



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ

UNIVERSITY OF PIRAEUS

Διπλωματική Εργασία: 'Αξιοποίηση της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας για τη παραγωγή προσροφητικών υλικών με σκοπό την αντιμετώπιση της ρύπανσης'

Παναγιώτης Χαραλάμπους

Μηχανολόγος Μηχανικός

Τριμελής επιτροπή εξέτασης

Καθ/τής Σιδηράς Δημήτριος (επιβλέπων)

Επ.Καθ. Σιοντόρου Χριστίνα

Επ.Καθ. Γιαννατσής Ιωάννης

Στη γιαγιά μου

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών» του τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας του Πανεπιστημίου Πειραιώς.

Πρώτα από όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή Δρ. Δημήτριο Σιδηρά για την ανάθεση του τόσο ενδιαφέροντος θέματος της παρούσας διπλωματικής και για την αμέριστη βοήθεια του, για την καθοδήγηση και την υποστήριξη του όλο αυτό το διάστημα. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αλλά και τις ευκαιρίες που μου έδωσε να μαθαίνω, να δημιουργώ και να συνεργάζομαι.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Επίκουρο καθηγήτρια Δρ. Σιοντόρου Χριστίνα για την πολύτιμη βοήθεια της και την πάντα καλή της διάθεση κατά την διάρκεια των πειραμάτων, σε κάθε δυσκολία ήταν πάντα πρόθυμη να βοηθήσει και να με συμβουλευτεί.

Τον Επίκουρο καθηγητή Δρ. Μπακιρτζή Δημήτριο, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω ιδιαίτερα για την παραχώρηση του εργαστηρίου «Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας» του ΕΜΠ στο οποίο πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα του Torrefaction, καθώς και για την επιστημονική του καθοδήγηση.

Στην Υποψήφια Δρ. Σαλάπα Ιωάννα ένα μεγάλο ευχαριστώ για την πολύτιμη βοήθεια της στην κατανόηση του μηχανισμού της προσρόφησης και των κινητικών μοντέλων καθώς και για την ευχάριστη παρέα της κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τη

Δρ. Γεροντή Αγγελική και τον υποψήφιο Δρ. Γιακουμάκη Γεώργιο για την ευχάριστη και δημιουργική συνεργασία μας.

Το διευθυντή του Κέντρου Διά Βίου Μάθησης της ΑΚΤΟ και πολύ καλό μου φίλο Αλέξανδρο Δεσποτόπουλο καθώς και τη συνάδελφο Ελένη Κουτή τους χρωστάω ένα μεγάλο ευχαριστώ για την κατανόηση και την υποστήριξη όλο αυτό το διάστημα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για τη στήριξη και την αμέριστη συμπαράσταση που μου προσφέρουν με τον τρόπο τους, σε κάθε μου προσπάθεια όλα αυτά τα χρόνια.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια λόγω των οικονομικών και περιβαλλοντικών ζητημάτων αυξάνεται όλο και περισσότερο το επιστημονικό ενδιαφέρον για την αξιοποίηση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και ειδικότερα της απορριπτόμενης. Η αγροτοβιομηχανική βιομάζα που αποτελείται από λιγνοκυτταρινούχα απόβλητα είναι μια ανανεώσιμη, άφθονη και αποτελεί ένα μοναδικό φυσικό πόρο οικονομικό και αποδοτικό για τη παραγωγή ενέργειας. Σε αυτό το πλαίσιο, η πράσινη βιοτεχνολογία παρουσιάζει μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για τη μετατροπή του μεγαλύτερου μέρους των στερεών γεωργικών αποβλήτων, ιδιαίτερα των λιγνοκυτταρινικών υλικών, σε ενεργειακά καύσιμα και υλικά που μπορούν να αντιμετωπίσουν μεγάλα ρυπαντικά φορτία. Είναι γεγονός, ότι έχουν γίνει σημαντικά βήματα στην αξιοποίηση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και η θέση της στην πράσινη αγορά ενέργειας κατέχει ένα μεγάλο κομμάτι.

Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιείται το άχυρο κριθαριού ως πρώτη ύλη για την παραγωγή προσροφητικών υλικών και βελτιωμένης καύσιμης ύλης. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο torrefaction, επεξεργαστήκαμε θερμικά το άχυρο στις θερμοκρασίες των 200, 220, και 240°C και σε χρόνους παραμονής 20, 40 και 60 λεπτών για τη κάθε θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα αυτής της επεξεργασίας είναι ότι η θερμογόνο δύναμη του άχυρου αυξήθηκε σημαντικά σε σχέση με την αρχική καθώς επίσης και η προσροφητική του ικανότητα, η οποία μετρήθηκε σε διαδικασία προσομοίωση προσρόφιση με διάλυμα methylene blue.

Abstract

In the recent years, the economic and environmental issues have increased the scientific interest in the use of lignocellulosic biomass, particularly in the discarded biomass. Agro-industrial biomass, consisting of ligno-cellulosic waste, is an abundantly available renewable energy source and an extremely cost-effective and efficient natural resource for energy generation. In this context, green biotechnology has been an extremely promising approach to converting the bulk of solid agricultural waste, especially lignocellulosic materials, into energy fuels and materials that can handle large polluting loads. There is no doubt that important steps have been taken in the utilization of lignocellulosic biomass and its position on the green energy market possesses a big proportion. In the current dissertation, barley straw is used as raw material, for the production of adsorbent materials and improved fuel.

Using the torrefaction method, the straw was thermally treated at temperatures of 200, 220 and 240 ° C and at residence times of 20, 40 and 60 minutes for each temperature. The result of this treatment is that the calorific power of the straw increased significantly in relation to its initial as well as its adsorption capacity, which was measured in a simulated adsorption process, using a methylene blue solution.

Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια μαζί με την εντατικοποίηση της γεωργίας που οφείλεται στην αύξηση του πληθυσμού και στην βελτίωση του βιοτικού επιπέδου, έχει αυξηθεί και η απορριπτόμενη βιομάζα που προκύπτει από αυτές τις αγροτοβιομηχανικές δραστηριότητες. Η βιομάζα που δεν χρησιμοποιείται και προέρχεται από φυτικές καλλιέργειες ονομάζεται λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα. Σήμερα θεωρείται μία σπουδαία πηγή ενέργειας, η οποία είναι δυνατό να συμβάλει στην παραγωγή ενέργειας με ουδέτερο αντίκτυπο για το περιβάλλον, καθώς και να χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό υγρών αποβλήτων λόγω της προσροφητικής ικανότητάς που παρουσιάζει.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ικανότητα του άχυρου από κριθάρι (*Barley Straw*) για την παραγωγή βελτιωμένου καυσίμου μέσω της θερμικής επεξεργασίας *Torrefaction* καθώς και η βελτίωση της προσροφητικής του ικανότητας για την απομάκρυνση χρωστικής *Methylene Blue*.

Στη πρώτη ενότητα παρουσιάζεται το δυναμικό της βιομάζας στην Ελλάδα και Παγκόσμια, καθώς επίσης και της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας στις οποίες περιγράφονται αναλυτικά η συνθεσή της και τα χαρακτηριστικά της.

Στην δεύτερη ενότητα περιγράφεται η διαδικασία της προσρόφησης και τα συμβατικά υλικά που χρησιμοποιούνται στο εμπόριο, καθώς επίσης η εφαρμογή εναλλακτικών υλικών στη διαδικασία καθαρισμού υγρών ή αέριων αποβλήτων.

Στην τρίτη ενότητα περιγράφεται αναλυτικά η κατεργασία του Torrefaction , που εφαρμόζεται , πως επηρεάζει τη ενεργειακή πυκνότητα του υλικού και πως αλλάζουν τα χαρακτηριστικά του υλικού.

Στη τέταρτη ενότητα γίνεται περιγραφή των μαθηματικών κινητικών μοντέλων που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση της προσρόφησης και πιο συγκεκριμένα της εξίσωσης πρώτης τάξης (*Lagegren*), την εξίσωση δεύτερης τάξης και το μοντέλο *Intra- particle diffusion*.

Στην ενότητα πέντε ξεκινά το πειραματικό μέρος της εργασίας, που περιγράφεται η πειραματική διαδικασία του *torrefaction*, της μέτρησης της θερμογόνου δύναμης και της προσρόφησης τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή του πειράματος καθώς και οι διατάξεις αυτών.

Στην ενότητα έξι παρουσιάζονται και σχολιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα από την πειραματική διαδικασία στη μέθοδο *Torrefaction* , την μέτρηση της θερμογόνου δύναμης και των μετρήσεων για την προσρόφηση .

Τέλος στην ενότητα επτά γίνεται μία συνολική παρουσίαση των αποτελεσμάτων και των συμπερασμάτων που καταλήγουμε από τα αποτελέσματα τις πειραματικής διαδικασίας και σε σημεία που αξίζει να ερευνηθούν περαιτέρω.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	III
Περίληψη	V
Abstract.....	VI
Εισαγωγή.....	VII
I Θεωρητικό Μέρος	- 1 -
I.1.1. Βιομάζα	- 1 -
I.1.2. Παγκόσμιο & Ελληνικό Δυναμικό	- 3 -
I.1.3. Λιγνοκυτταρινούχα Βιομάζα.....	- 6 -
I.1.4. Κυτταρίνη (Cellulose)	- 8 -
I.1.4.1.Θερμική αποικοδόμηση Κυτταρίνης	- 10 -
I.1.5. Ημικυτταρίνες (Hemi-cellulose).....	- 10 -
I.1.6. Λιγνίνη (<i>Lignin</i>).....	- 13 -
I.1.6.1. Θερμική αποικοδόμηση Λιγνίνης.....	- 16 -
I.1.7. Άχυρο Κριθαριού (<i>Barley Straw</i>).....	- 17 -
I.2. Προσοφητικά Υλικά	- 23 -
I.2.1. Προσρόφηση.....	- 23 -
I.2.2. Προσοφητικά Υλικά	- 24 -
I.2.2.1. Οξείδιο του πυριτίου	- 25 -
I.2.2.2. Ζεόλιθοι.....	- 26 -
I.2.2.3. Ενεργός Άνθρακας	- 28 -
I.2.3.Εναλλακτικά Προσοφητικά Υλικά.....	- 30 -
I.3. Επεξεργασία Λιγνοκυτταρινούχας Βιομάζας.....	- 30 -
I.3.1. Θερμογόνος Δύναμη (<i>Calorific Value</i>)	- 30 -
I.3.1.1. Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη (<i>Upper Calorific Value</i>).....	- 31 -
I.3.1.2. Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (<i>Lower Calorific Value</i>)	- 32 -
I.3.2. Φρύξη (<i>Torrefaction</i>).....	- 33 -
I.3.3. Πλεονεκτήματα καψαλισμένης βιομάζας	- 35 -
I.3.4. Η επίδραση της θερμοκρασίας στη δομή της βιομάζας.....	- 38 -
I.4. Κινητικά Μοντέλα Προσρόφησης.....	- 43 -

II. Πειραματικό Μέρος	- 47 -
II.5.1. Torrefaction	- 47 -
II.5.1.1 Υλικά.....	- 47 -
II.5.1.2. Διατάξεις.....	- 49 -
II.5.1.3. Πειραματική διαδικασία Torrefaction.....	- 49 -
II.5.2. Μέτρηση Θερμογόνου Δύναμης	- 50 -
II.5.2.1. Υλικά	- 50 -
II.5.2.2. Διατάξεις.....	- 50 -
II.5.2.3. Πειραματική διαδικασία.....	- 51 -
II.5.3. Μέτρηση Προσρόφησης.....	- 54 -
II.5.3.1. Υλικά	- 54 -
II.5.3.2. Διατάξεις.....	- 54 -
II.5.3.3. Πειραματική διαδικασία.....	- 55 -
II.6. Αποτελέσματα Πειραμάτων & Συζήτηση.....	- 56 -
II.6.1.Αποτελέσματα από Torrefaction	- 56 -
II.6.2. Αποτελέσματα Θερμογόνου Δύναμης.....	- 60 -
II.6.3. Αποτελέσματα μετρήσεων προσρόφησης	- 64 -
II.6.4 Αποτελέσματα Κινητικών Μοντέλων προσρόφησης	- 70 -
II.6.4.1. Κινητικό μοντέλο Lagergren	- 70 -
II.6.4.2. Intra-particle diffusion model.....	- 80 -
II.6.4.3. Κινητική Προσρόφησης Δευτέρας Τάξης.....	- 87 -
Συμπεράσματα.....	- 94 -
Προοπτικές.....	- 96 -
Περιεχόμενα Εικόνων	- 97 -
Περιεχόμενα Πινάκων.....	- 99 -
Περιεχόμενα Διαγραμμάτων	- 100 -
Παράρτημα	- 105 -
Βιβλιογραφία	- 112 -

I Θεωρητικό Μέρος

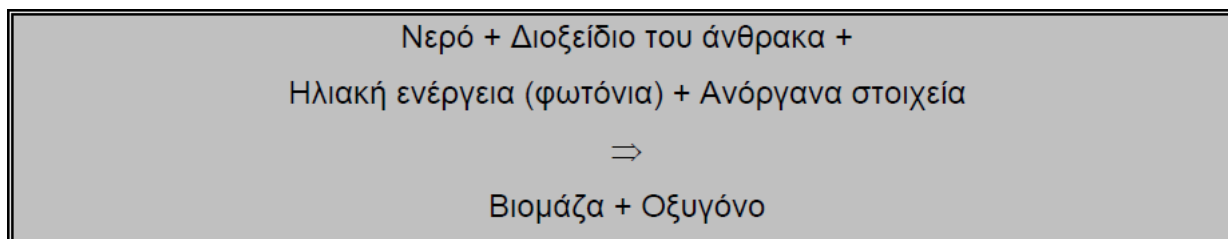
I.1.1. Βιομάζα

Γενικά, 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.

Πιο συγκεκριμένα :

- Τα φυτικά προϊόντα που προέρχονται είτε από φυσικά οικοσυστήματα, όπως π.χ. 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 π.χ. 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. (ΚΑΠΕ, 1997)

Η βιομάζα αποτελεί μία δεσμευμένη και αποθηκευμένη μορφή της ηλιακής ενέργειας και είναι αποτέλεσμα της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των φυτικών οργανισμών. Κατ' αυτήν, η χλωροφύλλη των φυτών μετασχηματίζει την ηλιακή ενέργεια με μια σειρά διεργασιών, χρησιμοποιώντας ως βασικές πρώτες ύλες διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα καθώς και νερό και ανόργανα συστατικά από το έδαφος. Η διεργασία αυτή μπορεί να παρασταθεί σχηματικά ως εξής α, σ' αυτήν περιλαμβάνονται:



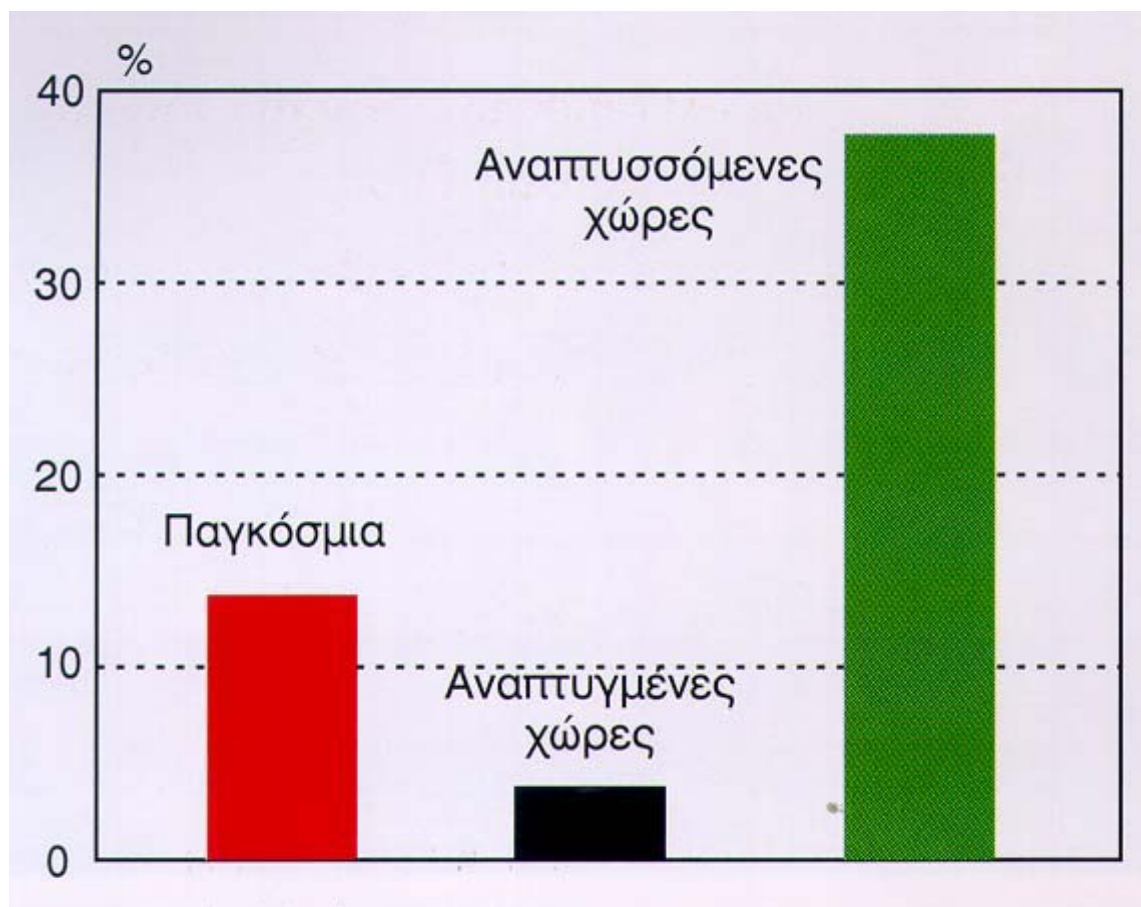
Εικόνα 1: Διαδικασία σύνθεσης βιομάζας

Από τη στιγμή που σχηματίζεται η βιομάζα, μπορεί πλέον κάλλιστα να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας.

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. (ΚΑΠΕ, 1997)

1.1.2. Παγκόσμιο & Ελληνικό Δυναμικό

Η βιομάζα που παράγεται κάθε χρόνο στον πλανήτη μας υπολογίζεται ότι ανέρχεται σε 172 δισεκ. τόνους ξηρού υλικού, με ενεργειακό περιεχόμενο δεκαπλάσιο της ενέργειας που καταναλίσκεται παγκοσμίως στο ίδιο διάστημα. 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 (Σχ. 1) και αφορά κυρίως τις παραδοσιακές χρήσεις της (καυσόξυλα κλπ.).



Σχήμα 1: Η συμμετοχή της βιομάζας (%) στην παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας. (ΚΑΠΕ, 1997)

Στην Ελλάδα, τα κατ' έτος διαθέσιμα γεωργικά και δασικά υπολείμματα ισοδυναμούν ενεργειακά με 3-4 εκατ. τόνους πετρελαίου, ενώ το δυναμικό των ενεργειακών καλλιεργειών μπορεί, με τα σημερινά δεδομένα, να ξεπεράσει άνετα εκείνο των γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων. Το ποσό αυτό αντιστοιχεί ενεργειακά στο 30-40% της ποσότητας του πετρελαίου που καταναλώνεται ετησίως στη χώρα μας. Σημειώνεται ότι 1 τόνος βιομάζας ισοδυναμεί με περίπου 0,4 τόνους πετρελαίου. Εντούτοις, με τα σημερινά δεδομένα, καλύπτεται μόλις το 3% περίπου των ενεργειακών αναγκών της με τη χρήση της διαθέσιμης βιομάζας.

α/α	Είδος Βιομάζας	Ποσότητα
1	Κλαδέματα Ελιάς	995324
2	Πυρήνες Ελιάς	300480
3	Άχυρο	1179555
4	Υπολείμματα Αραβόσιτου	525246
5	Υπολείμματα Βαμβακιού	1352675
6	Κλαδέματα Αμπελιών	320348
7	Αποψίλωση δασών	705889

Πίνακας 1: Κατανομή τεχνικής διαθεσιμότητας βιομάζας ανά κατηγορία αγροτικού υπολείμματος στην Ελλάδα. (ΚΑΠΕ, 2007)



Εικόνα 2: Κατανομή τεχνικής διαθεσιμότητας βιομάζας ανά κατηγορία αγροτικού υπολείμματος στην Ελλάδα (ΚΑΠΕ, 2007)

Η βιομάζα στη χώρα μας χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή, κατά τον παραδοσιακό τρόπο, θερμότητας στον οικιακό τομέα (μαγειρική, θέρμανση), 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 ροδακίνων και άλλων φρούτων, τσόφλια αμυγδάλων, βιομάζα δασικής προέλευσης, άχυρο σιτηρών, υπολείμματα εκκοκκισμού κ.ά.

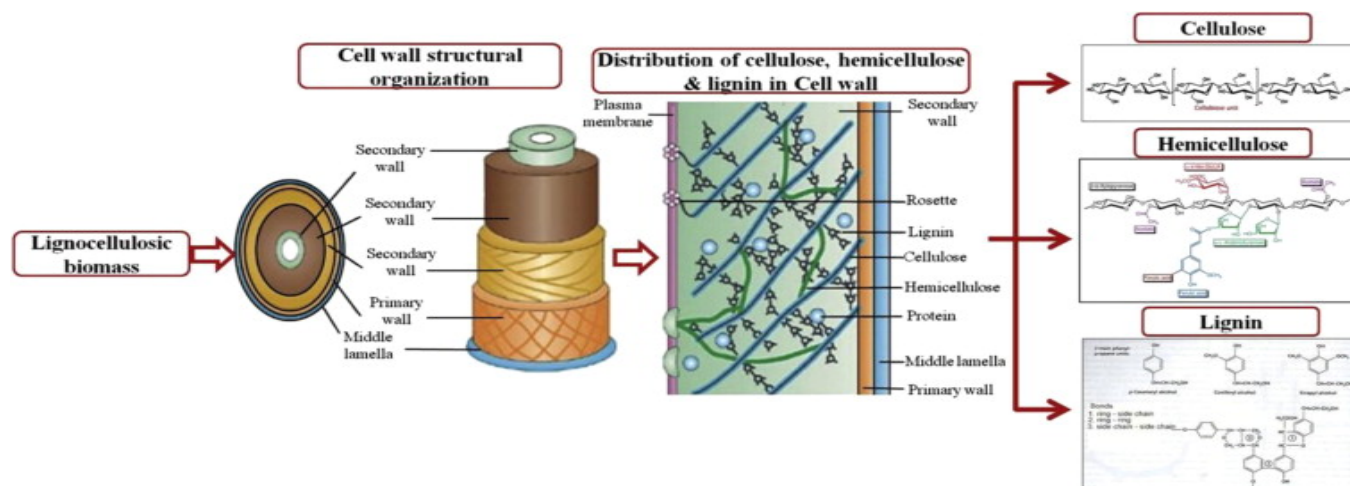
Από πρόσφατη απογραφή, έχει εκτιμηθεί ότι το σύνολο της άμεσα διαθέσιμης βιομάζας στην Ελλάδα συνίσταται από 7.500.000 περίπου τόνους υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών (σιτηρών, αραβόσιτου, βαμβακιού, καπνού, ηλιάνθου, κλαδοδεμάτων, κληματίδων, πυρηνόξυλου κ.ά.), καθώς και από 2.700.000 τόνους δασικών 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.).

Από τις παραπάνω ποσότητες βιομάζας, το ποσοστό τους εκείνο που προκύπτει σε μορφή υπολειμμάτων κατά τη δευτερογενή παραγωγή προϊόντων (εκκοκκισμός βαμβακιού, μεταποίηση γεωργικών προϊόντων, επεξεργασία ξύλου κ.ά.) είναι άμεσα διαθέσιμο, δεν απαιτεί ιδιαίτερη φροντίδα συλλογής, δεν παρουσιάζει προβλήματα μεταφοράς και μπορεί να τροφοδοτήσει απ'

ευθείας διάφορα συστήματα παραγωγής ενέργειας. Μπορεί, δηλαδή, η εκμετάλλευσή του να καταστεί οικονομικά συμφέρουσα. (ΚΑΠΕ, 1997)

I.1.3. Λιγνοκυτταρινούχα Βιομάζα

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι το πιο άφθονο και ανανεώσιμο υλικό στον κόσμο για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Η χρήση βιοκαυσίμων που παράγονται από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα θα μπορούσε να μειώσει την εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και να συμβάλει στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής. Καθώς επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση της περιβαλλοντικής ρύπανσης ιδίως στο θαλάσσιο περιβάλλον λόγω της προσροφητικής ικανότητας που διαθέτει. Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει μια σοβαρή εξέταση των παγκόσμιων ζητημάτων οικονομικής και περιβαλλοντικής ρύπανσης, με αποτέλεσμα να αυξάνεται όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον της έρευνας για την αξιοποίηση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. **Τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά είναι η πλέον υποσχόμενη πρώτη ύλη ως φυσικός και ανανεώσιμος πόρος απαραίτητος για τη λειτουργία των σύγχρονων βιομηχανικών κοινωνιών.** Μια σημαντική ποσότητα τέτοιων υλικών προέρχονται από υποπροϊόντα και κατάλοιπα της φυτικής παραγωγής όπως τα άχυρα, στελέχη αραβόσιτου, στελέχη βαμβακιάς, κλαδοδέματα, κλαδιά δένδρων, φύκη, , κυρίως από διάφορες βιομηχανίες βασιζόμενες σε γεωργικά προϊόντα.



Εικόνα 3: Διαγραμματική απεικόνιση του πλαισίου της λιγνοκυτταρίνης, κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης. (Menon & Rao, M., 2012)

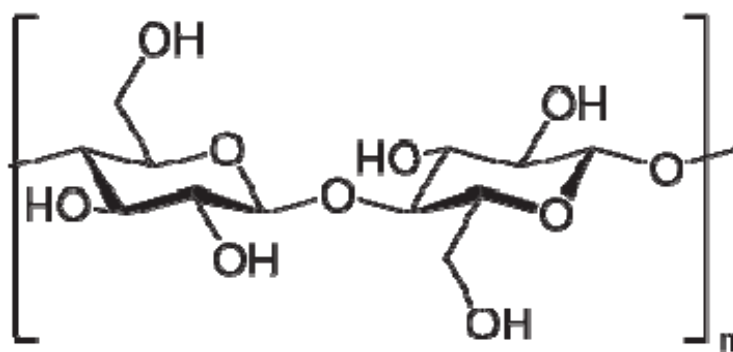
Δυστυχώς, μεγάλο μέρος της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας συχνά απορρίπτεται με τη καύση τους στην ύπαιθρο, η οποία δεν περιορίζεται μόνο στις αναπτυσσόμενες χώρες. Πρόσφατα, η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα έχει αποκτήσει αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον και ιδιαίτερη σημασία λόγω του ανανεώσιμου χαρακτήρα της. Ως εκ τούτου, οι τεράστιες ποσότητες λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας μπορεί δυνητικά να μετατραπεί σε διαφορετικά προϊόντα υψηλής αξίας, συμπεριλαμβανομένων των βιοκαυσίμων, υλικών με υψηλή ενεργειακή αξία, των προσροφητικών υλικών των φτηνών πηγών ενέργειας για τη μικροβιακή ζύμωση και την παραγωγή ενζύμων. (Anwar, Gulfranz, & Irshad, 2014)

Όλα τα φυτικά υλικά αποτελούνται κυρίως από τρία βασικά συστατικά, δηλ. **Κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη**. Τα λιγνοκυτταρινικά υλικά, συμπεριλαμβανομένων των γεωργικών αποβλήτων, των δασικών υπολειμμάτων, των αγρωστωδών και των ξυλωδών υλικών, έχουν μεγάλες δυνατότητες για παραγωγή βιοκαυσίμων. Τυπικά, το μεγαλύτερο μέρος της γεωργικής

λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας αποτελείται από περίπου 10 έως 25% λιγνίνη, 20 έως 30% ημικυτταρίνη και 40 έως 50% κυτταρίνη. (Anwar, Gulfranz, & Irshad, 2014)

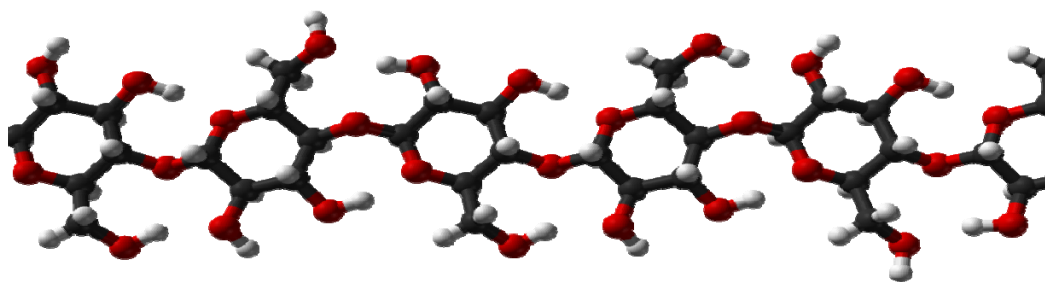
I.1.4. Κυτταρίνη (Cellulose)

Η κυτταρίνη (*Cellulose*) είναι μια οργανική ένωση με τον τύπο $(C_6H_{10}O_5)_n$, ένας πολυσακχαρίτης αποτελούμενος από μία γραμμική αλυσίδα μερικών εκατοντάδων έως πολλών χιλιάδων συνδεδεμένων μονάδων D-γλυκόζης β (1 \rightarrow 4). Η κυτταρίνη είναι ένα σημαντικό δομικό συστατικό του πρωτογενούς κυτταρικού τοιχώματος των πράσινων φυτών, πολλών μορφών φύκη και των ομυοκυττάρων. Ορισμένα είδη βακτηρίων το εκκρίνουν για να σχηματίσουν βιοφίλμ. Η κυτταρίνη είναι το πιο άφθονο οργανικό πολυμερές στη Γη. Η περιεκτικότητα σε κυτταρίνη των βαμβακερών ινών είναι 90%, της ξυλείας είναι 40-50% και η ξηρά κάνναβη είναι περίπου 57%. Εκτιμάται ότι η συνολική ποσότητα κυτταρίνης πάνω στη γή ανέρχεται σε $26 \cdot 10^{10}$ τόνους (περίπου το 40% της οργανικής ύλης που παράγεται με τη φωτοσύνθεση στα φυτά).



Εικόνα 4: Χημικός τύπος της κυτταρίνης αποτελείται από ένα γραμμικό πολυμερές μονάδων D-γλυκόζης που συνδέονται με β (1 \rightarrow 4) -γλυκοσιδικούς δεσμούς.

Η έρευνα της χημείας της κυτταρίνης άρχισε το 19^ο αιώνα. Ο Γάλλος Anselme Payen αναγνώρισε πρώτος ότι τα κυτταρικά τοιχώματα αποτελούνται από ένα πολυσαχαρίτη της γλυκόζης, διαπίστωσε ότι ο πολυσαχαρίτης αυτός αποτελούσε στοιχειώδη και ομοιόμορφο συστατικό όλων των φυτικών κυττάρων και τον ονόμασε cellulose (από το cell= κύτταρο). Από τότε, η φύση, οι ιδιότητες και οι δυνατότητες αξιοποίησης της κυτταρίνης αποτέλεσαν αντικείμενο πολλών ερευνητών. (Iqbal, 2013)



Εικόνα 5: Τρισδιάστατη απεικόνιση κυτταρίνης (μαύρο: άνθρακας, κόκκινο: οξυγόνο και λευκό: υδρογόνο).

Οι ανάγκες της σύγχρονης βιομηχανίας για απεριόριστες ποσότητες κυτταρίνης την φέρνει αντιμέτωπη με υλικά που προέρχονται από διαφορετικές φυτικές πηγές. Άχυρο, ξυλώδης ύλη, βαμβάκι, βλαστοί (κοτσάνια), εσωτερικοί φλοιοί, φλοιοί σπόρων κλπ. Η ετήσια παραγωγή γεωργικών υπολειμμάτων, κυρίως άχυρου είναι σημαντική πηγή κυτταρίνης. Συγκεκριμένα, το άχυρο που προέρχεται από κριθάρι, σιτάρι και ρύζι καθώς και τα κότσαλα και οι βλαστοί από το καλαμπόκι συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον μας ως πηγές κυτταρίνης. (Φιλίππου, 1986)

I.1.4.1.Θερμική αποικοδόμηση Κυτταρίνης

Η επίδραση της θερμικής ενέργειας πάνω στην κυτταρίνη εξαρτάται από το μέγεθος της ενέργειας (θερμοκρασία) και τον χρόνο επίδρασης. Η φυσική κυτταρίνη είναι αρκετά ανθεκτική σε θερμοκρασίες μέχρι 100-120°C . Σε θερμοκρασίες 150 -160°C ο βαθμός πολυμερισμού αρχίζει να μειώνεται ως αποτέλεσμα διάσπασης των μακρομορίων σε μικρότερα τμήματα.

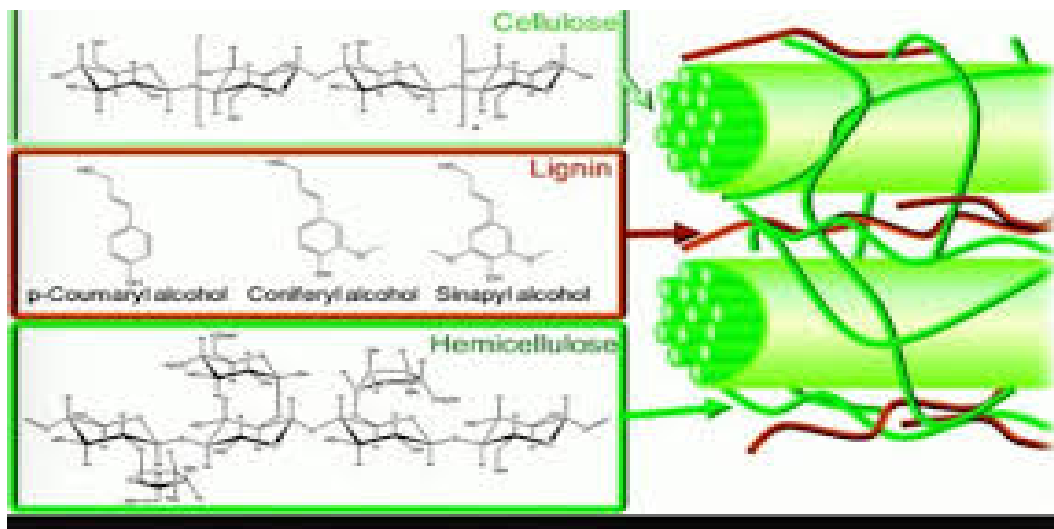
Η θέρμανση της κυτταρίνης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200°C έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη διάσπαση της δομής της. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C η κυτταρίνη πυρολύεται και παράγονται διάφορες μονομερείς ενώσεις, ενώ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 350°C διασπάται σε άνθρακα, υγρά και πτητικά συστατικά. (Wyman, 2005)

I.1.5. Ημικυτταρίνες (Hemi-cellulose)

Οι ημικυτταρίνες (*Hemi-cellulose*) είναι μίγμα συμπολυμερών ουσιών (πολυσακχαριτών) και μαζί με την κυτταρίνη και την λιγνίνη συγκροτούν τα κυτταρικά τοιχώματα των ξύλινων ιστών. Η παρουσία των ημικυτταρινών στη φύση είναι στενά συνδεδεμένη με την παρουσία της κυτταρίνης και της λιγνίνης. Όλα τα ξυλώδη φυτά εκτός από κυτταρίνη περιέχουν και ημικυτταρίνες και λιγνίνη.

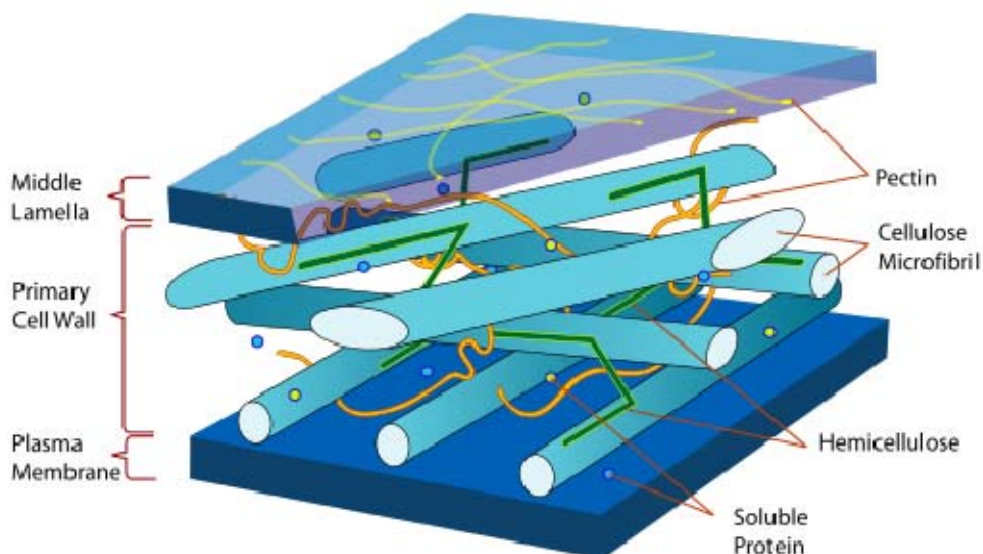
Τα άχυρα περιέχουν αραβινάνη, γαλακτάνη και ξυλάνη, ενώ το μαννάνιο αποτελεί συστατικό της ημικυτταρίνης σκληρού ξύλου και μαλακής ξυλείας.. Οι

φυτικές ίνες που δεν περιέχουν λιγνίνη (π.χ. βαμβάκι) δεν περιέχουν ούτε ημικυτταρίνες. Ενώ η κυτταρίνη είναι κρυσταλλική, ισχυρή και ανθεκτική στην υδρόλυση, η ημικυτταρίνη έχει τυχαία, άμορφη δομή με μικρή αντοχή. Επίσης εύκολα υδρολύεται από αραιά οξέα ή βάσης, καθώς και μυριάδες ένζυμα ημικελλουλάση.



Εικόνα 6: Δομή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας.

Οι ημικυτταρίνες είναι συλλογικός όρος και αναφέρεται σε μίγμα πολυμερών μορίων (πολυσακχαριτών) τα οποία δομούνται από δύο ή περισσότερα απλά σάκχαρα. Πλήρης υδρόλυση των ημικυτταρινών μας δίνει τις εξόζες D- γλυκόζη, D- μαννόζη, D-γαλακτόζη, Ουρανικά οξέα και τις πεντόζες D- ξυλόζη, L-αραβινόζη και σπανιότερα L- ραμνόζη και L- φουκόζη. (Anwar, Gulfraz, & Irshad, 2014)

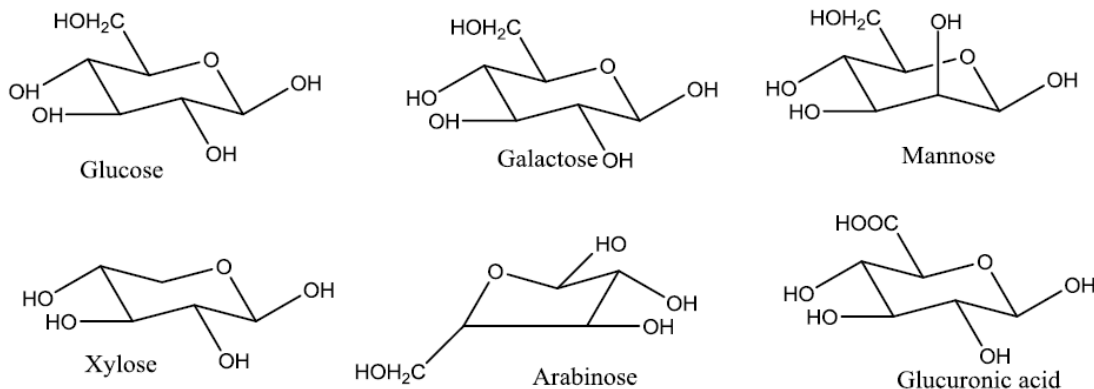


Εικόνα 7: Η διάταξη κυτταρίνης και άλλων πολυσακχαριτών σε ένα τοίχωμα φυτικών κυττάρων.

Η βιολογική λειτουργία των ημικυτταρινών στα φυτά και στα δένδρα δεν είναι τελείως εξακριβωμένη. Το μεγάλο ποσοστό με το οποίο συμμετέχουν στην δόμηση των κυτταρικών τοιχωμάτων δείχνει ότι η λειτουργία τους είναι κατά κύριο λόγο μηχανική.

Οι μοριακές ιδιότητες δεν επιτρέπουν στις ημικυτταρίνες να σχηματίσουν από μόνες τους μηχανικώς ισχυρά υλικά όπως συμβαίνει με την κυτταρίνη. Κύριος προορισμός τους όπως και της λιγνίνης στο ξύλο φαίνεται να είναι η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των μικροϊνιδίων της κυτταρίνης. Μαζί με την λιγνίνη δρουν ως συγκολλητικές ουσίες και συγκρατούν τα μόρια και τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης όπως και τα κύτταρα μεταξύ τους στη δόμηση του φυτικού ιστού. Το σύμπλοκο «κυτταρίνη-ημικυτταρίνη-λιγνίνη» θα μπορούσε να συσχετιστεί με τα σύνθετα ενισχυμένα υλικά που παρασκευάζει ο άνθρωπος (πχ σκυρόδεμα) όπου τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης είναι εμβυθισμένα στο άμορφο υλικό «ημικυτταρίνης-λιγνίνης». Η κυτταρίνη

προσδίδει υψηλή αντοχή σε αξονικό εφελκυσμό ενώ οι ημικυτταρίνες και η λιγνίνη προσδίδουν αντοχή σε κάμψη, θλίψη και κρούση.



