



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

Εκπόνηση διπλωματικής εργασίας

**«Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων με
χρήση τροποποιημένων λιγνοκυτταρινούχων
υπολειμμάτων»**

Όνοματεπώνυμο: **Ευδαίμων Παναγιώτης - Βασίλειος**

Τριμελής επιτροπή:

κ. Μπατζιάς Φραγκίσκος, Καθηγητής
κ. Σιδηράς Δημήτριος, Αναπλ. Καθηγητής (Επιβλεπων)
κ. Σιοντόρου Χριστίνα, Λέκτορας

Πειραιάς, Ιούλιος 2011

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών» του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας του Πανεπιστημίου Πειραιώς, στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών με τίτλο, «Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας & Προστασίας Περιβάλλοντος». Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της αλλά και εκείνους που συνεισέφεραν με καταλυτικό τρόπο σε αυτή μου την προσπάθεια.

Πρώτα απ' όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Φραγκίσκο Μπατζιά που με εμπιστεύθηκε και μου προσέφερε τη δυνατότητα ενασχόλησης στο εργαστήριο «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών». Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτριο Σιδηρά για τη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και την αμέριστη υποστήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας αλλά και γιατί μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα θέμα ιδιαίτερου ενδιαφέροντος και γόνιμου προβληματισμού το οποίο αφορά στη βέλτιστη αξιοποίηση απορριπτόμενης βιομάζας

Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Λέκτορα κα Χριστίνα Σιοντόρου για την συνεχή συμπαράσταση και τις συμβουλές που μου έδωσε καθ' όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου αυτής. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους υποψήφιους διδάκτορες, μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές που εργάζονται στο εργαστήριο και δημιούργησαν ένα περιβάλλον ομαλής συνεργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους και συμφοιτητές που μου συμπαραστάθηκαν και με ενθάρρυναν καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας και ιδιαίτερα την οικογένειά μου, η οποία πιστεύει σε εμένα και με στηρίζει σε κάθε προσπάθεια που κάνω.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ολοένα αυξανόμενη εφαρμογή νέων τεχνολογιών στην παραγωγική διαδικασία πολλών βιομηχανιών, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία όλο και βλαβερότερων αποβλήτων, τα οποία επιβαρύνουν το περιβάλλον αν διατεθούν σε αυτό ανεπεξέργαστα. Έτσι, η επεξεργασία τους και η μείωση του ρυπαντικού τους φορτίου κρίνεται επιτακτική.

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα αφαίρεσης χρωτικών ουσιών, που εντοπίζονται κυρίως στα υγρά απόβλητα βαφείων – φινιριστηρίων, με τη χρήση λιγνοκυτταρινούχων υπολειμμάτων, που έχουν υποστεί τροποποίηση στη δομή τους, και τα οποία μελετούνται τα τελευταία χρόνια λόγω της ιδιαίτερα μεγάλης προσροφητικής τους ικανότητας. Αυτή τους η ιδιότητα τα καθιστά ιδιαίτερα αξιόλογο αντικείμενο έρευνας, καθώς λόγω του χαμηλού τους κόστους, ενδεχομένως μελλοντικά να αντικαταστήσουν άλλα ακριβότερα προσροφητικά μέσα, όπως ο ενεργός άνθρακας.

Αναλυτικότερα, στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια παρουσίαση των παραγόμενων υγρών αποβλήτων από διαφόρων ειδών βιομηχανίες, με έμφαση σε αυτά των βαφείων – φινιριστηρίων, τα οποία μας ενδιαφέρουν στην παρούσα εργασία.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, παρατίθενται οι τρεις κυριότερες κατηγορίες μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και κατόπιν αναλύονται όλες οι μέθοδοι που ανήκουν σε καθεμία από τις τρεις αυτές κατηγορίες. Στα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της προσρόφησης.

Στο τρίτο κεφάλαιο, γίνεται παράθεση και ανάλυση της δομής των λιγνοκυτταρινούχων υλικών ώστε να αιτιολογηθεί η υψηλή τους προσροφητική ικανότητα και να γίνει πιο σαφής στη συνέχεια, η επίδραση των μεθόδων τροποποίησης στη δομή των υλικών αυτών, όπως αυτές παρουσιάζονται στο τέταρτο κεφάλαιο. Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκαν η μείωση μεγέθους σωματιδίων (άλεση) και η αυτοϋδρόλυση.

Ακολούθως, στο πέμπτο κεφάλαιο αναλύονται ο εξοπλισμός και τα πειραματικά βήματα των τριών κυριότερων μεθόδων που αναλύονται στην παρούσα εργασία: η

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

μείωση μεγεθους σωματιδίων, η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων των υλικών, η αυτοϋδρόλυση και η προσρόφηση.

Τέλος, στο έκτο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελεσματα από τα πειράματα που αναφέρθηκαν στο πεμπτό κεφάλαιο, και στο έβδομο κεφάλαιο αναφέρονται τα συμπερασματα που προέκυψαν από τα πειραματικά αποτελέσματα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΡΡΑΧΩΝ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	i
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	ii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	iv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	
1.1 Μεταλλουργικές βιομηχανίες.....	1
1.2 Βιομηχανίες τροφίμων.....	4
1.3 Βιομηχανίες απορρυπαντικών και προϊόντων καθαρισμού.....	6
1.4 Χημικές βιομηχανίες.....	8
1.5 Βιομηχανίες γεωργικών φαρμάκων & λιπασμάτων.....	9
1.6 Βιομηχανίες χρωμάτων.....	10
1.7 Βιομηχανίες φαρμάκων.....	11
1.8 Βιομηχανίες πλαστικών ειδών.....	12
1.9 Βιομηχανίες ζωοτροφών.....	13
1.10 Διάφορες βιομηχανίες.....	13
1.11 Βαφεία – φινιριστήρια.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	
2.1. Μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας.....	21
2.2. Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας.....	24
2.3 Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας.....	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΔΟΜΗ & ΣΥΣΤΑΣΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	
3.1. Κυτταρίνη.....	38
3.2 Ημικυτταρίνες.....	40
3.3 Λιγνίνη.....	44
3.4 Τέφρα και Εκχυλίσμα.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΜΕΘΟΔΟΙ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	
4.1 Άλεση-κοκκομετρία.....	52

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

4.1.1 Ανάλυση κοκκομετρίας με τη μέθοδο κοσκίνισματος.....	55
4.1.2 Μεγέθη κοσκίνων.....	56
4.1.3 Βαθμονόμηση κοσκίνων.....	56
4.1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία κοσκίνισματος.....	57
4.1.5 Μεγέθος δείγματος που απαιτείται για κοσκίνισμα.....	58
4.1.6 Μέθοδοι κοσκίνισματος.....	58
4.2 Υδρόλυση.....	61
4.2.1 Αυτοϋδρόλυση.....	61
4.2.2 Ώξινη υδρόλυση.....	66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Μείωση μεγέθους.....	81
5.1.1 Άλεση.....	81
5.1.2 Κοκκομετρία.....	82
5.2 Αυτοϋδρόλυση.....	87
5.3 Προσρόφηση.....	89

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Άλεση – κοκκομετρία.....	91
6.1.1 Άχυρο σιταριού.....	93
6.1.2 Άχυρο κριθαριού.....	96
6.1.3 Ελαιοπυρήνας.....	98
6.1.4 Κότσαλο καλαμποκιού.....	101
6.1.5 Πριονίδι πεύκου.....	104
6.2 Έλεγχος προσροφητικής ικανότητας των προϊόντων της άλεσης.....	107
6.2.1 Άχυρο σιταριού.....	109
6.2.2 Άχυρο κριθαριού.....	112
6.2.3 Ελαιοπυρήνας.....	115
6.2.4 Κότσαλο καλαμποκιού.....	118

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

6.1.5 Πριονίδι πεύκου.....	120
6.3 Αυτοϋδρόλυση λιγνοκυτταρινούχων υλικών.....	124
6.3.1 Άχυρο σιταριού.....	124
6.3.2 Πριονίδι ερυθρελάτης (spruce).....	127
6.3.3 Άχυρο κριθαριού.....	129
6.3.4 Κότσαλο καλαμποκιού.....	132
6.4 Έλεγχος προσροφητικής ικανότητας των προϊόντων της αυτοϋδρόλυσης.....	134
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	137
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	139

Όλες οι βιομηχανίες παράγουν απόβλητα - στερεά είτε υγρά- απόρροια της παραγωγικής τους διαδικασίας. Η διοχέτευση των αποβλήτων αυτών στο περιβάλλον έχει ως αποτέλεσμα την επιβάρυνση του,γι'αυτό κρίνεται επιτάκτικη η επεξεργασία τους για τη μείωση του ρυπαντικού τους φορτίου. Ωστόσο, η επεξεργασία που θα τύχουν εξαρτάται κατα πολύ από το είδος και τη σύστασή τους.

Παρακάτω αναφέρονται τα παραγόμενα απόβλητα από όλων των ειδών της βιομηχανίες που δραστηριοποιούνται στον ελληνικό χώρο.

1.1 Μεταλλουργικές βιομηχανίες

Τα απόβλητα που προέρχονται από τις μεταλλουργικές βιομηχανίες καθορίζονται από το είδος των επεξεργασιών που γίνονται στο μέταλλο. Συνεπώς υγρά απόβλητα παράγονται από:

- Χημικές επεξεργασίες

Η κατηγορία αυτή των αποβλήτων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Οι διαδικασίες που παράγουν υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν:

- * καθαρισμός των μετάλλων με απολάδωση ή / και αποξειδωση
- * επιμετάλλωση, χρωμικοποίηση, φωσφάτωση
- * βαφή με ψεκασμό, ηλεκτροστατική βαφή

Τα υγρά απόβλητα από τις διαδικασίες αυτές προέρχονται από την απόρριψη του συνόλου ή μέρους των χρησιμοποιημένων λουτρών επιμετάλλωσης ή χρωμικοποίησης και από την απόρριψη των δεξαμενών καθαρισμού και έκπλυσης των αντικειμένων. Τα λουτρά καθαρισμού και έκπλυσης ανανεώνονται πολύ συχνά ανάλογα με την ποιότητα καθαρισμού που απαιτείται στο προϊόν, είτε με απόρριψη μέρους τους και συνεχή συμπλήρωση είτε με ολική απόρριψη. Τα λουτρά επιμετάλλωσης δεν ανανεώνονται συχνά. Συνήθως γίνεται απόρριψη μέρους τους με σκοπό τον καθαρισμό του, ενώ ολική απόρριψη γίνεται σε περίπτωση αλλοίωσης των ποιοτικών χαρακτηριστικών του λουτρού ή σε περιπτώσεις ατυχήματος (διάβρωση της δεξαμενής).

- Στρατσώνες των νερών ψύξης που χρησιμοποιούνται τόσο στη χύτευση όσο και σε διάφορες μηχανές επεξεργασίας των μετάλλων.

Πρέπει επιπλέον να σημειωθεί ότι στα απόβλητα των περισσότερων μονάδων περιλαμβάνονται μεγάλες ποσότητες σαπουνελαίων και ορυκτελαίων, τα οποία διαχειρίζονται με διάφορους τρόπους όπως πώληση, μεταφορά κλπ.

Στον Πίνακα 1.1 φαίνονται αναλυτικά οι ποσότητες και οι πηγές προέλευσης των υγρών αποβλήτων για τις μονάδες του συγκεκριμένου κλάδου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 Απόβλητα που προέρχονται από Μεταλλουργικές μονάδες.

Κωδικός Μονάδας	Προέλευση αποβλήτων	Όγκος (m ³ /ημέρα)	Σύστημα Επεξεργασίας
1	Στρατσώνα	0.05	Όχι
2	απόβλητα όξινης απολάδωσης, χρωμικοποίησης	10	Όχι
3	απόβλητα όξινης απολάδωσης, χρωμικοποίησης	12.5	Όχι
	νερό αναγέννησης ρητίνης αποσκλήρυνσης νερού	4	
4	απόβλητα απολάδωσης/αποξείδωσης καταρράκτη	4.2	Όχι
5	απόβλητα απολάδωσης/αποξείδωσης	1	Όχι
6	απόβλητα επιμεταλλώσεων	5.5	Ναι
7	δεν έχει απόβλητα		
8	δεν έχει απόβλητα		
9	απόβλητα επιμετάλλωσης	0.04	Όχι
	Στρατσώνα	9.5	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

	νερό αναγέννησης ρητίνης αποσκλήρυνσης νερού	20	
10	απόβλητα φωσφάτωσης απόβλητα καταρράκτη	1.5	Ναι
11	Στρατσώνα νερό αναγέννησης ρητίνης αποσκλήρυνσης νερού	25 2.5	Όχι
12	Στρατσώνα νερό αναγέννησης ρητίνης αποσκλήρυνσης νερού	6 0.5	Όχι
13	απόβλητα αντλίας κενού	0.5	Όχι
14	εκπλύσεις λουτρών αποξείδωσης Στρατσώνα αναγέννηση απιονιστή/αποσκληρυντή απόβλητα από αναγέννηση θειικού οξέος	10 4 3 2	Ναι
15	Στρατσώνα νερό αναγέννησης ρητίνης αποσκλήρυνσης νερού	2 0.5	Όχι
16	Στρατσώνα	50	
17	απόβλητα λουτρών αποξείδωσης	0.5	Όχι
18	* χημικός καθαρισμός των μετάλλων * επιφανειακές διεργασίες των μεταλλικών εξαρτημάτων * το πλύσιμο των αεροσκαφών	250	Ναι
19	δεν έχει απόβλητα		
20	απόβλητα απολάδωσης-φωσφάτωσης	5	Ναι
21	απόβλητα απολάδωσης	1	Όχι

Η ποιότητα των αποβλήτων που προέρχονται από χημικές επεξεργασίες των μετάλλων παρουσιάζει μεγάλες διαφοροποιήσεις ανάλογα με το είδος επεξεργασίας που εφαρμόζεται στο μέταλλο και το λουτρό που χρησιμοποιείται. Όσον αφορά στα υγρά που προέρχονται από τα μπάνια καθαρισμού των επιφανειών, αυτά παρουσιάζουν υψηλό ρυπαντικό φορτίο, οργανικό και ανόργανο. Οι ρύποι αυτοί προέρχονται από τις διάφορες ουσίες που απομακρύνονται από την επιφάνεια επιμετάλλωσης. Ανάλογα με τη μέθοδο ή συνδυασμό μεθόδων προεπεξεργασίας τα απόβλητα περιέχουν λάδια, γράσα, λίπη, οργανικούς διαλύτες, υγρά καθαρισμού ειδικής σύνθεσης, οξέα (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), βάσεις ($NaOH$, KOH), άλατα (Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , $NaCN$, μεταπυριτικά) και βαρέα μέταλλα. Αναφορικά με τα απόβλητα που προέρχονται από τα νερά έκπλυσης, αυτά περιέχουν κυρίως οξέα, βάσεις, βαρέα μέταλλα και κυανιούχα, ανάλογα με την τεχνική που εφαρμόζεται.

Η ποιότητα των νερών ψύξης που απορρίπτονται χαρακτηρίζεται κυρίως από υψηλή σκληρότητα και υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων μετάλλων. Επιπλέον τα νερά αναγέννησης ρητινών αποσκλήρυνσης χαρακτηρίζονται από υψηλή σκληρότητα και υψηλά χλωριόντα.

Βάσει των στοιχείων που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια των επισκέψεων οι παράμετροι που παρουσιάζουν ενδιαφέρον και αναμένεται να εμφανίζονται στα παραγόμενα υγρά απόβλητα είναι χρώμα, COD, αιωρούμενα στερεά, ολικά στερεά, θειικά, χλωριόντα, φωσφορικά, νιτρικά, κυανιούχα, αλουμίνιο, χαλκός, σίδηρος, χρώμιο, ψευδάργυρος, ασβέστιο και μαγνήσιο και άλλα βαρέα μέταλλα.

1.2 Βιομηχανίες τροφίμων

Στις βιομηχανίες του κλάδου αυτού τα παραγόμενα υγρά απόβλητα οφείλονται κυρίως στο πλύσιμο των δοχείων και των δεξαμεμών ανάμιξης των πρώτων και βοηθητικών υλών, στο πλύσιμο των δεξαμεμών των πρώτων υλών καθώς και των δεξαμεμών όπου φυλάσσονται προσωρινά, ώσπου να διατεθούν στην αγορά τα προϊόντα. Επιπλέον σημαντικός είναι ο όγκος των αποβλήτων που προέρχονται από το πλύσιμο των δαπέδων και γενικότερα των χώρων παραγωγής μιας και συχνό φαινόμενο (λόγω της φύσης της παραγωγικής διαδικασίας) είναι διάφορες διαρροές πρώτων υλών και προϊόντων. Στη δημιουργία υγρών αποβλήτων συμβάλλει επίσης το

πλύσιμο των διαφόρων μηχανημάτων και ιδίως των μηχανών συσκευασίας. Ακόμα στις περιπτώσεις που κάποιο συσκευασμένο προϊόν είναι ελαττωματικό (λόγω της κακής ποιότητας του τροφίμου ή πιο συχνά λόγω κακής συσκευασίας), το προϊόν αυτό διατίθεται μαζί με τα υπόλοιπα υγρά απόβλητα. Στις περιπτώσεις μονάδων που επεξεργάζονται ωμά γεωργικά προϊόντα, τα παραγόμενα υγρά απόβλητα αποτελούνται κατά κύριο λόγο από τα νερά που χρησιμοποιούνται για το πλύσιμο του καρπού.

Στον Πίνακα 1.2 δίνονται αναλυτικά οι ποσότητες των αποβλήτων που παράγονται από κάθε μονάδα και η προέλευση των αποβλήτων αυτών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2 Απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανίες παραγωγής τροφίμων.

Κωδικός Μονάδας	Προέλευση αποβλήτων	Όγκος (m ³ /ημέρα)	Σύστημα Επεξεργασίας
22	πλύσιμο των κάδων ανάμιξης, των ζυμοτήρων και των δαπέδων	2	Ναι
23	Πλύσιμο δοχείων και δεξαμενών ανάμιξης, μηχανών συσκευασίας, δαπέδων των χώρων παραγωγής	150	Ναι
	Νερά ψύξης	70	
24	έκπλυση δεξαμενών αποθήκευσης	5	Όχι
25	Πλύσιμο των κάδων ανάμιξης των δαπέδων	2	Ναι
26	έκπλυση δεξαμενών αποθήκευσης ελαίων	3	Όχι
27	<ul style="list-style-type: none"> • Νερά πλυσίματος του λαδιού μετά την εξουδετέρωση • υγροποιημένος ατμός των βαρομετρικών συμπυκνωτών • νερά ψύξης • εκπλύσεις 	7 12	Ναι
28	Πλύσιμο πατατών	3	Όχι

29	Πλύσιμο σιταριού	2	Όχι
30	Πλύσιμο των δοχείων, των δεξαμενών ανάμιξης και των χώρων της παραγωγής	25	Ναι
	Νερά ψύξης	10	Ναι
31	πλύσιμο των μηχανημάτων και των εργαλείων που χρησιμοποιούνται για το τεμαχισμό των χοιρινών, των διαφόρων σκευών και των χώρων της παραγωγικής διαδικασίας	12	Ναι
32	<ul style="list-style-type: none"> • Νερά πλυσίματος του λαδιού μετά την εξουδετέρωση 	6	Ναι
	<ul style="list-style-type: none"> • υγροποιημένος ατμός των βαρομετρικών συμπτυκωτών νερά ψύξης 	9	
	<ul style="list-style-type: none"> • εκπλύσεις 		
33	<ul style="list-style-type: none"> • υγροποιημένος ατμός των βαρομετρικών συμπτυκωτών 	9	Ναι
34	<ul style="list-style-type: none"> • νερά πλυσίματος του λαδιού μετά την εξουδετέρωση • υγροποιημένος ατμός των βαρομετρικών συμπτυκωτών • πλύσιμο δοχείων ανάμιξης και μηχανημάτων 	220	Ναι
35	πλύσιμο φιαλών, μεταλλικών κουτιών, δεξαμενών ανάμιξης, μηχανών συσκευασίας, δαπέδων των χώρων παραγωγής	265	Ναι
36	πλύσιμο δοχείων ανάμιξης και μηχανημάτων	6	Όχι

1.3 Βιομηχανίες απορρυπαντικών και προϊόντων καθαρισμού

Τα υγρά απόβλητα που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας που εφαρμόζεται στις βιομηχανίες 90 έως 95 προέρχονται από τις εξής πηγές:

- εκπλύσεις αντιδραστήρων
- εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης
- εκπλύσεις δεξαμενών και δοχείων συγκέντρωσης του τελικού προϊόντος

- εκπλύσεις μηχανών συσκευασίας τελικού προϊόντος
- εκπλύσεις δαπέδων

Η παραγωγή υγρών αποβλήτων δεν είναι συνεχής εφόσον οι εκπλύσεις λαμβάνουν χώρα όποτε αυτό χρειαστεί. Συγκεκριμένα οι εκπλύσεις των αντιδραστήρων, των δεξαμενών ανάμιξης καθώς και των μηχανών συσκευασίας πραγματοποιούνται κάθε φορά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή διαφορετικού προϊόντος ή σταματάει η παραγωγική διαδικασία. Επιπλέον πλένονται τα δοχεία συγκέντρωσης των προϊόντων ή των πρώτων υλών έτσι, ώστε να επαναχρησιμοποιηθούν.

Επιπλέον, στη μονάδα 40 κατά τη διαδικασία της σαπυνοποίησης παράγονται υγρά απόβλητα από τον εξευγενισμό της σαπουνόμαζας και από την έκπλυση των δοχείων αποθήκευσης των ελαίων. Στη μονάδα 42 απορρίπτονται νερά ψύξης που χρησιμοποιούνται σε διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας. Στον Πίνακα 1.3 φαίνονται τα απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανικές μονάδες παραγωγής απορρυπαντικών και προϊόντων καθαρισμού.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3 Απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανικές μονάδες παραγωγής απορρυπαντικών και προϊόντων καθαρισμού

Κωδικός Μονάδας	Προέλευση αποβλήτων	Όγκος (m ³ /ημέρα)	Σύστημα επεξεργασίας
37	εκπλύσεις δεξαμενών, αναμικτήρων, μηχανών συσκευασίας, χώρων	2.5	Όχι
38	εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης, πλύσιμο χώρων παραγωγής	0.1	Όχι
39	εκπλύσεις δεξαμενών, αναμικτήρων, μηχανών συσκευασίας, χώρων	1	Όχι
40	νερό από παραγωγική διαδικασία, νερά εκπλύσεων δεξαμενών	3	Όχι
41	νερά εκπλύσεων δεξαμενών και χώρου παραγωγής	0.15	Όχι
42	πλύσιμο δεξαμενών, αντιδραστήρα, δοχείων	5	Όχι

μεταφοράς προϊόντων, χώρου		
Στρατσώνα	5	Όχι

Βάσει των στοιχείων που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια των επισκέψεων, οι παράμετροι που παρουσιάζουν ενδιαφέρον και αναμένεται να εμφανίζονται στα παραγόμενα υγρά απόβλητα είναι χρώμα, BOD, COD, αιωρούμενα στερεά, διαλυμένα στερεά, MBAS (methylene blue active substances), φωσφορικά, θειικά, αμμωνιακά και χλωριόντα.

1.4 Χημικές βιομηχανίες

Λόγω της ανομοιομορφίας που συναντάται στις εφαρμοζόμενες παραγωγικές διαδικασίες των βιομηχανιών παραγωγής χημικών προϊόντων (γεγονός που είναι σε άμεση σχέση με την ανομοιογένεια των παραγόμενων προϊόντων), δεν είναι δυνατή η κατηγοριοποίηση των πηγών προέλευσης υγρών αποβλήτων. Στο Πίνακα 1.4 δίνονται αναλυτικά οι ποσότητες των αποβλήτων που παράγονται από κάθε βιομηχανική μονάδα του κλάδου αυτού και η προέλευσή τους.

Γενικότερα για όλες τις μονάδες πρέπει να αναφερθεί ότι απόβλητα αποτελούν τα νερά εκπλύσεων των δαπέδων των χώρων παραγωγής. Τα νερά αυτά χρησιμοποιούνται για να μαζέψουν τις πρώτες και βοηθητικές ύλες που έχουν χυθεί στο δάπεδο από λάθος χειρισμού ή λόγω της συγκεκριμένης παραγωγικής διαδικασίας που εφαρμόζεται. Ακόμα είναι δυνατόν να συμβεί κάποια μικρή διαρροή προϊόντος στο δάπεδο. Ως απόβλητο απορρίπτονται επίσης τα νερά που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των μηχανών συσκευασίας. Τόσο τα νερά αυτά όσο και τα νερά που χρησιμοποιούνται για το πλύσιμο των δεξαμενών και αντιδραστήρων είναι συνήθως ιδιαίτερα βεβαρημένα σε τοξικές ουσίες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4 Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής χημικών προϊόντων

Κωδικός Μονάδας	Προέλευση αποβλήτων	Όγκος (m ³ /ημέρα)	Σύστημα Επεξεργασίας
43	Εξαέρωση αεροσυμπιεστών και εναλλακτών	12	Ναι
44	Εκπλύσεις	0.4	Όχι
45	Υγροποίηση ατμού. Νερό ως παραπροϊόν αντίδρασης. Πλύσιμο φίλτρων και δαπέδων	4	Όχι
46	Πλύσιμο δεξαμενών και αντιδραστήρων, μηχανών συσκευασίας, δαπέδων. Νερό ως παραπροϊόν αντιδράσεων	2	Ναι
47	μικρές ποσότητες από εκπλύσεις		
48	<ul style="list-style-type: none"> • παραπροϊόντα • εκπλύσεις νιτρογλυκόλης • μεταφορά νιτρογλυκόλης • νερά ψύξης • απόβλητα αποσκληρυντή, απιονιστή, ατμογεννήτριας 	163	Ναι
49	παραπροϊόν αντίδρασης	0.3	Όχι
50	Νερό ως παραπροϊόν αντίδρασης	1.5	Όχι
	Νερά ψύξης	2	
51	Εκπλύσεις	0.3	Όχι
52	παραγωγή και έκλυση πολυστυρενίου	5	Ναι
	νερά ψύξης	1.5	
	νερά αναγέννησης ρητινών	2.5	

1.5 Βιομηχανίες γεωργικών φαρμάκων & λιπασμάτων

Στις μονάδες παραγωγής γεωργικών αποβλήτων τα υγρά απόβλητα προέρχονται από διάφορες πηγές περιλαμβάνοντας κυρίως τις εκπλύσεις των δοχείων, των μηχανών συσκευασίας κ.λ.π. Αναλυτικά οι ποσότητες υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις μονάδες του κλάδου αυτού φαίνονται στον Πίνακα 1.5.

Όπως προαναφέρθηκε τα νερά έκλυσης που προέρχονται από τις εκπλύσεις των δεξαμενών σε πολλές περιπτώσεις επαναχρησιμοποιούνται στην παραγωγή προϊόντος και γενικότερα στις μονάδες αυτές λόγω της επικινδυνότητας των αποβλήτων η διαχείριση του γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή. Συνεπώς στις μονάδες αυτές δεν υπάρχει συνεχής ροή αποβλήτων γεγονός που καθιστά δύσκολη τη συλλογή

δειγμάτων. Οι δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν έγιναν στις δεξαμενές συγκέντρωσης των παραγόμενων αποβλήτων.

Οι παράμετροι που αναμένεται να παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι pH, χρώμα, BOD, COD, αιωρούμενα στερεά, φωσφορικά, θειικά, αμμωνιακά, νιτρικά, χλωριόντα και κυανιούχα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5 Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής γεωργικών φαρμάκων και λιπασμάτων

Κωδικός Μονάδας	Προέλευση αποβλήτων	Όγκος (m ³ /χρόνο)	Σύστημα Επεξεργασίας
53	Εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης, αντιδραστήρων, δοχείων και χώρων παραγωγής	0.3	Ναι
54	Εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης, δοχείων και χώρων παραγωγής	0.09	Όχι
55	Εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης	0.4	Όχι

1.6 Βιομηχανίες χρωμάτων

Τα υγρά απόβλητα από τις βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, βερνικιών και μελάνης προέρχονται κυρίως από τον καθαρισμό των δοχείων ανάμιξης και των επιφανειών των μηχανημάτων μετά το τέλος της παραγωγικής διαδικασίας ή πριν την αλλαγή του χρώματος που παράγεται. Ο καθαρισμός των δοχείων παραγωγής διαφέρει ανάλογα με το διαλυτικό μέσο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του προϊόντος.

Στον Πίνακα 1.6 δίνονται αναλυτικά οι ποσότητες αποβλήτων που παράγονται από κάθε βιομηχανική μονάδα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6 Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής χρωμάτων

Κωδικός Μονάδας	Προέλευση αποβλήτων	Όγκος (m ³ /ημέρα)	Σύστημα Επεξεργασίας
-----------------	---------------------	-------------------------------	----------------------

56	εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης	0,5	Όχι
57	εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης	1,5	Όχι
58			
59	εκπλύσεις δεξαμενών ανάμιξης	2	Όχι

1.7 Βιομηχανίες φαρμάκων

Τα απόβλητα που παράγονται στις μονάδες 60, 62 και 63 προέρχονται κυρίως από την έκπλυση των δοχείων ανάμιξης, των μηχανημάτων συσκευασίας καθώς και των χώρων παραγωγής, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.7. Λόγω των αυστηρών οδηγιών που υπάρχουν σχετικά με την καθαριότητα στις μονάδες παραγωγής φαρμάκων από τον ΕΟΦ οι μονάδες αυτές υποχρεούνται να πλένουν τακτικά τα δοχεία ανάμιξης και τους χώρους παραγωγής. Οι εκπλύσεις των δοχείων ανάμιξης γίνονται με νερό και διαλύτες.

Επιπλέον απόβλητα παράγονται από την έκπλυση των φιαλιδίων που χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία των φαρμάκων. Συγκεκριμένα στη μονάδα 62 χρησιμοποιούνται περίπου 0.3 m³/ημέρα για την έκπλυση των φιαλιδίων.

Τέλος απόβλητα παράγονται από τις δοκιμές και πιστοποιήσεις που γίνονται στο χημείο κάθε μονάδας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.7 Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής φαρμάκων

Κωδικός Μονάδας	Προέλευση αποβλήτων	Όγκος (m ³ /ημέρα)	Σύστημα επεξεργασίας
60	εκπλύσεις δοχείων ανάμιξης, δαπέδων	0,5	Όχι
61	μελλοντική παραγωγή		
62	εκπλύσεις δοχείων ανάμιξης, φιαλιδίων, δαπέδων	1	Όχι
63	εκπλύσεις δοχείων ανάμιξης, δαπέδων	0,5	Όχι

Τα απόβλητα που παράγονται από τις μονάδες αυτές παρουσιάζουν ασυνεχή ροή. Η ποιότητα τους παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις εφόσον ο αριθμός των προϊόντων που παράγονται είναι μεγάλος και χρησιμοποιείται μεγάλος αριθμός διαφορετικών ουσιών.

Εφόσον, οι μονάδες αυτές δεν ασχολούνται με τη σύνθεση φαρμάκων άλλα με την ανάμιξη της δραστικής ουσίας με τα έκδοχα για την παραγωγή του προϊόντος δεν αναμένονται απόβλητα με υψηλό ρυπαντικό φορτίο. Τα απόβλητα αυτά παρουσιάζουν χαμηλή συγκέντρωση BOD, COD και TSS και περιέχουν ανόργανα άλατα, ζάχαρη και σιρόπια που χρησιμοποιούνται για την ανάμιξη της δραστικής ουσίας.

1.8 Βιομηχανίες πλαστικών ειδών

Η διαδικασία που ακολουθείται για την παραγωγή πλαστικών προϊόντων περιλαμβάνει τη χρήση νερού κυρίως ως νερό ψύξης το οποίο βρίσκεται συνήθως σε κλειστό κύκλωμα ψύξης.

Νερά ψύξης χρησιμοποιούνται σε όλες τις μονάδες που ασχολούνται με την παραγωγή πλαστικών. Σε κάποιες μονάδες τα νερά αυτά απορρίπτονται στο περιβάλλον, ενώ στις περισσότερες ανακυκλώνονται και απορρίπτονται μικρές ποσότητες. Τα νερά αυτά σε κάποιες μονάδες έρχονται σε επαφή με το προϊόν με σκοπό τη ψύξη του, ενώ στις περισσότερες δεν έρχονται σε επαφή με το προϊόν και κυκλοφορούν σε σωλήνες οι οποίοι βρίσκονται γύρω από το καλούπι μορφοποίησης του προϊόντος. Συνεπώς τα νερά αυτά δεν παρουσιάζουν κάποιο ιδιαίτερο ρυπαντικό φορτίο. Το κύριο πρόβλημα τους είναι ότι απορρίπτονται σε υψηλή θερμοκρασία.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.8 Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής πλαστικών

Κωδικός Μονάδας	Προέλευση αποβλήτων	Όγκος (m ³ /ημέρα)	Σύστημα επεξεργασίας

64	εκπλύσεις δοχείων χρώματος	0,01	Όχι
65	εκπλύσεις δοχείων χρώματος	0,01	Όχι

1.9 Βιομηχανίες ζωοτροφών

Η παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται στις βιομηχανίες ζωοτροφών και βελτιωτικών για ζωοτροφές, περιλαμβάνει την ανάμιξη των πρώτων υλών για την παραγωγή προϊόντων σε μορφή σκόνης ή κόκκων.

Στον Πίνακα 1.9 φαίνονται τα απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής ζωοτροφών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.9 Απόβλητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής ζωοτροφών

Κωδικός Μονάδας	Προέλευση αποβλήτων	Όγκος (m ³ /ημέρα)	Σύστημα επεξεργασίας
66	Δεν έχει απόβλητα απόρριψη υγροποιημένου ατμού	1	Όχι
67	Δεν έχει απόβλητα απόρριψη υγροποιημένου ατμού	1	Όχι

1.10 Διάφορες βιομηχανίες

Στην κατηγορία αυτή έχουν συμπεριληφθεί βιομηχανίες που δεν μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε άλλους κλάδους, λόγω της μεγάλης ανομοιομορφίας τους.

Όπως φαίνεται από την προηγούμενη ενότητα σε πολλές απ' τις μονάδες αυτές δεν λαμβάνει χώρα κάποια παραγωγική δραστηριότητα.

Επιπλέον, σε πολλές απ' τις υπόλοιπες μονάδες δεν υπάρχει παραγωγή αποβλήτων από τις παραγωγικές διαδικασίες που ακολουθούνται όπως για παράδειγμα στις μονάδες:

- συσκευασίας μπετονίτη

- κατασκευής panel πολυουρεθάνης
- παραγωγής συνδετήρων όπου λαμβάνουν χώρα μόνο μηχανουργικές διεργασίες
- κατασκευής σκαφών αναψυχής όπου δημιουργείται το πολυεστερικό σκάφο με τη χρήση κατάλληλων καλουπιών
- κατασκευή προϊόντων ατομικής υγιεινής και υγειονομικού υλικού (μπατονέτες, επίδεσμοι κλπ)
- ξυλουργικές εργασίες
- συνεργεία
- κοπής και μορφοποίησης χαρτιού
- κοπής και ραφής υφασμάτων
- παραγωγής στρωμάτων
- παραγωγή φαρμακευτικών αμπουλών οι οποίες μορφοποιούνται με φλόγα και καθαρίζονται με ξηρό αέρα
-

Στον Πίνακα 1.10 δίνονται τα απόβλητα που προέρχονται από διάφορες μονάδες. Στον Πίνακα αυτό δεν περιλαμβάνονται τα απόβλητα που προέρχονται από τις μονάδες παραγωγής σκυροδέματος, επεξεργασίας μαρμάρων, παραγωγή τσιμεντοπροϊόντων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.10 Απόβλητα που προέρχονται από διάφορες μονάδες

Κωδικός Μονάδας	Προέλευση αποβλήτων	Όγκος (m ³ /ημέρα)	Σύστημα επεξεργασίας
68	απόβλητα από τα στάδια της αποτρίχωσης, της δέψης, της βαφής και των ξεπλυμάτων	40	Ναι
69	απόβλητα από την κατασκευή μπαταριών αυτοκινήτου	4	
70	μπάνια έκπλυσης κρυστάλλινων ποτηριών	0.5	Ναι
71	απόβλητα από τη βαφή των κουφωμάτων	0.3	Όχι
72	εκπλύσεις κυλίνδρων και δοχείων χρώματος	0.02	Όχι

73	εκπλύσεις κυλίνδρων και δοχείων χρώματος	1	Όχι
74	εκπλύσεις κυλίνδρων και δοχείων χρώματος	0.02	Όχι
75	εκπλύσεις κυλίνδρων και δοχείων χρώματος	0.01	Όχι

1.11 Βαφεία - φινιριστήρια

Ο κλάδος της επεξεργασίας και βαφής, υφασμάτων καταναλώνει μεγάλες οσότητες νερού στις διάφορες διαδικασίες επεξεργασίας της πρώτης ύλης. Η επιβάρυνση των αποβλήτων εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το είδος της πρώτης ύλης και είναι πολύ μεγάλη για τα μάλλινα υφάσματα, σημαντική στα βαμβακερά και σύμμικτα και μικρή στα συνθετικά υφάσματα.

Ο

Πίνακας 1.11 παρουσιάζει τυπικές καταναλώσεις νερού, όπως προέκυψαν από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε βαφεία – φινιριστήρια στη Γαλλία.

Πίνακας 1.11: Κατανάλωση νερού σε βαφεία – φινιριστήρια

Πρώτη ύλη	Κατανάλωση νερού (m ³ /t)	
	Μέση κατανάλωση*	Μέγιστη κατανάλωση
Βαμβάκι	100 – 150 (250 – 350)	200
Μαλλί	50 – 100 (200 – 300)	150
Πολυαμιδικά	50 – 100 (125 – 150)	150
Πολυεστερικά	50 – 100 (100 – 200)	150
Ακρυλικά	50 – 100 (100 – 220)	150

* Οι τιμές στις παρενθέσεις έχουν δημοσιευτεί από το TGD (Technical Guidance Document, EU, 2003)

Πηγή: Emission scenario document on textile finishing industry, OECD Series on emission scenario documents, Number 7, Organization for Economic Co-operation and Development, Environment Directorate, 2004

Ο Πίνακας 1.13 περιγράφει τα απόβλητα που παράγονται στα επιμέρους στάδια της παραγωγικής διαδικασίας των βαφείων - φινιριστηρίων. Συνοπτική αναφορά στα παραγόμενα απόβλητα προηγήθηκε στην Ενότητα **Error! Reference source not found.** κατά την περιγραφή της παραγωγικής διαδικασίας.

Πίνακας 1.13: Παραγόμενα Απόβλητα σε Βαφεία-Φινιριστήρια

Διαδικασία	Αέριες Εκπομπές	Υγρά Απόβλητα	Στερεά Απορρίμματα
Καγάλισμα	Μικρές ποσότητες αερίων εκτόνωσης από τους λέβητες	Αμελητέες ποσότητες υγρών αποβλήτων	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων
Αποκολλάρισμα	Πτητικές Οργανικές Ουσίες (VOC's), ατμοί οξέων και βάσεων	BOD, συνθετικά, λιπαντικά, βιοκτόνα, επιφανειακά ενεργές ουσίες, συμπλοκοποιητές	Κενές συσκευασίες πρώτων υλών, υπολείμματα νημάτων, υλικά καθαρισμού (πανιά, σφουγγάρια, φίλτρα κλπ)
Καρβονισμός μαλλιού	Αμελητέες ποσότητες αέριων αποβλήτων (κυρίως υδρόθειο)	BOD, ολικά στερεά, χαμηλό pH	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων
Πλύσιμο - Διαβροχή	Πτητικές Οργανικές Ουσίες (VOC's)	Υπολείμματα απολυμαντικών και εντομοκτόνων, NaOH, απορρυπαντικά, λίπη, έλαια, πηκτίνες, κεριά, λιπαντικά, χρησιμοποιημένοι	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων

Διαδικασία	Αέριες Εκπομπές	Υγρά Απόβλητα	Στερεά Απορρίμματα
		διαλύτες, συμπλοκοποιητές	
Λεύκανση	Αμελητέες ποσότητες αέριων αποβλήτων (κυρίως ατμοί οξέων και βάσεων, διοξείδιο του χλωρίου)	Ενώσεις χλωρίου, υπεροξείδιο του υδρογόνου, οργανικοί σταθεροποιητές, υψηλό pH, συμπλοκοποιητές, επιφανειακά ενεργές ουσίες	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων
Μερσερισμός	Αμελητέες ποσότητες αέριων αποβλήτων (κυρίως ατμοί οξέων και βάσεων)	Υψηλό pH, NaOH, διαβρέχτες, αντιαφριστικά	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων
Θερμοφιζάρισμα	Πτητικές Οργανικές Ουσίες (VOC's)	Αμελητέες ποσότητες υγρών αποβλήτων	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων
Βαφή, τυποβαφή	Πτητικές Οργανικές Ουσίες (VOC's)	Μέταλλα, αλάτι, επιφανειακά ενεργές ουσίες, τοξικές, κατιονικές ουσίες, χρώμα, BOD, COD, θείο, χαμηλό ή υψηλό pH, χρησιμοποιημένοι διαλύτες	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων
Φινίρισμα	Πτητικές Οργανικές Ουσίες (VOC's), ατμοί φορμαλδεΐδης, αέρια καύσης, σωματίδια	BOD, COD, αιωρούμενα στερεά, τοξικές ουσίες, χρησιμοποιημένοι διαλύτες	Υλικά συσκευασιών, φύρα

Πηγή: Profile of the Textile Industry, EPA, Office of Compliance, 1997

Τα υγρά απόβλητα αποτελούν την κυριότερη πηγή αποβλήτων στα βαφεία – φινιριστήρια. Τα λύματα περιλαμβάνουν νερό έκπλυσης από τα στάδια της προετοιμασίας και βαφής, αλκαλικά απόβλητα από την προετοιμασία, υπολείμματα βαφών περιέχοντα μεγάλες ποσότητες άλατος, οξέων ή βάσεων, οργανικό φορτίο (BOD).

Η ποσότητα και η ποιότητα των υγρών αποβλήτων διαφοροποιούνται σημαντικά ανάλογα με την παραγωγική διαδικασία και τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιεί κάθε επιχείρηση.

Ο Πίνακας 1.1Error! No text of specified style in document.1.14 παρουσιάζει τα αποτελέσματα μετρήσεων ποιοτικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων, όπως προέκυψαν έπειτα από έρευνα σε μονάδες βαφής – φινιρίσματος κυρίως βαμβακερών πρώτων υλών.

Πίνακας 1.1Error! No text of specified style in document.: Ποιοτικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων βαφείων – φινιριστηρίων βαμβακερών υφασμάτων

Παράμετρος	Τιμές
COD (mg O ₂ /l)	350 - 810
BOD ₅ (mg O ₂ /l)	90 – 260
AOX (mg Cl/l)	0,36
HC (mg/l)	0,5 – 1,2
pH	9,8
T (°C)	27 – 34
NH ₄ (mg /l)	0,6
Οργανικό N (mg/l)	11
Συνολικό N (mg/l)	10
Συνολικός P (mg/l)	2
Cu (mg/l)	0,1 – 0,2
Cr (mg/l)	0,02 – 0,05

Παράμετρος	Τιμές
Ni (mg/l)	0,05 – 0,35
Zn (mg/l)	0,2

Πηγή: Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry, 2003

Πίνακας 1.15: Ποιοτικά χαρακτηριστικά ρεύματος εισόδου

Παράμετρος	Τιμή
Ροή (m ³ /d)	2000
Ροή (m ³ /hr)	100
pH	10
T (°C)	30
COD (mg O ₂ /l)	677
BOD ₅ (mg O ₂ /l)	2519
SS (mg/l)	335
Cl (mg/l)	23964
SO ₄ (mg/l)	1003
TDS (mg/l)	46127
CO ₃ (mg/l)	3136
HCO ₃ (mg/l)	1148
Ca (mg/l)	14
Mg (mg/l)	12
K (mg/l)	17
Na (mg/l)	17612

Παράμετρος	Τιμή
NH ₄ (mg/l)	28
SiO ₂ (mg/l)	9
COD (Dis) (mg/l)	2210
Color PtCo	10000

Πηγή: Μελέτη αποχέτευσης – επεξεργασίας και διάθεσης αποβλήτων των βιομηχανικών και κτηνοτροφικών μονάδων περιοχής λίμνης Κορώνειας και των λυμάτων Δήμου Λαγκαδά, Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Θεσσαλονίκης, 2001

Μέχρι τώρα δεν υπάρχει καμία τεχνολογικά και οικονομικά βιώσιμη λύση. Γενικά η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων μπορεί να διακριθεί σε τρία μέρη ανάλογα με το είδος της επεξεργασίας:

Μηχανική επεξεργασία	Καθίζηση, μηχανικός διαχωρισμός, επίπλευση, εσχαρισμός
Βιολογική επεξεργασία	Διάθεση στο έδαφος, εξάτμιση σε ανοικτές δεξαμενές, επεξεργασία ενεργού ιλύος, αναερόβια επεξεργασία
Φυσικοχημική επεξεργασία	Κατακρήμνιση, κροκίδωση, επίπλευση, οξείδωση/αναγωγή, προσρόφηση, αποτέφρωση, εξάτμιση, διαχωρισμός με μεμβράνες

Πίνακας 2.1: Κύριες τεχνολογίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιουργείων.

Η μηχανική και φυσική επεξεργασία διαχωρίζει τα υγρά απόβλητα σε διαλυτά και μη-διαλυτά συστατικά, με αποτέλεσμα τη μείωση του οργανικού περιεχομένου κατά 40-60%.

2.1. Μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας

Διήθηση (Filtration)

Η διήθηση είναι μια από τις παλαιότερες μεθόδους για την απομάκρυνση των στερεών από τα υγρά απόβλητα. Τα στερεά περιλαμβάνουν άργιλο και ιλύ, οργανική ουσία, ιζήματα από άλλες επεξεργασίες, σίδηρο, μαγγάνιο και μικροοργανισμούς. Ο διαχωρισμός γίνεται με τη βοήθεια πορώδους υλικού που συγκρατεί τα στερεά και επιτρέπει τη διέλευση της υγρής φάσης. Τα φίλτρα μπορεί να είναι στρώματα άμμου, αμμοχάλικου ή ενεργού άνθρακα που βοηθούν στην αφαίρεση και των πιο μικρών μορίων. Η διήθηση καθαρίζει το νερό και ενισχύει την αποτελεσματικότητάς απολύμανσης.

Μπορεί να εφαρμοστεί μόνη της ή σε συνδυασμό με άλλη τεχνολογία επεξεργασίας. Η διήθηση μπορεί να γίνει είτε φυσικά (με βαρύτητα), είτε βεβιασμένα με εφαρμογή πίεσης στην πλευρά εισόδου ή με εφαρμογή κενού στην πλευρά εξόδου των αποβλήτων. Συνήθως, η διήθηση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των στερεών υλικών από τα υγρά απόβλητα που μπορεί να εμποδίσουν την περαιτέρω επεξεργασία (πχ φράξιμο σωλήνων). Η διήθηση για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών από τα υγρά απόβλητα βασίζεται στις μεθόδους διαχωρισμού μεμβρανών.

Επίπλευση (Flotation)

Η επίπλευση είναι μια μηχανική μέθοδος διαχωρισμού των αιωρούμενων στερεών από τα υγρά απόβλητα. Η χρήση ενός αερίου στο σύστημα, όπως αέρα ή αζώτου, διευκολύνει το διαχωρισμό. Η αρχή της μεθόδου είναι απλή. Το αέριο διοχετεύεται υπό πίεση στα απόβλητα σχηματίζοντας λεπτές φυσαλίδες και προσροφάται στην επιφάνεια των στερεών, μειώνοντας το ειδικό βάρος και διευκολύνοντας το διαχωρισμό. Για τη διευκόλυνση της διαδικασίας χρησιμοποιούνται χημικές ουσίες όπως:

- I. Ουσίες που προκαλούν αφρισμό (foaming chemicals). Η δημιουργία αφρού σταθεροποιεί τις φυσαλίδες και τον αφρό στην επιφάνεια της δεξαμενής. Σε διαφορετική περίπτωση, εάν σταματήσει ο σχηματισμός φυσαλίδων και αφρού, τα αιωρούμενα στερεά θα κατακρημνιστούν.
- II. Ουσίες που καθιστούν τα αιωρούμενα στερεά υδρόφοβα. Με τη χρήση των ουσιών αυτών, τα αιωρούμενα στερεά προσκολλώνται ευκολότερα στις φυσαλίδες του αέρα και κινούνται προς την επιφάνεια. Αυτοί οι χημικοί παράγοντες καλούνται επίσης συλλέκτες (collectors).
- III. Μερικοί ρυθμιστικοί παράγοντες όπως ρυθμιστές pH, ουσίες που προκαλούν κροκίδωση, κλπ.

