



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

υπό

ΔΑΜΙΑΝΟΥ ΛΙΝΤΖΟΥ & ΓΙΩΡΓΟΥ ΣΑΜΑΝΤΑ

Επιβλέπων : Καθηγητής Φαινομένων Μεταφοράς ΒΑΣ. ΜΠΟΝΤΟΖΟΓΛΟΥ

**Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των
απαιτήσεων για την απόκτηση του
Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού**

Β Ο Λ Ο Σ 2018

© 2018 Δαμιανός Λίντζος & Γιώργος Σαμαντάς

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).



UNIVERSITY OF THESSALY
SCHOOL OF ENGINEERING
DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERS

Master of Science Thesis

**TECHNICAL AND ECONOMIC EVALUATION OF
BIOMASSE PYROLYSIS PROCESSES**

DAMIANOS LINTZOS & GEORGE SAMANTAS

Supervisor : Professor of Transport Phenomena VAS. BONTOZOGLOU

**It was submitted for the fulfillment of some
of the requirements for obtaining the
Diploma of Mechanical Engineer**

V O L O S 2018

© 2018 Damianos Linzos & Giorgos Samantas

The approval of the diploma thesis by the Department of Mechanical Engineering of the School of Engineering of the University of Thessaly does not imply acceptance of the views of the author (Law No. 5343/32 No. 202 paragraph 2)

.

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

- Πρώτος Εξεταστής Βασίλειος Μποντόζογλου (Επιβλέπων)
Καθηγητής Φαινόμενα Μεταφοράς-Συσκευές Φυσ. Διεργασιών
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
- Δεύτερος Εξεταστής Νίκος Πελεκάσης
Καθηγητής Υπολογιστική Ρευστοδυναμική
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
- Τρίτος Εξεταστής Νικόλαος Ανδρίτσος
Καθηγητής Πειραματικά Φαινόμενα Μεταφοράς
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών ,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου Καθηγητή κ. Βασίλειο Μποντόζογλου, για την πολύτιμη καθοδήγησή του, την εμπιστοσύνη και την εκτίμηση που μου έδειξε. Στην συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές κ. Νίκο Πελεκάση και κ. Νικόλαο Ανδρίτσο που δέχτηκαν να είναι μέλη της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησης της εργασίας μου. Το ήθος και τα πλούσια πνευματικά προσόντα των καθηγητών μου συνέβαλαν ουσιαστικά στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να απευθύνω στον Αθανάσιο Γαλάνη για την καθοριστική βοήθεια του, ο οποίος στάθηκε σημαντικός αρωγός στην προσπάθειά μου και με στήριξε σε κάθε στάδιο της πορείας μου. Οι πολύτιμες υποδείξεις του αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι αυτής της εργασίας. Οφείλω ευχαριστίες στον συνάδερφο και φίλο Γιώργο Σαμαντά για την αγαστή συνεργασία που είχαμε για την διεκπεραίωση της εργασίας. Τέλος, θα ήταν αδύνατο εκ μέρους μου να παραβλέψω το σημαντικότερο κομμάτι των ευχαριστιών που ανήκει στους γονείς μου Παρασκευά Λίντζο και Ελένη Μπελέσκα καθώς και την αδερφή μου Αλεξάνδρα Λίντζου και στον Μαργαρίτη Σειρηνάκη οι οποίοι όπως και σε κάθε άλλο στάδιο της ζωής μου, προσέφεραν με υπομονή και κουράγιο, την απαραίτητη ηθική υποστήριξη και συμπαράσταση. Αφιερώνω αυτή την εργασία στα ανίψια μου Κωστή και Μελίνα.

Δαμιανός Λίντζος

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου, Καθηγητή κ. Βασίλειο Μποντόζογλου, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μου, Καθηγητές κκ. Νικόλαο Ανδρίτσο και Νικόλαο Πελεκάση για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Ευχαριστώ τον συμφοιτητή, συνεργάτη στη διπλωματική εργασία, μα πάνω απ' όλα φίλο Δαμιανό Λίντζο, που χωρίς την αγαστή σύμπνοια και συνεργασία του, η εργασία δεν θα είχε υλοποιηθεί. Ευχαριστώ τους φίλους μου Γεώργιο Μαρδάνη, Βάιο Θεοδωρόπουλο, Λέανδρο Μακρίδη και Γεώργιο Παπαχρήστο για την ηθική υποστήριξή τους. Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, Ιωάννη Σαμαντά και Ιφιγένεια Κουτρούμπα για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια. Αφιερώνω αυτή την εργασία στην μητέρα μου και στον πατέρα μου.

Γιώργος Σαμαντάς

**ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ**

ΔΑΜΙΑΝΟΣ ΛΙΝΤΖΟΣ & ΓΙΩΡΓΟΣ ΣΑΜΑΝΤΑΣ

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών 2018

Επιβλέπων : Καθηγητής Φαινομένων Μεταφοράς ΒΑΣ. ΜΠΟΝΤΟΖΟΓΛΟΥ

Περίληψη

Το ενεργειακό πρόβλημα του πλανήτη μας και η συνεχής εξάντληση του ορυκτού πλούτου δημιουργούν την ανάγκη για καινοτόμους τρόπους παραγωγής ενέργειας με θετικό περιβαλλοντολογικό πρόσημο. Ένας από αυτούς τους τρόπους είναι η Πυρόλυση Βιομάζας που εξελίσσεται στον ακαδημαϊκό και βιομηχανικό χώρο τις τελευταίες δεκαετίες. Ο τίτλος της Διπλωματικής αυτής εργασίας είναι η «**Τεχνική και Οικονομική Αξιολόγηση Διεργασιών Πυρόλυσης Βιομάζας**» και περιλαμβάνει τις βασικές αρχές με τις οποίες θα ασχοληθούμε και τις διεργασίες που θα αναλύσουμε.

Οι μεταβλητές οι οποίες εξετάζονται, αφορούν τον τρόπο πυρόλυσης και την επιλογή της πρώτης ύλης προκειμένου να είναι δυνατός ένας κατ' αρχήν υπολογισμός για πιθανά ενεργειακά και οικονομικά οφέλη, συναρτήσει των παραγόμενων προϊόντων και της εν συνεχεία χρήσης τους. Στόχος της Διπλωματικής εργασίας είναι να δώσει την κατάλληλη πληροφορία στον αναγνώστη τόσο για τις αρχές λειτουργίας όσο για την εκτενή ανάλυση των κύριων τεχνικών και οικονομικών παραμέτρων.

Στην παρούσα μελέτη θα εξεταστούν οι Αργές, Ενδιάμεσες και Ταχείες διαδικασίες πυρόλυσης. Οι κατανομές των αποδόσεων των προϊόντων των παραπάνω διαδικασιών αλλάζουν ανάλογα με τη σύνθεση και την προετοιμασία της πρώτης ύλης, τον έλεγχο της θερμοκρασίας και το διάγραμμα ροής των υλικών. Αυτές επιτρέπουν έναν καθορισμένο έλεγχο της διανομής των κυριότερων προϊόντων σε στερεή, υγρή και αέρια μορφή καθώς και των οικονομικών απαιτήσεων.

Τα κύρια οφέλη για τον μετριασμό των αρνητικών επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής και την ελαχιστοποίηση των συνεπειών της που προκύπτουν από τη διεργασία της πυρόλυσης της βιομάζας, προέρχονται από τη δέσμευση του άνθρακα στο βιοεξανθράκωμα και επιτυγχάνονται με βραδεία ή ενδιάμεση πυρόλυση που εξασφαλίζουν υψηλότερες αποδόσεις σε άνθρακα. Αντίστοιχα, οι διεργασίες ταχείας πυρόλυσης προσφέρουν μεγαλύτερες ενεργειακές αποδόσεις και υψηλότερα οικονομικά οφέλη.

Abstract

The energy problem of our planet and the continuing depletion of mineral wealth create the need for innovative ways of generating energy with a positive environmental sign. One of these ways is the Biomass Pyrolysis that has evolved in academia and industry over the past decades. The title of this diploma thesis is the "Technical and Economic Assessment of Biomass Pyrolysis Processes" and includes the basic principles that will deal with the processes we will analyze.

The variables examined relate to the mode of cracking and the choice of feedstock to allow a baseline calculation for possible energy and economic benefits, depending on the products produced and their subsequent use. The aim of the Diploma Thesis is to provide the reader with appropriate information about both the principles of operation and the extensive analysis of the main technical and economic parameters. This study will examine the Slow, Intermediate and Fast Pyrolysis Processes. Product performance distributions of the above processes change according to composition and raw material preparation, temperature control, and flow diagram of materials. These allow a definite control of the distribution of the main products in solid, liquid and gaseous form as well as the financial requirements.

The main benefits of mitigating the negative impacts of climate change and minimizing its effects are a priority in the biomass cracking study, stemming from carbon sequestration in bioenergy and achieved by slow or intermediate pyrolysis that ensure higher carbon yields. Correspondingly, fast pyrolysis processes offer higher energy yields and higher economic benefits.

Περιεχόμενα

Περίληψη	vii
Abstract	viii
Εικόνες	xi
Πίνακες.....	xiv
Εισαγωγή.....	1
Α' ΜΕΡΟΣ: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ.....	3
Ιστορική αναδρομή.....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Η ΒΙΟΜΑΖΑ ΩΣ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	6
1.1 Ορισμός και βασικές έννοιες	6
1.2 Η χρήση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας.....	12
1.3 Προετοιμασία Πρώτης Ύλης	15
1.4 Επιρροή Πρώτης ύλης στα Προϊόντα Πυρόλυσης	19
1.4.1 Επίδραση της ορυκτής ύλης	26
1.4.2 Σύνθεση βιομάζας	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	44
2.1 Ορισμός και Βασικές Έννοιες	44
2.2 Περιγραφή Τυπικής Διεργασίας	49
2.3 Εναλλακτικοί Τρόποι Πυρόλυσης.....	51
2.4 Αξιολόγηση Εμπορικών τεχνολογιών Πυρόλυσης	58
2.4.1 Συγκριτική Αξιολόγηση.....	63
2.4.2 Ευαισθησία Μοντέλου	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΡΟΙΟΝΤΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ.....	74
3.1 Οι ροές άνθρακα και ενέργειας στην πυρόλυση	74
3.2 Η χρήση του βιοελαίου και οι ιδιότητες του.....	78
3.3 Αέριο προϊόν πυρόλυσης και αεριοποίηση βιοελαίου.....	86

3.4 Επίδραση βιοεξανθρακωμάτων στο περιβάλλον	90
3.4.1. Αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων με χρήση βιοεξανθρακώματος	93
3.4.2 Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών με χρήση βιοεξανθρακώματος	103
B' ΜΕΡΟΣ : ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ.....	107
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Οικονομική Ανάλυση της Πυρόλυσης και Σύγκριση Οικονομικής Ανάλυσης Τεχνολογιών.....	107
4.1 Οικονομική μελέτη Πυρόλυσης	107
4.2 Τεχνοοικονομική εκτίμηση άλλων μεθόδων επεξεργασίας βιομάζας.....	118
4.3 Σύγκριση διαδικασιών	123
4.4 Τεχνολογίες τελικής Μετατροπής.....	132
4.4.1 Επιπτώσεις της βιομάζας που υποβλήθηκε σε επεξεργασία στα συστήματα αεριοποίησης	134
4.4.2 Επιπτώσεις της προεπεξεργασμένης βιομάζας στην καύση ...	134
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	136
Βιβλιογραφία.....	139

Εικόνες

Εικόνα 1. Μοριακές αλυσίδες Κυτταρίνης, Ημικυτταρίνης και Λιγνίνης	7
Εικόνα 2. Απλοποιημένη Παράσταση πυρολυμένης Βιομάζας	9
Εικόνα 3. Τεχνολογίες μετατροπής της Βιομάζας	12
Εικόνα 4. Μετατροπή της Βιομάζας σε Ενέργεια.....	14
Εικόνα 5. Αλυσίδα εφοδιασμού ξυλείας και υπολειμμάτων δασών	15
Εικόνα 6. Τρόποι αποθήκευσης βιομάζας.....	16
Εικόνα 7. Μεταφορά βιομάζας.....	17
Εικόνα 8. Διάγραμμα Tanner.....	19
Εικόνα 9. Ποσοστιαία αλλαγή θερμογόνου δύναμης προϊόντων κατά την αφαίρεση τέφρας	24
Εικόνα 10. Επίδραση αφαίρεση τέφρας στα χημικά στοιχεία.....	28
Εικόνα 11. Μεταβολή της ποσοστιαίας απόδοσης των πτητικών λόγω αφαίρεσης της τέφρας	34
Εικόνα 12. t.g.a και d.t.g. καμπύλες συστατικών βιομάζας	36
Εικόνα 13. Απόδοση προϊόντων πυρόλυσης συστατικών ενός μίγματος	39
Εικόνα 14. Συντελεστές παλινδρόμησης για τις εξισώσεις.....	43
Εικόνα 15. Διαδικασία Πυρόλυσης.....	44
Εικόνα 16. Απλοποιημένο διάγραμμα μονάδας πυρόλυσης	49
Εικόνα 17. Παράδειγμα συστήματος γρήγορης πυρόλυσης.....	53
Εικόνα 18. Παράδειγμα συστήματος αργής πυρόλυσης	55

Εικόνα 19. BEST Energies Διεργασία Πυρόλυσης	59
Εικόνα 20. Διεργασία Πυρόλυσης Haloclean.....	60
Εικόνα 21. Διάγραμμα Biotherm.....	62
Εικόνα 22. Σύγκριση του διοξειδίου του άνθρακα	67
Εικόνα 23. Σύγκριση καύσης και πυρόλυσης σε εξερχόμενο διοξείδιο άνθρακα	68
Εικόνα 24. Ευαισθησία μοντέλου και αποτελεσματικότητα μετατροπών	71
Εικόνα 25. Ευαισθησία μοντέλου και αποτελεσματικότητα μετατροπών (σύγκριση και με καύση).....	72
Εικόνα 26. Ευαισθησία μοντέλου και αποτελεσματικότητα μετατροπών (σύγκριση και με καύση).....	72
Εικόνα 27. Σχήμα των κύριων ροών άνθρακα κατά την πυρόλυση βιομάζας	76
Εικόνα 28. Είδη αντιδραστήρων αεριοποίησης.....	88
Εικόνα 29. Κεντρική μονάδα αεριοποίησης βιοελαίου και σύνθεσης χημικών.....	89
Εικόνα 30. Συγκεκριμένες επενδύσεις εργοστασίων πυρόλυσης 1987-2003.	113
Εικόνα 31. Συγκεκριμένες επενδύσεις εργοστασίων πυρόλυσης (Ιστορικά δεδομένα από το 1987 έως το 2003	113
Εικόνα 32. Συνολικές δαπάνες εγκατάστασης μονάδας γρήγορης πυρόλυσης σε σχέση με την πρώτη ύλη (ξηρή).....	114
Εικόνα 33. Δεδομένα ειδικού κόστους επένδυσης σε σχέση με την παραγωγική ικανότητα (MWth LHV) 5 διαφορετικών εργοστασίων πυρόλυσης. .	115
Εικόνα 34. Συνολικό κόστος επένδυσης κεφαλαίου έναντι πρώτης ύλης (tondry/hr) 5 διαφορετικών εγκαταστάσεων πυρόλυσης.	117

Εικόνα 35. Ανάλυση ευαισθησίας του κόστους παραγωγής βιο-ελαίου Ευαισθησία της παραγωγής βιομάζας μέσω φρύξης.	127
Εικόνα 36. Ανάλυση ευαισθησίας του κόστους παραγωγής βιοελαίου.	128
Εικόνα 37. Ανάλυση ευαισθησίας παραγωγής Πέλλετ.	129
Εικόνα 38. Επιδράσεις της κλίμακας στο κόστος επένδυσης για την φρύξη.	130
Εικόνα 39. Επίδραση της κλίμακας στο κόστος παραγωγής βιοελαίου.	130
Εικόνα 40. Επιπτώσεις της κλίμακας στο κόστος παραγωγής πέλλετ.	131

Πίνακες

Πίνακας 1. Σύσταση και θερμογόνος ικανότητα διαφόρων ειδών Βιομάζας	8
Πίνακας 2. Λιγνοκυτταρική σύσταση διαφόρων βιομαζών.....	11
Πίνακας 3. Σύσταση διαφορετικών τύπων βιομάζας (%-wt.).....	20
Πίνακας 4. Περιεκτικότητα σε υγρασία (%).....	21
Πίνακας 5. Παράδειγμα επίδρασης υγρασίας σε Ενέργεια που χρησιμοποιείται, Καυσαέρια και Ηλεκτρική Ενέργεια.....	22
Πίνακας 6. Περιεκτικότητα σε τέφρα (% κ.β.).....	23
Πίνακας 7. Επίδραση τέφρας στις διεργασίες πυρόλυσης.....	30
Πίνακας 8. Ανάλυση της σύστασης της βιομάζας.....	31
Πίνακας 9. Επίδραση αποτέφρωσης (t.g.a.).....	32
Πίνακας 10. Σύσταση διαφορετικών τύπων βιομάζας (%-wt.).....	35
Πίνακας 11. Ζώνες αποσύνθεσης τύπων βιομάζας	38
Πίνακας 12. Απόδοση προϊόντων πυρόλυσης συστατικών ενός μίγματος (wt%)	39
Πίνακας 13. Διάσπαση προϊόντων πυρόλυσης (wt% dat) σε πειράματα PBP.....	40
Πίνακας 14. Συντελεστές παλινδρόμησης για τις εξισώσεις	42
Πίνακας 15. Δεδομένα για Εμπορικές Τεχνολογίες Πυρόλυσης	63
Πίνακας 16. Ενέργεια και προϊόντα που εξέρχονται από τις διεργασίες πυρόλυσης	66
Πίνακας 17. Ιδιότητες Ελαίου Πυρόλυσης	79
Πίνακας 18. Ιδιότητες Ελαίου Πυρόλυσης	83
Πίνακας 19. Ιδιότητες Ελαίου Πυρόλυσης	84

Εισαγωγή

Οι κλιματικές αλλαγές που προκαλούνται από τις ανθρωπογενείς εκπομπές αερίων θερμοκηπίου θεωρούνται από πολλούς ως σημαντική πρόκληση για τον ανθρώπινο πολιτισμό. Πολλές δραστηριότητες επικεντρώνονται επί του παρόντος στην αποφυγή των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου μέσω της μείωσης της χρήσης ορυκτών καυσίμων, της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπεται από την καύση ορυκτών καυσίμων και μέσω αλλαγών στη χρήση της γης και στις γεωργικές πρακτικές. Η διεθνής επιτυχία στη μείωση των εκπομπών έχει περιοριστεί μέχρι σήμερα και ο παγκόσμιος ρυθμός εκπομπών συνεχίζει να αυξάνεται (Canadell, et al., 2007). Υπάρχει αυξανόμενη συνειδητοποίηση ότι τα μέτρα για τη μείωση των εκπομπών μπορεί να αποδειχθούν ανεπαρκή για τη σταθεροποίηση των ατμοσφαιρικών αερίων θερμοκηπίου σε επίπεδα που αποφεύγουν την επικίνδυνη αλλαγή του κλίματος. Έτσι, οι τρόποι απομάκρυνσης του διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα παρουσιάζουν αυξανόμενο ενδιαφέρον (Lenton & Vaughan, 2009). Ένα τέτοιο πιθανό μέτρο είναι η απομόνωση του άνθρακα σε αδρανή μορφή στα εδάφη μέσω συστημάτων **Πυρόλυσης της Βιομάζας**.

Ως βιομάζα ορίζεται η ύλη που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση. Πρακτικά, με τον όρο βιομάζα εμπεριέχεται οποιαδήποτε υλικό προέρχεται έμμεσα ή άμεσα από τον φυτικό κόσμο. Η βιομάζα ως πηγή ενέργειας έχει τα πλεονεκτήματα και τα προβλήματά της, όπως όλες οι πηγές ενέργειας. Ωστόσο, παρέχει καθαρότερα συνθετικά καύσιμα από ό, τι ο άνθρακας, σχιστόλιθος ή άμμος πίσσας και περίπου το 14% της παγκόσμιας ενέργειας προέρχεται από βιομάζα υπό διάφορες μορφές. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να περιλαμβάνεται σε μεγάλο βαθμό τόσο στον παγκόσμιο όσο και στον εθνικό ενεργειακό προγραμματισμό (Bhatia, et al., 1993).

Η χρήση της βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας είναι μόνο μία μορφή ανανεώσιμης ενέργειας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μειωθεί ο αντίκτυπος της παραγωγής και της χρήσης ενέργειας στο παγκόσμιο περιβάλλον. Όπως συμβαίνει με κάθε ενεργειακό πόρο, υπάρχουν περιορισμοί στη χρήση και εφαρμοσιμότητα της βιομάζας και πρέπει να συμπληρώνεται όχι μόνο με τα ορυκτά καύσιμα αλλά με άλλα ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η αιολική και η ηλιακή ενέργεια. Η ανάκτηση ενέργειας από βιομάζα και στερεά απόβλητα επικεντρώνεται σε βιοχημικές και θερμοχημικές διεργασίες. Από τις θερμοχημικές διεργασίες, η πυρόλυση έχει αυξημένο ενδιαφέρον, καθώς οι συνθήκες διεργασίας μπορούν να βελτιστοποιηθούν για να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή προϊόντων

στερεών, υγρών ή αερίων. Συγκεκριμένα, η παραγωγή υγρών πυρόλυσης έχει διερευνηθεί με σκοπό τη χρήση του υγρού προϊόντος απευθείας σε εφαρμογές καυσίμων με αναβάθμιση, παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων. Το στερεό προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο ή μπορεί να αναβαθμιστεί σε ενεργό άνθρακα και να χρησιμοποιηθεί σε διαδικασίες καθαρισμού. Τα παραγόμενα αέρια έχουν χαμηλή έως μέση τιμή θέρμανσης, αλλά μπορεί να περιέχουν επαρκή ενέργεια για την παροχή των ενεργειακών απαιτήσεων μιας μονάδας πυρόλυσης (Onay, 2003).

Η πυρόλυση είναι μια θερμοχημική διαδικασία στην οποία το οργανικό υλικό μετατρέπεται σε στερεό πλούσιο σε άνθρακα (char) και πτητική ύλη (υγρά και αέρια) με θέρμανση χωρίς οξυγόνο (Demirbas & Arin, 2002). Το κάρβουνο (char) από βιομάζα, που ονομάζεται βιοεξανθράκωμα (biochar) , όταν παράγεται και ενσωματώνεται σε εδάφη υπό ορισμένες συνθήκες, μπορεί να είναι σταθερό για μεγάλο χρονικό διάστημα. Μέσω ενός τέτοιου συστήματος πυρόλυσης το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να απομακρυνθεί από την ατμόσφαιρα, να αφομοιωθεί από την ανάπτυξη των φυτών και στη συνέχεια να αποθηκευτεί σε μια δεξαμενή χώματος-άνθρακα αντί να επιστρέψει στην ατμόσφαιρα με αποσύνθεση.

Α' ΜΕΡΟΣ: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ

Ιστορική αναδρομή

Η ανθρωπότητα έχει χρησιμοποιήσει την πυρόλυση για χιλιάδες χρόνια. Το παλαιότερο γνωστό παράδειγμα είναι η χρήση ξυλάνθρακα, που παράγεται ως ακούσιο κατάλοιπο από πυρκαγιές, από τον άνθρωπο Cro-Magnon πριν από 8.000 χρόνια (Antal & Gronli, 2003). Στην εποχή του Χαλκού χρησιμοποιήθηκε σκόπιμα άνθρακας για την τήξη μετάλλων και εξακολουθεί να χρησιμοποιείται βαριά στη μεταλλουργία σήμερα. Για χιλιάδες χρόνια, ο κάρβουνο ήταν ένα προτιμώμενο καύσιμο μαγειρέματος. Πριν από την ανάπτυξη των πετροχημικών, η πυρόλυση ή η «απόσταξη του ξύλου» αποτελούσε πηγή πολλών πολύτιμων οργανικών ενώσεων για βιομηχανικές και ιατρικές χρήσεις. ορισμένα υγρά προϊόντα υψηλής αξίας, όπως αρωματικές ύλες, εξακολουθούν να παράγονται με πυρόλυση ξύλου (Bridgwater & Peacocke, 2000). Οι διεργασίες πυρόλυσης και αεριοποίησης έχουν χρησιμοποιηθεί για την εξόρυξη υγρών και αερίων προϊόντων από τον άνθρακα από τους βικτοριανούς χρόνους και η τεχνολογία για την παραγωγή ενός συνθετικού αργού πετρελαίου από άνθρακα είναι καλά καθιερωμένη. Μόνο πιο πρόσφατα, η βιομάζα και τα οργανικά απόβλητα έχουν καταστεί εστία ως “τροφές” για πυρόλυση και σχετικές διαδικασίες θερμικής επεξεργασίας για ανάκτηση ενέργειας ή παραγωγή βιοκαυσίμων. οι τεχνολογίες εξακολουθούν να είναι σχετικά ανεπτυγμένες (Mistry, Mouat, Campbell, & Howes, 2008).

Η πρακτική της πυρόλυσης χρησιμοποιήθηκε πριν από χιλιάδες χρόνια στο τροπικό δάσος του Αμαζονίου για τη δημιουργία ξυλάνθρακα, ενός προϊόντος σαν κάρβουνο που χρησιμοποιήθηκε για να εμπλουτίσει και να σταθεροποιήσει τα εδάφη των τροπικών δασών με θρεπτικά συστατικά. Οι αυτόχθονες λαοί άρχισαν να πυρπολούν και όταν το καύσιμο ήταν αρκετά ζεστό, το κάλυψε με γη για να στερήσει από τη φωτιά το οξυγόνο. Η υψηλή θερμοκρασία θα συνέχιζε να καταστρέφει το καύσιμο, αλλά αν δεν υπήρχε οξυγόνο παράγονταν τέφρα.

Πιο πρόσφατα, η πυρόλυση χρησιμοποιήθηκε με πρώτες ύλες αποβλήτων ξύλου κατά τους δύο Παγκόσμιους Πολέμους για την παραγωγή καυσίμων μεταφοράς όταν δεν υπήρχαν ορυκτά καύσιμα. Μέχρι το 1945 τα φορτηγά, τα λεωφορεία και τα γεωργικά

μηχανήματα τροφοδοτούνταν με αεριοποίηση. Εκτιμάται ότι υπάρχουν περίπου 9.000.000 οχήματα που κινούνται με αέριο σε πολλά μέρη του κόσμου.

Η σύγχρονη ανάπτυξη της πυρόλυσης προέκυψε σε πολλά μέτωπα στα τέλη της δεκαετίας του 1950. Το 1958 οι Bell Laboratories στις ΗΠΑ, μαζί με πολλά πανεπιστήμια και οργανισμούς σε όλο τον κόσμο, ξεκίνησαν προγράμματα R&D για να εξετάσουν τη χρησιμότητα της πυρόλυσης. Τα συστήματα αυτά επικεντρώνονται συχνά στην παραγωγή αερίου από απόβλητα.

Τα πρώτα συστήματα πυρολυτικής αεριοποίησης ήταν φούρνοι πυρόσβεσης που χρησιμοποιούσαν έμμεση θερμότητα σε περιβάλλον χαμηλού οξυγόνου. Αυτά τα πρώιμα συστήματα ήταν διαδικασίες κατά παρτίδες: οι φούρνοι γεμίσαν και στη συνέχεια θερμάνθηκαν. Μετά από κάθε παρτίδα ο φούρνος καθαρίζεται και προετοιμάζεται για την επόμενη παρτίδα. Οι πρώτες εμπορικές εκδόσεις των συστημάτων παρτίδων πυρόλυσης για αεριοποίηση εισήχθησαν στον νοσοκομειακό τομέα στις αρχές της δεκαετίας του 1970, αλλά λόγω της χαμηλής χωρητικότητας και των προβλημάτων με το κόνιαμα που χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή του κλιβάνου είχαν περιορισμένη εμπορική επιτυχία. Στα τέλη της δεκαετίας του '70 και στις αρχές της δεκαετίας του '80 τα συστήματα παρτίδων έδωσαν τη θέση τους σε συστήματα συνεχούς τροφοδοσίας με σχεδιασμό κώνου που κατέστησε την εκκένωση των αερίων πιο αποτελεσματική. Ο σχεδιασμός του συνεχούς τροφοδοτικού κώνου εμφανίστηκε στην Αγγλία, στη συνέχεια στις ΗΠΑ, τη Γερμανία, την Ιαπωνία, τον Καναδά και τις Κάτω Χώρες.

Παράλληλα με αυτές τις εξελίξεις, η δεκαετία του '80 είδε την αύξηση της περιβαλλοντικής συνείδησης και οι τεχνολογίες αποτέφρωσης ελέγχονταν. Έχουν τεθεί σε εφαρμογή περιβαλλοντικά πρότυπα που απαιτούσαν την προσθήκη πολύ δαπανηρού εξοπλισμού για τον καθαρισμό των εκπομπών, αλλά ακόμη και τα παραπροϊόντα παραμένουν προβληματικά. Τα ρυθμιστικά όρια που καθορίστηκαν για τα χαμηλής πτητικότητας μέταλλα υπερέβαιναν τα συστήματα αποτέφρωσης κατά οκτώ έως δέκα φορές. Καθώς το μόριο οξυγόνου είναι δεσμευτικό μόριο, το υψηλό περιβάλλον οξυγόνου ενός αποτεφρωτήρα προκαλεί τη σύνδεση των χαμηλών πτητικών μετάλλων με τα παραπροϊόντα. Επίσης, δημιουργούνται διοξίνες σε αυτό το υψηλό περιβάλλον αποτέφρωσης οξυγόνου καθώς τα μόρια οξυγόνου συνδέονται μαζί με άλλα μόρια μέσα στο ρεύμα αερίου. Αυτά τα μειονεκτήματα στην καύση πυροδότησαν περισσότερη έρευνα για την πυρόλυση.

Ήταν κατά τα μέσα και τα τέλη της δεκαετίας του '80 τα εμπορικά συστήματα που χρησιμοποιούν συστήματα άμεσης αεριοποίησης πυρόλυσης εισήχθησαν στην αγορά με τη μορφή σταθερής κλίνης, ρευστοποιημένης κλίνης και υβριδικών σχεδίων. Ο σχεδιασμός σταθερής κλίνης περνά τον «χώρο αεριοποίησης», ενώ με την κλίνη ρευστοποίησης η πρώτη ύλη ρευστοποιείται σε οξυγόνο και ατμό ή αέρα ενώ υποβάλλεται σε πυρόλυση. Τα προβλήματα με αυτά τα συστήματα έγκεινται στην ακαθαρσία των παραπροϊόντων τους και πρωτίστως επικίνδυνες προσμείξεις πίσσας και τέφρας.

Τα τελευταία 30 χρόνια αυτά τα σχέδια και οι ελλείψεις τους έχουν υποβληθεί σε μεγάλη έρευνα, με αποτέλεσμα δημοσιευμένες πανεπιστημιακές και κυβερνητικές μελέτες και την εμπορία νέων συστημάτων πυρόλυσης. Έρευνες έχουν δείξει ότι η πυρόλυση θα παράσχει ενέργεια ή περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα βιομάζας παρά η ζύμωση της ίδιας βιομάζας σε αιθανόλη (Saidak, 2001)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Η ΒΙΟΜΑΖΑ ΩΣ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ

1.1 Ορισμός και βασικές έννοιες

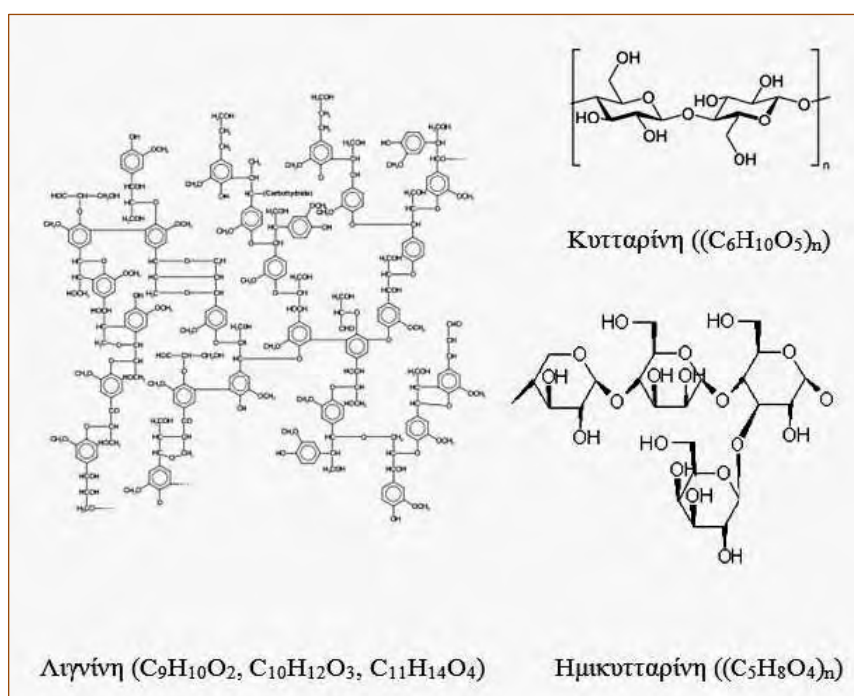
Η Βιομάζα ορίζεται ως το σύνολο της οργανικής ύλης η οποία προέρχεται από όλους τους έμβιους οργανισμούς, είτε ζωικούς είτε φυτικούς (Marimon, 2010). Στην παρούσα εργασία, με τον όρο βιομάζα θεωρούμε το ποσό της ύλης αυτής που προέρχεται από φυτικούς οργανισμούς, όπως τα δέντρα και τα γεωργικά υπολείμματα.

Η κατηγορία αυτή της βιομάζας καλείται και λιγνοκυτταρική βιομάζα (lignocellulose biomass) και η ονομασία της προέρχεται από τη σύστασή της, η οποία περιλαμβάνει 3 βασικές δομικές πολυμερικές ομάδες (Sinha, Jhalani, Ravi, & Ray, 2000).

Οι τρεις αυτές κύριες ομάδες φυσικών πολυμερών υλικών είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη. Άλλα τυπικά συστατικά ομαδοποιούνται ως μικρότερα οργανικά μόρια ή πολυμερή και ορυκτά (ανόργανες ενώσεις). Αυτές, είναι παρούσες με διαφορετικές αναλογίες, σε διάφορους τύπους βιομάζας και επηρεάζουν τις κατανομές των προϊόντων στην πυρόλυση (Antal & Gronli, 2003). Οι τρεις αυτές κύριες ομάδες είναι :

- **Κυτταρίνη (Cellulose)** : Πρόκειται για ένα πολυμερές από γραμμικές αλυσίδες $C_6H_{12}O_5$ και αποτελεί το κύριο συστατικό του τοιχώματος των φυτικών κυττάρων (Velden, Baeyens, Brems, Janssens, & Dewil, 2010). Έχει συμπαγή κρυσταλλική δομή με απαλή επιφάνεια. Οι πόροι της είναι ομοιόμορφα κατανομημένοι και το μέγεθός τους κυμαίνεται από 0,05-0,2 μ m. Η κυτταρίνη αποτελεί συνήθως το 45-50% w/w ξηρής ξυλώδους βιομάζας. (Sinha, Jhalani, Ravi, & Ray, 2000).
- **Ημικυτταρίνη (Hemi-cellulose)** : Πρόκειται για ένα μίγμα πολύσακχαριδών. Έχει πολύ μικρότερο μοριακό βάρος από την κυτταρίνη, η δε δομή της είναι περισσότερο ακαθόριστη με ρωγμές στην επιφάνεια, σε αντίθεση με αυτήν της πρώτης. Κατά την πυρόλυση χάνει το σχήμα της και αναπτύσσει ανομοιόμορφους πόρους στην επιφάνεια. Το μέγεθος των πόρων μπορεί να είναι μικρότερο από 1 μ m αλλά ενδέχεται να φτάνει και τα 10 μ m. Συνήθως καλύπτει το 20-40% w/w της ξηρής βιομάζας. (Sinha, Jhalani, Ravi, & Ray, 2000).

- Λιγνίνη (Lignin)** : Η δομή της παρουσιάζει υψηλή πολυπλοκότητα (Velden, Baeyens, Brems, Janssens, & Dewil, 2010) είναι πολυμερές που συντίθεται από αρωματικά μόρια υποκατεστημένου φαινυλοπροπανίου. Η σύστασή της, στην ξηρή βιομάζα, κυμαίνεται μεταξύ του 17-30% w/w (Sinha, Jhalani, Ravi, & Ray, 2000). Η λιγνίνη έχει ημισφαιρικό σχήμα και κατά την πυρόλυση χάνει το σχήμα της αναπτύσσοντας μια απαλή και λαμπερή επιφάνεια. Η λιγνίνη είναι η πιο άφθονη (μετά την κυτταρίνη) ανανεώσιμη πηγή άνθρακα.



Εικόνα 1. Μοριακές αλυσίδες Κυτταρίνης, Ημικυτταρίνης και Λιγνίνης

Πηγή : (Demirbas, 2010)

Από χημική άποψη, η βιομάζα αποτελείται από ένα στερεό μέρος χημικής σύστασης (C, H, O, N, S, Cl κλπ.), ένα μέρος τέφρας (ash), ενώ περιέχει και ένα μέρος υγρασίας. Ως τέφρα θεωρείται το σύνολο των ανόργανων ενώσεων που στις διεργασίες δεν συμμετέχουν στις αντιδράσεις (αδρανές υλικό). Η αναλογία των παραπάνω στοιχείων λαμβάνει ένα εύρος τιμών, ανάλογα με το είδος και την ηλικία του φυτού από το οποίο προέρχεται η βιομάζα, αλλά και ανάλογα με την προέλευση και την χρονική περίοδο του έτους συλλογής.

Μια τυπική σύσταση ωστόσο είναι **C** 48-49%, **H** 5-6% και **O** 40-44% (Demirbas, 2010).

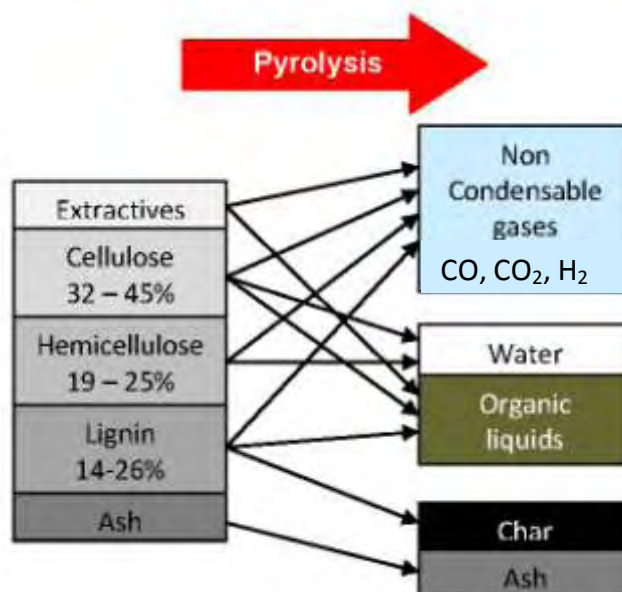
Στον παρακάτω πίνακα δίνονται κάποιες ενδεικτικές τιμές για τη στοιχειακή σύσταση και τη θερμογόνο δύναμη διαφόρων μορφών βιομάζας (Prakash & Karunanithi, 2008).

Καύσιμο	C %	H %	O %	N %	S %	Τέφρα	Θερμογόνος ικανότητα (MJ/kg)
Ξύλο πεύκου	49,3	6	44,2	0,5	0,01	0,5	20,1
Αχυρο σίτου	49,6	6,2	43,6	0,6	n.a.	4-7	18,6
Μισχανθός	49,5	6,2	43,6	0,6	n.a.	3-3	18,5
Ζαχαρότευτλο	49,5	6,2	43,8	0,5	n.a.	3-7	18,5

Πίνακας 1. Σύσταση και θερμογόνος ικανότητα διαφόρων ειδών Βιομάζας
Πηγή : (Prakash & Karunanithi, 2008)

Σύμφωνα με τους Antal και Grønli κατά τη θέρμανση σε θερμοκρασίες πυρόλυσης, τα κύρια συστατικά συμβάλλουν στο όριο διαρροής των προϊόντων σε γενικές γραμμές ως εξής : (Antal & Gronli, 2003).

- Τα πρωτογενή προϊόντα αποσύνθεσης ημικυτταρίνης και κυτταρίνης είναι συμπυκνώσιμοι ατμοί (ως εκ τούτου υγρά προϊόντα) και αέριο.
- Η λιγνίνη αποσυντίθεται σε προϊόντα υγρού, αέριου και στερεού άνθρακα.
- Τα εκχυλίσματα συμβάλλουν στα προϊόντα υγρών και αερίων είτε με απλή πτητικοποίηση είτε με αποσύνθεση.



Εικόνα 2. Απλοποιημένη Παράσταση πυρολυμένης Βιομάζας
Πηγή : (Brown, 2009)

Οι ατμοί που σχηματίζονται από την πρωτογενή αποσύνθεση των συστατικών βιομάζας μπορούν να εμπλέκονται σε δευτερογενείς αντιδράσεις στην αέρια φάση, σχηματίζοντας αιθάλη (Antal & Gronli, 2003). Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την κατανόηση των διαφορών μεταξύ αργής και γρήγορης πυρόλυσης και των παραγόντων που επηρεάζουν τις αποδόσεις τους.

Ο καταλυτικός ρόλος της ορυκτής ύλης στον σχηματισμό του άνθρακα έχει επίσης αναφερθεί συχνά και διαπιστώθηκε ότι τα ανόργανα άλατα καταστέλλουν τον σχηματισμό πίσσας και ευνοούν δευτερογενείς αντιδράσεις που συντελούν στο σχηματισμό άνθρακα (Shafizader, 1968). Βρέθηκε επίσης ότι η ανάμιξη της τέφρας ξύλου ή οξειδίου ασβεστίου, με ξύλο αυξάνει το όριο διαρροής υγρών προϊόντων (Feldmann, Chol, Conkle, & Charhan, 1981). Οι μελέτες πυρόλυσης που διεξήχθησαν για τα απορρίμματα από αλεύρα ξύλου έδειξε 92% αύξηση της απόδοσης πίσσας και 33% ~ 34% μείωση των υδατικών και αέριων προϊόντων αντίστοιχα (Gray, Corcoran, & Gavalas, 1985). Η προσθήκη 0,14% NaOH θα μπορούσε να αυξήσει το όριο διαρροής του άνθρακα έως και 4% (Madorsky, Hart, & Strana, 1956) και 235% αύξηση της απόδοσης του με την προσθήκη 0,1% NaCl στη κυτταρίνη (Essig, Richards, & Schenck, 1989). Αυτές οι μελέτες δείχνουν ότι μικρές ποσότητες ανόργανου υλικού, όπως υπάρχει στη βιομάζα, επαρκούν για να μεταβάλλουν σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά πυρόλυσης. Ωστόσο, οι

περισσότερες από τις μελέτες που προαναφέρθηκαν και αφορούν τη ξυλώδη βιομάζα και την επίδραση της στις ιδιότητες του προϊόντος, παραμένουν ανεξερεύνητες.

Τα ορυκτά της βιομάζας, ιδιαίτερα τα αλκαλικά μέταλλα, μπορούν να έχουν καταλυτική επίδραση στις αντιδράσεις πυρόλυσης που οδηγούν σε αυξημένο όριο διαρροής του άνθρακα, επιπρόσθετα με την επίδραση της τέφρας που συμβάλλει άμεσα στην απόδοση αυτή. Τα ορυκτά επηρεάζουν επίσης και στις ιδιότητες αντίδρασης και ανάφλεξης του άνθρακα (Antal & Gronli, 2003).

Η επιλογή του τύπου της βιομάζας, που θα αξιοποιηθεί ενεργειακά, ποικίλει σημαντικά από περιοχή σε περιοχή και σχετίζεται άμεσα με τους συντελεστές παραγωγικότητας και διαθεσιμότητας της γης. Στην Ελλάδα, για παράδειγμα, θα μπορούσε να αξιοποιηθεί η βιομάζα από την καλλιέργεια και επεξεργασία του βαμβακιού, τα στερεά απόβλητα των ελαιουργείων, η βιομάζα από την καλλιέργεια καλαμποκιού κ.α. (Ζαμπανιώτου, 2006). Επίσης, ο τύπος της βιομάζας που θα επιλεγεί εξαρτάται και από το προϊόν που είναι επιθυμητό να παραχθεί, καθώς η σύσταση της αρχικής βιομάζας είναι καθοριστική για τα χημικά χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Τέλος, ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται κατά την επιλογή του τύπου της βιομάζας, καθώς ορισμένοι τύποι βιομάζας ενδέχεται να εμπεριέχουν επικίνδυνες και τοξικές ουσίες. Σύμφωνα με το International Biochar Initiative (IBI), η βιομάζα δεν πρέπει να περιέχει πάνω από 2% w/w επί ξηρού σε ρύπους. Μάλιστα, σύμφωνα με τον ίδιο οργανισμό, τα αστικά στερεά απορρίμματα είναι η μόνη βιομάζα που δεν θεωρείται κατάλληλη για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος, λόγω των βλαβερών ουσιών που περιέχονται, και για τον λόγο αυτό ο εκάστοτε παρασκευαστής οφείλει πάντα να διενεργεί τους απαραίτητους ελέγχους και να αποδεικνύει ότι η βιομάζα που χρησιμοποιεί δεν περιέχει επικίνδυνες ουσίες (IBI, 2013).

Είδος Βιομάζας	Κυτταρίνη % *	Ημι κυτταρίνη % *	Λιγνίνη % *	Αναφορά (Πηγή)
Άχυρο σίτου	38,0	36,0	22,0	Burhenne, 2013
Ελαιοπυρήνα	25,2	24,2	50,6	Demibras, 2004
Κλαδέματα αμυγδαλιάς	33,7	20,1	25,0	González, 2009
Κλαδέματα ελιάς	18,6	11,3	20,6	Garcia-Maraver, 2013
Ξύλο ελιάς	31,9	15,5	35,5	Garcia-Maraver, 2013
Ξύλο κερασιάς	56,0	29,6	12,5	Bhaskar, 2008
Ξύλο κυπαρισσιού	46,1	18,4	34,4	Bhaskar, 2008
Πυρηνόξυλο	30,8	17,1	32,6	González, 2009
Φλοιός αμυγδάλου	32,5	25,5	24,8	González, 2009
Φλοιός καρύδας	48,9	19,8	30,1	
Φλοιός καρυδιού	25,6	22,1	52,3	Demibras, 2003
Φλοιός ρυζιού	29,2	20,1	30,7	Mansaray- Ghaly, 1998
Φλοιός φοίνικα	29,7	16,9	53,4	Daud and Ali, 2004

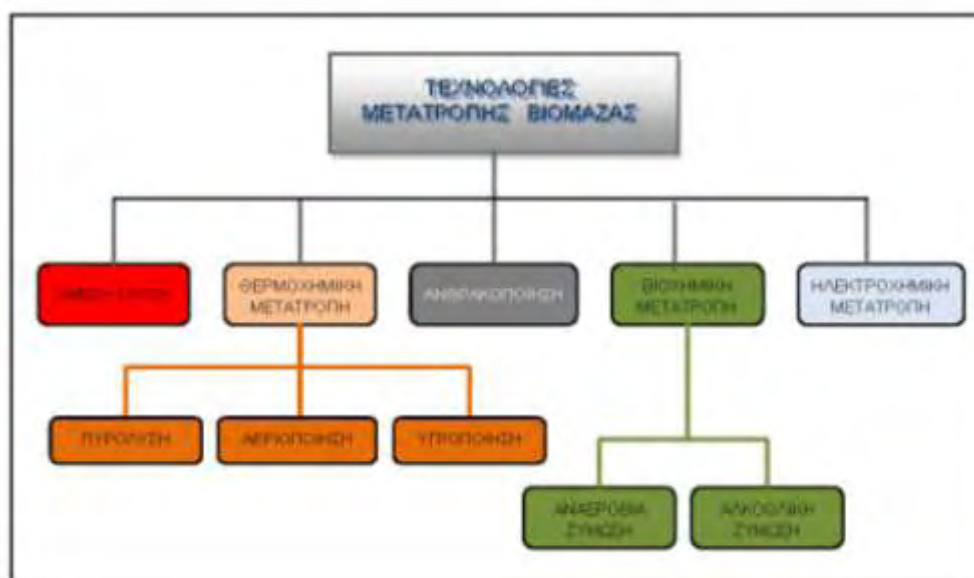
* w/w ξηρής βιομάζας

Πίνακας 2. Λιγνοκυτταρική σύσταση διαφόρων βιομαζών
Πηγή : (Αγραφιώτη, 2014)

1.2 Η χρήση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας

Από το δεύτερο μισό του 20ου αιώνα, με την δραματική αύξηση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων (άνθρακας, πετρέλαιο) για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και καυσίμων κίνησης, γίνονται ορατές οι αρνητικές συνέπειες της εξάρτησης από αυτά. Τέτοιες είναι η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη μέσω των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (CO_2 και CH_4) και η περιβαλλοντική ρύπανση που προκαλείται από τις εκπομπές NO_x και SO_x . Ένα επιπλέον μειονέκτημα των ορυκτών καυσίμων είναι η περιορισμένη διαθεσιμότητά τους, η οποία εγείρει προβληματισμούς για τη μελλοντική βιωσιμότητα μιας ενεργειακής παραγωγής βασισμένης σε αυτά.

Για τους παραπάνω κυρίως λόγους, γίνεται προσπάθεια σταδιακής απαγκίστρωσης από την χρήση τους με την αντικατάστασή τους από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ). Η ανανεωσιμότητα της ενέργειας που προέρχεται από τη βιομάζα οφείλεται στο ότι προέρχεται από την ηλιακή ενέργεια, η οποία μετατρέπεται σε χημική μέσω της φωτοσύνθεσης κατά την ανάπτυξη των φυτικών οργανισμών. Παράλληλα, επειδή το CO_2 απορροφάται από το περιβάλλον ως βασικό συστατικό για την επιτέλεση της φωτοσύνθεσης, ενεργειακή αξιοποίηση ενός φυτού δεν επιβαρύνει με επιπλέον εκπομπές του CO_2 κατά τον κύκλο ζωής του (Ζερβός, 2008).