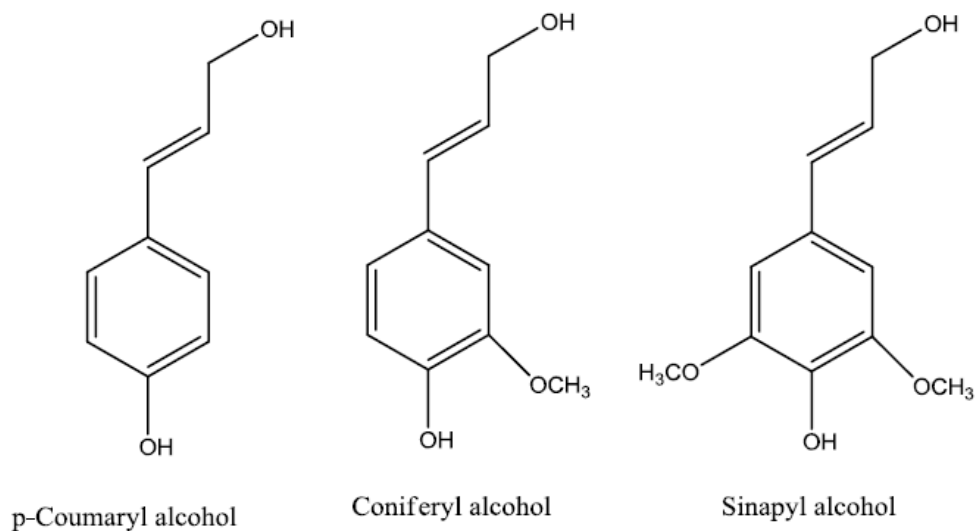
Εικόνα 8: Δομικά στοιχεία ημικυτταρίνης

Τα κλάσματα των ημικυτταρινών που είναι διαλυτά στο νερό όπως το άμυλο πιστεύεται ότι έχουν αποταμιευτική αποστολή. Υπάρχει επίσης η άποψη ότι οι ημικυτταρίνες ελέγχουν την ισορροπία υγρασίας στα ζωντανά δέντρα ή φυτά και ότι ο ρόλος τους είναι υδροδυναμικός. Η υδροφιλία των ημικυτταρινών όπως και το γεγονός ότι οι ημικυτταρίνες απαντούν σε μεγαλύτερα ποσοστά στα παρεγχυματικά κύτταρα ενισχύουν τις παραπάνω απόψεις. (Φιλίππου, 1986)

1.1.6. Λιγνίνη (*Lignin*)

Η λιγνίνη είναι γενικά το πιο πολύπλοκο και το πιο μικρό κλάσμα, που αντιπροσωπεύει περίπου το 10 με 25% της βιομάζας κατά βάρος. Σε αντίθεση όμως με την κυτταρίνη δεν απαντά σε όλα τα φυτικά είδη. Τα πρωτόφυτα (βακτήρια, βρύα, λειχήνες, φύκη κ.α) δεν περιέχουν λιγνίνη. Η λιγνίνη έχει ένα ετερογενές πολυμερές μακράς αλυσίδας που αποτελείται κατά κύριο λόγο από

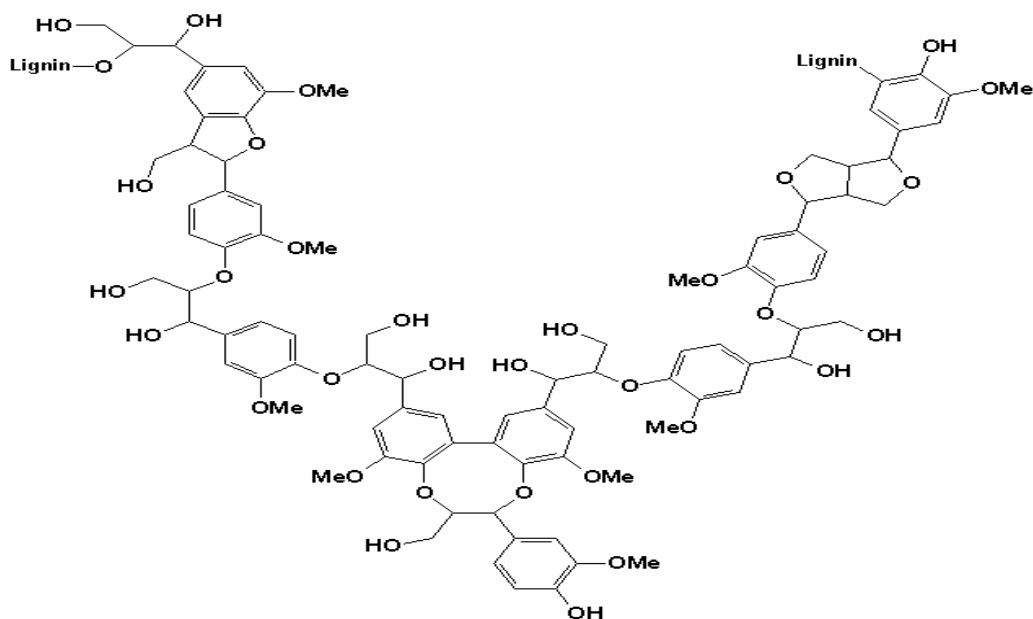
μονάδες φαινυλο-προπανίου οι οποίες συνηθέστερα συνδέονται με δεσμούς αιθέρα. Η λιγνίνη δρα σαν κόλλα γεμίζοντας το χάσμα μεταξύ και γύρω από την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη με τα πολυμερή. Είναι παρούσα σε όλες τις φυτικές βιομάζες. Ως εκ τούτου, θεωρείται υποπροϊόν ή ως υπόλειμμα στην διαδικασία παραγωγής βιοαιθανόλης. Η λιγνίνη αποτελείται από ένα πολύπλοκο και μεγάλο πολυμερές φαινυλο-προπανίου, μεθοξυ-ομάδων και πολυφαινολικής ουσίας χωρίς υδατάνθρακες, οι οποίες δεσμεύουν μαζί το συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των. (Menon & Rao, M., 2012)



Εικόνα 9: Λιγνίνη κατά Adler

Η λιγνίνη δεν απαντά ελεύθερη στη φύση, αλλά είναι πάντα στενά συνδεδεμένη με την παρουσία της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών. Η βιολογική εναπόθεση της στα κυτταρικά τοιχώματα γίνεται μετά τον σχηματισμό και εναπόθεση των πολυσαχαριτών. Τα νεοαναπτυσσόμενα κύτταρα στη καμβιακή ζώνη περιέχουν λίγη ή καθόλου λιγνίνη. Η εναπόθεση της λιγνίνης αποτελεί το τελευταίο στάδιο ανάπτυξης των κυττάρων.

Ο βιολογικός προορισμός της λιγνίνης στα ζώντα φυτά είναι να σχηματίζει με την κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες ιστούς ικανούς να βαστάζουν το υπέργειο τμήμα των φυτών και ανθεκτικούς στην επίδραση μηχανικών δυνάμεων του περιβάλλοντος. Από δομική άποψη η λιγνίνη μαζί με τις ημικυτταρίνες αποτελεί το υλικό μέσα στο οποίο είναι εμβυθισμένα τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης με τρόπο ώστε το σύμπλοκο κυτταρίνη- λιγνίνη – ημικυτταρίνες να σχηματίζει ένα ισχυρό μηχανικά υλικό. (Wymer & Charles E., 1994)



Εικόνα 10: Συντακτικός τύπος λιγνίνης

Το ποσοστό συμμετοχής της λιγνίνης στη δόμηση των κυτταρικών τοιχωμάτων ποικίλει στα διάφορα φυτικά είδη. Στα διάφορα δέντρα κυμαίνεται από 18 – 40%. Στα υδρόβια και ποώδη φυτά το ποσοστό της λιγνίνης είναι μικρότερο. Η κατανομή της λιγνίνης στα κυτταρικά τοιχώματα δεν είναι ομοιόμορφη. Η μεσοκυττάρια στρώση και το πρωτογενές τοίχωμα έχουν μεγάλη συγκέντρωση λιγνίνης. Το ποσοστό της λιγνίνης διαφέρει επίσης στα διάφορα τμήματα των δέντρων και επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες αύξησης των δένδρων.

Η έρευνα της λιγνίνης άρχισε με τον Rayen το 1838 και συνεχίζεται με μεγάλο ενδιαφέρον από τους χημικούς, τους βοτανολογους και τους τεχνολόγους τόσο από την άποψη της χημικής δομής, των χημικών ιδιοτήτων, της βιοσύνθεσης, και της βιολογικής λειτουργίας όσο και από την άποψη της βιομηχανικής αξιοποίησης της. Μεγάλες ποσότητες λιγνίνης παραμένουν σήμερα αχρησιμοποίητες ως υπολείμματα χημικής παραγωγής χαρτοπολτού και σακχάρων και αποτελούν μεγάλη πρόκληση για έρευνα με σκοπό την εξεύρεση οικονομικών μεθόδων αξιοποίησης της. Πιστεύεται ότι από την λιγνίνη είναι δυνατό να παραχθούν πολλές από τις χημικές ενώσεις που βρίσκονται στο πετρέλαιο. (Wymer & Charles E., 1994)

I.1.6.1. Θερμική αποικοδόμηση Λιγνίνης

Η λιγνίνη είναι περισσότερο ανθεκτική στην επίδραση της θερμότητας από ότι οι πολυσακχαρίτες. Θέρμανση μέχρι τους 150 – 160°C δεν προκαλεί ουσιαστικές αλλοιώσεις στη δομή της λιγνίνης. Σε θερμοκρασίες 170-200°C η λιγνίνη αποκτά πλαστικές ιδιότητες. Η θερμοκρασία μαλάκωσης ή υαλώδους μετάπτωσης (softening temperature) διαφέρει στα διάφορα είδη ξύλου και στα διάφορα είδη ξύλου και στα διάφορα παρασκευάσματα λιγνίνης και επηρεάζεται δραστικά από το ποσοστό της υγρασίας.

Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (200-300°C) αρχίζει αποπολυμερισμός του μεγαλομορίου της λιγνίνης με τη διάσπαση κυρίως αιθερικών δεσμών και την παραγωγή αερίων προϊόντων. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C επέρχεται πλήρης αποπολυμερισμός της λιγνίνης και παράγονται άνθρακας, πίσσα (κυρίως μίγμα ενός μεγάλου αριθμού φαινολικών παραγώγων), υγρά προϊόντα (οξικό οξύ, μεθανόλη, ακετόνη) και αέρια προϊόντα (CO, CO₂, μεθάνιο, αιθάνιο

κ.α). Η λιγνίνη δίνει κατά 50% περισσότερο άνθρακα και διπλάσιο ποσοστό πίσσας από ότι η κυτταρίνη. Οι διαφορές στο ποσοστό των αερίων προϊόντων είναι αποτέλεσμα της μεγαλύτερης ανθεκτικότητας της λιγνίνης στη θερμική διάσπαση. (Φιλίππου, 1986)

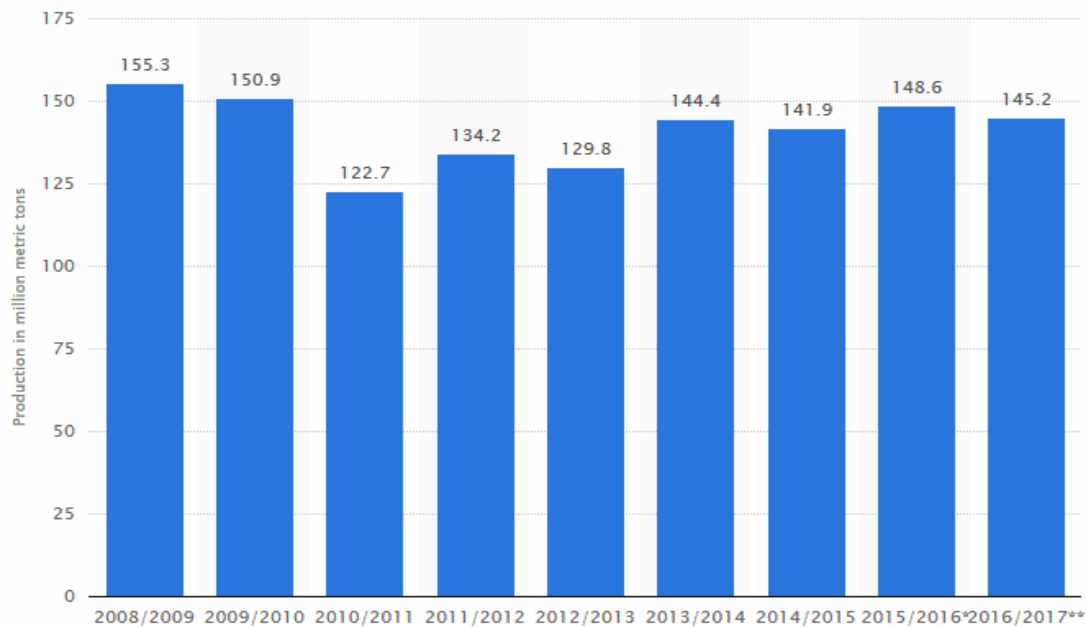
1.1.7. Άχυρο Κριθαριού (*Barley Straw*)

Το **κριθάρι** είναι δημητριακός καρπός του αγγειόσπερμου, μονοκοτυλήδονου φυτού του είδους Κριθή η κοινή (*Hordeum vulgare*) της οικογένειας των Ποοειδών (*Poaceae*) ή Αγρωστωδών (*Gramineae*). Καλλιεργείται και χρησιμοποιείται από τα πολύ παλιά χρόνια και σε μεγάλη ποικιλία κλιμάτων. Σήμερα χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για την παρασκευή ψωμιού, μύρας αλλά και ζωοτροφών. Σύμφωνα με στοιχεία του 2006, στην Ελλάδα παράγονται 250.000 τόνοι σε 1.017 χιλ. στρέμματα (Martínez & Foster, 1998)



Εικόνα 11: Σχέδιο του κριθαριού καθώς και λεπτομέρειες του φυτού όπως τα φύλλα και ο καρπός του.

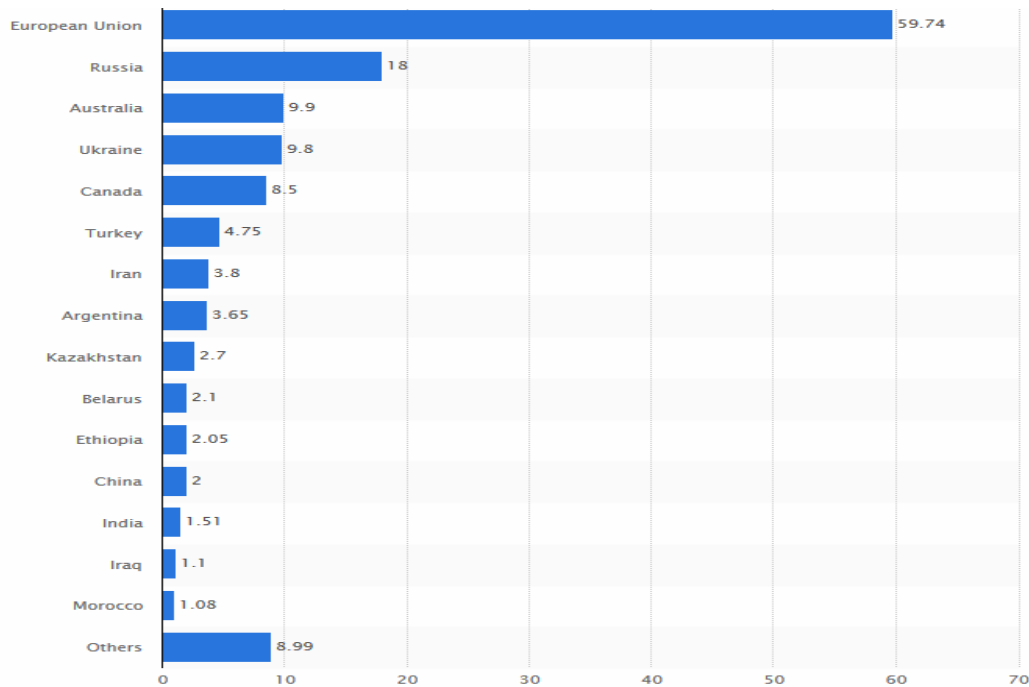
Το κριθάρι ήταν ένα από τα πρώτα δημητριακά που καλλιεργήθηκαν από τον άνθρωπο στην Εύφορη Ημισέληνο (αλλιώς ονομαζόμενη η Εγγύς Ανατολή – γη η οποία σήμερα εκτείνεται στο Ιράκ, τη Συρία, την Παλαιστίνη, το Ισραήλ και το Λίβανο) και για χιλιάδες χρόνια αποτελούσε μια από τις κύριες τροφές του. Ο σπόρος εμφανίστηκε στο ίδιο χρονικό διάστημα όπως το μονόκοκκο και δίκοκκο σιτάρι (*Triticum monococcum*, *Triticum boeoticum* ή αλλιώς *baeoticum* και *Triticum dicoccum*, αντιστοίχως). Οι σημερινές ποικιλίες φαίνεται να προέρχονται από το άγριο κριθάρι (*Hordeum vulgare*, υποείδος *Spontaneum*), το οποίο φυτρώνει από την Κασπία Θάλασσα και τον Καύκασο μέχρι την Ερυθρά Θάλασσα και από τη Βόρεια Αφρική και την Κρήτη στα δυτικά μέχρι το Θιβέτ στα ανατολικά. Τα αρχαιότερα ευρήματα σπόρων άγριου κριθαριού προέρχονται από το Ohalo II, οικισμό στο νότιο άκρο της Θάλασσας της Γαλιλαίας, τα υπολείμματα χρονολογούνται από την επιπαλαιολιθική περίοδο, περίπου από το 8500 π.Χ. Το πρώτο εξημερωμένο κριθάρι εμφανίζεται σε στρώμα της Ακεραμικής Νεολιθικής στην Εγγύς Ανατολή, όπως τα στρώματα Προκεραμικής Νεολιθικής Β' στο *Τελ Αμπού Huraira* (αραβ. *تل أبو حوريه*) στη Συρία. Η μύρα από κριθάρι ήταν πιθανώς το πρώτο ποτό που αναπτύχθηκε από νεολιθικό άνθρωπο. Κριθάρι έχει καλλιεργηθεί στην κορεατική χερσόνησο από την Πρώιμη Περίοδο Αγγειοπλαστικής Mumun (περ. 1500-850 π.Χ.) μαζί με κεχρί, σιτάρι, όσπρια κ.α. (Martínez & Foster, 1998)



© Statista 2017

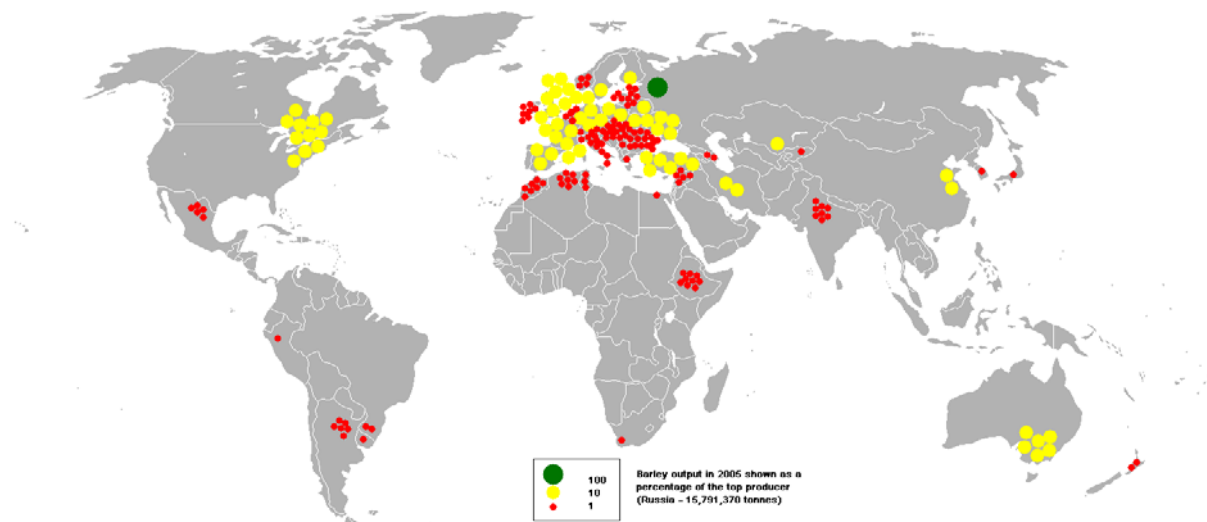
Διάγραμμα 1: Παγκόσμια παραγωγή κριθαριού ανά έτος, από το 2008 μέχρι το 2017. (Statista, 2017)

Το τετράστοιχο κριθάρι (*Hordeum vulgare* ή *tetrastichon*) είναι διαδεδομένο ως σήμερα στη Ρωσία, το Τουρκεσταν, τη Βόρειο Αφρική, αλλά και στη Βόρειο Αμερική. Σε αυτόν τον τύπο ανήκουν οι ποικιλίες που αντέχουν στο κρύο περισσότερο από κάθε άλλο κριθάρι, ενώ το εξάστοιχο κριθάρι (*Hordeum hexastichon*), μορφή που καλλιεργείται από πολύ παλιά εποχή έως σήμερα στη νότια Ευρώπη και την ανατολική Ασία, απεικονίζεται καθαρά σε μερικά από τα αρχαιότερα νομίσματα στην Ευρώπη. Παράλληλα με το δίκοκκο σιτάρι, το κριθάρι ήταν ένα από τα βασικά δημητριακά στην αρχαία Αίγυπτο για ψωμί και μύρα. Το γενικό όνομα για το κριθάρι ήταν *jt* (σύμφωνα με υποθέσεις προφερόταν "ιτ", με μακρό ήχο "ι"), ενώ στην Άνω Αίγυπτο αναφέρεται *šma* και ήταν ένα σύμβολο της χώρας. Ο όρος των Σουμερίων ήταν *akiti*.



Διάγραμμα 2 Παραγωγή κριθαριού ανά χώρα (εκατ.τόνους). (Statista, 2017)

Το κριθάρι καλλιεργείται σε πολλές περιοχές του κόσμου για πολιτιστικούς και οικονομικούς λόγους, είναι ένας από τους πλέον προσαρμοσμένους καρπούς δημητριακών, με παραγωγή σε κλίματα που κυμαίνεται από τις περιοχές κάτω από την Αρκτική έως την υποτροπική ζώνη. Το κριθάρι καλλιεργείται γενικά σαν καλοκαιρινή καλλιέργεια σε εύκρατες περιοχές καθώς και ως χειμερινή καλλιέργεια σε τροπικές περιοχές. Το κριθάρι είναι η τέταρτη μεγαλύτερη παραγωγή δημητριακών στον κόσμο που έχει σχεδόν σταθερή παγκόσμια παραγωγή. Το 2009/10, η συνολική παραγωγή ανερχόταν σε 149 εκατομμύρια τόνους, ενώ η μέση παραγωγή από το 2000-2008 ήταν 136 εκατομμύρια τόνοι. Ο παρακάτω χάρτης παρουσιάζει τη διανομή της παραγωγής ανά χώρα το 2005. (Daniel & Hopf, 2000)



Εικόνα 12: Χώρες στις οποίες έχουμε παραγωγή κριθαριού.:

Από το παραπάνω γράφημα, φαίνεται η Ευρωπαϊκή Ένωση-28 να είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός κριθαριού. Τα πρόσφατα στοιχεία δείχνουν ότι η ΕΕ-28 έχει παραγωγή κριθαριού 56 εκατομμυρίων τόνων, από την παγκόσμια παραγωγή 135 εκατομμυρίων τόνων το έτος 2010/2011, σύμφωνα με τα στοιχεία στον ιστοχώρο παγκόσμιου εμπορίου Alibaba5. Το 2014, ο κριθάρι κατέλαβε την τέταρτη θέση μεταξύ των σιτηρών σε παραγόμενη ποσότητα (144 εκατομμύρια τόνοι) πίσω από τον καλαμπόκι, το ρύζι και το σιτάρι. (Food and Agriculture Organization Corporate, 2016) (Statista, 2017)

Το κριθάρι έχει πολλές οικονομικές χρήσεις σήμερα. Το κριθάρι παράγεται κυρίως ως ζωοτροφή. Για παράδειγμα, πάνω από το μισό κριθάρι που καλλιεργείται στις Ηνωμένες Πολιτείες χρησιμοποιείται για ζωοτροφές. Το κριθάρι ως τροφή έχει την ίδια θρεπτική αξία με το καλαμπόκι. Το κριθάρι έχει υψηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες, με μέτριες ποσότητες πρωτεΐνης, ασβεστίου και φωσφόρου. Έχει επίσης μικρές ποσότητες βιταμινών Β. Ολόκληρος ο πυρήνας του κριθαριού χρησιμοποιείται ως τροφή αφού έχει υποβληθεί σε κύλινδρο με ατμό ή έχει περάσει από διαδικασία άλεσης. Τα υποπροϊόντα από τη διαδικασία ζυθοποίησης και

βλαστών βύνης χρησιμοποιούνται επίσης σε ζωοτροφές. Διαπιστώνεται ότι το δικοκκο κριθάρι χρησιμοποιείται συχνότερα για ζωοτροφές επειδή παράγει υψηλότερο βάρος και ανώτερη παραγωγή πυρήνων. Το κριθάρι χρησιμοποιείται επίσης για την παραγωγή μύρας και ορισμένων κρασιών. Περίπου το 25% της κριθής εκτροφής στις Ηνωμένες Πολιτείες χρησιμοποιείται για βύνη, ενώ το 80% χρησιμοποιείται στην παραγωγή μύρας, το 14% χρησιμοποιείται για την παραγωγή αποσταγμένης αλκοόλης και το 6% χρησιμοποιείται για το σιρόπι βύνης, το βύνη και το πρωινό. Μια μικρή ποσότητα κριθαριού που παράγεται χρησιμοποιείται για ανθρώπινη τροφή με τη μορφή μαργαριταριών ή με τη μορφή αλεύρου χυλό. Μερικές φορές η κριθή συλλέγεται ως καλλιέργεια σε ορισμένες περιοχές. Μόνο ομαλές ποικιλίες ή φράουλες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή χόρτου. Το χειμερινό κριθάρι μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για σανό εάν παστεριωθεί πριν αρχίσουν να αναπτύσσονται τα στελέχη. Η ποσότητα κριθής που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αιθανόλης έχει αυξηθεί σημαντικά καθώς και για τη παραγωγή πελετ . (Han, 2011)

I.2. Προσροφητικά Υλικά

I.2.1. Προσρόφηση

Η **προσρόφηση** είναι ιδιότητα που παρουσιάζουν κάποια υλικά να δεσμεύουν στην επιφάνειά τους κάποια άλλη ουσία. Προσρόφηση είναι η προσκόλληση ατόμων, ιόντων ή μορίων ενός αερίου, υγρού, ή διαλυμένου στερεού σε μία επιφάνεια. . Ο Γερμανός φυσικός Heinrich Kayser επινόησε τον όρο «προσρόφηση» το 1881. Η διεργασία αυτή δημιουργεί έναν υμένα του προσροφόμενου υλικού (*absorbate*) στην επιφάνεια του μέσου που προσροφά (*absorbent*). Η διεργασία αυτή διαφέρει από την απορρόφηση, στην οποία ένα υγρό διαπερνά ένα υγρό ή ένα στερεό ή διαλύεται σε αυτό. Η προσρόφηση είναι μια διεργασία που επιτελείται στην επιφάνεια, ενώ η απορρόφηση αφορά στο σύνολο του όγκου του υλικού. Ο όρος ρόφηση (*sorption*) περιλαμβάνει και τις δύο διεργασίες, ενώ εκρόφηση (*desorption*) είναι η αντίστροφη. (CALVERT, 1990)

Παρόμοια με την επιφανειακή τάση, η προσρόφηση είναι συνέπεια της επιφανειακής ενέργειας. Σε ένα χύμα υλικό όλες οι απαιτήσεις των δεσμών (είτε ιονικών, είτε ομοιοπολικών, ή μεταλλικών) στα άτομα που το αποτελούν συμπληρώνονται από άλλα άτομα του υλικού. Ωστόσο, τα άτομα στην επιφάνεια δεν περιβάλλονται πλήρως από άλλα άτομα του υλικού και επομένως ελκύουν προσροφόμενα υλικά. Η ακριβής φύση των δεσμών εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των υλικών που συνδέονται, αλλά η διεργασία της προσρόφησης γενικότερα κατηγοριοποιείται ως φυσιορόφηση (*physisorption*), χαρακτηριστική των αδύναμων van der Waals δυνάμεων ή χημειορρόφηση (*chemisorption*), χαρακτηριστική των ομοιοπολικών δεσμών. Προσρόφηση επίσης μπορεί επίσης να προκληθεί από ηλεκτροστατική έλξη. (Czelej, Cwieka, & Kurzydowski, 2016)

Για παράδειγμα στις μάσκες αερίων, οι δηλητηριώδεις ουσίες του αναπνέοντος αέρος δεσμεύονται, περνώντας από στρώμα άνθρακος. Ο ενεργός άνθρακας με την ιδιότητα της προσρόφησης παρουσιάζει ευρύτατη χρήση όπως σε οικιακές ηλεκτρικές συσκευές (π.χ φριτέζες), καθαρισμού αέρος κλειστών χώρων κλπ. (Foo & Hameed, 2010)

Η προσρόφηση υπάρχει σε πολλά φυτικά, φυσικά, βιολογικά και χημικά συστήματα, που χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές όπως για παράδειγμα ετερογενείς καταλύτες ενεργού άνθρακα, τα οποία συλλαμβάνουν και χρησιμοποιούν την απορριπτόμενη θερμότητα για παροχή κρύου νερού για κλιματισμό (*adsorption chillers*), τις συνθετικές ρητίνες, την αύξηση της χωρητικότητας αποθήκευσης ανθρακούχων καρβιδίων και τον καθαρισμό του νερού. Η προσρόφηση, η ανταλλαγή ιόντων και η χρωματογραφία είναι διεργασίες προσρόφησης στις οποίες ορισμένα προσροφητικά μεταφέρονται επιλεκτικά από την υγρή φάση στην επιφάνεια των αδιάλυτων και άκαμπτων σωματιδίων που αιωρούνται σε ένα δοχείο ή συσκευάζονται σε μια στήλη. (Foo & Hameed, 2010)

1.2.2. Προσροφητικά Υλικά

Τα προσροφητικά υλικά κατέχουν κεντρική θέση σε εφαρμογές καταπολέμησης ρύπανσης. Αυτό οφείλεται στο ότι για μια ποικιλία χημικών συστάσεων και μεθόδων παρασκευής, το πορώδες του υλικού προσδιορίζει τα φαινόμενα προσρόφησης, την δυναμική της επιφανειακής δέσμευσης και άλλες φυσικοχημικές διαδικασίες. Μερικά παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι η χητοσάνη, οι φυσικοί ζεόλιθοι, οι πηλοί, η τύρφη, η ιπτάμενη τέφρα, ο ενεργός άνθρακας, η λιγνίνη κ.ά.

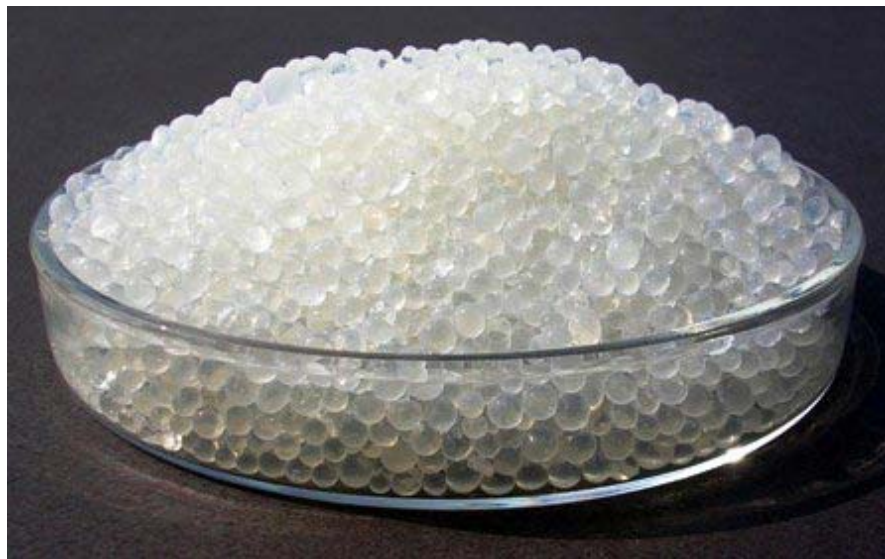
Τα προσροφητικά χρησιμοποιούνται συνήθως με τη μορφή σφαιρικών σφαιριδίων, ράβδων, μορφοποιημένων μορφών ή μονόλιθων με υδροδυναμική ακτίνα μεταξύ 0,25 και 5 mm. Πρέπει να έχουν υψηλή αντοχή στην τριβή, υψηλή θερμική σταθερότητα και μικρές διαμέτρους πόρων, πράγμα που έχει ως αποτέλεσμα την υψηλότερη εκτεθειμένη επιφάνεια και συνεπώς την υψηλή ικανότητα προσρόφησης. Τα προσροφητικά πρέπει επίσης να έχουν διακεκριμένη δομή πόρων που να επιτρέπει τη γρήγορη μεταφορά των αερίων ατμών.

Τα περισσότερα βιομηχανικά προσροφητικά εμπίπτουν σε μία από τις τρεις κατηγορίες:

- Οι ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο - Είναι τυπικά υδρόφιλες και πολικές, συμπεριλαμβανομένων υλικών όπως πυριτική γέλη και ζεόλιθοι.
- Οι ενώσεις με βάση τον άνθρακα - Είναι τυπικά υδρόφοβες και μη πολικές, συμπεριλαμβανομένων υλικών όπως ο ενεργός άνθρακας και ο γραφίτης.
- Οι ενώσεις με πολυμερή βάσεις - Είναι πολικές ή μη πολικές λειτουργικές ομάδες σε μια πορώδη πολυμερή μήτρα. (Scopelliti, et al., 2010)

I.2.2.1. Οξείδιο του πυριτίου

Το οξείδιο του πυριτίου είναι μια χημικώς αδρανής, μη τοξική, πολική και με σταθερές διαστάσεις (<400 ° C ή 750 ° F) άμορφη μορφή SiO₂. Παρασκευάζεται με την αντίδραση μεταξύ πυριτικού νατρίου και οξικού οξέος, η οποία ακολουθείται από μια σειρά διεργασιών μετεπεξεργασίας όπως η γήρανση, η δεξαμενή κλπ. Αυτές οι μέθοδοι επεξεργασίας έχουν ως αποτέλεσμα διάφορες κατανομές μεγέθους πόρων.



Εικόνα 13: Σφαιρίδια Οξειδίου του πυριτίου.

Το πυρίτιο χρησιμοποιείται για την ξήρανση του αέρα επεξεργασίας (π.χ. οξυγόνο, φυσικό αέριο) και για την προσρόφηση βαρέων (πολικών) υδρογονανθράκων από φυσικό αέριο. (Cheraghian, 2017)

1.2.2.2 Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι φυσικά ή συνθετικά κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά, τα οποία έχουν ένα δίκτυο επαναλαμβανόμενων πόρων και απελευθερώνουν νερό σε υψηλή θερμοκρασία. Οι ζεόλιθοι έχουν πολική φύση.

Κατασκευάζονται με υδροθερμική σύνθεση αργιλοπυριτικού νατρίου ή άλλης πηγής πυριτίου σε αυτόκλειστο που ακολουθείται από ανταλλαγή ιόντων με ορισμένα κατιόντα (Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+). Η διάμετρος των καναλιών ζεολίθου συνήθως κυμαίνεται από 2 έως 9 Å. Η διαδικασία ανταλλαγής ιόντων ακολουθείται από ξήρανση των κρυστάλλων, τα οποία μπορούν να σφαιροποιηθούν με ένα συνδετικό υλικό για να σχηματίσουν μακροπορώδη σφαιρίδια.



Εικόνα 14: Σφαιρίδια ζεόλιθου.

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται στην ξήρανση του αέρα επεξεργασίας, για την απομάκρυνση του CO₂ από το φυσικό αέριο, για την απομάκρυνση του CO από το αέριο αναμόρφωσης, τον διαχωρισμό του αέρα, την καταλυτική πυρόλυση και την καταλυτική σύνθεση και αναμόρφωση.

Οι μη πολικοί (πυριτιούχοι) ζεόλιθοι συντίθενται από πηγές διοξειδίου του πυριτίου χωρίς αλουμίνιο ή με την απομάκρυνση των ζεολίθων που περιέχουν αλουμίνιο. Η διαδικασία αποβαλλίωσης γίνεται με κατεργασία του ζεολίθου με ατμό σε υψηλές θερμοκρασίες, τυπικά μεγαλύτερες από 500 ° C (930 ° F). Αυτή η θερμική επεξεργασία υψηλής θερμοκρασίας διασπά τους δεσμούς αλουμινίου-οξυγόνου και το άτομο αλουμινίου εκδιώκεται από το ζεόλιθο. (Breck, 1973)

1.2.2.3. Ενεργός Άνθρακας

Ο Ενεργός άνθρακας είναι ένα εξαιρετικά πορώδες, άμορφο στερεό που αποτελείται από μικροκρυσταλλίτες με ένα πλέγμα γραφίτη, συνήθως παρασκευάζονται σε μικρά σφαιρίδια ή σε πούδρα. Είναι μη-πολικός και φθηνός. Ένα από τα κύρια μειονεκτήματά του είναι ότι αντιδρά με οξυγόνο σε μέτριες θερμοκρασίες (πάνω από 300 ° C). Η ισοθερμία του αζώτου με ενεργό άνθρακα παρουσιάζει χαρακτηριστικά μικροπόρους συμπεριφορά τύπου I.



Εικόνα 15: Ενεργός Άνθρακας

Ο Ενεργός άνθρακας μπορεί να κατασκευαστεί από ανθρακούχο υλικό, συμπεριλαμβανομένου του άνθρακα (ασφαλτούχου, υπο-θειώδους και λιγνίτη), τύρφης, ξύλου ή κελύφους (π.χ. καρύδας). Η διαδικασία παρασκευής αποτελείται από δύο φάσεις, το σκελετό και την

ενεργοποίηση. Η διαδικασία ανθρακώσεως περιλαμβάνει την ξήρανση και στη συνέχεια τη θέρμανση για τη διαχωρισμό παραπροϊόντων, συμπεριλαμβανομένων των πίσων και άλλων υδρογονανθράκων από την πρώτη ύλη, καθώς και για την απομάκρυνση των παραγόμενων αερίων. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με θέρμανση του υλικού πάνω από 400 ° C (750 ° F) σε μια ατμόσφαιρα χωρίς οξυγόνο που δεν μπορεί να υποστηρίξει την καύση. Τα ανθρακοποιημένα σωματίδια στη συνέχεια "ενεργοποιούνται" με έκθεση σε οξειδωτικό παράγοντα, συνήθως ατμό ή διοξείδιο του άνθρακα σε υψηλή θερμοκρασία. Αυτός ο παράγοντας καίει τις δομές αποκλεισμού των πόρων που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της φάσης του άνθρακα και έτσι αναπτύσσουν μια πορώδη, τρισδιάστατη δομή πλέγματος γραφίτη. Το μέγεθος των πόρων που αναπτύσσονται κατά την ενεργοποίηση είναι συνάρτηση του χρόνου που περνούν σε αυτό το στάδιο. Οι μεγαλύτεροι χρόνοι έκθεσης έχουν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερα μεγέθη πόρων. Οι πιο δημοφιλείς άνθρακες υδατικής φάσης είναι ασφαλικές λόγω της σκληρότητας, της αντοχής στην τριβή, της κατανομής μεγέθους πόρου και του χαμηλού κόστους, αλλά η αποτελεσματικότητά τους πρέπει να δοκιμάζεται σε κάθε εφαρμογή για τον προσδιορισμό του βέλτιστου προϊόντος.

