohydr. Res.*, 104, (1982) 121-138.
- Ott E., Spurlin H.M., and Grafflin M.W., (1956). *Cellulose and cellulose derivatives, Part I*, 2nd ed. Interscience Publisers, New York.
- Pandey A., «Handbook of plant-based biofuels» CRC Press Taylor & Francis Group Hu, G., Heitmann, J. A., and Rojas, O. J. 2008 «Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark, and forest residues» *BioRes.* 3(1) , (2009) 270-294.

Papatheofanous M., Sidiras D., Koukios Emm. Organosolv pulping of agricultural residues. Tech. Chron.-C, Vol. 13, (1993) No 1-2.

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

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

Politi, D. Sidiras. Wastewater Treatment for Dyes and Heavy Metals Using Modified Pine Sawdust as Adsorbent. Procedia Engineering, Volume 42, 2012, Pages 2154-2169.

Politi, George Katsamas and Dimitris Sidiras. Optimal Design Of A Biomass-Packed-Bed Column For Toxic Metals Removal/Recovery From Aquatic Solutions. ICCMSE 2011, Ninth International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Halkidiki, Greece, 02-07 October 2011.

PPI's, (2003). International Fact and Price Book. Paperloop.

Run-Cang Sun and Institute of Biomass Chemistry and Technology, Beijing Forestry University China. (2010) Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels. Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose. 1st edition. Chapter 7.

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; Shiraishi, N., Kajita, H., Norimoto, M., Eds.; Elsevier Applied Science: London, Vol. 11, (1993) 1–20.

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

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

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

Sidiras, BIOBASE I+' an agricultural solid residues management system, Proc. 2nd International Conference on Ecological Protection of the Planet Earth, Bio-

Environment and Bio-Culture, Sofia, Bulgaria, June 2003, URL:  
[www.sicv2003.org/index1.htm](http://www.sicv2003.org/index1.htm).

Sidiras, D. Politi, G. Katsamas. Effect of Sulphuric Acid Concentration on Sugar Production during Lignocellulosic Biomass Pre-treatment. 20th European Biomass Conference and Exhibition - Setting the course for a biobased economy. Milan, Italy. 18-22 June 2012. pp. 1645-1651.

Sidiras, D., Batzias, F., Schroeder, E., Ranjan, R., Tsapatsis, M. Dye adsorption on autohydrolyzed pine sawdust in batch and fixed-bed systems. Chemical Engineering Journal, 171 (3) (2011) 883-896.

Sidiras, F. Batzias, I. Konstantinou, M. Tsapatsis, Development of a New Oil Spill Adsorbent from Autohydrolysis Modified Lignocellulosic Waste Material, Recent Researches in Chemistry, Biology, Environment and Culture, 9th WSEAS Int. Conf. on Environment, Ecosystems And Development (EED '11). Montreux, Switzerland, December 29-31, (2011), pp. 163-168.

Sidiras, F. Batzias, R. Ranjan, M. Tsapatsis. Simulation and optimization of batch autohydrolysis of wheat straw to monosaccharides and oligosaccharides. Bioresource Technology, 102(22) (2011) 10486-10492.

Sidiras, I. Konstantinou. Modification of barley straw by acid hydrolysis to be used as diesel and crude oil adsorbent. 20th European Biomass Conference and Exhibition - Setting the course for a biobased economy. Milan, Italy. 18-22 June 2012. pp. 1158-1163.

Sidiras, Ilias G. Konstantinou, Triantafillia K. Politi. Autohydrolysis Modified Barley Straw as Low Cost Adsorbent for Oil Spill Cleaning. 19th European Biomass Conference and Exhibition", Berlin 6-10 June 2011, pp. 1810-1815.

Sidiras, Koukios. Simulation of acid-catalysed organosolv fractionation of wheat straw. Bioresource Technology. Volume 94, Issue 1, August 2004, Pages 91-98.

Sidiras. Simulation and Optimisation of Two-Step Wheat Straw Autohydrolysis to Oligosaccharides and Monosaccharides. 20th European Biomass Conference and Exhibition - Setting the course for a biobased economy. Milan, Italy. 18-22 June 2012. pp. 1637-1644.

Sidiras. Simulation of Barley Straw Acid Hydrolysis to Fermentable Oligosaccharides and Monosaccharides for Bioethanol Production. 19th European Biomass Conference and Exhibition", Berlin 6-10 June 2011. pp. 2160-2166.