Εφαρμόζονται διάφοροι τύποι επίπλευσης, οι όποιοι διαφέρουν κυρίως στον τρόπο που παράγονται οι φυσαλίδες. Η Επίπλευση με Διαλελυμένο Αέρα (Dissolved Air Flotation) είναι η ευρύτερη μέθοδος που εφαρμόζεται λόγω της αποτελεσματικότητας στην απομάκρυνση μεγάλου εύρους στερεών. Μέχρι τώρα

η επίπλευση χρησιμοποιούνταν μόνο σε πειραματικό στάδιο για την επεξεργασία των αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Η επίπλευση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση της πολύ λεπτής φάσης ελαίου (γαλάκτωμα) στα απόβλητα, αλλά η εφαρμογή παραμένει οριακή λόγω της χαμηλής αναλογίας δαπάνη/όφελος.

Ορισμένα ερευνητικά αποτελέσματα δείχνουν ότι είναι δυνατό να αφαιρεθεί η λιγνίνη και πολυμερή της λιγνίνης από τα υγρά απόβλητα με διήθηση. Τα συστατικά αυτά μπορεί να διασπαστούν στη συνέχεια από κάποιους μύκητες (π.χ. *Actinobacteria*), που χρησιμοποιούν την λιγνίνη ως θρεπτικό υπόστρωμα.

Καθίζηση (Sedimentation)

Η καθίζηση στηρίζεται στην μεγαλύτερη πυκνότητα των μορίων από αυτή του νερού για την απομάκρυνσή τους από την υδατική φάση. Η διαδικασία μπορεί να είναι φυσική (κατακρήμνιση λόγω βαρύτητας) ή εξαναγκασμένη (σε φυγοκεντρικό διαχωριστή ή κυκλώνα).

Μετά από την αφαίρεση των ογκωδών στερεών, τα υγρά απόβλητα ρέουν στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης, όπου η ταχύτητα ροής μειώνεται και τα αιωρούμενα υλικά βυθίζονται στον πυθμένα της δεξαμενής. Σε αυτό το στάδιο απομακρύνεται το 50% περίπου των διαλυμένων στερεών και το 35% του BOD₅. Επίσης, τα συστατικά που επιπλέουν όπως το έλαιο συλλέγονται από την επιφάνεια των δεξαμενών. Το υλικό που καθιζάνει (πρωτοβάθμια ιλύς) συλλέγεται σε μια χοάνη και οδηγείται για περαιτέρω επεξεργασία. Μερικές φορές χρησιμοποιείται ασβέστης για τον έλεγχο των ανεπιθύμητων οσμών.

Απολίπωση (Degreasing)

Πριν την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων στο σύστημα βιολογικού καθαρισμού, θα πρέπει πρώτα να απομακρυνθεί η λιπαρή φάση με τη χρήση παγίδας λιπών, δεδομένου ότι εμποδίζουν τη ομαλή λειτουργία των βιολογικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Παράγοντας αποφασιστικής σημασίας για την επιλογή του κατάλληλου συστήματος απολίπωσης είναι το μέγεθος των ελαιοσταγονιδίων. Όσο μεγαλύτερα είναι τα σταγονίδια, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση τους να σχηματίσουν ένα φίλμ ελαίου στην επιφάνεια του νερού, για την απομάκρυνση του οποίου χρησιμοποιούνται ειδικές συσκευές, οι απολιπωτές (oil

skimmer). Οι συσκευές αυτές είναι μάντες ή δίσκοι από χάλυβα ή πλαστικό που βυθίζονται συνεχώς στα υγρά απόβλητα. Το έλαιο προσκολλάται στην υδρόφιλη φάση και στη συνέχεια απομακρύνεται από την επιφάνεια. Στην περίπτωση που τα σταγονίδια του ελαίου είναι πολύ μικρά ή η συγκέντρωση του ελαίου είναι χαμηλή, χρησιμοποιούνται οι φυγοκεντρικοί διαχωριστές ή διαχωριστές βαρύτητας.

2.2. Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας

Λίμνες Εξάτμισης (Lagoons)

Οι λίμνες εξάτμισης είναι μία από τις παλαιότερες μεθόδους για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Αποτελεί ικανοποιητική τεχνική για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με μικρό ρυπαντικό φορτίο. Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας βασίζονται στη δράση μικροοργανισμών που αποικοδομούν τα οργανικά συστατικά των αποβλήτων σε απλούστερα, αβλαβή και ενεργειακά σταθερότερα προϊόντα. Το κύριο μειονέκτημα των λιμνών εξάτμισης είναι οι μεγάλες επιφάνειες που απαιτούνται και η μεγάλη περίοδος επεξεργασίας που διαρκεί περισσότερο από 60 ημέρες.

Σήμερα οι λίμνες εξάτμισης χρησιμοποιούνται για "αποθήκευση" και εξάτμιση του ύδατος, ενώ παράλληλα έχουμε και διαχωρισμό των στερεών από την υγρή φάση με καθίζηση. Το μέγιστο ποσοστό εξάτμισης μπορεί να φθάσει σε τιμές 1m^3 ανά 1m^2 κατά τη διάρκεια ενός μήνα. Μετά την εξάτμιση των υγρών αποβλήτων, τα στερεά που απομένουν χρησιμοποιούνται ως λίπασμα.

Οι λίμνες εξάτμισης είναι απλές εφαρμογές, χαμηλού κόστους, αλλά υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα εάν η μόνωση της λεκάνης δεν είναι σωστή ή εάν υπάρξει κάποια διαρροή. Κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι η έντονη δυσοσμία που αναδύεται από τα υγρά απόβλητα, η οποία είναι αντιληπτή σε μεγάλη απόσταση. Ο ρυθμός εξάτμισης εξαρτάται από το κλίμα και μπορεί να διαρκέσει μερικές εβδομάδες. Στο τέλος της διαδικασίας παραμένει μια ελαιούχος και υγρή λάσπη.

Μέθοδος Ενεργού ιλύος (Activated Sludge)

Οι πρώτες εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων δημιουργήθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1930. Κύριος σκοπός τότε ήταν η απομάκρυνση των μη διαλυτών στερεών (π.χ. άμμος, περιττώματα). Τα διαλυμένα συστατικά (οργανικές ενώσεις, άζωτο, και φωσφόρος) απορρίπτονταν στα ποτάμια. Τα αποτελέσματα ήταν τοξικά και δημιούργησαν συνθήκες ευτροφισμού στους υδατικούς αποδέκτες. Η πρώτη βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων επικεντρώθηκε στην αποικοδόμηση των οργανικών πηγών άνθρακα. Σήμερα, η κατάσταση έχει αλλάξει ριζικά και τα πρότυπα ποιότητας στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι πολύ υψηλά. Η μέθοδος εστιάζεται στη βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, λόγω της χαμηλότερης λειτουργικής δαπάνης και της υψηλότερης αποδοτικότητας σε σύγκριση με τη χημική επεξεργασία.

Η μέθοδος της ενεργούς ιλύος είναι η περισσότερο διαδεδομένη βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων στον κόσμο. Η βιομάζα αποτελείται από βακτήρια, που είναι υπεύθυνα για τη διαδικασία αποικοδόμησης και πρωτόζωα που τρώνε τα βακτήρια. Η διαδικασία αυτή της βιοκένωσης (biocenosis) καλείται ενεργή υλής. Η διαδικασία αποικοδόμησης οδηγεί στην παραγωγή υψηλών ποσοτήτων ιλύος, διοξείδιο του άνθρακα και νιτρικά ιόντα (NO_3^-). Η ιλύς ανακυκλώνεται μερικώς στη δεξαμενή αερισμού και το πλεόνασμα θα πρέπει να υποβληθεί σε κάποια επεξεργασία πριν διατεθεί για περαιτέρω χρήση.

Βελτιώσεις στην επεξεργασία των αποβλήτων οδήγησαν στην τροποποίηση της μεθόδου από μια δεξαμενή αερόβιας επεξεργασίας, σε ένα συνδυασμό δεξαμενών που περιλαμβάνουν αερόβιες, ανοξικές (anoxic, δηλ. συνθήκες όπου το διαλυμένο οξυγόνο είναι μεταξύ 0-0,5 ppm) και αναερόβιες συνθήκες, οι οποίες απομακρύνουν ανόργανα στοιχεία όπως το άζωτο και ο φωσφόρος .

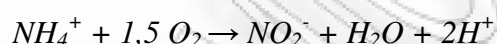
Για να γίνουν κατανοητές αυτές οι διαδικασίες, θα πρέπει να αναφερθούν σύντομα μερικά βασικά στοιχεία.

Απομάκρυνση Αμμωνιακού Αζώτου

Οι αζωτούχες ενώσεις όπως η αμμωνία, τα νιτρώδη και νιτρικά άλατα προκαλούν το φαινόμενο του ευτροφισμού και είναι επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία. Η απομάκρυνση του αζώτου από τα υγρά απόβλητα χωρίζεται σε δύο φάσεις: νιτροποίηση (nitrification) και απονιτροποίηση (denitrification). Αυτό οδηγεί στην οξείδωση της οργανικής ουσίας καθώς επίσης και στην αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη, και τέλος σε οξειδία του αζώτου και αέριο άζωτο .

Η νιτροποίηση πραγματοποιείται σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες και περιλαμβάνει δύο στάδια:

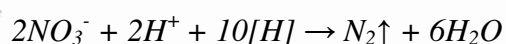
1. Μετατροπή των αμμωνιακών ιόντων σε νιτρώδη με τη δράση νιτροβακτηρίων του γένους Nitrosomonas:



2. Μετατροπή των νιτρωδών ιόντων σε νιτρικά με τη δράση νιτροβακτηρίων του γένους Nitrobacter



Η απονιτροποίηση είναι το δεύτερο στάδιο στην απομάκρυνση του αζώτου από τα υγρά απόβλητα, κατά το οποίο οι μικροοργανισμοί προσλαμβάνουν την απαραίτητη ενέργεια για την αναπαραγωγή τους από την αναγωγή των νιτρικών σε αέριο άζωτο. Για την αναγωγή των νιτρικών σε άζωτο απαιτείται οπωσδήποτε μία πηγή άνθρακα που μπορεί να προέρχεται από τις διαλυτές οργανικές ενώσεις των ακατέργαστων αποβλήτων. Η ακόλουθη σχέση παρουσιάζει αυτήν τη διαδικασία:



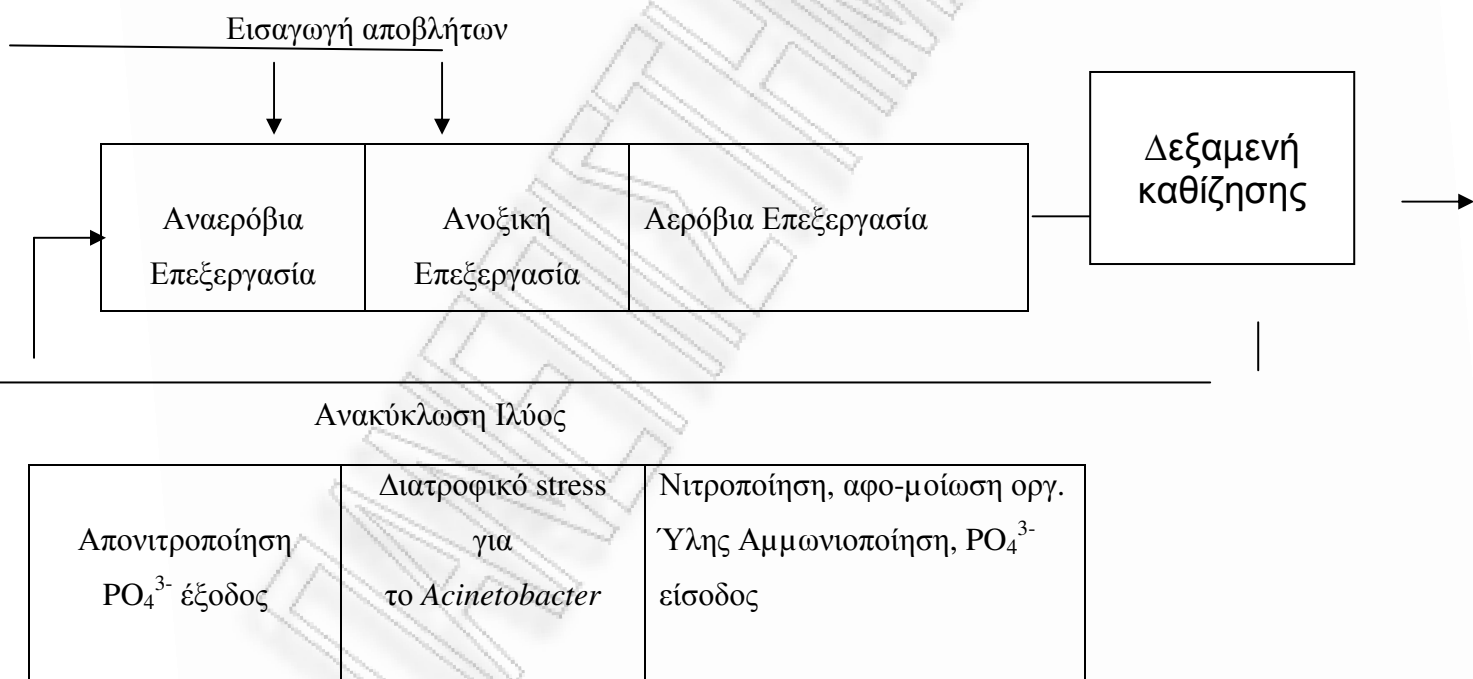
Απομάκρυνση Φωσφόρου

Ο φωσφόρος είναι σε μεγαλύτερο βαθμό υπεύθυνος για τη δημιουργία συνθηκών ευτροφισμού, συγκριτικά με το άζωτο, προκαλώντας σημαντική αύξηση στην

πληθυσμιακή πυκνότητα των αλγών. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στους υδατικούς αποδέκτες και η θανάτωση των υδρόβιων οργανισμών.

Κατά τη βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων, ένα μέρος του στοιχείου αυτού ενσωματώνεται στη κυτταρική βιομάζα ως απαραίτητο συστατικό της δομής της, ενώ η περίσσεια μπορεί να απομακρυνθεί είτε με βιολογική διεργασία είτε με χημική καθίζηση. Σήμερα συμβαίνει συχνά να απομακρύνεται ο φωσφόρος από τα υγρά απόβλητα με χημική διεργασία (καθίζηση), χρησιμοποιώντας χημικά πρόσθετα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και FeCl_3 . Ο φωσφόρος καταβυθίζεται είτε ως άλας ασβεστίου ή άλας σιδήρου. Τα ιζήματα παραλαμβάνονται είτε στην πρωτογενή είτε στη δευτερογενή λάσπη. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι το αυξημένο κόστος, λόγω της χημικής επεξεργασίας, ενώ παράλληλα παράγονται υψηλά ποσά κατακρημνισμένης λάσπης, η οποία πρέπει να απορριφθεί.

Γενική περιγραφή της μεθόδου



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα ροής με μερικές σημαντικές λειτουργίες την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

Η μέθοδος της ενεργούς υλύος περιλαμβάνει τη χρήση διαφορετικών μικροοργανισμών όπως βακτήρια, νηματοειδή βακτήρια, πλεντάζωα ή τριχόποδα (rotifers), πρωτόζωα και φύκη (algae). Είναι σημαντικό κατά τη διαδικασία της ενεργούς υλύος η υπάρχουσα μικροχλωρίδα να σχηματίζει συσσωματώματα, τα οποία καθίζουν εύκολα, δημιουργώντας διαυγή απόβλητα με χαμηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών. Για την επιτυχία της μεθόδου είναι επίσης σημαντικό να γνωρίζουμε τους τύπους βακτηρίων και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους.

Πρόσφατα, βιο-αντιδραστήρες μεμβρανών (MBRs), με εξωτερική ή εσωτερική μονάδα μικρο-διήθησης (microfiltration) και υπερδιήθησης (ultrafiltration) αρχίζουν να αποτελούν ελπιδοφόρα εναλλακτική λύση στα συμβατικά συστήματα της ενεργούς υλύος. Τα συστήματα αυτά είναι συμπαγή (αποφεύγοντας τη δεξαμενή καθίζησης), υψηλής απόδοσης (με συγκεντρώσεις λάσπης 2-3 φορές μεγαλύτερες από τα συμβατικά συστήματα) και ικανά για επεξεργασία υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας τροφίμων με υψηλό COD. Αυτή η μέθοδος (ενεργός υλύς) χρησιμοποιείται για υγρά απόβλητα με BOD < 3000 mg/L και χρησιμοποιείται ως δεύτερο στάδιο για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιουργείων, μόλις δηλαδή μειωθεί το υψηλό BOD₅ (20.000-35.000 mg/L) που αντιστοιχεί στα απόβλητα αυτά.

Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν τους ρύπους στα απόβλητα ως θρεπτικό υπόστρωμα, οξειδώνοντάς τους σε CO₂ και παράλληλα δημιουργούν νέα βιομάζα (ή λάσπη). Η ενεργός υλύς αξιοποιείται συνήθως για την αφαίρεση διαλυμένων κολλοειδών ρύπων από τα υγρά απόβλητα που βρίσκονται σε χαμηλή συγκέντρωση. Υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων στα υγρά απόβλητα και αργές κινητικές απομάκρυνσης των ρύπων, καθιστούν τη μέθοδο το ακατάλληλη για άμεση επεξεργασία και αποτελεσματική απομάκρυνση των πολυφαινολών και χρωστικών ουσιών (τανίνες).

Αναερόβια επεξεργασία (Anaerobic treatment)

Η αναερόβια επεξεργασία αποτελεί κατάλληλη μέθοδο για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από ιδιαίτερα μολυσμένα υγρά απόβλητα. Πραγματοποιείται από βακτήρια που δεν χρειάζονται οξυγόνο για την αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων από τα υγρά απόβλητα. Η αναερόβια επεξεργασία γίνεται όμως με

βραδύτερο ρυθμό, επειδή αυτοί οι μικροοργανισμοί έχουν χαμηλότερη μεταβολική δραστηριότητα αποικοδόμησης από ότι οι αερόβιοι, με αποτέλεσμα η αναερόβια επεξεργασία να είναι περισσότερο ευαίσθητη από την αερόβια μέθοδο. Η αναερόβια επεξεργασία των αποβλήτων εφαρμόζεται όλο και περισσότερο επειδή επιτρέπει την ανάκτηση σημαντικής ποσότητας μεθανίου για χρήση ως πηγή ενέργειας. Επιπλέον, κατά την αναερόβια επεξεργασία παράγονται σημαντικά μικρότερες ποσότητες ιλύος (λάσπης). Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων είναι κατάλληλα για αναερόβια επεξεργασία, καθώς το ρυπαντικό φορτίο αποτελείται από οργανικές και διαλυτές ενώσεις, όπως σάκχαρα, πηκτίνη, κ.λπ. Όμως η παραγωγή μεθανίου (methanogenesis) συχνά παρεμποδίζεται στη βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων. Οι υψηλές συγκεντρώσεις COD και BOD₅ (πάνω από 7 g/L), η παρουσία πολυφαινολών και λιπαρών οξέων στα υγρά απόβλητα προκαλούν αστάθεια στο μεταβολισμό των μικροοργανισμών και συμβάλλουν στη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων.

Εάν το οργανικό και ανόργανο φορτίο των αποβλήτων δεν είναι υψηλό, είναι δυνατόν η επεξεργασία να γίνει σε εγκαταστάσεις αστικών λυμάτων. Η επεξεργασία με τη μέθοδο της ενεργούς ιλύος έχει μεγάλη ικανότητα αφαίρεσης COD και BOD₅ (έως και 80 – 85% του ολικού φορτίου), αλλά μόνο εάν ο ρυθμός λειτουργίας είναι της τάξεως των 2-4 g/L ανά ημέρα.

2.3. Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας

Η αποτελεσματική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων περιλαμβάνει την κατάλληλη προ-επεξεργασία με μεθόδους όπως η διήθηση, η συσσωμάτωση (flocculation) και το φιλτράρισμα. Με την επιλογή του καλύτερου χημικού παράγοντα (πολυηλεκτρολύτη) για συσσωμάτωση, είναι δυνατό να αποβληθεί σημαντικό ποσοστό κολλοειδών σωματιδίων από τα υγρά απόβλητα, τα οποία θα αφαιρεθούν στη συνέχεια με ένα φίλτρο άμμου (sandbed). Το τελικό στάδιο περιλαμβάνει διήθηση μέσω μεμβρανών που εξασφαλίζει συνολική μείωση του οργανικού φορτίου κατά 95%. Η μέθοδος αυτή βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο και θα μπορούσε να αποτελέσει μια μελλοντική λύση.

Διαχωρισμός με μεμβράνες (Membrane separation)

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για την απομάκρυνση αιωρούμενων, κολλοειδών και διαλυμένων ουσιών από τα υγρά απόβλητα. Χρησιμοποιείται μια ημιπερατή ή πορώδης μεμβράνη, η οποία λειτουργεί σαν φυσικό φράγμα μέσω του οποίου οι ουσίες είτε περνούν είτε παρακρατούνται ανάλογα με το μέγεθός τους. Η δομή και τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης καθορίζουν τη φύση του διαχωρισμού. Κοινό χαρακτηριστικό όλων των διαδικασιών διήθησης με μεμβράνες είναι η εφαρμογή πίεσης, η οποία αναγκάζει το διάλυμα να περάσει μέσω της πορώδους μεμβράνης και να επιτευχθεί εκλεκτικός διαχωρισμός. Η διαπερατότητα εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων και των πόρων των μεμβρανών.

Τα συστήματα διαχωρισμού με μεμβράνες μπορεί να διαχωρίσουν σε:

- Στερεά από αέρια
- Στερεά από υγρά
- Αέρια από αέρια
- Αέρια από υγρά
- Υγρά από υγρά
- Διαλυμένα ή κολλοειδή υλικά από υγρά

Η τεχνολογία των μεμβρανών χρησιμοποιείται για τη συγκέντρωση (concentration), τον καθαρισμό (purification) και την κλασματοποίηση (fractionation) και είναι αποτελεσματική για την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση πρώτων υλών, προϊόντων και νερού. Εφαρμόζεται για τη συγκέντρωση των υγρών στη βιομηχανία επεξεργασίας τροφίμων.

Γενικά, ο διαχωρισμός με μεμβράνες διακρίνεται ανάλογα με το μέγεθος των πόρων σε:

- Μικροδιήθηση (Microfiltration) (συγκρατεί βακτήρια)
- Υπερδιήθηση (Ultrafiltration) (συγκρατεί πρωτεΐνες, αιωρούμενα στερεά)
- Νανοδιήθηση (Nanofiltration) (συγκρατεί σάκχαρα)
- Αντίστροφη ώσμωση (Reverse osmosis) (συγκρατεί άλατα)

Πριν το διαχωρισμό με μεμβράνες είναι απαραίτητο ένα στάδιο προ-φιλτραρίσματος ώστε να αφαιρεθούν τα μεγάλα αιωρούμενα στερεά.

Έχει υποστηριχτεί ότι η τεχνολογία των μεμβρανών επιτρέπει το διαχωρισμό ουσιών υψηλής προστιθέμενης αξίας από τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων (π.χ. πολυφαινόλες), αλλά μέχρι σήμερα δεν υπάρχει καμία μονάδα που να αξιοποιεί τα υγρά απόβλητα προς την κατεύθυνση αυτή.

Ο διαχωρισμός με μεμβράνες δεν είναι κατάλληλος για υγρά απόβλητα υψηλού ρυπαντικού φορτίου από την παραγωγή ελαιολάδου, γιατί δημιουργούν προβλήματα στην ομαλή λειτουργία των μεμβρανών λόγω φραξίματος των πόρων και φαινομένων συσσωμάτωσης και προσρόφησης, γεγονός που συμβάλλει στη δημιουργία ενός στρώματος γλοιώδους υφής στην επιφάνεια των μεμβρανών.

Τα λιπαρά οξέα, που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων, μπορούν επίσης να μειώσουν την απόδοση του συστήματος των μεμβρανών. Τα λιπαρά οξέα μπορούν να φράξουν τους πόρους και να μειώσουν τη ροή διαμέσου των μεμβρανών, λόγω της ικανότητάς τους να προσροφώνται στις υδρόφοβες επιφάνειες, όπως αυτές των μεμβρανών. Η τεχνολογία των μεμβρανών είναι αποτελεσματική στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιουργείων μόνο όταν το υψηλό ρυπαντικό φορτίο έχει μειωθεί προηγουμένως με άλλες μηχανικές ή βιολογικές μεθόδους. Η τεχνολογία αυτή είναι υψηλού κόστους για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων.

Ένα αποτελεσματικό σύστημα διήθησης που χρησιμοποιεί μεμβράνη είναι η νανοδιήθηση (nanofiltration). Η νανοδιήθηση είναι μια μέθοδος φιλτραρίσματος που χρησιμοποιεί μεμβράνες για να διαχωρίσει διαφορετικά ρευστά ή ιόντα. Δεν είναι τόσο αποτελεσματική μέθοδος όπως η αντίστροφη όσμωση, αλλά απαιτεί λιγότερη ενέργεια για να εκτελέσει το διαχωρισμό. Η νανοδιήθηση είναι αποτελεσματική για το διαχωρισμό σακχάρων, δισθενών αλάτων, βακτηρίων, πρωτεϊνών, σωματιδίων, χρωστικών ουσιών και άλλων συστατικών που έχουν μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 1000 daltons. Η νανοδιήθηση και η αντίστροφη όσμωση επηρεάζονται από το φορτίο των προς επεξεργασία σωματιδίων. Έτσι, σωματίδια με μεγαλύτερο φορτίο είναι πιθανότερο να απορριφθούν. Η μέθοδος της διήθησης δεν είναι αποτελεσματική για οργανικές ουσίες μικρού μοριακού βάρους, όπως η μεθανόλη.

Πίνακας 2.2: Παροχή και διαπερατές παράμετροι

Συστατικό	Είσοδος	Έξοδος	Απόρριψη [%]
<i>Βακτήρια [No/mL]</i>	108	0	100
<i>Αιωρούμενα στερεά [mg/L]</i>	1.090	0	100
<i>COD [mg/L]</i>	8.950	705	92
<i>BOD5 [mg/L]</i>	5.970	500	92
<i>Έλαιο/λίπος [mg/L]</i>	150	0	100
<i>Διαλυτά στερεά [mg/L]</i>	150	0	100

Συνδυασμός συστήματος νανοδιήθησης με εξατμιστή «κύματος» (flash evaporator), μειώνει τον όγκο των υγρών αποβλήτων κατά 75%. Η υγρή φάση που εξέρχεται από το σύστημα επαναχρησιμοποιείται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας για να μειώσει τη δαπάνη του χρησιμοποιούμενου ύδατος. Μερικές πειραματικές εγκαταστάσεις διαχωρίζουν τα λιπαρά οξέα από τα υγρά απόβλητα με υπερδιήθηση. Το σύστημα ανακτά περίπου 900 kg λιπαρά οξέα /ημέρα με δαπάνη περίπου 1,13 US\$/ kg ανακτημένου προϊόντος.

Αποτέφρωση (Incineration)

Η αποτέφρωση είναι η καταστροφή του οργανικού περιεχομένου των αποβλήτων παρουσία αέρα σε υψηλή θερμοκρασία, που συνοδεύεται από πλήρη εξάτμιση του ύδατος. Η επεξεργασία αυτή είναι αποτελεσματική για τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε οργανική ουσία. Όσο υψηλότερο είναι το οργανικό περιεχόμενο των υγρών αποβλήτων (οργανική ουσία τουλάχιστον 10%), τόσο αποτελεσματικότερη είναι η τεχνολογία αποτέφρωσης σε σύγκριση με την μηχανική-βιολογική επεξεργασία. Ο φούρνος ρευστοποιημένης κλίνης (fluid bed oven) ή οι θάλαμοι στατικής αποτέφρωσης (static incineration chambers) χρησιμοποιούνται γενικά για αποτέφρωση των υγρών αποβλήτων, ενώ οι

θάλαμοι αποτέφρωσης με περιστροφικούς σωλήνες (rotary tube ovens) χρησιμοποιούνται για συνδυασμένη αποτέφρωση στερεών και υγρών αποβλήτων.

Τα υγρά απόβλητα ψεκάζονται στο θάλαμο αποτέφρωσης υπό μορφή λεπτών σταγονιδίων μέσω ειδικών ακροφυσίων, επιτυγχάνοντας έτσι την καλύτερη ανάμιξη με τον θερμό αέρα. Η θερμοκρασία αποτέφρωσης κυμαίνεται από 650°C μέχρι 1600°C περίπου. Το ιξώδες των υγρών αποβλήτων είναι εξαιρετικής σημασίας, επειδή ενεργεί ως υπόστρωμα (feed) και θα πρέπει να είναι μικρότερο από 10.000 SSU (Saybolt Universal Seconds). Ως μέτρο σύγκρισης αναφέρουμε ότι ιξώδες 10.000 SSU αντιστοιχεί στο ιξώδες του μελιού, ενώ τα φυτικά έλαια έχουν ιξώδες 200 SSU περίπου.

Όλοι οι τύποι αποτεφρωτήρων μπορεί να λειτουργήσουν σε καθεστώς πυρόλυσης και μειωμένου οξυγόνου. Το κυριότερο πρόβλημα είναι η σχηματιζόμενη τέφρα και τα καυσαέρια, η διαχείριση των οποίων είναι δαπανηρή.

Εξάτμιση και απόσταξη (Evaporation and Distillation)

Αυτές οι μέθοδοι επεξεργασίας συμπυκνώνουν το οργανικό και ανόργανο περιεχόμενο των υγρών αποβλήτων ελαιουργείων καθώς επίσης και της μη-πτητικές διαλυμένες ουσίες με εξάτμιση. Η ενέργεια για την εξάτμιση προέρχεται από θερμότητα καύσης ή από φυσική πηγή (ήλιος). Το μειονέκτημα αυτών των διαδικασιών σχετίζεται με την επεξεργασία και τη διάθεση των προϊόντων που προκύπτουν, όπως η διάθεση των ημιστερεών υπολειμμάτων. Τα υπολείμματα αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως ζωοτροφή, αλλά η χρήση τους είναι περιορισμένη λόγω της πικρής γεύσης και της υψηλής περιεκτικότητας σε κάλιο.

Είναι γνωστό ότι τα στερεά υπολείμματα έχουν υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο που χρησιμοποιείται συχνά για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το νερό που εξατμίζεται μπορεί να συμπυκνωθεί και χρησιμοποιείται στη γραμμή επεξεργασίας της μεταποιητικής μονάδας. Ο συμπυκνωμένος ατμός από την έξοδο της τουρμπίνας μεταφέρεται στο λέβητα και χρησιμοποιείται ως κινητήριος δύναμη για τις μηχανές. Μετά την απομάκρυνση του νερού (ξήρανση), το στερεό υπόλειμμα μπορεί να αποτεφρωθεί και να συμβάλει στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή το συμπύκνωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα. Η αποδοτικότητα της εξάτμισης υπολογίζεται στο 50% των ολικών διαλυμένων στερεών. Η μέθοδος της απόσταξης

εφαρμόζεται για ιδιαίτερα μολυσμένα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων ή αλατούχα απόβλητα από βιομηχανίες ψαριών ή κρέατος ή για την αναγέννηση ιοντο-ανταλλακτικών ρητινών. Το συμπυκνωμένο στερεό υλικό που προκύπτει από την εξάτμιση μπορεί να καεί και να παρέχει θερμική ενέργεια στις εγκαταστάσεις του εργοστασίου. Όμως η καύση απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία των αερίων που δημιουργούνται. Ένα επιπλέον πρόβλημα είναι το συμπύκνωμα από την απόσταξη το οποίο δεν είναι από καθαρό νερό και περιέχει κλάσματα πτητικών λιπαρών οξέων και αλκοολών. Αυτές οι ενώσεις είναι υπεύθυνες για τις υψηλές τιμές COD (πάνω από 3 g COD/L) και απαιτείται πρόσθετη επεξεργασία του συμπυκνώματος πριν από τη διάθεσή του. Αυτήν την περίοδο η ΕΕ χρηματοδοτεί ένα πρόγραμμα για την ανάπτυξη εγκαταστάσεων απόσταξης που λειτουργούν με ηλιακή ενέργεια για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων. Το όνομα του προγράμματος είναι SOLARDIST (www.solardist.info).

Συσσωμάτωση (Flocculation)

Η συσσωμάτωση αναφέρεται στη χημική αποσταθεροποίηση των κολλοειδών διασπορών εξαιτίας της προσθήκης κατάλληλων ηλεκτρολυτών, οι οποίοι μειώνουν το φορτίο των κολλοειδών σωματιδίων, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις και τα κολλοειδή τεμαχίδια να σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα τα οποία καθιζάνουν ως ίζημα. Η παράγοντες που ευνοούν τη συσσωμάτωση είναι η βαθμίδα (gradient) ταχύτητας, ο χρόνος και το pH. Ο χρόνος και η ταχύτητα αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την κροκίδωση-συσσωμάτωση των σωματιδίων. Επιπλέον το pH είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην απομάκρυνση των κολλοειδών. Συχνά είναι απαραίτητη η προσθήκη ενός χημικού αντιδραστηρίου (πολυ-ηλεκτρολύτη) που ονομάζεται κροκιδωτικό μέσο που προάγει τη συσσωμάτωση. Σε ορισμένες περιπτώσεις, για την επεξεργασία των αποβλήτων σφαγείων, οι διαλυτές κολλοειδείς ουσίες αφαιρούνται με συνδυασμό συσσωμάτωσης-κροκίδωσης. Δυστυχώς αυτή η διαδικασία δεν είναι πολύ αποδοτική για τη μείωση των ρύπων στο OMWW. Τα περισσότερα οργανικά συστατικά του OMWW είναι δύσκολο να κατακρημνιστούν, όπως τα σάκχαρα ή τα πτητικά οξέα. Είναι κατάλληλο μόνο για την αφαίρεση των υπόλοιπων ανασταλμένων στερεών μετά από τη βιολογική επεξεργασία.

Καθίζηση (Precipitation)

Η μέθοδος της καθίζησης χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των διαλυμένων ουσιών από τα απόβλητα, με την προσθήκη ενός χημικού παράγοντα που ευνοεί τη συσσωμάτωση των σωματιδίων, παρεμποδίζοντας τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που τα κρατούν χωριστά. Υπάρχουν τέσσερα βασικά στάδια στη διαδικασία: ρύθμιση pH, συσσωμάτωση, διαύγαση και διήθηση. Η καθίζηση είναι μέθοδος απομάκρυνσης του ρυπαντικού φορτίου από τα απόβλητα υπό μορφή στερεού ίζηματος. Το ίζημα εμφανίζεται μόνο όταν το διάλυμα είναι υπερκορεσμένο. Υπερκορεσμός σημαίνει ότι ένα διάλυμα περιέχει περισσότερες διαλυμένες ουσίες από εκείνες που θα μπορούσαν να βρίσκονται διαλυμένες. Η μέθοδος αυτή είναι πολύ χρήσιμη στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, όπου μια χημική αντίδραση μπορεί να δημιουργήσει ένα στερεό ίζημα από το διάλυμα, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να απομακρυνθεί με φιλτράρισμα, φυγοκέντριση ή να χωριστεί διαφορετικά από την υγρή φάση.

Οξείδωση/Αναγωγή και Αποτοξικοποίηση (Oxidation/Reduction and Detoxification)

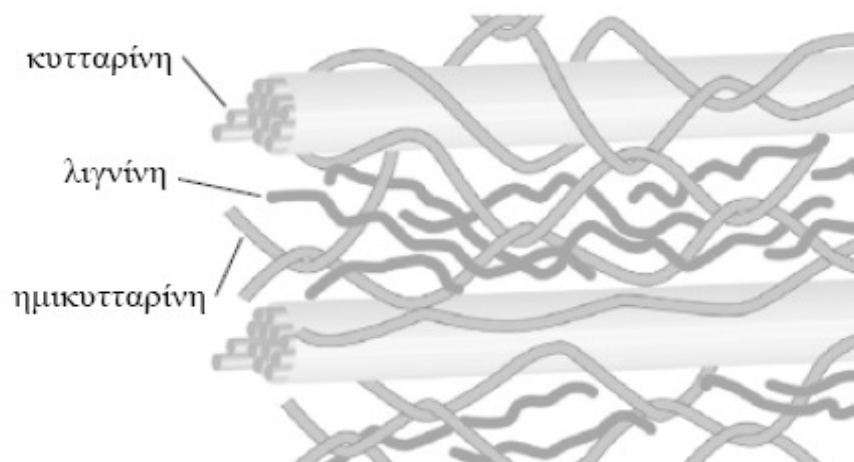
Μια μεγάλη ποικιλία συστατικών των αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων τοξικών ουσιών, μπορεί να καταστραφεί ή να αποτοξινωθεί μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Η χημική οξείδωση χρησιμοποιεί οξειδωτικά μέσα όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) ή το χλώριο για να μειωθεί το COD και BOD_5 και για να απομακρυνθεί τόσο το οργανικό όσο και το οξειδούμενο ανόργανο ρυπαντικό φορτίο. Η διαδικασία οξείδωσης ενισχύεται όταν εφαρμόζονται τα οξειδωτικά μέσα σε συνδυασμό με υπεριώδη ακτινοβολία. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται σπάνια για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων οξειδωτικών μέσων που χρειάζονται για την επεξεργασία του υψηλού οργανικού φορτίου των αποβλήτων. Μετά την οξείδωση, οι χημικές ουσίες παραμένουν στην υδατική φάση και είναι αδύνατο να επεξεργαστούν περαιτέρω βιολογικά.

Προσρόφηση (Adsorption)

Η προσρόφηση είναι η φυσική σύνδεση αερίων ή διαλυμένων ουσιών στην επιφάνεια των στερεών, ιδιαίτερα σε πορώδη στερεά. Χρησιμοποιείται κυρίως ενεργός άνθρακας ως παράγοντας προσρόφησης. Η προσρόφηση εφαρμόζεται στις ακόλουθες περιπτώσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων: εξάλειψη οσμών, χρώματος ή γεύσης, ανάκτηση διαλυτών, καθαρισμός υγρών αποβλήτων, απομάκρυνση τοξικών ουσιών από τα απόβλητα, όπως φυτοφάρμακα, φαινόλες κλπ.

Κάθε λιγνοκυτταρινούχο υλικό αποτελείται κυρίως από πολυμερή υδατανθράκων (κυτταρίνη και ημικυτταρίνη) και λιγνίνη και σε μικρότερο ποσοστό από εκχυλίσμα συστατικά, όπως οξέα, άλατα και ανόργανες ενώσεις [Wyman, 1994]. Σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία, το κυτταρικό τοίχωμα των φυτών αποτελείται από κυτταρίνη σε εκατοστιαία κατά βάρος περιεκτικότητα ίση με 35-50%, ημικυτταρίνη σε ποσοστό 20-35% και λιγνίνη σε ποσοστό 10-25% [Saha, 2004]. Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη σχηματίζουν ένα σύμπλοκο, του οποίου η διάσπαση είναι καθοριστικής σημασίας, έτσι ώστε να επιτευχθεί αποδοτική υδρόλυση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης προς διαλυτά ζυμώσιμα σάκχαρα (Σχήμα 4.1). Αντίθετα, αυτό δε μπορεί να συμβεί με τη λιγνίνη [McMillan, 1994].

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

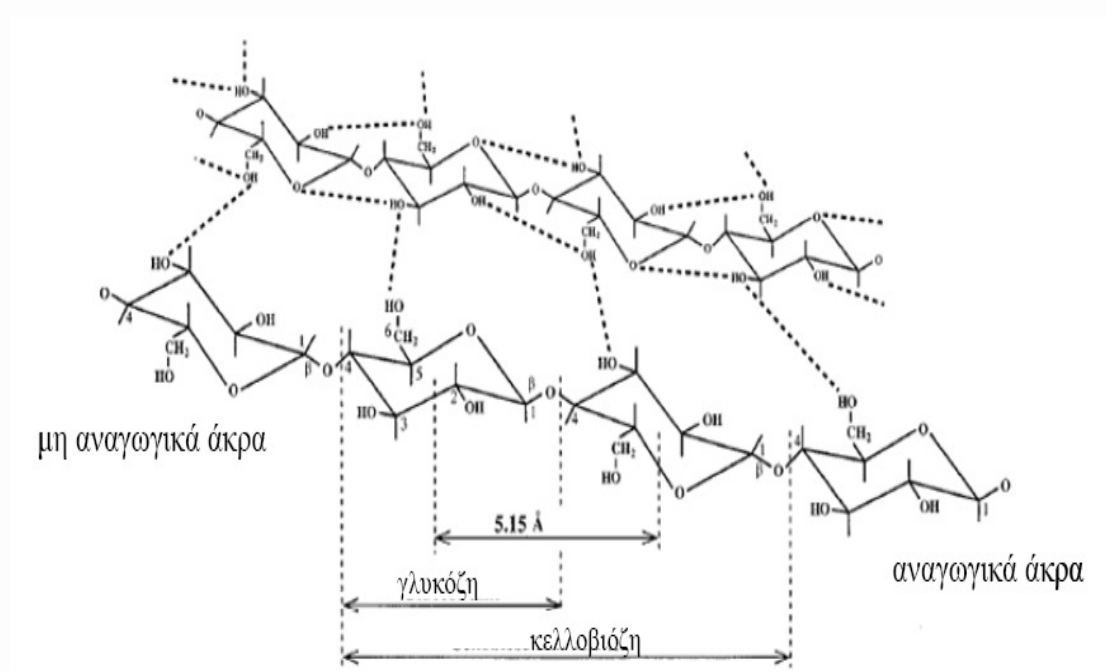


Σχήμα 3-1 Δομή λιγνοκυτταρινούχου υλικού.

Η υδρόλυση της κυτταρίνης μπορεί να γίνει είτε με χημικό τρόπο, χρησιμοποιώντας οξέα (όξινη υδρόλυση), είτε με τη βοήθεια ενζύμων (ενζυμική υδρόλυση). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το κόστος της ενζυμικής υδρόλυσης είναι σχετικά χαμηλό σε σύγκριση με το κόστος της όξινης υδρόλυσης, γιατί πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες (pH= 4.8 και θερμοκρασία 45-50°C), ενώ δεν παρατηρούνται προβλήματα διάβρωσης [Duff & Murray, 1996]. Επίσης, η απόδοση της ενζυμικής υδρόλυσης είναι υψηλότερη από την απόδοση της όξινης υδρόλυσης, καθώς τα υδρολυτικά ένζυμα καταλύουν μόνο τις αντιδράσεις υδρόλυσης και όχι τις αντιδράσεις αποδόμησης των σακχάρων [Parisi, 1989]. Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η ενζυμική υδρόλυση του ημι-στερεού υπολείμματος των ελαιοτριβείων δυο φάσεων (ελαιοπολτός ή olive pulp), το οποίο χαρακτηρίζεται ως λιγνοκυτταρινούχο υλικό, με στόχο την αύξηση της απόδοσης της αναερόβιας επεξεργασίας του για την παραγωγή υδρογόνου.

3.1. Κυτταρίνη

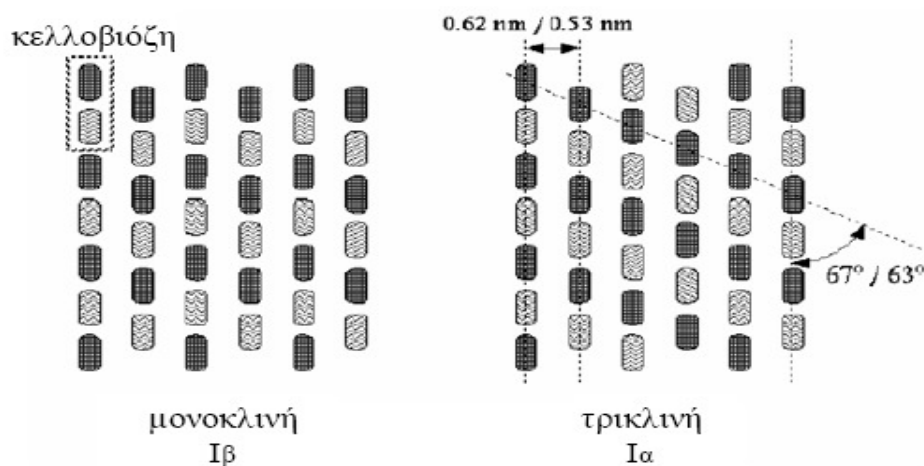
Η κυτταρίνη είναι ένα γραμμικό ομοπολυμερές αποτελούμενο από μονομερή D-γλυκόζης, συνδεδεμένα με β-1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς, με μέσο βαθμό πολυμερισμού από 100 έως 20000 [Zhang & Lynd, 2004b]. Κάθε μονομερές γλυκόζης (δακτύλιος γλυκοπυρανόζης) περιστρέφεται γύρω από τον β-1,4-γλυκοζιτικό δεσμό κατά 180° ως προς το γειτονικό του μονομερές, με αποτέλεσμα η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα της κυτταρίνης να είναι ο δισακχαρίτης της κελλοβιόζης και όχι η γλυκόζη. Η διαμόρφωση αυτή σε συνδυασμό με τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ: α) του ατόμου του οξυγόνου από το ένα μονομερές της γλυκόζης και του ατόμου του υδρογόνου από το υδροξύλιο του C3 του γειτονικού μονομερούς της γλυκόζης, και β) των υδροξυλίων του C2 του ενός μονομερούς και C6 του γειτονικού μονομερούς, προσδίδει στην αλυσίδα της κυτταρίνης εξαιρετική αντοχή και σταθερότητα (Σχήμα 4.2).



Σχήμα 3-2 Μοριακή δομή κυτταρίνης.

Η κυτταρίνη έχει ταυτόχρονα υδρόφιλο (λόγω των $-OH$ που προεξέχουν από το δακτύλιο της γλυκοπυρανόζης) και υδρόφοβο (λόγω του δακτυλίου της γλυκοπυρανόζης) χαρακτήρα. Οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των δακτυλίων είτε μέσα στην ίδια την αλυσίδα, είτε μεταξύ γειτονικών αλυσίδων, καθώς και οι δεσμοί Van der Waals μεταξύ γειτονικών αλυσίδων, οδηγούν στο σχηματισμό συσσωματωμάτων από αλυσίδες κυτταρίνης (Σχήμα 4.2). Ο βαθμός οργάνωσης στο εσωτερικό μιας αλυσίδας και μεταξύ γειτονικών αλυσίδων κυμαίνεται από περιοχές με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, σε περιοχές άμορφες, όπου κυριαρχεί η αταξία. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το ποσοστό της κρυσταλλικής περιοχής της κυτταρίνης κυμαίνεται από 50% έως 90% [Fan & Lee, 1983]. Η ανθεκτικότητα της κυτταρίνης στην ενζυμική υδρόλυση οφείλεται στο μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας της και στις προσμίξεις της με λιγνίνη και ημικυτταρίνη [Zhang & Lynd, 2004b; Demain *et al.*, 2005]. Συνεπώς, όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία των κρυσταλλικών περιοχών προς τις άμορφες περιοχές της κυτταρίνης, τόσο μεγαλύτερη αναμένεται να είναι η ανθεκτικότητα της στην ενζυμική προσβολή.

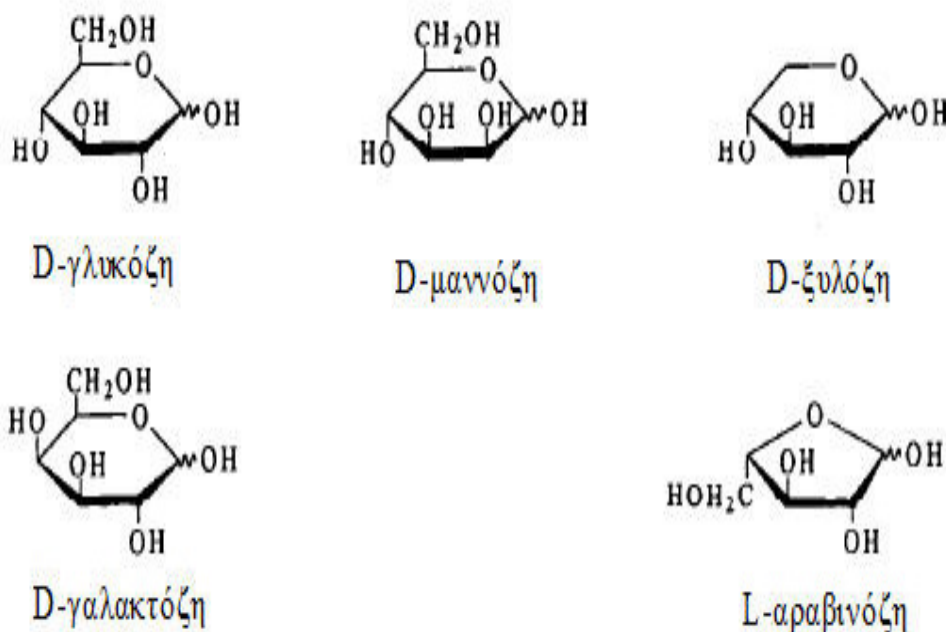
Στη φύση η κυτταρίνη, γνωστή ως κυτταρίνη I, διακρίνεται σε δυο κρυσταλλικές δομές, την τρικλινή κυτταρίνη Ia και τη μονοκλινή κυτταρίνη Ib, οι οποίες διαφέρουν ως προς την κρυσταλλική δομή και τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων (Σχήμα 4.3). Η δομή Ib είναι πιο σταθερή από τη δομή Ia, η οποία έχει χαρακτηριστεί ως πιο ευάλωτη στην ενζυμική υδρόλυση [Atalla & Vanderhant, 1984; Hayashi *et al.*, 1997].