Ο Ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται για την προσρόφηση οργανικών ουσιών και μη πολικών προσροφητικών ενώ χρησιμοποιείται επίσης συνήθως για την επεξεργασία των αποβλήτων (και των λυμάτων). Είναι το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο προσροφητικό, καθώς οι περισσότερες από τις χημικές του (π.χ. ομάδες επιφανειών) και οι φυσικές ιδιότητες (π.χ. κατανομή μεγέθους πόρου και επιφάνεια) μπορούν να συντονιστούν ανάλογα με το τι χρειάζεται. Η χρησιμότητά του απορρέει και από ο το μεγάλο όγκο μικροπόρων (και μερικές φορές μεσοπόρων) και το προκύπτον μεγάλο εμβαδόν επιφανείας. (D'Alessandro, Smit, & Long, 2010)

I.2.3.Εναλλακτικά Προσοφητικά Υλικά

Συγκριτικά, η προσρόφηση είναι μία από τις πιο εντατικά διερευνηθείς και ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους λόγω της εύκολης λειτουργίας, καθώς και για την οικονομική και υψηλή απόδοσή της. Για την ανάπτυξη τεχνολογιών χαμηλού κόστους και φιλικών προς το περιβάλλον, έχουν διερευνηθεί πολλά υλικά όπως η ιπτάμενη τέφρα, ο πηλός που ενεργούν ως προσροφητικά. Επίσης, έχουν αναφερθεί διάφορα αγροτικά απόβλητα όπως ζάχαρη από ζαχαροκάλαμο, πυρήνες Μάνγκο, από φλοιό φυστίκιου, από άχυρο κριθαριού, σιταριού, κλαδέματα δέντρων, φλούδα εσπεριδοειδών, φοινικέλαιο και πολλά άλλα υλικά λόγω της αφθονίας και της ανανεώσιμης φύσης και των ενεργών λειτουργικών ομάδων αυτών ως ομάδες υδροξυλίου, καρβοξυλίου.

Η καταλληλότητα ενός υλικού για προσροφητικό μέσο καθορίζεται συνήθως από τα αποτελέσματα της διαδικασίας της κινητικής προσρόφησης είτε σε συνθήκες συνεχούς είτε σε συνθήκες ασυνεχούς λειτουργίας. (Pehlivan, Altun, & Parlayici, 2012)

I.3. Επεξεργασία Λιγνοκυτταρινούχας Βιομάζας

I.3.1. Θερμογόνος Δύναμη (*Calorific Value*)

Η θερμογόνος δύναμη μετρά την ικανότητα παραγωγής θερμικής ενέργειας η οποία απελευθερώνεται όταν μια ουσία υποβάλλεται σε πλήρη καύση με οξυγόνο κάτω από πρότυπες

συνθήκες. Η χημική αντίδραση είναι τυπικά ένας υδρογονάνθρακας ή άλλο οργανικό μόριο που αντιδρά με οξυγόνο για να σχηματίσει διοξείδιο του άνθρακα και νερό και απελευθερώνει θερμότητα. Μπορεί να εκφράζεται με τις ποσότητες:

- Ενέργεια / γραμμομόριο καυσίμου (kJ / mol)
- Ενέργεια / μάζα καυσίμου (kJ / kg)
- Ενέργεια / όγκο του καυσίμου (kJ / m³) (Schmidt-Rohr, 2015)

Η Θερμογόνος Δύναμη μιας ουσίας, συνήθως καυσίμου ή τροφής, είναι η ποσότητα θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την καύση συγκεκριμένης ποσότητας αυτής. Η Θερμογόνος δύναμη είναι χαρακτηριστικό για κάθε ουσία. Μετρείται σε μονάδες ενέργειας ανά μονάδα της ουσίας, συνήθως μάζα, όπως: kJ / kg, kJ / mol, kcal / kg, Btu / lb. Η τιμή θέρμανσης καθορίζεται συνήθως με τη χρήση θερμιδομέτρου βόμβας.

Μετατροπή μονάδων Θερμογόνου:

- MJ/kg x 238.846 = kcal/kg
- Btu/lb x 2.326 = kJ/kg
- Btu/lb x 0.5557 = kcal/kg (Bech, Jensen, & Dam-Johansen, 2009)

I.3.1.1. Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (*Upper Calorific Value*)

Ανώτερη θερμογόνος δύναμη (ΑΘΔ) είναι το ποσό της θερμότητας που παράγεται κατά την πλήρη καύση της μονάδας βάρους ενός καυσίμου υπό σταθερό όγκο και μετά την ψύξη (και υγροποίηση) των αέριων προϊόντων της καύσης στην αρχική περίπου θερμοκρασία. Η ενέργεια

που εκλύεται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων οφείλεται κυρίως στην εξώθερμη αντίδραση του περιεχόμενου άνθρακα και υδρογόνου με το οξυγόνο.

Κατά την καύση παράγονται υδρατμοί τόσο από την καύση του περιεχόμενου υδρογόνου όσο και από την εξάτμιση της περιεχόμενης υγρασίας στο καύσιμο. Στις συνθήκες μέτρησης της ΑΘΔ ενός καυσίμου στο εργαστήριο οι παραγόμενοι υδρατμοί συμπυκνώνονται και υγροποιούνται απελευθερώνοντας την περιεχόμενη θερμότητα εξάτμισης (λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης). Επομένως η ΑΘΔ είναι παραγόμενη-μετρούμενη εργαστηριακά θερμότητα κατά την καύση ενός καυσίμου.

Στη βιομηχανική πράξη όμως η καύση γίνεται υπό σταθερή πίεση, καθώς οι εστίες καύσης επικοινωνούν με την ατμόσφαιρα και ως εκ τούτου οι παραγόμενοι υδρατμοί διαφεύγουν ως έχουν στην ατμόσφαιρα. Για το λόγο αυτό η εκμεταλλεύσιμη θερμότητα κατά την καύση ενός καυσίμου σε πραγματικές συνθήκες ονομάζεται κατώτερη ή καθαρή θερμογόνος δύναμη. (Shaha, 1974)

1.3.1.2. Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (*Lower Calorific Value*)

Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΚΘΔ) είναι το ποσό της παραγόμενης θερμότητας κατά την πλήρη καύση της μονάδας βάρους ενός καυσίμου υπό σταθερή ατμοσφαιρική πίεση, ενώ τα παραγόμενα από την καύση προϊόντα παραμένουν σε αέρια μορφή. Υπό αυτές τις συνθήκες οι

παραγόμενοι υδρατμοί παραμένουν στα προϊόντα καύσης σε αέρια κατάσταση δεσμεύοντας μέρος της αποδιδόμενης από το καύσιμο ενέργειας. Έτσι η κατώτερη θερμογόνος δύναμη αποτελεί ένα περισσότερο πραγματικό μέτρο της θερμαντικής ικανότητας ενός καυσίμου.

Η ΚΘΔ υπολείπεται της ΑΘΔ ακριβώς κατά το ποσό της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης του περιεχόμενου και του σχηματιζόμενου κατά την καύση νερού. Η μάζα των παραγόμενων υδρατμών κατά την καύση του περιεχόμενου στο καύσιμο υδρογόνου είναι 9-πλάσια αυτού ($m_{H_2O}=9 \cdot m_H^2$). Συνεπώς, η συνολική μάζα των παραγόμενων υδρατμών θα είναι: $m_{ολική}=m_{υγρασίας}+9 \cdot m_H^2$.

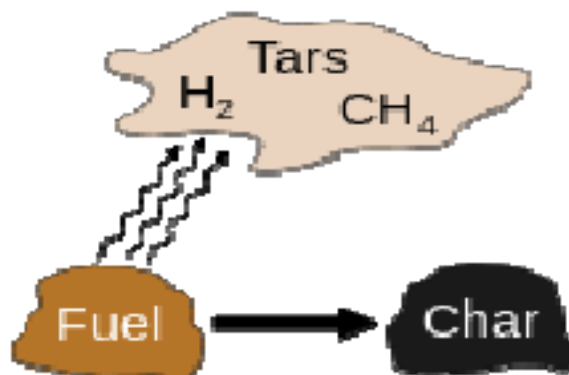
Επομένως, η ΚΘΔ ενός καυσίμου υπολογίζεται από την ΑΘΔ αυτού με δεδομένη τη λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης του νερού (κατά ASTM : $\lambda=572$ Kcal/Kg), αν είναι γνωστό το περιεχόμενο του σε υγρασία και υδρογόνο.

Ο υπολογισμός γίνεται με βάση τη σχέση:
 $KΘΔ = ΑΘΔ - 572 \left[\left(\frac{\% \text{ Υγρασία} + 9 \cdot \% \text{ H}}{100} \right) \right]$ (Shaha, 1974)

1.3.2. Φρύξη (Torrefaction)

Η φρύξη είναι μια θερμοχημική διαδικασία επεξεργασίας στην οποία καυαλίζεται η πρώτη ύλη όπως η βιομάζα. Διεξάγεται υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες και εντός εύρους θερμοκρασίας περίπου 200 έως 320 ° C. Οι παράμετροι της διαδικασίας είναι παρόμοιες με εκείνες που χρησιμοποιούνται στο καβούρδισμα των κόκκων καφέ και η επίδρασή της στην κατεργασμένη

βιομάζα μπορεί να περιγραφεί ως μια ήπια πυρόλυση. Η φρύξη αλλάζει τις ιδιότητες της βιομάζας για να προσφέρει πολύ καλύτερη ποιότητα καυσίμων για εφαρμογές καύσης και αεριοποίησης. Με την αύξηση της τελικής θερμοκρασίας καύσης, η ποσότητα των πτητικών που εκπέμπονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυξάνεται ενώ η ημικυτταρίνη, η λιγνίνη και η κυτταρίνη αποσυντίθενται. (Zwart, 2011)



Εικόνα 16: Η φρύξη της βιομάζας, αφαιρεί την υγρασία και πτητικές ενώσεις από τη βιομάζα, δημιουργώντας ένα βιο-άνθρακα.

Η ξήρανση οδηγεί σε ένα ξηρό προϊόν χωρίς καμία βιολογική δραστηριότητα. Το καψάλισμα σε συνδυασμό με την συμπύκνωση οδηγεί σε πολύ πυκνό φορέα καυσίμου 20 έως 21 GJ / τόνο χαμηλότερης θερμικής αξίας (LHV). Η φρύξη, υποβάλλει το υλικό σε αντιδράσεις Maillard. (Johnson, 2013)

Κατά τη διάρκεια του καψάλισματος, οι κύριες αντιδράσεις αποσύνθεσης επηρεάζουν την ημικυτταρίνη. Η Λιγνίνη και η κυτταρίνη αποσυντίθενται επίσης στο εύρος των θερμοκρασιών στις οποίες η φρύξη διεξάγεται κανονικά, αλλά σε μικρότερο βαθμό. Η καψαλισμένη βιομάζα διατηρεί το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς της και ταυτόχρονα χάνει τις υγροσκοπικές ιδιότητες της. Στους 280 ° C, η αντίδραση είναι εντελώς εξωθερμική και η παραγωγή αερίου αυξάνεται, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μονοξειδίου του άνθρακα, υδρογονανθράκων όπως

φαινόλες και κρεσόλες και άλλα βαρύτερα προϊόντα. Για καψάλισμα, σε θερμοκρασίες πάνω από 300 ° C δεν συνιστάται, καθώς αυτό μπορεί να οδηγήσει σε εκτεταμένη απομάκρυνση των πτητικών ενώσεων της βιομάζας λόγω της έναρξης της διαδικασίας πυρόλυσης.



Εικόνα 17: Εργοστάσιο παραγωγής που επεξεργάζεται θερμικά λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα με τη μέθοδο torrefaction στην Ολλανδία.

Κατά τη διάρκεια της διεργασίας ξήρανσης, το νερό που περιέχεται στη βιομάζα καθώς και τα περιττά πτητικά απελευθερώνονται και τα βίο-πολυμερή (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη) αποσυντίθενται εν μέρει, αποδίδοντας διάφορους τύπους πτητικών συστατικών. Το τελικό προϊόν είναι το υπόλοιπο στερεό, ξηρό, μαυρισμένο υλικό που αναφέρεται ως θειωμένη βιομάζα ή βιοκαύσιμο. (Fuel, 2008)

1.3.3. Πλεονεκτήματα καψαλισμένης βιομάζας

Η καμνισμένη και πυκνωμένη βιομάζα έχει πολλά πλεονεκτήματα στις αγορές, γεγονός που την καθιστά ανταγωνιστική επιλογή σε σύγκριση με τα συνηθισμένα πέλετς βιομάζας.

➤ **Υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα:**

Μια πυκνότητα ενέργειας 18-20 GJ / m³ - σε σύγκριση με την 26-33 giga joules ανά τόνο φυσικού άνθρακα ανθρακίτη - μπορεί να επιτευχθεί όταν συνδυάζεται με συμπύκνωση (pelletizing ή briquetting) σε σύγκριση με τιμές 10-11 GJ / m³ για ακατέργαστη βιομάζα, οδηγώντας σε μείωση του κόστους μεταφοράς κατά 40-50%. Είναι σημαντικό ότι η σφαιροποίηση ή η μπρικετοποίηση αυξάνει κυρίως την ενεργειακή πυκνότητα.

➤ **Περισσότερη ομοιογενή σύνθεση:**

Η καμνισμένη βιομάζα μπορεί να παραχθεί από μια μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών πρώτης ύλης βιομάζας ενώ παράγει παρόμοιες ιδιότητες προϊόντος. Η πιο ξυλώδης και ποώδης βιομάζα αποτελείται από τρεις κύριες πολυμερείς δομές: κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Μαζί αυτές ονομάζονται λιγνοκυτταρίνη. Ως εκ τούτου, τα περισσότερα καύσιμα βιομάζας, ανεξάρτητα από την προέλευσή τους, παράγουν προϊόντα που έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά με εξαίρεση τις ιδιότητες τέφρας, που αντανακλούν σε μεγάλο βαθμό την αρχική περιεκτικότητα σε τέφρα καυσίμου και σύνθεση. (Thanapal, et al., 2014)

➤ **Υδροφοβική συμπεριφορά:**

Η φρύξη της βιομάζας έχει υδροφοβικές ιδιότητες, δηλ. απωθεί το νερό και όταν συνδυάζεται με συμπύκνωση καθιστούν την αποθήκευση χύδην σε ανοικτό αέρα εφικτή.

➤ **Εξάλειψη της βιολογικής δραστηριότητας:**

Ολόκληρη η βιολογική δραστηριότητα διακόπτεται, μειώνοντας τον κίνδυνο πυρκαγιάς και σταματώντας τη βιολογική αποσύνθεση όπως η σήψη.

➤ **Βελτιωμένη άλεση:**

Η φρύξη της βιομάζας οδηγεί στη βελτίωση της ικανότητας κοπής της βιομάζας. Αυτό οδηγεί σε αποτελεσματικότερη καύση σε υφιστάμενους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα ή σε αεριοποίηση συμπαρασυρόμενων ροών για την παραγωγή χημικών ουσιών και καυσίμων μεταφοράς.

➤ **Αγορά**

Η καψαλισμένη βιομάζα έχει προστιθέμενη αξία για διάφορες αγορές. Η βιομάζα γενικά παρέχει μια χαμηλού κόστους και χαμηλού κινδύνου λύση για τη μείωση των εκπομπών CO₂. Όταν απαιτούνται μεγάλοι όγκοι, η φρύξη μπορεί να καταστήσει τη βιομάζα από τις απομακρυσμένες πηγές ανταγωνιστική λόγω της ευκολότερης αποθήκευσης και μεταφοράς του πυκνότερου υλικού. (Bergman & Kiel, 2005)

➤ **Καύσιμη σκόνη ξύλου**

- Η καψαλισμένη σκόνη ξύλου μπορεί να αλεστεί σε μια λεπτή σκόνη και όταν συμπιέζονται, μιμείται υγροποιημένο αέριο πετρελαίου (LPG)

➤ **Μεγάλης κλίμακας συναποτέφρωση σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα:**

- Η καψαλισμένη βιομάζα έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερο κόστος διαχείρισης.
- Η καψαλισμένη βιομάζα επιτρέπει υψηλότερα ποσοστά συναποτέφρωσης.

- Το προϊόν μπορεί να παραδοθεί σε σειρά LHV (20-25 GJ / τόνο) και μεγέθη (μπρικότα, σφαιρίδια).
- Η συναποτέφρωση της καψαλισμένη βιομάζα με άνθρακα οδηγεί σε μείωση των εκπομπών των σταθμών ηλεκτροπαραγωγής.

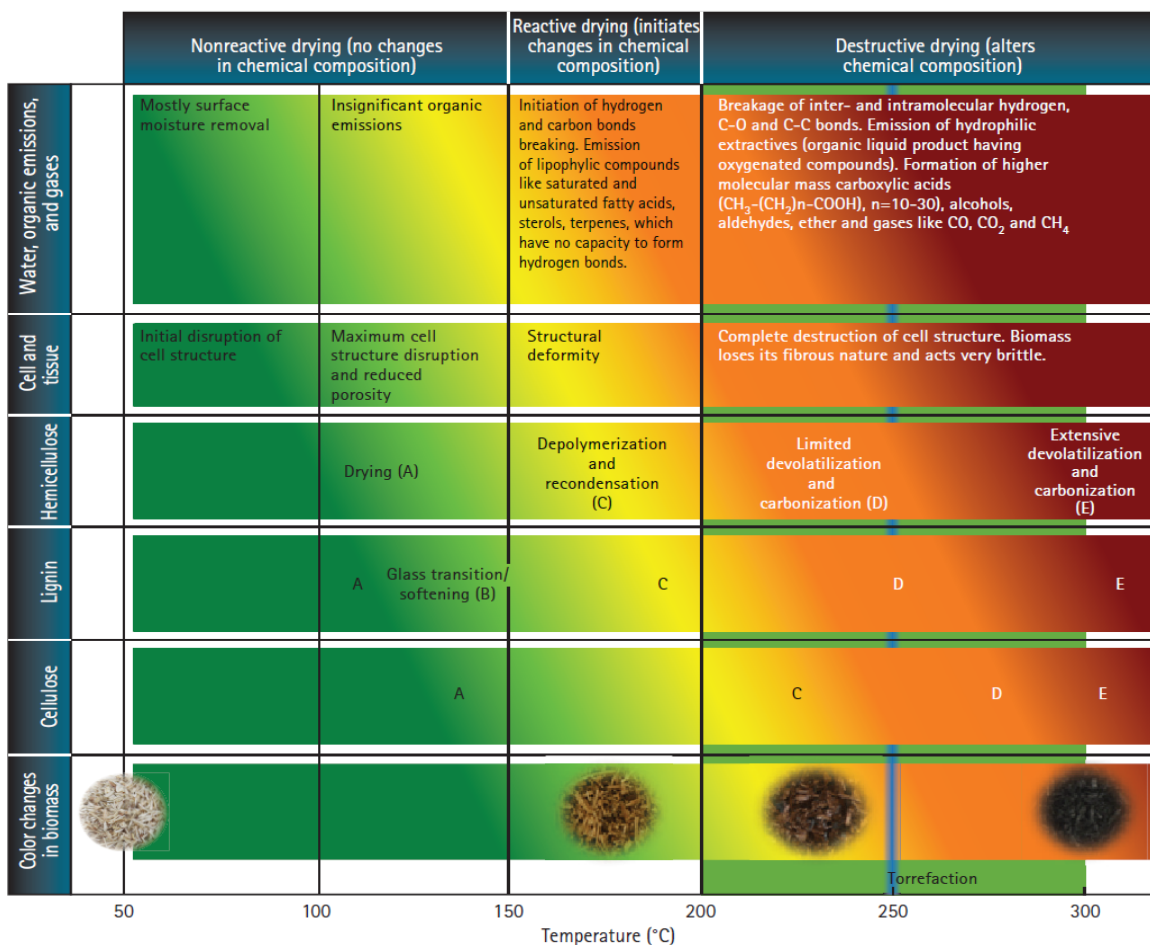
I.3.4. Η επίδραση της θερμοκρασίας στη δομή της βιομάζας

Κατανοώντας φυτικές ενώσεις και τη σύνθεσή τους θα μας βοηθήσει περισσότερο στην κατανόηση του τρόπου που αποικοδομείται η βιομάζα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θερμικής επεξεργασίας. Η έκθεση της βιομάζας σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε θερμική υποβάθμιση της δομής της, η οποία συχνά συνοδεύεται από απώλεια μάζας. Ο βαθμός θερμικής υποβάθμισης εξαρτάται από τη διάρκεια της θέρμανσης και της θερμοκρασίας. Τα διάφορα συστατικά της βιομάζας εκτελούν μοναδικές λειτουργίες εντός της δομής των φυτών και αλληλεπιδρούν διαφορετικά ανάλογα με το χρόνο θερμικής κατεργασίας και της θερμοκρασίας.



Εικόνα 18: Βιομάζα που έχει επεξεργαστεί θερμικά σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

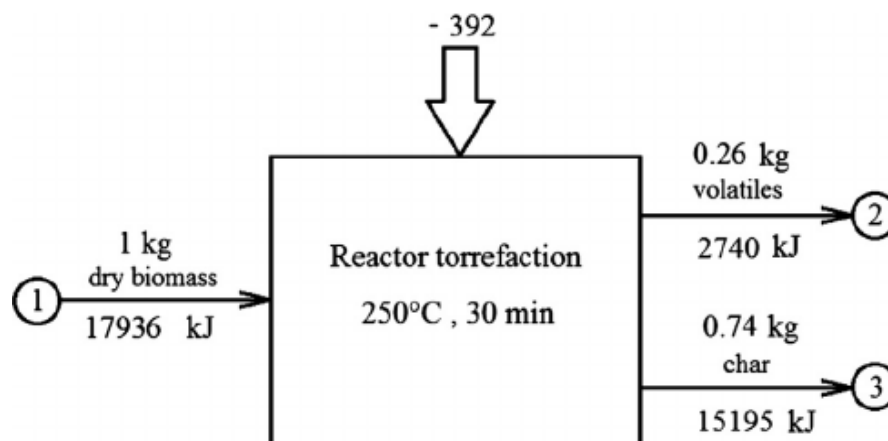
Οι μεταβλητές της διαδικασίας του καψαλίσματος που μπορούν να επηρεάσουν τις αλλαγές στη δομή και τη χημική σύνθεση, αυτές είναι η σύνθεση της βιομάζας, το μέγεθος του υλικού, η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής, τον ρυθμό θέρμανσης, τη σύνθεση του αερίου, την πίεση . Το παρακάτω σχήμα περιγράφει τις δομικές αλλαγές, τις εκπομπές λόγω της διάσπασης των δεσμών, των αντιδράσεων βιομάζας και των αλλαγών χρώματος σε διαφορετικές θερμοκρασιακές συνθήκες που κυμαίνονται από 50-300 ° C. (Bergman & Kiel, 2005)



Εικόνα 19 Η μεταβολή στη δομή της βιομάζας με την αύξηση της θερμοκρασίας. (Tumuluru, Sokhansanj, Hess, Wright, & Boardman, 2011)

Με βάση το σχήμα 3, σε θερμοκρασίες ξήρανσης 50-150 ° C (A), η βιομάζα χάνει την υγρασία και συρρικνώνεται. Αυτό έχει επίσης ως αποτέλεσμα τη μείωση του πορώδους στη βιομάζα, αν και η βιομάζα μπορεί να εξακολουθεί να έχει την ικανότητα να διατηρεί τη δομή της εάν βρεχτεί ξανά. Αυτή η περιοχή είναι γνωστή ως η μη αντιδραστική ζώνη ξήρανσης, όπου τα περισσότερα από τα χημικά συστατικά της βιομάζας παραμένουν άθικτα. Στο υψηλότερο άκρο αυτών των

θερμοκρασιών (δηλ., 120-150 ° C) (B), η λιγνίνη μαλακώνει και καθιστά το υλικό περισσότερο κατάλληλο για συμπύκνωση, καθώς η μαλακωμένη λιγνίνη δρα ως συνδετικός παράγοντας. Το καθεστώς θερμοκρασίας C (δηλαδή 150-200 ° C), που ονομάζεται επίσης περιοχή αντιδραστικής ξήρανσης, αρχίζει η θραύση δεσμών υδρογόνου και άνθρακα και έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή λιποφίλων εκχυλισμάτων και ενώσεων λόγω της θερμικής αποικοδόμησης στερεής βιομάζας. Αυτή η θερμοκρασία έχει επίσης ως αποτέλεσμα δομική παραμόρφωση, από την οποία η βιομάζα χάνει την ικανότητά της να ανακτήσει την αρχική της δομή εάν ξαναβρεθεί. Επίσης, σύμφωνα με τους Bergman και Kiel, ο αποπολυμερισμός της ημικυτταρίνης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση και συμπύκνωση των πολυμερών με στερεή δομή. Αύξηση της θερμοκρασίας περαιτέρω, όπως φαίνεται στο σημείο D, που ονομάζεται επίσης καταστροφική ξήρανση (200-300 ° C), έχει ως αποτέλεσμα απανθράκωση και αποπτητικοποίηση.



Εικόνα 20: Ισοζύγιο μάζας και ενέργειας για τη διαδικασία της θερμικής επεξεργασίας torrefaction σε θερμοκρασία 250°C για 30min

Η μπλε γραμμή στο σχήμα 3 υποδεικνύει ότι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 250°C, η απώλεια μάζας είναι ελάχιστη, καθώς η κύρια αποσύνθεση της βιομάζας προκύπτει από την περιορισμένη απομάκρυνση και την αποικοδόμηση της ημικυτταρίνης. Σε θερμοκρασίες >

250°C, η ημικυτταρίνη αποσυντίθεται εκτενώς σε πτητικά και ένα στερεό προϊόν απανθρακώματος. Η λιγνίνη και η κυτταρίνη εμφανίζουν περιορισμένη αποπτητικότητα και εξανθράκωση.

Κατά τη διαδικασία του καυαλίσματος στους 200-300 ° C, η απώλεια μάζας απορρέει κυρίως από την απώλεια υγρασίας και την αποσύνθεση (απόπτητικοποίηση), ιδιαίτερα της ημικυτταρίνης και κάποιας λιγνίνης. Η ημικυτταρίνη με βάση τον Xylan γενικά αποσυντίθεται περίπου στους 250-280 ° C. Η αποσύνθεση της λιγνίνης προχωρά πιο αργά, αλλά σταδιακά αυξάνεται ξεκινώντας από περίπου τους 200 ° C.

Κύτταρα και ιστός: Οι μεταβολές στα κύτταρα και τους ιστούς της βιομάζας, που οδηγούν σε δομικές αλλαγές, συμβαίνουν συνήθως σε θερμοκρασίες ξήρανσης 50-150 ° C. Ο Terziew παρατήρησε ότι οι διαφορετικές θερμικές επεξεργασίες έχουν ξεχωριστή επίδραση στη μικροδομή και στις ιδιότητες του ξύλου. Ορισμένες μελέτες σχετικά με την ξήρανση ξύλου σε περιοχή θερμοκρασιών 100-150 ° C έδειξαν σημαντική συρρίκνωση κυτταρικού τοιχώματος και μείωση του μεγέθους των πόρων, η οποία αποδίδεται στην απώλεια υγρασίας. Η ζημιά ξήρανση εκδηλώνεται ως ακανόνιστα κατανεμημένα μικρο-ρωγμές εντός του κυτταρικού τοιχώματος βιομάζας.

Τρεις μηχανισμοί έχουν ως αποτέλεσμα δομικές αλλαγές στη βιομάζα λόγω της ξήρανσης. Πρώτον, αρχικά αυξημένες θερμοκρασίες προκαλούν θερμική αποικοδόμηση των συστατικών βιομάζας, πράγμα που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό κοιλοτήτων εντός του κυττάρου. Δεύτερον, το τοίχωμα των πόρων αρχίζει να καταρρέει επειδή έχει αφαιρεθεί νερό. Αυτό θα έχει

ως αποτέλεσμα το κλείσιμο του τοιχώματος των πόρων λόγω της μη αναστρέψιμης σύνδεσης με υδρογόνο. Τρίτον, η συρρίκνωση ξήρανσης ανισότροπο του κυτταρικού τοιχώματος στρωμάτων οδηγεί σε καταπονήσεις ξήρανση, η οποία μπορεί να βλάψει τα κυτταρικά τοιχώματα του ξύλου.

Η βιομάζα χάνει σχετικά περισσότερο οξυγόνο και υδρογόνο από ότι ο άνθρακας κατά τη διάρκεια καυαλίσματος, η οποία αυξάνει την θερμαντική αξία του προϊόντος. (Tumuluru, Sokhansanj, Hess, Wright, & Boardman, 2011)

I.4. Κινητικά Μοντέλα Προσρόφησης

Οι μετρήσεις ρόφησης πρέπει να πραγματοποιούνται όταν έχει επιτευχθεί ισορροπία. Έχει αναφερθεί ότι απαιτείται χρόνος από μία ή λίγες ώρες έως μία ημέρα για να επέλθει ισορροπία, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις είναι αναγκαίες κάποιες ή αρκετές ημέρες, ή μήνες (Site, 2001).

Τα αποτελέσματα ρόφησης, που λαμβάνονται από πειράματα σε συστήματα διαλείποντος έργου και σε πειράματα με ροή, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ρόφηση πραγματοποιείται με ταχύτερο ρυθμό στα πειράματα διαλείποντος έργου, εξαιτίας πιθανόν της ανάδευσης και της υψηλής αναλογίας διαλύματος-εδάφους.

Η αργή προσρόφηση (Pignatello and Xing, 1996) από κάποια προσροφητικά μέσα μπορεί να εξαρτάται από: α) την αργή διαλυτική δράση των υδατικών διαλυμάτων με την οποία αποκαλύπτονται ορισμένες θέσεις προσρόφησης, β) την αργή διαδικασία χημικής συγκράτησης

που συμβαίνει σε κάποιες περιπτώσεις, γ) την διόγκωση του προσροφητή ύστερα από την μεγάλη έκθεση στο νερό, και δ) σε ορισμένες περιπτώσεις από την αργή διάχυση της προσροφημένης ουσίας μέσα στο στερεό (Site, 2001).

Υπάρχουν αρκετά μαθηματικά κινητικά μοντέλα τα οποία έχουν προταθεί για την προσρόφηση. Τα συγκεκριμένα μοντέλα αυτά περιλαμβάνουν κινητικές πρώτης τάξης, κινητικές δευτέρας τάξης, κινητικές τρίτης τάξης και κινητικές πολλαπλών πρώτων τάξεων. Τα κινητικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι η εξίσωση ψευδο- πρώτης τάξης ή αλλιώς εξίσωση Lagergren (1989), η εξίσωση ψευδο-δευτέρας τάξης (Ho, Ng, & McKay, 2000) και το μοντέλο Intra-particle diffusion (Weber & Morris, 1963).

Η εξίσωση πρώτης τάξης ή Lagergren (1898) είναι η ακόλουθη:

$$q - q_t = q_* e^{-kt}$$

Όπου q , q_t : το ποσό του μετάλλου-βαφής που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (σε mg g⁻¹) για χρόνο ισορροπίας ($t \rightarrow \infty$) και χρόνο t , αντίστοιχα. k : σταθερά πρώτης τάξης (σε min⁻¹)

Η εξίσωση Lagergren μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

$$q = (C_o - C_e) * V/m \quad \text{και} \quad q_t = (C_o - C) * V/m$$

Όπου: **C**, **C₀** και **C_e** : οι συγκεντρώσεις του ροφητή στον όγκο του διαλύματος σε χρόνο **t**,

Λογαριθμίζοντας την πρώτη εξίσωση, παίρνουμε: μηδέν και $t \rightarrow \infty$, αντίστοιχα **m** : η μάζα σε (g).

$$\ln(q-q_t)=\ln q-k*t$$

Για τη συγκέντρωση **C_e** υποθέτονται τιμές από το 0 ως την μικρότερη ακέραια τιμή της συγκέντρωσης **C**. Έτσι, για κάθε τιμή του **C_∞** υπολογίζεται το

$$y=\ln(C-C_e)$$

Η εξίσωση δευτέρας τάξης (Ho et al., 2000) είναι η εξής:

$$q_t=q-[q^{-1}+k_2*t]^{-1}$$

Όπου **q**, **q_t** : το ποσό του μετάλλου-βαφής που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (σε mg g⁻¹) για χρόνο ισορροπίας ($t \rightarrow \infty$) και χρόνο **t**, αντίστοιχα. **k₂**: σταθερά δευτέρας τάξης (σε min⁻¹)

Η εξίσωση Intra-particle diffusion (Weber and Morris, 1963) είναι η ακόλουθη:

$$q_t = c + k_p \cdot \sqrt{t}$$

Όπου:

q_t : η ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε (mg g⁻¹)

k_p : ο σταθερός ρυθμός διάχυσης [mg (g min^{0.5})-1]

c : σταθερά (mg g⁻¹).

Τέλος υπολογίζεται το τυπικό σφάλμα απόκλισης με τη βοήθεια του εξής τύπου:

$$SEE = \frac{\sqrt{\sum (y_i - y_{i, theor})^2}}{n - p}$$

Όπου:

y_i : η πειραματική τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής

$y_i, theor$: είναι η θεωρητική ή εκτιμώμενη αξία της εξαρτημένης μεταβλητής

n : ο αριθμός των πειραματικών μετρήσεων

p : ο αριθμός των παραμέτρων (η διαφορά n-είναι ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας)

II. Πειραματικό Μέρος

Το πειραματικό μέρος της εργασίας χωρίζεται σε 3 μέρη:

- 1) Στη επεξεργασία του άχυρου με την μέθοδο torrefaction
- 2) Τη μέτρηση της θερμογόνου δύναμης στα δείγματα που έχουμε επεξεργαστεί θερμικά (*torrefaction*).
- 3) Τέλος, στη μέτρηση της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων που έχουν επεξεργαστεί θερμικά (*torrefaction*).

II.5.1. Torrefaction

II.5.1.1 Υλικά

- 1) **Άχυρο κριθαριού:** Το άχυρο κριθαριού προερχόταν από την περιοχή του Μετσόβου, το οποίο είχε ξηρανθεί από τον ήλιο στη περιοχή που είχε καλλιεργηθεί και βρισκόταν αποθηκευμένο στο χώρο του εργαστηρίου σε μορφή μπάλας. Η περιεκτικότητά του σε υγρασία ήταν 9% και αποτελείται από το στέλεχος του φυτού καθώς έχει αφαιρεθεί ο καρπός κατά τη συγκομιδή. Για να μπορέσουμε να το χρησιμοποιήσουμε με τη μέθοδο torrefaction στο πυραντήριο, χρειάστηκε να ελατωθεί χειροκίνητα δηλαδή να κοπεί σε κομμάτια τον 2 με 3cm



Εικόνα 21: Μπάλα Άχυρου

2) Φούρνος (Πυραντήριο) Thermolyne model 47900



Εικόνα 22: Φούρνος (Πυραντήριο) που βρίσκεται στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής χημείας στο ΕΜΠ.

- 3) Ηλεκτρονικός αναλυτικός ζυγός συνδεδεμένος με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων
- 4) Λαβίδα
- 5) Χρονόμετρο

Π.5.1.2. Διατάξεις

Φούρνος (Πυραντήριο): Ο φούρνος που χρησιμοποιήθηκε βρισκόταν στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής χημείας στο τμήμα των Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Ο θάλαμος του κλιβάνου θερμάνθηκε με δύο θερμαντήρες ηλεκτρικής αντίστασης ανοικτού πηνίου, οι οποίοι είναι μονωμένοι με κεραμικές ίνες και καταναλώνουν ηλεκτρική ισχύ στα 1000W. Έχει εσωτερικές διαστάσεις 12.7cm × 10.2cm × 15.2cm (πλάτος, ύψος, βάθος) και συνολικό μέγεθος 28.6cm × 45.7cm × 39.4cm, αντίστοιχα. Η ακρίβεια ελέγχου θερμοκρασίας ήταν $\pm 1^\circ \text{C}$ στην περιοχή 20-1000 $^\circ \text{C}$, ενώ η ομοιομορφία της θερμοκρασίας ήταν $\pm 3^\circ \text{C}$ στους 1000 $^\circ \text{C}$, σύμφωνα με τις προδιαγραφές που δόθηκαν από τον κατασκευαστή (Thermolyne μοντέλο 47900). Στον πυθμένα του θαλάμου του φούρνου, τοποθετήθηκε ένα δοχείο πορσελάνης, με διάμετρο 8 cm και ύψος 3 cm, για να φιλοξενήσει τα δείγματα.

Π.5.1.3. Πειραματική διαδικασία Torrefaction

- 1) Γίνεται προετοιμασία του άχυρου κοβοντάς το χειροκίνητα σε μέγεθος 2-3cm και το τοποθετούμε σε πορσελάνινες κάψες.
- 2) Ζυγίζουμε και καταγράφουμε τα δείγματα πριν την επεξεργασία στο φούρνο.

- 3) Όταν ο φούρνος φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία ανοίγουμε την πόρτα και με γρήγορες κινήσεις τοποθετούμε την κάψα με το δείγμα στο εσωτερικό του φούρνου και χρονομετρούμε τη παραμονή του δείγματος στο φούρνο.
- 4) Όταν παρέλθει ο χρόνος της επεξεργασίας ανοίγουμε την πόρτα και αφαιρούμε την κάψα από το φούρνο και άμεσα ζυγίζουμε και καταγράφουμε τη μάζα του δείγματος μετά την θερμική επεξεργασία
- 5) Αποθηκεύουμε το δείγμα σε ειδικές σακούλες αεροστεγώς για μετέπειτα χρήση.

Π.5.2. Μέτρηση Θερμογόνου Δύναμης

Π.5.2.1. Υλικά

- I. Περίπου 1g άχυρο επεξεργασμένο ή μη
- II. 2 litre απιονισμένο νερό
- III. Θερμιδόμετρο Parr μοντέλο 1341
- IV. Ζυγός ακριβείας 4 δεκαδικών σημείων

Π.5.2.2. Διατάξεις

Το θερμιδόμετρο Parr μοντέλο 1341 είναι μια στατική συσκευή στην οποία μπορούν να γίνουν 2 μετρήσεις ανά ώρα, ο χρόνος χειρισμού ανά τεστ είναι 25λεπτά, η ακρίβεια ανά μέτρηση είναι 0,3% , με ψηφιακό θερμόμετρο, η πλήρωση σε οξυγόνο και νερό γίνεται χειροκίνητα και η διαστάσεις της συσκευής είναι (cm) 21w x 21d x 29h.

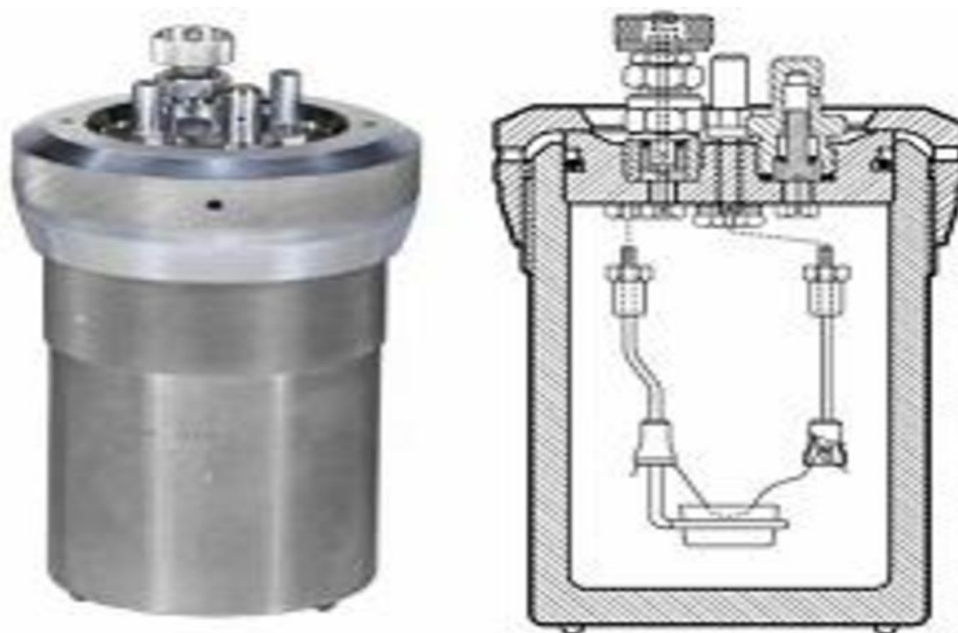
Π.5.2.3. Πειραματική διαδικασία



Εικόνα 23: Θερμιδόμετρο Parr 1341 που βρίσκεται στο εργαστήριο Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών στο Πανεπιστήμιο Πειραιά.

- 1) Τοποθετούμε 2L απιονισμένου νερού με ακρίβεια $\pm 0,5\text{mL}$ στο μεταλλικό κάδο του θερμιδόμετρου με τη βοήθεια ζυγού ακριβείας δύο δεκαδικών σημείων.
- 2) Τοποθετούμε τον κάδο με τις αντίστοιχες υποδοχές στον πυθμένα του θερμιδόμετρου για να σταθεροποιηθεί .
- 3) Καθαρίζουμε πολύ καλά με στεγνό χαρτί την οβίδα
- 4) Ζυγίζουμε το δείγμα σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών σημείων και καταγράφεται η ακριβής ποσότητα. Χρειάζεται ποσότητα δείγματος τουλάχιστον 0,5g,, το οποίο τοποθετείται στην κάψα του δείγματος.

- 5) Κόβουμε σύρμα μήκους 10cm και το συνδέουμε στις αντίστοιχες υποδοχές. Πρέπει να δοθεί προσοχή, έτσι ώστε το σύρμα να εφάπτεται του δείγματος.



Εικόνα 24: Οβίδα καύσης που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της θερμογόνου δύναμης.

