

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ
ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΩΤΕΡΗΣ
ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ
ΔΥΝΑΜΗΣ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ**

ΑΠΟ

ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΥ ΑΝΤΩΝΙΟ-ΡΑΦΑΗΛ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
ΑΝΤΩΝΙΟΣ ΝΑΖΟΣ

ΜΕΛΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ:
**ΠΑΠΑΠΟΣΤΟΛΟΥ ΧΡΙΣΤΙΑΝΑ
ΖΑΦΕΙΡΑΚΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2022

Copyright 2022, Αντώνιος-Ραφαήλ Τριανταφύλλου

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο/ή κάτωθι υπογεγραμμένος/ή..... ΣΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΥ ΑΝΤΩΝΙΟΣ -ΡΑΦΑΗΛ
του ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ....., με αριθμό μητρώου 461445902
φοιτητής/τρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Μηχανικών του
Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Ο/ή Δηλών/ούσα



ΣΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΥ ΑΝΤΩΝΙΟΣ-ΡΑΦΑΗΛ

Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

Υπογραφές τριμελούς επιτροπής εξέτασης:

.....

ΑΝΤΩΝΙΟΣ ΝΑΖΟΣ

.....

ΠΑΠΑΠΟΣΤΟΛΟΥ ΧΡΙΣΤΙΑΝΑ

.....

ΖΑΦΕΙΡΑΚΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

Ευχαριστίες

Πρώτα από όλα θέλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή Αντώνιο Νάζο , ο οποίος μου έδειξε την εμπιστοσύνη του και μου έδωσε την δυνατότητα να κάνω την διπλωματική μου πάνω σε ένα θέμα το οποίο είναι αρκετά ενδιαφέρον και θα απασχολήσει τόσο την χώρα μας σε εθνικό όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο .Αυτό το θέμα αφορά τον τομέα της βιομάζας, δίνοντας έμφαση στις τεχνολογίες για την βελτιστοποίηση της θερμογόνου δύναμης της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Ήταν πάντα διατεθειμένος και πρόθυμος να με βοηθήσει όποτε αυτό ήταν απαραίτητο. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Παπαποστόλου Χριστιάνα και τον Ζαφειράκη Δημήτριο για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Εισαγωγή

Από πρόσφατες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί παρατηρήθηκε πως μέρα με την μέρα τα αποθέματα των συμβατικών καυσίμων λιγοστεύουν παγκοσμίως και σε συνδυασμό με τα περιβαλλοντικά προβλήματα που έχουν δημιουργηθεί από την χρήση τους όπως αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα, οδήγησε τα έθνη στο να χρησιμοποιήσουν τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας καθώς και πιέζει την επιστημονική κοινότητα παγκοσμίως να ασχοληθεί με την εύρεση μεθόδων που θα βοηθήσουν των αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η χρήση των βιοκαυσίμων στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα είναι χαμηλότερη από όσο αναμένονταν εξαιτίας του υψηλότερου κόστους σε αντίθεση με αυτά των συμβατικών καυσίμων. Η επιφάνεια της γης όπως και οι πόροι οι οποίοι βρίσκονται τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό της επιφάνειας της γης είναι περιορισμένοι. Οι αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις θα είναι δύσκολο να καλυφθούν από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) στο εγγύς μέλλον, και αντ' αυτού, το υψηλό κόστος παραγωγής, αποθήκευσης και διανομής υδρογόνου έχει μειώσει σημαντικά την ανάπτυξη του υδρογόνου..

Συνεπώς είναι πάρα πολύ σημαντικό , για το προσεχές μέλλον, να εκμεταλλευτούν την διαθέσιμη ποσότητα φυσικών πόρων που έχει απομείνει για καλύτερη απόδοση.. Ωστόσο υπάρχει μια τεράστια απειλή, που είναι η σπατάλη και η κατάχρηση ενέργειας και ενεργειακών πόρων σε όλα τα επίπεδα. Συγκεκριμένα στις μέρες μας, ο τρόπος με τον οποίο ζούμε και η καθημερινότητά μας στηρίζεται στην ενεργειακή απόδοση, φαίνεται απαραίτητη η ανάγκη πραγματοποίησης παραγωγής ενέργειας χαμηλού κόστους, επιτάχυνσης της ανάπτυξης και υιοθέτησης αποδοτικών διαδικασιών παραγωγής ενέργειας και μείωσης της επιβάρυνσης για το περιβάλλον. Το τελευταίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό γιατί σχετίζεται αναπόφευκτα με την παραγωγή και χρήση ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Η χρήση τόσο της βιομάζας όσο και της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, σε έθνη τα οποία έχουν μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων βιομάζας , έχουν την δυνατότητα να παράγουν ενεργεία προκειμένου να μπορούν να καλύψουν τις ενεργειακές τους ανάγκες. Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, που το μεγαλύτερο μέρος της αποτελείται από αγροτικά και δασικά απόβλητα, αποτελούν μια τεράστια πηγή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, βιοκαυσίμων και χημικών ενώσεων μεγάλης ενεργειακής αξίας. Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα στην δομή της συμπεριλαμβάνει τρία βασικά συστατικά, τους υδατάνθρακες κυτταρίνη και ημικυτταρίνη και το φαινολικό πολυμερές λιγνίνη, αποτελείται από δομή μικροϊών. Μια από τις πιο κύριες μεθόδους για τη χρήση της που υπάρχουν είναι από τις βιοχημικές οδούς που καταλήγουν στην παραγωγή βιοαιθανόλης μέσω των σταδίων της προεπεξεργασίας βιομάζας, της ενζυματικής υδρόλυσης γλυκόζης που περιέχει κυτταρίνη και της αλκοολικής ζύμωσης που έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή βιοαιθανόλη. Η χρήση της βιομάζας καθώς επίσης και της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, ως βιοκαύσιμα σε έθνη τα οποία έχουν μεγάλη συγκέντρωση υπολειμμάτων βιομάζας, Μπορεί ακόμη και να βοηθήσει στην ενεργειακή και οικονομική ισορροπία. Ωστόσο, σε χώρες όπου η συγκέντρωση υπολειμμάτων βιομάζας δεν είναι υψηλή, η χρήση αυτής της υπολειμματικής βιομάζας μπορεί να βοηθήσει στην οικονομική ισορροπία κάθε μονάδας.

Σε αυτή την διπλωματική εργασία θα αναφέρουμε αναλυτικά μεθόδους με τους οποίους μπορούμε να αξιοποιήσουμε σωστά την θερμογόνο δύναμη της Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας, με την οποία θα μπορέσουμε να καλύψουμε τις ανάγκες που έχουμε σε ενέργεια(θερμική, ηλεκτρική κ.α.) μέσα από την γεωργική ύλη και τα δασικά υπολείμματα. Επιπλέον θα σχολιάσουμε τις μεθόδους με τους οποίους μπορούμε να αξιοποιήσουμε την Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, προκειμένου να δούμε ποια μέθοδος μας επιφέρει καλύτερα ενεργειακά αποτελέσματα χωρίς να είναι παράλληλα και τόσο δαπανηρή.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται αναφορά σχετικά με τις τεχνολογίες αξιοποίησης της θερμογόνο δύναμης της Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζας. Αρχικά γίνεται μια αναφορά στην βιομάζα, όπου γίνεται μια περιγραφή σχετικά με το τι ακριβώς είναι η βιομάζα η οποία ορίζεται ως η ύλη που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση. Επιπλέον γίνεται αναφορά στην οικονομική επίδραση που επιφέρει η αξιοποίηση της βιομάζας τόσο σε εθνικό όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο καθώς και εκτενής περιγραφή του διαχωρισμού κατηγοριοποίησης της βιομάζας. Επίσης αναφέρεται στην χρήση της βιομάζας και την αξιοποίησή της. Αναλύονται στη συνέχεια οι μέθοδοι αξιοποίησης της βιομάζας ως καύσιμη ύλη και της θερμογόνου δύναμης στην Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα. Τέλος αναφέρονται οι μέθοδοι ενεργειακής αξιοποίησης της Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζας και σχολιάζονται, προκειμένου να εξαχθούν τα αντίστοιχα συμπεράσματα.

Λέξεις-κλειδιά: βιομάζα , Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα , θερμογόνος δύναμη , λιγνίνη , κυτταρίνη , θερμογόνος δύναμη, μέθοδοι αξιοποίησης βιομάζας, προ κατεργασίες αξιοποίησης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, φρύξη, συμπύκνωση, πελλετοποίηση, μπρικήτες, ξήρανση.

Abstract

In the present dissertation, reference is made to the technologies for the utilization of the calorific value of lignocellulose biomass. First a reference is made to biomass, where a description is made of what exactly biomass is which is defined as matter of biological (organic) origin. In addition to, reference is made to the economic impact of biomass utilization both nationally and globally as well as an extensive description of the biomass categorization separation. It also refers to the use of biomass and its utilization. The methods of utilization of biomass as fuel and calorific value in lignocellulose biomass are then analyzed. Finally, the methods of energy utilization of lignocellulose biomass are mentioned and commented, in order to draw the corresponding conclusions

Keywords: biomass, lignocellulose biomass, calorific value, lignin, cellulose, calorific value, biomass utilization methods, lignocellulose biomass utilization pretreatments, roasting, compaction, pelleting, briquettes, drying.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	3
Περίληψη	4
1.Βιομάζα	8
1.1.1 Οικονομική σημασία βιομάζας.....	10
1.1.2 Βιομάζα στην Ελλάδα.....	12
1.1.3 Η χρήση της βιομάζας.....	13
1.1.4 Φυσικές και χημικές ιδιότητες της Βιομάζας.....	14
1.1.5 Κατηγοριοποίηση βιομάζας.....	15
1.1.6 1η γενιά ενεργειακές καλλιέργειες.....	15
1.1.7 2η γενιά υπολείμματα βιομάζας	16
1.1.8 3η γενιά απόβλητα.....	20
1.1.9 4η γενιά	20
2.Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζας	21
2.1.1 Κυτταρίνη ή Κελλουλόζη.....	23
2.1.2 Ημικυτταρίνη.....	24
2.1.3 Ξυλάνες	25
2.1.4 Μαννάνες	25
2.1.5 Ξυλογλυκάνες	25
2.1.6 Λιγνίνη.....	26
2.1.7.Εκχυλίσιμα συστατικά.....	27
2.1.8 Τέφρα.....	27
2.1.9 Υγρασία.....	27
2.1.10 Προ-επεξεργασία.....	28
2.1.11 Βιοαέριο και Αναερόβια χώνευση.....	28
3.Θερμογόνος δύναμη	33
4. Προ κατεργασίες αξιοποίησης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζα	35
4.1.1 Φυσικές μέθοδοι.....	35
4.1.2 Χημικές μέθοδοι.....	36
4.1.3 Φυσικοχημικές μέθοδοι.....	40
4.1.4 Υδρόλυση.....	42
4.1.5 Αυτοϋδρόλυση.....	43
4.1.6 Απολίγνωση.....	44
5 Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας	45
5.1.1 Απευθείας καύση.....	45
5.1.2 Αεριοποίηση.....	46
5.1.3 Πυρόλυση	46
5.1.4 Ανθρακοποίηση της βιομάζας.....	48
5.1.5 Υγροποίηση.....	49
5.1.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αξιοποίησης της βιομάζας.....	49
6. Διεργασίες βελτιστοποίησης της θερμογόνου δύναμης της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας ..	51
6.1.1 Πελλετοποίηση	51
6.1.2 Ξήρανση.....	54
6.1.3 Συμπύκνωση.....	56
6.1.4 Μπρικέτες.....	58
6.1.5 Φρύξη.....	61

7.Συμπεράσματα.....	67
Βιβλιογραφία	62

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Αναλύσεις TGA	9
Εικόνα 2: Προέλευση βιομάζας.....	19
Εικόνα 3: Δομικές μονάδες κυτταρίνης	23
Εικόνα 4: Βιοχημεία αναερόβια χώνευση.....	31
Εικόνα 5: Αναερόβια χώνευση.....	32
Εικόνα 6: Επεξεργασμένη ελαιοπυρήνα	49
Εικόνα 7: Όξινη υδρόλυση δυο σταδίων.....	50
Εικόνα 8: Πελλετ βιομάζας από Ινδία.....	58
Εικόνα 9: Μπρικέτες.....	60

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Πρωτογενής Παραγωγή από ΑΠΕ για 2004 και 2014 Πρωτογενής Παραγωγή	13
Πίνακας 2: Σχετική αφθονία μεμονωμένων σακχάρων στο κλάσμα υδατανθράκων ξύλου.....	17
Πίνακας 3: Σύσταση φυλλοβόλων, κωνοφόρων δέντρων.....	17
Πίνακας 4: Σύσταση λιγνοκυτταρίνης στην βιομάζα.....	22
Πίνακας 5: Εκπομπές καυσαερίων πελετών ξύλου, πετρελαίου και φυσικού αερίου.....	52
Πίνακας 6: Σύγκριση μη οξειδωτικής και οξειδωτικής φρύξης.....	64

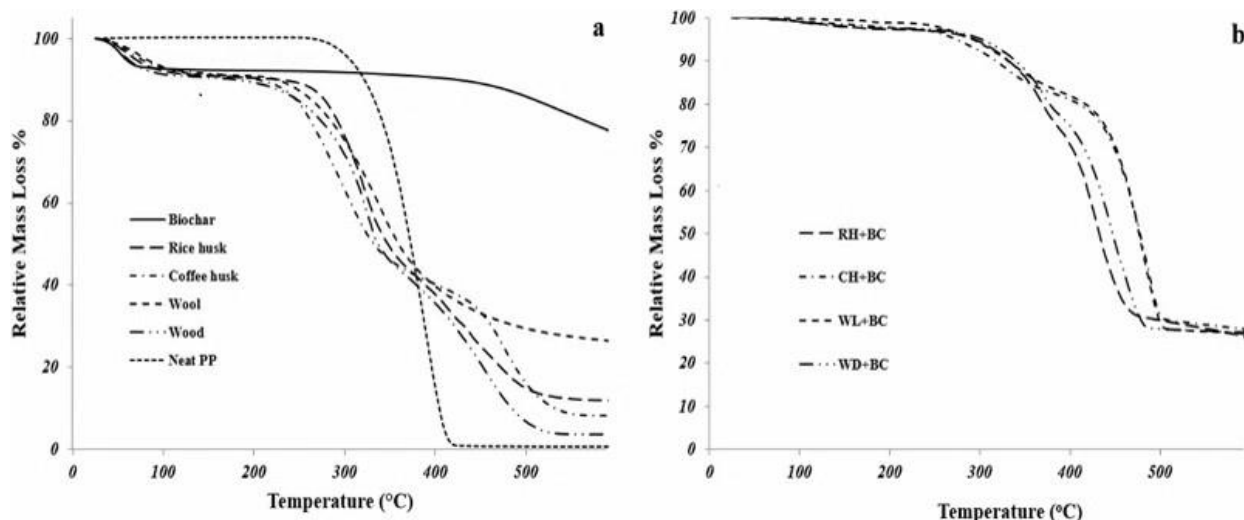
1. Βιομάζα

Η βιομάζα αποτελείται από γεωργικά ή δασικά απόβλητα που θεωρούνται οργανική ύλη [1,2]. Η βιομάζα είναι μια σύνθετη ομάδα οργανικών ενώσεων όπως υδατάνθρακες, λίπη και πρωτεΐνες και μικρές συγκεντρώσεις μετάλλων δηλαδή νάτριο (Na), φώσφορος (P), ασβέστιο (Ca), σίδηρος (Fe) [3] και νερό, μορφή υγρασίας. Τα χημικά αυτά στοιχεία διαχωρίζονται στα βασικά συστατικά των δασικών και γεωργικών υπολειμμάτων και αποτελούν τα εκχυλίσματα, τα συστατικά των εκχυλισμάτων στα οποία συγκαταλέγονται το κυτταρικό τοίχωμα και η τέφρα. Τα εκχυλίσματα όσον αφορά την δομή τους συγκαταλέγονται οι πρωτεΐνες, έλαια, άμυλο και σάκχαρα. Το κυτταρικό τοίχωμα, αποτελεί το κύριο σκελετικό σύστημα που ουσιαστικά διατηρεί ένα φυτό ζωντανό. Η σύνθεση των κυτταρικών τοιχωμάτων αποτελείται κατά κύριο λόγο από υδατάνθρακες με ορισμένα κυτταρικά τοιχώματα να έχουν στην σύστασή τους άμυλο. Το κυτταρικό τοίχωμα εξαρτάται από το φυτό. Οι υδατάνθρακες είναι ουσιαστικά οι ίνες της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης, που είναι τα δομικά στοιχεία, και η λιγνίνη που τους περιβάλλει παίζει ρόλο στην προστασία και τη συγκράτηση αυτών των ινών. Η ξηρή βιομάζα περιέχει άνθρακα (C), υδρογόνο (H) και οξυγόνο (O) σε αναλογία 1:1,4:0,6 με τον γενικό τύπο $[CH_{1.4}O_{0.6}]_n$ [4]. Στην εικόνα 1 βλέπουμε την γραφική απεικόνιση δυο γραφημάτων. Στο πρώτο γράφημα παρουσιάζεται η απώλεια μάζας της βιομάζας μαζί με βιοαπάνθρακες και καθαρές PP σε συνάρτηση με την θερμοκρασία και στο δεύτερο γράφημα παρουσιάζεται η απώλεια μάζας σύνθετων υλικών σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Η βιομάζα αποτελεί Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας (ΑΠΕ), αλλά είναι σημαντική λόγω των ακόλουθων ιδιοτήτων:

- 1) Από πολύ παλιά η βιομάζα χρησιμοποιείται και αξιοποιείται από όλο τον κόσμο παγκοσμίως.
- 2) Η ενέργεια που παράγεται από την βιομάζα επηρεάζεται από τον τύπο της πρώτης ύλης και λόγω της μεγάλης ποικιλίας βιομάζας διαχωρίζεται υγρή, αέρια και στερεή μορφή.
- 3) Η βιομάζα αποτελεί την κύρια Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας και μπορεί να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί.
- 4) Η Αξιοποίηση της βιομάζας ποικίλλει από καύσιμα έως λιπάσματα, ζωοτροφές, τρόφιμα, φάρμακα και εργαλεία.
- 5) Οι διάφορες κοινωνίες πιστεύουν ότι η βιομάζα είναι ανούσια. [5,6].

Στα αρνητικά συμπεριλαμβάνεται :

- 1) Η ενεργειακή ένταση γενικά είναι πολύ μικρή σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα.
- 2) Τα υγρά καύσιμα που παράγονται από την βιομάζα δεν έχουν μεγάλη αποδοτικότητα σε σχέση με τα συμβατικά υγρά καύσιμα.
- 3) Δεν μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλη ακτίνα διότι αυξάνεται το κόστος μεταφοράς
- 4) Λόγω των υφιστάμενων τεχνολογιών και πολιτικών που αναφέρονται παραπάνω, οι επιλογές της είναι λιγότερο ελκυστικές.
- 5) Ηθικά ζητήματα και προβληματισμοί όσον αφορά τις ενεργειακές καλλιέργειες πρώτης γενιάς.



Εικόνα 1: Αναλύσεις TGA (α) καμπύλες απώλειας μάζας βιομάζας μαζί με βιοαπάνθρακες και καθαρές PP και β) καμπύλες απώλειας μάζας σύνθετων υλικών) [4].

1.1.1 Οικονομική σημασία βιομάζας

Η ΕΕ καλύπτει στις μέρες το 4% των ενεργειακών αναγκών της με βιομάζα. Σε περίπτωση που χρησιμοποιούσε εξ ολοκλήρου την συγκέντρωση της, θα είχε την δυνατότητα να αυξήσει σημαντικά τη χρήση βιομάζας μέχρι το 2010, ακολουθώντας τις σωστές αγροτικές μεθόδους, εξασφαλίζοντας αιεφόρο παραγωγή βιομάζας και χωρίς να αλλάζει σε μεγάλο βαθμό την εγχώρια παραγωγή τροφίμων. Η προσχώρηση της Ρουμανίας και της Βουλγαρίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των διαθέσιμων πόρων, οι εισαγωγές θα μπλοκάρουν περαιτέρω τις δυνατότητες. Αυτό το ποσό, αν και δεν αντικατοπτρίζει το πλήρες δυναμικό, είναι σύμφωνο με τον στόχο που έχει επιλεγεί για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [7].

Από πρόσφατες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν προκύπτει πώς αυτή η αύξηση στη χρήση βιομάζας θα οδηγήσει στα ακόλουθα οφέλη: [7].

- Το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας θα αυξηθεί κατά 5% και η εξάρτηση από την εισαγόμενη ενέργεια θα μειωθεί. Διαφοροποίηση του ενεργειακού εφοδιασμού στην Ευρώπη 48-42% [7]
- Μείωση στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά 209 εκατομμύρια τόνους ετησίως [7].
- Άμεση απασχόληση έως και 250 ατόμων.
- 300.000, το υψηλότερο ποσοστό σε αγροτικές περιοχές. Ορισμένες σχετικές μελέτες δίνουν σημαντικά διαφορετικά αποτελέσματα [7].

Υποθέτοντας ότι οι τιμές των ορυκτών καυσίμων είναι κατά 10% ελαττωμένες σε σχέση με αυτές που είναι στις μέρες μας, το συνολικό ετήσιο κόστος εκτιμάται ότι είναι περίπου 9 δισεκατομμύρια ευρώ – 6 δισεκατομμύρια ευρώ για τα βιοκαύσιμα που αξιοποιούνται για τις μεταφορές και 3 δισεκατομμύρια ευρώ για την βιομάζα που καταναλώνεται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [7]. Αυτό αντιστοιχεί σε αύξηση περίπου 1,5 ευρώ ανά λίτρο βενζίνης ή ντίζελ και 0,1 ευρώ ανά 1 kWh ηλεκτρικής ενέργειας [7]. Η διεύρυνση της τεχνολογικής ηγεμονίας της ΕΕ στους ακόλουθους τομείς θα αποφέρει επίσης σημαντικά οφέλη. Αυτά τα πλεονεκτήματα που είναι θέμα χρόνου να προκύψουν χωρίς να προκαλέσουν παραπάνω ρύπους ή άλλη περιβαλλοντική ζημιά [7].

Πίνακας 1: Πρωτογενής Παραγωγή από ΑΠΕ για 2004 και 2014 Πρωτογενής Παραγωγή [13]

Πρωτογενής Παραγωγή (χιλιάδες ΤΠΠ)	Ποσοστό Συνολικής Παραγωγής για το 2014 (%)						
	Ποσοστό Συνολικής Παραγωγής για το 2014 (%)		Ηλιακή Ενέργεια	Βιομάζα	Γεωθερμική Ενέργεια	Υδροηλεκτρική Ενέργεια	Αιολική Ενέργεια
	2004	2014					
ΕΕ – 281	113134	195814	6.1	63.1	3.2	16.5	11.1
Ελλάς	1571	2329	22.2	47.1	0.5	16.5	13.6
Ιταλία	12193	23644	8.9	42.2	22.1	21.3	5.5
Ισπανία	8816	18003	17.3	39.1	0.1	18.7	24.8
Πορτογαλία	3800	5848	2.2	53.8	3.2	22.9	17.8

1.1.2 Βιομάζα στην Ελλάδα

Όσον αφορά τα αποθέματα της βιομάζας που παράγονται κάθε χρόνο στον πλανήτη μας υπολογίζεται πως 172 δισεκατομμύρια τόνοι ξηρής ύλης παράγονται στη γη κάθε χρόνο και το ενεργειακό της περιεχόμενο είναι δέκα φορές μεγαλύτερο από την παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας την ίδια περίοδο. Αυτό το μεγάλο ενεργειακό δυναμικό σε μεγάλο βαθμό παραμένει ανεκμετάλλευτο, διότι με βάση τελευταίες μελέτες που έχουν γίνει, μόνο το 1/7 της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας προβλέπεται ότι μπορεί να καλυφθεί από βιομάζα και αφορά ως επί το πλείστον τις σημαντικές ανάγκες της [8].

Στην χώρα μας, τα γεωργικά και τα δασικά υπολείμματα που συγκεντρώνονται σε ετήσια βάση ισούται ενεργειακά με 3-4 εκατ. τόνους πετρελαίου, σε αντίθεση με την συγκέντρωση των ενεργειακών καλλιέργειών και με βάση τα πρόσφατα στοιχεία είναι ικανή να υπερκέραση την συγκέντρωση των δασικών και βασικών υπολειμμάτων. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί στο 30-40% της συγκέντρωσης ενέργειας που καταναλώνεται ετησίως. Να σημειωθεί, ότι 1 τόνος βιομάζας είναι περίπου ίσος με 0,4 τόνους πετρελαίου. Εν κατακλείδι με βάση τα πρόσφατα αποτελέσματα, μόνο το 3% των ενεργειακών αναγκών που χρειάζεται ένας άνθρωπος καθημερινά μπορεί να καλύψει η διαθέσιμη βιομάζα. Η βιομάζα χρησιμοποιείται στη χώρα μας ως επί το πλείστον για οικιακή παραγωγή θερμότητας (μαγείρεμα, θέρμανση), για θέρμανση θερμοκηπίων, σε ελαιοτριβεία, όπως και για χρήση πιο προηγμένων τεχνολογιών στη βιομηχανία (βαμβακοφόροι κόκκοι, κατασκευή προϊόντων ξύλου, ασβεστοκάμινοι κ.λπ.), αλλά σε περιορισμένο βαθμό. Σε αυτές τις περιπτώσεις ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται υποπροϊόντα της βιομηχανίας ξύλου, είναι αρκετά ευνοϊκές, διότι υπάρχουν μεγάλα αποθέματα, τα οποία είναι άμεσα διαθέσιμα. Επιπλέον, η ενέργεια που παράγεται είναι, αρκετές φορές, περισσότερο πιο ελκυστική όσον αφορά σε οικονομικό επίπεδο σε αντίθεση με αυτή που παράγεται από τα συμβατικά καύσιμα. Στην τελευταία απογραφή που πραγματοποιήθηκε, εκτιμήθηκε η συνολική συγκέντρωση της βιομάζας που μπορεί να αξιοποιηθεί άμεσα στην χώρα μας ισούται με 7.500.000 τόνοι αγροτικών υπολειμμάτων, και 2.700.000 τόνοι δασικών υπολειμμάτων. Επίσης ένα μεγάλο μέρος του συγκεκριμένου είδους βιομάζας δεν έχει αξιοποιηθεί διότι συχνά προκαλεί πολλές δυσάρεστες καταστάσεις (πυρκαγιές, δυσκολία στην ολοκλήρωση εργασιών, εξάπλωση ασθενειών κ.λπ.). Από τις αναφερόμενες ποσότητες βιομάζας, το ποσοστό που σχηματίζεται ως υπολείμματα δευτερογενούς παραγωγής (εκκοκκιστήριο βαμβακιού, επεξεργασία αγροτικών προϊόντων, επεξεργασία ξύλου κ.λπ.) είναι άμεσα διαθέσιμο, δεν απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή για τη συλλογή είναι εύκολο να μεταφερθεί και μπορεί να τροφοδοτήσει κατευθείαν διάφορα συστήματα παραγωγής ενέργειας. Με άλλα λόγια, η εκμετάλλευσή του μπορεί να αποδειχθεί οικονομικά συμφέρουσα. Παράλληλα με την αξιοποίηση των γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων, σημαντικές ποσότητες βιομάζας μπορεί να ληφθούν από τις ενεργειακές καλλιέργειες. Σε σύγκριση με τα γεωργικά και δασικά υπολείμματα, οι καλλιέργειες αυτές έχουν το πλεονέκτημα της υψηλότερης παραγωγής ανά μονάδα επιφανείας, καθώς και της ευκολότερης συλλογής. αυτό το σημείο, πρέπει να τονιστεί ότι οι ενεργειακές καλλιέργειες έχουν γίνει ιδιαίτερα σημαντικές τα τελευταία χρόνια για τις ανεπτυγμένες χώρες, οι οποίες προσπαθούν να χρησιμοποιήσουν αυτές τις καλλιέργειες για τη μείωση των αγροτικών πλεονασμάτων εκτός από περιβαλλοντικές και ενεργειακές ανησυχίες. Είναι γνωστό ότι στις χώρες της ΕΕ, τα γεωργικά πλεονάσματα και τα οικονομικά προβλήματα που προκαλούνται από τα γεωργικά πλεονάσματα οδηγούν σε μείωση της γεωργικής γης και της γεωργικής παραγωγής. Υπολογίζεται ότι την επόμενη δεκαετία, 100-150 εκατομμύρια εκτάρια γεωργικής γης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την καλλιέργεια ενεργειακών

καλλιεργειών, αποφεύγοντας έτσι το πρόβλημα της επιδότησης των αγροτικών πλεονασμάτων, και της απόρριψης αυτών στις χωματερές, με ταυτόχρονη αύξηση των ευρωπαϊκών ενεργειακών πόρων.