Σχήμα 3-3 Μονοκλινή (Ib) και τρικλινή (Ia) δομή κυτταρίνης I.

3.2 Ημικυτταρίνες

Ο όρος ημικυτταρίνες αναφέρεται σε μίγμα πολυσακχαριτών με δομικές μονάδες κυρίως τις πεντόζες D-ξυλόζη, L-αραβινόζη, L-ραμινόζη, L-φουκόζη, αλλά και τις εξόζες D-γλυκόζη, D-μαννόζη, D-γαλακτόζη καθώς και τα ουρανικά οξέα (D-γλυκουρονικό και D-γαλακτουρονικό οξύ). Οι ημικυτταρίνες είναι ετεροπολυμερή, δηλαδή δομούνται από ανυδροομάδες δύο ή περισσότερων από τα παραπάνω σάκχαρα. Ανάλογα με το είδος του μονομερούς που συμμετέχει με το μεγαλύτερο ποσοστό στη δόμηση των μοριακών αλυσίδων, οι ημικυτταρίνες διακρίνονται σε ξυλάνες, μαννάνες, κλπ. Σε αντίθεση με τα πολυμερή μόρια μιας κυτταρίνης που είναι γραμμικά, τα πολυμερή μόρια των ημικυτταρινών έχουν πλευρικές διακλαδώσεις [Magee & Kosarie 1985].



Σχήμα 3-4 Δομικά στοιχεία ημικυτταρίνης

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

Οι ημικυτταρίνες κατά τη βιοσύνθεσή τους εναποτίθενται στους πόρους μεταξύ των μικροϊνιδίων της κυτταρίνης σχηματίζοντας ένα συνεχές άμορφο σύστημα που αλληλοεισδύει με αυτό της κυτταρίνης. Απαντούν σε μεγάλα ποσοστά στη μεσοκυττάρια στρώση και στο πρωτοταγές τοίχωμα. Είναι αποδεκτό από τους περισσότερους ερευνητές ότι οι ημικυτταρίνες συνδέονται χημικά με μέρος της λιγνίνης, και μάλιστα πιστεύεται ότι η παρουσία των υδατανθράκων είναι προϋπόθεση για την βιοσύνθεση της λιγνίνης [Jason & Fullerton 1987, Fengel & Wegener 1984]. Τα σύμπλοκα λιγνίνης-πολυσακχαριτών (όρος που υιοθετήθηκε αφού η πλήρης απομόνωση των συστατικών των λιγνοκυτταρινούχων είναι αδύνατη) σχηματίζονται με αιθερικούς, εστερικούς ή γλυκοζιτικούς δεσμούς. Εκτός

από τις ημικυτταρίνες δεν αποκλείεται και χημική σύνδεση της παραπάνω μορφής μεταξύ λιγνίνης και κυτταρίνης (Kosikova et al 1978).

Οι ημικυτταρίνες ως πολυσακχαρίτες μοιάζουν με την κυτταρίνη στη χημική δομή και στις χημικές ιδιότητες. Τα υδροξύλιά τους σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και δίνουν αντιδράσεις προσθήκης, αντικατάστασης και οξειδωσης. Τα μακρομόρια αποικοδομούνται με την επίδραση οξέων, αλκάλων, οξειδωτικών ουσιών και ενζύμων. Οι διαφορές στη χημική δραστηριότητα μεταξύ ημικυτταρινών και κυτταρίνης οφείλονται περισσότερο σε φυσικές και λιγότερο σε χημικές αιτίες. Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες είναι άμορφες και είναι τοποθετημένες στα κυτταρικά τοιχώματα ανάμεσα στα μικροϊνίδια ή στις άμορφες περιοχές. Ένα μεγάλο ποσοστό τους βρίσκεται στη μεσοκυττάρια στρώση. Έτσι τα χημικά αντιδραστήρια έρχονται σε επαφή και αντιδρούν με τις ημικυτταρίνες ευκολότερα από ότι με την κυτταρίνη. Οι χημικές αιτίες για τις διαφορές στη χημική δραστηριότητα ημικυτταρινών και κυτταρίνης είναι το μικρότερο μέγεθος των μακρομορίων των πρώτων, οι πλευρικές τους διακλαδώσεις και η δέσμευση πολλών υδροξυλίων σε ακετυλομάδες (Fengel & Wegener 1984).

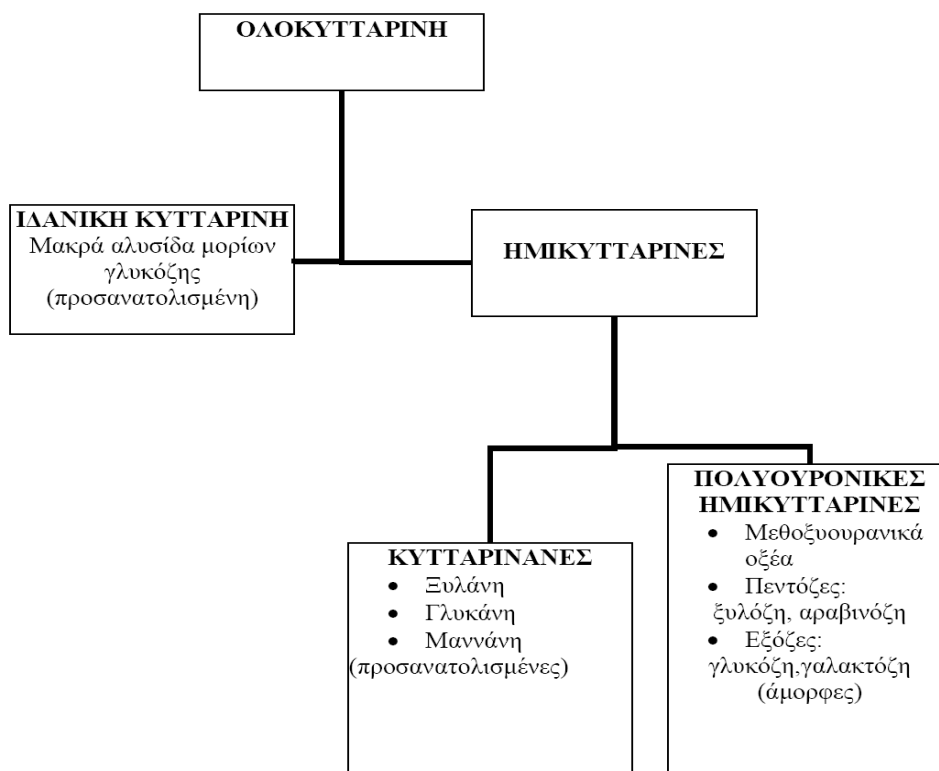
Λόγω της ύπαρξης υδροξυλίων, ακετυλικών και καρβοξυλικών ομάδων στις μοριακές αλυσίδες τους, οι ημικυτταρίνες έχουν μεγάλη υγροσκοπικότητα (περίπου διπλάσια από την κυτταρίνη). Παρόλα αυτά, οι ημικυτταρίνες στη φυσική τους μορφή στα κυτταρικά τοιχώματα είναι στο μεγαλύτερο ποσοστό τους αδιάλυτες στο νερό. Αυτό οφείλεται στην υπερμοριακή δομή τους (δεσμοί υδρογόνου μεταξύ ημικυτταρινών-κυτταρίνης και χημικοί φαινυλ-γλυκοζιτικοί δεσμοί ημικυτταρινών-λιγνίνης). Η προσρόφηση νερού οδηγεί στην διόγκωση των ημικυτταρινών (μεγαλύτερη από της κυτταρίνης λόγω απουσίας κρυσταλλιτών και μεγαλύτερης υγροσκοπικότητας). Όλες οι ημικυτταρίνες είναι αδιάλυτες σε οργανικούς διαλύτες, ενώ διογκώνονται σ' αυτούς με τρόπο ανάλογο της διόγκωσης της κυτταρίνης. (Fengel & Wegener 1984).

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

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

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

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



Σχήμα 3-5 Ταξινόμηση υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος

3.3 Λιγνίνη

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

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

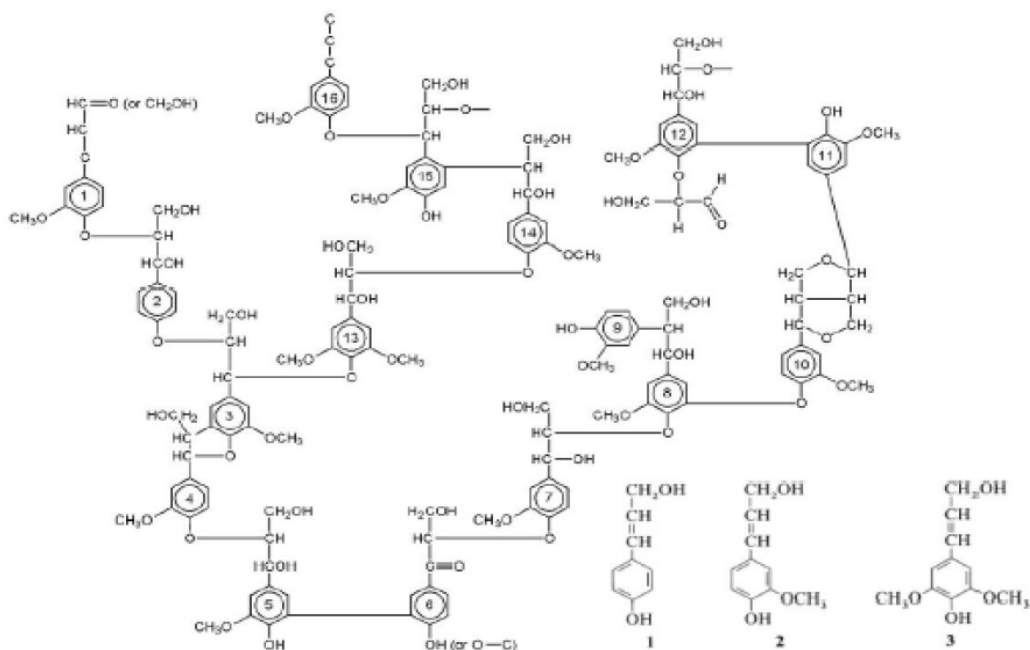
Η χημική δομή της λιγνίνης στα διάφορα σημεία της ίνας (μεσοκυτταρική ουσία, δευτεροταγή τοιχώματα) είναι διαφορετική. Η λιγνίνη βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στην μεσοκυτταρική ουσία ενώ σε μικρότερη στα τοιχώματα των ινών. Επειδή όμως τα τοιχώματα των ινών αποτελούν το 90% περίπου του όγκου των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

λιγνίνης και πολυσακχαριτών αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου, δυνάμεις Van der Waals και άλλου τύπου δεσμοί [Sarkanen 1970].

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

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

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



Σχήμα 3-6 Παράδειγμα πιθανής δομής της λιγνίνης με τα τρία κυρίως μονομερή κάτω δεξιά

3.4 Τέφρα και Εκχυλίσμα

Η τέφρα (ash) περιλαμβάνει τα ανόργανα συστατικά των κυτταρινούχων υλικών. Η ποσότητα της τέφρας στο άχυρο είναι σημαντική σε σχέση με αυτήν του ξύλου, με συνέπεια την μερική απενεργοποίηση των οξέων κατά την όξινη υδρόλυση, από τα αλκαλικά ανόργανα συστατικά της. Το σημαντικότερο συστατικό της τέφρας είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Στην τέφρα του αχύρου σιταριού ευρίσκονται ανόργανα συστατικά όπως: κάλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο, νάτριο, σίδηρος κ.ά. Ανάλυση της τέφρας αυτής έδωσε 67,5% SiO_2 , 13,6% K_2O , 5,8% CaO , 2,5% MgO , 0,6% Fe_2O_3 , και 4,8% P_2O_5 . Σε σχέση με το ξύλο, το άχυρο περιέχει μεγαλύτερα ποσά πυριτίου και καλίου, και μικρότερα ποσά θείου και φωσφόρου. Μέρος της τέφρας φαίνεται ενωμένο με τα καρβοξύλια των ουρονικών οξέων των ημικυτταρινών. Κατά

την προϋδρόλυση με αραιά οξέα διαλύεται σημαντικό μέρος της τέφρας (κυρίως τα μη περιέχοντα διοξειδίο του πυριτίου συστατικά).

Όλα τα κυτταρινούχα υλικά περιέχουν ένα αριθμό οργανικών ουσιών οι οποίες μπορούν να εκχυλιστούν με οργανικούς διαλύτες ή εν μέρει ακόμη και με νερό. Αυτά είναι τα εκχυλίσιμα συστατικά (extraneous components), και σ'αυτά ανήκουν αλειφατικές, αρωματικές και αλεικυκλικές ενώσεις, υδρογονάνθρακες, κετόνες, διάφορα οξέα, εστέρες και φαινολικές ενώσεις. Επιπλέον περιέχονται στερόλες, ταννίνες, αιθέρια έλαια, ρητίνες, χρωστικές, πρωτεΐνες, κηροί και μερικά αλκαλοειδή.

3.5 Επίδραση λιγνοκυτταρινούχων συστατικών στις ιδιότητες

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

ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑ ΥΛΙΚΑ	ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ (%)	ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΗ (%)	ΛΙΓΝΙΝΗ (%)
σκληρό ξύλο	40-55	24-40	18-25
μαλακό ξύλο	45-50	25-35	25-35
κέλυφος καρυδιού	25-30	35-30	30-40
κώνος καλαμποκιού	45	35	15
γρασίδι	25-40	35-50	10-30
χαρτί	85-99	0	0-15
άχυρο σιταριού	30	50	15
φύλλα	15-20	80-85	0
χαρτί εφημερίδας	40-55	25-40	18-30
χαρτόνι	60-70	10-20	5-10

Πίνακας 3.1: Περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη & λιγνίνη σε διάφορα αγροτικά κατάλοιπα & απόβλητα.

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

Οι **φυσικές** μέθοδοι περιλαμβάνουν μηχανικές διεργασίες, όπως τεμαχισμό ή άλεση και μη μηχανικές, όπως ακτινοβολία ακτίνων γ, ακτινοβολία μικροκυμάτων και πυρόλυση. Οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους έχουν περιορισμένη αποτελεσματικότητα και συχνά έχουν μεγάλο κόστος.

Οι **φυσικοχημικές** μέθοδοι περιλαμβάνουν χρήση ατμού –με ή χωρίς αποσυμπίεση (έκρηξη)- με ή χωρίς κατάλυση οξέων, αμμωνίας ή CO₂. Οι φυσικές και φυσικοχημικές μέθοδοι οδηγούν σε μείωση του μεγέθους και συμπίκνωση της πρώτης ύλης, αποκρυσταλλοποίηση και μείωση του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης, αύξηση της επιφάνειας πρόσβασης και του μεγέθους των πόρων, εξασθένιση και μερικό αποπολυμερισμό της λιγνίνης, μερική υδρόλυση της ημικυτταρίνης.

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

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

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των σημαντικότερων μεθόδων προεπεξεργασίας παρουσιάζονται στον **πίνακα 4-2**. Από τη σύγκριση προκύπτει ότι η μέθοδος του καρβονικού οξέος (*carbonic acid process*) και η μέθοδος της αλκαλικής υδρόλυσης (*alkaline extraction*), έχουν την καλύτερη απόδοση. Ωστόσο, οι πιο κοινές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η χρήση ατμού (*steam explosion*)

και η προ-υδρόλυση με χρήση αραιού οξέος (*dilute acid prehydrolysis*) Pandey 2009].

Πίνακας 4-1: Δυνατές προκατεργασίες βιομάζας

ΦΥΣΙΚΕΣ	ΧΗΜΙΚΕΣ	ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ
άλεση σε σφαιρόλυλο	<u>με αλκάλια :</u> <ul style="list-style-type: none"> • καυστικό νάτριο • αμμωνία • θειικό αμμώνιο 	με μύκητες
άλεση σε σφυρόλυλο	<u>με οξέα :</u> <ul style="list-style-type: none"> • θειικό οξύ • υδροχλωρικό οξύ • φωσφορικό οξύ 	
άλεση μεταξύ δύο κυλίνδρων	<u>με αέρια :</u> <ul style="list-style-type: none"> • διοξειδίο του χλωρίου • διοξειδίο του θείου • διοξειδίο του αζώτου 	
κολλοειδής άλεση	<u>με οξειδωτικά μέσα:</u> <ul style="list-style-type: none"> • H₂O₂ • Όζον 	
πυρόλυση	διάλυση κυτταρίνης με διάφορα διαλυτικά μέσα	
ατμός υψηλής πίεσης	<u>εκχύλιση της λιγνίνης με :</u> <ul style="list-style-type: none"> • αιθανόλη-νερό • αιθανόλη-βενζένιο • βουτανόλη-νερό • αιθυλενογλυκόλη • διογκωτικά μέσα 	
διόγκωση		
υγρή διόγκωση		
ακτινοβολία υψηλής ενέργειας		

Πίνακας 4-2: Ποιοτική αξιολόγηση επιλεγμένων μεθόδων προεπεξεργασίας της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας

Μέθοδος προεπεξεργασίας	Παραγωγή ζυμόσιμων σακχάρων	Παραγωγή ανασταλτικών ουσιών	Ανακύκλωση χημικών	Παραγωγή αποβλήτων	Κόστος επένδυσης
Μηχανική	-	++	++	++	+
Χρήση ατμού (<i>steam explosion</i>)	+	--	++	+	--
Χρήση ατμού-αμμωνίας (AFEX)	+/-	++	--	+	-
Καρβονικό οξύ	++	++	++	++	+
Αραιό οξύ	++	--	--	-	+/-
Πυκνό οξύ	++	--	--	-	-
Αλκαλική υδρόλυση	++/+	++	--	-	++
Υγρή οξειδωση	+/-	+	++	+	+
Οργανικοί διαλύτες (<i>organosolv</i>)	++	++	-	+	--

Το '+' και το '-' συμβολίζουν θετική ή αρνητική αξιολόγηση. Για τα διάφορα κριτήρια το '+' σημαίνει: 'υψηλή παραγωγή ζυμόσιμων σακχάρων', 'καθόλου ή μικρή παραγωγή ανασταλτικών παραπροϊόντων', 'καμία απαίτηση για ανακύκλωση χημικών' και 'χαμηλό κόστος επένδυσης' αντίστοιχα.

(Πηγή: Pandey 2009)

4.1 ΑΛΕΣΗ - ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ

Η αυστηρά διατεταγμένη δομή και, ιδιαίτερα, η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης αποτελούν ένα σημαντικό εμπόδιο για τη βιοχημική μετατροπή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών σε χρήσιμα προϊόντα. Επομένως, για να μπορέσει να γίνει αποδοτική εκμετάλλευση των υδατανθράκων του ξύλου και γεωργικών υπολειμμάτων, μέσω σακχαροποίησης-ζύμωσης, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί κάποια μορφή προεπεξεργασίας για να μεταβάλει αυτή την τέλεια δομή των παραπάνω υλικών. Από τις πολλές φυσικές και χημικές προεπεξεργασίες που διερευνώνται για να ενισχύσουν την λιγνοκυτταρική σακχαροποίηση, με τη χρήση ενζύμων ή οξέων, η άλεση με σφαιρόμυλο δείχνει να αποτελεί την καταλληλότερη εφαρμογή για τη δομική τροποποίηση της κυτταρίνης. Η φυσική προεπεξεργασία μπορεί να αυξήσει την επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων, και να μειώσει τη

κρυσταλλικότητα και τους βαθμούς πολυμερισμού της κυτταρίνης. Οι διαφορετικοί τύποι φυσικών διαδικασιών όπως η άλεση (π.χ. σφαιρόμυλος, two-roll milling, σφυρόμυλος, κολλοειδής άλεση , άλεση μέσω δονήσεων) και ακτινοβολία (π.χ. ακτίνες γάμμα, δέσμη ηλεκτρονίων ή μικροκύματα), μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να βελτιώσουν την ενζυματική υδρόλυση ή τη βιοδιασπασιμότητα των λιγνοκυτταρινούχων αποβλήτων.

Εντούτοις, αύξηση της κρυσταλλικότητας ενός προεπεξεργασμένου υλικού δεν επηρεάζει αρνητικά, πάντα, την απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης. Έχει παρατηρηθεί σε παλαιότερες μελέτες, ότι μείωση του μεγέθους της κυτταρίνης μέσω άλεσης οδήγησε σε αύξηση της κρυσταλλικότητας. Πιστεύεται ότι η ανακρυστάλλωση κατά τη διάρκεια της διόγκωσης με νερό μπορεί να αυξήσει την κρυσταλλικότητα της υπερβολικά αλεσμένης κυτταρίνης. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η κρυσταλλικότητα αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην χώνευση τωβ λιγνοκυτταρινών. Ωστόσο, δεν είναι ο μόνος παράγοντας για να είναι αποδοτική ξ ενζυματική υδρόλυση αυτών των υλικών, λόγω της ετερογενούς φύσης των κυτταρινών και της συμβολής άλλων συστατικών όπως η λιγνίνη και η ημικυτταρίνη.

Η προεπεξεργασία με άλεση εφαρμόζεται για να μεταβάλει την υπάρχουσα υπερδομή των λιγνοκυτταρινών και το βαθμό κρυσταλλικότητας. Η άλεση και η μείωση μεγέθους ή άλλες μέθοδοι προεπεξεργασίας με αραιό οξύ, ατμό ή αμμωνία, εφαρμόζονται πριν το στάδιο της ενζυματικής υδρόλυσης, σε απόβλητα λιγνοκυτταρινούχων υλικών, σε αστικά απόβλητα και σε ενεργό ιλύ. Από τις υπάρχουσες μεθόδους άλεσης, η κολλοειδής, η διάσπαση της επιφάνειας των ινών της κυτταρίνης καθώς και με διαλύτη, είναι κατάλληλες για υγρά υλικά, όπως υγρό χαρτί από διαχωρισμό οικιακών αποβλήτων ή χαρτοπολτό. Αντιθέτως, μέθοδοι όπως extruder, μύλος κυλίνδρου, κρουγονική άλεση και σφυρόμυλος χρησιμοποιούνται σε ξηρά υλικά. Ο σφαιρόμυλος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε υγρά και σε ξηρά υλικά. Η άλεση τροποποιεί τα υλικά ώστε να γίνουν περισσότερο επιδεκτικά στην ενζυματική υδρόλυση, μειώνοντας το μέγεθος των υλικών και τα βαθμό κρυσταλλικότητας, γεγονός που ευνοεί την ενζυματική αποδόμηση τους προς το σχηματισμό βιοαιθανόλης και βιοαερίου.

Συγκεκριμένα, υπολείμματα καλαμποκιού μεγέθους 53-75 μm, χωρίς προεπεξεργασία, ήταν μιαμιση φορά αποδοτικότερα από μεγαλύτερα σωματίδια μεγέθους 425-710 μm . Οι Sidiras και Koukios, απέδειξαν ότι μέσω της μείωσης της κρυσταλλικότητας με σφαιρόμυλο, μπορεί να επιτευχθεί σακχαροποίηση πάνω από

το 50% της κυτταρίνης του άχυρου, με την ελάχιστη υποβάθμιση της γλυκόζης σε ήπιες συνθήκες υδρόλυσης. Η διαδικασία της άλεσης έχει μελετηθεί για εφαρμογή της πριν ή σε συνδυασμό με την υδρόλυση, όπου μηχανικές δράσεις, μεταφορά μάζας και ενζυματική υδρόλυση συμβαίνουν ταυτόχρονα με σκοπό την βελτίωση της διαδικασίας της υδρόλυσης. Παραδείγματα, των διεργασιών αυτών είναι ο βιοαντιδραστήρας με μύλο τριβής και ο αντιδραστήρας έντονης μεταφοράς μάζας, συμπεριλαμβανομένων φερρομαγνητικών σωματιδίων και δύο φερρομαγνητικών αγωγών.

Ο Mais και οι συνεργάτες του, χρησιμοποίησαν αντιδραστήρα με σφαιρόμυλο για την προεπεξεργασία και υδρόλυση της α-κυτταρίνης από ροκανίδια ελάτου εμποτισμένα με SO₂, με τη βοήθεια σφαιρικών χαντρών για την άυξηση της απόδοσης της υδρόλυσης. Με αυτόν τον τρόπο πέτυχαν υδρόλυση σχεδόν 100% του λιγνοκυτταρινούχου υποστρώματος, με σχετικά μικρό ενζυμικό φορτίο. Οι Jim and Chen πρότειναν τέλεια λείανση, της τάξης των 60 μm, σε άχυρο ρυζιού επεξεργασμένο με ατμό. Το άχυρο κόπηκε σε κομμάτια των 5-8 cm και επεξεργαστηκε με ατμό στους 180,195,210 και 220 °C για 4-5 λεπτά, ξεχωριστά, με κεκορεσμένο ατμό. Το επεξεργασμένο υλικό αφού μετατράπηκε σε σκόνη, προχώρησε στη διαδικασία άλεσης με τη χρήση ρευστοποιημένης κλίνης με μύλο jet. Η ενζυματική υδρόλυση του αλεσμένου άχυρου έφτασε σε μεγάλους ρυθμούς. Αποδείχθηκε ότι μικρότερα σωματίδια μπόρεσαν να ζυμωθούν καλύτερα για την παραγωγή βιοαερίου, όμως αυτή η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων θα μπορούσε να είναι αποδοτικότερη αν συνδυαστεί με άλλες μεθόδους προεπεξεργασίας. Σύμφωνα με παλαιότερη μελέτη για παραγωγή βιαερίου από άχυρο ρυζιού, αποδείχθηκε ότι συνδυασμός άλεσης, θέρμανσης και επεξεργασίας με αμμωνία (2%) απέφερε μεγαλύτερες ποσότητες βιοαερίου. Σε άλλη μελέτη, άλεση των αστικών αποβλήτων από 2.2 σε 1.1 mm δεν είχε καμία επίδραση στη μεσόφιλη χώνευση, αλλά ευνόησε την θερμόφιλη χώνευση κατά 14%..

Ωστόσο, η άλεση με σφαιρόμυλο προκαλεί σημαντικά ενεργειακά κόσθη. Έχει προταθεί η χρήση αντιδραστήρα CSTR, ανάμεσα στο σφαιρόμυλο και σε κύλινδρο με ίνες (hollow-fiber cartridge), προκειμένου να επιτευχθεί μείωση του ενεργειακού κόστους. Ένα άλλο σημαντικό μειονέκτημα της άλεσης με σφαιρόμυλο είναι η αδυναμία της να απομακρύνει την λιγνίνη, η οποία απαγορεύει την πρόσβαση των ενζύμων στην κυτταρίνη και παρεμποδίζει τις κυτταρινάσες.

4.1.1 Ανάλυση κοκκομετρίας με τη μέθοδο του κοσκίνισματος

Το κοσκίνισμα χρησιμοποιήθηκε από τα πρώιμα Αιγυπτιακά χρόνια για την προετοιμασία διαφόρων τροφίμων. Τα πιο απλά κόσκινα ήταν φτιαγμένα από πλεκτό ύφασμα, ενώ σε Αιγυπτιακά σχέδια καταγράφονται και κόσκινα από διάτρητα ελάσματα. Από τότε και μέχρι σήμερα το κοσκίνισμα χρησιμοποιείται ευρέως για την ταξινόμηση διαφόρων κόνεων. Η τεχνική είναι ιδιαίτερα χρήσιμη αφού τα σωματίδια κατατάσσονται σε κατηγορίες με μοναδικό κριτήριο το μέγεθός τους, ανεξάρτητα από άλλες ιδιότητες (πυκνότητα, επιφάνεια κτλ). Το κοσκίνισμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αναλύσουμε τα μεγέθη σωματιδίων σε υγρές και ξηρές σκόνες. Το κοσκίνισμα περιλαμβάνει την τοποθέτηση ενός δείγματος σκόνης σε ένα κόσκινο που έχει οπές σταθερού μεγέθους και τη δόνηση του κόσκινου με τέτοιο τρόπο ώστε τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από τις οπές να περνούν. Για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός σε κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος κόκκου, μερικά κόσκινα στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο με το κόσκινο με τις μεγαλύτερες οπές να βρίσκεται στην κορυφή. Αυτή η «φωλιά» από κόσκινα δονείται μέχρι τα υπολείμματα σε κάθε κόσκινο να περιέχουν σωματίδια που μπορούν να περάσουν από το ανώτερο κόσκινο και δεν μπορούν να περάσουν από το κατώτερο κόσκινο.

Η κλασματοποίηση με κοσκίνισμα είναι μια λειτουργία δύο διαστάσεων μόνο, για μέγιστο πλάτος και μέγιστο πάχος, και εκτός αν τα σωματίδια δεν είναι υπερβολικά επιμήκη, το μήκος δεν επηρεάζει τον τρόπο διέλευσης των κόκκων από το κόσκινο. Σωματίδια με τις δύο διαστάσεις μικρότερες από τα ανοίγματα θα περάσουν όταν το κόσκινο δονείται, ενώ τα μεγάλα σωματίδια θα κατακρατηθούν. Τα σωματίδια που είναι πολύ μικρότερα σε μέγεθος περνούν πολύ γρήγορα από τις οπές ενώ τα μεγαλύτερα περνούν πιο αργά. Αφού οι οπές έχουν ένα εύρος μεγεθών, το τελικό σωματίδιο το οποίο μπορεί να περάσει, θα περάσει από το μεγαλύτερο άνοιγμα όταν και οι δύο μικρότερες διαστάσεις είναι στην επιθυμητή κατεύθυνση.

Το κοσκίνισμα μπορεί να γίνει είτε με το χέρι είτε με κάποια ηλεκτρική μηχανή κοσκίνισματος. Η ανάλυση με κοσκίνισμα παρουσιάζει τρεις κύριες δυσκολίες:

- Με τα συρμάτινα κόσκινα η διαδικασία ύφανσης παράγει τριών διαστάσεων οπές με σημαντικές ανοχές, ειδικά για πλέγμα λεπτής ύφανσης.

- Το πλέγμα πολύ εύκολα καταστρέφεται με την χρήση.
- Τα σωματίδια περνάνε από τις οπές των σκινων μόνο εφόσον βρεθούν στην επιθυμητή κατεύθυνση.

4.1.2 Μεγέθη κοσκίνων

Τα κόσκινα συνήθως αναφέρονται με το μέγεθος των οπών τους και κατασκευάζονται με τυποποιημένες διαστάσεις. Η αρχή έγινε το 1867 με τον Rittinger ο οποίος πρότεινε μια προοδευτική αύξηση κατά 2 στα μεγέθη των κόσκινων. Οι μοντέρνες τυποποιήσεις βασίζονται σε μια πρόοδο της τάξης τέταρτης ρίζας του δύο, εκτός από την γαλλική σειρά AFNOR που βασίζεται σε μια πρόοδο της τάξης δέκατης ρίζα του δέκα (Allen, 1997). Το εύρος μεγεθών των συχνότερα χρησιμοποιούμενων τυποποιημένων σειρών κοσκίνων κυαίνεται από 20 μm έως 16 mm (ISO 3310, ASTM E11-04).

4.1.3 Βαθμονόμηση των κοσκίνων

Η ανάλυση του ίδιου δείγματος ενός υλικού με διαφορετικά κόσκινα του ίδιου μεγέθους μπορεί να δώσει αποτελέσματα που θα διαφέρουν σημαντικά. Αυτά τα διαφορετικά αποτελέσματα μπορεί να οφείλονται σε μη αντιπροσωπευτικά δείγματα, διαφορές στη διάρκεια κοσκινίσματος, λάθος χειρισμούς, υγρασία, διαφορετικούς χειρισμούς κατά την ανάλυση και διαφορές στα ίδια τα κόσκινα. Από τα παραπάνω το πρώτο πράγμα που πρέπει να εξασφαλισθεί ότι λειτουργεί σωστά είναι τα ίδια τα κόσκινα. Γι' αυτό τον λόγο απαιτείται βαθμονόμηση των κοσκίνων (Allen 1997).

Υπάρχουν διάφορες διαδικασίες βαθμονόμησης, οι οποίες μπορούν να χωριστούν σε δύο γενικές κατηγορίες:

- Χρήση πρότυπης σκόνης, με γνωστή κατανομή μεγέθους σωματιδίων.
- Μέτρηση του μεγέθους των οπών του κοσκίνου.

Τα κόσκινα που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσης εργασίας ακολουθούν το πρότυπο ISO 3310 και συνοδεύονται από πιστοποιητικό βαθμονόμησης σύμφωνα με το πρότυπο 2.1 EN 10204.

Η διαδικασία βαθμονόμησης είναι σκόπιμο να επαναλαμβάνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα και ανάλογα με την χρήση που γίνεται στα κόσκινα.

4.1.4. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία κοσκίνισματος

Οι σπές ενός κόσκινου μπορούν να θεωρηθούν ως μια σειρά από διαμετρήματα τα οποία απορρίπτουν ή περνούν σωματίδια όταν αυτά παρουσιάζονται στην οπή. Εάν θα περάσει ή όχι το σωματίδιο το κόσκινο όταν παρουσιαστεί στην επιφάνεια κοσκίνισματος εξαρτάται από τις διαστάσεις του και την γωνία υπό την οποία προσπίπτει στο κόσκινο. Επιπλέον, η πιθανότητα του να περάσει από το κόσκινο εξαρτάται και από τους παρακάτω παράγοντες:

- Τον αριθμό των σωματιδίων πάνω στο κόσκινο. Όσο λιγότερο φορτίο έχει το κόσκινο τόσο πιο γρήγορη είναι η ανάλυση. Παρόλα αυτά πολύ λίγο φορτίο οδηγεί σε αυξημένη αβεβαιότητα στο βάρος και μη αποδεκτά ποσοστά απωλειών.
- Την κατανομή μεγεθών των σωματιδίων στην σκόνη. Η παρουσία σε υψηλό ποσοστό σωματιδίων με μέγεθος περί το μέσο μέγεθος κόκκου μειώνει την αποτελεσματικότητα του κοσκίνισματος. Αυτό συμβαίνει γιατί συγκεντρώνεται πολύ μεγάλη ποσότητα σκόνης σε ένα κλάσμα, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα μεγάλο στρώμα σκόνης μέσα στο κόσκινο που δυσκολεύει την διέλευση των μικρότερων σωματιδίων, αυξάνοντας παράλληλα πάρα πολύ το χρόνο περάτωσης της διαδικασίας. Όταν τα πιο λεπτόκοκκα σωματίδια αποτελούν ένα σημαντικό μέρος της σκόνης που πρόκειται να διαχωρισθούν, πρέπει να απομακρύνονται πριν γίνει η ανάλυση. Αν αυτό δεν γίνει, τα λεπτόκοκκα θα πρέπει να περάσουν μέσα από όλη την «φωλιά» των κόσκινων έτσι θα παρατείνουν την ανάλυση και θα αυξηθεί ο κίνδυνος να χαθεί περισσότερη σκόνη, η οποία θα έχει την ευκαιρία να προσκολληθεί στις εσωτερικές επιφάνειες των κοσκίνων.
- Τις φυσικές ιδιότητες των σωματιδίων. Η παρουσία υγρασίας ή η τάση των σωματιδίων να κολλούν μεταξύ τους και να σχηματίζουν συσσωματώματα μπορεί να εμποδίζει τη διέλευσή τους από τις σπές του κόσκινου.

- Τη μέθοδο δόνησης του κόσκινου. Ο τρόπος κίνησης του κόσκινου μπορεί να μειώσει την πιθανότητα φραγής των οπών.
- Το σχήμα σωματιδίων. Οι επιμήκεις κόκκοι κοσκινίζονται πολύ πιο αργά από κόκκους λιγότερο επιμήκεις. Η κατανομή μεγεθών που γίνεται μέσω της διαδικασίας κοσκίνισματος εξαρτάται ακόμη από τους παρακάτω παράγοντες:
 - Διάρκεια κοσκίνισματος.
 - Ανοχές του μεγέθους οπών των κόσκινων.
 - Φθορά των κόσκινων από την χρήση.
 - Λάθη κατά τη ζύγιση και πειραματικά λάθη.
 - Λάθη δειγματοληψίας.
 - Επίδραση διαφορετικών συσκευών και ρυθμίσεων λειτουργίας.

4.1.5. Μέγεθος δείγματος που απαιτείται για το κοσκίνισμα

Για να καθορισθεί το μέγεθος του δείγματος που θα χρησιμοποιηθεί είναι απαραίτητο να ληφθεί υπόψη ο τύπος του υλικού, η ικανότητα για κοσκίνισμα και τα μεγέθη των κόσκινων που διατίθενται. Πρέπει να χρησιμοποιηθεί επαρκές υλικό, ώστε σε κάθε κλάσμα να συλλέγεται επαρκής ποσότητα για τις περαιτέρω αναλύσεις που πρόκειται να γίνουν. Επιπλέον πρέπει η αρχική ποσότητα υλικού που αναλύεται να είναι αρκετά μικρή, έτσι ώστε το κοσκίνισμα να τελειώσει σε ένα εύλογο χρονικό διάστημα. Για να συνδυασθούν τα δύο παραπάνω, μπορεί να γίνει κοσκίνισμα μιας μικρής αρχικής ποσότητας σκόνης, και ανάλογα με την κατανομή που παρουσιάζει, να επιλεγεί η αρχική ποσότητα που σκόνης που απαιτείται. Αν η αρχική ποσότητα είναι μεγάλη μπορεί να είναι πιο αποδοτικό να διαιρεθεί την σκόνη σε επιμέρους τμήματα και να επαναληφθεί η διαδικασία έτσι ώστε κάθε φορά να τελειώνει σε σύντομο χρονικό διάστημα.

4.1.6. Μέθοδοι κοσκίνισματος

Το κοσκίνισμα μπορεί να γίνει είτε με το χέρι είτε με κάποια ηλεκτρική μηχανή κοσκίνισματος. Για την πραγματοποίηση αναλύσεων κοκκομετρίας με κοσκίνισμα υπάρχει στη βιβλιογραφία πλήθος τυποποιημένων μεθόδων (ASTM 452, BS 1796).

i. Κοσκίνισμα με το χέρι

Το κοσκίνισμα με το χέρι μπορεί να είναι χρονοβόρο αλλά δίνει αξιόπιστα δεδομένα για ξηρό κοσκίνισμα. Αρχικά πράγματοποιείται προκοσκίνισμα με το πιο λεπτό διαθέσιμο κόσκινο, για την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των λεπτόκοκκων σωματιδίων. Στη συνέχεια το δείγμα κοσκινίζεται με το πιο χονδρό διαθέσιμο κόσκινο και η ποσότητα που διέρχεται κάθε φορά μεταφέρεται σε κόσκινα αυξανόμενης λεπτότητας. Αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθείται είναι η παρακάτω (Allen 1997):

- Το κόσκινο με τις μικρότερες οπές τοποθετείται πάνω σε ένα δοχείο συλλογής.
- Το δείγμα ζυγίζεται και τοποθετείται στο κόσκινο.
- Το κόσκινο σφραγίζεται με ένα καπάκι για αποφυγή απώλειας σωματιδίων.
- Το κόσκινο, το οποίο πρέπει να είναι ελαφρώς κεκλιμένο, δονείται ελαφρά και γρήγορα με ένα κυλινδρικό κομμάτι από ξύλο περίπου 20 εκ. μακρύ και 3 εκ. Σε διάμετρο. Αντί για ξύλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί απλά το χέρι. Ο ρυθμός των χτυπημάτων πρέπει να είναι περίπου 150 το λεπτό, το κόσκινο πρέπει να περιστρέφεται κατά περίπου 45° κάθε 25 χτυπήματα.
- Μετά από 10 λεπτά επεξεργασίας, το υπόλειμμα μεταφέρεται στο πιο χοντρόκοκκο κόσκινο, το οποίο φωλιάζει σε άλλο δοχείο συλλογής.
- Η διαδικασία επαναλαμβάνεται σε κύκλους των 5 λεπτών μέχρι λιγότερο από 0,2% του αρχικού φορτίου να περνάει μέσα από το κόσκινο.
- Στο τέλος της διαδικασίας το κόσκινο αναποδογυρίζει σε ένα λεπτό χαρτί. Με ένα μαλακό πινέλο αφαιρούνται τα λεπτόκοκκα σωματίδια που έχουν προσκολληθεί στο κόσκινο και προστίθενται στην υπόλοιπη ποσότητα.
- Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με κόσκινα αυξανόμενης λεπτότητας.
- Συλλέγεται και ζυγίζεται η ποσότητα που συγκεντρώνεται σε κάθε κόσκινο.

ii. Κοσκίνισμα με χρήση μηχανής

Το μηχανικό κοσκίνισμα πραγματοποιείται στοιβάζοντας κόσκινα με φθίνουσα σειρά μεγέθους και τοποθετώντας τη σκόνη στο κόσκινο κορυφής. Ένα κλειστό δοχείο, ο συλλέκτης, τοποθετείται στο κάτω μέρος της στοιβάδας για να συλλέγει τα

πιο λεπτόκοκκα και ένα καπάκι τοποθετείται στο κόσκινο κορυφής για να αποφευχθεί η απώλεια σκόνης. Το σύνολο των κοσκίνων δονείται για προκαθορισμένο χρόνο και λαμβάνονται τα υπολείμματα από κάθε κόσκινο. Για ανάλυση ρουτίνας είναι σύνηθες το κοσκίνισμα να διαρκεί για διάστημα 20 λεπτών, μετά από το οποίο θεωρείται ότι η διαδικασία έχει ολοκληρωθεί (Allen 1997). Οι πρότυπες διαδικασίες κοσκίνισματος καθορίζουν τυπικά κριτήρια για την ολοκλήρωση της διαδικασίας όπως για παράδειγμα:

- Στο BS 1796 συστήνεται το κοσκίνισμα να συνεχίζεται μέχρι λιγότερο από 0,2% του δείγματος να περνάει μέσα από κάθε κόσκινο σε κάθε επιπλέον λεπτή περίοδο κοσκίνισματος.
- Στο ASTM 452, προτείνεται ένα αρχικό 20λεπτο κοσκίνισμα που θα ακολουθείται από 10λεπτες περιόδους κοσκίνισματος στις οποίες το ποσό που θα περνάει θα πρέπει να είναι λιγότερο από 0,5% του αρχικού φορτίου.

Γενικά, προτείνεται ότι η ανάλυση πρέπει να θεωρείται αναξιόπιστη αν οι απώλειες για οποιοδήποτε λόγο κατά την διάρκεια του κοσκίνισματος είναι πάνω από 0,5% του αρχικού φορτίου.

Μία καλή πρακτική είναι να γίνεται ένα προκαταρκτικό κοσκίνισμα με το χέρι για να απο,ακρύνονται τα πολύ λεπτόκοκκα. Σε διαφορετική περίπτωση αυτά τα λεπτόκοκκα θα περάσουν από όλη την σειρά των κόσκινων και θα αυξήσουν τον χρόνο κοσκίνισ,ατος καθώς επίσης θα κατακάθονται στα διάφορα κόσκινα αυξάνοντας την απώλεια σκόνης.

iii. Υγρό κοσκίνισμα

Επειδή τα λεπτόκοκκα συχνά προσκολλώνται στα πιο μεγάλα σωματίδια, η διαδικασία του κοσκίνισματος μπορεί να γίνει με τη βοήθεια νερού ή άλλου υγρού. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι παρό οια με αυτή του ξηρού κοσκίνισματος, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιείται ειδική διάταξη η οποία επιτρέπει τη ροή υγρού μέσα από τα κόσκινα. Με τον τρόπο αυτό συμπαρασύρονται τα λεπτότερα σωματίδια και η ικανότητα διαχωρισμού των μικρότερων διαμέτρων αυξάνεται.

4.2. ΥΔΡΟΛΥΣΗ

Η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη μπορούν να υδρολυθούν σε σάκχαρα, γλυκόζη και ξυλόζη αντίστοιχα, τα οποία όταν ζυμωθούν από μικροοργανισμούς δίνουν διάφορα προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως η αιθανόλη, βουτανόλη, οργανικά οξέα κ.ά. Το κυριότερο πρόβλημα που παρουσιάζεται κατά τη διαδικασία αυτή είναι ότι η γλυκόζη βρίσκεται στην κυτταρίνη σε κρυσταλλική δομή συνδεδεμένη με β-γλυκοζιτικούς δεσμούς, οι οποίοι είναι πολύ δύσκολο να διασπαστούν και το μόριο της κυτταρίνης να αποπολυμεριστεί. Αν και η ημικυτταρίνη υδρολύεται ευκολότερα από την κυτταρίνη, λόγω της άμορφης δομής της, δεν μπορεί να δώσει τον ίδιο αριθμό προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Αυτό συμβαίνει γιατί η ημικυτταρίνη αποτελείται κατά κύριο λόγο από πέντε διαφορετικά σάκχαρα: την αραβινόζη, τη γαλακτόζη, τη μαννόζη, τη γλυκόζη και την ξυλόζη (σε μεγαλύτερο ποσοστό), αλλά και από άλλες ενώσεις όπως είναι το οξικό, το γλουκουρονικό και το φερουλικό οξύ, ενώσεις που δεν μετατρέπονται μέσω της ζύμωσης σε τελικά προϊόντα με μεγάλη απόδοση. Από τη διεργασία της υδρόλυσης και της ζύμωσης παραμένει σαν υπόλειμμα ένα ποσοστό 30% περίπου του αρχικού στερεού που αποτελείται κυρίως από λιγνίνη, που αποτελείται από ενώσεις φαινυλοπροπανίου, το οποίο είναι αδύνατο να ζυμωθεί και η καλύτερή εκμετάλλευσή του είναι η άμεση καύση του καθώς αποτελεί στερεή καύσιμη ύλη υψηλού ενεργειακού περιεχομένου. Επιπλέον, τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά περιέχουν πρωτεΐνες, ανόργανα συστατικά, έλαια και άλλες ενώσεις οι συγκεντρώσεις των οποίων διαφέρουν ανάλογα το είδος του υλικού [Lynd et al 1999].

4.2.1. Αυτοϋδρόλυση

Η αυτοϋδρόλυση είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος προκατεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Στη μέθοδο αυτή τα μόνα αντιδρώντα στοιχεία είναι μόνο το νερό και το λιγνοκυτταρινούχο υλικό. Τα ιόντα υδρονίου που προκύπτουν από το νερό και τα δημιουργούμενα κατά τη διεργασία οξέα (οξικό, ουρονικό και φαινολικό οξύ) καταλύουν την αντίδραση αποπολυμερισμού της ημικυτταρίνης. Η υδροθερμική τεχνολογία (ή αυτοϋδρόλυση) καλύπτει ένα ευρύ φάσμα κατεργασιών, συμπεριλαμβάνοντας και τις διεργασίες που βασίζονται στο νερό και τον ατμό. Σημαντικά πλεονεκτήματα της αυτοϋδρόλυσης είναι ότι ελαττώνονται τα προβλήματα διάβρωσης του εξοπλισμού, δεν δημιουργούνται στρώματα λάσπης που

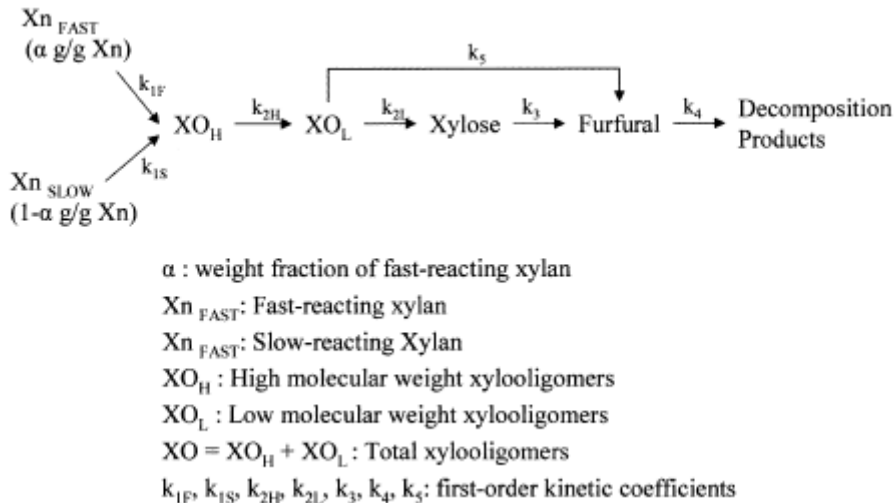
επικάθονται στον εξοπλισμό, το πάγιο και λειτουργικό κόστος μειώνεται σημαντικά και η κυτταρίνη δεν καταστρέφεται σε μη ακραίες συνθήκες λειτουργίας.