Εικόνα 3. Τεχνολογίες μετατροπής της Βιομάζας
Πηγή: Author

Η χρήση της βιομάζας σαν πηγή ενέργειας, μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε 5 κύριες διεργασίες, όπως φαίνεται παραπάνω. Μια από αυτές τις διεργασίες είναι η

Θερμοχημική Μετατροπή της βιομάζας, η οποία αποτελείται από τρεις υποκατηγορίες: την πυρόλυση, την αεριοποίηση και την υγροποίηση.

Η θερμοχημική μετατροπή, είναι μια χημική διεργασία αναμόρφωσης οργανικών υλών σε θερμαινόμενο θάλαμο συνήθως σε περιβάλλον απουσίας οξυγόνου ή σε περιβάλλον με πολύ χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου.

Η πυρόλυση και η υγροποίηση αποτελούν διαδικασίες που ορισμένες φορές συγχέονται μεταξύ τους. Και οι δυο διαδικασίες είναι θερμοχημικές όπου οι οργανικές ενώσεις της τροφοδοσίας μετατρέπονται σε υγρά προϊόντα. Στην περίπτωση της υγροποίησης, ενώσεις μακρομορίων διασπώνται σε κομμάτια ελαφρών μορίων με την παρουσία ενός καταλύτη. Ταυτόχρονα, αυτά τα κομμάτια, τα οποία είναι ασταθή και δραστικά, επαναπολυμερίζονται σε ενώσεις που έχουν κατάλληλο μοριακό βάρος. Στην πυρόλυση, συνήθως δεν υπάρχει καταλύτης, και τα ελαφρά αποσυντεθειμένα θραύσματα μετατρέπονται σε ενώσεις μέσω ομοιογενών αντιδράσεων στην αέρια φάση. (Balat, 2008).

Η βιομάζα είναι πλέον αναγνωρισμένη ως μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Η θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας είναι μία από τις πιο κοινές διαδικασίες για τη μετατροπή της βιομάζας σε ενέργεια. Σε όλες αυτές τις διεργασίες, η πυρόλυση παίζει βασικό ρόλο στην κινητική της αντίδρασης και ως εκ τούτου στον σχεδιασμό του αντιδραστήρα και στον προσδιορισμό της κατανομής, της σύνθεσης και των ιδιοτήτων του προϊόντος. Τις τελευταίες δεκαετίες, διεξήχθησαν εκτεταμένες μελέτες για την κατανόηση της πολυπλοκότητας της πυρόλυσης. Αυτές οι μελέτες, έχουν στόχο την επίτευξη βέλτιστων συνθηκών για τα επιθυμητά προϊόντα, μέσω της ανάλυσης των μεταβλητών της διεργασίας. Η επίδραση των ιδιοτήτων των πρώτων υλών έχει αναγνωριστεί πρόσφατα ως ένας από τους βασικούς ερευνητικούς τομείς (Antal M. , 1983).

Τα προϊόντα των θερμοχημικών διεργασιών χωρίζονται σε αέρια, ατμούς, συστατικά πίσσας και στερεό υπόλειμμα πλούσιο σε άνθρακα. Η αεριοποίηση της βιομάζας αποτελεί μια θερμική επεξεργασία, η οποία έχει ως αποτέλεσμα υψηλό ποσοστό αέριων προϊόντων, μικρές ποσότητες άνθρακα (στερεό προϊόν) και τέφρας (Shafizader, 1968). Εάν ο σκοπός είναι να μεγιστοποιηθεί η απόδοση του υγρού προϊόντος, οι συνθήκες διεργασίας επιλέγονται με υψηλή θερμοκρασία, υψηλή ταχύτητα θέρμανσης και σύντομο χρόνο παραμονής του αερίου. Για υψηλή απόδοση άνθρακα, απαιτείται χαμηλή θερμοκρασία και χαμηλός ρυθμός θέρμανσης. Προκειμένου να παραχθεί υψηλή απόδοση προϊόντος αερίου, πρέπει να εφαρμοστεί

υψηλή θερμοκρασία, χαμηλός ρυθμός θέρμανσης και μακρύς χρόνος παραμονής του αερίου (Feldmann, Chol, Conkle, & Charhan , 1981).

Οι τιμές θερμογόνου δύναμης των στερεών προϊόντων από πυρόλυση είναι συγκρίσιμες με εκείνες του λιγνίτη και του άνθρακα. Οι τιμές θερμογόνου δύναμη των υγρών είναι συγκρίσιμες με εκείνες των οξυγονούχων καυσίμων, όπως τα CH_3OH και $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, τα οποία είναι πολύ χαμηλότερα από αυτά των καυσίμων πετρελαίου. Η θερμική αξία των αερίων σε σύγκριση με εκείνη του φυσικού αερίου ή του άνθρακα παραγωγής είναι πολύ χαμηλότερη. Οι τιμές θέρμανσης των προϊόντων είναι λειτουργίες της αρχικής σύνθεσης της βιομάζας (Gray, Corcoran, & Gavalas, 1985).

Εκτός από τη χρήση τους ως καύσιμα, τα προϊόντα θερμοχημικών διεργασιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλούς άλλους τομείς. Για παράδειγμα, το στερεό προϊόν που λαμβάνεται από πυρόλυση συνήθως πορώδη δομή και επιφάνεια, κατάλληλη για χρήση ως ενεργός άνθρακας. Τα υγρά που λαμβάνονται από την πυρόλυση περιέχουν πολλές χημικές ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση χημικών προϊόντων όπως κόλλες, λιπάσματα κλπ (Madorsky, Hart, & Strana, 1956)(Madorsky, S. L., Hart, V. E. and Straws, 1956).

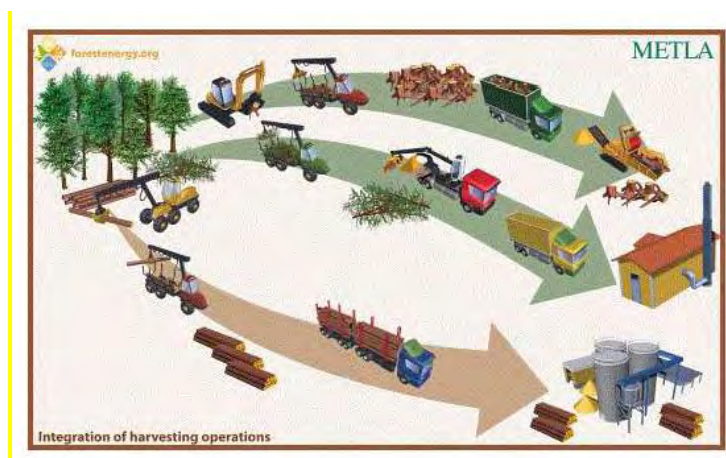


Εικόνα 4. Μετατροπή της Βιομάζας σε Ενέργεια
Πηγή: Author

1.3 Προετοιμασία Πρώτης Ύλης

Αυτή η ενότητα περιλαμβάνει τα στάδια που περνάει η βιομάζα μέχρι την πυρόλυσή της. Αυτά τα στάδια ποικίλουν ανάλογα με το είδος και την προέλευση της βιομάζας, το κόστος συγκομιδής της και μεταφοράς της από το χώρο παραγωγής της στο χώρο της τελικής της αξιοποίησης, αλλά κυρίως από τις επιθυμητές ιδιότητες των προϊόντων της. Παρόλα αυτά, τα θεμελιώδη στάδια προετοιμασία της βιομάζας είναι τα εξής :

Συγκομιδή (Harvest) : είναι η διαδικασία συλλογής της βιομάζας σε πρωτογενή μορφή. Η βιομάζα μπορεί να συλλέγεται είτε ως υπόλειμμα μιας διεργασίας (πχ γεωργικά υπολείμματα / δασικά υπολείμματα) είτε ως κύριο προϊόν μιας διεργασίας (υλοτόμηση, ενεργειακές καλλιέργειες). Στην περίπτωση της συλλογής της βιομάζας από βιομηχανικές διεργασίες η συλλογή μπορεί να μην παρουσιάζεται ως ξεχωριστό στάδιο. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται εξαρτάται από το είδος της βιομάζας (ξυλώδης ή ποώδης) και την προέλευσή της (παρθένα δάση, καλλιέργειες). Παράλληλα πρέπει να σημειωθεί πως στην περίπτωση ποώδους βιομάζας, η συλλογή γίνεται μέσα σε ένα πολύ στενό χρονικό περιθώριο πριν οι κακές καιρικές συνθήκες την καταστήσουν μη πρακτική ή αδύνατη (CERTH & IVALSA, 2012). Οι περιοχές συγκομιδής ξυλώδους βιομάζας είναι συχνά δυσκολότερα προσβάσιμες (πχ παρθένα δάση) εισάγοντας πρόσθετες δυσκολίες σε αυτό το στάδιο.



Εικόνα 5. Αλυσίδα εφοδιασμού ξυλείας και υπολειμμάτων δασών
Πηγή: Forest Energy Portal

Απομάκρυνση (Extraction) : στην περίπτωση που ο χώρος συλλογής της βιομάζας δεν είναι οδικά προσβάσιμος, κατά την εξαγωγή, η συλλεχθείσα βιομάζα συγκεντρώνεται σε ένα χώρο (landing) με σύνδεση στο οδικό δίκτυο.

Αποθήκευση (Storage) : η αποθήκευση είναι ένα αναπόφευκτο στάδιο κάθε εφοδιαστικής αλυσίδας στερεής βιομάζας. Μία βασική παράμετρος που καθορίζει τις συνθήκες και τις απαιτήσεις αποθήκευσης είναι η βιοαποικοδομησιμότητα της βιομάζας (CERTH & IVALSA, 2012), και η ικανότητά της να απορροφά την υγρασία στην οποία εκτίθεται. Η αποθήκευση είναι επίσης απαραίτητη στην περίπτωση που η βιομάζα πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε μονάδες ενεργειακής και χημικής μετατροπής εφόσον βοηθάει στην βελτίωση της ποιότητάς της (με μείωση της υγρασίας και αποφυγή απωλειών μάζας). Επίσης οι απαιτήσεις αποθήκευσης παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο όταν ο χρόνος συγκομιδής διαφέρει από το χρόνο μεταγωγής της στη μονάδα επεξεργασίας (πχ ποώδης βιομάζα). Η μετακίνηση της βιομάζας από και προς το χώρο αποθήκευσής της μπορεί να γίνεται με διάφορους τρόπους, όπως κοχλίες, συστήματα μάντων και εκφορτωτές (Biomass Energy Centre, 2008).

Η μορφή στην οποία βρίσκεται μπορεί να είναι είτε θρύμματα (chips) , όταν είναι ξυλώδης, είτε μπάλες (bundles), στην περίπτωση αγροτικής προέλευσης αχυρώδους βιομάζας (πχ μίσχανθος, στάχυα). Ο τόπος που τελικά επιλέγεται για τη συγκέντρωσή της έχει σημασία για την οικονομικότητα του τρόπου ενεργειακής παραγωγής. Ο χώρος αποθήκευσης μπορεί να είναι ανοικτός, σε περίπτωση υψηλής θερμοκρασίας περιβάλλοντος ή ηλιοφάνειας, προκειμένου να επιτευχθεί φυσική ξήρανση της πρώτης ύλης έως ένα βαθμό. Αντιθέτως, σε περίοδο βροχοπτώσεων δεν ενδείκνυται η αποθήκευση σε εξωτερικό χώρο, καθώς η απορροφημένη υγρασία προσθέτει επιπλέον ενεργειακές καταναλώσεις για τη διεργασία της ξήρανσης που ακολουθεί μετέπειτα.



Εικόνα 6. Τρόποι αποθήκευσης βιομάζας
Πηγή: (CERTH & IVALSA, 2012)

Ομογενοποίηση: η ομογενοποίηση αφορά τόσο το μέγεθος και το σχήμα της βιομάζας, όσο τη σύσταση και την υγρασία της. Ο λόγος που είναι χρήσιμη είναι η καλύτερη απόδοση των διαφόρων διεργασιών (πχ αεριοποίηση, καύση, πυρόλυση) όταν το καύσιμο έχει σταθερή ποιότητα (CERTH & IVALSA, 2012).



Εικόνα 7. Μεταφορά βιομάζας
Πηγή: (CERTH & IVALSA, 2012)

Άλεση (Grinding) : επειδή κατά την ταχεία πυρόλυση είναι απαραίτητη η επίτευξη πολύ υψηλών ρυθμών θέρμανσης, είναι σημαντικό τα σωματίδια της βιομάζας να έχουν κατά το δυνατόν μικρότερες διαστάσεις, καθώς έτσι υπάρχει υψηλός λόγος επιφάνειας ανά μονάδα όγκου του σωματιδίου που διευκολύνει τη μεταφορά θερμότητας (Ringer, Putsche, & Scahill, 2006). Αυτό εξασφαλίζεται με τη χρήση μύλων που αλέθουν την αρχική βιομάζα και την κονιορτοποιούν. Ανάλογα με το είδος του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται, υπάρχουν διάφορα μέγιστα μεγέθη σωματιδίων που να επιτρέπουν επαρκή ρυθμό ανταλλαγής θερμότητας. Ένας ακόμη λόγος που καθιστά την άλεση απαραίτητη είναι ότι το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων βοηθά στην ευκολότερη απομάκρυνση του εξανθρακώματος από την πτητική ύλη, η οποία είναι αναγκαία για την αποφυγή δευτερευουσών αντιδράσεων κατά την διάρκεια των οποίων το εξανθράκωμα δρα καταλυτικά.

Μετατροπή/μείωση μεγέθους (Transformation / size reduction) : περιλαμβάνει τις διαδικασίες αρχικής επεξεργασίας της βιομάζας, οι οποίες διευκολύνουν το χειρισμό, τη μεταφορά, τη δυνατότητα αποθήκευσης και βελτιώνουν την ποιότητά της. Τέτοιες διαδικασίες είναι για παράδειγμα η συμπίεση, η κονιορτοποίηση, ο καθαρισμός από ανεπιθύμητα μέρη κλπ. Η ξυλώδης βιομάζα συνήθως μετατρέπεται σε θρύμματα

(chips) ή πελέτες, ενώ η ποώδης σε μπάλες (bundles), ανάλογα πάντα με τις ιδιαίτερες απαιτήσεις της διεργασίας στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για τη μετατροπή και την μείωση μεγέθους περιλαμβάνει τεμαχιστές (chippers), σχίστες (shredders), μύλους και σπαστήρες.

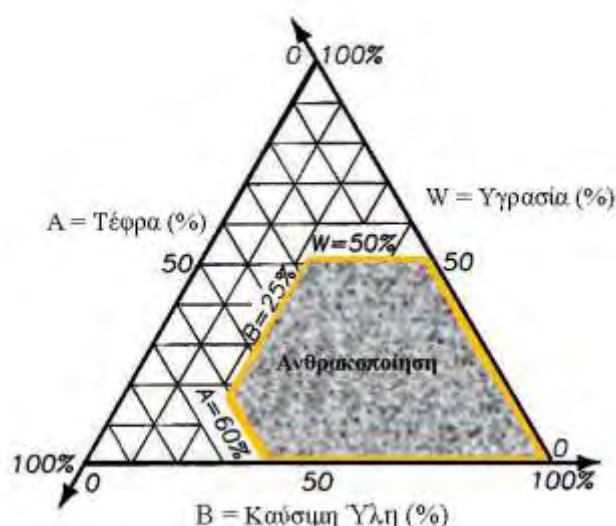
Ξήρανση (Drying): Αναπόφευκτα η βιομάζα έχει ένα ποσοστό υγρασίας, το οποίο είναι ανεπιθύμητο καθώς μειώνει την θερμογόνο ικανότητα του καυσίμου, μειώνει το βαθμό απόδοσης της καύσης του και αυξάνει το κόστος μεταφοράς και αποθήκευσής του. Σε γενικές γραμμές η ξυλώδης βιομάζα έχει υψηλότερο ποσοστό υγρασίας απ' ό τι η ποώδης. Πέρα από τη φυσική ξήρανση της βιομάζας (αεροξήρανση), μπορούν να εφαρμοστούν και μέθοδοι βεβιασμένης ξήρανσης, εάν το απαιτεί η διεργασία, πριν ή και μετά τη συγκομιδή της (Biomass Energy Centre, 2008). Οι περισσότερες διεργασίες απαιτούν χαμηλή υγρασία της βιομάζας που δεν πρέπει να ξεπερνά το 15% w/w (Biomass Energy Centre, 2008).

Η συλλεχθείσα προς επεξεργασία βιομάζα υποβάλλεται σε ξήρανση πριν οδηγηθεί στον αντιδραστήρα. Η αφαίρεση της υγρασίας είναι απαραίτητη διότι αυτή μπορεί να απορροφήσει πολύ υψηλά ποσά ενέργειας με τη μορφή λανθάνουσας θερμότητας ατμοποίησης κατά την πυρόλυση, η οποία δεν είναι εξ' ολοκλήρου ανακτήσιμη κατά τη συμπύκνωση, κάνοντας έτσι τη διεργασία ενεργειακά δαπανηρότερη (Ringer, Putsche, & Scahill, 2006). Ακόμα, η ξήρανση αποσκοπεί στη μείωση της περιεκτικότητας του τελικού βιοελαίου σε νερό και κατ' επέκταση την αύξηση της ενεργειακής του πυκνότητας (Ringer, Putsche, & Scahill, 2006).

Η ξήρανση μπορεί να επιτευχθεί είτε με φυσικό τρόπο, δηλαδή με έκθεση της βιομάζας στον ήλιο για ικανό χρονικό διάστημα, είτε με τη χρήση ρευμάτων θερμότητας (πχ μέσω ατμού) που παράγονται από την αξιοποίηση των παραπροϊόντων της διεργασίας (εξανθράκωμα, μόνιμα αέρια). Ο στόχος είναι η βιομάζα που εισέρχεται στον αντιδραστήρα να έχει περιεκτικότητα 5 έως 10% w/w σε υγρασία (Ringer, Putsche, & Scahill, 2006). Φυσικά, η ξήρανση απαιτεί κατανάλωση ενός ουσιαστικού ποσού θερμότητας και επιβαρύνει ενεργειακά το ισοζύγιο της διεργασίας.

1.4 Επιρροή Πρώτης ύλης στα Προϊόντα Πυρόλυσης

Προκειμένου να προσδιοριστούν πλήρως τα συστατικά της βιομάζας χρησιμοποιούνται δύο τύποι αναλύσεων: η προσεγγιστική ανάλυση (proximate analysis) και η στοιχειακή ανάλυση (ultimate analysis). Μέσω της προσεγγιστικής ανάλυσης προσδιορίζεται η περιεκτικότητα του βιοκαυσίμου σε υγρασία, πτητικά, δεσμευμένη ποσότητα άνθρακα και τέφρα. Κατόπιν με χρήση του διαγράμματος Tanner (Εικόνα 8) μπορεί να καθοριστεί η διαθέσιμη καύσιμη ύλη της βιομάζας, γνωρίζοντας μόνο την περιεκτικότητά της σε τέφρα και υγρασία. Με τη στοιχειακή ανάλυση προσδιορίζονται τα ποσοστά της βιομάζας σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο, θείο και οξυγόνο. Προκειμένου να αποφευχθεί σύγχυση, η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιείται επί ξηρού, καθώς σε αντίθετη περίπτωση η υγρασία εμφανίζεται ως επιπλέον υδρογόνο και οξυγόνο (Stathl, 2004)



Εικόνα 8. Διάγραμμα Tanner

Πηγή : (Stathl, 2004)

Προκειμένου να αξιολογηθεί κάθε βιομάζα ως καύσιμο είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός των φυσικών και χημικών της ιδιοτήτων. Η γνώση αυτών των ιδιοτήτων είναι πολύ σημαντική τόσο για την ίδια την απόδοση της βιομάζας ως καύσιμο, όσο και για τα τεχνικά χαρακτηριστικά της εγκατάστασης που θα την αξιοποιεί. Οι πλέον καθοριστικές ιδιότητες της βιομάζας είναι η περιεκτικότητά της σε υγρασία και τέφρα και η θερμογόνος δύναμή της, οι οποίες αναλύονται στη συνέχεια.

ΕΙΔΟΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	Κυτταρίνη (%-wt.)	Ημικυτταρίνη (%-wt.)	Λιγνίνη (%-wt.)	Ελίσματα (%-wt.)	Τέφρα (%-wt.)
Soft Wood	41	24	28	20	0,4
Hard Wood	39	35	20	3	0,3
Pine Bark	34	16	34	14	2
Straw	40	28	17	11	7
Rice Husk	30	25	12	18	16
Peat	10	32	44	11	6

Πίνακας 3. Σύσταση διαφορετικών τύπων βιομάζας (%-wt.)
Πηγή : (Brown, 2009)

Περιεκτικότητα σε υγρασία

Πρόκειται ουσιαστικά για την ποσότητα νερού που περιέχεται στη βιομάζα και υπολογίζεται ως ποσοστό επί του βάρους του υλικού. Η επίδρασή της στην διεργασία ενεργειακής μετατροπής της βιομάζας είναι καταλυτική. Το γεγονός αυτό γίνεται αντιληπτό, αν ληφθεί υπόψη ότι για αύξηση της περιεκτικότητας σε υγρασία μιας βιομάζας από το 0 έως το 40%, η θερμογόνος δύναμή της μειώνεται κατά 66%. Συνήθεις τιμές της υγρασίας είναι λιγότερο του 10% για κάποια αγροτικά υπολείμματα όπως το άχυρο και τα τσόφλια, μέχρι πάνω από 60%, ενώ η υγρασία του ξύλου κυμαίνεται μεταξύ 40 και 50%. Υψηλές τιμές περιεκτικότητας σε υγρασία συναντώνται στις βιομάζες που προέρχονται από κτηνοτροφικά απόβλητα ή οργανικά υγρά απόβλητα, γεγονός που διευκολύνει τη μεταφορά τους με χρήση αντλιών. Η περιεκτικότητα σε υγρασία της βιομάζας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις καιρικές συνθήκες κατά την περίοδο συλλογής της και το τοπικό κλίμα γενικά, τη φυσιολογία του εδάφους και από τον τρόπο συλλογής, μεταφοράς, αποθήκευσης και επεξεργασίας της.

Πηγή Βιομάζας	Περιεκτικότητα σε υγρασία (wb)
Θρύμματα ξύλου	10 - 60 %
Πελλέτες ξύλου	8 - 12 %
Άχυρό	20 - 30 %
Πριονίδι	15 - 60 %
Υπολείμματα βαμβακιού	10 - 20 %
Τυρόγαλα	93 - 97 %
Ενσίρωμα καλαμποκιού	65 - 75 %
Αγριαγκινάρα	15 - 20 %

Πίνακας 4. Περιεκτικότητα σε υγρασία (%)

Η περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να έχει διαφορετικές επιδράσεις στις αποδόσεις των προϊόντων πυρόλυσης ανάλογα με τις συνθήκες (Antal & Gronli, 2003). Στους παραδοσιακούς κλιβάνους που θερμαίνονται εσωτερικά με καύση ξύλου, τα υψηλά επίπεδα υγρασίας οδηγούν σε μειωμένες αποδόσεις. Για εξωτερικά θερμαινόμενο εξοπλισμό η επίδραση του ατμού στην απόδοση του άνθρακα ποικίλλει ανάλογα με τις συνθήκες. Η αυξημένη υγρασία που παρουσιάζεται όταν οι αντιδράσεις πυρόλυσης εκτελούνται υπό πίεση έχει αποδειχθεί ότι συστηματικά αυξάνουν τις αποδόσεις του άνθρακα (Antal & Gronli, 2003).

Οι διαδικασίες ταχείας πυρόλυσης γενικά απαιτούν μια αρκετά ξηρή τροφοδοσία, περίπου 10% υγρασία (Bridgwater & Peacocke, 2000) έτσι ώστε ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας να μην περιορίζεται από την εξάτμιση του νερού. Οι διαδικασίες αργής πυρόλυσης είναι πιο ανεκτικές στην υγρασία, με κύριο ζήτημα την επίδραση στην απαιτούμενη ενέργεια της διαδικασίας. Για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος, τα χαρακτηριστικά υγρασίας ξύλου είναι τυπικά 15-20% (Antal & Gronli, 2003). Σε όλες τις διαδικασίες πυρόλυσης το νερό είναι επίσης ένα προϊόν και συνήθως συλλέγεται μαζί με άλλους συμπυκνώσιμους ατμούς στο υγρό προϊόν. Η υγρασία της αντίδρασης επηρεάζει τις ιδιότητες του άνθρακα και έχει χρησιμοποιηθεί για την

παραγωγή ενεργού άνθρακα μέσω της πυρόλυσης της βιομάζας (Zanzi, Bai, Cardevila, & Bjornbom, 2001).

Υγρασία %	Ενέργεια που χρησιμοποιείται (MJ/m ³)	Καυσαέρια (m ³)	Ηλεκτρική ενέργεια (kWh)
5	35	210	2,5
10	40	270	3,2
15	154	490	4,4
20	293	770	5,2
25	460	1050	7,2
30	648	1400	9,0

Πίνακας 5. Παράδειγμα επίδρασης υγρασίας σε Ενέργεια που χρησιμοποιείται, Καυσαέρια και Ηλεκτρική Ενέργεια

Περιεκτικότητα σε τέφρα

Πρόκειται για τα ανόργανα συστατικά της καύσιμης ύλης τα οποία παραμένουν ως υπόλειμμα μετά την πλήρη καύση της βιομάζας και αποτελείται από τα εξής στοιχεία: SiO₂, Al₂O₅, Fe₂O₅, CaO, Na₂O, K₂O, MgO, P₂O₅, TiO₂. Η περιεκτικότητα της βιομάζας σε τέφρα εξαρτάται από τον τρόπο συλλογής, μεταφοράς, αποθήκευσης και επεξεργασίας της, επομένως μπορεί να μεταβάλλεται αρκετά από την μια πηγή βιομάζας στην άλλη. Εξίσου σημαντικό ρόλο στην ποιότητα της τέφρας παίζουν οι τεχνικές που ακολουθήθηκαν κατά την καλλιέργεια, όπως για παράδειγμα αν χρησιμοποιήθηκε λίπασμα ή όχι.

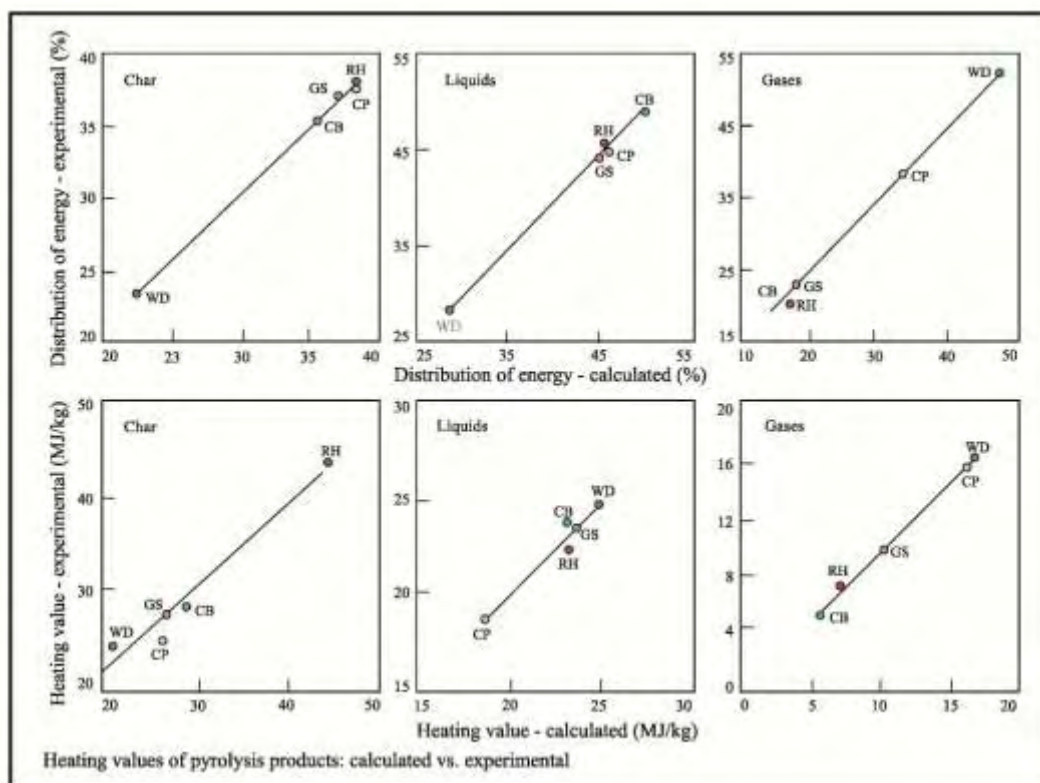
Πηγή βιομάζας	Περιεκτικότητα σε τέφρα (%κ.β.) db)
Υπολείμματα βαμβακιού	7 %
Άχυρο σιταριού	4 %
Ξύλο λεύκας	1 %
Switchgrass	4 %
Ξύλο ελάτης	1 %
Άχυρό κριθαριού	6 %
Υπολείμματα ρυζιού	13 %
Υπολείμματα σακχαροκάλαμου	11 %

Πίνακας 6. Περιεκτικότητα σε τέφρα (% κ.β.)

Η υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα επιδρά αρνητικά στην ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας, καθώς αποτελεί όπως και η υγρασία, μη καύσιμη ύλη. Γενικά αυτοί οι δύο παράμετροι επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας . Προκειμένου να γίνει κατανοητό το μέγεθος της επίδρασης των δύο αυτών παραγόντων, μπορούμε να αναλογιστούμε, ότι για φυτική βιομάζα με μηδενική τέφρα και υγρασία, το ενεργειακό της περιεχόμενο είναι περίπου 4.7 kWh/kg. Αν η υγρασία αυξηθεί στο 15% και η τέφρα παραμείνει στο μηδέν, το ενεργειακό περιεχόμενο μειώνεται στις 4.2 kWh/kg, ενώ αν αυξηθεί και η τέφρα στο 2% παρατηρείται περαιτέρω μείωση του ενεργειακού περιεχομένου στις 3.9 kWh/kg. Σε αυτό το σημείο οφείλει να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα σε τέφρα πρέπει να συγκρίνεται για υλικά τα οποία έχουν την ίδια περιεκτικότητα σε υγρασία ή επί ξηρού.

Η ποσότητα της τέφρας δεν είναι το μόνο που έχει σημασία, καθώς και η χημική της σύσταση επηρεάζει την παραγωγή του αποβλήτου που σχηματίζεται. Κατά τις θερμοχημικές διεργασίες μετατροπής (καύση, αεριοποίηση, πυρόλυση, κ.α.), λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται, η τέφρα λιώνει και δημιουργούνται επικαθίσεις σε τμήματα του μηχανολογικού εξοπλισμού. Αυτό οδηγεί σε αύξηση του κόστους λειτουργίας και συντήρησης του εξοπλισμού. Πέραν αυτών των τεχνικών προβλημάτων που προκύπτουν, η ύπαρξη τέφρας μειώνει την ποσότητα και την

ποιότητα του παραγόμενου καυσίμου. Μόνο για συγκεκριμένες συνθήκες και πρώτες ύλες, μπορεί να προκύψει τέφρα η οποία να μπορεί να αξιοποιηθεί ως χρήσιμο παραπροϊόν. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες σε τέφρα κάποιων ειδών βιομάζας.



Εικόνα 9. Ποσοστιαία αλλαγή θερμογόνου δύναμης προϊόντων κατά την αφαίρεση τέφρας

Θερμογόνος δύναμη

Η θερμογόνος δύναμη διακρίνεται σε ανώτερη (Higher Heating Value, HHV) και κατώτερη (Lower Heating Value, LHV) ανάλογα με την φάση στην οποία βρίσκεται το νερό στα προϊόντα της καύσης, υγρή ή αέρια αντίστοιχα. Πρόκειται ουσιαστικά για τη θερμική ενέργεια που εκλύεται κατά την καύση 1 kg καυσίμου (ή 1m³ εάν αυτό βρίσκεται σε αέρια μορφή) σε αδιαβατικές συνθήκες (Φούντη, 2005). Για τα περισσότερα είδη λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, η θερμογόνος δύναμή τους κυμαίνεται μεταξύ 15 και 19MJ/kg (Stathl, 2004).

Μέγεθος των σωματιδίων

Το μέγεθος των σωματιδίων τροφοδοσίας μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την ισορροπία μεταξύ των αποδόσεων του άνθρακα και του υγρού προϊόντος. Τα μεγαλύτερα μεγέθη σωματιδίων τείνουν να δίνουν περισσότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα, περιορίζοντας το ρυθμό αποσύνδεσης των πρωτογενών προϊόντων ατμού από τα θερμά σωματίδια άνθρακα, αυξάνοντας έτσι το περιθώριο δευτερογενών αντιδράσεων (Antal & Gronli, 2003). Ως εκ τούτου, τα μεγαλύτερα σωματίδια είναι ευεργετικά σε διεργασίες που στοχεύουν στην παραγωγή του άνθρακα και προτιμώνται μικρά σωματίδια για μεγιστοποίηση των αποδόσεων υγρών σε γρήγορη πυρόλυση.

1.4.1 Επίδραση της ορυκτής ύλης

Μελέτες για πολλούς τύπους βιομάζας έδειξαν ότι η αφαίρεση τέφρας αύξησε την πτητική απόδοση, την αρχική θερμοκρασία αποσύνθεσης και την ταχύτητα πυρόλυσης. Εντούτοις, ο κοκοφοίνικας, το κέλυφος αραβοσίτου και ο φλοιός ρυζιού έδειξαν αύξηση της απόδοσης άνθρακα κατά την αφαίρεση τέφρας, η οποία αποδίδεται στην υψηλή τους περιεκτικότητα σε λιγνίνη, κάλιο και ψευδάργυρο. Αυτά τα αποτελέσματα υποστηρίχθηκαν από μελέτες σε βιομάζα συνθετική, εμποτισμένη με άλας και εμποτισμένη με οξύ. Δημιουργήθηκε μια συσχέτιση για την πρόβλεψη της επίδρασης της τέφρας στην πτητική απόδοση. Κατά την αφαίρεση τέφρας, η απόδοση του υγρού αυξήθηκε όπως και η ενεργή επιφάνεια και η απόδοση του αερίου. Η τιμή θέρμανσης του υγρού αυξήθηκε, ενώ η αύξηση της θερμοαντικής τιμής του άνθρακα ήταν μόνο οριακή (Raveendran, Anuradda, & Kartic , 1994).

Τα διαφορετικά καύσιμα βιομάζας περιέχουν ορυκτή ύλη σε διάφορες ποσότητες. Τα καύσιμα όπως το ξύλο και το κέλυφος καρύδας περιέχουν ορυκτή ύλη <1% κ.β. ενώ το άχυρο και ο φλοιός περιέχουν μέχρι 25% κ.β. Γενικά, τα κύρια συστατικά των ορυκτών της βιομάζας είναι Si, Ca, K, Na και Mg, με μικρότερες ποσότητες S, P, Fe, Mn και Al. Αυτά τα συστατικά εμφανίζονται ως οξειδία, πυριτικά, ανθρακικά, θειικά, χλωρίδια και φωσφορικά άλατα. Η επίδραση της σύνθεσης στην παραμόρφωση τέφρας και θερμοκρασίες σύντηξης για διάφορες βιομάζες έχει μελετηθεί από τον Osman (Osman, 1982). Ο Ganesh μελέτησε την επίδραση του διοξειδίου του πυριτίου στο φλοιό ρυζιού και το άχυρο ρυζιού στα χαρακτηριστικά καύσης και αεριοποίησης και ανέφερε ότι πάνω από 1146K, η διοξειδίου του πυριτίου στη βιομάζα παγιδεύει τα σωματίδια άνθρακα, καθιστώντας το μη διαθέσιμο για μετατροπή (Ganesh, 1990).

Το νάτριο, το κάλιο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο, ο σίδηρος, ο φώσφορος, το αργίλιο και το πυρίτιο είναι τα κύρια στοιχεία που υπάρχουν στα καύσιμα βιομάζας. Το χρώμιο, ο χαλκός, το μαγγάνιο, το νικέλιο, το θείο και ο ψευδάργυρος υπάρχουν σε μικρότερες ποσότητες. Η απόδοση των πτητικών, το ποσοστό αποκατάστασης και η αρχική θερμοκρασία αποσύνθεσης αυξάνονται για τα περισσότερα από τα είδη δοκιμασμένων δειγμάτων ενώ ο φλοιός ρυζιού, το κέλυφος και ο φλοιός κοκοφοίνικα είναι εξαιρέσεις. Η διαφορά στη συμπεριφορά αυτών των τριών υλικών αποδίδεται στην υψηλή τους περιεκτικότητα σε κάλιο ή / και ψευδάργυρο σε συνδυασμό με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης. Έχει αναπτυχθεί μια συσχέτιση για να εκφραστεί

αυτό το αποτέλεσμα. Με άλλα λόγια, η ορυκτή ύλη της βιομάζας σε συνδυασμό με την οργανική σύνθεση, παίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της κατανομής του προϊόντος πυρόλυσης και των ιδιοτήτων του προϊόντος. (Raveendran, Anuradda, & Kartic , 1994).

Τρόποι αφαίρεσης τέφρας

Οι τρόποι με τους οποίους μπορούμε να αφαιρέσουμε την τέφρα από την βιομάζα είναι οι εξής:

- Πλύσιμο με νερό
- Πλύσιμο με οξύ
- Μείωση μεγέθους σωματιδίων (άλεση)

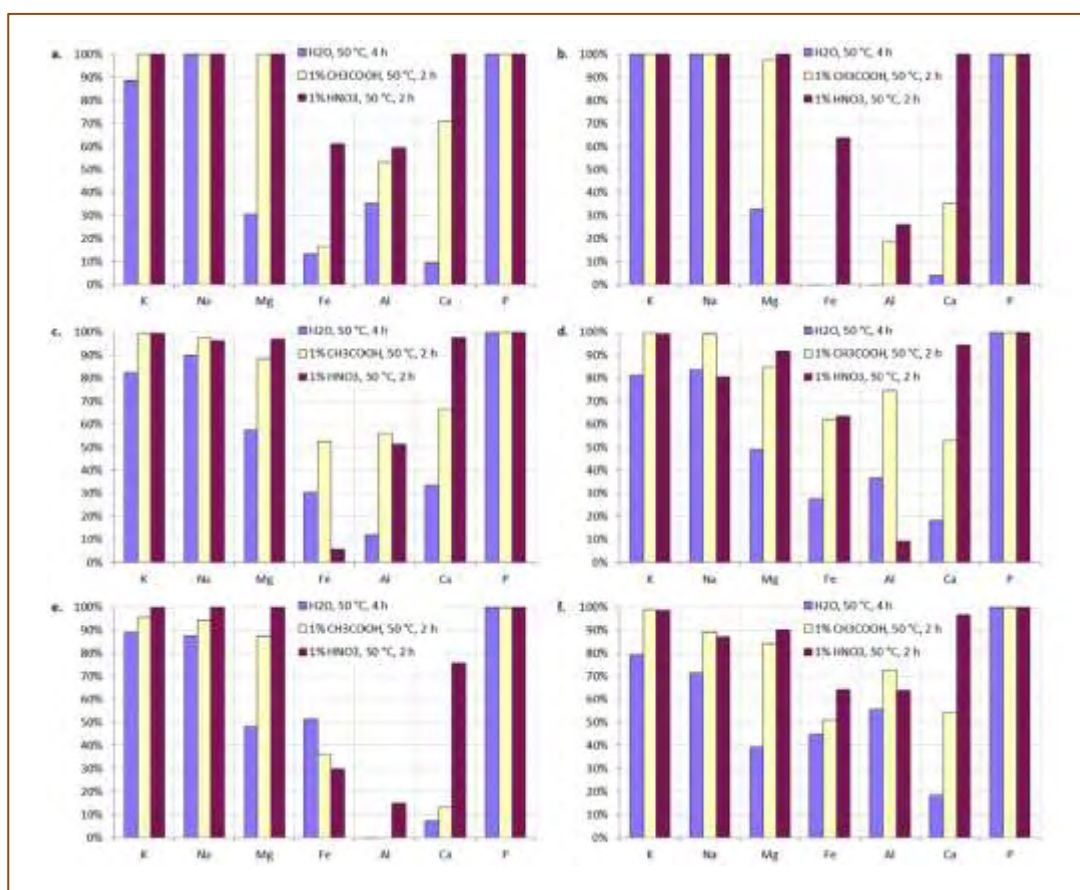
Η χρήση νερού βρύσης έναντι αποσταγμένου νερού δεν φαίνεται να επηρεάζει την αφαίρεση τέφρας. Ωστόσο, το νερό της βρύσης με υψηλή περιεκτικότητα σε ανόργανα μπορεί να επηρεάσει τη σύνθεση τέφρας της κατεργασμένης πρώτης ύλης. Το πλύσιμο με νερό επιτυγχάνει τη μείωση του καλίου, του χλωρίου, του θείου και του νατρίου από τη βιομάζα, ενώ ορισμένες ομάδες ανέφεραν επίσης την απομάκρυνση του φωσφόρου (Jenkins, Bakker, & Wei, 1996) και του πυριτίου (Di Blasi, Branca, & D'Errico, 2000) . Η απομάκρυνση της τέφρας επωφελείται από την αυξημένη θερμοκρασία επεξεργασίας και το χρόνο πλύσης (Pattiya, Chaow-u-thai, & Rittidech, 2013), αν και ο ρυθμός απομάκρυνσης της τέφρας ήταν πολύ αργός μετά από ορισμένο χρόνο (Di Blasi, Branca, & D'Errico, 2000). Η προεργασία των τροφοδοτικών αποθεμάτων βιομάζας με πλύσιμο με νερό έχει αναφερθεί ότι έχει ως αποτέλεσμα αυξημένες αποδόσεις βιοελαίου κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης (Di Blasi, Branca, & D'Errico, 2000).

Το πλύσιμο με οξύ είναι πιο αποτελεσματικό από το πλύσιμο με νερό για την απομάκρυνση των ανόργανων υλικών (Pattiya, Chaow-u-thai, & Rittidech, 2013).

Εκτός από την αυξημένη απομάκρυνση τέφρας, το πλύσιμο με οξύ είναι αποτελεσματικό για την απομάκρυνση ανόργανων ουσιών που δεν μπορούν να απομακρυνθούν με πλύσιμο με νερό, όπως μαγνήσιο, ασβέστιο, αργίλιο (Das, Ganesh, & Wangikar, 2004), σίδηρος και ψευδάργυρο (Eom, et al., 2013). Η απομάκρυνση της τέφρας έχει αυξηθεί με την αυξημένη θερμοκρασία που είναι η πιο κρίσιμη παράμετρος. Η πυρόλυση των τροφοδοτούμενων πρώτων υλών με οξύ έχει αναφερθεί ότι έχει ως αποτέλεσμα αυξημένες αποδόσεις βιοελαίου και μειωμένη

απόδοση άνθρακα και αερίου (Oudenhoven, Westerhof, Aldenkamp, Brilman, & Kresten, 2013).

Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, δηλαδή η άλεση της βιομάζας και η απομάκρυνση των λεπτότερων σωματιδίων, έχει επίσης βρεθεί ότι είναι αποτελεσματική για τη μείωση της ορυκτής ύλης. (Jenkins, Bakker, & Wei, 1996) παρατηρεί ότι τα λεπτότερα σωματίδια βιομάζας του αχύρου ρυζιού είχαν σημαντικά υψηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα. Οι A. Pattiya, A. Chaow-u-thai και S. Rittidech διερεύνησαν τη μείωση του μεγέθους ως μέσο μείωσης της περιεκτικότητας σε τέφρα και παρατήρησαν ότι τα κλάσματα με σωματίδια μεγαλύτερα από 250 μm είχαν πολύ χαμηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα από τα λεπτότερα σωματίδια. Ως εκ τούτου, βγήκε το συμπέρασμα ότι η αφαίρεση λεπτών σωματιδίων μπορούν να εφαρμοστούν για την απομάκρυνση της τέφρας από τη βιομάζα (Pattiya, Chaow-u-thai, & Rittidech, 2013).



Εικόνα 10. Επίδραση αφαίρεση τέφρας στα χημικά στοιχεία
Πηγή: (Stefanidis, et al., 2015)

Η απομάκρυνση τέφρας για κάθε στοιχείο παρουσιάζεται στην Εικόνα 10.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα αλκαλικά μέταλλα, K και N καθώς και ο P ήταν εύκολο να απομακρυνθούν και παρουσίασαν ποσοστό απομάκρυνσης άνω του 80% με οποιαδήποτε από τις εφαρμοζόμενες μεθόδους προεργασίας. Η αφαίρεση των Mg, Fe και Al ήταν χαμηλότερη, ακολουθώντας τη σειρά Mg > Fe > Al. Ωστόσο, η αρχική απόλυτη συγκέντρωσή τους ήταν μικρή σε όλα σχεδόν τα δείγματα, συνεπώς αυτή η αυξημένη δυσκολία δεν επηρέασε σημαντικά την αφαίρεση της τέφρας. Το ασβέστιο, το οποίο είχε υψηλή αρχική τιμή σε όλα τα δείγματα, ειδικά στα γεωργικά υπολείμματα, ήταν το στοιχείο που επηρεάστηκε περισσότερο από τη μέθοδο επεξεργασίας και η απομάκρυνσή του αυξήθηκε, ακολουθώντας με σειρά: επεξεργασία νερού > νιτρικό οξύ > οξικό οξύ. Τα δεδομένα δείχνουν επίσης ότι το ασβέστιο απομακρύνθηκε λιγότερο εύκολα από το δέντρο του ευκάλυπτου. Από την άλλη πλευρά, η απομάκρυνσή του ήταν ευκολότερη στους υπόλοιπους τύπους βιομάζας, οι οποίοι ωστόσο είχαν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Ca.

Σε κάθε περίπτωση, η επεξεργασία με νιτρικό οξύ ήταν αποτελεσματική στην απομάκρυνση όλων των ανόργανων στοιχείων, δηλαδή K, Ca και σε ορισμένες περιπτώσεις Na, από όλους τους τύπους δειγμάτων βιομάζας (Stefanidis, et al., 2015).

Αποτελέσματα αποτεφρωμένης βιομάζας

Τα κύρια ευρήματα από την εξέταση του Πίνακα 7 πάνω στην Επίδραση της τέφρας στις διεργασίες πυρόλυσης είναι:

- η απόδοση του άνθρακα αυξάνεται κατά την αφαίρεση τέφρας στον πυρήνα των κοκοφοινίκων, του κελύφους των φιστικιών και του φλοιού του ρυζιού.
- η απόδοση του άνθρακα μειώνεται κατά την αφαίρεση τέφρας των άλλων δύο αντιπροσωπευτικών υλικών.
- η αύξηση της απόδοσης άνθρακα κατά την αφαίρεση τέφρας είναι πολύ μεγαλύτερη για το φλοιό ρυζιού
- υπάρχει σημαντική αύξηση της απόδοσης σε υγρό και για τα πέντε υλικά, κυμαίνεται από 77% για το ξύλο έως 13% για το κέλυφος φιστικιών. Κατά συνέπεια, υπάρχει μείωση της απόδοσης σε αέριο.

	State	Yield (wt% daf) Vol.	Char	Liquid	Gas	Relative change (%) Vol.	Char	Liquid	Gas
Coir pith	U	70,5	29,5	29,4	41,0	-2,4	5,5	23,1	-20,8
	D	68,7	31,3	36,2	32,5				
Corn cob	U	79,9	20,1	37,4	42,5	8,9	-35,6	16,0	-3,2
	D	87,1	12,9	43,4	43,6				
Groundnut shell	U	72,9	27,1	40,5	32,5	-0,5	1,5	13,4	-9,1
	D	72,5	27,5	45,9	26,6				
Rice husk	U	87,7	17,3	41,2	41,5	-8,6	41,3	39,3	-56,2
	D	75,6	24,4	57,4	18,2				
Wood	U	80,7	19,3	22,6	58,0	7,1	-29,8	76,9	-20,1
	D	86,4	13,6	40,1	46,4				

Πίνακας 7. Επίδραση τέφρας στις διεργασίες πυρόλυσης
Πηγή: (Raveendran, Anuradda, & Kartic , 1994)

	Ash	Holo cellulose	Cellulose	Hemi cellulose	Lignin	Extractives	Total (holo)	Total (hemi)
Bagasse	2,9	65,0	41,3	22,6	18,3	13,7	99,9	98,8
Coconut coir	0,8	67,0	47,7	25,9	17,8	6,8	111,7	99,0
Coconut shell	0,7	67,0	36,3	25,1	28,7	8,3	98,7	100,1
Coir pith	7,1	40,6	28,6	15,3	31,2	15,8	94,8	98,1
Corn cob	2,8	68,2	40,3	28,7	16,6	15,4	102,9	101,8
Corn stalks	6,8	63,5	42,7	23,6	17,5	9,8	97,6	100,5
Cotton gin waste	5,4	90,2	77,8	16,0	0,0	1,1	86,7	100,2
Groundnut shell	5,9	55,6	35,7	18,7	30,2	10,3	102,0	100,7
Millet husk	18,1	50,6	33,3	26,9	14,0	10,8	96,5	104,1
Rice husk	23,5	49,4	31,3	24,3	14,3	8,4	96,5	101,8
Rice straw	19,8	52,3	37,0	22,7	13,6	13,1	98,8	106,2
Subabul wood	0,9	65,9	39,8	24,0	24,7	9,7	101,2	99,0
Wheat straw	11,2	55,8	30,5	28,9	16,4	13,4	96,7	100,4

Πίνακας 8. Ανάλυση της σύστασης της βιομάζας
Πηγή: (Raveendran, Anuradda, & Kartic , 1994)

Στον Πίνακα 9, που ακολουθεί, αναδεικνύεται σαφώς η επίδραση της ορυκτής ύλης.