- 6) Βιδώνουμε το καπάκι στην οβίδα του δείγματος.
- 7) Συνδέουμε το χρυσό ακροφύσιο της φιάλης οξυγόνου με τη βαλβίδα εισαγωγής Οξυγόνου της οβίδας. Ανοίγουμε τη μεταλλική βάνα της φιάλης οξυγόνου και στη συνέχεια τη βαλβίδα πλήρωσης (μαύρη) του μειωτή. Προσεκτικά πηγαίνουμε στις 25 atm. Στο τέλος γίνεται απαέρωση με το μαύρο ακροφύσιο της φιάλης οξυγόνου.
- 8) Βάζουμε τη μεταλλική λαβή στις δύο πλαϊνές υποδοχές της οβίδας και τοποθετούμε μέσα στο γεμάτο νερό κάδο.
- 9) Συνδέουμε τα δύο ηλεκτρικά καλώδια στην κορυφή της οβίδας δεξιά και αριστερά.



Εικόνα 25: Κάδος στον οποίο τοποθετείται η οβίδα καύσης.

- 10) Τοποθετούμε προσεκτικά το κάλυμμα του θερμιδόμετρου και συνδέεται ο μάντας προσέχοντας να μην εμποδίζεται η ελεύθερη ανάδευση.
- 11) Ξεκινάμε αρχικά την ανάδευση και περιμένουμε 5 min, καταγράφοντας τη θερμοκρασία κάθε 1 min.
- 12) Στο τέλος των 5 min ξεκινάμε τη θέρμανση πατώντας το ασημί κουμπί για 5sec. Καταγράφονται κάθε 1 min οι τιμές της θερμοκρασίας.
- 13) Μόλις σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία η θερμοκρασία περιμένουμε άλλα 5 min καταγράφοντας τις μετρήσεις κάθε 1 min.
- 14) Τέλος ξεβιδώνουμε, βγάζουμε την οβίδα και εκτονώνουμε σιγά σιγά από τη βαλβίδα εξαέρωσης (βαλβίδα εξαγωγής αερίων καύσης) της οβίδας.

Π.5.3. Μέτρηση Προσρόφησης

Π.5.3.1. Υλικά

- I. 1L διαλύματος συγκέντρωσης 90ml methylene blue
- II. Ποτήρι ζέσεως 2L
- III. Περίπου 1g άχυρο επεξεργασμένο ή μη
- IV. Αναδευτήρας
- V. Ογκομετρικός κύλινδρος
- VI. Σιφόνια 10ml
- VII. φασματοφωτόμετρο UV-VIS DR6000
- VIII. Κυβέτες βάσης 1*1cm μιας χρήσεως για VIS
(ορατό φάσμα φωτός)
- IX. Στατώ με 20 δοκιμαστικούς σωλήνες μεσαίου μεγέθους (10ml)
- X. Σύριγγα μιας χρήσης
- XI. Διηθητικό χαρτί



Εικόνα 26: Αναδευτήρας που χρησιμοποιείται στη προσομοίωση προσρόφησης.

Π.5.3.2. Διατάξεις

Το φασματοφωτόμετρο έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Διαστάσεις: 215 mm x 500 mm x 460 mm
- Οθόνη TFT 7 inch WVGA color touch
- Συνθήκες λειτουργίας: 10 - 40 °C, max. 80% σχετική υγρασία

- Φωτομετρική ακρίβεια: $5\text{mAbs}@0.0-0.5\text{Abs}<1\%$ @ 0.5 - 2.0 Abs @ 546 nm
- Φωτομετρική γραμμικότητα: $0.005- 2\text{Abs}\leq/ 0.01$ at > 2 Abs with neutral glass at 546 nm
- Φωτομετρική Εύρος μέτρησης: ± 3 Abs
- Απαιτήσεις ισχύος: 100 - 240 V; 50/60 Hz
- Δείγμα συμβατότητας κυττάρων: Ορθογώνια: 10, 20, 30, 50 mm, 1 ίντσα.
Προαιρετική ορθογώνια κυψέλη 100 mm με πρόσθετο προσαρμογέα

Π.5.3.3. Πειραματική διαδικασία

- 1) Τοποθετούμε 1L διαλύματος methylene blue στο ποτήρι ζέσεως.
- 2) Ρίχνουμε 1g άχυρου κομμένο σε μέγεθος 2cm
- 3) Κάθε 5 min (και για $t=0$) παίρνουμε δείγμα 10ml από το δλμ με μία σύριγγα
- 4) Φιλτράρουμε αμέσως το δείγμα για να απομακρύνουμε το προσροφητικό υλικό και το αποθηκεύουμε σε δοκιμαστικό σωλήνα.
- 5) Αφού γεμίσουμε 20 δοκιμαστικούς σωλήνες παίρνουμε 10ml από τον καθένα και γεμίζουμε 40 κυβέτες, γεμίζουμε 2 κυβέτες από κάθε δείγμα.
- 6) Τοποθετούμε τις κυβέτες που έχουμε γεμίσει στο καρουσέλ (η 1^η από τις 7 κυβέτες γεμίζεται με νερό).
- 7) Μετράμε την ABS (απορρόφηση) σε κάθε δείγμα με το φασματοφωτόμετρο UV/VIS για μήκος κύματος $\lambda=664\text{nm}$ για το methylene blue και καταγράφουμε τις τιμές στον H/Y.
- 8) Επαναλαμβάνουμε τις μετρήσεις και για τα 20 συνολικά δείγματα από μία έως τρεις φορές για το καθένα.

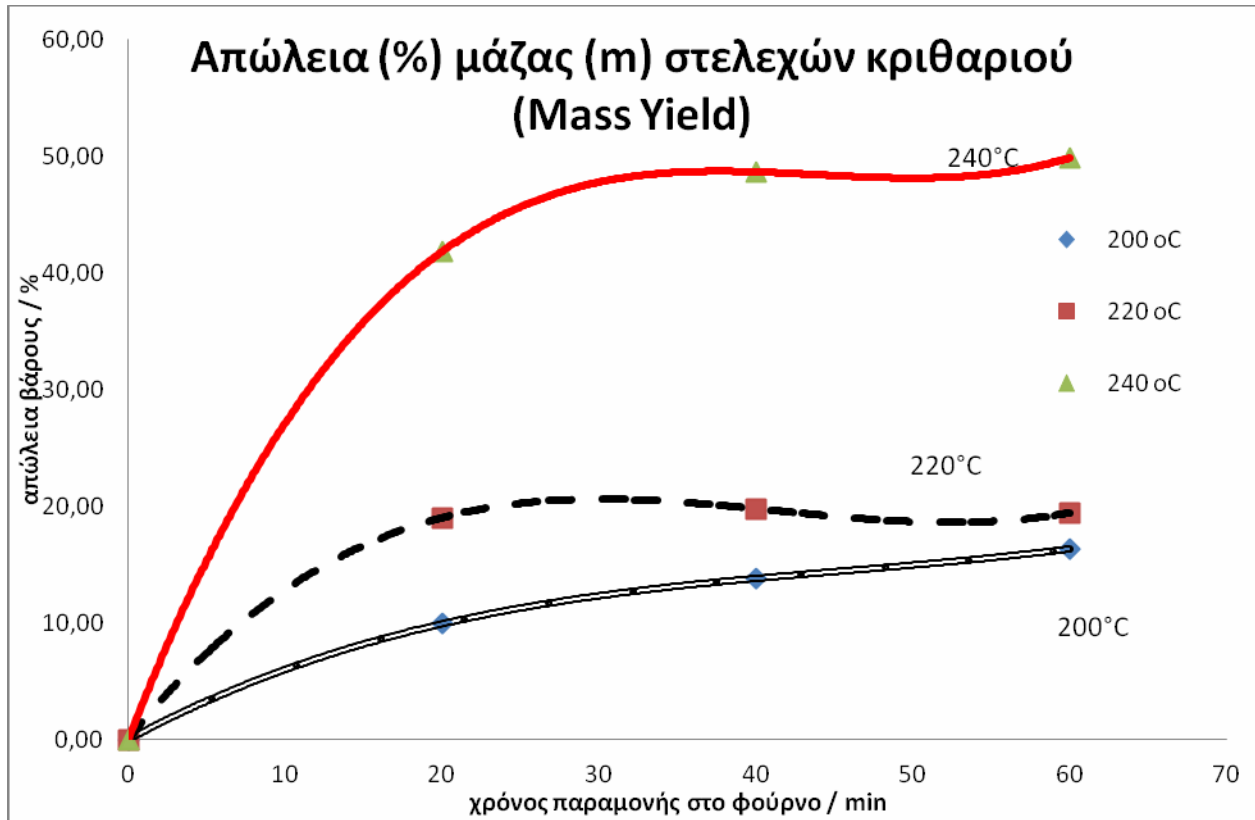
Π.6. Αποτελέσματα Πειραμάτων & Συζήτηση

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την επεξεργασία του άχυρου με τη μέθοδο torrefaction, από την μέτρηση της θερμογόνου δύναμης στα δείγματα που επεξεργάστηκαν θερμικά και από την μέτρηση προσρόφησης των δειγμάτων. Τα δείγματα επεξεργάστηκαν σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες 200, 220 και 240°C και πραγματοποιήθηκε ισοθερμοκρασιακή παραμονή σε τρεις διαφορετικούς χρόνους 20,40 και 60 λεπτά.

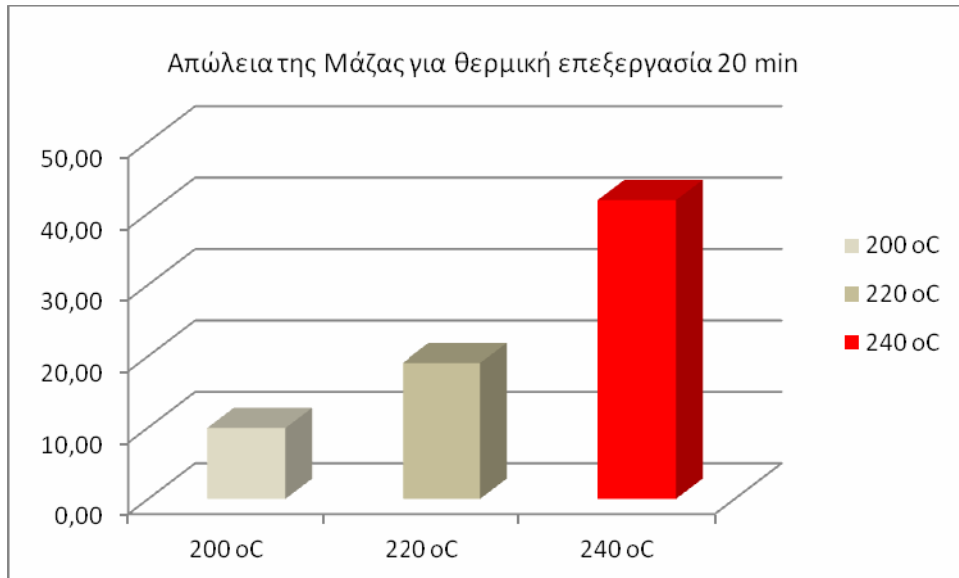
Π.6.1.Αποτελέσματα από Torrefaction

Time	200°C	220°C	240°C
0	0.00	0.00	0.00
20	9.91	19.01	41.83
40	13.81	19.78	48.65
60	16.34	19.44	49.89

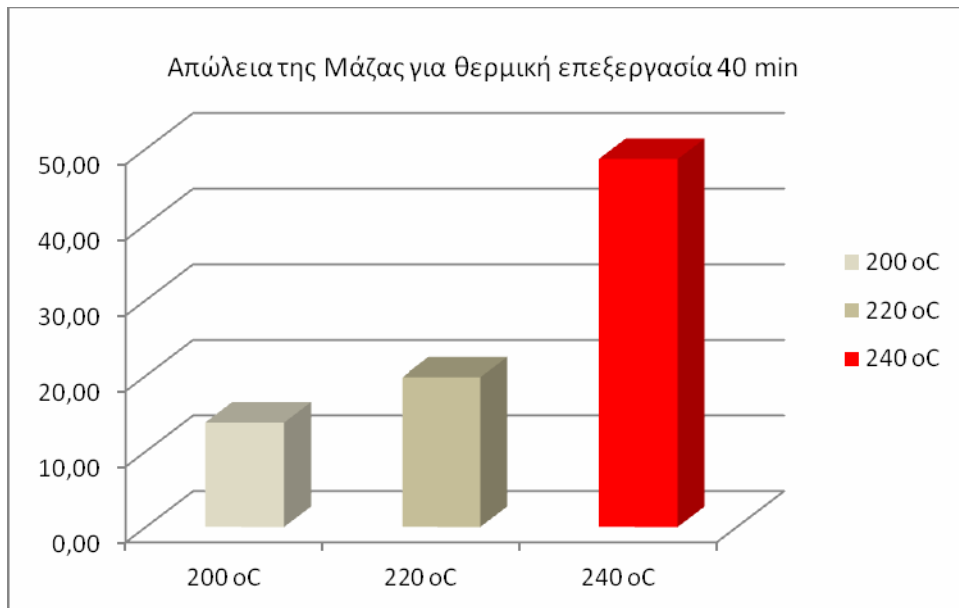
Πίνακας 2: Ποσοστό της απώλειας μάζας (Mass Yield) των δειγμάτων που υπέστησαν θερμική επεξεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους (torrefaction).



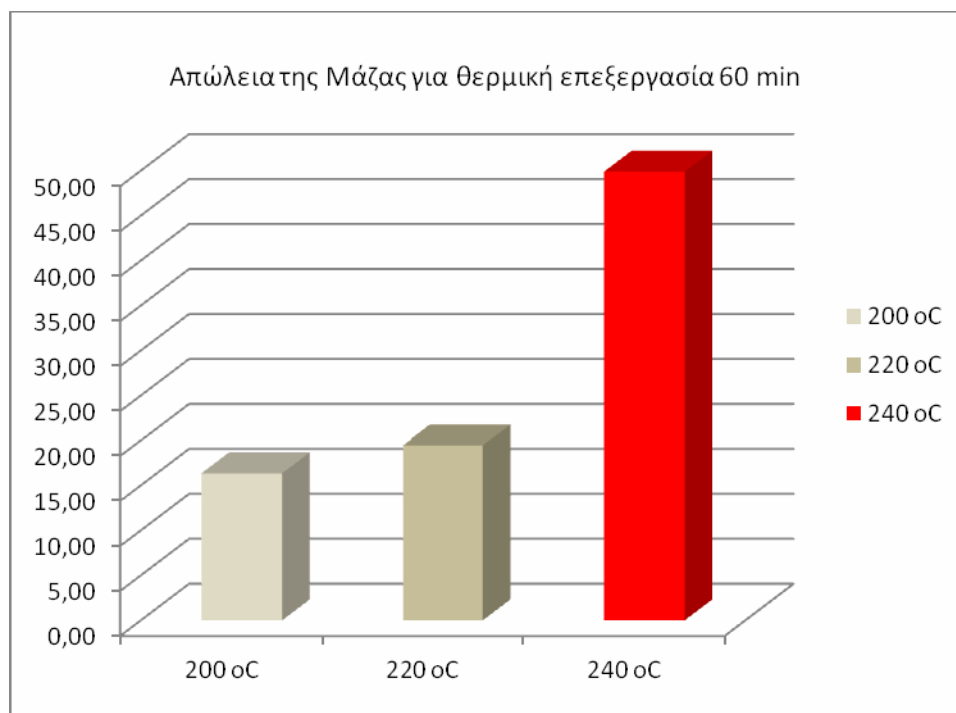
Διάγραμμα 3: Το ποσοστό της απώλειας μάζας που προέκυψε από τη θερμική επεξεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους.



Διάγραμμα 4: Απώλεια μάζας για θερμική επεξεργασία σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες για χρόνο παραμονής εντός του φούρνου 20 min.



Διάγραμμα 5: Απώλεια μάζας για θερμική επεξεργασία σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες για χρόνο παραμονής εντός του φούρνου 40 min.



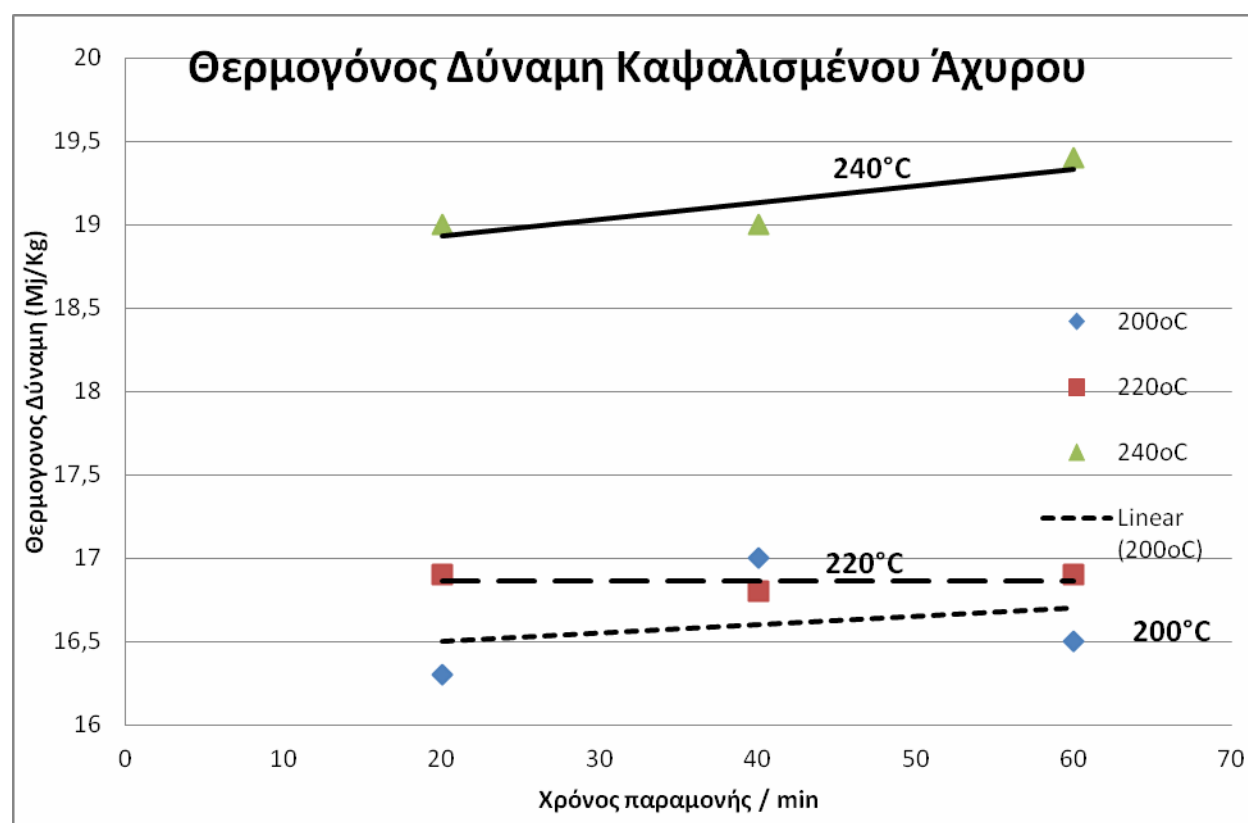
Διάγραμμα 6: Απώλεια μάζας για θερμική επεξεργασία σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες για χρόνο παραμονής εντός του φούρνου 60 min.

Τα πειραματικά δεδομένα που αναφέρονται στον Πίνακα 2 είναι το ποσοστό της απώλειας της μάζας (Mass Yield) το οποίο προκύπτει από τις μέσες τιμές τριών επαναλήψεων για κάθε καθορισμένη κατάσταση. Τα αποτελέσματα του πίνακα καταδεικνύουν την επίδραση που έχει ο χρόνος και η θερμοκρασία επεξεργασίας στη μάζα του υλικού. Όπως βλέπουμε η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας του υλικού παραμένοντας ίδια η θερμοκρασία δε φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την μάζα του υλικού όσο η αύξηση της θερμοκρασίας. Η μεγαλύτερη απώλεια μάζας παρατηρείται στους 240°C και κυμαίνεται από 41% έως 49%.

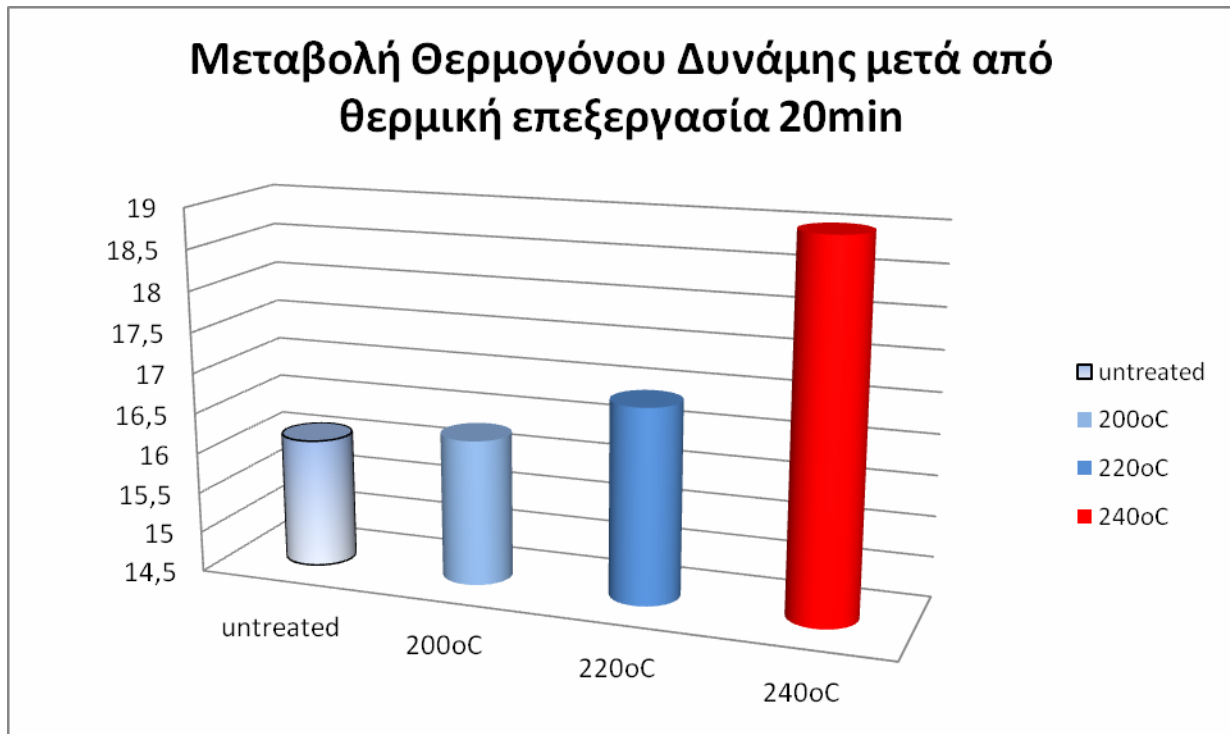
Π.6.2. Αποτελέσματα Θερμογόνου Δύναμης

t (min)	untreated	200°C	220°C	240°C
20	16.1	16.3	16.9	19
40	16.1	17	16.8	19
60	16.1	16.5	16.9	19.4

Πίνακας 3: Αποτελέσματα μέτρησης ανώτερης θερμογόνου δύναμης για δείγματα που έχουμε επεξεργαστεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους



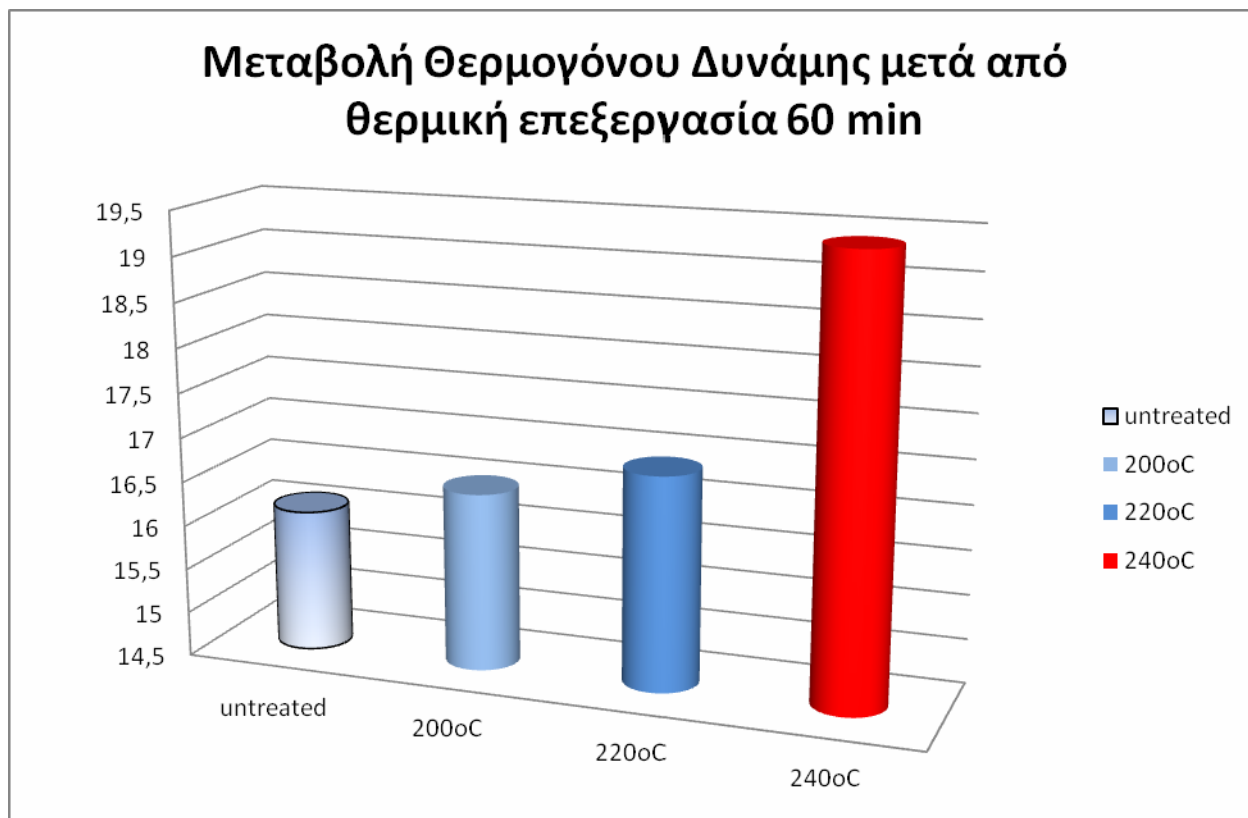
Διάγραμμα 7: Αποτελέσματα μέτρησης ανώτερης θερμογόνου δύναμης για δείγματα που έχουμε επεξεργαστεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους.



Διάγραμμα 8: Μεταβολή Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης μετά από θερμική επεξεργασία 20min.



Διάγραμμα 9: Μεταβολή Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης μετά από θερμική επεξεργασία 40min.



Διάγραμμα 10: Μεταβολή Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης μετά από θερμική επεξεργασία 60min. (Mj/Kg)

Μετά τη φρύξη του άχρου θέλαμε να μετρήσουμε πώς η επεξεργασία αυτή θα επηρεάσει την θερμογόνο δύναμη του υλικού και ποιος παράγοντας είναι σημαντικός στην για την αύξηση της θερμογόνου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα στο Πίνακα 3 και στο Διάγραμμα 7 που πήραμε χρησιμοποιώντας το θερμιδόμετρο του εργαστηρίου, παρατηρούμε ότι ο χρόνος επεξεργασίας του υλικού επηρεάζει ελάχιστα την θερμογόνο δύναμη. Στις θερμοκρασίες 200 και 220°C παρουσιάζεται μια πολύ μικρή αύξηση στη θερμογόνο δύναμη του υλικού, ενώ στη θερμοκρασία των 240°C έχουμε μία σημαντική αύξηση από τα 16,1 Mj/Kg στα 19.4Mj/Kg.

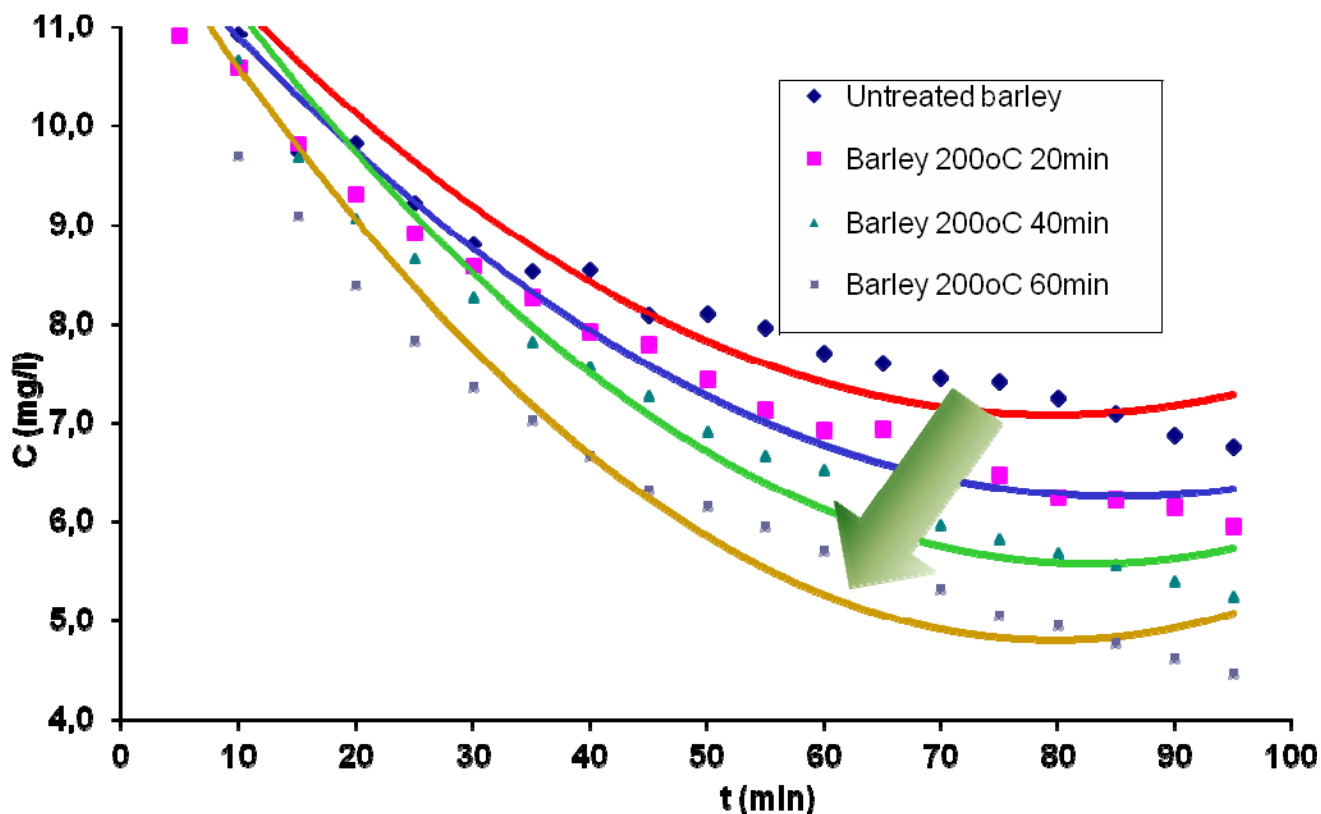
Π.6.3. Αποτελέσματα μετρήσεων προσρόφησης

Barley Straw 200°C				
T (min)	untreated	20 min	40 min	60 min
0	14.07	13.71	14.28	14.24
5	11.57	10.91	11.89	11.41
10	10.93	10.59	10.67	9.70
15	9.74	9.82	9.68	9.10
20	9.83	9.31	9.07	8.39
25	9.23	8.91	8.66	7.84
30	8.79	8.58	8.27	7.36
35	8.53	8.28	7.83	7.02
40	8.54	7.92	7.57	6.67
45	8.10	7.80	7.28	6.32
50	8.11	7.44	6.92	6.16
55	7.96	7.14	6.67	5.96
60	7.71	6.93	6.53	5.72
65	7.61	6.94	6.29	5.49
70	7.45	6.79	5.97	5.33
75	7.41	6.48	5.83	5.05
80	7.25	6.24	5.68	4.95
85	7.09	6.22	5.56	4.77
90	6.88	6.14	5.41	4.62
95	6.76	5.96	5.24	4.47

Πίνακας 4 Αποτελέσματα μέτρησης συγκέντρωσης methylene blue (mg/L) μετά τη χρήση προσροφητικών που είχαν επεξεργαστεί θερμικά σε θερμοκρασία 200oC σε τρεις διαφορετικούς χρόνους.

	Untreated	20 min	40 min	60 min
Ce	6.6	5.8	5.1	4.4
Co	13.1	13.7	14.8	14.3
K	0.0325	0.0355	0.0376	0.0385
sum	2.687580725	4.048610228	5.065573814	5.190666831
n-p	18	18	18	18
S	0.386406574	0.474260256	0.530491063	0.537001284

Πίνακας 5: Αποτελέσματα συγκέντρωσης για δείγματα που επεξεργαστήκαμε στους 200oC.



Διάγραμμα 11: Παρουσιάζεται η τάση μείωσης της συγκέντρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο.

Στο Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της συγκέντρωσης του methylene blue στο διάλυμα. Σε χρόνο 0 έχουμε την αρχική συγκέντρωση πριν ρίξουμε το θερμικά επεξεργασμένο άχυρο και αφού το ρίξουμε στο διάλυμα παίρνουμε μία μέτρηση κάθε 5 λεπτά μέχρι τα 95 λεπτά. Η μικρότερη συγκέντρωση παρουσιάζεται στη τελευταία στήλη για άχυρο που έχει καυαλιστεί στους 200°C και χρόνο παραμονής τα 60 λεπτά.

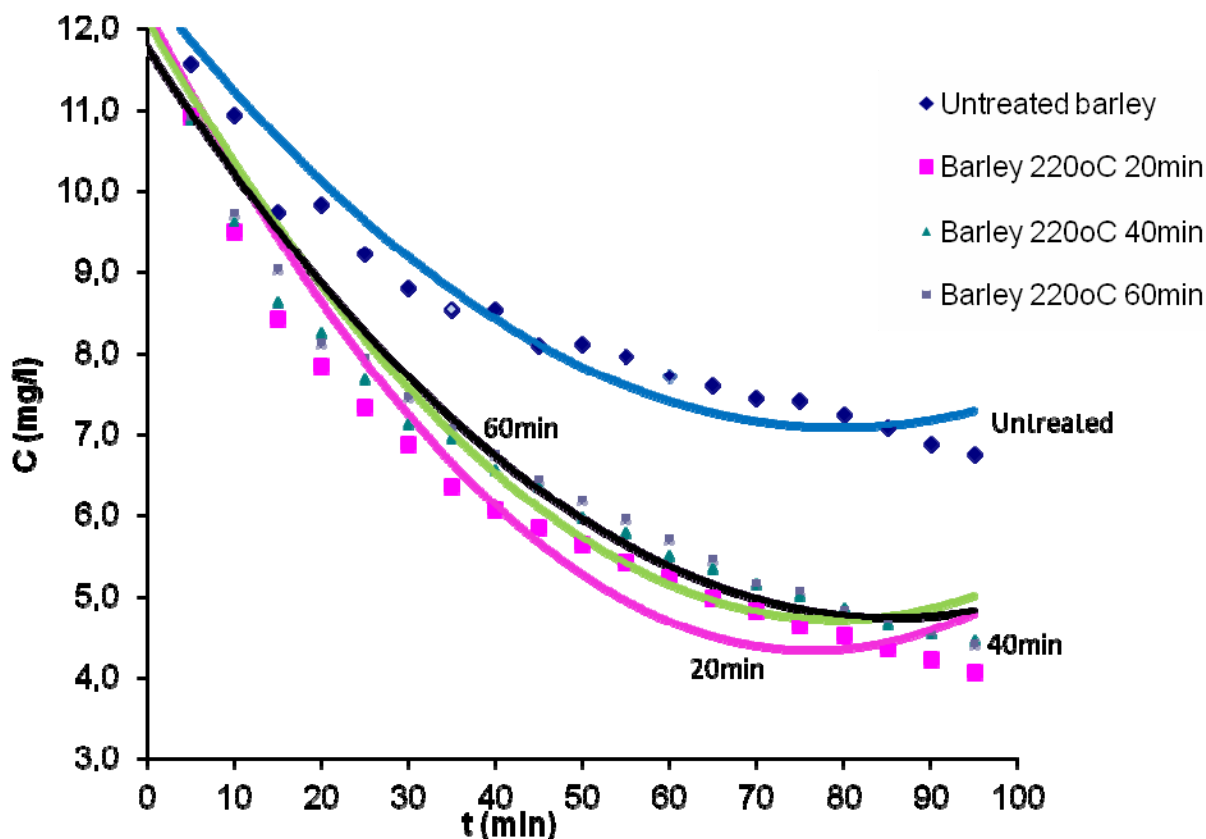
Barley Straw 220°C				
t (min)	Untreated	20 min	40 min	60 min
0	14.07	14.54	14.13	13.08
5	11.57	10.92	10.90	10.91
10	10.93	9.50	9.62	9.72
15	9.74	8.43	8.63	9.04
20	9.83	7.85	8.26	8.13
25	9.23	7.33	7.68	7.94

30	8.79	6.87	7.13	7.46
35	8.53	6.36	6.96	7.06
40	8.54	6.07	6.56	6.75
45	8.10	5.85	6.36	6.45
50	8.11	5.65	5.98	6.19
55	7.96	5.43	5.79	5.96
60	7.71	5.24	5.51	5.70
65	7.61	4.99	5.36	5.47
70	7.45	4.83	5.17	5.16
75	7.41	4.65	5.02	5.08
80	7.25	4.52	4.87	4.83
85	7.09	4.37	4.67	4.70
90	6.88	4.22	4.56	4.55
95	6.76	4.08	4.45	4.41

Πίνακας 6: Αποτελέσματα μέτρησης συγκέντρωσης methylene blue (mg/L) μετά τη χρήση προσροφητικών που είχαν επεξεργαστεί θερμικά σε θερμοκρασία 220οC σε τρεις διαφορετικούς χρόνους.

	Untreated	20 min	40 min	60 min
Ce	6.6	4.0	4.4	4.3
Co	13.1	13.8	14.1	14.2
K	0.0325	0.0394	0.0398	0.0385
sum	2.687580725	4.993210827	5.812338705	7.875856677
n-p	18	18	18	18
S	0.386406574	0.526688334	0.568249686	0.661473804

Πίνακας 7: Αποτελέσματα συγκέντρωσης για δείγματα που επεξεργαστήκαμε στους 220οC.



Διάγραμμα 12: Παρουσιάζεται η τάση μείωσης της συγκέντρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο.

Στο πίνακα 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της συγκέντρωσης methylene blue στο διάλυμα. Η μεγαλύτερη μείωση φαίνεται να υπάρχει στο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε άχυρο καυαλισμένο στους 220°C και με χρόνο παραμονής τα 20 λεπτά

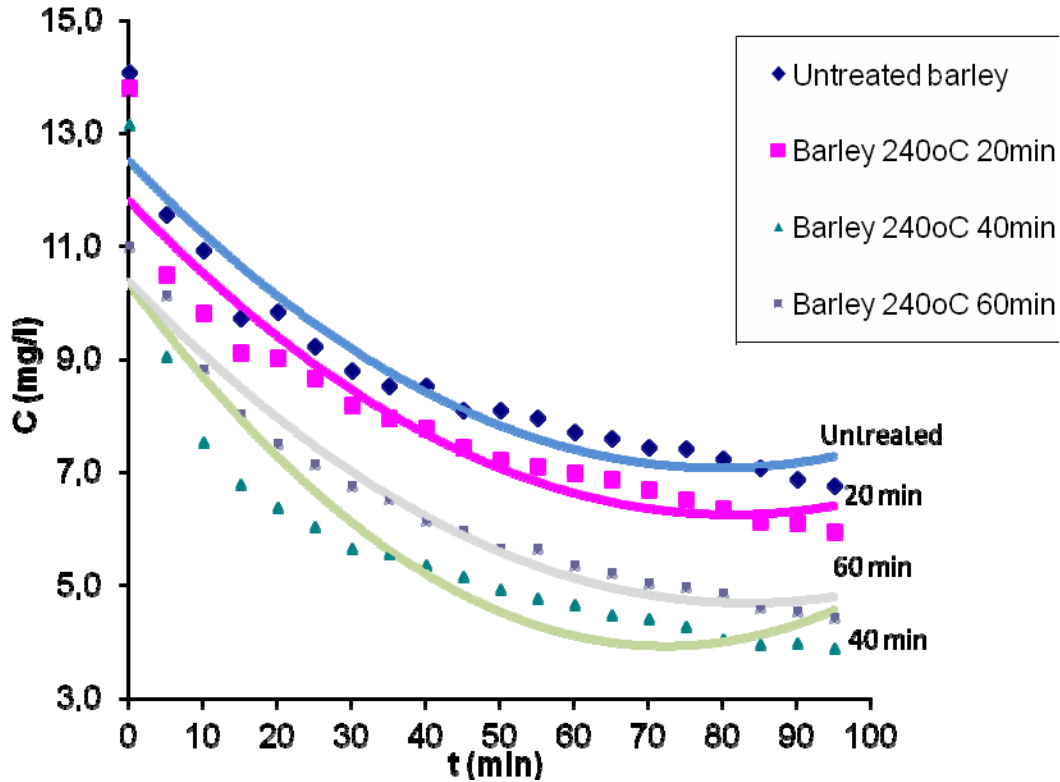
Barley Straw 240°C				
t (min)	Untreated	20 min	40 min	60 min
0	14.07	13.81	13.15	11.00
5	11.57	10.51	9.05	10.13
10	10.93	9.82	7.53	8.83
15	9.74	9.12	6.77	8.04
20	9.83	9.03	6.38	7.51

25	9.23	8.67	6.04	7.15
30	8.79	8.20	5.65	6.76
35	8.53	7.96	5.55	6.53
40	8.54	7.77	5.37	6.15
45	8.10	7.43	5.15	5.96
50	8.11	7.21	4.92	5.64
55	7.96	7.11	4.76	5.66
60	7.71	6.99	4.66	5.35
65	7.61	6.87	4.48	5.22
70	7.45	6.69	4.41	5.05
75	7.41	6.52	4.28	4.98
80	7.25	6.35	4.04	4.85
85	7.09	6.13	3.95	4.61
90	6.88	6.11	3.98	4.54
95	6.76	5.95	3.89	4.44

Πίνακας 8: Αποτελέσματα μέτρησης συγκέντρωσης *methylene blue* (mg/L) μετά τη χρήση προσροφητικών που είχαν επεξεργαστεί θερμικά σε θερμοκρασία 240oC σε τρεις διαφορετικούς χρόνους.