Η αυτοϋδρόλυση έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών συμπεριλαμβάνοντας:

- i. Τη διεργασία κλασμάτωσης, κατά την οποία πραγματοποιείται η επιλεκτική απομάκρυνση των ημικυτταρινών.
- ii. Η επιλεκτική απομάκρυνση των ινών χρησιμοποιώντας την μέθοδο εκτόνωσης με ατμό με ατμό υψηλής πίεσης (steam explosion).
- iii. Σαν προκατεργασία για την ενζυματική υδρόλυση της κυτταρίνης. [Lai. 1991, Grethlein et al 1991].

Μέθοδος εκτόνωσης με ατμό (steam explosion)

Στη μέθοδο αυτή η βιομάζα επεξεργάζεται αρχικά με κορεσμένο ατμό σε υψηλή πίεση, στη συνέχεια πραγματοποιείται ξαφνική μείωση της πίεσης με αποτέλεσμα το υλικό να υπόκειται σε μία εκρηκτική αποσυμπίεση. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος 160-260 °C (με αντίστοιχο εύρος πιέσεων 0,69-4,83 MPa) για χρόνους που κυμαίνονται από μερικά δευτερόλεπτα μέχρι λίγα λεπτά μέχρι τη στιγμή που το υλικό θα αποσυμπιεστεί στην ατμοσφαιρική πίεση [Sun et al. 2002]. Η διεργασία αυτή προκαλεί την αποδόμηση των ημικυτταρινών και των μετασχηματισμό της λιγνίνης με αποτέλεσμα να διευκολύνει τη μετέπειτα υδρόλυση της κυτταρίνης. Η ημικυτταρίνη θεωρείται ότι υδρολύεται από το οξικό οξύ και τα άλλα οξέα τα οποία απελευθερώνονται κατά τη διαδικασία εκτόνωσης με ατμό. Οι Grous et al. έδειξαν ότι το ροκανίδι λεύκας, το οποίο είχε προκατεργαστεί με τη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό σημείωσε απόδοση 90% στην ενζυματική υδρόλυση μέσα σε 24 ώρες σε αντίθεση με την 15% απόδοση που σημείωσε στις ίδιες συνθήκες ενζυματικής υδρόλυσης το απροκατέργαστο ροκανίδι. Η απομάκρυνση της ημικυτταρίνης από τα μικροϊνίδια κατά την προκατεργασία καθιστά την επιφάνεια της κυτταρίνης ευκολότερα προσβάσιμη στα ένζυμα [Kabel et al. 2007].



Σχήμα 4-1: Υδρόλυση ημικυτταρινών

Η λιγνίνη δεν απομακρύνεται σε μεγάλο βαθμό κατά την προκατεργασία αλλά ανακατανέμεται στην επιφάνεια των ινών ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων τήξεως και αποπολυμερισμού [Li et al. 2007]. Η πολύ γρήγορη εκτόνωση σε ατμοσφαιρική πίεση και η τυρβώδης ροή προκαλούν τον θρυμματισμό του υλικού με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ελεύθερη επιφάνειά του. Η αποδόμηση της κυτταρίνης σε γλυκόζη εξαρτάται από τη σφοδρότητα της προκατεργασίας [Duff et al. 1996].

Το νερό στις υψηλές θερμοκρασίες δρα σαν οξύ. Παρόλα αυτά η προσθήκη H_2SO_4 ή SO_2 ή CO_2 (σε συγκεντρώσεις 0,3-3% w/w) στη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του χρόνου και της θερμοκρασίας αντίδρασης, να βελτιώσει την υδρόλυση, να μειώσει την παραγωγή παρεμποδιστικών ενώσεων και να οδηγήσει στην ολική απομάκρυνση των ημικυτταρινών [Ballesteros et al. 2006, Stenberg et al. 1998].

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την προκατεργασία εκτόνωσης με ατμό είναι ο χρόνος παραμονής, η θερμοκρασία, η κοκκομετρία και η υγρασία του υλικού. Η βέλτιστη υδρόλυση και διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης μπορεί να επιτευχθεί είτε σε υψηλές θερμοκρασίες με μικρό χρόνο παραμονής (270 °C, 1 min) είτε σε μικρότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερο χρόνο παραμονής (190 °C, 10min) [Duff et al. 1996]. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου περιλαμβάνουν τα χαμηλά απαιτούμενα ποσά ενέργειας συγκριτικά με το μηχανικό τεμαχισμό και τη μη ύπαρξη περιβαλλοντικού κόστους. Οι συμβατικές μηχανικές μέθοδοι προκατεργασίας απαιτούν 70% περισσότερη ενέργεια για να πετύχουν την ίδιο θρυμματισμό που επιτυγχάνεται με την εκτόνωση με ατμό. Η μέθοδος εκτόνωσης με ατμό σε

συνδυασμό με κάποιο καταλύτη ως η πιο εμπορευματοποιήσιμη μέθοδος προκατεργασίας. Η μέθοδος αυτή έχει μελετηθεί διεξοδικά για ένα μεγάλο αριθμό λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Επιπλέον, έχει λειτουργήσει πιλοτικά σε βιομηχανική κλίμακα (Iogen demonstration plant in Canada) [Holtzapple et al. 1989, Jorgensen et al. 2007].

Σε μία πρόσφατη μελέτη οι Viola et al. ασχολήθηκαν με την προκατεργασία εκτόνωσης με ατμό για άχυρα σιταριού, κριθαριού και βρώμης. Η διεργασία βελτιστοποιήθηκε με σκοπό την ανάκτηση υδρογονανθράκων. Η απόδοση σε στερεό υπόλειμμα (αδιάλυτη λιγνίνη και κυτταρίνη) εκφράστηκε ως ο λόγος του βάρους του ξηρού προϊόντος ως προς το βάρος του αρχικού αχύρου, και πήρε τις τιμές 0,64, 0,59 και 0,55 για το σιτάρι, το κριθάρι και τη βρώμη, αντίστοιχα. Με τον τρόπο αυτό αποδείχθηκε ότι η απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης ενισχύθηκε τουλάχιστον κατά 25% [Viola et al. 2008].

Περιορισμοί που προκύπτουν κατά τη διεργασία αυτή είναι η μη ολική αποδόμηση ενός τμήματος της ξυλάνης, η μη διαταραχή της λιγνίνης και η παραγωγή ενώσεων με παρεμποδιστική δράση για τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στις μετέπειτα διεργασίες. Λόγω του σχηματισμού προϊόντων κατά την αποδόμηση της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης, τα οποία παρουσιάζουν παρεμποδιστική δράση στην μικροβιακή ανάπτυξη, την ενζυματική υδρόλυση και τη ζύμωση, η προκατεργασμένη βιομάζα πρέπει να ξεπλυθεί με νερό ώστε να απομακρυνθούν οι παρεμποδιστικοί παράγοντες και η υδατοδιαλυτή ημικυτταρίνη. Η διαδικασία αυτή έχει δυστυχώς ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της σακχαροποίησης καθώς απομακρύνονται και τα διαλυτοποιημένα σάκχαρα που είχαν δημιουργηθεί κατά την υδρόλυση της ημικυτταρίνης [Mackie et al. 1985].

Μέθοδος θερμού νερού

Οι μέθοδοι προκατεργασίας που έχουν ως βάση το νερό στην υγρή του φάση πραγματοποιούνται σε πολύ υψηλές πιέσεις ώστε το νερό να διατηρείται στην υγρή του φάση ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Στις μεθόδους αυτές το νερό σε υψηλές θερμοκρασίες περνά μέσα από τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά. Αυτού του τύπου η προκατεργασία έχει λάβει διάφορες ονομασίες όπως: θερμοϋδρόλυση, υγρή κλασμάτωση, κλασμάτωση υγρού-ατμού, μη καταλυόμενη διαλυτοποίηση και υδατοδιάλυση [Bobletr et al. 1981, Mok et al. 1992]. Ο χρόνος παραμονής για αυτή τη διεργασία κυμαίνεται στα 15min περίπου για ένα εύρος θερμοκρασιών 200-230 °C.

Κατά τη διεργασία αυτή διαλυτοποιείται το 40-60% της αρχικής βιομάζας, το 4-22% της κυτταρίνης, το 35-60% της λιγνίνης και όλη η ημικυτταρίνη. Για την προκατεργασία με θερμό νερό μπορούν να χρησιμοποιηθούν τρεις τύποι αντιδραστήρων: αντιδραστήρες ομοροής, αντιρροής και συνεχούς ροής. Στον αντιδραστήρα ομοροής, το νερό και το λιγνοκυτταρινούχο υλικό κινούνται κατά την ίδια κατεύθυνση και η ίλυσ νερού-βιομάζας θερμαίνεται στην επιθυμητή θερμοκρασία και διατηρείται στις κατάλληλες συνθήκες για τον επιθυμητό χρόνο παραμονής πριν ξεκινήσει η ψύξη του συστήματος. Στον αντιδραστήρα αντιρροής, το νερό και η βιομάζα κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις. Κατά τη διεργασία συνεχούς ροής, θερμό νερό στην επιθυμητή θερμοκρασία διέρχεται μέσα από ένα σταθερό στρώμα βιομάζας [Weil et al. 1997].

Οι Gonzalez et al. μελέτησαν την προκατεργασία σε υπολείμματα από το κλάδεμα ελιάς και με τους δύο τρόπους αυτοϋδρόλυσης, και με τη χρήση θερμού νερού αλλά και την εκτόνωση με ατμό, ώστε το υπόλειμμα της διεργασίας αυτής να χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω ενζυματική υδρόλυση. Το υδρόλυμα που προέκυψε από την προκατεργασία θερμού νερού περιείχε γλυκόζη 2,8g/100g αρχικού υλικού και 1,3g ημικυτταρινικών σακχάρων ανά 100g αρχικού υλικού. Αντίστοιχα, κατά τη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό από την υγρή φάση ανακτήθηκαν 5,4g γλυκόζης και 5,4g ημικυτταρινικών σακχάρων ανά 100g αρχικού υλικού. Με τη διεργασία εκτόνωσης με ατμό επιτεύχθηκε η λήψη του 76,5% των ολικών σακχάρων υπό τη μορφή κυρίως oligομερών, ενώ κατά την διεργασία θερμού νερού μόνο το 45,5% [Gonzalez et al. 2007].

Οι Perez et al. μελέτησαν την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην αυτοϋδρόλυση με θερμό νερό. Μελέτησαν το άχυρο σιταριού σε διάφορες συνθήκες: θερμοκρασία (170-200 °C), χρόνος παραμονής (0 – 40 min), συγκέντρωση στερεού (5% και 10% w/v) και υπερπίεση στον αντιδραστήρα στα 30bar. Η αποδοτικότητα της προκατεργασίας κρίθηκε βάσει της σύστασης της υγρής και της στερεής φάσης που προέκυπταν μετά τη διήθηση του προκατεργασμένου υλικού και την επιδεκτικότητα που παρουσίαζε η στερεά φάση κατά την ενζυματική υδρόλυση με τη χρήση εμπορικών κυτταρινάσων. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής ήταν ότι η επίδραση του χρόνου παραμονής στην ανάκτηση ημικυτταρινικών σακχάρων από το υδρόλυμα της διεργασίας εξαρτάται αποκλειστικά από τη θερμοκρασία και τέλος η απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης ενισχύθηκε όταν και η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής αυξήθηκαν [Perez et al. 2007].

4.2.2 Όξινη Υδρόλυση

Ο Bracconnot, το 1918, πρωτοπροσπάθησε να υδρολύσει κυτταρίνη με πυκνόθειικό οξύ [Parisi 1981]. Τα τελευταία εκατό χρόνια πολυάριθμοι ερευνητές ασχολήθηκαν με την χημεία και την τεχνολογική χρησιμοποίηση της όξινης υδρόλυσης (acid hydrolysis). Σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές των κυτταρινούχων λαμβάνει χώρα όξινη υδρόλυση. Η ετερογενής σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων, που αποτελούνται από κυτταρίνη, με πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή υδροξύλια, ημικυτταρίνες με ακεταλικές και εστερικές ομάδες, και λιγνίνη, με φαινολικές, αλκοολικές και ψευδο-όξινες ομάδες, οι γέφυρες υδρογόνου μεταξύ των δραστικών ομάδων, και την μερικώς κρυσταλλική και μερικώς άμορφη δομή της κυτταρίνης, επιτρέπουν αναρίθμητες πιθανότητες αντίδρασης [Wenzl 1980].

Όπως θα δούμε αναλυτικότερα παρακάτω, κατά την υδρόλυση με οξέα η κυτταρίνη μετατρέπεται σε γλυκόζη. Στις συνθήκες αυτές, οι β-γλυκοζιτικοί δεσμοί των μοριακών αλυσίδων της κυτταρίνης διασπώνται με προσθήκη νερού, και έτσι σχηματίζονται κλάσματα με βραχύτερες αλυσίδες, αλλά με την ίδια βασική δομή. Στο ένα από τα νεοσχηματιζόμενα άκρα των αλυσίδων βρίσκεται μια αλδεϋδομάδα που έχει αναγωγική ισχύ. Οι ημικυτταρίνες σχηματίζουν μίγμα σακχάρων και παραγώγων τους. Κατά την υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών με οξέα σχηματίζονται σε μεγάλο ποσοστό, μονοσακχαρίτες που αντιστοιχούν στην γλυκάνη και την ξυλάνη και σε μικρό ποσοστό στην μαννάνη, τη γαλακτάνη και την αραβινάνη, ανάλογα με το είδος του υλικού. Για την κατανόηση του μηχανισμού της υδρόλυσης, είναι απαραίτητη η μελέτη της υδρόλυσης του κάθε συστατικού χωριστά καθώς και των προϊόντων υδρόλυσής τους [Wenzl 1980]. Η εκτεταμένη έρευνα και τα τεχνολογικά επιτεύγματα στην περιοχή της όξινης υδρόλυσης έχουν οδηγήσει στη δημιουργία διαφόρων τύπων όξινης υδρόλυσης. Παρόλα αυτά, οι αποδόσεις των επιθυμητών προϊόντων παραμένουν χαμηλές. Γι' αυτό σε όλο τον κόσμο γίνεται έρευνα για την βελτίωση της αποτελεσματικότητας της όξινης υδρόλυσης. Μια ξεκάθαρη συστηματοποίηση των μεθόδων υδρόλυσης διευκολύνει την συγκριτική του αξιολόγηση και την επιλογή της αποτελεσματικότερης διαδικασίας. Ο ρυθμός της αντίδρασης υδρολυτικής σχάσης των γλυκοζιτικών δεσμών των πολυσακχαριτών και η απόδοση σε μονοσακχαρίτες εξαρτάται από την χημική κινητική και τους μακροκινητικούς παράγοντες, που είναι σχετικοί με την τεχνολογική μέθοδο υδρόλυσης και τον τεχνολογικό εξοπλισμό. Λαμβανομένων υπόψη των κινητικών παραμέτρων, η όξινη υδρόλυση μπορεί να ταξινομηθεί βάσει της ετερογένειας

φάσεων (ετερογενής ή ομογενής υδρόλυση), της έκτασης της αντίδρασης των πολυσακχαριτών (υδρόλυση των εύκολα ή δύσκολα υδρολύσιμων πολυσακχαριτών), της ενεργότητας του καταλύτη (αυτοϋδρόλυση, υδρόλυση με ασθενή οργανικά ή ανόργανα οξέα, με ισχυρά οξέα, με άλατα), της συγκέντρωσης του καταλύτη (υδρόλυση με αραιό ή πυκνό οξύ), και της θερμοκρασίας (υδρόλυση χαμηλής θερμοκρασίας με ψύξη, θερμοκρασίας δωματίου, αυξημένης, και υψηλής θερμοκρασίας). Λαμβανομένων υπόψη των μακροκινητικών και τεχνικών χαρακτηριστικών, η όξινη υδρόλυση μπορεί να συστηματοποιηθεί βάσει της κατάστασης της φάσης μεταξύ των υδρολυόμενων σωματιδίων (υδρόλυση αέριας ή υγρής φάσης), του μεγέθους των υδρολυόμενων σωματιδίων (σκόνη ή τεμαχίδια), του είδους της πρώτης ύλης (ξύλο κωνοφόρων ή φυλλοβόλων, φυτικά απόβλητα αγροτικής παραγωγής), της σχέσης υγρής προς στερεά φάση (υψηλή ή χαμηλή), του τύπου του αντιδραστήρα (διαλείποντος, ημιδιαλείποντος ή συνεχούς έργου), και της πολλαπλότητας των σταδίων. Η συστηματοποίηση των μεθόδων υδρόλυσης μπορεί να επεκταθεί βάσει των προκατεργασιών της κυτταρινούχου πρώτης ύλης, της χρήσης νέων καταλυτών, και της πολυσταδιακής βιοδιύλισης (bio-refining) της πρώτης ύλης [Koukios 1985].

Με την όξινη υδρόλυση μπορούμε να κλασματώσουμε τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά στα τρία βασικά συστατικά τους: ημικυτταρίνες, κυτταρίνη, λιγνίνη. Κατά την (προ)υδρόλυση των ημικυτταρινών λαμβάνεται ξυλόζη, από την οποία μπορούν να παρασκευαστούν: οργανικά οξέα και ξυλοζίτες, ξυλιτόλη και φουρφουράλη. Από την κυτταρίνη με υδρόλυση λαμβάνεται γλυκόζη, από την οποία παρασκευάζονται αιθανόλη, βουτανόλη, ακετόνη, οξικό οξύ, 2,3-βουτανοδιόλη, γαλακτικό οξύ, μονοκυτταρική πρωτεΐνη, υδροξυμεθυλοφουρφουράλη, φρουκτόζη και σορβιτόλη. Από την λιγνίνη, που παραμένει στο στερεό υπόλειμα της υδρόλυσης παρασκευάζονται: καύσιμα, χαμηλού μοριακού βάρους χημικά, πρόσθετα διαλυτικών, ρητίνες, προσροφητικά υλικά και προϊόντα άνθρακα [Koukios 1985].

Όξινη Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών με Πυκνό Οξύ

Η κρυσταλλική κυτταρίνη και η φυσική ημικυτταρίνη είναι τελείως διαλυτές σε 72% H_2SO_4 ή σε 42% HCl σε θερμοκρασία δωματίου [Grethlein 1978]. Τα πυκνά οξέα επιφέρουν την πλήρη αποκρυστάλλωση της κυτταρίνης, είτε με την διόγκωση είτε με την διάλυση της. Έτσι διευκολύνεται ο αποπολυμερισμός των πολυσακχαριτών σε μέτρια θερμοκρασία και σύντομο χρόνο. Στις συνθήκες αυτές

παράγονται κυρίως ολιγομερή ενώ σε πυκνό οξύ δεν αποικοδομούνται οι μονοσακχαρίτες. Η τελική μετατροπή γίνεται σε δεύτερο στάδιο κατά το οποίο το διάλυμα των ολιγοσακχαριτών αραιώνεται σε μικρή συγκέντρωση οξέος και θερμαίνεται στους 100-120 °C για 1 έως 3 h. Είναι πολύ σημαντικό το ότι οι αλυσίδες της κυτταρίνης πρώτα διαλυτοποιούνται και μετά υδρολύονται σε ολιγομερή μέσα σε ομογενές μέσο αντίδρασης.

Για την αποκρυστάλλωση (σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των διαδοχικών αλυσίδων κυτταρίνης με απελευθέρωση ενέργειας ως συνέπεια της διόγκωσης που προκαλείται από τα πυκνά οξέα) και την συνεπαγόμενη υδρόλυση ως ένα βαθμό, έχει χρησιμοποιηθεί μεγάλος αριθμός πυκνών οξέων. Συνήθως χρησιμοποιούνται κυρίως το υδροχλωρικό και το θειικό οξύ, αλλά επίσης και το φωσφορικό, το μυρμηκικό, το υδροφθορικό και το τριφθορο-οξικό οξύ είναι αρκετά αποτελεσματικά. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις οξέος για την έναρξη της αποκρυστάλλωσης της κυτταρίνης εξαρτάται από το είδος του οξέος. Για το υδροχλωρικό οξύ είναι >40%, για το θειικό >60% και για το τριφθορο-οξικό 100%. Η υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων με πυκνό υδροχλωρικό ή θειικό οξύ είναι μια αρκετά παλιά τεχνική. Οι διεργασίες πυκνών οξέων δίνουν υψηλότερες αποδόσεις σάκχαρων και αιθανόλης συγκριτικά με τις αντίστοιχες αραιών οξέων. Παρόλα αυτά η διάλυση και η θέρμανση των πυκνών οξέων κατά την υδρολυτική διεργασία τα καθιστούν άκρως διαβρωτικά. Γι' αυτό η διεργασία απαιτεί τη χρήση είτε ακριβών μεταλλικών κραμάτων είτε ειδικά μη-μεταλλικά υλικά, όπως κεραμικά, ενώ είναι απαραίτητη η χρήση συστημάτων ανάκτησης οξέων. Το υψηλό κόστος εγκατάστασης και συντήρησης έχουν μειώσει σημαντικά τις εμπορικές εφαρμογές αυτής της μεθόδου. Επιπρόσθετα η περιβαλλοντική επιβάρυνση που προκαλείται περιορίζει σημαντικά την χρήση του υδροχλωρικού οξέος [Katzen et al. 1995, Katzen and Monceaux 1995].

. Οξίνη Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών με Αραιό Οξύ

Η όξινη υδρόλυση αραιού οξέος είναι διεργασία που χρησιμοποιείται για την παραλαβή ζυμώσιμων σακχάρων μέσω ηπιότερων συνθηκών απ'ότι στην περίπτωση του πυκνού οξέος. Κατά την διεργασία χρησιμοποιείται οξύ σε χαμηλές συγκεντρώσεις (έως και 3 με 4%) σε υψηλές θερμοκρασίες από 100 - 240 °C.

Αρκετά οξέα μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως το υδροχλωρικό, το θειικό, το φωσφορικό και το νιτρικό. Συνηθέστερη όμως είναι η χρήση των δύο πρώτων. Η

υδρόλυση σε αυτή την διεργασία χαρακτηρίζεται ετερογενής. Η ιδιαιτερότητα που παρουσιάζεται έχει να κάνει με το γεγονός πως σε θερμοκρασίες μεταξύ 110 – 140 °C το τμήμα της ημικυτταρίνης υδρολύεται ενώ το τμήμα της κρυσταλλικής κυτταρίνης μένει πρακτικά αμετάβλητο μέχρι το κατώφλι των 170 °C και λαμβάνει χώρα μέχρι τους 240 °C.

Η διαφοροποίηση των δύο τμημάτων υπαγορεύει το σχεδιασμό για διαχωρισμό της διεργασίας σε δύο στάδια. Το μοντέλο για την ξεχωριστή υδρόλυση των τμημάτων της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης έχει μελετηθεί για την ξυλώδη βιομάζα και αφορά την αρχική υδρόλυση της ημικυτταρίνης σε χαμηλές θερμοκρασίες (120-150) και έπειτα την υδρόλυση της κυτταρίνης σε υψηλότερες θερμοκρασίες έως και 240 °C [Aravamuthan et al. 1986, Stinson 1983].

Το πρώτο στάδιο το οποίο συχνά αναφέρεται ως προϋδρόλυση, έχουμε προσβολή του πλέγματος λιγνίνης-ημικυτταρίνης το οποίο επιφέρει την υδρόλυση των ημικυτταρινών και την παραλαβή σακχάρων, κυρίως ξυλόζης σε ήπιες σχετικά συνθήκες. Οι αυξημένες θερμοκρασίες ωστόσο επιφέρουν την αποδόμηση της ξυλόζης και τον σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων για αυτό πρέπει να επιλέγονται προσεκτικά οι συνθήκες λειτουργίας. Επίσης για τον ίδιο λόγο απαιτείται απομάκρυνση των σακχάρων πριν την εφαρμογή του δεύτερου σταδίου.

Στο δεύτερο στάδιο εφαρμόζονται υψηλότερες θερμοκρασίες >170 °C και πιθανόν κάπως αυξημένες συγκεντρώσεις οξέος ούτως ώστε να υδρολυθεί και το τμήμα της κυτταρίνης.

Η διαδικασία των δύο σταδίων παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα καθώς :

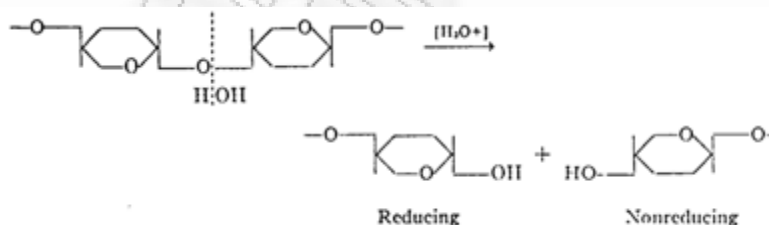
- ✓ επιτρέπει την παραλαβή διάφορων χρήσιμων παραπροϊόντων όπως ξυλιτόλη και αραβιτόλη
- ✓ αυξάνει την επιδεκτικότητα της κυτταρίνης στην υδρόλυση και κατά συνέπεια και την απόδοση της σε σάκχαρα
- ✓ είναι οικονομικότερη από την διεργασία με χρήση πυκνού οξέος λόγω φθηνότερου απαιτούμενου εξοπλισμού
- ✓ αποφεύγονται σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με την χρήση ισχυρών οξέων
- ✓ είναι απλούστερη στο γενικότερο σχεδιασμό και διαχείριση από την ενζυμική υδρόλυση [Choi and Mathews 1996]

Πρέπει όμως να επισημάνουμε την ανάγκη για προσεκτική επιλογή των συνθηκών λειτουργίας για αποφυγή παραλαβής υψηλής συγκέντρωσης παραπροϊόντων με παρεμποδιστική δράση κατά την διάρκεια της ζύμωσης. Επίσης πριν την διαδικασία της ζύμωσης τα υδrolύματα θα πρέπει να υποβάλλονται σε ρύθμιση του pH τους για να μην αναστέλλουν το μεταβολισμό των μικροοργανισμών της ζύμωσης.

i. Μηχανισμοί όξινης υδρόλυσης

Όξινη αποικοδόμηση γλυκοζιτικού δεσμού

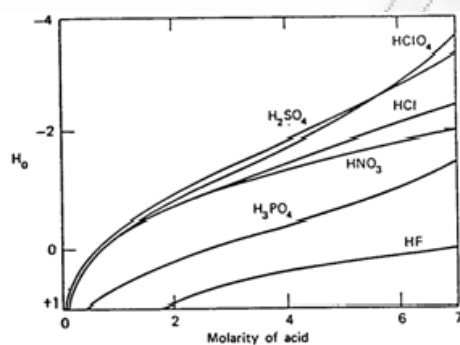
Το μόριο της κυτταρίνης είναι ευαίσθητο στα οξέα. Η όξινη υδρόλυση έχει μελετηθεί εκτεταμένα και οι μετρήσεις του ρυθμού αντίδρασης έχουν συντελέσει στην διαμόρφωση των θεωριών για την δομή του μορίου της κυτταρίνης, καθώς και στην δομή της ίνας του πολυμερούς. Η αντίδραση μπορεί να απεικονιστεί απλά, όπως στο Σχήμα 10. Συγκεκριμένα, προστίθεται ένα μόριο νερού στον γλυκοζιτικό δεσμό, με αποτέλεσμα το σπάσιμο της αλυσίδας με την αντίστοιχη αύξηση της αναγωγικής ισχύος του προϊόντος αποικοδόμησης [McBurney 1956].



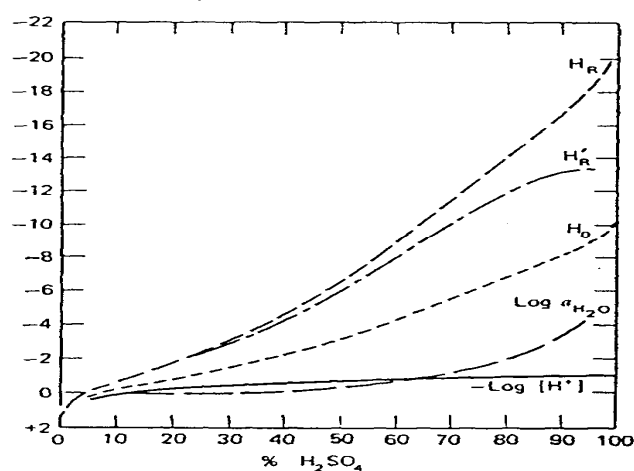
Σχήμα 4-2: Όξινη Υδρόλυση της κυτταρίνης

Η φύση της αντίδρασης δείχνει ότι πρόκειται για περίπτωση πρωτοτροπικής κατάλυσης [Beluza et al. 1986]. Τα πρώτα ποσοτικά αποτελέσματα αυτού του τύπου είναι του Gibbons, ο οποίος διερεύνησε την ομογενή όξινη υδρόλυση της μεθυλικής κυτταρίνης. Ο ίδιος σύγκρινε τους ρυθμούς υδρόλυσης της κυτταρίνης σε θειικό οξύ (51% H₂SO₄, 18 °C), και της μεθυλοκυτταρίνης σε υδροχλωρικό οξύ (1,81 N HCl, 50 °C), και βρήκε ότι αντιστοιχούν στην ίδια καμπύλη αντίδρασης πρώτης τάξης όταν πολλαπλασιαστούν με έναν κατάλληλο συντελεστή. Έτσι του φάνηκε σωστό να επεκτείνει τα συμπεράσματα από την μεθυλική κυτταρίνη στην κυτταρίνη [McBurney 1956].

Η αντίδραση φάνηκε να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (first – order kinetics) στην περιοχή που έγιναν οι μετρήσεις. Η σχέση των σταθερών ταχύτητας δεν ήταν γραμμική ως προς την συγκέντρωση (concentration) ή την ενεργότητα (activity) του οξέος, αλλά εκείνη των λογαρίθμων τους ως προς την συνάρτηση οξύτητας (acidity function) κατά Hammett H_0 [McBurney 1956, Beluza et al. 1986]. Ο Hammett είχε παρατηρήσει το ίδιο κατά την υδρόλυση του σακχαροκάλαμου. [McBurney 1956].

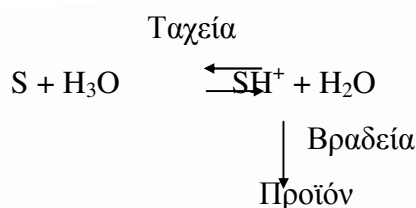


Σχήμα 4-3: Συνάρτηση οξύτητας H_0 [Beluza et al. 1986]



Σχήμα 4-4: Η ποικιλία των διαφόρων συναρτήσεων οξύτητας για διαλύματα

Η χρήση της σταθεράς του Hammett Σχήμα 11 και Σχήμα 12 στηρίζεται στην παραδοχή ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ιοντικού τύπου (ionization type) [McBurney 1956, Beluza et al. 1986]. Αυτό μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



Ο ρυθμός σχηματισμού του ενδιάμεσου ιόντος (SH^+) υποτίθεται πως είναι πολύ ταχύς συγκρινόμενος με την αποικοδόμηση του ώστε να υπάρχει ισορροπία μεταξύ S και SH^+ . Ο ρυθμός ν δίνεται από την σχέση:

$$V = k_1 C_{\text{SH}^+} = k_2 a_s a_{\text{H}_3\text{O}} + \frac{1}{f_{\text{SH}^+}} = k_2 C_s a_{\text{H}_3\text{O}} + \frac{f_s}{f_{\text{SH}^+}}$$

Όπου f ο συντελεστής ενεργότητας (activity coefficient). Ο λόγος f_s/f_{SH^+} είναι ίδιος με τον λόγο f_s/f_{SH^+} στο αντίστοιχο σύστημα δείκτη που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της οξύτητας [Beluza et al. 1986], τη σχέση:

$$H_o = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{f_s}{f_{\text{SH}^+}}$$

Συνεπώς η ειδική σταθερά ταχύτητας $k = V/C_s$ θα είναι ίση με:

$$\log k + H_o = \log k_2$$

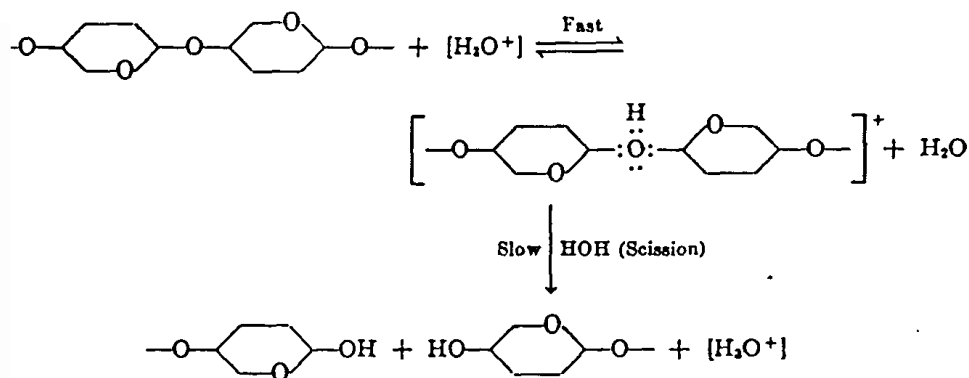
Με τον τρόπο αυτό, η γραφική παράσταση του $\log k$ ως προς το H_o οφείλει να είναι ευθεία γραμμή [McBurney 1956].

Η οξύτητα κατά Hammett (H_o) δεν είναι τίποτα άλλο από την επέκταση της κλίμακας του pH, η οποία είναι ικανοποιητική για αραιά διαλύματα οξέων, σε πυκνά ισχυρών οξέων όπως το H_2SO_4 [Beluza et al. 1986], η παραπάνω σχέση για αραιά οξέα γίνεται:

$$\log k + \text{pH} = \log k_2$$

Και σ' αυτή την περίπτωση η γραφική παράσταση του $\log k$ ως προς το pH πρέπει να είναι ευθεία γραμμή.

Όταν η παραπάνω θεωρία εφαρμόζεται στην υδρόλυση της μεθυλικής κυτταρίνης, ισχύει η γραμμική συσχέτιση μεταξύ $\log k$. Άρα, είναι δικαιολογημένο να υποτεθεί ότι η υδρόλυση και της μεθυλικής κυτταρίνης και της κυτταρίνης είναι του αυτού τύπου, καταλυόμενες από υδρογονοϊόν, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 13 [McBurney 1956].

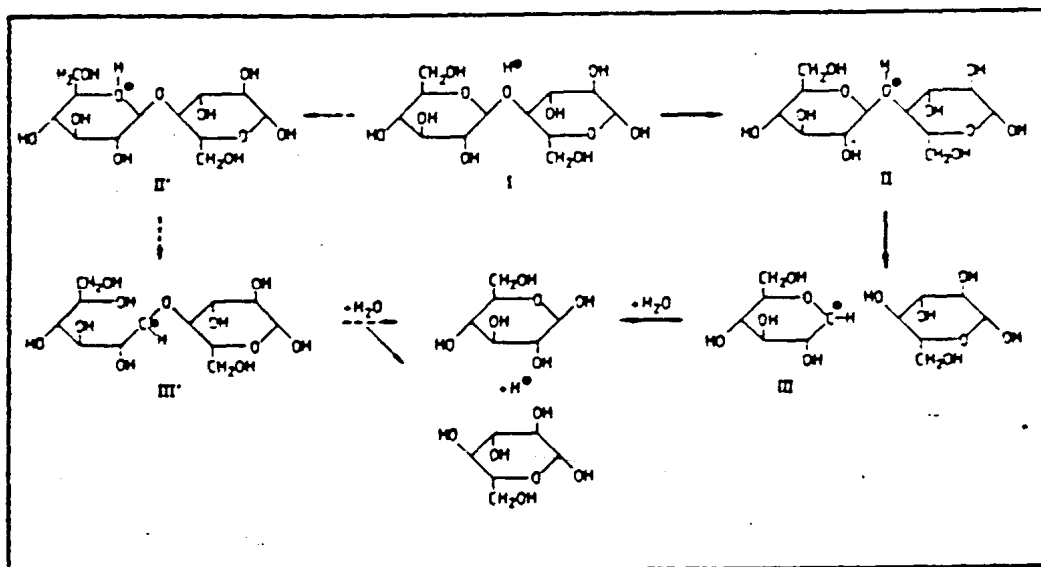
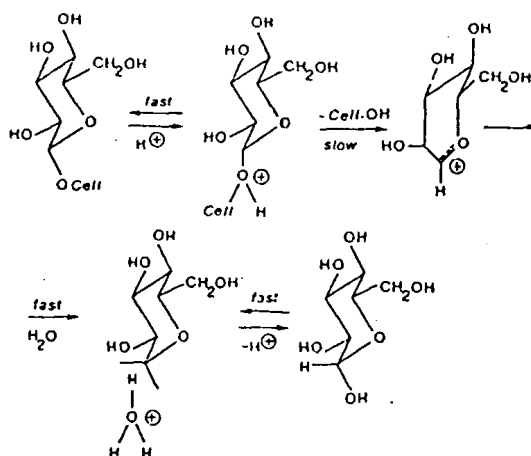


Σχήμα 4-5: Ο μηχανισμός της όξινης υδρόλυσης του β-γλυκοζιτικού δεσμού της κυτταρίνης [McBurney 1956].

Στην πραγματικότητα η υδρόλυση της κυτταρίνης είναι αρκετά πιο πολύπλοκη. Κατά την υδρόλυση με αραιά οξέα, το σύστημα είναι ετερογενές, και η αντίδραση ελέγχεται από την ικανότητα του αντιδραστηρίου να προσπελάσει την πολύπλοκη δομή της κρυσταλλικής, της μεσόμορφης και της άμορφης κυτταρίνης. Η παραπάνω θεωρία ισχύει για μονομερείς ενώσεις, των οποίων όλες οι περιοχές είναι εξίσου διαθέσιμες για αντίδραση, με το βραδύτερο στάδιο να ελέγχει το ρυθμό αντίδρασης. Ισχύει για ομογενή διαλύματα όπου τα φυσικά χαρακτηριστικά της δομής της ίνας δεν δρουν περιοριστικά [McBurney 1956].

Αναλυτικότερα, ο μηχανισμός υδρόλυσης δίνεται στο Σχήμα 14, όπου Cell σημαίνει μια μακρά αλυσίδα β-γλυκοζιτικών μονάδων. Στην αρχή της υδρόλυσης, το γλυκοζιτικό οξυγόνο πρωτονιώνεται ταχέως. Το ελέγχον την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο είναι ο μετασχηματισμός του μορίου της γλυκόζης από την διαμόρφωση κλίνης στην διαμόρφωση ημιανακλίντρου, συνοδευόμενη από την απομάκρυνση του Cell από την μονάδα της γλυκόζης. Τα επόμενα στάδια είναι η γρήγορη προσθήκη νερού και η ταχεία αναγέννηση του πρωτονίου. Η ενέργεια περιστροφής, η οποία απαιτείται για τον μετασχηματισμό του δακτυλίου, φαίνεται να είναι ο ελέγχων παράγοντας του ρυθμού υδρόλυσης. Η βραδεία υδρόλυση της κυτταρίνης εξηγείται από την σταθερότητα των γλυκοζιτικών δακτυλίων, οι οποίοι κρατούνται σταθερά στην κρυσταλλική δομή, όπως προσδιορίζεται από τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων και των ατόμων υδρογόνου των γειτονικών αλυσίδων. Γι' αυτό, οι ρυθμοί υδρόλυσης της άμορφης κυτταρίνης και των ημικυτταρινών είναι πολύ ταχύτεροι [Parisi 1983].

Κατά την ομογενή υδρόλυση ενός δισακχαρίτη όπως η κελλοβιόζη, είναι δυνατός ο μηχανισμός μέσω πρωτονίωσης οξυγόνου του δακτυλίου, αλλά είναι λιγότερο σημαντικός σε σχέση με τον παραπάνω μηχανισμό [Almin et al. 1972].

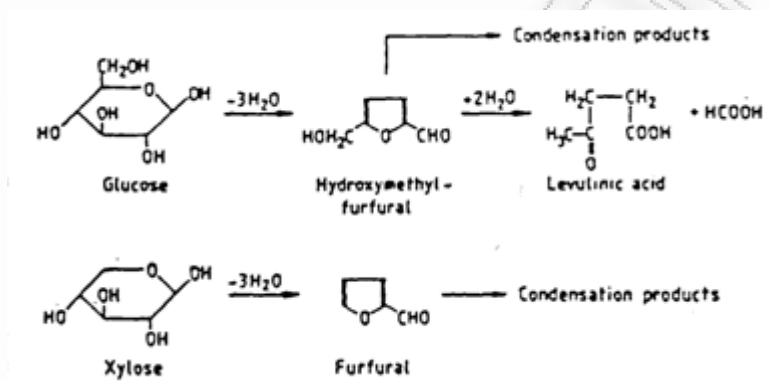


Σχήμα 1-6: α) Υδρόλυση κυτταρίνης μέσω κυκλικού καρβοκατιόντος, β) Μηχανισμός υδρόλυσης δισακχαρίτη

Η ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy) της ομογενούς όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης (με πυκνό οξύ) βρέθηκε περίπου 28 Kcal / mol, και αυτό συνηγορεί στο ότι το βραδύτερο στάδιο, που ελέγχει την ταχύτητα της αντίδρασης, είναι χημική δράση, και όχι φυσικό φαινόμενο όπως η διάχυση. Ο ρυθμός υδρόλυσης της κελλοβιόζης είναι ταχύτερος από αυτόν της κελλοτετραόζης, και ο ρυθμός υδρόλυσης της τελευταίας είναι ταχύτερος αυτού της κυτταρίνης [McBurney 1956].

Όξινη αποικοδόμηση σακχάρων

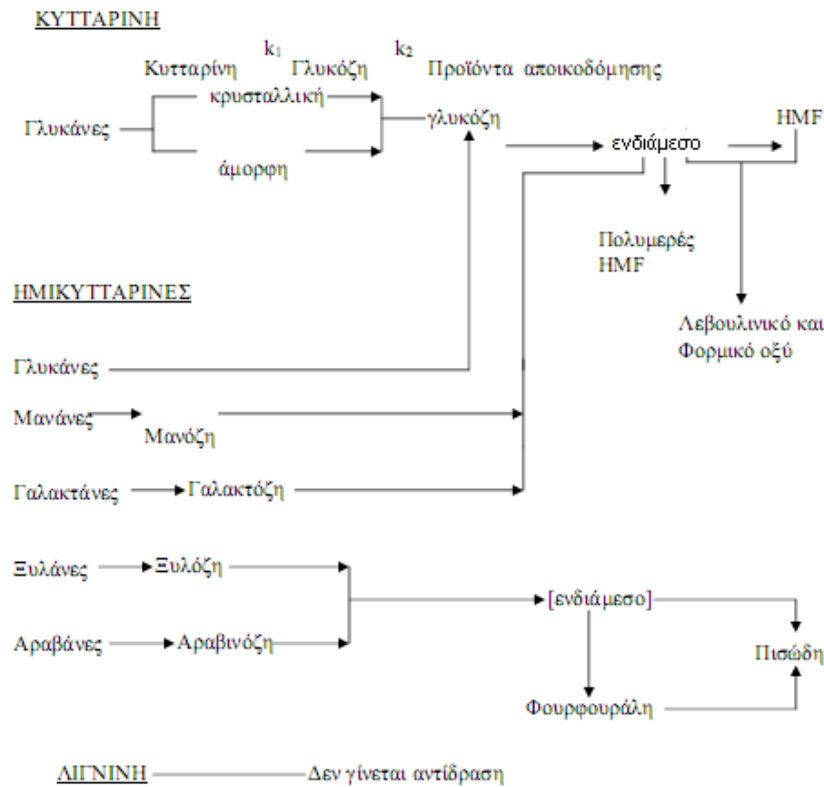
Τα σάκχαρα, στις συνθήκες της υδρόλυσης με αραιό οξύ, αποικοδομούνται. Έτσι και τα σάκχαρα τα προερχόμενα από την όξινη υδρόλυση των ημικυτταρινών και της κυτταρίνης των κυτταρινούχων υλικών αποικοδομούνται, καταλυόμενα από το υδρογονοκατιόν του οξέος. Μια γενικότερη εικόνα των δράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη αποικοδόμηση των σακχάρων δίνεται στο Σχήμα 15 [Almin et al. 1972].



Σχήμα 4-7: Αντιδράσεις κατά την όξινη αποικοδόμηση των σακχάρων

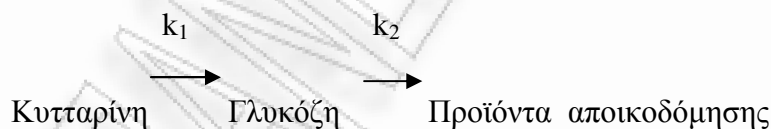
ii. Κινητικά μοντέλα όξινης υδρόλυσης

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



Σχήμα 4-8: Το σύνολο των κυριότερων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη υδρόλυση ενός τυπικού λιγνοκυτταρινούχου υλικού

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



Οι διαφορικές εξισώσεις του μοντέλου αυτού είναι :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ο Saeman προσδιόρισε τις σταθερές του μοντέλου του για όξινη αποικοδόμηση καθαρής γλυκόζης, και για όξινη υδρόλυση σκόνης ξύλου από έλατο, θεωρώντας την μόνο κυτταρίνη. Τα πειράματα του έγιναν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου αλλά θεωρήθηκαν κατά προσέγγιση ισοθερμοκρασιακά (170-190° C, 0,4-0,6% θειικό οξύ) [Saeman 1945]. Ο Brennan επανέλαβε αργότερα τα πειράματα με την ίδια πρώτη ύλη σε υψηλότερες θερμοκρασίες (238-254° C, 0,9-1,7% H₂SO₄) και προσδιόρισε νέες, διαφορετικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου αυτού [Αμπατζόγλου 1989].

Το μοντέλο του Saeman [Saeman 1945] χρησιμοποιήθηκε και ο Grethlein [Grethlein 1975, Grethlein 1978] για την υδρόλυση χαρτιού από απορρίμματα με αραιό θειικό οξύ. Θεώρησε και αυτός την υδρόλυση ομογενή, αλλά για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων σχεδίασε τα πειράματα σε ανισόθερμες συνθήκες (διαλείποντος έργου) [Grethlein 1975]. Ο συνεργάτης του Fagan [Fagan 1971] έκανε το ίδιο, αλλά στους 240° C αντί για 180° C. Ο άλλος του συνεργάτης, ο Thompson [Thompson et al. 1979] εφάρμοσε με επιτυχία το ίδιο μοντέλο σε ισοθερμοκρασιακό αυλωτό αντιδραστήρα συνεχούς έργου, με πρώτη ύλη χαρτί εφημερίδας (180-240° C, 0,5-2,0% H₂SO₄). Ο Santini [Santini 1976], στην βιοχημική μετατροπή απορριμάτων προς αλκοόλη, χρησιμοποίησε για την περιγραφή του καθενός σταδίου όξινης υδρόλυσης το μοντέλο του Saeman και τις τιμές που προσδιόρισε ο Fagan [Fagan 1971] για τις κινητικές παραμέτρους τους.

Το μοντέλο του Saeman με τις ίδιες παραμέτρους χρησιμοποίησε ο Greenwald [Greenwald 1983] με τους συνεργάτες του για την συγκριτική μελέτη της απόδοσης διαφόρων τύπων αντιδραστήρων (κινούμενης κλίνης ομοροής και αντιροής, αυλωτού εμβολικής ροής, percolator), και ο Sondhi [Sondhi et al. 1980] με τους δικούς του συνεργάτες για την τεχνοοικονομική αριστοποίηση της σακχαροποίησης της κυτταρίνης με όξινη υδρόλυση.

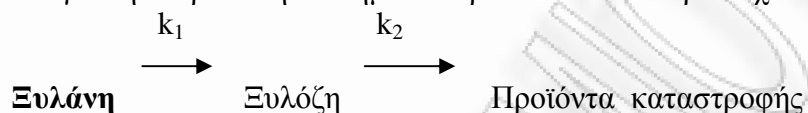
Οι Church και Wooldridge [Church and Wooldridge 1981] μελέτησαν σε ισοθερμοκρασιακό αυλωτό αντιδραστήρα εμβολικής ροής την υδρόλυση (200-225°C, 1-3% θειικό οξύ), σκόνης ξύλου, χαρτιού εφημερίδας, αχύρου σιταριού, και καλαμιού. Χρησιμοποίησαν το μοντέλο του Saeman τροποποιημένο, ώστε η αρχική τιμή των σακχάρων να μην είναι μηδενική. Αυτό ήταν αναγκαίο, λόγω του ότι το αρχικό μοντέλο γενικά παραλείπει την υδρόλυση της άμορφης κυτταρίνης, η οποία θεωρείται ότι γίνεται ταχύτατα [Grethlein 1975]. Για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων, κρίθηκε απαραίτητο είτε να τροποποιηθούν οι παράμετροι του Saeman, είτε να προσδιορισθούν νέες τιμές τους [Church and Wooldridge 1981].