	State	Yield (wt%) ^b		Max. devol. Rate (wt% K-1)	Relative change (%)			Temperature (K)		
		Volatiles	Char		Volatiles	Char	Max rate	IDT	IPT	TMR
Bagasse	U	79,7	20,3	0,92				483	688	677
	D	81,4	18,6	1,27	2,2	-8,5	39,4	528	708	673
Coconut coir	U	69,8	30,2	0,80				513	673	672
	D	70,8	29,2	1,28	1,3	-3,0	58,9	548	713	678
Coconut shell	U	70,7	29,3	0,75				518	678	615
	D	72,7	27,3	1,01	2,8	-6,8	35,2	533	718	620
Coir pith	U	56,8	43,2	0,56				483	663	622
	D	52,2	47,8	0,50	-8,2	10,8	-11,0	513	948	633
Conocob	U	73,5	26,5	1,08				533	653	603
	D	88,8	11,2	1,64	20,8	-57,7	51,5	558	698	660
Corn stalks	U	70,9	29,1	1,14				498	653	634
	D	77,0	28,0	1,95	8,6	-0,2	58,9	533	683	639
Cotton gin waste	U	80,6	19,4	1,31				523	688	679
	D	89,4	10,6	1,86	10,8	-45,1	36,1	553	693	684
Groundnut shell	U	68,7	31,3	0,67				493	683	662
	D	66,7	33,3	0,75	-2,9	6,3	12,1	513	673	668
Millet husk	U	70,1	29,9	0,88				523	663	653
	D	80,6	19,4	1,48	15,0	-16,2	68,4	503	683	658
Rice husk	U	70,0	30,0	0,84				518	663	666
	D	66,2	33,8	1,07	-5,1	12,6	26,9	543	693	668
Rice straw	U	74,7	25,3	1,03				518	673	651
	D	82,1	17,9	1,31	9,9	-29,3	27,0	548	703	653
	DD	81,6	18,4	1,27	9,3	-27,4	23,3	523	693	655
Subabul wood	U	75,4	24,6	0,97				498	663	672
	D	77,3	22,7	1,27	2,4	-7,3	30,8	528	728	688
Wheat straw	U	72,8	27,2	0,90				493	663	604
	D	75,1	24,9	1,21	3,2	-8,5	34,3	518	668	617

Πίνακας 9. Επίδραση αποτέφρωσης (t.g.a.)
Πηγή: (Raveendran, Anuradda, & Kartic , 1994)

Φαίνεται ότι η απομάκρυνση της ορυκτής ύλης αυξάνει την απόδοση σε πτητικά εκτός από τον πυρήνα των κοκοφοινίκων, το κέλυφος φιστικιών και το φλοιό ρυζιού. Η αφαίρεση τέφρας αυξάνει την αρχική θερμοκρασία αποσύνθεσης σε όλες

τις περιπτώσεις. Η εξαιρετική συμπεριφορά των παραπάνω τριών τύπων βιομάζας μπορεί να εξηγηθεί για τους ακόλουθους λόγους.

Ο φλοιός ρυζιού, το κέλυφος φιστικιών και ο πυρήνας των κοκοφοινίκων φαίνεται ότι έχουν υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης όπως παρατηρείται στον Πίνακα 8.

Είναι γνωστό ότι κατά την πυρόλυση, η λιγνίνη δίνει υψηλότερη απόδοση από την κυτταρίνη ή την ημικυτταρίνη. Επίσης, το κάλιο το οποίο είναι εξαιρετικά υψηλό σε αυτά τα τρία είδη βιομάζας, είναι γνωστό ότι είναι ένας ισχυρός καταλύτης για την αεριοποίηση του άνθρακα κατά την αεριοποίηση CO₂ και H₂O (Lang & Neavel, 1982). Μπορεί να γίνει κατανοητό ότι επειδή το CO₂ και το H₂O είναι πρωτογενή προϊόντα πυρόλυσης, παρουσία καλίου αντιδρούν με τον άνθρακα (παρόν σε υψηλή απόδοση αρχικά σε λόγω της υψηλής περιεκτικότητας λιγνίνης) σχηματίζοντας CO και H₂ μειώνοντας έτσι την απόδοση του άνθρακα. Σε άλλους τύπους βιομάζας, όχι μόνο υπάρχει λιγότερη ποσότητα καλίου αλλά και λιγότερη λιγνίνη. Στο άχυρο σίτου, παρόλο που η περιεκτικότητα σε κάλιο είναι υψηλή, λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητας λιγνίνης, η απόδοση του άνθρακα δεν αυξάνεται κατά την αφαίρεση τέφρας.

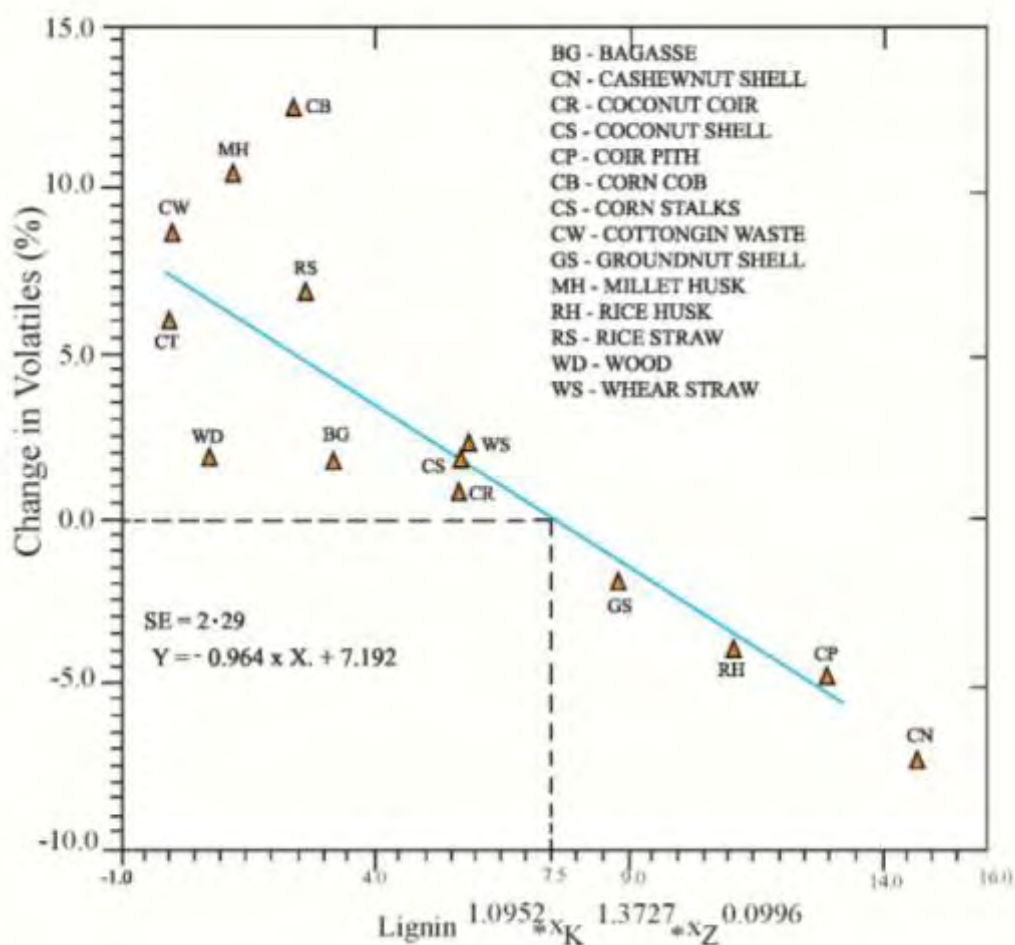
Κατά παρόμοιο τρόπο, η παρουσία ψευδαργύρου (καλός παράγοντας ενεργοποίησης) στο φλοιό ρυζιού καθώς και η υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη εξηγούν την αύξηση της απόδοσης άνθρακα σε αφαίρεση τέφρας. Η συνδυασμένη επίδραση του καλίου, του ψευδαργύρου και της υψηλής περιεκτικότητας σε λιγνίνη παρουσιάζονται στην Εικόνα 11.

Η ακόλουθη εξίσωση περιγράφει αυτή τη συμπεριφορά:

$$\Delta V = -0.964 * (L^{1.095} * X_k^{1.3727} * X_z^{0.0996}) + 7.192$$

όπου Δv = η μεταβολή της ποσοστιαίας απόδοσης των πτητικών λόγω αφαίρεσης της τέφρας, L = η περιεκτικότητα σε λιγνίνη (% κ.β.) της βιομάζας, X_k = το κλάσμα του καλίου σε τέφρα χωρίς πυρίτια και X_z = το κλάσμα ψευδαργύρου σε τέφρα χωρίς πυρίτια. Αυτή η συσχέτιση αποκτήθηκε με μη γραμμική βελτιστοποίηση για αυτούς τους τύπους βιομάζας με τυπικό σφάλμα 2,29. Για να επικυρωθεί αυτή η συσχέτιση, μελετήθηκε ένας άλλος τύπος βιομάζας, το κέλυφος καρυδιού κάσιους. Η μεταβολή της ποσοστιαίας απόδοσης των πτητικών που αποκτήθηκε πειραματικά ήταν -7,37 και η πρόβλεψη του μοντέλου ήταν -7,22. Αυτή η συσχέτιση μπορεί συνεπώς να

χρησιμοποιηθεί για να προβλέψει ικανοποιητικά την επίδραση της ορυκτής ύλης. (Raveendran, Anuradda, & Kartic , 1994)



Εικόνα 11. Μεταβολή της ποσοστιαίας απόδοσης των πτητικών λόγω αφαίρεσης της τέφρας
Πηγή: (Raveendran, Anuradda, & Kartic , 1994)

Όπως μπορεί να φανεί στο Σχήμα 4, μηδέν στον άξονα y, που δεν αντιπροσωπεύει καμία μεταβολή στην πτητική ύλη, αντιστοιχεί σε τιμή 7.5 στον άξονα x. Όταν η τιμή του προϊόντος σε παρένθεση στην ανωτέρω συσχέτιση υπερβαίνει το 7,5, επομένως, η μεταβολή της απόδοσης των πτητικών είναι αρνητική.

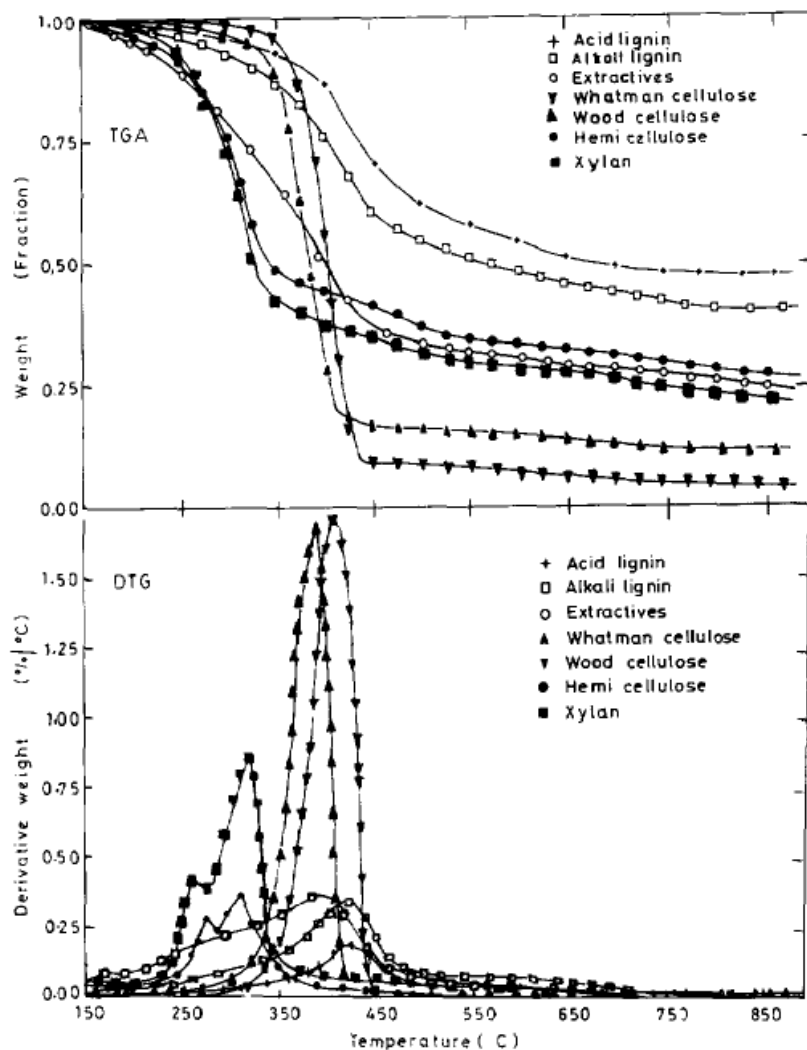
1.4.2 Σύνθεση βιομάζας

Οι θερμοβαρυμετρικές μελέτες δείχνουν ότι κάθε είδος βιομάζας έχει μοναδικά χαρακτηριστικά πυρόλυσης, λόγω των ειδικών αναλογιών των συστατικών που υπάρχουν σ' αυτήν. Έχει αναπτυχθεί μια απλή συσχέτιση για τον ορισμό αυτού του φαινομένου, πράγμα που υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει ανιχνεύσιμη αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Αυτά τα αποτελέσματα υποστηρίζονται από μελέτες συνθετικής βιομάζας. Ο δείκτης κρυσταλλικότητας βρέθηκε ότι είναι ένα χρήσιμο μέτρο για τη σύγκριση διαφόρων κυτταρινών. Η ιδιαιτερότητα της βιομάζας παρατηρείται επίσης στην κατανομή του προϊόντος που λαμβάνεται, η οποία εξηγείται περαιτέρω από την κατανομή του προϊόντος από τα μεμονωμένα συστατικά. Σε αυτή την περίπτωση επίσης, έχει αναπτυχθεί μια απλή συσχέτιση προσθέτων που ενσωματώνει την επίδραση της τέφρας η οποία περιγράφει την διανομή προϊόντος. Αυτά τα αποτελέσματα υποστηρίζονται από μελέτες για μείγματα συστατικών. Τα αποτελέσματα υπογραμμίζουν εκ νέου το γεγονός ότι η σύνθεση και οι ιδιότητες των πρώτων υλών διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της πυρόλυσης και της κατανομής του προϊόντος και είναι γενικά συγκεκριμένα για κάθε είδος βιομάζας υπό δεδομένες συνθήκες λειτουργίας (Raveendran, Anuradda, & Kartic, 1996).

	Yield (wt% daf)		Max rate (wt% K ⁻¹)	Temp. at max (K)	Initial decomp. Temp. (K)	Temp. at involutio n (K)
	Volatiles	Char				
Whatman cellulose	97,5	2,5	1,7	682	573	713
Wood cellulose	86,0	14,0	1,7	667	573	697
Alkali lignin	59,4	40,6	0,3	695	413	773
Acid lignin	52,9	47,1	0,4	693	473	700
Hemicellulose	68,0	32,0	0,5	573	448	550
Xylan	70,0	30,0	0,9	584	463	500
Extracties	73,0	26,9	0,4	668	393	575

*Heating rate 50 K min⁻¹

Πίνακας 10. Σύσταση διαφορετικών τύπων βιομάζας (%-wt.)
Πηγή : (Brown, 2009)



Εικόνα 12. t.g.a και d.t.g. καμπύλες συστατικών βιομάζας
 Πηγή: (Raveendran, Anuradda, & Kartic, 1996)

Από τις καμπύλες της Εικόνας 12 παρατηρούμε ότι:

- η κυτταρίνη αποσυντίθεται εντός μιας στενής περιοχής θερμοκρασιών, 573-703K
- ο ρυθμός αποσύνθεσης της κυτταρίνης είναι ο υψηλότερος και η απόδοση του άνθρακα είναι η χαμηλότερη.
- Η κυτταρίνη Whatman έχει υψηλότερο ρυθμό καθώς και μικρότερο εύρος θερμοκρασίας για την αποσύνθεση από την κυτταρίνη που εξάγεται από το ξύλο.
- η λιγνίνη από την άλλη πλευρά αποσυντίθεται σε ένα ευρύτερο εύρος θερμοκρασιών, 523-823K.
- η απόδοση άνθρακα από την λιγνίνη είναι η υψηλότερη, στην περιοχή 45-50% κατά
- η ημικυτταρίνη και η ξυλάνη είναι θερμικά η πιο ασταθής και αρχίζουν να αποσυντίθενται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία από κάθε άλλη συνιστώσα, με απόδοση 30wt%
- τα εκχυλίσματα αποσυντίθενται με παρόμοιο τρόπο με την λιγνίνη αλλά με ελαφρώς υψηλότερο ρυθμό και σε ελαφρώς χαμηλότερη θερμοκρασία

	Moisture	Distribution of volatiles (temp. ranges)				Total volatiles
	Zone I <373 K	Zone II 373-523 K	Zone III 523-623 K	Zone IV 623-773 K	Zone V >773 K	
Bagasse	5,6	3,2	27,2	41,8	4,5	79,7
Cashew nut shell	1,3	4,7	37,7	27,2	11,5	81,1
Coconut coir	8,3	2,2	25,0	35,1	7,6	69,9
Coconut shell	7,4	2,8	30,3	33,1	4,4	70,7
Coir pith	14,6	1,0	22,0	30,6	3,2	56,8
Corn cob	5,5	2,5	28,6	38,9	3,5	73,5
Corn stalks	5,4	2,3	27,2	30,4	11,0	70,9
Cotton gin waste	7,4	1,7	27,6	42,8	8,6	80,7
Groundnut shell	8,0	4,4	20,9	36,7	6,8	68,7
Millet straw	8,3	4,2	30,6	30,4	4,9	70,1
Rice husk	7,7	6,2	22,7	37,5	8,2	70,0
Rice straw	9,7	5,1	24,1	40,3	5,2	74,7
Subabul wood	6,2	3,6	24,2	44,5	4,0	76,3
Wheat straw	6,5	3,2	36,0	24,3	6,3	72,8

Πίνακας 11. Ζώνες αποσύνθεσης τύπων βιομάζας

Πηγή: (Raveendran, Anuradda, & Kartic, 1996)

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις, μπορεί να προβλεφθεί ένα σύστημα «ζωνών», που σχετίζεται με την κατάσταση αποσύνθεσης κάθε συστατικού. Οι «ζώνες» θεωρούνται ως:

- ζώνη I: <373 K κυρίως αφαίρεση υγρασίας
- ζώνη II: 373-523 K εκχυλίσματα αρχίζουν την αποσύνθεση
- ζώνη III: 523-623 K κυρίως αποσύνθεση ημικυτταρίνης
- ζώνη IV: 623-773 K αποσύνθεση κυτταρίνης και λιγνίνης
- ζώνη V: > 773 K κυρίως αποσύνθεση λιγνίνης

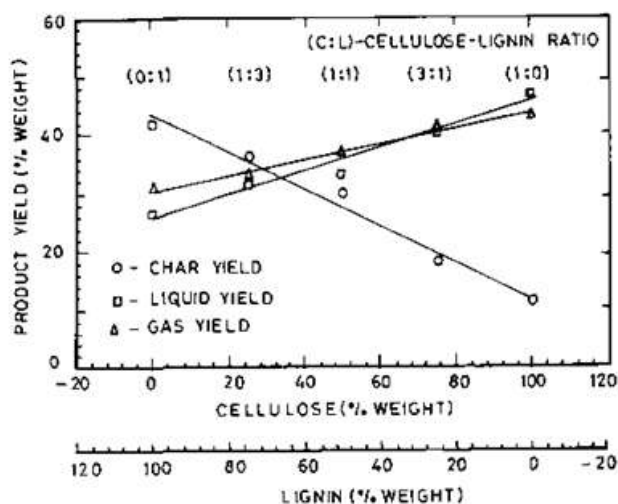
Αλληλεπίδραση μεταξύ των στοιχείων.

Εφόσον η κυτταρίνη και η λιγνίνη μαζί σχηματίζουν ~ 70% κατά βάρος της βιομάζας, αυτά τα δύο κύρια συστατικά αναμίχθηκαν σε διαφορετικές αναλογίες. Οι αποκτηθείσες διανομές πειραματικού προϊόντος παρουσιάζονται στον Πίν. 12

Cellulose: lignin ratio	Volatiles	Char	Liquids	Gas
3:1	81,9	18,1	40,5	41,3
1:1	70,2	29,8	33,1	37,0
1:3	63,9	36,1	31,5	32,8

Πίνακας 12. Απόδοση προϊόντων πυρόλυσης συστατικών ενός μίγματος (wt%)
Πηγή : (Raveendran, Anuradda, & Kartic, 1996)

Όπως φαίνεται για την κατανομή του προϊόντος βιομάζας παραπάνω, εδώ επίσης και οι αποκτηθείσες αποδόσεις προϊόντος βρίσκονται μεταξύ των ανώτερων και κατώτερων ορίων που λαμβάνονται από την κυτταρίνη και την λιγνίνη. Μπορεί επίσης εύκολα να φανεί από τον Πίνακα 12 ότι καθώς η περιεκτικότητα σε κυτταρίνη του μίγματος μειώνεται, η απόδοση του άνθρακα αυξάνει και οι αποδόσεις υγρού και αερίου μειώνονται. Η Εικόνα 13 παρουσιάζει την κατανομή του προϊόντος των μειγμάτων ως συνάρτηση της περιεκτικότητάς τους σε κυτταρίνη ή λιγνίνη. Είναι σαφές ότι οι αποδόσεις του προϊόντος είναι άμεσες λειτουργίες της αρχικής σύνθεσης του μίγματος. Ως εκ τούτου, μπορεί να ειπωθεί ότι δεν υπάρχει ανιχνεύσιμο αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών σε κατανομή προϊόντος πυρόλυσης



Εικόνα 13. Απόδοση προϊόντων πυρόλυσης συστατικών ενός μίγματος
Πηγή : (Raveendran, Anuradda, & Kartic, 1996)

Κατανομή προϊόντων πυρόλυσεως βιομάζας και συστατικών.

Οι αποδόσεις του άνθρακα από τη βιομάζα κυμαίνονται από ~ 17% κατά βάρος για το φλοιό ρυζιού έως 30% κατά βάρος για την πυρήνα των κοκοφοινίκων. Οι αποδόσεις υγρών κυμαίνονται από ~ 22% κατά βάρος για το ξύλο σχεδόν στο διπλάσιο εκείνου του αριθμού για το κέλυφος αραχίδας και το φλοιό ρυζιού. Οι αποδόσεις αερίου κυμαίνονται από ~ 30% κατά βάρος για το κέλυφος της αραχίδας μέχρι ~ 58% κατά βάρος για το ξύλο.

	Volatiles	Char	Liquids	Gas
Biomass				
Coir pith	70,5	29,5	29,5	41,0
Corn cob	79,9	20,1	37,4	42,5
Groundnut shell	72,9	27,1	40,5	32,5
Rice husk	82,7	17,3	41,2	41,5
Rice straw	78,8	21,2	47,0	31,8
Subabul wood	80,7	19,3	22,6	58,1
Components				
Cellulose	88,9	11,1	46,8	43,0
Lignin	58,3	41,7	26,8	30,5
Xylan	79,3	20,7	40,5	38,8

Πίνακας 13. Διάσπαση προϊόντων πυρόλυσης (wt% dat) σε πειράματα PBP
Πηγή : (Raveendran, Anuradda, & Kartic, 1996)

Για να αποκτήσουν περισσότερες πληροφορίες για να εξηγήσουν την ιδιαιτερότητα της βιομάζας ή τη μεταβολή της κατανομής των προϊόντων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με συστατικά βιομάζας με τα μεμονωμένα συστατικά. Οι κατανομές των προϊόντων που λαμβάνονται για τα στοιχεία βιομάζας που μελετήθηκαν παρουσιάζονται επίσης στον Πίνακα 13. Όπως φαίνεται, η κυτταρίνη ξύλου δίδει τη χαμηλότερη απόδοση άνθρακα και την υψηλότερη απόδοση υγρού και αερίου, ενώ η λιγνίνη δίνει την υψηλότερη απόδοση σε άνθρακα και τις χαμηλότερες αποδόσεις υγρού και αερίου . Η

κατανομή του προϊόντος από την ξυλάνη βρίσκεται μεταξύ της κυτταρίνης και της λιγνίνης. Είναι επίσης ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι οι κατανομές προϊόντων που λαμβάνονται από τους περισσότερους τύπους βιομάζας είναι ενδιάμεσες μεταξύ εκείνων που λαμβάνονται με κυτταρίνη και λιγνίνη. Με άλλα λόγια, οι αποδόσεις προϊόντος που λαμβάνονται με κυτταρίνη και με λιγνίνη διατηρούνται ως άνω και κάτω όρια αντίστοιχα για τις αποδόσεις του προϊόντος που μπορούν να ληφθούν με τους περισσότερους τύπους βιομάζας, για δεδομένη κατάσταση λειτουργίας. Αυτό είναι ένα σημαντικό κριτήριο που πρέπει να ληφθεί υπόψη για κάθε σχεδιασμό διαδικασίας πυρόλυσης βιομάζας.

Η συνολική κατανομή του προϊόντος της βιομάζας είναι το σταθμισμένο άθροισμα των μερικών συνεισφορών των συστατικών του, με τις σχετικές αναλογίες στη συνολική σύνθεση να καθορίζουν τα αντίστοιχα βάρη των συστατικών (Raveendran, Anuradda, & Kartic, 1996):

$$(Y_{b,i})_c = Y_{i,c} * X_c + X_{x,i} * (X_h + X_e) + X_{1,i} * (X_1)$$

όπου Y είναι η απόδοση του προϊόντος και οι δείκτες b , c , x , h και 1 υποδηλώνουν τις αποδόσεις από βιομάζα, κυτταρίνη, ξυλάνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη όπως λαμβάνονται με ανάλυση προσθέτων, σε ξηρή και χωρίς τέφρα βάση. ο δείκτης i δηλώνει αντίστοιχα τον άνθρακα, το υγρό ή το αέριο.

Τα εκχυλίσματα και η ημικυτταρίνη φαίνεται ότι συμπεριφέρονται παρομοίως, ιδιαίτερα όσον αφορά την απόδοση του άνθρακα. Ως εκ τούτου, τα εκχυλίσματα μπορούν να συνδυαστούν με ημικυτταρίνη ($X_h + X_e$) για τον υπολογισμό της απόδοσης του προϊόντος.

Απλοποιημένη συνολική συσχέτιση.

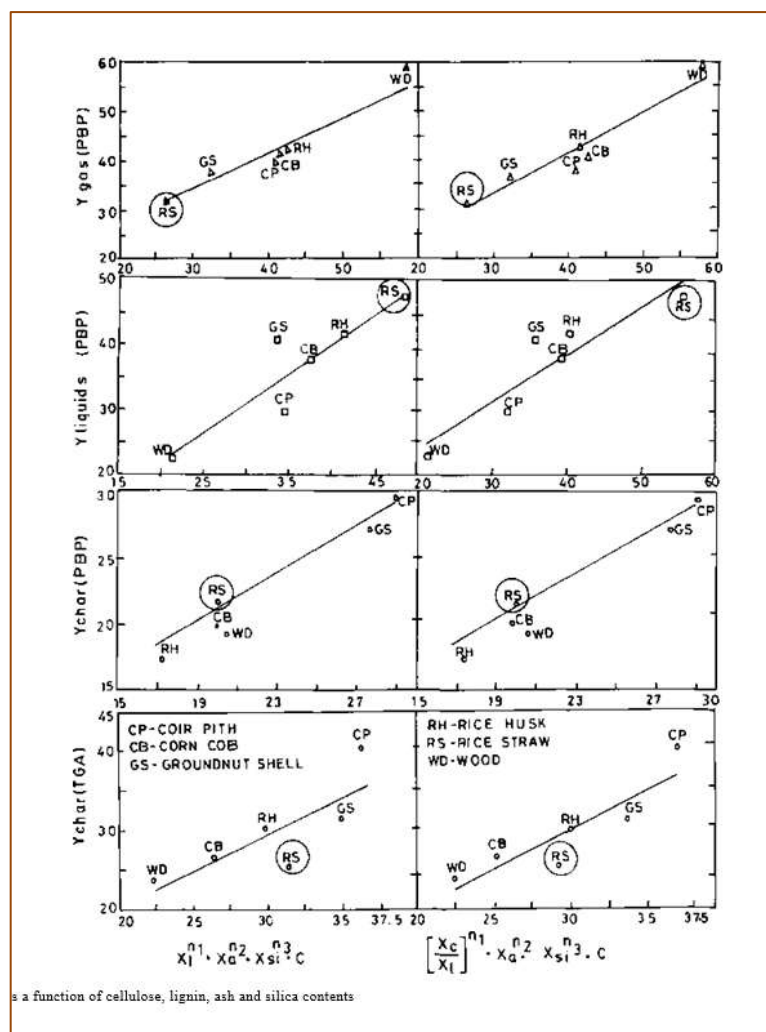
Για να είναι δυνατή η πρόβλεψη των αποδόσεων του προϊόντος πυρόλυσης βιομάζας, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε όχι μόνο τη χημική σύνθεση της βιομάζας αλλά και το προϊόν πυρόλυσης να αποδίδεται από τα μεμονωμένα συστατικά σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Για να απλουστευθεί περαιτέρω αυτό, επιχειρήθηκε μια άλλη συσχέτιση, λαμβάνοντας υπόψη τις επιδράσεις της τέφρας και της κυτταρίνης και της λιγνίνης, οι οποίες συνεισφέρουν το μεγαλύτερο κλάσμα κατά βάρος. Αυτό εκφράζεται ως:

$$Y_{b,i} = [A \left(\frac{X_c}{X_1}\right)^{n_1} * X_a^{n_2} * X_{si}^{n_3}]$$

όπου οι σταθερές A, n_1 , n_2 και n_3 ελήφθησαν με ανάλυση παλινδρόμησης και παρουσιάζονται στον Πίνακα 14 μαζί με το πρότυπο σφάλμα και τις λαμβανόμενες τιμές R^2 . Οι συσχετισμοί αναπτύχθηκαν με τα πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν για πέντε είδη βιομάζας και επαληθεύτηκαν με τα δεδομένα που λαμβάνονται για το άχυρο ρυζιού. Η Εικόνα 14 δείχνει τις αποδόσεις του προϊόντος ως συνάρτηση της σύνθεσης και όπως μπορεί να φανεί, οι υπολογισθείσες αποδόσεις είναι σε καλή συμφωνία με τις πειραματικές τιμές (Raveendran, Anuradda, & Kartic, 1996).

	Correlations coefficients				Standard error	R^2
	A	n_1	n_2	n_3		
Additive correlation (Equation 6)						
Char	2,584	0,378	0,343	-0,048	0,13	0,79
Liquid	1,888	0,694	0,273	0,030	0,23	0,79
Gas	0,349	-0,562	-0,363	0,001	0,15	0,86
Overall correlation						
Char	49,90	0,0258	0,258	-0,044	0,03	0,99
Liquid	102,86	0,7028	0,335	0,033	0,16	0,90
Gas	13,93	-,4168	-0,337	-0,002	0,15	0,87
Char (tga)	56,43	-,2664	0,079	0,048	0,12	0,91

Πίνακας 14. Συντελεστές παλινδρόμησης για τις εξισώσεις
Πηγή : (Raveendran, Anuradda, & Kartic, 1996)

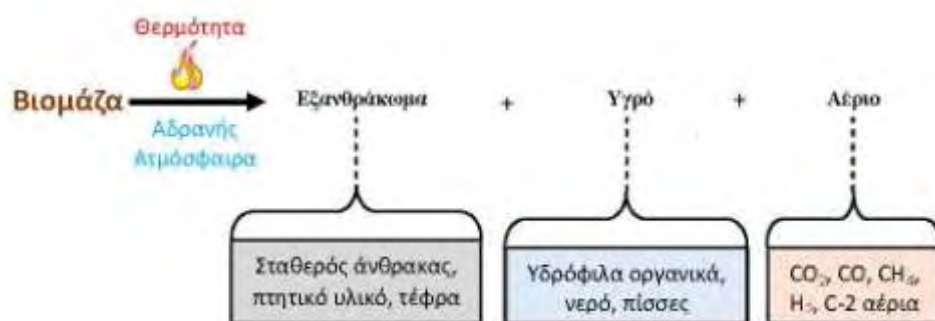


Εικόνα 14. Συντελεστές παλινδρόμησης για τις εξισώσεις
Πηγή : (Raveendran, Anuradda, & Kartic, 1996)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

2.1 Ορισμός και Βασικές Έννοιες

Η πυρόλυση είναι μια διαδικασία θερμοχημικής αποσύνθεσης στην οποία το οργανικό υλικό μετατρέπεται σε πλούσιο σε άνθρακα στερεό και πτητική ύλη με θέρμανση σε απουσία οξυγόνου (Demirbas & Arin, 2002). Το στερεό, που ονομάζεται εξανθράκωμα είναι γενικά υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα και μπορεί να περιέχει περίπου το ήμισυ του συνολικού άνθρακα της αρχικής οργανικής ύλης. Τα πτητικά μπορούν εν μέρει να συμπυκνωθούν για να δώσουν ένα υγρό κλάσμα αφήνοντας ένα μίγμα των λεγόμενων «μη συμπυκνώσιμων» αερίων. Η διαδικασία αντιπροσωπεύεται απλά στην Εικόνα 15. Κάθε μία από τις τρεις ροές προϊόντων από πυρόλυση, στερεά, υγρά και αέρια μπορεί να έχει ιδιότητες και χρήσεις που παρέχουν αξία (ενεργειακά).



Εικόνα 15. Διαδικασία Πυρόλυσης

Πυρόλυση είναι η θερμοχημική διεργασία αποσύνθεσης της βιομάζας σε διάφορα χρήσιμα προϊόντα, είτε εν τη πλήρη απουσία οξειδωτικών μέσων, είτε με μία μικρή παρουσία αυτών που δεν επιτρέπει την πραγματοποίηση αεριοποίησης σε αξιολογήσιμη κλίμακα. Αποτελεί ένα από τα αρχικά βήματα που συντελούνται σε έναν αεριοποιητή. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, μεγάλα και σύνθετα μόρια υδρογονανθράκων βιομάζας σπάνε σε σχετικά μικρότερα και απλούστερα μόρια αερίων, υγρών και στερεών. Επίσης, η πυρόλυση της βιομάζας πραγματοποιείται συνήθως σε σχετικά χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος (300°C-650°C), σε αντίθεση με το θερμοκρασιακό εύρος της αεριοποίησης (800°C- 1000°C) (Basu, 2010).

Η διαδικασία της πυρόλυσης περιλαμβάνει τη θέρμανση της βιομάζας ή του οποιοδήποτε καυσίμου με ένα συγκεκριμένο ρυθμό, εν τη πλήρη απουσία αέρα ή οξυγόνου, σε μια μέγιστη θερμοκρασία, γνωστή ως θερμοκρασία πυρόλυσης και τη διατήρησή της εκεί για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Η φύση των προϊόντων της εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων της θερμοκρασίας πυρόλυσης, του ρυθμού θέρμανσης και την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα. Οι γενικές λειτουργίες που συμβαίνουν κατά την πυρόλυση αναφέρονται παρακάτω:

Μεταφορά θερμότητας από μια πηγή, ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία του καυσίμου και να απομακρυνθεί η υγρασία.

Η έναρξη της κυρίας αντίδρασης πυρόλυσης στην μέγιστη θερμοκρασία, οδηγεί στην απελευθέρωση των πτητικών και στη δημιουργία εξανθρακώματος.

Η ροή των θερμών πτητικών προς τα λιγότερο θερμά στερεά, οδηγεί στη μεταφορά θερμότητας μεταξύ των πτητικών και του τμήματος του καυσίμου που δεν έχει υποστεί πυρόλυση.

Το συμπύκνωμα μερικών πτητικών στα κρύα κομμάτια του καυσίμου, ακολουθούμενο από δευτερεύουσες αντιδράσεις μπορεί να δημιουργήσει πίσσες.

Πραγματοποιούνται αυτοκαταλυτικές δευτερεύουσες αντιδράσεις πυρόλυσης, ενώ πρωτεύουσες αντιδράσεις πυρόλυσης δρουν ανταγωνιστικά.

Μπορεί να υπάρξει περαιτέρω θερμική αποσύνθεση, αντίδραση μετατόπισης (water - gas shift) νερού-αερίου, αφυδάτωση, κ.α. τα οποία εξαρτώνται από τη χρονική διάρκεια της διεργασίας, τη θερμοκρασία και τη πίεση. (Dinesh , Charles , Philip , & Steele, 2006).

Τα αρχικά προϊόντα της πυρόλυσης αποτελούνται από συμπυκνώσιμα αέρια και εξανθρακώματα (char). Το συμπυκνώσιμο αέριο μπορεί να διασπαστεί περαιτέρω σε μη- συμπυκνώσιμα αέρια (CO , CO_2 , H_2 και CH_4), υγρά και στο στερεό υπόλειμμα το εξανθράκωμα. Αυτή η διάσπαση συμβαίνει μερικώς μέσω ομογενών αντιδράσεων αέριας φάσης και μερικώς μέσω ετερογενών θερμικών αντιδράσεων αέριας-στερεής φάσης. Στις αντιδράσεις αέριας φάσης, ο συμπυκνώσιμος υδρατμός αντιδρά με υδρογονάνθρακες με συνέπεια την αναμόρφωσή τους προς μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο.

Στερεά προϊόντα (κυρίως εξανθράκωμα ή άνθρακας):

Ο όρος εξανθράκωμα θα χρησιμοποιηθεί γενικά για να περιγράψει το στερεό προϊόν της πυρόλυσης, ο ξυλάνθρακας θα χρησιμοποιηθεί για πιο παραδοσιακές διεργασίες με το ξύλο ως πρώτη ύλη. Το εξανθράκωμα περιέχει ποικίλη περιεκτικότητα άνθρακα, που κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 60-90%. Ορισμένοι είναι «σταθεροί - άνθρακες» από την άποψη της εγγύς ανάλυσης τους, μερικοί που υπάρχουν σε ένα υπόλοιπο πτητικό τμήμα. Το ανόργανο υλικό στο εξανθράκωμα ορίζεται ως τέφρα.

Το εξανθράκωμα, αποτελείται κυρίως από άνθρακα (περίπου 85%), αλλά μπορεί να περιέχει και μικρές ποσότητες οξυγόνου και υδρογόνου. Σε σχέση με τα υπόλοιπα στερεά καύσιμα, η βιομάζα περιέχει πολύ μικρή ποσότητα ανόργανης τέφρας. Η κατώτερη θερμογόνος ικανότητα των στερεών υπολειμμάτων βιομάζας είναι περίπου 32 MJ/kg και είναι σημαντικά μεγαλύτερη της βιομάζας από την οποία προήλθαν ή του υγρού προϊόντος της (Basu, 2010). Γενικά η θερμογόνος ικανότητα των εξανθρακωμάτων που προέρχονται από βιομάζα είναι συγκρίσιμη με του λιγνίτη και των κοκ. Τα στερεά προϊόντα της βιομάζας μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως ενεργοί άνθρακες, εξαιτίας της πορώδους δομής τους και της καταλληλότητας της επιφάνειάς τους (Yaman, 2004) .

Υγρά προϊόντα (πίσσες, βαρύτεροι υδρογονάνθρακες και νερό):

Το υγρό προϊόν της πυρόλυση βιομάζας ονομάζονται βιοέλαιο. Εντούτοις, πρόκειται για έναν κάπως συγκεχυμένο όρο, καθώς το οργανικό υγρό προϊόν είναι γενικά υδρόφιλο που περιέχει πολλές οξυγονωμένες ενώσεις και είναι παρόν, μερικές φορές ως μία μονή υδατική φάση, ενίοτε διαχωριζόμενη με φάση, μαζί με το νερό που παράγεται στην αντίδραση πυρόλυσης ή που παραμένει από την τροφοδοσία (Demirbas & Arin, An Overview of Biomass Pyrolysis, 2002).

Τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης δημιουργούνται από την ακαριαία και ταυτόχρονη αποπολυμεροποίηση και τεμαχισμό της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης με ραγδαία αύξηση της θερμοκρασίας. Στη συνέχεια η ραγδαία απόσβεση της διαδικασίας αυτής, παγιδεύει πολλά προϊόντα που θα μπορούσαν να αντιδράσουν περαιτέρω, αν ο χρόνος παραμονής σε υψηλή θερμοκρασία ήταν μεγαλύτερος (Dinesh , Charles , Philip, & Steele, 2006). Το υγρό προϊόν, γνωστό ως πίσσα, βιοέλαιο ή biocrude είναι ένα μαύρο πηχώδες ρευστό που περιέχει μέχρι 20% νερό και αποτελείται από ομόλογα φαινολικά συστατικά. Το βιοέλαιο είναι ένα μείγμα σύνθετων υδρογονανθράκων με μεγάλες ποσότητες οξυγόνου και νερού. Ενώ η

βιομάζα από την οποία προήλθε έχει κατώτερη θερμογόνο ικανότητα μεταξύ 19.5 και 21 MJ/kg επί ξηρού, το υγρό προϊόν της έχει χαμηλότερη κατώτερη θερμογόνο ικανότητα της τάξεως των 13-18 MJ/Kg επί υγρού (Basu, 2010). Η θερμογόνος ικανότητα των υγρών προϊόντων είναι συγκρίσιμη με αυτή των οξυγονωμένων καυσίμων όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη, που είναι αρκετά μικρότερη από των καυσίμων πετρελαίου. Έρευνες δείχνουν ότι τα έλαια αυτά καίγονται αποτελεσματικά σε τυπικού ή ελαφρά τροποποιημένους καυστήρες και μηχανές με απόδοση παρόμοια με αυτή των εμπορικών καυσίμων. Ωστόσο, η καύση αυτών των καυσίμων χωρίς να έχει προηγηθεί αναβάθμισή τους μπορεί να προκαλέσει προβλήματα. Για παράδειγμα, η υψηλή περιεκτικότητά τους σε νερό εμποδίζει την εύκολη ανάφλεξη, τα οργανικά οξέα που περιέχουν διαβρώνουν τα υλικά και εξανθράκωματα που δεν έχουν απομακρυνθεί μπορεί να βουλώσουν ψεκαστήρες ή να διαβρώσουν πτερύγια στροβίλου. Εκτός από τη χρήση τους ως καύσιμα, τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση χημικών, κολλών, λιπασμάτων, κ.α. (Yaman, 2004).

Το βιοέλαιο είναι ένα μικρογαλάκτωμα, στο οποίο η συνεχής φάση είναι ένα υδατικό διάλυμα των προϊόντων της αποσύνθεσης της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης και μικρά μόρια που προέρχονται από την αποσύνθεση της λιγνίνης. Το βιοέλαιο αποτελείται από μοριακά κλάσματα πολυμερών κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης που απέδρασαν του περιβάλλοντος της πυρόλυσης και το μοριακό του βάρος όντας συμπυκνωμένο μπορεί να ξεπερνά τα 500 Daltons. Τα συστατικά που εντοπίζονται στο βιοέλαιο ανήκουν στις ακόλουθες ευρύτερες κατηγορίες: οξέα, αλκοόλες, αλδεύδες, κετόνες, εστέρες, ετεροκυκλικά παράγωγα και φαινολικά συστατικά (Yaman, 2004).

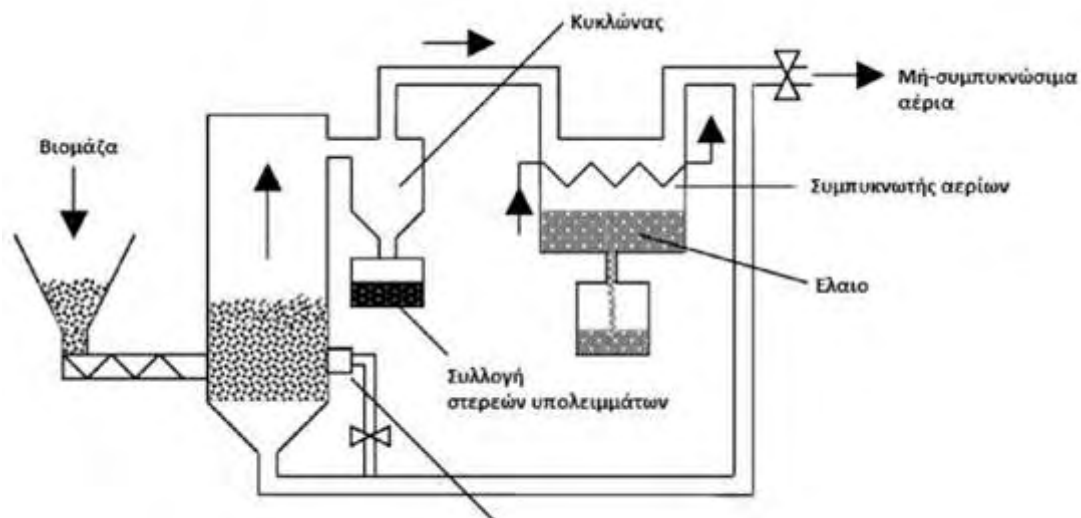
Αέρια προϊόντα (αλδεύδες, κετόνες, σάκχαρα, καρβοξυλικά οξέα, φαινόλες, κ.α.)

Το αέριο προϊόν συνήθως αποτελείται από διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο και υδρογονάνθρακες δύο ανθράκων σε ποικίλες αναλογίες

Η κυρίως αποσύνθεση της βιομάζας παράγει τόσο συμπυκνώσιμα αέρια (υδρατμός) όσο και μη συμπυκνώσιμα αέρια (πρωτεύων αέριο). Οι υδρατμοί, οι οποίοι αποτελούνται από βαριά μόρια, συμπυκνώνονται με ψύξη και προστίθενται στο υγρό προϊόν της πυρόλυσης. Το μείγμα των μη συμπυκνώσιμων αερίων περιέχει αέρια χαμηλότερου μοριακού βάρους όπως διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του

άνθρακα, μεθάνιο, αιθάνιο και αιθυλένιο, τα οποία δεν συμπυκνώνονται κατά την ψύξη. Επιπλέον μη συμπυκνώσιμα αέρια παράγονται από τη δευτερεύουσα διάσπαση (cracking) του υδρατμού και ονομάζονται δευτερεύοντα αέρια. Το τελικό μη συμπυκνώσιμο αέριο προϊόν είναι επομένως ένα μείγμα πρωτευνόντων και δευτερευόντων αερίων. Η θερμική ικανότητα των αερίων προϊόντων της βιομάζας είναι συγκρίσιμη με αυτές του αερίου σύνθεσης και του αερίου από άνθρακα, ωστόσο είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή του φυσικού αερίου (Yaman, 2004). Η κατώτερη θερμογόνο ικανότητα των πρωτευνόντων αερίων είναι συνήθως 11 MJ/Nm³, αλλά αυτή των δευτερευόντων αερίων μετά από διάσπαση (cracking) είναι αρκετά υψηλότερη (20 MJ/Nm³) (Basu, 2010).

2.2 Περιγραφή Τυπικής Διεργασίας



Εικόνα 16. Απλοποιημένο διάγραμμα μονάδας πυρόλυσης
 Πηγή : (Basu, 2010)

Κάδος τροφοδοσίας και αρχική ξήρανση

Απόθεμα βιομάζας (ξύλο ή αγροκαλλιέργεια) βρίσκεται στον χώρο αποθήκευσης και μεταφέρεται στον αντιδραστήρα πυρόλυσης μέσω κάδου τροφοδοσίας. Η βιομάζα έχει αποξηραθεί μέσα στον κάδο μέσω ζεστού και ξηρού αέρα που ρέει με διασταυρωμένη ροή. Η αποξήρανση έχει θετική επίδραση στην μείωση της υγρασίας του επεξεργασμένου υλικού και αυξάνει συνολικά τον ρυθμό της διεργασίας.

Διεργασία εξάτμισης της υγρασίας

Η προθερμαινόμενη βιομάζα πηγαίνει στον αντιδραστήρα πυρόλυσης. Όλη η υγρασία που είναι συσσωρευμένη στην βιομάζα πρέπει να εξατμιστεί, προκειμένου να αρχίσει η ενανθράκωση. Ανάλογα με τον τύπο της βιομάζας και την ποσότητα της υγρασίας που συσσωρεύεται στο επεξεργασμένο υλικό, η εξάτμιση διαρκεί από λίγα έως και δεκάδες δευτερόλεπτα. Καταλυτικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της εξάτμισης παίζει και το ύψος της θερμοκρασίας στον άνω μέρος του αντιδραστήρα.

Αεριοποίηση

Στο επόμενο βήμα, η βιομάζα αεριοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος 300°C-650°C, μέσα στο οποίο αφαιρούνται οι πτητικές ουσίες όπως N₂, CO₂, CO, H₂. Αυτές οι ουσίες είναι εύφλεκτες και καταλαμβάνουν περίπου το 40% της ενεργειακής απόδοσης.

Ενανθράκωση

Ξηρή και αεριοποιημένη βιομάζα θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η διεργασία είναι αποτέλεσμα της γρήγορης συγκέντρωσης στοιχειακού άνθρακα και της εξαφάνισης ινών βελτιώνοντας την ικανότητα άλεσης. Ανάλογα με τη θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα και την αντοχή ενανθράκωσης του υλικού, μπορούμε να έχουμε εύρος θερμογόνου δύναμης από 21 έως 29 MJ/Kg.

Βιοέλαιο και αέριο προϊόν

Τα συμπυκνώσιμα και μη- συμπυκνώσιμα αέρια που απελευθερώνονται από τη βιομάζα φεύγουν από το θάλαμο, ενώ τα εξανθρακώματα που παράγονται παραμένουν μερικώς στο θάλαμο και μερικώς στο αέριο με μορφή αεροζόλ. Το αέριο διαχωρίζεται από τους άνθρακες και ψύχεται κατάντη του αντιδραστήρα. Τα συμπυκνώσιμα αέρια υγροποιούνται ως βιοέλαιο, ενώ το μη-συμπυκνώσιμο αέριο φεύγει από το θάλαμο ως παραγόμενο αέριο.

Ψύξη εξανθρακώματος

Το στερεό προϊόν ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέσω νερού. Στο επόμενο βήμα, το εξανθράκωμα φορτώνεται σε μεγάλα σακιά ή μεταφέρεται απευθείας στο Boiler.