	Untreated	20 min	40 min	60 min
Ce	6.6	5.8	3.8	4.4
Co	13.1	12.8	11.1	12.0
K	0.0325	0.0344	0.0415	0.0378
Sum	2.68758	4.57012	7.64827	2.93326
n-p	18	18	18	18
S	0.386406574	0.503880967	0.651846359	0.403681752

Πίνακας 9: Αποτελέσματα συγκέντρωσης για δείγματα που επεξεργαστήκαμε στους 240oC.

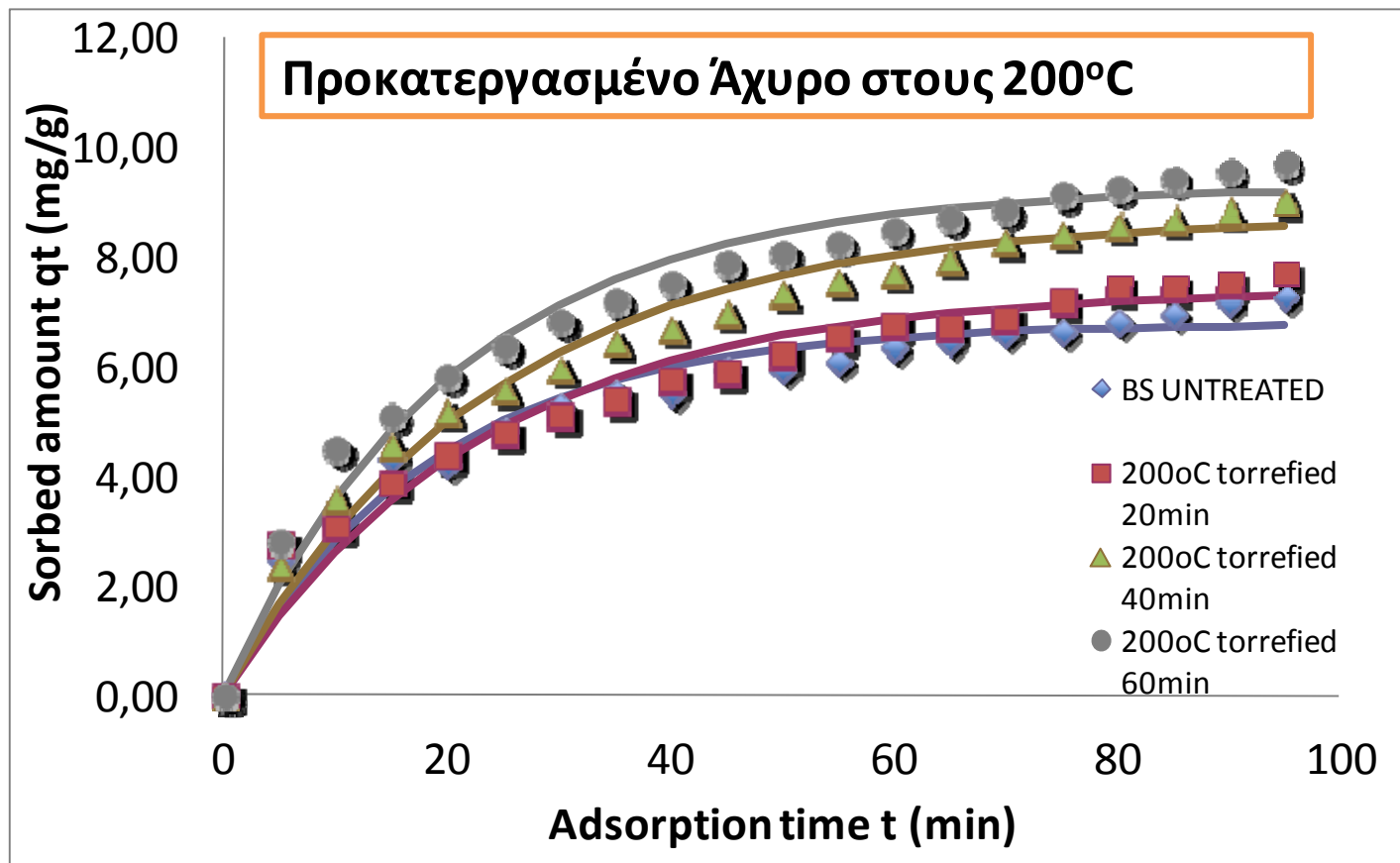


Διάγραμμα 13: Παρουσιάζεται η τάση μείωσης της συγκέντρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο.

Στο Πίνακα 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της συγκέντρωσης methylene blue στο διάλυμα. Η μεγαλύτερη μείωση στη συγκέντρωση του διαλύματος παρουσιάζεται σε αυτό που χρησιμοποιήθηκε άχυρο που έχει υποστεί επεξεργασία στους 240°C και με χρόνο παραμονής τα 40 λεπτά.

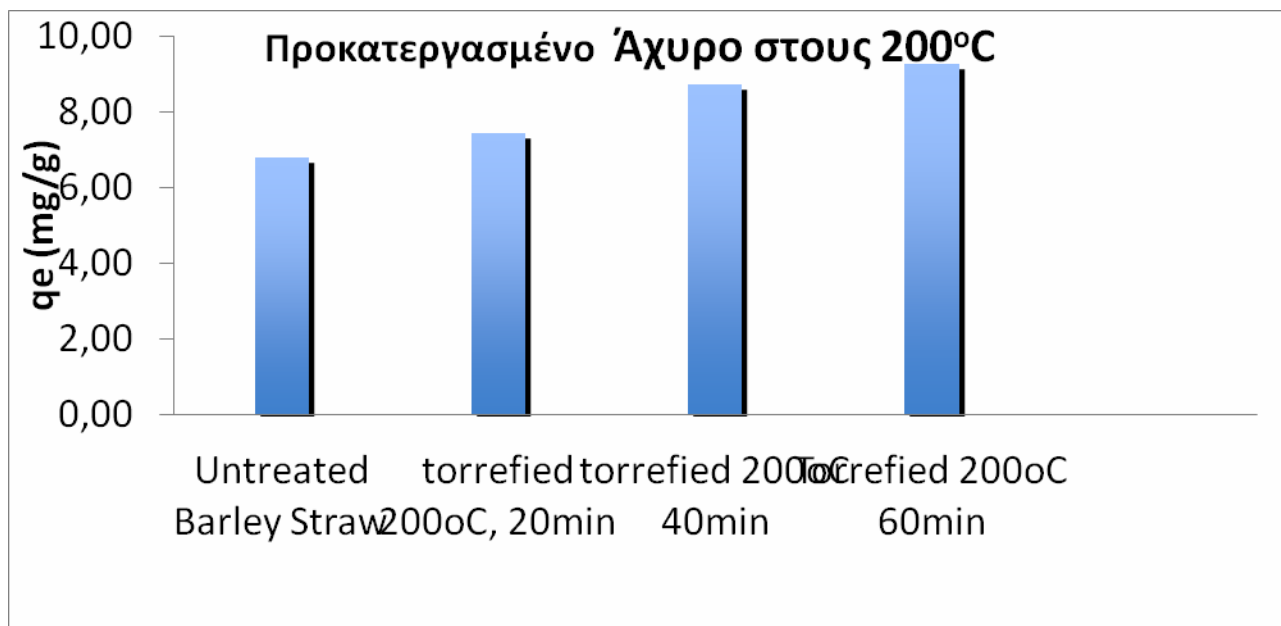
Π.6.4 Αποτελέσματα Κινητικών Μοντέλων προσρόφησης

Π.6.4.1. Κινητικό μοντέλο Lagergren

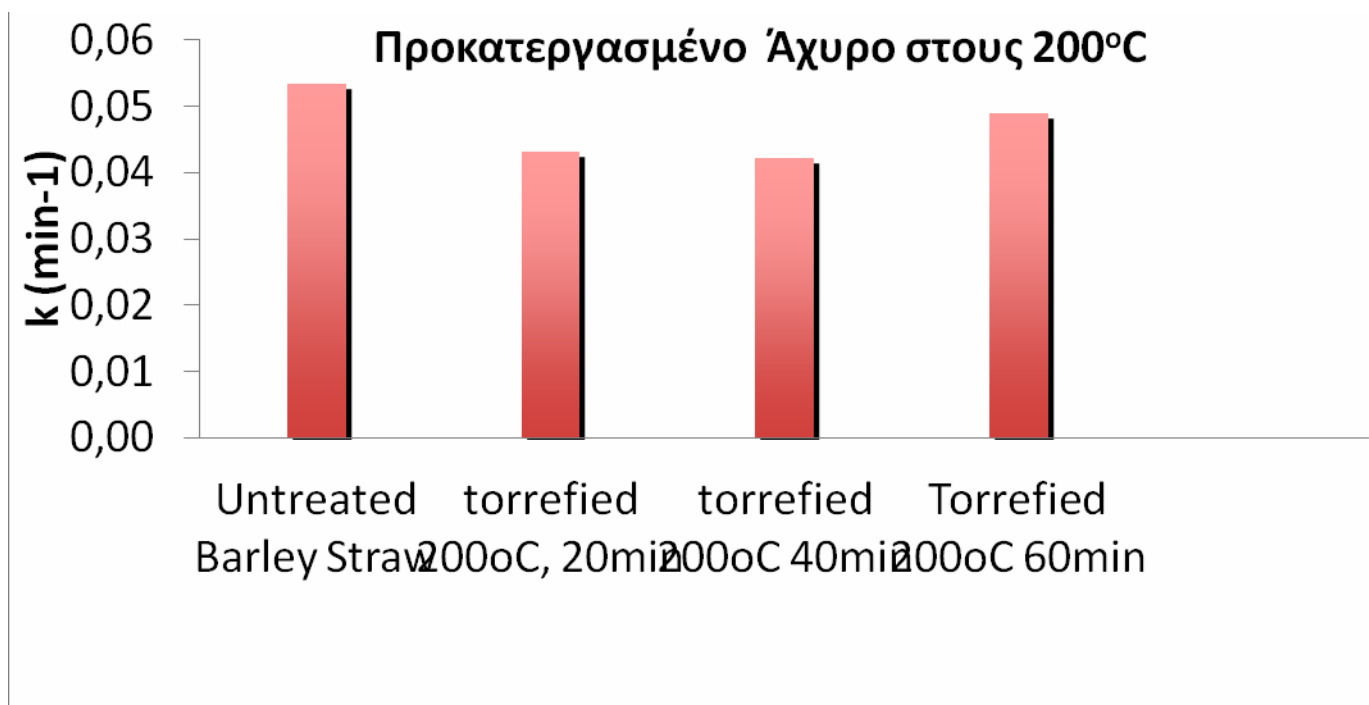


Διάγραμμα 14: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Methylene Blue για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης Lagergren από ανεπεξέργαστο και επεξεργασμένο άχυρο από κριθάρι στους 200°C . (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C , $C_0=13,07-14,28\text{mgL}^{-1}\text{MB}$, $m/V=1\text{gL}^{-1}$, $\text{pH}=8$)

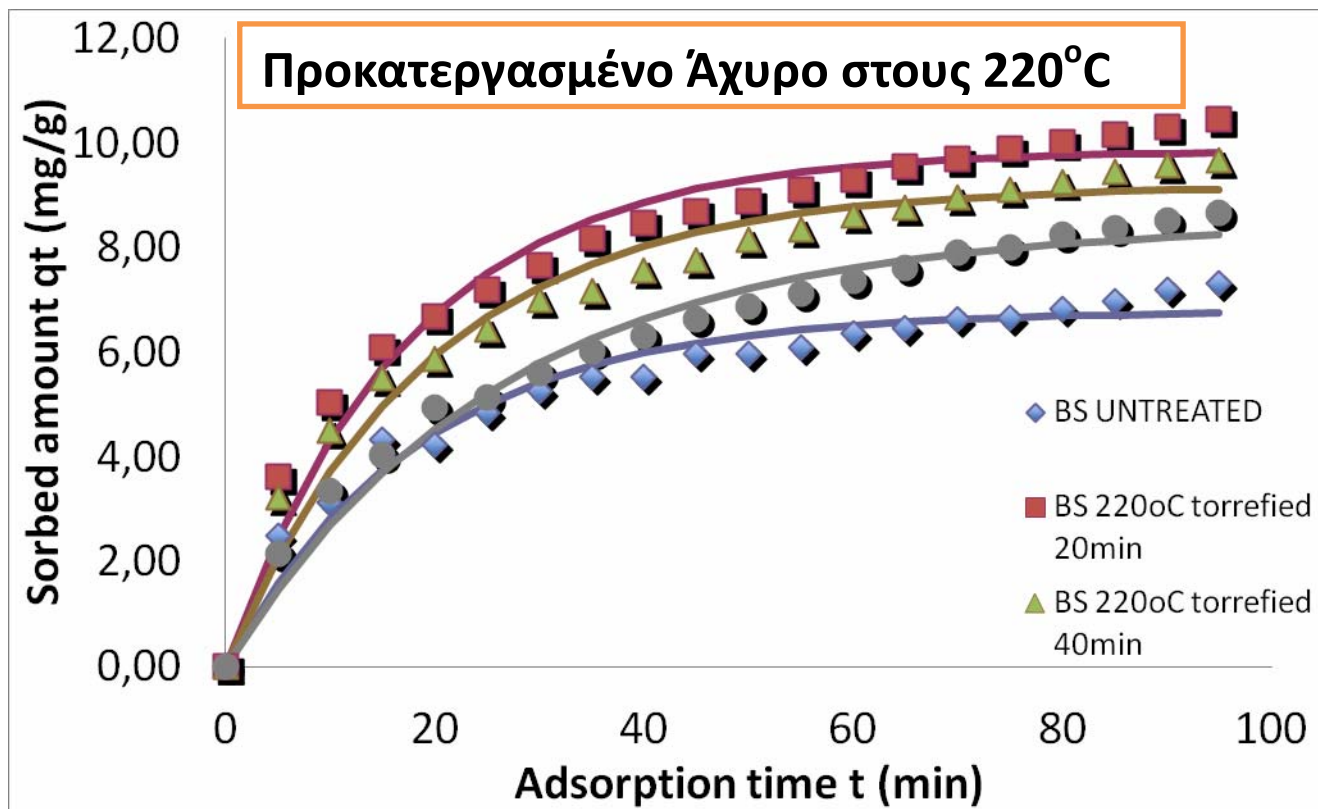
Στο Διάγραμμα 14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Lagergren για τη ποσότητα (qt) του προσροφημένου Methylene Blue σε χρόνο t σε (mg/g). Τη μεγαλύτερη ποσότητα MB βλέπουμε ότι την προσροφά το άχυρο που έχει επεξεργαστεί για 60 λεπτά σε θερμοκρασία 200°C . Τη μικρότερη ποσότητα την προσροφά το ανεπεξέργαστο άχυρο.



Διάγραμμα 15 :Παρουσιάζεται η μέγιστη προσροφημένη ποσότητα Methylene Blue στο ανεπεξέργαστο και επεξεργασμένο άχυρο.

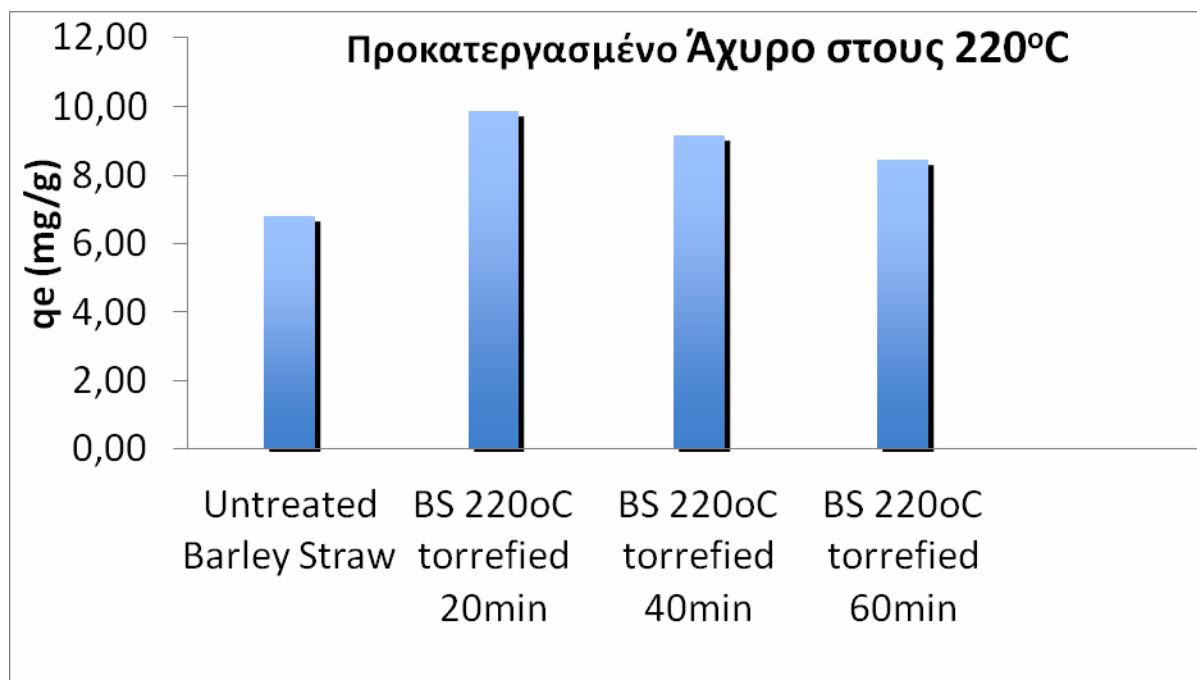


Διάγραμμα 16: Σταθερά k που παρουσιάζει το ρυθμό απορρόφησης για διαφορετικό χρόνο επεξεργασίας του υλικού.

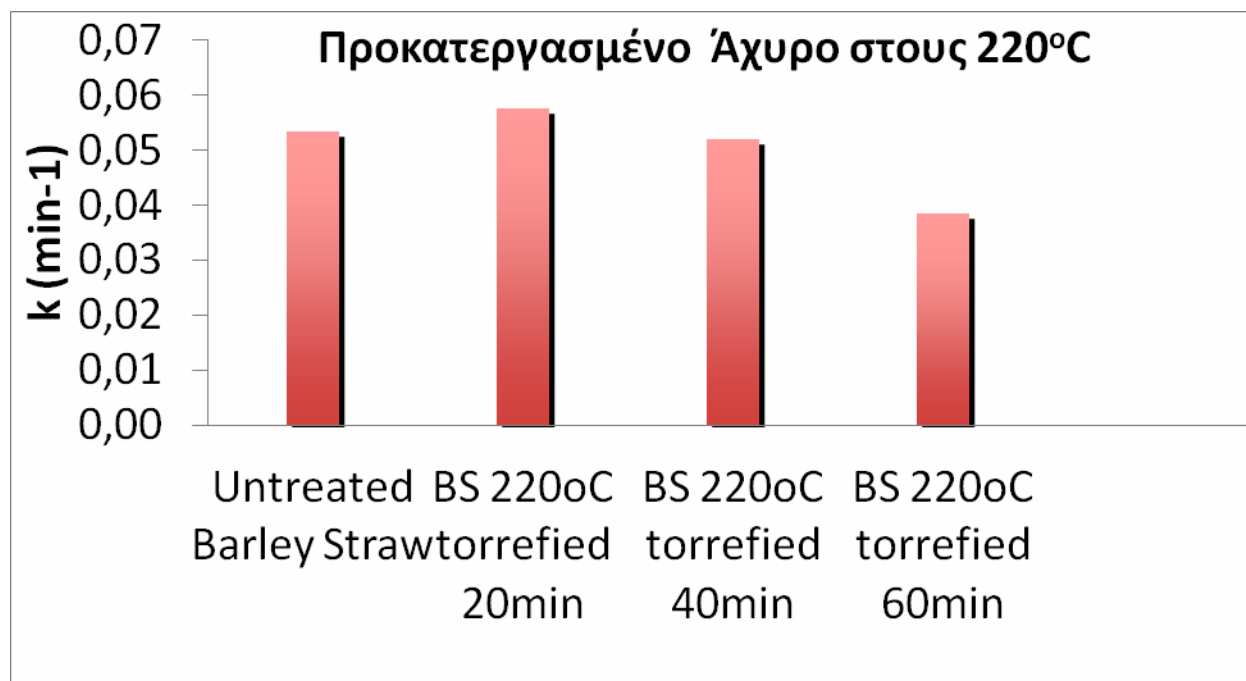


Διάγραμμα 17: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Methylene Blue για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης Lagergren από ανεπεξέργαστο και επεξεργασμένο άχυρο από κριθάρι στους 220°C. (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=13,08-14,54 \text{ mgL}^{-1} \text{ MB}$, $m/V=1 \text{ gL}^{-1}$, $pH=8$)

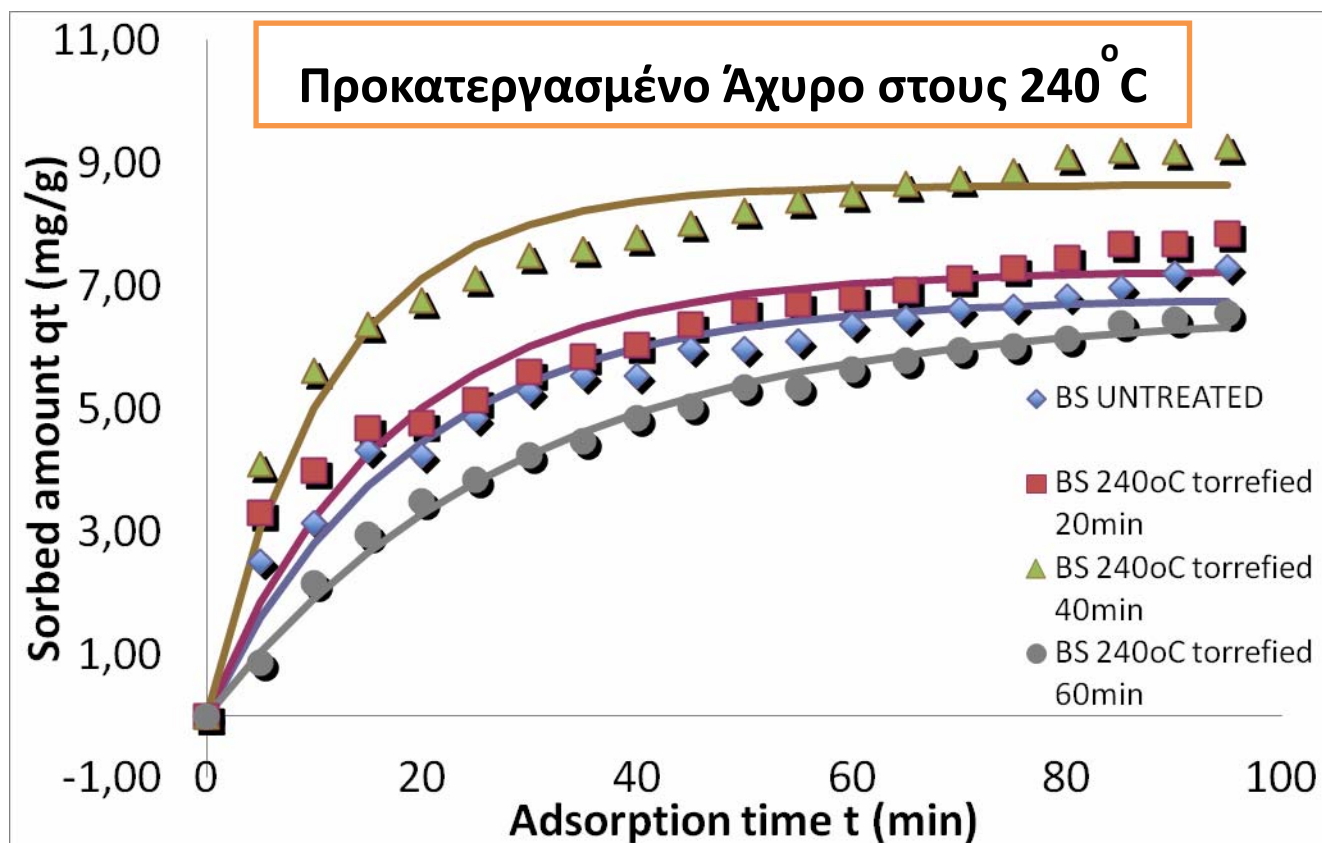
Στο Διάγραμμα 17 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του κινητικού μοντέλου Lagergren για τη ποσότητα (qt) του προσροφημένου Methylene Blue σε χρόνο t σε (mg/g). Παρατηρούμε ότι στα συγκεκριμένα αποτελέσματα για άχυρο που έχει επεξεργαστεί σε θερμοκρασία 220°C τη μεγαλύτερη ποσότητα Methylene Blue τη προσροφά το υλικό με χρόνο επεξεργασίας τα 20 λεπτά, ενώ τη μικρότερη ποσότητα την προσροφά το ανεπεξέργαστο υλικό.



Διάγραμμα 18: Παρουσιάζεται η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Methylene Blue στο ανεπεξέργαστο και επεξεργασμένο άχυρο σε θερμοκρασία 220°C.

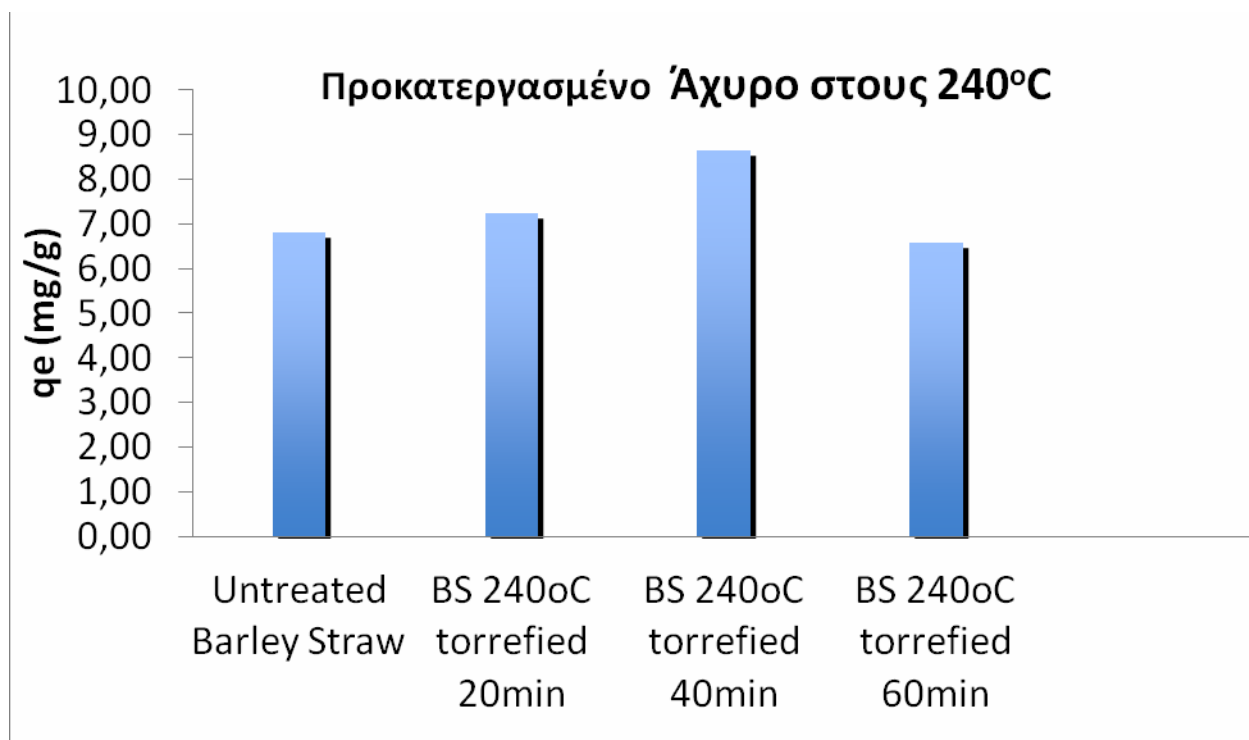


Διάγραμμα 19: Σταθερά k που παρουσιάζει το ρυθμό απορρόφησης για διαφορετικό χρόνο επεξεργασίας του υλικού.

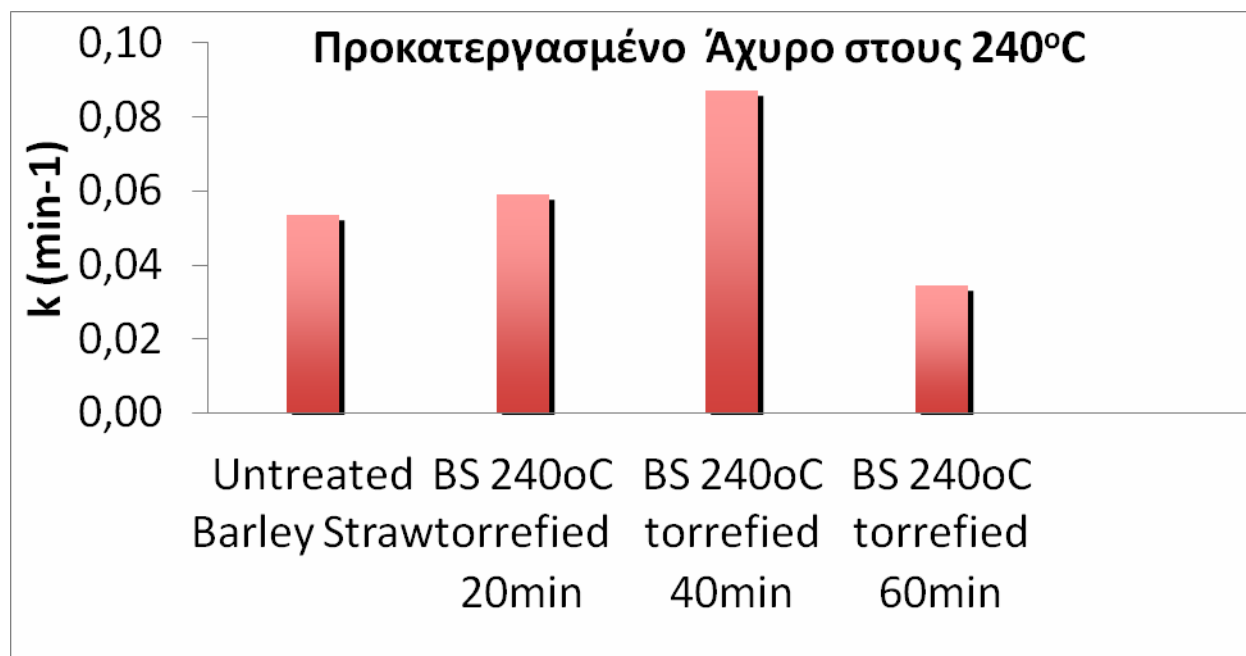


Διάγραμμα 20: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Methylene Blue για το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης Lagergren από ανεπεξεργαστο και επεξεργασμένο άχυρο από κριθάρι στους 240°C. (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=11,00-14,07 \text{ mgL}^{-1} \text{ MB}$, $m/V=1 \text{ gL}^{-1}$, $pH=8$)

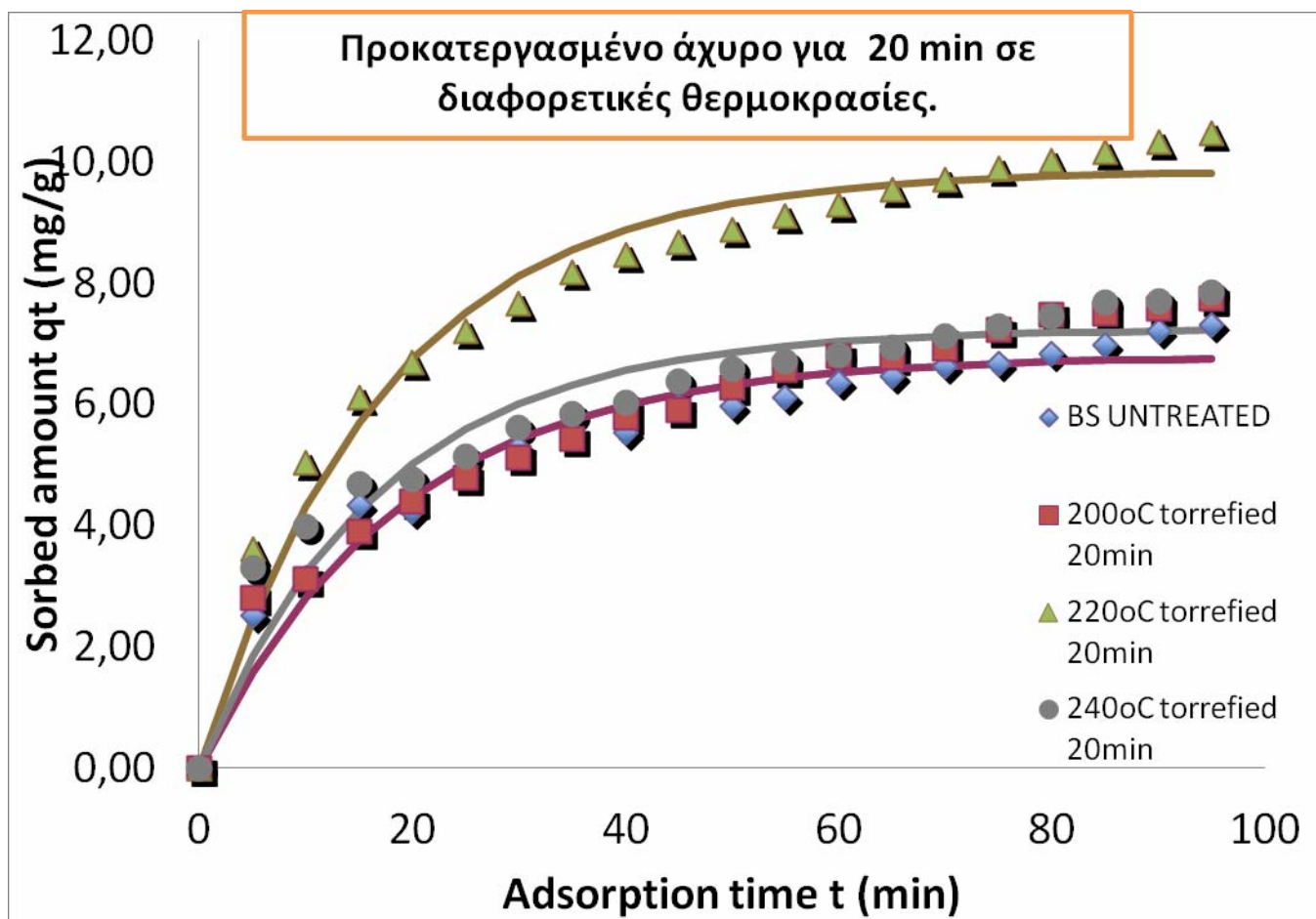
Στο Διάγραμμα 20 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του κινητικού μοντέλου Lagergren για τη ποσότητα (qt) του προσροφημένου Methylene Blue σε χρόνο t σε (mg/g). Παρατηρούμε ότι στα συγκεκριμένα αποτελέσματα για άχυρο που έχει επεξεργαστεί σε θερμοκρασία 240°C τη μεγαλύτερη ποσότητα Methylene Blue τη προσροφά το υλικό με χρόνο επεξεργασίας τα 40 λεπτά, ενώ τη μικρότερη ποσότητα την προσροφά το υλικό που έχει επεξεργαστεί για 60 λεπτά.



Διάγραμμα 21: Παρουσιάζεται η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Methylene Blue στο ανεπεξέργαστο και επεξεργασμένο άχυρο σε θερμοκρασία 240oC.

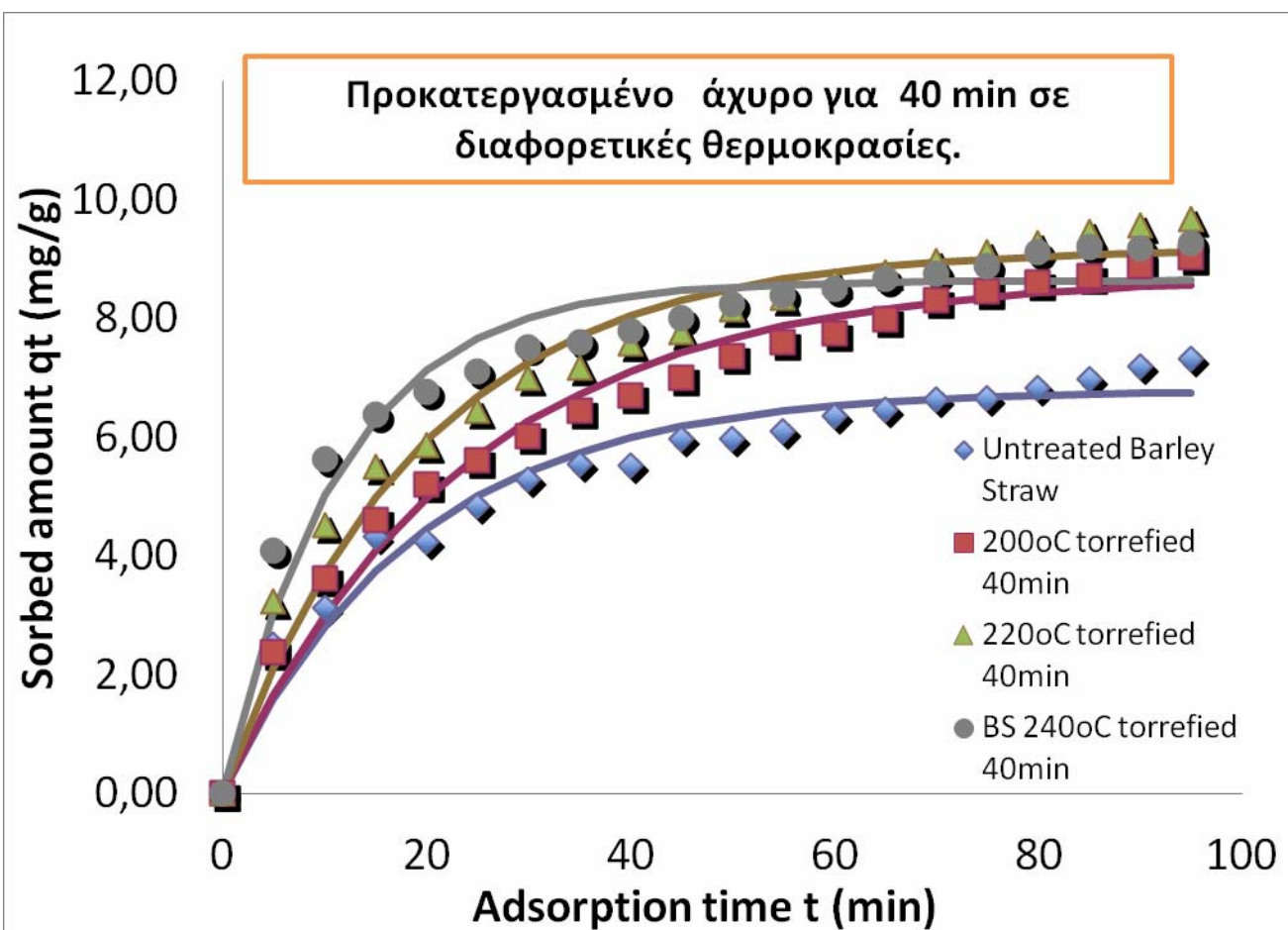


Διάγραμμα 22: Σταθερά k που παρουσιάζει το ρυθμό απορρόφησης για διαφορετικό χρόνο επεξεργασίας του υλικού.



Διάγραμμα 23: Γραφική απεικόνιση της ποσότητας που έχει προσροφηθεί από το άχυρο το οποίο έχει υποστεί θερμική επεξεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες για 20 λεπτά χρόνο παραμονής στο πυραντήριο.