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

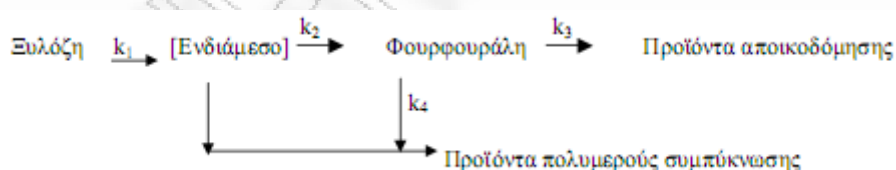
Πίνακας 4-3: Κινητικές παράμετροι υδρόλυσης της κυτταρίνης με αραιό θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ερευνητές	$p_1 \cdot 10^{-16}$ (min^{-1})	$p_2 \cdot 10^{-14}$ (min^{-1})	E_1 (cal/mol)	E_1 (cal/mol)	n_1	n_2
Saeman	17,3	2,38	42.900	32.870	1,34	1,02
Grethlein	280	4,90	45.100	32.800	1,78	0,56
Fagan	280	4,90	45.100	32.800	1,78	0,55
Thompson	12,2	3,79	42.500	32.700	1,16	0,69
Church	4,4	0,028	42.900	30.000	1,00	1,80
Church	17,3	2,38	44.000	33.400	1,34	1,02
Brennan	0,00144	0,000384	33.717	20.988	1,16	0,57
Abatzoglou	12,0	3,80	42.620	32.800	1,30	0,70
Bhandari	27,1	2,01	45.300	32.800	2,74	1,80

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

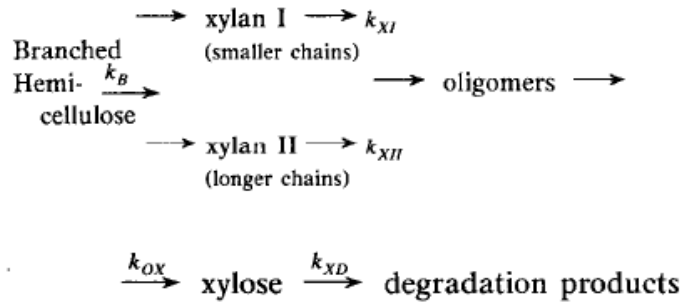


Στις συνθήκες όξινης υδρόλυσης των ημικυτταρινών, η αποικοδόμηση της ξυλόζης δίνεται από πιο πολύπλοκα μοντέλα, όπως φαίνεται και στα προαναφερθέντα γενικά σχήματα όξινης υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχων υλικών, λαμβάνοντας υπόψιν τον σχηματισμό αλλά και την αποικοδόμηση της φουρφουράλης. Χρησιμοποιείται ευρέως το μοντέλο του Dunlop και άλλων ερευνητών [Sproull et al. 1985], για την καταλυόμενη με οξύ σε υδατική φάση μετατροπή της ξυλόζης σε φουρφουράλη, ως εξής :



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

Για την όξινη υδρόλυση των ημικυτταρινών, συχνά, για το απλουστευμένο μοντέλο του Saeman [Saeman 1945], συνιστάται εκείνο του Mehlberg [Bhandari et al. 1985], ως ακολούθως :



Σχήμα 4-9: Όξινη Υδρολύση ημικυτταρινών

Οι διακλαδισμένες ημικυτταρίνες δίνουν ταχύτατα εύκολα υδρολύσιμη ξυλάνη I και δύσκολα υδρολύσιμη ξυλάνη II. Τα oligομερή που προκύπτουν κατά την υδρολύση των ξυλανών υδρολύονται τόσο ταχύτερα προς μονομερή ξυλόζη, όσο μικρότερος είναι ο βαθμός πολυμερισμού τους. Η σχέση ξυλάνης I προς ξυλάνη II, και η κατανομή μοριακών βαρών των oligομερών είναι δύσκολο να προσδιοριστούν [Bhandari et al. 1985]. Είναι σκόπιμο να θεωρηθεί ότι η ξυλάνη αποτελείται από δύο κλάσματα τα οποία αντιδρούν ακολουθώντας ομογενή κινητική πρώτης τάξης. Γενικότερα, είναι δόκιμη η παραδοχή ότι οι ημικυτταρίνες αποτελούνται από ένα γρήγορα υδρολύσιμο και ένα αργά υδρολύσιμο τμήμα [Maloney et al. 1986].

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

5.1. ΜΕΙΩΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ

5.1.1 Άλεση

Η άλεση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών έλαβε χώρα σε εργαστηρικό σφαιρόμυλο και συγκεκριμένα τον FRITSCH analysette 3 SPARTAN pulverisette 0, σε θερμοκρασία δωματίου (Εικόνα 5-1).

Η συσκευή αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Συμπαγής βάση όπου βρίσκονται οι διακόπτες λειτουργίας καθώς και η θέση που τοποθετείται το δοχείο με το υπο άλεση υλικό
- Μεταλλικό δοχείο όπου τοποθετείται το υλικό, χωρητικότητας 20 ml
- Μεταλλική σφαίρα από κορούνδιο βάρους 2 kg η οποία αλέθει το υλικό
- Πλαστικό καπάκι που τοποθετείται κατά την άλεση ώστε να μην εξερχεται το υλικό που αλέθεται καθώς και η μεταλλική σφαίρα, εξαιτίας της δόνησης
- Πλαστικοί ιμάντες και μεταλλικές ασφάλειες εκατέρωθεν του δοχείου για να ασφαλίσει το καπάκι κατά την λειτουργία της συσκευής
- Διακόπτης λειτουργίας (ON/OFF), διακόπτης ρύθμισης του πλάτους ταλάντωσης του δοχείου, διακόπτες ρύθμισης χρονικής διάρκειας της άλεσης και αντίστοιχη φωτεινή ένδειξη
- Καλώδιο τροφοδοσίας

Ο εν λόγω σφαιρόμυλος επιτυγχάνει μείωση μεγέθους μέσω σύγκρουσης και τριβής, εξαιτίας των δονήσεων που προκαλούνται ηλεκτρομαγνητικά από τη βάση της συσκευής. Οι δονήσεις αυτές μεταφέρονται στην μεταλλική σφαίρα μέσω του υλικού.

Για την άλεση ακολουθήθηκαν τα παρακάτω στάδια:

- Ζύγιση του αποκατέργαστου δείγματος σε ογκομετρικό ποτηράκι ώστε να μην υπερβούμε το ανώτατο όριο χωρητικότητας του μεταλλικού δοχείου

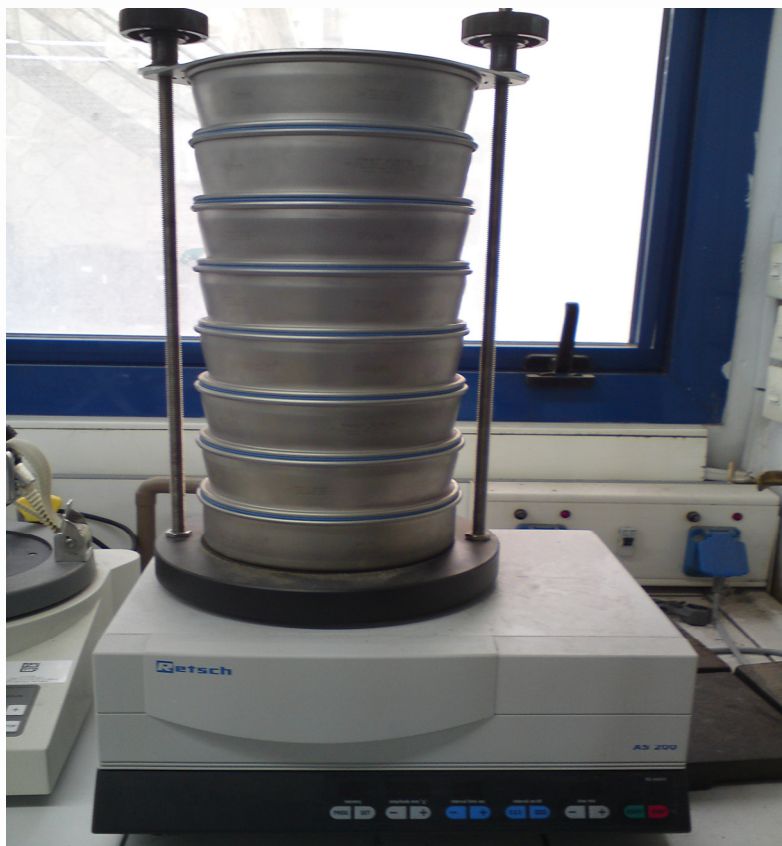
- Τοποθέτηση του δείγματος στο δοχείο, τοποθέτηση της μεταλλικής σφαίρας και κλείσιμο δοχείου σφίγγοντας τους ιμάντες με τις ειδικές ασφάλειες
- Ρύθμιση χρόνου άλεσης και έναρξη λειτουργίας
- Ρύθμιση πλάτους ταλάντωσης του δοχείου. Λόγω έλλειψης φωτεινής ένδειξης για το πλάτος ταλάντωσης προσπαθήσαμε εμπειρικά να θέσουμε το πλάτος σε τιμή τέτοια ώστε και να επιτευχθεί η άλεση αλλά και, να αποφευχθεί καταστροφή του καπακιού από την μεταλλική σφαίρα λόγω υπερβολικής ταλάντωσης



Εικόνα 5-1: Ο εργαστηριακός σφαιρόμυλος FRITSCH analysette 3 SPARTAN pulverisette 0

5.1.2 Κοκκομετρία

Ο χωρισμός των δειγμάτων στα διάφορα κλάσματα στην παρούσα εργασία έγινε με χρήση της μηχανής ανάλυσης κοκκομετρίας, τύπου AS 200 Control της γερμανικής εταιρίας Retsch, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1 .



Εικόνα 5-2: Η συσκευή κοσκινίσματος AS 200 Control της Retsch

ι. Περιγραφή της μηχανής κοσκινίσματος

Η μηχανή AS-200 Control αποτελείται από τα παρακάτω επιμέρους τμήματα (Retsch 2006α):

- Μηχάνημα δόνησης με ενσωματωμένα ηλεκτρονικά για όλες τις απαραίτητες ρυθμίσεις.
- Δύο μεταλλικές ράβδους στήριξης των κόσκινων.

• Κόσκινα με διαφορετικά μεγέθη οπών. Τα μεγέθη που διατίθενται από την εταιρία κυμαίνονται από 20μm έως μερικά mm. Τα κόσκινα που έχει προμηθευτεί το ΕΠΤ-ΕΜΠ, διαμέτρου 200 mm και ύψους 50 mm, φαίνονται στον Πίνακα 4-1. Ο συνδυασμός κόσκινων από διαφορετικούς κατασκευαστές είναι δυνατός, καθώς η συσκευή ακολουθεί τις προδιαγραφές του προτύπου ISO 3310.

• Συλλέκτη βάσης, που τοποθετείται στο κάτω μέρος της στοίβας των κόσκινων και καπάκι που τοποθετείται στο κόσκινο κορυφής για να αποφευχθεί η απώλεια σκόνης.

• Δύο ασφάλειες για την ακινητοποίηση των κόσκινων και την ασφαλή λειτουργία της συσκευής. Ο χειρισμός της συσκευής μπορεί να γίνει από τον πίνακα ελέγχου που βρίσκεται στο εμπρός τμήμα της. Οι ενδείξεις που παρέχει ο πίνακας ελέγχου είναι οι παρακάτω:

- Πλάτους κοσκινίσματος
- Λειτουργίας με διακοπόμενα διαλείμματα
- Χρόνου κοσκινίσματος
- Λειτουργίας της συσκευής.
- Επιλεγμένου προγράμματος ανάλυσης κοκκομετρίας

Για όλες τις παραπάνω ενδείξεις ο πίνακας ελέγχου διαθέτει κουμπιά , που βρίσκονται ακριβώς κάτω από τις ενδείξεις, προκειμένου να γίνονται κάθε φορά οι απαραίτητες ρυθμίσεις.

Εκτός του χειροκίνητου ελέγχου μέσω του πίνακα, ο χειρισμός της συσκευής μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω Η/Υ, ο οποίος συνδέεται σε θύρα RS-232 που διαθέτει η συσκευή.

ii. Παράμετροι λειτουργίας

Η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να κοσκινισθεί με την συγκεκριμένη συσκευή είναι τρία κιλά. Το μέγιστο φορτίο, δηλαδή το βάρος της σκόνης και των κόσκινων,

είναι έξι κιλά. Στο μηχάνημα δόνησης μπορούν να τοποθετηθούν μέχρι οκτώ κόσκινα και επιπλέον ο συλλέκτης βάσης.

Η συσκευή δίνει την δυνατότητα ρύθμισης των παρακάτω παραμέτρων:

- Χρόνος κοσκινίσματος από 1 έως 99 min
- Πλάτος δόνησης από 0,2 έως 3 mm
- Επιτάχυνση από 0,1 έως 18 g
- Χρόνος διακοπής από 10 έως 99 sec

Η ρύθμιση επιτάχυνσης είναι μια ιδιαίτερη δυνατότητα της συσκευής AS 200, η οποία δεν απαντάται συνήθως σε αντίστοιχες συσκευές. Στις συσκευές στις οποίες ρυθμίζεται μόνο το πλάτος ταλάντωσης, η κίνηση που εκτελούν τα κόσκινα εξαρτάται σημαντικά από τη συχνότητα του ρεύματος τροφοδοσίας της συσκευής. Η απ' ευθείας ρύθμιση της επιτάχυνσης στη συσκευή AS-200 εξομαλύνει τις επιδράσεις αυτές και επιτυγχάνει καλύτερη επαναληψιμότητα. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η ρύθμιση αυτή, όταν συγκρίνονται αποτελέσματα από διαφορετικές συσκευές, ή συσκευές εγκατεστημένες σε διαφορετικές τοποθεσίες. Επισημαίνεται ότι η ρύθμιση πλάτους και επιτάχυνσης δεν γίνεται ταυτόχρονα. Ο χρήστης πρέπει να επιλέξει μία από τις δύο παραμέτρους, οπότε η άλλη προκύπτει αυτόματα.

Όταν η συσκευή ρυθμίζεται με χρόνο διακοπής μεγαλύτερο του μηδενός, η δόνηση σταματά στον προεπιλεγμένο χρόνο. Μετά από διάστημα 10 sec η δόνηση ξεκινά ξανά και ο κύκλος επαναλαμβάνεται. Η διακοπόμενη λειτουργία χρησιμεύει για την ανάλυση σκονών που έχουν την τάση να φράσσουν τις οπές του κόσκινου.

iii. Διαδικασία λειτουργίας της συσκευής

Η διαδικασία λειτουργίας της συσκευής είναι απλή και αποτελείται από τα παρακάτω βήματα:

- Επιλέγονται τα κόσκινα που θα χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση.
- Τοποθετούνται τα κόσκινα σε στοιβάδα πάνω στην βάση δόνησης με φθίνουσα σειρά μεγέθους.
- Τροφοδοτείται η σκόνη στο κόσκινο κορυφής.
- Κατεβαίνει το καπάκι και πιέζονται οι ασφάλειες από τα πράσινα άκρα ταυτόχρονα μέχρι να ασφαλίσει το καπάκι. Στο σημείο αυτό χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή ώστε το καπάκι να ασφαλίσει σωστά. Σε διαφορετική περίπτωση η συσκευή δονείται έντονα κάνοντας υπερβολικό θόρυβο και καταπονείται υπερβολικά δημιουργώντας αυλακώσεις στις μεταλλικές ράβδους στήριξης των κόσκινων. Επιπλέον, υπάρχει κίνδυνος βλάβης της συσκευής ή απώλειας του δείγματος.
- Επιλέγονται οι επιθυμητές ρυθμίσεις για το κοσκίνισμα, είτε απευθείας από τον πίνακα ελέγχου είτε από τον υπολογιστή.
- Ξεκινάει η διαδικασία κοσκινίσματος
- Όταν ολοκληρωθεί η διαδικασία συνιστάται αναμονή λίγων λεπτών ώστε να κατακαθίσει όλη η σκόνη και να μην υπάρχουν απώλειες κατά το άνοιγμα.
- Απασφαλίζει το καπάκι ασφαλείας πιέζοντας ταυτόχρονα τις ασφάλειες. Κρατώντας πιεσμένα τα κόκκινα άκρα από τις ασφάλειες το καπάκι ανεβαίνει με αργές κινήσεις ώστε να μην προκληθεί φθορά στις ράβδους στήριξης.
- Στο τέλος της διαδικασίας αναποδογυρίζει κάθε κόσκινο προσεκτικά σε ένα λεπτό χαρτί. Αφαιρούνται τα λεπτόκοκκα σωματίδια που έχουν προσκολληθεί στο κόσκινο με ένα μαλακό πινέλο και προστίθενται στην υπόλοιπη ποσότητα.

iv. Καθαρισμός των κόσκινων

Όταν τελειώσει η διαδικασία, κοσκινίσματος ένα πολύ σημαντικό θέμα είναι ο καθαρισμός των κόσκινων. Ο καθαρισμός αυτός μπορεί να γίνει με απιονισμένο νερό, με πεπιεσμένο αέρα, με μαλακά πινέλα ή με χρήση ειδικής συσκευής καθαρισμού με υπέρηχους.

Από τις επανειλημμένες αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας, παρατηρήθηκε ότι ο καθαρισμός στα κόσκινα κάτω από 250 μm είναι ιδιαίτερα δύσκολος. Σε αυτά τα κόσκινα ο καθαρισμός με νερό είναι δύσκολος, γιατί το νερό δεν μπορεί να διαπεράσει τις πολύ μικρές οπές και να παρασύρει τα σωματίδια που έχουν φράξει τις οπές. Η κατάσταση βελτιώνεται με την χρήση πινέλων και πεπιεσμένου αέρα αλλά και πάλι πολλές οπές μένουν φραγμένες από τα σωματίδια, κάτι που μπορεί να γίνει αντιληπτό ακόμη και με απλή παρατήρηση δια γυμνού οφθαλμού. Επιπλέον, ο καθαρισμός με αυτό τον τρόπο είναι ιδιαίτερα χρονοβόρος και μπορεί να καταστρέψει τα κόσκινα αν δεν γίνει με ιδιαίτερη προσοχή.

5.2 ΑΥΤΟΪΔΡΟΛΥΣΗ

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

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

Η διεργασία αυτή αφορά στην αυτοϋδρόλυση λιγνοκυτταρινούχων υλικών, που πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου πλήρους ανάδευσης. Ο λόγος στερεού:υγρού είναι 1:20 (σε 2lt απιονισμένου νερού προσθέτουμε 100 ή 200

gr αναλόγως το υλικό). Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 180°C και χρόνο παραμονής 30min.

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



Εικόνα 5-3: Το αυτόκλειστο όπου διακρίνονται το δοχείο, η βάση του δοχείου και ο θερμαντικός μανδύας που περιβάλλει το δοχείο



Εικόνα 5-4: Ηθμός Buchner όπου γίνεται η διήθηση του υλικού υπό κενό

5.3 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Για την μελέτη της κινητικής προσρόφησης τόσο των αλεσμένων υλικών όσο και τον αυτοϋδρολυμένων υλικών χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος εξοπλισμός και η ίδια πειραματική διαδικασία όπως παρουσιάζονται παρακάτω

ι. Εξοπλισμός – υλικά

- 1000 ml δλμ. 14,6 mg/ml methylene blue
- ποτήρι ζέσεως 1000 ml
- 1g πριονίδι πεύκου ακατέργαστου, 1g πριονίδι πεύκου αυτοϋδρόλυση 240 C°+0min, 1g πριονίδι πεύκου αυτοϋδρόλυση 240 C°+10min, 1g πριονίδι πεύκου αυτοϋδρόλυση 240 C°+20min, 1g πριονίδι πεύκου αυτοϋδρόλυση 240 C°+30min, 1g πριονίδι πεύκου αυτοϋδρόλυση 240 C°+40min, 1g πριονίδι πεύκου αυτοϋδρόλυση 240 C°+50min
- αναδευτήρας
- ογκομετρικός κύλινδρος

- σιφώνια 10 ml και 3,5 ml (π.χ. σιφώνια μέτρησης 10 ml)
- φασματοφωτόμετρο UV/VIS συνδεδεμένο με Η/Υ και printer
- «Καρουσέλ» 6 θέσεων και κυβέτες βάσης 1×1 cm μιας χρήσεως για VIS (ορατό φάσμα φωτός)
- φίλτρα nylon 0,64 μm
- στατώ με 10 δοκιμαστικούς σωλήνες μεσαίου μεγέθους (τουλάχιστον 10 ml)

ii. Πειραματική διαδικασία

- Τοποθετούμε 1000 ml δλμ methylene blue στο ποτήρι ζέσεως (90 ml methylene blue , 910 ml νερό)
- Ρίχνουμε 1 g πριονίδι και ανακατεύουμε με τον αναδευτήρα
- Κάθε 5 min (και για t=0) παίρνουμε δείγμα 10 ml από το δλμ με σιφώνι, φιλτράρουμε αμέσως το δείγμα για να απομακρύνουμε και το αποθηκεύουμε σε δοκιμαστικό σωλήνα
- Αφού γεμίσουμε 5 δοκιμαστικούς σωλήνες παίρνουμε 3,5 ml από τον καθένα και γεμίζουμε 5 κυβέτες στο «Καρουσέλ» (η 1^η από τις 6 κυβέτες γεμίζεται με νερό απιονισμένο)
- Μετράμε την ABS (απορρόφηση) σε κάθε δείγμα με το φασματοφωτόμετρο UV/VIS για μήκος κύματος $\lambda = 664 \text{ nm}$ για το methylene blue και αποθηκεύουμε τις τιμές.
- Επαναλαμβάνουμε τις μετρήσεις και για τα 20 συνολικά δείγματα από μία έως δυο φορές για το καθένα
- Αποθηκεύουμε και εκτυπώνουμε τις μετρήσεις

6.1. ΑΛΕΣΗ - ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ

Όπως προαναφέρθηκε στην θεωρία μια εκ των μεθόδων τροποποίησης των λιγνοκυτταρινούχων υλικών είναι η υποβάθμιση μεγέθους (άλεση). Τα υλικά αυτά υποβλήθησαν σε άλεση σε διαφορετικούς χρόνους, ανάλογα με την υφή και το μέγεθος των σωματιδίων τους, ώστε να πάρουμε μια εικόνα του προφίλ της άλεσης συγκριτικά με το χρόνο.

Συγκεκριμένα, τα άχυρα σιταριού και κριθαριού υποβλήθησαν σε άλεση σε χρόνους: 2,6,10,20,30 και 45 min, ενώ ο ελαιοπυρήνας, το κότσαλο καλαμποκιού και το πριονίδι πεύκου σε χρόνους: 1,3,5,10,15 και 30 min.

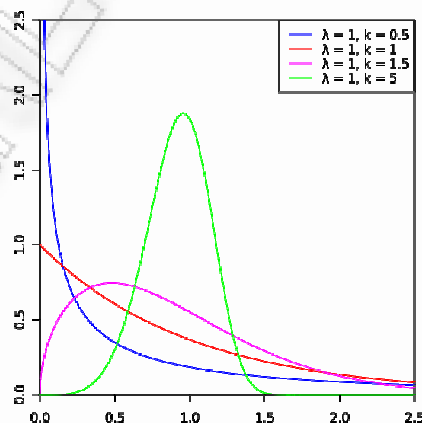
Επιπλέον σύμφωνα με την βιβλιογραφία, έχει αποδειχθεί ότι η κατανομή του μεγέθους στα κόσκινα ακολουθεί την διπαραμετρική κατανομή Weibull με συναρτηση πυκνότητας πιθανότητας

$$f(x; \lambda, k) = \begin{cases} \frac{k}{\lambda} \left(\frac{x}{\lambda}\right)^{k-1} e^{-(x/\lambda)^k} & x \geq 0, \\ 0 & x < 0, \end{cases}$$

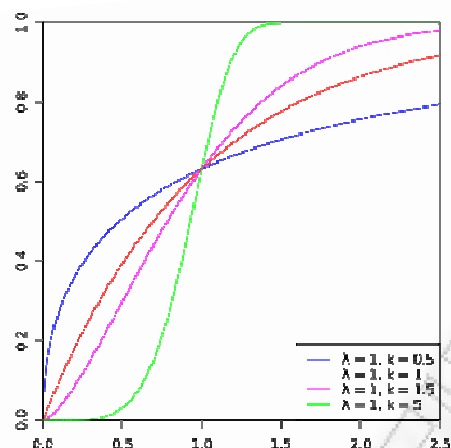
και με συναρτηση αθροιστικής κατανομής

$$F(x; k, \lambda) = 1 - e^{-(x/\lambda)^k}$$

Όπου k, λ οι παράμετροι που καθορίζουν την μορφή της καμπύλης όπως φαίνεται παρακάτω



Σχήμα 6-1: Καμπύλη συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας της κατανομής Weibull



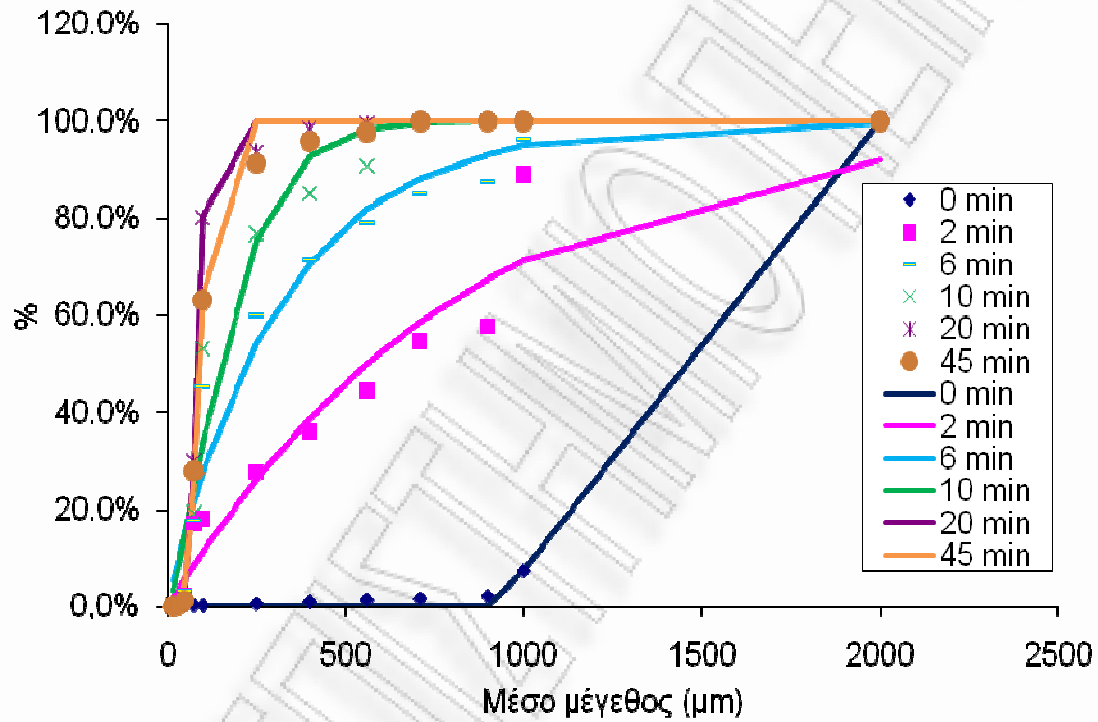
Σχήμα 6-2: Καμπύλης συνάρτησης αθροιστικής κατανομής της κατανομής Weibull

Ακολούθως, παραθέτονται τα πειραματικά αποτελέσματα της άλεσης κάθε υλικού στους διάφορους χρόνους άλεσης, καθώς και του απροκατέργαστου, όπου παρουσιάζεται και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τη θεωρία της πριναφερθείσας κατανομής.

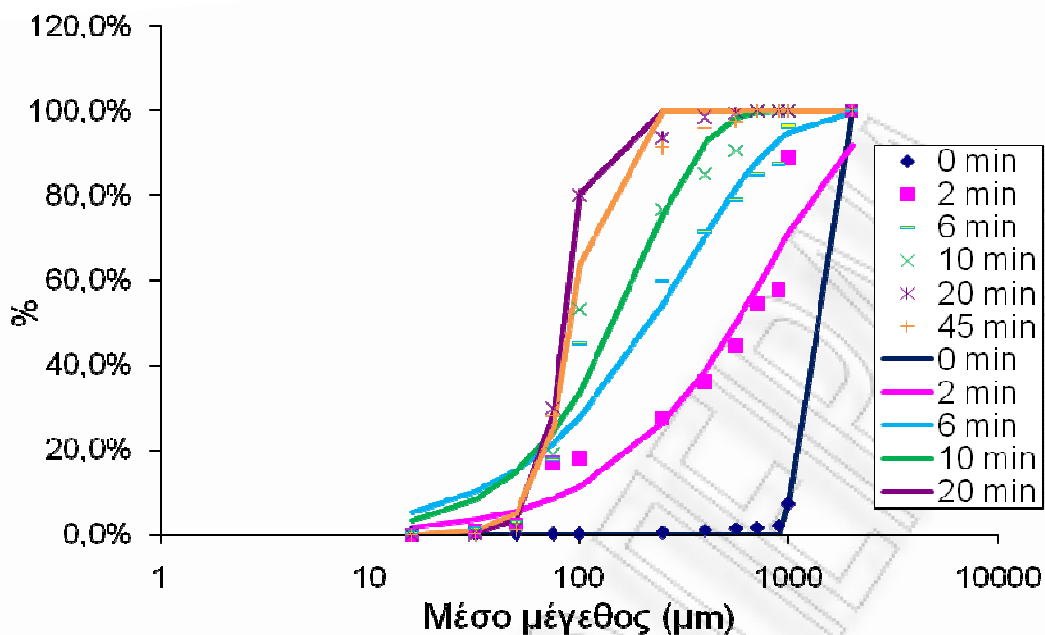
Όσον αφορά τις τιμές των παραμέτρων k, λ αρχικά δόθηκαν οι τιμές $k=5 \lambda=1000$, γνωρίζοντας από τη θεωρία ότι η αθροιστική κατανομή της άλεσης παριστάνεται από σιγμοειδή καμπύλη. Κατόπιν με τη χρήση του εργαλείου του Excel, solver και με στόχο την ελαχιστοποίηση του σφαλματος μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικών τιμών προκύπτουν οι εκάστοτε τιμές για τα k, λ για τον κάθε χρόνο άλεσης.

6.1.1 Άχυρο σιταριού

Οι χρόνοι άλεσης για το άχυρο σιταριού ήταν 2,6,10,20,20 και 45 min. Ακολουθεί το συγκεντρωτικό διάγραμμα με την κοκκομετρία στους διάφορους χρόνους άλεσης και στο απροκατέργαστο



Σχήμα 6-3: Συγκεντρωτικό διάγραμμα κατανομής σωματιδίων για τους διάφορους χρόνους άλεσης και σύγκριση με τις θεωρητικές καμπυλές



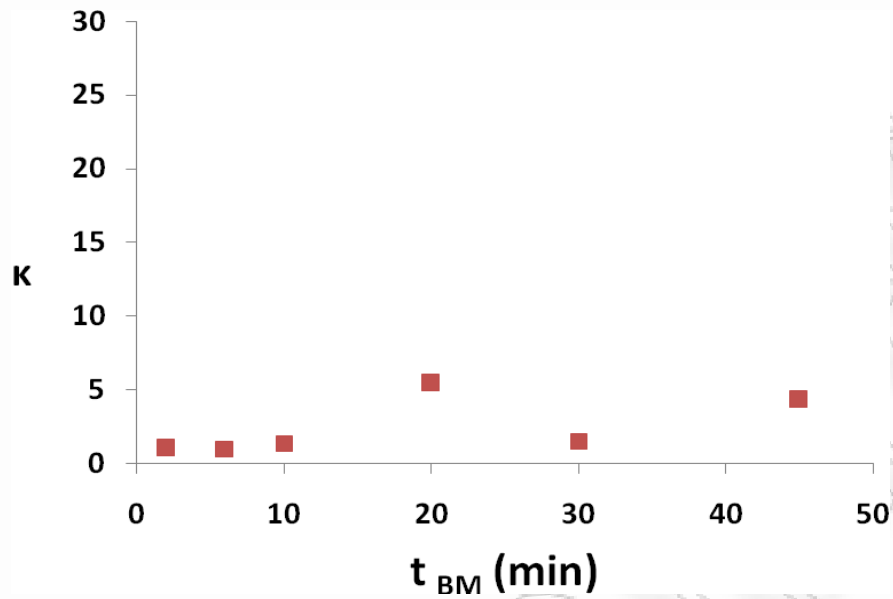
Σχήμα 6-4: Συγκεντρωτικό διάγραμμα αθροιστικής κατανομής σωματιδίων για τους διάφορους χρόνους άλεσης και σύγκριση με τις θεωρητικές καμπυλές

Σε ό,τι αφορά την κατανομή που ακολουθεί η άλεση, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, αυτή ακολουθεί την κατανομή Weibull, της οποίας η μορφή εξαρτάται από τις τιμές των παραμέτρων κ, λ . Οι αρχικές τιμές ήταν $\kappa=5 \lambda=1000$.

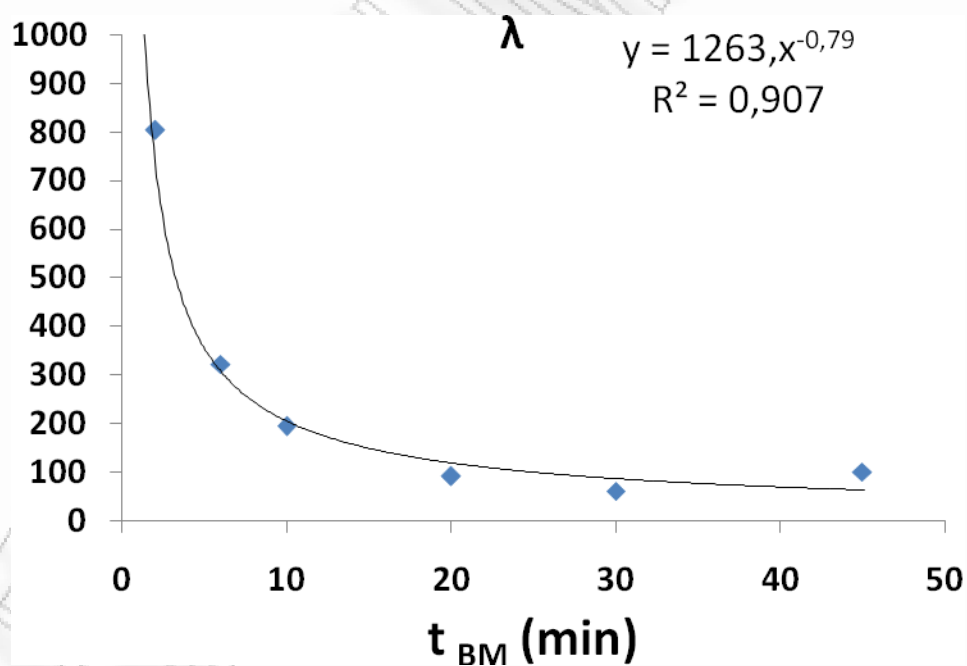
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων κ, λ για το άχυρο σιταριού σε όλους τους χρόνους άλεσης και ακολουθεί το αντίστοιχο γράφημα.

Πίνακας 6-1: Συγκεντρωτικός πίνακας για τις τιμές των κ, λ συναρτήσει του χρόνου άλεσης

t BM (min)	κ	λ
0	183,335	1014,060
2	1,011	803,604
6	0,963	321,057
10	1,341	193,589
20	5,420	91,349
30	1,484	60,743
45	4,287	99,557



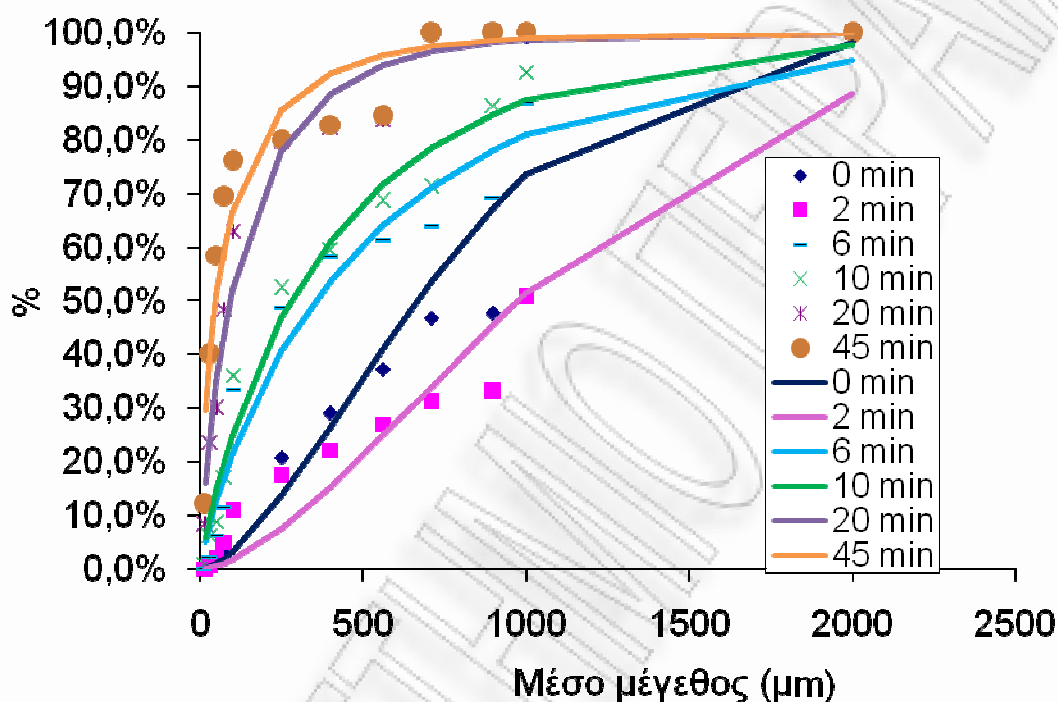
Σχήμα 6-5: Η παράμετρος k της κατανομής Weibull συναρτήσει του χρόνου άλεσης



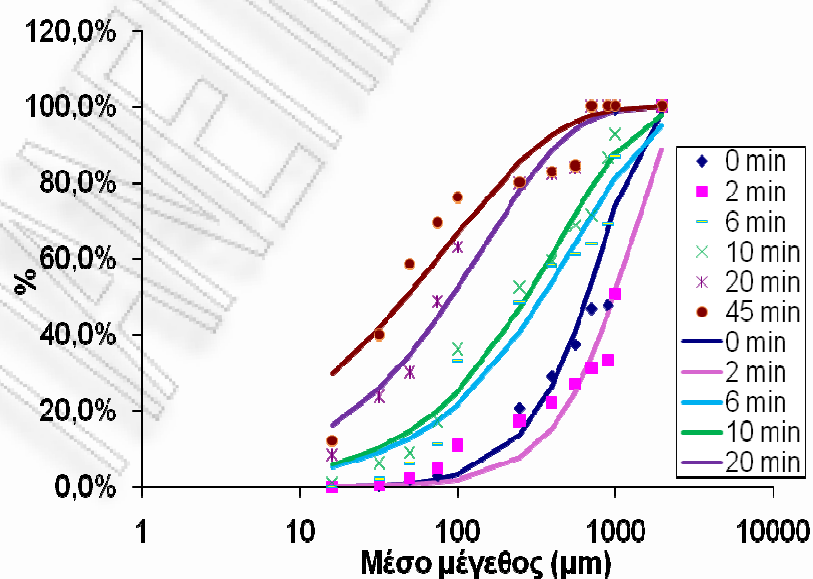
Σχήμα 6-6: Η παράμετρος λ της κατανομής Weibull συναρτήσει του χρόνου άλεσης

6.1.2 Άχυρο κριθαριού

Οι χρόνοι άλεσης για το άχυρο κριθαριού ήταν 2,6,10,20,20 και 45 min. Ακολουθεί το συγκεντρωτικό διάγραμμα με την κοκκομετρία στους διάφορους χρόνους άλεσης και στο απροκατέργαστο



Σχήμα 6-7: Συγκεντρωτικό διάγραμμα κατανομής σωματιδίων για τους διάφορους χρόνους άλεσης και σύγκριση με τις θεωρητικές καμπυλές

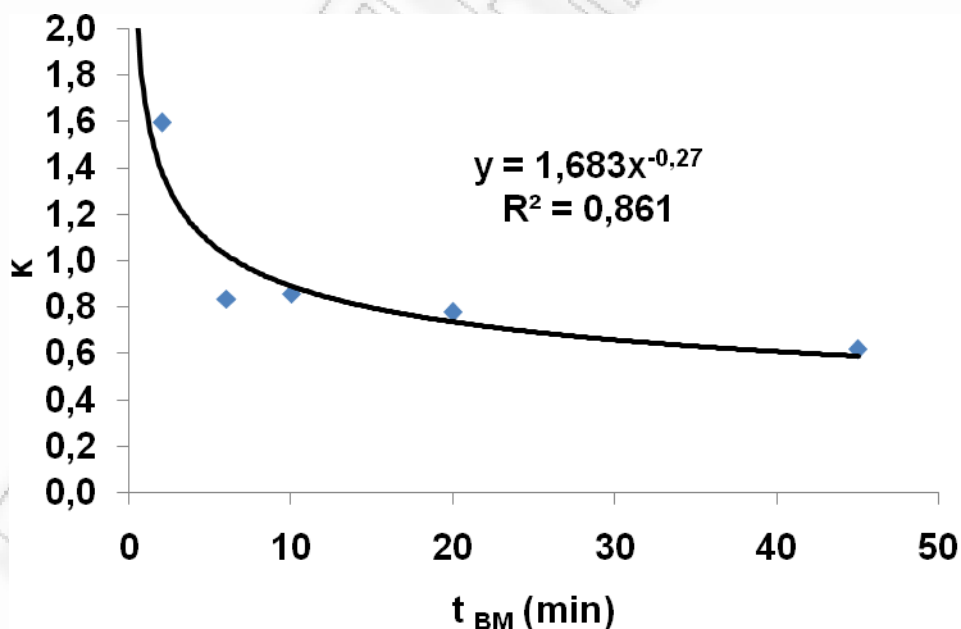


Σχήμα 6-8: Συγκεντρωτικό διάγραμμα αθροιστικής κατανομής σωματιδίων για τους διάφορους χρόνους άλεσης και σύγκριση με τις θεωρητικές καμπυλές

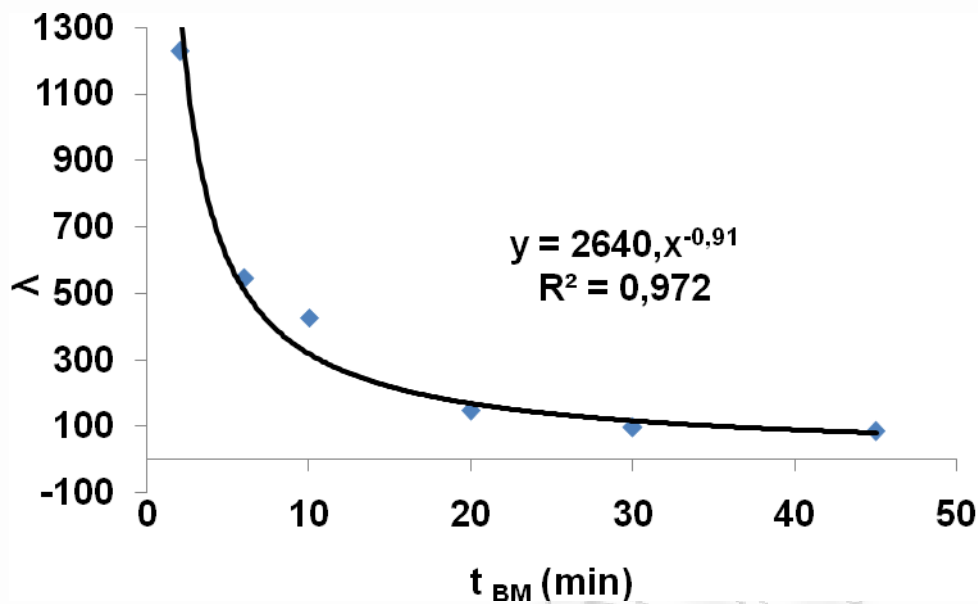
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων κ,λ για το άχυρο κριθαριού σε όλους τους χρόνους άλεσης και ακολουθεί το αντίστοιχο γράφημα.