Sjöström, E. (1993). Wood Chemistry: Fundamentals and Application. Academic Press:Orlando. 293 pp.

Skoulou, Zabaniotou. Investigation of agricultural and animal wastes in Greece and their allocation to potential application for energy production. Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki. 2005

Smook, G.A., (1992). 2nd ed. Handbook for Pulp and Paper Technologists. Angus Wilde Publications: Vancouver, Canada, pp.

Teleman, A.; Harjunpaa, V.; Tenkanen, M.; Buchert, J.; Hausolo, T.; Drakenberg, T. and Vuorinen, T. Characterization of 4-deoxy-L-threo-hex-4-enopyranosyluronic Acid Attached to Xylan in Pine Kraft Pulp and Pulping Liquor by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy. Carbohydrate Research 272 (1). (1995) p. 55-71.

U.S. Department of Energy. <http://www.scidacreview.org/0905/html/biofuel.html>.

University of Cambridge. [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/structure\\_wood\\_pt1.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/structure_wood_pt1.php).

University of Washington. <http://www.cfr.washington.edu/classes/pse.476/schedule.htm>

Voivontas D., Assimacopoulos D., Koukios E.G. Assessment of biomass potential for power production: a GIS based method. Biomass and Bioenergy 20 (2001) 101-112.

Wenxuan Zhang, Hu Yanga, Lei Dong, Han Yan, Haijiang Li, Ziwen Jiang, Xiaowei Kan, Aimin Li, Rongshi Cheng. Efficient removal of both cationic and anionic dyes from aqueous solutions using a novel amphoteric straw-based adsorbent. Carbohydrate Polymers 90 (2012) 887–893.

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

WILEY-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim. Handbook of Pulp. 2006 Edited by Herbert Sixta

William Murray. PULP AND PAPER: THE REDUCTION OF TOXIC EFFLUENTS.  
Science and Technology Division. April 1992

Wyman C.E.. Ethanol from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 50, (1994) 3-16.

Yamasaki, T.; Hosoya, S.; Chen, C.-L.; Gratzl, J.S. and Chang, H.-M. Characterization of Residual Lignin in Pulp. In *Proceedings of the International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Stockholm, Sweden. (1981) p. 34-42.

Αποστολάκης Κ., Κυρίτσης Σ., Σούτερ Χ., (1987), “Το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας γεωργικών και δασικών υποπροϊόντων”, ΕΛΚΕΠΑ-ΙΤΕ, Αθήνα.

ΚΑΠΕ (1998), “Πολυετείς ενεργειακές καλλιέργειες στην Ελλάδα”, Τομέας Βιομάζας.

ΚΑΠΕ, (1997), “Μελέτη διερεύνησης δυνατοτήτων για την αξιοποίηση της βιομάζας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τη ΔΕΗ”, Τομέας Βιομάζας.

ΚΑΠΕ, Ιούνιος (1996), “Οδηγός Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας. Δυνατότητες αξιοποίησης στην Τοπική Αυτοδιοίκηση”, Πικέρμι.

ΚΑΠΕ. [http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass\\_guide.pdf](http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf).

Καρβούνης; (1998). Βιομηχανική παραγωγή. Βιομηχανικές επεξεργασίες. Τεχνική, οικονομική και περιβαλλοντική ανάλυση. Εκδόσεις Σταμούλης.

ΚΟΥΚΙΟΣ Ε.Γ., (1977). Ο Ενεργειακός Ρόλος των Γεωργικών Παραπροϊόντων. *Ελληνική Βιομηχανία Ζαχάρως* 31 (δ). 391-424.

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

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

ΣΠΥΡΟΥ – ΣΙΟΥΛΑ ΟΛΓΑ. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ. «ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΟΥ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΟΝΟΣΑΚΧΑΡΙΤΩΝ ΚΑΙ ΟΛΙΓΟΣΑΚΧΑΡΙΤΩΝ ΩΣ ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ». Απρίλιος 2011.

Τσούτσος Θ., (1990), "Πειραματική και τεχνικοοικονομική αξιολόγηση συστημάτων που αξιοποιούν ενεργειακά κυτταρινούχα υλικά προς αιθανόλη", Διδακτορική διατριβή.

ΥΠΕΚΑ. <http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=288>