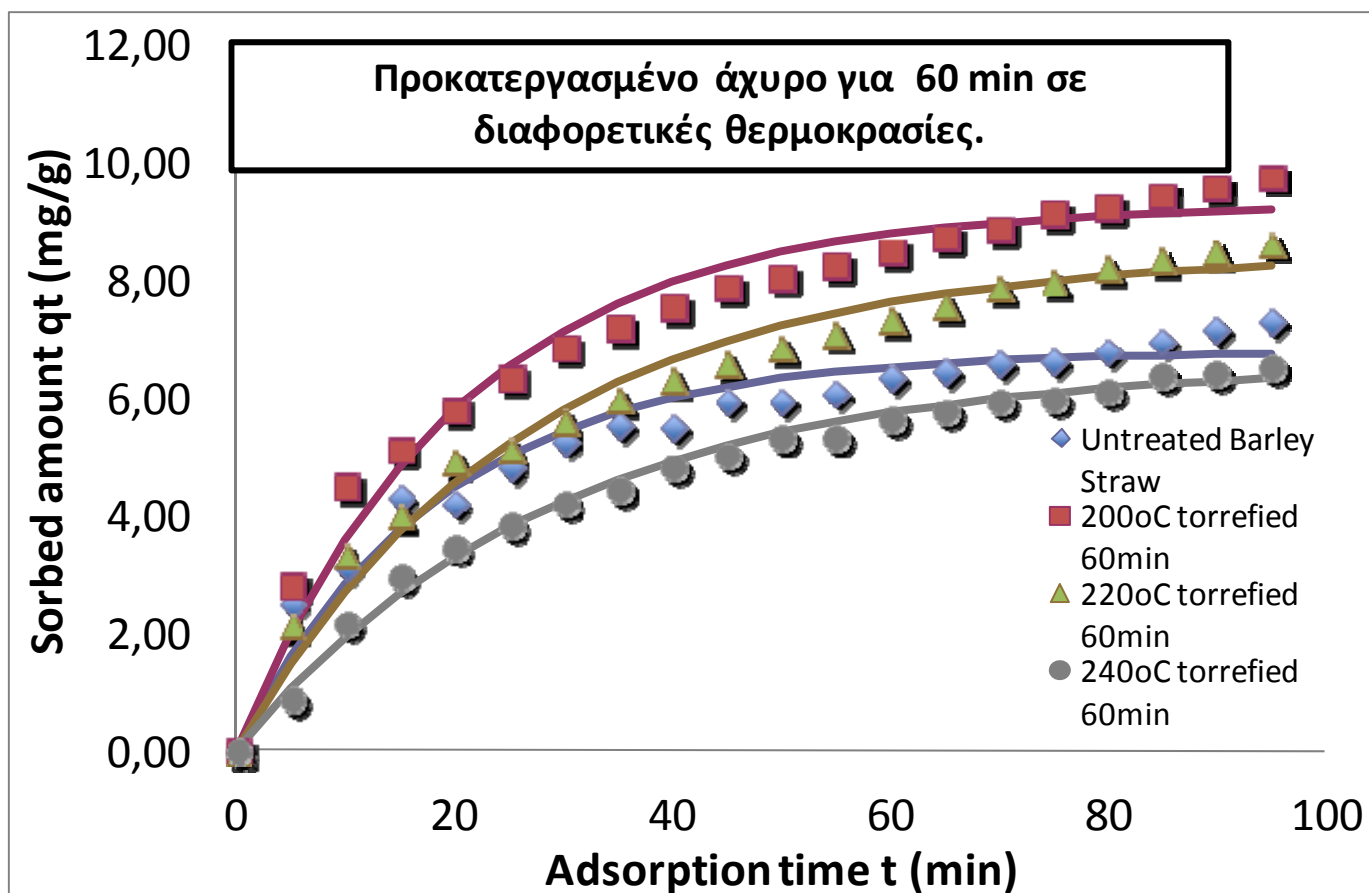
Στο Διάγραμμα 23 απεικονίζεται γραφικά η ποσότητα του Methylene Blue που προσροφήθηκε από άχυρο που έχει υποστεί προκατεργασία με τη μέθοδο torrefaction σε θερμοκρασίες 200, 220 και 240°C με χρόνο παραμονής 20 λεπτά. Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι το άχυρο που έχει κατεργαστεί σε θερμοκρασία 200°C για 20 λεπτά προσροφά με διαφορά περισσότερη ποσότητα Methylene Blue από ότι στο ακατέργαστο και στις άλλες θερμοκρασίες 10,46 mg/g.



Διάγραμμα 24: Γραφική απεικόνιση της ποσότητας που έχει προσροφηθεί από το άχυρο που έχει υποστεί θερμική επεξεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες για 40 λεπτά χρόνο παραμονής στο πυραντήριο.

Στο Διάγραμμα 24 απεικονίζεται γραφικά η ποσότητα του Methylene Blue που προσροφήθηκε από άχυρο που έχει υποστεί προκατεργασία με τη μέθοδο torrefaction σε θερμοκρασίες 200, 220 και 240°C με χρόνο παραμονής 40 λεπτά. Παρατηρούμε ότι η επεξεργασία και στις τρεις θερμοκρασίες έχει αυξήσει την προσροφητική ικανότητα του υλικού σε σχέση με το

ακατέργαστο άχυρο. Μεγαλύτερη ποσότητα έχει προσροφήσει το άχυρο που έχει κατεργαστεί θερμικά στους 220oC για 40 λεπτά 9,68 mg/g.



Διάγραμμα 25: Γραφική απεικόνιση της ποσότητας που έχει προσροφηθεί από το άχυρο που έχει υποστεί θερμική επεξεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες για 60 λεπτά χρόνο παραμονής στο πυραντήριο

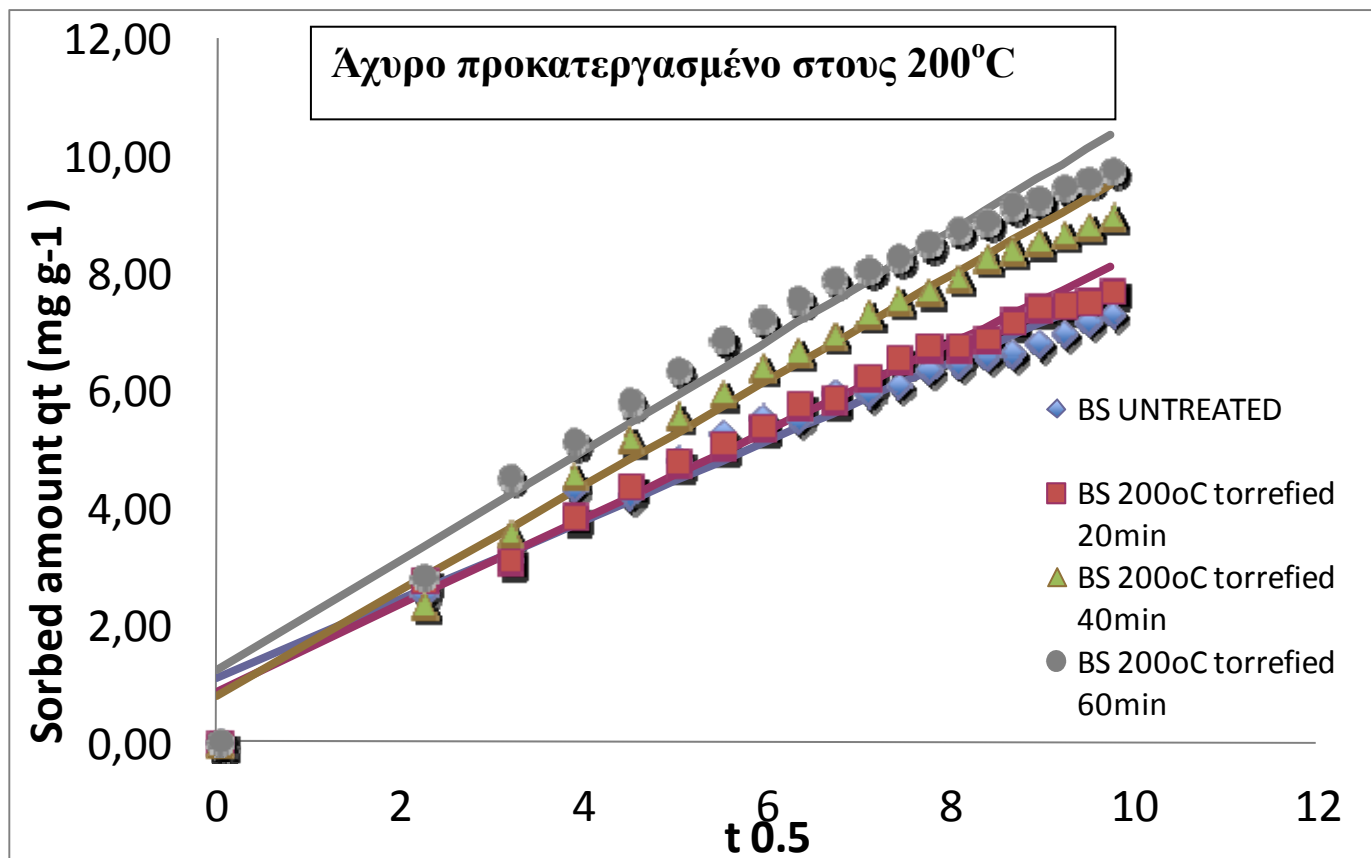
Στο Διάγραμμα 23 απεικονίζεται γραφικά η ποσότητα του Methylene Blue που προσροφήθηκε από άχυρο που έχει υποστεί προκατεργασία με τη μέθοδο torrefaction σε θερμοκρασίες 200, 220 και 240oC με χρόνο παραμονής 60 λεπτά. Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι το άχυρο που έχει κατεργαστεί σε θερμοκρασία 200oC για 60 λεπτά παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική

ικανότητα προσροφόντας 9,77mg/g σε αντίθεση με αυτό που κατεργάστηκε σε θερμοκρασία 240oC για 60 λεπτά , στο οποίο έχουμε μείωση της προσροφητικής του ικανότητας 6,56 mg/g ακόμα και από το ακατέργαστο άχυρο.

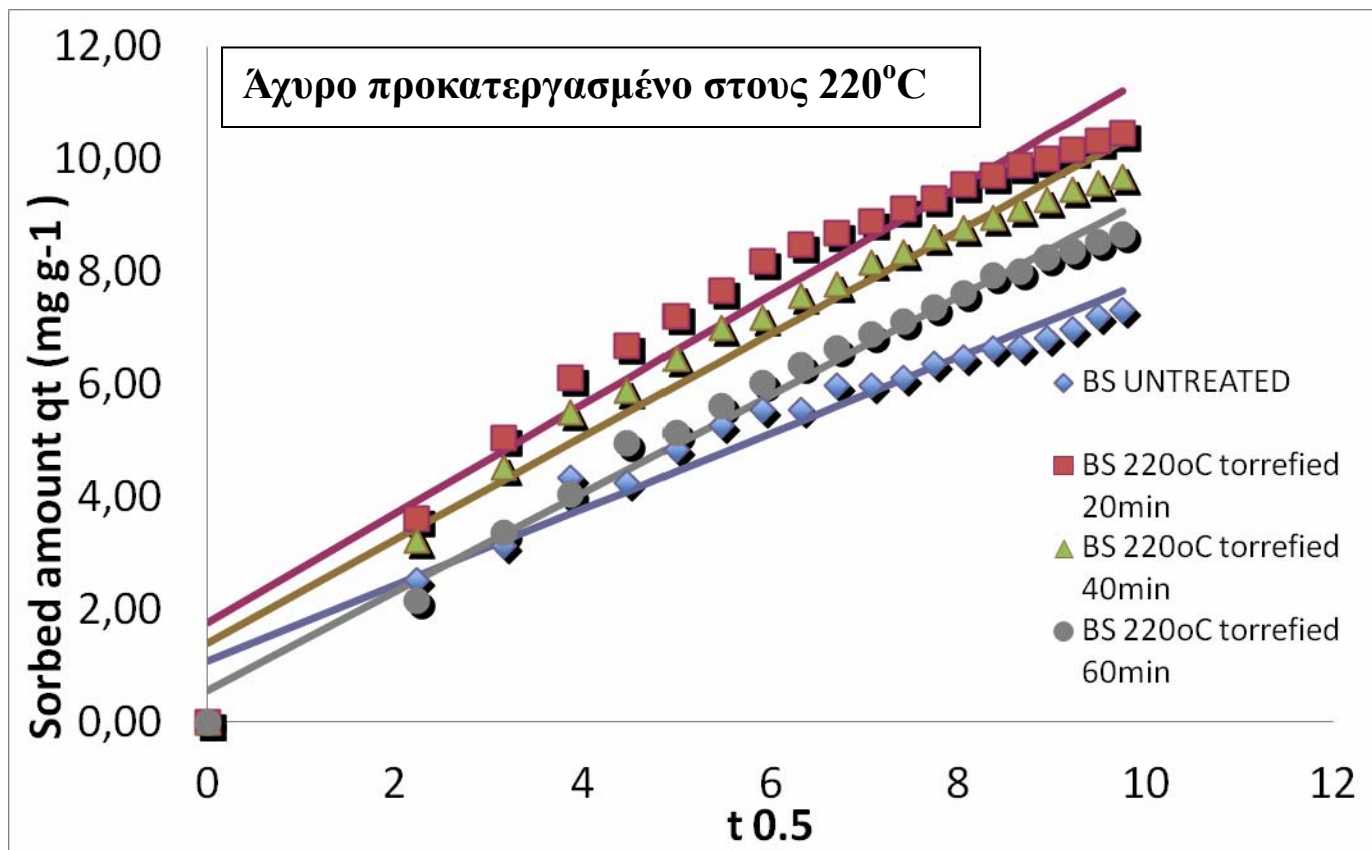
Material	K	qe	SEE
Untreated Barley Straw	0.0534	6.79	0.38
200oC			
20min	0.0432	7.43	0.43
40min	0.0421	8.73	0.37
60min	0.0489	9.28	0.43
220oC			
20min	0.0576	9.86	0.48
40min	0.0521	9.18	0.48
60min	0.0385	8.46	0.35
240oC			
20min	0.0590	7.24	0.53
40min	0.0872	8.64	0.50
60min	0.0345	6.58	0.16

Πίνακας 10: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου Lagergen για αποκατέργαστο για την απομάκρυνση *Methylene Blue* (Συνθήκες προκατεργασίας:200-240oC, 0-60 min, Συνθήκες προσρόφησης:23oC, $C_0 \approx 14 \text{mgL}^{-1}$ MB, $m/V=1 \text{gL}^{-1}$, pH=8)

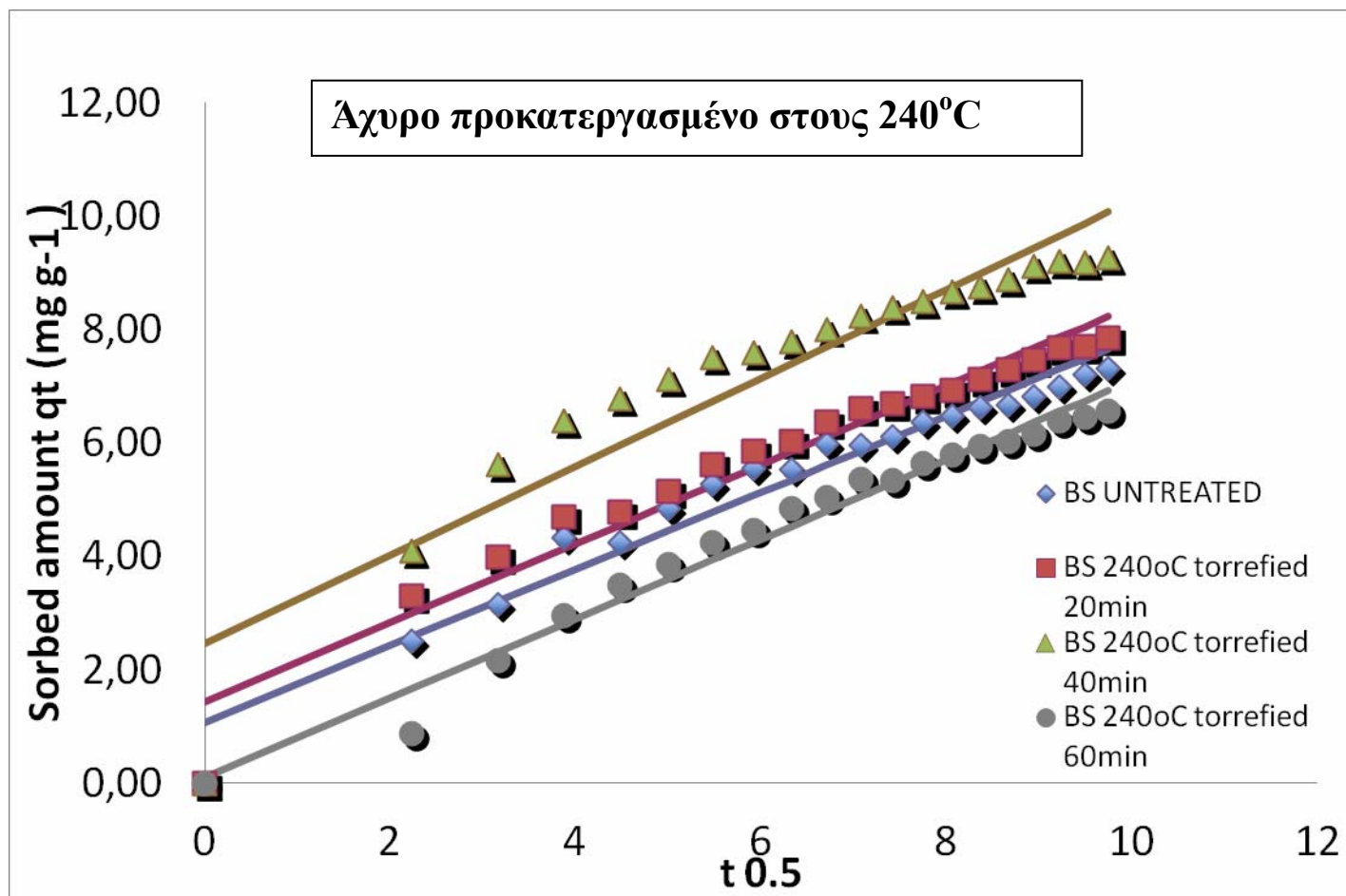
Π.6.4.2. Intra-particle diffusion model



Διάγραμμα 26: Γραφική απεικόνιση του ποσού MB που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο άχυρο κριθαριού στους 240oC για 20, 40 και 60 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το Intra-particle diffusion model (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=13,71-14,28 \text{ mg L}^{-1}$, MB, $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, $pH=8$)



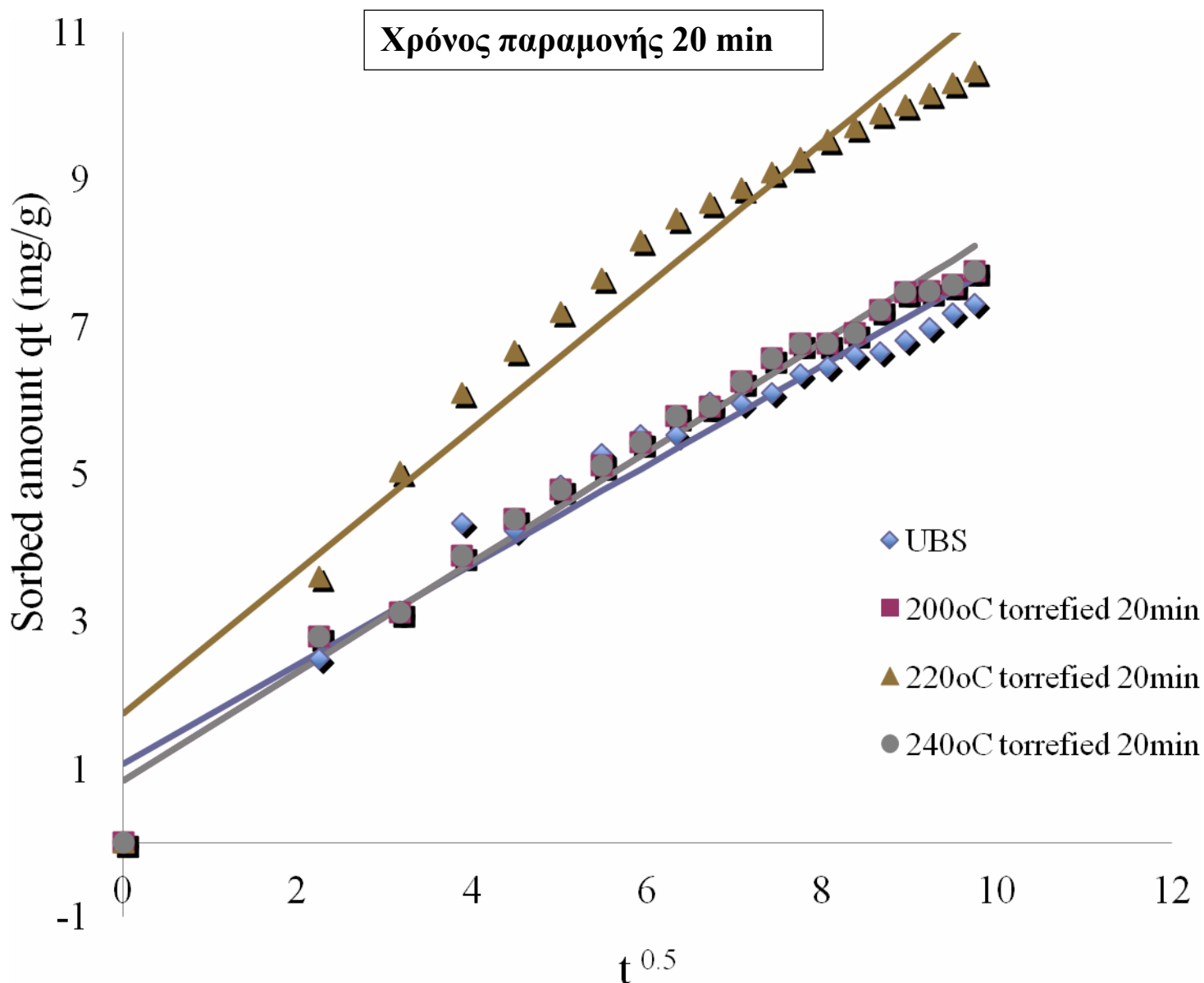
Διάγραμμα 27: Γραφική απεικόνιση του ποσού MB που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο άχυρο κριθαριού στους 220oC για 20,40 και 60 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το Intra-particle diffusion model (Συνθήκες προσρόφησης: 23oC, $C_o=13,71-14,28 \text{ mg L}^{-1}$, MB, $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$, pH=8)



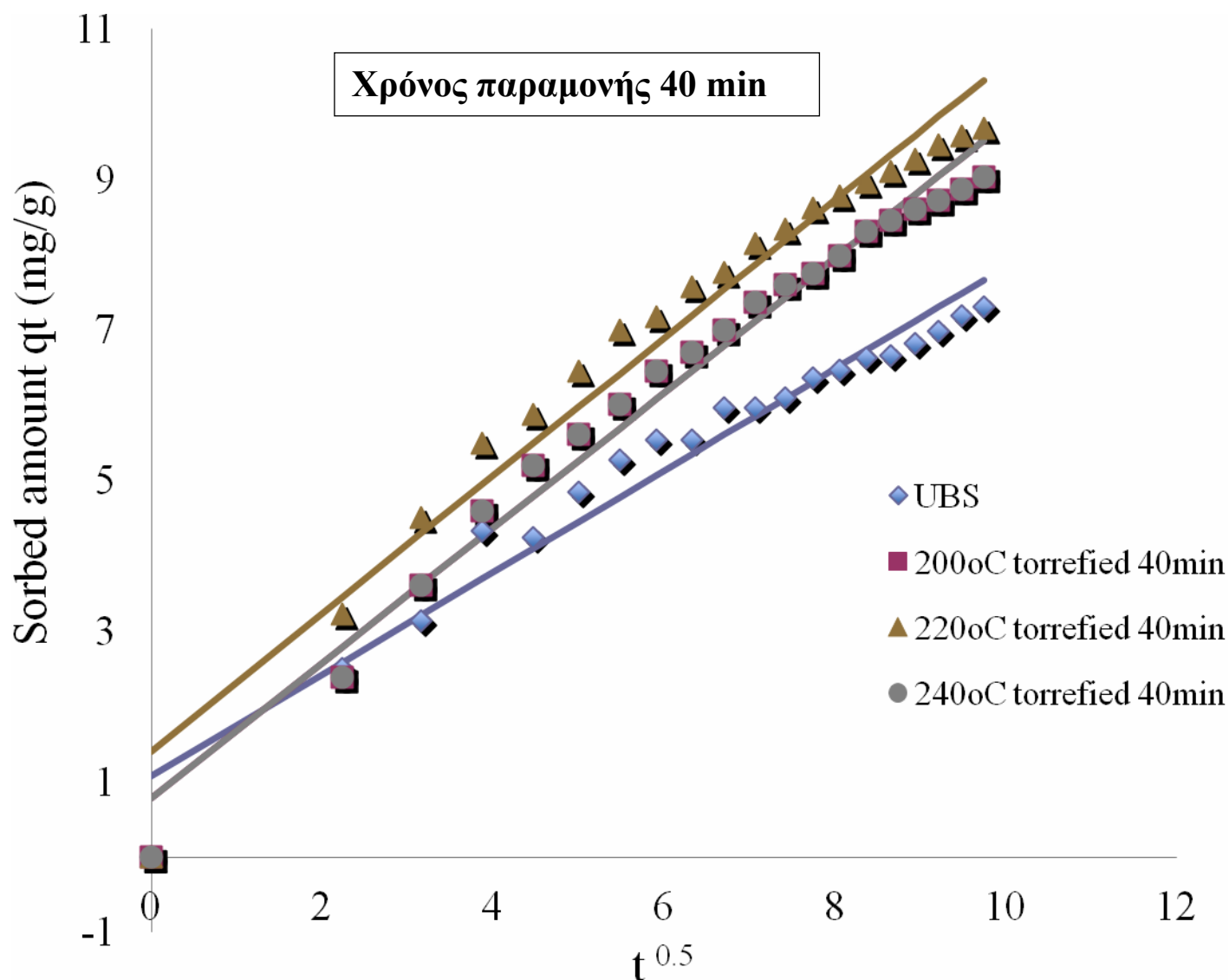
Διάγραμμα 28: Γραφική απεικόνιση του ποσού MB που προσροφήθηκε από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο άχυρο κριθαριού στους 240oC για 20,40 και 60 λεπτά συναρτήσει του $t^{0.5}$ σύμφωνα με το Intra-particle diffusion model (Συνθήκες προσρόφησης: 23oC, $C_o=13,71-14,28 \text{ mg L}^{-1}$, $pH=8$)

Material	C (mg g^{-1}) ^{1/2}	K_p ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	SEE
Untreated Barley Straw	1.076	0.6755	0.4006
200oC			
20min	0.841	0.7450	0.2872
40min	0.785	0.8960	0.3484
60min	1.210	0.9379	0.4797
220oC			
20min	1.755	0.9691	0.6343
40min	1.404	0.9145	0.5004
60min	0.567	0.8724	0.2764
240oC			
20min	1.428	0.6983	0.4386
40min	2.457	0.7813	0.7963
60min	0.107	0.6993	0.2919

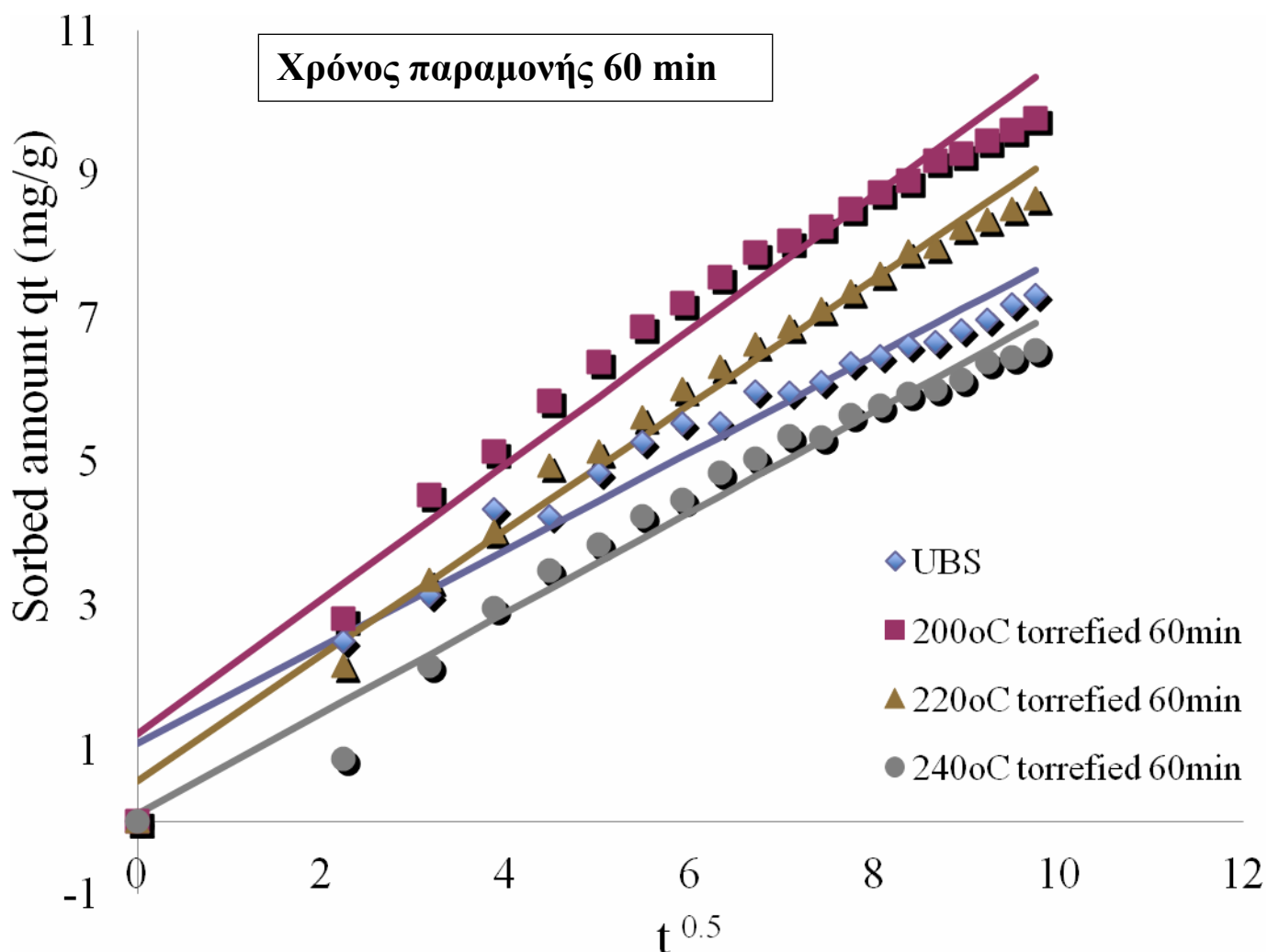
Πίνακας 11: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του Intra-particle diffusion για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο για την απομάκρυνση Methylene Blue (Συνθήκες προκατεργασίας: 200-240oC, 0-60 min, Συνθήκες προσρόφησης: 23oC, $C_0 \approx 14 \text{mgL}^{-1}$ MB, $m/V = 1 \text{gL}^{-1}$, $\text{pH} = 8$)



Διάγραμμα 29: Γραφική απεικόνιση σύμφωνα με το *intra-particle diffusion model* της ποσότητας που έχει προσροφηθεί από το άχυρο το οποίο έχει υποστεί θερμική επεξεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες για 20 λεπτά χρόνο παραμονής στο πυραντήριο.

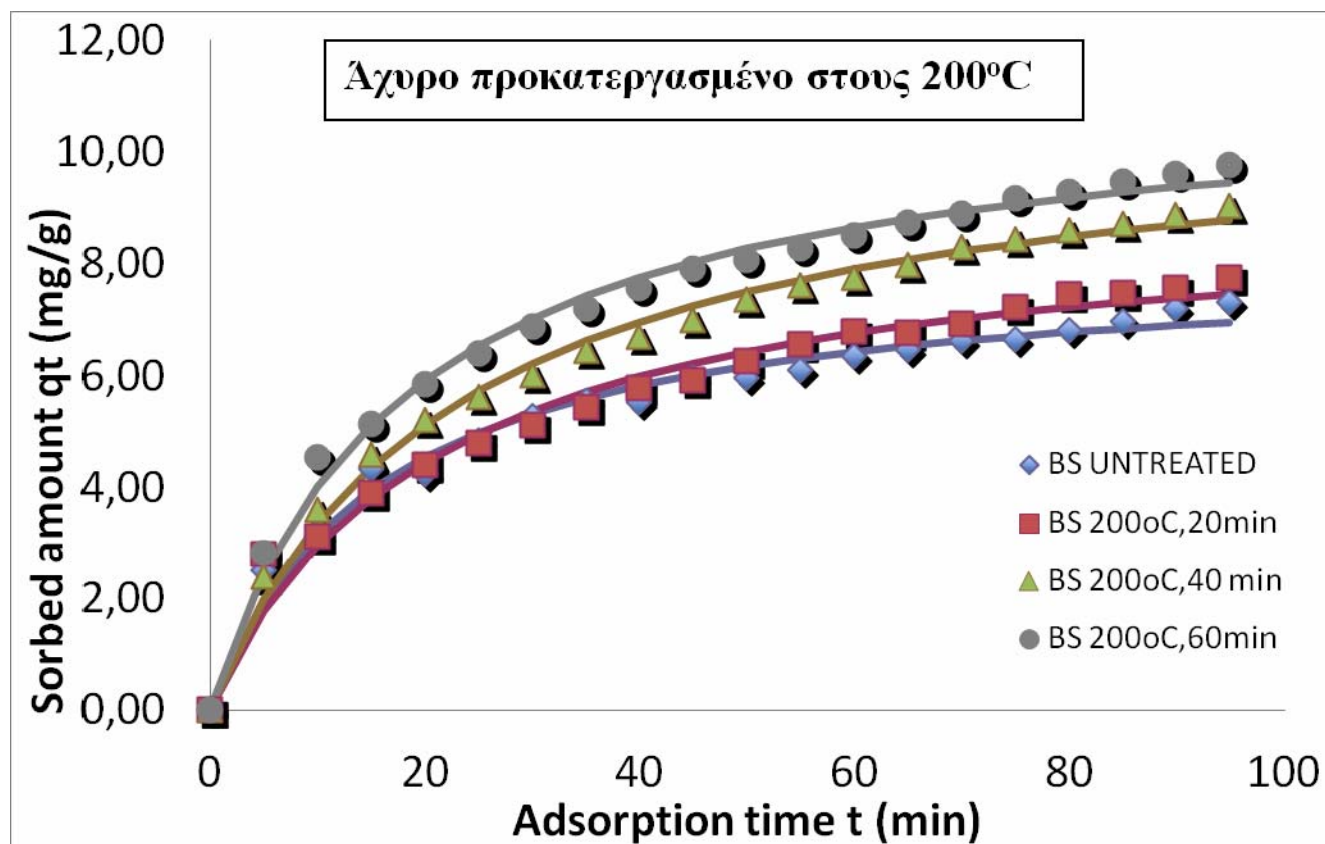


Διάγραμμα 30: Γραφική απεικόνιση σύμφωνα με το *intra-particle diffusion model* της ποσότητας που έχει προσροφηθεί από το άχυρο το οποίο έχει υποστεί θερμική επεξεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες για 40 λεπτά χρόνο παραμονής στο πυραντήριο.

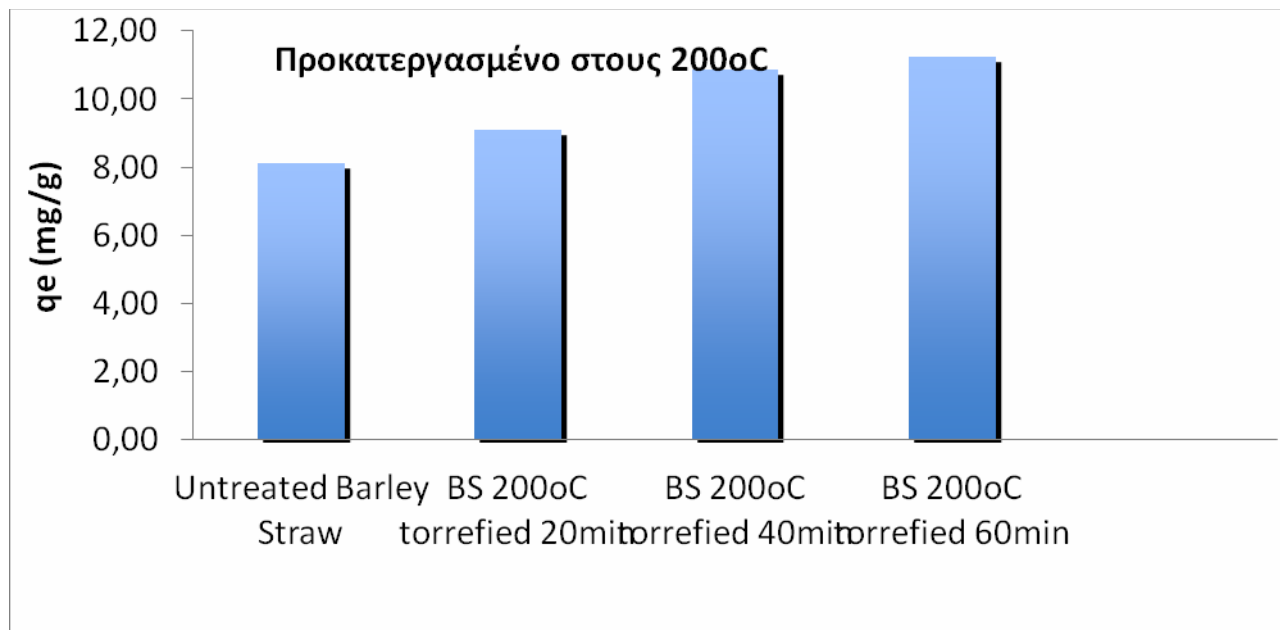


Διάγραμμα 31: Γραφική απεικόνιση σύμφωνα με το *intra-particle diffusion model* της ποσότητας που έχει προσροφηθεί από το άχυρο το οποίο έχει υποστεί θερμική επεξεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες για 60 λεπτά χρόνο παραμονής στο πυραντήριο.