Προϊόντα Πυρόλυσης

Το εξανθράκωμα και βιοέλαιο μπορούν πλέον να χρησιμοποιηθούν σαν καύσιμα όπως και το αέριο προϊόν. Σε πολλές περιπτώσεις από αυτές που παρατηρούμε, το αέριο προϊόν έχει χαμηλή θερμική αξία, άρα ο καλύτερος τρόπος για να το χρησιμοποιήσουμε είναι με μετατροπή σε καυτό νερό. Συστήματα πυρόλυσης που παράγουν 300 έως 1000 KJ/hr μπορούν να τροφοδοτήσουν συστήματα θέρμανσης περιοχής με μέγιστη χωρητικότητα από 1 έως 3 MW. Προκειμένου να μεγιστοποιήσουμε την αποτελεσματικότητα της διεργασίας πυρόλυσης, ζεστός αέρας που πήραμε από το εξωτερικό μέρος του αντιδραστήρα, χρησιμοποιείται στη διεργασία ξήρανσης. Ζεστός αέρας μεταφέρεται στον κάδο τροφοδοσίας. Στο τέλος, αυτά τα αέρια έχουν προσμιχθεί και εκπέμπονται μέσω κοινού αγωγού.

2.3 Εναλλακτικοί Τρόποι Πυρόλυσης

Η διεργασία της πυρόλυσης μπορεί να διακριθεί σε δύο διαφορετικές μορφές: ταχεία (ή γρήγορη) και αργή (ή βραδεία), αυτό εξαρτάται από τις εφαρμοζόμενες συνθήκες. Στην αργή πυρόλυση η μεταφορά θερμότητας γίνεται με αγωγή και πολύ συχνά για αυτό το είδος πυρόλυσης χρησιμοποιείται ο όρος ενανθράκωση (carbonization). Σε αντίθεση, στη γρήγορη πυρόλυση η θέρμανση της βιομάζας επιτυγχάνεται κυρίως με ακτινοβολία (flash). Το κύριο προϊόν της γρήγορης πυρόλυσης είναι υγρό (βιοέλαιο), ενώ το κύριο προϊόν της αργής πυρόλυσης είναι βιοεξανθρακώματα (biochar). Βέβαια η αναλογία των προϊόντων της πυρόλυσης ποικίλει ανάλογα με τη χημική σύνθεση της βιομάζας και τις εφαρμοζόμενες συνθήκες. Για παράδειγμα από την πυρόλυση ενός τόνου σκληρού ξύλου (σε αντίθεση με το μαλακό ξύλο των κωνοφόρων) από τα δάση της Ευρώπης παράγονται : 350 Kg ξυλάνθρακα, 450 Kg ελαιώδες προϊόν, 75 Kg στάχτης και 60 m³ αερίων.

Ταχεία πυρόλυση

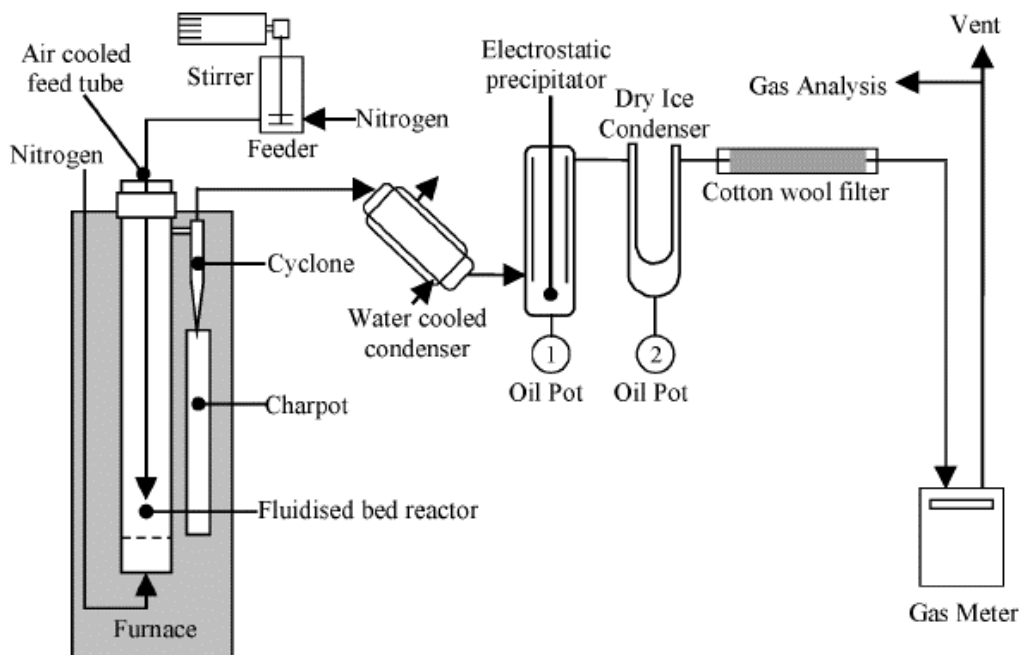
Η γρήγορη πυρόλυση είναι μια διαδικασία υψηλής θερμοκρασίας στην οποία η πρώτη ύλη θερμαίνεται γρήγορα απουσία αέρα, εξατμίζεται και συμπυκνώνεται σε ένα σκούρο καφέ υγρό (βιοέλαιο) το οποίο έχει τιμή θέρμανσης περίπου το μισό από το συμβατικό πετρέλαιο. Η γρήγορη πυρόλυση είναι μια πιο προηγμένη διαδικασία που αν ελεγχθεί προσεκτικά μπορεί να δώσει υψηλή αποδόσεις υγρού. Τα βασικά χαρακτηριστικά μιας διαδικασίας ταχείας πυρόλυσης είναι:

- Πολύ υψηλές ταχύτητες θέρμανσης και μεταφοράς θερμότητας που «τρέφουν» την βιομάζα.
- Προσεκτικά ελεγχόμενη θερμοκρασία περίπου 500 °C.
- Γρήγορη ψύξη των ατμών πυρόλυσης για να δώσει το προϊόν βιοέλαιο

Η γρήγορη πυρόλυση χαρακτηρίζεται από υψηλές ταχύτητες θέρμανσης και χρόνους παραμονής ατμών μικρής διάρκειας. Αυτό γενικά απαιτεί μια πρώτη ύλη παρασκευασμένη ως μικρά μεγέθη σωματιδίων και ένα σχέδιο που αφαιρεί τους ατμούς γρήγορα από την παρουσία των θερμών στερεών. Υπάρχουν αρκετές διαφορετικές διαμορφώσεις αντιδραστήρων που μπορούν να επιτύχουν αυτό, συμπεριλαμβανομένων των συστημάτων αφαίρεσης, ρευστοποιημένων κλινών, αναδιδόμενων ή κινούμενων κλινών και συστήματα πυρόλυσης υπό κενό. Χρησιμοποιείται συνήθως μέτρια θερμοκρασία περίπου 500 ° C. Η ανάπτυξη της

ταχείας πυρόλυσης προχώρησε ταχέως μετά τις πετρελαϊκές κρίσεις της δεκαετίας του 1970 ως τρόπος παραγωγής υγρών καυσίμων από έναν αυτόχθονο ανανεώσιμο πόρο, κυρίως από ξύλο, και η διαδικασία έχει σχεδιαστεί για να παρέχει υψηλή απόδοση βιοελαίου. Υπάρχουν αρκετές καθιερωμένες εμπορικές διεργασίες όπως η ταχεία θερμική διεργασία Ensyn Corporation (Ensyn Corporation, 2009) ή η διαδικασία Biotherm της Dynamotive (Dynamotive Energy Systems Corporation, 2009). Η περιοχή έχει επανεξεταστεί εκτεταμένα από την Bridgwater (Bridgwater & Peacocke, 2000).

Η γρήγορη πυρόλυση για την παραγωγή υγρών έχει αναπτυχθεί σημαντικά από τα πρώτα πειράματα στα τέλη της δεκαετίας του '70. Πολλοί αντιδραστήρες και διεργασίες έχουν διερευνηθεί και αναπτυχθεί σε σημείο όπου η ταχεία πυρόλυση αποτελεί σήμερα αποδεκτή εφικτή και βιώσιμη πορεία προς ανανεώσιμα υγρά καύσιμα, χημικά και παράγωγα προϊόντα. Είναι επίσης σαφές ότι τα υγρά προϊόντα προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα στην αποθήκευση και τη μεταφορά μέσω φυσικού αερίου και θερμότητας. Τα πλεονεκτήματα αυτά έχουν δώσει μεγαλύτερη προσοχή στην ταχεία πυρόλυση, οδηγώντας σε σημαντική πρόοδο στην ανάπτυξη της διαδικασίας. Η τεχνολογία της γρήγορης πυρόλυσης για υγρά είναι αξιοσημείωτη για το ευρύ φάσμα διαμορφώσεων αντιδραστήρων που έχουν αναπτυχθεί για να πληρούν τις αυστηρές απαιτήσεις για υψηλές αποδόσεις ,και παραγωγή υγρών για χρήση ως καύσιμο σε λέβητες, κινητήρες και στρόβιλους και ως πηγή χημικών προϊόντων. Αυτή η ανασκόπηση συνοψίζει τα βασικά χαρακτηριστικά της γρήγορης πυρόλυσης, του υγρού που παράγεται και περιγράφει τα κύρια συστήματα και διαδικασίες αντίδρασης που έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια.



Εικόνα 17. Παράδειγμα συστήματος γρήγορης πυρόλυσης
Πηγή : (Bridgwater, Carson, & Coulson, 2007)

Το πλεονέκτημα της γρήγορης πυρόλυσης είναι ότι μπορεί να παράγει άμεσα ένα υγρό καύσιμο, το οποίο είναι ευεργετικό όταν οι πόροι της βιομάζας είναι απομακρυσμένοι από εκεί όπου η ενέργεια απαιτείται αφού το υγρό μπορεί εύκολα να αποθηκευτεί και να μεταφερθεί. Αν και αργή πυρόλυση είναι πολύ γνωστή και μια καθιερωμένη διαδικασία, για παράδειγμα στην παραγωγή άνθρακα, η ταχεία πυρόλυση βρίσκεται ακόμη υπό ανάπτυξη. Μια ανασκόπηση της άμεσης θερμικής υγροποίηση παρήχθη από (Elliott, 1994) και μια έρευνα για προηγμένες τεχνολογίες τόσο για την πυρόλυση όσο και για την αεριοποίηση ολοκληρώθηκε το 1994.

Αργή πυρόλυση

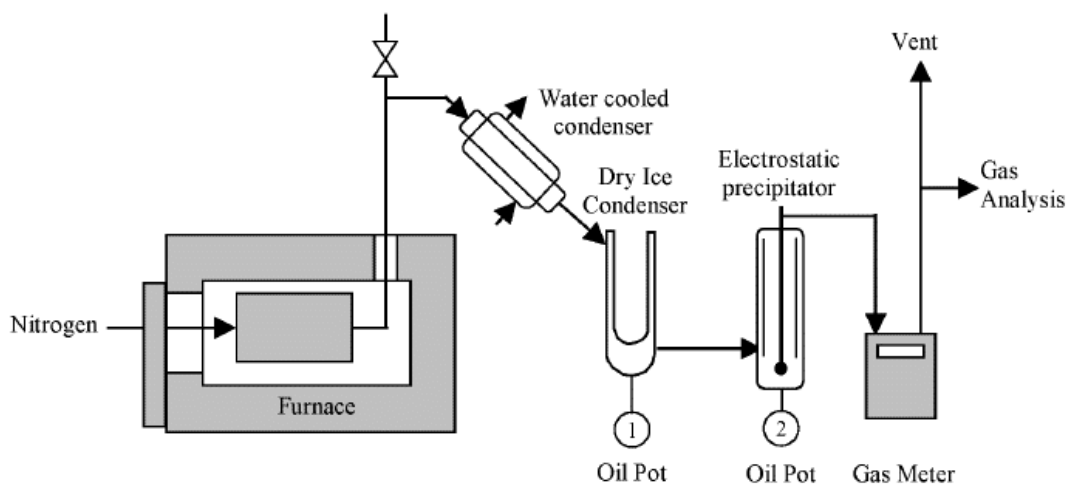
Η αργή πυρόλυση μπορεί να χωριστεί σε παραδοσιακές κατασκευές ανθρακοποίησης και πιο σύγχρονες διαδικασίες. Χαρακτηρίζεται από χαμηλότερους ρυθμούς θέρμανσης, σχετικά μεγάλους χρόνους παραμονής σε στερεά και ατμούς και συνήθως χαμηλότερη θερμοκρασία από την ταχεία πυρόλυση, τυπικά 400 ° C. Το προϊόν είναι συχνά το βιοεξανθράκωμα, αλλά αυτό πάντα θα συνοδεύεται από προϊόντα υγρών και αερίων, αν και αυτά δεν ανακτώνται πάντοτε.

Η αργή πυρόλυση ή αλλιώς ανθρακοποίηση έχει στόχος την παραγωγή βιοεξανθρακώματος (κάρβουνο). Το στάδιο της ανθρακοποίησης στην διαδικασία παραγωγής βιοεξανθρακώματος είναι το σημαντικότερο βήμα όλων, δεδομένου ότι

επηρεάζει ολόκληρη τη διαδικασία από παραγωγή μέχρι την τελική διανομή του προϊόντος στο χρήστη. Η ανθρακοποίηση από μόνη της είναι σχετικά ένα φτηνό βήμα. Ακόμα κι αν το σύστημα παραγωγής των ανθρακαερίων είναι υψηλού αρχικού κόστους δεν απαιτεί ιδιαίτερα πολύ εργατικό δυναμικό ανά μονάδα παραγωγής. Χαρακτηριστικά, το στάδιο της ανθρακοποίησης αντιπροσωπεύει περίπου το 10% των συνολικών δαπανών από την ανάπτυξη και τη συγκομιδή της βιομάζας στην άφιξη του ολοκληρωμένου εξανθρακώματος στα καταστήματα. Η αποδοτικότητα της ανθρακοποίησης λειτουργεί με τέτοιο τρόπο ώστε επηρεάζει προς τα πίσω ακόμα και τη διαδικασία όπου η βιομάζα συλλέγεται, δηλαδή υψηλός βαθμός μετατροπής σημαίνει ότι λιγότερη πρώτη ύλη πρέπει να αναπτυχθεί, να κοπεί, να ‘στεγνώσει’, να μεταφερθεί και να φορτωθεί στον κλίβανο ή σε οποιαδήποτε άλλη μονάδα ανθρακοποίησης. Ο συγκεκριμένος τρόπος με τον οποίο η βιομάζα ανθρακώνεται είναι επίσης ικανός να επηρεάσει τη γενική παραγωγή λόγω της επίδρασης που έχει στο ποσοστό των παραγόμενων παραπροϊόντων. Τα παραπροϊόντα μπορεί να μην είναι καθόλου εμπορεύσιμα ή να καταστούν εμπορεύσιμα αφού περάσουν από μια αρκετά δαπανηρή διαδικασία εμπλουτισμού τους.

Οι τρεις σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό μετατροπής της βιομάζας σε εξανθράκωμα είναι:

- Η περιεκτικότητα σε υγρασία κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης.
- Ο τύπος του εξοπλισμού ανθρακοποίησης που χρησιμοποιείται.
- Η προσοχή με την οποία πραγματοποιείται η διαδικασία



Εικόνα 18. Παράδειγμα συστήματος αργής πυρόλυσης
Πηγή : (Bridgwater, Carson, & Coulson, 2007)

Οι παραδοσιακές διεργασίες, οι οποίες χρησιμοποιούν κοιλώματα, αναχώματα ή κλιβάνους, γενικά συνεπάγονται κάποια άμεση καύση της βιομάζας, συνήθως ξύλου, ως πηγής θερμότητας στον κλίβανο. Τα προϊόντα υγρών και αερίων συχνά δεν συλλέγονται αλλά διαφεύγουν ως καπνός με συνακόλουθα περιβαλλοντικά ζητήματα. Οι εξελίξεις από τα τέλη του 19ου και τις αρχές του 20ου αιώνα οδήγησαν σε διαδικασίες βιομηχανικής κλίμακας που χρησιμοποιούν μεγάλους αποστακτήρες που λειτουργούν σε παρτίδες (π.χ., διαδικασία Riechert, φούρνοι VMR) ή συνεχείς τρόποι (π.χ., διαδικασία Lambiotte). Αυτά επιτρέπουν την ανάκτηση οργανικών υγρών προϊόντων και την ανακύκλωση αερίων για την παροχή θερμότητας στη διαδικασία, είτε εσωτερικά είτε εξωτερικά (Antal & Gronli, 2003). Πριν από τη διαδεδομένη διαθεσιμότητα πετροχημικών, τέτοιες μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία σημαντικών οργανικών υγρών προϊόντων, ιδιαίτερα οξικού οξέος και μεθανόλης. Μια εξαιρετική επισκόπηση της επιστήμης πίσω από το κάρβουνο δίνεται από τους Antal και Gronli (2003).

Άλλες εξελίξεις στον τελευταίο 20^ο αιώνα οδήγησαν σε αργές τεχνολογίες πυρόλυσης των περισσότερων ενδιαφερόντων για παραγωγή ξυλάνθρακα. Αυτά γενικά βασίζονται σε έναν οριζόντιο σωληνοειδή κλίβανο όπου η βιομάζα μετακινείται με ελεγχόμενο ρυθμό μέσω του κλιβάνου. αυτά περιλαμβάνουν αναδεδόμενα τύμπανα, περιστροφικούς κλιβάνους και πυρολύτες βιδών (Brown, 2009). Σε πολλές περιπτώσεις αυτές έχουν προσαρμοστεί για πυρόλυση βιομάζας από αρχικές χρήσεις, όπως η οπτανθρακοποίηση άνθρακα με την παραγωγή «αερίου

πόλεων» ή η εξαγωγή υδρογονανθράκων από σχιστόλιθο (π.χ. Lurgi twin-screw pyrolyser, (Henrich, E.Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 2007). Παρόλο που ορισμένες από αυτές τις τεχνολογίες έχουν καθιερωμένες εμπορικές εφαρμογές, δεν υπάρχει ακόμη εμπορική χρήση με βιομάζα στην παραγωγή βιοκαυσίμων. Παραδείγματα σε αυτό το πλαίσιο περιλαμβάνουν τη διαδικασία BEST Energies με χρήση αναδεδυμένου φούρνου τύμπανου (BEST Energies Inc., 2009), (Downie, Klatt, & Munroe, Bioenergy 2007 Conference), και της τεχνολογίας Pro-Natura Pyro-6 και Pyro-7 (Pro-Natura, 2008). Δεν υπάρχει πλήρης ανασκόπηση των σύγχρονων τεχνικών βραδείας πυρόλυσης, ωστόσο, ο Brown το 2009 τις συνοψίζει εν συντομία μαζί με άλλες πιθανές τεχνικές παραγωγής ξυλάνθρακα (Brown, 2009).

Ενδιάμεση πυρόλυση

Ο όρος «ενδιάμεση πυρόλυση» έχει χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει την πυρόλυση βιομάζας σε έναν ορισμένο τύπο πυρόλυτη, τον αντιδραστήρα Haloclean, (Hornung, et al., 2006). Ο αντιδραστήρας αυτός σχεδιάστηκε για τη διάθεση απορριμμάτων καταλοίπων ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συστατικών με πυρόλυση. Όταν χρησιμοποιείται για βιομάζα, έχει απόδοση παρόμοια με τις τεχνικές αργής πυρόλυσης, αν και κάπως ταχύτερη.

Flash pyrolysis

Πολύ γρήγορη πυρόλυση μερικές φορές αναφέρεται ως «flash πυρόλυσης» (Demirbas & Arin, An Overview of Biomass Pyrolysis, 2002), συνήθως στο πλαίσιο εργαστηριακών μελετών που περιλαμβάνουν ταχεία μετακίνηση υποστρώματος μέσω θερμαινόμενου σωλήνα υπό βαρύτητα ή σε ροή αερίου. Υψηλότερες θερμοκρασίες και μικρότεροι χρόνοι παραμονής από την ταχεία πυρόλυση χρησιμοποιούνται, οι κύριες διανομές προϊόντων είναι παρόμοιες με την ταχεία πυρόλυση.

Άλλες τεχνολογίες

Η «flash ενανθράκωση» είναι μια διαφορετική διαδικασία που περιλαμβάνει τη μερική καύση μιας συσκευασμένης κλίνης βιομάζας σε έναν αντιδραστήρα υπό πίεση με ελεγχόμενη παροχή αέρα. Έχει αναφερθεί υψηλή απόδοση βιοεξανθρακώματος και αερίου χωρίς να σχηματίζεται υγρό προϊόν υπό τις συνθήκες αντίδρασης (Antal & Gronli, 2003). Η τεχνολογία αυτή τη στιγμή διατίθεται στο εμπόριο από την Carbon Diversion Incorporated.

Η αεριοποίηση είναι μια εναλλακτική τεχνολογία θερμοχημικής μετατροπής κατάλληλη για την επεξεργασία βιομάζας ή άλλης οργανικής ύλης,

συμπεριλαμβανομένων των δημοτικών στερεών αποβλήτων ή υδρογονανθράκων όπως ο άνθρακας. Πρόκειται για μερική καύση βιομάζας σε ροή αερίου που περιέχει ελεγχόμενο επίπεδο οξυγόνου σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (500-800°C), αποδίδοντας ένα κύριο προϊόν καύσιμων συγγενών με κάποιο είδος χαλκού. Αν και έχουν σχεδιαστεί για να παράγουν αέριο, υπό ορισμένες συνθήκες οι αεριοποιητές μπορούν να παράγουν λογικές αποδόσεις χαλκού και έχουν προταθεί ως εναλλακτική οδός παραγωγής του βιοεξανθρακώματος (Brown, 2009).

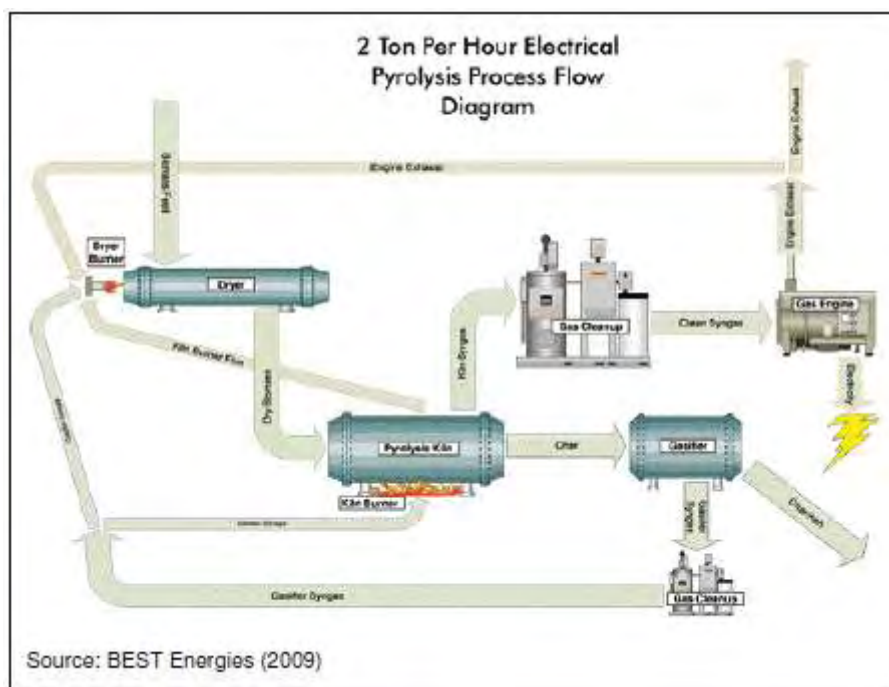
Η υδροθερμική ενανθράκωση είναι μια εντελώς διαφορετική διαδικασία που περιλαμβάνει τη μετατροπή των υδατανθρακικών συστατικών της βιομάζας (από κυτταρίνη) σε πλούσια σε άνθρακα στερεά σε νερό σε αυξημένη θερμοκρασία και πίεση (Titirici, Thomas, & Antonietti, 2007). Υπό όξινες συνθήκες με κατάλυση με άλατα σιδήρου η θερμοκρασία αντίδρασης μπορεί να μειωθεί έως τους 200°. Η διαδικασία μπορεί να είναι κατάλληλη για τη συγκέντρωση άνθρακα από ρεύματα υγρών αποβλήτων που διαφορετικά θα απαιτούσαν ξήρανση πριν από την πυρόλυση, καθιστώντας τη συμπληρωματική προς την πυρόλυση και πιθανή εναλλακτική λύση στην αναερόβια χώνευση για την επεξεργασία ορισμένων αποβλήτων.

2.4 Αξιολόγηση Εμπορικών τεχνολογιών Πυρόλυσης

Έχουμε επιλέξει έναν μικρό αριθμό περιπτώσεων για λεπτομερέστερη τεχνικοοικονομική αξιολόγηση. Οι επιλεγμένες περιπτώσεις καλύπτουν τις αργές, ενδιάμεσες και ταχείες διαδικασίες πυρόλυσης που λειτουργούν σε πιλοτική κλίμακα ή μεγαλύτερες, όπου έχουν δημοσιευθεί επαρκή δεδομένα, όπως απαιτείται κάθε μοντέλο.

Διαδικασία πυρόλυσης «BEST Energies»

Η διαδικασία BEST Energies είναι μία από τις πιο γνωστές διαδικασίες βραδείας πυρόλυσης που προωθούνται για παραγωγή βιοεξανθρακώματος, ωστόσο, έχουν δημοσιευθεί ελάχιστα τεχνικά δεδομένα. Η Adriana Downie της BEST Energies, Australia, παραπέμπει σε κάποια στοιχεία (Downie, Klatt, & Munroe, Bioenergy 2007 Conference) και σε κάποια χρήσιμα σχόλια. Η διαδικασία χρησιμοποιεί μια συνεχώς τροφοδοτημένη, αναδευόμενη κλίνη με χρόνο παραμονής στερεών που είναι περίπου 30 λεπτά. Λειτουργεί σε υψηλότερη θερμοκρασία από την κανονική για αργή πυρόλυση, τυπικά 550°C. Η διαδικασία είναι επίσης ασυνήθιστη στο ότι δεν απομονώνεται κανένα υγρό προϊόν. Το ρεύμα του πρωτογενούς προϊόντος ατμού υφίσταται κάποια μορφή επεξεργασίας που πιστεύεται ότι μετατρέπει τους συμπυκνώσιμους ατμούς σε περαιτέρω συγγενείς ουσίες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μια σχετικά υψηλή απόδοση, με υψηλή τιμή θέρμανσης. Ένα διάγραμμα ροής διαδικασίας περιγράμματος για μια προτεινόμενη μονάδα εμπορικής κλίμακας δίνεται στην Εικόνα 19.

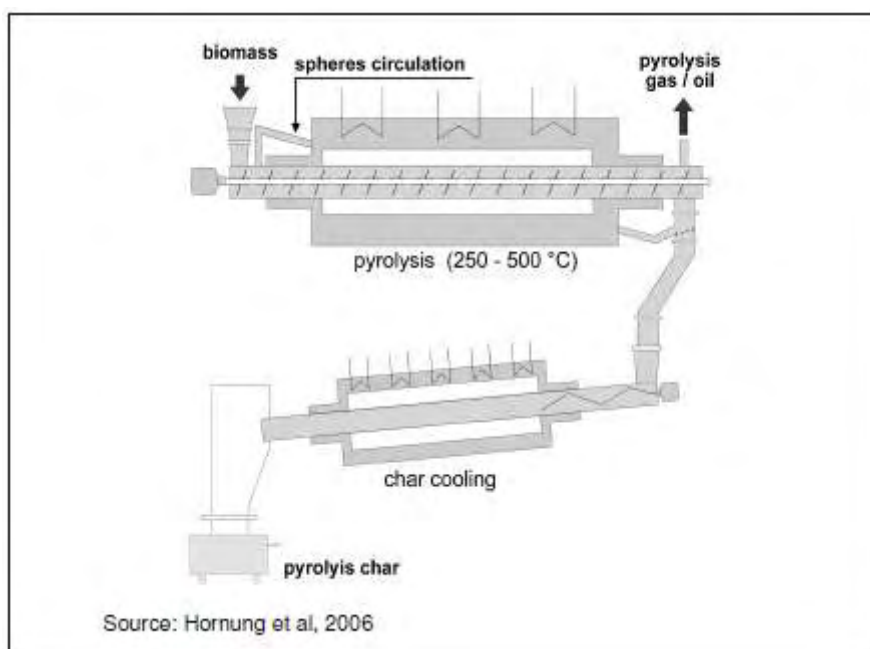


Εικόνα 19. BEST Energies Διεργασία Πυρόλυσης
Πηγή : (BEST Energies Inc., 2009)

Μετά από τον κλίβανο πυρόλυσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί αεριοποιητής για τη μετατροπή του άνθρακα σε αέριο, με σκοπό την παροχή μέγιστης απόδοσης αερίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο, που δίνονται στον Πίνακα 15, προέρχονται από την πυρόλυση ενός απροσδιόριστου πράσινου αποβλήτου στους 550°C, ο οποίος συλλέχθηκε πριν από την αεριοποίηση. Λήφθηκε σε μονάδα επίδειξης με χωρητικότητα ξηρής τροφοδοσίας 300 kg/h (Downie, Klatt, & Munroe, Bioenergy 2007 Conference).

Διαδικασία Haloclean

Η διαδικασία Haloclean περιγράφεται ως ενδιάμεση πυρόλυση (Hornung, και συν., 2006). Η τεχνολογία αναπτύχθηκε ως λύση για την επεξεργασία πλαστικών εξαρτημάτων σε απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, αλλά φαίνεται να βρίσκει μια πιο ελπιδοφόρα εφαρμογή στον τομέα της βιοενέργειας. Χρησιμοποιεί έναν περιστροφικό κλίβανο με περιστρεφόμενη εσωτερική βίδα. Οι μεταλλικές σφαίρες χρησιμοποιούνται ως εσωτερικός φορέας θερμότητας. Οι χρόνοι παραμονής των στερεών στον αντιδραστήρα είναι αρκετά σύντομοι, 1-10 λεπτά. Χρησιμοποιείται πιλοτική μονάδα με ρυθμό τροφοδοσίας έως 100kg/h με σχέδια επέκτασης στα 500 kg/h. Ένα διάγραμμα της πιλοτικής εγκατάστασης παρουσιάζεται στην Εικόνα 20.



Εικόνα 20. Διεργασία Πυρόλυσης Haloclean

Πηγή : (Hornung, et al., 2006)

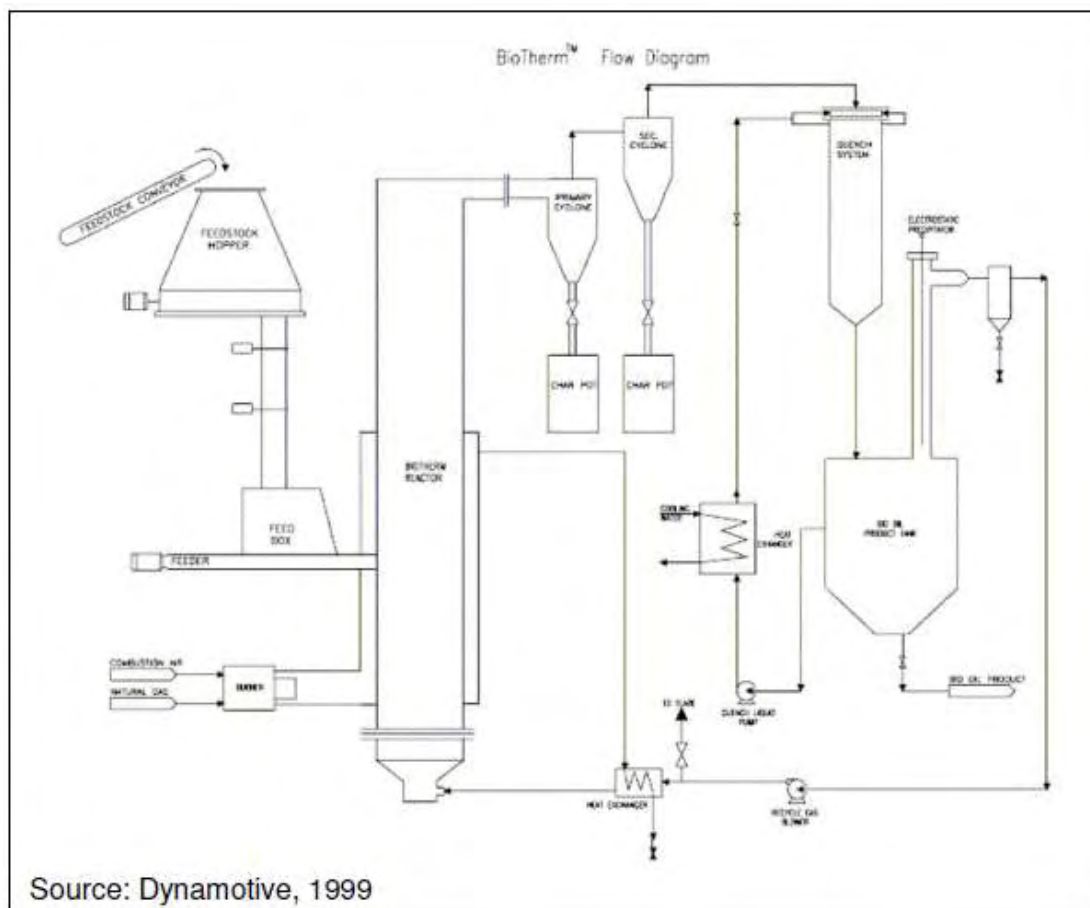
Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο, ωστόσο, ελήφθησαν σε μια μονάδα bench-scale. Τα στοιχεία αναφέρονται στην πυρόλυση άχυρου σιταριού σε 400 ° C και προέρχονται κατά κύριο λόγο από μία βασική αναφορά (Hornung, et al., 2006) υποστηριζόμενη από άλλες πληροφορίες του καθηγητή Andreas Hornung (2008), ο οποίος έχει αναλάβει την εργασία για την ανάπτυξη της διαδικασίας Haloclean Πυρόλυση βιομάζας. Τα δεδομένα μοντέλου εισόδου που χρησιμοποιούνται παρατίθενται στον Πίνακα 15.

Διαδικασία γρήγορης πυρόλυσης Biotherm

Η διαδικασία Biotherm είναι μία από τις καλύτερα αναπτυγμένες διαδικασίες γρήγορης πυρόλυσης. Ορισμένες εμπορικές μονάδες λειτουργούν για την παραγωγή του υγρού προϊόντος, που ονομάζεται βιοέλαιο, με δυναμικότητα τροφοδοσίας μέχρι 200 t/day (Dynamotive Energy Systems Corporation, 2009). Έχει αναπτυχθεί μέσω εταιρικής σχέσης των καναδικών εταιρειών: Dynamive Energy Systems Corporation και Resource Transforms International Ltd. Και πάλι, έχουν δημοσιευθεί περιορισμένα τεχνικά δεδομένα σχετικά με τη διαδικασία με τα πιο χρήσιμα στοιχεία που προέρχονται από τις εργασίες του συνεδρίου (Dynamotive Energy Systems Corporation, 1999) , (Radlein & Kingston, 2007) .

Το σύστημα Biotherm είναι ένα κατοχυρωμένο σχέδιο που χρησιμοποιεί αντιδραστήρα συνεχούς ρευστοποιημένης κλίνης. Τα ισχυρισμένα πλεονεκτήματα βασίζονται στην επίτευξη καλής ποιότητας βιοελαίου σε υψηλή απόδοση σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, 450-500 °C, και σχετικά μεγάλους χρόνους παραμονής ατμού, 2-5 δευτερόλεπτα, σε σύγκριση με άλλα συστήματα ταχείας πυρόλυσης. Ένα διάγραμμα ροής της διαδικασίας περιγράφεται στην Εικόνα 21.

Το ρεύμα του προϊόντος αερίου ανακυκλώνεται τόσο για το αέριο ρευστοποίησης όσο και για την παροχή θερμότητας. Εντούτοις, απαιτούνται πρόσθετες εισροές ενέργειας. Στα αρχικά σχέδια αυτό παρέχεται από φυσικό αέριο, αλλά πιο πρόσφατα με τη χρήση κάποιου άνθρακα. Η βασική αναφορά (Dynamotive Energy Systems Corporation, 1999) είναι η μόνη πηγή που βρέθηκε με συγκεκριμένες πληροφορίες σχετικά με την απαιτούμενη ενέργεια επεξεργασίας και τις ενεργειακές απώλειες των διαδικασιών πυρόλυσης. Αυτά υπολογίζονται σε συνολική ποσότητα 2,5 MJ/kg πρώτης ύλης ή περίπου 13% της εισροής ενέργειας στην τροφοδοσία, ωστόσο δεν παρέχονται πληροφορίες σχετικά με τη διάσπαση μεταξύ απαίτησης διεργασίας και απώλειας. Τα πλήρη δεδομένα που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο παρατίθενται στον Πίνακα 15.



Source: Dynamotive, 1999

Εικόνα 21. Διάγραμμα Biotherm

Πηγή : (Dynamotive Energy Systems Corporation, 1999)

Διαδικασία μοντέλου McCarl

Η οικονομική ανάλυση που παρουσιάστηκε από τους (McCarl, Peacocke, Chrisman, Kung, & Sands, 2009), σχετίζεται με την ταχεία πυρόλυση με βάση τη διαδικασία Biotherm. Η πρώτη ύλη, ο σπόρος του αραβοσίτου, είναι διαφορετική από την περίπτωση Biotherm παραπάνω και ορισμένα από τα δεδομένα που δίδονται διαφέρουν σημαντικά. Αυτά τα δεδομένα δίνονται στον Πίνακα 15 και χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη μοντέλου για να γίνει σύγκριση με την υπόθεση Biotherm.

2.4.1 Συγκριτική Αξιολόγηση

Model Inputs	Process	BEST	Haloclean	Biotherm	McCarl
Process Input					
Biomass type		Green waste	Wheat straw	Wood, undefined	Maize stover
Carbon content	%	45.6	43.2	50	46.5
Energy value	MJ/kg	17	15.9	19	18
Pyrolysis Process Data					
Mass Yield					
Gas	%	44.7	31.9	13	14.2
Liquid	%	15.3	34.6	72	70.9
Char	%	40	33.5	15	14.8
Energy loss	% input	6	0	3	17
Process energy	% input	10	10	10	9.70
Primary Process Output					
Gas					
Energy value	MJ/kg	13.1	11	11.5	3.9
Carbon content	%	37.37	30	36	32.45
Liquid					
Energy value	MJ/kg	0	12	17.9	17.9
Carbon content	%	0	30	46.5	46.5
Char					
Energy value	MJ/kg	25	24.7	27	11.4
Carbon content	%	72.3	70	78	60.29
KEY:					
Data from key reference					
Biomass data from Gaur & Reed (1995), other data calculated from key reference data					
Estimate, or from balancing model, high uncertainty in some cases					
Key Sources: BEST – Downie, et al, 2007; Haloclean – Hornung et al, 2008; Biotherm – Dynamotive, 1999; McCarl – McCarl et al, 2009.					

Πίνακας 15. Δεδομένα για Εμπορικές Τεχνολογίες Πυρόλυσης

Τα στοιχεία στον Πίνακα 15 έχουν κάποιους σαφείς περιορισμούς. Σε καμία περίπτωση δεν υπάρχει πλήρες σύνολο δεδομένων. Αυτό είναι κάπως περίεργο, αλλά σε κάθε περίπτωση υπάρχουν εμπορικά συμφέροντα που ενδέχεται να εμποδίσουν την πλήρη αποκάλυψη τεχνικών πληροφοριών.

Τα δεδομένα τροφοδοσίας, τα οποία λείπουν από τις αναφορές, εκτιμήθηκαν από τον Atlas Gaur and Reeds 'Thermus Data (1995). Μια εξαίρεση εδώ είναι η ενεργειακή αξία της διαδικασίας BEST Energies. Η τιμή θέρμανσης ενός απροσδιόριστου πράσινου απόβλητου υπολογίστηκε από την δεδομένη περιεκτικότητα άνθρακα με παρεμβολή μεταξύ άλλων τιμών στον πίνακα 4. Δεδομένης της γνωστής μεταβλητότητας της σύνθεσης βιομάζας, αυτές οι εκτιμήσεις θα αποτελέσουν πηγή σφαλμάτων στο μοντέλο.

Για τις περισσότερες περιπτώσεις, τα δεδομένα απόδοσης προϊόντος δίδονται στην βιβλιογραφία. Μια εξαίρεση είναι και πάλι η περίπτωση BEST όπου δεν δίδεται απόδοση αερίου και δεν ανακτάται υγρό. Τα αναλυτικά στοιχεία για την τροφοδοσία, τον άνθρακα και το αέριο (Downie et al, 2007) επιτρέπουν την εκτίμηση της απόδοσης του αερίου, υποθέτοντας ότι όλος ο άνθρακας από την τροφοδοσία κατανέμεται μεταξύ του αερίου και του άνθρακα. Η εκτιμώμενη απόδοση αερίου (44,7%) υποδηλώνει ότι πρέπει να υπάρξει μια απόδοση υγρού 15,3%. Αυτό είναι λογικό για το μοντέλο, υποθέτοντας ότι όλη η ενεργειακή αξία του άνθρακα και του ρευστού αποδίδεται στο αέριο.

Δεν έχουν βρεθεί στοιχεία για την ενεργειακή απώλεια ή για τις ενεργειακές απαιτήσεις όλων των περιπτώσεων, εκτός της διαδικασίας Biotherm, όπου εκτιμάται συνολικά στο 13% της ενέργειας τροφοδοσίας (Dynamotive Energy Systems Corporation, 1999). Μια αυθαίρετη διάσπαση αυτού του αριθμού έγινε με 10% για τις ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας και 3% για την απώλεια. Η απαίτηση ενέργειας 10% της διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε ως προκαθορισμένη τιμή στις άλλες περιπτώσεις. Η απώλεια ενέργειας στις άλλες περιπτώσεις λαμβάνεται με την εξισορρόπηση της ενέργειας σε κάθε μοντέλο και θα υπόκειται σε σφάλματα, τα οποία είναι γενικά καλής ποιότητας.

Η ενεργειακή αξία του αερίου στην υπόθεση Haloclean προέρχεται από τα χαρτογραφημένα δεδομένα σχετικά με την αναλογία του αερίου προς το ενεργειακό περιεχόμενο της τροφοδοσίας (Hornung, 2008). Οι περιεκτικότητες σε άνθρακα των τριών προϊόντων έχουν εκτιμηθεί κατά προσέγγιση μέσω της σχέσης μεταξύ ενέργειας και περιεκτικότητας σε άνθρακα. Τα δεδομένα ανάλυσης αερίων για την περίπτωση BEST (Downie et al, 2007) χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ενεργειακής αξίας του αερίου και της περιεκτικότητας σε άνθρακα χρησιμοποιώντας στοιχεία της βιβλιογραφίας για τις τιμές θέρμανσης συστατικών αερίων (Harrison, 1977). Η ενεργειακή αξία του άνθρακα έχει υπολογιστεί από την περιεκτικότητα του άνθρακα που δίδεται.

Η ενεργειακή αξία του αερίου από τη διεργασία Biotherm εκτιμήθηκε από δεδομένα (Dynamotive Energy Systems Corporation, 1999). Οι περιεκτικότητες σε άνθρακα

του αερίου και του εξανθρακώματος έχουν σχέση με το ενεργειακό περιεχόμενο και για την εξισορρόπηση του μοντέλου, οι εκτιμήσεις εμφανίζονται κάπως υψηλές.

Για την περίπτωση μοντέλου McCarl, οι τιμές των υγρών έχουν ληφθεί από τη βιβλιογραφία Biotherm (Dynamotive Energy Systems Corporation, 1999). Η ενεργειακή τιμή του αερίου και η περιεκτικότητα σε άνθρακα υπολογίζονται από τη σύνθεση αερίου (McCarl, Peacocke, Chrisman, Kung, & Sands, 2009). Τα μόνα συστατικά του αερίου που αναφέρονται είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το μονοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο. Το εξανθράκωμα έχει χαμηλή ενεργειακή τιμή, γεγονός που δείχνει χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα. Η εκτίμηση που έγινε για το μοντέλο είναι υψηλότερη από την αναφερόμενη για την εξισορρόπηση του άνθρακα στο μοντέλο. Αυτές οι πιθανές υποεκτιμήσεις των ενεργειακών τιμών στις ροές προϊόντων σχετίζονται επίσης με το υψηλό ποσοστό απώλειας ενέργειας που απαιτείται για την εξισορρόπηση του μοντέλου.

Παρόλο που υπάρχουν ορισμένα στοιχεία αβεβαιότητας στα δεδομένα, το μοντέλο μπορεί ακόμα να χρησιμοποιηθεί για να συγκριθεί ευρέως μεταξύ των τύπων διεργασιών και για να επισημανθούν τα αποτελέσματα μετριασμού της κλιματικής αλλαγής.

Για να ανακεφαλαιωθεί, το περιγραφόμενο μοντέλο υπολογίζει την καθαρή επίδραση στις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τις διαδικασίες πυρόλυσης βιομάζας και συγκρίνει αυτό με την εναλλακτική άμεση χρήση με καύση της βιομάζας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τόσο σε σχέση με το προβλεπόμενο μέσο όρο Συντελεστής εκπομπών. Τα όρια του μοντέλου καλύπτουν μόνο τη διαδικασία πυρόλυσης και την άμεση χρήση προϊόντων για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και περιορίζονται από την έλλειψη διαθέσιμων δεδομένων. Οι έξοδοι μοντέλου εκφράζονται σε σχέση με το ξηρό βάρος τροφοδοσίας (kgdf).

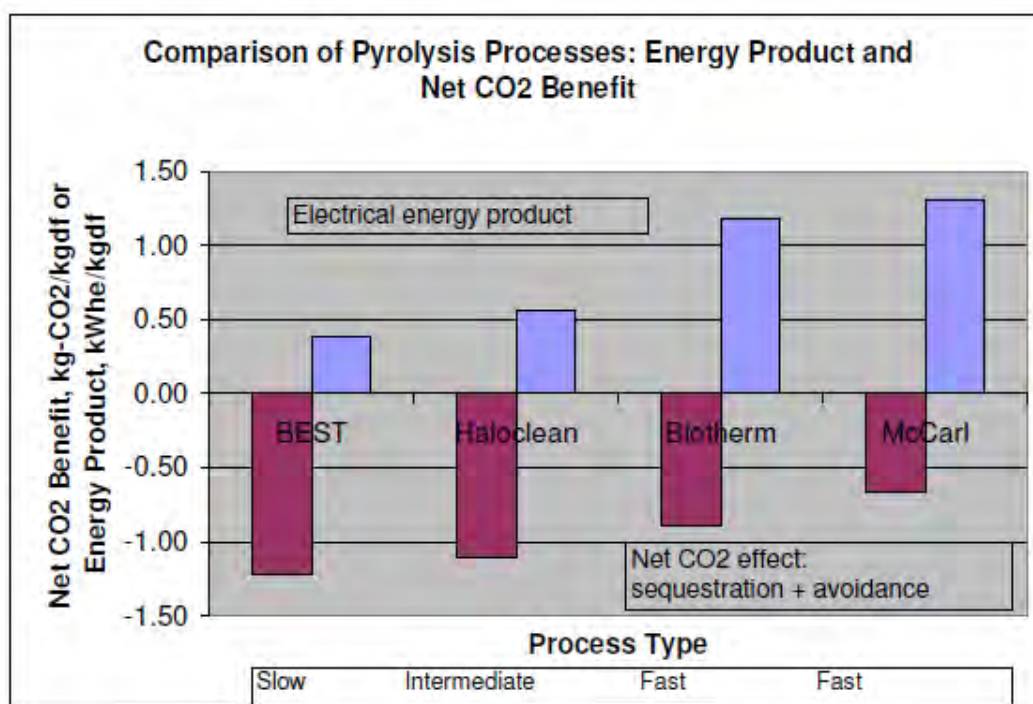
Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα εισόδου μοντέλου που συνοψίζονται στον Πίνακα 15, με τις προεπιλεγμένες τιμές 33% για την αποδοτικότητα της ηλεκτρικής μετατροπής και 40% για τη διαθεσιμότητα θερμότητας, τα κύρια δεδομένα εξόδου του μοντέλου δίδονται στον Πίνακα 16.

Model Outputs	Process	BEST	Haloclean	Biotherm	McCarl
Pyrolysis Product Conversion totals					
CO2 out	kg-CO2e/kgdf	0.61	0.73	1.44	1.61
Energy product	MJ/kgdf	1.37	2.00	4.25	4.68
Energy product	kWhe/kgdf	0.38	0.56	1.18	1.30
Char-C CO2e	kg-CO2e/kgdf	1.06	0.86	0.39	0.10
Energy / Char-C	kWhe/kg-C	1.32	2.37	11.22	48.59
Net CO2 benefit	kg-CO2e/kgdf				
Substituting					
Pyrolysis	UK Grid	-1.22	-1.10	-0.89	-0.66
Combustion	UK Grid	-0.67	-0.63	-0.75	-0.71
Relative CO2 Benefit	kg-CO2e/kWh				
Substituting					
Pyrolysis	UK Grid	-3.21	-1.98	-0.76	-0.51
Combustion	UK Grid	-0.43	-0.43	-0.43	-0.43
Available heat					
Heat product	MJ/kgdf	1.66	2.43	5.16	5.08
Heat product	kWh/kgdf	0.46	0.67	1.43	1.41
Overall efficiency					
Feed consumption	kgdf/kWhe	2.62	1.80	0.85	0.77
As electricity	%	8.07	12.60	22.38	26.02
As heat	%	9.78	15.27	27.13	28.20
Combined	%	17.85	27.87	49.52	54.22
Combustion Comparison					
Energy product	kWhe/kgdf	1.56	1.46	1.74	1.65

Πίνακας 16. Ενέργεια και προϊόντα που εξέρχονται από τις διεργασίες πυρόλυσης
Πηγή : (BROWNSORT, 2009)

Οι βασικές παράμετροι που υπολογίζονται από το μοντέλο, το προϊόν ηλεκτρικής ενέργειας και η καθαρή επίδραση στο διοξείδιο του άνθρακα, επισημαίνονται και παρουσιάζονται γραφικά στο Εικόνα 22. Οι τιμές διαφέρουν μεταξύ των περιπτώσεων και σχετίζονται (τουλάχιστον σε μια πρώτη προσέγγιση) με τις διαφορετικές αποδόσεις των προϊόντων πυρόλυσης που λαμβάνονται από τις διεργασίες. Το προϊόν ηλεκτρικής ενέργειας είναι το υψηλότερο για τις διεργασίες ταχείας πυρόλυσης, όπου επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις υγρού και χρησιμοποιούνται για παραγωγή ενέργειας. Είναι χαμηλότερη για την αργή διαδικασία πυρόλυσης όπου μεγάλο μέρος της ενεργειακής αξίας της πρώτης ύλης βρίσκεται στο προϊόν του εξανθρακώματος. Το καθαρό αποτέλεσμα επί του διοξειδίου του άνθρακα είναι αρνητική για όλες τις διεργασίες που δείχνει ότι υπάρχει ένα όφελος για ατμοσφαιρικά επίπεδα του διοξειδίου του άνθρακα σε κάθε περίπτωση προκύπτει από το συνδυασμό της δέσμευσης του άνθρακα στο εξανθράκωμα και αποφυγή των εκπομπών από τη χρήση ορυκτών καυσίμων.