Πίνακας 6-2: Συγκεντρωτικός πίνακας για τις τιμές των κ,λ συναρτήσει του χρόνου άλεσης

t BM (min)	κ	λ
0	1,591	835,699
2	1,594	1227,873
6	0,835	545,441
10	0,858	426,989
20	0,779	147,629
30	2,169	98,063
45	0,619	85,864



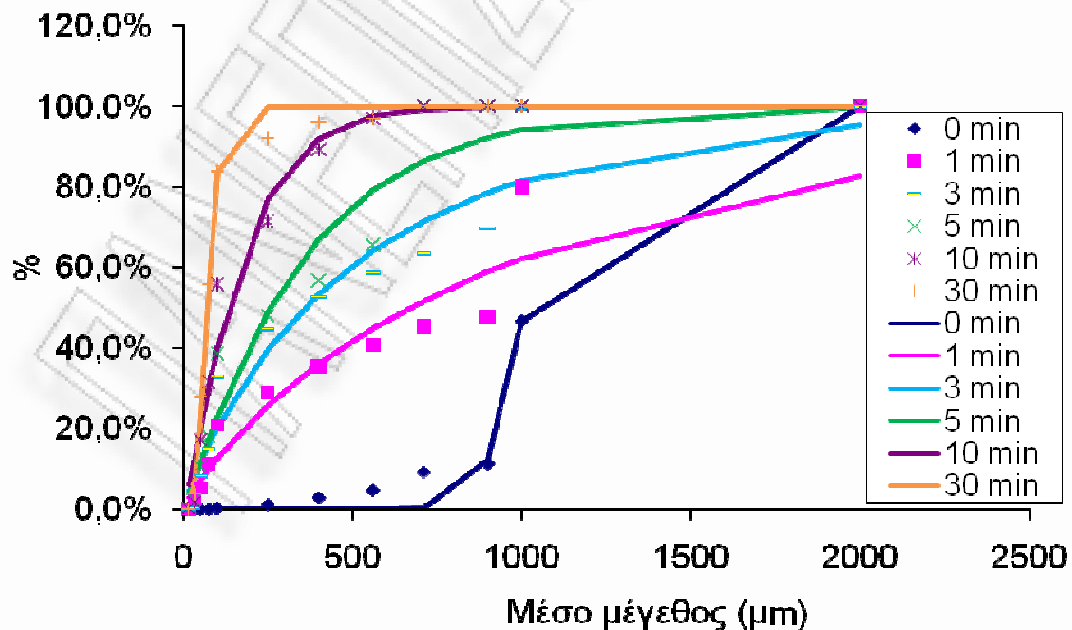
Σχήμα 6-9: Η παράμετρος κ της κατανομής Weibull συναρτήσει του χρόνου άλεσης



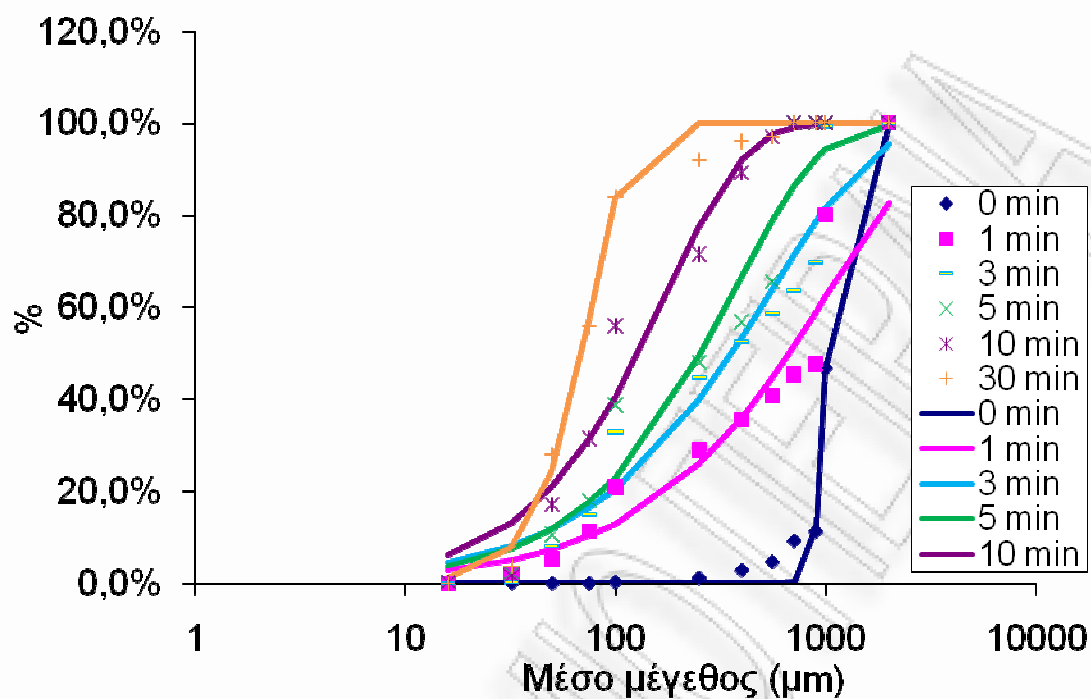
Σχήμα 6-10: Η παράμετρος λ της κατανομής Weibull συναρτῆσει του χρόνου ἄλεσης

6.1.3 Ελαιοπυρήνας

Οι χρόνοι ἄλεσης για τον ελαιοπυρήνα ἦταν 1,3,5,10,15 και 30 min. Ακολουθεῖ το συγκεντρωτικό διάγραμμα με την κοκκομετρία στους διάφορους χρόνους ἄλεσης και στο απροκατέργαστο



Σχήμα 6-11: Συγκεντρωτικό διάγραμμα κατανομῆς σωματιδίων για τους διάφορους χρόνους ἄλεσης και σύγκριση με τις θεωρητικές καμπυλές

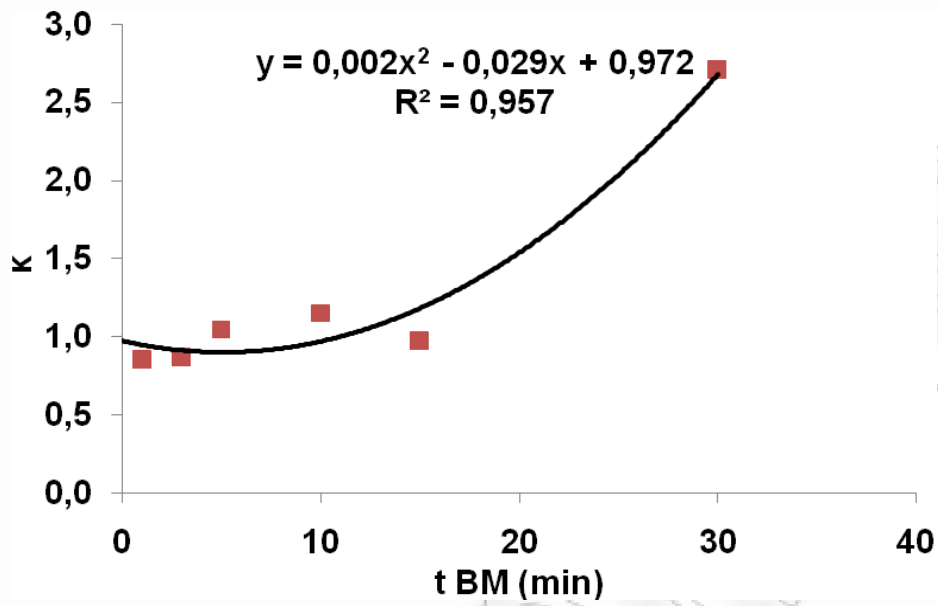


Σχήμα 6-12: Συγκεντρωτικό διάγραμμα αθροιστικής κατανομής σωματιδίων για τους διάφορους χρόνους άλεσης και σύγκριση με τις θεωρητικές καμπυλές

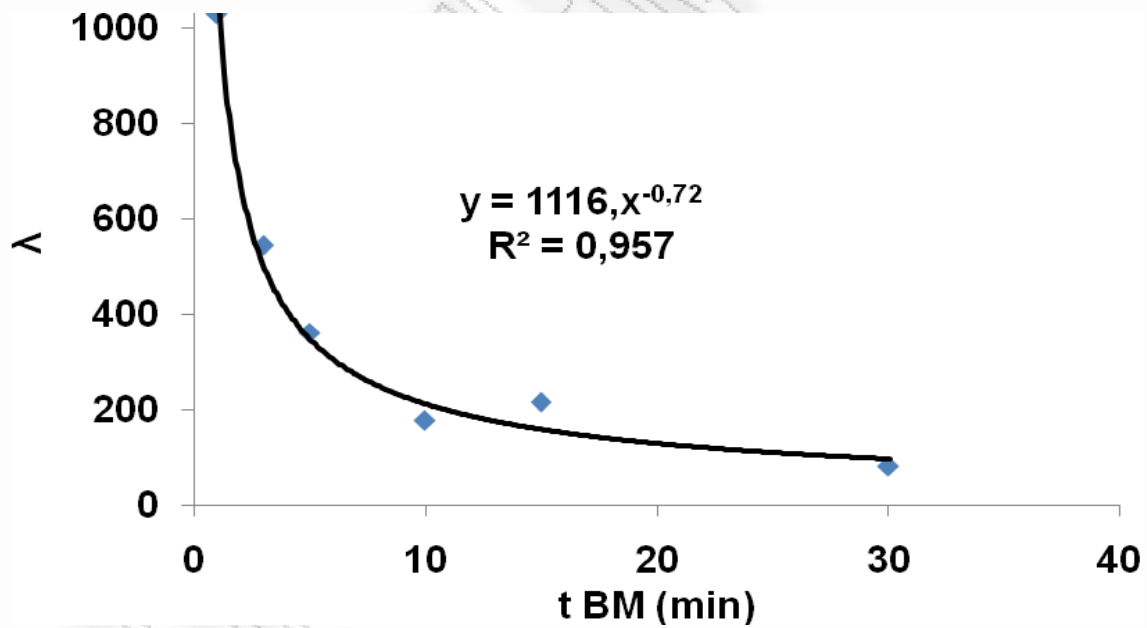
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων κ,λ για τον ελαιοπυρήνα σε όλους τους χρόνους άλεσης και ακολουθεί το αντίστοιχο γράφημα.

Πίνακας 6-3: Συγκεντρωτικός πίνακας για τις τιμές των κ,λ συναρτήσει του χρόνου άλεσης

t BM (min)	κ	λ
0	14,817	1032,139
1	0,849	1029,378
3	0,867	544,981
5	1,040	362,288
10	1,147	177,149
15	0,970	214,624
30	2,712	80,015



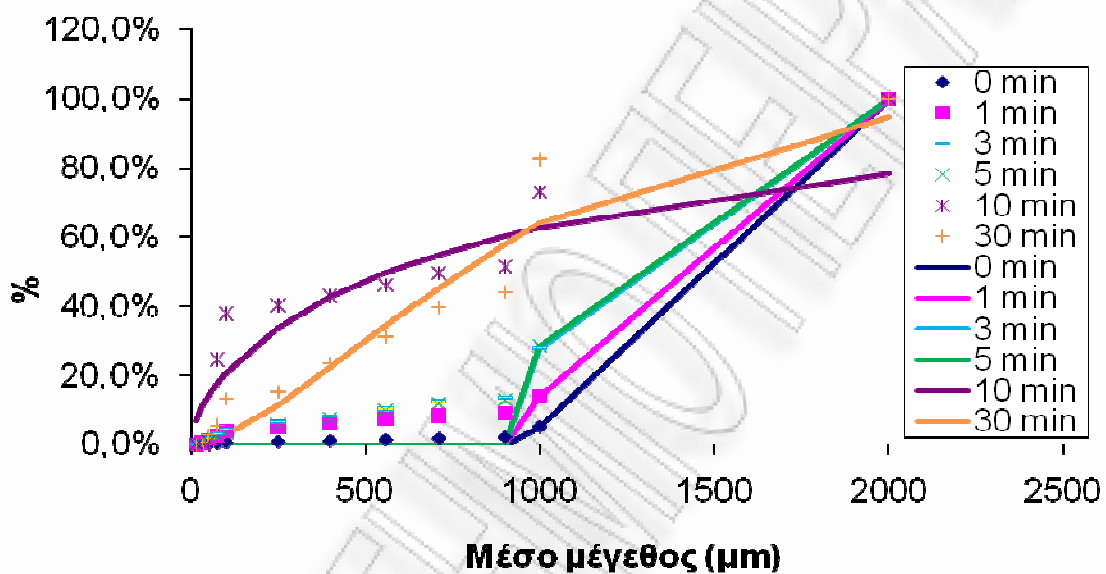
Σχήμα 6-13: Η παράμετρος k της κατανομής Weibull συναρτίζεται του χρόνου άλεσης



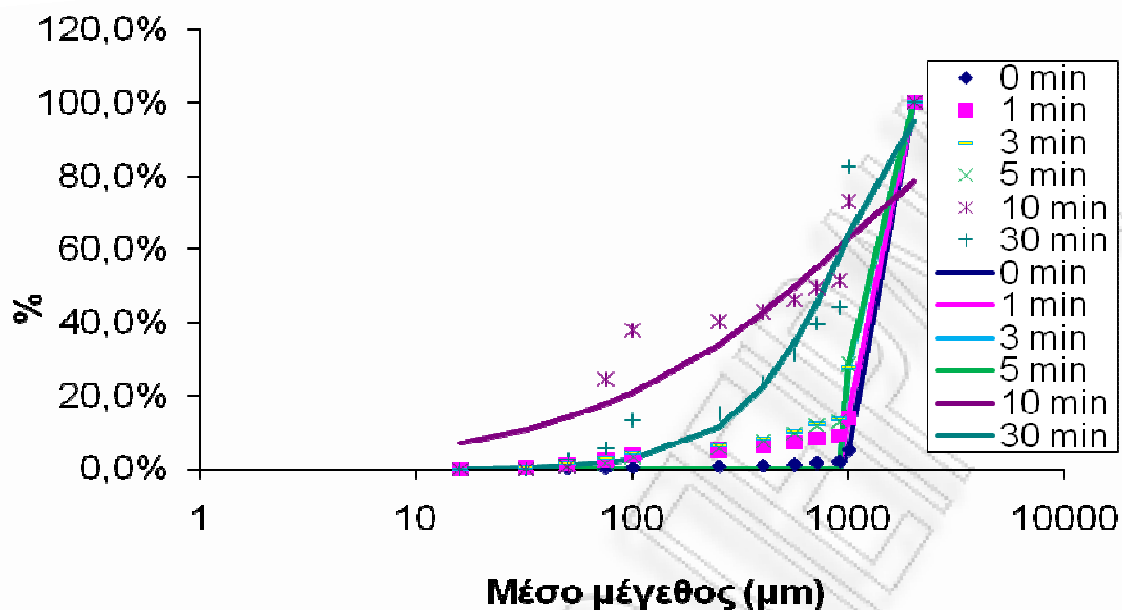
Σχήμα 6-14: Η παράμετρος λ της κατανομής Weibull συναρτίζεται του χρόνου άλεσης

6.1.4 Κότσαλό καλαμποκιού

Οι χρόνοι άλεσης για το κότσαλο καλαμποκιού ήταν 1,3,5,10,15 και 30 min. Ακολουθεί το συγκεντρωτικό διάγραμμα με την κοκκομετρία στους διάφορους χρόνους άλεσης και στο απροκατέργαστο



Σχήμα 6-15: Συγκεντρωτικό διάγραμμα κατανομής σωματιδίων για τους διάφορους χρόνους άλεσης και σύγκριση με τις θεωρητικές καμπυλές

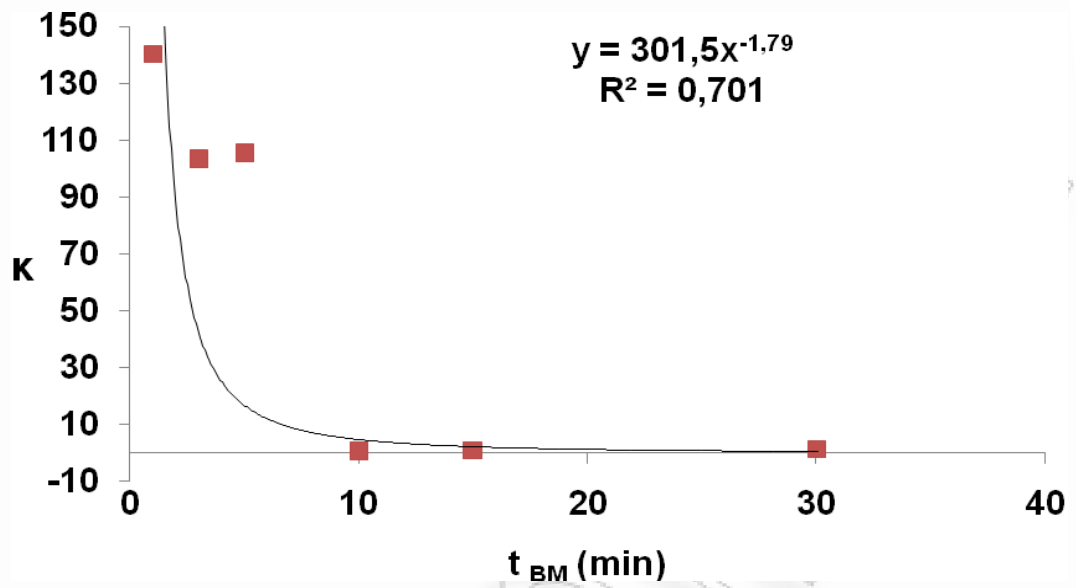


Σχήμα 6-16: Συγκεντρωτικό διάγραμμα αθροιστικής κατανομής σωματιδίων για τους διάφορους χρόνους άλεσης και σύγκριση με τις θεωρητικές καμπυλές

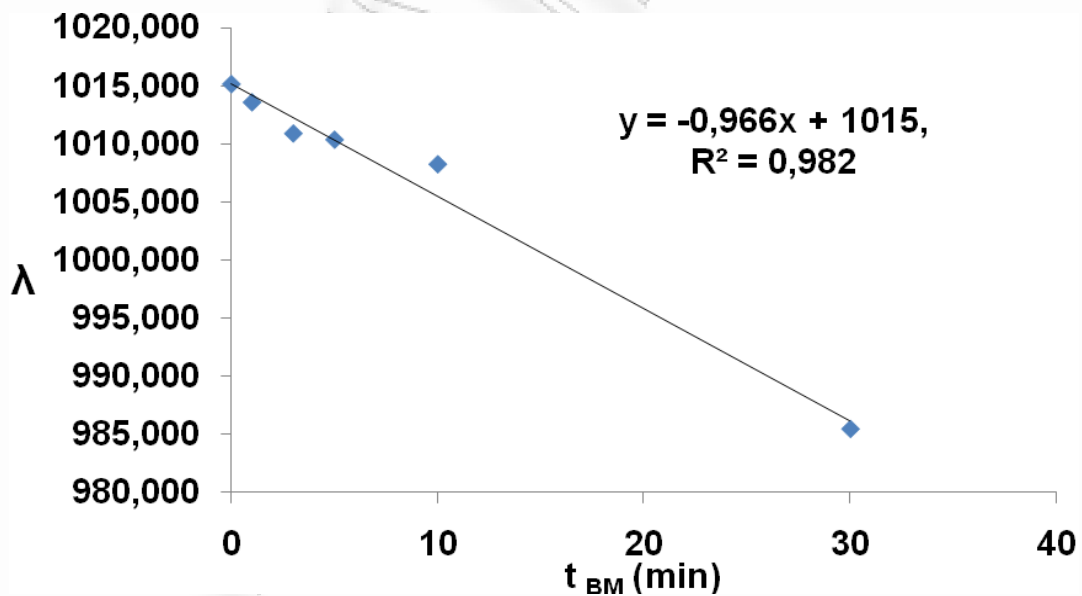
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων κ,λ για το κότσαλο καλαμποκιού σε όλους τους χρόνους άλεσης και ακολουθεί το αντίστοιχο γράφημα.

Πίνακας 6-4: Συγκεντρωτικός πίνακας για τις τιμές των κ,λ συναρτήσει του χρόνου άλεσης

t BM (min)	κ	λ
0	194,201	1015,190
1	140,391	1013,626
3	103,135	1010,933
5	105,330	1010,399
10	0,630	1008,283
15	1,099	304,720
30	1,528	985,458



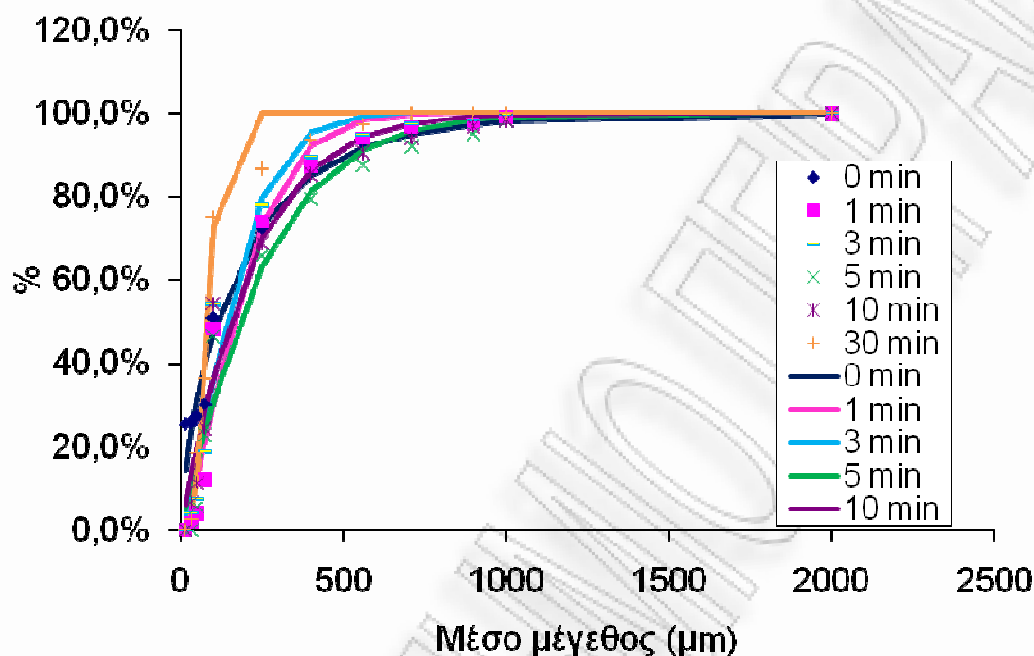
Σχήμα 6-17: Η παράμετρος κ της κατανομής Weibull συναρτήσσει του χρόνου άλεσης



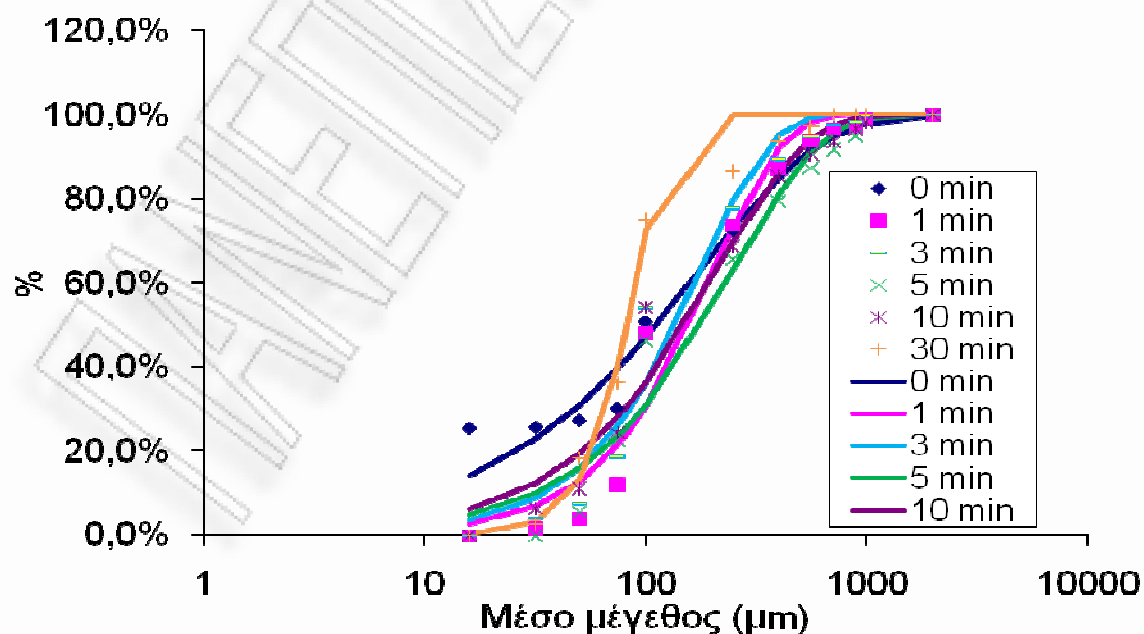
Σχήμα 6-18: Η παράμετρος λ της κατανομής Weibull συναρτήσσει του χρόνου άλεσης

6.1.5 Πριονίδι πεύκου

Οι χρόνοι άλεσης για το πριονίδι πεύκου ήταν 1,3,5,10,15 και 30 min. Ακολουθεί το συγκεντρωτικό διάγραμμα με την κοκκομετρία στους διάφορους χρόνους άλεσης και στο απροκατέργαστο



Σχήμα 6-19: Συγκεντρωτικό διάγραμμα κατανομής σωματιδίων για τους διάφορους χρόνους άλεσης και σύγκριση με τις θεωρητικές καμπυλές

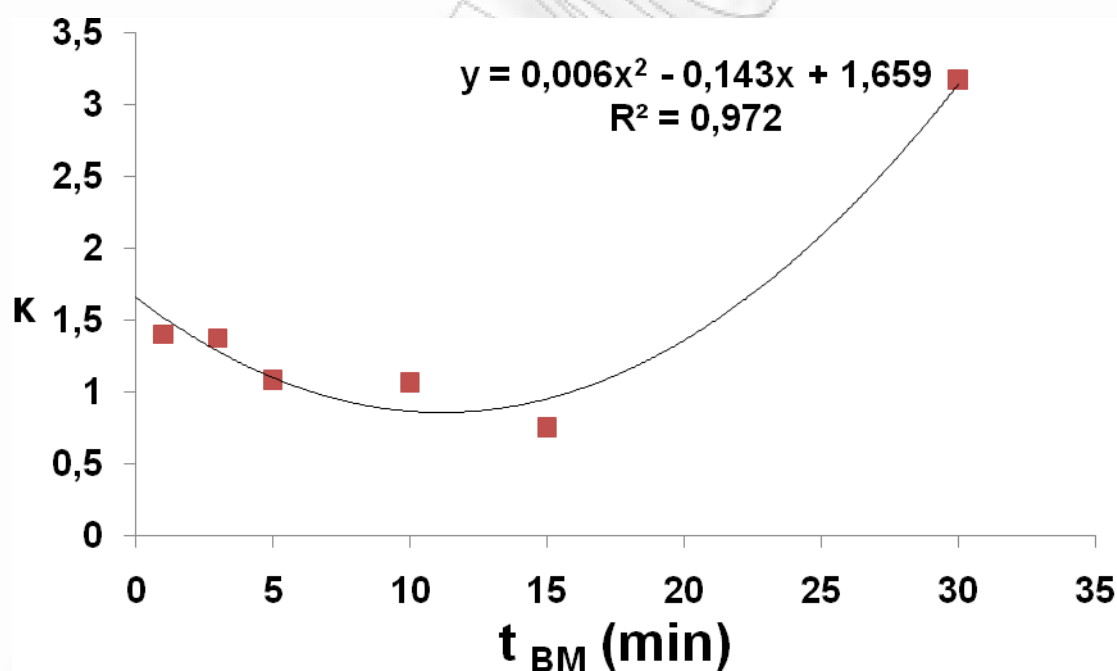


Σχήμα 6-19: Συγκεντρωτικό διάγραμμα αθροιστικής κατανομής σωματιδίων για τους διάφορους χρόνους άλεσης και σύγκριση με τις θεωρητικές καμπυλές

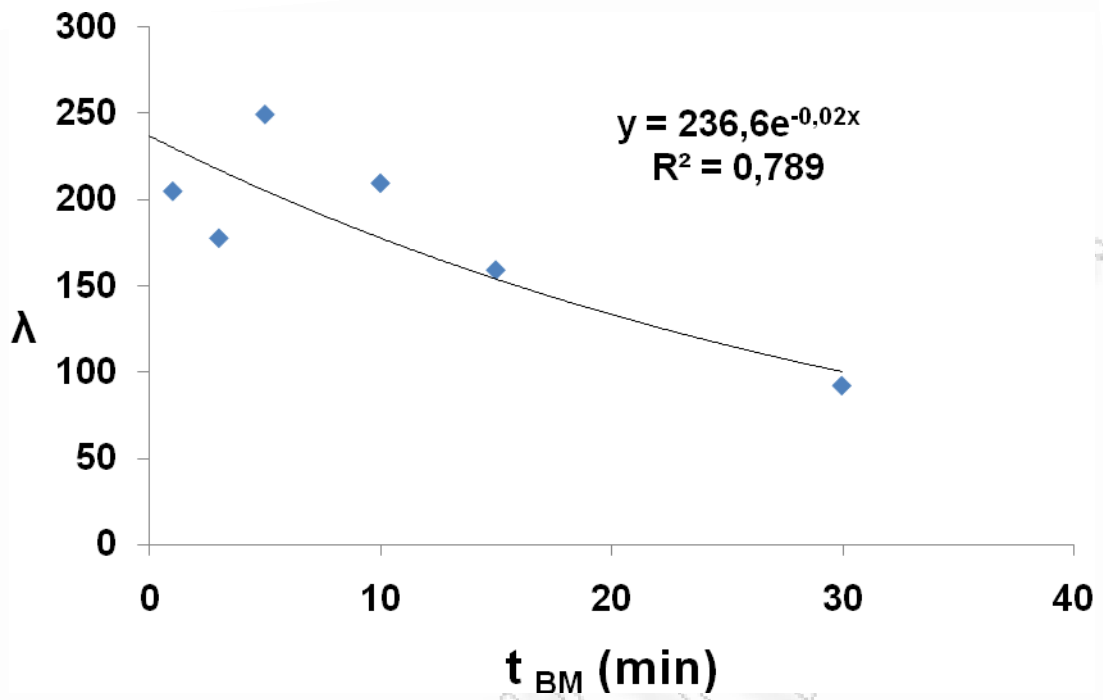
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων κ,λ για το πριονίδι πεύκου σε όλους τους χρόνους άλεσης και ακολουθεί το αντίστοιχο γράφημα.

Πίνακας 6-5: Συγκεντρωτικός πίνακας για τις τιμές των κ,λ συναρτήσει του χρόνου άλεσης

t BM (min)	κ	λ
0	0,785	175,664
1	1,405	204,805
3	1,379	177,573
5	1,089	249,429
10	1,072	209,496
15	0,759	159,019
30	3,173	91,889



Σχήμα 6-20: Η παράμετρος κ της κατανομής Weibull συναρτήσει του χρόνου άλεσης



Σχήμα 6-21: Η παράμετρος λ της κατανομής Weibull συναρτήσσει του χρόνου άλεσης

6.2. ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΗΣ ΑΛΕΣΗΣ

Στο παρόν υποκεφάλαιο παραθέτονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης χρωστικής ουσίας methylene blue από τα προαναφερθέντα υλικά, μετά από άλεση σε συγκεκριμενους χρόνους, με σκοπό την ανάδειξη του χρόνου εκείνου όπου μεγιστοποιείται η προσροφητική ικανότητα.

i. Εξισώσεις κινητικής προσρόφησης

Η κινητική της προσρόφησης του methylene blue σε διάφορα υλικά έχει μελετηθεί εκτεταμένα χρησιμοποιώντας διάφορες εξισώσεις που την περιγράφουν. Μια από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες είναι αυτή του Lagergren, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$q_e - q = q_e \cdot e^{-k \cdot t} \quad (1)$$

όπου,

$q_e \sim [\text{mg/g}]$: το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε για $t \rightarrow \infty$

$q \sim [\text{mg/g}]$: το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε σε χρόνο t

$k \sim [\text{min}^{-1}]$: η σταθέρα κινητικής για ψευδο-πρώτης τάξης αντίδραση

Επιπλέον, ισχύει ότι:

$$q_e = (C_0 - C_e) V / m \quad \text{και} \quad q = (C_0 - C) V / m \quad (2),(3)$$

όπου,

$C_0 \sim [\text{mg/L}]$: η αρχική συγκέντρωση του methylene blue

$C_e \sim [\text{mg/L}]$: η συγκέντρωση του methylene blue για $t \rightarrow \infty$

$C \sim [\text{mg/L}]$: η συγκέντρωση του methylene blue σε χρόνο t

$V \sim [\text{L}]$: ο όγκος τους διαλύματος

$m \sim [\text{g}]$: η μάζα του προσροφητικού υλικού

Σε όλα τα πειράματα για όλα τα υλικά η μάζα του προσροφητικού υλικού ήταν 1g και ο όγκος του διαλύματος 1L οπότε, οι σχέσεις (2),(3) γίνονται

$$q_e = C_0 - C_e \text{ και } q = C_0 - C$$

Στη συνέχεια, λογαριθμίζοντας τη σχέση (1) έχουμε,

$$\ln(q_e - q) = \ln q - k \cdot t \quad (4)$$

Επίσης, η παράμετρος A%, που παριστάνει το ποσοστό χρωστικής που προσροφήθηκε προκύπτει από τη σχέση:

$$A(\%) = q_e / C_0$$

Ακόμα, ισχύει:

$$\ln\left(\frac{C - C_\infty}{C_0 - C_\infty}\right) = -k \cdot t \Rightarrow \ln(C - C_\infty) = \ln(C_0 - C_\infty) - k \cdot t \quad (5)$$

από την οποία προκύπτει η ακόλουθη σχέση

$$C_{\text{θεωρητικό}} = C_\infty + (C_0 - C_\infty) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (6)$$

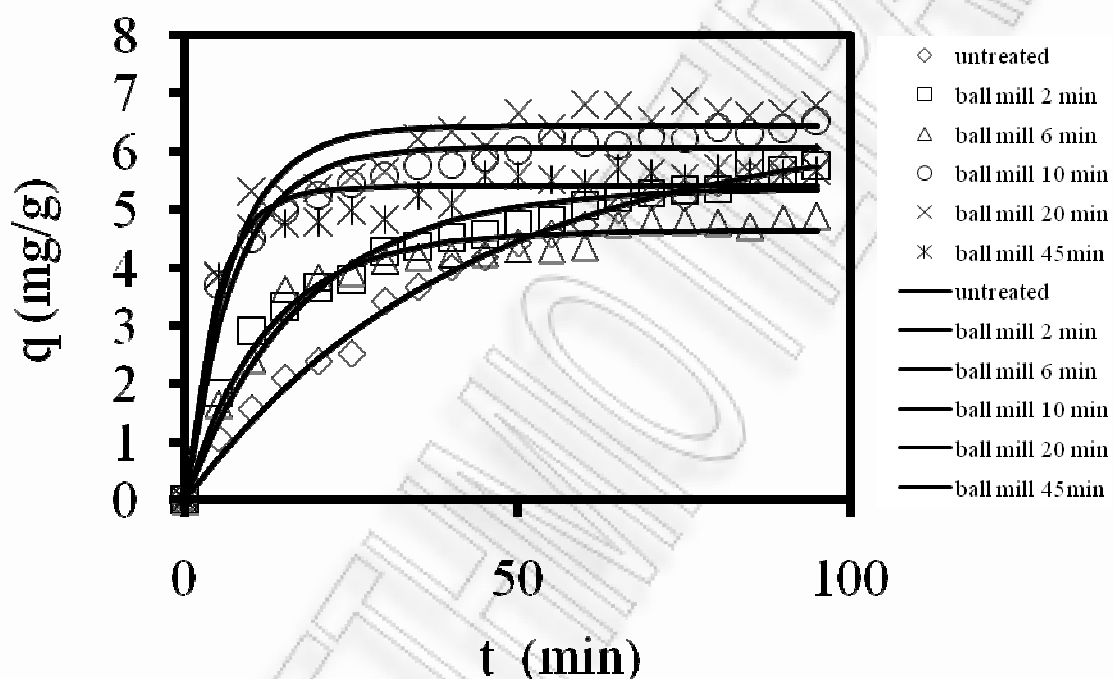
Τέλος υπολογίζουμε το τυπικό σφάλμα απόκλισης

$$s = \sqrt{\frac{\sum(C - C_{\text{θεωρητικό}})^2}{n - p}} \text{ όπου } n \text{ οι μετρήσεις που κάναμε (n=20) και } p \text{ οι παράμετροι}$$

(p=3, δηλ. a, b, C_∞). Για τις διάφορες τιμές C_∞ που υποθέτουμε θα έχουμε και τις αντίστοιχες αποκλίσεις s. Για την μικρότερη τιμή του s (αυτή που πλησιάζει περισσότερο το 0) θα έχουμε και την βέλτιστη τιμή του C_∞, C₀ και k. Για αυτές τις τιμές υπολογίζουμε το C_{θεωρητικό} και κάνουμε την γραφική παράστασή του συναρτήσει του χρόνου.

6.2.1 Άχυρο σιταριού

Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες προσρόφησης για κάθε χρόνο άλεσης, όπως προέκυψαν από τη λήψη 20 μετρήσεων ανα 5 λεπτά και στα οποία υπολογίζεται το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε ανα μονάδα μάζας υλικού



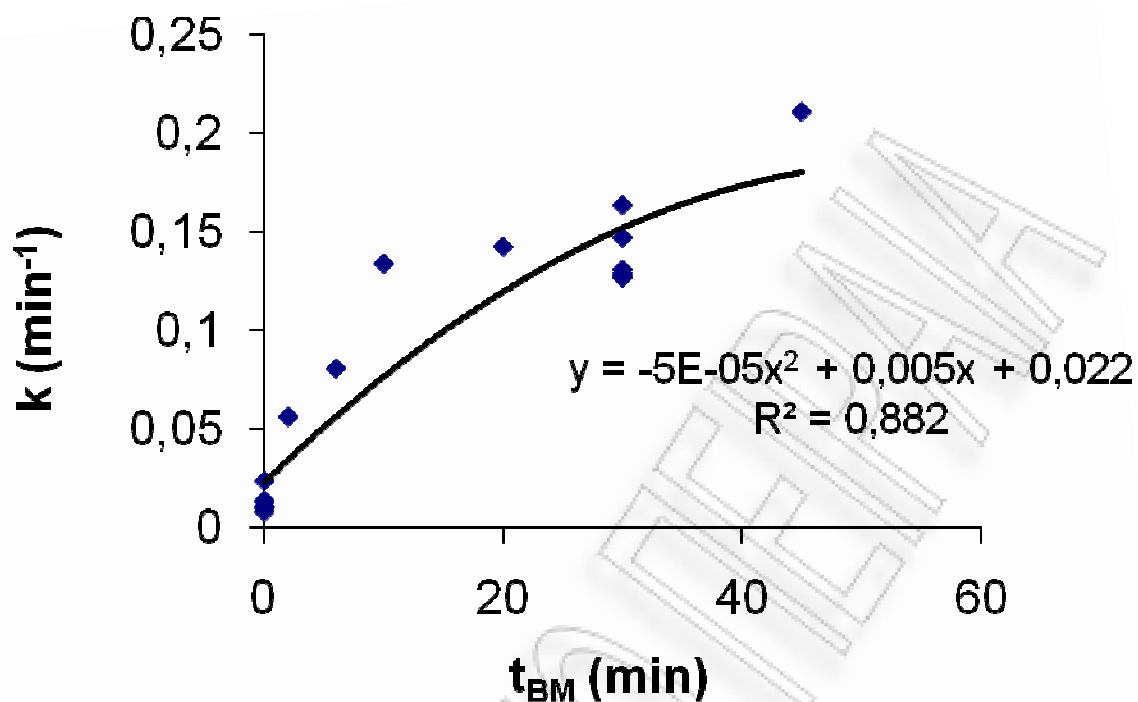
Σχήμα 6-22: Συγκεντρωτικό διάγραμμα του ποσού χρωστικής που προσροφήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για κάθε χρόνο άλεσης

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τρία ακόμα διαγράμματα τα οποία παρουσιάζουν: α) τη σταθερά της κινητικής της προσρόφησης $k \sim (\text{min}^{-1})$, για κάθε χρόνο άλεσης, β) το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε ανα μονάδα όγκου, και γ) το ποσοστό χρωστικής που προσροφήθηκε σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση καθώς επίσης και συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές τους.

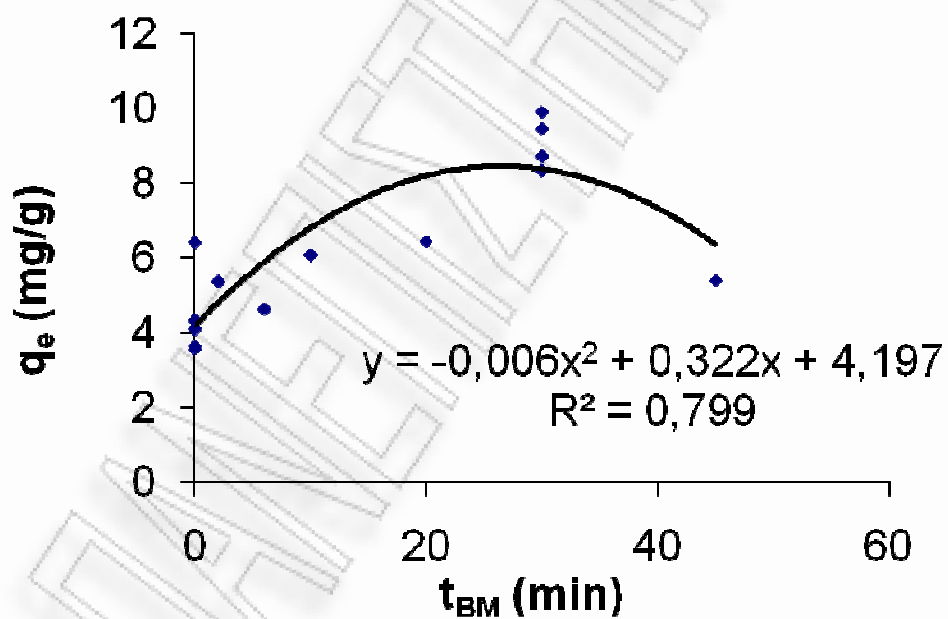
Ετσι, για το άχυρο σιταριού προκύπτει,

Πίνακας 6-6: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των $k, q_e, A\%$ συναρτήσει του χρόνου άλεσης

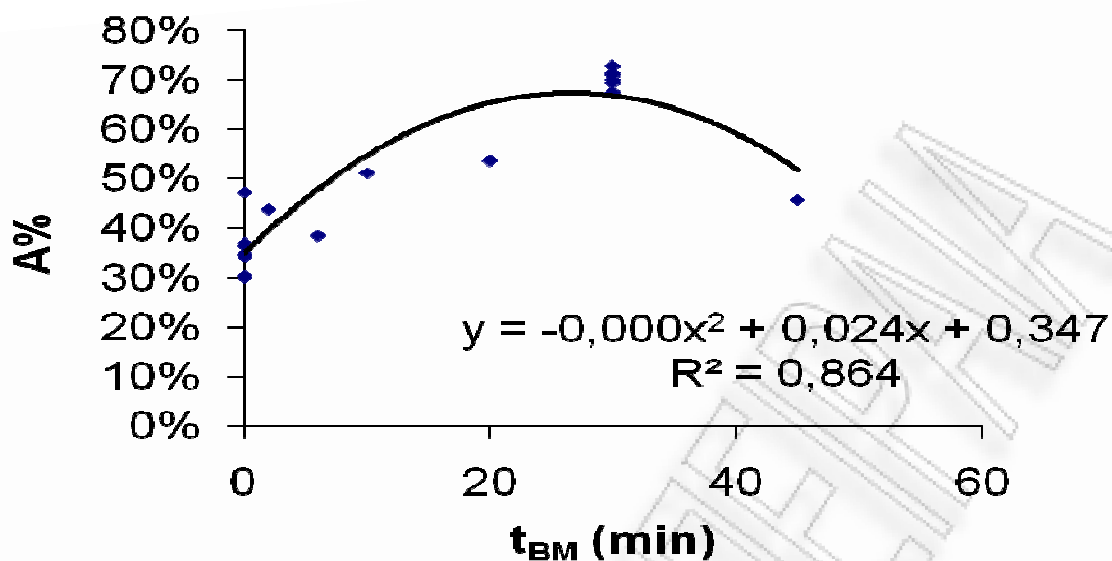
t (min) BM	k	qe	A%
0	0,0238	6,41	47,2%
0	0,0562	5,37	43,8%
0	0,0807	4,63	38,5%
0	0,1338	6,07	51,1%
0	0,1425	6,44	53,7%
0	0,2107	5,40	45,7%
0	0,0137	3,56	29,9%
2	0,0108	3,64	30,4%
6	0,0097	4,31	36,3%
10	0,0105	4,34	37,0%
20	0,0080	4,14	34,7%
30	0,0130	4,08	34,2%
30	0,1266	9,89	71,4%
30	0,1470	8,32	67,5%
30	0,1276	8,72	69,4%
30	0,1307	8,70	70,0%
30	0,1290	9,45	72,8%
45	0,1635	8,33	70,8%



Σχήμα 6-23: Η σταθερά προσρόφησης k συναρτήσει του χρόνου άλεσης



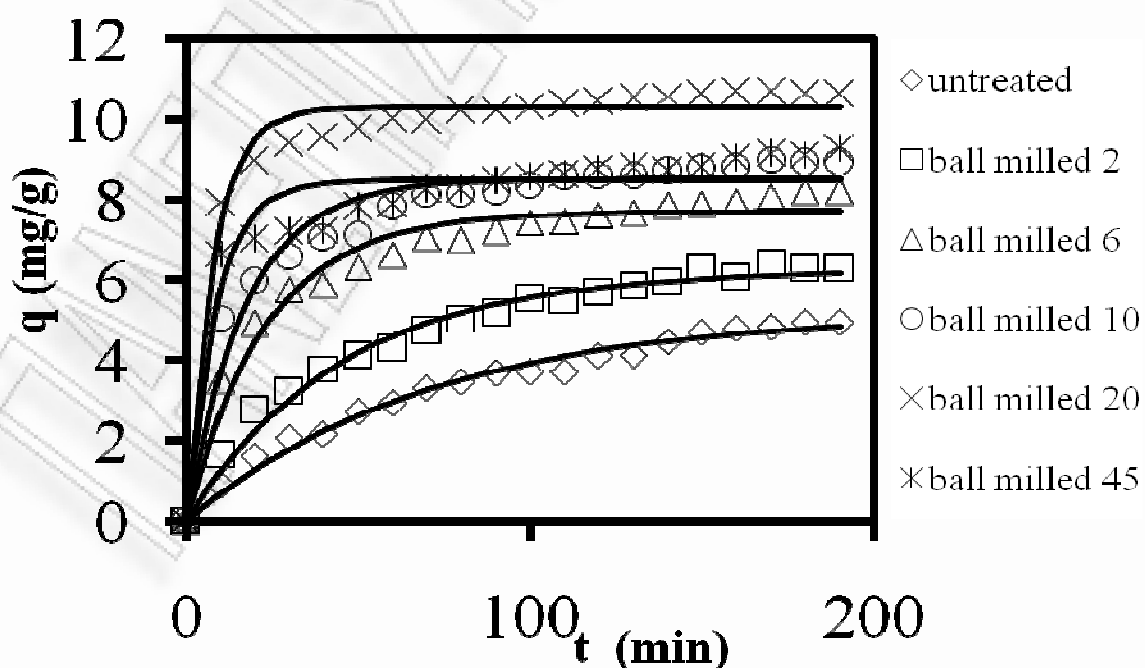
Σχήμα 6-24: Το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε, q_e συναρτήσει του χρόνου άλεσης



Σχήμα 6-25: Το ποσοστό χρωστικής που προσροφήθηκε, A% συναρτήσει του χρόνου άλεσης

6.2.2 Άγυρο κριθαριού

Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες προσρόφησης για κάθε χρόνο άλεσης, όπως προέκυψαν από τη λήψη 20 μετρήσεων ανα 5 λεπτά και στα οποία υπολογίζεται το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε ανα μονάδα μάζας υλικού.



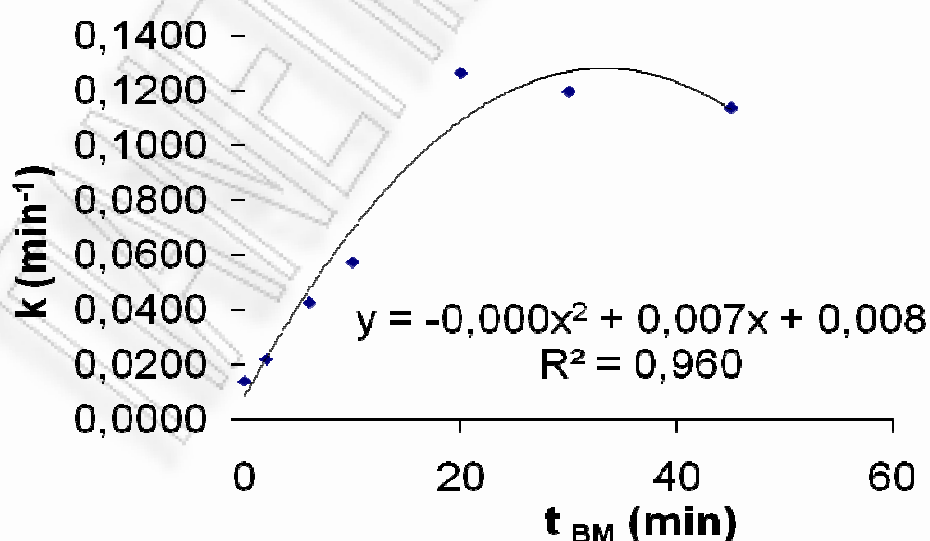
Σχήμα 6-26: Συγκεντρωτικό διάγραμμα του ποσού χρωστικής που προσροφήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για κάθε χρόνο άλεσης

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τρία ακόμα διαγράμματα τα οποία παρουσιάζουν: α) τη σταθερά της κινητικής της προσρόφησης $k \sim (\text{min}^{-1})$, για κάθε χρόνο άλεσης, β) το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε ανα μονάδα όγκου, και γ) το ποσοστό χρωστικής που προσροφήθηκε σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση καθώς επίσης και συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές τους.