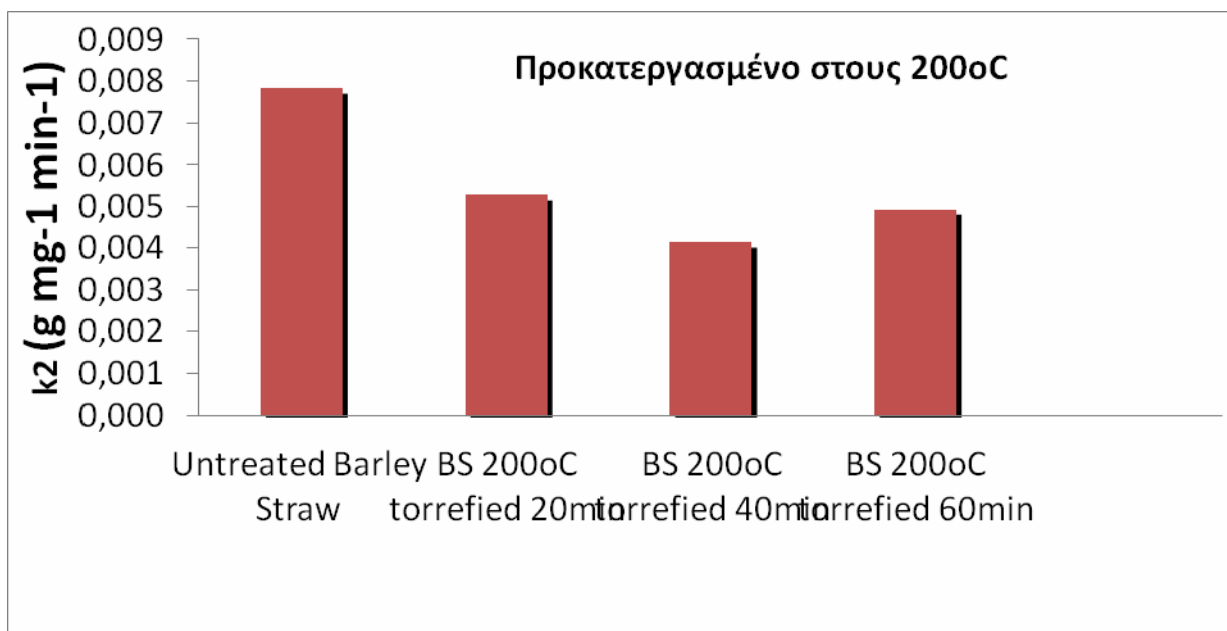
Π.6.4.3. Κινητική Προσρόφησης Δευτέρας Τάξης



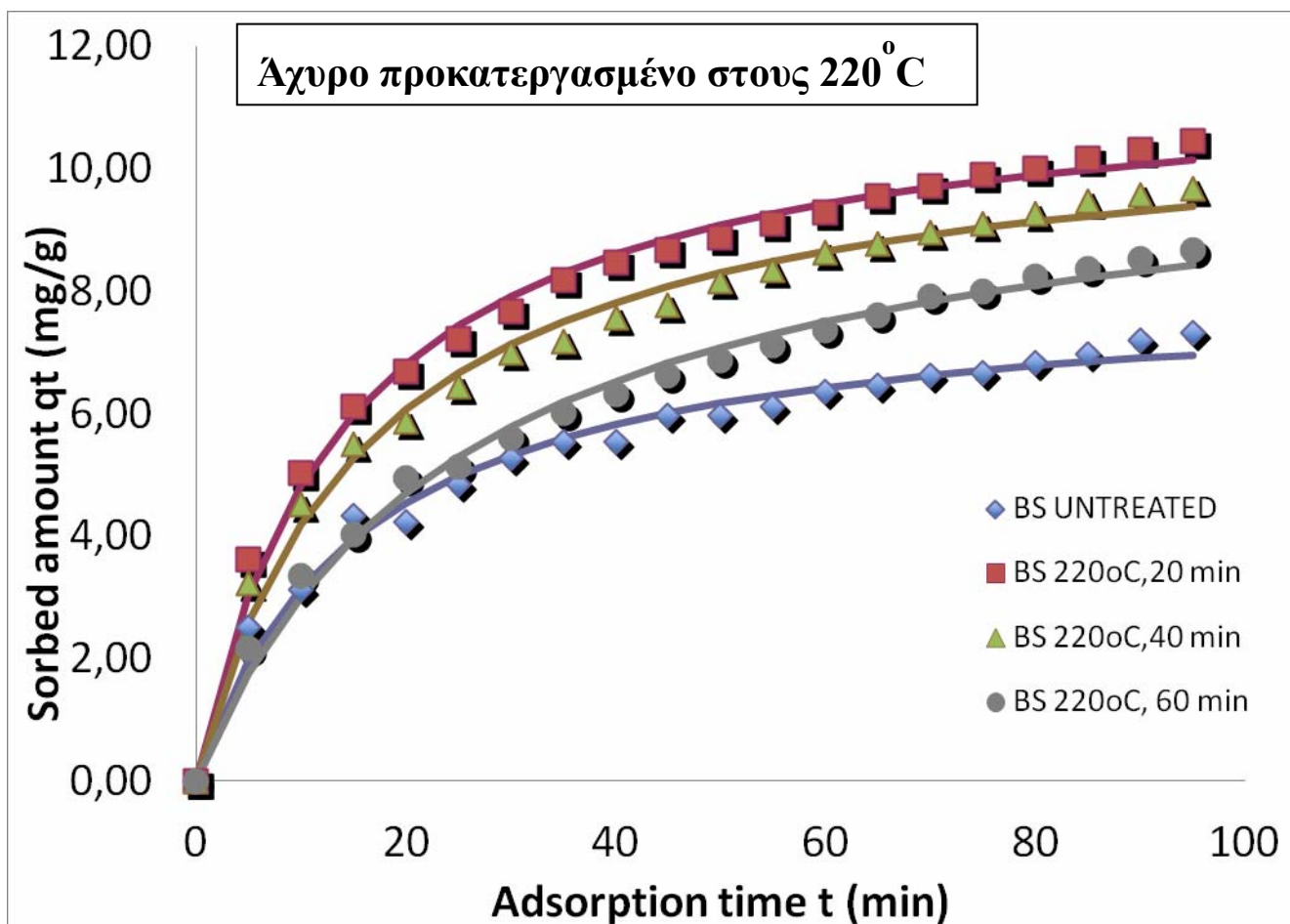
Διάγραμμα 32: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Methylene Blue για το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο άχυρο κριθαριού στους 200°C για 20, 40 και 60 λεπτά. (Συνθήκες προσρόφησης: 23°C, $C_0=14\text{mgL}^{-1}$ MB, $m/V=1\text{gL}^{-1}$, $\text{pH}=8$)



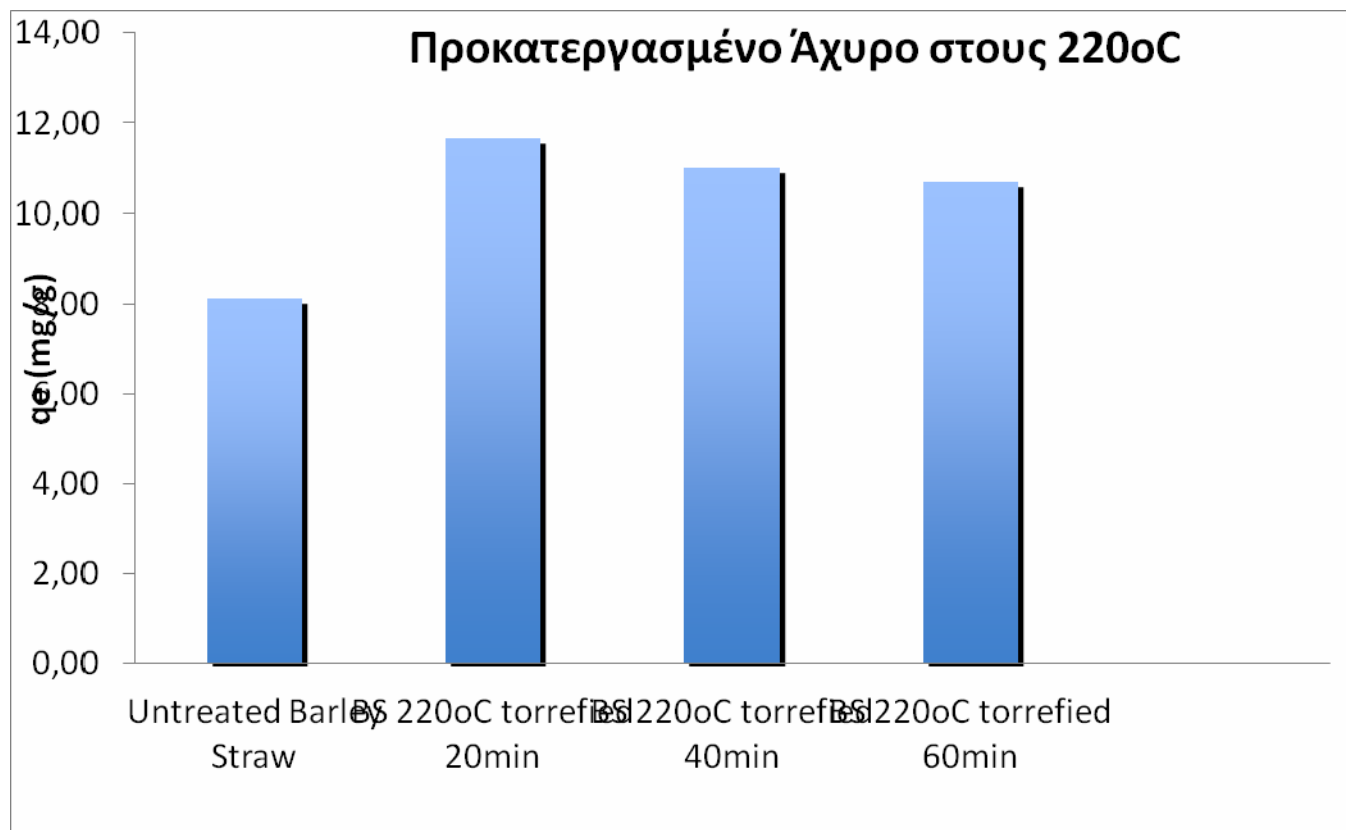
Διάγραμμα 33: Παρουσιάζεται η μέγιστη προσροφημένη ποσότητα Methylene Blue σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης στο ακατέργαστο και προκατεργασμένο άχυρο σε θερμοκρασία 200°C.



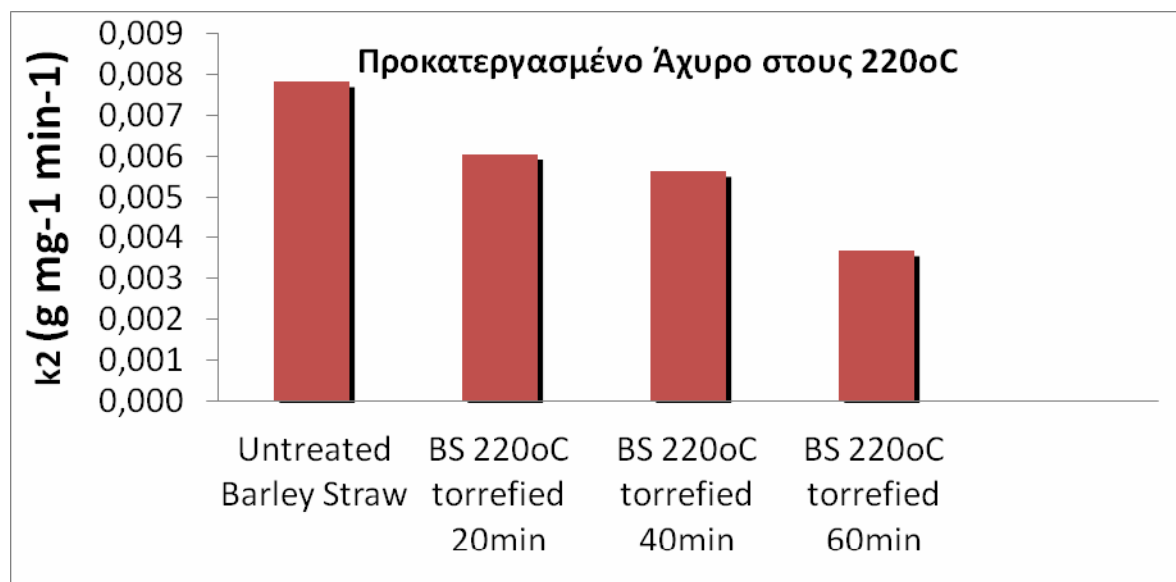
Διάγραμμα 34: Σταθερά k2 που παρουσιάζει το ρυθμό απορρόφησης για διαφορετικό χρόνο επεξεργασίας του υλικού.



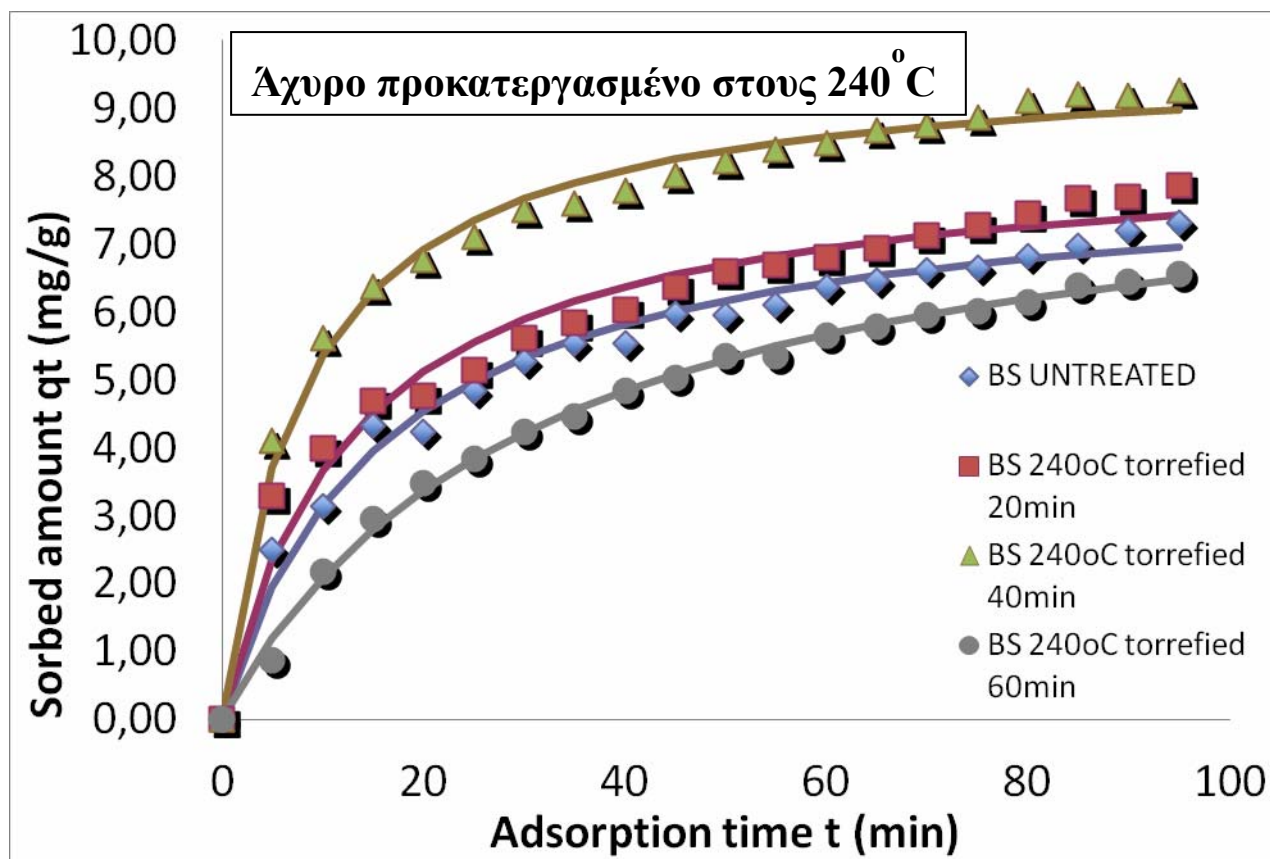
Διάγραμμα 35: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης Co στην προσρόφηση του Methylene Blue για το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο άχυρο κριθαριού στους 220oC για 20, 40 και 60 λεπτά. (Συνθήκες προσρόφησης: 23oC, Co=14mgL⁻¹ MB, m/V=1gL⁻¹, pH=8)



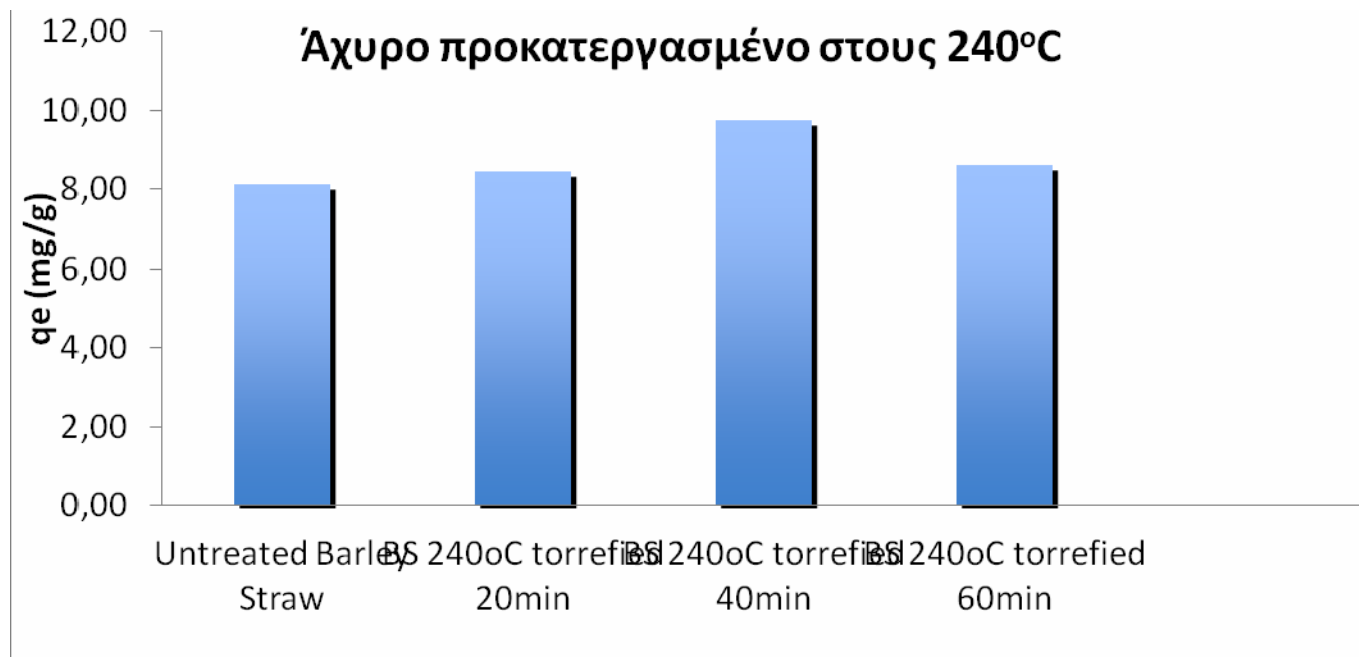
Διάγραμμα 36: Παρουσιάζεται η μέγιστη προσροφημένη ποσότητα Methylene Blue σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης στο ακατέργαστο και προκατεργασμένο άχυρο σε θερμοκρασία 220oC .



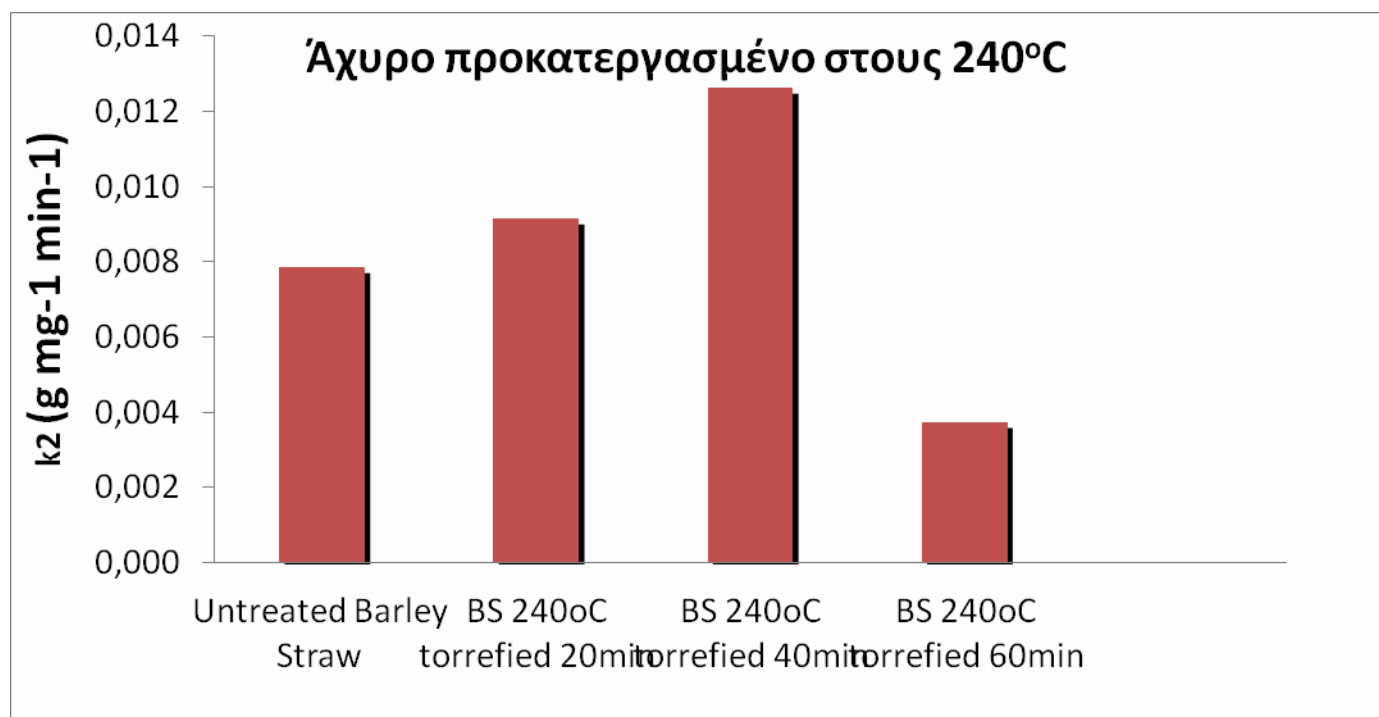
Διάγραμμα 37: Σταθερά k2 που παρουσιάζει το ρυθμό απορρόφησης για διαφορετικό χρόνο επεξεργασίας του υλικού.



Διάγραμμα 38: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης Co στην προσρόφιση του Methylene Blue για το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης από απροκατέργαστο και προκατεργασμένο άχυρο κριθαριού στους 240oC για 20, 40 και 60 λεπτά. (Συνθήκες προσρόφισης: 23oC, Co=14mgL⁻¹ MB, m/V=1gL⁻¹, pH=8)



Διάγραμμα 39: Παρουσιάζεται η μέγιστη προσροφημένη ποσότητα Methylene Blue σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξης στο ακατέργαστο και προκατεργασμένο άχυρο σε θερμοκρασία 240oC.



Διάγραμμα 40: Σταθερά k2 που παρουσιάζει το ρυθμό απορρόφησης για διαφορετικό χρόνο επεξεργασίας του υλικού.

Material	K_2	qe	SEE
Untreated Barley Straw	0.00783	8.11	0.23
200oC			
20min	0.00528	9.10	0.30
40min	0.00413	10.85	0.20
60min	0.00494	11.25	0.22
220oC			
20min	0.00605	11.65	0.22
40min	0.00562	10.99	0.26
60min	0.00367	10.69	0.20
240oC			
20min	0.00913	8.44	0.35
40min	0.01259	9.75	0.23
60min	0.00373	8.61	0.11

Διάγραμμα 41: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξης για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο για την απομάκρυνση Methylene Blue (Συνθήκες προκατεργασίας: 200-240oC, 0-60 min, Συνθήκες προσρόφησης: 23oC, $C_0 \approx 14 \text{mgL}^{-1}$ MB, $m/V = 1 \text{g} \text{L}^{-1}$, $pH=8$)~

Συμπεράσματα

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα αξιοποίησης της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, για την παραγωγή υψηλά ενεργειακού καυσίμου και την παραγωγή προσροφητικού υλικού κατάλληλου για την αντιμετώπιση της ρύπανσης.

Από τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά τα οποία αναφέρονται στην διεθνή βιβλιογραφία επιλέχθηκε να μελετηθεί πειραματικά στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας το άχυρο κριθαριού (*Hordeum Vulgare L*). το οποίο απαντάτε ευρέως στον ελλαδικό χώρο και στα κράτη της Ε.Ε.

Η επεξεργασία του υλικού έγινε με την μέθοδο Torrefaction , με την οποία μελετήθηκε η επίδραση των συνθηκών προκατεργασίας σε διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ. Οι θερμοκρασίες στις οποίες έγινε η προκατεργασία του υλικού ήταν οι 200, 220 και 240°C με χρόνους παραμονής 20, 40 και 60 λεπτά σε κάθε θερμοκρασία.

Πιο συγκεκριμένα με βάση τα αποτελέσματα της κινητικής προσρόφησης , η προκατεργασία του άχυρου κριθαριού με τη μέθοδο Torrefaction παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αύξηση στην προσροφητική ικανότητα του υλικού κατά 71% στις συνθήκες 220°C και 20 λεπτά χρόνο παραμονής, σε σχέση με το απροκατέργαστο.

Επιπλέον από τα αποτελέσματα της εξίσωσης Intra-particle diffusion model η ταχύτητα προσρόφησης του Methylene Blue από προκατεργασμένο άχυρο κριθαριού στους 220°C για 20 λεπτά , ήταν σημαντικά βελτιωμένη κατά 44% σε σχέση με αυτή του απροκατέργαστου υλικού.

Παρατηρήθηκε όσο αναφορά την απώλεια της μάζας από την προκατεργασία με τη μέθοδο Torrefaction, η μεγαλύτερη απώλεια στη θερμοκρασία των 240°C και κυμαίνεται από 41% έως 49%.

Επίσης η μεγαλύτερη σύμφωνα με τα αποτελέσματα αύξηση στη θερμογόνο δύναμη του άχυρου παρουσιάζεται στις ίδιες συνθήκες δηλαδή στους 240°C και 60 λεπτά χρόνο παραμονής , αυξάνοντας κατά 21% την θερμογόνο δύναμη.

Προοπτικές

Η φρύξη (torrefaction) θεωρείται μια νέα, πολλά υποσχόμενη μέθοδος παραγωγής ανανεώσιμης ενέργειας . Η χαμηλή ενεργειακή απαίτηση της μεθόδου (συγκριτικά με άλλες μεθόδους) καθώς και η ικανότητά της να αξιοποιεί υλικά, που εντάσσονται σε ένα ολοένα και πιο απαιτητικό οικολογικό πλαίσιο διαχείρισης, καθιστά την μέθοδο ένα χρήσιμο εργαλείο.

Ιδιαίτερα λόγω του χαμηλού κόστους κατασκευής μονάδος, σε συνδυασμό με την γεωμορφολογία της Ελλάδος, στην οποία η μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων βιομάζας δεν είναι οικονομική, οι διεργασίες φρύξεις μέσω μικρών διάσπαρτων στην ελληνική επικράτεια μονάδων μπορεί να βοηθήσει στην αξιοποίηση βιομάζας από αγροτικές δραστηριότητες, που μπορεί να εκτείνεται από την παραγωγή προσροφητικών υλικών, μέχρι την ενεργειακή αξιοποίηση που θα προσφέρει ηλεκτρική ενέργεια ή ακόμα και δίκτυο ζεστού νερού για ένα ευρύ σύστημα κατοικιών.

Ενδιαφέρον θα είχε να μελετηθεί περαιτέρω η προκατεργασία της φρύξης και με άλλα είδη βιομάζας που απαντώνται στον ελλαδικό χώρο όπως κλαδέματα ελιάς, στελέχη βαμβακιού, υπολείμματα καλαμποκιού, κλαδέματα αμπελιών όσο αναφορά την ενεργειακή τους αναβάθμιση

και την αύξηση της προσροφητικής τους ικανότητας. Καθώς επίσης θα μπορούσε να διερευνηθεί η προσρόφητική ικανότητα των λιγνοκυτταρινούχων υλικών στα πετρελαιοειδή και στα βιομηχανικά λύματα σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Περιεχόμενα Εικόνων

ΕΙΚΟΝΑ 1: ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	- 2 -
ΕΙΚΟΝΑ 2: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΑΝΑ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ (ΚΑΠΕ, 2007)- 4 -	
ΕΙΚΟΝΑ 3: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΠΛΑΙΣΙΟΥ ΤΗΣ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ, ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ, ΤΗΣ ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΛΙΓΝΙΝΗΣ. (MENON & RAO, M., 2012).....	- 0 -
ΕΙΚΟΝΑ 4: ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΤΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΙΤΑΙ ΑΠΟ ΕΝΑ ΓΡΑΜΜΙΚΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΜΟΝΑΔΩΝ D-ΓΛΥΚΟΖΗΣ ΠΟΥ ΣΥΝΔΕΟΝΤΑΙ ΜΕ B (1 → 4) -ΓΛΥΚΟΣΙΔΙΚΟΥΣ ΔΕΣΜΟΥΣ.	- 0 -
ΕΙΚΟΝΑ 5: ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ (ΜΑΥΡΟ: ΑΝΘΡΑΚΑΣ, ΚΟΚΚΙΝΟ: ΟΞΥΓΟΝΟ ΚΑΙ ΛΕΥΚΟ: ΥΔΡΟΓΟΝΟ).....	- 9 -
ΕΙΚΟΝΑ 6: ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ.	- 11 -
ΕΙΚΟΝΑ 7: Η ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΠΟΛΥΣΑΚΧΑΡΙΤΩΝ ΣΕ ΕΝΑ ΤΟΙΧΩΜΑ ΦΥΤΙΚΩΝ ΚΥΤΤΑΡΩΝ.....	- 0 -
ΕΙΚΟΝΑ 8: ΔΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ	- 13 -
ΕΙΚΟΝΑ 9: ΛΙΓΝΙΝΗ ΚΑΤΑ ADLER	- 14 -
ΕΙΚΟΝΑ 10: ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΛΙΓΝΙΝΗΣ.....	- 15 -
ΕΙΚΟΝΑ 11: ΣΧΕΔΙΟ ΤΟΥ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ ΟΠΩΣ ΤΑ ΦΥΛΛΑ ΚΑΙ Ο ΚΑΡΠΟΣ ΤΟΥ.	- 17 -
ΕΙΚΟΝΑ 12: ΧΩΡΕΣ ΣΤΙΣ ΟΠΟΙΕΣ ΕΧΟΥΜΕ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ.:	- 21 -
ΕΙΚΟΝΑ 13: ΣΦΑΙΡΙΔΙΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ.	- 26 -
ΕΙΚΟΝΑ 14: ΣΦΑΙΡΙΔΙΑ ΖΕΟΛΙΘΟΥ.	- 27 -

ΕΙΚΟΝΑ 15: ΕΝΕΡΓΟΣ ΆΝΘΡΑΚΑΣ	- 28 -
ΕΙΚΟΝΑ 16: Η ΦΡΥΞΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ, ΑΦΑΙΡΕΙ ΤΗΝ ΥΓΡΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΗΤΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗ ΒΙΟΜΑΖΑ, ΔΗΜΙΟΥΡΓΩΝΤΑΣ ΕΝΑ ΒΙΟ- ΑΝΘΡΑΚΑ.	- 34 -
ΕΙΚΟΝΑ 17: ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΟΥ ΕΠΕΞΕΡΓΑΖΕΤΑΙ ΘΕΡΜΙΚΑ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑ ΒΙΟΜΑΖΑ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ TORREFACTION ΣΤΗΝ ΟΛΛΑΝΔΙΑ.	- 35 -
ΕΙΚΟΝΑ 18: ΒΙΟΜΑΖΑ ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΕΙ ΘΕΡΜΙΚΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ.....	- 39 -
ΕΙΚΟΝΑ 19 Η ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΜΕ ΤΗΝ ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ. (TUMULURU, SOKHANSANJ, HESS, WRIGHT, & BOARDMAN, 2011)	- 40 -
ΕΙΚΟΝΑ 20: ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ TORREFACTION ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 250ΟC ΓΙΑ 30ΜΙΝ.....	- 41 -
ΕΙΚΟΝΑ 21: ΜΠΑΛΑ ΆΧΥΡΟΥ.....	- 48 -
ΕΙΚΟΝΑ 22:ΦΟΥΡΝΟΣ (ΠΥΡΑΝΤΗΡΙΟ) ΠΟΥ ΒΡΙΣΚΕΤΑΙ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΣΤΟ ΕΜΠ.....	- 49 -
ΕΙΚΟΝΑ 23:ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΟ PARR 1341 ΠΟΥ ΒΡΙΣΚΕΤΑΙ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΣΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΑ.	- 51 -
ΕΙΚΟΝΑ 24: ΟΒΙΔΑ ΚΑΥΣΗΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ.....	- 52 -
ΕΙΚΟΝΑ 25: ΚΑΔΟΣ ΣΤΟΝ ΟΠΟΙΟ ΤΟΠΟΘΕΤΕΙΤΑΙ Η ΟΒΙΔΑ ΚΑΥΣΗΣ.....	- 53 -
ΕΙΚΟΝΑ 26: ΑΝΑΔΕΥΤΗΡΑΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΣΤΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.	- 0 -

Περιεχόμενα Πινάκων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΑΝΑ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ. (ΚΑΠΕ, 2007)	- 4 -
ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΠΟΣΟΣΤΟ ΤΗΣ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΜΑΖΑΣ (MASS YIELD) ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΥΠΕΣΤΗΣΑΝ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΥΣ (TORREFACTION)	- 56 -
ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΝΩΤΕΡΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΟΥ ΕΧΟΥΜΕ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΕΙ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΥΣ	- 60 -
ΠΙΝΑΚΑΣ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΜΕΤΗΛΕΝΕ ΒΛΥΕ (MG/L) ΜΕΤΑ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΠΟΥ ΕΙΧΑΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΕΙ ΘΕΡΜΙΚΑ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 200ΟC ΣΕ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥΣ ΧΡΟΝΟΥΣ	- 64 -
ΠΙΝΑΚΑΣ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΟΥ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΗΚΑΜΕ ΣΤΟΥΣ 200ΟC.	- 64 -
ΠΙΝΑΚΑΣ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΜΕΤΗΛΕΝΕ ΒΛΥΕ (MG/L) ΜΕΤΑ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΠΟΥ ΕΙΧΑΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΕΙ ΘΕΡΜΙΚΑ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 220ΟC ΣΕ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥΣ ΧΡΟΝΟΥΣ	- 66 -
ΠΙΝΑΚΑΣ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΟΥ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΗΚΑΜΕ ΣΤΟΥΣ 220ΟC.	- 66 -

ΠΙΝΑΚΑΣ 8: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΜΕΤΗΛΕΝΕ ΒΛΥΕ (MG/L) ΜΕΤΑ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΠΟΥ ΕΙΧΑΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΕΙ ΘΕΡΜΙΚΑ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 240°C ΣΕ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥΣ ΧΡΟΝΟΥΣ.....	- 68 -
ΠΙΝΑΚΑΣ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΟΥ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΗΚΑΜΕ ΣΤΟΥΣ 240°C.	- 68 -
ΠΙΝΑΚΑΣ 10: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΟΥ ΚΙΝΗΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΔΕΥΤΕΡΑΣ ΤΑΞΗΣ ΓΙΑ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΕΤΗΛΕΝΕ ΒΛΥΕ (ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ: 200-240°C, 0-60 MIN, ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ: 23°C, $C_0 \approx 14 \text{ MG L}^{-1}$ MB, $M/V = 1 \text{ GL}^{-1}$, $\text{pH} = 8$).....	- 79 -
ΠΙΝΑΚΑΣ 11: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΟΥ INTRA-PARTICLE DIFFUSION ΓΙΑ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΕΤΗΛΕΝΕ ΒΛΥΕ (ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ: 200-240°C, 0-60 MIN, ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ: 23°C, $C_0 \approx 14 \text{ MG L}^{-1}$ MB, $M/V = 1 \text{ GL}^{-1}$, $\text{pH} = 8$).....	- 83 -

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1: ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΑΝΑ ΕΤΟΣ, ΑΠΟ ΤΟ 2008 ΜΕΧΡΙ ΤΟ 2017. (STATISTA, 2017)	- 19 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΑΝΑ ΧΩΡΑ (ΕΚΑΤ. ΤΟΝΟΥΣ). (STATISTA, 2017)	- 20 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3: ΤΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΤΗΣ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΜΑΖΑΣ ΠΟΥ ΠΡΟΕΚΥΨΕ ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΥΣ.	- 57 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4: ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΕ 3 ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΕΝΤΟΣ ΤΟΥ ΦΟΥΡΝΟΥ 20 MIN.	- 58 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5: ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΕ 3 ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΕΝΤΟΣ ΤΟΥ ΦΟΥΡΝΟΥ 40 MIN.	- 58 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6: ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΕ 3 ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΕΝΤΟΣ ΤΟΥ ΦΟΥΡΝΟΥ 60 MIN.	- 59 -

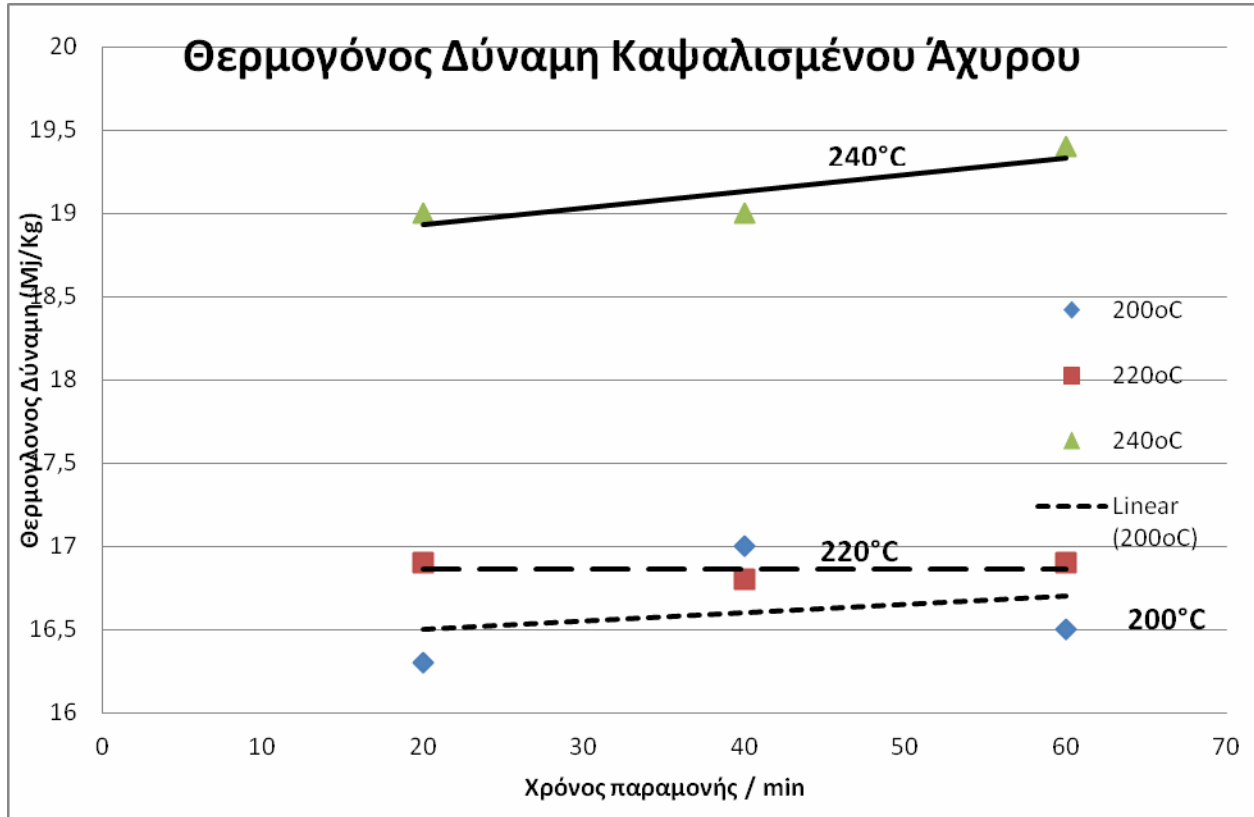
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΝΩΤΕΡΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΟΥ ΕΧΟΥΜΕ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΕΙ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΥΣ.....	- 60 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΑΝΩΤΕΡΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ 20ΜΙΝ.	- 61 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΑΝΩΤΕΡΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ 40ΜΙΝ.	- 62 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΑΝΩΤΕΡΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ 60ΜΙΝ. (ΜJ/ΚG)	- 63 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 11: ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΤΑΙ Η ΤΑΣΗ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ.	- 65 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 12: ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΤΑΙ Η ΤΑΣΗ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ.	- 67 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 13: ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΤΑΙ Η ΤΑΣΗ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ.	- 69 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 14: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ C_0 ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ ΜΕΤΗΛΕΝΕ ΒΛΕ ΓΙΑ ΤΟ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ LAGERGREN ΑΠΟ ΑΝΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΧΥΡΟ ΑΠΟ ΚΡΙΘΑΡΙ ΣΤΟΥΣ 200°C .(ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ: 23°C , $C_0=13,07-14,28\text{mgL}^{-1}\text{MB}$, $m/V=1\text{gL}^{-1}$, $\text{pH}=8$).....	- 70 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 15 :ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΤΑΙ Η ΜΕΓΙΣΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΜΕΤΗΛΕΝΕ ΒΛΕ ΣΤΟ ΑΝΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΧΥΡΟ.....	- 71 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 16: ΣΤΑΘΕΡΑ Κ ΠΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΙ ΤΟ ΡΥΘΜΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟ ΧΡΟΝΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ.	- 71 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 17: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ C_0 ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ ΜΕΤΗΛΕΝΕ ΒΛΕ ΓΙΑ ΤΟ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ LAGERGREN ΑΠΟ ΑΝΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΧΥΡΟ ΑΠΟ ΚΡΙΘΑΡΙ ΣΤΟΥΣ 220°C .(ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ: 23°C , $C_0=13,08-14,54\text{mgL}^{-1}\text{MB}$, $m/V=1\text{gL}^{-1}$, $\text{pH}=8$).....	- 72 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 18:ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΤΑΙ Η ΜΕΓΙΣΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΟΥΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΜΕΤΗΛΕΝΕ ΒΛΕ ΣΤΟ ΑΝΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΧΥΡΟ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 220°C	- 73 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 19:ΣΤΑΘΕΡΑ Κ ΠΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΙ ΤΟ ΡΥΘΜΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟ ΧΡΟΝΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ.....	- 73 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 20: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ C_0 ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ ΜΕΤΗΛΕΝΕ ΒΛΕ ΓΙΑ ΤΟ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ LAGERGREN ΑΠΟ ΑΝΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΧΥΡΟ ΑΠΟ ΚΡΙΘΑΡΙ ΣΤΟΥΣ 240°C .(ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ: 23°C , $C_0=11,00-14,07\text{mgL}^{-1}\text{MB}$, $m/V=1\text{gL}^{-1}$, $\text{pH}=8$).....	- 74 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 21:ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΤΑΙ Η ΜΕΓΙΣΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΟΥΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΜΕΤΗΛΕΝΕ ΒΛΕ ΣΤΟ ΑΝΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΧΥΡΟ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 240°C	- 75 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 22:ΣΤΑΘΕΡΑ Κ ΠΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΙ ΤΟ ΡΥΘΜΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟ ΧΡΟΝΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ.....	- 75 -

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 23: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΘΕΙ ΑΠΟ ΤΟ ΑΧΥΡΟ ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΕΧΕΙ ΥΠΟΣΤΕΙ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΓΙΑ 20 ΛΕΠΤΑ ΧΡΟΝΟ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΟ ΠΥΡΑΝΤΗΡΙΟ.	- 76 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 24: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΘΕΙ ΑΠΟ ΤΟ ΑΧΥΡΟ ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΥΠΟΣΤΕΙ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΓΙΑ 40 ΛΕΠΤΑ ΧΡΟΝΟ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΟ ΠΥΡΑΝΤΗΡΙΟ.	- 77 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 25: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΘΕΙ ΑΠΟ ΤΟ ΑΧΥΡΟ ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΥΠΟΣΤΕΙ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΓΙΑ 60 ΛΕΠΤΑ ΧΡΟΝΟ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΟ ΠΥΡΑΝΤΗΡΙΟ	- 78 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 26: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΠΟΣΟΥ ΜΒ ΠΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΘΗΚΕ ΑΠΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΣΤΟΥΣ 240οC ΓΙΑ 20,40 ΚΑΙ 60 ΛΕΠΤΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ $T^{0.5}$ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ INTRA-PARTICLE DIFFUSION MODEL (ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ: 23 ^o C, Co=13,71-14,28 ΜG L ⁻¹ , MB, M/V= 1 G L ⁻¹ , ρH=8)	- 80 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 27: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΠΟΣΟΥ ΜΒ ΠΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΘΗΚΕ ΑΠΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΣΤΟΥΣ 220οC ΓΙΑ 20,40 ΚΑΙ 60 ΛΕΠΤΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ T0.5 ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ INTRA-PARTICLE DIFFUSION MODEL (ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ: 23οC, Co=13,71-14,28 ΜG L ⁻¹ , MB, M/V= 1 G L ⁻¹ , ρH=8).....	- 81 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 28: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΠΟΣΟΥ ΜΒ ΠΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΘΗΚΕ ΑΠΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΣΤΟΥΣ 240οC ΓΙΑ 20,40 ΚΑΙ 60 ΛΕΠΤΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ T0.5 ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ INTRA-PARTICLE DIFFUSION MODEL (ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ: 23οC, Co=13,71-14,28 ΜG L ⁻¹ , ρH=8)	- 82 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 29:ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ INTRA-PARTICLE DIFFUSION MODEL ΤΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΘΕΙ ΑΠΟ ΤΟ ΑΧΥΡΟ ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΕΧΕΙ ΥΠΟΣΤΕΙ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΓΙΑ 20 ΛΕΠΤΑ ΧΡΟΝΟ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΟ ΠΥΡΑΝΤΗΡΙΟ.	- 0 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 30:ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ INTRA-PARTICLE DIFFUSION MODEL ΤΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΘΕΙ ΑΠΟ ΤΟ ΑΧΥΡΟ ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΕΧΕΙ ΥΠΟΣΤΕΙ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΓΙΑ 40 ΛΕΠΤΑ ΧΡΟΝΟ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΟ ΠΥΡΑΝΤΗΡΙΟ.	- 0 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 31: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ INTRA-PARTICLE DIFFUSION MODEL ΤΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΘΕΙ ΑΠΟ ΤΟ ΑΧΥΡΟ ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΕΧΕΙ ΥΠΟΣΤΕΙ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΓΙΑ 60 ΛΕΠΤΑ ΧΡΟΝΟ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΟ ΠΥΡΑΝΤΗΡΙΟ.	- 0 -

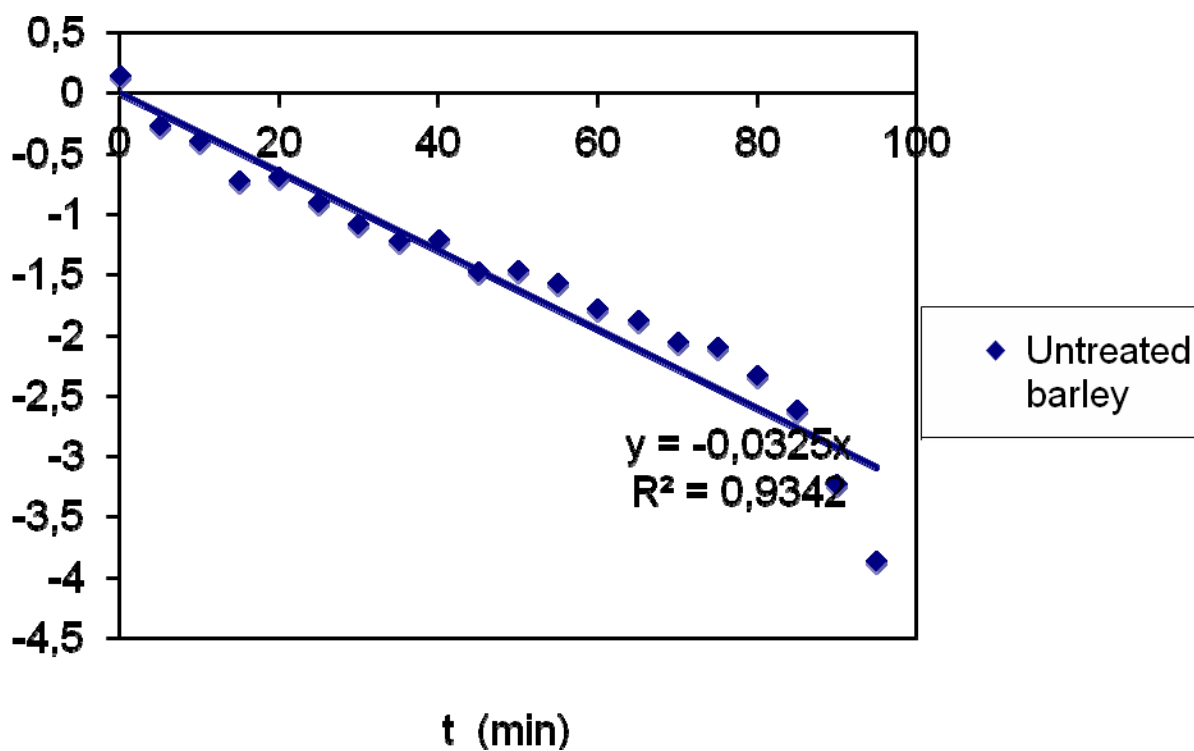
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 32: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ CO ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ METHYLENE BLUE ΓΙΑ ΤΟ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΔΕΥΤΕΡΑΣ ΤΑΞΗΣ ΑΠΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΣΤΟΥΣ 200οC ΓΙΑ 20, 40 ΚΑΙ 60 ΛΕΠΤΑ. (ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ: 23°C, Co=14mgL ⁻¹ MB, m/V=1g L ⁻¹ , pH=8).....	87 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 33: ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΤΑΙ Η ΜΕΓΙΣΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ METHYLENE BLUE ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΔΕΥΤΕΡΑΣ ΤΑΞΗΣ ΣΤΟ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΧΥΡΟ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 200οC .	88 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 34: ΣΤΑΘΕΡΑ Κ2 ΠΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΙ ΤΟ ΡΥΘΜΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟ ΧΡΟΝΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ.	88 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 35: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ CO ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ METHYLENE BLUE ΓΙΑ ΤΟ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΔΕΥΤΕΡΑΣ ΤΑΞΗΣ ΑΠΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΣΤΟΥΣ 220οC ΓΙΑ 20, 40 ΚΑΙ 60 ΛΕΠΤΑ. (ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ: 23οC, Co=14mgL ⁻¹ MB, m/V=1g L ⁻¹ , pH=8)	89 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 36: ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΤΑΙ Η ΜΕΓΙΣΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ METHYLENE BLUE ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΔΕΥΤΕΡΑΣ ΤΑΞΗΣ ΣΤΟ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΧΥΡΟ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 220οC .	90 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 37: ΣΤΑΘΕΡΑ Κ2 ΠΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΙ ΤΟ ΡΥΘΜΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟ ΧΡΟΝΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ.....	90 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 38: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ CO ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ METHYLENE BLUE ΓΙΑ ΤΟ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΔΕΥΤΕΡΑΣ ΤΑΞΗΣ ΑΠΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΧΥΡΟ ΚΡΙΘΑΡΙΟΥ ΣΤΟΥΣ 240οC ΓΙΑ 20, 40 ΚΑΙ 60 ΛΕΠΤΑ. (ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ: 23οC, Co=14mgL ⁻¹ MB, m/V=1g L ⁻¹ , pH=8).....	91 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 39: ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΤΑΙ Η ΜΕΓΙΣΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ METHYLENE BLUE ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΔΕΥΤΕΡΑΣ ΤΑΞΗΣ ΣΤΟ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΑΧΥΡΟ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 240οC .	92 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 40: ΣΤΑΘΕΡΑ Κ2 ΠΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΙ ΤΟ ΡΥΘΜΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟ ΧΡΟΝΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ.....	92 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 41: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΟΥ ΚΙΝΗΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΔΕΥΤΕΡΑΣ ΤΑΞΗΣ ΓΙΑ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΚΑΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ METHYLENE BLUE (ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ: 200-240οC, 0-60 MIN, ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ: 23οC, Co≈14mgL ⁻¹ MB, m/V=1g L ⁻¹ , pH=8)~.....	93 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 42: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΑΠΟ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΕΙ ΘΕΡΜΙΚΑ.	105 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 43: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ METHYLENE BLUE.	0 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 44: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ METHYLENE BLUE.	0 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 45: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ METHYLENE BLUE.	107 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 46: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ METHYLENE BLUE.	107 -

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 47: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ METHYLENE BLUE.	- 108 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 48: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ METHYLENE BLUE.	- 108 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 49: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ METHYLENE BLUE.	- 109 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 50: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ METHYLENE BLUE.	- 110 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 51: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ METHYLENE BLUE.	- 110 -
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 52: ΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ METHYLENE BLUE.	- 111 -

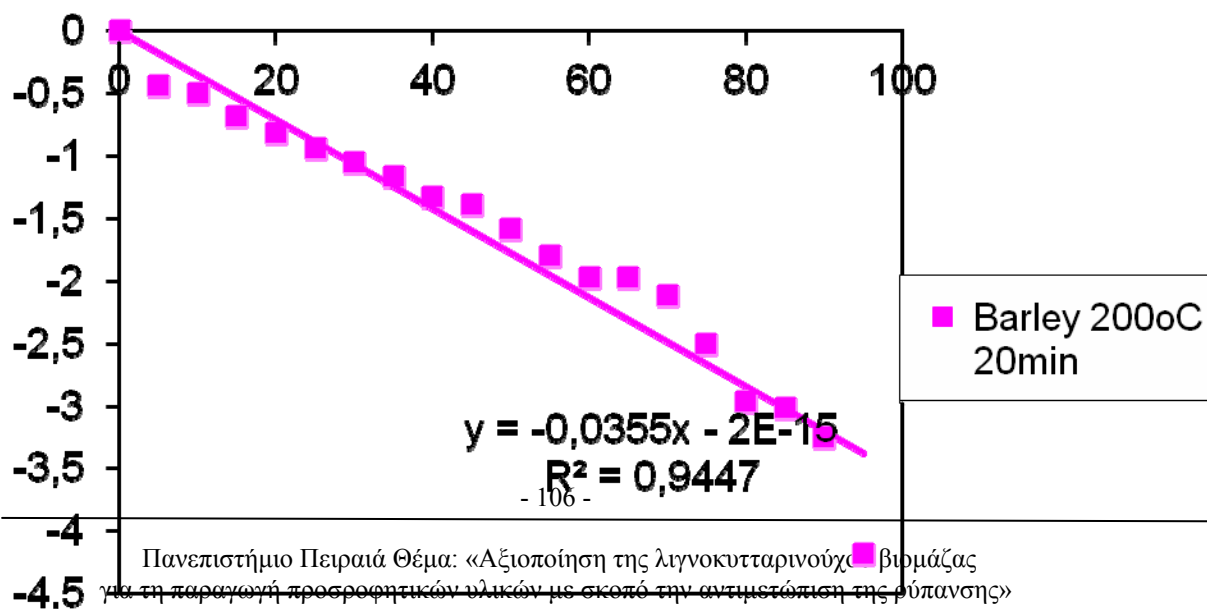
Παράρτημα



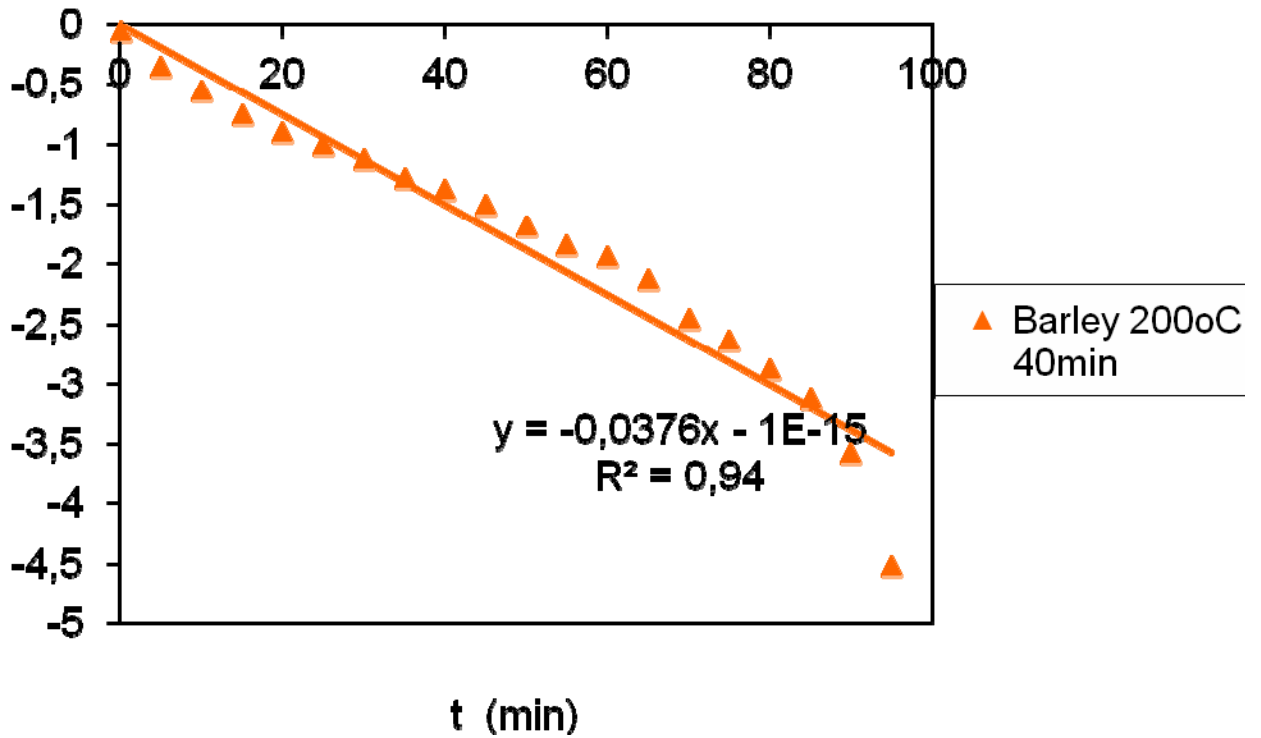
Διάγραμμα 42: Αποτελέσματα μέτρησης θερμογόνου δύναμης από δείγματα που έχουν επεξεργαστεί θερμικά.



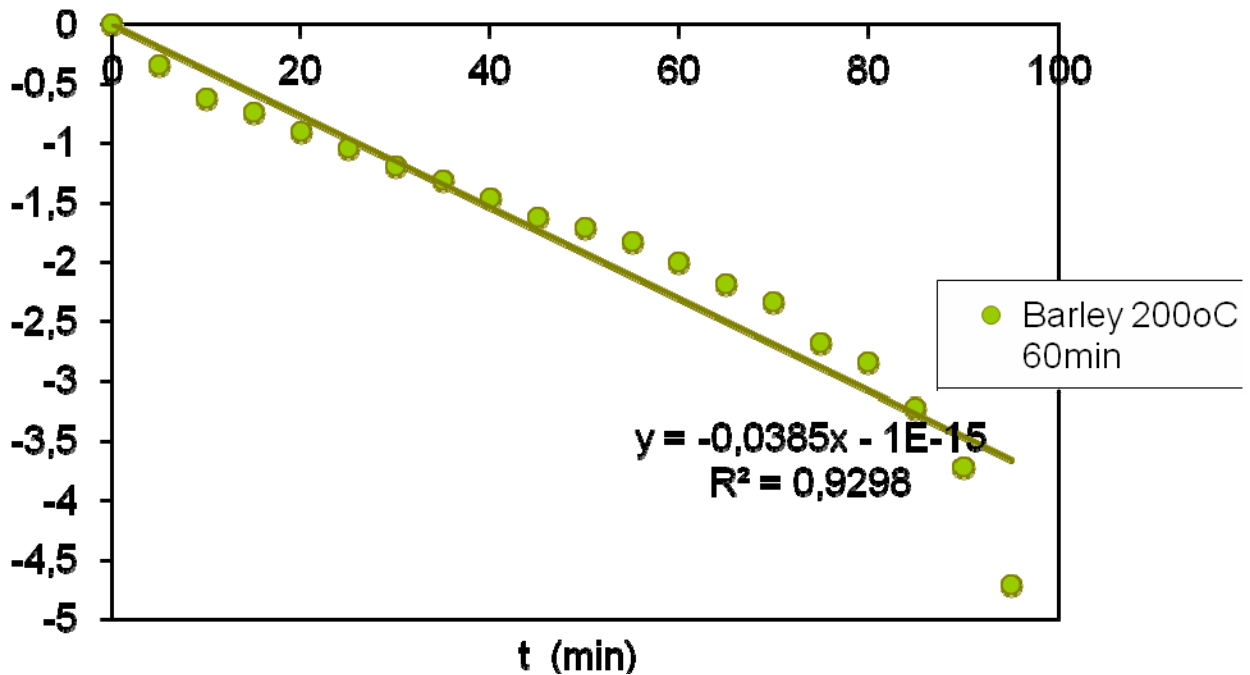
Διάγραμμα 43: Γραφική απεικόνιση της μείωσης συγκέντρωσης του methylene blue.



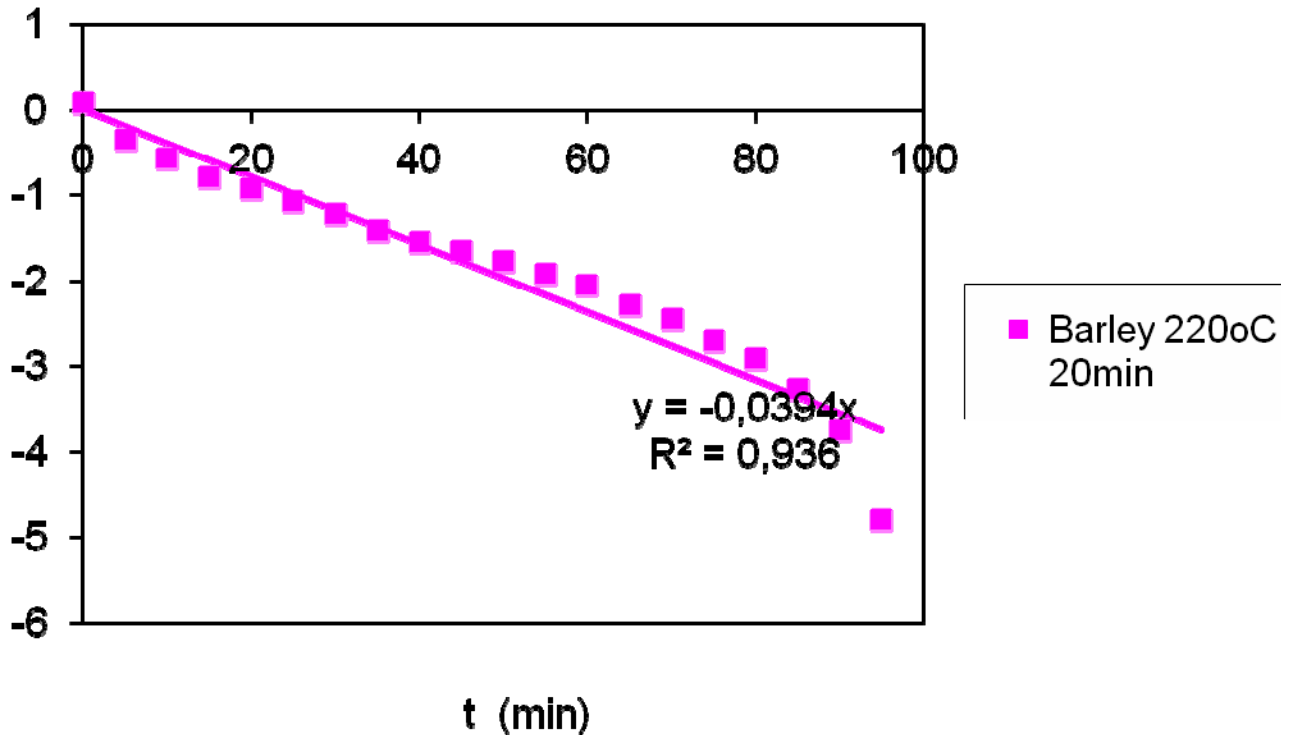
Διάγραμμα 44: Γραφική απεικόνιση της μείωσης συγκέντρωσης του methylene blue.



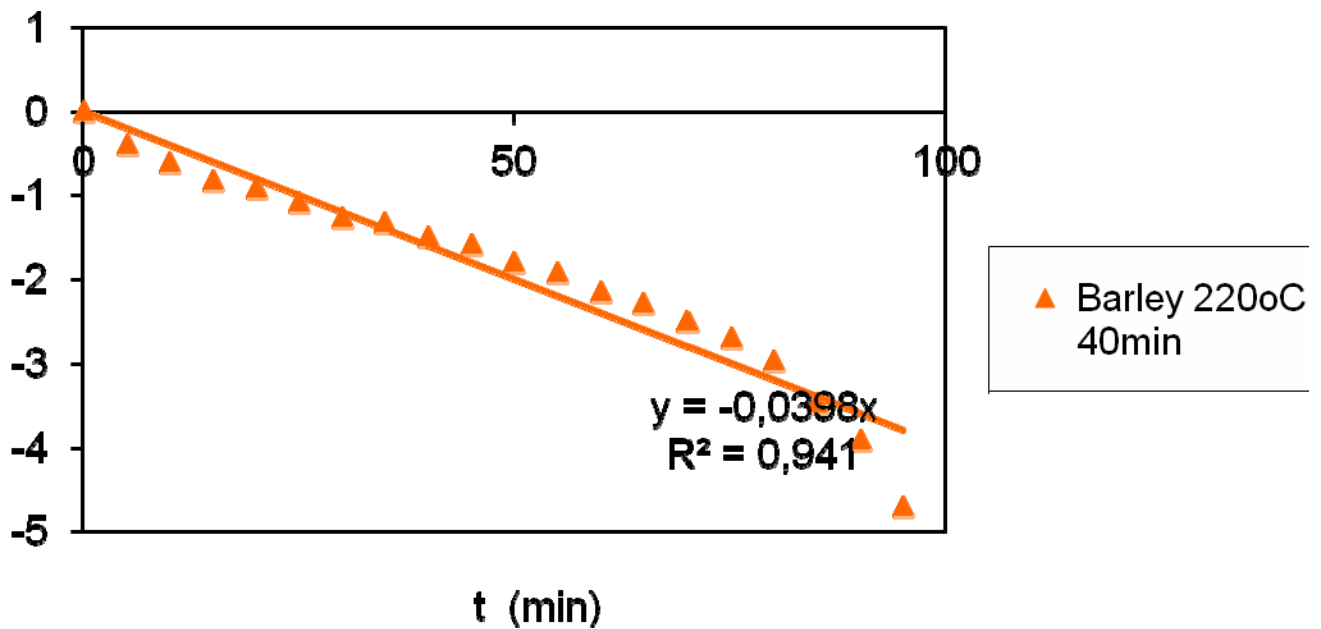
Διάγραμμα 45: Γραφική απεικόνιση της μείωσης συγκέντρωσης του methylene blue.



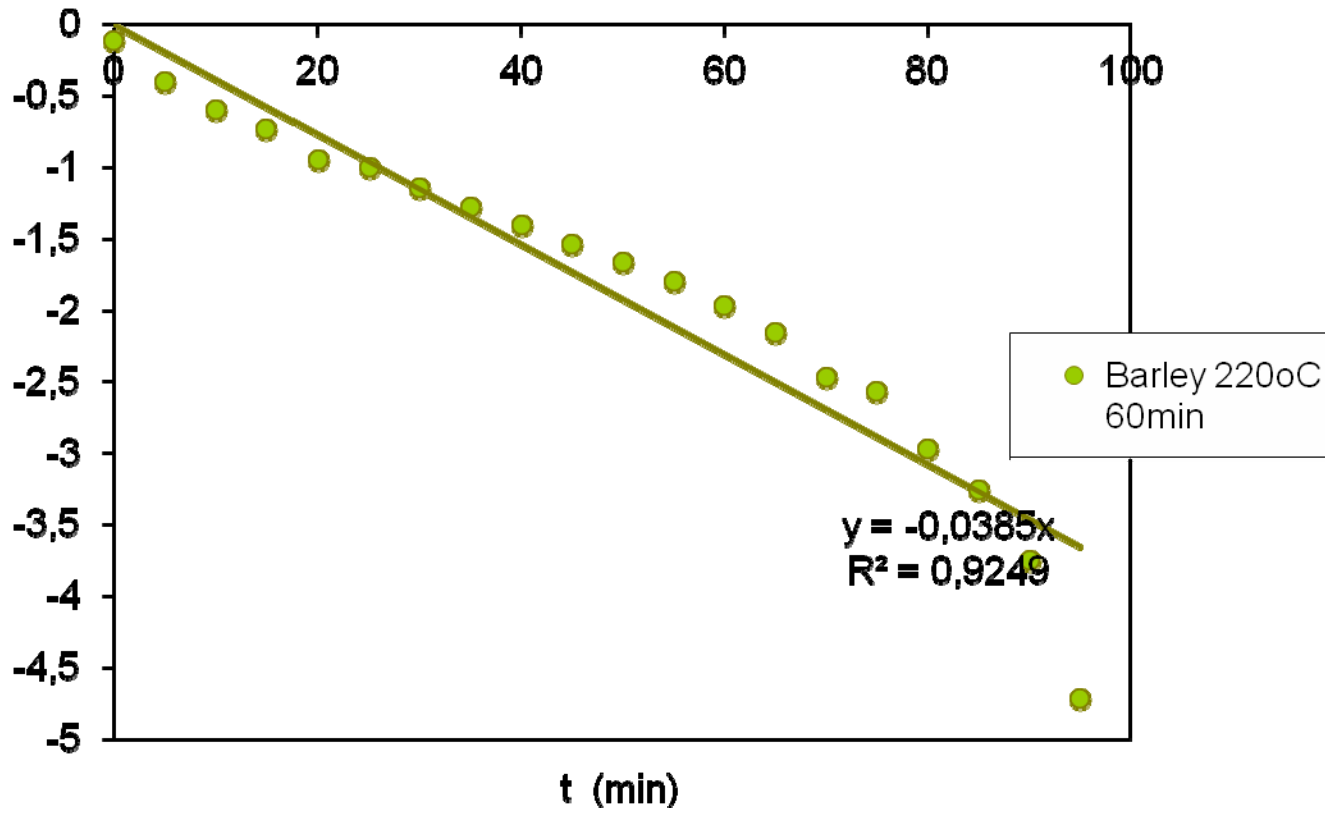
Διάγραμμα 46: Γραφική απεικόνιση της μείωσης συγκέντρωσης του methylene blue.



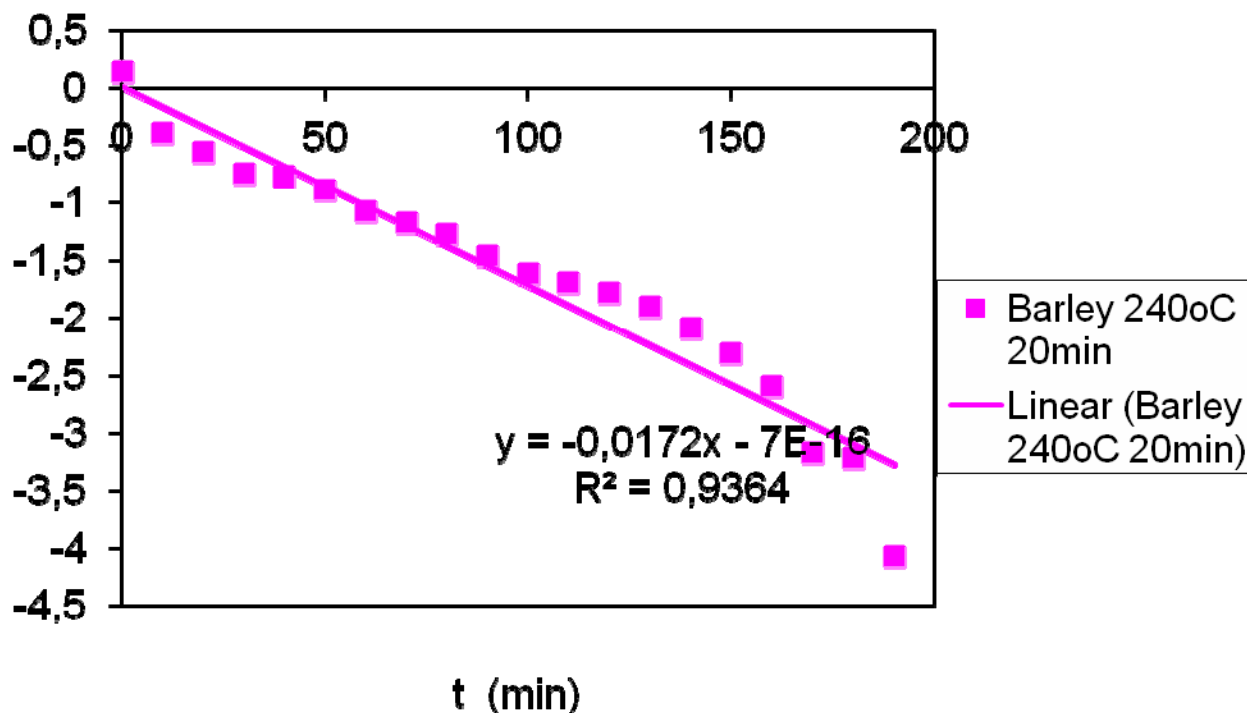
Διάγραμμα 47: Γραφική απεικόνιση της μείωσης συγκέντρωσης του methylene blue.



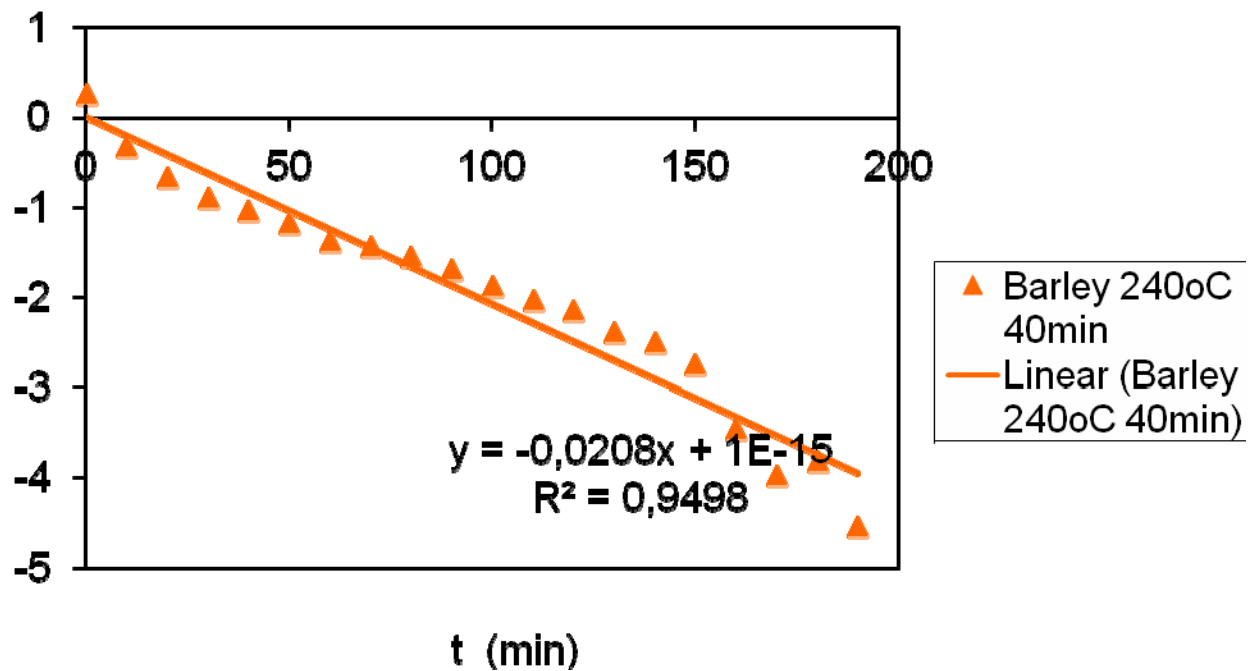
Διάγραμμα 48: Γραφική απεικόνιση της μείωσης συγκέντρωσης του methylene blue.



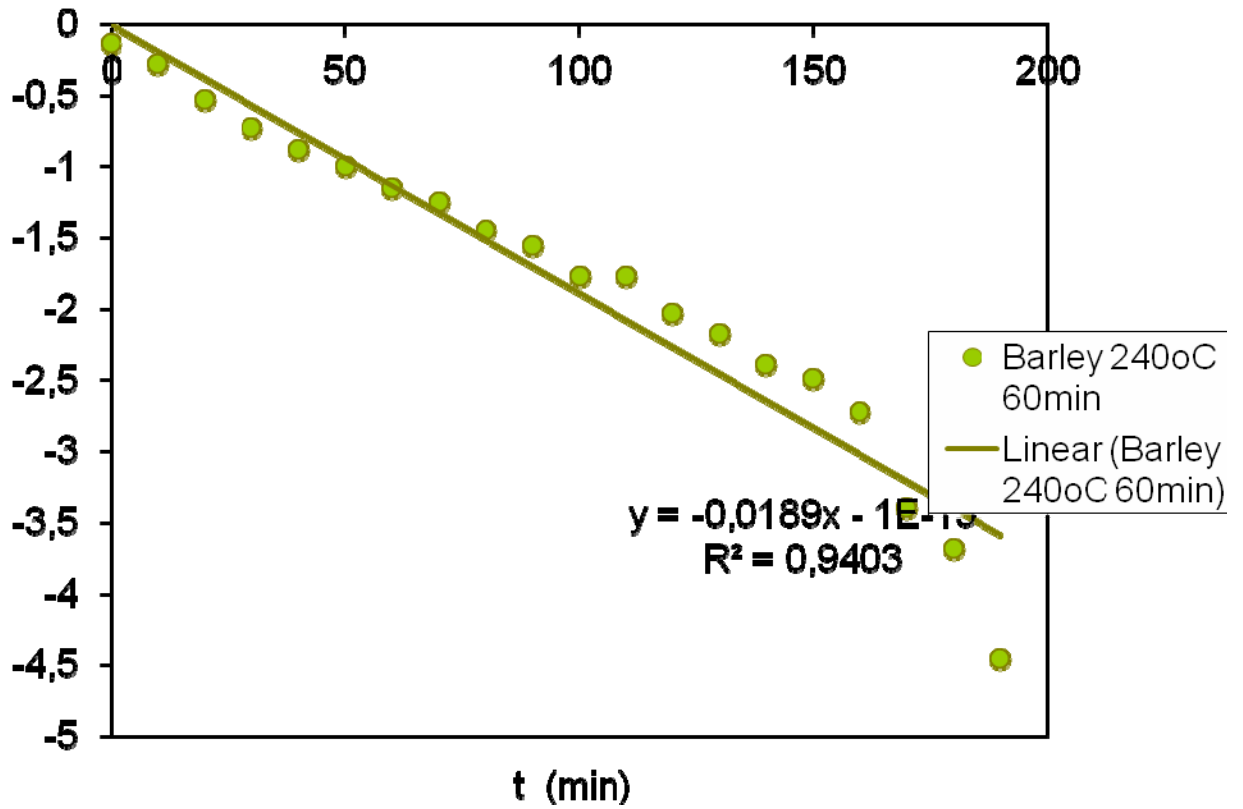
Διάγραμμα 49:Γραφική απεικόνιση της μείωσης συγκέντρωσης του methylene blue.



Διάγραμμα 50: Γραφική απεικόνιση της μείωσης συγκέντρωσης του methylene blue.



Διάγραμμα 51: Γραφική απεικόνιση της μείωσης συγκέντρωσης του methylene blue.



Διάγραμμα 52: Γραφική απεικόνιση της μείωσης συγκέντρωσης του methylene blue.

Βιβλιογραφία

- Anwar, Z., Gulfraz, M., & Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 163-173.
- Bech, N., Jensen, P. A., & Dam-Johansen, K. (2009). Determining the elemental composition of fuels by bomb calorimetry and the inverse correlation of HHV with elemental composition. *Biomass & Bioenergy*, 534-537.
- Bergman, P., & Kiel, J. (2005). *Torrefaction for biomass upgrading*. Paris: European Biomass Conference & Exhibition.
- Breck, D. W. (1973). *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. New York: Goodreads.
- CALVERT, J. G. (1990). Glossary of atmospheric chemistry terms. *Pure and Applied Chemistry*, 2167-2219.
- Cheraghian, G. (2017). Evaluation of Clay and Fumed Silica Nanoparticles on Adsorption of Surfactant Polymer during Enhanced Oil Recovery. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 85-94.
- Czelej, K., Cwieka, K., & Kurzydowski, K. (2016). CO₂ stability on the Ni low-index surfaces: Van der Waals corrected DFT analysis. *Catalysis Communications*, 33-38.
- D'Alessandro, D., Smit, B., & Long, J. (2010). Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 6058-6082.

- Daniel, Z., & Hopf, M. (2000). *Domestication of Plants in the Old World: The Origin and Spread of Cultivated Plants in West Asia, Europe, and the Nile Valley*. Oxford: Oxford University Press.
- Foo, K., & Hameed, B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 2-10.
- Food and Agriculture Organization Corporate. (2016). Crops/Regions/World List/Production Quantity for Barley.
- Fuel, N. E. (2008, 11 19). Torrefaction – A New Process In Biomass and Biofuels. *New Energy and Fuel*.
- Han, D. (2011). A Barley Straw based Bio-refinery. *University of York*, 50-65.
- Ho, Y., Ng, J., & McKay, G. (2000). Kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review. *Purif. Methods*, 189-232.
- Iqbal, H. M. (2013). Advances in valorization of lignocellulosic materials by bio- technology: an overview.
- Johnson, R. (2013). Torrefaction - A Warmer Solution to a Colder Climate. *World Conservation and Wildlife Trus*, 40- 89.
- Last Name, F. M. (Year). Article Title. *Journal Title*, Pages From - To.
- Last Name, F. M. (Year). *Book Title*. City Name: Publisher Name.
- Martínez, J. E., & Foster, A. (1998). Genetic analysis of heading date and other agronomic characters in barley (*Hordeum vulgare* L.). *Euphytica*, 145–153.
- Menon, V., & Rao, M. (2012). Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, 522-550.

- Pehlivan, E., Altun, T., & Parlayici, S. (2012). Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food Chemistry*, 2229-2234.
- Schmidt-Rohr, K. (2015). Why Combustions Are Always Exothermic, Yielding About 418 kJ per Mole of O₂. *J. Chem. Educ*, 2094–2099.
- Scopelliti, P. E., Borgonovo, A., Indrieri, M., Giorgetti, L., Bongiorno, G., Carbone, R., & Podestà, A. (2010). The effect of surface nanometre-scale morphology on protein adsorption. *PLoS ONE*.
- Shaha, A. (1974). *Combustion Engineering and Fuel Technology*. New Delhi: Oxford & IBH Publishing Company .
- Site, A. D. (2001). Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/ Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *American Institute of Physics*, 187-439.
- Statista. (2017, July). *Statista*. Ανάκτηση από The statistics portal:
<https://www.statista.com/search/?statistics=1&forecasts=1&outlook=1&studies=1&industryReports=1&topics=1&infos=1&interval=0&category=0&subCategory=&isocountrySearch=&archive=1&q=production+barley+&sortMethod=idrelevance&accuracy=and&isRegionPref=1&subCate>
- Thanapal, S., Chen, W., Annamalai, K., Carlin, N., Ansley, R., & Ranjan, D. (2014). Carbon dioxide torrefaction of woody biomass. *Energy & Fuels*, 1147–1157.
- Tumuluru, J. S., Sokhansanj, S., Hess, J. R., Wright, C. T., & Boardman, R. D. (2011). A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Industrial Biotechnology*, 384-401.

- Weber, W., & Morris, J. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solutions. *J. Sanit. Eng. Div.*, 31-60.
- Wyman, C. E. (2005). Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresource Technology*, 1959-1966.
- Wymer, & Charles E. (1994). Ethanol from lignocellulosic biomass: Technology, economics, and opportunities. *Bioresource Technology*, 3-15.
- Zwart, R. (2011). Torrefaction Quality Control based on logistic & end-user requirements. *International Conference on Thermo Chemical Biomass Conversion Science*. Chicago: Energy Research Centre of Netherlands.
- ΚΑΠΕ. (1997). *Μελέτη διερεύνησης δυνατοτήτων για την αξιοποίηση της βιομάζας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τη ΔΕΗ*. Athens: ΚΑΠΕ.
- Φιλίππου, Ι. Α. (1986). *Χημεία και Χημική Τεχνολογία του Ξύλου*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Γιαπούλη.