Το μέγεθος του οφέλους είναι μεγαλύτερο για την αργή πυρόλυση, όπου το βιοεξανθράκωμα περιλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό του άνθρακα και αντίστοιχα μικρότερο όφελος στις γρήγορες διεργασίες, ιδιαίτερα για την περίπτωση μοντέλου McCarl, η οποία καταναλώνει μεγάλο μέρος του εξανθρακώματος για ενέργεια επεξεργασίας. Οι διαφορές στις περισσότερες από τις εξόδους δεδομένων μπορούν να συνδεθούν και πάλι με τις αποδόσεις του προϊόντος με παρόμοιο τρόπο.

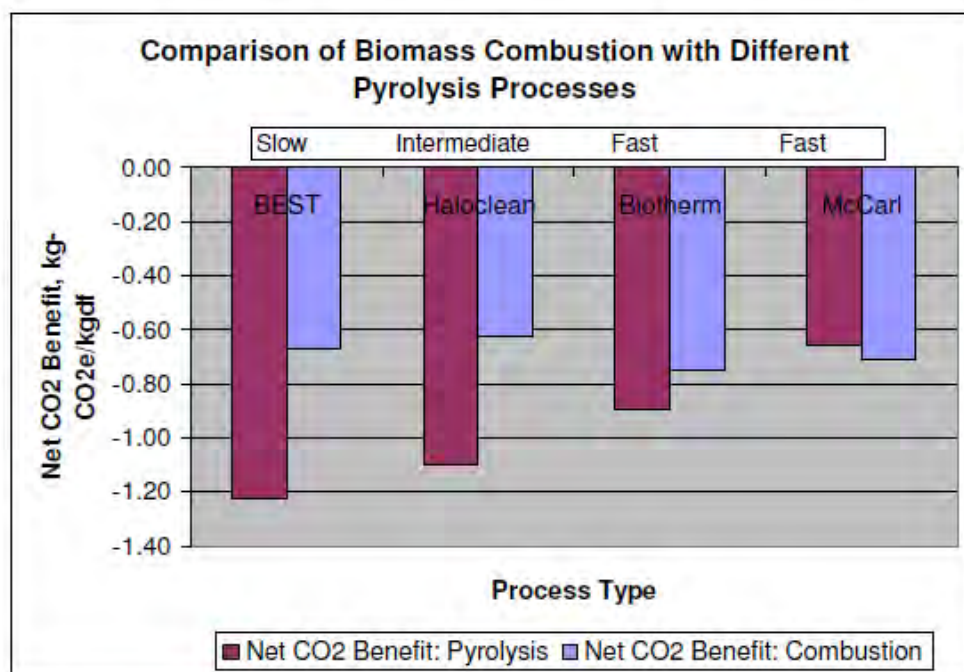


Εικόνα 22. Σύγκριση του διοξειδίου του άνθρακα
Πηγή : (BROWNSORT, 2009)

Η απεικόνιση των κύριων παραμέτρων στο Εικόνα 22 δείχνει μια σαφή συρρίκνωση μεταξύ της καθαρής επίδρασης στο διοξείδιο του άνθρακα και στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Εάν το κριτήριο αξιολόγησης της βέλτιστης χρήσης μιας πρώτης ύλης βιομάζας είναι η επίδραση στα επίπεδα ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα, τότε αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η βραδεία πυρόλυση ευνοείται. Αυτό μπορεί να εξορθολογιστεί, καθώς η δράση του άνθρακα στο εξανθράκωμα έχει μεγαλύτερη επίδραση από την αποφυγή εκπομπών από τη χρήση ορυκτών καυσίμων. Ωστόσο, δεδομένων των περιορισμένων ορίων του μοντέλου, αυτό μπορεί να είναι πολύ απλοϊκό συμπέρασμα. Η ευαισθησία σε ορισμένες από τις

κυριότερες παραδοχές επηρεάζει το συμπέρασμα και πρέπει να εξεταστούν και άλλα κριτήρια για την κρίση, τα οποία εξετάζονται σε επόμενα κεφάλαια.

Σε όλες τις περιπτώσεις, η άμεση καύση τροφοδοσίας από βιομάζα θα παρείχε υψηλότερη ηλεκτρική απόδοση από τη χρήση της πυρόλυσης. Οι τιμές εξόδου που κυμαίνονται από 1,45 έως 1,74 kWh / kgdf υπολογίζονται για την άμεση καύση από τις τιμές θέρμανσης των πρώτων υλών (Πίνακας 16). Σε κάθε περίπτωση αυτό είναι μεγαλύτερο από την έξοδο από την πυρόλυση. Η ενεργειακή απόδοση από την πυρόλυση μειώνεται από την απαιτούμενη ενέργεια για τη διεξαγωγή της διαδικασίας, τις απώλειες ενέργειας και την ενεργειακή αξία κάθε διατηρούμενου άνθρακα. Η σύγκριση όσον αφορά την καθαρή επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα, όπως φαίνεται στο Εικόνα 23, δείχνει ότι η βραδεία και ενδιάμεση πυρόλυση προσφέρει μεγαλύτερο όφελος (περισσότερο αρνητική επίδραση) από την καύση, ενώ οι διαφορές για ταχεία πυρόλυση είναι περιθωριακές. Αυτό το συμπέρασμα μπορεί να συνδεθεί με την απόδοση του άνθρακα και τον άνθρακα που είναι κλειδωμένο μέσα σε αυτό και υπόκειται και πάλι στους περιορισμούς του μοντέλου.



Εικόνα 23. Σύγκριση καύσης και πυρόλυσης σε εξερχόμενο διοξείδιο του άνθρακα
Πηγή : (BROWNSORT, 2009)

Συνοπτικά, οι συγκρίσεις μοντέλων υποδηλώνουν ότι οι αργές και ενδιάμεσες διεργασίες πυρόλυσης δίνουν το μεγαλύτερο καθαρό όφελος για το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα, λόγω του άνθρακα που απομονώθηκε στο εξανθράκωμα, αλλά έχει χαμηλή ηλεκτρική απόδοση. Οι διαδικασίες ταχείας πυρόλυσης δίνουν μεγαλύτερες ηλεκτρικές αποδόσεις από την αργή ή ενδιάμεση πυρόλυση, αλλά λιγότερο από την άμεση καύση βιομάζας, είναι ελάχιστα διαφορετικές από την άμεση καύση στο διοξείδιο του άνθρακα όταν αυτό εκφράζεται σε σχέση με την κατανάλωση της τροφοδοσίας. Σε σχέση με την παραγωγή ενέργειας, η ταχεία πυρόλυση έχει μεγαλύτερη (περισσότερο αρνητική) καθαρή επίδραση διοξειδίου του άνθρακα από την άμεση καύση.

2.4.2 Ευαισθησία Μοντέλου

Υπάρχουν μερικά σημεία όπου οι εκδόσεις δεδομένων μοντέλου μπορούν να συγκριθούν με τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Λίγες προηγούμενες εκτιμήσεις του καθαρού αποτελέσματος διοξειδίου του άνθρακα των συστημάτων πυρόλυσης υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Οι Lehmann, Gaunt και Rondon (Lehmann, Gaunt, & Rondon, 2006) δίνουν στοιχεία για μειώσεις εκπομπών από -1,8 έως -2,4 kg-CO₂ e/kg-τροφοδοσία-άνθρακα για την πυρόλυση των αποβλήτων ξύλου με παραγωγή ενέργειας και χρήση βιοεξανθρακώματος στα εδάφη. Υποθέτοντας 50% περιεκτικότητα σε άνθρακα στη ζωοτροφή, αυτά τα στοιχεία ισοδυναμούν με -0,9 έως -1,2 kg-CO₂ e/kgdf, κοντά στο εύρος τιμών που εκτιμάται σε αυτή τη μελέτη. Ωστόσο, δεν είναι σαφές ποια συμβολή στην εξοικονόμηση διοξειδίου του άνθρακα προέρχεται από τα οφέλη του εδάφους στα στοιχεία της βιβλιογραφίας.

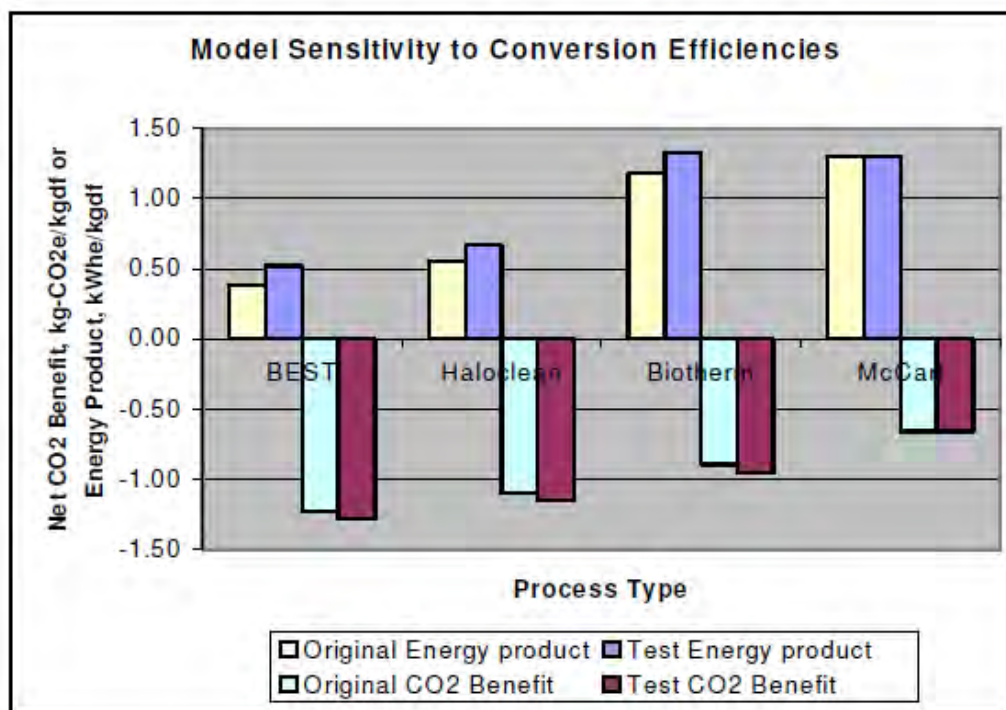
Στην ανάλυση των (McCarl, Peacocke, Chrisman, Kung, & Sands, 2009) η καθαρή ενεργειακή απόδοση της διαδικασίας ταχείας πυρόλυσης που περιγράφεται είναι ισοδύναμη με 1,25 kWh / kgdf. Το μοντέλο δίνει εδώ 1,30 kWh/kgdf. Αυτές οι τιμές εξαρτώνται κυρίως από την απόδοση του υγρού και το ενεργειακό περιεχόμενο. Η διαφορά τους πιθανώς οφείλεται στην εκτίμηση του ενεργειακού περιεχομένου που χρησιμοποιείται στο μοντέλο. Οι McCarl et al (2009) εκτιμούν επίσης τις αντισταθμίσεις αερίων θερμοκηπίου για γρήγορη πυρόλυση, όπου οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα είναι αρνητικότερες (-0,85 kg-CO₂ e/kg) από αυτές που περίμεναν (-0,66). Για τη διαδικασία γρήγορης πυρόλυσης Biotherm (-0.89), ωστόσο, δεν είναι σαφές ποιος είναι ο συντελεστής εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.

Οι συνολικές ηλεκτρικές αποδόσεις για τη διαδικασία της ταχείας πυρόλυσης στο μοντέλο (22-26%) βρίσκονται σε παρόμοιο εύρος με εκείνες που αναφέρθηκαν (20-30%) για συστήματα αφαιρετικής ταχείας πυρόλυσης (Thorney, et al., 2009), (Meier, Scholl, Klambert, & Markgraf, 2007) . Η συνδυασμένη απόδοση θερμότητας και ισχύος από το μοντέλο (50-55%) είναι κάπως χαμηλότερη από την αναφερθείσα (60-70%, π.χ. (Thorney, et al., 2009) υποδηλώνοντας ότι η εκτίμηση του ποσοστού διαθέσιμης θερμότητας που χρησιμοποιείται στο μοντέλο είναι πολύ χαμηλή.

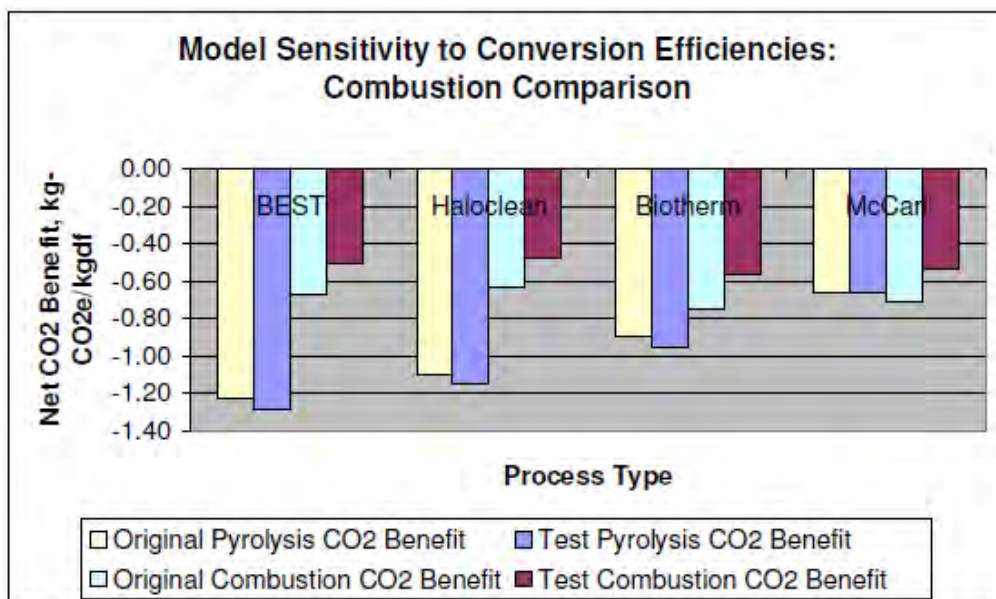
Η ευαισθησία σε έναν αριθμό πιθανών μεταβλητών εξετάστηκε ως εξής.

Η μεταβολή της τάξης του $\pm 5\%$ στην περιεκτικότητα σε άνθρακα τροφοδοσίας έχει δοκιμαστεί προσαρμόζοντας την τιμή εισόδου στην περίπτωση Haloclean και προσδιορίζοντας την επίδραση μετά την εκ νέου εξισορρόπηση του μοντέλου χρησιμοποιώντας εκτιμήσεις της περιεκτικότητας σε άνθρακα του προϊόντος. Αυτό οδήγησε σε μεταβολή $\leq \pm 3\%$ στην επίδραση του καθαρού διοξειδίου του άνθρακα στην παραγωγή, γεγονός που υποδηλώνει χαμηλή ευαισθησία στην ανακρίβεια στις εκτιμήσεις της σύνθεσης τροφοδοσίας.

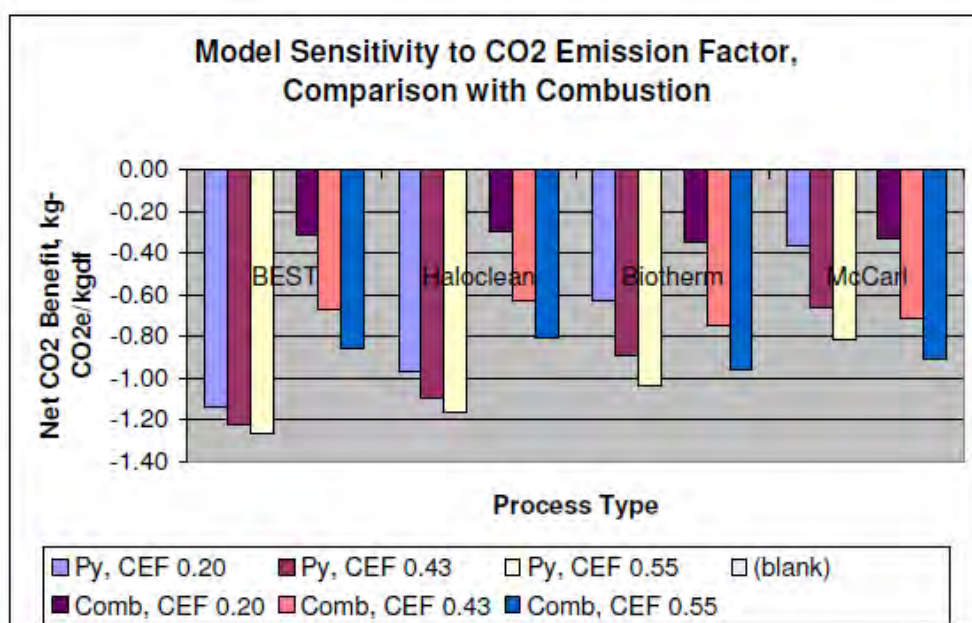
Ένα άλλο σύνολο υποδειγμάτων υποθέσεων διεξήχθη με τον συντελεστή εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CEF) που κυμαίνεται από 0,20, 0,43, 0,55 kg-CO₂e / kWh. Το χαμηλό άκρο αντιπροσωπεύει μια τιμή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από αέριο με υψηλή απόδοση (IPCC, 2006). Το υψηλό άκρο είναι η τιμή για το μέσο όρο του δικτύου του Ηνωμένου Βασιλείου το 2007 (DEFRA, 2009). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Εικόνα 26.



Εικόνα 24. Ευαισθησία μοντέλου και αποτελεσματικότητα μετατροπών
 Πηγή : (BROWNSORT, 2009)



Εικόνα 25. Ευαισθησία μοντέλου και αποτελεσματικότητα μετατροπών (σύγκριση και με καύση)
 Πηγή : (BROWNSORT, 2009)



Εικόνα 26. Ευαισθησία μοντέλου και αποτελεσματικότητα μετατροπών (σύγκριση και με καύση)
 Πηγή : (BROWNSORT, 2009)

Αυτό υποδηλώνει ότι σε υψηλές τιμές CEF η πυρόλυση είναι λιγότερο πλεονεκτική σε σύγκριση με την καύση βιομάζας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Για γρήγορη πυρόλυση το πλεονέκτημα εξαφανίζεται. Αυτό μπορεί να εξορθολογιστεί

καθώς η επίδραση της χαμηλότερης απόδοσης της πυρόλυσης είναι μεγαλύτερη από το όφελος μιας μικρής απομόνωσης άνθρακα από το εξανθράκωμα. Για την αργή πυρόλυση υπάρχει ακόμα ένα όφελος, αλλά το περιθώριο μειώνεται. Σε χαμηλές τιμές CEF, το σχετικό πλεονέκτημα της πυρόλυσης λόγω της δέσμευσης άνθρακα στον βιοεξανθράκωμα αυξάνεται κατά την άμεση καύση και καθίσταται σημαντικότερο ακόμη και για ταχεία πυρόλυση στην περίπτωση Biotherm. Η περίπτωση McCafl έχει πολύ λίγο άνθρακα έτσι η διαφορά παραμένει οριακή. Με άλλα λόγια, καθώς η παροχή του δικτύου γίνεται λιγότερο εντατική σε άνθρακα, το όφελος από την αντικατάσταση της ηλεκτρικής ενέργειας από το δίκτυο από τις ανανεώσιμες πηγές μειώνεται, ωστόσο το όφελος από την απομόνωση του άνθρακα παραμένει.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

3.1 Οι ροές άνθρακα και ενέργειας στην πυρόλυση

Για τον προσδιορισμό του τρόπου με τον οποίο οι διαδικασίες πυρόλυσης μπορούν να περιορίσουν τις αρνητικές επιπτώσεις στην κλιματική αλλαγή, μέσω της επίδρασής τους στις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου, απαιτείται κατανόηση των ροών άνθρακα και ενέργειας. Αυτή η ενότητα παρέχει μια ποιοτική περιγραφή των κύριων ροών και παραγόντων που στοχεύουν στην ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων. Στην Εικόνα 3 παρουσιάζονται σχηματικά οι κύριες ροές άνθρακα που συνδέονται με την πυρόλυση της βιομάζας.

Ο άνθρακας, ως διοξείδιο του άνθρακα, απορροφάται από τα φυτά μέσω φωτοσύνθεσης και αποθηκεύεται στη βιομάζα. Φωτοσύνθεση είναι η διαδικασία κατά την οποία τα πράσινα φυτά και ορισμένοι άλλοι οργανισμοί μετασχηματίζουν τη φωτεινή ενέργεια σε χημική. Κατά την φωτοσύνθεση στα φυτά η φωτεινή ενέργεια δεσμεύεται και χρησιμοποιείται για τη μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα και νερού σε οξυγόνο και ενεργειακά πλούσιες οργανικές ενώσεις, κυρίως υδατάνθρακες. Κάτω από φυσικές διεργασίες αποσύνθεσης πολύπλοκων οργανικών ουσιών, ο άνθρακας απελευθερώνεται ως διοξείδιο του άνθρακα πίσω στην ατμόσφαιρα σε αρκετά σύντομο χρονικό διάστημα.

Η βιομάζα έχει ενεργειακή αξία ανάλογα με την περιεκτικότητά της σε άνθρακα (μαζί με επιρροή από άλλα στοιχεία και παράγοντες). Αυτή η ενέργεια μπορεί να απελευθερωθεί μέσω της καύσης και να χρησιμοποιηθεί για διάφορους σκοπούς όπως η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή θέρμανση. Ο άνθρακας οξειδώνεται θερμοχημικά σε διοξείδιο του άνθρακα και επιστρέφει στην ατμόσφαιρα. Με τον τρόπο αυτό η ενέργεια που διατίθεται από τη βιομάζα θεωρείται ανανεώσιμη, και ουδέτερη από άνθρακα. Εάν η χρησιμοποιούμενη ενέργεια που παράγεται με αυτόν τον τρόπο υποκαθιστά την ενέργεια που διαφορετικά θα πρόκυπτε από την καύση ορυκτών καυσίμων, τότε αποφεύγεται η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα που συνδέεται με την καύση ορυκτών καυσίμων. Να τονίσουμε ότι τα ορυκτά καύσιμα βρίσκονται στη γη σε ορισμένες ποσότητες.

Εάν η βιομάζα πυρολυθεί, ο άνθρακας και η ενεργειακή αξία κατανέμονται μεταξύ των τριών μορφών προϊόντων: άνθρακα, υγρό και αέριο.

Η συνολική μάζα των προϊόντων θα είναι ίση με τη μάζα του υλικού εκκίνησης και η συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα των προϊόντων θα είναι επίσης ίση με εκείνη της βιομάζας.

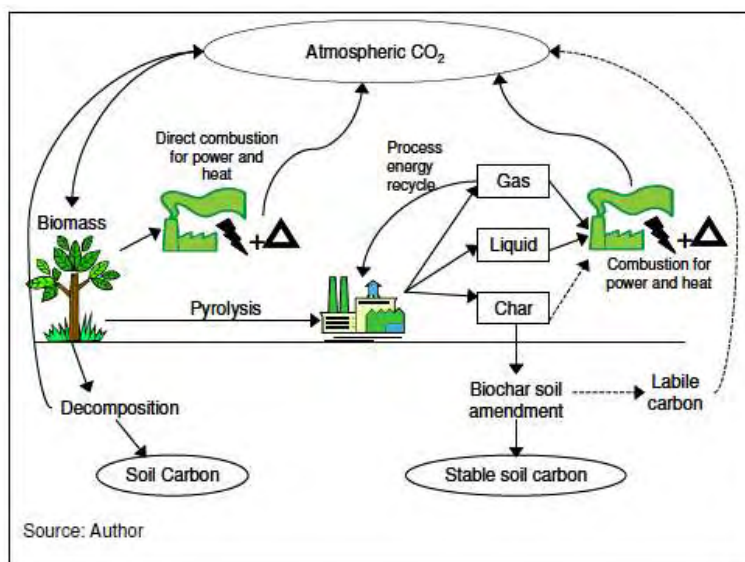
Ωστόσο, κάποια ενέργεια αναπόφευκτα χάνεται ως θερμότητα από τη διαδικασία που σημαίνει ότι η συνολική ενεργειακή αξία των προϊόντων είναι μικρότερη από αυτήν της πρώτης ύλης. Απαιτείται επίσης κάποια ενέργεια για τη διεξαγωγή της διαδικασίας πυρόλυσης: για την αφαίρεση της υγρασίας από το υλικό εκκίνησης (τροφοδοσία), την θέρμανση του σε ορισμένους °C και την λειτουργία του εξοπλισμού). Θεωρητικά, όλα αυτά μπορούν να παρασχεθούν με ανακύκλωση των προϊόντων, μόλις αρχίσει η διαδικασία, με αποτέλεσμα να μειωθούν οι ποσότητες προϊόντων που θα είναι διαθέσιμες προς χρήση μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας πυρόλυσης.

Όπως συμβαίνει και με την τροφοδοσία βιομάζας, τα χαρακτηριστικά και τα υγρά προϊόντα έχουν τιμές ενέργειας που σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό με τις περιεκτικότητες τους σε άνθρακα. Η απελευθέρωση της εν λόγω ενέργειας με καύση μπορεί να θεωρηθεί ως ανανεώσιμη και σε μεγάλο βαθμό ουδέτερη από πλευράς άνθρακα (ορισμένες εκπομπές συνδέονται με την παραγωγή πρώτων υλών). Ο άνθρακας επέστρεψε στην ατμόσφαιρα καθώς το διοξείδιο του άνθρακα είναι το ίδιο όπως θα πρόκυπτε από την αποσύνθεση της βιομάζας. Αν το προϊόν δεν καίγεται αλλά διατηρείται με τέτοιο τρόπο ώστε ο άνθρακας σε αυτόν να είναι σταθερός, τότε αυτός ο άνθρακας μπορεί να εξισωθεί με το διοξείδιο του άνθρακα που έχει αφαιρεθεί από την ατμόσφαιρα και να απομονωθεί.

Το προϊόν αερίου είναι συνήθως ένα μείγμα διοξειδίου του άνθρακα (9-55% κατ' όγκο), μονοξειδίου του άνθρακα (16-51%), υδρογόνου (2-43%) και μεθανίου (4-11%). Το διοξείδιο του άνθρακα και το άζωτο δεν παρέχουν καμιά ενεργειακή αξία στην καύση, τα άλλα αέρια είναι εύφλεκτα και παρέχουν ενεργειακή αξία ανάλογα με τις ατομικές τους ιδιότητες. Και πάλι η χρήση της ενέργειας στο αέριο μπορεί να θεωρηθεί ως ανανεώσιμη και σε μεγάλο βαθμό ουδέτερη σε σχέση με τον άνθρακα. Δεν απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή για το διοξείδιο του άνθρακα στο αέριο πυρόλυσης, καθώς δεν είναι πρόσθετο σε αυτό που θα πρόκυπτε από την αποσύνθεση της βιομάζας.

Όπως και στην περίπτωση της βιομάζας, οποιαδήποτε χρήσιμη ενέργεια από την καύση των τριών προϊόντων πυρόλυσης, που αντικαθιστά την ενέργεια από τη χρήση ορυκτών καυσίμων, περιορίζει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.

Συνοπτικά, με την παρακολούθηση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και των επιπτώσεων του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, οι ροές άνθρακα που ενέχονται στην ανάπτυξη της βιομάζας, αποσύνθεση και καύση (συμπεριλαμβανομένης της καύσης προϊόντων πυρόλυσης βιομάζας), μπορούν να θεωρηθούν ως ουδέτεροι από άνθρακα, σχετικά με το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα. Η ενέργεια από βιομάζα ή τα προϊόντα πυρόλυσης που χρησιμοποιούνται για την υποκατάσταση της ενέργειας από ορυκτά καύσιμα οδηγεί στην αποφυγή εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα σε σύγκριση με τη χρήση ορυκτών καυσίμων. Ο άνθρακας που αποθηκεύεται σε εξανθράκωμα εξομοιώνεται με το διοξείδιο του άνθρακα που αφαιρείται από την ατμόσφαιρα. Το άθροισμα αυτών των δύο τελευταίων αποτελεσμάτων δίνει την καθαρή επίδραση στην ατμοσφαιρική διοξείδιο του άνθρακα των διαδικασιών πυρόλυσης βιομάζας.



Εικόνα 27. Σχήμα των κύριων ροών άνθρακα κατά την πυρόλυση βιομάζας
Πηγή : (BROWNSORT, 2009)

3.2 Η χρήση του βιοελαίου και οι ιδιότητες του

Το Βιοέλαιο είναι ένα υγρό προϊόν ταχείας πυρόλυσης, χρώματος βαθύχρωμου καφέ, ρευστό και έχει το ιξώδες παρόμοιο με του μέσου πετρελαίου. Το υγρό βιοέλαιο δεν αναμειγνύεται εύκολα με υγρούς υδρογονάνθρακες. Το βιοέλαιο είναι επίσης ευαίσθητο σε ψηλές θερμοκρασίες όταν υφίσταται χημική μεταβολή, ώστε να μην μπορεί να αποσταχθεί. Έχει ανώτερη θερμογόνο δύναμη (HHV: Higher Heating Value) περίπου 17 MJ/kg, σε σύγκριση με περίπου 42 ~ 44 MJ/kg για το συμβατικό πετρέλαιο. Μερικά από τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι τα εξής:

- Το βιοέλαιο, υπό συνήθη ατμοσφαιρική πίεση έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό, καλή σε οργανικούς διαλύτες αλλά δεν διαλύεται καθόλου σε παράγωγα του πετρελαίου (βενζίνη, ντίζελ).
- Το βιοέλαιο είναι χημικά ασταθές. Μετατρέπεται σε στερεό ή αέριο σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. κατά την διύλιση του) αλλά και σε θερμοκρασία δωματίου.
- Στο βιοέλαιο, με την πάροδο του χρόνου αυξάνεται το ιξώδες, μειώνεται η πτητικότητα του και παρατηρούνται κατακαθίσεις και συσσωματώματα.

Ιδιότητες	Τιμή
Υγρασία	25%
Πυκνότητα (kg/l)	1.15-1.2
Ιξώδες (cP) at 40 °C	40-100
Ποσοστό νερού (%-wt.)	20-30
Οξύτητα (pH)	2-3
Σημείο Ανάφλεξης (°C)	40-65
Χημική Σύνθεση (%-wt.)	
C	~52
H	~ 6.4
O	~ 40
N	~ 0.2
Τέφρα (%-wt.)	0.1
Heating value (MJ/kg) LHV	13-19
Εμφάνιση	Συνήθως σκουρόχρωμο υγρό

Πίνακας 17. Ιδιότητες Ελαίου Πυρόλυσης
Πηγή : (Oasmaa & Meier, 2005)

Πλεονεκτήματα

Τα πλεονεκτήματα των διαφόρων σχημάτων αποδεδειγμένης παραγωγής βιομάζας και αξιοποίησης του ενεργειακού/χημικού της περιεχομένου μετά την μετατροπή της ποικίλλουν. Η βιομάζα, στην αρχική μορφή της παράγεται συνήθως σε αγροτικές, αποκεντρωμένες περιοχές, όπου οι υπάρχουσες τεχνολογικές υποδομές δεν επιτρέπουν την αποτελεσματική επεξεργασία της και την αναβάθμισή της. Επειδή η ενεργειακή της πυκνότητα είναι αρκετά χαμηλή (5 GJ/m^3) (V. Francescato, E. Antonini, & and others, 2008), καθίσταται δυσχερής και ασύμφορη η μεταφορά της σε περιοχές μακριά από το σημείο παραγωγής της. Έτσι, οι δυνατότητες αξιοποίησης του ενεργειακού της περιεχομένου περιορίζονται συχνά στην τοπική καύση για παραγωγή θερμότητας, με χαμηλό δείκτη απόδοσης. Στην υγρή του φάση, το

βιοέλαιο είναι καύσιμο με μεγαλύτερη ευκολία στο χειρισμό, ενώ η διακίνηση και αποθήκευσή του είναι ευκολότερη, με μικρότερες απαιτήσεις. Λόγω της υψηλότερης ενεργειακής του πυκνότητας (20 GJ/m^3) (A.V.Bridgwater, 2012) έναντι της βιομάζας, έχει μικρότερο κόστος μεταφοράς και μπορεί να λειτουργήσει ως αποδοτικός ενεργειακός φορέας.

Επομένως στην περίπτωση αναβάθμισης-μετατροπής της βιομάζας σε βιοέλαιο, αυτό μπορεί να τροφοδοτήσει αποτελεσματικά κεντρικές μονάδες παραγωγής ενέργειας (μηχανές ντήζελ, αεριοστρόβιλοι σε σύζευξη με ατμοπαραγωγό) ενώ στην περίπτωση της χημικής επεξεργασίας (βιοδιωλιστήρια), η εκμετάλλευσή του γίνεται με μεγαλύτερη αποδοτικότητα.

Παράλληλα, η παραγωγή και συγκέντρωση, κατά το δυνατόν, μεγαλύτερων ποσοτήτων καυσίμου βιοελαίου σε κεντρικές μονάδες επιτρέπει την λειτουργία τους σε καθεστώς υψηλότερης ισχύος, οδηγεί σε χαμηλότερο κόστος παραγωγής και οικονομίες κλίμακας. Κάτι τέτοιο δεν είναι δυνατόν σε αποκεντρωμένες μονάδες μικρότερου μεγέθους.

Επιπλέον πλεονεκτήματα του βιοελαίου σχετίζονται με την προοπτική της αεριοποίησής του. Η συμπίεσή του σε υψηλές πιέσεις όπου λαμβάνουν χώρα διεργασίες Fischer-Tropsch και σύνθεσης μεθανόλης (30 και 80 bar αντίστοιχα) από το παραγόμενο αέριο είναι ευκολότερη με χρήση αντλιών. Παράλληλα, το βιοέλαιο είναι (σε αντίθεση με τη βιομάζα), καύσιμο ομοιογενές. Δεν είναι απαραίτητη η προεργασία (πχ άλεση) και η ξήρανσή πριν την είσοδό του στον αντιδραστήρα αεριοποίησης. Ακόμη, η περιεκτικότητά του σε τέφρα είναι αρκετά μικρότερη και έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των απαιτήσεων καθαρισμού του παραγόμενου με σύνθεση αερίου. Τα πλεονεκτήματα αυτά έχουν ιδιαίτερη σημασία για εγκαταστάσεις βιοδιωλιστηρίων ή και παραγωγής ενέργειας όπως μονάδες Integrated Gasification Combustion Cycle (IGCC).

Επιπτώσεις βιοελαίου στο περιβάλλον και στην υγεία

Λόγω του μεγάλου αριθμού ενώσεων βιοελαίου, εκφράζονται ανησυχίες για τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον. Στο βιοέλαιο έχουν εντοπιστεί πάνω από 300 συγκεκριμένες ουσίες και ορισμένες από αυτές είναι γνωστές ως καρκινογόνες (για παράδειγμα το βενζόλιο και το φαινανθρένιο). Επιπλέον, υπάρχουν πολλές ενώσεις στο βιοέλαιο οι των οποίων η τοξικότητά δεν έχει διερευνηθεί και οι επιπτώσεις τους για την υγεία δεν είναι ακόμα γνωστές. Αυτό το ζήτημα προκάλεσε προβλήματα για την ενδεχόμενη εμπορική αξιοποίηση της τεχνολογίας, και έτσι οι ερευνητές άρχισαν να ερευνούν τις επιπτώσεις του βιοελαίου στην υγεία.

Σύμφωνα με έρευνες για τη χαμηλή θερμοκρασία παραγωγής «πρωτογενών» ελαίων (500° - 600°), δεν παρατηρήθηκε κάποια μεταλλαξιογόνος δράση. Ωστόσο, όταν τα βακτήρια εξετάστηκαν στο παραγόμενο έλαιο υπό υψηλότερες συνθήκες (πίεσης, θερμοκρασίας) (high severity), παρατηρήθηκε μια μεταλλαξιογόνος δράση. Σε άλλες μελέτες που διεξήχθησαν σε δείγματα βιοελαίου που παρήχθεισαν από διαφορετική πρώτη ύλη βιομάζας και διαφορετικές διαδικασίες, παρατηρήθηκαν ανάμεικτα αποτελέσματα.

Έλαια τα οποία παράγονται σε χαμηλότερες συνθήκες διάσπασης (low cracking severity) και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες εμφανίστηκαν σχετικά ήπια, αλλά καθώς ο λόγος του χρόνου και της θερμοκρασίας (cracking severity) αυξάνεται, αυξάνονται επίσης οι καρκινογόνες συνέπειες. Μεγάλη επικινδυνότητα εμφανίζουν επίσης οι πολύκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) που εμφανίζονται με μεγάλη συχνότητα ανάμεσα στα προϊόντα του βιοελαίου πυρόλυσης.

Κατά τη διερεύνηση των επιπτώσεων στην υγεία των διεργασιών της ταχείας πυρόλυσης, η μελέτη επικεντρώθηκε εξ ολοκλήρου στο υγρό προϊόν που παράγεται, καθώς παράγονται ενώσεις που είναι ως γνωστόν καρκινογόνες. Ο παραγόμενος στερεός άνθρακας εμφανίζεται σε πολύ μικρά σωματίδια και προκαλούν κυρίως προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα.

Το χαμηλό pH των βιοελαίων αποτελεί επίσης ένα σημαντικό θέμα τόσο για την υγεία όσο και για την ασφάλεια του περιβάλλοντος. Από έρευνες προκύπτει ότι το χαμηλό pH (2~2,5) στο έλαιο έχει επιβλαβείς συνέπειες στα μάτια. Στο περιβάλλον τυχόν διαρροή βιοελαίου με χαμηλό pH σε ποταμιά ή λίμνες δημιουργεί σοβαρά προβλήματα ρύπων.

Επιπλέον, σημαντικό θέμα αποτελεί και ο κατάλληλος σχεδιασμός των εγκαταστάσεων των βιοδιυλιστηρίων για την παραγωγή βιοελαίων καθώς θα πρέπει να ελέγχονται οι εκπομπές διάφορων αερίων (όπως για παράδειγμα CO, CO₂, CH₄ κατά τη συλλογή, μεταφορά και την περαιτέρω επεξεργασία των ελαίων. Γι' αυτό και θα πρέπει να εφαρμόζεται η ανάλυση προκειμένου να αποφευχθούν οι αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. (M Ringer, V Putsche, & J Scahill, 2006)

Αναβάθμιση του βιοελαίου σε προϊόντα υψηλής αξίας

Το βιοέλαιο μπορεί να υποκαταστήσει το πετρέλαιο σε πολλές στατικές εφαρμογές, όπως λέβητες, καμίνους, κινητήρες και στροβίλους. Υπάρχει μια σειρά χημικών ουσιών που μπορούν να εξαχθούν ή να ληφθούν, συμπεριλαμβανομένων αρωμάτων τροφίμων, ειδικοτήτων, ρητινών, αγροχημικών, λιπασμάτων και παραγόντων ελέγχου εκπομπών. Η αναβάθμιση-μετατροπή του βιοκαυσίμου σε καύσιμο κίνησης δεν είναι οικονομική, αν και τεχνικά εφικτή.

Η ποιότητα του βιοελαίου μπορεί να βελτιωθεί και να αναβαθμιστεί. Η πιο απλή και λιγότερο δαπανηρή μέθοδος για να συμβεί αυτό προβλέπει την προσθήκη διαλυτών ή περιορισμένων ποσοτήτων νερού για να αποκτήσει το βιοέλαιο το επιθυμητό εύρος ιξώδους. Εάν χρησιμοποιηθούν διαλύτες, όπως αλκοόλες, προκύπτουν πρόσθετα οφέλη από την μετατροπή του θερμικού ορίου (heating value) και τη βελτίωση των μακροπρόθεσμων ιδιοτήτων αποθήκευσης. Στερεά προϊόντα με μορφή τέφρας μπορούν να απομακρυνθούν με διήθηση, είτε ως ατμοί είτε μετά την υγροποίηση του ελαίου. Αυτό το στάδιο της επεξεργασίας καθιστά τη διεργασία πιο πολύπλοκη και προσθέτει λειτουργικές δαπάνες για το προϊόν. Οι φυσικές τεχνικές αναβάθμισης του βιοελαίου μπορούν να επιφέρουν βελτίωση στην ποιότητά του, , αλλά θα απαιτηθούν ακόμα σημαντικές αλλαγές στο σχεδιασμό του εξοπλισμού τελικής χρήσης έτσι ώστε να αντιμετωπιστούν δυσκολίες που προκύπτουν από τις χημικές ιδιότητες του βιοελαίου, συμπεριλαμβανομένων της οξύτητας και της χαμηλής τιμής θέρμανσης, λόγω υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο.

Χαρακτηριστικά	Πρόβλημα	Επίλυση
Χαμηλότερη	Διάβρωση	Κατάλληλα υλικά εξουδετέρωση (neutralization) αναβάθμιση (upgrading)
Υψηλό ιξώδες	Διαχείρισης Άντλησης	Προσθήκη νερού προσθήκη διαλυτού
Αστάθεια και θερμοκρασιακή ευαισθησία	Αποθήκευση διαχωρισμός φάσεων ποσυνθεση αύξησης ιξώδους	Αποφυγή επαφής με ζεστές επιφάνειες σταθεροποίηση η διύλιση μέσω καταλυτικής διεργασίας προσθήκη νερού η διαλυτών Διήθηση υγρού διήθηση ζεστού αερίου
Περιεχόμενο άνθρακα και στερεών	Προβλήματα καύσης μπλοκάρισμα οπλισμού διάβρωση	Διήθηση υγρού, διήθηση ζεστού αερίου
Αλκαλιμέταλλα	Εναπόθεση των στερεών σε λέβητες, μηχανές και τουρμπίνες	Προεργασία βιομάζας διήθηση ζεστού αερίου καταλυτική αναβάθμιση
Περιεχόμενο Νερού	Σύνθετη επίδραση της αξίας θέρμανσης, του ιξώδους, του pH, της ομοιογένειας και άλλων χαρακτηριστικών	Αναγνώριση προβλήματος βελτιστοποίηση και έλεγχος του περιεχομένου του νερού, ανάλογα με την κάθε εφαρμογή

Πίνακας 18. Ιδιότητες Ελαίου Πυρόλυσης
Πηγή : (Oasmaa & Meier, 2005)

Εάν το βιοέλαιο μπορούσε να αναβαθμιστεί χημικά για την παραγωγή ενός προϊόντος που μοιάζει περισσότερο με τους υδρογονάνθρακες του πετρελαίου τότε ο εξοπλισμός τελικής χρήσης του βιοελαίου δεν θα απαιτούσε κάποια τροποποίηση.

Δύο προσεγγίσεις έχουν διευρυνθεί για τη χημική αναβάθμιση του ελαίου και αυτές είναι:

- Η καταλυτική διάσπαση (Catalytic Cracking)
- Η καταλυτική υδρογονοκατεργασία (Catalytic Hydrotreating) (M Ringer, V Putsche, & J Scahill, 2006)

Η καταλυτική υδρογονοκατεργασία είναι μια ιδιαίτερη διαδικασία όπου κατά τη διύλιση του πετρελαίου απομακρύνεται περίπου το 90% των ρυπογόνων ουσιών,

όπως το άζωτο, το θείο, το οξυγόνο και τα μέταλλα από τα υγρά κλάσματα πετρελαίου. Αυτές οι προσμίξεις από τα κλάσματα πετρελαίου απαιτείται να αφαιρεθούν καθώς μπορεί να προκαλέσουν αρνητικές συνέπειες στον εξοπλισμό των μονάδων διύλισης, στους καταλύτες καθώς και στην ποιότητα του τελικού προϊόντος. Γενικά, η υδρογονοκατεργασία γίνεται πριν από κάθε διεργασία, όπως για παράδειγμα αυτή της καταλυτικής αναμόρφωσης, έτσι ώστε να είναι βέβαιο ότι ο καταλύτης να μην περιέχει μη επεξεργασμένη τροφοδοσία. Επίσης, η υδρογονοκατεργασία χρησιμοποιείται πριν από την καταλυτική πυρόλυση για τη μείωση του θείου και για τη βελτίωση των αποδόσεων των προϊόντων και την αναβάθμιση των μεσαίων αποσταγμάτων κλασμάτων πετρελαίου σε τελικά προϊόντα κηροζίνης, ντίζελ και μαζούτ.

Η καταλυτική διάσπαση (cracking) των σύνθετων υδρογονανθράκων σε απλούστερα μόρια μετατρέπουν τους βαρείς υδρογονάνθρακες σε ελαφρύτερα κλάσματα. Η διεργασία αυτή εκτυλίσσεται σε συνθήκες 800-900°C ακολουθώντας την παρακάτω αντίδραση :



Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες διαφορές ανάμεσα στη διεργασία υδρογονοκατεργασίας και στη διεργασία της καταλυτικής διάσπασης.

Υδρογονοκατεργασία με καταλύτη	Καταλυτική διάσπαση (catalytic cracking)
Υψηλή πίεση	Ατμοσφαιρική πίεση
Απαιτεί την παρουσία υδρογόνου	Δεν απαιτεί την παρουσία υδρογόνου
Ανθρακοποίηση καταλύτη ίσως είναι πρόβλημα	Υψηλή απόδοση άνθρακα (coke)
Παράγει αλειφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες	Παράγει κυρίως αρωματικούς υδρογονάνθρακες

Πίνακας 19 Ιδιότητες Ελαίου Πυρόλυσης

Πίνακας 19. Ιδιότητες Ελαίου Πυρόλυσης
Πηγή : (Oasmaa & Meier, 2005)

Πρόσφατες έρευνες με αντικείμενο την βελτίωση των καταλυτών υδρογονοκατεργασίας εστίασαν στα παρακάτω σημεία:

- Βελτιστοποίηση της καταλυτικής επεξεργασίας για τις ιδιότητες ενός συγκεκριμένου βιοελαίου ή ενός κλάσματος βιοελαίου στην τροφοδοσία.
- Εξερεύνηση της αποτελεσματικότητας και της επιλεκτικότητας πάνω στους μη-θευκούς καταλύτες εάν μπορούν να λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.
- Άμεση επιλεκτικότητα πάνω στην παραγωγή μη-οξυγονωμένου υψηλής αξίας (αλλά λιγότερου αρωματικού) καυσίμου κίνησης εκτός από τα χημικά παραπροϊόντα.
- Βελτίωση της αξιοποίησης του υδρογόνου για τη διαδικασία.
- Καθιέρωση της διαδικασίας οικονομικών με βελτιωμένους καταλύτες.

3.3 Αέριο προϊόν πυρόλυσης και αεριοποίηση βιοελαίου

Είναι δεδομένο ότι ο κύριος στόχος μιας διεργασίας πυρόλυσης δεν είναι η παραγωγή αέριου προϊόντος. Υπάρχουν άλλες διεργασίες που επιτυγχάνουν τον στόχο αυτό αποτελεσματικότερα και πιο άμεσα (π.χ. αεριοποίηση). Παρόλα αυτά, έχουμε διατυπώσει πολλούς τρόπους που αξιοποιούμε ενεργειακά τα αέρια προϊόντα (ξήρανση, θέρμανση, ως καύσιμο κλπ.) και μάλιστα σε ορισμένες περιπτώσεις ενισχύουμε την απόδοσή τους σαν προϊόντα πυρόλυσης δευτερευούσης σημασίας (π.χ. BEST energies). Σε αυτή την ενότητα θα εξετάσουμε την διεργασία της αεριοποίησης υγρών και στερεών προϊόντων πυρόλυσης και τα πιθανά οφέλη της διεργασίας αυτής.

Συγκεκριμένα, για το βιοέλαιο (που αποτελεί το κύριο προϊόν που αεριοποιούμε) είναι απαραίτητη η βασική διεργασία, στην περίπτωση που τελικός στόχος της αξιοποίησης του είναι η παραγωγή χημικών προϊόντων ή καυσίμων κίνησης, ενώ αποτελεί ενδιάμεσο βήμα και στην περίπτωση που σκοπός είναι η παραγωγή ενέργειας (πχ σε μια μονάδα IGCC).

Η αεριοποίηση είναι η θερμοχημική μετατροπή σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας μιας ανθρακούχου αέριας τροφοδοσίας σταθερών, μη συμπυκνώσιμων αερίων, η οποία φέρει το ενεργειακό της περιεχόμενο. Πρόκειται για μια σύνθετη διεργασία η οποία περιλαμβάνει τόσο εξώθερμες, όσο και ενδόθερμες αντιδράσεις, αλλά συνολικά καταλήγει να είναι ενδόθερμη (F. Trippe, R. Stahl, M. Frohling, F. Schultmann, & E. Henrich, 2011).

Ανάλογα με τον τρόπο που παρέχεται η απαιτούμενη θερμική ενέργεια στον αντιδραστήρα, κατηγοριοποιούνται οι διάφορες διεργασίες αεριοποίησης. Σε μία εξ' αυτών η διεργασία αεριοποίησης μπορεί να πραγματοποιηθεί μετά από μερική οξείδωση της τροφοδοσίας, η οποία επιτυγχάνεται με στοιχειομετρική παροχή οξυγόνου στον αντιδραστήρα. Σε άλλες περιπτώσεις, η παροχή θερμότητας είναι αλλόθερμη, και διεξάγεται με χρήση ενός άλλου ενεργειακού φορέα (πχ ένα θερμό αέριο) (F. Trippe, R. Stahl, M. Frohling, F. Schultmann, & E. Henrich, 2011).

Ανεξαρτήτως της μεθόδου που ακολουθείται η αεριοποίηση ακολουθεί διάφορα στάδια. Αρχικά, και μέχρι τη θερμοκρασία των 200 °C, η υγρασία των σωματιδίων εξατμίζεται. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται περισσότερο, ξεκινά η θερμική και πυρολυτική αποσύνθεση. Μέχρι τους 500 βαθμούς, το 80% της μάζας της αρχικής

τροφοδοσίας απελευθερώνεται με τη μορφή πτητικών αερίων, αφήνοντας ένα στερεό υπόλοιπο εξανθρακώματος και τέφρας. Κατά την οξείδωση, μέρος των ενδιάμεσων προϊόντων αντιδρούν με το οξυγόνο και σχηματίζουν CO και CO₂.

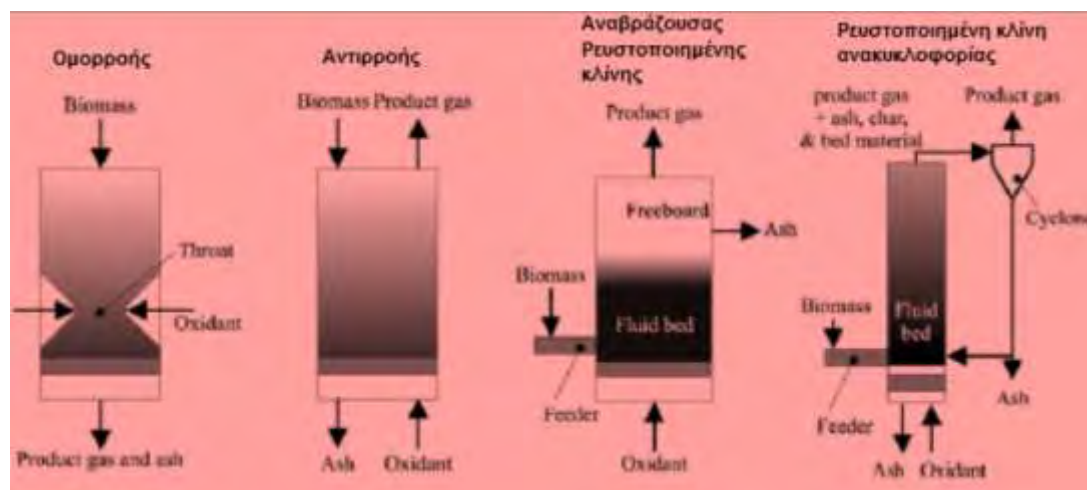
Οι εξώθερμες αυτές αντιδράσεις καύσης παράγουν θερμοκρασίες που φτάνουν στο ύψος των 2000°C και παρέχουν την απαραίτητη ενέργεια για τη διεργασία. Κατά το τελευταίο σκέλος της διεργασίας, μεταξύ των 800 & 1100 °C, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αναγωγής και σχηματίζονται τα επιθυμητά συστατικά του αερίου, όπως H₂, και CO, με μείωση των CO₂ και H₂O. Η αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης παρέχει το ποσό θερμότητας που είναι απαραίτητο για την πραγματοποίηση των ενδόθερμων αντιδράσεων παραγωγής H₂ και CO (F. Trippe, R. Stahl, M. Frohling, F. Schultmann, & E. Henrich, 2011).

Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση είναι οι ακόλουθες:

Αεριοποίηση άνθρακα :	$C + H_2 \Leftrightarrow O + H_2$	(+131 MJ/kmol)
Καύση άνθρακα :	$C + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow CO_2$	(-283 MJ/kmol)
Καύση υδρογόνου :	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow H_2O$	(-242 MJ/kmol)
Water-Gas shift reaction :	$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$	(-41MJ/kmol)
Αντίδραση Boudouard :	$C + CO_2 \Leftrightarrow 2CO$	(+172 MJ/kmol)
Αντίδραση αναμόρφωσης μεθανίου :	$CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3H_2$	(+206 MJ/kmol)

Το τελικό προϊόν αέριο σύνθεσης περιλαμβάνει κυρίως τα αέρια CO₂, CO, H₂ και CH₄ ενώ παράγεται και ένα ποσοστό υγρασίας.

Οι βασικές κατηγορίες αντιδραστήρων αεριοποίησης βιομάζας φαίνονται στο παρακάτω σχήμα (A.V. Bridgwater, A.J. Toft, & J.G. Brammer, 2002)



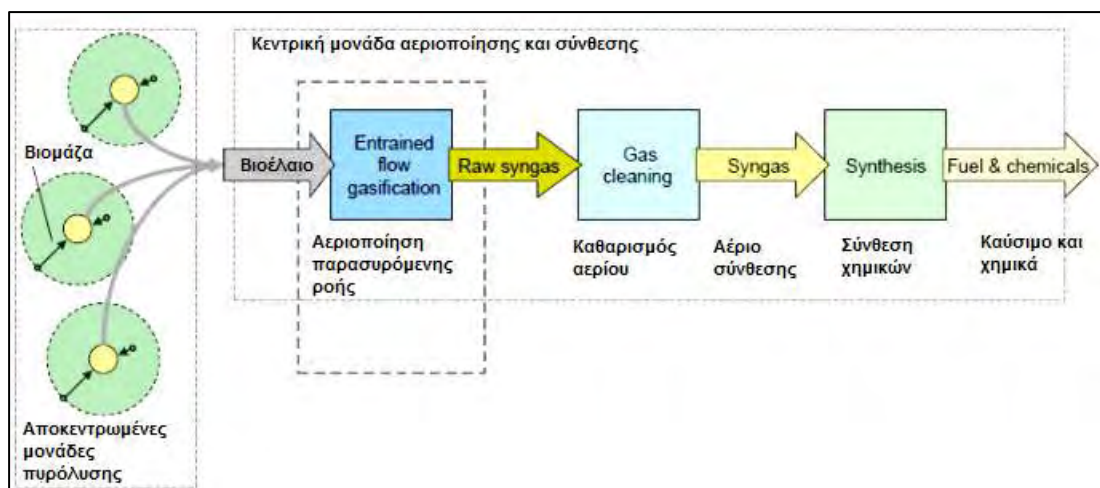
Εικόνα 28. Είδη αντιδραστήρων αεριοποίησης

Πηγή : (A.V. Bridgwater, A.J. Toft, & J.G. Brammer, 2002)

Η αεριοποίηση στερεής βιομάζας είναι διαδεδομένη διεργασία, η κεντρική αεριοποίηση του βιοελαίου που έχει παραχθεί αποκεντρωμένα είναι μια σχετικά πρόσφατη μέθοδος.

Ιδιαίτερη έμφαση στην έρευνα έχει δοθεί τον τελευταίο καιρό στην αεριοποίηση όχι μόνο του καθαρού βιοελαίου, αλλά και του εξανθρακώματος που παράγεται κατά την πυρόλυση βιομάζας. Με την ενσωμάτωση του εξανθρακώματος στο βιοέλαιο, αυξάνεται πολύ περισσότερο το ενεργειακό περιεχόμενο του τελικού προϊόντος, και οι όποιες απώλειες αποδοτικότητας λόγω της μεταφοράς του εξομαλύνονται περισσότερο. Ωστόσο τίθεται το ζήτημα της κάλυψης των ενεργειακών απαιτήσεων της πυρόλυσης, στην περίπτωση που η καύση των παραγόμενων σταθερών αερίων δεν επαρκεί. Παράλληλα, είναι γνωστό πως η παρουσία του εξανθρακώματος μειώνει δραστικά τη συνεκτικότητά του και επιταχύνει τη γήρανσή του.

Στο επόμενο σχήμα φαίνεται διαγραμματικά η διεργασία της αεριοποίησης μίγματος βιοελαίου και εξανθρακώματος που έχει παραχθεί από ταχεία πυρόλυση, ο καθαρισμός του αερίου προϊόντος, και η παράγωγή από αυτό καυσίμων και χημικών προϊόντων.



Εικόνα 29. Κεντρική μονάδα αεριοποίησης βιοελαίου και σύνθεσης χημικών

3.4 Επίδραση βιοεξανθρακωμάτων στο περιβάλλον

Η χρήση υλικών που εμπεριέχουν άνθρακα για την προσρόφηση οργανικών και ανόργανων ρύπων που υπάρχουν στο έδαφος και στο νερό, είναι μία ιδιαίτερα διαδεδομένη τεχνική, καθώς η πηγή προέλευσής τους (βιομάζα) υπάρχει σε αφθονία στη φύση και συνήθως χρειάζεται πολύ μικρή προεργασία πριν από την χρησιμοποίησή της. Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται ποικίλα πειράματα προσρόφησης με χρήση διαφόρων ειδών βιολογικών (φυσικών, οργανικών) υλικών για την προσρόφηση, όπως για παράδειγμα προσρόφηση βαρέων μετάλλων (Saeed, Akhter , & Iqbal, 2005) και τσόφλια αυγών (Ahmad, et al., 2012) καθώς και απομάκρυνση οργανικών ρύπων εδάφους με χρήση ρητινών (Yang, Skogley, & Ok, 2011).

Από τα διάφορα ανθρακώδη υλικά, ο ενεργός άνθρακας είναι ιδιαίτερα διαδεδομένος και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την προσρόφηση μεγάλου φάσματος ρύπων (Li, Quinlivan, & Knarre, 2002). Ο όρος ‘ενεργός’ χρησιμοποιείται για να δείξει τη βελτιωμένη ειδική επιφάνεια που διαθέτει ο άνθρακας, ως αποτέλεσμα της θερμικής ή της χημικής επεξεργασίας που έχει υποστεί μετά την πυρόλυση. Το βιοεξανθράκωμα μοιάζει αρκετά με τον ενεργό άνθρακα, με την έννοια ότι παράγεται και αυτό μέσω της πυρόλυσης της βιομάζας και εμφανίζει πολλές φορές και αυτό μεγάλες ειδικές επιφάνειες. Ωστόσο, αυτό που κάνει το βιοεξανθράκωμα να διαφέρει από τον ενεργό άνθρακα είναι ότι κατά κανόνα το βιοεξανθράκωμα παράγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης και δεν υφίσταται περαιτέρω ενεργοποίηση (Cao & Harris, 2010). Επίσης, το βιοεξανθράκωμα δεν ανθρακοποιείται πλήρως και το μέρος που δεν έχει υποστεί ανθρακοποίηση (καρβοξυλικές, υδροξυλικές και φαινολικές λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας που περιέχουν δεσμούς οξυγόνου) είναι ικανό να δεσμεύει ρύπους του εδάφους, όπως η οργανική ύλη του εδάφους (Uchimiya, Klasson, Wartelle, & Lima, 2011).

Τα χαρακτηριστικά αυτά του βιοεξανθρακώματος είναι ενδεικτικά την ικανότητάς του να εφαρμόζεται ως προσροφητικό υλικό για τη δέσμευση οργανικών και ανόργανων ρύπων του εδάφους και του νερού. Ωστόσο, πρέπει και πάλι να γίνει σαφές ότι η προσροφητική του ικανότητα είναι συνάρτηση διαφόρων παραμέτρων, όπως του είδους της αρχικής βιομάζας και των συνθηκών της πυρόλυσης.

Όσον αφορά στους οργανικούς ρύπους, η προσρόφησή τους από το βιοεξανθράκωμα γίνεται μέσω δύο ξεχωριστών μηχανισμών (Uchimiya, Klasson, Wartelle, & Lima, 2011) :

- επιφανειακή προσρόφηση στα ανθρακοποιημένα τμήματα, και
- διαχωρισμός (partitioning) στο οργανικό κλάσμα που δεν έχει ανθρακοποιηθεί.

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν ποικίλες μελέτες που υποστηρίζουν την ικανότητα του βιοεξανθρακώματος να απομακρύνει διάφορους οργανικούς ρύπους από το νερό και το έδαφος. Το μεγαλύτερο κομμάτι της έρευνας επικεντρώνεται σε οργανικούς ρύπους, όπως είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Khan, Wang, Reid, Freddo, & Cai, 2013), τα αντιβιοτικά (Liu, et al., 2012), τα απόνερα από βαφεία (Qiu, Zheng, Zhou, & Sheng, 2009) και τα φυτοφάρμακα. Για την περίπτωση των φυτοφαρμάκων, η προσρόφησή τους από το βιοεξανθράκωμα δύναται να περιορίσει σε μεγάλο βαθμό τον κίνδυνο περιβαλλοντικής ρύπανσης και κατ' επέκταση να διασφαλίσει την ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, καθώς υπάρχει περίπτωση να δεσμεύει τα φυτοφάρμακα σε τέτοιο βαθμό που να τα καθιστά αναποτελεσματικά. Το γεγονός αυτό θα είχε σημαντικές αρνητικές συνέπειες, καθώς θα απαιτούνταν επιπλέον δόσεις χημικών για τις καλλιέργειες (Tang, Zhu, Kookana, & Katayama, 2013). Παρόλο που οι οργανικοί ρύποι αποτελούν τεράστια περιβαλλοντική απειλή και το βιοεξανθράκωμα δύναται να βοηθήσει στον περιορισμό του προβλήματος, το θέμα αυτό δε θα αναλυθεί περαιτέρω, καθώς ξεφεύγει από τα πλαίσια της παρούσας μελέτης.

Οι ανόργανοι ρύποι, και συγκεκριμένα τα βαρέα μέταλλα, είναι ιδιαίτερα επιβλαβή για την υγεία καθώς δρουν ως δηλητήρια τα οποία μπορούν να αφομοιώνονται, να αποθηκεύονται και να αυξάνονται σε συγκέντρωση στους οργανισμούς που εκτίθενται, αλλά για μεγάλα χρονικά διαστήματα (Mohan, Sarawat, Ok, & Pittman, 2014). Σε αντίθεση με τους οργανικούς ρύπους, των οποίων η προσρόφηση στο βιοεξανθράκωμα αυξάνει την παραμονή τους στο περιβάλλον, καθώς προστατεύονται έναντι της μικροβιακής αποδόμησης, τα βαρέα μέταλλα δεν διασπώνται (Beesley & Marmiroli, 2011). Προέρχονται κατά βάση από ανθρωπογενείς πηγές, όπως για παράδειγμα φυτοφάρμακα, λιπάσματα, μεταλλουργεία, ορυχεία, βιομηχανίες μπαταριών, βιομηχανίες γυαλιού,

γαλβανιστήρια, βυρσοδεψεία, βαφεία, κοπριά ζώων και λυματολάσπη (Usman, et al., 2012). Η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα εδάφη και νερά είναι μία πολλά υποσχόμενη τεχνική, που έχει αρχίσει να μελετάται ευρέως στη διεθνή βιβλιογραφία.

3.4.1. Αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων με χρήση βιοεξανθρακώματος

Στους πιο παραδοσιακούς τρόπους για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα ανήκει η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η κατακρήμιση, η χρήση ρητινών εναλλαγής ιόντων και η διήθηση με μεμβράνες (Srivastava & Thakur, 2006). Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια η διεθνής επιστημονική κοινότητα έχει ιδιαίτερα θετικά ευρήματα σχετικά με την ικανότητα του βιοεξανθρακώματος να δεσμεύει τα βαρέα μέταλλα που εμπεριέχονται στο νερό. Έρευνες σχετικές με εφαρμογή βιοεξανθρακώματος για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα νερά και τα αντίστοιχα ευρήματά τους, παρουσιάζονται στον Πίνακα. Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων πραγματοποιείται απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων του νερού από το βιοεξανθράκωμα, θα μπορούσαν να συνοψιστούν ως εξής (Αγραφιώτη, 2014):

- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου (προσροφήματος) και των μετάλλων που υπάρχουν στο βιοεξανθράκωμα, λόγω ηλεκτροστατικής συμπλοκοποίησης.
- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου (προσροφήματος) και μετάλλων του βιοεξανθρακώματος που είτε έχουν κατακρημνιστεί στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος είτε έχουν δημιουργήσει σύμπλοκα με επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, όπως η οργανική ύλη και τα οξείδια μετάλλων του βιοεξανθρακώματος (δηλαδή το προσρόφημα παίρνει την θέση των μετάλλων επειδή συγκατακρημνίζεται ή/και δημιουργεί σύμπλοκα με οξείδια μετάλλων του βιοεξανθρακώματος).
- Δημιουργία συμπλόκων με ενεργές καρβοξυλικές ομάδες.
- Δημιουργία συμπλοκών με ενεργές υδροξυλικές ομάδες.
- Επιφανειακή κατακρήμιση.

Οι (Lu, et al., 2012), που πραγματοποίησαν πειράματα προσρόφησης μόλυβδου (Pb^{2+}) σε βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη στην υδατική φάση, περιγράφουν αναλυτικά τους πιθανούς μηχανισμούς απομάκρυνσης του μετάλλου και καταλήγουν ότι η μέγιστη απομάκρυνση των 30,88 mg/g οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αλληλεπίδραση του Pb^{2+} με τις καρβοξυλικές και τις υδροξυλικές λειτουργικές ομάδες.

Κατακρήμνιση του Pb^{2+} αναφέρουν και οι (Inyang, et al., 2012), οι οποίοι διεξήγαγαν πειράματα προσρόφησης σε υδατικό διάλυμα με βιοεξανθράκωμα από χωνευμένα απόβλητα γαλακτοκομείου και χωνευμένα ζαχαρότευτλα. Σύμφωνα με αυτούς τους ερευνητές, η σταδιακή απελευθέρωση από το βιοεξανθράκωμα αρνητικά φορτισμένων ιόντων, όπως είναι τα ανθρακικά και τα φωσφορικά, οδηγεί στην κατακρήμνιση του Pb^{2+} στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Δεδομένου ότι ο Pb^{2+} αναπτύσσει εύκολα χημικούς δεσμούς με τα συγκεκριμένα ιόντα, το βιοεξανθράκωμα έχει την ικανότητα να απομακρύνει εντελώς το Pb^{2+} από τα υδατικά διαλύματα, αρκεί η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου να είναι σχετικά χαμηλή.

Οι (Ding, Dong, Ime, Gao, & Ma, 2014) μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας πυρόλυσης στην ικανότητα απομάκρυνσης Pb^{2+} από βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα ζαχαροκάλαμου και βρήκαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της προσροφητικής ικανότητας (για θερμοκρασία $250^{\circ}C$ η μέγιστη απομάκρυνση ήταν 21 mg/g, ενώ για $600^{\circ}C$ ήταν 6,1 mg/g). Σύμφωνα με τους ερευνητές, η κατακράτηση του Pb για χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης οφείλεται, κατά κύριο λόγο, στην παρουσία ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, ενώ η διάχυση στο εσωτερικό των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος είναι ο βασικός μηχανισμός κατακράτησης για τις υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης.

\

Ίον Μέταλλου	Βιο- εξανθράκωμα	Παράμετροι πειραμάτων προσρόφησης			Προ- ροφητική ικανότητα (mg/g)*	Ευρήματα	Αναφορά
		T(°C)	pH	Εύρος Συγκεντ- ρώσεων (mg/L)			
Cr ⁶⁺	Ξύλο βελανιδιάς (μίγμα 400&450°C)	25	2	1-100	3,03	Προσροφητική ικανότητα παρόμοια με των ενεργών ανθράκων παρόλο που οι ειδικές επιφάνειες ήταν μικρές (1-3m ² /g)	Mohan et al.,2011
		35	2	1-100	4,08		
		45	2	1-100	4,93		
	Φλοιός βελανιδιάς (μίγμα 400&450°C)	25	2	1-100	4,62		
		35	2	1-100	7,43		
		45	2	1-100	7,51		
Cr ⁶⁺	Ίνες κοκοφοίνικα (250°C)	25	3	1-100	31,1 ^β	Προσρόφηση και μείωση του Cr ⁶⁺ σε Cr ³⁺ . Η μείωση εξαρτάται από την ποσότητα των λειτουργικών ομάδων	Shen et al.,2012
	Ίνες κοκοφοίνικα (350°C)	25	3	1-100	10,9 ^β		
	Ίνες κοκοφοίνικα (500°C)	25	3	1-100	7,9 ^β		
	Ίνες κοκοφοίνικα (600°C)	25	3	1-100	4,1 ^β		
Cr ⁶⁺	Υπολείμματα εκμετάλλευσης ζαχαρότευτλων (300°C)	22	2	1-100	123	Κατακράτηση Cr ⁶⁺ λόγω ηλεκτροστατικής έλξης, μείωση σε Cr ³⁺ και δημιουργίας συμπλόκων μεταξύ Cr ³⁺ και λειτουργικών ομάδων	Dong et al.,2011

(συνέχεια Πίνακα)

Ιον Μέταλλου	Βιο εξανθράκωμα	Παράμετροι πειραμάτων προσρόφησης			Προ- ροφητική ικανότητα (mg/g)*	Ευρήματα	Αναφορά
		T(°C)	pH	Εύρος Συγκεντ- ρώσεων (mg/L)			
Cr ³⁺	Άχυρο φιστικιού (400°C)	-	4	5-260	24,96	Κατακράτηση λόγω της δημιουργίας συμπλόκων με ενεργές ομάδες του βιοεξανθρακώματος και των αντιδράσεων υδρόλυσης του Cr ³⁺	Pan et al.,2011
	Άχυρο σόγιας (400°C)	-	4	5-260	17,16		
	Άχυρο canola (250°C)	-	4	5-260	14,56		
	Άχυρο ρυζιού (350°C)	-	4	5-260	14,04		
Cr ³⁺	Πολτός ζαχαροκάλαμου (500°C)	-	5	έως 400	15,85	Το μέταλλο προσροφάται ως Cr(OH) ₂ ⁺ σε τιμές pH~5. Σε pH<2 δεν παρατηρείται προσρόφηση	Yang et al. 2013
Pb ²⁺	Φλοιός βελανιδιάς (μίγμα 400&450°C)	25	5	2-1036	13,1	Κατακράτηση μετάλλων μέσω ανταλλαγής ιόντων. Ο φλοιός βελανιδιάς έχει περισσότερο ασβέστιο και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια για αυτό προσροφά καλύτερα	Mohan et al.,2007
	Φλοιός πεύκου (μίγμα 400&450°C)	25	5	2-1036	3,00		
Cd ²⁺	Φλοιός βελανιδιάς (μίγμα 400&450°C)	25	5	1-562	5,40		
	Φλοιός πεύκου (μίγμα 400&450°C)	25	5	1-562	0,34		
As ³⁺	Φλοιός βελανιδιάς (μίγμα 400&450°C)	25	3,5	100 ⁻³ -1	7,40		
	Φλοιός πεύκου (μίγμα 400&450°C)	25	3,5	100 ⁻³ -1	12,15		

(συνέχεια Πίνακα)

Ίον Μέταλλου	Βιο- εξανθράκωμα	Παράμετροι πειραμάτων προσρόφησης			Προσροφη τική ικανότητα (mg/g)*	Ευρήματα	Αναφορά
		T(°C)	pH	Εύρος Συγκεντρ ώσεων (mg/L)			
Pb ²⁺	Υπολείμματα ζαχαροκάλαμου (250°C)	22	-	5-200	20,5	Ανταλλαγή κατιόντων, συμπλοκοποίηση, διάχυση, κατακρήμνιση	Ding et al., 2014
	Υπολείμματα ζαχαροκάλαμου (600°C)	22	-	5-200	6,0		
Pb ²⁺	Φλοιός ρυζιού (350°C)	-	-	1-1036	29,01	Συμπλοκοποίηση με φαινολικές ομάδες στην επιφάνεια του βιο- εξανθρακώματος	Xu et al., 2013
Cu ²⁺		-	-	0-318	4,16		
Zn ²⁺		-	-	0-327	6,60		
Cd ²⁺		-	-	0-562	7,81		
Cu ²⁺	Ξύλο φυλλοβόλων δένδρων (450°C)	22	5	6-318	6,79	Η προσρόφηση είναι ενδοθερμική διεργασία και δεν συμβαίνει αυτόματα	Chen et al., 2011
	Άχυρο καλαμποκιού (600°C)	22	5	6-318	12,52		
Zn ²⁺	Ξύλο φυλλοβόλων δένδρων (450°C)	22	5	6-327	4,54		
	Άχυρο καλαμποκιού (600°C)	22	5	6-327	11,00		
Cd ²⁺	Άχυρο ρυζιού (400°C)	25	6	5-100	34,13	Κατακρήμνιση στην επιφάνεια βιοεξανθρακώματος, ανταλλαγή ιόντων, ηλεκτροστατική έλξη, συμπλοκοποίηση	Ham et al., 2013

(συνέχεια Πίνακα)

Ίον Μέταλλου	Βιο- εξανθράκωμα	Παράμετροι πειραμάτων προσρόφησης			Προσροφητι- κή ικανότητα (mg/g)*	Ευρήματα	Αναφορά
		T(°C)	pH	Εύρος Συγκεντρώσε ων (mg/L)			
As ³⁺	Απόβλητο από επεξεργασία φρούτου φοίνικα	25	8	3-300	18,9	Κατακράτηση As λόγω δημιουργίας συμπλόκων με τα βιοεξανθρακώματα	Sumsuri et al., 2013
	Φλοιός ρυζιού	25	8	3-300	19,3		
As ⁵⁺	Απόβλητο από επεξεργασία φρούτου φοίνικα	25	6	3-300	5,1		
	Φλοιός ρυζιού	25	6	3-300	7,1		
Pb ²⁺	Χωνευμένα απόβλητα γαλακτοκομείου (600°C)	22	4-6	5-600	51,38	Απομάκρυνση συγκρίσιμη με αυτήν των ενεργών ανθράκων. Ρόφηση Pb ²⁺ μέσω επιφανειακής κατακρήμισης	Inyang et al., 2012
	Χωνευμένα ζαχαρότευτλα (600°C)	22	4-6	5-600	40,81		
Pb ²⁺	Λυματολάσπη (550°C)	25	5	100-1000	30,88	Απομάκρυνση Pb ²⁺ λόγω ανταλλαγής ιόντων, συγκατακρήμιση, επιφανειακή κατακρήμιση, συμπλοκοποίηση	Lu et al., 2012
Pb ²⁺	Κοπριά αγελάδας (200°C)	-	-	0-1036	132,8	Κατακρήμιση και επιφανειακή ρόφηση (συμπλοκοποίηση με επιφανειακές λειτουργικές ομάδες πχ. Καρβοξυλικές)	Cao et al., 2009
	Κοπριά αγελάδας (350°C)	-	-	0-1036	93,65		

(συνέχεια Πίνακα)

Ίον Μέταλλου	Βιο- εξανθράκωμα	Παράμετροι πειραμάτων προσρόφησης			Προ- ροφητική ικανότητα (mg/g)*	Ευρήματα	Αναφορά
		T(°C)	pH	Εύρος Συγκέντρω- σεων (mg/L)			
Cu ⁶⁺	Άχυρο φιστικιού (400°C)	25	5	159-953	88,96	Προσρόφηση μέσω δημιουργίας συμπλόκων με καρβοξυλικές και φαινολικές υδροξυλικές επιφανειακές ομάδες	Tong et al.,2011
	Άχυρο σόγιας (400°C)	35	5	159-953	52,74		
	Άχυρο canola (400°C)	45	5	159-953	37,49		

^α Όπως προκύπτει από το μοντέλο του Langmuir

^β Για τη μέγιστη συγκέντρωση που μελετήθηκε

^γ Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα

Πίνακας 20. Παράμετροι πειραμάτων προσρόφησης

Πηγή: (Αγραφιώτη, 2014)

Εκτός από το Pb²⁺, αντικείμενο μελέτης της διεθνούς βιβλιογραφίας αποτελούν και άλλα κατιοντικά μέταλλα, όπως είναι ο χαλκός (Cu²⁺), το κάδμιο (Cd²⁺), το νικέλιο (Ni²⁺) και ο ψευδάργυρος (Zn²⁺). Οι (Tong, Li, Yuan, & Xu, 2011) πραγματοποίησαν πειράματα προσρόφησης Cu²⁺ σε βιοεξανθράκωμα από άχυρο ρυζιού, άχυρο σόγιας και άχυρο ελαιοκραμβη. Σύμφωνα με την μελέτη αυτή, το μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο επιφάνειας του βιοεξανθράκωματος από άχυρο ελαιοκραμβης είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη προσρόφηση, λόγω ηλεκτροστατικής έλξης. Ωστόσο, ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης του Cu²⁺ ήταν η δημιουργία συμπλόκων με τις καρβοξυλικές και τις φαινολικές υδροξυλικές λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας του βιοεξανθράκωματος. Η μέγιστη απομάκρυνση που επιτεύχθηκε ήταν 88,96 mg/g, από το άχυρο ρυζιού. Παρόμοια ήταν τα ευρήματα των (Xu & Chen, 2013), οι οποίοι μελέτησαν τους μηχανισμούς απομάκρυνσης τεσσάρων μετάλλων (Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺) σε βιοεξανθράκωμα από φλοιό ρυζιού και βρήκαν ότι η κατακράτηση των μετάλλων οφείλεται στη συμπλοκοποίησή τους με φαινολικές υδροξυλικές επιφανειακές ομάδες. Μάλιστα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της XRD (X-Ray Diffraction) ανάλυσης, δεν λαμβάνει χώρα κατακρήμνιση των μετάλλων. Πειράματα

προσρόφησης Cu^{2+} σε ενεργοποιημένο με ατμό βιοεξανθράκωμα (Ippolito, et al., 2012) έδειξαν ότι η προσρόφηση σχετίζεται άμεσα με το pH του διαλύματος και συγκεκριμένα ότι η μείωση του pH από 9 σε 6 αυξάνει την απομάκρυνση του μετάλλου (για αρχική συγκέντρωση μετάλλου 25g/kg οι αντίστοιχες απομακρύνσεις ήταν 4 & 16g/kg, αντίστοιχα).

Εκτός από τα κατιοντικά μέταλλα, η βιβλιογραφία περιλαμβάνει μελέτες σχετικές με τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων για απομάκρυνση και ανιονικών μετάλλων. Όσον αφορά στο χρώμιο, η έρευνα επικεντρώνεται κυρίως στην εξασθενή του μορφή (Cr^{6+}), πιθανόν επειδή αυτή συναντάται συχνά στο περιβάλλον και είναι τοξική για τα ανθρώπινα όντα (Costa, 2003). Σύμφωνα με τους (Saha & Orvig, 2010) υπάρχουν τέσσερις πιθανοί μηχανισμοί που εξηγούν την απομάκρυνση του Cr^{6+} από προσροφητικά υλικά βιολογικής προέλευσης:

- Ηλεκτροστατική έλξη του ανιόντος Cr^{6+} .
- Προσρόφηση και πλήρης αναγωγή του Cr^{6+} σε τρισθενές χρώμιο (Cr^{3+}).
- Ανιονική και κατιονική προσρόφηση, κατά την οποία ένα τμήμα του Cr^{6+} ανάγεται σε Cr^{3+} , και αυτό το Cr^{3+} προσροφάται από τον προσροφητή.
- Αναγωγή και προσρόφηση του ανιόντος. Στην περίπτωση αυτή ένα μέρος του Cr^{6+} προσροφάται και το υπόλοιπο ανάγεται σε Cr^{3+} .

Για παράδειγμα, οι (Dong, Ma, & Li, 2011) διεξήγαγαν πειράματα προσρόφησης Cr^{6+} σε βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα επεξεργασίας ζαχαρότευτλων και βρήκαν ότι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του υλικού φτάνει τα 123 mg/g σε όξινες συνθήκες και ότι η απομάκρυνση του Cr^{6+} μειώνεται όσο αυξάνεται το pH του υδατικού διαλύματος. Σχετικά με τους μηχανισμούς απομάκρυνσης, οι συγγραφείς αναφέρουν ότι σε πολύ όξινες συνθήκες έλαβε χώρα ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του αρνητικά φορτισμένου μετάλλου και της θετικά φορτισμένης επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος (πρωτονιωμένες καρβοξυλικές, αλκοολικές και υδροξυλικές ομάδες). Έπειτα, το Cr^{6+} ανάχθηκε σε Cr^{3+} και τέλος, μέρος του Cr^{3+} απελευθερώθηκε στο διάλυμα, ενώ το υπόλοιπο δημιούργησε συμπλοκή με τις λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος.

Σε αντίστοιχη μελέτη με βιοεξανθρακώματα από ίνες κοκοφοίνικα (Shah, et al., 2012), βρέθηκε ότι η κατακράτηση του Cr^{6+} οφείλεται στην προσρόφησης του και στη αναγωγή του σε Cr^{3+} . Μάλιστα, όπως αναφέρεται, ο βαθμός της αναγωγής εξαρτάται από την ποσότητα και το είδος των ενεργών ομάδων του βιοεξανθρακώματος. Έτσι,

επειδή η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδήγησε σε μείωση των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, τα βιοεξανθρακώματα που παρήχθησαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες είχαν και τη μικρότερη προσροφητική ικανότητα (Πίνακας). Τέλος τα βιοεξανθρακώματα από ξύλο και φλοιό βελανιδιάς των (Mohan, Rajput, Singh, Steele, & Pittman, 2011) είχαν παρόμοια ικανότητα απομάκρυνσης Cr^{6+} με τους ενεργούς άνθρακες και άλλα προσροφητικά υλικά, η οποία μάλιστα αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας στην οποία έλαβαν χώρα τα πειράματα προσρόφησης, υποδεικνύοντας έτσι ότι η διεργασία είναι ενδόθερμη. Επίσης, σύμφωνα με τους ερευνητές, το νερό εισήλθε στο εσωτερικό του βιοεξανθρακώματος, με αποτέλεσμα να ανοίξουν κάποιοι πόροι οι οποίοι ήταν κλειστοί και έτσι να δημιουργηθούν περισσότερες θέσεις προσρόφησης για το Cr^{6+} . Συγκρίνοντας το Cr^{6+} με το Cr^{3+} , το τελευταίο εμφανίζει πολύ μικρότερη κινητικότητα και τοξικότητα στο περιβάλλον (Fendorf, Wielinga, & Hansel, 2000). Παρόλα αυτά, στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες σχετικές με τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων για την προσρόφηση του Cr^{3+} από υδατικά διαλύματα (Pan, Jiang, & Xu, 2013). Η αύξηση του pH προκαλεί αύξηση στην απομάκρυνση του Cr^{3+} , καθώς αυξάνεται το αρνητικό φορτίο επιφάνειας των βιοεξανθρακωμάτων και κατ' επέκταση η ηλεκτροστατική έλξη του κατιονικού μετάλλου.

Ωστόσο, σύμφωνα με τους συγγραφείς, ο βασικότερος μηχανισμός απομάκρυνσης του Cr^{3+} δεν ήταν η ηλεκτροστατική έλξη, αλλά η δημιουργία συμπλόκων μεταξύ των βιοεξανθρακωμάτων και των λειτουργικών ομάδων.

Σχετικά με την απομάκρυνση αρσενικού (As) από βιοεξανθρακώματα σε υδατικά διαλύματα, η διεθνής βιβλιογραφία περιλαμβάνει άρθρα τόσο για την τρισθενή (As^{3+}) όσο και για την πεντασθενή (As^{5+}) μορφή του. Οι (Samsuri, Sadegh-Zadeh, & Seh-Bardan, 2013) χρησιμοποίησαν βιοεξανθρακώματα από απόβλητα επεξεργασίας του φρούτου του φοίνικα, καθώς και από φλοιό ρυζιού, για την απομάκρυνση As^{3+} και As^{5+} από υδατικά διαλύματα και βρήκαν ότι οι προσροφητές απομάκρυναν πολύ καλύτερα το As^{3+} παρά το As^{5+} . Για την περίπτωση του As^{3+} , οι μέγιστες απομακρύνσεις ήταν 18,9 & 19,3mg/g για την περίπτωση των αποβλήτων επεξεργασίας του φρούτου του φοίνικα και του φλοιού ρυζιού, αντίστοιχα, ενώ οι αντίστοιχες μέγιστες απομακρύνσεις για το As^{5+} ήταν 5,5 & 7,1mg/g. Σύμφωνα με τους ερευνητές, παρόλο που η ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος από φλοιό ρυζιού ήταν πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των αποβλήτων επεξεργασίας του φρούτου του φοίνικα (25,161 έναντι 1,890m²/g), δεν παρατηρήθηκαν ουσιαστικές

διαφορές στις μέγιστες απομακρύνσεις. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η απομάκρυνση του As εξαρτάται από την ποσότητα των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν δεσμούς οξυγόνου, από τους λόγους O/C και (O+N)/C και από τους δείκτες πολικότητας [(O+N)/C]. Σε αντίστοιχη μελέτη απομάκρυνσης As^{5+} από βιοξάνθρακωμα από φλοιό ρυζιού, πειράματα ισορροπίας με αρχική συγκέντρωση μετάλλου 0-2.500μg/L, σε pH 6,85 έδειξαν ότι η απομάκρυνση του As^{5+} από το βιοξάνθρακωμα ήταν αμελητέα (Cope, Webster, & Sabatini, 2014).

3.4.2 Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών με χρήση βιοεξανθρακώματος

Οι πιο ευρέως διαδεδομένες μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών περιλαμβάνουν την απομάκρυνση του εδάφους και την υγειονομική του ταφή, τη φυσικοχημική εκχύλιση, τη σταθεροποίηση/στερεοποίηση, το πλύσιμο, τη φυτοαποκατάσταση και τη βιοαποκατάσταση (Politi, Atjián, Amoroso, & Abate, 2011). Ωστόσο, τελευταία, η έρευνα της επιστημονικής κοινότητας επικεντρώνεται γύρω από τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών. Συγκεκριμένα για τα βαρέα μέταλλα, όταν το βιοεξανθράκωμα εφαρμόζεται στο έδαφος, έχει την ικανότητα να δεσμεύει τα ιόντα μετάλλων και με αυτό τον τρόπο να μειώνει τη βιοδιαθεσιμότητά τους και το περιβαλλοντικό ρίσκο. Σε κάθε περίπτωση, απαιτείται πάντα ιδιαίτερη προσοχή απέναντι στη νέα αυτή τεχνική, καθώς μέσω αυτού του μηχανισμού είναι δυνατόν να ακινητοποιηθούν ταυτόχρονα και θρεπτικά συστατικά που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των καλλιεργειών.

Η έρευνα γύρω από την εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων σε ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα εδάφη, περιλαμβάνει, κατά κύριο λόγο, πειράματα επώασης στο εργαστήριο, τα οποία προσομοιάζουν τις συνθήκες στο πεδίο και στοχεύουν στη μελέτη της ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων να ακινητοποιούν βαρέα μέταλλα, αλλά και πειράματα με φυτά σε γλάστρες με σκοπό τη μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων του εδάφους.

Βρέθηκε ότι ο μέσος όρος των pH τους ήταν ίσος με 8,1. Συνεπώς, το βιοεξανθράκωμα είναι αλκαλικό και προκαλεί liming effect στο έδαφος με αποτέλεσμα να ακινητοποιεί τα μέταλλα, αλλά παράλληλα να αυξάνει την κινητικότητα των oxy-anions (Sheng, Yang, Huang, & Yang, 2005).

Πειράματα εφαρμογής βιοεξανθρακώματος από σκληρό ξύλο σε έδαφος μολυσμένο με Cd και Zn έδειξαν ότι η συγκέντρωση του Cd και του Zn στο νερό των πόρων του εδάφους μειώνεται εξ αιτίας της αύξησης του pH (Beesley, Jiménez, & Eyles, 2010).

Παρόμοια πειράματα επώασης των (Ahmad, et al., 2014), οι οποίοι χρησιμοποίησαν βιοεξανθράκωμα για ακινητοποίηση Pb από το έδαφος, έδειξαν ότι ο βασικότερος παράγοντας που συμβάλει στη δέσμευση του Pb είναι η αύξηση στο pH του εδάφους λόγω της προσθήκης του βιοεξανθρακώματος. Αντίθετα, η κινητικότητα του As σε ρυπασμένο έδαφος αυξήθηκε με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος (Beesley, Jiménez, & Eyles, 2010). Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η αύξηση της κινητικότητας του As οφείλεται στην αύξηση του pH του εδάφους σε τιμή 7,56.

Επίσης, πειράματα με γλάστρες με ρυπασμένο με As έδαφος, έδειξαν ότι η παρουσία του βιοεξανθρακώματος αυξάνει την κινητικότητα και τη διαλυτότητα του As, χωρίς ωστόσο να υπάρχει πρόσληψη του μεταλλοειδούς από το φυτό (ντομάτα). Ομοίως, οι (Namgay, Singh, & Singh, 2010) έδειξαν ότι παρόλο που η συγκέντρωση του εκχυλίσμου As αυξήθηκε κατά 17%, με την προσθήκη του βιοεξανθρακώματος, η συγκέντρωσή του στους βλαστούς του αραβόσιτου βρέθηκε μειωμένη. Η αύξηση της κινητικότητας του As σε εδάφη με αλκαλικό pH και η δέσμευσή του στο έδαφος σε θέσεις ανταλλαγής ανιόντων, όπως για παράδειγμα οξείδια Fe, Al και Mn, έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Fitz & Wenzel, 2002). Αξίζει να σημειωθεί, ωστόσο, πως τα αποτελέσματα της έρευνας των (Beesley, Jiménez, & Eyles, 2010) είναι αντιφατικά, καθώς συγκρίνοντας την κινητικότητα As, Cd και Zn σε στήλες ρυπασμένου εδάφους, η μεγαλύτερη απομάκρυνση σημειώθηκε για την περίπτωση του As. Οι συγγραφείς απέδωσαν το αποτέλεσμα αυτό στην υψηλή συγκέντρωση Fe στο έδαφος. Εν κατακλείδι, παρόλο που τα βιοεξανθρακώματα έχουν βρεθεί να είναι αποτελεσματικά στην απομάκρυνση As από ρυπασμένα νερά, ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται κατά την εφαρμογή τους στο έδαφος, λόγω αύξησης της αλκαλικότητας του και συνεπώς του ρίσκου ρύπανσης των υπόγειων υδάτων. Εκτός από το As, ανάλογη συμπεριφορά έχουν και άλλα ανιόντα, όπως είναι για παράδειγμα το αντιμόνιο (Sb), καθώς αυτά δεν μπορούν να δημιουργήσουν σύμπλοκα με τις αρνητικά φορτισμένες καρβοξυλικές λειτουργικές ομάδες του βιοεξανθρακώματος (Uchimiya, Wartelle, Lima, & Klasson, 2010).

Όσον αφορά στην κινητικότητα του Cu, πειράματα σε στήλες ρυπασμένου με Cu εδάφους έδειξαν ότι η συγκέντρωση του Cu στο νερό των πόρων του εδάφους αυξάνεται με την προσθήκη βιοεξανθρακώματος (Beesley, Jiménez, & Eyles, 2010). Σύμφωνα με τους ερευνητές, η αύξηση αυτή σχετίζεται άμεσα με τη αύξηση του pH του εδάφους, αλλά και με την υψηλή ποσότητα του διαλυτού C που εμπεριέχεται στο βιοεξανθράκωμα. Η στενή σχέση ανάμεσα στην κινητικότητα του Cu και στην ποσότητα του διαλυτού C του βιοεξανθρακώματος αναφέρεται και σε άλλες σχετικές μελέτες (Park, Choppola, Bolan, Chung, & Chuasavathi, 2011).

Οι (Uchimiya, Klasson, Wartelle, & Lima, 2011) παρήγαγαν βιοεξανθράκωμα από απορρίμματα πουλερικών στους 700⁰C και μελέτησαν την ικανότητα του προσροφητικού τους υλικού να δεσμεύει Cu από ρυπασμένα εδάφη. Βάσει των αποτελεσμάτων των πειραμάτων τους, η ακινητοποίηση του Cu από το βιοεξανθράκωμα αναφέρουν ότι οφείλεται στους εξής μηχανισμούς:

- 1) Ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του Cu και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος,
- 2) Προσρόφηση του μετάλλου στα ανόργανα συστατικά (τέφρα) του προσροφητή,
- 3) Δημιουργία συμπλοκής του Cu με τις ενεργές ομάδες της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος και
- 4) Κατακρήμνιση.

Οι (Uchimiya, Klasson, Wartelle, & Lima, 2011) μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας πυρόλυσης των απορριμμάτων πουλερικών στη δέσμευση Pb από ρυπασμένα εδάφη και βρήκαν ότι το βιοεξανθράκωμα που παρήχθη σε χαμηλή θερμοκρασία (350 °C) ήταν πιο αποτελεσματικό στο να ακινητοποιεί το Pb σε σχέση με το βιοεξανθράκωμα που προέκυψε από υψηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης (650°C). Επίσης, στη χαμηλή θερμοκρασία πυρόλυσης, η απελευθέρωση των P, K, Ca και άλλων θρεπτικών συστατικών που εμπεριέχονται στο βιοεξανθράκωμα ήταν μεγαλύτερη και αυτό ίσως σχετίζεται με την υψηλή συγκράτηση Pb από τον προσροφητή. Οι (Cao & Harris, 2010) πραγματοποίησαν πειράματα επώασης με βιοεξανθράκωμα από κοπριά αγελάδας σε έδαφος ρυπασμένο με μόλυβδο και ατραζίνη (ζιζανιοκτόνο). Το βιοεξανθράκωμα βρέθηκε να είναι αποτελεσματικό στη δέσμευση του Pb και μάλιστα η αποτελεσματικότητά του ήταν ανάλογη του χρόνου επώασης και της δόσης του. Είναι ενδεικτικό ότι έπειτα από 210 ημέρες, η συγκέντρωση του Pb μειώθηκε κατά 57%, για τη περιεκτικότητα βιοεξανθρακώματος (5% κ.β.). Επίσης, παρόμοια πειράματα επώασης, που πραγματοποιήθηκαν με τρία διαφορετικά είδη εδαφών έδειξαν ότι η κατακράτηση του Pb είναι ανάλογη με την δόση του βιοεξανθρακώματος που εφαρμόζεται στο έδαφος. Η απομάκρυνση Pb αποδόθηκε σε ηλεκτροστατικούς μηχανισμούς, αλλά κατά κύριο λόγο την δημιουργία συμπλόκων μεταξύ των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων του βιοεξανθρακώματος και του Pb. Επίσης, σύμφωνα με τους μελετητές, η αύξηση του pH που σημειώθηκε λόγω της προσθήκης του βιοεξανθρακώματος είναι ένας από τους βασικότερους παράγοντες που οδήγησε στην ακινητοποίηση του Pb.

Οι (Uchimiya, Klasson, Wartelle, & Lima, 2011) έδειξαν ότι τα βιοεξανθρακώματα που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λειτουργικές ομάδες οξυγόνου είναι και τα πιο αποτελεσματικά στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων του εδάφους, όπως των Cu, Ni, Cd, και Pb. Μάλιστα, η αποτελεσματικότητα είναι ακόμα πιο ενδεικτική για τα Pb και Cu, και για εδάφη με χαμηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και χαμηλή τιμή ολικού οργανικού άνθρακα (TOC). Στα πειράματα αυτά βρέθηκε ότι η

ακίνητοποίηση των μετάλλων συμβαίνει ταυτόχρονα με την απελευθέρωση στοιχείων όπως τα Na, Ca, K, Mg, P, και S. Οι (Fellet, Marchiol, Vedove, & Peressotti, 2011) μελέτησαν τη δέσμευση βαρέων μετάλλων αποβλήτων ορυχείων με χρήση βιοεξανθρακωμάτων από κλαδέματα ορχιδέας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής, το pH, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, αλλά και η ικανότητα συγκράτησης νερού του εδάφους αυξήθηκαν με την προσθήκη του βιοεξανθρακώματος, ενώ παράλληλα η βιοδιαθεσιμότητα των Cd, Pb και Zn μειώθηκε.

Το βιοεξανθράκωμα έχει επίσης την ικανότητα να αποκαθιστά εδάφη που είναι ρυπασμένα με Cr^{6+} , ανάγοντάς το σε Cr^{3+} . Η παρουσία διαφόρων λειτουργικών ομάδων που περιέχουν δεσμούς οξυγόνου και μπορούν να δίνουν ηλεκτρόνια, ευνοεί την αναγωγή του Cr^{6+} (Choppola, Bolan, Mallavarapu, Chen, & Naidu, 2012).

Το Cr^{3+} που σχηματίζεται, δεσμεύεται στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος είτε μέσω προσρόφησης ή μέσω της δημιουργίας συμπλόκων και κατακρήμνισης. Ωστόσο, τα βιοεξανθρακώματα με υψηλές τιμές pH είναι πιθανό να παρεμποδίζουν τη διάσταση και την οξείδωση φαινολικών και υδροξυλικών ομάδων και έτσι να μειωθεί η παροχή πρωτονίων για τη μείωση του Cr^{6+} . Η μείωση του Cr^{6+} σε Cr^{3+} μπορεί να γίνει και μέσω των μικροβίων του εδάφους, που χρησιμοποιούν το βιοεξανθράκωμα ως πηγή άνθρακα (μικροβιακή οξείδωση) (Zimmerman, 2010).

Β' ΜΕΡΟΣ : ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Οικονομική Ανάλυση της Πυρόλυσης και Σύγκριση Οικονομικής Ανάλυσης Τεχνολογιών

4.1 Οικονομική μελέτη Πυρόλυσης

Όπως περιγράφηκαν και στο κεφάλαιο 2 οι τρόποι πυρόλυσης βιομάζας, όπου και έγινε η σύγκριση μεταξύ των τεχνολογιών αυτών, έτσι και στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστεί η οικονομική μελέτη της πυρόλυσης βιομάζας, με κύριο παράγωγο το βιοέλαιο, και στη συνέχεια θα γίνει η τεχνοοικονομική εκτίμηση 3 άλλων μεθόδων προεπεξεργασίας βιομάζας συνοπτικά, καθώς και η σύγκρισή μεταξύ των διεργασιών αυτών με τη μέθοδο της πυρόλυσης πιο αναλυτικά. Οι μέθοδοι αυτοί είναι η φρύξη (Torrefaction), ή πελλετοποίηση (Pelletisation) και η βιομάζα (TOP), όπου μιλάμε για έναν συνδυασμό των 2 αυτών διεργασιών προεπεξεργασίας βιομάζας.

Όταν εξετάζεται η διεθνής μεταφορά βιοενέργειας, η πυρόλυση ως μέθοδος προεπεξεργασίας φαίνεται ελκυστική. Τα υγρά προϊόντα μπορούν είτε να αποθηκευτούν, είτε να μεταφερθούν εύκολα, ανάλογα με τις απαιτήσεις που υπάρχουν. Λόγω του σχετικά υψηλού ενεργειακού περιεχομένου και της επίσης υψηλής πυκνότητας του όγκου που έχουν, η μεταφορά των προϊόντων μπορεί να είναι οικονομικά συμφέρουσα σε σύγκριση με τη μεταφορά pellet. Επιπλέον, όταν εξετάζεται το τελικό στάδιο μετατροπής, η μετατροπή του βιοελαίου σε ενέργεια υποτίθεται ότι είναι ευκολότερη από ότι η μετατροπή των pellet.

Παρόλο που η τεχνολογία πυρόλυσης προσελκύει όλο και μεγαλύτερη προσοχή και γίνεται πιο εμπορεύσιμη, απαιτεί ακόμη μια λεπτομερή οικονομική μελέτη εξαιτίας της έλλειψης διαθέσιμων στο κοινό οικονομικών δεδομένων.

Μεθοδολογία

Τα οικονομικά δεδομένα που λαμβάνονται σε αυτή τη μελέτη για την τεχνολογία ταχείας πυρόλυσης ποικίλλουν μεταξύ τους. Επομένως, σε αυτή την ενότητα, παρουσιάζονται πρώτα τα στοιχεία κόστους μιας μονάδας πυρόλυσης και συγκρίνονται με τα δεδομένα που λαμβάνονται από τους (Hamelinck CN, 2003). Δεύτερον, διεξάγεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση (Bridgwater AV, 1993) (Bridgwater A.V, 2002) (Calis HPA, 2002) (Hamelinck CN, 2003) (Solantausta, 2001).

Reference Case (Περίπτωση Αναφοράς)

Πριν η βιομάζα εισέλθει στο σύστημα πυρόλυσης, πρέπει να γίνει η απαραίτητη προ-επεξεργασία. Πράγματι, οι αντιδραστήρες πυρόλυσης απαιτούν ακριβή σωματίδια πρώτης ύλης, τα οποία πρέπει να έχουν και το κατάλληλο ποσοστό υγρασίας. Όταν μιλάμε για έναν αντιδραστήρα περιστρεφόμενου κώνου απαιτείται μια πρώτη ύλη που έχει μέγεθος σωματιδίων 2mm και περιεκτικότητα σε υγρασία κάτω από 12% (Gansekoete E., 2000). Ως εκ τούτου, το εργοστάσιο απαιτεί έναν ξηραντήρα, έναν σφυρόμυλο και έναν χώρο αποθήκευσης ως στάδιο προ-επεξεργασίας. Μετά από αυτή τη διαδικασία, η πρώτη ύλη εισέρχεται στη μονάδα πυρόλυσης. Το κόστος επένδυσης μιας διεργασίας 25 MWth παρουσιάζεται στον παρακάτω Πίνακα 21. Επιπλέον, σχεδιάζεται μια άλλη διαδικασία στην οποία χρησιμοποιούνται κυρίως τα δεδομένα των (Hamelinck CN, 2003).

Item	Rotating cone pyrolysis plant (Gansekoole E., 2000) Costs (M€)	Reference plant Costs (M€)
I. Direct costs		
Rotary dryer	0.36	0.81 ¹
Hammer mill	0.07	0.08 ²
Silo	0.10	0.08 ³
Installation cost (20%) ⁴	0.11	0.19
Buildings ⁵	0.12	0.21
Wood yard conditioning	0.03	-
Sub-total	0.79	1.58
II. Indirect costs		
Engineering and supervision (5% of direc cost)	0.04	0.08
Const. expense and contractor's fee (6% of direc cost)	0.04	0.08
Pyrolysis plant ⁶	3.5 ⁷	8.5 ^{7,8}
Fixed capital investment	4.37	11.61

Πίνακας 20. Υπολογισμός κόστους επένδυσης σε μια μονάδα δυναμικότητας 25 MWth (πριονίδι ως πρώτη ύλη).

Από τον Πίνακα 21 παρατηρούμε ότι:

1. Ένας ξηραντήρας Van den Broek δυναμικότητας 100 ton/hr με κόστος κεφαλαίου 5 εκατ. € μειώνεται από το συντελεστή κλίμακας 0.7 (Hamelinck CN, 2003).
2. Ένας σφυρόμυλος δυναμικότητας 50 ton/hr με βασικό κεφάλαιο 0.37 εκατ. € μειώνεται με συντελεστή κλίμακας 0.7 (Hamelinck CN, 2003).
3. Το κόστος κεφαλαίου των Silo δυναμικότητας 5000 m³ ανέρχεται στα 0.331 εκατ. € (Suurs, 2002).
4. Το κόστος εγκατάστασης υπολογίζεται ότι αντιπροσωπεύει το 20% των άμεσων δαπανών.
5. Το κόστος κτιρίου θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει το 22% του κόστους “εξοπλισμού” που αγοράστηκε (Peters MS, 1990).
6. Τα δεδομένα κόστους υποτίθεται ότι περιλαμβάνουν τα μηχανολογικά έξοδα και τα έξοδα κατασκευής.

7. Η τεχνολογία περιστρεφόμενου κώνου περιλαμβάνει σύστημα τροφοδοσίας βιομάζας, σύστημα κυκλοφορίας άμμου, καύση ξυλάνθρακα, αντιδραστήρα και σύστημα συμπύκνωσης βίο-ελαίου. Οι λεπτομέρειες εκτίμησης κόστους μονάδας πυρόλυσης είναι εμπιστευτικές.
8. Ο υπολογισμός βασίζεται στην εξίσωση 1 που θα δούμε παρακάτω.

Σε αυτή τη μελέτη, γίνεται ανάλυση της κατανομής του κόστους παραγωγής (βλέπε Πίνακα 23). Οι οικονομικές παράμετροι που χρησιμοποιούνται σε αυτόν τον υπολογισμό παρουσιάζονται στον Πίνακα 22 παρακάτω.

Factor	Value	Unit
Biomass type	Wood	
Moisture content	50%	wt% d.a.f.
Ash content	1	wt% d.a.f.
Particle size	10	mm
Biomass input	5	ton dry/hr
Annual availability	7500	hr/yr
Bio-oil yield	70	%
Bio-oil LHV	17,5	Mj/kg
Biomass cost	35	€/ton d.a.f.
Depreciation	6,7	%/year
Pyrolysis plant cost	3,5	M€
Pre-treatment cost	0,8	M€

d.a.f.=dry ash free

Πίνακας 21. Οικονομικές παράμετροι για μονάδα πυρόλυσης βιομάζας με δυναμικότητα 25 MWth.

I. MANUFACTURING COSTS	Μ€
A. Direct Product Cost	
1. Raw Materials	1,39
2. Operation Labour	0,38
3. Direct Supervisory and clerical labour	0,08
4. Utilities Electricity	0,15
5. Maintenance and Repairs	0,14
6. Operating Supplies	0,02
7. Laboratory Charges	0,15
8. Patents and Royalties	
B. Fixed Charges	
1. Depreciation	0,31
2. Local Taxes	0,14
3. Insurance	0,04
4. Rent	0,01
C. Plant Overhead	00,35
II. GENERAL EXPENSES	
A. Administrative Costs	0,09
B. Distribution and Selling Costs	0,80
C. Research and Development Cost	0,2
III. TOTAL PRODUCT COSTS €/ton	
Bio-oil production cost	112,65 9,20 (€/GJ)
feed	35

Πίνακας 22. Κόστος παραγωγής ενός εργοστασίου πυρολύσεως με περιστροφικό κώνο και δυναμικότητα 25 MWth.

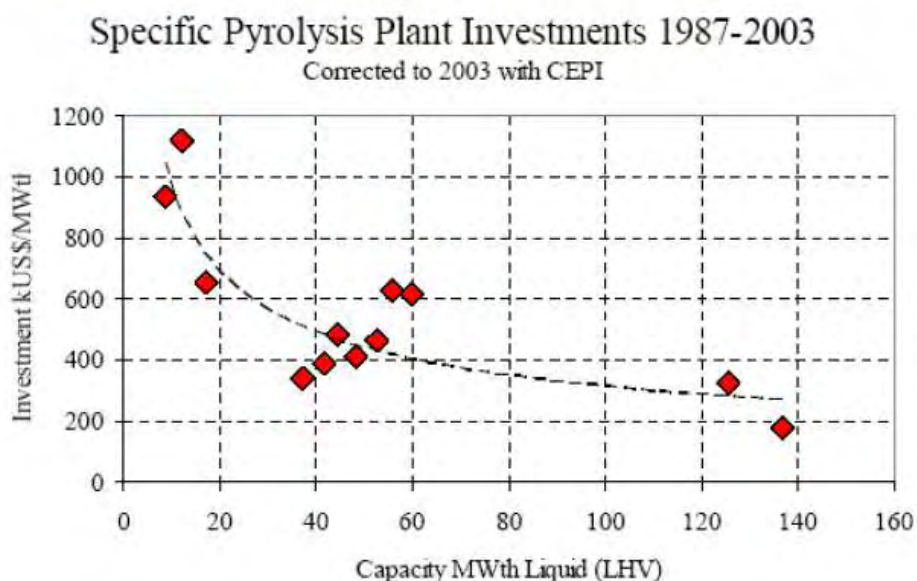
Το κόστος παραγωγής εκτιμάται σε περίπου 112 €/τόνο (9 €/GJ) όταν το κόστος πρώτης ύλης είναι αποδεκτό ως 35 €/τόνο επί ξηρού με αφαίρεση στάχτης για την περίπτωση αναφοράς. Από την άλλη πλευρά, όταν η τιμή της πρώτης ύλης είναι αποδεκτή ως 0, το κόστος παραγωγής βιο-ελαίου είναι περίπου 75 €/τόνο (περίπου 6 €/GJ). Τα αποτελέσματα υπολογισμού είναι συνεπή όταν συγκρίνονται με τις μελέτες της βιβλιογραφίας (Bridgwater A.V, 2002) (Solantausta, 2001).

Ανασκόπηση βιβλιογραφίας και σύγκριση μελετών

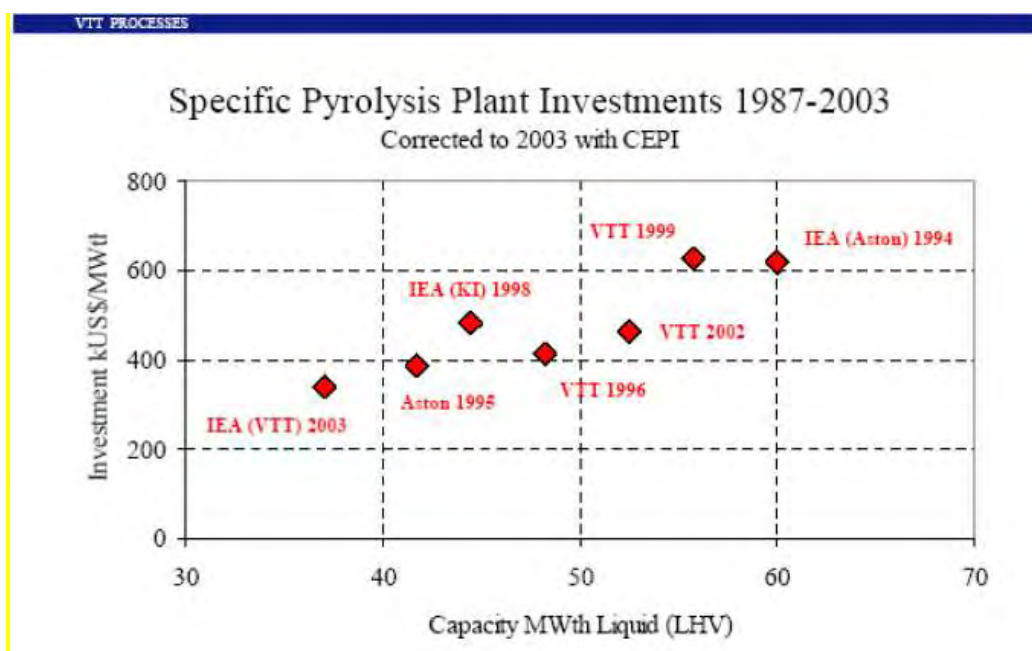
Παρόλο που υπάρχουν πολλά εργοστάσια πυρόλυσης, τα σχετικά στοιχεία κόστους παραμένουν εμπιστευτικά. Επομένως, αυτό το τμήμα της μελέτης βασίζεται σε ανασκοπήσεις της βιβλιογραφίας σε συνδυασμό με τις εκτιμήσεις δεδομένων που προκύπτουν από το κόστος.

Στην Εικόνα 30 και στην Εικόνα 31 συνοψίζονται οι επενδύσεις εγκαταστάσεων πυρόλυσης αρκετών μελετών (VTT (Fin), Aston University (Ηνωμένο Βασίλειο) & Kemmiinformation AB (Se)). Τα δεδομένα που χρησιμοποιεί το Aston University αναφέρονται ως δεδομένα κατασκευαστή, τα στοιχεία της VTT είναι από εσωτερικά δεδομένα και το Kemmiinformation χρησιμοποίησε δεδομένα βιομηχανιών.

Στην Εικόνα 30, τα στοιχεία κόστους των εργοστασίων πυρόλυσης μεταξύ 40-60 MWth ποικίλλουν σημαντικά, γεγονός που δημιουργεί διαφορές. Παρόλο που τα δεδομένα κόστους προέρχονται από την ίδια πηγή, διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους. Για παράδειγμα, το 2003, το συγκεκριμένο επενδυτικό κόστος 37,5 MWth υγρής δυναμικότητας εκτιμήθηκε γύρω στις 350 χιλιάδες US \$/MWth, ενώ το 2002 εκτιμήθηκε σε περίπου 410 χιλιάδες US \$/MWth για 48 MWth δυναμικότητα (βλέπε Εικόνα 30). Ακόμη και για τις παρόμοιες δυναμικότητες, τα εύρη των εκτιμήσεων κόστους είναι διαφορετικά. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης VTT, ένα εργοστάσιο πυρόλυσης κοστίζει περίπου 34,5 εκατ. € το 1999 με δυναμικότητα περίπου 56 MWth, ενώ το 2002 κοστίζει περίπου 25 εκατ. € για 53 MWth δυναμικότητα. Λόγω της έλλειψης πληροφοριών σχετικά με τις εκτιμημένες λεπτομέρειες, δεν είναι δυνατόν να αποσαφηνιστούν οι παραλλαγές.



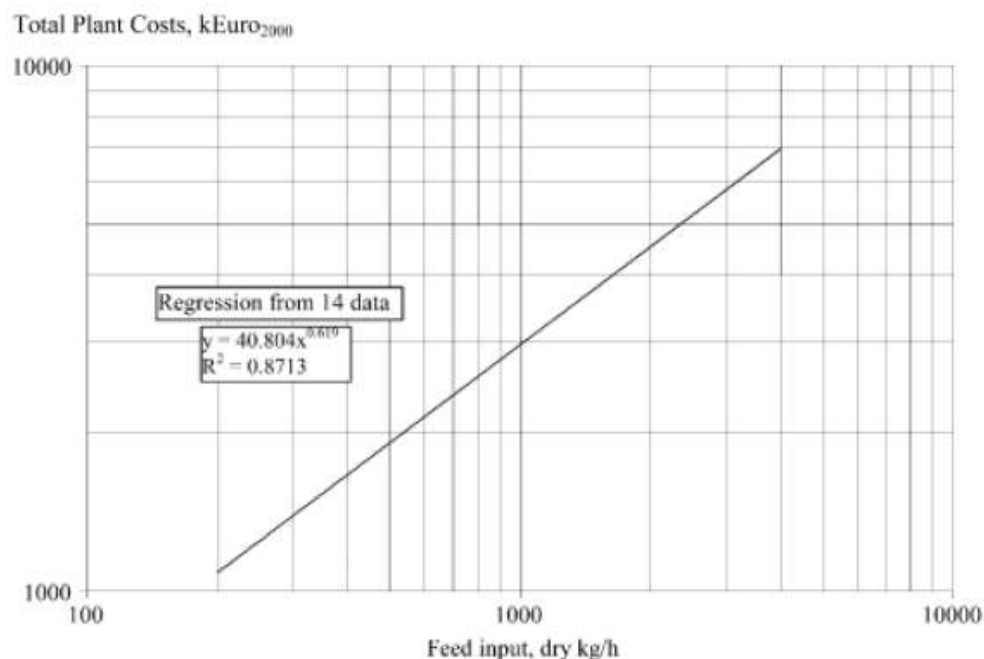
Εικόνα 30. Συγκεκριμένες επενδύσεις εργοστασίων πυρόλυσης 1987-2003. Πηγή: (Solantausta, 2001)



Εικόνα 31. Συγκεκριμένες επενδύσεις εργοστασίων πυρόλυσης (Ιστορικά δεδομένα από το 1987 έως το 2003). Πηγή: (Solantausta, 2001)

Σε μια άλλη μελέτη, οι (Bridgwater A.V, 2002) έχουν συγκεντρώσει μια σειρά στοιχείων ταχείας πυρόλυσης για να δοθεί μια οικονομική ματιά γύρω από τις συνολικές δαπάνες εγκατάστασης μια μονάδας σε σχέση με την πρώτη ύλη. 14

μετρήσεις για μονάδες γρήγορης πυρόλυσης χρησιμοποιήθηκαν και ελήφθη το παρακάτω σχήμα (Εικόνα 32).



Εικόνα 32. Συνολικές δαπάνες εγκατάστασης μονάδας γρήγορης πυρόλυσης σε σχέση με την πρώτη ύλη (ξηρή).
Πηγή: (Bridgwater A.V, 2002).

Η εξίσωση για τον υπολογισμό του κόστους του συστήματος γρήγορης πυρόλυσης προσδιορίστηκε από το σχήμα ως:

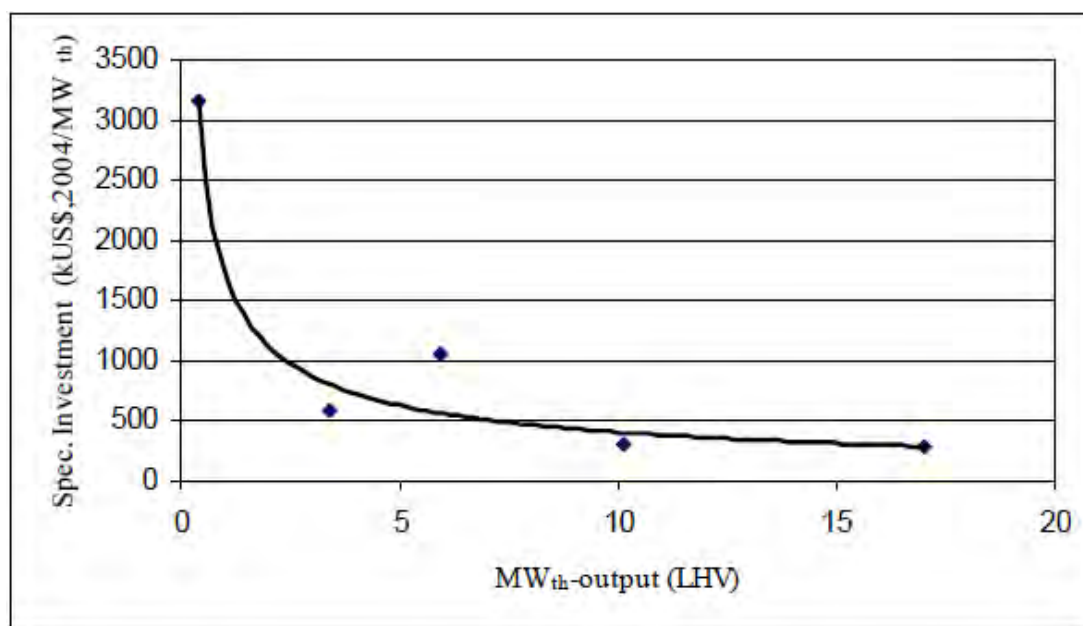
$$TPC_{conv, pyr, kECU\ 2000} = 40.8 * (Q_{h, pret, dry} * 1000)^{0.6194} \quad \text{Εξίσωση 1}$$

Όπου:

- $TPC_{conv, pyr}$ = το συνολικό κόστος εγκατάστασης του συστήματος αντιδραστήρα πυρόλυσης,
- $Q_{h, pret, dry}$ = ο ρυθμός μάζας προ-επεξεργασμένου ξύλου που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα (ton_{dry}/hr).

Ωστόσο, τα δεδομένα κόστους αυτής της καμπύλης δεν ήταν δυνατόν να ληφθούν. Επομένως, δημιουργείται μια νέα καμπύλη η οποία αποτελείται από διαθέσιμες εκτιμήσεις κόστους (Bridgwater AV, 1993). Πέντε διαφορετικά δεδομένα σχετικά με το κόστος επένδυσης κεφαλαίου εργοστασίων πυρόλυσης καταγράφονται στο παρακάτω γράφημα (Εικόνα 33). Η κατανομή των δεδομένων είναι εύλογη εκτός του σημείου 3. Τα δεδομένα του σημείου 3 (Bridgwater AV, 1993) είναι εκτός του

αναμενόμενου εύρους και αυτό μπορεί να ερμηνευθεί ως αποτέλεσμα της χαμηλής αποδοτικότητας του συγκεκριμένου εργοστασίου (30,62%). Όταν το γράφημα συγκρίνεται με τη μελέτη VTT (Εικόνα 30 και Εικόνα 31), τα δεδομένα κόστους διαφέρουν. Ο λόγος μπορεί να είναι ότι τα δεδομένα κόστους στη μελέτη VTT περιλαμβάνουν ξήρανση, γεγονός που αυξάνει σημαντικά το κόστος κεφαλαίου. Ωστόσο, δεν είναι δυνατόν να δοθούν περαιτέρω διευκρινίσεις, δεδομένου ότι δεν υπάρχουν διαθέσιμες λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με το επενδυτικό κόστος στη μελέτη VTT.



Εικόνα 33. Δεδομένα ειδικού κόστους επένδυσης σε σχέση με την παραγωγική ικανότητα (MW_{th} LHV) 5 διαφορετικών εργοστασίων πυρόλυσης.

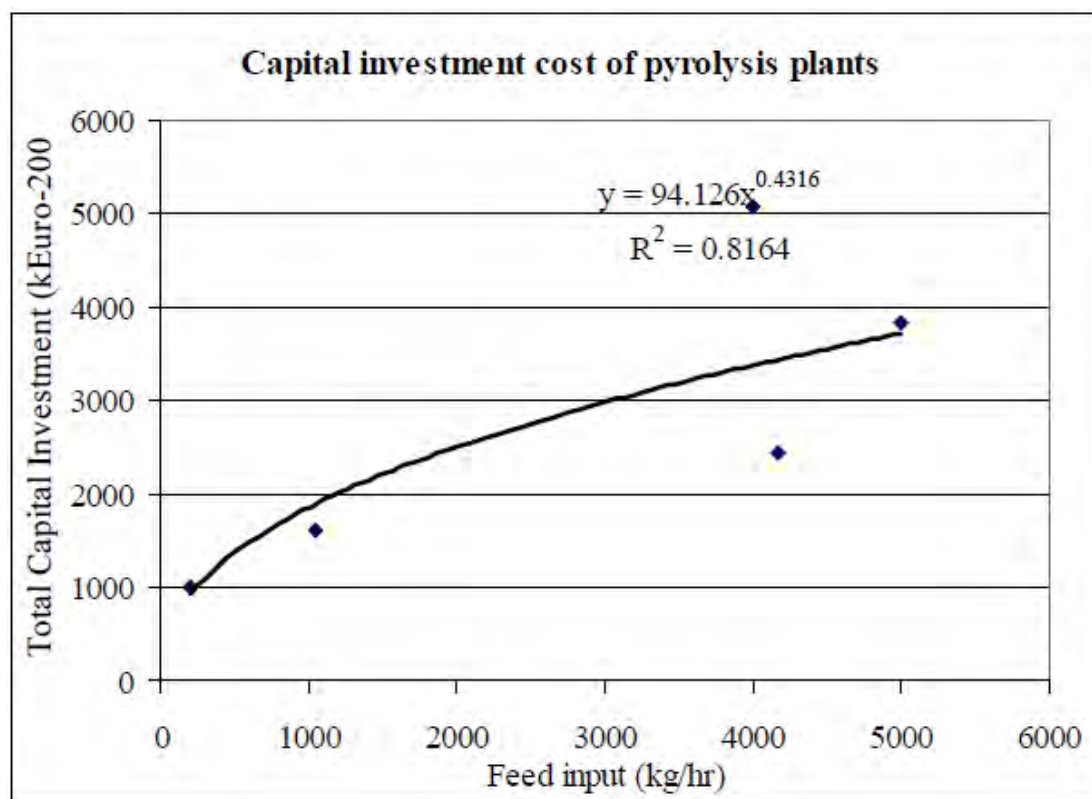
Πηγή: (Bridgwater AV, 1993)

Όταν το συνολικό κόστος επένδυσης κεφαλαίου έναντι της ποσότητας πρώτης ύλης καταγράφεται σε γράφημα (Εικόνα 34), λαμβάνεται μια νέα εξίσωση (**εξίσωση 2**), διαφορετική από αυτή των (Bridgwater A.V, 2002). Διαφορετικές μέθοδοι υπολογισμού μπορεί να προκαλέσουν αυτή τη διαφορά. Οι (Bridgwater A.V, 2002) έχουν συλλέξει κάποια κανονικοποιημένα κόστη εγκατάστασης για μια σειρά συστημάτων ταχείας πυρόλυσης και αεριοποίησης, ενώ στη μελέτη αυτή δημιουργείται ένα νέο γράφημα από κόστη επενδύσεων πέντε διαφορετικών εργοστασίων πυρόλυσης.

Από την άλλη πλευρά, στη μελέτη της Shell, ακολουθήθηκε μια απλούστερη προσέγγιση (Calis HPA, 2002). Το επενδυτικό κόστος για το σύστημα πυρόλυσης

υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον συντελεστή κλίμακας. Ένας συντελεστής κλίμακας 0.6 έγινε αποδεκτός για εγκαταστάσεις πυρόλυσης. Για παράδειγμα, ένα μέγιστο μέγεθος επενδυτικού κόστους εγκατάστασης 10 ton/hr προέκυψε από το σύστημα 2 ton/hr, το οποίο ήταν υπό κατασκευή και για το οποίο εκτιμήθηκε τιμή στα 2,27 εκατ. Ευρώ. Το κόστος εγκατάστασης ενός εργοστασίου 10 ton/hr υπολογίστηκε στα 5,96 εκατ. Ευρώ για το 2002 (6,19 εκατ. € 2004) (Calis HPA, 2002). Όταν υπολογίζεται μια εγκατάσταση 10 ton/hr σύμφωνα με την **Εξίσωση 1**, το συνολικό κόστος εγκατάστασης υπολογίζεται στα 12,25 εκατ. € 2000 (13,36 εκατ. € 2004) ενώ υπολογίζεται στα 5,01 εκατ. €, 2004 από την **Εξίσωση 2**.

Είναι σχετικά δύσκολο να αποσαφηνιστούν οι λόγοι για τις διαφορές που υπάρχουν στα κόστη χωρίς να γνωρίζουμε τις λεπτομερείς πληροφορίες που σχετίζονται με τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται στις μελέτες αυτές. Μπορεί να προέρχονται από τα χαρακτηριστικά του εργοστασίου πυρόλυσης, τους αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται και γενικά τον ορισμό των εγκαταστάσεων πυρόλυσης. Σε περίπτωση που τα στοιχεία κόστους του εργοστασίου πυρόλυσης περιλαμβάνουν και τα έξοδα ξηραντήρα, είναι εύλογο να ληφθούν τέτοια στοιχεία υψηλού κόστους. Ένα άλλο σημείο, το οποίο πρέπει να τονιστεί, είναι ότι το συνολικό κόστος εγκατάστασης που αναφέρεται στη μελέτη του Bridgwater είναι διαφορετικό από το συνολικό κόστος επένδυσης του εργοστασίου. Απαιτεί προσαρμογή για τους τόκους και τον πληθωρισμό.



Εικόνα 34.Συνολικό κόστος επένδυσης κεφαλαίου έναντι πρώτης ύλης ($\text{ton}_{\text{dry}}/\text{hr}$) 5 διαφορετικών εγκαταστάσεων πυρόλυσης.

Πηγή: (Bridgwater AV, 1993)

$$TCI_{k\text{€}2004} = 94.126 * Q_{dry}^{0.4316} \quad \text{Εξίσωση 2}$$

4.2 Τεχνοοικονομική εκτίμηση άλλων μεθόδων επεξεργασίας βιομάζας

Εκτός από τη μέθοδο της πυρόλυσης καθώς και κάποιες άλλες τεχνολογίες επεξεργασίας βιομάζας, οι οποίες περιεγράφηκαν νωρίτερα στο κεφάλαιο της πυρόλυσης, υπάρχουν και άλλες 2 τεχνολογίες επεξεργασίας βιομάζας, πολύ σημαντικές, όπως είναι η Φρύξη (Torrefaction) αλλά και η Πελλετοποίηση (Pelletisation), για τις οποίες θα γίνει, συνοπτικά, μια τεχνική και οικονομική ανάλυση, και στο επόμενο μέρος του κεφαλαίου να γίνει και η σύγκριση της οικονομικής ανάλυσης των τεχνολογιών αυτών με αυτή της πυρόλυσης.

Φρύξη (Torrefaction)

Η φρύξη είναι μια τεχνολογία θερμικής προ-επεξεργασίας που εκτελείται σε ατμοσφαιρική πίεση χωρίς οξυγόνο. Χρησιμοποιούνται θερμοκρασίες μεταξύ 200 και 300°C, όπου παράγεται ένα στερεό ομοιόμορφο προϊόν με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και υψηλή θερμιδική αξία σε σύγκριση με την ακατέργαστη βιομάζα.

Παρόλο που η φρύξη είναι σε πρώιμο στάδιο, αρκετές μελέτες δείχνουν ότι η φρύξη αυξάνει την ενεργειακή πυκνότητα, την υδρόφοβη φύση και τις ιδιότητες αλέσεως της βιομάζας. Η βιομάζα που έχει υποστεί φρύξη, περιέχει συνήθως το 70% του αρχικού βάρους και το 90% του αρχικού ενεργειακού περιεχομένου. Η απορρόφηση υγρασίας της βιομάζας που έχει υποστεί φρύξη είναι πολύ μικρή, κυμαινόμενη από 1% έως 6%.

Καταστάσεις και προϊόντα της Φρύξης

Η διαδικασία φρύξης αποτελείται από τις αρχικές φάσεις θέρμανσης, προ-ξηράνσης, μετα-ξηράνση και ενδιάμεσης θέρμανσης. Πάνω από τους 200°C, συμβαίνει η αντίδραση φρύξης και ξεκινάει η αφαίρεση των πτητικών στοιχείων της βιομάζας. Τέλος, το στερεό προϊόν ψύχεται σε θερμοκρασία μικρότερη των 200°C, η οποία διεργασία τερματίζει τη διαδικασία αυτή.

Κατά τη διάρκεια της φρύξης, η βιομάζα χάνει σχετικά περισσότερο οξυγόνο και υδρογόνο σε σύγκριση με τον άνθρακα. Στη συνέχεια, η θερμιδική αξία του

προϊόντος αυξάνεται. Η καθαρή θερμογόνος δύναμη της βιομάζας που έχει υποστεί φρύξη κυμαίνεται μεταξύ 18–23MJ/kgLHV_{5(dry)} ή 20–24MJ/kgHHV_{6(dry)}.

Η απορρόφηση υγρασίας της στεγνής βιομάζας είναι αρκετά περιορισμένη λόγω των αντιδράσεων αφυδάτωσης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της φρύξης. Η καταστροφή ομάδων OH στη βιομάζα με αντιδράσεις αφυδάτωσης προκαλεί την απώλεια της ικανότητας σχηματισμού δεσμών υδρογόνου με νερό. Επιπλέον, σχηματίζονται μη πολικές ακόρεστες δομές που καθιστούν την βιομάζα που έχει υποστεί ξήρανση υδροφοβική. Η στεγνή βιομάζα, επίσης, γίνεται πιο πορώδης με ογκομετρική πυκνότητα 180-300 kg/m³, ανάλογα με την αρχική πυκνότητα βιομάζας και τις συνθήκες ξήρανσης. Είναι πιο εύθραυστη καθώς χάνει τη μηχανική αντοχή της, καθιστώντας ευκολότερη την άλεση ή την κονιορτοποίηση.

Συμπίεση στεγνής βιομάζας (βιομάζα που έχει υποστεί πελλετοποίηση και φρύξη, TOP)

Όπως περιεγράφηκε προηγουμένως, η στεγνή βιομάζα είναι ένα πορώδες προϊόν με χαμηλή πυκνότητα. Είναι εύθραυστο, γεγονός που το καθιστά σχετικά εύκολο να αλεστεί. Ωστόσο, η μειωμένη μηχανική αντοχή και ο αυξημένος σχηματισμός σκόνης, λόγω της χαμηλής ογκομετρικής πυκνότητας, καθιστούν μια πιο επιθυμητή πυκνότητα. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν εξετάζεται η μεταφορά της σε μεγάλες αποστάσεις. Στα εργαστήρια ECN, η πυκνότητα μάζας του πέλλετ στεγνής βιομάζας μετρήθηκε σε περίπου 22 MJ / kg, ενώ η ενεργειακή πυκνότητα φτάνει τα 18 GJ / m³. Αν και αυτή η ενεργειακή πυκνότητα είναι μικρότερη από εκείνη του άνθρακα (20,4 GJ / m³), είναι 20% υψηλότερη από τα εμπορικά πέλλετς. Συνεπώς, ο συνδυασμός ξήρανσης και πελλετοποίησης (TOP) προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα όταν λαμβάνεται υπόψη η μεταφορά της βιομάζας. Η πίεση που απαιτείται για την πυκνότητα αυτή, πρέπει να υποδιπλασιαστεί στους 225 °C, ενώ η κατανάλωση ενέργειας για την συμπύκνωση θα μπορούσε επίσης να υποδιπλασιαστεί σε σχέση με την πελλετοποίηση της βιομάζας.

Οικονομική Ανάλυση

Η οικονομική αξιολόγηση βασίζεται σε εκτιμήσεις των απαιτούμενων ετήσιων επενδύσεων καθώς και του συνολικού κόστους παραγωγής. Η συνολική κεφαλαιακή επένδυση υπολογίζεται χρησιμοποιώντας το συνδυασμό εκτιμήσεων βασισμένων στον παραγωγικό δυναμικό και των τιμών των προμηθευτών των κύριων στοιχείων

εγκατάστασης του εργοστασίου. Οι ροές, η θερμική επιβάρυνση, ο εξοπλισμός ισχύος και οι αναλογίες δυναμικότητας χρησιμοποιούνται στην εκτίμηση της δυναμικότητας. Οι εκτιμήσεις βάσει εξοπλισμού γίνονται σύμφωνα με λεπτομερείς σχεδιαστικούς υπολογισμούς. Η μέγιστη δυναμικότητα μιας μοναδικής γραμμής διεργασίας φθοράς εκτιμάται περίπου στα 50-60 kton / παραγωγική ικανότητα, που αντιστοιχεί σε παραγωγή καυσίμου 30-40MW. Το κόστος επένδυσης κεφαλαίου μιας παραγωγικής διαδικασίας 60 kton εκτιμάται σε 5,2-7,5Μ€. Περίπου το 39% του κόστους περιλαμβάνει το κόστος εγκατάστασης, ενώ το 31% περιλαμβάνει το κόστος εξοπλισμού. Όταν εξαιρείται το κόστος τροφοδοσίας, το συνολικό κόστος παραγωγής της βιομάζας που έχει υποστεί ξήρανση υπολογίζεται να είναι της τάξεως των 40-56 €/τόνο.

Πελλετοποίηση (Pelletisation)

Η πελλετοποίηση μπορεί να οριστεί ως ξήρανση και συμπίεση βιομάζας υπό υψηλή πίεση για την παραγωγή κυλινδρικών τεμαχίων συμπιεσμένης βιομάζας. Τα πέλλετες έχουν μικρότερο όγκο και υψηλότερη ογκομετρική πυκνότητα ενέργειας σε σύγκριση με τα μικροκομμένα και λεπτοκομμένα ξύλα και ως εκ τούτου είναι πιο αποδοτικά για την αποθήκευση, την αποστολή και ενεργειακή μετατροπή της βιομάζας. Η πελλετοποίηση όχι μόνο παράγει ένα ομοιόμορφο και σταθερό καύσιμο, αλλά και ελαχιστοποιεί την ποσότητα της παραγόμενης σκόνης. Ένα άλλο πλεονέκτημα της πελλετοποίησης είναι ότι επιτρέπει την ελεύθερη ροή, πράγμα που διευκολύνει τον χειρισμό του υλικού και τον ρυθμό ελέγχου της ροής σημαντικά για τις εργασίες φόρτωσης και εκφόρτωσης.

Η παραγωγή πέλλετ απαιτεί μικρά σωματίδια πρώτης ύλης, μέγιστο 3-20 mm και περιεκτικότητα σε υγρασία κάτω από 10-15%. Πάντως, η πελλετοποίηση με έμβολο μπορεί να χειριστεί έως και 20% περιεκτικότητα σε υγρασία. Η πελλετοποίηση γίνεται σε θερμοκρασία περίπου 150 °C. Το νερό παίζει σημαντικό ρόλο στην πυκνότητα. Εάν η πρώτη ύλη είναι είτε πολύ ξηρή είτε πολύ υγρή, η πίεση που απαιτείται για την συμπίκνωση αυξάνεται δραματικά. Στην πραγματικότητα, η περιεκτικότητα σε υγρασία 10-25% της ακατέργαστης βιομάζας θεωρείται βέλτιστη. Έτσι, η πρώτη ύλη θερμαίνεται στους 50-100 °C για να μαλακώσει την λιγνίνη και να ληφθεί η επιθυμητή περιεκτικότητα σε υγρασία και σε περίπου 150 °C εφαρμόζεται μηχανική συμπίκνωση.

Τα παραγόμενα πέλλετ έχουν μια καθαρή θερμιδική τιμή στην περιοχή των 16-18 MJ / kg. Η πραγματική τιμή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα σε υγρασία που κυμαίνεται μεταξύ 5% και 10% (Πίνακας 24)

Variables	Unit	Value
Size		
Diameter	mm	6-10
Length	mm	10-13
Energy content	MJ/kg	16,9-18,0
Moisture content	%	7-12
Ash content	%	2
Bulk density	Kg/m ³	650-700
Space demand	m ³ /ton	1,5

Πίνακας 23. Χαρακτηριστικά των ξύλινων πέλλετ (πριονίδια, ξυλάκια κοπής και σκόνες λείανσης ξύλου ως πρώτες ύλες).

Βελτιώσεις στην τεχνολογία πελλετοποίησης

Επί του παρόντος, υπάρχουν δύο διαφορετικές διαδικασίες, υπό ανάπτυξη, προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα των πέλλετ και να μειωθεί η κατανάλωση ενέργειας κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πελλετοποίησης. Η πρώτη από αυτές ονομάζεται steam explosion, η οποία είναι μια διαδικασία όπου η βιομάζα επεξεργάζεται σε θερμό ατμό (180 έως 240 ° C), υπό πίεση (1 έως 3,5 MPa), και στο τέλος έχουμε την ταχεία αποσυμπίεσή της που έχει ως αποτέλεσμα τη ρήξη της άκαμπτης δομής των ινών της. Η διαδικασία αυτή δοκιμάστηκε σε μια μονάδα επίδειξης. Ο στόχος είναι να παράγονται πέλλετ τα οποία είναι πολύ πιο σκληρά, έχουν μεγαλύτερο ειδικό βάρος (πυκνότητα όγκου 850 kg / m³) και είναι λιγότερο ευαίσθητα στην υγρασία. Η έρευνα διεξάγεται στη Νορβηγία στο Cambi Bioenergi Vestmarka. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η διαδικασία προεπεξεργασίας αυξάνει την απόδοση των πέλλετ 100%. Ωστόσο, το εργοστάσιο στη Νορβηγία είναι ένα

πρωτότυπο εργοστάσιο, δεν είναι ακόμα εμπορικό και τα οικονομικά δεδομένα δεν είναι διαθέσιμα.

Η δεύτερη τεχνολογία έχει αναπτυχθεί από την ιταλική εταιρεία EcoTre System. Σε αυτή τη νέα τεχνολογία, η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας κυμαίνεται μεταξύ 0,025 και 0,045 kWh / kg, ανάλογα με τον τύπο του ξύλου. Η διαδικασία λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες (55-60 °C) και χωρίς καθόλου πρόσθετα. Το κύριο πλεονέκτημα αυτού του συστήματος είναι η απλότητα και το χαμηλότερο επενδυτικό κόστος. Ο πελλετοποιητής σε αυτή τη διαδικασία μπορεί να χειριστεί βιομάζα με περιεκτικότητα υγρασίας 30-35%, πράγμα που σημαίνει ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας απλός ξηραντήρας ή και να μην απαιτείται καθόλου ξηραντήρας. Η κατανάλωση ενέργειας και το επενδυτικό κόστος μειώνονται σημαντικά. Η κατανάλωση ενέργειας ενός περιστροφικού στεγνωτηρίου τυμπάνων αναφέρεται σε περίπου 20kWh/ton.

Οικονομική αξιολόγηση

Χρησιμοποιούνται ως δεδομένα αναφοράς δεδομένα κόστους διεργασίας πέλλετ 24.000 ton_{pellet}/yr. Επιπλέον, τα δεδομένα κόστους που προκύπτουν από την απλόποιηση, έτσι ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση. Το συνολικό κόστος επένδυσης ενός εργοστασίου 24.000 ton_{pellet} /yr υπολογίζεται ότι κυμαίνεται από 2Μ€-2,6Μ€. Σε άλλη μελέτη, το κόστος επένδυσης ενός εργοστασίου 80.000 ton_{pellet}/yr έχει δοθεί ως 5,9Μ€. Έτσι, το κανονικοποιημένο συγκεκριμένο επενδυτικό κόστος κυμαίνεται από 0,15-0,25Μ€ / MW_{th (input)}.

4.3 Σύγκριση διαδικασιών

Η τεχνική και η οικονομική σύγκριση της πυρόλυσης με τις διεργασίες φρύξης, TOP και πελλετοποίησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 25 και στον Πίνακα 26.

Πίνακας 24. Τεχνική σύγκριση διεργασιών προεπεξεργασίας φρύξης, TOP, πυρόλυσης και πελλετοποίησης.

Feedstock	Unit	Torrefaction	TOP Process		Pyrolysis	Pelletisation	
		Woodcuttings chips	Sawdust ¹	Green wood chips	Clean wood waste ²	Sawdust	Green wood chips
Input Cap.	MW _{th}	25	25	25	25	25	25
Moist. content	%wt	50%	57%	57%	--	57%	57%
LHV a.r	MJ/kg	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
Product type		Torr. biomass	Pellets	Pellets	Bio-oil	Pellets	Pellets
Product m.c.	%wt	3	5-1	5-1	20-30 (~22%)	10-7	10-7
Product LHV-ar	MJ/kg	19,9	19,9-21,6	19,9-21,6	17	15,8	15,8
Mass density	Kg/m ³	230	750-850	750-850	1200	500-650	500-650
Energy density (bulls)	GJ/m ³	4,6	14,9-18,4	14,9-18,4	20-30 ³	7,8-10,5	7,8-10,5
Production capacity	MWth	24	24,63	24,12	16,5	23,48	23,05
Thermal efficiency ³	LHV	96,1%	98,5%	96,5%	66%	93,9%	92,2%
Net efficiency ⁴		92,3%	93,7%	90,8%	64% ⁵	87%	84%

Τα στοιχεία που παρατηρούμε από τον Πίνακα 25 είναι:

1. Το πριονίδι είναι γενικά γνωστό για την σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα του σε υγρασία (περίπου 35%), ωστόσο σε αυτή τη μελέτη τα περιεχόμενα υγρασίας και το ενεργειακό περιεχόμενο προέρχονται από τη βιβλιογραφία του ECN (Bergman PCA, 2004).
2. Ξύλο πεύκης 3mm, υπολείμματα πριονιδιού από προμηθευτή αποβλήτων ξύλου, λεύκα, οξιά, άχυρο σιταριού, φλοιό ρυζιού, οξιά και διάφορα οργανικά απόβλητα έχουν μετατραπεί με επιτυχία σε βιο-έλαια.
3. Η θερμική απόδοση υποδεικνύει την απόδοση όπου δεν περιλαμβάνεται η κοινή χρήση (ενεργειακή ικανότητα προϊόντος / ενεργειακή δυναμικότητα τροφοδοσίας).
4. Η καθαρή απόδοση συμπεριλαμβάνει την κοινή κατανάλωση ενέργειας.
5. Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας πυρόλυσης γίνεται αποδεκτή ως 0,0150 Mwe/MWth, σε (Calis HPA, 2002). Υπολογίζεται ότι η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται με απόδοση 40%.

		Torrefaction ¹	TOP process ¹	Pyrolysis	Pelletisation ¹
Specific Capital investment	M€/MWth _{input}	0,17	0,13 (sawdust)	0,19-0,42 ²	0,09 (sawdust)
			0,19 (greenwood)		0,15 (greenwood)
O & M	%	5	5	4 ⁸	5
Production cost ³	€/ton	58	45 (sawdust)	108	41 (sawdust)
			50 (greenwood)		54 (greenwood)
	€/GJ	3,2	2,5	5,86	3,4
Energy-e	kWh/ton	92 ⁴	91 (sawdust)	75 ⁶	129 (sawdust)
			110 (greenwood) ⁵		201 (greenwood) ⁷

Πίνακας 25. Οικονομική σύγκριση διαδικασιών προεπεξεργασίας φρύξης, TOP, πυρόλυσης και πελλετοποίησης.

Τα στοιχεία που παρατηρούμε από τον Πίνακα 25 είναι:

1. Τα δεδομένα λαμβάνονται από τον (Bergman PCA, 2004). Τα δεδομένα κόστους περιλαμβάνουν εξοπλισμό στέγνωσης πρώτης ύλης, τροποποίησης μεγέθους, πελλετοποίησης και ψύξης. Η ταξινόμηση της ενέργειας εισόδου για την φρύξη, την TOP και την πελλετοποίηση είναι 37,5 MWth, 44 MWth και 44 MWth, αντίστοιχα.
2. Τα στοιχεία κόστους προκύπτουν από την μελέτη του περιστρεφόμενου αντιδραστήρα κώνου και από τους υπολογισμούς όπου τα δεδομένα κόστους εξοπλισμού λαμβάνονται κυρίως από τον (Hamelinck CN, 2003). Λεπτομέρειες υπολογισμών κόστους βρίσκονται στο τμήμα Πυρόλυση.
3. Οι παραδοχές για το κόστος παραγωγής βασίζονται στο ότι το κόστος της πρώτης ύλης είναι 0, στον συντελεστή φορτίου 8000 ωρών και στο χρόνο ζωής 10 ετών για τη ξήρανση, στην TOP και στην πελλετοποίηση και σε 15 χρόνια για την πυρόλυση.

4. Η ενεργειακή κατανάλωση της διεργασίας φρύξης του κινούμενου αντιδραστήρα είναι 92 kWh (Bergman, 2005).
5. Τα δεδομένα περιλαμβάνουν την ξήρανση, τη φρύξη, τη μείωση του μεγέθους και την πυκνότητα. Ο πραγματικός ατμός για ξήρανση λαμβάνεται από το αέριο καύσης.
6. Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας είναι αποδεκτή ως 0.0150 Mwe /MWth_(input) και η MWth_(input) γίνεται αποδεκτή ως 25 MWth (Εικ.23) ή σε μονάδα πυρόλυσης 5 τόνων dry/hr. Αυτή η τιμή είναι αποδεκτή ως 40 kWh /ton παροχής στη μελέτη του Hamelinck (2004).
7. Τα δεδομένα περιλαμβάνουν τη διαδικασία στέγνωσης της πρώτης ύλης, την τροποποίηση του μεγέθους της και της πυκνότητας της.
8. Τα δεδομένα λαμβάνονται από τον (Hamelinck CN, 2003).

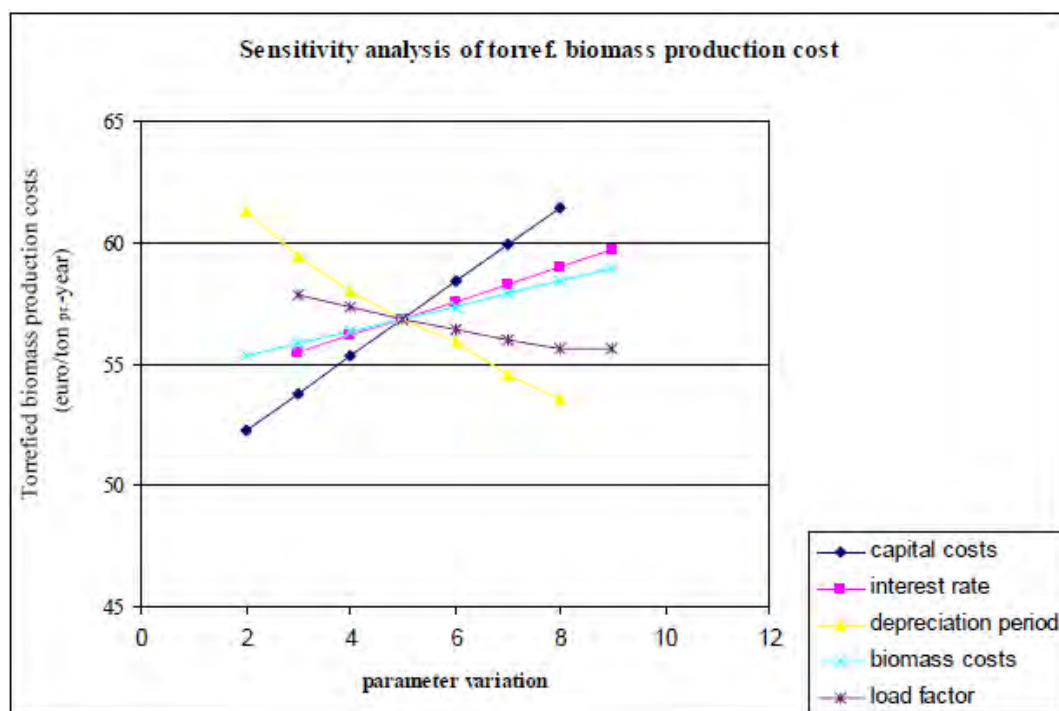
Ανάλυση ευαισθησίας των τεχνολογιών

Αναλύονται οι παράμετροι που επηρεάζουν το κόστος παραγωγής της βιομάζας που έχει υποστεί φρύξη και του βιοελαίου. Στην έννοια του συνολικού κόστους παραγωγής, το κόστος της βιομάζας, το κόστος κεφαλαίου, ο συντελεστής φορτίου, το επιτόκιο και η περίοδος απόσβεσης είναι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά το κόστος παραγωγής. Ως εκ τούτου, διερευνάται η ευαισθησία του κόστους παραγωγής βάσει αυτών των παραγόντων. Ο Πίνακας 27 δείχνει τις παραμέτρους και τα εύρη αυτών των παραμέτρων, στοιχεία τα οποία βρέθηκαν μέσω της μελέτης της υπάρχουσας βιβλιογραφίας των τεχνολογιών αυτών.

Parameters	Torrefied biomass		Biol - oil		Pellet	
	Value	Range	Value	Range	Value	Range
Biomass costs (€/ton _{dry})	20,4	14–32,5	37	30–43	36	20–45
Capital costs (M€)	25	12,5–43,75	3,5	2,75–4	0,24	50%-150%
Discount rate (%)	8	8–18	5	4–10	7	5–15
Load factor (h/year)	8000	7500–8560	7500	7000–8760	7884	7500–8760
Depreciation period (years)	10	6-16	20	10-25	15	10-20

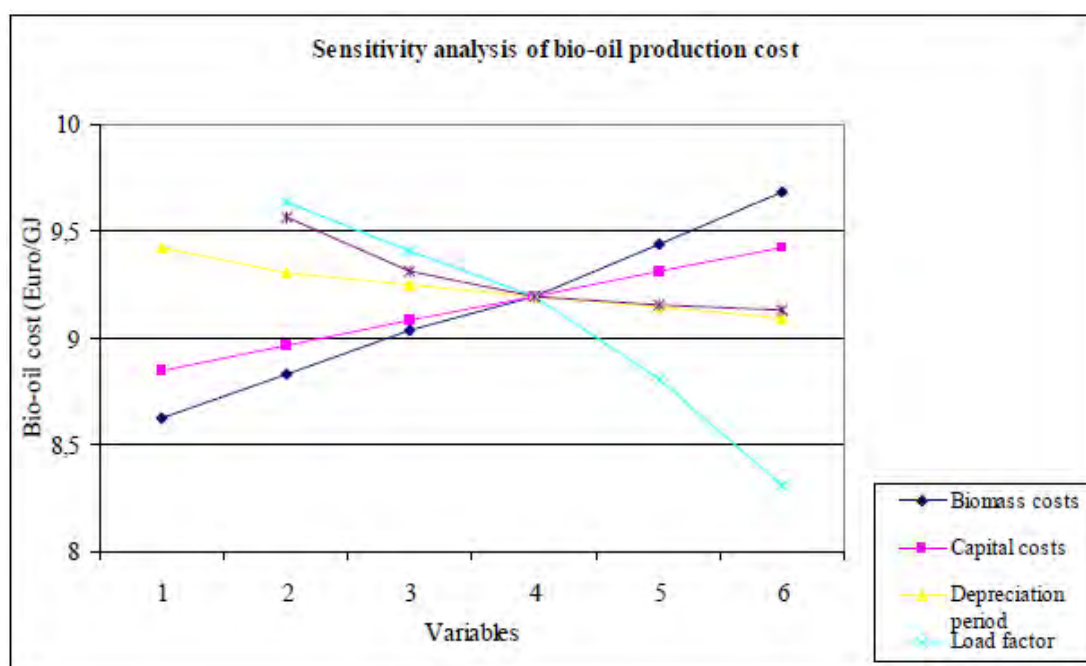
Πίνακας 26. Κύριοι παράμετροι και εύρη για την ανάλυση ευαισθησίας.

Το αυξημένο κόστος παραγωγής βιομάζας μέσω φρύξης είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο στο κόστος κεφαλαίου. Με την αύξηση των επενδύσεων κεφαλαίου κατά 40%, αυξάνεται το κόστος του προϊόντος κατά 17%. Μετά το κόστος κεφαλαίου, το προεξοφλητικό επιτόκιο επηρεάζει το κόστος παραγωγής. Στην πραγματικότητα, το προεξοφλητικό επιτόκιο καθορίζει την απόσβεση του κόστους κεφαλαίου.



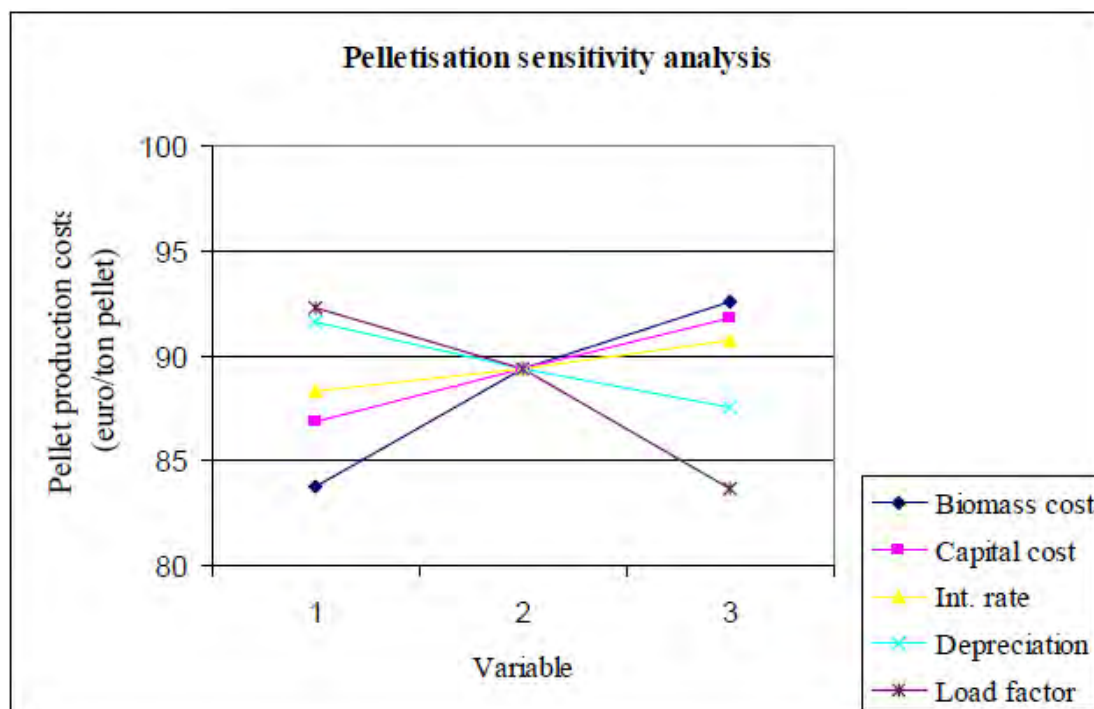
Εικόνα 35. Ανάλυση ευαισθησίας του κόστους παραγωγής βιο-ελαίου
Ευαισθησία της παραγωγής βιομάζας μέσω φρύξης.

Το κόστος παραγωγής βιοελαίων επηρεάζεται σημαντικά από το κόστος της βιομάζας, το κόστος κεφαλαίου και το συντελεστή φορτίου. Όταν η πρώτη ύλη αυξάνεται από 15 €/τόνο σε 50 €/τόνο, το κόστος παραγωγής βιοελαίου αυξάνεται γύρω στο 30%. Το κόστος παραγωγής βιοελαίου επηρεάζεται ελάχιστα από το κόστος επένδυσης κεφαλαίου της μονάδας πυρόλυσης, το οποίο είναι διαφορετικό από το κόστος παραγωγής βιομάζας μέσω ξήρανσης. Ο λόγος μπορεί να είναι ότι η στέγνωση της πρώτης ύλης και η μείωση του μεγέθους δεν περιλαμβάνονται στη διαδικασία πυρόλυσης η οποία αντιπροσωπεύει ένα υψηλό ποσοστό στο συνολικό κόστος κεφαλαίου. Η αύξηση του συντελεστή φορτίου από 80% σε 100% μειώνει το κόστος παραγωγής κατά περίπου 15%. Επομένως το κόστος παραγωγής του βιοελαίου φτάνει σε πλήρες φορτίο μέχρι και τα 8€/GJ.



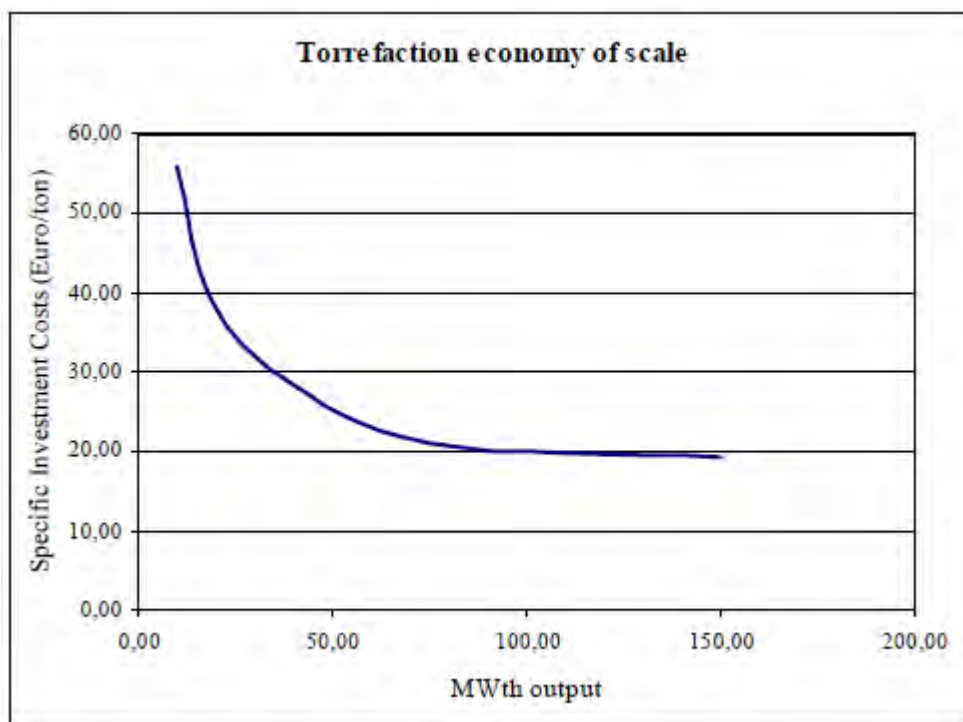
Εικόνα 36. Ανάλυση ευαισθησίας του κόστους παραγωγής βιοελαίου.

Όταν εξετάζεται η διαδικασία πελλετοποίησης, ο συντελεστής φόρτισης μπορεί να μειώσει το κόστος παραγωγής των πέλλετ σε 83 €/τόνο. Όμως ο συντελεστής φορτίου που λαμβάνεται υπόψη είναι μεγαλύτερος από 80%.



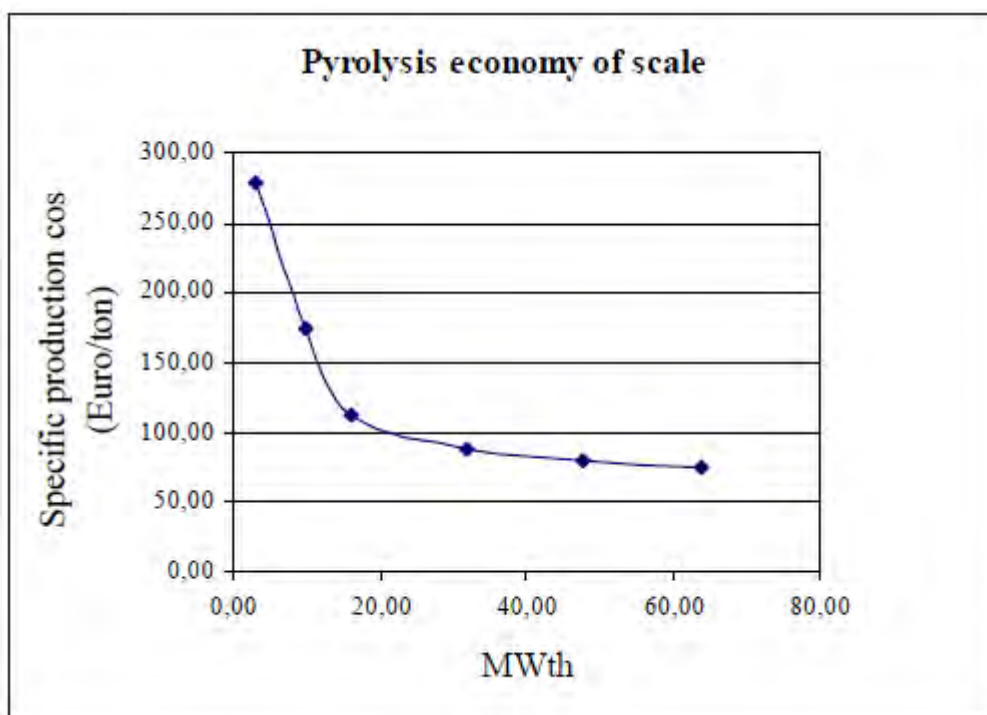
Εικόνα 37. Ανάλυση ευαισθησίας παραγωγής Πέλλετ.

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση είναι η επίδραση κλίμακας. Οι οικονομίες κλίμακας επηρεάζουν σημαντικά το κόστος παραγωγής. Οι διαδικασίες φρύξης και πυρόλυσης είναι πολύ δαπανηρές διαδικασίες, επομένως το κόστος της επένδυσης είναι βασικό για την καθιέρωση του κόστους παραγωγής. Στην Εικόνα 38 παρουσιάζεται η οικονομία κλίμακας των επενδυτικών δαπανών κεφαλαίου. Με δυναμικότητα 40 MWth, το συγκεκριμένο επενδυτικό κόστος είναι σταθερό. Σε αυτή την περίπτωση, χωρητικότητες μεγαλύτερες από 40 MWth δεν μειώνουν το κόστος παραγωγής. Από την άλλη πλευρά, όταν η χωρητικότητα είναι μικρότερη από 40 MWth, το κόστος παραγωγής θα είναι ακριβότερο λόγω υψηλότερων επενδυτικών δαπανών.

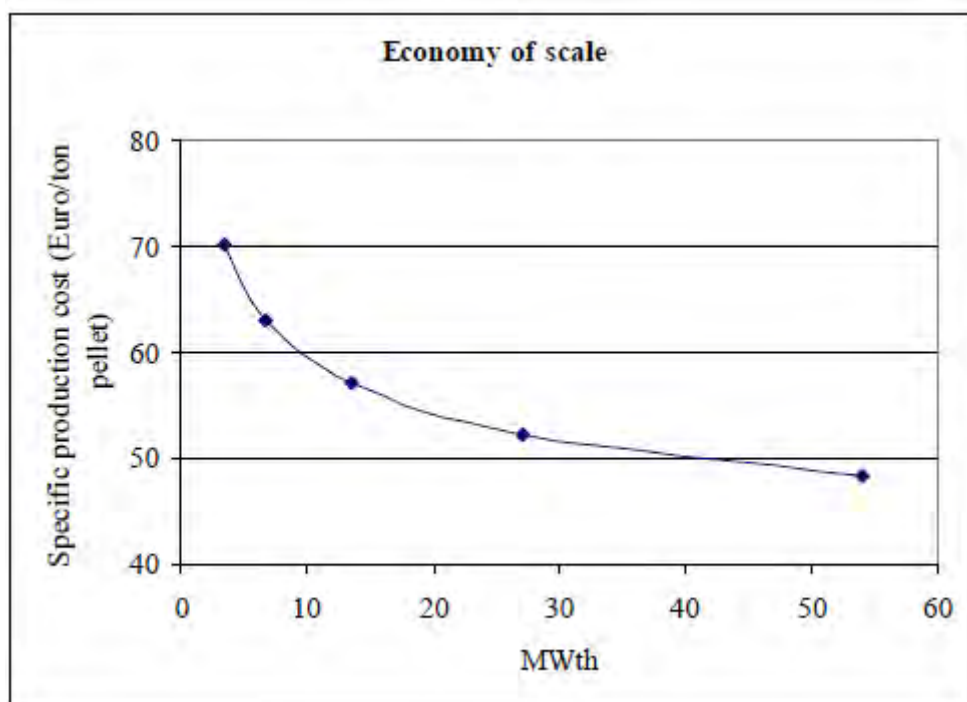


Εικόνα 38. Επιδράσεις της κλίμακας στο κόστος επένδυσης για την φρύξη.

Από την άλλη πλευρά, όταν εξετάζεται η διαδικασία πυρόλυσης, απαιτούνται μικρότερες κλίμακες. Σύμφωνα με την Εικόνα 39, χωρητικότητες μεγαλύτερες από 20-25 MWth δεν ωφελούνται πολύ από τις οικονομίες κλίμακας. Για τη διαδικασία πελλετοποίησης, η οικονομία κλίμακας αυξάνει σε χωρητικότητες άνω των 20 MW.



Εικόνα 39. Επίδραση της κλίμακας στο κόστος παραγωγής βιοελαίου.



Εικόνα 40. Επιπτώσεις της κλίμακας στο κόστος παραγωγής πέλλετ.

4.4 Τεχνολογίες τελικής Μετατροπής

Ο στόχος αυτού του κεφαλαίου είναι να προσδιοριστούν οι επιπτώσεις των βιοελαίων πυρόλυσης στην τελική φάση της μετατροπής όσον αφορά την τεχνολογία και την οικονομία. Σε αυτή τη μελέτη, η βιομάζα θεωρείται τελικά ότι χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αλλά και για την παραγωγή καυσίμων. Ως εκ τούτου, εξετάζονται η καύση, η σύν-καυση, ο ολοκληρωμένος κύκλος συνδυασμένης αεριοποίησης βιομάζας (BIGCC) και οι τεχνολογίες Fischer Tropsch.

Τα δεδομένα κόστους που εξετάζονται στην παρούσα μελέτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 28.

	Unit	Bigcc ¹	FB-Combustion ²	Co-firing ³	EF gasification ⁴
Base scale	MW _{th}	105	200	100	1000
Maximum scale	MW _{th}	408	200	100	-
R factor		0,61	0,77	0,7	0,5
Efficiency	%	57	35	40	71%
Life time	Year	25	25	10	25
Total capital req.	M€	90	124	16,7	41-45
Spec. Capital req.	M€/MW _{th-input}	0,86	0,62	0,16	0,041-0,045
O & M	%	4	4	0	4

Πίνακας 27. Στοιχεία κόστους για το τελικό στάδιο μετατροπής

Από τον Πίνακα 28 παρατηρούμε:

1. Τα δεδομένα κόστους λαμβάνονται από τον (Faaij A, 1998)
2. Τα δεδομένα βασίζονται στη μελέτη του (Dornburg, 1999)
3. Τα στοιχεία βασίζονται στη μελέτη του (Hamelinck CN, 2003). Τα επιπλέον (μη καύσιμα) κόστη για το φορτίο άνθρακα αναφέρονται ως 13,7 € / MWhLHV για πέλλετ και 6,3 € / MWhLHV για βιοκαύσιμα πυρόλυσης . Το κόστος αυτό γίνεται αποδεκτό ως κόστος κεφαλαίου και τα κόστη λειτουργίας και συντήρησης (O&M costs) αποδέχονται ως 0. Η υποτίμηση πραγματοποιείται για 10 χρόνια.
4. Η επένδυση ενός αεριοποιητή εξαναγκασμένης ροής περιλαμβάνει σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου και ψυγείο syngas. Το κόστος επένδυσης αυξάνεται κατά 10% όταν η πρώτη ύλη είναι στερεή (Calis HPA, 2002).

4.4.1 Επιπτώσεις της βιομάζας που υποβλήθηκε σε επεξεργασία στα συστήματα αεριοποίησης

Στην περίπτωση του βιοελαίου, το τμήμα προεπεξεργασίας πρέπει να προσαρμοστεί ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του. Στην πραγματικότητα, το μέγεθος δεν είναι πλέον απαραίτητο και το σύστημα τροφοδοσίας μπορεί να είναι παρόμοιο με τα συστήματα τροφοδοσίας υγρών καυσίμων αντί εκείνων που είναι κατάλληλα για στερεά τροφοδοσία.

4.4.2 Επιπτώσεις της προεπεξεργασμένης βιομάζας στην καύση

Η αντιδραστικότητα της ξεραμένης βιομάζας στην καύση αξιολογήθηκε στο ECN (Bergman PCA, 2004). Σε αυτή τη μελέτη, παρατηρήθηκε ότι η μετατροπή σε άνθρακα της ξεραμένης βιομάζας είναι συγκρίσιμη με εκείνη του τεμαχισμένου ξύλου και σημαντικά καλύτερη σε σύγκριση με τον χαμηλού ή υψηλού ρευστού άνθρακα (Bergman PCA, 2004).

Στην περίπτωση της καύσης βιοελαίου, η ποιότητα του επηρεάζει σημαντικά την απόδοση καύσης. Στην πραγματικότητα, όταν η ποιότητα του λαδιού είναι κακή, ακόμη και οι τροποποιήσεις στον καυστήρα και το λέβητα δεν μπορούν να είναι αρκετές. Οι σημαντικότερες παράμετροι για την καύση βιοελαίου είναι το ιξώδες του ρευστού, η περιεκτικότητα του σε νερό και ακατέργαστα σωματίδια, η πρώτη ύλη, η "ηλικία" του βιοελαίου και η ποσότητα μεθανόλης (μέχρι 10% κ.β.) (Pyne, 2005). Η προσθήκη μεθανόλης ομογενοποιεί τα έλαια κακής ποιότητας και μειώνει τις εκπομπές σωματιδίων.

Οι επιδράσεις της ποιότητας των βιοελαίων πυρόλυσης στην καύση συνοψίζονται παρακάτω (Pyne, 2005):

- μπορεί να προκαλέσει εμπλοκή στη γραμμή τροφοδοσίας λόγω της ποικίλης αντιδραστικότητας των συστατικών του ελαίου,
- η "ηλικία" και / ή η ομοιογένεια των βιοελαίων μπορεί να δώσουν ανομοιόμορφη καύση,
- η μεθανόλη ομοιογενοποιεί το κακής ποιότητας πυρολυτικό έλαιο και βελτιώνει την καύση του,
- Η αύξηση της περιεκτικότητας του πυρολυτικού ελαίου σε νερό προκαλεί μείωση των εκπομπών NO_x, αλλά από την άλλη αυξάνει τις εκπομπές σωματιδίων και αιθάλης.

Το υψηλό ιξώδες του βιοελαίου προκαλεί παρεμπόδιση του σωλήνα καυστήρα και η υψηλή περιεκτικότητα σε νερό του καθιστά ελάχιστα δυνατή την ανάφλεξη (Gansekoete E., 2000). Ανεξαρτήτως, λοιπόν, από τη διαδικασία προεπεξεργασίας της βιομάζας, κυρίως δηλαδή της τροποποίησης του μεγέθους της, έχουμε επίσης το φιλτράρισμα και την προθέρμανσή της.

Φιλτράρισμα

Το έλαιο φιλτράρεται για να φτάσει ένα μέγιστο μέγεθος σωματιδίων 40 μm . Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για το φιλτράρισμα πρέπει να είναι από ανοξείδωτο χάλυβα, λόγω των διαβρωτικών χαρακτηριστικών του βιοελαίου. Σύμφωνα με μια μελέτη που έγινε από τους (Gansekoete E., 2000), ακολουθούν οι εξής παρατηρήσεις σχετικά με το φιλτράρισμα:

1. Το όλο σύστημα πρέπει να καθαριστεί με μεθανόλη μετά το φιλτράρισμα.
2. Τα βιοέλαια με ιξώδες μικρότερο από 30 cSt (mm^2/s) δεν χρειάζεται να προθερμαθούν.

Προθέρμανση του βιοελαίου

Μετά το στάδιο φιλτραρίσματος, το βιοέλαιο προετοιμάστηκε για καύση σε σταθερή θερμοκρασία σε μια συσκευή θέρμανσης και ανάδευσης στη μελέτη δοκιμής BTG. Η θερμοκρασία προθερμάνσεως ρυθμίστηκε περίπου στους 60 °C, ανάλογα με την ποιότητα του βιοελαίου. Οι δοκιμές που διενεργήθηκαν από την BTG έδειξαν ότι η προθέρμανση του σωληνώματος φλόγας για την επίτευξη θερμοκρασίας τοιχώματος πάνω από τους 500 °C είναι πολύ σημαντική για την σταθερή καύση βιοελαίου. Επιπλέον, η προθέρμανση του βιοελαίου έως και 60-70 °C βελτιώνει την καύση.

Για μια σταθερή καύση βιοελαίου, ο σωλήνας φλόγας πρέπει να προθερμαθεί για να φτάσει σε θερμοκρασίες τοιχωμάτων άνω των 500 °C.

Μια άλλη πειραματική μελέτη πραγματοποιήθηκε από τους (Juste G. L., 2000) για να αναλυθεί η ευφλεκτότητα του ελαίου πυρόλυσης. Η μελέτη αυτή έδειξε επίσης ότι πρέπει να γίνουν ορισμένες σημαντικές τροποποιήσεις στο σύστημα έγχυσης του αεροστροβίλου λόγω του υψηλού ιξώδους του βιοελαίου. (Suurs, 2002)

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία έγινε μια Τεχνική και Οικονομική Αξιολόγηση των Διεργασιών Πυρόλυσης Βιομάζας. Ανακεφαλαιώνοντας τα συμπεράσματα που βγάλαμε κατά την διάρκεια αυτής της μελέτης, παρατηρούμε ότι:

- Η χημική σύσταση και η σύνθεση της βιομάζας παίζει ρόλο στις ενεργειακές αποδόσεις και κατανομές προϊόντων και δεν παρατηρείται αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών αυτών. Καθώς η περιεκτικότητα σε κυτταρίνη του μίγματος μειώνεται, η απόδοση του άνθρακα αυξάνει και οι αποδόσεις υγρού και αερίου μειώνονται.
- Η περιεκτικότητα σε τέφρα και σε υγρασία αποτελούν κύριοι παράγοντες για την επιλογή της πρώτης ύλης. Η υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα επιδρά αρνητικά στην ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας, καθώς αποτελεί όπως και η υγρασία, μη καύσιμη ύλη. Η έλλειψή τους αυξάνει την θερμογόνο δύναμη της βιομάζας.
- Ο κυριότερος παράγοντας για τον καθορισμό ενεργειακών αποδόσεων και κατανομής προϊόντων είναι η επιλογή της διεργασίας πυρόλυσης και όχι τόσο ο τύπος της βιομάζας.
- Το κύριο προϊόν της γρήγορης πυρόλυσης είναι το βιοέλαιο και της αργής το βιοεξανθράκωμα.
- Η γρήγορη πυρόλυση ευνοεί τις υψηλές ενεργειακές αποδόσεις και τα υψηλά οικονομικά οφέλη ενώ η αργή πυρόλυση περιορίζει τις εκπομπές σε διοξείδιο του άνθρακα.
- Τα εξανθρακώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσρόφηση οργανικών και ανόργανων ρύπων που υπάρχουν στο έδαφος και στο νερό.
- Το βιοέλαιο είναι καύσιμο ομοιογενές, μπορεί να αναβαθμιστεί σε προϊόν υψηλής αξίας και να αεριοποιηθεί.
- Το πιο θετικό στοιχείο της πυρόλυσης ως μέθοδος προεπεξεργασίας βιομάζας είναι ότι τα υγρά προϊόντα που παράγονται μπορούν είτε να αποθηκευτούν είτε να μεταφερθούν εύκολα. Λόγω του σχετικά υψηλού ενεργειακού περιεχομένου και της επίσης υψηλής πυκνότητας του όγκου που έχουν, η μεταφορά των προϊόντων μπορεί να είναι οικονομικά συμφέρουσα σε σύγκριση με τη μεταφορά pellet. Επιπλέον,

όταν εξετάζεται το τελικό στάδιο μετατροπής, η μετατροπή του βιοελαίου σε ενέργεια υποτίθεται ότι είναι ευκολότερη από ότι η μετατροπή των pellet.

- Όταν εξετάζεται η περίπτωση κεφαλαιουχικής επένδυσης της τεχνολογίας πυρόλυσης, υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των στοιχείων κόστους που υπάρχουν στην επιστημονική βιβλιογραφία. Αυτή η παραλλαγή θα μπορούσε να εξηγηθεί, λόγω του ότι χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές τεχνολογίες. Ωστόσο, τα δεδομένα κόστους από την ίδια πηγή ήταν ασυνεπή. Ως εκ τούτου, σε αυτή τη μελέτη, εξετάστηκαν δύο σενάρια, ένα με χαμηλό και σχετικά υψηλό επενδυτικό κόστος κεφαλαίου. Ανάλογα με αυτά τα σενάρια, οι εκτιμήσεις κόστους παραγωγής υγρών πυρόλυσης κυμαίνονται μεταξύ 6-12 € / GJHHV στις συνθήκες της Δυτικής Ευρώπης.
- Η αποτελεσματικότητα των διεργασιών της φρύξης, της TOP (φρύξη σε συνδυασμό με την πελλετοποίηση) και της πελλετοποίησης είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σύγκριση με την τεχνολογία πυρόλυσης όσον αφορά την θερμική και την καθαρή απόδοση.
- Οι οικονομίες κλίμακας διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο συγκεκριμένο επενδυτικό κόστος κεφαλαίου. Η τεχνολογία πυρόλυσης επωφελείται από την οικονομία κλίμακας σε μικρές δυναμικότητες. Πάνω από 25 MWth, τα πλεονεκτήματα οικονομίας κλίμακας εξαφανίζονται για πυρόλυση. Σε αντίθεση με την φρύξη και την πελλετοποίηση, που τα πλεονεκτήματα των οικονομιών κλίμακας χάνονται για εγκαταστάσεις δυναμικότητας άνω των 35-40 MWth.

Βιβλιογραφία

1. A.V.Bridgwater. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, σσ. 68-94.
2. Ahmad, M., Lee, S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J., Yang, J., & Ok, Y. (2012). Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell- derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*, 118, σσ. 536-544.
3. Ahmad, M., Lee, S., Ok, Y., Lim, J., Lee, S., Cho, J., . . . Hashimoto,, H. (2014). Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar. *EXAFS spectroscopy and chemical extractions*, 95, σσ. 433-441.
4. Antal, M. (1983). *Advances in Solar Energy Vol.2*. New York.
5. Antal, M. J., & Gronli, M. (2003). The art, science and technology of charcoal production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(8), σσ. 1619-1640.
6. Balat, M. (2008, 2 27). Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 3: Reactions of Liquefaction. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* , σ. 649.
7. Basu, P. (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. ELSEVIER.
8. Beesley, L., & Marmiroli, M. (2011). The immobilization and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution*, 159, σσ. 474-480.
9. Beesley, L., Jiménez, E., & Eyles, J. (2010). Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, 158, σσ. 2282-2287.
10. Bergman PCA, B. A. (2004). *Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass*. Rome.
11. BEST Energies Inc. (2009). *BEST Energies web site*. (BEST Energies Inc) Ανάκτηση από <http://www.bestenergies.com/companies/bestpyrolysis.html>

12. Bhatia, K., Huppi, K., Spangler, G., Siwarski, D., Iyer, R., & Magrath, I. (1993). Point mutations in the c-Myc transactivation domain are common in Burkitt's lymphoma and mouse plasmacytomas. *Nat. Genet.*, 5, σσ. 56-61.
13. Biomass Energy Centre. (2008). *Biomass Energy Centre website*. Ανάκτηση από http://www.biomassenergycentre.org.uk/portal/page?_pageid=73,1&_dad=portal&_schschema=PORTAL
14. Bridgwater A.V, T. A. (2002). *A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion*. Birmingham.
15. Bridgwater AV, E. G. (1993). *An assessment of thermochemical conversion systems for processing biomass and refuse*. Birmingham.
16. Bridgwater, A., & Peacocke, G. (2000). Fast Pyrolysis Processes for Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, σσ. 1-73.
17. Brown, R. (2009). Biochar for environmental management. *Science and technology*, σσ. 127-146.
18. BROWNSORT, P. (2009). *BIOMASS PYROLYSIS PROCESSES*:. Edinburgh: University of Edinburgh, Master of Science Thesis.
19. C. Brown, R., & Holmgren, J. (2009). *Fast Pyrolysis and Bio-Oil*.
20. Calis HPA, H. J. (2002). *Technical and economic feasibility of large scale synthesis gas production in the Netherlands from imported biomass feedstock- a strategic decision analysis study*. Netherlands.
21. Canadell, J., Le Quere, C., Raupach, M., Field, C., Bruinenhuis, E., Ciais, P., . . . Marland, G. (2007). Contributions to accelerating atmospheric CO₂. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 104(47), σσ. 18866-18870.
22. Cao, X., & Harris, W. (2010). Properties of dairy manure - derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour. Technology*, 101, σσ. 5222-5228.
23. CERTH, & IVALSA. (2012). *BISYPLAN handbook*.
24. Choppola, G., Bolan, N., Mallavarapu, M., Chen, Z., & Naidu, R. (2012). The influence of biochar and black carbon on reduction and bioavailability of chromate in soils. *Journal of Environmental Quality*, 41, σσ. 1-10.

25. Cope, C., Webster, D., & Sabatini, D. (2014). Arsenate adsorption onto iron oxide amended rice husk char. *Science of the Total Environment*, σσ. 488-489, 554-561.
26. Costa, M. (2003). Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 188, σσ. 1-5.
27. Das, P., Ganesh, A., & Wangikar, P. (2004). Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. *Biomass Bioenergy*, 27.
28. DEFRA. (2009). *Guidelines to Defra / DECC's GHG Conversion Factors for Company Reporting*. Ανάκτηση από <http://www.defra.gov.uk/environment/business/reporting/pdf/20090717guidelines-ghg-conversion-factors.pdf>
29. Demirbas, A. (2010). *Green Energy And Technology Biorefineries for Biomass Upgrading Facilities*. London.
30. Demirbas, A., & Arin, G. (2002). An Overview of Biomass Pyrolysis. *Energy Sources*, 24, σσ. 471-482.
31. Di Blasi, C., Branca, C., & D'Errico, G. (2000). Degradation characteristics of straw and washed straw. *Thermochimica Acta*, 364, σσ. 133-142.
32. Dinesh, M., Charles, P., Philip, H., & Steele. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, σσ. 848-889.
33. Ding, W., Dong, X., Ime, I., Gao, B., & Ma, L. (2014). Pyrolysis temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars. *Chemosphere*, 105, σσ. 68-74.
34. Dong, X., Ma, L., & Li, Y. (2011). Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. *Journal of Hazardous Materials*, 190, σσ. 909-915.
35. Downie, A., Klatt, P., & Munroe, P. (Bioenergy 2007 Conference). *Slow pyrolysis: Australian demonstration plant successful on multi-feedstocks*. Filand: 2007.
36. Dynamotive Energy Systems Corporation. (1999). *BioTherm™ - a system for continuous quality, fast pyrolysis biooil*. Fourth Biomass Conference of the Americas. Ανάκτηση από <http://www.biooil.ru/docs/1999OaklandBiomassPaper.pdf>

37. Dynamotive Energy Systems Corporation. (2009). *Dynamotive web site Corporate Presentation-Biomass into Synthetic Fuels*. Ανάκτηση από <http://www.dynamotive.com/wp-content/themes/dynamotive/pdf/09.06.02-French-Delegation-Visit.pdf>
38. Elliott, D. (1994). Water, alkali and char in flash pyrolysis oils. *Biomass and Bioenergy*, 7, σσ. 179-185.
39. Ensyn Corporation. (2009). *Ensyn Corporation web site*. Ανάκτηση από <http://www.ensyn.com/tech.htm> 17.08.09
40. Eom, Y., Kim, J.-Y., Lee, S., Cho, T.-S., Yeo, H., & Choi, J. (2013). Comparison of pyrolytic products produced from inorganic-rich and demineralized rice straw (*Oryza sativa* L.) by fluidized bed pyrolyzer for future biorefinery approach. *Bioresour. Technol.*, 128, σσ. 664-67.
41. Essig, M., Richards, G., & Schenck, E. (1989). *Cellulose and Wood Chemistry and Technology*. New York.
42. F. Trippe, R. Stahl, M. Frohling, F. Schultmann, & E. Henrich. (2011). Techno-economic assessment of gasification as a process step within biomass-to-liquid (BtL) fuel and chemicals production. *Fuel ProCessing Technology*, 92(11), σσ. 2169-2184.
43. Faaij A, M. B. (1998). *Long term perspectives of biomass integrated gasification/combined cycle (BIG/CC) technology; costs and electricity efficiency*. Utrecht.
44. Feldmann, H., Chol, P., Conkle, H., & Charhan , S. (1981). Biomass as a Non Fossil Fuel Source. *Symposium Series No. 144*, 144.
45. Fellet, G., Marchiol, L., Vedove, G., & Peressotti, A. (2011). Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere*, 83, σσ. 1262-1267.
46. Fendorf, S., Wielinga, B., & Hansel, C. (2000). Chromium transformations in natural environments: the role of biological and abiological processes in chromium(VI) reduction. *International Geology Review*, 188, σσ. 1-5.
47. Fitz, W., & Wenzel, W. (2002). Arsenic transformations in the soil-rhizosphere- - planta system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology*, 99, σσ. 259-278.
48. Ganesh, A. (1990). *Studies on Characterisation of Biomass for Gasification*. Ph.D Thesis, New Delhi.

49. Gansekoele E., W. B. (2000). *Scaling – up and operation of a flash pyrolysis system for bio-oil production and application on the basis of rotating cone technology*. Rostock.
50. Gray, M. R., Corcoran, W. H., & Gavalas, G. R. (1985). Pyrolysis of a wood-derived material. Effects of moisture and ash content. *ACS Publications*, 24(3), σσ. 646-651.
51. Hamelinck CN, S. R. (2003). *International bioenergy transport costs*. Utrecht.
52. Henrich, E.Forschungszentrum Karlsruhe GmbH. (2007). *The status of the FZK concept*. Warsaw, Poland: Summer School, University of Warsaw.
53. Hornung, A., Apfelbacher, W., Koch, W., Linek, A., Sagi, S., Schoner, J., . . . Lenzi, F. (2006). *Thermo-chemical conversion of straw - Haloclean intermediate pyrolysis 17th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis*.
54. IBI. (2013). *News from the International Biochar Initiative*. International Biochar Initiative.
55. Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Pullammanappallil, P., & Cao, X. (2012). Removal of heavy metal from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology*, 110, σσ. 50-56.
56. IPCC. (2006). *IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories Volume 2, Chapter2*. .
57. Ippolito, J., Strawn, D., Scheckel, K., Novak, J., Ahmedna, M., & Niandou, M. (2012). Macroscopic and molecular investigations of copper sorption by a steam-activated biochar. *Journal of Environmental Quality*, 41, σσ. 1150-1156.
58. Jenkins, B., Bakker, R., & Wei, J. (1996). On the properties of washed straw. *Biomass Bioenergy*, 10.
59. Juste G. L., M. J. (2000). Preliminary test on combustion of wood derived fast pyrolysis oils in a gas turbine combustor. Στο *Biomass and Bioenergy* (σσ. 119-128).
60. Khan, S., Wang, N., Reid, B., Freddo, A., & Cai, C. (2013). Reduced bioaccumulation of PAHs by *Lactuca sativa* L. grown in contaminated soil

- amended with sewage sludge and sewage sludge derived biochar. *Environmental Pollution*, 175, σσ. 64-68.
61. Lang, R. J., & Neavel, R. C. (1982). Behaviour of calcium as a steam gasification catalyst. *Fuel*, 61(7), σσ. 620-626.
 62. Lehmann, J., Gaunt, J., & Rondon, M. (2006). Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review. *Springer Link*, 11(2), σσ. 403-427.
 63. Lenton, T., & Vaughan, N. (2009). The radiative forcing potential of different climate. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 9, σσ. 2559-2608.
 64. Li, L., Quinlivan, P., & Knappe, D. (2002). Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 40, σσ. 2085-2100.
 65. Liu, P., Liu, W.-J., Jiang, H., Chen, J.-J., Li, W., & Yu, H.-Q. (2012). Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 121, σσ. 235-240.
 66. Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S., & Qiu, R. (2012). Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Research*, 46, σσ. 854-862.
 67. M Ringer, V Putsche, & J Scahill. (2006). Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis.
 68. Madorsky, S. L., Hart, V. E., & Strana, S. J. (1956). *Res. Natl. Bur. Stand.*, σ. 343.
 69. Marimon, N. (2010). Integrated sustainability analysis of innovative uses of forest biomass. Bio-oil as an energy vector. Ph.D thesis. Barcelona.
 70. McCarl, B., Peacocke, C., Chrisman, R., Kung, C.-C., & Sands, R. (2009). Economics of biocharproduction, utilization and greenhouse gas offsets. *Biochar for Environmental Management*(19).
 71. Meier, D., Scholl, S., Klambert, H., & Markgraf, J. (2007). *Practical results from PYTEC's biomass-to-oil (BTO) process with ablative pyrolyser and diesel CHP plant. In: Bridgwater AV (ed) Bio€ - success and visions for bioenergy.* Newbury: CPL Scientific Publishing Service Ltd.
 72. Mistry, P., Mouat, A., Campbell, K., & Howes, P. (2008). *The Evaluation of Energy from Biowaste Arisings and Forest Residues in Scotland.*

Glengarnock, UK: AEA Energy & Environment, report for SEPA.

Ανάκτηση από

http://www.sepa.org.uk/waste/waste_publications/idoc.ashx?docid=f27bd8f1-4789-4b6d-9be2-a88c9f552512&version=-1

73. Mohan, D., Rajput, S., Singh, V., Steele, P., & Pittman, C. (2011). Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green compost. *Journal of Hazardous Materials*, 188, σσ. 319-333.
74. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y., & Pittman, C. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource Technology*.
75. Namgay, T., Singh, B., & Singh, B. (2010). Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, , Pb and Zn to maize (*Zea mays* L.). *Australian Journal of Soil Research*, 48, σσ. 638-647.
76. Oasmaa, A., & Meier, D. (2005). Norms and Standards for Fast Pyrolysis Liquids: 1. Round Robin Test. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2(73).
77. Onay, O. (2003). Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. *Renewable Energy*, 28.
78. Osman, E. A. (1982). Study of the effects of ash chemical composition and additives on fusion temperature in relation to slag formation during gasification of biomass.
79. Oudenhoven, S., Westerhof, R., Aldenkamp, N., Brilman, D., & Kresten, S. (2013). Demineralization of wood using wood-derived acid: towards a selective pyrolysis process for fuel and chemicals production. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 103, σσ. 112-118.
80. Pan, J., Jiang, J., & Xu, R. (2013). Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars. *Journal of Environmental Sciences*, 25, σσ. 1957-1965.
81. Park, J., Choppola, G., Bolan, N., Chung, J., & Chuasavathi, T. (2011). Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant Soil*, 348, σσ. 439-451.
82. Pattiya, A., Chaow-u-thai, A., & Rittidech, S. (2013). The Influence of Pretreatment Techniques on Ash Content of Cassava Residues. *Int. J. Green Energy*, 10.

83. Peters MS, T. K. (1990). *Plant design and economics for chemical engineers*. Singapore.
84. Polti, M., Atjián, M., Amoroso, M., & Abate, C. (2011). Soil chromium bioremediation: synergic activity of actinobacteria and plants. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65, σσ. 1175-1181.
85. Prakash, N., & Karunanithi, T. (2008). Kinetic Modeling in Biomass Pyrolysis-A Reviw. *Journal of Applied Sciences Research*, 4(12), σσ. 1627-1636.
86. Pro-Natura. (2008). Fighting climate change with green charcoal and increasing agricultural productivity. Ανάκτηση από http://www.pronatura.org/archives/200812_GreenCharcoal_en.pdf
87. Pyne. (2005). Ανάκτηση από http://www.pyne.co.uk/?_id=73
88. Qiu, Y., Zheng, Z., zhou, Z., & Sheng, G. (2009). Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresource Technology*, 100, σσ. 5348-5351.
89. Radlein, A., & Kingston, A. (2007). *The potential role of Agrichar in the Commercialization of Dynamotive's Fast Pyrolysis Process*", *International Agrichar Initiative Conference, 2007*. Ανάκτηση από http://www.biochar-international.org/images/Agrichar_May2,_2007_Presentation-Radlein.pdf
90. Raveendran, K., Anuradda, G., & Kartic , C. (1994). Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel*, 74.
91. Raveendran, K., Anuradda, G., & Kartic, C. K. (1996). Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, 75.
92. Ringer, M., Putsche, V., & Scahill, J. (2006). *Large scale pyrolysis: a technology assessment and economic analysis*. National Renewable Energy Laboratory.
93. Saeed, A., Akhter , M., & Iqbal, M. (2005). Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology*, 45, σσ. 25-31.
94. Saha, B., & Orvig, C. (2010). Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews*, 254, σσ. 2959-2972.
95. Saidak, T. (2001). *University of Calgary advances pyrolysis project*. Magnum Group Internatiolan INC.

96. Samsuri, A., Sadegh-Zadeh, F., & Seh-Bardan, B. (2013). Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, σσ. 981-988.
97. Shafizader, F. (1968). *Adv. Carbohydrate Chem.* 1968, 23, 419. Στο 23 (σ. 419).
98. Shah, A., Darr, M., Dalluge, D., Medic, D., Webster, K., & Brown, R. (2012). Physicochemical properties of bio-oil and biochar produced by fast pyrolysis of stored single-pass corn stover and cobs. *Bioresource Technology*, 125, σσ. 348-352.
99. Sheng, G., Yang, Y., Huang, M., & Yang, K. (2005). Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. *Environmental Pollution*, 134, σσ. 457-463.
100. Sinha, S., Jhalani, A., Ravi, M. R., & Ray, A. (2000). Modelling of Pyrolysis in Wood: A Review. *SESI*, 35(1), σσ. 41-62.
101. Solantausta, Y. (2001). *Techno-economic assessment, the Finish case study*.
102. Srivastava, S., & Thakur, I. (2006). Evaluation of bioremediation and detoxification potentiality of *Aspergillus niger* for removal of hexavalent chromium in soil microcosm. *Soil Biology and Biochemistry*, 38, σσ. 1904-1911.
103. Stathl, R. (2004). Definition of a standard biomass. *Renewable fuels for advanced power trains*.
104. Stefanidis, S. D., Heracleous, E., Patiaka, D. T., Kalogiannis, K. G., Michailof, C. M., & Lappas, A. A. (2015). Optimization of bio-oil yields by demineralization of low quality biomass. *Biomass and Bioenergy*, 83, σσ. 105-115.
105. Suurs, R. (2002). *Long distance bioenergy logistics*. Utrecht.
106. Tang, J., Zhu, W., Kookana, R., & Katayama, A. (2013). Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 116, σσ. 653-659.
107. Thorney, P., Upham, P., Huang, Y., Rezvani, S., Brammer, J., & Rogers, J. (2009). Integrated assessment of bioelectricity technology options. *ELSEVIER Energy Policy*, 38, σσ. 890-903.

108. Titirici, M.-M., Thomas, A., & Antonietti, M. (2007). Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem? *New Journal of Chemistry*, 31, σσ. 787-789.
109. Tong, X.-J., Li, J.-Y., Yuan, J.-H., & Xu, R.-K. (2011). Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws. *Chemical Engineering Journal*, 172, σσ. 828-834.
110. Uchimiya, M., Klasson, K., Wartelle, L., & Lima, I. (2011). Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere*, 82, σσ. 1431-1437.
111. Uchimiya, M., Wartelle, L., Lima, I., & Klasson, T. (2010). Sorption of deisopropylatrazine on broiler litter biochar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, σσ. 12350-12356.
112. Usman, A., Lee, S., Awad, Y., Lim, K., Yang, J., & Ok, Y. (2012). Soil pollution assessment and identification of hyperaccumulating plants in chromated copper arsenate (CCA) contaminated sites Korea. *Chemosphere*, 87, σσ. 872-878.
113. V. Francescato, E. Antonini, & and others. (2008). Wood Fuels Handbook, Production, Quality Requirements, Trading. AIEL-Italian Energy Association.
114. Velden, M. V., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., & Dewil, R. (2010). Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *ELSEVIER Renewable Energy*, 35, σσ. 232-242.
115. Xu, Y., & Chen, B. (2013). Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 146, σσ. 485-493.
116. Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion & Management*, σσ. 651-671.
117. Yang, J., Skogley, & Ok, Y. (2011). Carbonaceous resin capsule for vapor-phase monitoring of volatile monoaromatic hydrocarbons in soil. *Soil and Sediment Contamination.*, 20, σσ. 205-220.
118. Zanzi, R., Bai, X., Capdevila, P., & Bjornbom, E. (2001). Pyrolysis of biomass in Presence of steam for preperation of activated carbon, Liquid and

- gaseous products. *6th World Congress of Chemical Engineering*. Melbourn, Australia.
119. Zimmerman, A. (2010). Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). *Environmental Science and Technology*, 44, σσ. 1295-1301.
120. A.V. Bridgwater, A.J. Toft, & J.G. Brammer. (2002). A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, σσ. 181-248.
121. Αγραφιώτη, Ε. (2014). *Παραγωγή Εξανθρακώματος από Βιομάζα για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές*. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.
122. Ζαμπανιώτου, Α. (2006). Διερεύνηση της θερμοχημικής μετατροπής βιομάζας για παραγωγή βιοκαυσίμων. *8ο Συνέδριο για τις Ήπιες Μορφές Ενέργειας*. Θεσσαλονίκη.
123. Ζερβός, Α. (2008). *Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας*. Αθήνα.
124. Φούντη, Μ. (2005). *Θεωρία Καύσης και Συστήματα Καύσης*. Αθήνα.