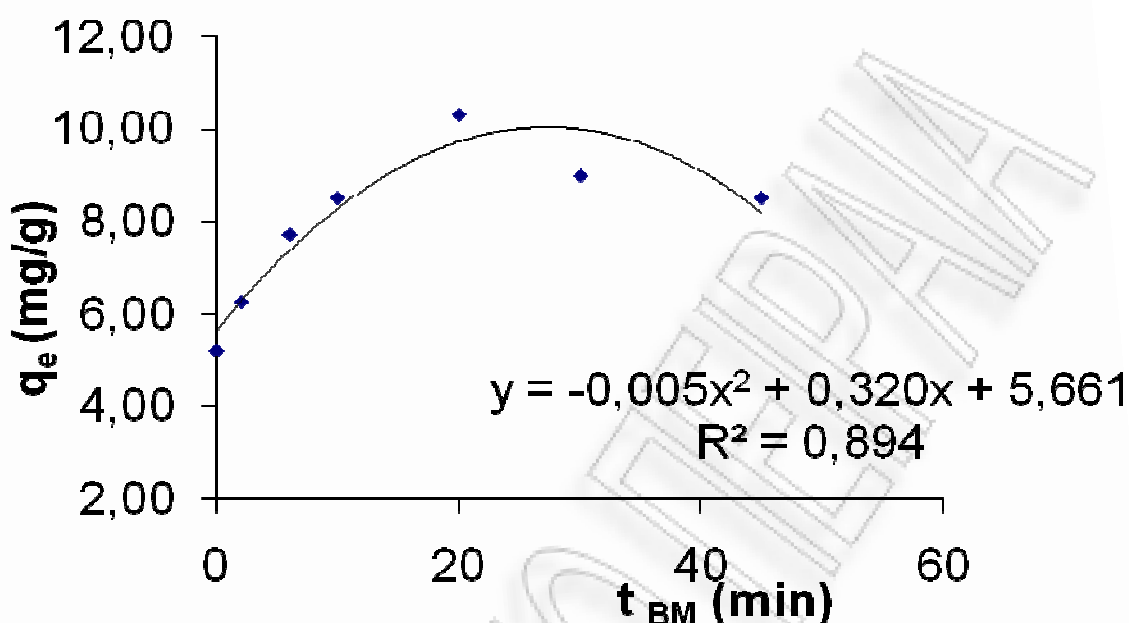
Ετσι, για το άχυρο κριθαριού προκύπτει,

Πίνακας 6-7: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των $k, q_e, A\%$ συναρτήσει του χρόνου άλεσης

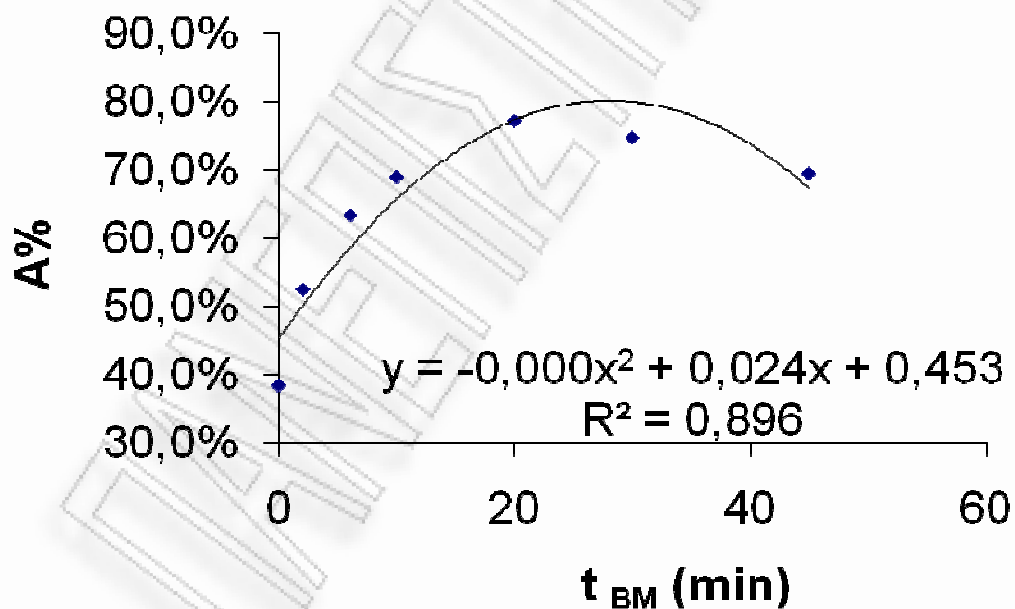
t (min) BM	k	qe	A%
0	0,0142	5,20	38,4%
2	0,0222	6,26	52,5%
6	0,0429	7,72	63,3%
10	0,0576	8,52	68,9%
20	0,1264	10,31	77,3%
30	0,1197	8,97	74,8%
45	0,1137	8,51	69,5%



Σχήμα 6-27: Η σταθερά προσρόφησης k συναρτήσει του χρόνου άλεσης



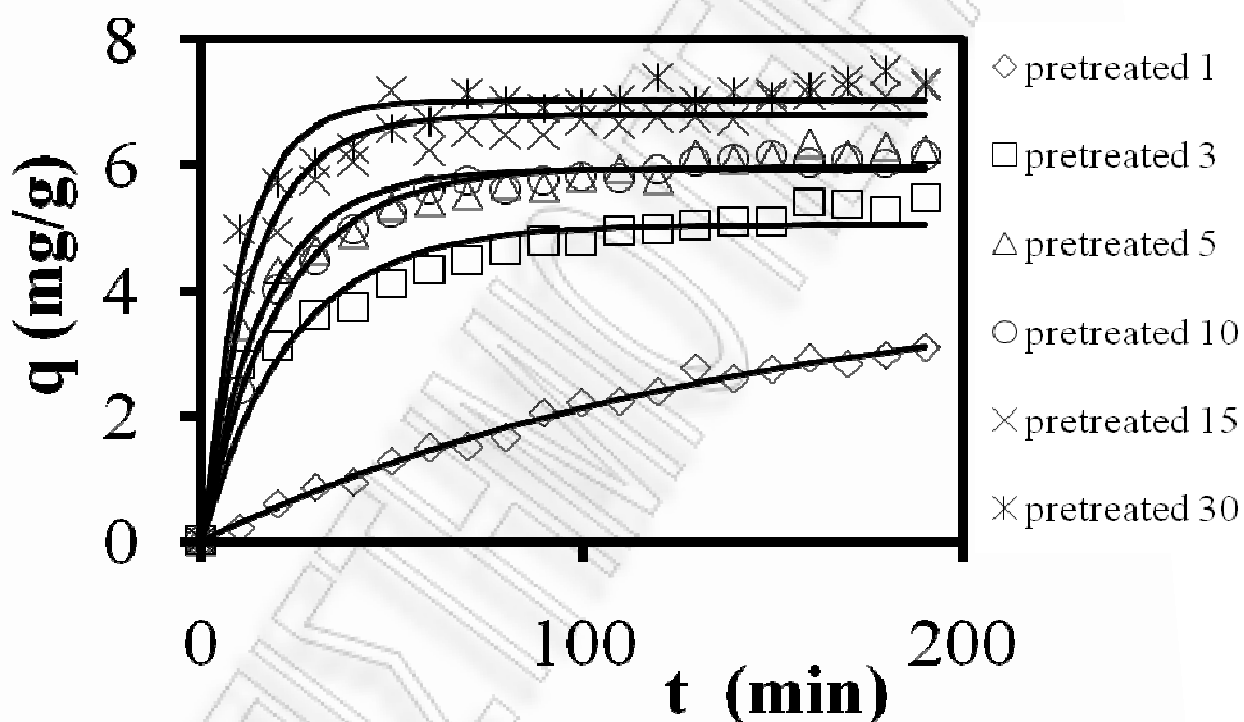
Σχήμα 6-28: Το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε, q_e συναρτήσει του χρόνου άλεσης



Σχήμα 6-29: Το ποσοστό χρωστικής που προσροφήθηκε, $A\%$ συναρτήσει του χρόνου άλεσης

6.2.3 Ελαιοπυρήνας

Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες προσρόφησης για κάθε χρόνο άλεσης, όπως προέκυψαν από τη λήψη 20 μετρήσεων ανα 5 λεπτά και στα οποία υπολογίζεται το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε ανα μονάδα μάζας υλικού.



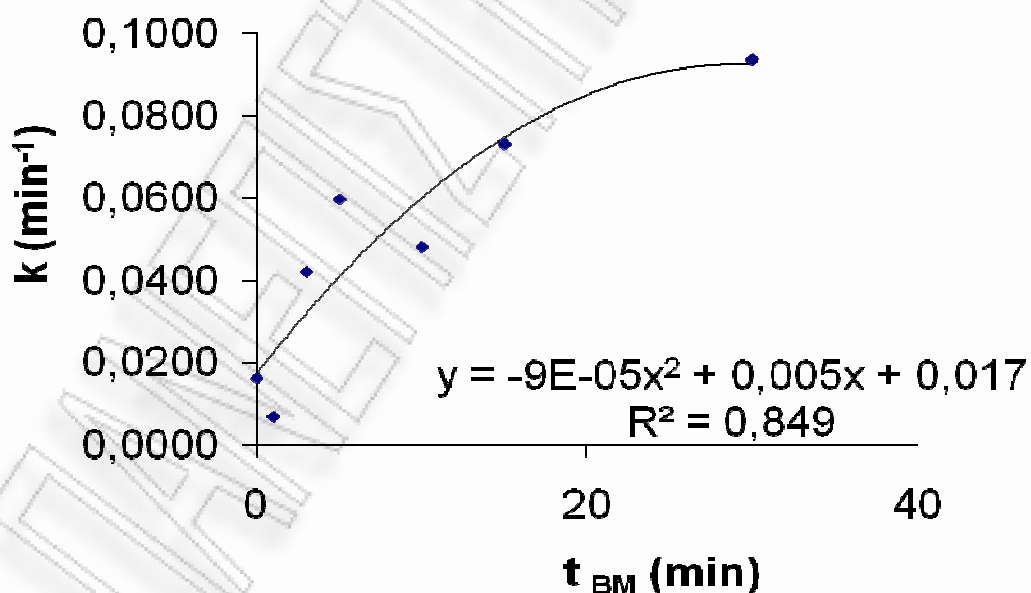
Σχήμα 6-30: Συγκεντρωτικό διάγραμμα του ποσού χρωστικής που προσροφήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για κάθε χρόνο άλεσης

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τρία ακόμα διαγράμματα τα οποία παρουσιάζουν: α) τη σταθερά της κινητικής της προσρόφησης $k \sim (\text{min}^{-1})$, για κάθε χρόνο άλεσης, β) το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε ανα μονάδα όγκου, και γ) το ποσοστό χρωστικής που προσροφήθηκε σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση καθώς επίσης και συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές τους.

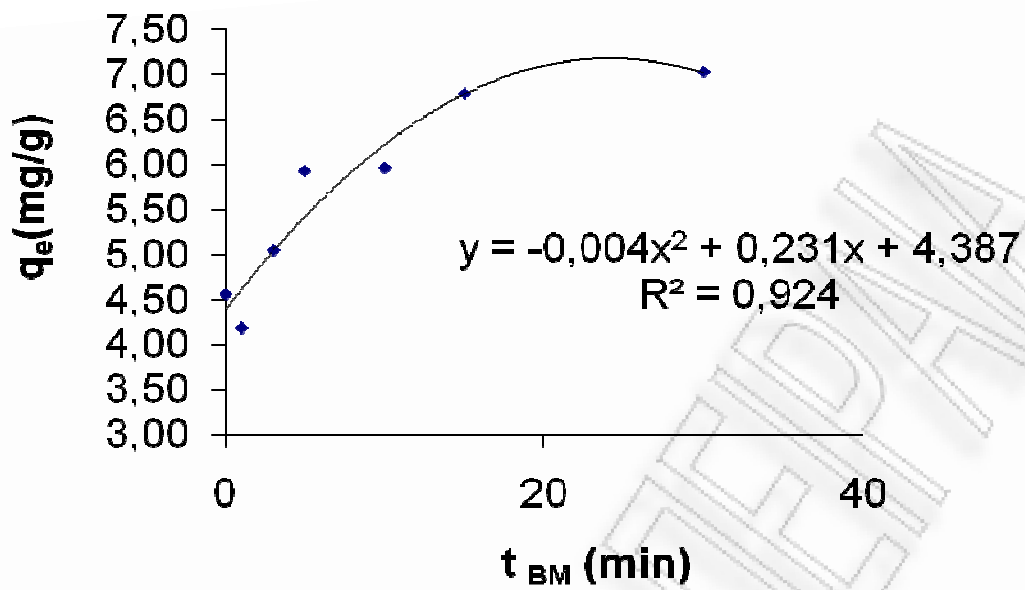
Έτσι, για τον ελαιοπυρήνα προκύπτει,

Πίνακας 6-8: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των $k, q_e, A\%$ συναρτήσει του χρόνου άλεσης

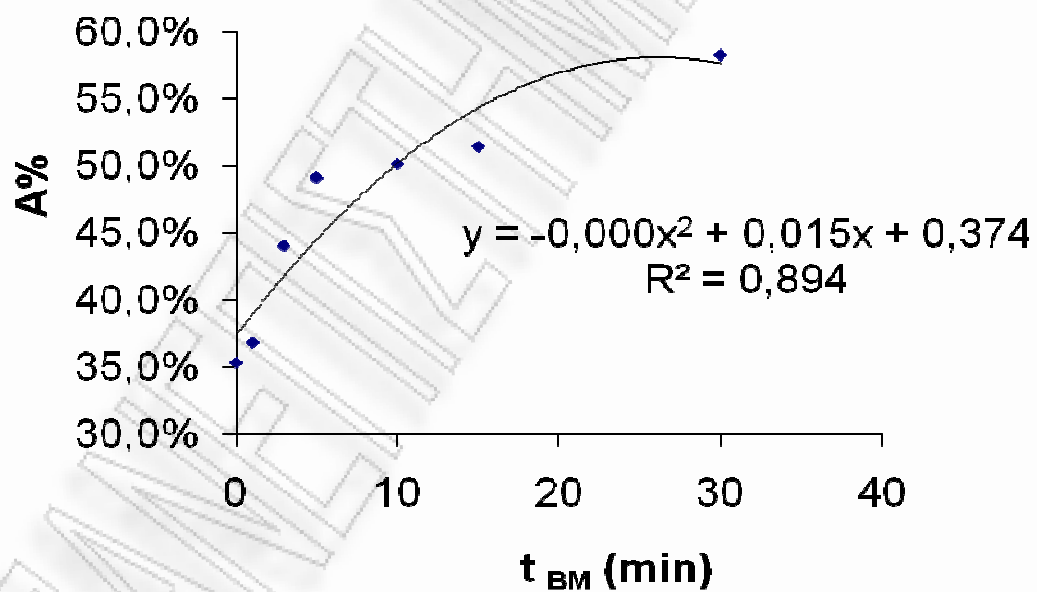
t (min) BM	k	q_e	A%
0	0,0164	4,55	35,3%
1	0,0071	4,18	36,8%
3	0,0422	5,04	44,0%
5	0,0598	5,92	49,1%
10	0,0483	5,96	50,1%
15	0,0733	6,78	51,4%
30	0,0937	7,02	58,3%



Σχήμα 6-31: Η σταθερά προσρόφησης k συναρτήσει του χρόνου άλεσης



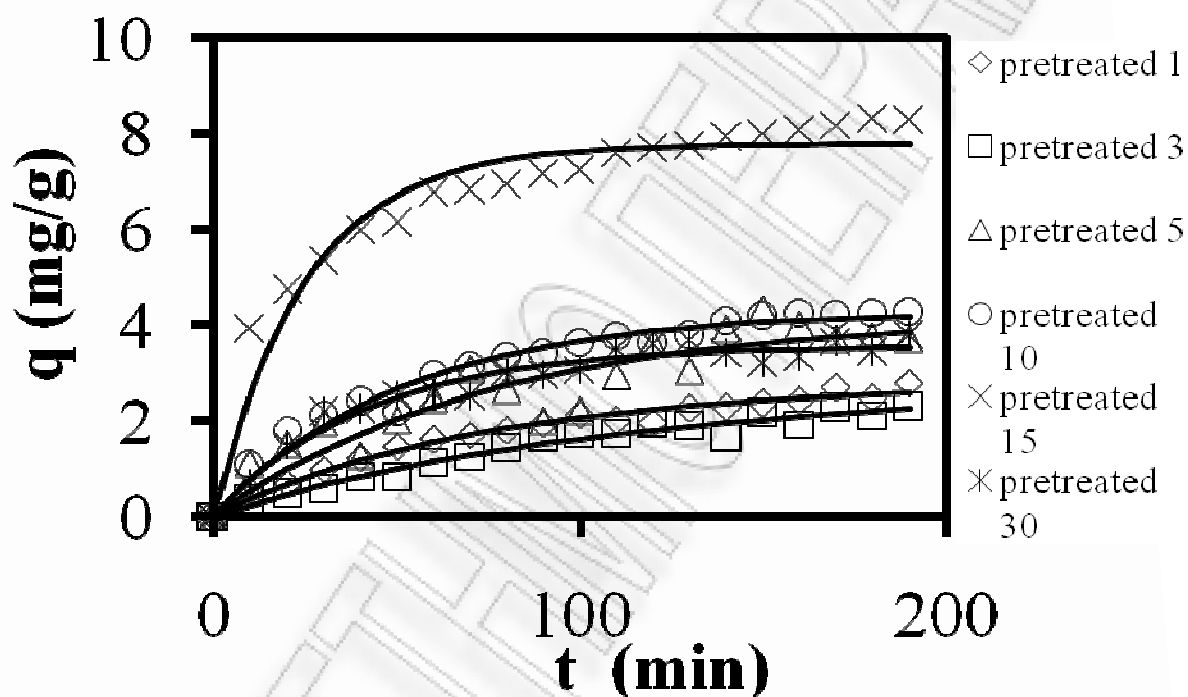
Σχήμα 6-32: Το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε, q_e συναρτήσει του χρόνου άλεσης



Σχήμα 6-33: Το ποσοστό χρωστικής που προσροφήθηκε, $A\%$ συναρτήσει του χρόνου άλεσης

6.2.4 Κότσαλο καλαμποκιού

Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες προσρόφησης για κάθε χρόνο άλεσης, όπως προέκυψαν από τη λήψη 20 μετρήσεων ανα 5 λεπτά και στα οποία υπολογίζεται το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε ανα μονάδα μάζας υλικού.



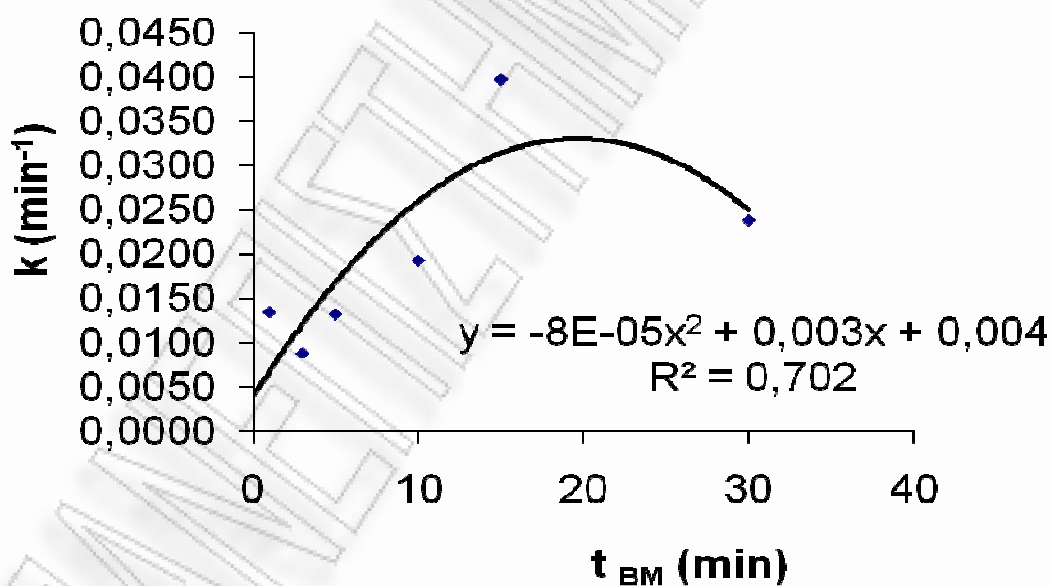
Σχήμα 6-34: Συγκεντρωτικό διάγραμμα του ποσού χρωστικής που προσροφήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για κάθε χρόνο άλεσης

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τρία ακόμα διαγράμματα τα οποία παρουσιάζουν: α) τη σταθερά της κινητικής της προσρόφησης $k \sim (\text{min}^{-1})$, για κάθε χρόνο άλεσης, β) το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε ανα μονάδα όγκου, και γ) το ποσοστό χρωστικής που προσροφήθηκε σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση καθώς επίσης και συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές τους.

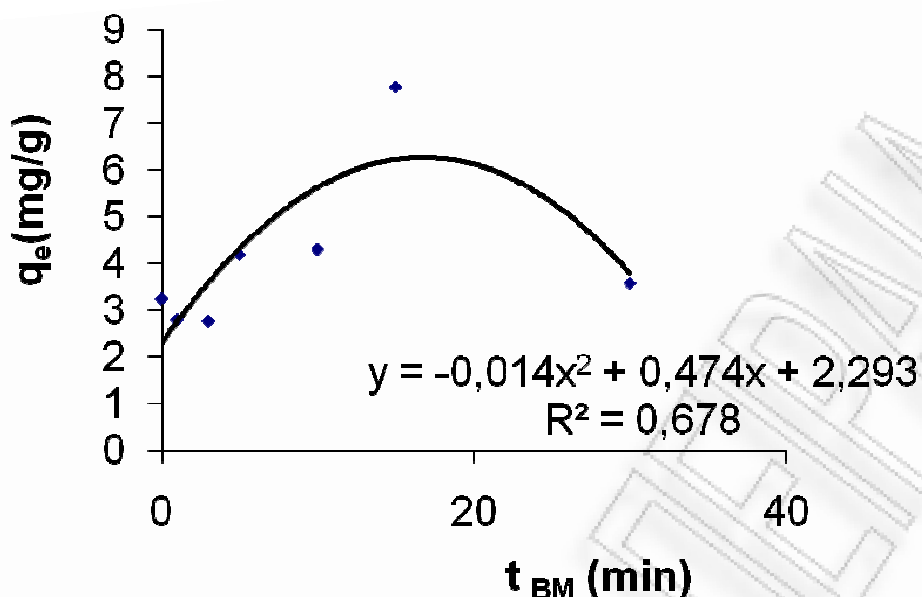
Ετσι, για το κότσαλο καλαμποκιού προκύπτει,

Πίνακας 6-9: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των $k, q_e, A\%$ συναρτήσει του χρόνου άλεσης

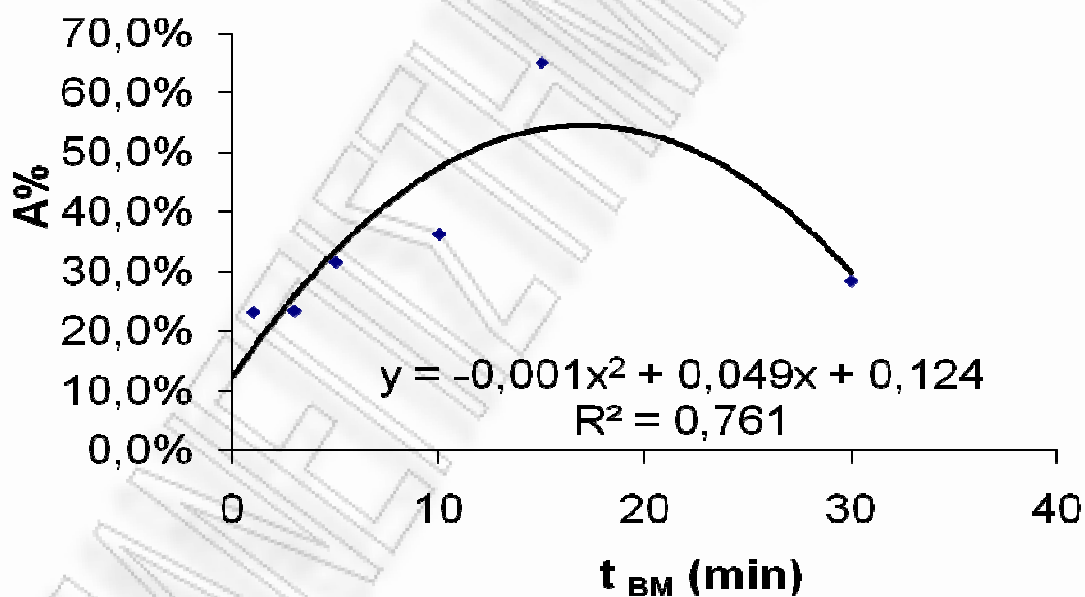
t (min) BM	k	qe	A%
0	0,0131	3,23	26,7%
1	0,0134	2,79	23,2%
3	0,0088	2,75	23,4%
5	0,0132	4,18	31,6%
10	0,0193	4,29	36,3%
15	0,0397	7,77	65,0%
30	0,0238	3,56	28,5%



Σχήμα 6-35: Η σταθερά προσρόφησης k συναρτήσει του χρόνου άλεσης



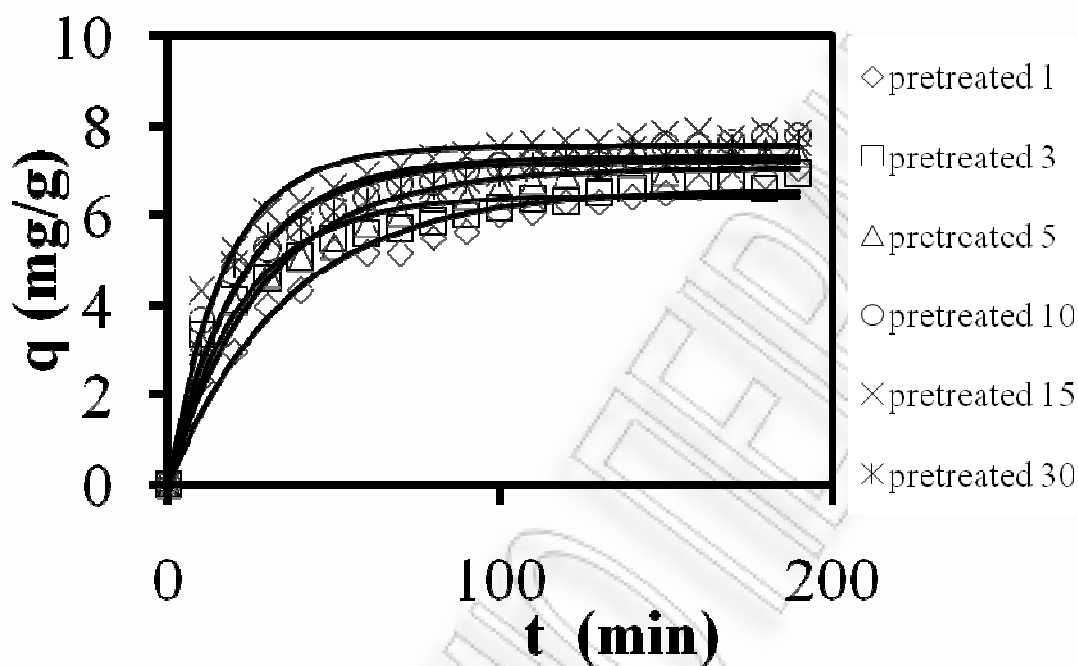
Σχήμα 6-36: Το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε, q_e συναρτήσει του χρόνου άλεσης



Σχήμα 6-37: Το ποσοστό χρωστικής που προσροφήθηκε, $A\%$ συναρτήσει του χρόνου άλεσης

6.2.5 Πριονίδι πεύκου

Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες προσρόφησης για κάθε χρόνο άλεσης, όπως προέκυψαν από τη λήψη 20 μετρήσεων ανα 5 λεπτά και στα οποία υπολογίζεται το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε ανα μονάδα μάζας υλικού.



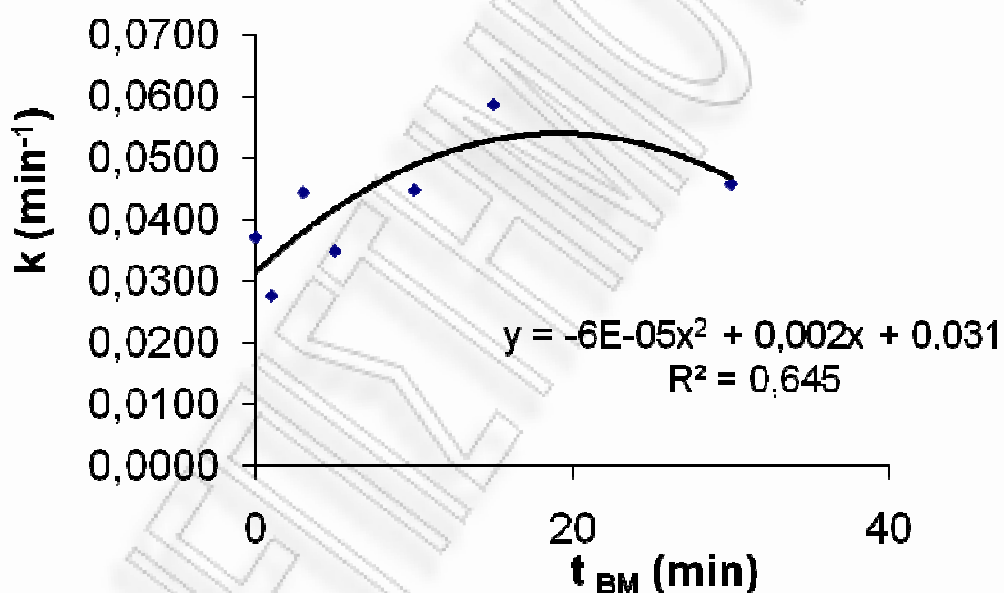
Σχήμα 6-38: Συγκεντρωτικό διάγραμμα του ποσού χρωστικής που προσροφήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για κάθε χρόνο άλεσης

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τρία ακόμα διαγράμματα τα οποία παρουσιάζουν: α) τη σταθερά της κινητικής της προσρόφησης $k \sim (\text{min}^{-1})$, για κάθε χρόνο άλεσης, β) το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε ανα μονάδα όγκου, και γ) το ποσοστό χρωστικής που προσροφήθηκε σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση καθώς επίσης και συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές τους.

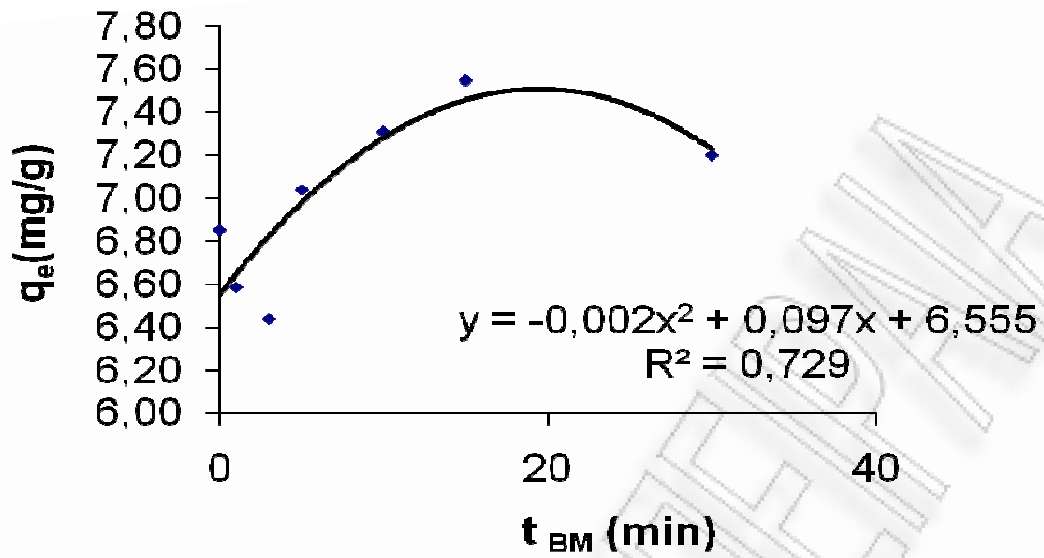
Ετσι, για το πριονίδι πεύκου προκύπτει,

Πίνακας 6-10: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των $k, q_e, A\%$ συναρτήσει του χρόνου άλεσης

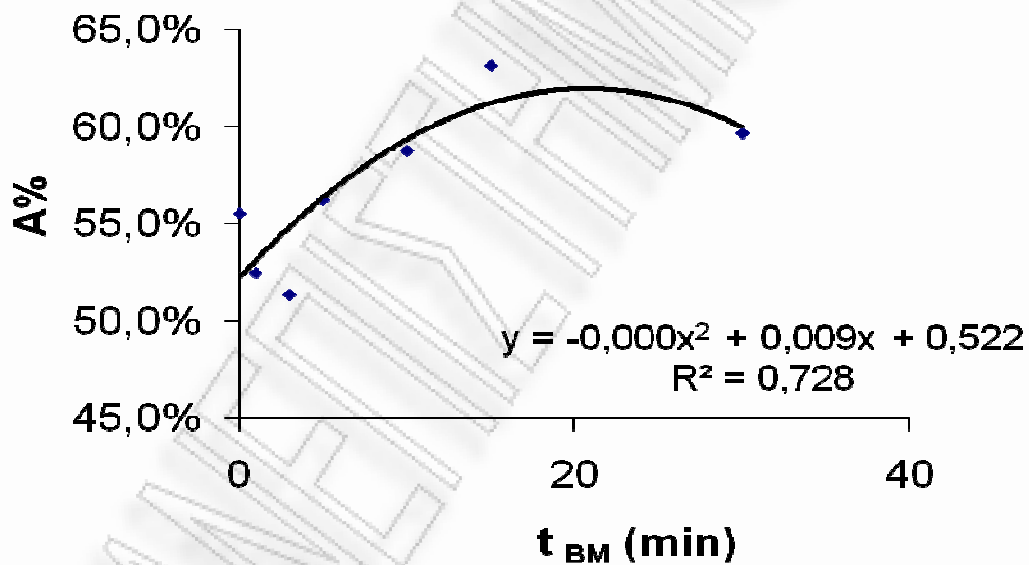
t (min) BM	k	qe	A%
0	0,0372	6,85	55,6%
1	0,0277	6,59	52,5%
3	0,0444	6,44	51,4%
5	0,0349	7,04	56,3%
10	0,0448	7,31	58,8%
15	0,0587	7,55	63,2%
30	0,0458	7,20	59,7%



Σχήμα 6-39: Η σταθερά προσρόφησης k συναρτήσει του χρόνου άλεσης



Σχήμα 6-40: Το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε, q_e συναρτήσει του χρόνου άλεσης



Σχήμα 6-41: Το ποσοστό χρωστικής που προσροφήθηκε, $A\%$ συναρτήσει του χρόνου άλεσης

6.3. ΑΥΤΟΪΔΡΟΛΥΣΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Εδώ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη αυτοϋδρόλυση συγκεκριμένων λιγνοκυτταρινούχων υλικών σε αυτόκλειστο, όπως εξηγήθηκε αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο.

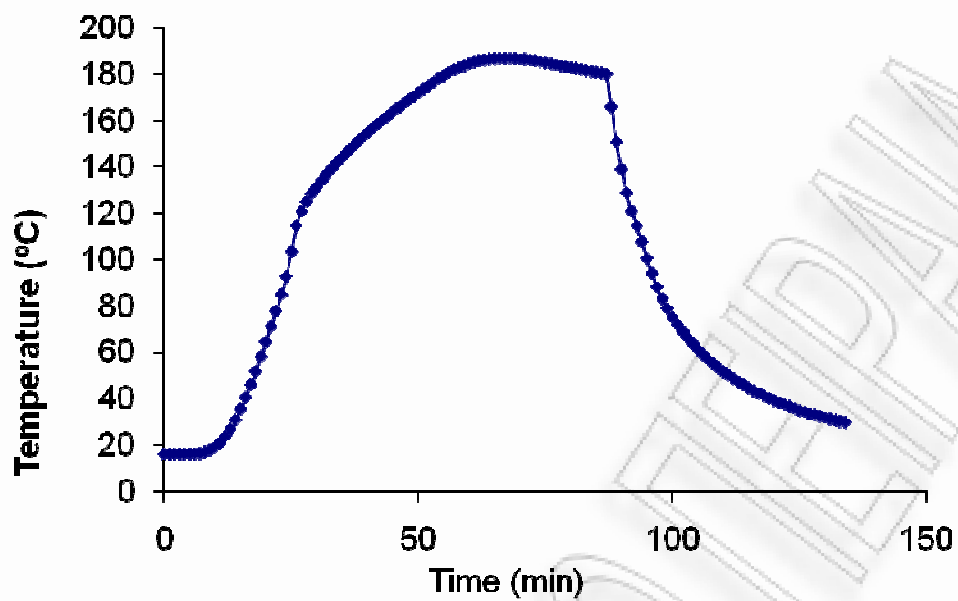
Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται διαγράμματα όλων των παραμέτρων που μελετήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος, για τα διάφορα υλικά.

6.3.1 Άχυρο σιταριού

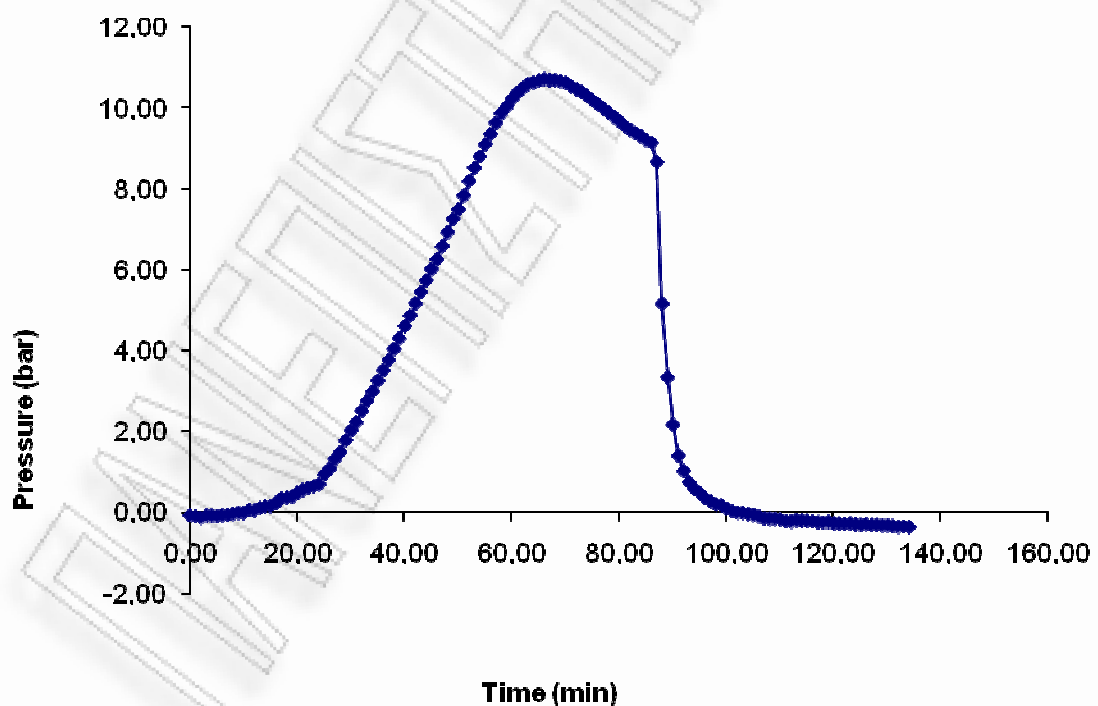
Παρακάτω παραθέτονται τα πειραματικά αποτελέσματα της αυτοϋδρόλυσης για το άχυρο σιταριού. Αρχικά, βλέπουμε την απόδοση σε ξηρό βάρος, καθώς και την εξαρτηση των παραμέτρων μεταξύ τους μετά το πέρας της παραπάνω διεργασίας αλλά και της διήθησης.

Πίνακας 6-11: Απόδοση ξηρού βάρους και ποσοστά υγρασίας πριν και μετά την αυτοϋδρόλυση

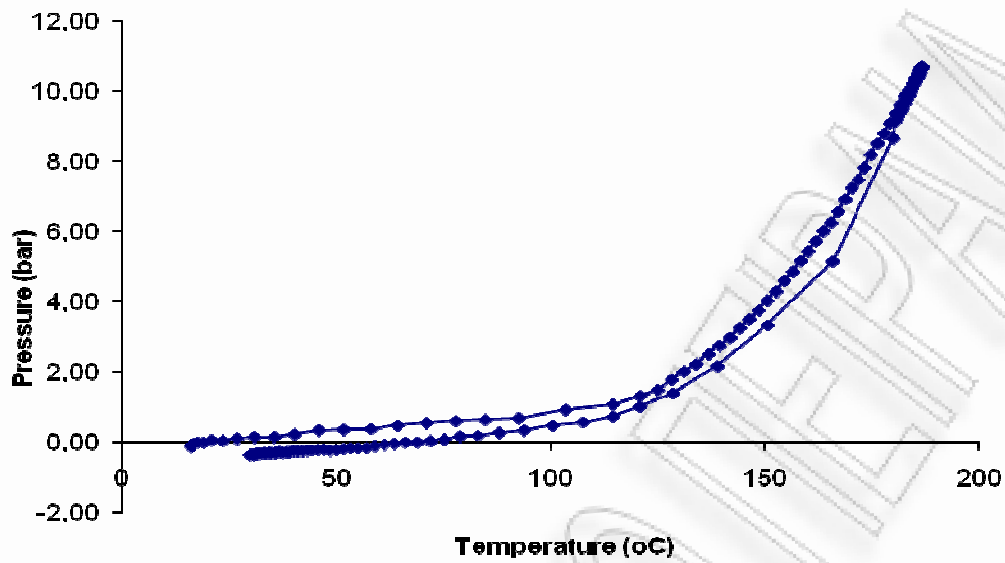
	<i>Αρχικό Βάρος</i>	<i>Υγρασία %</i>	<i>Απόδοση σε ξηρό βάρος %</i>
<i>Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο</i>	100	8,7	62,3
<i>Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο</i>	57,3	0,7	



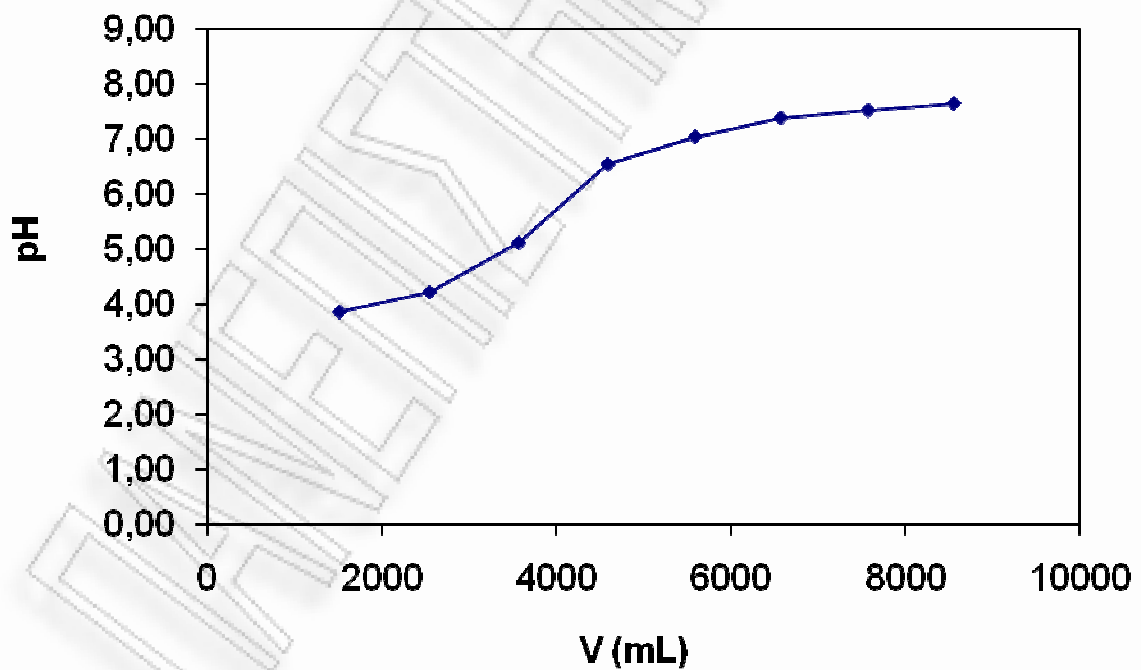
Σχήμα 6-42: Η θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου αυτοδρόλυσης



Σχήμα 6-43: Η πίεση στο εσωτερικό του αυτόκλειστου συναρτήσει του χρόνου



Σχήμα 6-44: Η πίεση στο εσωτερικό του αυτόκλειστου συναρτήσει της θερμοκρασίας



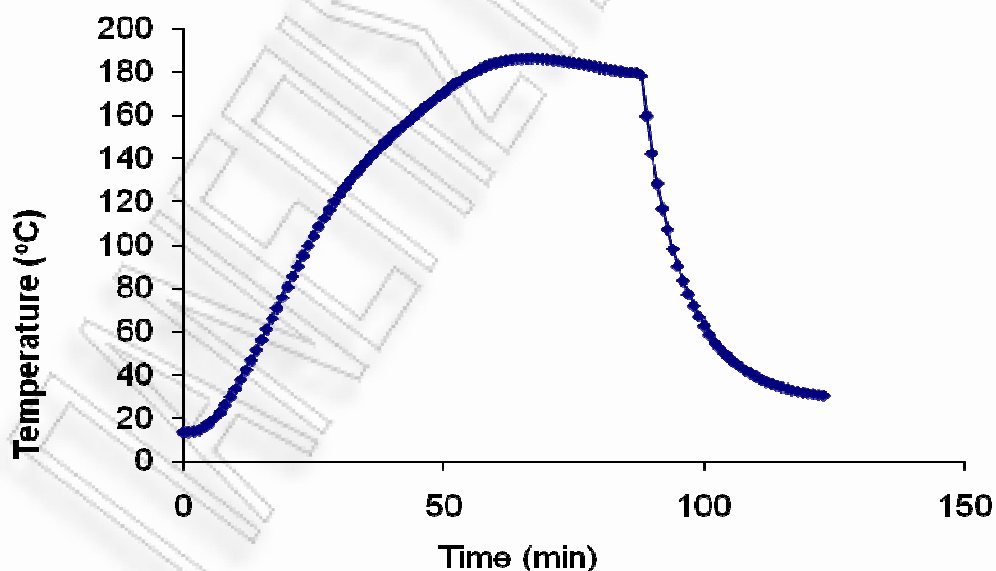
Σχήμα 6-45: Η διακύμανση του pH συναρτήσει του εκροής, μετά από κάθε αραίωση

6.3.2 Πριονίδι ερυθρελάτης (spruce)

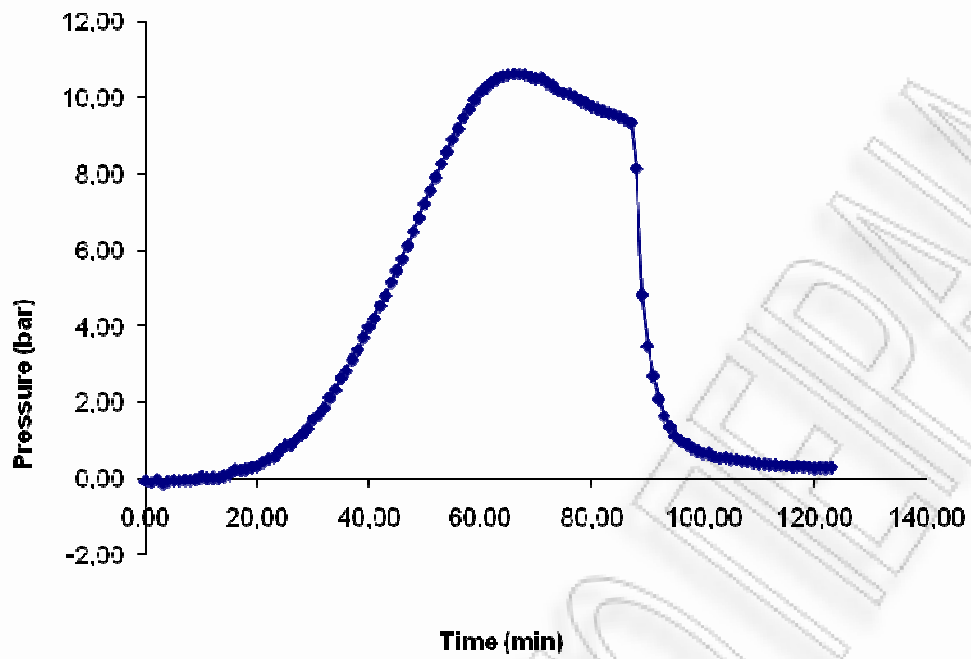
Παρακάτω παραθέτονται τα πειραματικά αποτελέσματα της αυτοϋδρόλυσης για το πριονίδι ερυθρελάτης (spruce). Αρχικά, βλέπουμε την απόδοση σε ξηρό βάρος, καθώς και την εξάρτηση των παραμέτρων μεταξύ τους μετά το πέρας της παραπάνω διεργασίας αλλά και της διήθησης.