Στην χώρα μας, λόγω των οικονομικών προβλημάτων που προκύπτουν, μπορεί να συνοψιστεί ή να απελευθερωθεί περίπου 10 εκατομμύρια εκτάρια. Σε περίπτωση που αυτά τα εκτάρια προσφέρονται για την ανάπτυξη των ενεργειακών καλλιεργειών, το καθαρό πλεονέκτημα στην ενέργεια εκτιμάται ότι μπορεί να είναι 5-6 ΜΤΙΠ (1 ΜΤΙΠ = 106 ΤΙΠ, όπου ΤΙΠ σημαίνει: τόνους ισοδύναμου πετρελαίου) δηλαδή στο 50-60% της ετήσιας κατανάλωσης πετρελαίου στην Ελλάδα. Η Ελλάδα έχει μεγάλη εμπειρία στον τομέα των ενεργειακών πολιτισμών. Από τα πειράματα και τις πιλοτικές εφαρμογές προέκυψαν τα ακόλουθα σημαντικά στοιχεία:

- Η ποσότητα βιομάζας που είναι δυνατό να παραχθεί ανά ποτιστικό στρέμμα ανέρχεται σε 3-4 τόνους ξηρής ουσίας, ήτοι 1-1,6 ΤΙΠ.
- Η ποσότητα βιομάζας, που είναι να παραχθεί ανά ξηρικό στρέμμα μπορεί να φτάσει τους 2-3 τόνους ξηρής ουσίας, ήτοι 0,7-1,2 ΤΙΠ [8].

1.1.3 Η χρήση της Βιομάζας

Η χρήση της βιομάζας ακολουθεί ουσιαστικά την πορεία του ανθρώπινου είδους σε συνάρτηση με τον χρόνο. Χρησιμοποιούνταν από τους ανθρώπους είτε ως καύσιμο για την παραγωγή θερμότητας μέσω της διαδικασίας της καύσης καθώς επίσης είτε ως ύλη βελτιστοποίησης μιας εργασίας αξιοποιώντας την ως λίπασμα. Σε κάποιες χώρες χρησιμοποιούνταν και μέσο καταγραφής δεδομένων και πληροφοριών, δηλαδή ως πάπυροι.

Οι πρώτες αναφορές έχουν καταγραφεί από την τοιχογραφίες σε σπηλιές για την αξιοποίηση της βιομάζας μέσα από την διαδικασία της καύσης. Επιπλέον η αξιοποίηση των φυτών στην αρχαία Αίγυπτο είχε ως σκοπό την κατασκευή παπύρων έτσι ώστε να μπορέσουν να καταγράψουν πληροφορίες.

Με την αλλαγή του ανθρωπίνου γένους μέσα από το πέρασμα του χρόνου, παρατηρήθηκε ότι η βιομάζα αξιοποιήθηκε ως πηγή τροφής, πηγή θερμότητας, πηγή φαρμάκων, όπως επίσης μέσω της βιομάζας βελτιστοποιήθηκαν διεργασίες όπως η αξιοποίηση της αγροτικής βιομάζας σε μορφή λιπασμάτων που προέρχονταν από τα υπολείμματα των ζώων αλλά και της δασικής βιομάζας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή χαρτιού. Τα τελευταία χρόνια όπου υπάρχει η πετρελαϊκή κρίση, γίνονται συνεχείς έρευνες για την αξιοποίηση της βιομάζας ως καύσιμη ύλη. Η βιομάζα μέσα από διάφορες διεργασίες, μπορεί να μετατραπεί ως βιοκαύσιμο, καθώς επίσης χημικά τα οποία έχουν την δυνατότητα να αξιοποιηθούν κατάλληλα από τις βιομηχανίες φαρμάκων και τροφίμων [9].

1.1.4 Φυσικές και χημικές ιδιότητες της βιομάζας

Οι φυσικές ιδιότητες της βιομάζας είναι :

1. Η υγρασία, η οποία έχει σημαντική επίδραση στην αντοχή της βιομάζας κατά την συλλογή και την αποταμίευση της, τις απώλειες ξηρού υλικού, την κατώτερη θερμογόνο δύναμη και στην ουσία το σχεδιασμό της μονάδας αξιοποίησης του βιομαζικού υλικού.
2. Τα πτητικά συστατικά της, που έχουν μεγάλο αντίκτυπο στη συμπεριφορά της θερμικής αποσύνθεσής της.
3. Η συμπεριφορά τήξης τέφρας που έχει άμεση επαφή με το σύστημα ελέγχου διεργασίας καύσης και την τεχνολογία καύσης.
4. Η περιεκτικότητα σε μύκητες, που αφορά τους κανόνες υγιεινής.
5. Η πυκνότητά του σχετίζεται άμεσα με τη μεταφορά και την αποθήκευση του.
6. Η πυκνότητα των σωματιδίων που το συνθέτουν επηρεάζει άμεσα τη θερμική του αγωγιμότητα, επηρεάζοντας ουσιαστικά τη διαδικασία θερμικής αποσύνθεσής του.
7. Το φυσικό μέγεθος, το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων έχουν μεγάλη επίδραση στην ταχύτητα αντίδρασης και στην ασφάλεια λειτουργίας κατά την καύση του υλικού. Έχουν έμμεσα μεγάλη επίδραση στον σχηματισμό σκόνης και στη διαδικασία ξήρανσης του υλικού. Αντοχή στη φθορά, η οποία επηρεάζει έμμεσα τις αλλαγές στην ποιότητα του υλικού και τα

στάδια διαχωρισμού σε λεπτό ή χοντρό υλικό.

Ως χημικές ιδιότητες της βιομάζας πιο αναλυτικά χαρακτηρίζονται από:

1. Η συγκέντρωση της σε άνθρακα (C), που συμβάλλει στην θερμογόνο δύναμη του υλικού.
2. Η συγκέντρωση της σε υδρογόνο (H), που συμβάλλει στη θερμογόνο δύναμη του υλικού.
3. Η περιεκτικότητά της σε οξυγόνο (O), που συμβάλλει στη θερμογόνο δύναμη του υλικού.
4. Η περιεκτικότητά της σε χλώριο (CL), που είναι πάρα πολύ απαραίτητη για τις εκπομπές CL.
5. Η περιεκτικότητά της σε άζωτο (N), που είναι πάρα πολύ απαραίτητη για τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου NO_x, NO₂.
6. Η συγκέντρωση της σε θείο (S που είναι πάρα πολύ απαραίτητη για τις εκπομπές οξειδίων του θείου SO_x.
7. Η συγκέντρωση της σε φθόριο (F), που είναι πάρα πολύ απαραίτητη για τις εκπομπές υδροφθορίου HF.
8. Η συγκέντρωση της σε κάλιο (K), που έχει αντίκτυπο στη ελάττωση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας.
9. Η συγκέντρωση της σε νάτριο (Na), που έχει αντίκτυπο στη ελάττωση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας.
10. Η συγκέντρωση της σε μαγνήσιο (Mg), που έχει αντίκτυπο στην αύξηση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας.
11. Την περιεκτικότητά της σε ασβέστιο (Ca), που έχει αντίκτυπο στην αύξηση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας.
12. Την περιεκτικότητά της σε φώσφορο (P), που είναι πάρα πολύ απαραίτητη για το ποσοστό χρησιμότητάς της.
13. Η συγκέντρωση σε βαρέα μέταλλα, που έχει αντίκτυπο στην αύξηση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας.
14. στην ποιότητα των εκπομπών αερίων ρύπων [10-12]

1.1.5 Κατηγοριοποίηση της βιομάζας

Η βιομάζα κατηγοριοποιείται σχετικά με την προσέγγιση της , αλλά βασίζεται σε αυτή την προσέγγιση. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η βιομάζα διαχωρίζεται με βάση το εάν είναι βρώσιμη ή όχι και σε άλλες περιπτώσεις, διαχωρίζεται με βάση τη φύση και τη σύνθεση της βιομάζας. Πιο αναλυτικά, αρχικά , η βιομάζα ενδείκνυται ότι μπορεί να προέρχεται τόσο από βρώσιμα φυτά , γεγονός που οδηγεί ότι αυτό το είδος ανήκει στις ενεργειακές καλλιέργειες καθώς επίσης και από κάθε τι άλλο ανήκει στην μη-βρώσιμη κατηγορία τα οποία κυρίως είναι κάποια κομμάτια δέντρου , φύλλα , φύκια και υπολείμματα ενεργειακών καλλιεργειών τα οποία καλούνται λιγνοκυτταρινούχα ή λιγνοκυτταρινική βιομάζα. Επιπλέον , ο διαχωρισμός γίνεται με γνώμονα την προέλευση της βιομάζας και ουσιαστικά διαχωρίζει τα απορρίμματα της ανάλογα με το είδος από το οποίο προέρχονται . Ως πρώτη γενιά (1^η) κατατάσσονται οι ενεργειακές καλλιέργειες, στη δεύτερη (2^η) τα δασικά και αγροτικά υπολείμματα, στην τρίτη (3^η) τα βιομηχανικά και αστικά απορρίμματα και στην τέταρτη (4^η), οι υδρόβιοι φυτικοί οργανισμοί. Συνεπώς , Οι κατηγορίες είναι:

- 1) **1^η Γενιά:** Ενεργειακές Καλλιέργειες.
- 2) **2^η Γενιά:** Υπολείμματα Βιομάζας.
 - i. Δασικά υπολείμματα.
 - ii. Αγροτικά υπολείμματα.
- 3) **3^η Γενιά:** Απόβλητα.
 - i. Βιομηχανικά απόβλητα.
 - ii. Αστικά απόβλητα.
- 4) **4^η Γενιά:** Υδρόβιοι φυτικοί οργανισμοί[6].

1.1.6. Πρώτη Γενιά

Ενεργειακές καλλιέργειες

Η πρώτη γενιά βιοκαυσίμων, που ανακαλύφθηκε προς το τέλος της δεκαετίας του 1980, προήλθε από τη βιοχημική επεξεργασία ζάχαρης ή αμυλούχων καλλιεργειών. Γνωστές ως ενεργειακές καλλιέργειες, αυτές οι καλλιέργειες αποτελούνται κυρίως από ζαχαροκάλαμο και καλαμπόκι, που περιέχουν ζάχαρη και άμυλο, αντίστοιχα [14].

Τα φυτά που καλλιεργούμε και συλλέγουμε ονομάζονται ενεργειακή βιομάζα και ο πρωταρχικός τους στόχος είναι να παράγουν ενέργεια από την άμεση καύση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή θερμότητας και έμμεσα από την παραγωγή βιοκαυσίμων.

Ειδικότερα, οι ενεργειακές καλλιέργειες περιλαμβάνουν καλλιέργειες που μετατρέπουν τους σπόρους σε καύσιμο, όπως το καλαμπόκι, το σιτάρι και η ελαιοκράμβη. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε ζάχαρη, οι σπόροι του καλαμποκιού και του σιταριού εξελίσσονται σε βιοαιθανόλη ή βιοντίζελ κατά την επεξεργασία [6].

Υπάρχουν δύο είδη ενεργειακών καλλιεργειών: η δασική βιομάζα και η ξυλώδης βιομάζα. Τα καύσιμα που βασίζονται σε πρώτες ύλες πρώτης γενιάς, όπως τα καρότα και το ελαιόλαδο, αποτελούν βασικά παραδείγματα υψηλού κόστους προμήθειας και χαμηλού κόστους μεταγωγής. Σε σύγκριση με τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς, οι κυψέλες καλαμποκιού έχουν χαμηλό κόστος προμήθειας και υψηλό κόστος μεταγωγής, σύμφωνα με την τρέχουσα κατάσταση της τέχνης.

Ωστόσο, τα ηθικά ζητήματα πρώτης γενιάς προκύπτουν κυρίως σε χώρες με σοβαρά προβλήματα πείνας, ειδικά στην Αφρική. Αυτό συμβαίνει επειδή η καλλιέργεια με έξι εδώδιμες πηγές ενέργειας μπορεί να λύσει εν μέρει αυτό το πρόβλημα. Σε κράτη όπως το Τσαντ, το Μάλι και η Τανζανία, τα οποία είναι βιοποριστικά εξαρτώμενα από την γεωργία, το 90% της βιομάζας χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για καύση. Οι φτωχότερες χώρες της Αφρικής βασίζονται σε μεγάλο βαθμό στη γεωργία.

1.1.7 Δεύτερη Γενιά

Υπολείμματα βιομάζας

Μια άλλη μορφή βιομάζας είναι το υλικό μεταφοράς ενέργειας που προέρχεται κυρίως από απόβλητα και αχρησιμοποίητη βιομάζα. Άλλες μορφές βιομάζας παράγονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα και ορισμένα φυσικά φαινόμενα.

α) Ξύλο και σχετικά υπολείμματα που παραμένουν στο δάσος, όπως κλαδιά, φλοιός και ροκανίδια από δασοκομικές δραστηριότητες.

β) Ο διαχωρισμός δασικών και αγροτικών υπολειμμάτων οφείλεται στη συγκέντρωση χημικών στοιχείων στα υπολείμματα. Πιο αναλυτικά, τα δασικά υπολείμματα, περιέχουν μεγάλη ποσότητα λιγνίνης στην σύστασή τους, σε αντίθεση με τα αγροτικά που έχουν μικρότερη συγκέντρωση σε λιγνίνη.

(i) Δασικά υπολείμματα

Η δασική βιομάζα έχει δυνατότητες για χρήση ενέργειας, αραίωση νεαρών δέντρων και υλικό που προέρχεται από κατεδάφιση υπογείων, βλάστηση για την πρόληψη δασικών πυρκαγιών. Η υπόλοιπη μορφή ξύλου που λαμβάνεται από τη σωστή διαχείριση των δασών δεν εξαντλεί τις δασικές πρώτες ύλες. Μέσω της χρήσης μέτρων διατήρησης, τα δέντρα είτε επαναφυτεύονται είτε γίνεται διαχείριση των δασικών πόρων για αναδόμηση, για τη βελτίωση της υγείας και της μελλοντικής τους παραγωγικότητας.

Πρώτα απ' όλα, το ξύλο, που είναι δασική βιομάζα, εμπίπτει σε δύο κατηγορίες, το μαλακό και το σκληρό ξύλο, και το κωνοφόρο και το σκληρό ξύλο, αντίστοιχα, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία. Τα κωνοφόρα είναι κυρίως γυμνοί σπόροι κωνοφόρων και τα σκληρά ξύλα είναι κυρίως αγγειόσπερμα ανθοφόρων φυτών. Όπως τα αγγειόσπερμα, τα αγγειόσπερμα απαιτούν την ίδια λειτουργία. Δηλαδή, το νερό και το αλάτι πρέπει να μεταφέρονται από το έδαφος μέσω ριζών και καναλιών που καλούνται δέντρα και φλοιός. Το ξύλο έχει δύο διακριτούς τύπους κυττάρων, την τραχειακό και το αγγειακό κύτταρο. [5,18].

Μια σημαντική διαφορά μεταξύ αυτών των δύο ειδών είναι η δομή τους, όπου τα σκληρά ξύλα έχουν αγγειακά στοιχεία, ενώ τα μαλακά ξύλα αποτελούνται από τραχεΐδες [19], που συγκεκριμένα αποτελούν το 90% του συνολικού όγκου. Η δομή των γυμνών φυτών είναι πιο απλή από αυτή των αγγειόσπερμων. Με βάση την ονομασία τους, τα σκληρά δέντρα είναι συνυφασμένα με ξύλα εξαιρετικής αντοχής και αξίας όπως η καρυδιά, η βελανιδιά και η οξιά. Η κατηγορία του φελλού περιλαμβάνει δέντρα όπως κέδρος, πεύκο και έλατο. Οι συνθέσεις ζάχαρης και λιγνίνης διαφέρουν μεταξύ αγγειόσπερμων και γυμνοσπερμάτων [6].

Πίνακας 2: Σχετική αφθονία μεμονωμένων σακχάρων στο κλάσμα υδατανθράκων ξύλου[4]

Σάκχαρο	Γυμνόσπερμα (%κ.β.)	Αγγειόσπερμα (%κ.β.)
Γλυκόζη	6 – 64	56 – 74
Ξυλόζη	10 – 14	21 – 40
Μαννόζη	8 – 17	0.5 – 4
Γαλακτόζη	7 – 18	1 – 5
Αραβινόζη	< 3.5	< 1

Η λιγνίνη που σχηματίζεται στο γυμνόσπερμα προέρχεται κυρίως από τον πολυμερισμό κωνοφυλικής αλκοόλης που ονομάζεται γουακυλική λιγνίνη, ενώ η λιγνίνη στα αγγειόσπερμα αποτελείται από λιγνίνη βελόνας και λιγνίνη γουακυλική ως αποτέλεσμα του πολυμερισμού κωνοφόρων και λιγνίνης. Εκτός από το οξικό οξύ, η φυτική λιγνίνη περιέχει ποικίλες ποσότητες π-κουμαρικού οξέος και σιναπυλικής αλκοόλης. Τα αργά αναπτυσσόμενα δέντρα τείνουν να έχουν λιγότερη τέφρα και περισσότερη μεταδιδόμενη ενέργεια από τα ταχέως αναπτυσσόμενα δέντρα. Τέλος, οι πυρήνες περιέχουν περισσότερα εκχυλίσματα από τα αγγειόσπερμα. Η παγκόσμια δασική έκταση είναι πάνω από 40 δισεκατομμύρια στρέμματα και καλύπτει το 30% της έκτασης της γης[19].

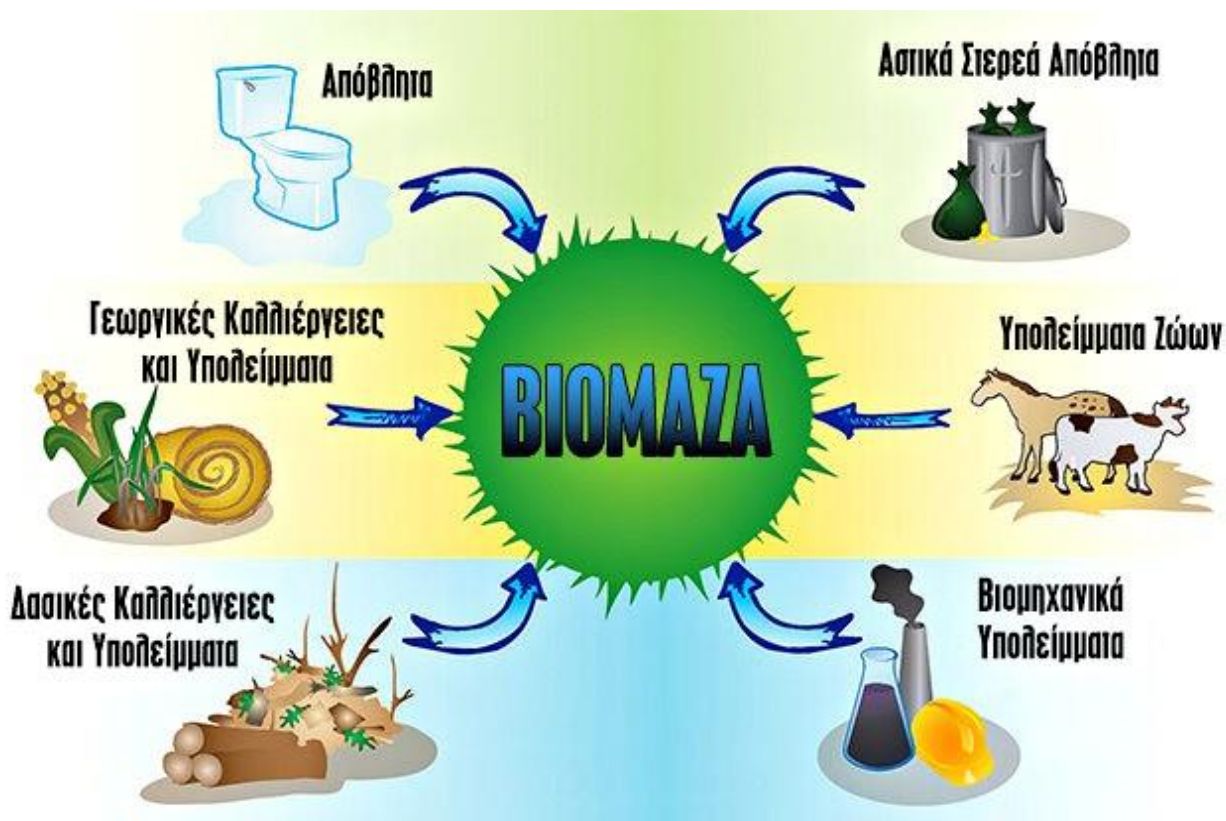
Πίνακας 3: Σύσταση φυλλοβόλων, κωνοφόρων δέντρων

Είδος Δέντρου	Λιγνίνη (%)	Κυτταρίνη (%)	Ημικυτταρίνη (%)
Φυλλοβόλα	17 – 26	41 – 45	16 – 37
Κωνοφόρα	26 – 36	41 – 45	21 – 33
Ιτιά	25	50	19
Δρυς	35	26	27

(ii) Αγροτικά υπολείμματα

Τα γεωργικά απομεινάρια που παράγονται στη γεωργία ταξινομούνται ως: (α) τα απομεινάρια που βρίσκονται στη γεωργία μετά την ετήσια συγκομιδή σόδας, όπως τα φύλλα, τα φύλλα, τα φρούτα και (β) τα απομεινάρια πολυετών φυτών μετά την συγκομιδή δέντρων και κρασιού. Οι σημαντικότερες ετήσιες καλλιέργειες είναι τα χειμερινά δημητριακά, το ρύζι, τα καρύδια, το βαμβάκι, ο καπνός και η ζάχαρη. Οι περισσότερες καλλιέργειες είναι καρυδιές ή φυτά με σταθερή διάρκεια ζωής, τις περισσότερες φορές για ένα έτος αλλά ορισμένα καλλιέργειες έχουν έναν κύκλο ζωής από 2 έως 3 χρόνια [20].

Οι σημαντικότερες ετήσιες καλλιέργειες είναι τα χειμερινά δημητριακά, το ρύζι, τα καρύδια, το βαμβάκι, ο καπνός και η ζάχαρη. Οι περισσότερες καλλιέργειες είναι καρυδιές ή φυτά με σταθερή διάρκεια ζωής, τις περισσότερες φορές για ένα έτος. Το διαθέσιμο δυναμικό βιομάζας που προέρχεται από ζώα περιλαμβάνει κυρίως εντατικά κτηνοτροφικά απόβλητα από πτηνοτροφεία, χοιροτροφεία, γαλακτοκομικές μονάδες και σφαγεία. Τα ζώα που παράγουν μεγάλα και τοπικά συμπυκνωμένα περιττώματα είναι συνήθως πρόβατα, κατσίκες, αγελάδες, μοσχάρια, χοίροι, πουλερικά, κοτόπουλα και πουλερικά όπως φαίνεται και στη εικόνα 2. Η κτηνοτροφία είναι πολύ διαδεδομένη στην Ελλάδα, με την κοπριά διάσπαρτη σε όλο το βοσκότοπο. Τα γαλακτοκομικά, τα χοιροτροφεία και τα πτηνοτροφεία παράγουν μεγάλες ποσότητες συμπυκνωμένων λιπασμάτων



Εικόνα 2: προέλευση βιομάζας[9]

1.1.8 Τρίτη Γενιά: Απόβλητα

α. Βιομηχανικά απόβλητα

Τα κύρια υπολείμματα της γεωργικής βιομηχανίας με τη μορφή κογχυλιών, σιτηρών κ.λπ. προέρχονται από γεωργικές βιομηχανίες όπως αλευρόμυλοι, ρυζοβιομηχανία, βιομηχανία καλαμποκιού, βαμβακοβιομηχανίες, βιομηχανία επεξεργασίας φρούτων, οινοποίηση, εργοστάσια σπόρων, ελαιουργία.

Η βιομηχανία προϊόντων ξύλου, συμπεριλαμβανομένων των χαρτοβιομηχανιών, των πριονιστηρίων και των εργοστασίων επίπλων, παράγει τεράστιες συγκεντρώσεις απορριμμάτων

ξύλου. Μια άλλη πηγή είναι τα απόβλητα ξυλείας από την κατασκευή και την κατεδάφιση πόλεων και τη συσκευασία ξυλείας

β. Δημοτικά/αστικά απόβλητα

Στα αστικά υπολείμματα υπάρχουν πολλές ευκαιρίες για συλλογή απορριμμάτων και ανάκτηση ενέργειας, συμπεριλαμβανομένων των αστικών στερεών αποβλήτων (αστικά απόβλητα και απορρίμματα) και των βιολογικών αποβλήτων (απόβλητα και απορρίμματα), υπολείμματα ξύλου και τροφίμων. Τα απόβλητα ύδατα από οικιακές και βιομηχανικές πηγές, οι χειρσαίες ροές και τα όμβρια ύδατα περιέχουν σημαντική ποσότητα βιοστερεών (νερό που καλλιεργείται ή καλλιεργείται).

Η βιομάζα της οποίας η πρώτη ύλη προέρχεται από τα αστικά υπολείμματα περιέχουν μεγάλα αποθέματα πρωτογενούς βιομάζας. Σε αντίθεση τα οικιακά έλαια κατέχουν σημαντική θέση γιατί μπορούν να μετατραπούν σε βιοκαύσιμα [21-24].

1.1.9 Τέταρτη Γενιά: Υδροβίοι φυτικοί μικροοργανισμοί

Η υδάτινη βιομάζα ανήκει στην 4η γενιά. Ορισμένα είδη υδρόβιας βιομάζας, όπως το φυτοπλαγκτόν, τα μονοκύτταρα και πολυκύτταρα φύκια, τα φύκια του γλυκού νερού και τα θαλάσσια είδη, θεωρούνται επίσης κατάλληλα για ενεργειακές εφαρμογές [25].

Η χρήση τους έχει ως αποτέλεσμα μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων όπως νιτρικά άλατα, ωμέγα-3 λιπαρά οξέα, πρωτεΐνες και φαρμακευτικά προϊόντα [26,27]

2. Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα.

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι η υπολειμματική μορφή βιομάζας σε καλλιέργειες και δασικές καλλιέργειες, δηλαδή βιομάζα δεύτερης γενιάς. Αν και τα υλικά λινοκυτταρίνης περιγράφονται συχνά ως μη-αμινο, ενώδη μέρη υλικών που προέρχονται από φυτά. Το όνομα του πλάσματος είναι νευρολογικό. Δηλαδή, προέρχεται από τα τρία κύρια συστατικά της βιομάζας: κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Βρίσκεται σε μικρή συγκέντρωση, ανάλογα με το είδος της βιομάζας, εκχυλίσματα τα οποία είναι κατά κύριο λόγο άμυλο και συγκέντρωση τέφρας η οποία δεν είναι εκμεταλλεύσιμη με τα τωρινά δεδομένα. Μαζί σχηματίζουν μια πολύπλοκη και πολύπλοκη δομή της οποίας η σύνθεση ποικίλλει από το ένα είδος στο άλλο και από περιόδους

Πίνακας 4: (%) Σύσταση Λιγνοκυτταρίνης στη βιομάζα[36-38].

Υλικό	Κυτταρίνη (%)	Ημικυτταρίνη (%)	Λιγνίνη (%)	Τέφρα (%)	Εκχυλίσματα (%)
Αλγη	20 – 40	20 – 50	-	-	-
Βαμβάκι	80 – 95	5 – 20	-	-	-
Γρασιδί	25 – 40	25 – 50	10 – 30	-	-
Σκληρή Ξυλεία	45 ± 2	30 ± 5	20 ± 4	0.6 ± 0.2	5 ± 3
Σκληρή Ξυλεία (φλοιός)	22 – 40	20 – 38	30 – 55	0.8 ± 0.2	6 ± 2
Μαλακή Ξυλεία	42 ± 2	27 ± 2	28 ± 3	0.5 ± 0.1	3 ± 2
Μαλακή Ξυλεία (φλοιός)	18 – 38	15 – 33	30 – 60	0.8 ± 0.2	-
Καλαμπόκι (Κοτσάνια)	39 – 47	26 – 31	3 – 5	13 – 16	-
Καλαμπόκι (Ταγή)	38 – 40	28	7 – 21	3.6 – 7	-
Σιτάρι (Άχυρο)	37 – 41	27 – 32	13 – 15	11 – 14	-
Κριθάρι (Άχυρο)	31 – 45	27 – 38	14 – 19	2 – 7	-
Εφημερίδα	40 – 55	25 – 40	18 – 30	-	-
Χημική Πούλπα	60 – 80	20 – 30	2 – 10	-	-
Σόργο (Κοτσάνια)	27	25	11	-	-
Καρύδα (Ινες)	36 – 43	0.15 – 0.25	41 – 45	2.7 – 10.2	-
Ζαχαροκάλαμο (Υπολείμματα)	32 – 48	19 – 24	23 – 32	1.5 – 5	-
Ρύζι (Κοτσάνια)	28 – 36	23 – 28	12 – 14	14 – 20	-
Lignocel (HBS 150 – 500)					-

2.1.1 Κυτταρίνη ή Κελλουλόζη

Είναι ένα αδιάλυτο γραμμικό ομοπολυμερές μονάδων β-D-γλυκοπυρανόζης συνδεδεμένο με άτομα άνθρακα στις θέσεις 1 και 4. Πιο συγκεκριμένα, αποτελείται από μονάδες D-γλυκόζης που συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς 1,4'-β-γλυκόζης, όμοιους με την κυτταρίνη. Όπως φαίνεται στην εικόνα 3, η D-γλυκόζη είναι μια αλδόεξοζη, η οποία είναι διαφορετική από την L-γλυκόζη. αυτά που βρίσκονται στη φύση [36].



Εικόνα 3: Δομικές μονάδες κυτταρίνης [36].

Η πολυμερής μορφή, που αποτελείται από έναν αριθμό μορίων β-γλυκόζης, είναι η κύρια μορφή στην οποία η γλυκόζη εμφανίζεται φυσικά. Δεν είναι τροφή για τον άνθρωπο, αλλά αφομοιώνεται από πολλούς άλλους οργανισμούς, όπως τα μηρυκαστικά, που έχουν τα κατάλληλα ένζυμα για να το διασπάσουν άμυλο σε φυτικούς οργανισμούς. Η κυτταρίνη (κύτταρα) διαφορετικών τύπων ξύλου, χαρτιού, βαμβακιού και διαφόρων φυτικής προέλευσης είναι καθαροί υδατάνθρακες και οι μετατραπείς υδατάνθρακες περιέχονται σε μόρια νουκλεϊκού οξέος (DNA, RNA) και σε άλλες βιολογικές ενώσεις. Οι υδατάνθρακες, μαζί με τις πρωτεΐνες και τα λίπη, είναι σημαντικά συστατικά της σημαντικής βιολογικής και ενεργειακής σημασίας του οργανισμού, και επομένως όλοι οι συνθετικοί υδατάνθρακες παράγονται από απλές μονάδες και δεν μπορούν να ενυδατωθούν με απλή δομή.

Όταν σχηματίζονται αυτοί οι δεσμοί, η πυκνότητα της κυτταρίνης στο χώρο αυξάνεται και σχηματίζονται κρυσταλλικές περιοχές. Η κρυσταλλική δομή της κυτταρίνης ή της κυτταρίνης I δεν είναι η μόνη κρυσταλλική δομή η οποία βρίσκεται στη φύση [36].

Κυριότεροι υδατάνθρακες είναι: οι μονοσακχαρίτες γλυκόζη και φρουκτόζη, οιδισακχαρίτες λακτόζη, μαλτόζη και σακχαρόζη, οι πολυσακχαρίτες άμυλο, γλυκογόνο και κυτταρίνη και τέλος οι ανάγοντες μονοσακχαρίτες ριβόζη και δεοξυριβόζη. [37].

Η λιγνοκυτταρική βιομάζα είναι η υπόλοιπη μορφή βιομάζας στη γεωργία και τις δασικές καλλιέργειες, συγκεκριμένα η βιομάζα δεύτερης γενιάς. Το υλικό λιγνοκυτταρικό χαρακτηρίζεται συνήθως από μη-αμυλώδες, ινώδη μέρη του υλικού που προέρχονται από φυτά. Το όνομα της βιομάζας είναι ετυμολογικό. Δηλαδή, προκύπτει από τα τρία σημαντικά συστατικά της βιομάζας: κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Ανάλογα με τον τύπο των βιομάζας, υπάρχουν κυρίως εκχυλίσματα αμυλώδη. Τα κύτταρα φυσικά υπάρχουν κυρίως με τη μορφή λιγνοκυττάρων, τα οποία είναι σύνθετη λιγνίνη και μια ομάδα κυτταρικών ινών που περιέχονται σε ένα δίκτυο μισών κυττάρων. Μαζί σχηματίζουν πολύπλοκες και σύνθετες δομές, η σύνθεση των οποίων ποικίλλει από είδος σε περιοχή, από περιοχή σε περιοχή, ανάλογα με το διάστημα ανάπτυξης και ωριμότητας. [42].

Η κυτταρίνη δεν ζυμώνεται κατευθείαν, αλλά υδρολύεται σε πιθανές εξόζες που μπορεί να υποστούν ζύμωση. [14]. Η κυτταρίνη είναι το πιο άφθονο συστατικό των υδατανθράκων στα κυτταρικά τοιχώματα των ινών σε όλο τον κόσμο. Ο βαθμός πολυμερισμού (DP) της κυτταρίνης ποικίλλει από βιομάζα σε βιομάζα, με 10.000 γλυκοπυρηνικά μονομερή στη δασική βιομάζα και έως 15.000 γλυκοπυρηνικά μονομερή [3].

2.1.2 Ημικυτταρίνη

Μείγματα συμπολυμερών με κυτταρίνη και λιγνίνη σχηματίζουν τα κυτταρικά τοιχώματα του ξύλινου ιστού. Ως επί το πλείστον είναι από πεντόζες (ξυλώδη, αραβινόζη), αλλά με χαμηλή αναλογία εξόζης (γλυκόζη, γαλακτόζη, μαννόζη) και ουρονικό οξύ (γλυκουρονικό οξύ, γαλακτουρονικό οξύ), αλλά σε ορισμένα αγγειόσπερματα. Περιλαμβάνεται επίσης η ραμνόζη. Η σύνθεση της ημικυτταρίνης εξαρτάται από τον τύπο της βιομάζας (φυτό ή δέντρο) από τον οποίο προέρχεται, ξυλάνη (αγγειόσπερμα, άχυρο, γρασίδι), μάνα και γλυκομαννάνη (γυμνό σπέρμα), ξυλάνη κλπ.

2.1.3 Ξυλάνες

Είναι η πιο άφθονη ημικυτταρίνη στη φύση, ανάλογα με τον τύπο του φυτού, συνθέτει τη ραχοκοκαλιά της μονάδας D-ξυλόζης που συνδέεται με τον δεσμό β-1,4-γλυκόζης [45] και τη μικρή πλευρά ενός ή δύο μορίων σακχάρου. αποτελείται από αλυσίδες. Η ημικυτταρίνη είναι άμορφη και πιο ευαίσθητη στην υδρόλυση σε σύγκριση με την καλά οργανωμένη κυτταρίνη, καθώς η παρουσία αυτών των πλευρικών αλυσίδων εμποδίζει το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των πολυμερών ξυλάνης. Οι περισσότερες από τις μονάδες ξυλόζης στην ημικυτταρίνη είναι ακετυλιωμένες με ομάδες υδροξυλίου άνθρακα [46].

Το ποσοστό ακετυλίωσης σχετίζεται με τον τύπο της βιομάζας, με τα αγγειόσπερμα να περιέχουν παραπάνω οξικές ομάδες (έως 4%) ενώ τα γυμνόσπερμα περιέχουν ελάχιστο οξικό άλας. Αυτό έχει σημαντικές συνέπειες για την ευαισθησία της βιομάζας σε ορισμένες μεθόδους διεργασίας και για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου προεπεξεργασίας για τον εκάστοτε τύπο βιομάζας, όπως περιγράφεται παρακάτω. Η γλυκουρονοξυλάνη είναι μια κατηγορία ξυλάνης που απαντάται συνήθως σε αγγειόσπερμα και χόρτα, που αποτελείται από μια ραχοκοκαλιά ξυλόζης με μια ομάδα 4-O-μεθυλ-D-γλυκουρονικού οξέος.

2.1.4 Μαννάνες

Συνηθέστερα, ο σκελετός β-D-γλυκόζης και β-D-μαννόζης συνδέεται με δεσμό β-1,4-γλυκοζίτη και η πλευρική ομάδα α-D-γαλακτόζης συνδέεται με τον σκελετό με α-1,6-. Είναι η γαλακτογλυκομαννάνη. Γλυκοζιτικός δεσμός. Οι σκελετικές εξόζες (μαννόζη και γλυκόζη) ακετυλιώνονται στις θέσεις C-2 και C-3, ένα στα τρία ή τέσσερα μόρια σακχάρου [46]. Υδρολύονται εύκολα με τη χρήση οξέων και οξικών ομάδων αφαιρούνται με αλκαλική κατεργασία. Μπορούν να χωριστούν σε δύο διαφορετικούς τύπους μαννανών: γλυκομαννάνες, στις οποίες η αναλογία γαλακτόζης:γλυκόζης:μαννόζης είναι περίπου 0,1:1:4 και είναι υδατοδιαλυτές.

2.1.5 Ξυλογλυκάνες

Η δομή τους, όπως η κυτταρίνη, αποτελείται από τη ραχοκοκαλιά των μορίων γλυκόζης που συνδέονται με β-1,4-γλυκοσιδικούς δεσμούς, όπου τα μόρια γλυκόζης είναι συνδυασμός α-1,4- και ξυλόζης, Συνδυασμός με β-1,2 -γαλακτόζη, συνδυασμός με α-1,6-ξυλόζη, συνδυασμός με α-1,2-φουκόζη, συνδυασμός με β-1,2-γαλακτόζη, α-1, 6 Συνδυασμένη με ξυλόζη [45]. Οι πλευρικές ομάδες γαλακτόζης αυτών των αλυσίδων είναι ως επί το πλείστον ακετυλιωμένες [52]. Η ημικυτταρίνη δεσμεύει το υδρογόνο με την κυτταρίνη, αλλά και τη λιγνίνη.

Η αναλογία των ομάδων ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του συστήματος. Οι μονάδες φαινυλοπροπανίου συνδέονται με δακτυλίους προπανίου ή φαινόλης ή δεσμούς υδροξυλίου αιθέρα [49] και η δομή της λιγνίνης είναι τυχαία σε σύγκριση με την οργανωμένη σύσταση της κυτταρίνης, η οποία καταστρέφεται από τους περισσότερους οργανισμών [50]. Η λιγνίνη είναι υδρόφοβη και η παρουσία της συνδέεται συνέχεια με την αντίσταση της βιομάζας στη αλλαγή της σε βιοκαύσιμο και έχει αποδειχθεί ότι η αύξηση της ποσότητας λιγνίνης σε μονάδες S μειώνει την αντίσταση [51].

2.1.6 Λιγνίνη

Η λιγνίνη δρα επίσης ως ενισχυτικό του κυτταρικού τοιχώματος, ενώ επίσης αποτρέπει την επίθεση μυκήτων και παθογόνων μικροοργανισμών. Είναι ένα τρισδιάστατο ακανόνιστο πολυμερές από μονάδες βινυλοπροπανίου. Οι κύριες ομάδες φαινυλοπροπανίου στη λιγνίνη είναι τα παράγωγά της υποκατεστημένα με υδροξυ-φαινυλοπροπάνιο (κουμαρύλιο, H), 3-μεθοξυ- (γουαϊακύλιο, G) και 3,5-μεθοξυ- (συρινγκυλική ομάδα, S). Η αναλογία μεταξύ αυτών των ομάδων ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του φυτού, για παράδειγμα, οι μονάδες S και G βρίσκονται κυρίως στα αγγειόσπερμα, ενώ οι μονάδες G βρίσκονται κυρίως στα φυτά σπόρων[58].

Οι μονάδες φαινυλοπροπανίου συνδέονται μέσω ενός προπανίου ή φαινολικού δακτυλίου ή μέσω ενός αιθερικού υδροξυλικού δεσμού [59] και η δομή της λιγνίνης είναι ακανόνιστη σε αντίθεση με την οργανωμένη σύσταση κυτταρίνης. Ο αιθερικός δεσμός είναι πολύ ισχυρός και η λιγνίνη δεν διασπάται από τους περισσότερους οργανισμούς [53].

2.1.7 Εκχυλίσιμα συστατικά

Είναι συστατικά που δεν συμμετέχουν στη λειτουργία του κυτταρικού τοιχώματος και μπορούν να αφαιρεθούν με εκχύλιση με διάφορους διαλύτες. Πρόκειται για μια ετερογενή ομάδα από διάφορα οργανικά φαινορικά μόρια, σάκχαρα, πηκτίνες, ρητίνες, τερπένια, άμυλα, σαπωνίνες και αιθέρια έλαια. Συγκεκριμένα, μπορούν να λειτουργήσουν ως ενδιάμεσοι μεταβολίτες ή αποθήκες ενέργειας ή ως μηχανισμός άμυνας των φυτών έναντι παθογόνων μικροοργανισμών. Η ποσότητα του ξύλου που περιέχεται σε αυτά τα συστατικά εξαρτάται από το είδος του δέντρου.

2.1.8 Τέφρα

Η τέφρα είναι η περιεκτικότητα των φυτών σε ανόργανα άλατα και η σύνθεσή της ποικίλλει σημαντικά από είδος σε είδος. Τα γεωργικά υποπροϊόντα για αποκατάσταση (όπως το άχυρο) μπορούν να έχουν έως και 6% κατά βάρος στάχτη. Περιέχει λιγότερο από 1% σε ξύλο γιατί περιέχει πυρίτιο. Τα κύρια χημικά στοιχεία της τέφρας είναι Ca, K και Mg, αλλά εάν περιέχουν μικρές ποσότητες Mn, Na, P, Al, Fe, Zn, Cu, Ti, Pb, Ni, V, Co, Ag και Mo. . Χλώριο, ανθρακικό, θειικό ή πυριτικό[55].

Η παρουσία τέφρας στη βιομάζα μπορεί να έχει σημαντικό αντίκτυπο στον τρόπο με τον οποίο μετατρέπεται σε καύσιμα και χημικά. Για παράδειγμα, κατά τη διάρκεια της προεπεξεργασίας με οξέα βιομάζας, ορισμένα από τα οξέα εξουδετερώνονται από τέφρα, ελαχιστοποιώντας έτσι τον καταλύτη που είναι διαθέσιμος για υδρόλυση ημικυτταρίνης. Αυτή η μείωση είναι αναμενόμενη και είναι απαραίτητο να αξιοποιηθούν πρόσθετες ποσότητες οξέος για να αντισταθμιστεί αυτή η μείωση. Επιπλέον, η παρουσία τέφρας είναι πιθανό προκαλέσει επιπλοκές στη διαδικασία πυρόλυσης της βιομάζας, καθώς τα υπολείμματα σε μεταλλικές επιφάνειες (κυρίως ασβέστιο) μπορούν να διαβρώσουν τον εξοπλισμό και τα υλικά που καταλύονται με οξύ μπορούν να απενεργοποιηθούν κατά τη διάρκεια της καταλυτικής πυρόλυσης

2.1.9 Υγρασία

Το υγρό στη βιομάζα μπορεί να είναι ενδοκυτταρικό υγρό ή να απορροφηθεί στο κυτταρικό τοίχωμα. Η περιεκτικότητα σε νερό της βιομάζας έχει σχέση με το είδος και την ηλικία του φυτού, την τοποθεσία στην οποία βρίσκεται και φυσικά εξαρτάται από τον χρόνο συγκομιδής της βιομάζας. Τα φυτά και τα δέντρα είναι ακόμα ζωντανά .

Υψηλή περιεκτικότητα σε υγρό τόσο κατά τη συγκομιδή όσο και κατά την αποθήκευση βιομάζας έχει ως αποτέλεσμα της απομάκρυνση της υγρασίας μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία, αφήνοντας απορροφημένο νερό στο κυτταρικό τοίχωμα. Ο προσδιορισμός της υγρασίας είναι σημαντικός για τον ακριβή υπολογισμό της «πραγματικής» τροφοδοσίας και των αναλυτικών μεθόδων στη διαδικασία μετατροπής της βιομάζας, επίσης επειδή η περιεκτικότητα σε υγρασία της βιομάζας επηρεάζει την απόδοση διαφορετικών μεθόδων προεπεξεργασίας [55].

2.1.10 Προ-επεξεργασία

Η προ επεξεργασία είναι το πιο σημαντικό βήμα στη χρήση της βιομάζας Τοσκεΐλος αυτό έχει μεγάλο κόστος , που αντιπροσωπεύει το 30% [20] της συνολικής αξίας και ενδείκνυται να φτάσει έως και το 40% [57]. Η συνολική αξία κάθε διεργασίας επηρεάζεται από τις πρώτες ύλες, την προ επεξεργασία, τις κύριες διαδικασίες που πρέπει να ακολουθηθούν και τα τελικά προϊόντα και παραπροϊόντα που παράγονται, με αποτέλεσμα τη βιομάζα σε βιομάζα.

Ο κύριος σκοπός της προ επεξεργασίας είναι η αύξηση της επιφάνειας του λιγνοκυτταρινικού υλικού.

Η υδρόλυση πολυσακχαριτών στο κυτταρικό τοίχωμα είναι πολύ πιο απαιτητική από την υδρόλυση πολυσακχαριτών που αποθηκεύονται σε άμυλο. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συνδυασμός υδρόλυσης και θεικού οξέος είναι ευεργετικός για υδρόλυση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα υδροξείδια αλκαλικών μετάλλων ανοικοδομούν τον δεσμό λιγνίνης-ημικυτταρίνης, αλλά ταυτόχρονα ανοικοδομούν τη λιγνίνη και την ημικυτταρίνη.

Η κύρια προϋπόθεση για τη βιολογική προ επεξεργασία είναι η χρήση μικροοργανισμών για τη λήψη ενζύμων ικανών να βιοαποικοδομήσουν τη λιγνίνη. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι στην παραγωγή σακχάρων από λιγνοκυτταρίνη, Οι χημικές αλλαγές είναι πιο σημαντικές από τη μηχανική αποσύνθεση, ιδίως η υδρόλυση της ημικυτταρίνης και η συγκέντρωση της λιγνίνης στα σταγονίδια. Η αφαίρεση ημικυτταρίνης και η ελάττωση της επιφάνειας της λιγνίνης δημιουργεί πόρους που δίνουν την δυνατότητα στα ένζυμα να εισέλθουν στις ίνες κυτταρίνης

2.1.11. Βιοαέριο και αναερόβια χώνευση

Το βιοαέριο μπορεί να παραχθεί σε διάφορα υποστρώματα. Ανάλογα με τις χημικές ιδιότητες κάθε υποστρώματος, καθώς και τους απαραίτητους μικροοργανισμούς για την πέψη, παίρνουμε διαφορετικούς τύπους βιοαερίου. Η ποιότητα του βιοαερίου εξαρτάται από την αναλογία των δύο αερίων που υπάρχουν σε αυτό, δηλαδή από την αναλογία μεθανίου προς διοξείδιο του άνθρακα [32].

Ορισμένες φυσικοχημικές διεργασίες είναι κατάλληλες για την επεξεργασία διαφόρων αποβλήτων. Από αυτά, τα αναερόβια βακτήρια συνιστώνται ιδιαίτερα λόγω των πλεονεκτημάτων τους στην παραγωγή ενέργειας. Αυτές οι διαδικασίες απαιτούν τη χρήση υποστρωμάτων χαμηλής ποιότητας και την παραγωγή μικρών ποσοτήτων λάσπης ως υποπροϊόν. Η παραγωγή αναερόβιου βιοαερίου είναι μια αποτελεσματική διαδικασία για τη μετατροπή διαφόρων τύπων βιομάζας σε μεθάνιο. Αυτή η διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί σε έναν σχετικά απλό και οικονομικό αντιδραστήρα ακολουθώντας τα κατάλληλα βήματα.

Η αναερόβια χώνευση υλικών με μέτρια και υψηλή βιοαποικοδομήσιμη περιεκτικότητα έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις παραδοσιακές αερόβιες διεργασίες, όπως: Χαμηλές διατροφικές απαιτήσεις· (γ) παραγωγή μικρών ποσοτήτων λάσπης· (δ) παραγωγή καυσίμου βιοαερίου. Η παραγωγή βιοαερίου παράγει ή ανακτά ενέργεια αντί να την εξοικονομεί. Αυτό μειώνει το λειτουργικό κόστος σε σύγκριση με άλλες φυσικές, φυσικοχημικές ή αερόβιες διεργασίες [33].

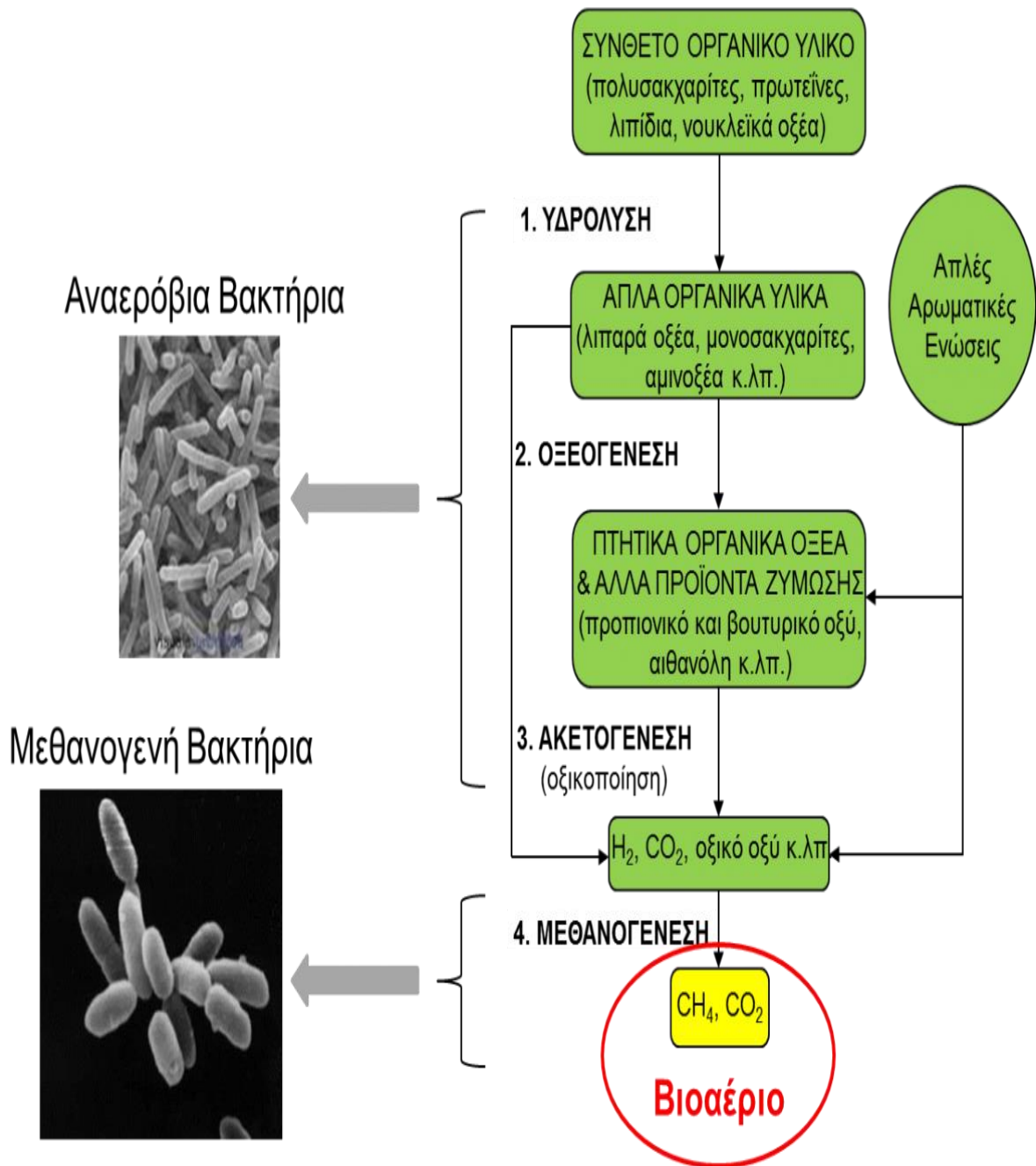
Η αναερόβια χώνευση είναι μια μάλλον περίπλοκη και σύνθετη βιοχημική διαδικασία όπως βλέπουμε και στην εικόνα 4. Οι αμυγδαλείς εκκρίσεις περιλαμβάνουν μια μεγάλη ποικιλία μικροβιακών ομάδων, οι οποίες συνδυάζονται μέσω διαφόρων υποομίλων και ειδικών προϊόντων τους. Όπως βλέπουμε στην εικόνα 5 η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης πραγματοποιείται σε μεγάλα κυλινδρικά δοχεία. Η συνολική διαδικασία μετασχηματισμού περιλαμβάνει άμεσες και έμμεσες σχέσεις μεταξύ διαφορετικών μικροβιακών κοινοτήτων. Αυτές οι σχέσεις διασκορπίζονται με διαφορετικούς τρόπους, αλλά ολόκληρη η διαδικασία μπορεί να διασκορπιστεί σε εννέα διαφορετικά στάδια, κάθε βήμα που είναι υπεύθυνο για μια συγκεκριμένη μικροβιακή ομάδα και το ένζυμο του πρόσθετο.

Τα βήματα αυτά έχουν ως εξής:

1. Η ενζυμική υδρόλυση των οργανικών πολυμερών σε μεσαιές οργανικές μονάδες, όπως η ζάχαρη, τα λιπαρά οξέα και τα αμινοξέα
2. Σκληρότητα των οργανικών λιπαρών οξέων για την παραγωγή υδρογόνου (ή λιπαρών οξέων), υδρογόνου, προσταφαλτικού οξέος, αλκοόλ, λιπαρών οξέων με χαμηλό μοριακό βάρος (υδρογόνου, ποδρικού, προπιονικού)
3. Οξείδωση των οργανικών προϊόντων σε υδρογόνο (ή αλεύρι), διοξείδιο του άνθρακα και οξειδωτικό οξύ μέσω των οξειδωτικών βακτηρίων που παράγουν υδρογόνο (OHPA)
4. Οξικογόνος αναπνοή του διτανθρακικού από ομοοξικούς μικροοργανισμούς
5. Οξείδωση των οργανικών προϊόντων στο υδρογόνο (αλκοολογικά και ποτηρικό οξύ) στο διοξείδιο του άνθρακα και το οξύ μέσω των οξειδωτικών βακτηρίων που παράγουν υδρογόνο (OHPA)
6. Οξείδωση του οξικού οξέος προς διτανθρακικό οξύ από βακτήρια που ανάγουν νιτρικά ιόντα (nitrate-reducing bacteria, NRB) και από βακτήρια που ανάγουν θειικά ιόντα (SRB)
7. Οξικοχρηστική ζύμωση μεθανίου
8. Μεθενογενής αναπνοή του διτανθρακικού οξέος» [33].

Η πεπτική διαδικασία περιλαμβάνει την υδρόλυση πολύπλοκων υδρογονανθράκων υψηλού μοριακού βάρους, τη μετατροπή λιπών και/ή πρωτεϊνών σε διαλυτά πολυμερή με τη δράση βακτηριακών ενζύμων και τη μετατροπή αυτών των πολυμερών σε οργανικά οξέα, αλκοόλες, H₂ και CO₂. Τα λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες στη συνέχεια μετατρέπονται σε οξικό οξύ από βακτήρια ακετογόνου και τελικά τα μεθανογόνα βακτήρια αλλάζουν το οξικό οξύ και το H₂ σε CO₂ και CH₄. Η σταθερότητα της διαδικασίας υπόκειται από τη σημαντική ισορροπία που υπάρχει κατά τη διάρκεια της συμβιωτικής διάρκειας των κύριων μεταβολικών ομάδων του βακτηρίου.

Βιοχημεία Αναερόβιας Χώνευσης



Εικόνα 4: Βιοχημεία αναερόβιας χώνευσης [58]



Εικόνα 5: Αναερόβια χώνευση [59]

3. Θερμογόνος δύναμη

Η Θερμογόνος δύναμη είναι η θερμική ενέργεια που απελευθερώνεται ανά μονάδα μάζας βιομάζας κατά την καύση και ταξινομείται σε υψηλή θερμιδική αξία (HHV) και χαμηλή θερμογόνος δύναμη (LHV). Η υψηλή θερμογόνος δύναμη περιλαμβάνει επίσης τη λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του νερού που στην πραγματικότητα δεν ανακτάται, επομένως η χαμηλή θερμογόνος αξία χρησιμοποιείται για να αναπαραστήσει την πραγματική ενεργειακή αξία της βιομάζας. Το κατώτερο όριο θερμογόνου δύναμης υπολογίζεται αφαιρώντας τη λανθάνουσα θερμότητα από το ανώτερο όριο θερμογόνου δύναμης και υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση [35]:

$$\text{LHV} = \text{HHV} - 2257 \times \text{H} \times 18 \times 4 / 200$$

Όπου:

LHV = κατώτερη θερμογόνος δύναμη σε kJ/kg (ξηρή βάση)
HHV = ανώτερη θερμογόνος δύναμη σε kJ/kg (ξηρή βάση)

H = % (ξηρή βάση) περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο.

Είναι προφανές ότι η τιμή LHV ελαττώνεται όταν η συγκέντρωση της σε υγρασία της βιομάζας είναι υψηλή. Η υψηλότερη θερμογόνος δύναμη διαφορετικών τύπων βιομάζας εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε άνθρακα, τέφρα και νερό και είναι στην περιοχή 14 – 23 kJ/kg (ξηρή βάση).

Μια χαμηλή θερμογόνος δύναμη υποδηλώνει την αέρια φάση του νερού και μια υψηλή θερμιδική αξία υποδηλώνει την υγρή φάση του νερού. Η βιομάζα περιέχει πάντα μια ορισμένη ποσότητα υγρασίας, η οποία απελευθερώνεται με τη μορφή ατμού κατά τη θέρμανση. Αυτό σημαίνει ότι τα καυσαέρια απορροφούν μέρος της θερμότητας που απελευθερώνεται λόγω χημικών αντιδράσεων στο καύσιμο. Για το λόγο αυτό το Κ.Θ.Δ μεταβάλλεται με την αυξανόμενη περιεκτικότητα σε υγρασία του καυσίμου. Ένα άλλο γεγονός που επηρεάζει το παραπάνω φαινόμενο είναι ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό της υγρασίας, το ποσοστό του καυσίμου υλικού μειώνεται (ως έχει), οπότε το Κ.Θ.Δ αντιστοιχεί σε μια δεδομένη ποσότητα καυσίμου [56].

Στην εικόνα 4 βλέπουμε την επεξεργασία που έχει υποστεί ο πυρήνας της ελιάς. Ο ελαιοπυρήνας είναι στερεό υπόλειμμα που παράγεται από την εκχύλιση των καρπών της ελιάς κατά την παραγωγή ελαιόλαδου. Η θερμογόνος δύναμη του επεξεργασμένου πυρήνα είναι αρκετά υψηλή και μπορεί να συγκριθεί με αυτή που παράγεται από την καύση των κάρβουνων. Συνεπώς ο ελαιοπυρήνας ενδείκνυται να αξιοποιηθεί και αυτός ως καύσιμη ύλη για την παραγωγή θερμότητας.

Ορισμένες από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για της αξιοποίηση της βιομάζας μέσα από τις οποίες απελευθερώνονται μεγάλα θερμικά ποσά ενέργειας είναι η αεριοποίηση, η πυρόλυση και η καύση για τις οποίες έγινε αναλυτική αναφορά σε προηγούμενα κεφάλαια. Όσον αφορά την λιγνοκυτταρική βιομάζα, ορισμένες μέθοδοι αξιοποίησης της από τις οποίες ελευθερώνονται μεγάλα ποσά θερμικής ενέργειας είναι υδροχημικές μέθοδοι, η μέθοδος έκρηξης με ατμό για τις οποίες θα γίνει περισσότερη ανάλυση σε επόμενο κεφάλαιο.

**Olive Stones - Επεξεργασμένη Ελαιοπυρήνα
3300-3600kcal/kg**



Εικόνα 4: Επεξεργασμένη Ελαιοπυρήνα [60].

4. Προ κατεργασίες αξιοποίησης λιγνοκυτταρονούχας βιομάζας

Η προ κατεργασία προκαλεί ρωγμές και ρήξεις του υλικού, η ημικυτταρίνη είναι υδατοποιημένη, η λιγνίνη αντιμετωπίζει αλλαγές στη δομή που ξεχωρίζει από τα κύτταρα, μειώνει το βαθμό κρυσταλλικότητας και πολλαπλασιασμού των κυττάρων, αυξάνει την επιφάνεια της δραστηριότητας του υλικού. Η αποτελεσματική προ κατεργασία θα πρέπει να αυξήσει την αποτελεσματικότητα της παραγωγής σακχάρου από απελευθέρωση ή διάλυση του ενζύμου, να διατηρήσει τη διαίρεση της ζώνης, να περιορίσει την ανάπτυξη των μικροβιογόνων, να ελαχιστοποιήσει την ενεργειακή ζήτηση και να περιορίσει το κόστος.

Μέθοδοι αξιοποίησης

Τα τελευταία χρόνια, έχουν ανακαλυφθεί και προταθεί διάφοροι τρόποι χρήσης λιγνοκυτταρινικής βιομάζας οι οποίοι χωρίζονται σε τέσσερις διαφορετικές κατηγορίες:

- α) φυσικό (άλεσμα, ακτινοβολήση)
- β) χημικό (αλκαλικά, αραιά οξέα, οξειδωτικοί και οργανικοί διαλύτες),
- γ) φυσικές χημικές ουσίες (επεξεργασία με ατμό/αυτόλυση, υδρόλυση και οξείδωση υγρών)
- δ) βιολογικοί ή συνδυασμοί αυτού

4.1.1 Φυσικές μέθοδοι

- Μηχανικός κατακερματισμός

Τα λιγνοκυτταρινικά υποπροϊόντα κατακερματίζονται μέσω ενός συνδυασμού θρυμματισμού, άλεσης και λείανσης για τη μείωση της κρυστάλλωσης της πιο ευαίσθητης κυτταρίτιδας. Το μέγεθος του υλικού συνήθως μειώνεται στα 10-30 mm μετά τον τεμαχισμό και στα 0,2-2 mm μετά το τρίψιμο. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι σύνθλιψης όπως η μέθοδος σύνθλιψης με κολλοειδή κατάλληλη για υγρά υλικά και η μέθοδος σύνθλιψης μύλου με σφαιρίδια κατάλληλη για ξηρά υλικά. Και στις δύο περιπτώσεις, χρησιμοποιήστε σφαιρόμυλο. Χωρίς περαιτέρω προ επεξεργασία, οι μίσχοι καλαμποκιού 53-75 μm ήταν 1,5 φορές πιο παραγωγικοί από 425-710 μm μη αλεσμένο [65]. Η άλεση είναι μια διαδικασία που καταναλώνει ενέργεια που καθιστά ασύμφορη οικονομικά την εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα [66]. Ο κατακερματισμός δεν αφαιρεί τη λιγνίνη, κάτι που αποτελεί μειονέκτημα αυτής της προ επεξεργασίας..

- Ακτινοβολήση

Οι ακτίνες C, οι δέσμες ηλεκτρονίων και η ακτινοβολία μικροκυμάτων έχουν την ικανότητα να βελτιώνουν την ενζυματική υδρόλυση. Η ακτινοβολία μπορεί να συνδυαστεί με άλλες μεθόδους, όπως η επεξεργασία με οξύ, για την προώθηση της ενζυματικής υδρόλυσης [65]. Μια μελέτη των επιπτώσεων της ακτινοβολίας στην προ επεξεργασία βαγιάσης πριν από το στάδιο της ενζυματικής υδρόλυσης είχε ως αποτέλεσμα πως η ακατέργαστη βαγιάση παράγαγε διπλάσια ποσότητα ακατέργαστης γλυκόζης. Η κυτταρίνη καταστρέφεται από την ακτινοβολήση «ευάλωτων» ινών, ολιγοσακχαριτών χαμηλού μοριακού βάρους ακόμη και κυτταρίνης. Αυτό οφείλεται στη διάσπαση των γλυκοσιδικών δεσμών της αλυσίδας της κυτταρίνης. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία δεν είναι κατάλληλη για υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη [67]. Αυτή η διαδικασία είναι δαπανηρή και δύσκολο να εφαρμοστεί στη βιομηχανία [68]. Η επεξεργασία με υπερήχους είναι μια προ επεξεργασία που χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον στην παραγωγή βιοαερίου. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποσύνθεση ενεργοποιημένης ιλύος και απορριμμάτων υδατοκαλλιέργειας. Στη συγκεκριμένη μέθοδο, οι ουσίες διασπώνται και τα βακτηριακά κυτταρικά τοιχώματα καταστρέφονται. Η ένταση και η ένταση των υπερήχων, το pH της λάσπης, η συγκέντρωση της λάσπης επηρεάζουν την αποσύνθεση [65].

4.1.2 Χημικές μέθοδοι

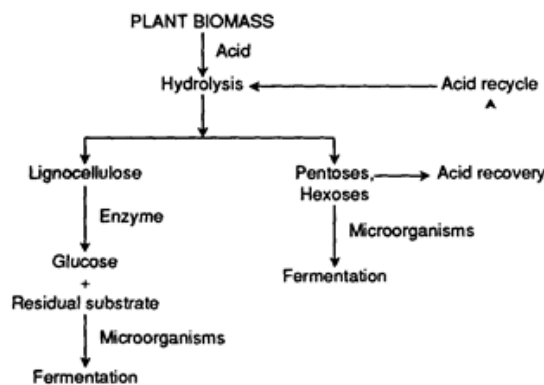
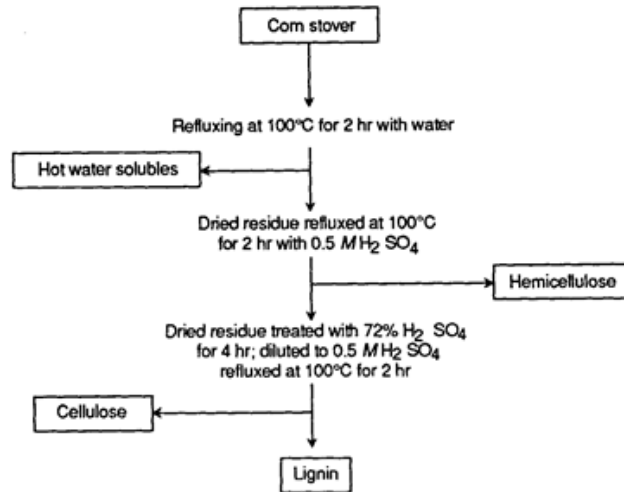
I. Αλκαλική προ κατεργασία

Η επίδραση ορισμένων αλκαλίων στη λιγνοκυτταρινική βιομάζα εξαρτάται από την

περιεκτικότητα και τη σύσταση της λιγνίνης στη βιομάζα. Σε σύγκριση με την όξινη προ επεξεργασία ή την υδροθερμική προ επεξεργασία, η αλκαλική προ επεξεργασία αύξησε την ευαισθησία της κυτταρίνης στα ένζυμα, ήταν πιο αποτελεσματική στη διάλυση της λιγνίνης και εμφάνισε χαμηλότερο ρυθμό διάλυσης κυτταρίνης. Η προ κατεργασία αυτή χρησιμοποιεί χαμηλότερη θερμοκρασία και πίεση σε σύγκριση με άλλες διεργασίες σκλήρυνσης. Η αλκαλική σκλήρυνση πραγματοποιείται υπό συνθήκες περιβάλλοντος, αλλά ο χρόνος σκλήρυνσης ποικίλλει από ώρα σε μέρα και όχι λεπτά ή δευτερόλεπτα. [69] Οι περιορισμοί προκύπτουν επειδή ορισμένες από τις βάσεις μετατρέπονται σε ανεπανόρθωτα άλατα ή ενσωματώνονται στη βιομάζα ως άλατα σε σχέση με την προεπεξεργασία με οξύ. Η επεξεργασία NaOH διευρύνει τους πόρους του υλικού και αυξάνει την εσωτερική επιφάνεια. Αυτό επιτρέπει στα μόρια του νερού να διεισδύσουν στο εσωτερικό στρώμα, σπάζοντας τον δεσμό μεταξύ ημικυτταρίνης και υδρογονάνθρακα λιγνίνης, μειώνοντας την κρυσταλλικότητα και τη δομή της κυτταρίνης. Επιπλέον η αλκαλική επεξεργασία αφαίρεσε ορισμένα υποκατάστατα ημικυτταρίνης που μείωσαν την ικανότητα των ενζύμων να φτάσουν στις επιφάνειες ημικυτταρίνης και κυτταρίνης. Μετά τον υπολογισμό των οικονομικών και περιβαλλοντικών παραμέτρων, η επεξεργασία με αραιό υδροξείδιο του νατρίου είναι καταλληλότερη από την επεξεργασία συμπυκνωμένου υδροξειδίου του νατρίου. Ο συνδυασμός αλκαλικής θεραπείας με ορισμένες προ κατεργασίες μοιάζει να είναι πιο τελεσφόρος [70-72].

II. Όξινη προ κατεργασία

Η προ επεξεργασία με οξύ έχει ως αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση του κλάσματος ημικυτταρίνης της βιομάζας και αυξημένη ευαισθησία της κυτταρίνης στα ένζυμα. Τόσο τα συμπυκνωμένα όσο και τα αραιά οξέα χρησιμοποιούνται σε αυτόν τον τύπο προ επεξεργασίας, αλλά όταν πρόκειται για παραγωγή αιθανόλης, τα συμπυκνωμένα οξέα είναι λιγότερο ελκυστικά λόγω του σχηματισμού αναστολέων. Επιπλέον, η χρήση συμπυκνωμένου οξέος για προ επεξεργασία καθιστά τα προβλήματα ανάκτησης οξέος και διάβρωσης του εξοπλισμού ένα σοβαρό μειονέκτημα. Το υψηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης είναι οι κύριοι παράγοντες για την εφαρμογή όξινων προ επεξεργασιών που χρησιμοποιούν συμπυκνωμένα οξέα σε εμπορική κλίμακα. Η ιδανικότερη διεργασία για βιομηχανικές εφαρμογές είναι η προ επεξεργασία με αραιά οξέα (κυρίως θειικό οξύ) [72]. Λειτουργεί για μικρό χρονικό διάστημα σε υψηλή θερμοκρασία (180 ° C) ή για μεγάλο χρονικό διάστημα (30-90 λεπτά) σε χαμηλή θερμοκρασία (120 ° C). Οι υψηλότερες θερμοκρασίες προ επεξεργασίας και οι μικρότεροι χρόνοι παραμονής επηρεάζουν την υψηλότερη ανάκτηση ξυλόζης. Πέρα από τη διάλυση της ημικυτταρίνης, αυτή η συγκεκριμένη προ κατεργασία έχει το όφελος της τροποποίησης της διαλυμένης ημικυτταρίνης σε ζυμώσιμα σάκχαρα. Όμως, ενώσεις γλυκόλυσης όπως η φουρφουράλη, που επηρεάζουν το μεταβολισμό των μικροοργανισμών κατά το στάδιο της ζύμωσης, έχουν ανιχνευθεί. Ένα άλλο πρόβλημα με τη χρήση οξέων είναι η ρυθμιστική ικανότητα του υλικού και η αξιοποίηση προσθέτων τα οποία εξουδετερώνουν την οξύτητα του μείγματος πριν από την υδρόλυση. Αξίζει επίσης να σημειωθεί η επίδραση της επεξεργασίας με οξύ στην κυτταρίνη. Στην εικόνα 5 βλέπουμε όξινη υδρόλυση δύο σταδίων που ακολουθείται από διαταγή σχέδιο για την επεξεργασία βιομάζας. Ορισμένες άμορφες περιοχές κυτταρίνης μπορεί να υδρολυθούν, μειώνοντας τον βαθμό πολυμερισμού της κυτταρίνης.[70].



Εικόνα 5: όξινη υδρόλυση δύο σταδίων που ακολουθείται από διαταγή σχέδιο για την επεξεργασία βιομάζας [77]

III. Προ κατεργασία με άλλους διαλύτες

Το όζον, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, η γλυκερίνη και η φαινόλη είναι ορισμένοι από τους διαλύτες που έχει αποδειχθεί ότι συμβάλλουν στη ελάττωση της κρυσταλλικότητας και της πολλαπλότητας των κυττάρων. Το όζον είναι ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας που βοηθά αποτελεσματικά στη διάσπαση των υλικών.

Η απομάκρυνση της λιγνίνης αυξάνει την αποτελεσματικότητα της ενζυμικής διάσπασης του νερού σε μεταγενέστερα στάδια. Η προ κατεργασία διεξάγεται σε θερμοκρασία και πίεση δωματίου και δεν προκαλεί τη δημιουργία φραγμών που επηρεάζουν τα στάδια υδρογόνωσης και ζύμωσης. Όμως πέρα από τα οφέλη, δεν έχει διεξαχθεί παραπάνω έρευνα διότι η μεγάλη ποσότητα όζοντος που απαιτείται καθιστά τη διαδικασία αντι οικονομική.

Πρόσφατα, η χρήση ιοντικών υγρών (IL) για την προ επεξεργασία λιγνοκυτταρινικής βιομάζας έχει λάβει μεγάλη προσοχή. Τα IL είναι άλατα που αποτελούνται από ένα μεγάλο οργανικό κατιόν και ένα μικρό ανόργανο ανιόν που υπάρχουν σε υγρή μορφή σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτοί οι διαλύτες είναι χημικά και θερμικά σταθεροί, μη εύφλεκτοι, έχουν μικρή τάση ατμών και παραμένουν υγροί σε ένα μεγάλο φάσμα θερμοκρασιών. Για χρήση, δεν παράγεται τοξικό ή εκρηκτικό αέριο και το IL ονομάζεται «πράσινος» διαλύτης. Οι IL δημιουργούν έναν δεσμό υδρογόνου μεταξύ του ιόντος χλωρίου του IL και του πρωτονίου του υδρογόνου σακχάρου σε ένα στοιχείο 1:1, το οποίο τροποποιεί αποτελεσματικά και αναγεννά το σύνθετο δίκτυο σύνθετων κυττάρων, ημι-κυττάρων και λιγνίνης. Εξαλείφει το

σηματισμό οικοδομήσιμων προϊόντων. Για την εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα, πρέπει να γίνουν οι παραπάνω μελέτες για να μειωθεί το κόστος της διαδικασίας, επομένως τα ΠΛ είναι ακριβά και δεν έχουν ακόμη αναπτυχθεί αποτελεσματικές μέθοδοι ανάκτησής τους. Επιπλέον, είναι απαραίτητο να σχηματιστεί μια τεχνική για την ανάκτηση της μικιταλίνης και της λιγνίνης από το διάλυμα μετά την αφαίρεση της κυτταρίνης. [70, 73, 74]

IV. Προ κατεργασία με οργανικούς διαλύτες (organosolv)

Ορισμένα οργανικά ή υδατικά διαλύματα όπως μεθανόλη, αιθανόλη, ακετόνη, γλυκόλη και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αυτή την προ κατεργασία, με αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση της λιγνίνης και έναν προ επεξεργασμένο πολτό πιο κατάλληλο για ενζυματική υδρόλυση.

Σε αντίθεση με άλλες χημικές διεργασίες, το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της συγκεκριμένης διαδικασίας είναι η απελευθέρωση σχετικά καθαρής λιγνίνης ως υποπροϊόν. Σε διάφορες μελέτες, αυτά τα διαλύματα έχουν συνδυαστεί με τη δράση όξινων καταλυτών (HCl, H₂SO₄, οξαλικού ή σαλικυλικού οξέος) για τη διάσπαση δεσμών ημικυτταρίνης. Η ανάκτηση ξυλόζης υψηλής απόδοσης μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη ορισμένων οξέων. Αυτή η προ κατεργασία συνδυάζεται με όξινη υδρόλυση για την διαφοροποίηση της ημικυτταρίνης και λιγνίνης σε μερική διαίρεση δύο σταδίων. Επιτεύχθηκε σημαντική αφαίρεση λιγνίνης (70%) και μικρή απώλεια κυτταρίνης (<2%). Η απόρριψη του διαλύτη είναι απαραίτητη με τη χρήση ειδικών μεθόδων διαχωρισμού όπως η εξάτμιση και η συμπύκνωση και η ανακύκλωση για τη μείωση του λειτουργικού κόστους. Επιπλέον, οι διαλύτες πρέπει να αποικοδομούνται γιατί μπορούν να δράσουν ως αναστολείς της ενζυματικής υδρόλυσης και ζύμωσης. Το μεγάλο κόστος των διαλυτών είναι ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την εφαρμογή αυτής της διαδικασίας σε βιομηχανική κλίμακα.. [68,73].

4.1.3 Φυσικοχημικές μέθοδοι

I. Προκατεργασία με έκρηξη ατμού (steam explosion) - Έκρηξη ατμού με προσθήκη SO₂

Αυτή η προεπεξεργασία είναι υδροθερμική επεξεργασία, με την οποία το υλικό υποβάλλεται σε συμπιεσμένο ατμό για μια χρονική περίοδο (από μερικά δευτερόλεπτα έως λίγα λεπτά) και στη συνέχεια αποσυμπιέζεται ξαφνικά. Λόγω της υδρόλυσης της ημικυτταρίνης, το προκύπτον υλικό είναι πιο ευαίσθητο σε ενζυματική υδρόλυση. Σε συνδυασμό με την υδρόλυση και τη διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης, η λιγνίνη απομακρύνεται σε κάποιο βαθμό. Η αφαίρεση της ημικυτταρίνης έχει ως αποτέλεσμα αυξημένη ενεργή επιφάνεια κυτταρίνης και αυξημένη προσβασιμότητα των ινιδίων κυτταρίνης από τα ένζυμα. Τα οφέλη αυτής της διαδικασίας σε σχέση με άλλες προ επεξεργασίες είναι:

- • Λιγότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις,
- • Λιγότερο επενδυτικό κεφάλαιο
- • Υψηλή ενεργειακή απόδοση
- • Ζάχαρη Πλήρης ανάκτηση
- • Χημική διαδικασία χαμηλού κινδύνου

Ωστόσο, η προσθήκη ενός όξινου καταλύτη αυξάνει την ευαισθησία της κυτταρίνης στα ένζυμα και βελτιώνει την υδρόλυση της ημικυτταρίνης, μειώνοντας έτσι τον σχηματισμό προϊόντων αποικοδόμησης με τη θερμοκρασία. Μια μέθοδος προ επεξεργασίας δύο σταδίων έχει προταθεί ως κύριο μέλημα για τη μέγιστη ανάκτηση του σακχάρου. Πρώτον, η προ επεξεργασία διεξάγεται σε χαμηλή θερμοκρασία για να διαλυθεί το κλάσμα ημικυτταρίνης και στο δεύτερο στάδιο της προ επεξεργασίας που εκτίθεται το κλάσμα κυτταρίνης σε θερμοκρασίες άνω των 210°C, απαιτείται μικρότερη ποσότητα ενζύμου. Τα ελαττώματα αυτής της διαδικασίας είναι η μερική αποικοδόμηση της ημικυτταρίνης και ο σχηματισμός ορισμένων τοξικών ενώσεων που μπορούν να επηρεάσουν τα στάδια υδρόλυσης και ζύμωσης. Οι πιο σημαντικοί αναστολείς είναι τα παράγωγα φουρανίου, οι φαινολικές ενώσεις και τα αδύναμα οξέα. Η φουρφοουράλη και η 5-υδροξυμεθυλοφουρφοουράλη είναι τα πιο σημαντικά παράγωγα φουρανίου που προκύπτουν από τη διάσπαση της πεντόζης και των εξωσακχαριτών, αντίστοιχα. Και τα δύο πρέπει να παρατείνουν το λάθος στάδιο του σταδίου ζύμωσης.

Τα ασθενή οξέα που σχηματίζονται κατά τη διαδικασία προ επεξεργασίας είναι το οξικό οξύ, το οποίο προέρχεται κυρίως από το κλάσμα ημικυτταρίνης και το μυρμηκικό οξύ, το οποίο προέρχεται από την αποσύνθεση της φουρφουράλης που αναφέρθηκε παραπάνω. Η προκύπτουσα φαινολική ένωση προέρχεται από την αποσύνθεση της λιγνίνης και εξαρτάται από την πρώτη ύλη [68]. Οι εκρήξεις ατμού μπορούν να αυξήσουν την ανάκτηση της κυτταρίνης και των κλασμάτων ημικυτταρίνης με την προσθήκη διοξειδίου του θείου. Η προεπεξεργασία πραγματοποιείται με την προσθήκη διαλυμάτων SO₂ που περιέχουν 1-4% (w/w υπόστρωμα) για 10 λεπτά στους 160-230°C.

II. Υδροθερμόλυση (hydro thermolysis, liquid hot-water treatment)

Αυτή η επεξεργασία είναι μια επεξεργασία ζεστού νερού που δεν χρησιμοποιεί ταχεία αποσυμπίεση και δεν χρησιμοποιεί καταλύτες ή χημικά. Ασκείται πίεση για να διατηρείται το νερό σε υγρή μορφή σε υψηλές θερμοκρασίες (160-240 ° C), προκαλώντας αλλαγές στη σύσταση του λιγνοκυτταρινικού υλικού [68,74]. Αυτή η προ κατεργασία παρέχει διαλυτοποίηση ημικυτταρίνης, αυξημένη προσβασιμότητα στην κυτταρίνη και πρόληψη σχηματισμού αναστολέων. Το μείγμα που σχηματίζεται Μετά την προ επεξεργασία, δύο κλάσματα μπορούν να ληφθούν με διήθηση: ένα στερεό κλάσμα πλούσιο σε κυτταρίνη και ένα υγρό κλάσμα πλούσιο σε σάκχαρα ημικυτταρίνης (κυρίως ξυλόζης). Η προ επεξεργασία με ζεστό νερό αφαιρεί έως και 80% ημικυτταρίνη και αυξάνει την ευαισθησία του υλικού στα ένζυμα. Η λιγνίνη αποπολυμερίζεται κατά τη διάρκεια της προ επεξεργασίας και αποσυντίθεται μερικώς, αλλά οι διαλυτές ενώσεις που προέρχονται από τη λιγνίνη επανασυμπυκνώνονται και δεν μπορούν να απολιγνιστούν μόνο με ζεστό νερό. Γενικά, η προεπεξεργασία ζεστού νερού είναι ελκυστική επειδή είναι χαμηλού κόστους και δεν απαιτεί καταλύτη και επειδή έχει χαμηλό κίνδυνο διάβρωσης, είναι χαμηλό σε κόστος κατασκευής και συντήρησης. Έχει επίσης το μεγάλο πλεονέκτημα ότι μειώνει τη συγκέντρωση των αποικοδομήσιμων προϊόντων [45]. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή αναλογία προϊόντων λύσης ημικυτταρίνης και λιγνίνης λόγω της μεγάλης ποσότητας νερού που χρησιμοποιείται. Όμως, αυτή η διαδικασία απαιτεί περισσότερο νερό και ενέργεια από διαδικασίες όπως η προ επεξεργασία μετριασμού. ατμός [68,75].

III. Υγρή προ κατεργασία οξειδωσης

Η προ επεξεργασία υγρής οξειδωσης είναι μια διαδικασία οξειδωσης που αξιοποιεί οξυγόνο ή αέρα ως καταλύτη. Η προ επεξεργασία διεξάγεται σε θερμοκρασία 170-200 ° C και πίεση οξυγόνου 10-12 bar για 10-15 λεπτά. Η προσθήκη οξυγόνου σε θερμοκρασίες άνω των 170 ° C θερμαίνει τη διαδικασία και μειώνει το ενεργειακό κόστος. Οι πιο σημαντικές αντιδράσεις στην προ επεξεργασία υγρής οξειδωσης είναι η διαδικασία υδρόλυσης και ο σχηματισμός οξέων από την αντίδραση οξειδωσης. Αυτή η διαδικασία επιφέρει σημαντικά αποτελέσματα στη διαλυτοποίηση ημικυτταρίνης καθώς είναι κατάλληλη για υλικά χαμηλής λιγνίνης καθώς αυξάνει την περιεκτικότητα σε λιγνίνη και, προφανώς, η απόδοση μειώνεται, καθώς το μεγαλύτερο μέρος της λιγνίνης οξειδώνεται και διαλύεται. Επιπλέον, το κόστος του οξυγόνου είναι το κύριο ελάττωμα αυτής της προ κατεργασίας[67,68].

V. Εκτόνωση ίνας με αμμωνία (Ammonia Fiber Explosion, AFEX)

Η διαστολή ιών αμμωνίας είναι μια θερμοχημική προ επεξεργασία που αυξάνει τη διαθεσιμότητα πολυσακχαριτών για την υδρόλυση των ενζύμων σε ζυμώσιμα σάκχαρα. Αυτά τα απελευθερωμένα σάκχαρα μπορούν να μετατραπούν σε καύσιμα και χημικά σε ένα βιοδιωλιστήριο. Επιπλέον, ένα σημαντικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι το κόστος του οξυγόνου, το οποίο μειώνει την κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης. Χρησιμοποιώντας διαδικασία εργαστηριακής κλίμακας για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών προ επεξεργασίας (π.χ. φορτίο αμμωνίας, φορτίο νερού, φορτίο βιομάζας, θερμοκρασία, πίεση, χρόνος παραμονής κ.λπ.), λεπτομερής φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και ένζυμο/μικρόβιο.. Οι αποδόσεις ζυμώσιμης ζάχαρης από ενζυματική υδρόλυση προ επεξεργασμένου αραβοσίτου

με χρήση εργαστηριακής κλίμακας διαδικασιών εκτόνωσης ίνας με αμμωνία είναι συγκρίσιμες με διεργασίες εκτόνωσης ίνας με αμμωνία πιλοτικής κλίμακας υπό παρόμοιες συνθήκες προ επεξεργασίας. Ένα σημαντικό όφελος αυτής της διαδικασίας είναι ότι δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός αναστολής. Επιπλέον, η εκτόνωση ίνας με αμμωνία έχει και άλλα οφέλη, όπως πλήρη ανάκτηση της χημικής ουσίας προ επεξεργασίας (αμμωνία) και προσθήκη θρεπτικών ουσιών για μικροβιακή ανάπτυξη στην προ επεξεργασμένη βιομάζα μέσω της υπολειπόμενης αμμωνίας. Παρέχει οφέλη, δεν απαιτεί βήματα καθαρισμού κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, και έχει υψηλό φορτίο υδρόλυσης στερεών [67,68]. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία είναι πιο αποτελεσματική για υλικά με μικρή συγκέντρωση σε λιγνίνη [46].

IV. Προ κατεργασία με χρήση μικροκυμάτων

Η διαδικασία αυτή έχει μικρό χρόνο προ επεξεργασίας, προσφέρει επιλεκτική αλληλεπίδραση με ενεργές ομάδες, άμεσο και ακριβή έλεγχο και επιταχύνει τον ρυθμό αντίδρασης. Επιπλέον, η προ επεξεργασία μικροκυμάτων επιτρέπει την επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών σε ατμοσφαιρική πίεση, σε αντίθεση με μια έκρηξη ατμού που απαιτεί υψηλές πιέσεις ακολουθούμενη από απότομη πτώση της πίεσης. Όμως, έχει ορισμένα μειονεκτήματα όπως η άνιση κατανομή της ενέργειας μικροκυμάτων, η υπερθέρμανση, η άνιση θέρμανση ή η απώλεια θερμότητας και η ανάγκη για ηλεκτρική ενέργεια. Επιπλέον, για τον εξοπλισμός μικροκυμάτων στην αρχή το κόστος εγκατάστασης του είναι πολύ μεγάλο, παρόλο που το κόστος λειτουργίας είναι χαμηλό σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους θέρμανσης.

4.1.4 Υδρόλυση

Η υδρόλυση για τη λήψη γλυκόζης και άλλων προϊόντων υψηλής αξίας και η σύνθεση βιοπολυμερών, βιοπλαστικών, νανοϊνών και νανοσωματιδίων από κυτταρικά απόβλητα είναι επίσης διάφορες προσεγγίσεις που μπορούν να εξεταστούν. Αυτή η σύντομη επισκόπηση παρουσιάζει και αναλύει όλες αυτές τις δυνατότητες, λαμβάνοντας υπόψη τις αρχικές επεξεργασίες που απαιτούνται για να διατεθούν τα απόβλητα που σχετίζονται με την κυτταρίνη, την παραγωγή υδρογόνου ή την άμεση υγροποίηση. Η υδρόλυση για την πρόσληψη γλυκόζης και άλλων πολύτιμων προϊόντων και η σύνθεση βιοπολυμερών, βιοσύνθεσης, νανοϊνών και νανοσωματιδίων από απόβλητα με βάση την κυτταρίνη είναι άλλες πιθανές προσεγγίσεις. Αυτή η επισκόπηση δείχνει όλες τις δυνατότητες, λαμβάνοντας υπόψη την απαιτούμενη αρχική επεξεργασία, να χρησιμοποιηθούν τα απόβλητα που σχετίζονται με την κυτταρίνη, την παραγωγή υδρογόνου ή την άμεση υγροποίηση. Η υδρόλυση για τη λήψη γλυκόζης και άλλων προϊόντων προστιθέμενης αξίας και η σύνθεση βιοπολυμερών, βιοσύνθεσης, νανοϊνών και νανοσωματιδίων από απόβλητα με βάση την κυτταρίνη είναι άλλες προσεγγίσεις που μπορούν επίσης να εξεταστούν.

Για υδρόλυση ισχυρού οξέος, χρησιμοποιούνται συμπυκνωμένα οξέα όπως H_2SO_4 65-86 w/v%, HCl 41% και H_3PO_4 85% για προεπεξεργασία σε χαμηλή θερμοκρασία (30-60°) για ξήρανση (5-10% υγρασία) βιομάζας C) και στρες. Το προ κατεργασμένο μίγμα αραιώνεται με απιονισμένο νερό για να προστεθεί ζάχαρη, η οποία γίνεται σε μέτρια θερμοκρασία 70-121°C. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας επηρεάζεται από τη συγκέντρωση οξέος, την αναλογία οξέος/βιομάζας, τη θερμοκρασία και τον χρόνο. Διαφορετικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν οργανικά άλατα. Το πλεονέκτημα αυτής της διεργασίας είναι η υψηλή διαλυτότητα της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης σε οξύ με υψηλό ποσοστό απόδοσης γλυκόζης χωρίς μετέπειτα ενζυματική υδρόλυση. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας παράγονται υψηλές συγκεντρώσεις αναστολέων ζύμωσης όπως η υδροξυμεθυλοφουρφουράλη, γεγονός που επηρεάζει αρνητικά την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. [77].

4.1.5 Αυτοϋδρόλυση

Λιγνοκυτταρινικό υπόστρωμα που, όταν εκτίθεται σε ατμό υψηλής πίεσης για ορισμένο χρονικό διάστημα, ακολουθούμενο από ξαφνική απελευθέρωση της πίεσης, οδηγεί σε έντονη αποσύνθεσή του. [80]. Το κλάσμα ημικυτταρίνης μπορεί στη συνέχεια να εκχυλιστεί με νερό,

αλκάλια ή διαλύτες. Το πλεονέκτημα της εκχύλισης είναι η απομάκρυνση των ανασταλτικών προϊόντων που παράγονται στη διαδικασία. Η αντίδραση αυτοϋδρόλυσης περιλαμβάνει τη δέσμευση του οξικού οξέος σε ομάδες ακετυλίου που υπάρχουν στο ημικυτταρικό κλάσμα.. Το οξύ που σχηματίζεται καταλύει την υδρόλυση της ημικυτταρίνης και την κατανομή του πίνακα λιγνίνης-κυτταρίνης [80]. Η αυτοϋδρόλυση είναι η πιο ευρέως γνωστή μέθοδος προεπεξεργασίας λεμοκυτταρικού υλικού. Σε αυτή τη μέθοδο, τα μόνα αντιδρώντα είναι το νερό και το λιγνοκυτταρινικό υλικό. Καταλυόμενος από οξύ αποπολυμερισμός ημικυτταρίνης από οργανισμούς που παράγουν υδρογόνο και η διαδικασία παραγωγής. Οι υδροθερμικές τεχνολογίες καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα διεργασιών, συμπεριλαμβανομένων των διεργασιών με βάση το νερό και τον ατμό. Τα σημαντικά οφέλη της αυτοϋδρόλυσης είναι τα μειωμένα προβλήματα διάβρωσης του εξοπλισμού, η απουσία στρώσεων λάσπης στον εξοπλισμό, το σημαντικό μειωμένο κόστος στερέωσης και λειτουργίας. Η αυτοϋδρόλυση έχει ένα ,μεγάλο φάσμα εφαρμογών συμπεριλαμβάνοντας:

- Η διαδικασία κλασματοποίησης κατά την οποία αφαιρούνται επιλεκτικά οι ημικυτταρίνες.
- Επιλεκτική αφαίρεση ινών με τη μέθοδο διαστολής ατμού υψηλής πίεσης ατμών.
- Ως προθεραπεία για την κυτταρόλυση [80].

4.1.6 Απολίγνωση

Εν ολίγοις, απολίγνωση της βιομάζας είναι η δέσμευση της λιγνίνης, η οποία στοχεύει στην εύκολη πρόσβαση στα σάκχαρα. Η μεγαλύτερη απολίγνωση , παρατηρήθηκε χαμηλότερος βαθμός Κάπα, αλλά υψηλότερο ιξώδες λόγω της κατακράτησης βιομάζας κυτταρίνης. [26]. Περιλαμβάνει την επεξεργασία της βιομάζας με οξειδωτικά όπως το όζον, το υδρογόνο, το υπεροξείδιο ή το οξυγόνο [25]. Αρωματικοί δακτύλιοι με αρωματικούς δακτυλίου μετατρέπουν το πολυμερές λιγνίνης σε καρβοξυλικά οξέα, τα οποία είναι μικροοργανικοί αναστολείς.. Ωστόσο, μέρος του κλάσματος ημικυτταρίνης μπορεί να αποικοδομηθεί. Ένα παράδειγμα οξειδωτικής αποδόμησης είναι η οζονόλυση, όπου μόνο η λιγνίνη αποικοδομείται ενώ η ημικυτταρίνη και η κυτταρίνη δεν αποικοδομούνται. Ο ρυθμός ενζυματικής υδρόλυσης της προ επεξεργασμένης βιομάζας με όζον αυξάνεται λόγω της απομάκρυνσης της λιγνίνης κατά την προ επεξεργασία [74].

5. Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας

Η διαδικασία ανάκτησης βιομάζας έχει σχεδιαστεί για να μειώνει την περιεκτικότητα του υλικού σε νερό. Μειώνοντας την περιεκτικότητα σε υγρασία του υλικού, αυξάνεται η θερμογόνος δύναμη του υλικού και αυξάνεται η ικανότητα αποθήκευσης. Αυτά τα βήματα είναι ξεχωριστά σε :

- Θερμοχημικές μεθόδους.
- Βιοχημικές μεθόδους.
- Φυσικοχημικές μεθόδους.

Οι θερμοχημικές διεργασίες περιλαμβάνουν αντιδράσεις οξειδωσης οι οποίες υπόκεινται από τη θερμοκρασία υπό διάφορες συνθήκες οξειδωσης. Αυτές οι διεργασίες χρησιμοποιούνται για είδη βιομάζας με αναλογία άνθρακα προς άζωτο μεγαλύτερη από 30 ($C / N > 30$) και περιεκτικότητα σε υγρασία μικρότερη από 50%. Τα πιο σημαντικά προϊόντα που λαμβάνονται είναι τα υγρά καύσιμα όπως η μεθανόλη και οι υδρογονάνθρακες, τα οποία λαμβάνονται κυρίως με καταλυτική σύνθεση από θερμότητα, ατμό, ηλεκτρική ενέργεια, άνθρακα, αέριο και αέριο. Αυτά τα βήματα περιλαμβάνουν σε [29]:

- Η απευθείας καύση.
- Η αεριοποίηση.
- Η πυρόλυση.
- Η υγροποίηση
- Η ανθρακοποίηση.

Η βιοχημική διαδικασία χρησιμοποιείται κυρίως για την ανάκτηση ενέργειας προϊόντων με αναλογία άνθρακα προς άζωτο μικρότερη από 30 ($C/N < 50\%$) και υπολείμματα βιομάζας. Η κύρια βιοχημική διαδικασία είναι :

- Αναερόβια χώνευση (απουσία εξωτερικού οξυγόνου).
- Αλκοολική ζύμωση.

Οι φυσικές και χημικές διεργασίες χρησιμοποιούνται κυρίως στην παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων, πιο συγκεκριμένα βιοντίζελ [29].

5.1.1 Απευθείας καύση

Η απευθείας καύση βιομάζας για παραγωγή θερμότητας είναι ο ευκολότερος τρόπος να χρησιμοποιηθεί για ενέργεια. Προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη απόδοση καύσης, είναι λογικό να μειωθεί η περιεκτικότητα σε υγρασία σε βιομάζα, γενικά κάτω από 20%. Η βιομάζα χρειάζεται συχνά να κοπεί σε μικρά κομμάτια για καύση σε διάφορες συσκευές και σόμπες [10].

Η βιομάζα μπορεί να καεί σε σύγχρονους μικρούς λέβητες ατμού για σκοπούς θέρμανσης ή σε μεγαλύτερους λέβητες για ηλεκτρική ενέργεια ή συμπαραγωγή. Το υψηλότερο ποσοστό παραγωγής ενέργειας βασίζεται στον κύκλο Rankine[30].

5.1.2 Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση βιομάζας περιλαμβάνει μερική καύση σε κατάλληλο αντιδραστήρα (αναλογία αέρα κάτω από τη στοιχειομετρία) [10]. Το βιοαέριο παράγεται κυρίως από την αναερόβια χώνευση του ζωικού κεφαλαίου, το οποίο είναι υποπροϊόν.

Το καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί δημιουργώντας απευθείας θερμότητα σε MEK, εκτελώντας σωστό καθαρισμό και στη συνέχεια οδηγώντας τα καυσαέρια σε έναν στρόβιλο ή καίγοντας απευθείας σε λέβητα [30].

5.1.3 Πυρόλυση

Η πυρόλυση βιομάζας παράγει υγρά καύσιμα που μπορούν να μεταφερθούν και να αποθηκευτούν. Το καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας με την καύση του σε λέβητες, κινητήρες και τουρμπίνες. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, η βιομάζα αποσυντίθεται απουσία αέρα, και ως αποτέλεσμα αυτού του θερμοχημικού μετασχηματισμού, σχηματίζονται τα προϊόντα:

- I. αέρια
- II. πυρολιγνικά υγρά
- III. βιοάνθρακας

Η πυρόλυση πραγματοποιείται σε αεροστεγές δοχείο σε θερμοκρασία 500-600 ° C. Μόνο μια μικρή ποσότητα θερμίδων χρειάζεται να παρέχεται κατά τη διάρκεια του σπασίματος [10]. Η διαδικασία πυρόλυσης κατηγοριοποιείται κυρίως ανάλογα με το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας της βιομάζας

Η διαδικασία θεωρείται αργή εάν ο χρόνος που απαιτείται (t θέρμανση) για τη θέρμανση της βιομάζας στο ανώτερο όριο της θερμοκρασίας πυρόλυσης υπερβαίνει σημαντικά τον τυπικό χρόνο αντίδρασης πυρόλυσης (αντιδράσεις) και θεωρείται γρήγορος διαφορετικά. Ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας βλέπουμε τους ακόλουθους τύπους πυρόλυσης

- Αργή πυρόλυση (Slow pyrolysis)

Είναι ένας παραδοσιακός τύπος πυρόλυσης που έχει αργούς ρυθμούς θέρμανσης και μακρά παραμονή ατμού στη ζώνη πυρόλυσης. Η θερμοκρασία σύνθλιψης είναι μεταξύ 400-500°C, ο ρυθμός θέρμανσης είναι περίπου 0,1-1°C/sec και ο χρόνος παραμονής είναι μεταξύ 5-30 λεπτών. Η αργή πυρόλυση ενισχύει τον σχηματισμό βιοανθράκων, αλλά επίσης παράγει μικρές ποσότητες υγρών και αέριων προϊόντων. Οι χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης και οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής επιτρέπουν δευτερογενείς αντιδράσεις όπου το αέριο αφαιρείται για να σχηματίσει στερεό βιοκαύσιμο ανθρακικού οξέος [61].

- Ενδιάμεση πυρόλυση (Intermediate pyrolysis)

Αυτός ο τύπος πυρόλυσης χρησιμοποιείται συνήθως για την εξισορρόπηση υγρών και στερεών προϊόντων, οι συνθήκες λειτουργίας είναι μεταξύ χαμηλής πυρόλυσης και ρωγμής υψηλής ταχύτητας.

Η πίεση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας είναι 0,1 MPa, η θερμοκρασία είναι από 500 ° C έως 650 ° C, ο ρυθμός θέρμανσης είναι 0,1 έως 10 ° C / λεπτό και ο χρόνος παραμονής είναι 300 έως 1000 δευτερόλεπτα. Οι ενδιάμεσες συνθήκες αποσύνθεσης καταστέλλουν τον σχηματισμό μορίων πίσσας υψηλού μοριακού βάρους, παράγοντας ξηρούς απανθρακτίνες κατάλληλους για γεωργικές εφαρμογές ή παραγωγή ενέργειας.

Το τελικό προϊόν περιέχει 40-60% υγρό, 20-30% μη συμπυκνώσιμο αέριο και 15-25% βιοξυλάνθρακα. Το όφελος της ταχύτερης ενδιάμεσης πυρόλυσης είναι ότι το βιοέλαιο που προκύπτει δεν περιέχει μεγάλες ποσότητες πίσσας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί αμέσως σε λέβητες και κινητήρες. [61].

- Γρήγορη πυρόλυση (Fast pyrolysis)

Ο κύριος σκοπός της ταχείας αποσύνθεσης είναι η μεγιστοποίηση της παραγωγής βιοελαίου. Ο χρόνος παραμονής του ατμού στη ζώνη πυρόλυσης είναι της τάξης των λίγων δευτερολέπτων, αλλά ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας της βιομάζας είναι πολύ μεγάλος, κυμαίνεται από 1000 έως 10.000 ° C / s με αποτέλεσμα η ανώτατη θερμοκρασία πυρόλυσης να επιτυγχάνεται πριν αρχίσει η διάσπαση των μορίων της βιομάζας. Εάν το προϊόν ενδιαφέροντος είναι βιοέλαιο, η μέγιστη θερμοκρασία αποσύνθεσης θα πρέπει να είναι μικρότερη από 650°C, αλλά αν ενδιαφέρεστε για την παραγωγή αερίου αποσύνθεσης, η θερμοκρασία αποσύνθεσης μπορεί να φτάσει τους 1250 ° C [62].

- Ραγδαία πυρόλυση (Flash Pyrolysis)

Στην ταχεία πυρόλυση, η έλλειψη οξυγόνου θερμαίνει τη βιομάζα με πολύ υψηλό ρυθμό άνω των 1000 ° C / s στο εύρος θερμοκρασίας 900-1200 ° C. Τα προϊόντα που περιέχονται στη βιομάζα είναι συμπυκνώσιμα και μη συμπυκνώσιμα αέρια. Βγαίνει από τον πυρολυτή σε πολύ σύντομο χρόνο 30-1500ms.

Ο σκοπός της ταχείας πυρόλυσης είναι η παραγωγή βιοελαίου και για το λόγο αυτό τα αέρια στην έξοδο ψύχονται γρήγορα για να ολοκληρωθεί η δευτερογενής μετατροπή τους, η οποία αυξάνει σημαντικά την απόδοση στο βιοέλαιο και κυμαίνεται από 70-75% του συνολικά προϊόντα [63].

Η μεγαλύτερη πρόκληση για την ανάπτυξη πυρόλυσης βιομηχανικής κλίμακας είναι η κατασκευή ενός αντιδραστήρα όπου η βιομάζα μπορεί να συγκρατείται σε εξαιρετικά υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης για μικρά χρονικά διαστήματα. Το πρόβλημα με τον αντιδραστήρα είναι η σταθερότητα και η ποιότητα του βιοελαίου, η οποία επηρεάζεται έντονα από την παρουσία οπτάνθρακα και τέφρας, τα οποία καταλύουν τον πολυμερισμό στο υγρό προϊόν και προκαλούν αύξηση του ιξώδους του [61].

- Πυρόλυση κενού (Vacuum pyrolysis)

Η πυρόλυση κενού είναι η θερμική αποσύνθεση της βιομάζας σε χαμηλή πίεση και απουσία οξυγόνου. Η πίεση θραύσης κενού είναι συνήθως από 0,05 MPa έως 0,20 MPa, η θερμοκρασία διατηρείται στην περιοχή από 450 ° C έως 600 ° C και ο ρυθμός θέρμανσης είναι παρόμοιος με αυτόν του αργού ρυθμού ρωγμής. Στη πυρόλυση υπό κενό, η χαμηλή πίεση ή το κενό χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του ατμού αντί για το καθαρό αέριο που χρησιμοποιείται στις περισσότερες τεχνολογίες πυρόλυσης. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι η χαμηλή πίεση επιτρέπει την αποσύνθεση της οργανικής ύλης σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Με την κατάλληλη απομάκρυνση των αναθυμιάσεων που σχηματίζονται κατά την αρχική διαδικασία σύνθλιψης, δεν εμφανίζονται παρενέργειες και διασφαλίζεται η υψηλή απόδοση του υγρού προϊόντος. [61].

- Υδροπυρόλυση (Hydropyrolysis)

Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, το υλικό που περιέχει υδρογόνο παρέχεται στον αντιδραστήρα μαζί με τη βιομάζα. Η πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα είναι υψηλότερη από την ατμοσφαιρική πίεση και κυμαίνεται από 5 MPa έως 20 MPa. Η πυρόλυση υδρογόνωσης μπορεί να θεωρηθεί ως ταχεία αποσύνθεση υπό υψηλή πίεση παρουσία υδρογόνου, καθώς ο ρυθμός θέρμανσης, ο χρόνος παραμονής και η θερμοκρασία είναι παρόμοια με την ταχεία αποσύνθεση. Όπως γνωρίζουμε, το υδρογόνο είναι ανταγωνιστικός παράγοντας και όταν υπάρχει σε συνδυασμό με υψηλή πίεση και υψηλή θερμοκρασία, μειώνει την περιεκτικότητα σε οξυγόνο του παραγόμενου βιοελαίου, καταστέλλει το σχηματισμό απανθράκων και το υδρογόνο σε υγρά προϊόντα. Προσθέστε μερικά.

Η θερμική πυρόλυση υδρογονωσης συνδέεται γενικά με τη χρήση καταλυτών για την αφαίρεση οξυγόνου, νερού και οξειδίων του άνθρακα από υγρά προϊόντα. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της καταλυτικής υδροθερμικής αποσύνθεσης σε σύγκριση με άλλες μεθόδους αποσύνθεσης είναι ότι είναι μια εξώθερμη διαδικασία, μειώνοντας έτσι την ανάγκη για ανακυκλοφορία θέρμανσης. [61].

5.1.4 Ανθρακοποίηση της βιομάζας

Ο άνθρακας, ο οποίος χρησιμοποιείται ευρέως ως καύσιμο στα κράτη που είναι οικονομικά ευκατάστατα, παράγεται από την ενανθράκωση της βιομάζας. Η ενανθράκωση είναι μια μέθοδος θέρμανσης ξύλου παρουσία αέρα με χαμηλότερο ρυθμό από τη στοιχειομετρία, παράγοντας άνθρακα και υγρά και αέρια υποπροϊόντα ως προϊόν.

Η διαδικασία ενανθράκωσης είναι η εξής γίνεται σε 4 βήματα:

- Στο πρώτο βήμα, το ξύλο που πρόκειται να απανθρακωθεί ξηραίνεται και καταναλώνεται ενέργεια. Η θερμοκρασία είναι γύρω στους 200 °C.
- Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την προ-ανθρακοποίηση και λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 170-300°C ενώ παράγονται τα υγρά και αέρια προϊόντα. Αυτό το βήμα απαιτεί ενέργειες κατανάλωσης.

- Το τρίτο στάδιο παραγωγής ενέργειας γίνεται σε θερμοκρασία 250-300°C. Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης, υγρά και αέρια παραπροϊόντα απελευθερώνονται όταν το ξύλο έχει πλήρως ενανθρακωθεί
- Στο τέταρτο στάδιο σε θερμοκρασίες πάνω από 300°C, όλα τα πτητικά αφαιρούνται από τον άνθρακα και το προϊόν είναι έτοιμο [10].

5.1.5 Υγροποίηση

Η θερμική υγροποίηση επιτυγχάνεται με ταχεία πυρόλυση, αποτρέποντας γενικά τη μετατροπή της βιομάζας ξύλου και φυτών σε υγρά (έλαιο πυρόλυσης ή βιοέλαιο) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα υψηλής θερμιδικής αξίας ή/και ως χημικά για την παραγωγή πολύτιμων καυσίμων [64].

Το γρήγορο ράγισμα συμβαίνει όταν το ξύλο θερμαίνεται στους 450-600 °C (1-3 δευτερόλεπτα) σε υψηλή ταχύτητα χωρίς αέρα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η βιομάζα σπάει και παράγεται οργανικός ατμός, αέριο και άνθρακας. Συνήθως η διαδικασία παραγωγής ακολουθεί μια συνεχή διαδικασία [64].

Γενικά, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο υψηλότερος είναι ο ρυθμός και ο βαθμός αποσύνθεσης του ξύλου. Η μέγιστη παραγωγή βιοελαίου επιτυγχάνεται στο εύρος θερμοκρασίας των 500°C. Σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 700°C), ορισμένα συστατικά του βιοελαίου αεριοποιούνται, αλλά σε χαμηλές θερμοκρασίες η ποσότητα του άνθρακα αυξάνεται. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση είναι ο ρυθμός θέρμανσης και ο χρόνος ρωγμής, ο τύπος ξύλου και το μέγεθος ξυλοσωματιδίων (1-5 mm).

Η άμεση υγροποίηση (άμεση ή καταλυτική συγκόλληση) στοχεύει στην πλήρη υγροποίηση του ξύλου σε υγρά. Η στιγμιαία υγροποίηση διαφέρει από την ταχεία υγροποίηση ρωγμών κυρίως στο ότι χρησιμοποιεί χαμηλές θερμοκρασίες (250-350 °C), πίεση (10-30 MPa) και έναν καταλύτη και μετατρέπει σχεδόν ολόκληρη τη μάζα του ξύλου σε βιοέλαιο. Το ανθρακικό κάλιο ή το ανθρακικό νικέλιο χρησιμοποιείται συχνά ως καταλύτης [64].

Στην υγροποίηση, οι οργανικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους διασπώνται σε μικρότερα, ασταθή αντικείμενα παρουσία κατάλληλων καταλυτών. Επιπλέον, ο σχηματισμός αυτών των μορίων προκαλεί την αντίδραση πολυμερισμού τους σε λιπαρά συστατικά υψηλού μοριακού βάρους [31].

5.1.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αξιοποίησης της βιομάζας

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

- Πρόληψη των φαινομένων του θερμοκηπίου που οφείλονται κυρίως στο διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) που παράγεται από την καύση ορυκτών καυσίμων. Η βιομάζα δεν συμβάλλει στην αύξηση της συγκέντρωσης αυτού του ρύπου στην ατμόσφαιρα. Αυτό συμβαίνει επειδή το CO₂ παράγεται κατά την καύση, την παραγωγή και τη φωτοσύνθεση, επειδή μια σημαντική ποσότητα αυτού του ρύπου ανασυνδυάζεται.
- Αποτρέπει την επιβάρυνση της ατμόσφαιρας από το διοξείδιο του θείου (SO₂) που παράγεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων και προάγει το φαινόμενο της «όξινης βροχής». Το ποσοστό συγκέντρωσης βιομάζας στο θείο είναι πρακτικά αμελητέο.
- • Μειωμένη ενεργειακή εξάρτηση ως αποτέλεσμα των εισαγωγών καυσίμων από τρίτες χώρες και της αντίστοιχης εξοικονόμησης συναλλάγματος. •
- Παροχή εργασίας Διατηρώντας τους αγροτικούς πληθυσμούς στα εθνικά σύνορα και σε άλλες γεωργικές περιοχές, η βιομάζα βοηθά ουσιαστικά την περιφερειακή ανάπτυξη της χώρας [28].

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

- • Είναι ογκώδης και έχει υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας.
- • Δυσκολία στη συλλογή, επεξεργασία, μεταφορά και αποθήκευση σε σύγκριση με ορυκτά καύσιμα.
- • Έχει ακριβές εγκαταστάσεις και ο εξοπλισμός που απαιτούνται για τη χρήση βιομάζας, σε σύγκριση με τις συμβατικές πηγές ενέργειας.
- • Η ευρέως διασκορπισμένη και εποχιακή παραγωγή του.
- • Απομάκρυνση οργανικής ύλης από το έδαφος, ειδικά για τα υποβαθμισμένα ελληνικά εδάφη, τα οποία είναι ήδη πολύ μικρά και παρουσιάζουν υψηλό βαθμό ερημοποίησης [28]

6. Διεργασίες βελτιστοποίησης της θερμογόνου δύναμης της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας

6.1.1 Πελλετοποίηση

Το pellet δημιουργείται με τη συμπίεση της κοκκώδους βιομάζας μέσω μιας οπής στο καλούπι από ανοξείδωτο χάλυβα με το οποίο είναι εξοπλισμένο σε ειδική πρέσα, δίνοντας στο pellet ένα χαρακτηριστικό κυλινδρικό σχήμα. Τοποθετείται πρώτα σε πρέσα χωρητικότητας 2 τόνων/ώρα και στη συνέχεια τοποθετείται σε δεύτερη πρέσα με μηχανή μπρικετών ίδιας χωρητικότητας, διπλασιάζοντας την παραγωγή

Η εφαρμογή υψηλής πίεσης στην εισερχόμενη κοκκώδη βιομάζα αναγκάζει το υλικό να κινηθεί μέσα από τις οπές της κυκλικής μήτρας, με τη διάμετρο της συγκεκριμένης οπής να καθορίζει τελικά τη διάμετρο των παραγόμενων σωματιδίων. Καθώς ασκείται πίεση, αυξάνεται και η τριβή μεταξύ των σωματιδίων της βιομάζας, με άμεσο στόχο την αύξηση της θερμοκρασίας της. Τα pellets είναι μικρά κυλινδρικά αδρανή ξυλώδους βιομάζας, τυπικά διαμέτρου 6-8 mm και μήκους 30-40 mm, και το χρώμα τους εξαρτάται από τη φύση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή. [138].

Η αυξημένη θερμοκρασία μαλακώνει τη λιγνίνη (μία από τις τρεις βασικές ομάδες ενώσεων βιομάζας μαζί με την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη) που χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό μεταξύ των σωματιδίων βιομάζας. Οι παραγόμενοι κόκκοι έχουν περιεκτικότητα σε υγρασία 8% έως 10%, με ανώτατο όριο το 10%. Η συγκέντρωσή τους στην τέφρα είναι 0,5-1,0%. Η χημική τους σύσταση ποικίλλει ανάλογα με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται. Όσον αφορά τη θερμοαντική τους ικανότητα, είναι από 4,5 έως 5,2 kWh/kg ή 16,2-18,72 MJ/kg (αφού 1 kWh = 3,6 MJ). Η πυκνότητά τους είναι περίπου 650 kg/m³ ή περισσότερο [138].

Η κατάλληλη ρύθμιση θερμοκρασίας για να επιτευχθεί αυτό επιτυγχάνεται με τον κατάλληλο σχεδιασμό καλουπιού. Αυτό φτιάχνει το υποχρεωτικό επίπεδο αντίστασης στη ροή των σωματιδίων βιομάζας και δημιουργεί την επιθυμητή πίεση ή θερμοκρασία. Εάν οι οπές του καλουπιού είναι μεγαλύτερες από όσο θα έπρεπε, το υλικό αφαιρείται εύκολα μέσω αυτών και δεν δημιουργεί αρκετή πίεση-θερμοκρασία για να παραχθεί ένα στερεό προϊόν χωρίς υπολείμματα. Ωστόσο, η παρουσία πολύ μικρών οπών στο καλούπι σημαίνει ότι η θερμοκρασία θα αυξηθεί απότομα, ορισμένα σωματίδια θα ραγίσουν μερικώς (ατελής καύση) και η ποιότητα του τελικού προϊόντος θα επιδεινωθεί.

Το στάδιο λείανσης είναι το μόνο στάδιο της διαδικασίας παραγωγής λείανσης όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν πρόσθετες ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα, για να ενισχυθεί η συνοχή του πέλλετ, μερικές φορές προστίθενται κάποιες φυσικές ουσίες, όπως το νάτριο. Η χρήση ή μη φυσικών συμπληρωμάτων διατροφής υποκειται κυρίως από την ποιοτική σύνθεση των πρώτων υλών, δηλαδή από την αναλογία λιγκίνης προς κύτταρα, ημισφαίρια και ουσίες χαλκού. Το μέγιστο επιτρεπόμενο πρόσθετο στο τελικό προϊόν καθορίζεται σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα ποιότητας.

Με σωστή διάταξη του τεμαχίου εκτύπωσης και προσεκτικό έλεγχο της όλης διαδικασίας, τα pellets αφαιρούνται από την εκτύπωση με λιγότερη υγρασία από 10%, πυκνότητα πάνω από 600 kg/m³ και θερμική ισχύς μεγαλύτερη από 4,7 kW/kg [81]. Το 2015, η παραγωγή πασσάλων έφτασε τους 35 εκατομμύρια τόνους, ενώ η Σουηδία και η Δύση είναι μεταξύ των κορυφαίων χωρών στην παραγωγή pellet.

Πίνακας 5: Εκπομπές καυσαερίων πελετών ξύλου, πετρελαίου και φυσικού αερίου

καύσιμο	CO ₂ (g/MJ)	SO ₂ (g/MJ)	CO (mg/MJ)	NO _x (mg/MJ)	TOC (mg/MJ)
Πέλετες ξύλου	0,108	0	50-3000	130-300	<10
πετρέλαιο	0,972	94	15-30	75	0-2

Φυσικό αέριο	0,72	0,5	15-20	50-100	0-2
--------------	------	-----	-------	--------	-----

[140]

Προκύπτει ότι οι κόκκοι έχουν καλύτερη απόδοση από το πετρέλαιο και το αέριο όσον αφορά τις εκπομπές CO₂ και SO₂, αλλά το μειονέκτημά τους όσον αφορά το CO₂, τα οξείδια του αζώτου και τις συνολικές εκπομπές οργανικού άνθρακα. Ωστόσο, όσον αφορά το διοξείδιο του άνθρακα, οι συνθήκες καύσης παίζουν εξίσου σημαντικό ρόλο: πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι ο αέρας επαρκεί για μια ιδανική καύση και όχι μια ατελής καύση που παράγει διοξείδιο του άνθρακα.

Οι περιβαλλοντικές απαιτήσεις για τα οξείδια του αζώτου είναι ίδιες με αυτές για το διοξείδιο του άνθρακα. Οι συνολικές εκπομπές οργανικού άνθρακα είναι μια παράμετρος των μη εύφλεκτων υδρογονανθράκων στα καυσαέρια και είναι ανεπιθύμητες επειδή πολλά αέρια είναι τοξικά και μερικά είναι καρκινογόνα.

Οι εκπομπές τους εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των pellet [140].

Για τα παραπάνω τρία καυσαέρια, η τεχνική έρευνα έχει επικεντρωθεί στις προσπάθειες μείωσης των εκπομπών τους και έχει σημειώσει σημαντική και ταχεία πρόοδο [140].

Ποιότητα πελετών

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης (CEN) έχει συστήσει την Τεχνική Επιτροπή CEN / TC335 με στόχο την ανάπτυξη και την έκδοση προτύπων για τα στερεά βιοκαύσιμα. Μέχρι στιγμής, υπάρχουν πολλά πρότυπα που έχει εκδώσει. Αυτά καθορίζουν όρους, ταξινομήσεις καυσίμων, ποιοτικά χαρακτηριστικά, μέσα ελέγχου των φυσικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων και τα μέσα δειγματοληψίας τους.

Η επιτροπή σκοπού αυτής της ειδικής ρύθμισης είναι να διασφαλίσει την ποιότητα των στερεών βιοκαυσίμων, να εξασφαλίσει την ασφαλή χρήση τους και να καθορίσει τις ειδικές προδιαγραφές τους στην ευρωπαϊκή αγορά. Για να επιτευχθεί ευρεία χρήση [141].

Σύμφωνα με το ελληνικό νομοθετικό πλαίσιο, τα στερεά βιοκαύσιμα που επιτρέπονται για θέρμανση κτιρίων ορίζονται από το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 14961-1. Προϊόντα/υποπροϊόντα ζωικής προέλευσης (π.χ. κοπριά) και απορρίμματα ξύλου που ενδέχεται να περιέχουν οργανικές ενώσεις ιπποδύναμης και βαρέα μέταλλα (π.χ. ξύλο κατεδάφισης) δεν προσδιορίζονται σε αυτό το πρότυπο, το οποίο δεν πρέπει να χρησιμοποιείται ως καύσιμο [141].

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με την ΥΑ 198/2013: Η διαδικασία δειγματοληψίας στερεών καυσίμων βιομάζας πραγματοποιείται σύμφωνα με τη μέθοδο που προβλέπεται στο πρότυπο:

- ΕΛΟΤ EN 14778. – Για την προετοιμασία του δείγματος καυσίμων στερεής βιομάζας εφαρμόζεται το πρότυπο
- ΕΛΟΤ EN 14780 – Για όλα τα καύσιμα στερεής βιομάζας ισχύουν τα οριζόμενα στο πρότυπο
- ΕΛΟΤ EN 14961-1 Στερεά βιοκαύσιμα - Προδιαγραφές και κλάσεις καυσίμου - Μέρος 1: Γενικές απαιτήσεις Επιπλέον, όσον αφορά στα καύσιμα στερεής βιομάζας για μη βιομηχανική χρήση, ισχύουν ειδικά τα προβλεπόμενα στα ακόλουθα πρότυπα
- ΕΛΟΤ EN 14961-2 Στερεά βιοκαύσιμα - Προδιαγραφές και κλάσεις καυσίμου - Μέρος 2: Πέλετς ξύλου για μη βιομηχανική χρήση
- ΕΛΟΤ EN 14961-3 Στερεά βιοκαύσιμα - Προδιαγραφές και κλάσεις καυσίμου - Μέρος 3: Μπριγκέτες ξύλου για μη βιομηχανική χρήση –
- ΕΛΟΤ EN 14961-4 Στερεά βιοκαύσιμα - Προδιαγραφές και κλάσεις καυσίμου - Μέρος 4: Ροκανίδια ξύλου για μη βιομηχανική χρήση
- ΕΛΟΤ EN 14961-5 Στερεά βιοκαύσιμα - Προδιαγραφές και κλάσεις καυσίμου - Μέρος 5: Κασσόξυλα για μη βιομηχανική χρήση –
- ΕΛΟΤ EN 14961-6 Στερεά βιοκαύσιμα - Προδιαγραφές και κλάσεις καυσίμου - Μέρος 6: Μη ξύλινα πέλετς για μη βιομηχανική χρήση

Στάδια παραγωγής pellet

Τα στάδια παραγωγής πελετών από ξηλώδη βιομάζα αναπτύσσονται ως εξής:

1. Αποθήκευση α' υλών & Εισαγωγή τους στη γραμμή παραγωγής
2. Καθαρισμός α' υλών από προσμίξεις
3. Τεμαχισμός (αρχικός) – Shredding
4. Κοσκίνση - Διαχωρισμός
5. Ξήρανση
6. Αποθήκευση ενδιάμεσου προϊόντος
7. Τεμαχισμός (τελικός, λεπτός τεμαχισμός) – Άλεση
8. Πελετοποίηση
9. Ψύξη
10. Κοσκίνση των πελετών
11. Ζύγιση, Συσκευασία & Αποθήκευση των πελετών [142-144].

Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη

Η χαμηλή θερμογόνος δύναμη είναι ένα ζωτικό χαρακτηριστικό του καυσίμου, καθώς ο σκοπός της παραγωγής pellet είναι να καεί για να χρησιμοποιηθεί η θερμική τους ενέργεια. Διαφορετικοί ορισμοί δίνονται κατά καιρούς, αλλά σύμφωνα με τη Διεθνή Ένωση Ενέργειας, η χαμηλότερη θερμογονική ισχύς ενός καυσίμου ορίζεται ως η συνολική συγκέντρωση θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την καύση μείον την ποσότητα θερμότητας που είναι αναγκαία για την εξάτμιση του νερού που υπάρχει ή απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια του καυσίμου [145].

6.1.2 Ξήρανση

Η ξήρανση αναφέρεται στη φυσική διαδικασία με την οποία αφαιρείται το νερό που περιέχεται σε φυσικά ή βιομηχανικά προϊόντα.

Το νερό μπορεί να υπάρχει σε προϊόντα σε υγρή ή αέρια μορφή, που συνήθως αναφέρεται ως υγρασία. Γενικότερα, η ξήρανση αναφέρεται ως άλλη μέθοδος και είναι μια μέθοδος αφαίρεσης άλλων υγρών από το προϊόν, εκτός από την υγρασία, όπως το αλκοόλ ή η βενζίνη. Η ξήρανση είναι η κύρια μέθοδος διαχωρισμού των υλικών. Είναι μια χημική διαδικασία και συχνά συγγέεται με άλλες διαδικασίες θερμικού διαχωρισμού, κρυστάλλωσης, εξάτμισης και αποσύνθεσης. Η ξήρανση ταξινομείται από αυτά, είτε από τεχνολογία, είτε από την αρχική και τελική κατάσταση των διαχωρισμένων εξαρτημάτων. [82].

Για ορισμένα προϊόντα με σχετικά υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις νερού, μια αρχική γραμμική μείωση στη μέση περιεκτικότητα του προϊόντος σε νερό μπορεί να παρατηρηθεί ως συνάρτηση του χρόνου για περιορισμένο χρονικό διάστημα. Συχνά αναφέρεται ως «η περίοδος σταθερής ξήρανσης». Κανονικά, κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, αφαιρείται η υγρασία της εξωτερικής επιφάνειας των μεμονωμένων σωματιδίων. Ο ρυθμός στεγνώματος κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου εξαρτάται κυρίως από τον ρυθμό μεταφοράς θερμότητας στο υλικό ξήρανσης.

Έτσι, θεωρείται ότι ο μέγιστος επιτεύξιμος ρυθμός ξήρανσης περιορίζεται από τη μεταφορά θερμότητας. Ωστόσο, εάν η ξήρανση συνεχιστεί, η κλίση της καμπύλης, και επομένως ο ρυθμός ξήρανσης, γίνεται λιγότερο απότομη (περίοδος του φθινοπώρου) και τελικά τείνει να γίνει σχεδόν οριζόντια για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα. Η περιεκτικότητα σε υγρασία του προϊόντος στη συνέχεια παραμένει σταθερή στην «περιεκτικότητα σε υγρασία ισορροπίας» στην οποία στην πράξη βρίσκεται σε ισορροπία με το αποξηραντικό.

Στην περίοδο πτώσης, η μεταφορά του νερού από το εσωτερικό του προϊόντος στην επιφάνεια γίνεται πραγματοποιείται κυρίως με μοριακή διάχυση και η ροή του νερού είναι ανάλογη με την κλίση της περιεκτικότητας σε υγρασία. Αυτό σημαίνει ότι το νερό μετακινείται από περιοχές με υψηλότερη περιεκτικότητα σε νερό σε περιοχές με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε νερό, ένα φαινόμενο που εξηγείται από τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο.

Εάν, η απομάκρυνση του νερού είναι σημαντική, τα προϊόντα συνήθως υπόκειται σε συρρίκνωση και παραμόρφωση, εκτός από μια καλά σχεδιασμένη διαδικασία ξήρανσης με κατάψυξη.

Ο ρυθμός ξήρανσης κατά την περίοδο πτώσης ελέγχεται από τον ρυθμό με τον οποίο απομακρύνεται η υγρασία ή ο διαλύτης από το στερεό που στεγνώνει και αναφέρεται επίσης ως "περιορισμένη μεταφορά μάζας". Αυτό είναι σύνηθες σε προϊόντα υγρασίας, για παράδειγμα φρούτα και λαχανικά, όπου η ξήρανση λαμβάνει χώρα κατά την περίοδο του φθινοπώρου με αμελητέα σταθερή περίοδο ξήρανσης [83].

ο στάδιο ξήρανσης είναι επίσης το πιο ενεργοβόρο και το πιο ακριβό στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας. Επομένως, σύμφωνα με τη φύση του υλικού και την ικανότητα της μονάδας παραγωγής, το αποτελεσματικό στέγνωμα του υλικού με την κατάλληλη μέθοδο είναι το επίκεντρο του σχεδιασμού [142-144].

Το στάδιο ξηρασίας είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας στην παραγωγή των πελετών, καθώς αφαιρεί την υγρασία από το ξύλο και είναι επίσης σημαντικό τα πελετά που παράγονται να συμμορφώνονται με τα πρότυπα ποιότητας.

Η υγρασία καθορίζεται ως η αναλογία της μάζας του νερού που περιέχεται στο υλικό με τη συνολική μάζα του υλικού πριν από τη ξηρασία. [141-144].

Διεργασίες ξήρανσης

1. Ξήρανση σε παρτίδες ή συνεχής
2. Ξήρανση με αγωγή, ακτινοβολία (IR ή ηλιακή) ή με διηλεκτρική μέθοδο (μικροκύματα, ραδιοκύματα).
3. Ξήρανση σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης ή υπό κενό.
4. Η ροή των αερίων μπορεί να είναι εγκάρσια στη ροή της βιομάζας, παράλληλη, κατ' αντιροή ή σύνθετη.
5. Η ανάμειξη και μεταφορά της βιομάζας μπορεί να γίνει με μηχανική ανάδευση, με περιστροφή ή πνευματικά[147].

Υπάρχουν διάφορων ειδών ξηραντήρες, οι κυριότεροι των οποίων είναι οι:

- Ξηραντήρες ζώνης
- Ξηραντήρες περιστρεφόμενου τυμπάνου
- Ξηραντήρια επεξεργασίας σε παρτίδες
- Ξηραντήρια συνεχούς επεξεργασίας

Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα στα σημερινά εργοστάσια είναι οι ξηραντήρες περιστροφικά τύμπανα.

Για τη διαδικασία ξήρανσης, είναι σημαντικό να χρησιμοποιήσετε ως καύσιμο, ένα καύσιμο, το οποίο μπορεί να είναι φυσικό αέριο, πετρέλαιο ή ακόμα και υπολείμματα βιομάζας από προηγούμενα στάδια. [142-144].

1. Οι ξηραντήρες περιστρεφόμενου τυμπάνου

Αυτός ο τύπος ξηραντήρα περιλαμβάνει έναν περιστρεφόμενο κυλινδρικό σωλήνα ως οργανικό του μέρος, με υψηλή είσοδο υλικού, χαμηλότερη έξοδο και μικρή κλίση για να επιτρέπεται η χρήση της βαρύτητας του υλικού. Το υλικό που εισέρχεται στον ξηραντήρα έχει πτερύγια μέσα του και όταν περιστρέφεται, το υλικό ωθείται προς τα πάνω από τα πτερύγια <.

Ο ζεστός αέρας ρέει μέσω του σωλήνα. Επομένως, το υλικό που διέρχεται από το ζεστό ρεύμα οδηγείται στην έξοδο. Αυτός ο τύπος στεγνωτηρίου είναι ανώτερος από άλλα στεγνωτήρια από άποψη χωρητικότητας, αλλά είναι πιο επικίνδυνος από την άποψη της φωτιάς επειδή λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες [142-144].

2. Οι ξηραντές ζώνης

Ο ξηραντήρας ζώνης περιέχει έναν διάτρητο ιμάντα σε οριζόντια θέση στον οποίο τροφοδοτείται το υλικό από τον θάλαμο τροφοδοσίας. Το υλικό στον ιμάντα μεταφέρεται μέσω του θαλάμου στεγνώματος.

Αυτός ο θάλαμος αποτελείται από μεμονωμένες κυψέλες μέσω των οποίων ρέει αέρας για να στεγνώσει το υλικό. Κάθε στοιχείο περιέχει έναν ανεμιστήρα εξαερισμού και έναν εναλλάκτη θερμότητας για την παροχή ζεστού αέρα [142-144].

Η δομή του ξηραντήρα ζώνης σε κάθε κυψέλη σάς επιτρέπει να προσαρμόσετε μεμονωμένα τη ροή του αέρα και τη θερμοκρασία σε κάθε στοιχείο [142-144].

6.1.3 Συμπύκνωση

Η αντίδραση διάσπασης είναι γνωστό ότι αντισταθμίζεται από την αντίδραση συγκέντρωσης κατά τη διάσπαση αλκαλικού νερού. Η αντίδραση συγκέντρωσης δημιουργεί έναν σύνδεσμο που αντιστέκεται στη διάσπαση της βάσης, αυξάνοντας έτσι το μοριακό μέγεθος της διάσπασης, γεγονός που τις κάνει να βυθίζονται και επομένως να είναι δύσκολο να διασπαστούν.

Η αρχική αντίδραση εμπλουτισμού λαμβάνει χώρα όταν το ενδιάμεσο γονίδιο A αφαιρεθεί με αντικατάσταση, ενώ η δευτερογενής αντίδραση λαμβάνει χώρα όταν η δομή του γονιδίου A σχηματίζεται μετά τον διαχωρισμό της αιθανόλης. Οι αντιδράσεις συμπίεσης πιστεύεται ότι ενσωματώνουν συμπληρώματα, όπου το γονιδίωμα ή οι δομές μονάδας πλευρικής αλυσίδας λειτουργούν ως καταβόθρες ένωσης άνθρακα για κολπικές μονάδες [148].

Ο κύριος σκοπός της συμπύκνωσης βιομάζας είναι η μείωση του όγκου της, καθώς και η αλλαγή της σύστασής της. Αυτό οδηγεί σε αύξηση της ενεργειακής έντασης ανά μονάδα όγκου.

Υπάρχουν δύο σημαντικές διαδικασίες για τη συμπύκνωση:

- η μπρικετοποίηση
- η θερμική εκβολή (δημιουργία πελετών).

1. Μπρικετοποίηση

Το προϊόν που προκύπτει από αυτή την επεξεργασία είναι καύσιμο κυλινδρικής ή ορθογώνιας διατομής, πάχους 6-9 cm και μήκους 15-20 cm. Για αυτό, χρησιμοποιήστε έναν εξωθητήρα ή μια κατακόρυφη υδραυλική πρέσα με πιέσεις έως 1500 και 1000 bar.

2. Πελετοποίηση

Τα προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι κύλινδροι με διάμετρο 5 έως 20 mm και μήκος 30 έως 40 mm όπως βλέπουμε στην εικόνα 8. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται συνήθως σε πίεση περίπου 3500 bar. Το εύρος θερμοκρασίας είναι 140-160 °C

Η συμπύκνωση αυξάνει την ενεργειακή πυκνότητα και καθιστά τη μεταφορά της βιομάζας πιο οικονομική, επομένως είναι συχνά απαραίτητο να συγκεντρωθεί η βιομάζα σε κυλινδρικό σχήμα [147]. Ο βασικός στόχος είναι η παραγωγή καυσίμου με βελτιωμένες ιδιότητες και καλύτερες συνθήκες ενεργειακής απόδοσης [84].

Κλασματική συμπύκνωση

Η κλασματική συμπύκνωση είναι μια απλή, οικονομικά και αποδοτικά και πολλά υποσχόμενη διαδικασία για εφαρμογή στη βιομηχανική διεργασία της πυρόλυσης. Η κλασματική συμπύκνωση είναι η τεχνολογία για την διαφοροποίηση της συμπύκνωσης θερμοκρασιών ατμών πυρόλυσης για το επιτόπιο διαχωρισμό διαφόρων χημικών λαμβάνοντας υπόψη τη διαφορά στο δυναμικό κάθε ένωσης σε πυρολυτικούς ατμούς [151].

Οι Schulzke et al. [151] ανέφερε ότι σε μια πυρόλυση αντιδραστήρα με διαδικασία συμπύκνωσης τριών σταδίων (120, 90 και 2 °C), ενώ το βιοέλαιο που συμπυκνώθηκε στους 120 °C είχε χαμηλή οξύτητα, χαμηλή υγρασία, και υψηλά φαινολικά, το βιοέλαιο που συμπυκνώθηκε στους 2 °C περιείχε σημαντική ποσότητα νερού και οξέων. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν από τους Sui et al. [151].

Έτσι, ο σχεδιασμός μιας κατάλληλης διάταξης συμπύκνωσης μπορεί να διαχωρίσει χημικά σωστά και αποφέρουν εξαιρετικά οικονομικά οφέλη για την παραγωγή βιοελαίου.

Παρά τις άφθονες μελέτες που έχουν χρησιμοποιήσει τη διάσπαση και τη θραύση συμπύκνωσης, η συνδυαστική επίτευξη αυτών των τεχνολογιών, τα τελευταία χρόνια έχει μελετηθεί η βελτίωση της ποιότητας του βιοελαίου.

Οι Wang et al. [151] εκμεταλλεύονται τη διάσπαση και την κλασματική συμπύκνωση ενώ ταυτόχρονα στην πυρόλυση του κελύφους της καρδιάς και το κλάσμα φαινολικού ενώσεις στο βιοέλαιο ενισχύονται σε βάρος των ανεπιθύμητων περιεχομένων όπως νερό και οξικό οξύ[151].

Οι Zhu et al. αναφέρθηκε επίσης σε παρόμοια αποτελέσματα από τη σύζευξη της διάσπασης και της κλασματικής συμπύκνωσης στην πυρόλυση βιομάζας.

Όταν η θερμοκρασία συμπύκνωσης αυξήθηκε, το κλάσμα των οξυγονούχων στο βιοέλαιο μειώθηκε εντυπωσιακά, αλλά τα φαινολικά εμπλουτίστηκαν σημαντικά (μέχρι 65,42 %), επιτρέποντας τον αποτελεσματικό επιτόπιο διαχωρισμό επιβλαβούς περιεχομένου από πολύτιμα συστατικά στο βιοέλαιο.



Εικόνα 8:Πελλετ βιομάζας από Ινδία [149]

6.1.4 Μπρικέτες

Οι μπρικέτες ορίζονται ως το αποτέλεσμα υψηλής συμπίεσης. Οι μπρικέτες είναι 100% φυσικές γιατί χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη τη βιομάζα του ξύλου όπως βλέπουμε και στην εικόνα 9 , που είναι ένα από τα κύρια συστατικά του ξύλου και τη λιγνίνη ως συνδετικό. Είναι σκληρό και πυκνό και ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι η χαμηλή του περιεκτικότητα σε νερό (10% -12%). Επίσης ελαχιστοποιεί τα υπολείμματα τέφρας (1%) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα στον κήπο. Ένα από τα πιο οικολογικά χαρακτηριστικά του είναι ο σχεδόν καθόλου καπνός κατά την καύση. Όλα τα παραπάνω συνθέτουν ένα απολύτως οικολογικό καύσιμο που οι μπρικέτες είναι φιλικές προς όλους τους καταναλωτές

Παραγωγική διαδικασία

Η προηγμένη διαδικασία παραγωγής μπρικέτας πραγματοποιείται μέσω προηγμένων και φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών. Το πρώτο υλικό του Μπρίκετ είναι τα σκουλήκια, τα οποία προκύπτουν από τα κομμάτια ενός δέντρου στα σκουλήκια.

Με την κατάλληλη επεξεργασία και μετά την πίεση σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (300 ° C), λαμβάνεται το σχήμα του ξύλου μπρικέτας. Υπό αυτές τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, τα ξύλινα στρώματα λειτουργούν σαν φυσικά συμπιεσμένα υλικά. Δεν χρειάζεται να χρησιμοποιήσετε οποιοδήποτε άλλο ξένο υλικό. Με αυτή τη διαδικασία, το

τέλειο τεχνητό ξύλο παράγεται για την παραγωγή ξύλου: βαρύ (διπλασιασμένο από το βαρύ ξύλο), στερεό (όπως πέτρα), ομοιόμορφο, μαλακό. Στη συνέχεια αποθηκεύονται σε δωμάτια σε 700 ° C - 800 ° C για κατάλληλο χρονικό διάστημα, και μιμείται τις συνθήκες των παραδοσιακών φωτογραφικών μηχανών, αλλά με ιδανικό έλεγχο των συνθηκών και των προτύπων. Στη συνέχεια, ψύχεται για δύο ημέρες και ακολουθεί την επιλογή και την συσκευασία. [146].

Σε ορισμένες περιπτώσεις των φυτών που δεν μπορούν να υποστούν διάλυση με αυτή τη μέθοδο, προστίθενται κεριά από εξωτερικές πηγές. Οι μπρικέτες που κατασκευάζονται με αυτόν τον τρόπο έχουν παράλληλη ή πιο συνηθισμένη μορφή κύκλου μεγέθους δείκτη 6 mm. διαμέτρου x 8mm μήκος διατηρεί αυτές τις ιδιότητες, ανεξάρτητα από τη διαδικασία μεταφοράς, αποθήκευσης και τελικά εφοδιασμού, με πυκνότητα 10 φορές μεγαλύτερη από την πρώτη βιομάζα (50-750kg/m³ σε 50-750kg/m³)

Η διάδοση των μπρικετών οφείλεται κυρίως στην οικονομική τους φύση. καίγονται σε πολύ αργή ταχύτητα και η καύση τους είναι διπλάσια από το δέντρο (δέντρο). η τιμή αγοράς των μπουκτέλ είναι πολύ χαμηλότερη σε σύγκριση με την αγορά του πετρελαίου σχετικά θερμικής απόδοσης. [85].

Πλεονεκτήματα έναντι ξυλοκάρβουνων

1. Άκαπνη (εξαιτίας της τέλει ανθρακοποίησης, το προϊόν καίγεται χωρίς να αναδύεται κάπνα ή αναθυμιάσεις κατά τη διάρκεια της αρχικής ανάφλεξης αλλά και της μεταγενέστερης καύσης).
2. Χαμηλή απομένουσα στάχτη
3. Υψηλή διάρκεια καύσης
4. Μέγιστη θερμαντική ικανότητα
5. Έλλειψη σπινθήρων
6. Σταθερότητα καύσης
7. Δεν δημιουργεί σκουπίδια κατά την μεταφορά του ή κατά την χρήση του [146].

Πλεονεκτήματα έναντι απομιμήσεων

1. Επώνυμο προϊόν (το πρώτο στην ελληνική αγορά)
2. 100% προϊόντα ξύλου (πριονίδια ως πρώτη ύλη)
3. Σταθερή απόδοση και ποιότητα για πολλά χρόνια
4. Με Πιστοποιητικό Διασφάλισης Ποιότητας και Υγιεινής
5. Υπάρχουν αρκετά αποθέματα



Εικόνα 9: Μπρικέτες [150]

6.1.5 Φρύξη

Η φρύξη είναι μια θερμοχημική διαδικασία που καίει πρώτες ύλες όπως η βιομάζα. Υπάρχουν τρεις μέθοδοι ψήσιματος, το υγρό ψήσιμο ή η ξηρή τήξη και το ψήσιμο με ατμό, μια μέθοδος που ονομάζεται ψήσιμο ατμού, με σκοπό τη βελτίωση των χαρακτηριστικών του, ανάλογα με την αναλογία του νερού στη βιομάζα που πρόκειται να επεξεργαστεί. Μπορείτε να το κάνετε με . Αυτό πραγματοποιείται υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες στο εύρος θερμοκρασίας περίπου 200-320 ° C. Η φρύξη διαφοροποιεί τις ιδιότητες της βιομάζας για να παρέχετε καλύτερη ποιότητα καυσίμου για διεργασίες καύσης και αεριοποίησης. Καθώς η τελική θερμοκρασία καύσης αυξάνεται, η ποσότητα των πτητικών που απελευθερώνονται κατά τη διαδικασία αυξάνεται με την αποσύνθεση της ημικυτταρίνης, της λιγνίνης και της κυτταρίνης. [87].

Η φρύξη αναβαθμίζει τη βιομάζα, καθιστώντας τη μεταφορά, την αποθήκευση και την καύση πιο οικονομικές. Επιπλέον, το ψήσιμο μπορεί να ενσωματωθεί σε ένα ολοκληρωμένο σύστημα ορυκτών καυσίμων, αποφεύγοντας το πρόσθετο κόστος της βιομάζας στην εγκατάσταση. Στο τέλος της διαδικασίας, θα πάρετε ένα προϊόν που είναι 80-90% βιοανθρακικό και 10-20% καβουρδισμένο αέριο. Το αέριο που παράγεται χρησιμοποιείται για τις ενεργειακές απαιτήσεις βιομάζας, την ξήρανση βιομάζας και την προκύπτουσα ενδόθερμη αντίδραση του ψησίματος. Δεν υπάρχει παραγωγή απορριμμάτων. Η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί για οπτάνθρακα και άλλα καύσιμα [86].

Πλεονεκτήματα καψαλισμένης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας

1. Υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα

Πυκνότητες ενέργειας 18-20 GJ / m³ σε σύγκριση με 26-33 gigajoules ανά τόνο φυσικού ανθρακικού άλατος συνδυάζονται με σφαιροποίηση ή μπρικέτες συγκρίνοντας τιμές 10-11 GJ / m³ για ακατέργαστη βιομάζα. Στόχος είναι η ελάττωση του κόστους μεταφοράς κατά 40-50%. Να σημειωθεί ότι η σφαιροποίηση ή οι μπρικέτες αυξάνουν κυρίως την ενεργειακή πυκνότητα [87].

2. Πιο ομοιογενής σύνθεση

Η καψαλισμένη βιομάζα παράγεται από διαφορετικά είδη πρώτων υλών βιομάζας, με παρόμοια χαρακτηριστικά προϊόντος. Η ξυλώδης και πορώδης βιομάζα συγκαταλέγεται από τρεις κύριες πολυμερείς δομές: κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Όλα αυτά έχουν την ονομασία λιγνοκυτταρίνες. Συμπερασματικά, τα περισσότερα καύσιμα βιομάζας, ανεξάρτητα από την πηγή τους, παράγουν προϊόντα με παρόμοιες ιδιότητες, εκτός από τις ιδιότητες της τέφρας, που αντικατοπτρίζουν κυρίως την αρχική περιεκτικότητα και σύνθεση τέφρας [88].

3. Υδροφοβική συμπεριφορά

Η φρύξη της βιομάζας έχει υδρόφοβες ιδιότητες, για παράδειγμα απομακρύνει το νερό και, σε συνδυασμό με τη συμπίκνωση, επιτρέπει τη μαζική αποταμίευση σε εξωτερικούς χώρους [88].

4. Εξάλειψη της βιολογικής δραστηριότητας

Όλες οι βιολογικές δραστηριότητες σταμάτησαν, εξαλείφοντας τον κίνδυνο πυρκαγιάς αλλά και σταματώντας τη βιοαποδόμηση, για παράδειγμα την σήψη.[88].

5. Βελτιωμένη άλεση

Το καψάλισμα βιομάζας στοχεύει στη καλύτερη της ικανότητας κοπής της βιομάζας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα πιο αποτελεσματική καύση σε υπάρχοντες σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα ή αεριοποίηση ροών παγίδας για την παραγωγή χημικών και καυσίμων μεταφοράς.

6. Αγορά

Η βιομάζα που έχει υποστεί φρύξη προσθέτει αξία σε διάφορες αγορές. Η βιομάζα αποτελεί συχνά μια αρκετά οικονομική λύση και χωρίς μεγάλο ρίσκο για την ελάττωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Εάν η κατάσταση απαιτεί μεγάλο αριθμό παρτίδων, η αποσύνθεση διευκολύνει την αποθήκευση και τη μεταφορά πυκνότερων υλικών, καθιστώντας την ιδιαίτερα αξιόμαχη από απόμερες πηγές [89].

7. Μεγάλης κλίμακας συναποτέφρωση σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα

Η καψαλισμένη βιομάζα έχει σχεδιαστεί για να μειώνει το κόστος αυξάνοντας παράλληλα τα ποσοστά συναποτέφρωσης. Τα προϊόντα διατίθενται σε σειρά LHV (20-25 GJ/τόνο) και μεγέθη (μπρικέτες, πέλλετ). Η ταυτόχρονη καύση απανθρακωμένης βιομάζας με άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών των σταθμών παραγωγής ενέργειας..

1. Ξηρή φρύξη

Η ξηρή φρύξη είναι μια θερμοχημική διαδικασία σε θερμοκρασία 200 έως 300°C παρουσία αδρανούς αερίου με χρόνο παραμονής 30-60 λεπτά. Όσο εκτελείται η συγκεκριμένη διαδικασία, η βιομάζα θερμαίνεται σε ρυθμό περίπου 50°C ανά λεπτό [90].

Αυτή η αντίδραση είναι γνωστή ως ήπια πυρόλυση [91], κρυογονική ρωγμή [92] ή θερμική διόρθωση [93,94]. Διαφορετικοί ερευνητές σε όλο τον κόσμο έχουν ερευνήσει τον μηχανισμό της καύσης βιομάζας [95,100-102].

Η διάσπαση της ημικυτταρίνης κατά το χρονικό διάστημα εκτέλεσης της συγκεκριμένης διεργασίας έχει ως αποτέλεσμα την διαφοροποίηση της φύσης της βιομάζας από υδρόφιλη σε υδρόφοβη.

Ο πολυμερισμός κυτταρίνης στοχεύει στη διάχυση νερού για να σχηματίσει ομάδες καρβονυλίου και καρβοξυλίου για να σχηματίσει διοξείδιο του άνθρακα [103].

Κατά το καψάλισμα, το χρώμα της βιομάζας αλλάζει από σκούρο σε καφέ [104].

Αλλά, η πορώδης έκταση της βιομάζας δεν άλλαξε σημαντικά για διάρκεια αντίδρασης μικρότερη από 15-60 λεπτά. Τα ψημένα προϊόντα διατηρούν έως και το 90% της αρχικής τους ενέργειας όμως χάνουν έως και 30% της αρχικής τους μάζας λόγω μερικής απώλειας πτητικών και υγρασίας που βρίσκεται στη βιομάζα [105-106].

Διαφορετικά στάδια απώλειας μάζας συμβαίνουν καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία κατά το ψήσιμο. Η αρχική απώλεια μάζας γίνεται μετά τους 100°C εξαιτίας της εξάτμισης της υγρασίας που βρίσκεται στη βιομάζα. Η αποσύνθεση και η ενανθράκωση της ημικυτταρίνης ολισθαίνει όταν η θερμοκρασία είναι πάνω από 200°C [102].

Η αποικοδόμηση της ημικυτταρίνης ανεβάζει το HHV του διαλυμένου προϊόντος, αλλά το προϊόν είναι πιο εύθραυστο από την ακατέργαστη βιομάζα. Αυτό συμβαίνει επειδή οι επιπτώσεις της αποδόμησης και της ενανθράκωσης στην κυτταρίνη και τη λιγνίνη είναι λιγότερο σημαντικά από τα αποτελέσματα της διαδικασίας στην ημικυτταρίνη [102]. Επομένως, όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία λιγνίνης προς κυτταρίνη στο διαλυμένο προϊόν, τόσο πιο εύθραυστη είναι η δομή.

Η μάζα και η ενεργειακή απόδοση της παραγωγής ψησίματος βασίζεται στη θερμοκρασία ψησίματος, τον χρόνο παραμονής, το μέγεθος σωματιδίων και τον τύπο βιομάζας [110].

ο Chen και Kuo [107] πραγματοποίησαν πειράματα ψησίματος σε μπαμπού, ιτιά, φλοιό καρύδας και ξύλο στους 240°C και παρατήρησαν σχεδόν πλήρη αποικοδόμηση της ημικυτταρίνης χωρίς καμία αποικοδόμηση της κυτταρίνης ή της λιγνίνης.

Ο Kamder και al. [108] βρήκαν ότι η αποσύνθεση του μισού μέτρου Ταλίν ξεκινά στους 180°C. Κατά την κατάψυξη, η βιομάζα θερμαίνεται λόγω της μεταφοράς θερμότητας ανάμεσα του αέριου περιβάλλοντος και της βιομάζας. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να κόψετε πρώτα τη βιομάζα σε κομμάτια ή να τη χωρίσετε σε μικρότερα μεγέθη σωματιδίων, προκειμένου να θερμανθεί η ταχύτητα μεταφοράς.

Η ψύξη μπορεί να γίνει με ηλεκτρική ενέργεια, αλλά πρέπει να υπάρχει μια ηλεκτρική εναλλακτική λύση για να είναι καλύτερη η εμπορική διαδικασία. Η ενέργεια που υπάρχει στο φυσικό αέριο που παράγεται κατά το διάστημα της ξηρασίας είναι αρκετή για να ικανοποιήσει τις ανάγκες για ξηρή ενέργεια, όπως επίσης και τη διαδικασία ξηρασίας. [109] .

Ωστόσο, η θερμότητα στο φυσικό αέριο υπόκειται από την συγκέντρωση σε υγρασία και το βαθμό κατάψυξης των πρώτων υλών.

Ως εκ τούτου, η περιεκτικότητα σε υγρασία της βιολογικής ουσίας πρέπει να εξαλειφθεί κατά το διάστημα της ξηρασίας, έτσι ώστε να αυξηθεί πάρα πολύ αποδοτικότητα ολόκληρου του συστήματος.

Η φρύξη βελτιώνει την αντοχή στους μύκητες, τη σταθερότητα των διαστάσεων, την απορρόφηση νερού και την ανθεκτικότητα [111-117]. Η περαιτέρω εμπορευματοποίηση της τεχνολογίας που διατίθεται επί του παρόντος στην αγορά απαιτεί την εμπορευματοποίηση της διαδικασίας ξηρού καψαλίσματος.

2. Οξειδωτική και μη οξειδωτική ξηρή φρύξη

Οι μη οξειδωτικές ουσίες αξιοποιούνται ως αέρια εξαγωγής, το άζωτο [106] και το διοξείδιο του άνθρακα [116] είναι αρχικά τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αέρια και εφαρμόζονται σε υλικά βιομάζας πριν από τη θερμική επεξεργασία. Για τα οξειδωτικά, πάρα πολλές δοκιμές χρησιμοποιούν αέρα αέριο καύσης [117] και άλλα αέρια με διαφορετικές συγκεντρώσεις οξυγόνου [118-11] ως αέριο εξόδου που χρησιμοποιείται για την προεπεξεργασία βιομάζας.

Τα οξειδωμένα φρένα έχουν υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης και μικρότερη διάρκεια από τα μη οξειδωμένα φρένα εξαιτίας της παρουσίας οξυγόνου και των αντιδράσεων υπερθέρμανσης τα οποία δημιουργούνται από τη θερμική διαδικασία. Η χρήση αέρα και αερίων καύσης μπορεί να μειώσει το λειτουργικό κόστος καθώς δεν απαιτεί τον διαχωρισμό του αζώτου από τον αέρα.

Πίνακας 6: Σύγκριση μη οξειδωτικής και οξειδωτικής φρύξης [117]

	Μη οξειδωτική φρύξη	Οξειδωτική φρύξη
Πλεονεκτήματα	Πιο εύκολος ο έλεγχος θερμοκρασίας	Χαμηλότερο λειτουργικό κόστος (χωρίς κόστος διαχωρισμού N ₂)
	Υψηλότερες αποδόσεις στερεού και ενέργειας	Χαμηλότερη παροχή θερμότητας
		Ταχύτερος ρυθμός αντίδρασης
Μειονεκτήματα	Υψηλότερες απαιτήσεις σε θερμότητα	Χαμηλότερη απόδοση στερεού και ενεργειακής απόδοσης
	Χαμηλότερο ποσοστό αντίδρασης	Πιο δύσκολη στον έλεγχο θερμοκρασίας
	Το N ₂ πρέπει να διαχωρίζεται από τον αέρα	

Σε σύγκριση με τη μη οξειδωτική φρύξη, η οξειδωτική φρύξη παρέχει τη χαμηλότερη απόδοση στερεών κάτω από 300 °C

3. Υγρή φρύξη

Η υγρή φρύξη είναι επίσης μια διεργασία θερμοχημικής μετατροπής σε θερμοκρασία 180-260° C. υπό κρίσιμη πίεση και με ελάχιστο χρόνο παραμονής. Το υδροθερμικό καβούρδισμα αξιοποιεί νερό με κρίσιμες συνθήκες, αυτό έχει αντίκτυπο ότι η θερμοκρασία του νερού παραμένει κάτω από το κρίσιμο σημείο των 374°C και η πίεση είναι 22,1 MPa (κρίσιμο σημείο).

Το υπό κρίσιμο νερό σε υγρή μορφή διατηρεί τα θετικά χαρακτηριστικά της διαλυτότητας λόγω του διηλεκτρικού του σημείου και της υψηλότερης πυκνότητάς του από ό,τι όταν μαγειρεύεται. Το υγρό ψήσιμο είναι επίσης γνωστό ως υδροθερμική ενανθράκωση ή υδροθερμικό ψήσιμο. 1 έως 250 MPa σε αδρανή ατμόσφαιρα στους 180-260°C για χρόνο

παραμονής από 5 λεπτά έως αρκετές ώρες [120-122].

Επιπλέον μια ακόμη διεργασία φρύξης που χρησιμοποιεί την εκχύλιση ζεστού νερού γνωστή ως διεργασία εκχύλισης ζεστού νερού. Κατά τη διάρκεια μιας υγρής θραύσης, η μικιταλίνη που περιέχεται στη βιομάζα αποικοδομείται μέσω ανάλυσης υγρασίας, έχοντας μονομερώς τη μικρότερη επίδραση στη λιγνίνη. Και μετατρέπεται σε λιγνίνη [123-124] και επομένως η ισορροπία παράγει στερεό άνθρακα μειωμένης υγρασίας, σε σύγκριση με τη βρώμικη βιομάζα [120-126].

Η διαδικασία υγρής φρύξης θεωρείται μη τοξική επειδή έχει πιο οικονομικά χημικά αντιδραστήρια από το φρενάρισμα ξηρού. Επιπλέον, η διαδικασία πλημμύρας υγρών είναι μη τοξική επειδή το εισαγόμενο δείγμα περιέχει βιομάζα, νερό και αέριο, αλλά είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί καθαρό διασκορπισμένο νερό, το οποίο είναι το μεγαλύτερο στη γη. Δημιουργεί περιβαλλοντικά προβλήματα για τη χρήση ενός από τα πολύτιμα αποβλήτων πόρων.

Τα υγρά παράγωγα της διεργασίας υγρής φρύξης αποτελούνται από νερό που περιέχει ίχνη βασικών ενώσεων, γεγονός που εγείρει περιβαλλοντικές ανησυχίες σχετικά με την επεξεργασία του νερού και δεν έχει εξεταστεί σε πρόσφατες μελέτες υγρής φρύξης.

Η υγρή φρύξη είναι πολύ χρήσιμη για βιομάζα με υψηλή υγρασία επειδή αναμιγνύουν το δείγμα με νερό πριν από την αντίδραση του υγρού θραύσης, το οποίο είναι στην πραγματικότητα περισσότερο από 50% (υγρή βάση).

Η βιομάζα θα πρέπει να αναμειγνύεται με περίσσεια νερού για να μουλιάσει πλήρως τη στερεή βιομάζα (αναλογία ξηρής βιομάζας: νερό 1: 6).

Εφόσον η βιομάζα αναμειγνύεται με νερό, η διεργασία υγρής στίλβωσης δεν είναι απαραίτητη η προξήρανση της βρώμικης βιομάζας. Με βάση προηγούμενες αναφορές, σε υγρούς κλιβάνους, τα δείγματα βιομάζας υποβάλλονται σε επεξεργασία με θερμικά συμπιεσμένο νερό σε έναν αντιδραστήρα σε κανονική θερμοκρασία λειτουργίας 180-260 ° C και σε αδιαφανές περιβάλλον..

Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, η θερμοκρασία ελέγχεται και η πίεση παρακολουθείται. Τα στερεά προϊόντα που εξάγονται από την επεξεργασία περιέχουν βιοκαύσιμα, νερό, πτητικά οξέα, ζάχαρη και φυσικό αέριο (κυρίως με τη μορφή CO₂). Μετά την καύση του υγρού, τα παραγόμενα βιοκαύσιμα (βιοκαύσιμα) διασκορπίζονται από το νερό μέσω του φίλτρου, τοποθετούνται σε ένα στεγνωτήρα για ψύξη και ξηρότητα, τα στεγνά βιοκαύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθεί το biochar ή άλλες πιο άμεσες εφαρμογές. Η θερμική ενέργεια που απαιτείται για ξηρότητα μετά την υγρή φρύξη μπορεί να εξοικονομηθεί από την θερμική ανάκτηση ή την καύση του θερμικού αερίου.

4. Οξίνα καταλυόμενη υγρή φρύξη

Σε πρόσφατη αναφορά που έγινε σε προηγούμενη ενότητα, υπάρχουν δυο είδη φρύξης, η υγρή φρύξη και η ξηρή φρύξη. Αυτές οι τεχνικές παράγουν καύσιμα βιομάζας με βελτιωμένες χημικές και φυσικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα χαρακτηριστικά μη επεξεργασμένης βιομάζας [128].

Ωστόσο, δεν έχουν βρεθεί επαρκείς αναφορές για την φρύξη υγρού καταλυόμενου με οξύ ή υδροθερμικής επεξεργασίας ή υδρόλυσης οξέος.

Ωστόσο, μπορεί να θεωρηθεί, για παράδειγμα, ως υποκατηγορία υγρής φρύξης με χρήση θειικού οξέος ως καταλύτη (δεν είναι αυτοκαταλυτικό από τα οργανικά οξέα που δημιουργούνται κατά την υγρή φρύξη. Επομένως, άλλα υλικά [130] όπως θειικό οξύ [129], οξικό οξύ [178] και χλωριούχο λίθιο θα πρέπει να προστεθούν στο νερό για να βελτιωθεί η απόδοση του υγρού ψησίματος. Η διαδικασία του υγρού ψησίματος είναι παρόμοια με την προεπεξεργασία με αραιό οξύ [131- 133].

Ως εκ τούτου, η ξυλόζη και η γλυκόζη παράγονται και μπορούν να συμπεριληφθούν σε υγρά προϊόντα τα οποία ενδίδνυται να αιοποιηθούν για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Ακόμη, η διεργασία αποσύνθεσης που εκτελείται κατά τη διάρκεια της υγρής όξινης φάσης μαζί με την υψηλή πίεση μπορεί να επιτύχει την ίδια βελτίωση της θερμιδικής αξίας του καυσίμου με τη διαδικασία ξηρού ψησίματος υπό πολύ χαμηλότερη πίεση και θερμοκρασία [127-128]. Σε

σύγκριση με το ξηρό ψήσιμο, το υγρό ψήσιμο μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερες ενεργειακές πυκνότητες με παρόμοιες αποδόσεις μάζας [134]. Ακόμη μια σημαντική διαφορά μεταξύ ξηρού και υγρού ψήσιματος είναι η συγκέντρωση σε τέφρα της καψαλισμένης βιομάζας.

Κατά την ξηρή φρύξη, η τέφρα θεωρείται αδρανές υλικό, επομένως η περιεκτικότητα σε τέφρα στο καμένο προϊόν αυξάνεται ανάλογα. Όμως η συγκέντρωση σε τέφρα στη βιομάζα μπορεί να ελαττωθεί εάν γίνει προ επεξεργασία με υγρό ψήσιμο [135-136].

Αυτό οφείλεται στη διάσπαση των ορυκτών που βρίσκονται στην τέφρα κατά τη διάρκεια της υδατικής φάσης. Η μείωση της περιεκτικότητας σε τέφρα αποτρέπει πιθανά προβλήματα που προκαλούνται από τη διαδικασία μετατροπής υδρογονανθράκων, όπως σχηματισμό συσσωματώματος, αποσύνθεση, διάβρωση, μόλυνση και σκωρία [136].

Επίσης, στην όξινα καταλυόμενη υγρή φρύξη η ανάκτηση και η ανακύκλωση του αξιοποιούμενου οξέος (π.χ., θειικό οξύ) είναι ζωτικής σημασίας.

Τα παραγόμενα παραπροϊόντα αναστέλλουν επίσης την παραγωγή βιοαιθανόλης από τη ζάχαρη στην υγρή φρύξη που καταλύεται από οξύ, απαιτώντας δαπανηρή επακόλουθη επεξεργασία αποβλήτων.

7. Συμπεράσματα

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι μια μελλοντική ανανεώσιμη ύλη που μπορεί να παράγει ενέργεια, καύσιμα και χημικές ενώσεις μέσω διαφόρων τεχνολογιών που αναπτύσσονται συνεχώς, μία από τις οποίες είναι η μετατροπή της βιοϋλικής σε δεύτερη γενιά βιοεθανόλης.

Σε αυτή τη διπλωματική έγινε ανάλυση σε μερικές μεθόδους που μπορούμε να αξιοποιήσουμε το βιολογικό μέγεθος των κυττάρων.

Όσον αφορά τη μηχανική διαίρεση ή άλλες μεθόδους συγκομιδής, δεν είναι μια ευνοϊκή μέθοδος, καθώς η συγκομιδή είναι μια ενέργεια πλούσια διαδικασία, καθιστώντας το κόστος της βιομηχανικής χρήσης δαπανηρή. Μέσω της διαδικασίας συγκόλλησης, η λιγνίνη του υλικού δεν απομακρύνεται, αυτό είναι ένα συγκεκριμένο μειονέκτημα της προκαταρκτικής επεξεργασίας.

Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και για τη μέθοδο ακτινοβόλησης. Η ακτινοβόληση δεν είναι κατάλληλη για υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη. Επιπλέον, είναι πολύ ακριβή και η βιομηχανική του χρήση είναι επίσης δύσκολη. Η ακτινοβόληση είναι μια προ επεξεργασία που χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον στην παραγωγή βιοαερίου. Μπορεί να εφαρμοστεί για την αποσύνθεση της ενεργοποιημένης ύλης και των λυμάτων υδατοκαλλιέργειας. Η ακτινοβολία διασπά τις ουσίες και καταστρέφει τα βακτηριακά κυτταρικά τοιχώματα. Η πυκνότητα και η ένταση των υπερήχων, το pH της λάσπης και η συγκέντρωση της λάσπης επηρεάζουν την αποσύνθεση

Στην όξινη προκατεργασία πέρα από τη διάλυση ημικυτταρίνης, αυτή η προκατεργασία έχει το όφελος της μετατροπής της διαλυμένης ημικυτταρίνης σε ένζυμο ζάκχαρου. Όμως από τη διάλυση της ζάκχαρων ανιχνεύονται ενώσεις (π.χ. φουρφουράλη) που επηρεάζουν τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Επιπλέον, ακόμη ένα πρόβλημα με τη χρήση του όζονος είναι η ικανότητα ρυθμίσεως του υλικού και η χρήση προσθέτων που απενεργοποιούν την οξειδωση του μείγματος πριν από την υδατοποίηση. Επιπλέον, είναι απαραίτητο να τονιστεί η επίδραση της όξινης προκατεργασίας στα κύτταρα. Σε κάποιες περιοχές των κυττάρων, μπορεί να εφαρμοστεί η προ επεξεργασία με άλλους διαλύτες, όπως το όζον, φαίνεται να είναι μια καλή μέθοδος καθώς η προ επεξεργασία με όζον επιτυγχάνει την απομάκρυνση της λιγνίνης και βελτιώνει την αποτελεσματικότητα του επόμενου σταδίου, της ενζυματικής υδρόλυσης. Ωστόσο, η μεγάλη ποσότητα όζοντος που πρέπει να χρησιμοποιηθεί με αυτόν τον τρόπο μπορεί να είναι πολύ ακριβή.

Όπως και με τις μεθόδους προ επεξεργασίας με οργανικούς διαλύτες, το υψηλό κόστος αποτελεί εμπόδιο. Το μεγάλο κόστος αγοράς του διαλύτη αποτελεί έναν ακόμη κύριο παράγοντα ο οποίος είναι αναγκαίο να λαμβάνεται υπόψη κατά την εφαρμογή της διαδικασίας σε βιομηχανική κλίμακα (κατά προτίμηση χαμηλού μοριακού βάρους, αλκοόλες χαμηλού βρασμού όπως η αιθανόλη και η μεθανόλη).

Η μέθοδος προ επεξεργασίας με ατμό έχει ορισμένα μειονεκτήματα όπως η μερική αποικοδόμηση της ημικυτταρίνης και ο σχηματισμός ορισμένων τοξικών ενώσεων που μπορούν να επηρεάσουν τα στάδια υδρόλυσης και ζύμωσης.

Η υδροθερμόλυση είναι ελκυστική λόγω του χαμηλού κόστους της, δεν απαιτείται καταλύτης και έχει χαμηλή τιμή κατασκευής και συντήρησης εξαιτίας του χαμηλού κινδύνου διάβρωσης. Έχει επίσης το μεγάλο πλεονέκτημα ότι μειώνει τη συγκέντρωση των αποικοδομήσιμων προϊόντων, αφού τα διαλυμένα προϊόντα ημικυτταρίνης και λιγνίνης υπάρχουν σε χαμηλές συγκεντρώσεις λόγω της χρήσης μεγάλων ποσοτήτων νερού. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία απαιτεί πολύ νερό και περισσότερη ενέργεια από την προ επεξεργασία απελευθέρωσης ατμού.

Η υγρή προ επεξεργασία με οξειδωση είναι αποτελεσματική στη διάλυση ημικυτταρίνης, αλλά η συγκέντρωση λιγνίνης είναι χαμηλή, καθώς μεγάλο μέρος της λιγνίνης οξειδώνεται και διαλύεται και στη συνέχεια η απόδοση φαίνεται να μειώνεται.

Επίσης, η αξία του οξυγόνου είναι το κυριότερο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου.

Το ίδιο ισχύει για την προ επεξεργασία υγρού με οξειδωση, μέρος του. Οι αποτελεσματικές και φθηνές μέθοδοι περιλαμβάνουν προ επεξεργασία με αλκάλια, διόγκωση αμμωνίας και

αυτοϋδρόλυση.

Στο τελευταίο κεφάλαιο έγινε αναφορά για κάποιες από τις διεργασίες βελτιστοποίησης της λιγνοκυτταρονούχου βιομάζας, το οποίο είναι και το κύριο θέμα της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Αναφέραμε τις διεργασίες της ξήρανσης, της συμπύκνωσης και της φρύξης, οι οποίες διεργασίες αυτές είναι απαραίτητες στην δημιουργία του πέλλετ. Οι διεργασίες για την παραγωγή πέλλετ είναι πιο ακριβές και απαιτούν περισσότερο χρόνο σε σχέση με τις διεργασίες για την παραγωγή μπρικέτας της οποίας ως κύριο πρώτη ύλη είναι το πριονίδι.

Επιπλέον σε σχέση με το πέλλετ, η μπρικέτα καίγεται με πολύ αργό ρυθμό και η καύση τους έχει διπλάσια διάρκεια από τα ξύλα και από το πέλλετ. Επιπλέον η μπρικέτα έχει μικρότερο ποσοστό υγρασίας σε σχέση με το πέλλετ. Επίσης οι μπρικέτες κατά την καύση τους εκλύουν υψηλότερη θερμογόνο δύναμη σε αντίθεση με τα πόσα θερμογόνου δύναμης που εκλύονται κατά την καύση των πέλλετ. Οι μπρικέτες όταν καούν τελείως αφήνουν λιγότερη στάχτη από την στάχτη που προκύπτει από την καύση ξύλου ή από την καύση των πέλλετ.

Το κόστος αγοράς μπρικετών είναι πιο οικονομικό σε σχέση με την αγορά πέλλετ.

Βιβλιογραφία

1. International Energy Agency. Key World Energy Statistics [Online]. Paris. Available:

- www.ica.org [Accessed 2016]
2. Βάμβουκα, Ν., "Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον": Εκδόσεις Τζιόλα, (2009), pp. 69 – 124.
 3. Basu, P., "Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory": Academic Press, (2013), pp. 17, 50 – 73.
 4. Gupta, R. B., Demirbas, A., "Gasoline, Diesel, and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants": Cambridge University Press, (2010), pp. 17 - 42, 70 – 88.
 5. Hon, D. N. S., Shiraishi, N., "Wood and Cellulosic Chemistry, Second Edition, Revised, and Expanded": Taylor & Francis, (two thousand)
 6. Tojo, S., Hirasawa, T., "Research Approaches to Sustainable Biomass Systems". Oxford; Waltham, MA: Academic Press, (2014), pp. 9 - 12, 69 - 125, 144, 182 – 273.
 7. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/HTML/?uri=CELEX:52005DC0628&from=LT>
 8. Microsoft Word - biomass_guide.doc (cres.gr)
 9. www.itia.ntua.gr/en/getfile/1303/1/documents/galanoua_ananeosimes.pdf
 10. Βάμβουκα, Δέσποινα. Βιομάζα Βιοενέργεια & Περιβάλλον. Χανιά : Τζιόλα, 2009.
 11. Δαβής Χρήστος, Κονσολάκης Μιχαήλ. Διπλωματική εργασία με τίτλο "Ενεργειακή εκμετάλλευση βιομάζας προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας: παρούσα κατάσταση & προοπτικές". Χανιά : Πολυτεχνείο Κρήτης, 2016
 12. David W. Keith, Geoffrey Holmes, David St. Angelo, Kenton Heide. A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere. s.l. : Cell Press Joule, 2018
 13. Eurostat. Renewable Energy statistics [Online]. www.ec.europa.eu. [Accessed 2016].
 14. Brown, R. C., Stevens, C., "Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power": Wiley, (2011), pp. 2 - 79, 200 - 217, 307 – 321.
 15. Maltoglou, I., Khwaja, J., The BEFS Analysis for Tanzania, (2010), pp. 1 – 3.
 16. Laughton, M. A., Renewable Energy Sources: Watt Committee, Taylor & Francis, 22, (1990), pp. 99 – one hundred.
 17. WorldAtlas. Africa [Online]. Available: www.worldatlas.com [Accessed 2016].
 18. Μούτου, Κ. Γενική Βιολογία [Online]. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας. Available: www.eclass.uth.gr [Accessed 2016].
 19. Rowell, R. M., "Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites": CRC Press, (2005), pp. 9 – 72.
 20. Brown, R. C., "Biorenewable Resources: Engineering New Products from Agriculture": Wiley, (2003), pp. 103 – 136.
 21. Hung, Y. T., Shammas, N. K., Wang, L. K., "Handbook of Environment & Waste Management": World Scientific Publishing Company, (2014), pp. 460 - 471.
 22. Pahl, G., "Biodiesel: Growing a New Energy Economy": Chelsea Green Publishing Company, (2008).
 23. Knothe, G., Van Gerpen, J., "The Biodiesel Handbook": Taylor & Francis, (2005), pp. 5 - 85.
 24. Bart, J. C. J., Palmeri, N., Cavallaro, S., "Biodiesel Science and Technology: From Soil to Oil": Woodhead Publishing, (2010), pp. 1 – 60.
 25. Naik, S. N., Goud, V. V., et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14 (2010), pp. 578-597.
 26. Gouveia, L., "Microalgae as a Feedstock for Biofuels": Springer Berlin Heidelberg, (2011), pp. 2 - 19.
 27. Becker, E. W., "Microalgae: Biotechnology and Microbiology": Cambridge University Press, (1994), pp. 5.
 28. C:/Users/ASUS/Downloads/Βιομάζα.pdf
 29. Van Loo, and Koppejan, 2008
 30. 11. Άλλες μορφές ΑΠΕ.pdf
 31. digilib.teiemt.gr/jspui/bitstream/123456789/6746/1/STEF292004.pdf
 32. I.V. Yentekakis, G. Goula. Biogas Management: Advanced Utilization for Production

- of renewable energy and Added-Value Chemicals (Review). *Frontiers in Environmental Science* 5 (2017) 7 (IF=4.581; Citations: 54)
33. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00014422#citeas>
 34. [iwaponline.com](http://www.iwaponline.com) › wst › άρθρο Καθορισμός του δυναμικού βιομεθανίου (BMP) στερεών οργανικών ...
 35. Τρικουβέρτης Γ., (2013) “Χαρακτηρισμός τερρών από καύση υπολειμμάτων εσπεριδοειδών σε ρευστοποιημένη κλίνη” Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Χρήστου Μ., (2010) “Δυναμικό βιομάζας στην Ελλάδα” ΚΑΠΕ (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας)
36. McMurry, J., "Οργανική Χημεία". Ηράκλειο: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, (2000), pp. 1069.
 37. Sun, X. F., Sun, R. C., et al., *Carbohydrate Polymers*, 55 (2004), pp. 379-391.
 38. Zugenmaier, P., "Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures": Springer Berlin Heidelberg, (2008), pp. 101.
 39. Morawetz, H., "Polymers: The Origins and Growth of a Science": Dover Publications, (2002), pp. 81.
 40. Zhang, X., "Fundamentals of Fiber Science": DEStech Publications, Incorporated, (2014), pp. 55 - 72.
 41. Wuestenberg, T., "Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry: Fundamentals and Applications": Wiley, (2016), pp. 92 – 127
 42. Saini, J. K., Saini, R., Tewari, L., *3 Biotech*, 5 (2015), pp. 337-353.
 43. Sun, R. C., "Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels: Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose": Elsevier Science, (2010), pp. 53.
 44. Walker, G. M., "Bioethanol: Science and Technology of Fuel Alcohol": Bookboon, (2010), pp. 33.
 45. Bungay, H.R., *Energy: the biomass options* 1981. Medium: X; Size: Pages: 355. 54.
 46. Timell, T.E., *Wood Hemicelluloses: Part II*, in *Advances in Carbohydrate Chemistry*, L.W. Melville, Editor 1965, Academic Press. p. 409-483.
 47. Hayashi, T., *Xyloglucans in the Primary Cell Wall*. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 1989. 40(1): p. 139-168. 57.
 48. Kiefer, L.L., et al., *Xyloglucan isolated from suspension-cultured sycamore cell walls is O-acetylated*. *Phytochemistry*, 1989. 28(8): p. 2105-2107.
 49. Theander, O. and E. Westerlund, *Quantitative Analysis of Cell Wall Components. Forage Cell Wall Structure and Digestibility*, 1993: p. 83-104.
 50. Klass, D.L. *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. 1998; Available from: <http://www.knovel.com/knovel2/Toc.jsp?BookID=2245>.
 51. Chen, F. and R.A. Dixon, *Lignin modification improves fermentable sugar yields for biofuel production*. *Nat Biotech*, 2007. 25(7): p. 759-761.
 52. Fogassy, G., et al., *Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. 96(3-4): p. 476-485.
 53. Roberts, J.C., *The chemistry of paper* 1996, Cambridge: Royal Society of Chemistry
 54. Rubin, E.M., *Genomics of cellulosic biofuels*. *Nature*, 2008. 454(7206): p. 841-845
 55. Osman, E.A. and J.R. Goss, *Ash chemical composition, deformation and fusion temperatures for wood and agricultural residues* 1983. Medium: X; Size: Pages: 17.
 56. (Quaak, 1999)
 57. Zarubin, B., *Cellulosic Ethanol - Environmentally Friendly but Costly*, Stanford University, [http://large.stanford.edu/courses/2014/ph240/zarubin1/\(2014\)](http://large.stanford.edu/courses/2014/ph240/zarubin1/(2014)).
 58. <http://www.agroenergy.gr/en/content/αναερόβια-χώνευση-υγρών-αποβλήτων-τυροκομείων>

59. <https://www.britannica.com/science/soil>
60. <https://www.alfatherm.gr/>
61. www.hilarispublisher.com > ανοιχτής πρόσβασης iop ros pcti urnal of Biodiversity, Bioprospecting Tripathi ...
62. scirp.org > αναφορά > εφημερίδες αναφοράς Basu, P. (2010). Πρακτική Αεριοποίηση και Πυρόλυση Βιομάζας ..
63. . www.chemeng.ntua.gr Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.
64. <https://opencourses.auth.gr/modules/document/file.php/OCRS442/Παρουσιάσεις/13%20-%20Ενέργεια%20Opencourses%20AUTH.pdf>
65. Taherzadeh, M. J. & Karimi, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal of Molecular Sciences* 9, 1621-1651, (2008).
66. Alvira, P., Tomas-Pejo, E., Ballesteros, M. & Negro, M. J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology* 101, 4851-4861, (2010).
67. Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J. & Stroeve, P. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 3713-3729, (2009).
68. Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J. & Stroeve, P. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 3713-3729, (2009).
69. Hara, M. Biomass conversion by a solid acid catalyst. *Energy & Environmental Science* 3, 601-607, (2010).
70. Mosier, N. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 96, 673-686, (2005).
71. Galbe, M. & Zacchi, G. in *Biofuels Vol. 108 Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* (ed L. Olsson) 41-65 (2007).
72. Alvira, P., Tomas-Pejo, E., Ballesteros, M. & Negro, M. J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology* 101, 4851-4861, (2010).
73. Pedersen, M. & Meyer, A. S. Lignocellulose pretreatment severity - relating pH to biomatrix opening. *New Biotechnology* 27, 739-750, (2010).
74. Sun, Y. & Cheng, J. Y. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* 83, 1-11, (2002).
75. Hayes, D. J. An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. *Catalysis Today* 145, 138-151, (2009).
76. (Saloheimo et al., 2002· Kim et al., 2009· Andberg et al. , 2015)
77. Kirk and Yang, 1979· Hiroi and Eriks son, 1976· Kirk and Shimada, 1985)
78. Amin, Farrukh Raza, Habiba Khalid, Han Zhang, Sajid u. Rahman, Ruihong Zhang, Guangqing Liu, and Chang Chen. "Pretreatment Methods of Lignocellulosic Biomass for Anaerobic Digestion." *AMB Express* 7, no. 1 (March 28, 2017): seventy-two. <https://doi.org/10.1186/s13568-017-0375-4>
79. jerre, Anne Belinda, and Anette Skammelsen Schmidt. "Development of Chemical and Biological Processes for Production of Bioethanol: Optimization of the Wet Oxidation Process and Characterization of Products." Roskilde, Denmark: Risø National Laboratory, February 1997
80. [C:/Users/ASUS/Desktop/S0065-2164\(08\)70598-7.pdf](C:/Users/ASUS/Desktop/S0065-2164(08)70598-7.pdf)
81. (Μαντάνης, 2015)
82. Karel M., "Preservation though water removal," *Physical Principles of Food Preservation*, pp. 219-395, 1975.

83. Onwude D., Norhashila H., Rimfiel J. B., " Modeling the thin-layer drying of fruits and vegetables: A review," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 15, no. 3, pp. 599-618, 2016.
84. <https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php>
85. (EKETA/IAEII, 2014)
86. [35]Wei-Hsin Chen, 2015. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. National Cheng Kung University
87. Zwart, R. (2011). Torrefaction Quality Control based on logistic & end-user requirements.
88. (Thanapal, et al., 2014)
89. (Bergman & Kiel, 2005)
90. . Patel M, Zhang X, Kumar A. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016; 53 :1486–99.
91. 140.Liu C, Duan X, Chen Q, Chao C, Lu Z, Lai Q, et al. Investigations on pyrolysis of microalgae *Diplosphaera* sp. MM1 by TG-FTIR and Py-GC/MS: Products and kinetics. *Bioresour Technol* 2019; 294 :122126.
92. 141.Bridgeman TG, Jones JM, Shield I, Williams PT. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel* 2008; 87 :844–56. 142.
93. Peng X , Ma X , Lin Y , Guo Z , Hu S , Ning X , et al. Co-pyrolysis between microalgae and textile dyeing sludge by TG–FTIR: Kinetics and products. *Energy Conversion and Management* 2015; 100 :391–402. 143.
94. Shuping Z, Yulong W, Mingde Y, Chun L, Junmao T. Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermo- gravimetric analyzer. *Bioresource Technology* 2010; 101 :359–65.
95. Biswas B, Singh R, Kumar J, Khan AA, Krishna BB, Bhaskar T. Slow pyrolysis of prot, alkali and dealkaline lignins for production of chemicals. *Bioresource technology* 2016; 213 :319–26.
96. Cai W, Liu R. Performance of a commercial-scale biomass fast pyrolysis plant for biooil production. *Fuel* 2016; 182 :677–86.
97. Bach Q-V, Chen W-H. Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): A state-of-the-art review. *Bioresource Technology* 2017; 246 :88–100.
98. Thanapal SS, Chen W, Annamalai K , Carlin N , Ansley RJ , Ranjan D . Carbon Dioxide Torrefaction of Woody Biomass. *Energy & Fuels* 2014; 28 :1147–57.
99. .Candelier K , Thevenon M-F , Petrissans A , Dumarcay S , Gerardin P , Petrissans M . Control of wood thermal treatment and its effects on decay resistance: a review. *Annals of Forest Science* 2016; 73 :571–83 .
100. Hubbe MA , Lucia LA . Bioresources –an online scientific journal devoted to lignocellulosic materials for new end uses and new capabilities. *BioResources* 2007; 1 :2.
101. Clifford MN , Willson KC . Chemical and Physical Aspects of Green Coffee and Coffee Products. In: Clifford MN, editor. *Coffee: Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage* . Boston, MAUS: Springer; 1985. p. 305–74 .

102. Murthy KV, Ravi R, Bhat KK, Raghavarao KSMS. Studies on roasting of wheat using fluidized bed roaster. *Journal of Food Engineering* 2008; 89 :336–42
103. Gan YY, Ong HC, Show PL, Ling TC, Chen W-H, Yu KL, et al. Torrefaction of microalgal biochar as potential coal fuel and application as bio-adsorbent. *Energy Conversion and Management* 2018; 165 :152–62.
104. Pilon G, Lavoie J-M. Characterization of switchgrass char produced in torrefaction and pyrolysis conditions. 2011. 2011;6:16.
105. Van der Stelt MJC, Gerhauser H, Kiel JHA, Ptasinski KJ. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy* 2011; 35 :3748–62.
106. Chen W-H, Kuo P-C. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy* 2010; 35 :2580– 6.
107. Zheng A, Zhao Z, Chang S, Huang Z, Wang X, He F, et al. Effect of torrefaction on structure and fast pyrolysis behavior of corncobs. *Bioresource Technology* 2013; 128 :370–7.
108. . Khazraie Shoulaifar T, DeMartini N, Willför S, Pranovich A, Smeds AI, Virtanen TAP, et al. Impact of torrefaction on the chemical structure of birch wood. *Energy & Fuels* 2014; 28 :3863–72.
109. Chen W-H, Kuo P-C. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy* 2010; 35 :2580– 6.
110. Patel M, Zhang X, Kumar A. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016; 53 :1486–99.
111. Khazraie Shoulaifar T, DeMartini N, Willför S, Pranovich A, Smeds AI, Virtanen TAP, et al. Impact of torrefaction on the chemical structure of birch wood. *Energy & Fuels* 2014; 28 :3863–72.
112. Prins MJ, Ptasinski KJ, Janssen FJ. Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 2006; 77 :28–34.
113. .Chen W-H, Kuo P-C. Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis. *Energy* 2011; 36 :6451–60. 137.Bates RB, Ghoniem AF. Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics. *Bioresource Technology* 2012; 124 :460–9.
114. Bach Q-V, Chen W-H, Chu Y-S, ØSkreiberg. Predictions of biochar yield and elemental composition
115. Bach Q-V, Chen W-H. Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): A state-of-the-art review. *Bioresource Technology* 2017; 246 :88–100.
116. Thanapal SS, Chen W, Annamalai K , Carlin N , Ansley RJ , Ranjan D . Carbon Dioxide Torrefaction of Woody Biomass. *Energy & Fuels* 2014; 28 :1147–57.
117. Chen W-H , Lu K-M , Liu S-H , Tsai C-M , Lee W-J , Lin T-C . Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities. *Bioresource Technology* 2013;
118. . Uemura, Y., Omar, W., Othman, N. A., Yusup, S. & Tsutsui, T. (2013). “Torrefaction of Oil Palm EFB in the Presence of Oxygen,” *Fuel*, 103 156-160

119. Wang C , Peng J , Li H , Bi XT , Legros R , Lim CJ , et al. Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets. *Bioresource Technology* 2013; 127 :318–25 .
120. Funke A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioprod Biorefin* 2010;4:160–77.
121. Xiao LP, Shi ZJ, Xu F, Sun RC. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol* 2012;118:619–23.
122. Mumme J, Eckervogt L, Pielert J, Diakite M, Rupp F, Kern J. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresour Technol* 2011;102:9255–560.
123. Garrote G, Dominguez H, Parajo JC. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz Roh Werkst* 1999;57:191–202.
124. Ibbett R, Gaddipati S, Davies S, Hill S, Tucker G. The mechanisms of hydrothermal deconstruction of lignocellulose: new insights from thermal– analytical and complementary studies. *Bioresour Technol* 2011;102:9272–8.
125. . Bridgwater AV, Peacocke GVC. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2000;4(1):1–73.
126. Kambo H. Hydrothermal carbonization and densification of biomass. Guelph, ON, Canada: University of Guelph; 2014 [MAsc thesis].
127. Yan W, Hastings JT, Acharjee TC, Coronella CJ, Vasquez VR. Mass and energy balances of wet torrefaction of lignocellulosic biomass. *Energy Fuel* 2010;24:4738–42.
128. Bach, Q.-V.; Skreiberg, Ø. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 54, 665–677.
129. . Chen W-H , Ye S-C , Sheen H-K . Hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse via wet torrefaction in association with microwave heating. *Bioresource Technology* 2012; 118 :195–203 .
130. Lynam JG , Coronella CJ , Yan W , Reza MT , Vasquez VR . Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 2011; 102 :6192–9 .
131. Wu K-T , Tsai C-J , Chen C-S , Chen H-W . The characteristics of torrefied microalgae. *Applied Energy* 2012; 100 :52–7 .
132. Chen WH , Tu YJ , Sheen HK . Impact of dilute acid pretreatment on the structure of bagasse for bioethanol production. *International Journal of Energy Research* 2010; 34 :265–74 .
133. Chen W-H , Tu Y-J , Sheen H-K . Disruption of sugarcane bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. *Applied Energy* 2011; 88 :2726–34 .
134. 182. Yan W , Acharjee TC , Coronella CJ , Vásquez VR . Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2009; 28 :435– 40 .
135. Bach Q-V , Tran K-Q , ØSkreiberg , Trinh TT . Effects of wet torrefaction on py- rolysis of woody biomass fuels. *Energy* 2015; 88 :443–56 .
136. Bach Q-V, Chen W-H, Lin S-C, Sheen H-K, Chang J-S. Wet torrefaction of

microalga *Chlorella vulgaris* ESP-31 with microwave-assisted heating. Energy Conversion and Management.

137. <https://www.wwf.gr/>
138. (ALA Planning Partnership, 2013)
139. Ελευθεριάδης Ι. , 2013)
140. Hansen, Rosentoft Jein, Hayes, & Bateman, 2009)
141. Y.A. 198/2013)
142. (Parraglia, Gonzalez, & Saloni, 2010)
143. (Obernberger & Thek, 2010) (Doring, 2013)
144. (Kofman, 2007)
145. (Dymond and Kamp, 2014).
146. <http://apothesis.teicm.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/746/tanis.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
147. A. B. L. J. H. S. C. F. M. J. R. D. D. Robinson, Fireside Issues Associated with Coal-Biomass Cofiring, Energy Efficiency and Renewable Energy Network (EREN), National Renewable Energy Laboratory, 1998.
148. (http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragkauskas_art)
149. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Biomass_Pellets_from_India_-_White_coal..jpg
150. https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Falfawood.gr%2Falfabriketa%2F&psig=AOvVaw1jnDMIDvBp_4oSGQu3AKID&ust=1645170603632000&source=images&cd=vfe&ved=0CAoQ3YkBahcKEwjg7tCdoIb2AhUAAAAAHQA AAAAQGA
151. [http://refhub.elsevier.com/S0016-2361\(21\)02820-9/h0160](http://refhub.elsevier.com/S0016-2361(21)02820-9/h0160)