Πίνακας 6-12: Απόδοση ξηρού βάρους και ποσοστά υγρασίας πριν και μετά την αυτοϋδρόλυση

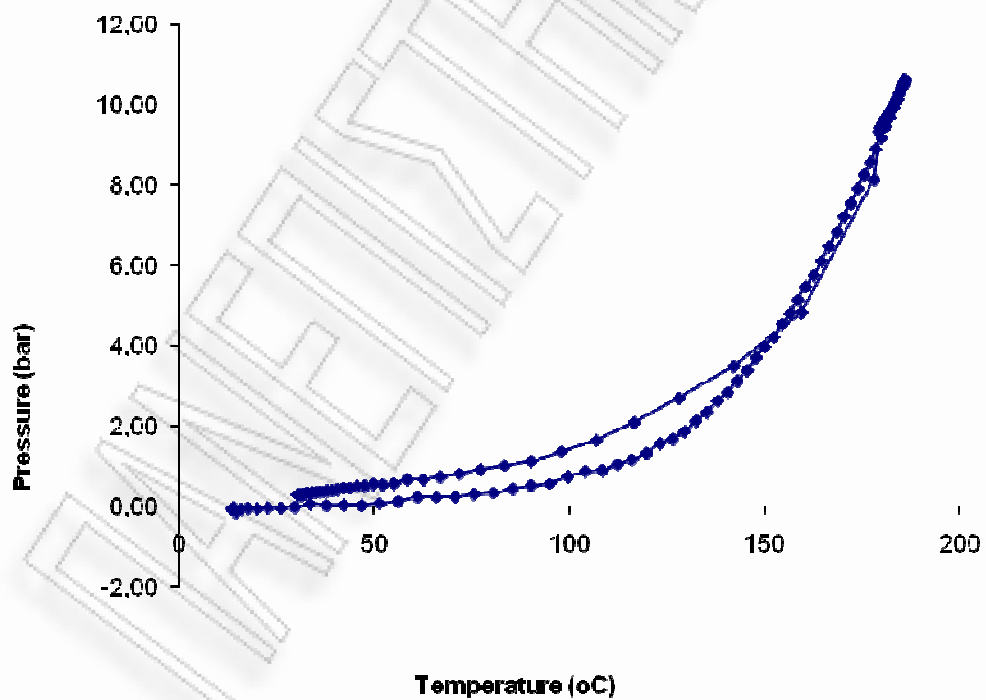
	<i>Αρχικό Βάρος</i>	<i>Υγρασία %</i>	<i>Απόδοση σε ξηρό βάρος %</i>
<i>Πριονίδι spruce απροκατέργαστο</i>	200	8,4	74,9
<i>Πριονίδι spruce προκατεργασμένο</i>	138,7	1,0	



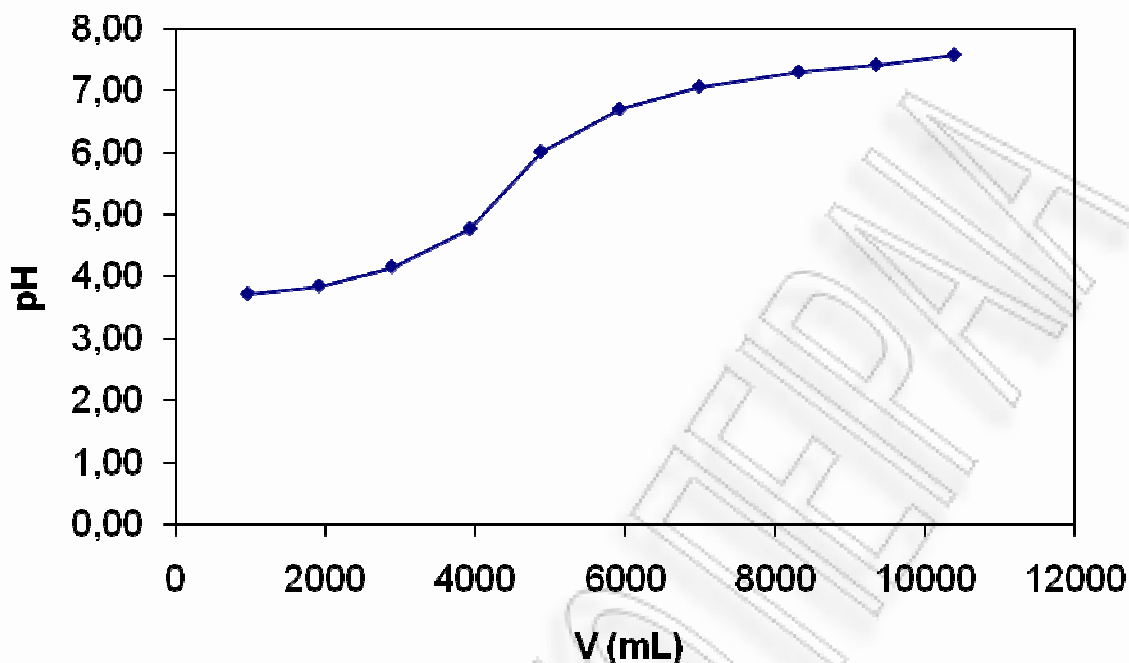
Σχήμα 6-46: Η θερμοκρασία συναρτίζει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης



Σχήμα 6-47: Η πίεση στο εσωτερικό του αυτόκλειστου συναρτήσει του χρόνου



Σχήμα 6-48: Η πίεση στο εσωτερικό του αυτόκλειστου συναρτήσει της θερμοκρασίας



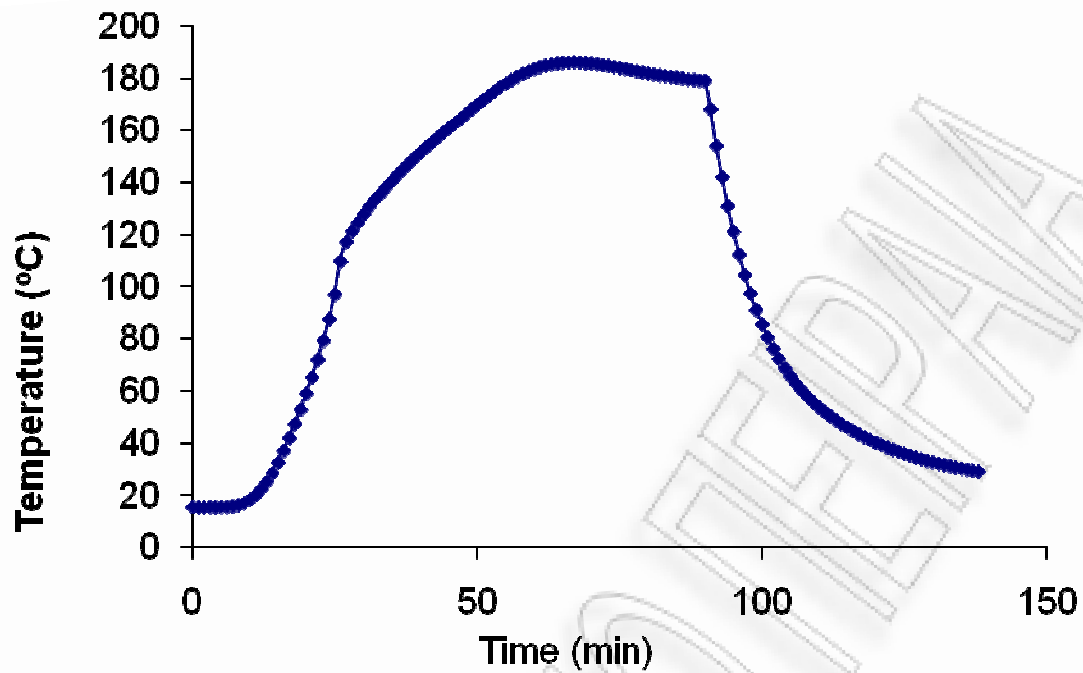
Σχήμα 6-49: Η διακύμανση του pH συναρτήσει του εκροής, μετά από κάθε αραίωση

6.3.3 Άχυρο κριθαριού

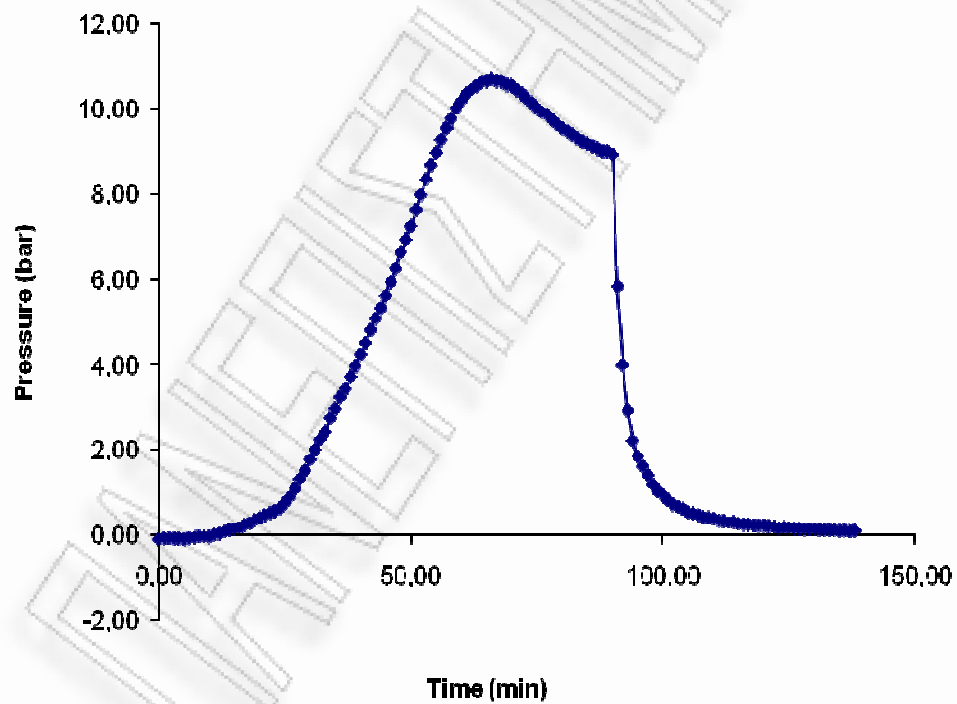
Παρακάτω παραθέτονται τα πειραματικά αποτελέσματα της αυτοϋδρόλυσης για το άχυρο κριθαριού. Αρχικά, βλέπουμε την απόδοση σε ξηρό βάρος, καθώς και την εξαρτηση των παραμέτρων μεταξύ τους μετά το πέρας της παραπάνω διεργασίας αλλά και της διήθησης.

Πίνακας 6-13: Απόδοση ξηρού βάρους και ποσοστά υγρασίας πριν κ μετά την αυτοϋδρόλυση

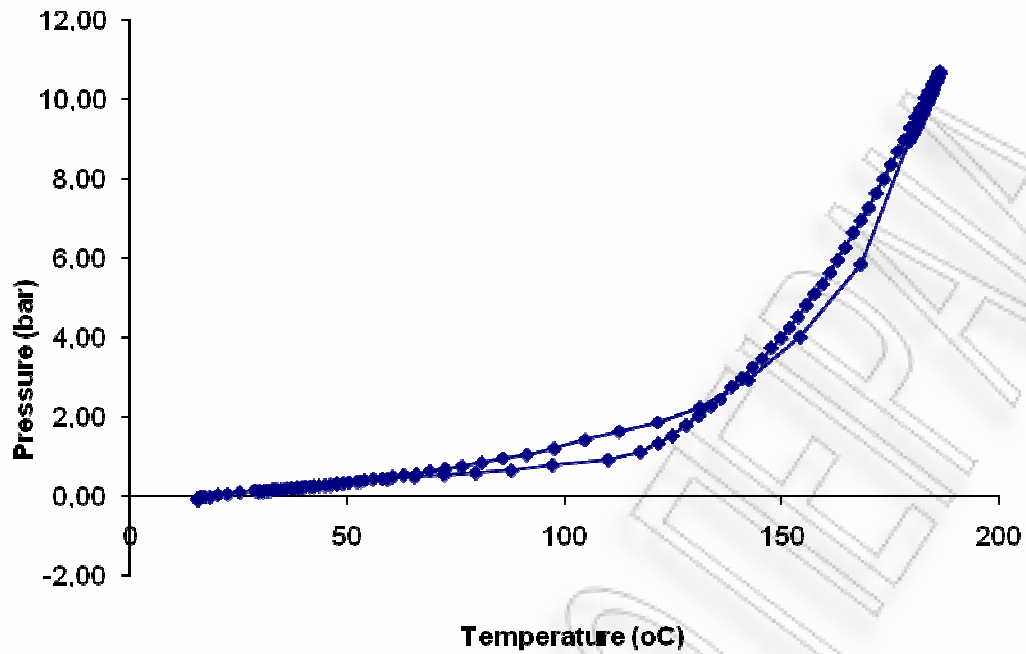
	<i>Αρχικό Βάρος</i>	<i>Υγρασία %</i>	<i>Απόδοση σε ξηρό βάρος %</i>
<i>Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο</i>	100	8,3	61,3
<i>Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο</i>	56,7	0,9	



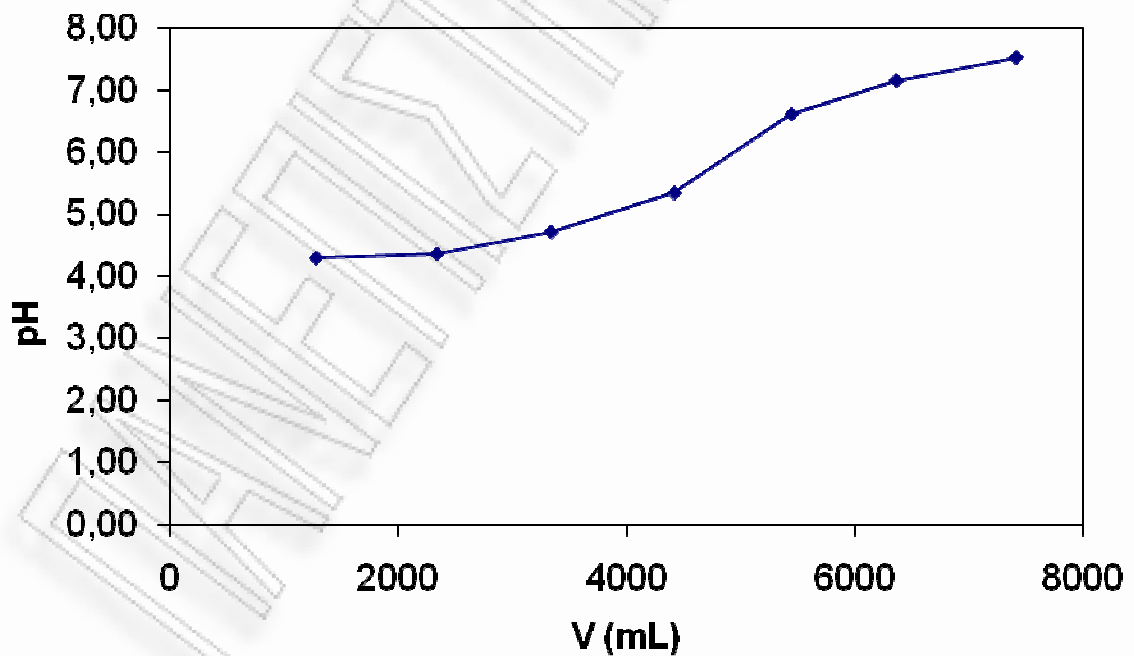
Σχήμα 6-50: Η θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης



Σχήμα 6-51: Η πίεση στο εσωτερικό του αυτόκλειστου συναρτήσει του χρόνου



Σχήμα 6-52: Η πίεση στο εσωτερικό του αυτόκλειστου συναρτήσει της θερμοκρασίας



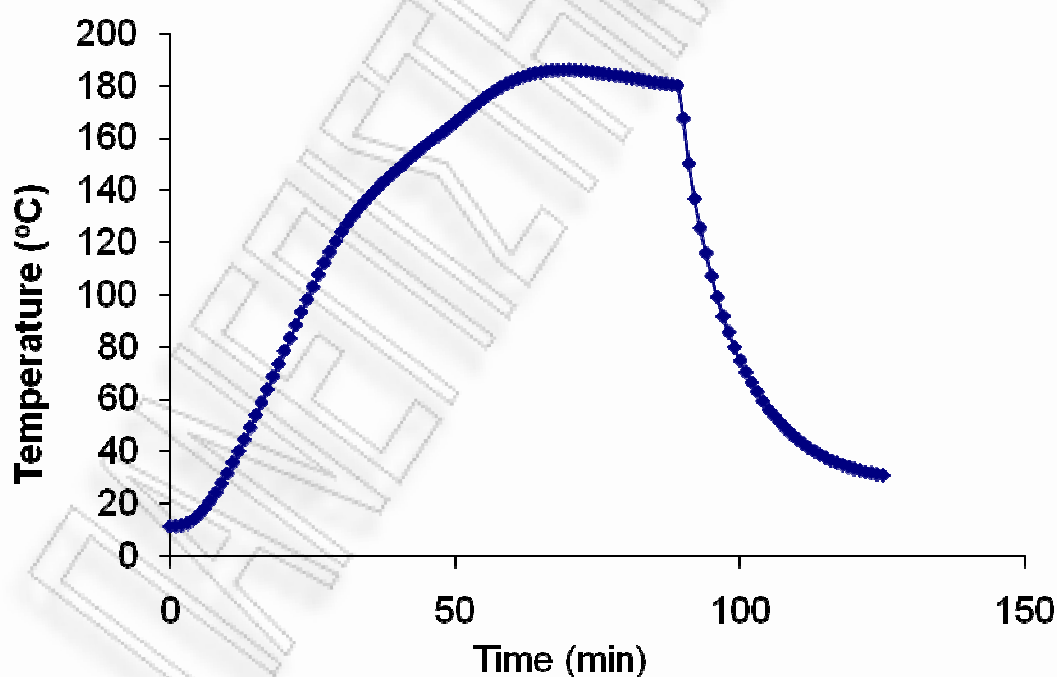
Σχήμα 6-53: Η διακύμανση του pH συναρτήσει του εκροής, μετά απο κάθε αραίωση

6.3.3 Κότσαλο καλαμποκιού

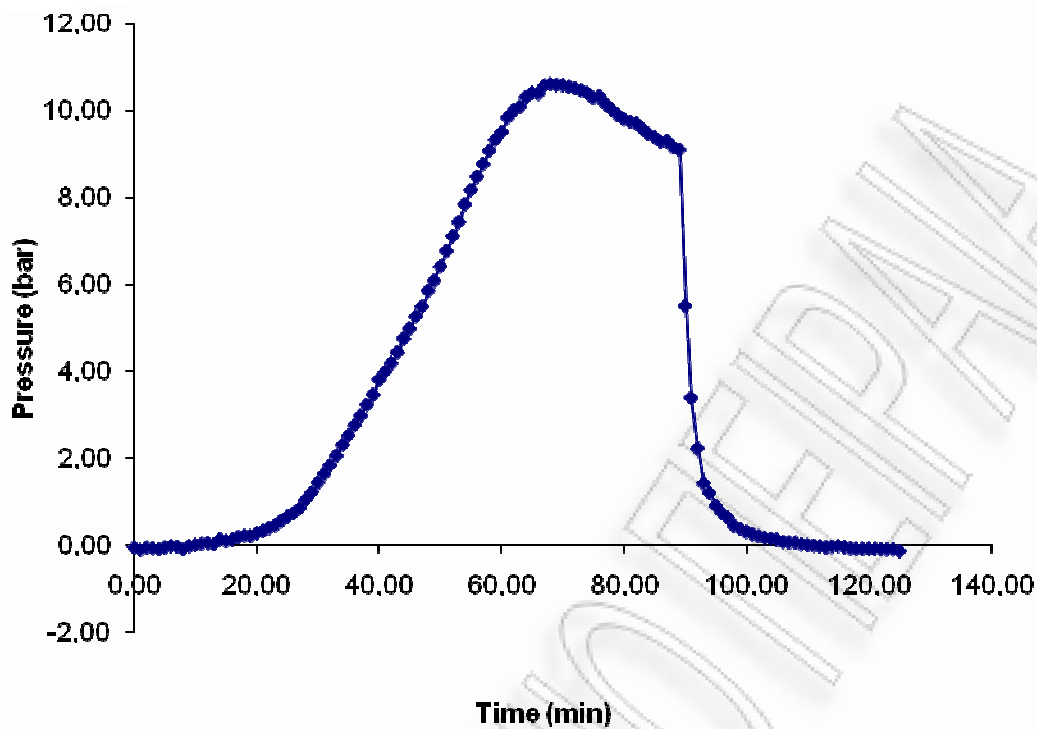
Παρακάτω παραθέτονται τα πειραματικά αποτελέσματα της αυτοϋδρόλυσης για το άχυρο κριθαριού. Αρχικά, βλέπουμε την απόδοση σε ξηρό βάρος, καθώς και την εξαρτηση των παραμέτρων μεταξύ τους μετά το πέρας της παραπάνω διεργασίας αλλά και της διήθησης.

Πίνακας 6-14: Απόδοση ξηρού βάρους και ποσοστά υγρασίας πριν κ μετά την αυτοϋδρόλυση

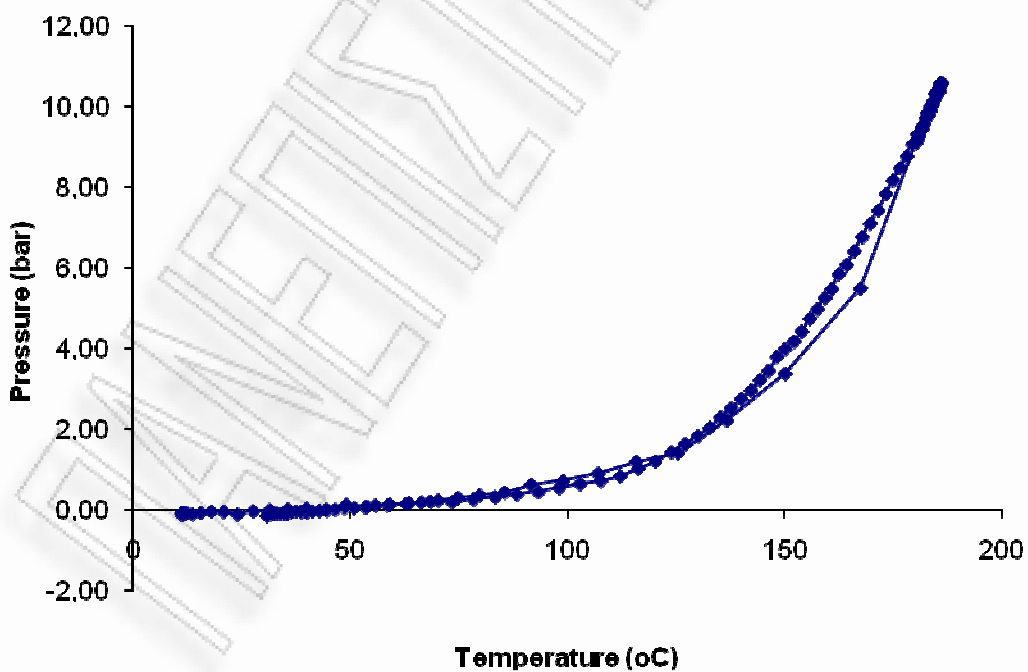
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Κότσαλο καλαμποκιού απροκατέργαστο	100	7,6	49,1
Κότσαλο καλαμποκιού προκατεργασμένο	45,6	0,5	



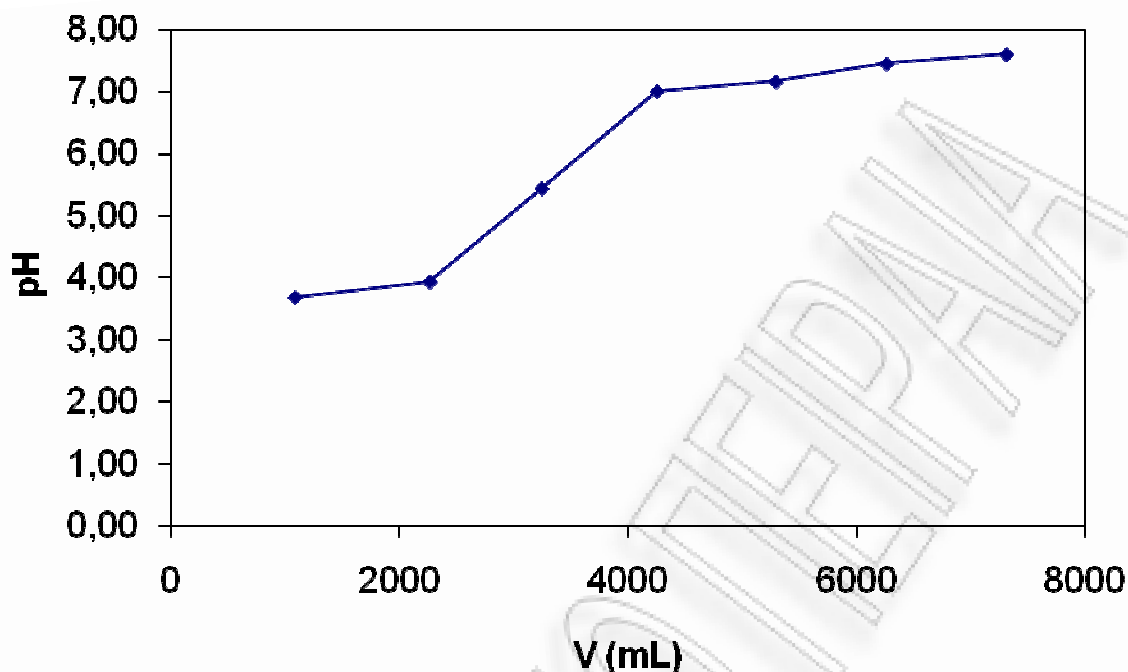
Σχήμα 6-54: Η θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου αυτοϋδρόλυσης



Σχήμα 6-55: Η πίεση στο εσωτερικό του αυτόκλειστου συναρτήσει του χρόνου



Σχήμα 6-56: Η πίεση στο εσωτερικό του αυτόκλειστου συναρτήσει της θερμοκρασίας

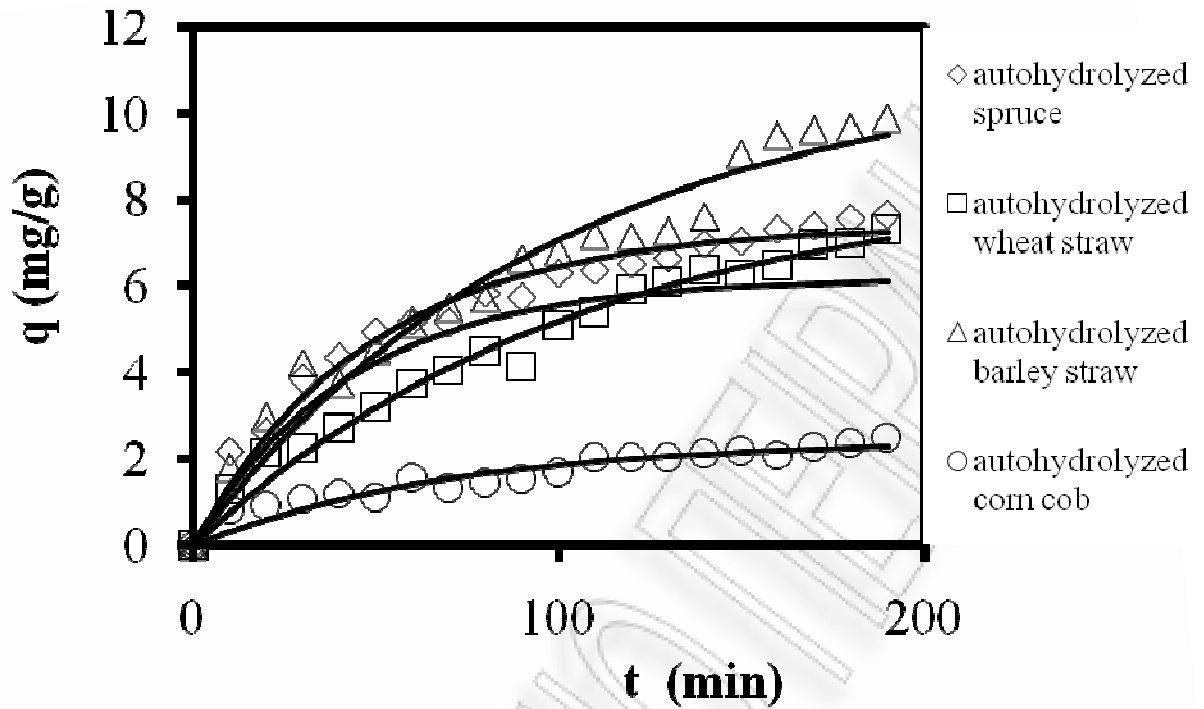


Σχήμα 6-57: Η διακύμανση του pH συναρτήσει του εκροής, μετά από κάθε αραίωση

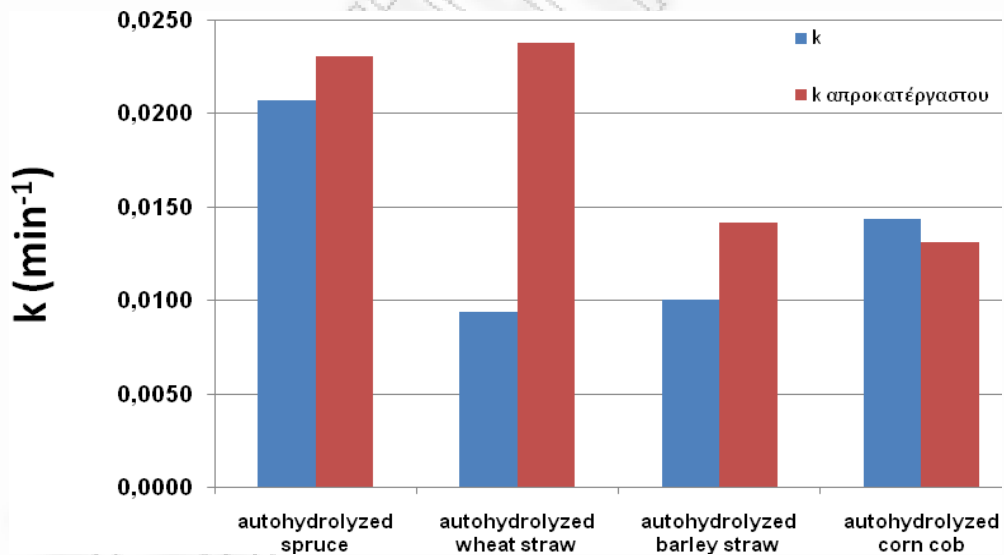
6.4. ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΗΣ ΑΥΤΟΪΔΡΟΛΥΣΗΣ

Στο παρόν υποκεφάλαιο παραθέτονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης χρωστικής ουσίας methylene blue από τα αυτοϋδρολυμένα υλικά, με σκοπό την ανάδειξη εκείνου του οποίου μεγιστοποιείται η προσροφητική ικανότητα.

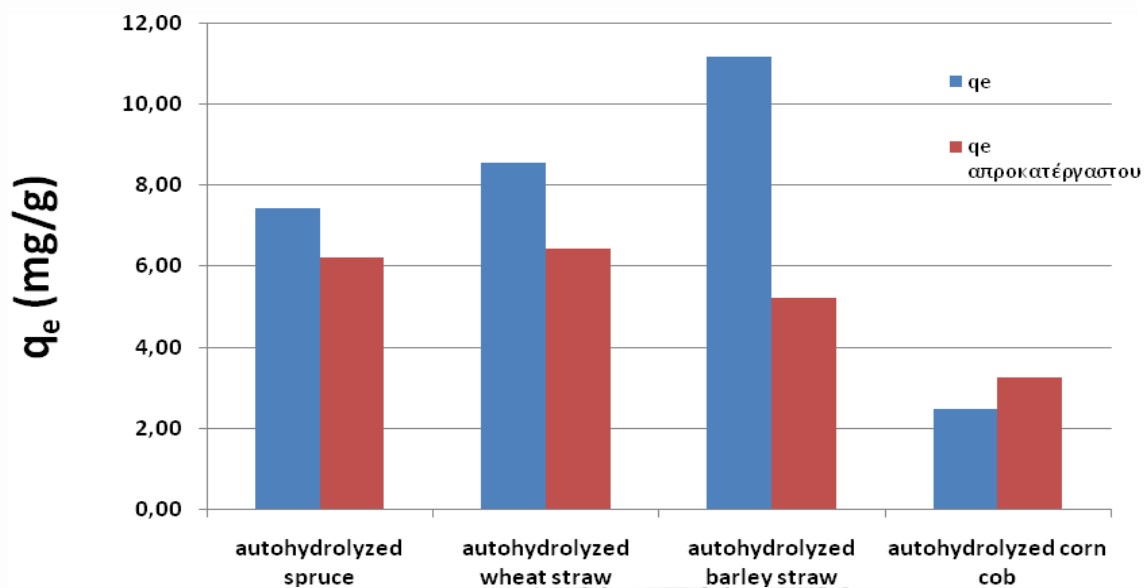
Συγκεκριμένα, ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα με τις καμπύλες προσρόφησης των τεσσάρων υλικών συναρτήσει του χρόνου. Στη συνέχεια παραθέτονται συγκεντρωτικά αποτελέσματα με τις τιμές των παραμέτρων k , q_e και $A\%$, όπου φαίνεται η σύγκριση τόσο μεταξύ των υλικών καθώς και μεταξύ του απροκατέργαστου και του αυτοϋδρολυμένου για κάθε υλικό.



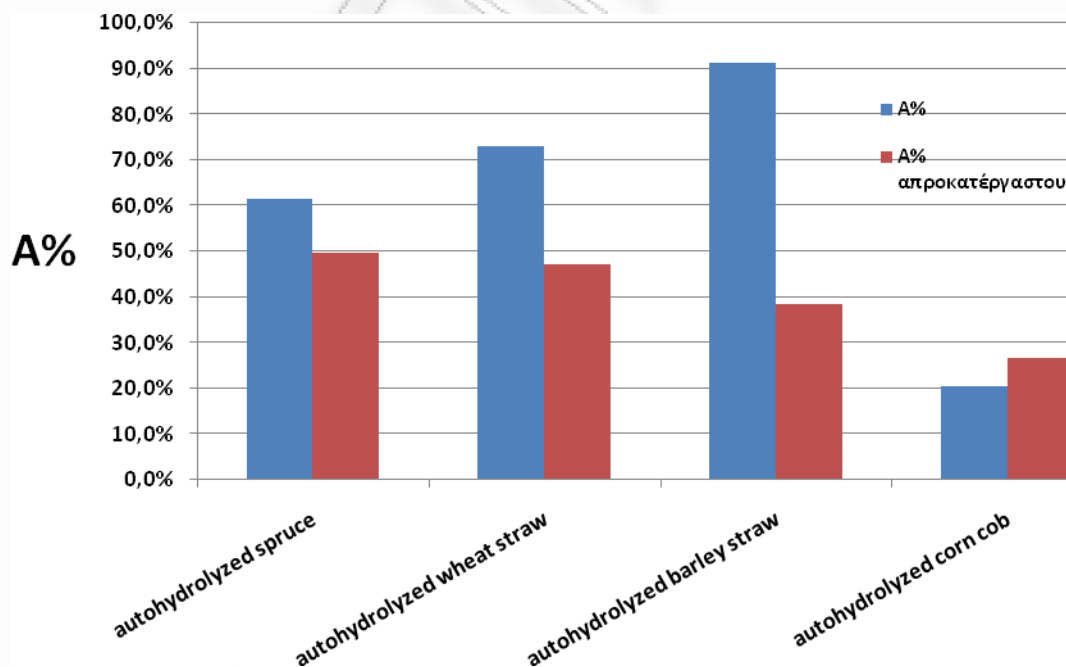
Σχήμα 6-58: Συγκριτικό διάγραμμα με την προσροφητική ικανότητα των αυτοϋδρολυμένων υλικών



Σχήμα 6-59: Συγκριση των τιμών της σταθεράς αντίδρασης k, μεταξύ των υλικών και των αντίστοιχων απροκατέργαστων τους



Σχήμα 6-60: Συγκριση των τιμών του ποσού χρωστικής που προσροφήθηκε, q_e , μεταξύ των υλικών και των αντίστοιχων απροκατέργαστων τους



Σχήμα 6-60: Συγκριση των τιμών του ποσοστού χρωστικής που προσροφήθηκε, $A\%$, μεταξύ των υλικών και των αντίστοιχων απροκατέργαστων τους

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκε η δυνατότητα της επεξεργασίας βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με τη χρήση τροποποιημένων λιγνοκυτταρινούχων υπολειμμάτων. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η δυνατότητα αφαίρεσης, επικίνδυνων για το περιβάλλον, χρωστικών ουσιών από τα απόβλητα βαφείων και φινιριστηρίων κυρίως, με τη μέθοδο της προσρόφησης.

Οι τροποποιήσεις στις οποίες υποβλήθηκαν τα μελετούμενα υλικά ήταν: α) η μείωση μεγέθους σωματιδίων, σε διάφορους χρόνους άλεσης, για το άχυρο σιταριού, το άχυρο κριθαριού, τον ελαιοπυρήνα, το κότσαλο καλαμποκιού και το πριονίδι πεύκου και, β) η αυτοϋδρόλυση σε θερμοκρασία 180°C και χρόνο παραμονής 30 min, για το άχυρο σιταριού, το άχυρο κριθαριού, το πριονίδι ερυθρελάτης (spruce) και το κότσαλο καλαμποκιού.

Αρχικά, μελετήθηκε η κατανομή μεγέθους σωματιδίων μετά από κάθε χρόνο άλεσης όπου αποδείχθηκε ότι με την αύξηση του χρόνου άλεσης σχεδόν όλα τα υλικά γίνονται πιο λεπτόκοκκα και τα σωματίδιά τους κατανέμονται πιο ομαλά στα διάφορα μεγεθη των κοσκίνων. Αντίθετως, στο κότσαλο καλαμποκιού δεν παρατηρείται ομαλή κατανομή των σωματιδίων με την αύξηση του χρόνου άλεσης, πιθανόν λόγω του ότι τα δείγματα που υπέστησαν άλεση δεν ήταν ομογενή σε ότι αφορά την κοκκομετρία καθώς προέκυψαν από σπάσιμο μεγαλύτερων κομματιών, με το χέρι. Επίσης, στο πριονίδι πεύκου δεν παρατηρήθηκε μεγάλη διαφορά στην κοκκομετρία καθώς το απροκατεργαστο πριονίδι από τη φύση του είναι αρκετά λεπτόκοκκο.

Επιπλέον, παρατηρούμε ότι η κατανομή των σωματιδίων ακολουθεί την διπαραμετρική κατανομή Weibull, της οποίας η μορφή καθορίζεται από τις παραμέτρους k, λ για τις οποίες παρουσιάστηκαν συγκεντρωτικά διαγράμματα συναρτήσεων των χρόνων άλεσης για κάθε υλικό. Έτσι, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι συνήθως η παράμετρος λ περιγράφεται από την γραμμή τάσης αύξησης ενώ η παράμετρος k έχει διαφορετική μορφή σε κάθε υλικό.

Στη συνέχεια σε ό,τι αφορά τα αποτελέσματα από την μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των αλεσμένων υλικών, είναι φανερό ότι αυτή αυξάνεται όταν αυξάνει ο χρόνος άλεσης. Ωστόσο, παρατηρούμε ότι από κάποιο χρόνο άλεσης και μετά η

μείωση μεγέθους σωματιδίων δεν επηρεάζει την προσροφητική ικανότητα, δηλαδή έχουμε μια σταθεροποιημένη κατάσταση. Αυτό φαίνεται και από τις παραμέτρους q_e και $A(\%)$, που εκφράζουν το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε συναρτήσει του χρόνου άλεσης, όπου παρατηρείται ένα μέγιστο και μετά η καμπύλη φθίνει. Ίδια συμπεριφορά με τα παραπάνω μεγέθη έχει και η σταθερά προσρόφησης k , σε όλα τα υλικά.

Ακολούθως, από τα αποτελέσματα της προσρόφησης των αυτοϋδρόλυμένων υλικών προκύπτει ότι την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα τη διαθέτει το άχυρο κριθαριού, έχοντας μικρή διαφορά όμως από το δεύτερο τη τάξει υλικό που είναι το πριονίδι ερυθρελάτης, όπως φαίνεται από τις παραμέτρους q_e και $A(\%)$. Επίσης, βλέπουμε πως το ποσό χρωστικής που προσροφήθηκε από τα αυτοϋδρόλυμένα υλικά είναι μεγαλύτερο, σε σχέση με το αντίστοιχο τους απροκατέργαστο, γεγονός που μας οδηγεί στον συμπέρασμα ότι η αυτοϋδρόλυση ευνοεί την προσρόφηση.

Όπως, αποδείχθηκε από τα παραπάνω η τροποποίηση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών επιδρά θετικά στην προσροφητική τους ικανότητα γεγονός που υπόσχεται αξιόλογες προοπτικές για μελλοντική έρευνα. Η εν λόγω μελέτη μπορεί να επεκταθεί και σε άλλα λιγνοκυτταρινούχα υλικά όπως ροκανίδι ξύλου, άχυρο φακής, άχυρο ρεβυθίου κ.α .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΑΜΠΑΤΖΟΓΛΟΥ, Ν., Προσομοίωση και Λειτουργία Αυλωτού Αντιδραστήρα για την Υδρόλυση Κυτταρίνης με Αραιό Οξύ. Διδακτορική Διατριβή. ΕΜΠ. Αθήνα 1989.

Ανάπτυξη και Κατασκευή Πιλοτικής Μονάδας Αεριοποίησης / Υαλοποίησης με την Τεχνική του Πλάσματος για την Επεξεργασία Επικινδύνων Αποβλήτων, Πρόγραμμα LIFE 98 ENV/GR/218 της Ευρωπαϊκής Ένωσης, Ε.Μ.Π 1998.

ΕΥΔΑΙΜΩΝ Π.Β. , ΠΙΤΑΡΙΔΑΚΗΣ Ν., Βιοτεχνολογική επεξεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείων με στόχο την αξιοποίησή τους, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2008.

Οδηγός ορθής πρακτικής για την ελαχιστοποίηση αποβλήτων, Πρόγραμμα LIFE ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 2004.

ΣΙΔΗΡΑΣ, Δ., Μελέτη προκατεργασιών για τη βελτισση της όξινης υδρόλυσης κυτταρινούχων υλικών. Διδακτορική Διατριβή. ΕΜΠ. Αθήνα 1990.

ΛΙΘΩΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

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

ARAVAMUTHAN R., CHEN W.Y., ZARGARIAN K. and APRIL G., Ethanol from southern hardwoods: the role of presulfonation in the acid hydrolysis process. In: *Biotechnol. Bioengng Symp. Ser.* **17**(1986), pp. 107–121.

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

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

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

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- CHOI, C.H. and MATHEWS, A.P., Two-step acid hydrolysis process kinetics in the saccharification of low-grade biomass: Experimental studies on the formation and degradation of sugars. *Bioresour. Technol.*, 58 [1996] 101-106.
- CHURCH, J. A. and WOOLDRIDGE, D., Continuous High – Solids Acid Hydrolysis of Biomass in a 1½ - in. Plug Flow Reactor. *Ind, Enq. Chem. Prod. Res. Dev.* 20 (1981) 371-378.
- DEMAIN A.L., NEWCOMB M., WU J.H.D., Cellulase, Clostridia, and Ethanol, *Microbiol. Mol. Biol., Rev.* 69, [2005], 124-154
- DUFF, S. J. B.; MURRAY, W. D. Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: A review. *Bioresour. Technol.* 1996, 55, 1–33.
- FAGAN, R. D., GRETHLEIN, H. E., CONVERSE, A. O., and PORTEOUS, A., Kinetics of the Acid Hydrolysis of Cellulose found in Paper Refuse. *Environ. Sci. Technol.* 5 (6) (1971) 545-547.
- FAN, L. T., GHARPURAY, M.M., and LEE, Y. H., Evaluation of Pretreatments for Enzymatic Conversion of Agricultural Residues. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 11 (1981) 29-45.
- FENGEL D. & WEGENER G. (1984), Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Watter de Gruyter eds., Berlin – New York, 167-174, 268-315
- GAILLARD B.D.E (1965). Comparison of Hemicelluloses from Plants belonging to two different Plant families. *Phytochemistry*, 4, 631-634
- GONZALEZ, A.; CARA, C.; MOYA, M.; BALLESTEROS, I.; NEGRO, M. J.; RUIZ, E. Influence of solid loading on enzymatic hydrolysis of steam exploded or liquid hot water pretreated olive tree biomass. *Process Biochem.*, 2007, 42, 1003–1009.
- GRETHLEIN, H. E. The Acid Hydrolysis of Refuse. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 5 (1975) 303-318.
- GRETHLEIN, H. E. Comparison of the Economics of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Newsprint. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 20 (1978) 503-525.
- GRETHLEIN, H. E. Chemical Breakdown of Cellulosic Materials. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 28 (1978) 296-308.
- HAUN, J.L, 1970. Hemicellulose In: “Handbook of Paper Technology (ed. K.W. Britt), 2nd ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 26-28

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- HAYASHI N., SUGIYAMA J., OKANO T., ISHIHARA M., 1997. Selective degradation of the cellulose I-alpha component in *Cladophora* cellulose with *Trichoderma viride* cellulase. *Carbohydr Res* 305, 109-116.
- HOLTZAPPLE, ML, A.E. HUMPHREY, and J.D. TAYLOR 1989. Energy requirement for the size reduction of poplar and aspen wood. *Biotechnol. Bioeng.* 33:207-210
- JANSON J. & FULLERTON T. (1987). Influence of Carbohydrates and Related Compounds Alkaline Cleavage of the β -Anyl Ether Linkage in a Phenolic Lignin Compound *Holzforschung*, 41, 359-362
- JØRGENSEN, H., KRISTENSEN, J. B. and FELBY, C. (2007), Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1: 119–134.
- KABEL, M.A., BOS, G., ZEEVALKING, J., VORAGEN, A.G.J., SCHOLS, H.A., 2007b. Effect of pretreatment severity on xylan solubility and enzymatic breakdown of the remaining cellulose from wheat straw. *Bioresource Technology* 98, 2034–2042.
- KATZEN, R. & MONCEAUX, D. A. (1995): Development of bioconversion of cellulosic wastes. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 51/52, 585-592.
- KOSISKOVA B., ZAKUTNA L. & JONIAK D. (1978). Investigation of the Lignin – Saccharidic Complex by Electron Microscopy, *Holzforschung*, 32, 15-18
- KOUKIOS, E. G., *Biomass Refining: A Non – waste Approach. In Economics of Ecosystem Management*, ed. D. Hall, N. Myers and N. Margaris. Junk, Dordrecht, 1985.
- LAI, Y.-Z. Chemical degradation. In *Wood and Cellulosic Chemistry*; Hon, D.N.-S., Hiraishi, N., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1991; 455–523.
- LI, J.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion. *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 3061–3068.
- LYND, L.R.; WYMAN, C.E. Biocommodity engineering. *Biotechnol. Prog.* 1999, 15, 777.
- MAGEE, R.J., KOSARIE, N. 1985. Bioconversion of hemicellulosics. *Adv. Biochem. Eng.* 32

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- MACKIE, K. L.; BROWNELL, H. H.; WEST, K. L.; SADDLER, J. N. Effect of sulphur dioxide and sulphuric acid on steam explosion of aspenwood. *J. Wood Chem. Technol.* 1985, 5, 405–425.
- MALONEY, M. T., CHAPMAN, T. W., and BAKER, A. J., Dilute Acid Hydrolysis of Paper Birch: Kinetics Studies of Xylan and Acetyl – Group Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* vol. 27 (1985) 355-361.
- MALONEY, M. T., and CHAPMAN, T. W., An Engineering Analysis of the Production of Xylose by Dilute Acid Hydrolysis of Hardwood Hemicellulose. *Biotechnol. Prog.* 2 (4) (1986) 192-202.
- McBURNEY, L. F., Kinetics of degradation reactions. In *Cellulose and cellulose derivatives* – 1st ed. E. Ott, H. M. Spurlin and M. W. Grafflin. 2nd ed. Interscience Publisers, New York, 1956, pp. 99-130.
- McMILLAN, J.D. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*, Himmel, M.E., Baker, O., Overend, R.P. Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1994; 292–324.
- MOK, W.S.-L.; ANTAL, M.J. Jr. Productive and parasitic pathways in dilute acid-catalyzed hydrolysis of cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31, 94
- PANDEY A. 2009 «Handbook of plant-based biofuels» CRC Press Taylor & Francis Group Hu, G., Heitmann, J. A., and Rojas, O. J. 2008 «Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark, and forest residues» *BioRes.* (3(1), 270-294
- PARISI F., 1989. Advances in lignocellulosic hydrolysis and in the utilisation of the hydrolysates. *Adv. Biochem. Eng.* 38, 53-87.
- PEREZ, J. A.; GONZALEZ, A.; OLIVA, J. M.; BALLESTEROS, I.; MANZANARES, P. Effect of process variables on liquid hot water pretreatment of wheat straw for bioconversion to fuel-ethanol in a batch reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2007, 82, 929–938.
- SAEMAN, J. F., Kinetics of wood saccharification: Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature. *Ind. Eng. Chem.*, 37 (1945) 42-52.
- SAEMAN, J. F., BUBL, J. L. and HARRIS, E. E., Quantitative Saccharification of wood and Cellulose. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1) (1945) 35-37.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- SANTINI, G. S., and VAUX, W. G., Biochemocal Conversion of Refuse to Ethyl Alcohol. *AIChE Symp. Ser.* 72 (158) (1976) 99-103.
- SIDIRAS D., KOUKIOS E., Simulation of acid-catalysed organosolv fractionation of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 94 (2004) 91-98
- SONDHI, D. K., ROBERTS, R. S., BERY, M. K., COLCORD, A. R., and O' NEIL, D. J., Process Optimization for Saccharification of Cellulose by Acid Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 10 (1980) 125-134.
- STENBERG, K.; TENGBORG, C.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Optimisation of steam pretreatment of SO₂-impregnated mixed softwoods for ethanol production. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998, 71, 299.
- STINSON, J. M. (1983). *Energy from Biomass*. Technical Insights, Inc., New York.
- SARKANEN K.V. (1970). Lignin. In *Handbook of Pulp and Paper Technology*, editor K.W Britt, Van Nostrand Reinhold eds., 2nd ed., New York, USA, 33-36
- SCALBERT A., MONTIES B. GUILLET E. & LALLEMAND J.Y (1986). Comparison of wheat straw Lignin Preparations, *Holzforschung*, 40,119-127
- SUN, Y.; CHENG, J.Y. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresour. Technol.* 2002, 83, 1
- THOMPSON, D. R., DAVID, R., and GRETHLEIN, H. E., Design and Evaluation of a Plug Flow Reactor for Acid Hydrolysis of Cellulose. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18 (3) (1979) 166-169.
- VIOLA, E.; ZIMABARDI, F.; CARDINALE, M.; CARDINALE, G.; BRACCIO, G.; GAMABACORTA, E. Processing cereal straws by steam explosion in a pilot plant to enhance digestibility in ruminants. *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 681-689.
- WEIL, J.; WESTGATE, P.; KOHLMANN, K.; LADISCH, M.R. Cellulose pretreatments of lignocellulosic substrates. *Enzyme Microb. Technol.* 1994, 16, 1002.
- WENZL, H. F. J., *The Chemical Technology of Wood*. Academic Press. New York 1970.
- WYMAN, C.E. Alternative fuels from biomass and their impact on carbon dioxide accumulation. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1994, 45-46, 897.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ZHANG Y.H.P., LYND L.R., Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. *Biotechnol Bioeng* 88, 2004.797-824.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΡΑΙΑ