ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΥΣΗΣ

Προσομοίωση Λειτουργίας και Ανάλυση Κύκλου Ζωής παραγωγής βιοκαυσίμων μέσω πυρόλυσης βιομάζας

Process Simulation and Life Cycle Assessment of biofuel production through biomass pyrolysis

Διπλωματική Εργασία

Κωτσόπουλος Κωνσταντίνος

Επιβλέπουσα : Φούντη Μαρία
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Μάρτιος 2021

Περίληψη

Η πυρόλυση και ταχεία πυρόλυση των μη ορυκτών καυσίμων αυξάνει το ήδη έντονο ενδιαφέρον για την εναλλακτική παροχή ενέργειας και καυσίμων. Η βιομάζα είναι από τις πιο ευρέως διαθέσιμες και υποσχόμενες από τεχνολογική άποψη υποψήφιες πρώτες ύλες.

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάστηκε η επεξεργασία βιομάζας με πυρόλυση για την παραγωγή υγρών και αέριων βιοκαυσίμων και πραγματοποιήθηκε η Ανάλυση Κύκλου Ζωής της, με σκοπό την ανάδειξη των ωφελειών της στο περιβάλλον. Για τον σκοπό αυτό, αρχικά, προσομοιώθηκε η πυρόλυση δύο ειδών βιομάζας (μίσχανθος και καλαμοειδής φάλαρη) με τη βοήθεια του λογισμικού Aspen Plus V8.8. Προέκυψε ότι η μέγιστη θερμική αξία των προϊόντων της πυρόλυσης παρατηρείται στη μέγιστη θερμοκρασία 800 ^{0}C και η ελάχιστη σε 500 ^{0}C. Κατόπιν, στην ταχεία πυρόλυση, διαπιστώθηκε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο αυξάνεται η παραγωγή αέριου βιοκαυσίμου και αντίστοιχα μειώνεται η παραγωγή υγρού.

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε Ανάλυση Κύκλου Ζωής των μονάδων πυρόλυσης και ταχείας πυρόλυσης με χρήση του λογισμικού Simapro V7.2. Η κατηγορία επιδράσεων, η οποία επιλέχθηκε να αναλυθεί ήταν το δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη. Στο πρώτο σκέλος της ανάλυσης υπολογίστηκαν οι εκπομπές προς το περιβάλλον CO_2 ισοδύναμου της κάθε βιομάζας. Ενώ στο δεύτερο έγινε σύγκριση αυτών με τις αντίστοιχες εκπομπές για την παραγωγή συμβατικού ντίζελ και με μια διαδικασία και μοντέλο παραγωγής βιοκαυσίμου με διαφορετική επεξεργασία της βιομάζας.

Abstract

Pyrolysis and fast pyrolysis of non-fossil fuels are part of a growing interest regarding the alternative supply of energy and fuels. Biomass is among the most widely available and technologically promising candidate feedstocks.

The thesis aims at assessing the application of pyrolysis and fast pyrolysis for the production of liquid and gaseous biofuels. Life Cycle Analysis was carried out, in order to highlight its benefits to the environment. For this purpose, initially, the pyrolysis of two types of biomass (miscanthus and reed canary grass) was simulated with the help of Aspen Plus V8.8 software. It turned out that the maximum thermical value of the pyrolysis products is observed at the maximum temperature of 800 ^{0}C and the minimum at 500 ^{0}C. In fast pyrolysis, it was noted that as the temperature of fast pyrolysis goes higher, the biofuel production increases and as the temperature goes lower the liquid production increases.

Additionally, Life Cycle Analysis of the pyrolysis and fast pyrolysis was performed using Simapro V7.2 software. The category of effects, which was chosen to be analyzed, was the potential for global warming. In the first part of the analysis, the CO_2 equivalent emissions to the environment of each biomass were calculated. While in the second they were compared with the respective emissions for the production of conventional diesel and with a process and installation of biofuel production with different treatment of biomass.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης της φοίτησής μου στο τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Αρχικά, οφείλω να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια κ. Μαρία Φούντη, η οποία μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον ραγδαία αναπτυσσόμενο και πολλά υποσχόμενο θέμα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη ΕΔΙΠ, Δημήτρη Γιαννόπουλο και Δημήτρη Κατσουρίνη, για τη συνεχή και πολύτιμη βοήθεια, καθοδήγηση και υπομονή καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης και συγγραφής της εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου, η οποία με στήριξε με κάθε τρόπο καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και όλους τους συντελεστές, της μέχρι τώρα προσωπικής μου πορείας.

Περιεχόμενα

Περίληψη **2**

Abstract **3**

Ευχαριστίες **4**

Κατάλογος Σχημάτων: **8**

Κατάλογος Πινάκων: **10**

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή **11**

Κεφάλαιο 2: Βιβλιογραφική ανασκόπηση **15**

2.1: Ταχεία πυρόλυση βιομάζας **15**
- **2.1.1 Τύπος αντιδραστήρα** **15**
- **2.1.2 Μεταφορά θερμότητας** **16**
- **2.1.3 Παροχή θερμότητας** **19**
- **2.1.4 Προετοιμασία τροφοδοσίας** **21**
- **2.1.5 Θερμοκρασία αντίδρασης** **21**
- **2.1.6 Χρόνος παραμονής ατμού** **22**
- **2.1.7 Δευτερεύουσα διάσπαση ατμού** **22**
- **2.1.8 Συλλογή υγρών** **23**
- **2.1.9 Διαχωρισμός εξανθρακώματος** **23**
- **2.1.10 Διαχωρισμός τέφρας** **24**
- **2.1.11 Υποπροϊόντα** **24**
- **2.1.12 Υγρό πυρόλυσης – βιοέλαιο** **25**
- **2.1.13 Εφαρμογές βιοελαίου** **27**
  - 2.1.13.1 Καύση 27
  - 2.1.13.2 Παραγωγή ενέργειας 28
- **2.1.14 Περιβάλλον, υγεία και ασφάλεια** **28**
- **2.1.15 Οικονομία** **28**

2.2: Υγρά βιοκαύσιμα **30**
- **2.2.1 Πρώτη γενιά υγρών βιοκαυσίμων** **31**
- **2.2.2 Δεύτερη γενιά υγρών βιοκαυσίμων** **32**
- **2.2.3 Τρίτη γενιά υγρών βιοκαυσίμων** **34**
- **2.2.4 Οικονομική αξιολόγηση** **35**
  - 2.2.4.1 Κόστος κεφαλαίου 36
  - 2.2.4.2 Κόστος παραγωγής 37
- **2.2.5 Ενεργειακή απόδοση** **37**
- **2.2.6 Πολιτικές της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ)** **38**

2.3 Φυτοεξυγίανση **40**
- **2.3.1 Κατηγορίες ρύπων** **41**
- **2.3.1.1 Ανόργανοι ρύποι** **41**
  - 2.3.1.1.1 Αρσενικό (As) 42
  - 2.3.1.1.2 Κάδμιο (Cd) 44
  - 2.3.1.1.3 Χρώμιο (Cr) 45
  - 2.3.1.1.4 Μόλυβδος (Pd) 46
  - 2.3.1.1.5 Υδράργυρος (Hg) 47

2.3.1.2 Οργανικοί ρύποι 48
2.3.1.2.1 Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια, Διβενζοφουράνια, Διβενζοδιοξίνες....49
2.3.1.2.2 Οργανοχλωριούχα Παρασιτοκτόνα.....50
2.3.1.2.3 Πολυβρωμιωμένοι Διφαινυλαιθέρες.....51
2.3.2 Μέθοδοι εφαρμογής φυτοεξυγίανσης 51
2.3.2.1 Επί τόπου φυτοεξυγίανση (In-situ).....51
2.3.2.2 Φυτοεξυγίανση εν-ζωή με μετεγκατασταθέντες μολυσματικούς παράγοντες (In-vivo).....51
2.3.2.3 Τεχνητή φυτοεξυγίανση (In-vitro) 52
2.3.3 Μηχανισμοί φυτοεξυγίανσης..... 52
2.3.3.1 Φυτοεξαγωγή / Φυτοσυσσώρευση.....53
2.3.3.2 Φυτοάντληση και έλεγχος ισορροπίας νερού.....54
2.3.3.3 Φυτοσταθεροποίηση.....54
2.3.3.4 Φυτομετασχηματισμός / φυτοαποδόμηση 55
2.3.3.5 Φυτοεπικύρωση 55
2.3.3.6 Ριζοφιλτράρισμα.....55
2.3.3.7 Συνδυασμένοι μηχανισμοί 56

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Προσομοίωση μοντέλου παραγωγής και εκμετάλλευσης βιοελαίου57

3.1: Εισαγωγή στα υπολογιστικά μοντέλα πυρόλυσης και ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας 57

3.2: Παραδοχές υπολογιστικών μοντέλων 58

3.3: Μοντέλο προσομοίωσης πυρόλυσης της βιομάζας 58
3.3.1: Διάγραμμα ροής και ανάλυση λιγνοκυτταρινικής βιομάζας 58
3.3.2: Διαγράμματα λιγνοκυτταρινικής βιομάζας 63
3.3.3: Ανάλυση εξεταζόμενων βιομαζών και διαγράμματα πυρόλυσης 64

3.4: Μοντέλο προσομοίωσης ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας..... 68
3.4.1: Διάγραμμα ροής και ανάλυση βιομάζας υπολείμματος ζαχαροκάλαμου 68
3.4.2: Διαγράμματα βιομάζας υπολείμματος ζαχαροκάλαμου 70
3.4.3: Διαγράμματα ταχείας πυρόλυσης εξεταζόμενων βιομαζών 71

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Παραμετρική ανάλυση περιβαλλοντικής επίδοσης μονάδας παραγωγής υγρών και αέριων βιοκαυσίμων μέσω πυρόλυσης και ταχείας πυρόλυσης βιομάζας-Ανάλυση κύκλου ζωής..... 75

4.1: Εισαγωγή στη μεθοδολογία Ανάλυσης Κύκλου Ζωής 75

4.2: Προσδιορισμός στόχου και πεδίου εφαρμογής της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής . 76
4.2.1: Στόχος της μελέτης..... 76
4.2.2: Όρια συστήματος και λειτουργική μονάδα Ανάλυσης Κύκλου Ζωής..... 77
4.2.3: Κατηγορία εξεταζόμενων επιπτώσεων και μέθοδος αξιολόγησης της 77
4.2.4: Σύγκριση του υπό μελέτη συστημάτων με συστήματα αναφοράς 77
4.2.5: Χρήση λογισμικού για Ανάλυση Κύκλου Ζωής..... 78

4.3: Μοντελοποίηση παραγωγής 1 MJ βιοπετρελαίου μέσω αναερόβιας χώνευσης78
4.3.1: Καλλιέργεια πρώτων υλών 79
4.3.2: Συλλογή και logistics 79
4.3.3: Προεπεξεργασία πρώτων υλών 79

4.3.3: Αναερόβια χώνευση 80
4.3.4: Βιοαέριο σε καύσιμο πετρέλαιο μίσχανθου 80
4.3.5: Ανάλυση δεδομένων της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής παραγωγής βιοκαυσίμου από βιομάζα μίσχανθου 81

4.4: Μοντελοποίηση παραγωγής 1 MJ συμβατικού ντίζελ 86

4.5: Μοντελοποίηση παραγωγής 1 MJ βιοπετρελαίου μέσω πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης από βιομάζα μίσχανθου 88

4.6: Μοντελοποίηση παραγωγής 1 MJ βιοπετρελαίου μέσω πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης από βιομάζα καλαμοειδούς φάλαρης 92
4.6.1: Καλλιέργεια πρώτων υλών 92
4.6.2: Συλλογή και logistics καλαμοειδούς φάλαρης 93
4.6.3: Ανάλυση δεδομένων της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής καλαμοειδούς φάλαρης 93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα 96

Βιβλιογραφία..... 98

Κατάλογος Σχημάτων:

Σχήμα 1. Αγορές των προϊόντων από τις τρεις κύριες θερμικές διεργασίες (πυρόλυση, αεριοποίηση και καύση) [32] 12
Σχήμα 2. Παγκόσμια κατανάλωση ορυκτών καυσίμων [3] 13
Σχήμα 3. Απόδοση κ.β. (%) ξηρής πρώτης ύλης στην τροφοδοσία συναρτήσει της θερμοκρασίας [19] 26
Σχήμα 4. . Οργανική απόδοση κ.β. (%) ξηρής πρώτης ύλης στην τροφοδοσία συναρτήσει της θερμοκρασίας [19] 26
Σχήμα 5. Πιθανές εφαρμογές βιοελαίου [15] 27
Σχήμα 6. Κόστος παραγωγής βιοελαίου [31] 29
Σχήμα 7. Σύντομη κατηγοριοποίηση επεξεργασίας της βιομάζας [216] 30
Σχήμα 8. Χρήση βιοκαυσίμων δεύτερης και τρίτης γενιάς [217] 34
Σχήμα 9. Παγκόσμια ετήσια παραγωγή βιοαιθανόλης και βιοντίζελ [218] 35
Σχήμα 10. Κατάτμηση κατανάλωσης ενέργειας προερχόμενης από βιοκαύσιμα [220] 38
Σχήμα 11. Παραγωγή βιοκαυσίμων στην ΕΕ για το 2019 (σε petajoules) [221] 40
Σχήμα 12. Ροή ανόργανων ρύπων στο περιβάλλον [226] 42
Σχήμα 13. Έκθεση και βιοσυσσώρευση αρσενικού [222] 44
Σχήμα 14. Έκθεση και βιοσυσσώρευση καδμίου [102] 45
Σχήμα 15. Κύκλος χρωμίου στο περιβάλλον [223] 46
Σχήμα 16. Πηγές και κύκλος υδραργύρου στο περιβάλλον [224] 48
Σχήμα 17. Κύκλος των PCBs, PCDFs, PCDDs στο περιβάλλον [225] 50
Σχήμα 18. Διάγραμμα ροής προσομοίωσης πυρόλυσης βιομάζας με χρήση του λογισμικού Aspen Plus V.8.8 60
Σχήμα 19. Κατώτερη θερμογόνος δύναμη αερίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης 63
Σχήμα 20. Γραμμομοριακά κλάσματα H2, CO, CO2, CH4 και H2O στο αέριο προϊόν ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας πυρόλυσης 64
Σχήμα 21. Κατώτερη θερμογόνος δύναμη αερίου για τη βιομάζα Reed Canary Grass ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης 66
Σχήμα 22. Γραμμομοριακά κλάσματα H2, CO, CO2, CH4 και H2O στο αέριο προϊόν για τη βιομάζα Reed Canary Grass ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας πυρόλυσης 66
Σχήμα 23. Κατώτερη θερμογόνος δύναμη αερίου για τη βιομάζα Miscanthus ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης 67
Σχήμα 24. Γραμμομοριακά κλάσματα H2, CO, CO2, CH4 και H2O στο αέριο προϊόν για τη βιομάζα Miscanthus ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας πυρόλυσης 67
Σχήμα 25. Διάγραμμα ροής προσομοίωσης ταχείας πυρόλυσης βιομάζας με χρήση του λογισμικού Aspen Plus V.8.8 69
Σχήμα 26. Επιρροή της θερμοκρασίας στα παραγόμενα προϊόντα βιομάζας υπολείμματος ζαχαροκάλαμου 71
Σχήμα 27. Επιρροή της θερμοκρασίας στα παραγόμενα αέρια βιομάζας υπολείμματος ζαχαροκάλαμου 71

Σχήμα 28. Επιρροή της θερμοκρασίας στα παραγόμενα προϊόντα βιομάζας Reed Canary Grass....72
Σχήμα 29. Επιρροή της θερμοκρασίας στα παραγόμενα αέρια βιομάζας Reed Canary Grass 73
Σχήμα 30. Επιρροή της θερμοκρασίας στα παραγόμενα προϊόντα βιομάζας Miscanthus 73
Σχήμα 31. Επιρροή της θερμοκρασίας στα παραγόμενα αέρια βιομάζας Miscanthus....74
Σχήμα 32. Γενικός κύκλος ζωής προϊόντος, διεργασίας ή δραστηριότητας [187]....75
Σχήμα 33. Παραγωγή υγρού βιοκαυσίμου από αναερόβια χώνευση βιομάζας μίσχανθου [210] 78
Σχήμα 34. Σχετικές εκπομπές CO2 eq ανά MJ τελικού παραγόμενου βιοκαυσίμου μέσω αναερόβιας χώνευσης μίσχανθου ανά επιμέρους διεργασία ανηγμένες σε ποσοστό επί τοις εκατό (%)....85
Σχήμα 35. Απόλυτες εκπομπές CO2 eq ανά MJ τελικού παραγόμενου βιοκαυσίμου μέσω αναερόβιας χώνευσης μίσχανθου ανά επιμέρους διεργασία....86
Σχήμα 36. Σχετικές άμεσες και έμμεσες εκπομπές CO2 eq κατά την παραγωγή και καύση συμβατικού ντίζελ ανηγμένες σε ποσοστό επί τοις εκατό (%) 87
Σχήμα 37. Απόλυτες άμεσες και έμμεσες εκπομπές CO2 eq κατά την παραγωγή και καύση συμβατικού ντίζελ 88
Σχήμα 38. Παραγωγή υγρού βιοκαυσίμου από πυρόλυση/ταχεία πυρόλυση βιομάζας μίσχανθου [214] 88
Σχήμα 39. Σχετικές εκπομπές CO2 eq ανά MJ τελικού παραγόμενου βιοκαυσίμου μέσω πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης μίσχανθου ανά επιμέρους διεργασία ανηγμένες σε ποσοστό επί τοις εκατό (%) 91
Σχήμα 40. Απόλυτες εκπομπές CO2 eq ανά MJ τελικού παραγόμενου βιοκαυσίμου μέσω πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης μίσχανθου ανά επιμέρους διεργασία....91
Σχήμα 41. Σχετικές εκπομπές CO2 eq ανά MJ τελικού παραγόμενου βιοκαυσίμου μέσω πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης καλαμοειδούς φάλαρης ανά επιμέρους διεργασία ανηγμένες σε ποσοστό επί τοις εκατό (%) 94
Σχήμα 42. Απόλυτες εκπομπές CO2 eq ανά MJ τελικού παραγόμενου βιοκαυσίμου μέσω πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης καλαμοειδούς φάλαρης ανά επιμέρους διεργασία 95

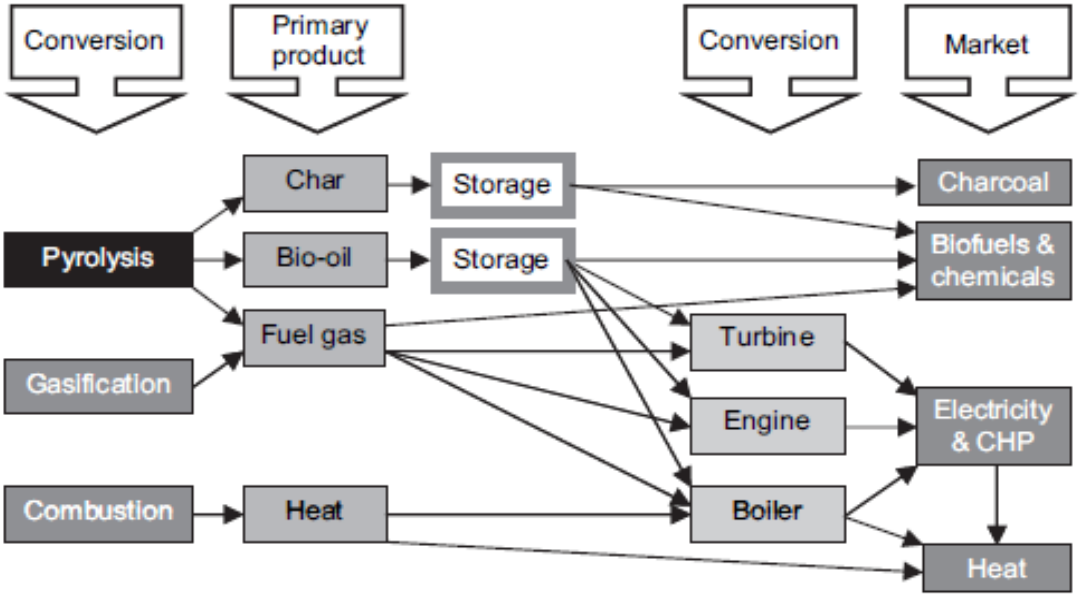
Κατάλογος Πινάκων:

Πίνακας 1. Αντιδραστήρες πυρόλυσης και μέθοδοι θέρμανσης [15] 15
Πίνακας 2. Τύποι αντιδραστήρων, προτεινόμενοι τρόποι θέρμανσης, πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα [15] 19
Πίνακας 3. Γενικές οικονομικές παράμετροι για την οικονομική ανάλυση [219] 36
Πίνακας 4. Μηχανισμοί φυτοεξυγίανσης [145] 52
Πίνακας 5. Στοιχειακή ανάλυση πυρόλυσης λιγνοκυτταρινικής βιομάζας [181] 59
Πίνακας 6. Προσεγγιστική ανάλυση πυρόλυσης λιγνοκυτταρινικής βιομάζας [181] 59
Πίνακας 7. Θειική ανάλυση πυρόλυσης λιγνοκυτταρινικής βιομάζας [181] 60
Πίνακας 8. Χαρακτηριστικά και ρόλος χρησιμοποιούμενων μοντέλων αντιδραστήρων του Aspen Plus 61
Πίνακας 9. Δεδομένα εισαγωγής στο Aspen Plus για πυρόλυση 62
Πίνακας 10. Στοιχειακή ανάλυση πυρόλυσης 64
Πίνακας 11. Προσεγγιστική ανάλυση πυρόλυσης 65
Πίνακας 12. Θειική ανάλυση πυρόλυσης 65
Πίνακας 13. Στοιχειακή ανάλυση ταχείας πυρόλυσης βιομάζας υπολείμματος ζαχαροκάλαμου 68
Πίνακας 14. Προσεγγιστική ανάλυση ταχείας πυρόλυσης βιομάζας υπολείμματος ζαχαροκάλαμου 69
Πίνακας 15. Θειική ανάλυση ταχείας πυρόλυσης βιομάζας υπολείμματος ζαχαροκάλαμου 69
Πίνακας 16. Δεδομένα εισαγωγής στο Aspen Plus για ταχεία πυρόλυση 70
Πίνακας 17. Παράμετροι και τιμές εισαγωγής για την παραγωγή1MJ βιοπετρελαίου από μίσχανθο μέσω αναερόβιας χώνευσης 82
Πίνακας 18. Ενεργειακό μίγμα της ηπειρωτικής Ελλάδας για το έτος 2017 90
Πίνακας 19. Παράμετροι και τιμές εισαγωγής για την παραγωγή1MJ βιοπετρελαίου από μίσχανθο μέσω πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης 90
Πίνακας 20. Παράμετροι και τιμές εισαγωγής για την παραγωγή βιοπετρελαίου από καλαμοειδής φάλαρη 93

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Η βιομάζα ορίζεται ως πρόσφατη οργανική ύλη, προερχόμενη από φυτά ή ζώα , εντός της οποίας είναι αποθηκευμένη χημική ενέργεια. Αυτή, μέσω διαφόρων τεχνικών, μπορεί να μετατραπεί σε θερμότητα, ηλεκτρική ενέργεια ή και σε καύσιμα για τις μεταφορές [1].

Τα καύσιμα και τα κατάλοιπα βιομάζας μπορούν να μετατραπούν σε πιο πολύτιμες μορφές ενέργειας μέσω μιας σειράς διεργασιών, συμπεριλαμβανομένων των θερμικών, βιολογικών και μηχανικών ή φυσικών διεργασιών. Ενώ η βιολογική επεξεργασία είναι συνήθως πολύ επιλεκτική και παράγει μικρό αριθμό διακριτών προϊόντων σε υψηλή απόδοση χρησιμοποιώντας βιολογικούς καταλύτες, η θερμική μετατροπή συχνά δίνει πολλαπλά και συχνά πολλά προϊόντα, σε πολύ σύντομους χρόνους αντίδρασης με ανόργανους καταλύτες που χρησιμοποιούνται συχνά για τη βελτίωση της ποιότητας ή του φάσματος του προϊόντος. Η πυρόλυση έχει εφαρμοστεί για χιλιάδες χρόνια για την παραγωγή άνθρακα, αλλά μόνο τα τελευταία 30 χρόνια η ταχεία πυρόλυση σε μέτριες θερμοκρασίες περίπου 500^0C και πολύ σύντομους χρόνους αντίδρασης έως 2 δευτερολέπτων έχει εγείρει το ενδιαφέρον. Αυτό συμβαίνει επειδή η διαδικασία παράγει άμεσα υψηλές αποδόσεις υγρών έως και 75% κ.β., τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας σε μια ποικιλία εφαρμογών [2] ή να χρησιμοποιηθούν ως φορέας ενέργειας. Το *Σχήμα 1* συνοψίζει τις εφαρμογές των προϊόντων από τις τρεις κύριες θερμικές διεργασίες (πυρόλυση, αεριοποίηση και καύση) που είναι διαθέσιμες για τη μετατροπή της βιομάζας σε μια πιο χρήσιμη μορφή ενέργειας - πυρόλυση, αεριοποίηση και καύση.

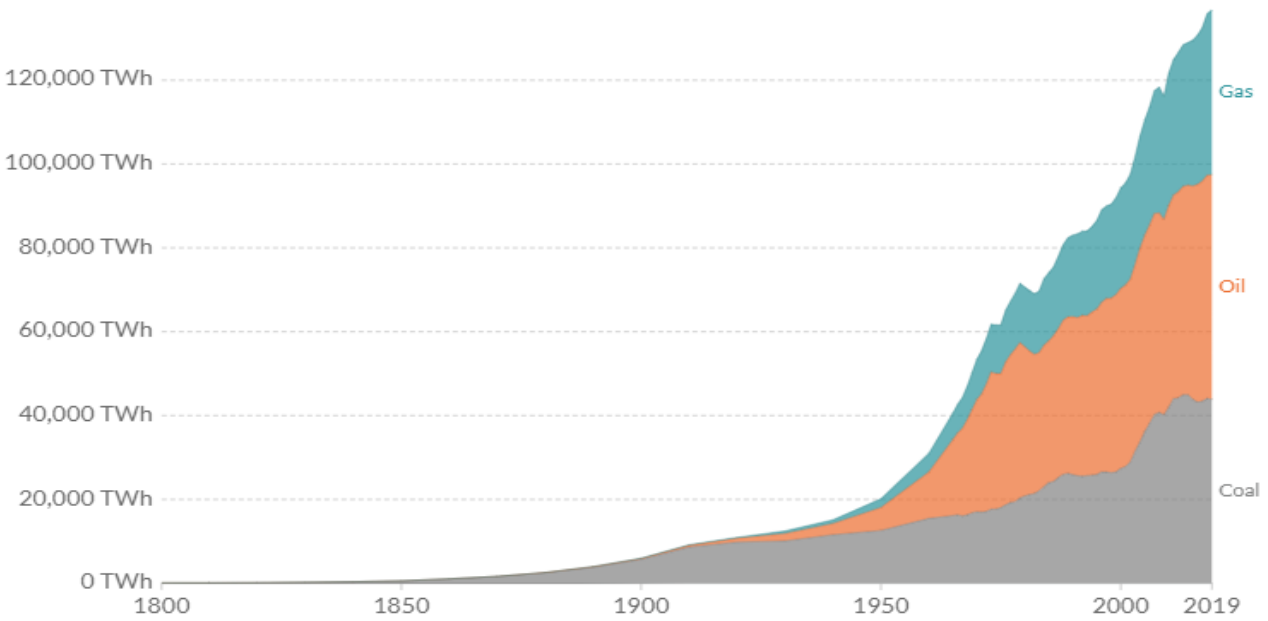


Σχήμα 1. Αγορές των προϊόντων από τις τρεις κύριες θερμικές διεργασίες (πυρόλυση, αεριοποίηση και καύση) [32]

Η πυρόλυση είναι μια θερμική αποσύνθεση που συμβαίνει λόγω της απουσίας οξυγόνου. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες επεξεργασίας και οι μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής ατμών ευνοούν την παραγωγή ξυλάνθρακα. Οι υψηλές θερμοκρασίες και οι μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής αυξάνουν τη μετατροπή βιομάζας σε αέριο και οι μέτριες θερμοκρασίες και ο μικρός χρόνος παραμονής ατμών είναι οι βέλτιστοι για την παραγωγή υγρών. Η ταχεία πυρόλυση για την παραγωγή υγρών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς το υγρό μπορεί να αποθηκευτεί και να μεταφερθεί και να χρησιμοποιηθεί για ενέργεια, χημικά ή ως φορέας ενέργειας.

Τα βασικά χαρακτηριστικά της διαδικασίας για ταχεία πυρόλυση είναι:

- πολύ υψηλές ταχύτητες θέρμανσης και μεταφοράς θερμότητας που απαιτούν μια εκλεπτυσμένη τροφοδοσία βιομάζας
- προσεκτικά ελεγχόμενη θερμοκρασία περίπου 500 C ·
- ταχεία ψύξη των ατμών πυρόλυσης για να δώσει το προϊόν βιο-ελαίου.



Σχήμα 2. Παγκόσμια κατανάλωση ορυκτών καυσίμων [3]

Η αυξημένη εκβιομηχάνιση και αυτοκίνηση του κόσμου έχει οδηγήσει σε απότομη άνοδο της ζήτησης καυσίμων με βάση το πετρέλαιο [4]. Σήμερα, τα ορυκτά καύσιμα αποτελούν περίπου το 84% της πρωτογενούς ενέργειας που καταναλώνει ο κόσμος, από το οποίο μόλις το 64% καταναλώνεται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [3]. Οι πηγές όμως των ορυκτών καυσίμων έχουν αρχίσει να εξαντλούνται. Επίσης, συμβάλουν σημαντικά στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από την κατανάλωση ορυκτών καυσίμων για την κάλυψη των αναγκών σε ενέργεια [5-7], το οποίο οδηγεί σε διάφορα αρνητικά αποτελέσματα συμπεριλαμβανομένης της κλιματικής αλλαγής, υποχώρηση των παγετώνων και λιώσιμο των πάγων, αύξηση της στάθμης της θάλασσας, απώλεια βιοποικιλότητας κλπ [8]. Η αυξημένη ζήτηση σε ενέργεια οδηγεί επιπροσθέτως και στην αύξηση της τιμής του αργού πετρελαίου, επηρεάζοντας άμεσα την παγκόσμια οικονομία [9]. Η προοδευτική εξάντληση των συμβατικών ορυκτών καυσίμων σε συνδυασμό με την αυξημένη κατανάλωση ενέργειας και τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου πιέζουν την ανθρωπότητα να στραφεί σε εναλλακτικές, ανανεώσιμες, βιώσιμες, αποδοτικές και οικονομικά αποδοτικές πηγές με λιγότερες εκπομπές [6,7,10,11].

Μεταξύ πολλών ενεργειακών εναλλακτικών, τα βιοκαύσιμα, το υδρογόνο, το φυσικό αέριο και το syngas (αέριο σύνθεσης) μπορεί να εμφανιστούν ως οι 4 στρατηγικής σημασίας

βιώσιμες πηγές καυσίμων στο προβλεπόμενο μέλλον. Από τα παραπάνω εναλλακτικά καύσιμα, το βιοκαύσιμο είναι η πιο φιλικό προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας. Καθώς η ανησυχία για την υπερθέρμανση του πλανήτη αυξάνεται, υπάρχει και αύξηση ενδιαφέροντος για τα βιοκαύσιμα, που προέρχεται επίσης από το γεγονός ότι τα οικιακά καύσιμα ανακουφίζουν, μέχρι ένα σημείο, την εξάρτηση από το εισαγόμενο πετρέλαιο και τις πολιτικές σκοπιμότητες στην προσφορά και την τιμή του [12]. Ως εκ τούτου, τα βιοκαύσιμα εξετάζονται για να αντικαταστήσουν τα ορυκτά καύσιμα. Τα βιοκαύσιμα αποτελούν ευνοϊκή επιλογή κατανάλωσης καυσίμων χάρη στην ανανεωσιμότητα, την βιοαποικοδομησιμότητα τους και την παραγωγή ποιοτικά αποδεκτών καυσαερίων [13].

Αυτή η πτυχιακή εργασία εστιάζει στην παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων με ταχεία πυρόλυση μέσω προσομοίωσης συστημάτων αξιοποιώντας το πρόγραμμα ASPEN και την ανάλυση του κύκλου ζωής χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SimaPro.

Κεφάλαιο 2: Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1: Ταχεία πυρόλυση βιομάζας

Αν και η ταχεία πυρόλυση της βιομάζας έχει γίνει εμπορικώς πιο γνωστή, εξακολουθούν να υπάρχουν πολλές πτυχές της διαδικασίας που είναι σε μεγάλο βαθμό εμπειρικές και απαιτούν περαιτέρω μελέτη για τη βελτίωση της αξιοπιστίας, της απόδοσης, της συνοχής του προϊόντος, των χαρακτηριστικών του προϊόντος και της κλιμάκωσης. Αυτή η ενότητα συνοψίζει αυτά τα θέματα.

2.1.1 Τύπος αντιδραστήρα

Μια ποικιλία τύπων αντιδραστήρα έχει διερευνηθεί όπως αναφέρεται στον Πίνακα 1. Η πυρόλυση, ίσως περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη τεχνολογία παραγωγής βιοκαυσίμων, έχει δει σημαντική δημιουργική και καινοτομική άνθηση στην επινόηση συστημάτων αντιδραστήρων που παρέχουν τα βασικά συστατικά τα οποία είναι οι υψηλοί ρυθμοί θέρμανσης, οι μέτριες θερμοκρασίες γύρω στους 500 ^{0}C και οι σύντομοι χρόνοι παραμονής προϊόντων ατμών (0,5-2 sec) για τα υγρά [14].

Είναι σημαντικό να θυμόμαστε ότι η πυρόλυση δίνει πάντα τρία προϊόντα - αέριο, υγρό και στερεό. Η σωστή κατανόηση των εγγενών διαδικασιών θα επιτρέψει τη μεγιστοποίηση οποιουδήποτε από αυτά τα προϊόντα και είναι πρόκληση των μηχανικών να βελτιστοποιήσουν τη διαδικασία μεγιστοποιώντας την ποσότητα και την ποιότητα του προϊόντος, δίνοντας παράλληλα τη δέουσα προσοχή στην ελαχιστοποίηση του κόστους και των περιβαλλοντικών προβλημάτων[15].

Πίνακας 1. Αντιδραστήρες πυρόλυσης και μέθοδοι θέρμανσης [15]

Τύπος Αντιδραστήρα	Μέθοδος θέρμανσης	Οργανισμός
Αφαιρετικού πηνίου	Θέρμανση τοίχου	BBC +Castle Capital, Enervision
Αφαιρετικός μύλος	Θέρμανση τοίχου	Colorado School Mines

Αφαιρετική πινακίδα	Θέρμανση τοίχου	U. Aston , CNRS—Nancy
Αφαιρετική δίνη	Θέρμανση τοίχου	Interchem, NREL
Κλίβανος Auger	Θέρμανση τοίχου	U. Tubingen, WTC
Κλίνη ανακυκλοφορούντος υγρού	Ενσωματωμένη αεριοποίηση άνθρακα σε θερμότητα άμμου	CRES_Agric. U. Athens
Κυκλώνας ή δίνη	Θέρμανση τοίχου	CNRS-Nancy, See also *Ablative vortex*
Εξαναγκασμένης ροής	Προϊόντα καύσης	Egemin, GTRI
	Καυτή άμμος	U.Western Ontario
Σταθερής κλίνης	Προϊόντα καύσης	Bio-Alternative, Chemviron
	Μερική αεριοποίηση	Alten , Italenergie
	Αέριο εγχυμένο από το πάνω μέρος	U. Cardiff
Ρευστοποιημένη κλίνη	Θερμαινόμενο αέριο ανακύκλωσης	Dynamotive, INETI, IWC RTI, Union Fenosa, U. Hamburg U. Waterloo , Wellman, Worthing
	Καυτό αδρανές αέριο	CPERI , NREL, U. Aston U. Leeds , U. Sassari , U. Stuttgart
	Μερική αεριοποίηση	Alten
	Σωλήνες πυρκαγιάς	MTCI
Οριζόντιας κλίνης	Σωλήνες πυρκαγιάς	AEI, Pyrosol, Wastech

2.1.2 Μεταφορά θερμότητας

Υπάρχουν δύο σημαντικές προαπαιτήσεις για τη μεταφορά θερμότητας σε έναν αντιδραστήρα πυρόλυσης:

1. στο μέσο μεταφοράς θερμότητας του αντιδραστήρα (συμπαγές τοίχωμα αντιδραστήρα σε καταλυτικούς αντιδραστήρες, αέριο και στερεό σε αντιδραστήρες ρευστού και κλίνης μεταφοράς, αέριο σε αντιδραστήρες παρασυρόμενης ροής),

2. από το μέσο μεταφοράς θερμότητας στη βιομάζα πυρόλυσης.

Μπορούν να εξεταστούν δύο κύριοι τρόποι θέρμανσης σωματιδίων βιομάζας σε ένα σύστημα ταχείας πυρόλυσης: αυτό της μεταφοράς θερμότητας αερίου σε στερεό όπως σε

έναν αντιδραστήρα παρασυρόμενης ροής όπου η θερμότητα μεταφέρεται από το καυτό αέριο στο σωματίδιο της βιομάζας πυρόλυσης μέσω κυρίως μεταφοράς (για παράδειγμα το GTRI ή τη διαδικασία Egemin), και στερεού σε στερεό μεταφορά θερμότητας με κυρίως αγώγιμη μεταφορά θερμότητας. Η πυρόλυση ρευστοποιημένης χρησιμοποιεί την εγγενώς καλή ανάμιξη στερεών για να μεταφέρει περίπου το 90% της θερμότητας στη βιομάζα με μεταφορά θερμότητας στερεού σε στερεό με πιθανή μικρή συμβολή από μεταφορά θερμότητας αερίου-στερεού έως και 10%. Οι αντιδραστήρες κυκλοφορίας ρευστής κλίνης και μεταφοράς βασίζονται επίσης στη μεταφορά θερμότητας αερίου σε στερεό από τη ρευστοποίηση αερίου και στη μεταφορά θερμότητας στερεού σε στερεό από το θερμό ρευστοποιημένο στερεό, αν και το τελευταίο μπορεί να είναι λιγότερο σημαντικό από τα ρευστά στρώματα λόγω της χαμηλότερης πυκνότητας στερεών. Ορισμένες επιδράσεις ακτινοβολίας εμφανίζονται σε όλους τους αντιδραστήρες [15].

Το σημαντικό χαρακτηριστικό της αφαιρετικής μεταφοράς θερμότητας είναι ότι η επαφή της βιομάζας και του θερμού στερεού εκτρίβει το παραγόμενο εξανθράκωμα από το σωματίδιο δίνοντας φρέσκια βιομάζα για αντίδραση. Αυτό αφαιρεί τους περιορισμούς μεγέθους σωματιδίων σε ορισμένους αφαιρετικούς αντιδραστήρες (π.χ. τον αντιδραστήρα στροβιλισμού NREL), αλλά εις βάρος της παραγωγής μικροανθράκων που είναι δύσκολο να αφαιρεθεί από τη φάση ατμών και μεταφέρεται στο υγρό προϊόν. Η προσέλκυση του εξανθρακώματος από το σωματίδιο που παράγεται μέσω πυρολύσεως μπορεί επίσης να συμβεί τόσο σε ρευστές όσο και σε κυκλοφορούντες ρευστές κλίνες, λόγω της επαφής της βιομάζας με στερεά στην κλίνη όπου πραγματοποιείται ανάμιξη στερεών. Σε αντιδραστήρες ρευστής κλίνης, ωστόσο, η τριβή του εξανθρακώματος είναι σχετικά χαμηλή και έχει παρατηρηθεί ότι τα εξανθρακώματα έχουν το αρχικό σχήμα σωματιδίων, αλλά ελαττώνονται ελαφρώς σε μέγεθος από συρρίκνωση και τριβή [15].

Η απομάκρυνση του εξανθρακώματος είναι απαραίτητη προϋπόθεση για μεγάλα σωματίδια (> 2 mm) για την αποφυγή αργών αντιδράσεων πυρόλυσης. Η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα της βιομάζας δίνει χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης μέσω μεγαλύτερων σωματιδίων που οδηγεί σε αυξημένο σχηματισμό άνθρακα και θερμό άνθρακα είναι γνωστό ότι είναι καταλυτικά ενεργό. Μετατρέπει οργανικούς ατμούς σε δευτερεύοντα άνθρακα, νερό και αέριο τόσο κατά τη διάρκεια του πρωτογενούς σχηματισμού ατμών όσο και στο περιβάλλον του αερίου του αντιδραστήρα. Επομένως, είναι απαραίτητη η ταχεία

απομάκρυνσή του από το περιβάλλον του θερμού αντιδραστήρα και η ελάχιστη επαφή με τα προϊόντα ατμών πυρόλυσης [15].

Δεδομένου ότι η θερμική αγωγιμότητα της βιομάζας είναι πολύ κακή (0,1 W mK^{-1} κατά μήκος του κόκκου, περίπου 0,05 W mK^{-1} ανάμεσα στους κόκκους), η εξάρτηση από τη μεταφορά θερμότητας αερίου σε στερεό σημαίνει ότι τα σωματίδια βιομάζας πρέπει να είναι πολύ μικρά για να πληρούν τις απαιτήσεις για ταχεία θέρμανση για επίτευξη υψηλών αποδόσεων σε υγρά. Οι απαιτούμενες αυξήσεις θερμοκρασίας 10 000 °C s^{-1} μπορούν να επιτευχθούν στο λεπτό στρώμα αντίδρασης αλλά η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα του ξύλου θα αποτρέψει τέτοιες διαβαθμίσεις θερμοκρασίας σε ολόκληρο το σωματίδιο. Καθώς αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων, οι αποδόσεις υγρού μειώνονται καθώς οι δευτερεύουσες αντιδράσεις εντός του σωματιδίου γίνονται ολοένα και πιο σημαντικές [16].

Η Union Fenosa χρησιμοποιεί μεγέθη σωματιδίων μικρότερης διάστασης 2 mm στη ρευστή κλίνη των 200 kgh^{-1} για να επιτύχει συνολικές αποδόσεις υγρού περίπου 55% κ.β. σε ξηρή τροφοδοσία με περιεκτικότητα σε νερό 15% [17]. Η Ensyn ισχυρίζεται ότι τα μεγέθη σωματιδίων έως 6 mm στον αντιδραστήρα τους θα εξακολουθούν να δίνουν συνολικές αποδόσεις υγρού έως 70% κ.β. κατά την τροφοδοσία με 8% υγρασία που ισοδυναμεί με 76% κ.β. σε ξηρή τροφοδοσία [18]. Με βάση την αρχική εργασία στο Πανεπιστήμιο του Δυτικού Οντάριο, φαίνεται πιθανό ότι η τριβή των σωματιδίων στη βάση του αντιδραστήρα Ensyn RTP να ήταν ένα χαρακτηριστικό του συστήματός τους για την αφαίρεση του άνθρακα από την επιφάνεια των σωματιδίων με κάποιο βαθμό στερεάς σε στερεά μεταφορά θερμότητας. Η Egemin διαπίστωσε ότι η χρήση σωματιδίων μεγέθους 6 mm προκάλεσε την αποβολή ενός μεγάλου ποσοστού από τον αντιδραστήρα που ουσιαστικά δεν αντέδρασε λόγω της κακής μεταφοράς θερμότητας στον παρασυρόμενο αντιδραστήρα τους. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα συνολικές αποδόσεις υγρών κάτω από 40% κ.β. κατά την ξηρή τροφοδοσία [19], ενώ η GTRI ανέφερε αποδόσεις άνω του 60% συνολικών υγρών με έναν αντιδραστήρα ροής παρασυρόμενης ροής με χρήση μεγεθών τροφοδοσίας έως 6 mm [20].

Συνιστάται το νερό στην τροφοδοσία να αφαιρείται από τα τελικά προϊόντα πυρόλυσης με μόνο το νερό της πυρόλυσης να αναφέρεται και οι αποδόσεις του προϊόντος να

εκφράζονται σε ξηρή τροφοδοσία. Κατά κανόνα, το νερό της πυρόλυσης είναι συνήθως 12% κ.β. της ξηρής τροφοδοσίας.

2.1.3 Παροχή θερμότητας

Ο υψηλός ρυθμός μεταφοράς θερμότητας που είναι απαραίτητος για τη επαρκή θέρμανση των σωματιδίων, έχει μια σημαντική προϋπόθεση στο σχεδιασμό για να επιτευχθούν υψηλές ροές θερμότητας που απαιτούνται για να φτάσει τους υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και τις αντιδράσεις ενδοθερμικής πυρόλυσης. Ο Reed και συνεργάτες του αρχικά πρότειναν ότι για να επιτευχθούν πραγματικές συνθήκες ταχείας πυρόλυσης, απαιτούνται θερμικές ροές 50 W cm^{-2}, αλλά για εμπορική χρήση δεν είναι εφικτό ή απαραίτητο [21].

Κάθε τρόπος μεταφοράς θερμότητας επιβάλλει ορισμένους περιορισμούς στη λειτουργία του αντιδραστήρα και μπορεί να αυξήσει την πολυπλοκότητά του. Οι δύο κυρίαρχοι τρόποι μεταφοράς θερμότητας σε τεχνολογίες ταχείας πυρόλυσης είναι μέσω αγωγής και μέσω συναγωγής. Ο καθένας τρόπος μπορεί να επιλεγεί ως κύριος τρόπος μετάδοσης θερμότητας ή να συμβάλουν και οι δύο ανάλογα με τη διαμόρφωση του αντιδραστήρα. Στον παρακάτω *Πίνακα 2* συνοψίζονται οι τύποι αντιδραστήρων, προτεινόμενοι τρόποι θέρμανσης και πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα [15].

Πίνακας 2. Τύποι αντιδραστήρων, προτεινόμενοι τρόποι θέρμανσης, πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα [15]

Τύπος Αντιδραστήρα	Προτεινόμενος τρόποι θέρμανσης	Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα
Καταλυτικός αντιδραστήρας	95% Αγωγή, 4% Συναγωγή, 1% Ακτινοβολία	Δέχεται πρώτες ύλες μεγάλου μεγέθους. Παραγωγή εξανθρακώματος με πολύ υψηλή μηχανική τριβή. Συμπαγής σχεδιασμός. Προβληματική παροχή θερμότητας. Δεν απαιτείται αέριο μεταφοράς θερμότητας. Δεν απαιτείται πάντοτε αέριο μεταφοράς σωματιδίων.
Κλίνη ανακυκλοφορούντος υγρού	80% Αγωγή, 19% Συναγωγή, 1% Ακτινοβολία	Υψηλοί ρυθμοί μεταφοράς θερμότητας. Παραγωγή εξανθρακώματος με υψηλή τριβή και διάβρωση. Εξανθράκωμα: απαιτείται ανακύκλωση στερεών. Αυξημένη πολυπλοκότητα του συστήματος. Μέγιστα μεγέθη

		σωματιδίων έως 6 mm. Πιθανή καταλυτική δραστηριότητα από θερμό εξανθράκωμα. Μεγαλύτερη πιθανή φθορά του αντιδραστήρα.
Ρευστοποιημένη κλίνη	90% Αγωγή, 9% Συναγωγή, 1% Ακτινοβολία	Υψηλοί ρυθμοί μεταφοράς θερμότητας. Παροχή θερμότητας σε ρευστοποιημένο αέριο ή απευθείας στην κλίνη. Περιορισμένη τριβή εξανθρακώματος. Πολύ καλή ανάμιξη στερεών. Όριο μεγέθους σωματιδίων <2 mm στη μικρότερη διάσταση. Απλή διαμόρφωση αντιδραστήρα
Εξαναγκασμένης ροής	4% Αγωγή, 95% Συναγωγή, 1% Ακτινοβολία	Χαμηλοί ρυθμοί μεταφοράς θερμότητας. Όριο μεγέθους σωματιδίων <2 mm
Τύπος Αντιδραστήρα	Προτεινόμενος τρόποι θέρμανσης	Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα
Καταλυτικός αντιδραστήρας	95% Αγωγή, 4% Συναγωγή, 1% Ακτινοβολία	Δέχεται πρώτες ύλες μεγάλου μεγέθους. Παραγωγή εξανθρακώματος με πολύ υψηλή μηχανική τριβή. Συμπαγής σχεδιασμός. Προβληματική παροχή θερμότητας. Δεν απαιτείται αέριο μεταφοράς θερμότητας. Δεν απαιτείται πάντοτε αέριο μεταφοράς σωματιδίων.
Κλίνη ανακυκλοφορούντος υγρού	80% Αγωγή, 19% Συναγωγή, 1% Ακτινοβολία	Υψηλοί ρυθμοί μεταφοράς θερμότητας. Παραγωγή εξανθρακώματος με υψηλή τριβή και διάβρωση. Εξανθράκωμα: απαιτείται ανακύκλωση στερεών. Αυξημένη πολυπλοκότητα του συστήματος. Μέγιστα μεγέθη σωματιδίων έως 6 mm. Πιθανή καταλυτική δραστηριότητα από θερμό εξανθράκωμα. Μεγαλύτερη πιθανή φθορά του αντιδραστήρα.
Ρευστοποιημένη κλίνη	90% Αγωγή, 9% Συναγωγή, 1% Ακτινοβολία	Υψηλοί ρυθμοί μεταφοράς θερμότητας. Παροχή θερμότητας σε ρευστοποιημένο αέριο ή απευθείας στην κλίνη. Περιορισμένη τριβή εξανθρακώματος. Πολύ καλή ανάμιξη στερεών. Όριο μεγέθους σωματιδίων <2 mm στη μικρότερη διάσταση. Απλή διαμόρφωση αντιδραστήρα
Εξαναγκασμένης ροής	4% Αγωγή, 95% Συναγωγή, 1% Ακτινοβολία	Χαμηλοί ρυθμοί μεταφοράς θερμότητας. Όριο μεγέθους σωματιδίων <2 mm
Τύπος Αντιδραστήρα	Προτεινόμενος τρόποι θέρμανσης	Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα

Για την καταλυτική πυρόλυση σε αντιδραστήρα δίνης, έχει προταθεί μια διάταξη κλιβάνου ισοδύναμη με έναν κλίβανο πυρόλυσης αιθυλενίου από την IEA [22,23]. Άλλες πιθανότητες για την επίτευξη των θερμοκρασιών πυρόλυσης και των απαραίτητων ρυθμών μεταφοράς θερμότητας περιλαμβάνουν συμπύκνωση ατμών όπως νάτριο, επαγωγική θέρμανση του

τοιχώματος του αντιδραστήρα και χρήση ηλεκτρικών θερμαντήρων επαφής. Σε μια κλίνη ανακυκλοφορούντος υγρού, η πλειονότητα της μεταφοράς θερμότητας προέρχεται από την θερμή κυκλοφορία άμμου, με αναλογία άμμου-βιομάζας ίση με 20 [24], η οποία επομένως απαιτεί ένα αποδοτικό σύστημα επαναθέρμανσης άμμου. Σε μια συμβατική κλίνη ρευστού, η άμμος απαιτεί εξωτερική πηγή θέρμανσης.

2.1.4 Προετοιμασία τροφοδοσίας

Οι προϋποθέσεις για το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας που περιγράφονται παραπάνω απαιτούν περιορισμούς ως προς το μέγεθος των σωματιδίων στο σημείο τροφοδοσίας, για ορισμένους αντιδραστήρες. Το κόστος της μείωσης του μεγέθους, από οικονομικούς και ενεργειακούς όρους, είναι εφικτό ποιοτικά, αλλά δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για τον ορισμό ποινής σχετικά με τη μη μείωση του μεγέθους σωματιδίων. Η απόδοση του αντιδραστήρα δεν αποτελεί, ως εκ τούτου, κατάλληλο κριτήριο.

Η ξήρανση απαιτείται συνήθως για λιγότερο από 10% κ.β. νερό, εκτός εάν διατίθεται φυσικό ξηρό υλικό όπως το άχυρο. Καθώς η υγρασία δημιουργείται σε ταχεία πυρόλυση, το παραγόμενο βιο-έλαιο περιέχει πάντα τουλάχιστον περίπου 15% νερό με υποτιθέμενη σύσταση προϊόντος περίπου 60% κ.β. οργανική ύλη και 11% κ.β. νερό αντίδρασης. Αυτό το νερό δεν μπορεί να αφαιρεθεί με συμβατικές μεθόδους όπως απόσταξη. Η επίδραση του νερού είναι πολύπλοκη καθώς επηρεάζει τη σταθερότητα, το ιξώδες, το pH, τη διαβρωτικότητα και άλλες ιδιότητες. Η επιλεκτική συμπύκνωση μπορεί να μειώσει την περιεκτικότητα σε νερό, αλλά πιθανώς δημιουργώντας λειτουργικά προβλήματα και πιθανή απώλεια πτητικών συστατικών χαμηλού μοριακού βάρους [15].

2.1.5 Θερμοκρασία αντίδρασης

Είναι απαραίτητο να γίνει διάκριση μεταξύ της θερμοκρασίας της αντίδρασης και της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα. Η τελευταία είναι πολύ υψηλότερα λόγω της ανάγκης για διαβάθμιση της θερμοκρασίας που επηρεάζει τη μεταφοράς θερμότητας. Για ταχεία πυρόλυση, το κατώτερο όριο θερμοκρασίας για την αποσύνθεση του ξύλου είναι περίπου 435 ° C για τη διατήρηση της απόδοσης του υγρού τουλάχιστον 50% με χαμηλούς χρόνους αντίδρασης [15].

Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι καλά κατανοητή ως προς τη συνολική απόδοση του προϊόντος με τη μέγιστη απόδοση να εμφανίζεται στους 500-520 ° C για τις περισσότερες μορφές ξυλώδους βιομάζας. Άλλες καλλιέργειες μπορεί να έχουν μέγιστα σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι λιγότερο κατανοητή από την άποψη της ποιότητας καυσίμου προϊόντος. Οι δημοσιεύσεις του Πανεπιστημίου του Waterloo έδειξαν

τις επιπτώσεις της τέφρας, του DP, του ρυθμού θέρμανσης και της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα στις χημικές αποδόσεις [25]. Καθώς έχει σημειωθεί πρόοδος στον καθορισμό της ποιότητας του βιο-λαδιού σε όρους καυσίμου, η δεύτερη φάση αερίου/ατμών μπορεί να είναι πιο σημαντική. Σε παρατεταμένους χρόνους παραμονής (> 1 s), το τμήμα που προέρχεται από λιγνίνη μπορεί να αποπολυμεριστεί περαιτέρω για την παραγωγή πιο ομοιογενών υγρών. Αυτό επηρεάζεται επίσης από τη διαμόρφωση του αντιδραστήρα. Οι εργασίες του McKinley [26] έδειξαν ότι το υγρό που παράγεται σε έναν αντιδραστήρα κατάλυσης πυρόλυσης έχει πολύ χαμηλότερο μέσο μοριακό βάρος λόγω αποπολυμερισμού και διάσπαση των υγρών υδρογονανθράκων στην μεταλλική επιφάνεια πριν από την εξάτμιση.

2.1.6 Χρόνος παραμονής ατμού

Η επίδραση του χρόνου παραμονής ατμών στην απόδοση του οργανικού υγρού είναι σχετικά καλά κατανοητή αν και η αλληλεπίδραση μεταξύ της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής είναι λιγότερο κατανοητή. Μελέτες προσπάθησαν να διασυνδέσουν τόσο τον σχηματισμό πρωτογενών υγρών όσο με τη δευτερογενή διάσπαση υδρογονανθράκων, αλλά ένα βασικό συστατικό που παραμελείται είναι η διακύμανση της παραγωγής του νερού ανάλογα με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής [27,28,29]. Πιστεύεται ότι σε θερμοκρασίες κάτω των 400 ° C, εμφανίζονται δευτερεύουσες αντιδράσεις συμπύκνωσης και μειώνεται το μέσο μοριακό βάρος του υγρού προϊόντος. Ο Boroson και οι συνεργάτες του έχουν αποδείξει ότι το μέσο μοριακό βάρος μειώνεται με τον βαθμό δευτερογενούς αντίδρασης, δηλαδή αυξάνοντας τον χρόνο παραμονής και τη θερμοκρασία [30].

Για τις χημικές ουσίες, θεωρείται απαραίτητο να σταματήσει η διαδικασία στο κατάλληλο σημείο χρόνου παραμονής - θερμοκρασίας για να μεγιστοποιηθεί η απόδοση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ο σχεδιασμός αντιδραστήρα για εμπορική χρήση όπου απαιτήθηκαν χρόνοι παραμονής ατμών έως και 30 ms [31].

Τα καύσιμα έχουν λιγότερο συγκεκριμένες απαιτήσεις διεργασίας και οι περισσότερες εργασίες έχουν επικεντρωθεί στη μεγιστοποίηση της παραγωγής υγρού παρά στην ποιότητα του προϊόντος. Το περιθώριο για την παραγωγή καυσίμων απαιτεί περισσότερη έρευνα και ανάπτυξη για καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας ώστε να επιτευχθεί η ισορροπία ανάμεσα στην ποιότητα του προϊόντος με τις παραμέτρους επεξεργασίας. Δεν υπάρχει ορισμός της ποιότητας του προϊόντος ως προς τις φυσικές ή χημικές ιδιότητες ή τη σύνθεσή του, και αυτός ο τομέας θα πρέπει να διευθετηθεί καθώς δοκιμάζονται περισσότερες εφαρμογές και διατίθενται εναλλακτικές προμήθειες βιοκαυσίμων.

2.1.7 Δευτερεύουσα διάσπαση ατμού

Οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής ατμών και οι υψηλές θερμοκρασίες (> 500 ° C) προκαλούν δευτερογενή διάσπαση πρωτογενών προϊόντων μειώνοντας τις αποδόσεις συγκεκριμένων προϊόντων και οργανικών υγρών. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες (<400 ° C) οδηγούν σε αντιδράσεις συμπύκνωσης και στον επακόλουθο σχηματισμό υγρών χαμηλότερου μοριακού βάρους που μπορούν επίσης να αντιδράσουν και να δώσουν υποπροϊόντα [15].

2.1.8 Συλλογή υγρών

Αυτό αποτελούσε από καιρό μια μεγάλη δυσκολία για τους ερευνητές. Οι ατμοί πυρόλυσης έχουν παρόμοιες ιδιότητες με τον καπνό των τσιγάρων και η συγκέντρωσή του από όλες σχεδόν τις συσκευές συλλογής είναι πολύ αναποτελεσματική. Οι ατμοί του προϊόντος δεν είναι πραγματικοί ατμοί, αλλά ομίχλη ή αναθυμιάσεις και συνήθως εμφανίζονται σε αδρανές αέριο σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις που αυξάνουν τα προβλήματα ψύξης και συμπύκνωσης. Μπορούν να χαρακτηριστούν ως συνδυασμός πραγματικών ατμών, σταγονιδίων μικρού μεγέθους και πολικών μορίων που συνδέονται με μόρια υδρατμών. Αυτό συμβάλλει στο πρόβλημα συλλογής καθώς τα αερολύματα πρέπει να προσκρούουν σε μια επιφάνεια για να μπορέσουν να συλλεχθούν, ακόμη και μετά την ψύξη κάτω από τη θερμοκρασία του σημείου δρόσου [15].

Οι ηλεκτροστατικοί ιζηματοποιητές είναι αποτελεσματικοί και χρησιμοποιούνται τώρα από πολλούς ερευνητές (π.χ. Aston, CRES, IWC, Melbourne, RTI,) αλλά μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα από την πολική φύση του προϊόντος και τα ρευστά καθώς ρέουν, προκαλώντας βραχυκύκλωμα του ηλεκτροστατικού ιζηματοποιητή έξω. Η επεξεργασία σε μεγαλύτερη κλίμακα συνήθως χρησιμοποιεί κάποιο είδος απόσβεσης ή επαφής με το ψυγμένο ρευστό προϊόν που είναι αποτελεσματικό. Απαιτείται προσεκτικός σχεδιασμός για να αποφευχθεί η παρεμπόδιση από τη συμπύκνωση. Ο ρυθμός ψύξης φαίνεται να είναι σημαντικός. Η αργή ψύξη οδηγεί σε συλλογή κατά προτίμηση των συστατικών προερχόμενων από λιγνίνη, που είναι ένα ιξώδες υγρό, όπου μπορεί να οδηγήσει σε παρεμπόδιση ανταλλαγής θερμότητας και κατάτμηση του υγρού. Η πολύ γρήγορη ψύξη του προϊόντος έχει φανεί ότι είναι αποτελεσματική, όπως συμβαίνει συνήθως με ψύξη άμεσης επαφής. Οι γραμμές μεταφοράς από τον αντιδραστήρα μέσω του/των κυκλώνα/ων στο σύστημα συλλογής ρευστών πρέπει να διατηρούνται σε θερμοκρασία > 400° C για ελαχιστοποίηση της εναπόθεσης και συλλογής υγρών [15].

Επί του παρόντος, δεν υπάρχουν αναγνωρισμένες μέθοδοι σχεδιασμού και η περισσότερη έρευνα έγινε εμπειρικά και συγκεκριμένα για τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης που υποβάλλεται σε επεξεργασία.

2.1.9 Διαχωρισμός εξανθρακώματος

Κάποιο εξανθράκωμα αναπόφευκτα μεταφέρεται από τους κυκλώνες και συλλέγεται στο ρευστό. Ένας επακόλουθος διαχωρισμός έχει αποδειχθεί δύσκολος. Κάποια βελτίωση έχει επιτευχθεί με το φιλτράρισμα ζεστού αερίου σε ένα φίλτρο τσάντας από κεραμικό ύφασμα [32] και επίσης με φίλτρα κεριών για βραχυχρόνια διάρκεια. Η υγρή διήθηση έχει αποδειχθεί επίσης δύσκολη καθώς το υγρό μπορεί να έχει σύσταση παρόμοια με γέλη, προφανώς λόγω της αλληλεπίδρασης με τη λιγνίνη που προέρχεται από κατάτμηση του εξανθρακώματος.

Η πτυχή της μείωσης του εξανθρακώματος και/ή της αφαίρεσης θα είναι όλο και πιο σημαντική καθώς εισάγονται πιο απαιτητικές εφαρμογές που απαιτούν χαμηλότερες ανοχές σε εξανθράκωμα σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων και τη συνολική ποσότητα. Πιθανές λύσεις περιλαμβάνουν την αλλαγή συνθηκών διεργασίας για τη μείωση της φύσης της πυρολυτικής λιγνίνης, την αύξηση του βαθμού αποπολυμερισμού του κλάσματος του υγρού που προέρχεται από λιγνίνη, την αλλαγή της πρώτης ύλης σε μια με χαμηλότερη περιεκτικότητα λιγνίνης, ή την προσθήκη χημικών ουσιών στο ρευστό, για να βελτιώσουμε το χειρισμό ή να μειώσουμε τις αλληλεπιδράσεις εξανθρακώματος-λιγνίνης. Δεν πρέπει να ξεχάσουμε ότι μια εναλλακτική είσοδος είναι να τροποποιήσουμε το μοντέλο ώστε να δέχεται βιοκαύσιμο σε υψηλή περιεκτικότητα σε εξανθράκωμα [15].

2.1.10 Διαχωρισμός τέφρας

Τα αλκαλικά μέταλλα που προέρχονται από τέφρα βιομάζας υπάρχουν στο εξανθράκωμα σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις και δεν μπορούν να διαχωριστούν εύκολα εκτός μέσα από τη διήθηση θερμού αερίου που βρίσκεται υπό ανάπτυξη [15].

2.1.11 Υποπροϊόντα

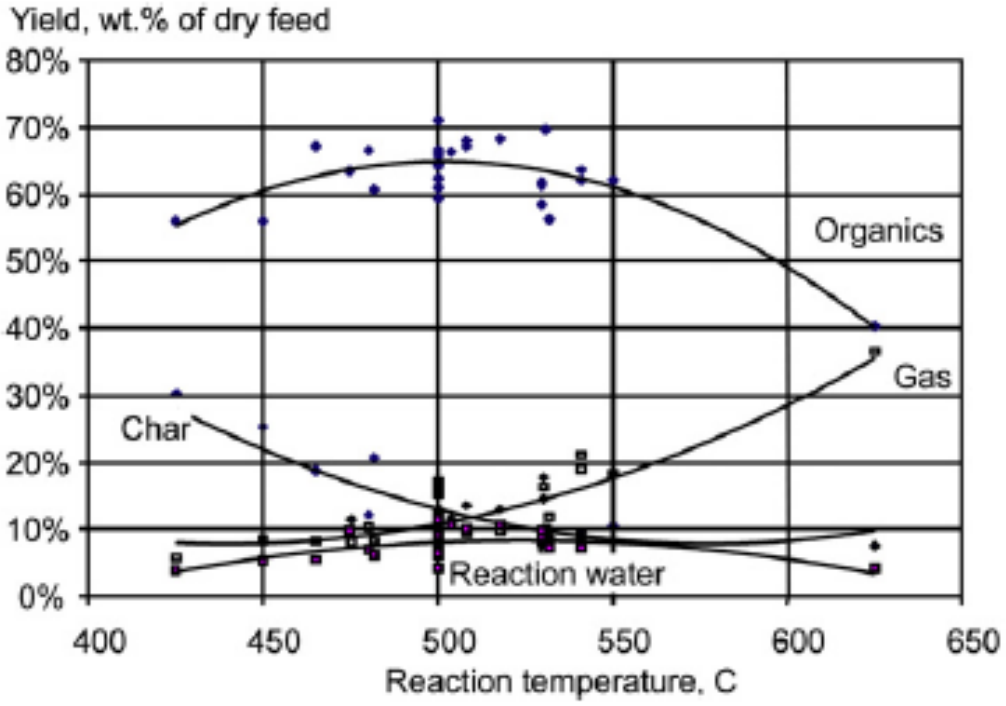
Το εξανθράκωμα και το αέριο είναι υποπροϊόντα, που συνήθως περιέχουν 25 και 5% της ενέργειας από το υλικό τροφοδοσίας αντίστοιχα. Η ίδια η διαδικασία πυρόλυσης απαιτεί περίπου το 15% της ενέργειας στην τροφοδοσία, και των υποπροϊόντων. Μόνο το εξανθράκωμα παρέχει αρκετή ενέργεια για να παρέχει αυτή τη θερμότητα. Αυτή μπορεί να προέλθει από την καύση του εξανθρακώματος σε ένα τυπικό σύστημα αντιδραστήρα. Οι πιο προηγμένες εγκαταστάσεις θα μπορούσαν να αεριοποιήσουν το εξανθράκωμα σε αέριο χαμηλότερης θερμικής αξίας και στη συνέχεια να κάψουν το προκύπτον αέριο πιο αποτελεσματικά για να παρέχουν τη θερμότητα που απαιτείται στη διεργασία με το πλεονέκτημα ότι τα αλκαλικά μέταλλα στο εξανθράκωμα μπορούν να ελεγχθούν πολύ καλύτερα [32].

Η θερμότητα που δεν αξιοποιείται από την καύση εξανθρακώματος και οποιαδήποτε θερμότητα που προκύπτει από πλεόνασμα αερίου ή υποπροϊόν αερίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ξήρανση της τροφοδοσίας και σε μεγάλες εγκαταστάσεις θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για εξαγωγή ή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [32].

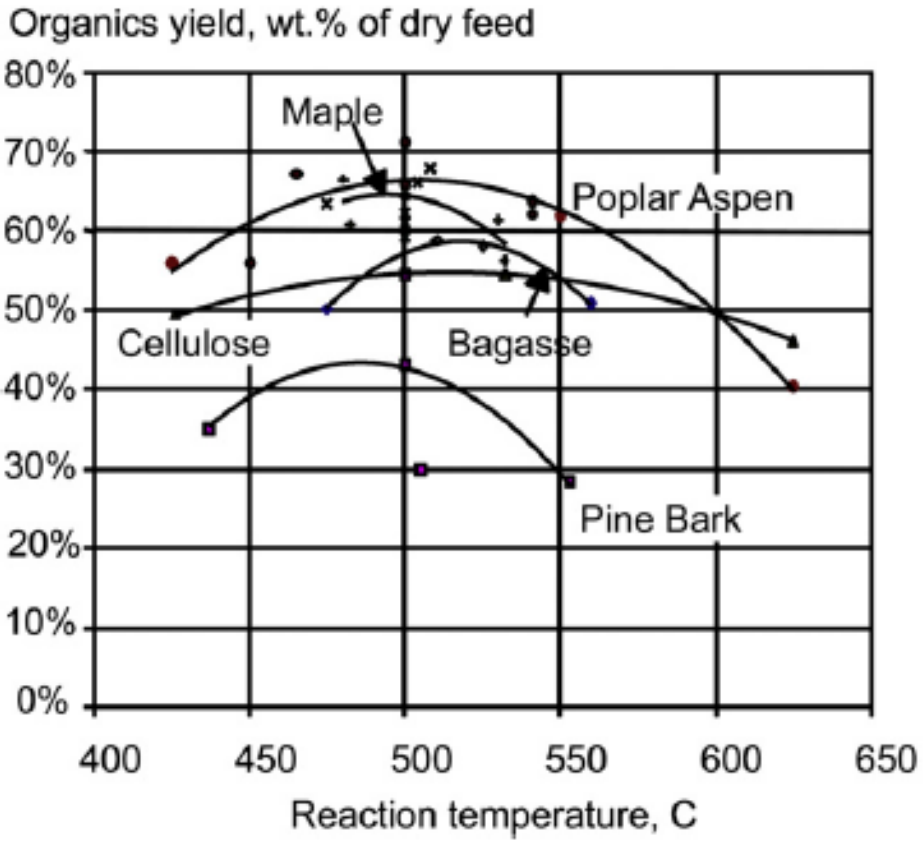
2.1.12 Υγρό πυρόλυσης – βιοέλαιο

Το ακατέργαστο υγρό πυρόλυσης ή το βιο-έλαιο είναι σκούρο καφέ και προσεγγίζει τη βιομάζα σε στοιχειακή σύνθεση. Αποτελείται από ένα πολύ περίπλοκο μείγμα οξυγονωμένων υδρογονανθράκων με αξιοσημείωτη αναλογία νερού τόσο από το αρχικό προϊόν υγρασίας όσο και από το προϊόν αντίδρασης. Μπορεί επίσης να εμφανιστεί συμπαγές εξανθράκωμα. Οι τυπικές αποδόσεις από διαφορετικές πρώτες ύλες στην τροφοδοσία και η διακύμανσή τους με τη θερμοκρασία, που φαίνονται στα *Σχήματα 3* και *4,* δείχνουν την εξάρτηση από τη θερμοκρασία των τεσσάρων κύριων προϊόντων [20]. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται για τις περισσότερες πρώτες ύλες βιομάζας, αν και η μέγιστη απόδοση μπορεί να εμφανιστεί μεταξύ 480 και 520^0 C ανάλογα με την πρώτη ύλη [32].

Το υγρό σχηματίζεται με ταχεία απόσβεση, δηλαδή «καταψύχοντας» τα ενδιάμεσα προϊόντα της ταχείας αποδόμησης/διάσπασης της ημικυτταρίνης, της κυτταρίνης και της λιγνίνης. Συνεπώς περιέχει έτσι πολλά είδη που αντιδρούν, τα οποία συμβάλλουν στις ασυνήθιστες ιδιότητές του. Το βιο-έλαιο μπορεί να θεωρηθεί μικρογαλάκτωμα στο οποίο η συνεχής φάση είναι ένα υδατικό διάλυμα προϊόντων αποσύνθεσης ολοκυτταρίνης, που σταθεροποιεί την ασυνέχεια των μακρομορίων πυρρολυτικής λιγνίνης μέσω μηχανισμών όπως ο δεσμός υδρογόνου. Η γήρανση ή η αστάθεια που εμφανίζεται πιστεύεται ότι οφείλεται σε βλάβη αυτού του γαλακτώματος [32].



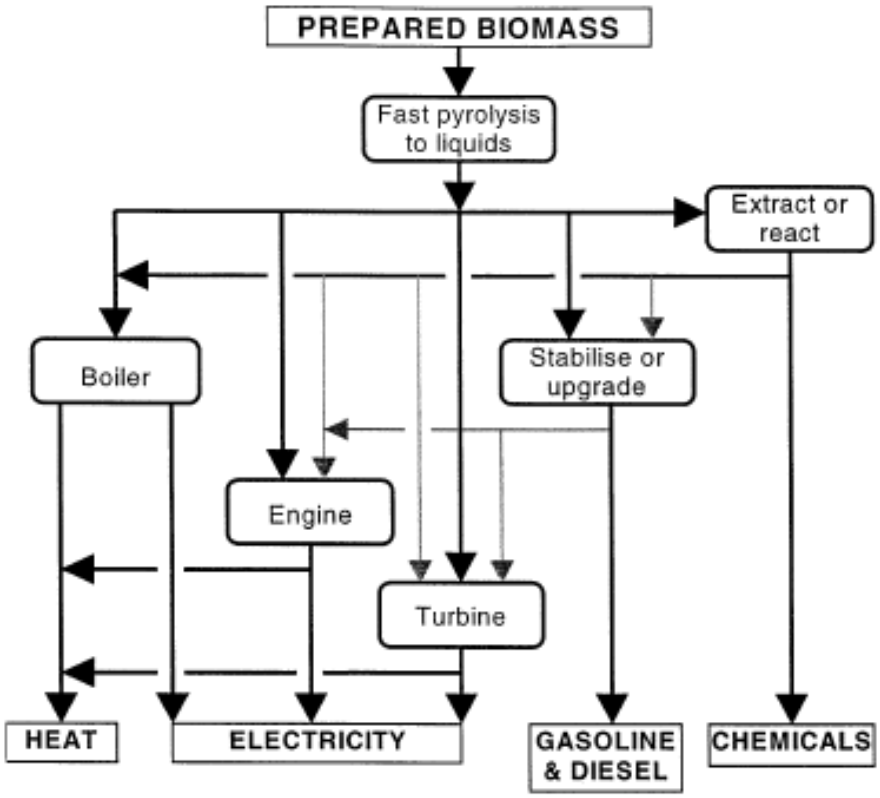
Σχήμα 3. Απόδοση κ.β. (%) ξηρής πρώτης ύλης στην τροφοδοσία συναρτήσει της θερμοκρασίας [19]



Σχήμα 4. . Οργανική απόδοση κ.β. (%) ξηρής πρώτης ύλης στην τροφοδοσία συναρτήσει της θερμοκρασίας [19]

2.1.13 Εφαρμογές βιοελαίου

Μια περίληψη των εφαρμογών φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Στην Ευρώπη, η πιο ελπιδοφόρα εφαρμογή θεωρείται ότι είναι για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας λόγω της ικανότητας χρήσης ακατέργαστου βιοελαίου, όπως παράγεται, σε κινητήρα ή στρόβιλο χωρίς την ανάγκη επεξεργασίας. Η πολύ υψηλότερη προστιθέμενη αξία των χημικών ουσιών φαίνεται, ωστόσο, όλο και περισσότερο ως η πιο ενδιαφέρουσα βραχυπρόθεσμη εμπορική ευκαιρία [15].



Σχήμα 5. Πιθανές εφαρμογές βιοελαίου [15]

2.1.13.1 Καύση

Τα υγρά προϊόντα είναι ευκολότερα στον χειρισμό και τη μεταφορά σε εφαρμογές καύσης και αυτό είναι σημαντικό για την αναβάθμιση του υπάρχοντος εξοπλισμού. Οι υπάρχοντες καυστήρες πετρελαίου δεν μπορούν να τροφοδοτηθούν απευθείας με στερεά βιομάζα χωρίς ανακατασκευή της μονάδας, ωστόσο το βιοέλαιο ενδέχεται να απαιτούν μόνο σχετικά μικρές τροποποιήσεις του εξοπλισμού ή ακόμη και καμία τροποποίηση σε ορισμένες περιπτώσεις. Τα προβλήματα που έχουν προβλεφθεί κατά το χειρισμό καυσίμου

με υψηλό ιξώδες και αιωρούμενο εξανθράκωμα, όπως το βιοέλαιο, δεν έχουν βρεθεί τόσο σοβαρά και πολλοί οργανισμοί προχωρούν σε επιτυχημένες αναβαθμίσεις του εξοπλισμού τους [15].

2.1.13.2 Παραγωγή ενέργειας

Ένα βασικό πλεονέκτημα της παραγωγής υγρών καυσίμων είναι ότι μπορεί να ανεξαρτητοποιηθεί από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα παραγόμενα προϊόντα μπορούν εύκολα να μεταφερθούν σε μια κεντρική μονάδα παραγωγής ηλεκτρικιής ενέργειας χρησιμοποιώντας κινητήρες ή στρόβιλο. Υπάρχουν πρόσθετα οφέλη από την πιθανώς υψηλότερη και άμεση διαθεσιμότητα βιοκαυσίμων σε τέτοιες εγκαταστάσεις συγκριτικά με την ενδιάμεση αποθήκευση αυτών. Η οικονομική ανάλυση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας δείχνει ότι μια θέση έως και 10 MWe είναι δυνατόν να εκμεταλλευθεί [15].

Το βιοέλαιο πέρασε με επιτυχία τις δοκιμές σε έναν κινητήρα ντίζελ, όπου συμπεριφέρεται με πολύ παρόμοιο τρόπο με το ντίζελ όσον αφορά τους κανόνες λειτουργίας του κινητήρα και τις εκπομπές. Έχουν καταγραφεί περισσότερες από 300 ώρες λειτουργίας με βιοέλαιο. Απαιτείται πιλοτικό καύσιμο ντίζελ για πιο σωστό έλεγχο και συμπεράσματα αν και δεν προβλέπονται σημαντικά προβλήματα σε εγκαταστάσεις που μπορούν να παράξουν ισχύ έως και 15 MWe ανά κινητήρα [15].

2.1.14 Περιβάλλον, υγεία και ασφάλεια

Καθώς το βιοέλαιο καθίσταται ευρύτερα διαθέσιμο, η προσοχή δίνεται όλο και περισσότερο στους τομείς του περιβάλλοντος, της υγείας και της ασφάλειας. Μια μελέτη ολοκληρώθηκε το 2005 για την εκτίμηση της οικοτοξικότητας και της τοξικότητας 21 βιοελαίων από τους περισσότερους και πιο γνωστούς παραγωγούς βιοελαίου σε όλο τον κόσμο [33]. Αυτή η μελέτη περιλαμβάνει μια ολοκληρωμένη αξιολόγηση των απαιτήσεων μεταφοράς του βιοελαίου και έγινε για να εμπλουτίσει μια προηγούμενη μελέτη [34] και μια αξιολόγηση της βιοαποικοδομησιμότητας [35]. Τα αποτελέσματα είναι πολυσύνθετα και απαιτούν μια καλύτερη και πιο ολοκληρωμένη ανάλυση, αλλά το γενικό συμπέρασμα είναι ότι το βιοέλαιο δεν παρουσιάζει σημαντικούς κινδύνους για την υγεία, το περιβάλλον ή την ασφάλεια.

2.1.15 Οικονομία

Το συνολικό κόστος κεφαλαίου ενός συστήματος ταχείας πυρόλυσης ξεκινώντας από έτοιμο και αποξηραμένο υλικό τροφοδοσίας και φτάνοντας στη μετατροπή του σε υγρό προϊόν βιοελαίου αποθηκευμένο σε δεξαμενές δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

Το κόστος κεφαλαίου για μοντέλο ταχείας πυρόλυσης σε εκατομμύρια ευρώ, για το 2011 = 6,98 x (ρυθμός παροχής βιομάζας, ξηρός t/h)^{0,67}

Το κόστος παραγωγής βιοελαίου δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

Κόστος παραγωγής βιοελαίου €/t, για το 2011 = 1,1 x [B + (H x 16.965 x $F^{-0,33}$)]Y^{-1}

Όπου B = κόστος βιομάζας σε € ανά ξηρό t

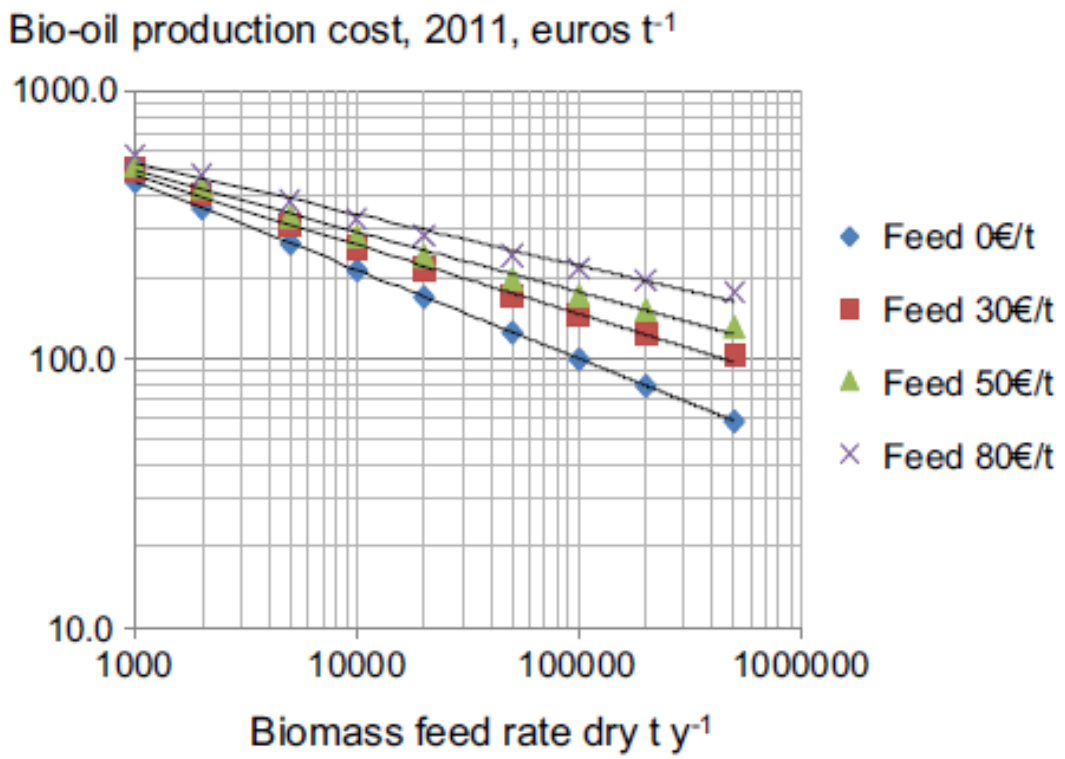
H = κεφάλαιο και λοιπές χρεώσεις κεφαλαίου, προεπιλεγμένη τιμή = 0,18

F = ρυθμός παροχής βιομάζας, ξηρός t ανά h

Y = Κλασματική απόδοση βιοελαίου, κατά βάρος, προεπιλεγμένη τιμή = 0,75 για

Ξύλο και 0,60 για χλοοειδή

Στο επόμενο σχήμα διακρίνεται η μεταβολή του κόστους παραγωγής βιοελαίου σε €/t συναρτήσει της παροχής βιομάζας σε ξηρό t/h. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται αυτή η μεταβολή για 4 τιμές αρχικής τροφοδοσίας.

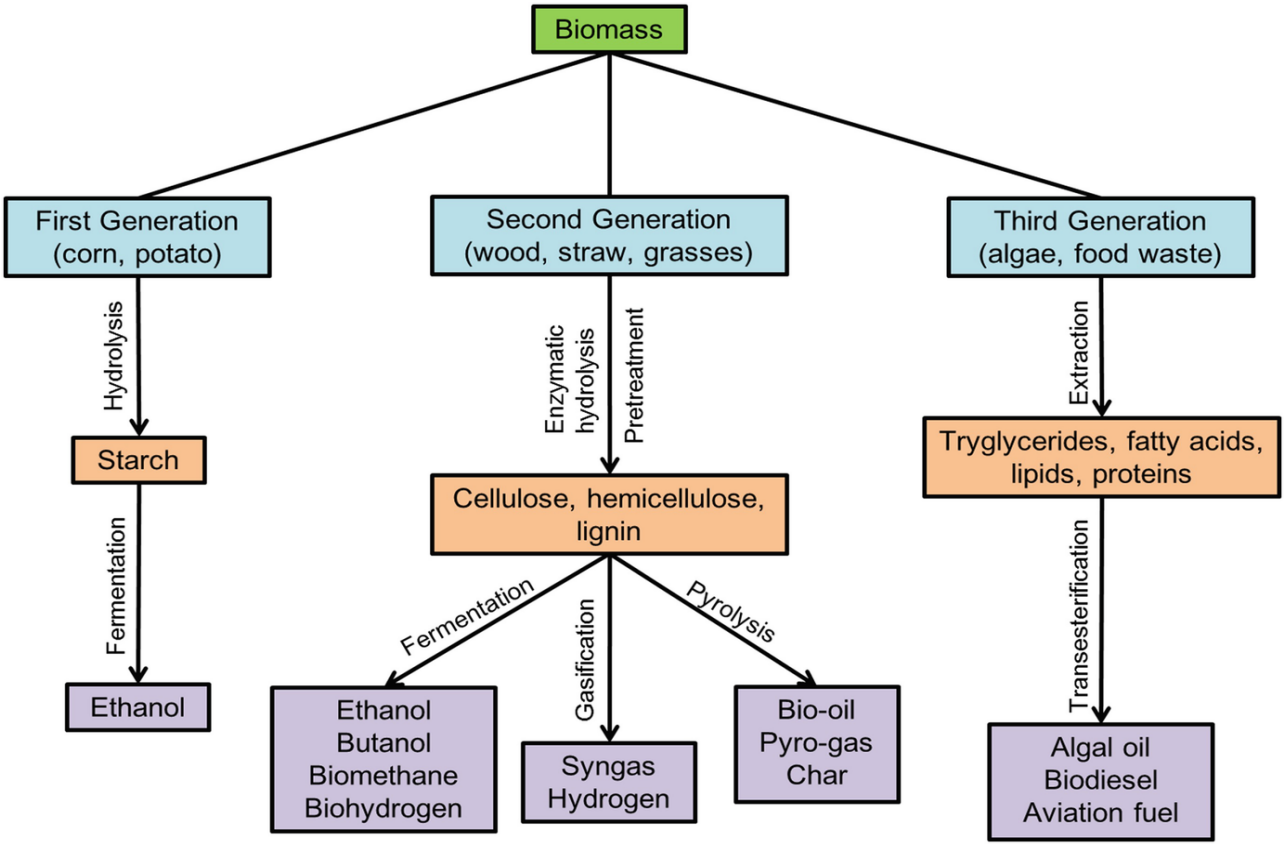


Σχήμα 6. Κόστος παραγωγής βιοελαίου [31]

Οι τεχνολογίες ταχείας πυρόλυσης για την παραγωγή υγρού βιοκαυσίμου έχουν στεφθεί με επιτυχία σε μικρή κλίμακα, και αρκετές μονάδες επίδειξης αλλά και εμπορικής χρήση λειτουργούν κανονικά. Εξακολουθούν όμως να είναι σχετικά ακριβές σε σύγκριση με αυτές των ορυκτών καυσίμων και συνεπώς αντιμετωπίζουν οικονομικές και άλλες μη τεχνικά εμπόδια κατά την προσπάθεια εισαγωγής τους στις αγορές ενέργειας [36,37].

2.2: Υγρά βιοκαύσιμα

Τα υγρά βιοκαύσιμα ερευνώνται κυρίως για την αντικατάσταση των συμβατικών υγρών καυσίμων αυτά του πετρελαίου και της βενζίνης. Μια δημοφιλής ταξινόμηση για τα υγρά βιοκαύσιμα χωρίζει τα βιοκαύσιμα σε αυτά της «Πρώτης Γενιάς» και αυτά της «Δεύτερης Γενιάς» [38]. Η κύρια διάκριση μεταξύ τους γίνεται ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται. Το ερευνητικό έργο βρίσκεται σε εξέλιξη για την παραγωγή της «τρίτης γενιάς βιοκαυσίμων» [39].



Σχήμα 7. Σύντομη κατηγοριοποίηση επεξεργασίας της βιομάζας [216]

2.2.1 Πρώτη γενιά υγρών βιοκαυσίμων

Τα υγρά βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς είναι ο τύπος υγρών καυσίμων που παράγονται γενικά από σάκχαρα [40-47], σιτηρά ή σπόρους [5,48-50] και απαιτεί μια σχετικά απλή διαδικασία για την παραγωγή του τελικού προϊόντος βιοκαυσίμου. Το πιο γνωστό βιοκαύσιμο πρώτης γενιάς είναι η αιθανόλη που παρασκευάζεται με ζύμωση ζάχαρης που εξάγεται από φυτά και άμυλο που περιέχεται σε πυρήνες αραβοσίτου ή άλλες αμυλούχες καλλιέργειες [38]. Η βιοαιθανόλη παράγεται συνήθως από οργανική ύλη με υψηλή περιεκτικότητα ζύμωσης σακχάρων από ένζυμα που παράγονται από μαγιά. Η μαγιά μετατρέπει σάκχαρα έξι ανθράκων (κυρίως γλυκόζη) σε αιθανόλη, επειδή το άμυλο είναι πολύ πιο εύκολο από την κυτταρίνη να μετατραπεί σε γλυκόζη. Αρχικά, η ζάχαρη των πρώτων υλών διαχωρίζεται αφού οι διαδικασίες ζύμωσης χρησιμοποιούν μαγιά για να μετατρέψουν τη γλυκόζη σε αιθανόλη. Η απόσταξη και η αφυδάτωση χρησιμοποιούνται ως τα τελευταία βήματα για την επίτευξη της επιθυμητής συγκέντρωσης (ενυδατωμένη ή άνυδρη αιθανόλη) που μπορεί να αναμιχθεί με ορυκτά καύσιμα ή να χρησιμοποιηθεί άμεσα ως καύσιμο. Όταν οι χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες είναι σιτηρά, συνήθως χρησιμοποιείται υδρόλυση για τη μετατροπή των αμύλων σε γλυκόζη [51]. Οι συμβατικές διεργασίες χρησιμοποιούν μόνο τα μικρόβια των σπόρων ή των σιτηρών για την παραγωγή αιθανόλης που αντιπροσωπεύει ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας του φυτού, δημιουργώντας σημαντική ποσότητα υπολείμματος [4].

Το βιοντίζελ που παράγεται απευθείας από φυτικά έλαια ελαιωδών φυτών μέσω διεστεροποιητικών διεργασιών ή διασπάσεων είναι το άλλα γνωστό βιοκαύσιμο πρώτης γενιάς. Η διεστεροποίηση μπορεί να χρησιμοποιήσει αλκαλικούς, όξινους ή ενζυματικούς καταλύτες και αιθανόλη ή μεθανόλη για να παράξει λιπαρό οξύ βιοντίζελ και γλυκερίνη [4]. Στη διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ χρησιμοποιείται επίσης ένα μικρό κομμάτι φυτικής βιομάζας και αφήνεται ένα μεγάλο ως υπόλειμμα. Τα καύσιμα πρώτης γενιάς υπάρχουν και παράγονται σε σημαντική ποσότητα σε ορισμένες χώρες. Ωστόσο, η βιωσιμότητα της παραγωγής βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς είναι αμφισβητήσιμη λόγω της σύγκρουσης με την προμήθεια τροφίμων [39]. Η χρήση μόνο ενός μικρού μέρους της συνολικής βιομάζας των φυτών μείωσε την αποτελεσματικότητα της χρήσης γης. Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς

έχουν υψηλό κόστος παραγωγής λόγω του ανταγωνισμού με τα τρόφιμα. Η ταχεία επέκταση της παγκόσμιας παραγωγής βιοκαυσίμων από σιτηρά, ζάχαρη και ελαιούχους σπόρους αύξησε το κόστος ορισμένων καλλιεργειών και τροφίμων. Αυτοί οι περιορισμοί ευνοούν την αναζήτηση μη βρώσιμης βιομάζας για την παραγωγή βιοκαυσίμων.

2.2.2 Δεύτερη γενιά υγρών βιοκαυσίμων

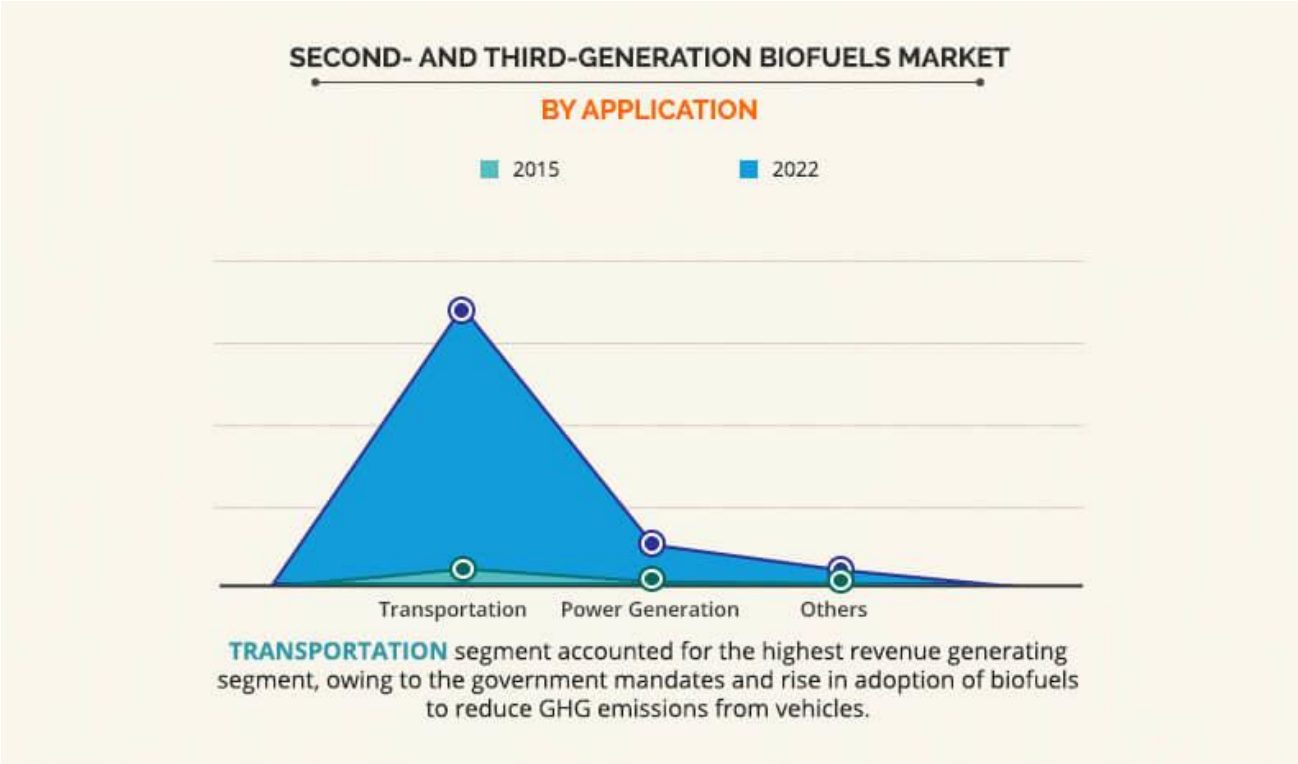
Τα υγρά βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς παράγονται γενικά με δύο αρκετά διαφορετικές προσεγγίσεις, τη βιολογική και τη θερμοχημική επεξεργασία, από γεωργική λιγνοκυτταρική βιομάζα, που είναι είτε μη βρώσιμα υπολείμματα παραγωγής φυτικών τροφίμων ή μη βρώσιμη ολόκληρη φυτική βιομάζα (π.χ. χόρτα ή δέντρα που καλλιεργούνται ειδικά για παραγωγή ενέργειας). Το κύριο πλεονέκτημα της παραγωγής βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς από μη εδώδιμες πρώτες ύλες είναι ότι περιορίζει τον άμεσο ανταγωνισμό τροφίμων έναντι καυσίμων όπως γίνεται με τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς. Η πρώτη ύλη που εμπλέκεται στη διαδικασία μπορεί να εκτραφεί ειδικά για ενεργειακούς σκοπούς, επιτρέποντας υψηλότερη παραγωγή ανά μονάδα έκτασης γης. Επίσης μπορεί να μετατραπεί και να χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερη ποσότητα φυτικού υλικού για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Ως αποτέλεσμα, αυτό θα αυξήσει περαιτέρω την αποδοτικότητα της χρήσης γης σε σύγκριση με τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς. Όπως δηλώνεται από τον Larson [38], πιστεύεται ότι τα βασικά χαρακτηριστικά των πρώτων υλών μπορεί να χαμηλώσουν το κόστος. Ως αποτέλεσμα, αυτό θα φέρει σημαντικά ενεργειακά και περιβαλλοντικά οφέλη για την πλειονότητα των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς. Είναι προφανές από τη βιβλιογραφία [52] ότι η παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς απαιτεί τον πιο εξελιγμένο εξοπλισμό παραγωγής επεξεργασίας βιοκαυσίμων. Για την επίτευξη του πιθανού ενεργειακού και οικονομικού αποτελέσματος των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς, απαιτείται περαιτέρω έρευνα, ανάπτυξη και εφαρμογή στις τεχνολογίες παραγωγής και μετατροπής πρώτων υλών. Η μελλοντική παραγωγή αιθανόλης αναμένεται να περιλαμβάνει τόσο τη χρήση παραδοσιακών καλλιεργειών σιτηρών / ζάχαρης όσο και την πρώτη ύλη βιομάζας λιγνοκυτταρίνης [52-55]. Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς μοιράζονται το χαρακτηριστικό ότι παράγονται από λιγνοκυτταρίνη βιομάζας, περιορίζοντας έτσι τον αμφιλεγόμενο ανταγωνισμό τροφής-καυσίμου [56].

Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω ως προς τη διαδικασία / μέθοδο που χρησιμοποιείται για τη μετατροπή της βιομάζας σε καύσιμο, τη βιοχημική και τη θερμοχημική. Λίγα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς όπως η αιθανόλη και η βουτανόλη παράγονται μέσω της βιοχημικής, ενώ όλα τα άλλα καύσιμα δεύτερης γενιάς παράγονται θερμοχημικά. Πολλά θερμοχημικά καύσιμα δεύτερης γενιάς παράγονται επί του παρόντος για εμπορική χρήση από ορυκτά καύσιμα. Αυτά τα θερμοχημικά καύσιμα περιλαμβάνουν μεθανόλη, εξευγενισμένα υγρά Fischer-Tropsch (FTL) και διμεθυλαιθέρα. Τα ακατέργαστα καύσιμα (π.χ. έλαια πυρόλυσης) παράγονται επίσης θερμοχημικά, αλλά απαιτούν πρόσθετο και σημαντική επεξεργασία προτού χρησιμοποιηθούν σε κινητήρες [38].

Η μετατροπή βιομάζας θερμοχημικά, περιλαμβάνει διεργασίες που απαιτούν πολύ πιο ακραίες θερμοκρασίες και πιέσεις από αυτές που βρίσκονται σε συστήματα βιοχημικής μετατροπής. Ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά διαφοροποιούν τη θερμοχημική διεργασία από τη βιοχημική διαδικασία, συμπεριλαμβανομένης της ευελιξίας στην πρώτη ύλη που μπορεί να αξιοποιηθεί με θερμοχημική επεξεργασία και τα διαφορετικά είδη καυσίμου που μπορεί να παράξει [57]. Η θερμοχημική παραγωγή βιοκαυσίμων ξεκινά με αεριοποίηση ή πυρόλυση. Αυτή η μέθοδος είναι κοστοβόρα και απαιτεί παραγωγή μεγάλης κλίμακας για να υπάρξει οικονομικό όφελος. Ωστόσο, το τελικό προϊόν είναι ένα καθαρό καύσιμο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε κινητήρες. Το Fischer-Tropsch υγρό (FTL) είναι ένα μείγμα που αποτελείται κυρίως από ευθείας αλυσίδας υδρογονανθρακικές ενώσεις και μοιάζει με ημιεπεξεργασμένο αργό πετρέλαιο, το οποίο μπορεί να αποσταλεί σε ένα συμβατικό διυλιστήριο πετρελαίου για επεξεργασία ή να διυλιθεί επί τόπου σε «καθαρό ντίζελ», καύσιμο τζετ ή άλλα κλάσματα [57]. Το FTL συντίθεται με καταλυτική αντίδραση CO και H_2, επομένως οποιαδήποτε πρώτη ύλη που μπορεί να μετατραπεί σε παραγωγή CO και H_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή FTL. Συγκεκριμένα, ο άνθρακας, το φυσικό αέριο και η βιομάζα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή FTL [38,57]. Ξεκινώντας από τη δεκαετία του 1990, υπήρξε ένα ενδιαφέρον παγκοσμίως για τη σύνθεση FTL, παράγοντας υγρά από μεγάλα αποθέματα "παρατημένου" φυσικού αερίου, όμως έπεσε η αξία του λόγω της μη ανταπόκρισης από την αγορά καυσίμου. Το αυξανόμενο ενδιαφέρον παραμένει με την παραγωγή καυσίμων μεσαίου αποστάγματος με υψηλό αριθμό κετανίου, με λίγο ή και καθόλου θείο ή άλλων

αρωματικών που συμβάλλουν στη ρύπανση με τα καυσαέρια. Τέτοιοι περιβαλλοντικοί παράγοντες, μαζί με την αύξηση των τιμών του αργού πετρελαίου, ενθαρρύνουν τη επέκταση της παγκόσμιας ικανότητας παραγωγής FTL σε σημαντικότερο βαθμό [57].

Η αξιοποίηση της συνολικής βιομάζας για την παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς παρέχει καλύτερη απόδοση χρήσης γης σε σύγκριση με τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς. Επιπλέον, το μειωμένο κόστος του υλικού τροφοδοσίας και η χρήση μη βρώσιμης βιομάζας ευνοούν την προώθηση βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς.

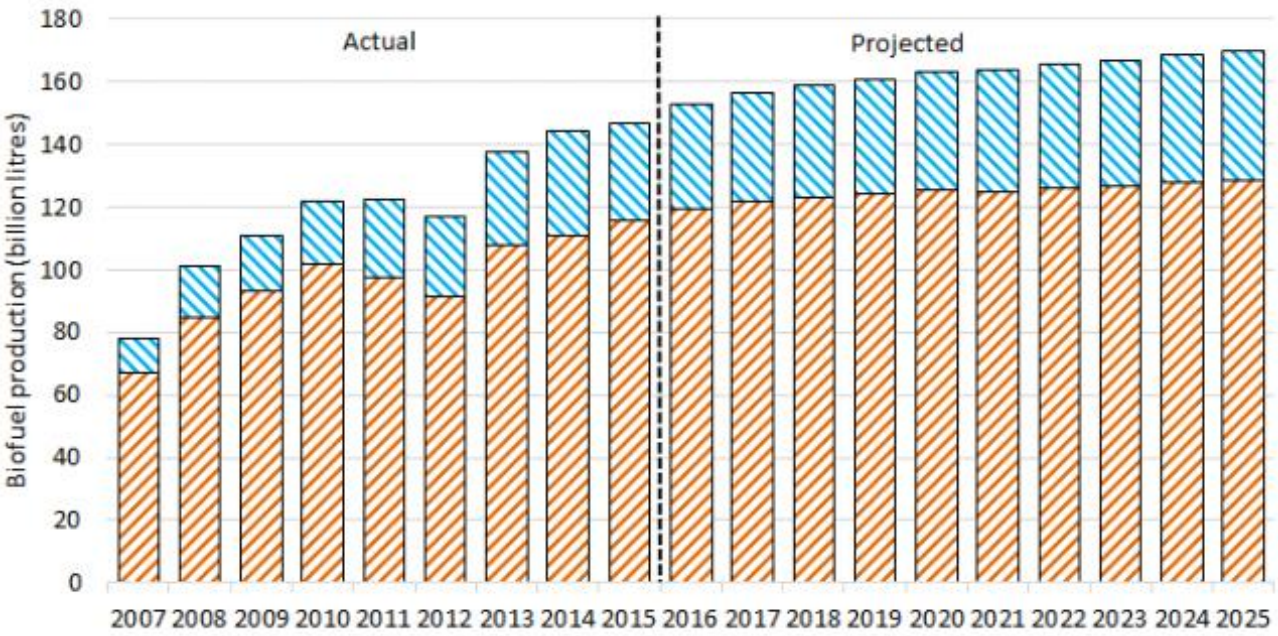


Σχήμα 8. Χρήση βιοκαυσίμων δεύτερης και τρίτης γενιάς [217]

2.2.3 Τρίτη γενιά υγρών βιοκαυσίμων

Οι εναλλακτικοί ενεργειακοί πόροι μοιάζουν με τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς που προέρχονται από καλλιέργειες όπως ζαχαροκάλαμο, ζαχαρότευτλα, αραβόσιτος και ελαιοκράμβη, δημιουργούν τεράστια πίεση στις παγκόσμιες αγορές τροφίμων και επιταχύνουν την καταστροφή των παγκόσμιων δασών. Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς που προέρχονται από λιγνοκυτταρίνη, γεωργικά υπολείμματα και από ζωοτροφές εκτός των τροφίμων αντιμετωπίζουν ορισμένα από τα παραπάνω προβλήματα. Ωστόσο, υπάρχει

ανησυχία για απαιτούμενες αλλαγές στη χρήση γης [58]. Επομένως, με βάση τις τρέχουσες επιστημονικές γνώσεις και προβολές τεχνολογίας, τα βιοκαύσιμα τρίτης γενιάς που προέρχονται ειδικά από μικρόβια και μικροφύκη θεωρούνται ως ένας βιώσιμος πόρος εναλλακτικής ενέργειας χωρίς όμως τα σημαντικά μειονεκτήματα που σχετίζονται με τα βιοκαύσιμα πρώτης και δεύτερης γενιάς.



Σχήμα 9. Παγκόσμια ετήσια παραγωγή βιοαιθανόλης και βιοντίζελ [218]

2.2.4 Οικονομική αξιολόγηση

Αυτή η ενότητα εστιάζει στο κόστος της διαδικασίας παραγωγής. Ένας κύριος σκοπός της οικονομικής ανάλυσης είναι να προσδιοριστούν οι πιο υποσχόμενες διαδικασίες μετατροπής βιομάζας σε βιοκαύσιμο όσον αφορά το κόστος παραγωγής. Ένας άλλος σημαντικός στόχος ήταν να εξεταστεί εάν οι μονάδες αυτές μπορούν να ανταγωνιστούν οικονομικά με τις συμβατικές μονάδες καυσίμων. Ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει τις γενικές παραδοχές που χρησιμοποιούνται για την οικονομική εκτίμηση [219].

Πίνακας 3. Γενικές οικονομικές παράμετροι για την οικονομική ανάλυση [219]

Έτος βάσης	2014
Χρόνος ζωής εγκατάστασης	20 χρόνια
Ετήσιες ώρες λειτουργίας της εγκατάστασης	80.000
Επιτόκιο δανείου	10%
Τιμή ρινίσματος ξύλου	55,54 €/ξηρό t

2.2.4.1 Κόστος κεφαλαίου

Η συνολική επένδυση κεφαλαίου για κάθε μοντέλο μετατροπής βιομάζας σε βιοκαύσιμο υπολογίζεται χρησιμοποιώντας παραγοντική εκτίμηση [59,60]. Έτσι, το κόστος κεφαλαίου υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$IDC_{s.p}^{study} = IDC_{s.p}^{base} \times (\frac{S_{s.p}^{study}}{S_{s.p}^{base}})^n$$

Όπου $IDC_{s.p}^{base}$ και $S_{s.p}^{base}$ είναι το θεωρητικό κόστος και η χωρητικότητα της διαδικασίας s για τη διαδικασία p και n είναι ο εκθέτης χωρητικότητας κόστους [89/59].

Το $S_{s.p}^{study}$ υπολογίζεται από τον τύπο: $S_{s.p}^{study} = \frac{EO}{LHV_{fuel}/1000} \times 24$

Το IDC από τον τύπο: IDC = (1+ρ_{power}) $\sum_{s,p} IDC_{s.p}^{study}$

Τα κόστη υπολογίζονται ως ποσοστό του κόστους εξοπλισμού που αγοράστηκε (TPEC) και του κόστους IDC που υπολογίστηκε παραπάνω. Πιο συγκεκριμένα υπολογίζεται το πάγιο κεφάλαιο επένδυσης:

FCI = $\frac{IDC}{2,61} \times (4,28 + \rho_{land})$

Όπου ρ_{land} είναι η συνεισφορά στο μη εγκατεστημένο άμεσο κόστος γης (περίπου 6%). Τελικά το σύνολο έμμεσων δαπανών (TCI) υπολογίζεται για κάθε διαδικασία ως το άθροισμα του παγίου κεφαλαίου επένδυσης (FCI) και του κεφαλαίου κίνησης (WC).

2.2.4.2 Κόστος παραγωγής

Το συνολικό ετήσιο κόστος χωρίζεται σε ετήσιες αποπληρωμές κεφαλαίου, καθώς και σε λειτουργικά και συντηρητικά έξοδα (π.χ. κόστος βιομάζας, πάγια έξοδα, κόστος εργασίας). Για κάθε διαδικασία παραγωγής καυσίμου από βιομάζα το κόστος παραγωγής καυσίμου υπολογίζεται ως εξής:

Κόστος παραγωγής καυσίμων = $\frac{ACR+\ TOMC}{OH \times EO}$

όπου το ACR είναι η ετήσια αποπληρωμή κεφαλαίου, το TOMC είναι το ετήσιο συνολικό κόστος λειτουργίας και συντήρησης, το OH είναι οι ετήσιες ώρες λειτουργίας της μονάδας και η EO είναι η παραγωγή ενέργειας καυσίμου σε GJ/h [219].

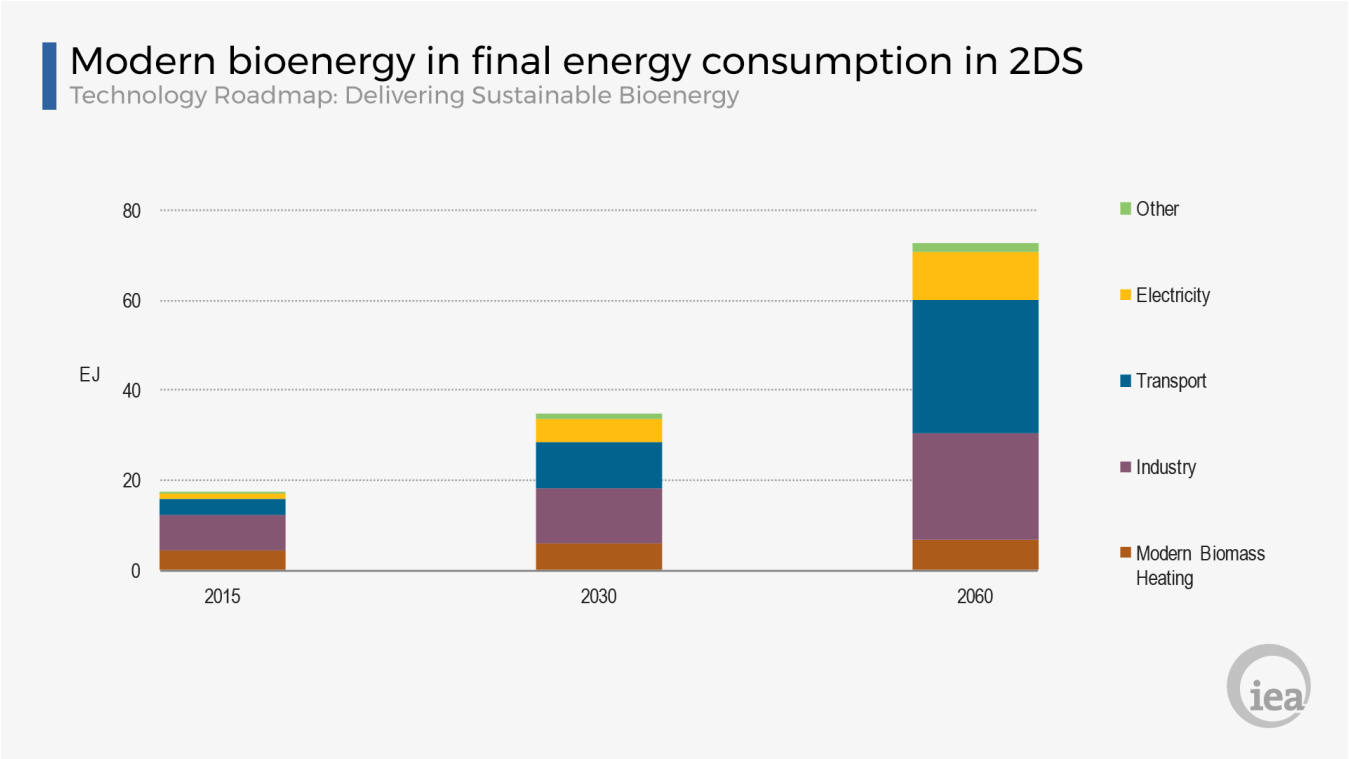
2.2.5 Ενεργειακή απόδοση

Ο υπολογισμός της ενεργειακής απόδοσης καυσίμου χρησιμοποιείται ευρέως για την αξιολόγηση της απόδοσης των εγκαταστάσεων παραγωγής καυσίμων από βιομάζα [59,60]. Είναι ένα μέτρο σύγκρισης ώστε να γίνει κατανοητό σε ποιο βαθμό η ενέργεια στην πρώτη ύλη βιομάζας παραμένει στα ίδια επίπεδα με αυτά του καυσίμου από υδρογονάνθρακα. Ορίζεται ως η αναλογία μεταξύ της συνολικής ενέργειας στα καύσιμα υδρογονανθράκων και εκείνης στην πρώτη ύλη βιομάζας:

$$\eta_{plant} = \frac{\dot{M}_{fuels} \times LHV_{fuels}}{\dot{M}_{biomass} \times LHV_{biomass}}$$

Όπου $\dot{M}_{fuels}$ είναι η παροχή καυσίμων υδρογονανθράκων (kg/h), το LHV_{fuels} είναι η κατώτερη θερμική αξία (kJ/kg) των καύσιμων υδρογονανθράκων. $\dot{M}_{biomass}$ είναι η παροχή ξηρής, χωρίς τέφρα, βιομάζας (kg/h), το $LHV_{biomass}$ είναι η κατώτερη θερμική αξία (kJ/kg) της ξηρής, χωρίς τέφρα, βιομάζας. Η ενεργειακή απόδοση όπως ορίστηκε παραπάνω υπολογίστηκε για κάθε πιθανή εγκατάσταση εργοστασίου παραγωγής βιοκαυσίμων, προκειμένου να συγκριθούν μεταξύ τους όσον αφορά την απόδοση. Καθώς ένα εργοστάσιο παραγωγής βιοκαυσίμων μεγάλης κλίμακας δεν έχει ακόμη κατασκευαστεί, τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης δεν μπορούν να συγκριθούν με ένα πραγματικό βιομηχανικό εργοστάσιο [219]. Ο Bridgwater [61] αναφέρει ότι οι μαζικές αποδόσεις των

εγκαταστάσεων παραγωγής υγρών βιοκαυσίμων με αεριοποίηση της βιομάζας κυμαίνονται από 14,9% έως 23,5%.



Σχήμα 10. Κατάτμηση κατανάλωσης ενέργειας προερχόμενης από βιοκαύσιμα [220]

2.2.6 Πολιτικές της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ)

Αναφορικά με τις υποχρεώσεις των κρατών-μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή τα δεσμεύει να προστατέψουν το κλίμα μέσω διαφόρων δράσεων, οι οποίες θα είναι πλήρως αποτελεσματικές το 2050. Για να επιτευχθεί ο στόχος αυτός, υπάρχουν άλλοι δύο, ένας αρχικός, με χρονικό ορίζοντα το 2020 και ένας ενδιάμεσος, για το 2030.

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, οι στόχοι των κρατών-μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης με χρονικό ορίζοντα το 2020 είναι οι παρακάτω:

- 20 % μείωση εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου σε σχέση με τα επίπεδα του 1990
- 20 % συμμετοχή των ΑΠΕ στην συνολικά καταναλισκόμενη ενέργεια από τις χώρες της Ε.Ε
- 20 % εξοικονόμηση ενέργειας

Για το έτος 2030, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή θέτει τους ακόλουθους στόχους στα κράτη-μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης:

- Τουλάχιστον 40 % μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, συγκριτικά με τα επίπεδα του 1990
- Τουλάχιστον 27 % συμμετοχή των ΑΠΕ στη συνολική καταναλισκόμενη ενέργεια εντός ΕΕ
- Τουλάχιστον 27 % εξοικονόμηση ενέργειας.

Για το 2050, τα κράτη της Ευρωπαϊκής Ένωσης δεσμεύονται να μειώσουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά 80-95 % σε σχέση με τα επίπεδα του 1990. Για να γίνει αυτό, θα πρέπει τα συστήματα παραγωγής ενέργειας, από τα οποία προέρχεται η μεγαλύτερη ποσότητα εκπομπών, να σταματήσουν να χρησιμοποιούν καύσιμα με άνθρακα. Αυτό υλοποιείται υπό τις παρακάτω προϋποθέσεις [62]:

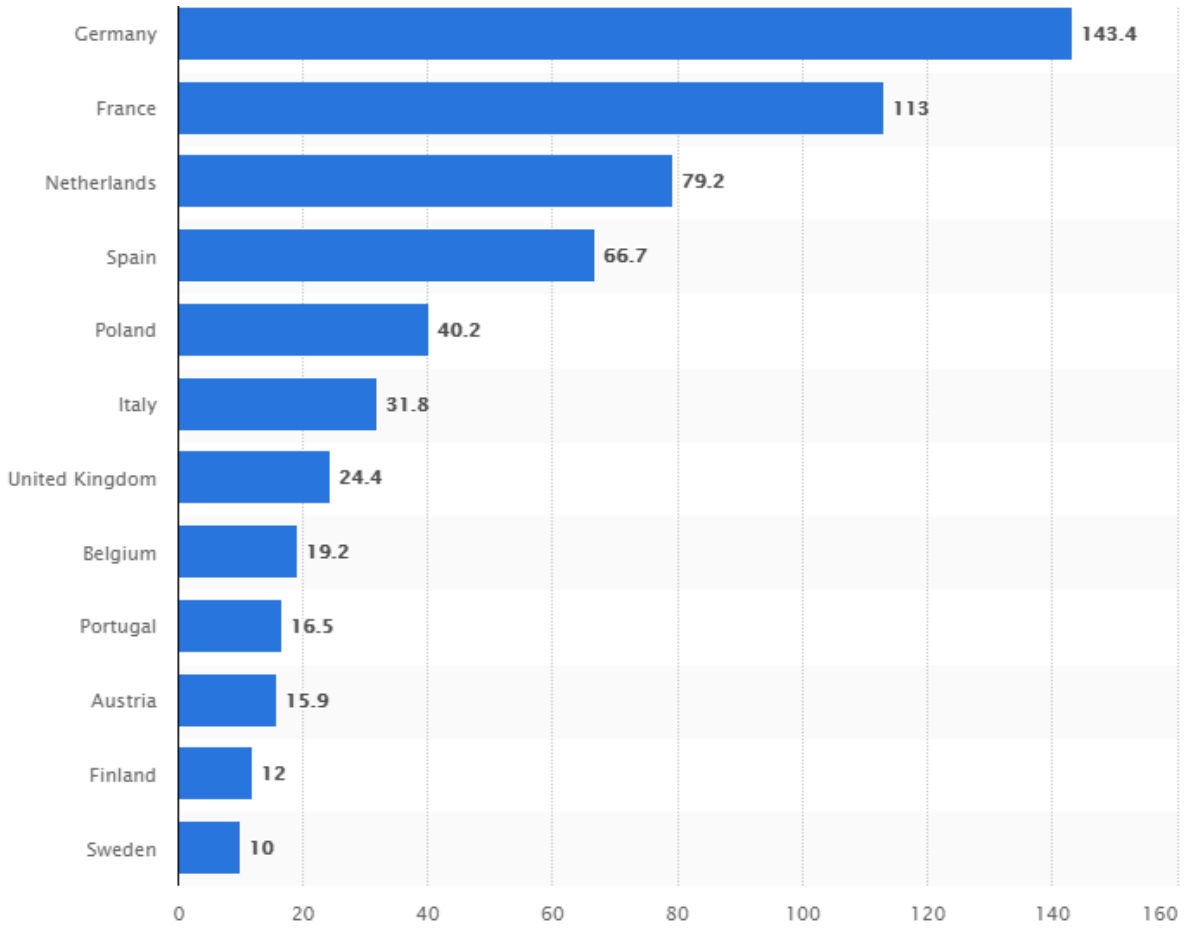
1. Μείωση της ενεργειακής ζήτησης κατά 41 % σε σχέση με τα μέγιστα των ετών 2005-2006.
2. Αποδοχή παραγωγής ενέργειας από πυρηνικούς αντιδραστήρες ισχύος και χρήση μεθόδων δέσμευσης του CO_2. Αυτά θα οδηγήσουν σε τιμές του άνθρακα, οι οποίες θα ευνοούν τη σταδιακή υποκατάστασή του.
3. 75 % συμμετοχή των ΑΠΕ στην ακαθάριστη κατανάλωση ενέργειας και 97 % συμμετοχή στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας.
4. Υψηλή διείσδυση συστημάτων δέσμευσης CO_2 (Carbon Capture and Storage- CCS) και μείωση διείσδυσης της πυρηνικές ενέργειας.

Για να μειώσουν τα βιοκαύσιμα τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου χωρίς να επηρεάσουν αρνητικά το περιβάλλον ή την κοινωνική βιωσιμότητα, πρέπει να παράγονται με βιώσιμο τρόπο. Ως εκ τούτου, η ΕΕ θέτει αυστηρά κριτήρια βιωσιμότητας για τα βιοκαύσιμα και τα βιορευστά.

Η αναθεωρημένη οδηγία για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΕΕ) 2018/2001, που εγκρίθηκε τον Δεκέμβριο του 2018 από το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο Υπουργών της Ευρωπαϊκής Ένωσης, θεσπίζει μια συνολική πολιτική για την προώθηση και τη χρήση ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Η νέα οδηγία ενισχύει τα κριτήρια βιωσιμότητας της βιοενέργειας μέσω διαφορετικών διατάξεων, συμπεριλαμβανομένου του αρνητικού άμεσου αντίκτυπου που μπορεί να έχει η παραγωγή βιοκαυσίμων λόγω έμμεσης αλλαγής χρήσης γης (ILUC).

Για την αντιμετώπιση του θέματος με το ILUC στο πακέτο καθαρής ενέργειας για όλους τους Ευρωπαίους, η αναθεωρημένη οδηγία για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας εισάγει μια νέα προσέγγιση. Θέτει όρια στα βιοκαύσιμα με υψηλό κίνδυνο για ILUC, τα βιορευστά και τα καύσιμα βιομάζας με καλύπτουν σημαντική έκταση γης. Αυτά τα όρια θα επηρεάσουν την ποσότητα αυτών των καυσίμων που τα κράτη μέλη μπορούν να υπολογίζουν στους εθνικούς τους στόχους κατά τον υπολογισμό του συνολικού εθνικού μεριδίου των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και του μεριδίου των ανανεώσιμων πηγών στις μεταφορές. Τα κράτη μέλη θα εξακολουθούν να μπορούν να χρησιμοποιούν (και να εισάγουν) καύσιμα που καλύπτονται από αυτά τα όρια, αλλά δεν θα μπορούν να

συμπεριλάβουν αυτούς τους όγκους κατά τον υπολογισμό του βαθμού στον οποίο έχουν εκπληρώσει τους ανανεώσιμους στόχους τους. Αυτά τα όρια συνίστανται σε πάγωμα στα επίπεδα του 2019 για την περίοδο 2021-2023, τα οποία σταδιακά θα μειωθούν από το τέλος του 2023 στο μηδέν έως το 2030 [63].



Σχήμα 11. Παραγωγή βιοκαυσίμων στην ΕΕ για το 2019 (σε petajoules) [221]

2.3 Φυτοεξυγίανση

Η μόλυνση του εδάφους είναι ένα σημαντικό ζήτημα σε ολόκληρη την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ). Περίπου 3,5 εκατομμύρια εκτάσεις στην ΕΕ εκτιμάται ότι ενδέχεται να έχουν μολυνθεί με μισό εκατομμύριο περιοχές να έχουν μολυνθεί αρκετά και να χρειάζονται αποκατάσταση. Περίπου 400.000 μολυσμένες περιοχές έχουν ήδη εντοπιστεί στη Γερμανία, την Αγγλία, τη Δανία, την Ισπανία, την Ιταλία, την Ολλανδία και τη Φινλανδία. Η Σουηδία, η Γαλλία, η Ουγγαρία, η Σλοβακία και η Αυστρία έχουν τουλάχιστον 200.000 μολυσμένους χώρους. Η Ελλάδα και η Πολωνία ανέφεραν 10.000 μολυσμένες χερσαίες περιοχές, ενώ η Ιρλανδία και η Πορτογαλία ανέφεραν λιγότερες από 10.000 μολυσμένες περιοχές [64,65].

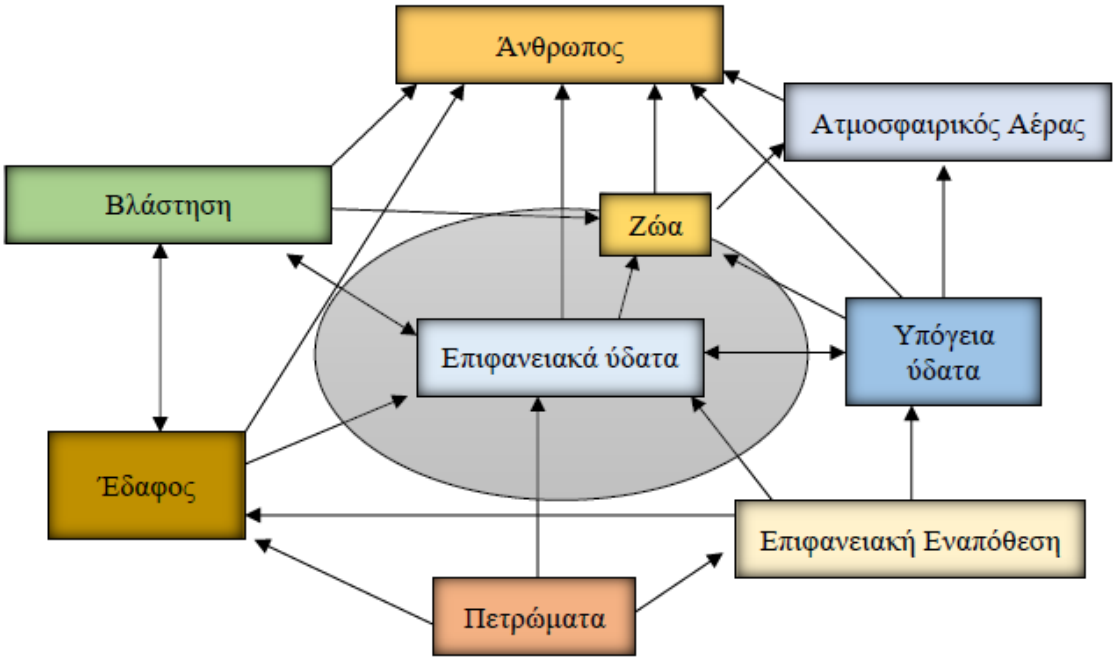
Τα εδάφη δρουν ως τελικός αποδέκτης τοξικών ουσιών / ιχνοστοιχείων (π.χ., μη απαραίτητα μέταλλα/μεταλλοειδή) και αυτοί οι ανόργανοι ρύποι μπορούν να περιορίσουν την ανάπτυξη των φυτών και να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία για τον άνθρωπο και τα ζώα, επειδή ορισμένα μπορεί να συσσωρευτούν και να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα [66-70]. Η φυτοεξυγίανση βασίζεται σε αποτελεσματικές, φθηνές και φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους αποκατάστασης που χρησιμοποιούν φυτά και άλλους μικροοργανισμούς εδάφους για να απορροφήσουν, να συσσωρεύσουν, να ακινητοποιήσουν ή να βιοαποικοδομήσουν οργανικούς και ανόργανους ρύπους, που υπάρχουν στο περιβάλλον (αέρας, έδαφος και νερό) μέσω φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Η φυτοεξυγίανση προτείνεται ως μια σχετικά πρόσφατη τεχνολογία με βιώσιμο κόστος [67,71,72] που βελτιώνει τη φυσική μικροχλωρίδα και τις φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες, ενισχύοντας έτσι την υγεία και τη γονιμότητα του εδάφους [72-78].

2.3.1 Κατηγορίες ρύπων

Σύμφωνα με τη φύση, τη δομή και τις ιδιότητές τους, οι ρύποι τοποθετούνται σε δύο κατηγορίες. Τους ανόργανους και τους οργανικούς.

2.3.1.1 Ανόργανοι ρύποι

Οι ανόργανοι ρύποι παρουσιάζονται ως φυσικά στοιχεία και εισέρχονται στο περιβάλλον μέσω ανθρώπινων ή φυσικών δραστηριοτήτων. Μπορούν να παρατηρηθούν στο έδαφος, το νερό και τον αέρα[79]. Οι ανόργανοι ρύποι συντίθενται από χημικές ενώσεις που όμως δεν βιοδιασπώνται σε ουσίες από το περιβάλλον. Αποτελούνται από ανόργανα οξέα, μέταλλα, ιχνοστοιχεία, άλατα, σύμπλεγμα μετάλλων με οργανικές ενώσεις, ενώσεις μεταλλικών στοιχείων, θειικά άλατα, κυανίδια και άλλα, που παρουσιάζονται ως μορφή διαλυμένων ανιόντων και κατιόντων. Εξαιτίας της αντοχής και της μη βιοδιάσπασής τους, μπορούν να απορροφώνται από έδαφος, το νερό και από ιστούς ζωντανών οργανισμός αποτελώντας σημαντικό πρόβλημα για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον. Μερικοί από αυτούς τους ρύπους έχουν θετική επίδραση στην ανάπτυξη των ζωντανών οργανισμών, αλλά αν η συγκέντρωσή τους υπερβεί τα φυσιολογικά επίπεδα, έχουν αρνητική επίδραση εξαιτίας της τοξικότητας τους. Τα βαρέα μέταλλα είναι από τους πιο σημαντικούς ανόργανους ρύπους που μπορεί να απορροφήσει το έδαφος. Τέτοια είναι το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), ο μόλυβδος (Pb), το νικέλιο (Ni), ο ψευδάργυρος (Zn), το σελήνιο (Se), ο χαλκός (Cu) και το κοβάλτιο (Co). Στην ίδια κατηγορία ανήκουν τα μεταλλικά στοιχεία όπως το αρσενικό (As), ο υδράργυρος (Hg) και τα ραδιονουκλεΐδια [80,81].



Σχήμα 12. Ροή ανόργανων ρύπων στο περιβάλλον [226]

Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες σύμφωνα με την τοξικότητά τους, τα βασικά και τα μη βασικά. Τα βασικά μέταλλα είναι απαραίτητα ως ιχνοστοιχεία για τις ζωτικές φυσιολογικές και βιοχημικές λειτουργίες ανάπτυξης των ζωντανών οργανισμών. Τέτοια είναι ο σίδηρος (Fe), το μαγγάνιο (Mn), ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn), το νικέλιο (Ni) και άλλα [82,83]. Από την άλλη πλευρά, για τα μη βασικά μέταλλα δεν υπάρχουν αρκετές πληροφορίες σχετικά με τη βιολογική λειτουργία τους και εισέρχονται στους ζωντανούς οργανισμούς μέσω του αέρα, της τροφής, της επαφής ή τυχαίας έκθεσής τους σε αυτά. Τέτοια μέταλλα είναι το αρσενικό (As), το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg) και λοιπά. Και στις δύο παραπάνω κατηγορίες η συγκέντρωση πάνω από τα φυσιολογικά επίπεδα είναι τοξική [84,85,86].

2.3.1.1.1 Αρσενικό (As)

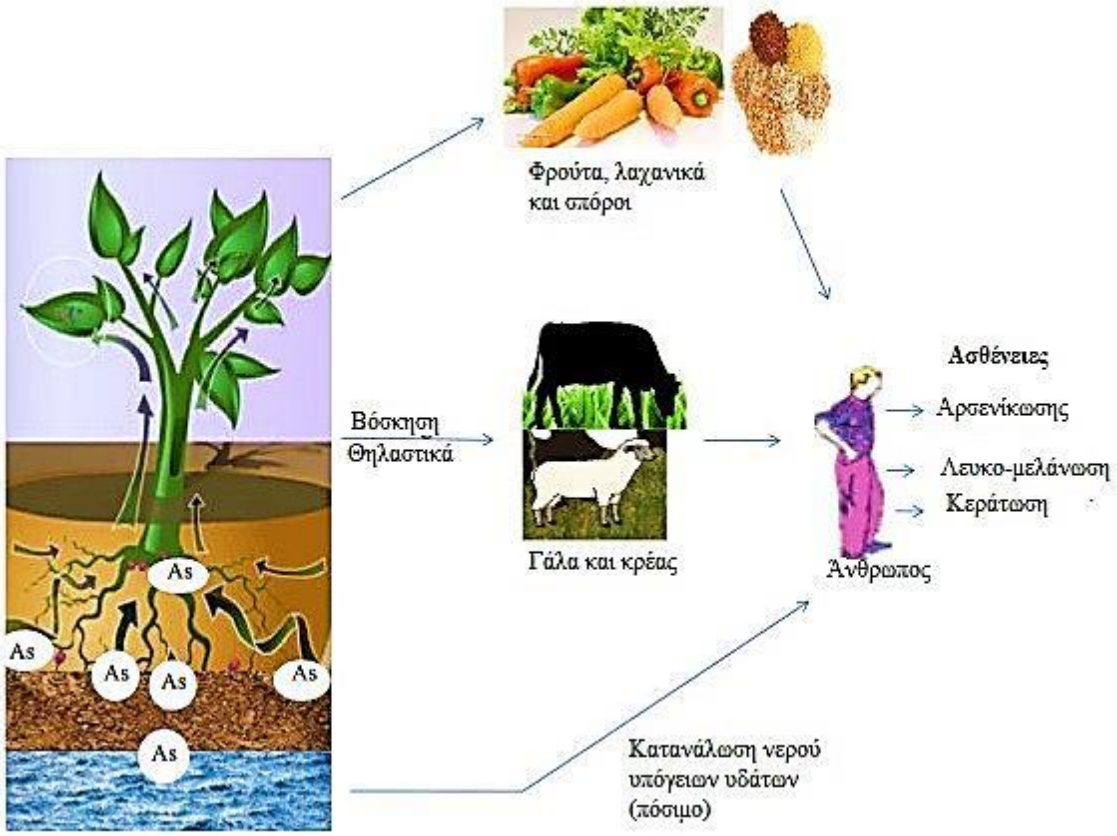
Το αρσενικό δεν ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων, αλλά σε αυτή των μεταλλικών στοιχείων. Πολλές φορές όμως το κατατάσσουμε στα βαρέα μέταλλα επειδή η τοξικότητα που παρουσιάζει είναι παρόμοια με αυτή των βαρέων μετάλλων. Στην ανόργανη μορφή του είναι αρκετά τοξικό για τους ζωντανούς οργανισμούς. Η ικανότητα που παρουσιάζει να προσκολλά σε μικρά αιωρούμενα σωματίδια τα οποία παραμένουν στον αέρα για αρκετό χρονικό διάστημα μέχρι κάποιο ρεύμα αέρα να τα μεταφέρει σε

κάποια υδάτινη περιοχή ή κάποιο έδαφος και να απορροφηθεί από αυτό, τα καθιστά αρκετά επικίνδυνα [87].

Το αρσενικό συναντάται στο περιβάλλον κατά μεγάλο ποσοστό λόγω διάφορων φυσικών δραστηριοτήτων και όχι τόσο ανθρωπογενών [88]. Τέτοιες φυσικές δραστηριότητες είναι ηφαιστειακή δραστηριότητα, η αποσάθρωση και η διάβρωση των πετρωμάτων, οι γεωθερμικές πηγές και οι δασικές πυρκαγιές. Παρόλα αυτά, οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες ενισχύουν σημαντικά τη συγκέντρωσή του στο περιβάλλον [89].

Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες που απελευθερώνουν αρσενικό στο περιβάλλον αφορούν τη βιομηχανία. Τέτοιες είναι η εξόρυξη και η τήξη των ορυκτών, με την καύση του άνθρακα για παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας (κυρίως μέσω εναπόθεσης της ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος και στα επιφανειακά ύδατα) και η χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων. Επιπρόσθετα, άλλες πηγές έκλυσης αρσενικού στο περιβάλλον είναι η παραγωγή γυαλιού, χαρτιού, υφασμάτων, πυρομαχικών. Όλες οι παραπάνω βιομηχανικές διαδικασίες παράγουν στερεά, υγρά και αέρια απόβλητα τα οποία αποτελούνται από ενώσεις αρσενικού και διοχετεύονται στο περιβάλλον μολύνοντας το τοπικό υδροβιότοπο, τα τοπικά εδάφη αλλά και τον αέρα [90-94].

Ο ρύπος αυτός στη συνέχεια μεταφέρεται στο νερό, τα τρόφιμα και ακολουθώντας την τροφική αλυσίδα, καταλήγει και στα ζώα[95,96]. Ο άνθρωπος, όντας κυρίαρχος στην τροφική αλυσίδα, μολύνεται μέσω της κατανάλωσης τροφών και νερού που περιέχει αρσενικό. Αυτό έχει σα συνέπεια να συσσωρεύεται το αρσενικό στους λιπώδεις ιστούς και να αυξάνεται η πιθανότητα να προκληθούν προβλήματα υγείας με την πάροδο του χρόνου. Αυτός ο ρύπος έχει μελετηθεί και έχει συνδεθεί, μετά από χρόνια έκθεση του σε ανθρώπινους οργανισμούς, με τον καρκίνο του δέρματος, με προβλήματα στους πνεύμονες, την καρδιά, το ήπαρ, την νεφρική ανεπάρκεια και πολλές άλλες ασθένειες [97-99].



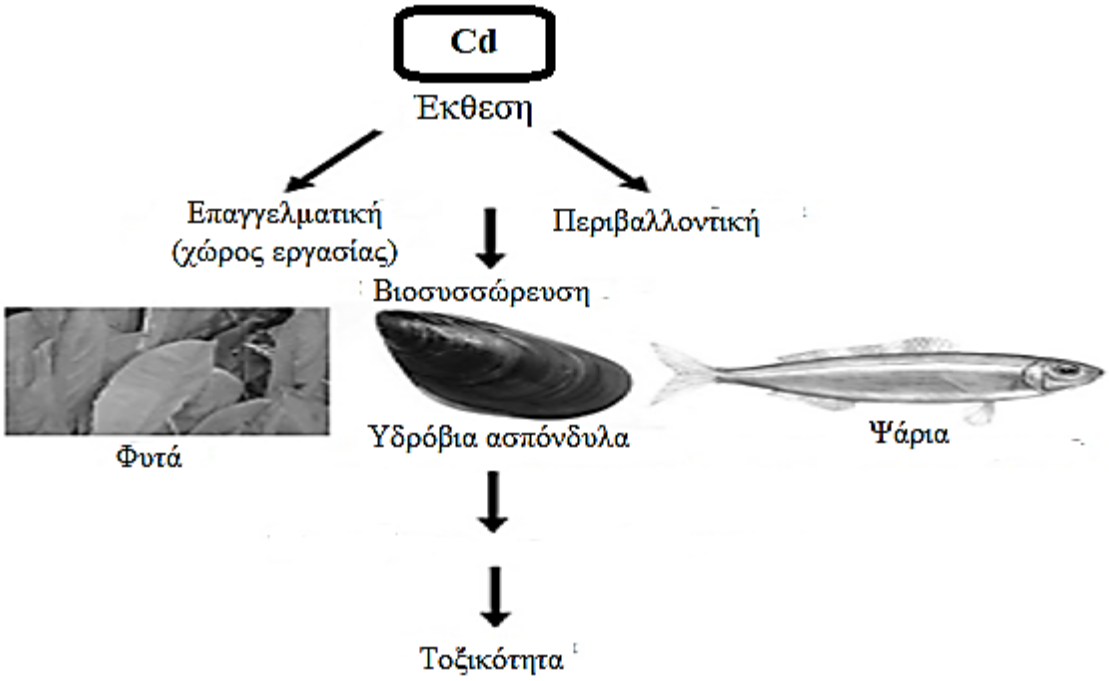
Σχήμα 13. Έκθεση και βιοσυσσώρευση αρσενικού [222]

2.3.1.1.2 Κάδμιο (Cd)

Το κάδμιο αποτελεί επίσης έναν αρκετά επικίνδυνο και τοξικό ρύπο τόσο για το περιβάλλον όσο και για τα έμβια όντα. Συνήθως απελευθερώνεται στο περιβάλλον μέσω τήξης άλλων μετάλλων και κυρίως του ψευδαργύρου (Zn). Μπορούν επίσης να απελευθερωθούν με την καύση ορυκτών καυσίμων, τη χρήση λιπασμάτων και την αποτέφρωση αστικών αποβλήτων. Οι μεγαλύτερες από τις ποσότητες του καδμίου που απελευθερώνονται στο περιβάλλον, συσσωρεύονται κυρίως στα φωσφορικά άλατα και στα θαλάσσια ιζηματογενή πετρώματα. Το κάδμιο ανήκει στην κατηγορία των μη βασικών βαρέων μετάλλων και είναι ιδιαίτερα τοξικό για τους περισσότερους ζωντανούς οργανισμούς. Παρά, όμως, την τοξικότητα και επικινδυνότητά του χρησιμοποιείται ακόμα στη βιομηχανία των μπαταριών νικελίου-καδμίου, των χρωστικών ουσιών, επεξεργασίας κραμάτων, σταθεροποιητικών πλαστικών και σε άλλες [100-102].

Εξαιτίας της εκτεταμένης και συνεχής χρήσης του καδμίου στη βιομηχανία, τα φυσικά επίπεδά του στο περιβάλλον έχουν αυξηθεί αρκετά. Ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να απορροφήσει το κάδμιο συνήθως στους επαγγελματικούς χώρους εργασίας όπου υπάρχει υψηλή συγκέντρωσή του, την κατανάλωση τροφίμων όπως τα ψάρια, αλλά και βλαβερών για τον οργανισμό συνηθειών όπως το κάπνισμα. Η χρόνια και εκτενής έκθεση του ανθρώπου στο

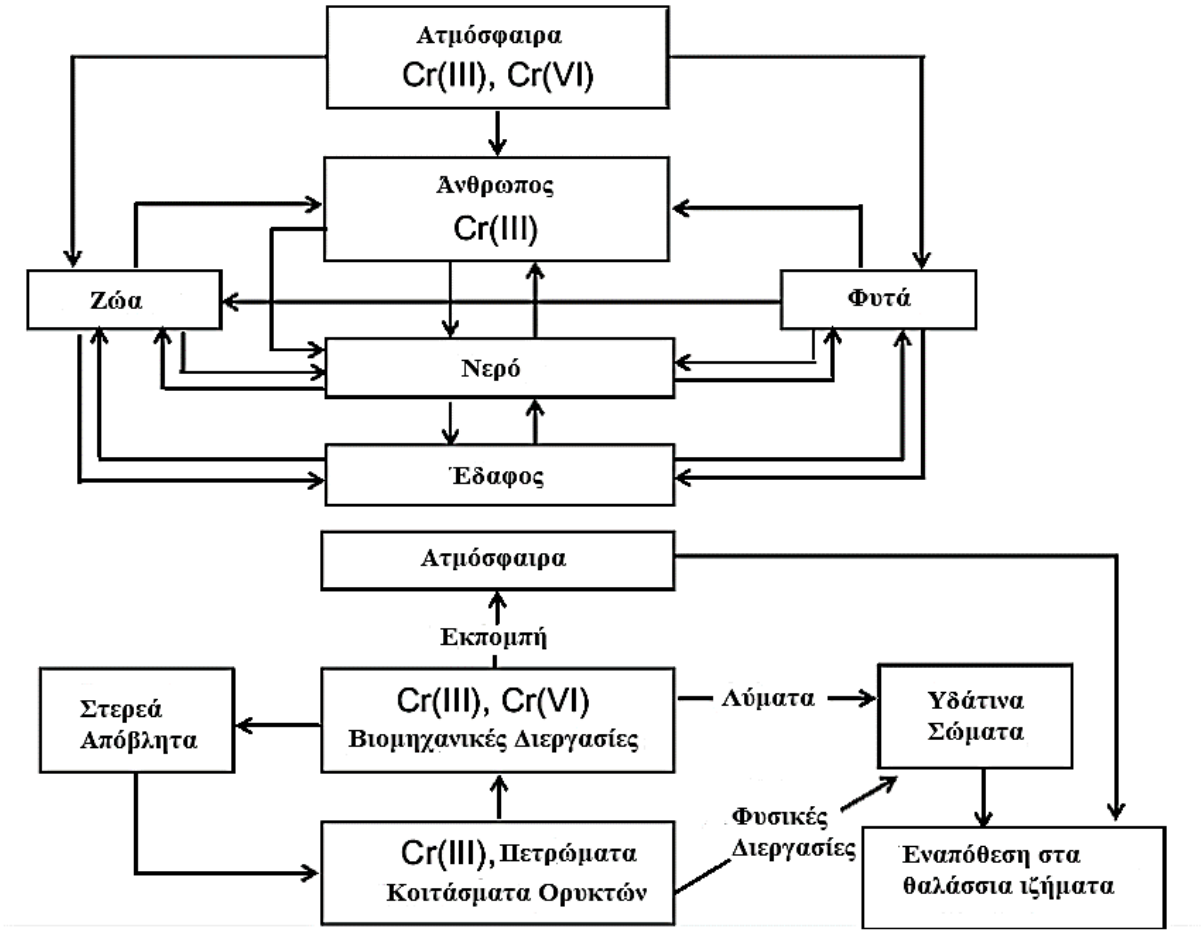
ρύπο αυτόν μπορεί να προκαλέσει προβλήματα υγείας όπως είναι η νεφρική ανεπάρκεια, οι νευρολογικές διαταραχές, τα αναπνευστικά προβλήματα [103-105].



Σχήμα 14. Έκθεση και βιοσυσσώρευση καδμίου [102]

2.3.1.1.3 Χρώμιο (Cr)

Το χρώμιο είναι ένα χημικό στοιχείο που συναντάται σχεδόν παντού στο περιβάλλον και θεωρείται ένα από τους πιο επικίνδυνους ρύπους λόγω της υψηλής τοξικότητάς του ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Όπου παρατηρείται αυξημένη σύνθεση ιζηματογενών πετρωμάτων στο έδαφος, υπάρχει ταυτόχρονα αυξημένη συγκέντρωση χρωμίου. Το συναντάμε σε πολλές διαφορετικές χημικές μορφές οξείδωσης αλλά οι περισσότερο σύνηθες και σταθερές του μορφές είναι το στοιχειακό (Cr^0), το τρισθενές (Cr^{III}) και το εξασθενές χρώμιο (Cr^{VI}) [106,107]. Οι ενώσεις του στοιχειακού χρωμίου (Cr^0) χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό για την επεξεργασία του δέρματος, για την παραγωγή χάλυβα και κραμάτων, για την ανάπτυξη ανασταλτικών ουσιών διάβρωσης των μετάλλων, ως χρωστική ουσία στα χρώματα αλλά και σε ποικίλες άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Το εξασθενές χρώμιο (Cr^{VI}) είναι το πιο τοξικό από όλα, ακόμα και σε ελάχιστες συγκεντρώσεις είναι αρκετά επικίνδυνο. Τα προβλήματα που μπορεί να προκαλέσει στον ανθρώπινο οργανισμό εμφανίζονται στο ανοσοποιητικό σύστημα, στο αναπνευστικό, στα νεφρά και είναι υπεύθυνο για την ανάπτυξη καρκίνου. Το τρισθενές χρώμιο (Cr^{III}), από την άλλη, είναι λιγότερο τοξικό και επιβλαβές για τον άνθρωπο από το εξασθενές χρώμιο (Cr^{VI}). Απορροφάται από την οργανική ύλη στο έδαφος και τις υδάτινες περιοχές [108].



Σχήμα 15. Κύκλος χρωμίου στο περιβάλλον [223]

2.3.1.1.4 Μόλυβδος (Pd)

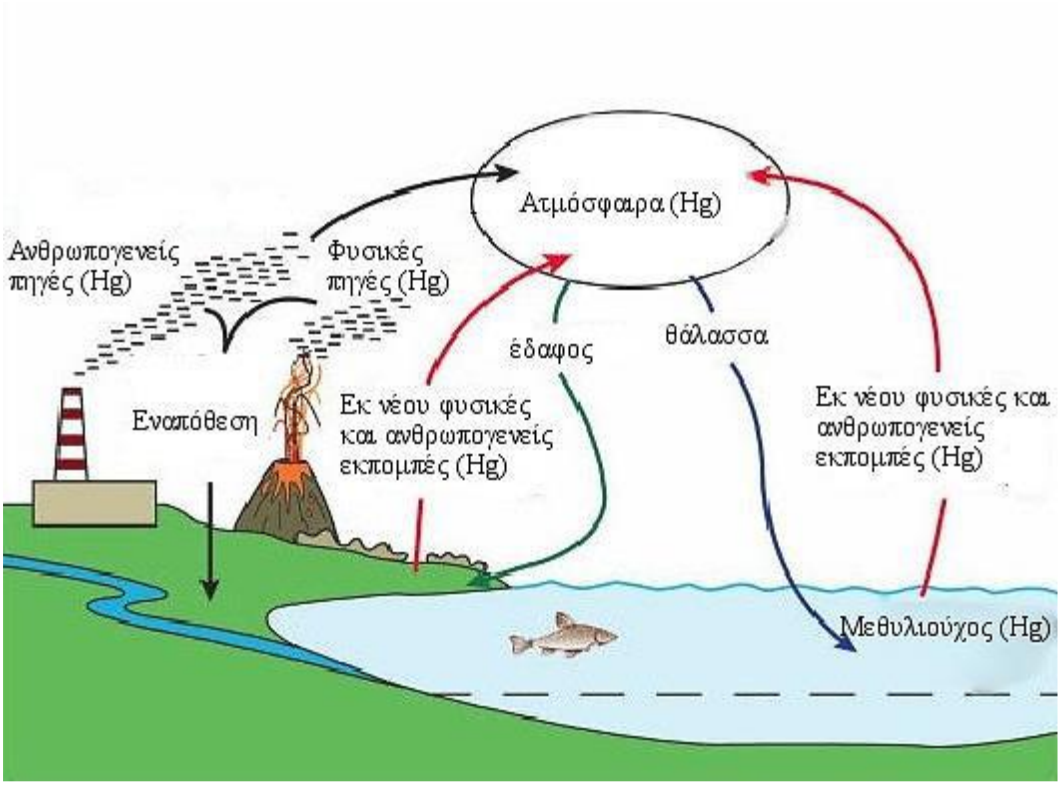
Ο μόλυβδος απαντάται στη φύση αρκετά πιο συχνά σε σχέση με τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα. Είναι πιο πιθανό να εμφανιστεί σε συνδυασμό με δύο ή περισσότερα στοιχεία που σχηματίζουν μεταξύ τους διάφορες ενώσεις μολύβδου. Ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα τοξικό για τον άνθρωπο και άλλα έμβια όντα. Εξαιτίας των φυσικών-χημικών ιδιοτήτων του (εύκαμπτο, μονωτικό στο ρεύμα, ανθεκτικό στη διάβρωση) χρησιμοποιείται σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές όπως αυτή των μπαταριών, των παιχνιδιών, των χρωμάτων, των πυρομαχικών, των μετάλλων, γραφικών υλών, παλιότερα καυσίμων κ.ά. Σήμερα, ωστόσο, έχει μειωθεί η χρήση του αρκετά. Σε αρκετές χώρες μάλιστα έχει απαγορευτεί λόγω των επιπτώσεων που έχει η χρήση του στην ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο η χρήση του είναι ιδιαίτερα ελκυστική λόγω των εύκολα αξιοποιήσιμων ιδιοτήτων που κατέχει, πράγμα που καθιστά δύσκολη οριστική την εγκατάλειψή του [104].

Παρόλο που στη φύση ο μόλυβδος δεν παρατηρείται σε ανησυχητικά επίπεδα, η ανθρώπινη παρέμβαση με δραστηριότητες όπως η καύση ορυκτών καυσίμων, η εξόρυξη μεταλλευμάτων, η παραγωγή αλλά και η ανακύκλωση των προϊόντων που περιέχουν ως βασικό στοιχείο μόλυβδο αυξάνουν τα φυσικών επίπεδα μόλυβδου στο περιβάλλον. Για να περάσει στον ανθρώπινο οργανισμό, ο μόλυβδος, πρέπει πρώτα να ακολουθήσει μια συγκεκριμένη πορεία. Πρώτα εισέρχεται στο έδαφος, τον υδροφόρο ορίζοντα, τον αέρα. Στη συνέχεια στα φυτά, τα ζώα και τα τρόφιμα μέχρι τελικά να καταλήξει στον οργανισμό μας [106-109].

Η έκθεση των ανθρώπων στο μόλυβδο ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις αποτελεί σήμερα ένα πολύ σημαντικό ζήτημα δημόσιας υγείας. Προκαλεί προβλήματα υγείας που σχετίζονται με το νευρικό σύστημα τόσο στους ενήλικες όσο και στα παιδιά. Στις νεαρές ηλικίες είναι υπεύθυνος για εμφάνιση διανοητικών ή και σωματικών προβλημάτων ανάπτυξης (μείωση δείκτη IQ, πρόβλημα διατήρησης συγκέντρωσης). Στους ενήλικες προκαλεί παθήσεις που αφορούν το μυοκάρδιο σύστημα όπως είναι η υπέρταση, η αρτηριακή πίεση και το εγκεφαλικό επεισόδιο. Ακόμα, ευθύνεται για την εμφάνιση νεφρικής ανεπάρκειας, την αναιμία και επιπλοκών κατά τη διάρκεια μιας εγκυμοσύνης στις γυναίκες [110,111].

2.3.1.1.5 Υδράργυρος (Hg)

Ο υδράργυρος εμφανίζεται και αυτός με τη σειρά του στη φύση και είναι αρκετά τοξικός σε μικρές συγκεντρώσεις για τα περισσότερα έμβια όντα, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου. Εκλύεται στο περιβάλλον τόσο από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως είναι η καύση άνθρακα, η αποτέφρωση αποβλήτων, η επεξεργασία μετάλλων, αλλά και από φυσικές δραστηριότητες όπως ηφαιστειακή έκρηξη , διάβρωση πετρωμάτων [112]. Παρατηρείται στο περιβάλλον σε διάφορες μορφές και ανάλογα τη μορφή του υποδεικνύεται ο βαθμός της τοξικότητάς του και η κυκλοφορία του μέσα στο περιβάλλον. Στο περιβάλλον συναντάμε πιο συχνά τρεις μορφές υδραργύρου, τη στοιχειακή (Hg^0), την ανόργανη και την οργανική υδράργυρος (μεθυλουδράργυρος, MeHg) [113]. Όλες οι παραπάνω μορφές υδραργύρου έχουν την τάση να συσσωρεύονται στους ιστούς των έμβιων οργανισμών με εξαίρεση αυτή του μεθυλουδράργυρου. Ο μεθυλουδράργυρος έχει την τάση να συγκεντρώνεται σε μεγαλύτερες ποσότητες και αυτό τον κατατάσσει ως την πιο τοξική μορφή υδραργύρου. Προκαλεί μεγάλη ανησυχία, καθώς μπορεί να μεταφερθεί μέσω της τροφικής αλυσίδας και στον άνθρωπο και να προκαλέσει προβλήματα που σχετίζονται με το νευρικό σύστημα υγείας, το ανοσοποιητικό σύστημα, το αναπνευστικό σύστημα, τα νεφρά, το δέρμα και τα μάτια [114,115].



Σχήμα 16. Πηγές και κύκλος υδραργύρου στο περιβάλλον [224]

2.3.1.2 Οργανικοί ρύποι

Οι οργανικοί ρύποι αποτελούνται από ενώσεις ατόμων άνθρακα, πρωτεϊνών, υδατανθράκων και οξέων [116]. Απελευθερώνονται στο περιβάλλον από ανθρώπινες ενέργειες όπως η χρήση νερού στις κατοικημένες περιοχές, η βιομηχανία, η γεωργία και η κτηνοτροφία. Είναι αυξημένη η επικινδυνότητά τους γιατί παρόλο που μπορούν συνήθως να βιοαποικοδομηθούν, ορισμένες από αυτές τις χημικές ενώσεις έχουν αυξημένη αντοχή και απορροφούνται από τους ιστούς των έμβιων οργανισμών αποτελώντας έτσι κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία [117]. Πιο σημαντικοί ρύποι που απαντώνται στο περιβάλλον είναι οι παρακάτω:

- τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs)
- τα πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια (PCDFs)
- οι πολυχλωριωμένες διβενζοδιοξίνες (PCDDs)
- οι πολυχρωματικέ υδρογονάνθρακες (PAHs)
- οι πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (PBDEs)

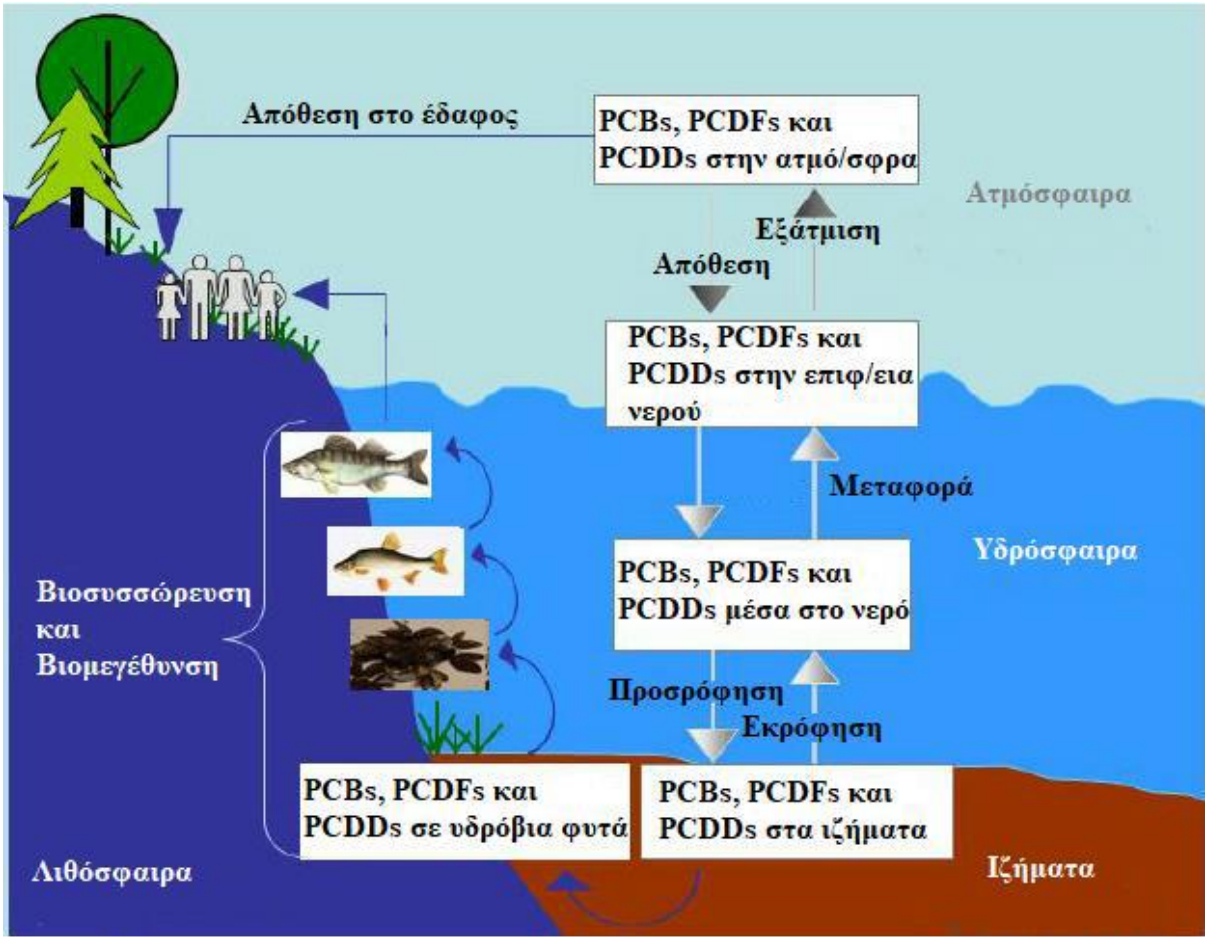
- τα οργανοχλωριούχα παρασιτοκτόνα (OCPs)
- τα οργανοφωσφορικά και τα καρβαμικά εντομοκτόνα
- καθώς και τα καύσιμα (βενζίνη, πετρέλαιο κτλ)

[118-120]

2.3.1.2.1 Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια, Διβενζοφουράνια, Διβενζοδιοξίνες

Είναι οργανοχλωρικές ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από χημικές ενώσεις άνθρακα, υδρογόνου και χλωρίου. Έχουν αντοχή σε οξέα, οξείδωση, υδρόλυση και στη θερμότητα και είναι τόσο ηλεκτρικοί όσο και θερμικοί μονωτές. Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων τους έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν σε αρκετές βιομηχανικές εφαρμογές όπως σε πλαστικοποιητές, χρώματα, επικαλύψεις επιφανειών, στεγανοποιητικά υλικά, μελάνια, κόλλες, φυτοφάρμακα [121-124]. Επίσης, χρησιμοποιούνται και σε ηλεκτρολογικές εφαρμογές όπως είναι οι πυκνωτές, οι μετασχηματιστές και σε συστήματα ψύξης των ηλεκτρικών συσκευών [123,125,126].

Εξαιτίας της μεγάλης τους αντοχής εμφανίζονται ακόμα αυτοί οι ρύποι στο χερσαίο και υδάτινο περιβάλλον παρόλο που έχει απαγορευτεί η χρήση του από τη δεκαετία του ’70 από όταν και συσχετίστηκαν με προβλήματα υγείας στον ανθρώπινο οργανισμό. Συσσωρεύονται στους λιπώδεις ζωικούς και φυτικούς ιστούς των ζωντανών οργανισμών και μέσω τροφικής αλυσίδας καταλήγουν στον άνθρωπο [127-130]. Η κύρια πηγή απελευθέρωσης των παραπάνω ουσιών στο περιβάλλον σήμερα, είναι η απόρριψη και η αποτέφρωση βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων ή προϊόντων που κατασκευάστηκαν κατά το παρελθόν και περιείχαν αυτές τις ουσίες [131].



Σχήμα 17. Κύκλος των PCBs, PCDFs, PCDDs στο περιβάλλον [225]

2.3.1.2.2 Οργανοχλωριούχα Παρασιτοκτόνα

Είναι μια ομάδα συνθετικών χλωριωμένων ενώσεων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και στη γεωργία. Έχουν και αυτές οι ενώσεις υψηλή αντοχή, αλλά είναι εξίσου βλαβερές για τον άνθρωπο λόγω της τοξικότητάς τους. Βοήθησαν ωστόσο στην καταπολέμηση της ελονοσίας και του τύφου μετά τον 2° Παγκόσμιο Πόλεμο [132]. Η επικινδυνότητά τους έγινε γνωστή στις αρχές της δεκαετίας του ’70 όπου μετά από έρευνες φάνηκε ότι περνούσαν αυτές οι τοξικές ενώσεις στα πτηνά και στα ψάρια λόγω της αργής αποικοδόμησής τους μέσω της βιοσυσσώρευσης στους ιστούς οργανισμών. Αυτό έκρουσε τον κώδωνα στην επιστημονική κοινότητα για μελλοντική απορρόφηση από τον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφικής αλυσίδας. Μετά από αυτό, τα περισσότερα OCPs απαγορεύτηκαν πρώτα στις Η.Π.Α και στη συνέχεια στην Ευρώπη και σε άλλες αναπτυγμένες χώρες διεθνώς. Παρά την αποδεδειγμένη επικινδυνότητά τους σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες κυρίως της Ασίας χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα. Σε αναλύσεις που γίνονται σε εδάφη, ιζήματα, ύδατα και τρόφιμα εντοπίζονται ακόμα αυτές οι ενώσεις [128,133].

Ένα σημαντικό μειονέκτημα που παρουσιάζουν είναι η ικανότητά τους να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις μέσω του υδροφόρου ορίζοντα και του ανέμου και να μολύνουν μεγαλύτερες εδαφικές και υδάτινες εκτάσεις. Οι συγκεκριμένοι ρύποι είναι ιδιαίτερα

λιπόφιλοι και συσσωρεύονται στους ιστούς των ζωντανών οργανισμών. Συσσωρεύονται στα τρόφιμα και μέσω της τροφικής αλυσίδας, της εισπνοής του αέρα ή της επαφής με το δέρμα εισάγονται στον άνθρωπο [134]. Έχει παρατηρηθεί ότι αυτές οι ουσίες συνδέονται με γενετικές αλλαγές του DNA, ενδοκρινικές διαταραχές, εμφάνιση διάφορων τύπων καρκίνου, διαβήτη, καρδιοαγγειακές παθήσεις, παχυσαρκία και άλλες ασθένειες [134-139]. Για την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος η διεθνής κοινότητα θέσπισε τη το 2001 τη λεγόμενη Σύμβαση της Στοκχόλμης, η οποία τέθηκε σε ισχύ τον Μάιο του 2004 και επικυρώθηκε από περισσότερες από 170 χώρες. Η Σύμβαση της Στοκχόλμης για τους POPs στοχεύει στη μείωση και πρόληψη της έκθεσης σε αυτές τις ουσίες, μειώνοντας την παρουσία τους στο περιβάλλον [140,141].

2.3.1.2.3 Πολυβρωμιωμένοι Διφαινυλαιθέρες

Είναι οργανικές χημικές ενώσεις οργανοβρωμίνης οι οποίες έχουν εφαρμοστεί κυρίως από τις αρχές της δεκαετίας του 60 σε διάφορα προϊόντα, όπως δομικά υλικά, πλαστικά, έπιπλα, υφάσματα, ηλεκτρονικό εξοπλισμό, αυτοκίνητα και σε αεροπλάνα. Έχουν παρόμοια δομή με τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) αλλά με τη διαφορά ότι περιέχουν ένα άτομο οξυγόνου ανάμεσα στους αρωματικούς δακτυλίους. Είναι υδρόφοβες ενώσεις, τοξικές για τον άνθρωπο και ιδιαίτερα για άτομα νεαρής ηλικίας. Μπορούν να μεταφερθούν μέσω του αέρα και υδάτινων ρευμάτων μολύνοντας έτσι μεγαλύτερες εκτάσεις από αυτές που αρχικά απελευθερώθηκαν και εναποτεθούν στο έδαφος, σε ιζήματα αλλά και στο νερό [142-144].

2.3.2 Μέθοδοι εφαρμογής φυτοεξυγίανσης

2.3.2.1 Επί τόπου φυτοεξυγίανση (In-situ)

Η επί τόπου φυτοεξυγίανση περιλαμβάνει την τοποθέτηση ζωντανών φυτών σε μολυσμένα επιφανειακά ύδατα, έδαφος και ιζήματα ή σε έδαφος και ιζήματα που έρχονται σε επαφή με μολυσμένα υπόγεια ύδατα, για σκοπούς αποκατάστασης. Σε αυτήν την προσέγγιση, το μολυσμένο υλικό δεν απομακρύνεται πριν από τη φυτοεξυγίανση. Εάν ο μηχανισμός φυτοπροστασίας αποτελείται μόνο από πρόσληψη και συσσώρευση, σε αντίθεση με τον μετασχηματισμό ενός μολυσματικού παράγοντα, τα φυτά μπορούν να συλλεχθούν και να αφαιρεθούν από την τοποθεσία μετά την αποκατάσταση για απόρριψη ή ανάκτηση των μολυσματικών ουσιών. Απαίτηση της επιτόπιας προσέγγισης είναι ότι ο ρύπος πρέπει να είναι φυσικά προσβάσιμος στις ρίζες. Αυτή η προσέγγιση είναι γενικά η φθηνότερη στρατηγική φυτοεξυγίανσης [145].

2.3.2.2 Φυτοεξυγίανση εν-ζωή με μετεγκατασταθέντες μολυσματικούς παράγοντες (In-vivo)

Για τοποθεσίες όπου ο ρύπος δεν είναι προσβάσιμος στα φυτά, όπως οι μολυσματικές ουσίες σε βαθύ υδροφόρο ορίζοντα, είναι δυνατή μια εναλλακτική μέθοδος εφαρμογής φυτοεξυγίανσης. Σε αυτήν την προσέγγιση ο ρύπος αφαιρείται χρησιμοποιώντας μηχανικά

μέσα και μετά μεταφέρεται σε μια περιοχή προσωρινής επεξεργασίας όπου μπορεί να εκτεθεί σε φυτά που έχουν επιλεγεί για βέλτιστη φυτοεξυγίανση. Μετά την επεξεργασία, το καθαρισμένο νερό ή το έδαφος μπορεί να επιστραφεί στην αρχική του θέση και τα φυτά μπορούν να συλλεχθούν για απόρριψη, εάν είναι απαραίτητο. Αυτή η προσέγγιση γενικά θα ήταν ακριβότερη από την πιο παθητική μέθοδο που περιγράφεται παραπάνω. Η θεραπεία μπορεί να συμβεί είτε στο σημείο της μόλυνσης είτε σε άλλο σημείο [145].

2.3.2.3 Τεχνητή φυτοεξυγίανση (In-vitro)

Στις δύο πρώτες προσεγγίσεις, τα ζωντανά φυτά χρησιμοποιούνται για φυτοεξυγίανση. Μια τρίτη μέθοδος εφαρμογής φυτοεξυγίανσης είναι μέσω συστατικών από ζωντανά φυτά, όπως τα εκχυλισμένα ένζυμα. Θεωρητικά, αυτή η προσέγγιση θα μπορούσε να εφαρμοστεί in situ υπό ορισμένες καταστάσεις, π.χ. εφαρμογή φυτικών εκχυλισμάτων σε μολυσμένη λιμνούλα ή υγρότοπο ή μέσω χρήσης, εμποτισμένου με ένζυμο, πορώδους φράγματος σε μολυσμένο υπόγειο νερό. Πιθανότατα, αυτή η προσέγγιση θα μπορούσε επίσης να εφαρμοστεί σε μολυσμένο υλικό που έχει μεταφερθεί σε περιοχή προσωρινής θεραπείας, όπως περιγράφεται παραπάνω στην ενότητα. Θεωρητικά, αυτή η προσέγγιση θα ήταν η πιο ακριβή μέθοδος φυτοθεραπείας λόγω του κόστους παρασκευής / εξαγωγής των φυτικών ενζύμων. Ωστόσο, σε ορισμένα φυτά, όπως το εστραγκόν (Artemisia dracunculas var satiya), τα εκκρίματα απελευθερώνονται υπό πίεση που θα μπορούσε να οδηγήσει σε μειωμένο κόστος παραγωγής. Ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη για αυτήν την προσέγγιση είναι το χρονικό διάστημα που τα ένζυμα παραμένουν ενεργά για τη διάσπαση των μολυσματικών ουσιών [145].

2.3.3 Μηχανισμοί φυτοεξυγίανσης

Υπάρχουν πολλοί μηχανισμοί με τους οποίους τα φυτά μπορούν να αποκαταστήσουν μολυσμένες περιοχές. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ο μετασχηματισμός πραγματοποιείται από ζωντανά φυτά όπως περιγράφεται στις μεθόδους In-situ και στην In-vivo. Ορισμένες από τις χημικές ουσίες που μπορούν να αντιμετωπιστούν με αυτούς τους μηχανισμούς παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4. Μηχανισμοί φυτοεξυγίανσης [145]

Τύπος	Επεξεργασμένες Χημικές Ουσίες
Φυτοσυσσώρευση/φυτοεξαγωγή	Κάδμιο, χρώμιο, μόλυβδος, νικέλιο, ψευδάργυρος και άλλα βαρέα μέταλλα, σελήνιο, ραδιονουκλίδια, βενζόλιο, αιθυλοβενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλια, πενταχλωροφαινόλη, αλειφατικές ενώσεις βραχείας αλυσίδας και άλλες οργανικές ενώσεις
Φυτουποβιβασμός/ φυτομετασχηματισμός	Πυρομαχικά (DNT, HMX, νιτροβενζόλιο, νιτροαιθάνιο, νιτρομεθάνιο, νιτροτολουόλιο, πικρικό οξύ, RDX, TNT), ατραζίνη. Χλωριωμένοι διαλύτες

	(χλωροφόρμιο, τετραχλωράνθρακας, εξαχλωροαιθάνιο, τετραχλωροαιθένιο, τριχλωροαιθένιο, διχλωροαιθένιο, χλωριούχο βινύλιο, τριχλωροαιθανόλη, διχλωροαιθανόλη, τριχλωροοξικό οξύ, διχλωροοξικό οξύ, μονοχλωροοξικό οξύ, τετραχλωρομεθάνιο, τετραχλωρομεθάνιο, τετραχλωρομεθάνιο Διχλωροαιθένιο. Μεθυλοβρωμίδιο. τετραβρωμοαιθένιο. Τετραχλωροαιθάνιο. άλλα φυτοφάρμακα με βάση το χλώριο και τον φώσφορο. Πολυχλωριωμένες διφαινόλες, άλλες φαινόλες και νιτρίλια
Φυτοσταθεροποίηση	Αποδεδειγμένο για βαρέα μέταλλα σε δεξαμενές ορυχείων και αναμένεται για φαινόλες και χλωριωμένους διαλύτες (τετραχλωρομεθάνιο και τριχλωρομεθάνιο)
Φυτοδιέγερση	Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες BTEX (βενζόλιο, αιθυλοβενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλια). Άλλοι υδρογονάνθρακες πετρελαίου. Ατραζίνη. Άλαχλωρ. Πολυχλωριωμένο διφαινύλιο (PCB). Τετραχλωροαιθάνιο, τριχλωροαιθάνιο και άλλες οργανικές ενώσεις
Φυτοεπικύρωση	Χλωριωμένοι διαλύτες (τετραχλωροαιθάνιο, τριχλωρομεθάνιο και τετραχλωρομεθάνιο). Υδράργυρος και σελήνιο
Ριζοφιλτράρισμα	Βαρέα μέταλλα, οργανικά χημικά και ραδιονουκλίδια

Μερικοί από τους παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική πρόσληψη και κατανομή σε ζωντανά φυτά περιλαμβάνουν: (1) φυσικές και χημικές ιδιότητες της ένωσης (π.χ. υδατοδιαλυτότητα, πίεση ατμών, μοριακό βάρος και συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού, K_{ow}). (2) περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά (π.χ. θερμοκρασία, pH, οργανική ύλη και υγρασία εδάφους). (3) χαρακτηριστικά φυτού (π.χ. τύπος ριζικού συστήματος και τύπος ενζύμων). Μερικοί από τους μηχανισμούς που χρησιμοποιούνται από τα φυτά για τη διευκόλυνση της αποκατάστασης περιλαμβάνουν: φυτοεξαγωγή, φυτοαντλία, φυτοσταθεροποίηση, φυτομετατροπή / αποικοδόμηση, φυτοεπικύρωση και ριζοαποικοδόμηση, οι οποίοι περιγράφονται στις ακόλουθες ενότητες.

2.3.3.1 Φυτοεξαγωγή / Φυτοσυσσώρευση

Η φυτοεξαγωγή είναι η απομάκρυνση ενός ρύπου από το έδαφος, τα υπόγεια ύδατα ή τα επιφανειακά ύδατα από ζωντανά φυτά. Η φυτοσυσσώρευση εμφανίζεται όταν ο μολυντής

που προσλαμβάνεται από το φυτό δεν αποικοδομείται γρήγορα ή πλήρως, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση στο φυτό. Ορισμένα φυτά υπερσυσσωρεύουν μέταλλα (π.χ. νικέλιο, ψευδάργυρος, χαλκός, χρώμιο) και ραδιονουκλίδια. Η υπερσυσσώρευση βαρέων μετάλλων ορίζεται ως συσσώρευση περισσότερο από 0,1% κατά ξηρό βάρος σε φυτικό ιστό (0,01% για κάδμιο). Η υπερσυσσώρευση πιο κοινών στοιχείων όπως ο σίδηρος και το μαγγάνιο ορίζεται ως περισσότερο από το 1% του στοιχείου κατά ξηρό βάρος στον φυτικό ιστό (0,01% για το κάδμιο). Στη διαδικασία υπερσυσσώρευσης ρύπων [146], ορισμένα φυτά μπορούν να αποκαταστήσουν τα μολυσμένα εδάφη σε αποδεκτά επίπεδα.

Ορισμένα φυτά μπορούν να αναπτυχθούν σε μολυσμένες περιοχές και ανέχονται υπερσυσσώρευση μετάλλων και άλλων μολυσματικών ουσιών όπως το υπερχλωρικό [147]. Άλλα φυτά μπορεί να πεθάνουν ή να βιώσουν έντονο στρες υπό συνθήκες υπερσυσσώρευσης. Λιγότερο ανεκτά φυτά μπορούν ακόμη να χρησιμοποιηθούν σε περιοχές μόλυνσης και στη συνέχεια συλλέγονται και απορρίπτονται αφού αυτά τα φυτά έχουν συσσωρεύσει υπερβολικά τον μολυντή στο μέγιστο βαθμό. Τέτοιες καλλιέργειες μπορούν να αναφυτευτούν, εάν είναι απαραίτητο, για να ολοκληρωθεί αυτή η αποκατάσταση. Μια άλλη επιλογή είναι η ανάκτηση του ρύπου μετά τη συγκομιδή των φυτών [146,148-153]. Εάν ο στόχος αποκατάστασης είναι η συγκομιδή αφού αυτά τα φυτά συσσωρεύσουν έναν ρύπο, τότε είναι επιθυμητό τα επιλεγμένα φυτά να είναι σε θέση να μεταφέρουν το μολυσματικό παράγοντα από τη ρίζα πάνω από τον επίγειο ιστό, όπως είναι οι βλαστοί και τα φύλλα [154]. Εάν ο ρύπος παραμείνει στις ρίζες, η συγκομιδή για απόρριψη ή ανάκτηση μπορεί να είναι πιο δύσκολη.

2.3.3.2 Φυτοάντληση και έλεγχος ισορροπίας νερού

Η φυτοάντληση είναι ένας άλλος μηχανισμός που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ή την ελαχιστοποίηση της μετακίνησης μολυντών. Σε αυτήν την περίπτωση, τα φυτά χρησιμοποιούνται ως οργανικές «αντλίες» για να τραβήξουν μεγάλους όγκους μολυσμένου νερού ως μέρος της διαδικασίας διαπνοής. Το αποτέλεσμα είναι η μειωμένη μετανάστευση του ρύπου στα υπόγεια ύδατα, εκτός από την πιθανή πρόσληψη. Τα φυτά που μπορούν να απομακρύνουν μεγάλες ποσότητες νερού από το έδαφος είναι καλύτερα για το σκοπό αυτό. Για παράδειγμα, η ιτιά μπορεί να χρησιμοποιεί έως και 200 λίτρα νερού την ημέρα [155]. Τα φυτά που έχουν αυτά τα χαρακτηριστικά μπορεί να παρέχουν μια φθηνή εναλλακτική λύση σε μηχανικά συστήματα αντλίας και επεξεργασίας μολυσμένων υπόγειων υδάτων σε ρηχό υδροφόρο ορίζοντα [155,156].

2.3.3.3 Φυτοσταθεροποίηση

Η φυτοσταθεροποίηση είναι ένας άλλος μηχανισμός που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ελαχιστοποίηση της μετακίνησης μολυντών στα εδάφη. Αυτή η διαδικασία εκμεταλλεύεται την ικανότητα των ριζών των φυτών να μεταβάλλουν τις συνθήκες του εδάφους, όπως το pH και την υγρασία του εδάφους. Πολλά εξιδρώματα ρίζας προκαλούν καθίζηση μετάλλων, μειώνοντας έτσι τη βιοδιαθεσιμότητα. Ένα πλεονέκτημα αυτής της στρατηγικής έναντι της φυτοσυσσώρευσης είναι ότι δεν απαιτείται η διάθεση του μεταλλικού φορτωμένου υλικού. Επιλέγοντας και διατηρώντας την κατάλληλη κάλυψη φυτικών ειδών, σε συνδυασμό με τις κατάλληλες τροποποιήσεις του εδάφους, μπορεί να είναι δυνατή η σταθεροποίηση

ορισμένων μολυσματικών ουσιών (ιδιαίτερα των μετάλλων) στο έδαφος [157] και η μείωση της αλληλεπίδρασης αυτών των μολυσματικών ουσιών.

2.3.3.4 Φυτομετασχηματισμός / φυτοαποδόμηση

Ένας ρύπος μπορεί να απομακρυνθεί μέσω φυτοαποικοδόμησης ή φυτομετασχηματισμού με φυτικά ένζυμα ή συν-παράγοντες ενζύμου [158,159]. Οι Dec και Bollag [158] περιγράφουν φυτά που μπορούν να αποικοδομήσουν αρωματικούς δακτυλίους απουσία μικροοργανισμών. Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB) έχουν μεταβολιστεί από στείρους φυτικούς ιστούς. Οι φαινόλες έχουν υποβαθμιστεί από φυτά όπως το χρένο, η πατάτα (Solanum tuberosum) και το λευκό ραπανάκι (Raphanus sati us) που περιέχει υπεροξειδάση [158,160]. Τα λεύκα (Populus spp.) είναι ικανά να μετασχηματίζουν τριχλωροαιθυλένιο σε έδαφος και υπόγεια ύδατα [159,161]. Τα ένζυμα που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη φυτοθεραπεία περιλαμβάνουν: (1) δεαλογονάση (μετασχηματισμός χλωριωμένων ενώσεων), (2) υπεροξειδάση (μετασχηματισμός φαινολικών ενώσεων), (3) νιτροredουκτάση (μετασχηματισμός εκρηκτικών και άλλων νιτρικών ενώσεων), (4) νιτριλάση (μετασχηματισμός κυανωμένων αρωματικών ενώσεων), και (5) φωσφατάση (μετασχηματισμός οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων).

2.3.3.5 Φυτοεπικύρωση

Η φυτοεπικύρωση είναι ένας μηχανισμός με τον οποίο τα φυτά μετατρέπουν έναν ρύπο σε πτητική μορφή, απομακρύνοντάς τον έτσι από το έδαφος ή το νερό [162] σε μια μολυσμένη θέση. Για παράδειγμα, τα φυτά, πιθανώς σε συνδυασμό με μικροοργανισμούς, μπορούν να μετατρέψουν σελήνιο σε διμεθυλο σεληνίδιο. Το διμεθυλο σεληνίδιο είναι λιγότερο τοξική, πτητική μορφή σεληνίου. Η φυτοεπικύρωση μπορεί να είναι ένα χρήσιμο, φθηνό μέσο απομάκρυνσης του σεληνίου από τοποθεσίες μολυσμένες με απόβλητα σεληνίου υψηλής συγκέντρωσης. Παρομοίως, ορισμένα διαγονιδιακά φυτά (π.χ. Arabidopsis thaliana) έχουν μετατρέψει οργανικά και ανόργανα άλατα υδραργύρου στην πτητική, στοιχειακή μορφή [163].

2.3.3.6 Ριζοφιλτράρισμα

Το ριζοφιλτράρισμα είναι μια βιολογική θεραπεία μιας μολυσμένης περιοχής με αυξημένη βακτηριακή και μυκητιακή δραστηριότητα στη ριζόσφαιρα ορισμένων αγγειακών φυτών. Η ριζόσφαιρα είναι μια ζώνη αυξημένης μικροβιακής πυκνότητας και οξύτητας στη ρίζα / επιφάνεια, και περιγράφηκε αρχικά για τα όσπρια από τον Lorenz Hiltner το 1904 [164]. Τα φυτά και οι μικροοργανισμοί έχουν συχνά συμβιωτικές σχέσεις καθιστώντας τη ζώνη ρίζας ή τη ριζόσφαιρα μια περιοχή πολύ έντονης μικροβιακής δραστηριότητας [165-169]. Τα φυτά μπορούν να μετριάσουν το γεωχημικό περιβάλλον στη ριζόσφαιρα, παρέχοντας ιδανικές συνθήκες για τα βακτήρια και τους μύκητες να μεγαλώσουν ώστε να αποικοδομούν οργανικούς ρύπους. Τα φυτικά απορρίμματα και τα εξιδρώματα ρίζας παρέχουν θρεπτικά συστατικά όπως νιτρικά και φωσφορικά που μειώνουν ή εξαλείφουν την ανάγκη για δαπανηρά πρόσθετα λιπασμάτων. Οι ρίζες των φυτών διεισδύουν στο έδαφος, παρέχοντας ζώνες αερισμού και διεγείρουν αερόβια βιοαποικοδόμηση.

Πολλά φυτικά μόρια που απελευθερώνονται από τη ρίζα και η εξίδρωση μοιάζουν χημικά με τους κοινούς ρύπους και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συν-υποστρώματα. Για παράδειγμα, φαινολικές ουσίες που απελευθερώνονται από φυτά έχουν βρεθεί ότι διεγείρουν την ανάπτυξη βακτηρίων αποικοδόμησης PCB [170-173]. Πρόσφατες μελέτες έχουν περιγράψει αυξημένη αποικοδόμηση της πενταχλωροφαινόλης στην ριζόσφαιρα του χόρτου σίτου (Agropyron cristatum) [174], αυξημένη αρχική ανοργανοποίηση τασιενεργών σε πυρήνες φυτού εδάφους [175] και αυξημένη αποδόμηση του τριχλωροαιθανίου (TCE) σε εδάφη που συλλέγονται από τις ριζόσφαιρες. Οι Anderson και οι συνεργάτες του [165] παρέχουν μια ανασκόπηση της μικροβιακής αποδόμησης στη ριζόσφαιρα. Έτσι, η τρέχουσα έρευνα δείχνει ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ φυτών και μικροβίων εδάφους μπορεί να είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη βιολογική αποκατάσταση μολυσμένων εδαφών.

2.3.3.7 Συνδυασμένοι μηχανισμοί

Σε πολλές περιπτώσεις, η φυτοεξυγίανση περιλαμβάνει συνδυασμούς των μηχανισμών που περιγράφονται παραπάνω. Για παράδειγμα, η φυτοεξαγωγή και η φυτοεπικύρωση πιστώθηκαν με την απομάκρυνση της περίσσειας σεληνίου στο έδαφος [151]. Είναι πιθανό ότι και οι δύο διαδικασίες συμβαίνουν ταυτόχρονα. Η επεξεργασία του TCE σε υπόγεια ύδατα χρησιμοποιώντας λεύκες απαιτεί εκχύλιση του υπόγειου νερού από το φυτό (φυτοεξαγωγή) που επίσης θα αποικοδομήσει το TCE (φυτοαποικοδόμηση) μέσα στο φυτό. Ένα άλλο παράδειγμα είναι η αποικοδόμηση των PCB από φυτικά κύτταρα [176], καθώς και από μικροοργανισμούς που διεγείρονται από φυτά [170,172,173,177], δημιουργώντας την ευκαιρία να συνδυαστεί η φυτοαποδόμηση και η ριζοαποικοδόμηση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Προσομοίωση μοντέλου παραγωγής και εκμετάλλευσης βιοελαίου

3.1: Εισαγωγή στα υπολογιστικά μοντέλα πυρόλυσης και ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας

Η προσομοίωση της διεργασίας πυρόλυσης και ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας μπορεί να γίνει με μοντέλα μηδενικής διάστασης (0-D), μίας διάστασης (1-D) ή και δύο διαστάσεων (2-D). Η διαφορά τους έγκειται στο ότι τα μοντέλα μιας ή δύο διαστάσεων λαμβάνουν υπ' όψη τους τόσο τις χημικές αντιδράσεις όσο και τα φαινόμενα ρευστοδυναμικής και μεταφοράς θερμότητας σε μία ή δύο διαστάσεις αντίστοιχα, οπότε προσδίδουν μεγαλύτερη ακρίβεια και περιέχουν περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την αεριοποίηση. Ωστόσο, τα μοντέλα μηδενικής διάστασης, λόγω της απλότητάς τους, αποτελούν ένα χρήσιμο εργαλείο για την πρόβλεψη των λειτουργικών παραμέτρων και κυρίως του βαθμού απόδοσης ενός μοντέλου αεριοποίησης, χωρίς ιδιαίτερα σημαντικά σφάλματα [178]. Έτσι, για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας, επιλέγεται το 0-D μοντέλο, το οποίο αναπτύσσεται στο υπολογιστικό πακέτο Aspen Plus V8.8. Το λογισμικό αυτό παρέχει τη δυνατότητα εύκολης μοντελοποίησης και προσομοίωσης διαφόρων χημικών διεργασιών (π.χ καύσης) και την επίλυση των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας τους [179].

Το Aspen Plus [180] είναι ένα ολοκληρωμένο σύστημα μοντελοποίησης χημικών διεργασιών, το οποίο χρησιμοποιείται τόσο από την ακαδημία όσο και από τη βιομηχανία, για σχεδιασμό, προσομοίωση, βελτίωση και βελτιστοποίηση διεργασιών. Το Aspen Plus [180] διαθέτει προηγμένες και αποκλειστικές λειτουργίες, όπως λεπτομερή σχεδίαση εναλλάκτη θερμότητας, δυναμική προσομοίωση, μοντελοποίηση διεργασιών. Διαθέτει επίσης ορισμένα μοντέλα που μπορεί κάποιος να χρησιμοποιήσει τις δικές του εξισώσεις, αν δεν ικανοποιείται από τις υπάρχουσες επιλογές του Aspen.

Στην παρούσα εργασία, έγινε προσπάθεια προσομοίωσης της πυρόλυσης και της ταχείας πυρόλυσης μιας λιγνοκυτταρινικής πρώτης ύλης βιομάζας μέσω του Aspen Plus. Η περιγραφή της πυρόλυσης ακολουθεί προσέγγιση, μη στοιχειομετρική, με ανισορροπία, δηλαδή δεν προσδιορίζεται συγκεκριμένη αντίδραση [181].

Σε αντίθεση με άλλες εργασίες, οι οποίες εφαρμόζουν τον αντιδραστήρα πυρόλυσης ως μαύρο κουτί (black box) που δίνει μια εκ των προτέρων καθορισμένη σύνθεση προϊόντος πυρόλυσης, η χρήση μιας προσέγγισης ισορροπίας επιτρέπει μια πραγματικά άμεση προσομοίωση, η οποία εκτιμά τις αποδόσεις και τις συνθέσεις των προϊόντων πυρόλυσης ανάλογα με τις συνθήκες του αντιδραστήρα. Το Aspen Plus διαθέτει την επιλογή να χρησιμοποιηθεί μια προσέγγιση που βασίζεται σε εξίσωση σε ορισμένες από τις διεργασίες της, η οποία επιτρέπει την εύκολη χρήση του σχεδιασμού [182].

3.2: Παραδοχές υπολογιστικών μοντέλων

Για την ανάπτυξη των υπολογιστικών μοντέλων, έγιναν οι παρακάτω παραδοχές, οι οποίες προκύπτουν από την υπάρχουσα βιβλιογραφία σχετικά με την πυρόλυση και ταχεία πυρόλυση βιομάζας στο Aspen Plus:

- Κάθε σύστημα εξετάζεται σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας και κάθε μπλοκ θεωρείται ισοθερμοκρασιακό.
- Τα παραγόμενα αέρια αποτελούνται από τις παρακάτω ενώσεις: H_2, CO, CO_2 ,CH_4, και H_2O.
- Η κατανομή των στοιχείων εντός του αντιδραστήρα είναι ομοιόμορφη.
- Δεν γίνεται χρήση εξισώσεων ρευστοδυναμικής.
- Το εξανθράκωμα (char) αποτελείται από στοιχειακό άνθρακα και τέφρα
- Δεν εξετάζονται οι αντιδράσεις του θείου(S) και του αζώτου(N_2)
- Ο χρόνος παραμονής των διαφόρων ουσιών εντός του αντιδραστήρα είναι αρκετός ώστε όλες οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα να έχουν φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας.
- Η πίεση στην οποία εξετάζεται η διεργασία είναι 1 atm.
- Η αρχική θερμοκρασία της βιομάζας είναι 25 ^oC
- Η καταστατική εξίσωση για την εύρεση των ιδιοτήτων του συστήματος είναι η Peng-Robinson.
- Η κατώτερη θερμογόνος ικανότητα του αερίου σύνθεσης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$LHV_{syngas} = \frac{\left(30 \cdot X_{CO} + 25.7 \cdot X_{H_2} + 85.4 \cdot X_{CH_4}\right) * 4.2}{1000} \ (MJ/Nm^3),$$

  όπου X_i είναι τα κλάσματα όγκου των CO, H_2, CH_4 στο ξηρό αέριο σύνθεσης [183]
- Θεωρείται τέλεια ανάμιξη και ομοιόμορφη θερμοκρασία σε κάθε μπλοκ.
- Οι κατευθύνσεις των αντιδράσεων και ο σχηματισμός ενδιάμεσων προϊόντων δεν λαμβάνονται υπόψη.

3.3: Μοντέλο προσομοίωσης πυρόλυσης της βιομάζας

3.3.1: Διάγραμμα ροής και ανάλυση λιγνοκυτταρινικής βιομάζας

Η ακόλουθη προσομοίωση της πυρόλυσης μιας λιγνοκυτταρινικής βιομάζας έγινε μέσω του Aspen Plus. Η περιγραφή της πυρόλυσης ακολουθεί προσέγγιση που δεν βασίζεται σε

ανισορροβιακή, μη στοιχειομετρική προσέγγιση, δηλαδή δεν προσδιορίζεται συγκεκριμένη αντίδραση. Εκτός από την πυρόλυση, ένας αριθμός στοιχειωδών βημάτων αναγνωρίζονται και αντιπροσωπεύονται ως μπλοκ μοντέλου για απλοποιημένη προσομοίωση διεργασιών [181].

Η πυρόλυση της βιομάζας είναι μια διεργασία πολλών βημάτων. Πρέπει πρώτα η βιομάζα που εισέρχεται στο σύστημα να αποσυντεθεί στα χημικά στοιχεία που την απαρτίζουν. Στη συνέχεια να περάσει στον αντιδραστήρα πυρόλυσης όπου με τη βοήθεια ενός αδρανούς αερίου θα γίνει η πυρόλυση. Κατόπιν, περνά από κυκλώνα διαχωρισμού των αέριων προϊόντων και του εξανθρακώματος (char) μέχρι να καταλήξει σε εναλλάκτες που πραγματοποιείται συμπύκνωση και τέλος να χωριστεί σε υγρό και αέριο βιοκαύσιμο.

Η παραπάνω διαδικασία έγινε για ένα εύρος θερμοκρασιών (250-500 ^{0}C) ώστε να γίνει καλύτερη σύγκριση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων για τύπου βιομάζας λιγνοκυτταρίνης, αλλά και για να υπάρχει ένας έμμεσος τρόπος αξιολόγησης των αποτελεσμάτων για τα δύο είδη βιομάζας που εξετάζονται και αναφέρονται στη συνέχεια.

Το μοντέλο αυτό της πυρόλυσης δοκιμάστηκε σε λιγνοκυτταρινική βιομάζα με παροχή 50 kg/h μαζί με ένα αδρανές αέριο παροχής 0,5 kg/min προτού εφαρμοστεί στις εξεταζόμενες βιομάζες φυτοεξυγίανσης που θα αναφερθούν παρακάτω. Η βιομάζα αυτή έχει συγκεκριμένη στοιχειακή, προσεγγιστική και θειική ανάλυση όπως φαίνεται πιο κάτω.

Πίνακας 5. Στοιχειακή ανάλυση πυρόλυσης λιγνοκυτταρινικής βιομάζας [181]

Στοιχειακή ανάλυση	Κ.β. % ξηρής βιομάζας
Συστατικό	βιομάζα λιγνοκυτταρίνης
C	47,67
H	6,86
N	0,13
Cl	0
S	0,01
O	43,98

Πίνακας 6. Προσεγγιστική ανάλυση πυρόλυσης λιγνοκυτταρινικής βιομάζας [181]

Προσεγγιστική ανάλυση	Κ.β. % ξηρής βιομάζας
Συστατικό (%)	βιομάζα λιγνοκυτταρίνης

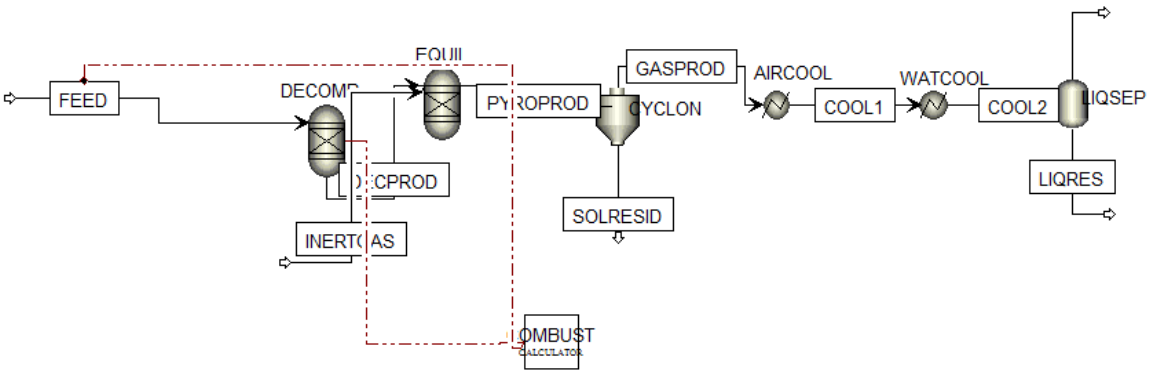
Moisture	7,86
Volatiles	84,71
Fixed C	13,94
Ash	1,35

Πίνακας 7. Θειική ανάλυση πυρόλυσης λιγνοκυτταρινικής βιομάζας [181]

Θειική ανάλυση	
	Κ.β. % ξηρής βιομάζας
Συστατικό (%)	βιομάζα λιγνοκυτταρίνης
Pyritic S	0,0033
Sulfate S	0,0033
Organic S	0,0034

Το μοντέλο που χρησιμοποιείται σε αυτή την εργασία έχει αναπτυχθεί από τους A.Visconti, M. Miccio, D. Juchelková [181].

Στο *Σχήμα 18* παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της προσομοίωσης πυρόλυσης βιομάζας, καθώς και τα blocks του Aspen Plus, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για να προσομοιώσουν την πυρόλυση της βιομάζας.



Σχήμα 18. Διάγραμμα ροής προσομοίωσης πυρόλυσης βιομάζας με χρήση του λογισμικού Aspen Plus V.8.8

Η βιομάζα ορίζεται ως ένα μη «συμβατικό στερεό» (που δεν αντιστοιχεί δηλαδή σε συγκεκριμένου τύπου - non conventional) και το μοντέλο ενθαλπίας που επιλέχθηκε ήταν «μοντέλο ενθαλπίας άνθρακα» (HCOALGEN) και το μοντέλο πυκνότητας ήταν «μοντέλο

πυκνότητας άνθρακα, με βάση τη συσχέτιση IGT» (DCOALIGT). Όμοια και για την τέφρα. Το πρώτο μπλοκ, που ονομάζεται DECOMP (RYield), είναι ένας αντιδραστήρας που παίρνει ως είσοδο την αποξηραμένη βιομάζα, που ονομάζεται FEED παροχής 50 kg/h. Αυτό το μπλοκ απαιτεί να αρχικοποιούνται οι αποδόσεις των προϊόντων ανά μονάδα μάζας της συνολικής τροφοδοσίας. Επιπλέον, προβλέπει την αποσύνθεση, σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, της πρώτης ύλης σε συστατικά αναφοράς που είναι: C (σταθερός άνθρακας), τέφρα, H2O, H2, Cl2, S, O2 και N2. Αυτή η στοιχειακή αποσύνθεση της βιομάζας είναι απαραίτητη για τη διαδικασία της πυρόλυσης επειδή η βιομάζα δηλώνεται στο Aspen Plus ως μη συμβατική ουσία, με αποτέλεσμα να μη μπορεί να εισαχθεί σε χημικές αντιδράσεις.

Για το μπλοκ DECOMP (RYield), μια εξωτερική διεργασία FORTRAN πραγματοποιεί υπολογισμούς ισορροπίας μάζας και παρέχει τις σωστές τιμές ως εξόδους που κατόπιν εισάγονται στον αντιδραστήρα ισορροπίας όπου και λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις πυρόλυσης.

Το δεύτερο μπλοκ, το οποίο ολοκληρώνει την ενότητα πυρόλυσης, είναι ένας αντιδραστήρας Gibbs (αντιδραστήρας προσδιορισμού χημικής ισορροπίας με μέοθοδο ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs του μείγματος) που ονομάζεται EQUIL με τη βοήθεια αδρανούς αερίου INERTGAS παροχής 0,5 kg/min. Αυτό το μπλοκ εισάγει την αποσυντιθέμενη βιομάζα και την τροφοδοσία αδρανούς αερίου, που ονομάζονται αντίστοιχα DECPROD και INERTGAS. Ο αντιδραστήρας χρησιμοποιεί ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας του αντιδραστήρα Gibbs για τον υπολογισμό της θερμοδυναμικής ισορροπίας και δεν απαιτεί στοιχειομετρία αντίδρασης. Τα κριτήρια για θερμοδυναμική ισορροπία επιβεβαιώνουν ότι ένα ισοθερμικό και ισοβαρικό χημικό σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία όταν ελαχιστοποιείται η ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Η ελαχιστοποίηση επιτυγχάνεται με την επίλυση ενός μη γραμμικού περιορισμένου προβλήματος [184]. Στο πλαίσιο αυτής της προσομοίωσης, ο αντιδραστήρας Gibbs λαμβάνει ως είσοδο τα στοιχεία αναφοράς που προέρχονται από τον αντιδραστήρα Yield και το αδρανές αέριο και, ελαχιστοποιώντας την ελεύθερη ενέργεια Gibbs, υπολογίζει την ταυτόχρονη φάση και χημική ισορροπία σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Ως έξοδος, υπάρχουν τα είδη που έχουν καθοριστεί στον αντιδραστήρα Gibbs ως «πιθανά προϊόντα». Τα χαρακτηριστικά και ο ρόλος των παραπάνω αντιδραστήρων συνοψίζονται στον πίνακα 8

Πίνακας 8. Χαρακτηριστικά και ρόλος χρησιμοποιούμενων μοντέλων αντιδραστήρων του Aspen Plus

Τύπος block του Aspen Plus	Περιγραφή	Προσομοιωμένη διεργασία αεριοποίησης
RYield	Χρήση για άγνωστη στοιχειομετρία και χημική κινητική και για γνωστά γραμμομοριακά κλάσματα	Αποσύνθεση

	στο τέλος των αντιδράσεων	
RGibbs	Μείωση ελεύθερης ενέργειας Gibbs, χρήση για γνωστή στοιχειομετρία και για συγκεκριμένη πίεση κ' θερμοκρασία	Πυρόλυση/Οξείδωση και Αναγωγή

Το παραγόμενο προϊόν από τις παραπάνω διεργασίες, διέρχεται από ένα μπλοκ κυκλώνα (CYCLONE) με σκοπό τον διαχωρισμό του σε αέρια προϊόντα και εξανθράκωμα και στη συνέχεια ψύχεται πρώτα από έναν εναλλάκτη αέρα (AIRCOOL) και μετά από έναν εναλλάκτη νερού (WATCOOL). Τέλος, διαχωρίζεται σε δύο ρεύματα (LIQSEP), αυτό του αερίου και αυτό του υγρού βιοκαυσίμου.

Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν είναι οι ακόλουθες:

- $C_{(s)} + 2H_2 \leftrightarrow CH_4, \quad \Delta H = -75\ kJ/mol \quad (R-1)$
- $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2, \quad \Delta H = +205{,}8\ kJ/mol \quad (R-2)$
- $C_{(s)} + CO_2 \leftrightarrow 2\,CO, \quad \Delta H = +172{,}5\ kJ/mol \quad (R-3)$
- $C_{(s)} + H_2O \leftrightarrow CO + H_2, \quad \Delta H = +131{,}3\ kJ/mol \quad (R-4)$

Η πρώτη αντίδραση περιγράφει την παραγωγή CH4 από γραφίτη άνθρακα και H2. Η δεύτερη αντίδραση «αναμόρφωσης ατμού» [227], ξεκινώντας από μεθάνιο και νερό, αποδίδει μονοξείδιο του άνθρακα και μοριακό υδρογόνο. Η τρίτη αντίδραση, δηλαδή η «ισορροπία του Boudouard» [228], περιγράφει την ισορροπία μεταξύ CO και CO2 παρουσία γραφίτη άνθρακα. Η τελευταία εξίσωση είναι γνωστή ως «ετερογενής αντίδραση αερίου νερού» [229]. Συγκεκριμένα, είναι όλες ενδοθερμικές αντιδράσεις και έτσι ευνοούνται από υψηλότερες θερμοκρασίες. Καταναλώνουν CH4, CO2 και H2O για να δώσουν CO και H2.

Παρακάτω συνοπτικά παρουσιάζονται τα μπλοκ και οι ροές του διαγράμματος ροής

Πίνακας 9. Δεδομένα εισαγωγής στο Aspen Plus για πυρόλυση

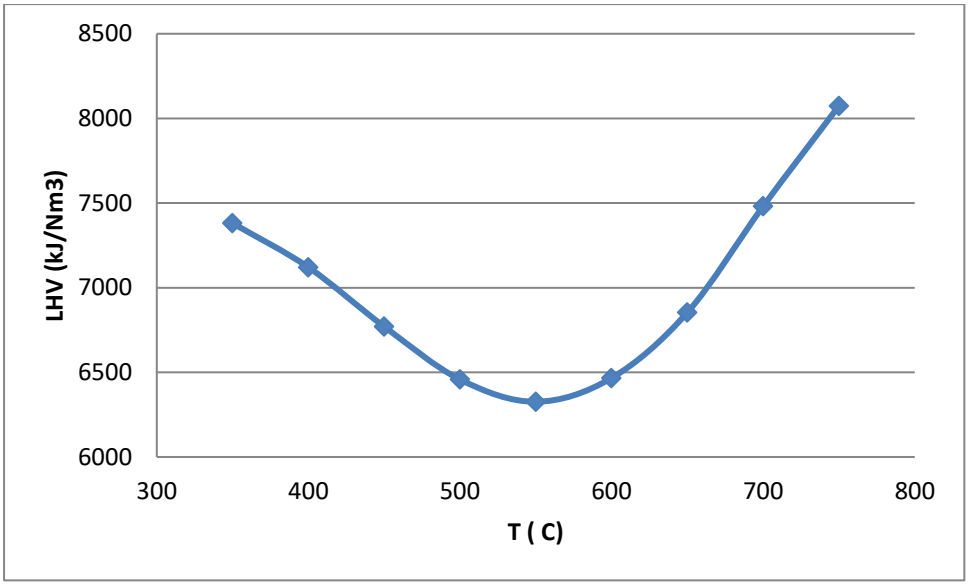
Μπλοκ	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)	Άλλες πληροφορίες
DECOMP	500	1	
EQUIL	500	1	
CYCLONE	500	1	
AIRCOOL	300	1	

WATCOOL	40	1
LIQSEP	40	1

Ρεύματα	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)	Παροχή	Σύνθεση Mole	Άλλες πληροφορίες
FEED	25	1	50 kg/h	Βλέπε prox. και ult. ανάλυση	Μέγεθος μέχρι 20 mm
INERTGAS	25	1	0,5 kg/min	99% N2 1% O2	

3.3.2: Διαγράμματα λιγνοκυτταρινικής βιομάζας

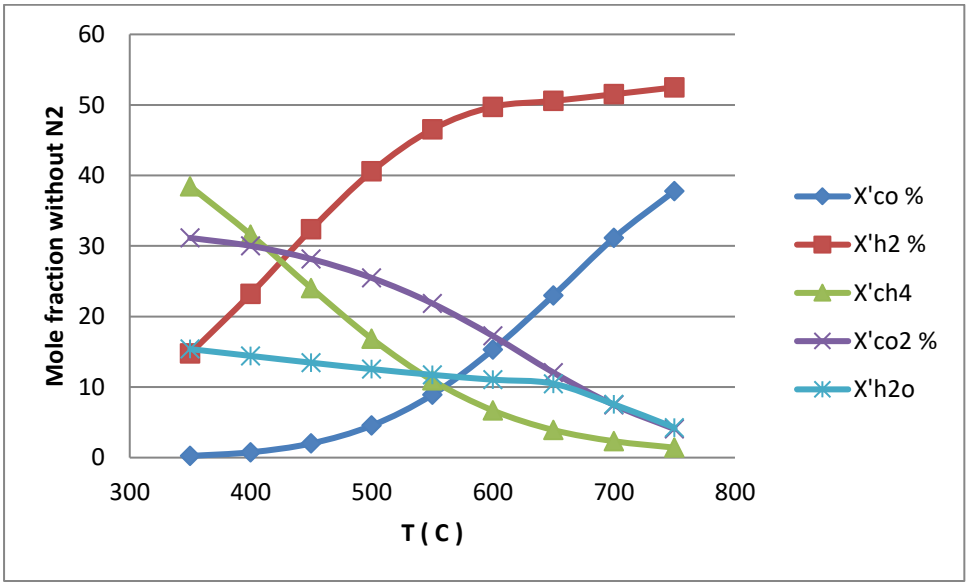
Από το παραπάνω μοντέλο υπολογίστηκαν και καταγράφηκαν τα γραμμομοριακά κλάσματα των CO, H_2, CH_4, CO_2, H_2O και N_2 και υπολογίστηκε η κατώτερη θερμογόνος δύναμη (LHV). Τα αποτελέσματα, λαμβάνοντας ως είσοδο την ανάλυση της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας που αναλύθηκε παραπάνω, για εύρος θερμοκρασιών 250 – 500 ^{0}C αποτυπώνονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 19. Κατώτερη θερμογόνος δύναμη αερίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης

Ωστόσο, για την αποτύπωση των διαγραμμάτων των γραμμομοριακών κλασμάτων πρέπει να υπολογιστούν σε σύσταση δίχως άζωτο. Πρέπει, δηλαδή, να αναχθούν σε νέα σύσταση άνευ αζώτου.

Τα παραπάνω δεδομένα για τα γραμμομοριακά κλάσματα μετουσιώνονται στο παρακάτω αναλυτικό διάγραμμα.



Σχήμα 20. Γραμμομοριακά κλάσματα H2, CO, CO2, CH4 και H2O στο αέριο προϊόν ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας πυρόλυσης

3.3.3: Ανάλυση εξεταζόμενων βιομαζών και διαγράμματα πυρόλυσης

Σε αυτή την εργασία εξετάστηκαν δύο διαφορετικές βιομάζες καλαμοειδής φάλαρη (RCG) και μίσχανθος (MC). Η κάθε μια με ξεχωριστή προσεγγιστική, στοιχειακή και θειική ανάλυση. Στον παρακάτω 10 πίνακα παρουσιάζονται διεξοδικά αυτές οι αναλύσεις.

Πίνακας 10. Στοιχειακή ανάλυση πυρόλυσης

Στοιχειακή ανάλυση		
	Κ.β. % ξηρής βιομάζας	
Συστατικό (%)	Reed Canary Grass	Miscanthus
C	40,85	44,24
H	5,32	5,4
N	0,64	0,52
Cl	0	0

S	0,09	0,1
O	37,73	38,66

Πίνακας 11. Προσεγγιστική ανάλυση πυρόλυσης

Προσεγγιστική ανάλυση		
	Κ.β. % ξηρής βιομάζας	
Συστατικό (%)	Reed Canary Grass	Miscanthus
Moisture	8,2	8,4
Volatiles	69,68	84
Fixed C	15,33	5,1
Ash	6,79	2,5

Πίνακας 12. Θειική ανάλυση πυρόλυσης

Θειική ανάλυση		
	Κ.β. % ξηρής βιομάζας	
Συστατικό (%)	Reed Canary Grass	Miscanthus
Pyritic S	0,03	0,03
Sulfate S	0,03	0,03
Organic S	0,03	0,04

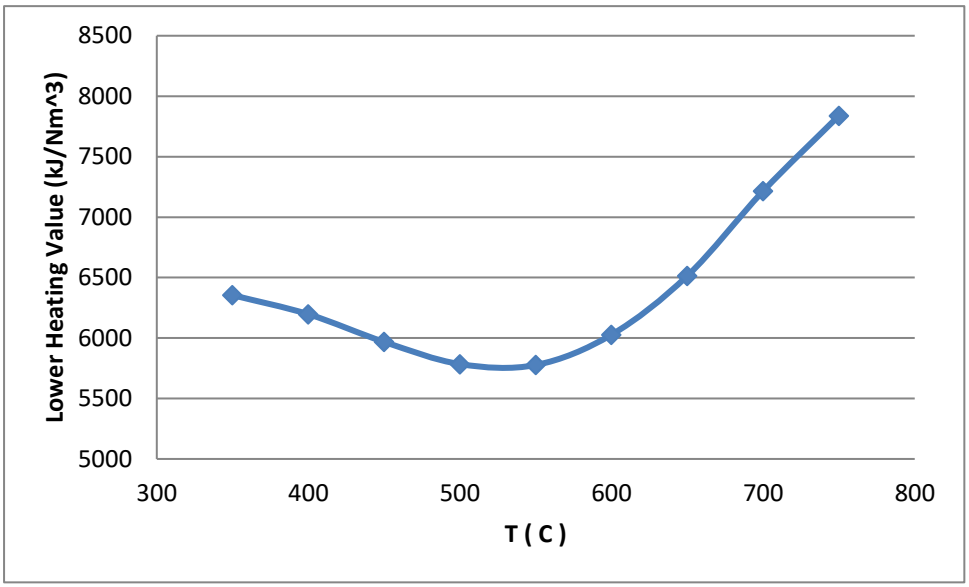
Για τη βιομάζα **Καλαμοειδούς Φάλαρης** προκύπτουν όμοια τα παρακάτω διαγράμματα:

Στο διάγραμμα κατώτερης θερμογόνου δύναμης (LHV) παρατηρείται η ελάχιστη τιμή γύρω στους 500 με 550 ^{0}C η οποία είναι 6450 kJ/Nm^3 και η μέγιστη τιμή των 7900 kL/Nm^3 στους 750 ^{0}C. Παρατηρείται δηλαδή, ότι στους 750 ^{0}C φτάνει τη μέγιστη τιμή του η κατώτερη θερμογόνος δύναμη, αποτέλεσμα λογικό μια και όπως φαίνεται στο διάγραμμα γραμμομοριακών κλασμάτων σε αυτή τη θερμοκρασία μεγιστοποιείται η παραγωγή CO και H_2 που συμβάλουν άμεσα στην αύξηση του LHV.

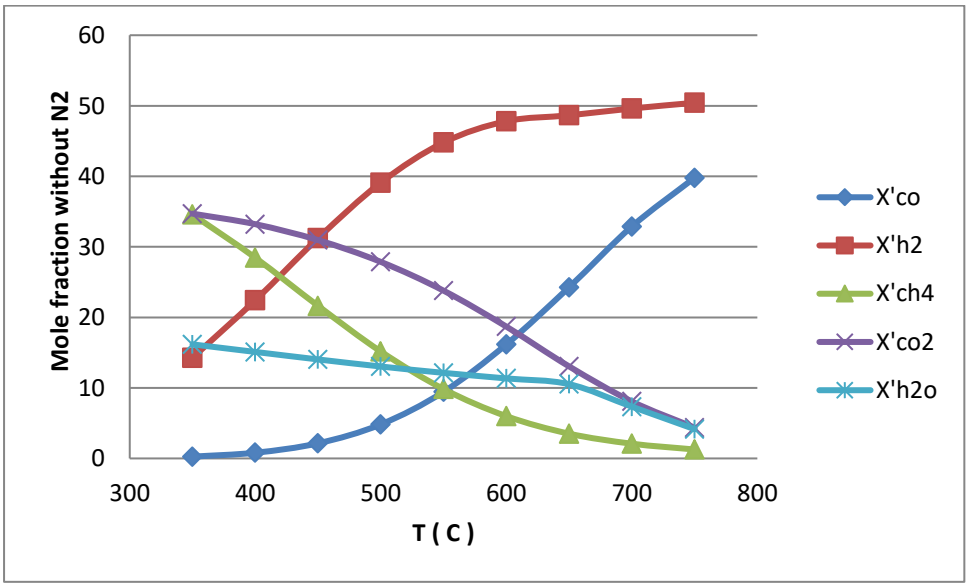
Στο διάγραμμα γραμμομοριακών κλασμάτων παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της διεργασίας, τόσο αυξάνεται η συγκέντρωση των CO και H_2. Επίσης, μειώνεται η συγκέντρωση των CO_2, CH_4 και H_2O. Όπως εξηγήθηκε στην παράγραφο 3.3.1,

κάτω από τις κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, καταναλώνεται CH_4, CO_2 και H_2O για να δώσουν CO και H_2. Συνεπώς επιβεβαιώνεται από τη θεωρία.

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα δεδομένα που παρουσιάζουν τα διαγράμματα αφορούν τυπικές τιμές αερίου σύνθεσης (syngas) [181]. Επομένως μπορεί να γίνει ποιοτική σύγκριση και αξιολόγηση αυτών.



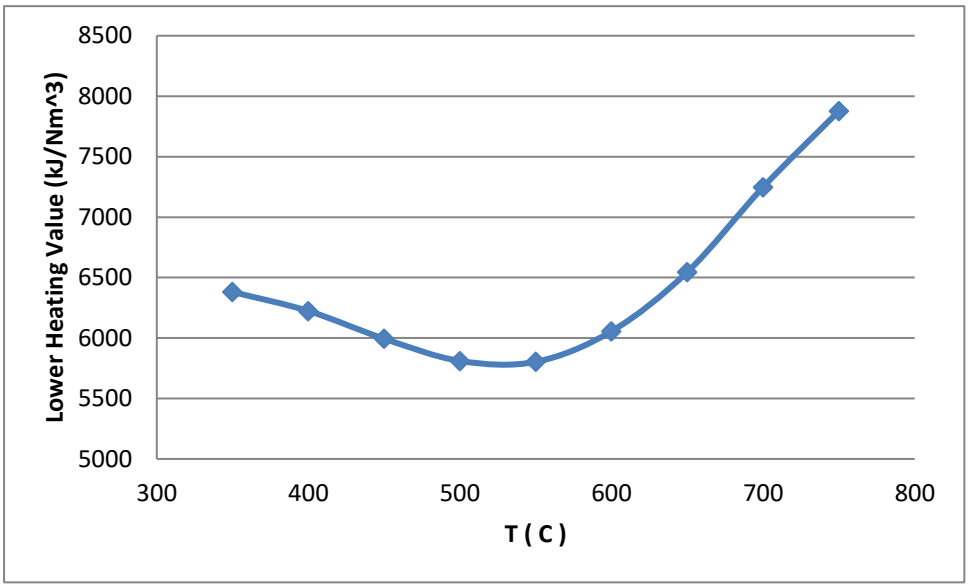
Σχήμα 21. Κατώτερη θερμογόνος δύναμη αερίου για τη βιομάζα Reed Canary Grass ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης



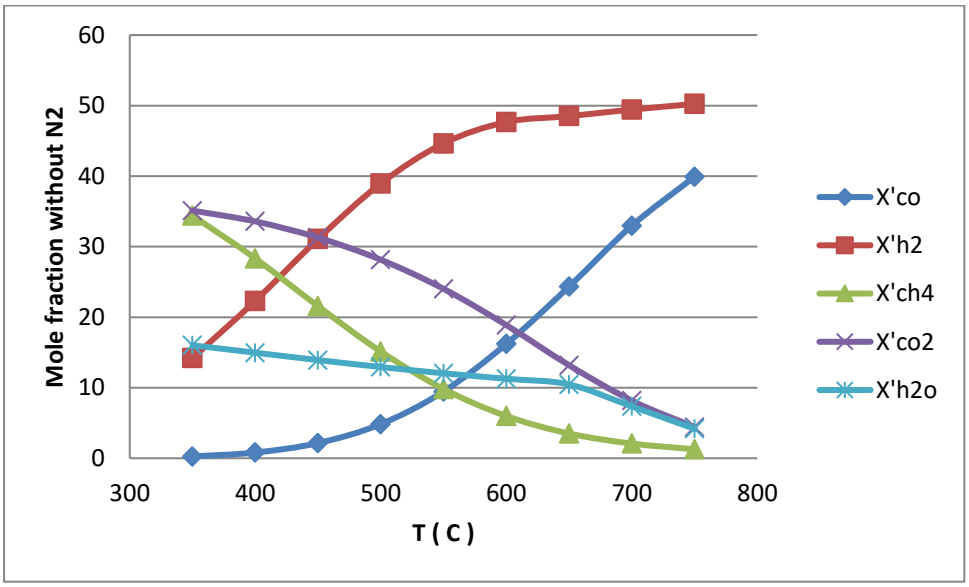
Σχήμα 22. Γραμμομοριακά κλάσματα H2, CO, CO2, CH4 και H2O στο αέριο προϊόν για τη βιομάζα Reed Canary Grass ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας πυρόλυσης

Για τη βιομάζα **Μίσχανθου** προκύπτουν όμοια τα παρακάτω διαγράμματα:

Παρατηρείται ότι τα διαγράμματα του μίσχανθου έχουν ίδια μορφή με αυτά της καλαμοειδούς φάλαρης. Ισχύουν δηλαδή οι ίδιες παρατηρήσεις τόσο για το διάγραμμα κατώτερης θερμογόνου δύναμης, όσο και για το διάγραμμα γραμμομοριακών συγκεντρώσεων των στοιχείων.



Σχήμα 23. Κατώτερη θερμογόνος δύναμη αερίου για τη βιομάζα Miscanthus ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης



Σχήμα 24. Γραμμομοριακά κλάσματα H2, CO, CO2, CH4 και H2O στο αέριο προϊόν για τη βιομάζα Miscanthus ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας πυρόλυσης

3.4: Μοντέλο προσομοίωσης ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας

3.4.1: Διάγραμμα ροής και ανάλυση βιομάζας υπολείμματος ζαχαροκάλαμου

Η ταχεία πυρόλυση της βιομάζας είναι μια διεργασία πολλών βημάτων. Πρέπει πρώτα η βιομάζα που εισέρχεται στο σύστημα να αποσυντεθεί στα χημικά στοιχεία που την απαρτίζουν. Στη συνέχεια να περάσει στον κυκλώνα από όπου φιλτράρονται τα στοιχεία που θα οδηγηθούν στον αντιδραστήρα ταχείας πυρόλυσης. Κατόπιν, γίνεται η ταχεία πυρόλυση των στοιχείων από όπου τα προϊόντα αυτής της θερμικής διεργασίας καταλήγουν σε εναλλάκτη ψύξης και τέλος να χωρίζονται σε υγρό και αέριο βιοκαύσιμο.

Η παραπάνω διαδικασία έγινε για ένα εύρος θερμοκρασιών (250-500 ^{0}C) ώστε να γίνει καλύτερη σύγκριση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων για βιομάζα υπολείμματος ζαχαροκάλαμου, αλλά και πιο καλή πιστότητα αποτελεσμάτων για τα τρία είδη βιομάζας που εξετάζονται. Πρέπει να σημειωθεί ότι έγιναν οι ίδιες παραδοχές με αυτές του μοντέλου της πυρόλυσης.

Το μοντέλο αυτό της ταχείας πυρόλυσης δοκιμάστηκε σε βιομάζα υπολείμματος ζαχαροκάλαμου προτού εφαρμοστεί στις εξεταζόμενες βιομάζες. Η βιομάζα αυτή έχει συγκεκριμένη στοιχειακή, προσεγγιστική και θειική ανάλυση όπως φαίνεται πιο κάτω.

Πίνακας 13. Στοιχειακή ανάλυση ταχείας πυρόλυσης βιομάζας υπολείμματος ζαχαροκάλαμου

Στοιχειακή ανάλυση	
	Κ.β. % ξηρής βιομάζας
Συστατικό (%)	Βιομάζα υπολείμματος ζαχαροκάλαμου
C	37,01
H	5,32
N	0,44
Cl	0
S	0,47
O	43,25

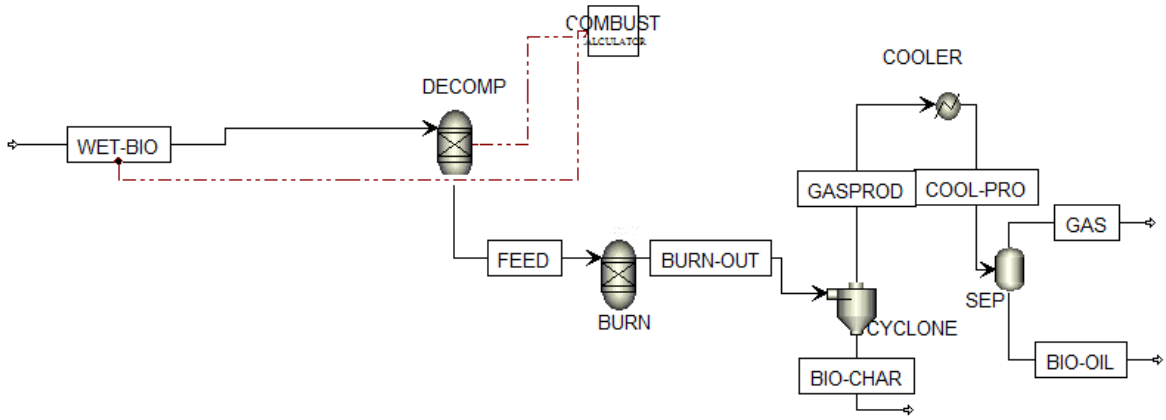
Πίνακας 14. Προσεγγιστική ανάλυση ταχείας πυρόλυσης βιομάζας υπολείμματος ζαχαροκάλαμου

Προσεγγιστική ανάλυση	
	Κ.β. % ξηρής βιομάζας
Συστατικό (%)	βιομάζα υπολείμματος ζαχαροκάλαμου
Moisture	10
Volatiles	88,87
Fixed C	1,14
Ash	10

Πίνακας 15. Θειική ανάλυση ταχείας πυρόλυσης βιομάζας υπολείμματος ζαχαροκάλαμου

Θειική ανάλυση	
	Κ.β. % ξηρής βιομάζας
Συστατικό (%)	βιομάζα υπολείμματος ζαχαροκάλαμου
Pyritic S	0,156
Sulfate S	0,157
Organic S	0,157

Το μοντέλο που χρησιμοποιείται σε αυτή την εργασία έχει αναπτυχθεί από τους Nahieh T. Miranda, Rubens Maciel Filho, Maria Regina W. Maciel [185].



Σχήμα 25. Διάγραμμα ροής προσομοίωσης ταχείας πυρόλυσης βιομάζας με χρήση του λογισμικού Aspen Plus V.8.8

Στην παραπάνω διάταξη η ροή WET-BIOM είναι 2 kg / h. Ορίζεται ως Unconventional και το μοντέλο ενθαλπίας που επιλέχθηκε ήταν «μοντέλο ενθαλπίας άνθρακα» (HCOALGEN) και το μοντέλο πυκνότητας ήταν «μοντέλο πυκνότητας άνθρακα, με βάση τη συσχέτιση IGT» (DCOALIGT). Όμοια και για την τέφρα. Η διαδικασία ταχείας πυρόλυσης χρησιμοποιεί τα μπλοκ DECOMP, CYCLONE και BURN. Το DECOMP (RYield) μετατρέπει τη μη συμβατική ροή DRY-BIOM σε συμβατική αποδομώντας την ξηρή βιομάζα (FEED). Το μπλοκ DECOMP διαμόρφωσε τις αποδόσεις από ένα μπλοκ Calculator COMBUST, το οποίο χρησιμοποιεί τα αποτελέσματα της τελικής ανάλυσης της βιομάζας. Το επόμενο μπλοκ, το CYCLONE, διαχωρίζει το βιοεξανθράκωμα από τα αέρια. Το μπλοκ BURN (RGibbs) εκτελεί την ταχεία πυρόλυση του BURN-IN. Το μπλοκ BURN παράγει τη ροή BURN-OUT, η οποία πρέπει να εισέλθει στο COOLER για να ανακτήσει υγρά από τη διαδικασία συμπύκνωσης. Μετά την ψύξη, το μπλοκ SEP (FLASH2) διαχωρίζει τα υγρά (βιοέλαιο) και τα αέρια.

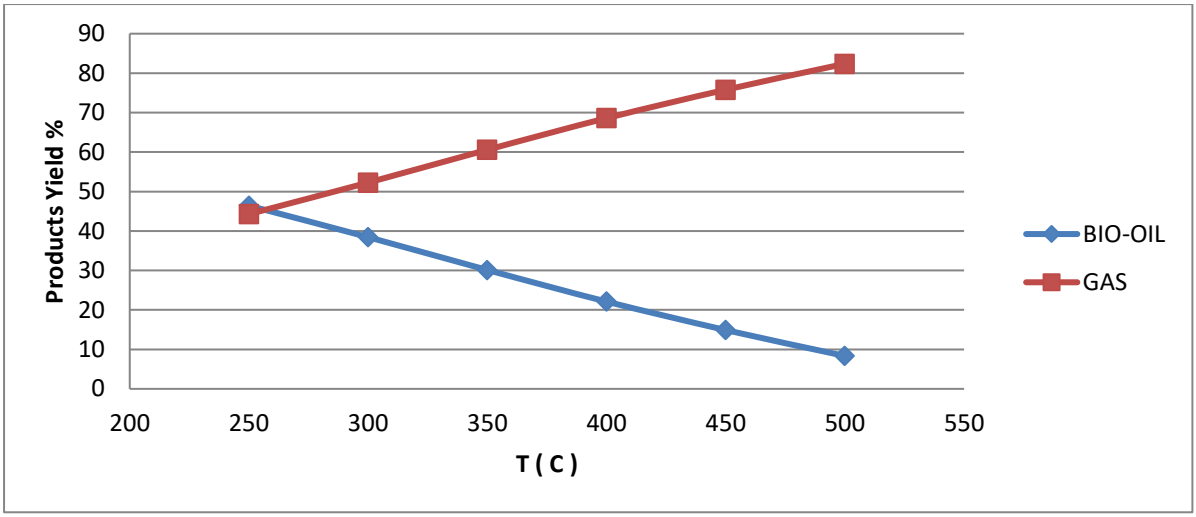
Συνοπτικά παρουσιάζονται τα μπλοκ και οι ροές του διαγράμματος ροής

Πίνακας 16. Δεδομένα εισαγωγής στο Aspen Plus για ταχεία πυρόλυση

Μπλοκ	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)			Άλλες πληροφορίες
DECOMP	200	1			
CYCLONE	200	1			
BURN	500	1			
COOLER	50	1			
SEP	50	1			
Ρεύματα	**Θερμοκρασία (°C)**	**Πίεση (bar)**	**Παροχή (kg/h)**	**Σύνθεση Mole**	**Άλλες πληροφορίες**
WET-BIOM	25	1	2	Βλέπε prox. και ult. ανάλυση	Μέγεθος μέχρι 20 mm

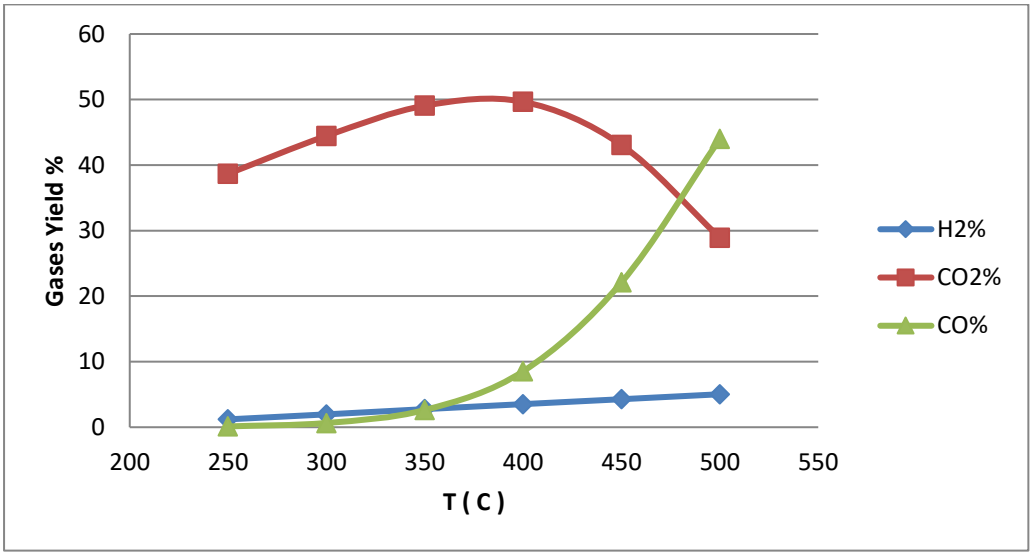
3.4.2: Διαγράμματα βιομάζας υπολείμματος ζαχαροκάλαμου

Τα παραγόμενα προϊόντα της ταχείας πυρόλυσης, αλλά και το πώς μεταβάλλονται σύμφωνα με την αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται και αναλύονται με το παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 26. Επιρροή της θερμοκρασίας στα παραγόμενα προϊόντα βιομάζας υπολείμματος ζαχαροκάλαμου

Αντίστοιχα αναλύονται με το παρακάτω διάγραμμα τα παραγόμενα αέρια της ταχείας πυρόλυσης σύμφωνα με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 27. Επιρροή της θερμοκρασίας στα παραγόμενα αέρια βιομάζας υπολείμματος ζαχαροκάλαμου

3.4.3: Διαγράμματα ταχείας πυρόλυσης εξεταζόμενων βιομαζών

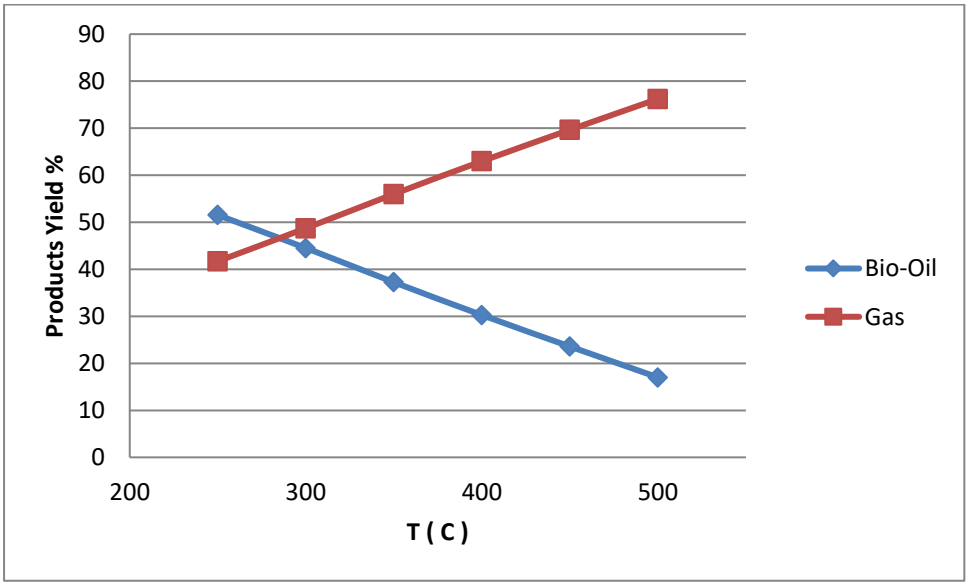
Όμοια με την πυρόλυση, έτσι και στη ταχεία πυρόλυση εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές βιομάζες Reed Canary Grass (RCG), Miscanthus (MC).

Για τη βιομάζα **Reed Canary Grass** προκύπτουν όμοια τα παρακάτω διαγράμματα:

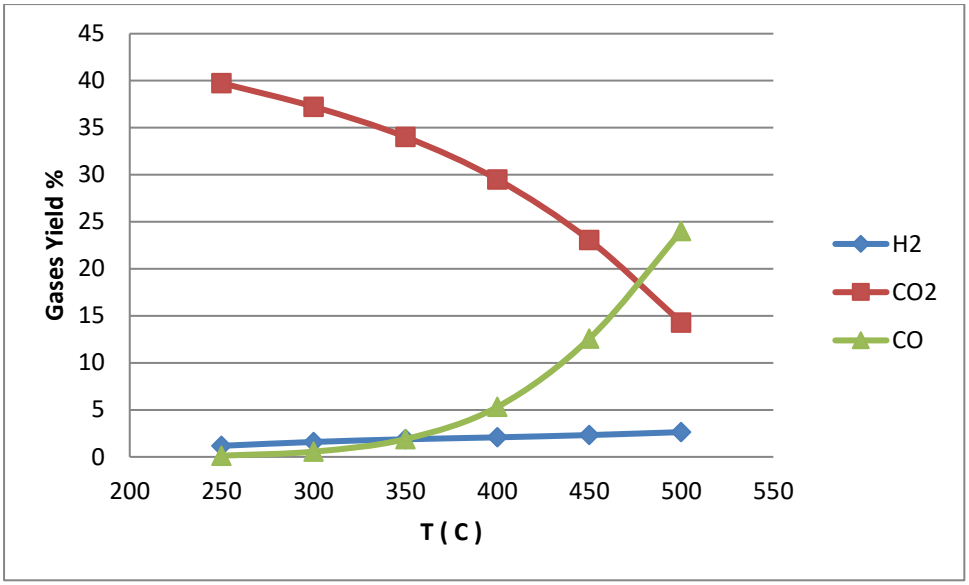
Στο πρώτο διάγραμμα παρατηρείται ότι το βιοέλαιο έχει τη μέγιστη τιμή του στους 250 ^{0}C, η οποία είναι 52% και την ελάχιστη 18% στους 500 ^{0}C. Αντίστοιχα το αέριο σύνθεσης (syngas) έχει τη μέγιστη τιμή του στους 500 ^{0}C, η οποία είναι 79% και την ελάχιστη 41% στους 250 ^{0}C. Ένα υπόλοιπο της τάξης του 10% αποτελείται από το εξανθράκωμα (char) που αξιοποιείται για τις θερμικές ανάγκες του μοντέλου.

Όπως γνωρίζουμε από τη θεωρία, θα έπρεπε να παρατηρείται η μέγιστη παραγωγή βιοελαίου στους 500 ^{0}C και όχι στους 250 ^{0}C. Αυτό συμβαίνει επειδή δεν έχουν χρησιμοποιηθεί οι απαραίτητες εξισώσεις χημικής κινητικής που προβλέπουν με ακρίβεια τα προϊόντα της ταχείας πυρόλυσης. Ποιοτικά όμως, είναι αποδεκτά τα αποτελέσματα μια και από τη θεωρία η μέγιστη παραγωγή βιοελαίου είναι περίπου 50% στους 500 ^{0}C.

Στο δεύτερο διάγραμμα παρατηρείται μια συνεχής μείωση της συγκέντρωσης του CO_2 και αύξηση του CO και ελάχιστη αύξηση του H_2. Το CO_2 παίρνει τη μέγιστη τιμή του, 40%, στους 250 ^{0}C και την ελάχιστη, 15%, στους 500 ^{0}C. Αντίθετα τα CO, H_2 παίρνουν τη μέγιστη τιμή τους, 3,5 και 24,5% αντίστοιχα, στους 500 ^{0}C και την ελάχιστη, 0 και 2% αντίστοιχα, στους 250 ^{0}C. Όπως εξηγήθηκε στην παράγραφο 3.3.1, κάτω από τις κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, καταναλώνεται CO_2 και παράγεται CO και H_2. Συνεπώς επιβεβαιώνεται από τη θεωρία.



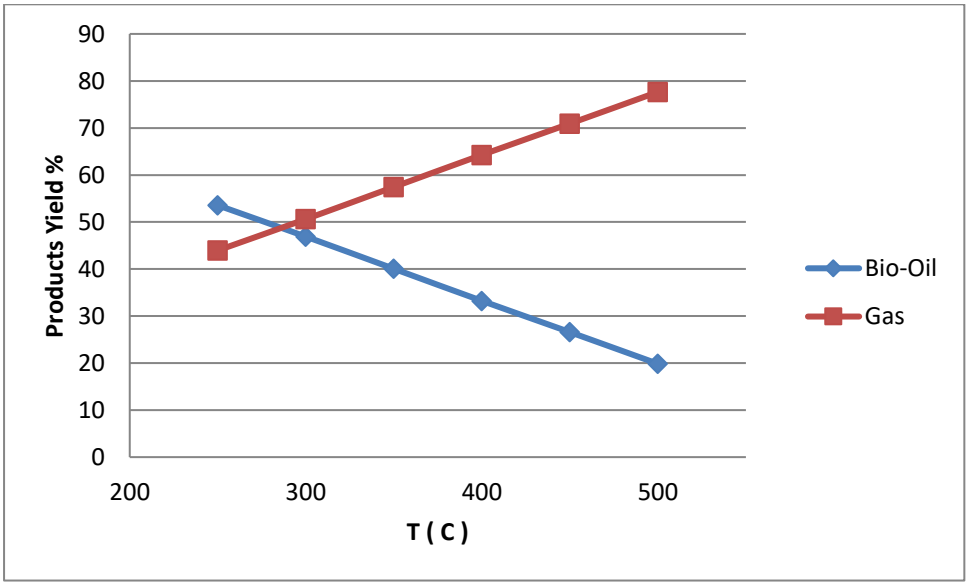
Σχήμα 28. Επιρροή της θερμοκρασίας στα παραγόμενα προϊόντα βιομάζας Reed Canary Grass



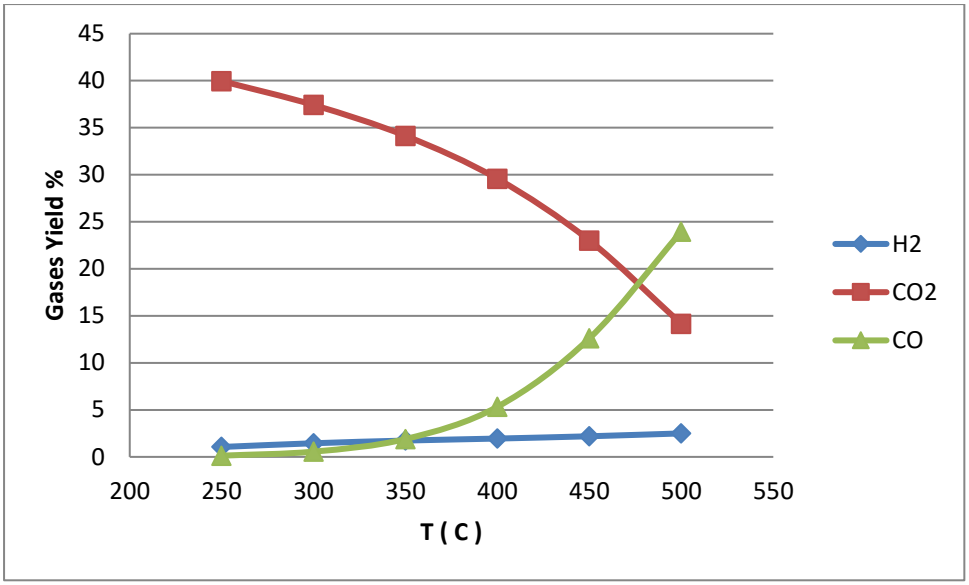
Σχήμα 29. Επιρροή της θερμοκρασίας στα παραγόμενα αέρια βιομάζας Reed Canary Grass

Για τη βιομάζα **Miscanthus** προκύπτουν όμοια τα παρακάτω διαγράμματα:

Παρατηρείται ότι τα διαγράμματα του μίσχανθου έχουν ίδια μορφή με αυτά της καλαμοειδούς φάλαρης. Ισχύουν δηλαδή οι ίδιες παρατηρήσεις τόσο για το διάγραμμα παραγόμενων προϊόντων βιομάζας, όσο και για το διάγραμμα γραμμομοριακών συγκεντρώσεων των αέριων στοιχείων.



Σχήμα 30. Επιρροή της θερμοκρασίας στα παραγόμενα προϊόντα βιομάζας Miscanthus



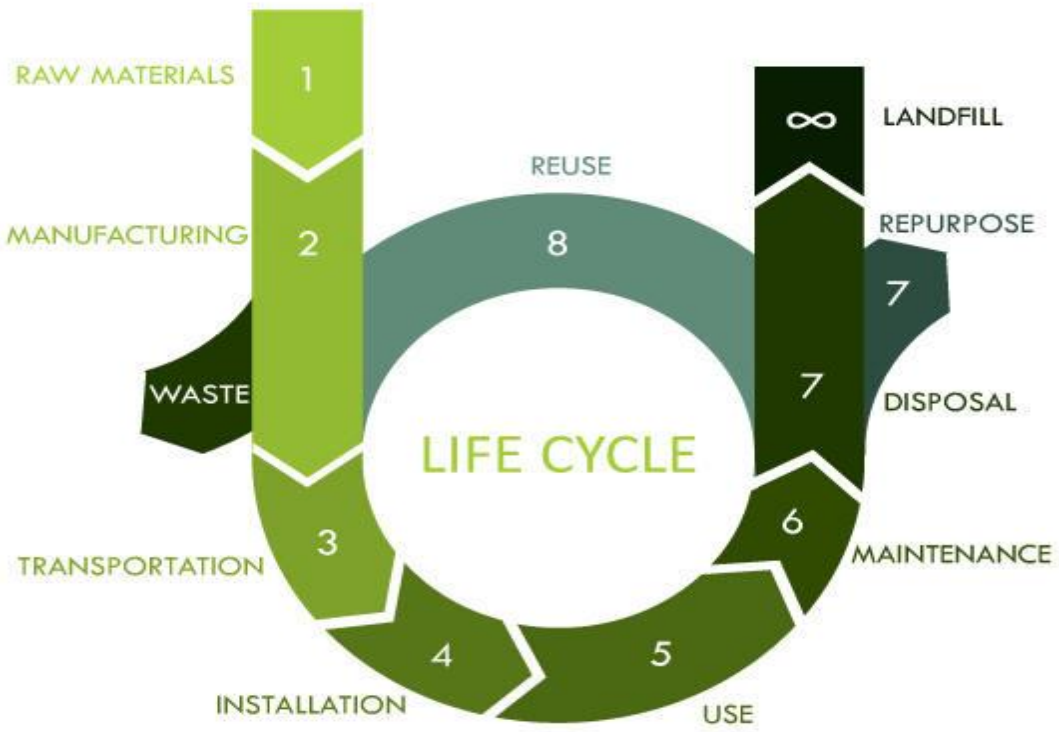
Σχήμα 31. Επιρροή της θερμοκρασίας στα παραγόμενα αέρια βιομάζας Miscanthus

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Παραμετρική ανάλυση περιβαλλοντικής επίδοσης μονάδας παραγωγής υγρών και αέριων βιοκαυσίμων μέσω πυρόλυσης και ταχείας πυρόλυσης βιομάζας- Ανάλυση κύκλου ζωής

4.1: Εισαγωγή στη μεθοδολογία Ανάλυσης Κύκλου Ζωής

Η Ανάλυση Κύκλου Ζωής (ΑΚΖ ή LCA) ορίζεται κατά τον οργανισμό SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) ως η μέθοδος εκτίμησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων ενός προϊόντος, μιας διεργασίας ή μιας δραστηριότητας, μέσω του προσδιορισμού και της ποσοτικοποίησης των απαιτούμενων υλικών και ροών ενέργειας, αλλά και των αποβλήτων που απορρίπτονται στο περιβάλλον. Επίσης, μέσω αυτής, αξιολογούνται τα αποτελέσματα από την κατανάλωση ενέργειας και υλικών και προτείνονται εναλλακτικές, με στόχο τη μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης [186].

Το γενικό σχήμα του κύκλου ζωής μιας παραγωγικής δραστηριότητας δίνεται στο σχήμα 4.1.



Σχήμα 32. Γενικός κύκλος ζωής προϊόντος, διεργασίας ή δραστηριότητας [187]

Η απαίτηση διεξαγωγής ΑΚΖ στηρίζεται στο ότι, δεδομένου του τα στάδια του κύκλου ζωής ενός προϊόντος ή μιας δραστηριότητας επηρεάζουν τη συνολική δραστηριότητα, τυχόν αλλαγές σε αυτά, επιδρούν θετικά ή αρνητικά τόσο στα επόμενα στάδια όσο και στη συνολικές εκπομπές ρύπων και κατανάλωσης πρώτων υλών και ενέργειας.

Η μεθοδολογία ΑΚΖ υπακούει σε πρότυπα του Διεθνούς Οργανισμού Προτυποποίησης (ISO), με σκοπό να αποτελεί ένα πρακτικό και αξιόπιστο εργαλείο [187].

Αυτά υπάγονται στην οικογένεια προτύπων περιβαλλοντικής διαχείρισης ISO 14040 και είναι τα παρακάτω:

- ISO 14040: Βασικές αρχές ΑΚΖ
- ISO 14041: Καθορισμός σκοπού και αντικειμένου μελέτης ΑΚΖ και απογραφή δεδομένων
- ISO 14042: Εκτίμηση επιπτώσεων κύκλου ζωής
- ISO 14043: Εκτίμηση βελτιώσεων κύκλου ζωής.

Η ΑΚΖ, δεδομένου του ότι αποτελεί συστημική προσέγγιση, χωρίζεται στα παρακάτω στάδια [188,189]:

1. Προσδιορισμός του σκοπού και του αντικειμένου μελέτης(Goal and Definition Scoping). Περιγράφεται το προϊόν ή δραστηριότητα προς ανάλυση, το πλαίσιο και τα όρια αυτής, καθώς και οι κατηγορίες δεικτών περιβαλλοντικής επιβάρυνσης που θα εξεταστούν.
2. Απογραφή δεδομένων(Inventory Analysis). Ποσοτικοποίηση της ενέργειας και των πρώτων υλών που απαιτούνται, καθώς και της επίδρασης στο περιβάλλον.
3. Εκτίμηση επιπτώσεων (Impact Assessment). Ανάλυση επιπτώσεων του προϊόντος ή της δραστηριότητας στον άνθρωπο και το περιβάλλον σε τρία στάδια(ταξινόμηση, χαρακτηρισμός, αξιολόγηση.
4. Ερμηνεία αποτελεσμάτων (Interpretation). Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των σταδίων 2 και 3 με σκοπό την επιλογή του προϊόντος ή της δραστηριότητας που είναι πιο φιλική στο περιβάλλον, λαμβάνοντας υπόψιν τυχόν παραδοχές και υποθέσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια της μελέτης.

4.2: Προσδιορισμός στόχου και πεδίου εφαρμογής της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής

4.2.1: Στόχος της μελέτης

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την παραγωγή υγρών και αέριων βιοκαυσίμων μέσω πυρόλυσης και ταχείας πυρόλυσης, και η εύρεση των συνιστωσών της, οι οποίες έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση σε αυτές. Κατόπιν, η παραγωγή βιοκαυσίμων θα συγκριθεί με τις αντίστοιχες συμβατικές, ώστε να ποσοτικοποιηθεί το περιβαλλοντικό όφελος της.

4.2.2: Όρια συστήματος και λειτουργική μονάδα Ανάλυσης Κύκλου Ζωής

Το σύστημα που εξετάστηκε σε αυτήν την εργασία περιλαμβάνει την καλλιέργεια βιομάζας ώστε να περάσει από τη διεργασία πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης για την παραγωγή υγρού και αερίου βιοκαυσίμου το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε ανανεώσιμο πετρέλαιο κίνησης και βιοαέριο για εμπορική χρήση. Όλη η θερμική και ηλεκτρική ενέργεια που χρησιμοποιείται σε αυτό το σύστημα παράγονται εσωτερικά και συνεπώς αποκλείει οποιαδήποτε εξωτερική παροχή ενέργειας παρά μόνο η παροχή θερμότητας για την πυρόλυση/ταχεία πυρόλυση. Η λειτουργική μονάδα της ανάλυσης είναι το 1 MJ παραγόμενου βιοκαυσίμου που.

4.2.3: Κατηγορία εξεταζόμενων επιπτώσεων και μέθοδος αξιολόγησης της

Η κατηγορία επιπτώσεων, η οποία επιλέχθηκε να αξιολογηθεί στην παρούσα μελέτη ήταν η παρακάτω:

- **Δυναμικό Υπερθέρμανσης του Πλανήτη (Global Warming Potential-GWP)**, το οποίο ορίζεται ως το δυναμικό θέρμανσης του κλίματος εξαιτίας ενός αερίου του θερμοκηπίου σε σχέση με το αντίστοιχο του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) για εύρος χρόνου 100 ετών. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται συσχέτιση των επιπτώσεων των διαφόρων αερίων του θερμοκηπίου, τα οποία κατά φθίνουσα σειρά σοβαρότητας επιπτώσεων είναι τα CFCs, N_2O, CH_4, CO_2 με τις επιπτώσεις του CO_2, όποτε προκύπτει μια συνολική μονάδα μέτρησης επιπτώσεων, τα **$kgCO_2$-eq**. Για την αξιολόγηση αυτής της κατηγορίας επιπτώσεων, επιλέχθηκε η μέθοδος IPCC GWP 100a.

4.2.4: Σύγκριση του υπό μελέτη συστημάτων με συστήματα αναφοράς

Για την ποσοτικοποίηση του περιβαλλοντικού οφέλους της μονάδας παραγωγής υγρών και αέριων βιοκαυσίμων μέσω πυρόλυσης και ταχείας πυρόλυσης βιομάζας, είναι απαραίτητη η σύγκρισή της με διάφορες συμβατικές τεχνολογίες παραγωγής καυσίμων, οι οποίες λειτουργούν σύμφωνα τόσο με το σημερινό σενάριο ενεργειακού εφοδιασμού. Για τον

σκοπό αυτό, θα γίνει σύγκριση των υπό μελέτη μονάδων με δύο διαφορετικά σενάρια αναφοράς:

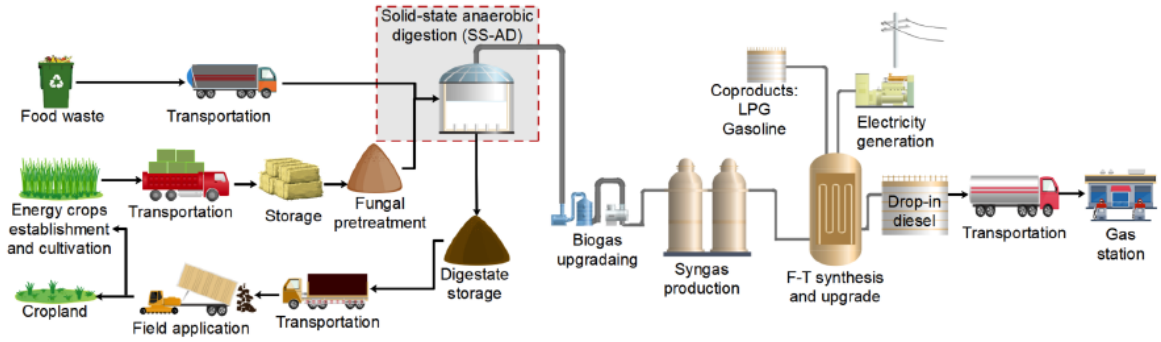
1. Παραγωγή 1 MJ βιοπετρελαίου μέσω αναερόβιας χώνευσης [210]
2. Παραγωγή 1 MJ συμβατικού καυσίμου diesel.

Τα παραπάνω σενάρια θα παρουσιαστούν αναλυτικά στα επόμενα υποκεφάλαια.

4.2.5: Χρήση λογισμικού για Ανάλυση Κύκλου Ζωής

Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη του κύκλου ζωής της μονάδας συμπαραγωγής με αεριοποίηση βιομάζας και για τη σύγκριση της με τα διάφορα σενάρια της παραγράφου 7.2.4 είναι το Simapro V7.2. Για λόγους απλότητας χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων του (Ecoinvent v.2), η οποία αρκετές φορές τροποποιήθηκε κατάλληλα, ώστε είτε να ταιριάξει στους σκοπούς της μελέτης, είτε να ανανεωθεί, συμπεριλαμβάνοντας σημερινά ή μελλοντικά δεδομένα. Όλες οι αλλαγές και τα βήματα υπολογισμού, θα αναλυθούν εκτενώς στα επόμενα υποκεφάλαια.

4.3: Μοντελοποίηση παραγωγής 1 MJ βιοπετρελαίου μέσω αναερόβιας χώνευσης



Σχήμα 33. Παραγωγή υγρού βιοκαυσίμου από αναερόβια χώνευση βιομάζας μίσχανθου [210]

Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται γραφικά ολόκληρη η αλυσίδα παραγωγής υγρού βιοκαυσίμου από αναερόβια χώνευση. Από την καλλιέργεια, τη συγκομιδή, την επεξεργασία, τη συλλογή και αναβάθμιση των προϊόντων, μέχρι την τελική διάθεσή τους προς κατανάλωση.

4.3.1: Καλλιέργεια πρώτων υλών

Ο μίσχανθος είναι μια πολυετής ενεργειακή καλλιέργεια με υψηλή απόδοση βιοαερίου, καλλιεργείται με σκοπό την παραγωγή βιοαερίου και βιοκαυσίμου η οποία στη συνέχεια μετατρέπεται σε βιοντίζελ. Για αυτήν τη μελέτη, χρησιμοποιήθηκε ένας κύκλος ζωής καλλιέργειας 20 ετών. Η ενέργεια και οι εκπομπές για την παραγωγή ριζώματος εκτιμήθηκαν από τα έργα των Bullard και Metcalfe [190], Lewandowski et al [191] και Maughan et al [192]. Άλλα δεδομένα εισόδου όπως λιπάσματα, ζιζανιοκτόνα, ασβέστης και πετρέλαιο και οι αντίστοιχες εκπομπές τους για την καλλιέργεια μίσχανθου υπολογίστηκαν με βάση τους Sahoo και Mani [193,194]. Μια βασική υπόθεση που έγινε για αυτήν την καλλιέργεια είναι η έμμεση αλλαγή χρήσης γης που θεωρήθηκε ότι ήταν αμελητέα, καθώς η γη που χρησιμοποιείται σε αυτήν την ανάλυση δεν ανταγωνίζεται την καλλιέργεια τροφίμων [195].

4.3.2: Συλλογή και logistics

Για τη λειτουργική μονάδα παραγωγής ανανεώσιμων πετρελαιοειδών, πραγματοποιήθηκε συγκομιδή μίσχανθου. Πραγματοποιήθηκε τύλιγμα και χορτοδεσία και στοίβαγμα σε ένα μεγάλο τετράγωνο δέμα πριν από τη μεταφορά στην ενδιάμεση θέση αποθήκευσης του βιοεπεξεργαστή. Κατά τη διάρκεια της εφοδιαστικής επιχείρησης (αποθήκευση και μεταφορά), περίπου το 10% της συλλεγόμενης πρώτης ύλης υποτίθεται ότι χάθηκε [194]. Η απόσταση μίας κατεύθυνσης των 30 χλμ (απογυμνωμένη γη - ενδιάμεση αποθήκευση - βιοδιυλιστηρίου) για τη μεταφορά της πρώτης ύλης χρησιμοποιώντας ένα φορτηγό πετρελαίου ντίζελ εκτιμήθηκε με βάση την ετήσια χωρητικότητα του βιοδιυλιστηρίου [193]. Ολόκληρη η επιχείρηση εφοδιαστικής πραγματοποιήθηκε με μηχανήματα πετρελαίου (τρακτέρ με προσάρτημα) για τα οποία εκτιμήθηκε η κατανάλωση τους [195] και προσδιορίστηκε στο SimaPro. Ελήφθησαν επίσης υπόψη όλα τα άλλα δεδομένα εκπομπών κατά τη διάρκεια της συλλογής και της εφοδιαστικής, όπως απώλειες οργανικής ύλης στην ενδιάμεση αποθήκευση.

4.3.3: Προεπεξεργασία πρώτων υλών

Για την επίτευξη υψηλής απόδοσης βιοαερίου, η προεπεξεργασία του υλικού είναι ζωτικής σημασίας πριν την πυρόλυση/ταχεία πυρόλυση. Η προκατεργασία της πρώτης ύλης περιλαμβάνει την άλεση του μίσχανθου (περιεκτικότητα σε υγρασία 15%) για τη μείωση του μεγέθους και την προεπεξεργασία μυκήτων του ψιλοκομμένου μίσχανθου για ενίσχυση της διάσπασης της δομής των υδατανθράκων του. Λόγω της φύσης της πρώτης ύλης, η άλεση για τη μείωση του όγκου στα 2,55 mm πραγματοποιήθηκε με τη χρήση

μύλου ντίζελ [196]. Μετά την άλεση του μίσχανθου, χρησιμοποιήθηκε ένας φορτωτής για τη μεταφορά της ψιλοκομμένης τροφής στη θέση προεπεξεργασίας [195]. Η περιεκτικότητα σε υγρασία του αλεσμένου μίσχανθου αυξήθηκε στο 60% ακολουθούμενη από την προσθήκη μυκήτων σε θερμοκρασία δωματίου για 28 ημέρες [197] σε σιλό αποθήκης. Η απώλεια ξηράς ύλης 12,5% εξετάστηκε κατά τη διάρκεια της διαδικασίας προεπεξεργασίας μυκήτων [198]. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε φορτωτής μπροστινού άκρου για την τροφοδοσία του προκατεργασμένου μίσχανθου στο μοντέλο πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης.

4.3.3: Αναερόβια χώνευση

Η χώνευση του προκατεργασμένου μίσχανθου πραγματοποιήθηκε στην αναερόβια χώνευση στερεάς κατάστασης λόγω της περιεκτικότητας σε στερεά (> 10%) της πρώτης ύλης. Σε αυτήν την ανάλυση, η πρώτη ύλη ρυθμίστηκε σε περιεκτικότητα υγρασίας 75% και τροφοδοτήθηκε στην αναερόβια χώνευση που λειτουργεί σε θερμοκρασία 35 ^{0}C και ατμοσφαιρική πίεση. Η θερμότητα και η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτούνται για τη διατήρηση της θερμοκρασίας του χωνευτήρα και για την ανάδευση της τροφοδοσίας εκτιμήθηκαν από τις εργασίες των Berglund και Börjesson [207] ως 110 MJ / Mg και 66 MJ / Mg αντίστοιχα. Οι απαιτήσεις θερμότητας και ηλεκτρισμού προέρχονταν από την περίσσεια θερμότητας και ηλεκτρισμού που παράγεται σε αυτή τη διαδικασία [200].Ως εκ τούτου, δεν υπήρχε εξωτερική θερμική ή ηλεκτρική ενέργεια. Μια μέση απόδοση μεθανίου 0,18 m^3 / kgVS [208] χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την εργασία για τον υπολογισμό του ρυθμού παραγωγής μεθανίου με βάση το πτητικό στερεό της πρώτης ύλης 87,2% [197] ενώ το μη μετατρεπόμενο στερεό αποσύρθηκε από τον αντιδραστήρα στην αναερόβιας χώνευσης ως πεπτικό. Για την ποσότητα του μεθανίου που παρήχθη στη διαδικασία, η διαφυγή εκπομπή εκτιμήθηκε ότι ήταν 3,1% του συνολικού παραγόμενου μεθανίου [209]. Τέλος, το βιοαέριο αναβαθμίστηκε σε ποιότητα φυσικού αερίου [200] πριν από την πτώση της παραγωγής ντίζελ, ενώ το προϊόν χώνευσης είτε αποθηκεύεται σε αποθήκευση πεπτικού προϊόντος είτε χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο χημικού λιπάσματος.

4.3.4: Βιοαέριο σε καύσιμο πετρέλαιο μίσχανθου

Το βιοαέριο που παράγεται από πυρόλυση/ταχεία πυρόλυση αναβαθμίστηκε σε βιομεθάνιο (96% μεθάνιο) αφαιρώντας ακαθαρσίες όπως H2S και CO2 πριν από τη μετατροπή του σε αέριο Fischer–Tropsch. Το βιομεθάνιο αναμορφώθηκε για να παράγει syngas (μείγμα CO και H2) χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό αναμόρφωσης ατμού και μερικής οξείδωσης που ενίσχυσε τη συνεργική ενεργειακή ολοκλήρωση και των δύο διαδικασιών αναμόρφωσης και επιτυγχάνει την επιθυμητή αναλογία H2/CO [199] μεταβάλλοντας το αναλογία ατμού προς άνθρακα. Η αναμόρφωση του ατμού βιομεθανίου

σχεδιάστηκε να λειτουργεί στους 850 ^{0}C και 15 bar σε έναν αντιδραστήρα ροής βύσματος γεμάτο με καταλύτη νικελίου αλουμινίου, ενώ η μερική αναδιάρθρωση οξείδωσης ήταν μια μη καταλυτική διαδικασία που λειτουργεί στους 1127 ^{0}C και 50 bar [200]. Το παραγόμενο syngas ανυψώθηκε στους 200 ^{0}C και 30 bar πριν αποσταλεί στον αντιδραστήρα πολτού F-T γεμάτο με καταλύτες κοβαλτίου για την παραγωγή F-T αερίου. Σε αυτή τη μελέτη, πραγματοποιήθηκε μετατροπή CO 55% με το μη μετατρεπόμενο βιοαέριο να ανακυκλωθεί μετά το διαχωρισμό του νερού με αποτέλεσμα μια συνολική μετατροπή 80% [201]. Τα εναπομείναντα βιοαέρια χρησιμοποιήθηκαν στον κύκλο Rankine για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τέλος, η αναβάθμιση Fischer-Tropsch αερίου περιλαμβάνει τα ελαφριά κλάσματα που συλλέγονται ως LPG (C3), ενώ οι βαριοί υδρογονάνθρακες υδροκατεργάστηκαν χρησιμοποιώντας καταλύτες με βάση πλατίνα και κοβάλτιο για την παραγωγή βενζίνης (C4-C12), ντίζελ (C13-C24) και προϊόντα με βάση το κερί (> C25) [202]. Το ποσοστό κατανομής εκπομπών μεταξύ των υγρών καυσίμων ήταν 6%, 32% και 62% για το υγραέριο, τη βενζίνη και το πετρελαιοκινητήρα αντίστοιχα. Όσον αφορά την παραγόμενη ενέργεια, ο ηλεκτρισμός, το υγραέριο, η βενζίνη και το πετρελαιοκίνητο ντίζελ συνέβαλαν 5,7%, 5,6%, 30,2% και 58,5% αντίστοιχα από τη συνολική ενεργειακή απόδοση του συστήματος. Η ενέργεια και οι εκπομπές για τη μεταφορά και διανομή και την καύση του βιοπετρελαίου εκτιμήθηκαν με βάση τα δεδομένα GREET [203]. Συνολικά, συγκρίθηκε η βασική ΑΚΖ του βιοπετρελαίου και του συμβατικού ντίζελ για να εκτιμηθεί η έκταση της επίδρασης που έχει κάθε διαδικασία στο περιβάλλον.

4.3.5: Ανάλυση δεδομένων της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής παραγωγής βιοκαυσίμου από βιομάζα μίσχανθου

Διεξήχθη μια μελέτη αξιολόγησης του κύκλου ζωής (LCA) βάσει των προτύπων περιβαλλοντικής διαχείρισης ISO 14000 (ISO, 2006a, b). Κατά τη φάση της απογραφής κύκλου ζωής (LCI), λογαριάστηκαν όλες οι εισροές (πρώτες ύλες και ενέργειες) που απαιτούνται για την παραγωγή του προϊόντος που ενδιαφέρει παράλληλα με τα συμπαράγωγα και οι εκπομπές (αέρας, νερό και γη). Το SimaPro, ένα εργαλείο ανάλυσης κύκλου ζωής, χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση των εκπομπών που αποδίδονται σε ολόκληρο τον κύκλο ζωής του βιοπετρελαίου. Τα δεδομένα για την καλλιέργεια μίσχανθου, τη συγκομιδή και τη μεταφορά στην πύλη των φυτών εκτιμήθηκαν από τους Sahoo [195], Sahoo και Mani [193], και Sahoo et al. [204] ενώ η λειτουργία προεπεξεργασίας που περιλαμβάνει άλεσμα και μυκητιασική επεξεργασία της πρώτης ύλης αποκτήθηκε από σχετικές μελέτες βιβλιογραφίας [196,197]. Τα δεδομένα ισορροπίας μάζας και ενέργειας για τη μετατροπή του βιοαερίου σε βιοπετρέλαιο που προέρχονται από τη μελέτη του μοντέλου Aspen Plus [200] που μετατρέπεται βιοαέριο σε υγρά καύσιμα. Για να μοντελοποιηθεί η ΑΚΖ του βιοπετρελαίου κίνησης στο SimaPro, χρησιμοποιήθηκε κυρίως η ενσωματωμένη βάση δεδομένων των ΗΠΑ στο SimaPro όσα δεν βρέθηκαν για την παραγωγή καταλυτών, φυτοφαρμάκων και ζιζανιοκτόνων, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο

GREET [203]. Τα δεδομένα GREET χρησιμοποιήθηκαν επίσης για την εκτίμηση της ενέργειας και των εκπομπών για τη μεταφορά και διανομή πετρελαίου και την καύση σε ένα επιβατικό όχημα. Ο παρακάτω πίνακας 17 δείχνει λεπτομερώς τις παραμέτρους εισαγωγής, τις τιμές και τις πηγές των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την ανάλυση διεργασίας για την παραγωγή ξηρής βιομάζας μίσχανθου που υπέστη επεξεργασία για την βιοαερίου το οποίο μετατράπηκε βιοπετρέλαιο. Λεπτομερή δεδομένα εισόδου μπορούν να βρεθούν στο συμπληρωματικό έγγραφο πληροφοριών (περιλαμβάνει δεδομένα Aspen Plus [200], βασικές παραδοχές για την εκτίμηση παρακάτω αριθμών και τυχόν άλλα δεδομένα εκπομπών που περιλαμβάνονται για συγκεκριμένη εισαγωγή από άλλες πηγές, π.χ. μοντέλο GREET).

Πίνακας 17. Παράμετροι και τιμές εισαγωγής για την παραγωγή1MJ βιοπετρελαίου από μίσχανθο μέσω αναερόβιας χώνευσης

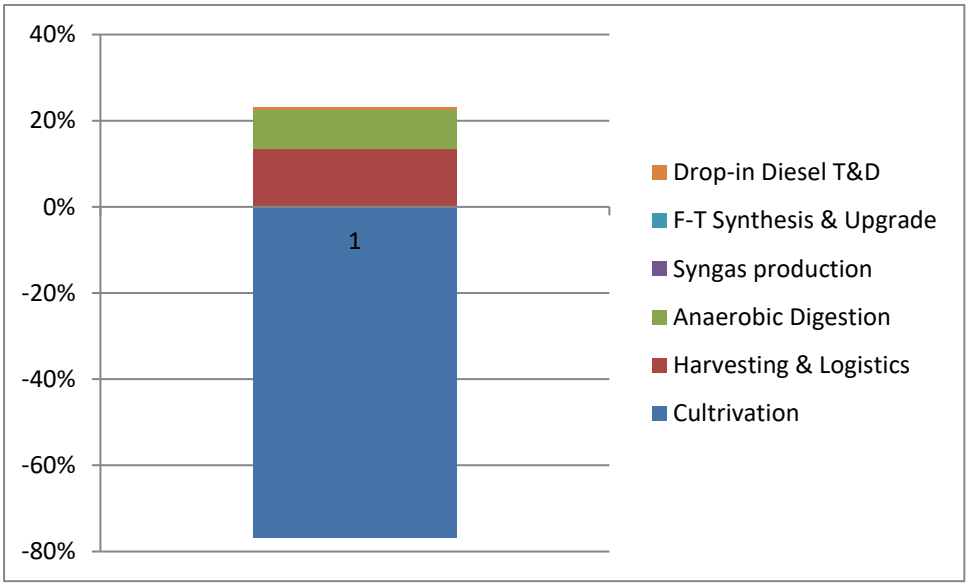
Είσοδοι	Αξία	Μονάδα	Σχόλιο	Πηγή
Καλλιέργεια μίσχανθου				
Συλλογή	0.0033	ha	Εκτάριο με βάση την απόδοση	(Sahoo, 2017)
Ρίζωμα	0.079	kg	Απαιτείται μέση τιμή ριζώματος	(Sahoo, 2017)
Λίπασμα αζώτου, μείγμα παραγωγής	0.133	kg	Μέση τιμή αζώτου	(Sahoo, 2017)
Λίπασμα φωσφόρου, μείγμα παραγωγής	0.022	kg	Εκτιμώμενη μέση τιμή	(Sahoo, 2017)
Κάλιο	0.276	kg	Εκτιμώμενη μέση τιμή	(Sahoo, 2017)
Ζιζανιοκτόνο	0.002	kg	Εκτιμώμενη μέση τιμή	(Sahoo, 2017)
Πετρέλαιο, καιόμενο σε βιομηχανικό εξοπλισμό	0.018	l	Υπολογίζεται με βάση τις λειτουργίες	(Sahoo, 2017)
Logistics τροφοδοσίας				
Πετρέλαιο, καιόμενο σε βιομηχανικό εξοπλισμό	0.177	l	Απαιτείται πετρέλαιο για τη συγκομιδή	(Sahoo, 2017)
Μεταφορά, μονοκινητήριο	1.967	$t-km$	Με βάση τη χωρητικότητα (60	(Sahoo, 2017)

φορτηγό, πετρέλαιο			km)	
Προεπεξεργασία πρώτων υλών				
Νερό, επεξεργασία και ψύξη, μη καθορισμένη φυσική προέλευση	0.05	m^3	Απαιτείται νερό για την προεπεξεργασία της πρώτης ύλης	(Vasco-Correa and Li, 2015)
Πετρέλαιο, καιόμενο σε βιομηχανικό εξοπλισμό	0.172	l	Πετρέλαιο για άλεση και προκατεργασία φόρτωσης τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα	(Sahoo, 2017; Sahoo and Mani, 2016)
Αναερόβια χώνευση				
Νερό, επεξεργασία και ψύξη, μη καθορισμένη φυσική προέλευση	0.028	t/hr	Νερό για να φθάσει το 75% της τροφοδοσίας	Υπολογίστηκε
Μεταφορές, μονοκινητήριο φορτηγό, ντίζελ	0.435	t-km	Με βάση την απόσταση μεταφοράς	(Sahoo, 2017; Sahoo and Mani, 2017)
Ηλεκτρική ενέργεια	2.13	kWh	Απαίτηση ηλεκτρικής ενέργειας αντιδραστήρα	(Berglund and Börjesson, 2006)
Θερμότητα	3.54	kWh	Θερμική απαίτηση αντιδραστήρα	(Berglund and Börjesson, 2006)
Καθαρισμός βιοαερίου				
Αέρας	14.443	kg	Αέρας για πλύσιμο νερού	(Okeke και Mani, 2017)
Νερό, επεξεργασία και ψύξη, μη καθορισμένη φυσική προέλευση	0.145	m^3	Μέσο απορρόφησης βιοαερίου	(Okeke και Mani, 2017)
Ηλεκτρική ενέργεια	1.29	kWh	Απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια για αναβάθμιση	(Okeke και Mani, 2017)

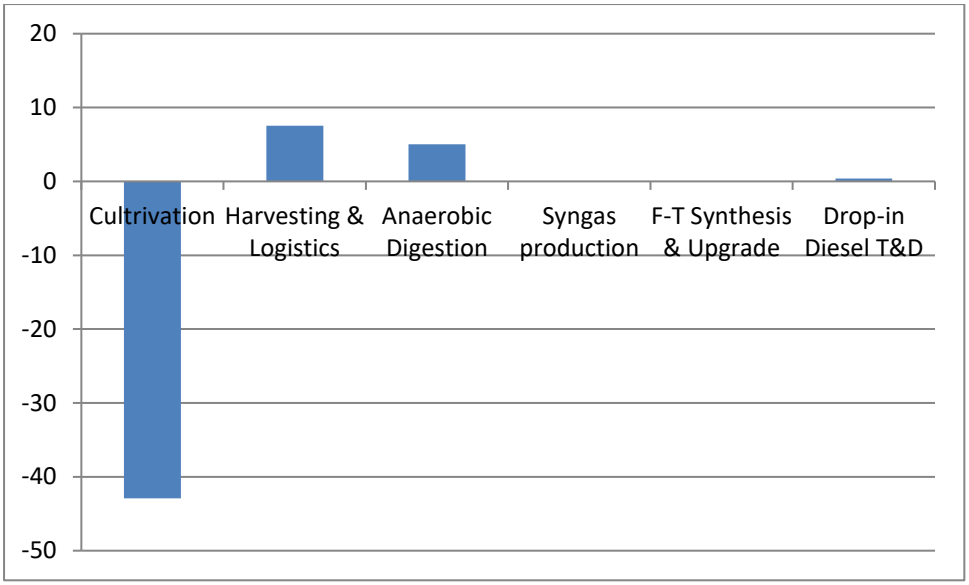
			βιοαερίου	
Παραγωγή Syngas				
Ατμός	8.934	Kg	Αναμόρφωση ατμού βιομεθανίου	(Okeke και Mani, 2017)
Οξυγόνο	2.573	Kg	Μερική οξείδωση οξυγόνου	(Okeke και Mani, 2017)
Καταλύτης νικελίου	0.01	Kg	Καταλύτης για την αναμόρφωση του ατμού	(Okeke και Mani, 2017)
Ηλεκτρική ενέργεια	0.538	kWh	Ηλεκτρική απαίτηση λειτουργίας μονάδας	(Okeke και Mani, 2017)
Θερμότητα	2.882	kWh	Απαιτήσεις θερμότητας για ενδοθερμική αναμόρφωση με ατμό	(Okeke και Mani, 2017)
Σύνθεση Fischer-Tropsch				
Καταλύτης κοβαλτίου	3.0×10^{-4}	kg	Απαίτηση καταλύτη διεργασίας F-T	(Okeke και Mani, 2017)
Ηλεκτρική ενέργεια	0.18	kWh	Απαίτηση ηλεκτρικής ενέργειας συμπιεστή	(Okeke και Mani, 2017)
Αναβάθμιση προϊόντος				
Καταλύτης λευκόχρυσου	1.0×10^{-4}	kg	Καταλύτης υδροπυρόλυσης	(Okeke και Mani, 2017)
Καταλύτης κοβαλτίου	7.0×10^{-4}	kg	Καταλύτης υδροθεραπείας	(Okeke και Mani, 2017)
Παραγωγή ηλεκτρισμού				
Νερό, ψύξη, απροσδιόριστη	30.816	kg	Κυκλοφορούν νερό για κύκλο	(Okeke και Mani, 2017)

φυσική προέλευση			ατμού	
Αέρας	8.605	kg	αέρας για ανάφλεξη καυσίμου	(Okeke και Mani, 2017)

Όλες οι παραπάνω διεργασίες που απαιτούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμου από βιομάζα μίσχανθου πινακοποιούνται και παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα.



Σχήμα 34. Σχετικές εκπομπές CO2 eq ανά MJ τελικού παραγόμενου βιοκαυσίμου μέσω αναερόβιας χώνευσης μίσχανθου ανά επιμέρους διεργασία ανηγμένες σε ποσοστό επί τοις εκατό (%)



Σχήμα 35. Απόλυτες εκπομπές CO2 eq ανά MJ τελικού παραγόμενου βιοκαυσίμου μέσω αναερόβιας χώνευσης μίσχανθου ανά επιμέρους διεργασία

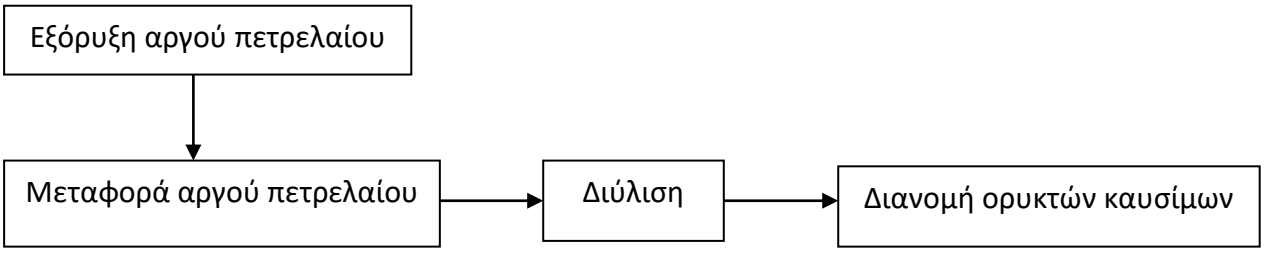
Γίνεται εύκολα διακριτό ότι η παραπάνω συνολική διεργασία έχει αρνητικό τελικό ισοζύγιο, μια και το διοξείδιο του άνθρακα που δεσμεύεται κατά την καλλιέργεια της βιομάζας υπερκαλύπτει τις εκπομπές που εκλύονται κατά τη συγκομιδή, τη μεταφορά και την επεξεργασία της βιομάζας μέχρι να παραχθεί 1 MJ τελικού προϊόντος. Με άλλα λόγια, δεσμεύει περισσότερο CO_2 ανά MJ τελικού καυσίμου από αυτό που εκλύει.

4.4: Μοντελοποίηση παραγωγής 1 MJ συμβατικού ντίζελ

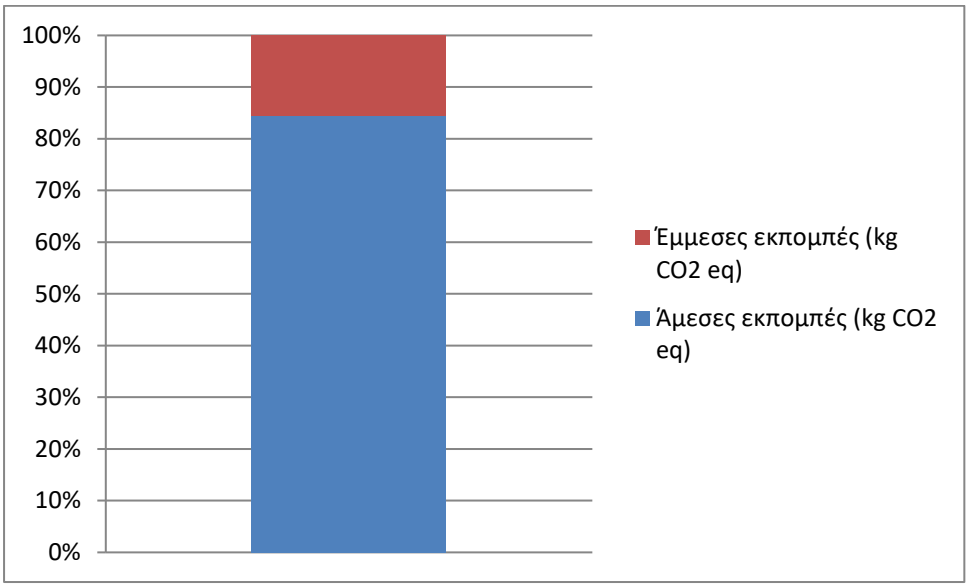
Ο κύκλος ζωής του συμβατικού ντίζελ καθορίζεται χρησιμοποιώντας τις βάσεις δεδομένων SimaPro. Τα δεδομένα για τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου προήλθαν από τη σύγκριση των πηγών βιβλιογραφίας [211,212].

Το πρώτο στάδιο παραγωγής συμβατικού ντίζελ είναι η εξόρυξη του αργού πετρελαίου χρησιμοποιώντας ειδικό εξοπλισμό και μηχανήματα τα οποία λειτουργούν με καύσιμο (συνήθως πετρέλαιο) και παράγουν εκπομπές αερίων. Στη συνέχεια μεταφέρεται με μεγάλα φορτηγά, τα οποία με τη σειρά τους εκπέμπουν αέρια, στις εγκαταστάσεις προς διύλιση. Στο διυλιστήριο γίνεται η μορφοποίηση του καυσίμου στο κύριο παράγωγο που είναι το πετρέλαιο κίνησης, αλλά και σε διάφορα παράγωγά του. Κατά τη διεργασία αυτή απελευθερώνονται στο περιβάλλον αέρια. Τέλος, κατά τη μεταφορά του καυσίμου ντίζελ που είναι έτοιμο για εμπορική χρήση χρησιμοποιούνται επίσης μεγάλα φορτηγά τα οποία με τη σειρά τους εκπέμπουν αέρια προς το περιβάλλον.

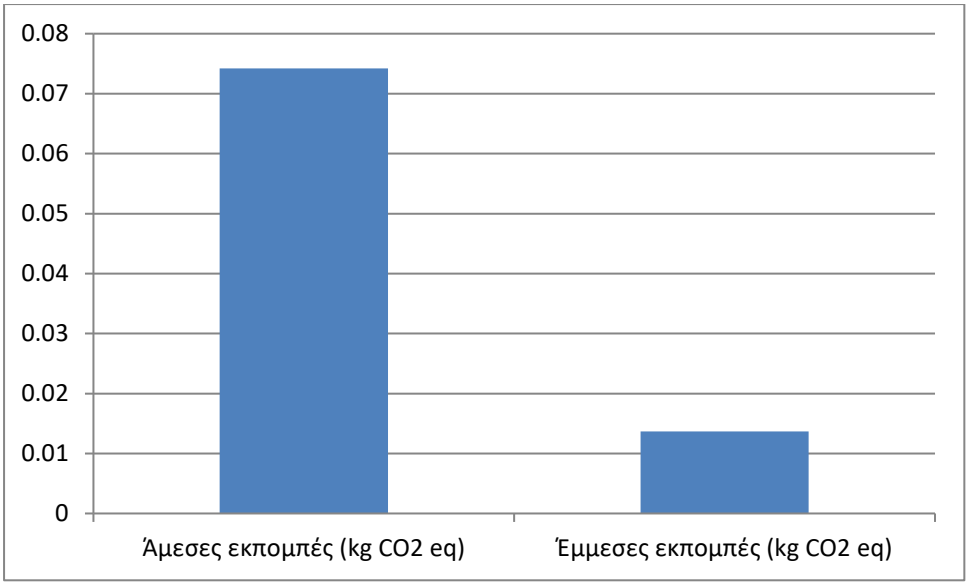
Η διαδικασία παραγωγής συμβατικού πετρελαίου φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα ροής.



Μετά από ανάλυση στο SimaPro για το συμβατικό ντίζελ προκύπτουν δύο εκπομπές CO_2, οι άμεσες και οι έμμεσες. Πιο αναλυτικά, οι άμεσες ανέρχονται στα 0,0742 kg CO_2 eq και οι έμμεσες στα 0,0137 kg CO_2 eq. Συνολικά είναι 0,0879 kg CO_2 eq για παραγωγή 1 MJ καυσίμου. Οι άμεσες είναι περισσότερες και αποτελούν τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO_2 eq.) που εκλύονται με την καύση του. Αντίθετα, οι έμμεσες αποτελούν τις εκπομπές που εκλύονται κατά την εξόρυξη, διύλιση και μεταφορά όπως δείχνει και το διάγραμμα παραπάνω. Έπειτα από ανάλυση στο SimaPro, προκύπτει το παρακάτω σχήμα.

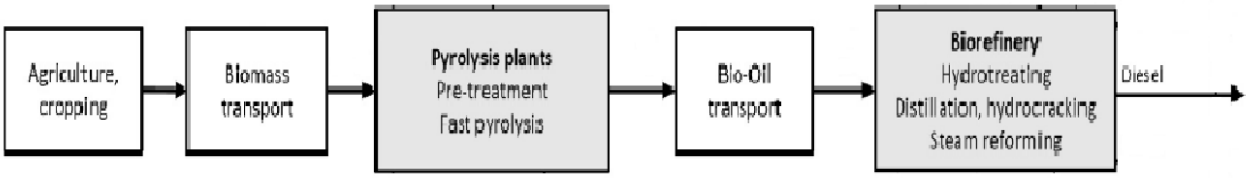


Σχήμα 36. Σχετικές άμεσες και έμμεσες εκπομπές CO2 eq κατά την παραγωγή και καύση συμβατικού ντίζελ ανηγμένες σε ποσοστό επί τοις εκατό (%)



Σχήμα 37. Απόλυτες άμεσες και έμμεσες εκπομπές CO2 eq κατά την παραγωγή και καύση συμβατικού ντίζελ

4.5: Μοντελοποίηση παραγωγής 1 MJ βιοπετρελαίου μέσω πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης από βιομάζα μίσχανθου



Σχήμα 38. Παραγωγή υγρού βιοκαυσίμου από πυρόλυση/ταχεία πυρόλυση βιομάζας μίσχανθου [214]

Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται γραφικά ολόκληρη η αλυσίδα παραγωγής υγρού βιοκαυσίμου από πυρόλυση/ταχεία πυρόλυση και οι διαφορές με την αναερόβια χώνευση. Από την καλλιέργεια, τη συγκομιδή, την επεξεργασία, τη συλλογή και αναβάθμιση των προϊόντων, μέχρι την τελική διάθεσή τους προς κατανάλωση.

Αρχικά πρέπει να επισημανθεί ότι έγιναν κάποιες παραδοχές που διευκόλυναν την εκπόνηση της εργασίας αυτής και δεν επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα. Τέτοιες είναι:

- Θεωρούμε ότι η μετατροπή του biogas σε syngas στη μοντελοποίηση παραγωγής 1 MJ βιοπετρελαίου μέσω αναερόβιας χώνευσης έχει αμελητέα επίδραση στις εκπομπές αερίων.
- Θεωρούμε το σύστημα πυρόλυσης κλειστό. Όλος ο άνθρακας (C) μεταφέρεται από τη βιομάζα στα προϊόντα και τα παράγωγα της πυρόλυσης.
- Οι εκπομπές του μοντέλου της πυρόλυσης και της ταχείας πυρόλυσης είναι ίδιες.

Επίσης, να σημειωθεί ότι θεωρούμε γι αυτό το σενάριο ίδια τα στάδια καλλιέργειας, συλλογής και logistics, προεπεξεργασίας της βιομάζας που αναφέρθηκαν στο πρώτο σύστημα αναφοράς «Παραγωγή 1 MJ βιοπετρελαίου μέσω αναερόβιας χώνευσης» και τις εκπομπές σε αυτά καθώς αφορούν τυπικές τιμές. Αντίθετα, η διεργασία μετατροπής της βιομάζας διαφοροποιείται από αναερόβια χώνευση σε πυρόλυση/ταχεία πυρόλυση και συνεπώς αλλάζουν οι εκπομπές αερίων κατά την εκτέλεση αυτών των δύο διεργασιών. Αυτό θα αναλυθεί περισσότερο σε επόμενη παράγραφο.

Από την άλλη μεριά, το syngas θεωρείται ίδιας ποιότητας με το syngas της εξεταζόμενης εργασίας. Αυτό δικαιολογείται μέσα από το LHV του syngas. Επειδή δεν επισημαίνεται κάτι στην εργασία που αναφέρεται το πρώτο σενάριο για το LHV του syngas, θεωρήθηκε ότι έχει τυπική τιμή η οποία κυμαίνεται από 4 MJ/m^3 μέχρι 7 MJ/m^3 [213]. Στο κεφάλαιο 3, υπάρχει αναλυτικό διάγραμμα για το LHV του syngas για διάφορες θερμοκρασίες πυρόλυσης. Η σύγκριση των δύο τιμών του LHV μας φανερώνει ότι πρακτικά έχουν ίδια ενεργειακή αξία. Κατά συνέπεια είναι ίδια ποιοτικά.

Επιπρόσθετα., παρατηρείται μια διαφορά της τάξης του 20% στις συγκεντρώσεις ορισμένων στοιχείων και ανθρακικών ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, όπως αναφέρεται στη δημοσίευση του Juan Camilo Solarte-Toro et al. (2018), τα μοντέλα θερμοδυναμικής ισορροπίας υποεκτιμούν τις συγκεντρώσεις CH_4 και CO_2 του αερίου σύνθεσης, ενώ το αντίθετο συμβαίνει με τις συγκεντρώσεις των CO, H_2 [213]. Η διαφορά αυτή παρατηρείται και στα αντίστοιχα διαγράμματα του κεφαλαίου 3. Αυτό οφείλεται επειδή η χημική ισορροπία είναι πλήρως μετατοπισμένη δεξιά σε μια ή περισσότερες χημικές αντιδράσεις στον αντιδραστήρα RGibbs του Aspen Plus(Restricted Equilibrium). Τέλος, ίδια θεωρείται η διαδικασία αναβάθμισης του syngas σε βιοπετρέλαιο από το πρώτο σύστημα αναφοράς και από το εξεταζόμενο, άρα ίδιες και οι εκπομπές κατά την αναβάθμισή του.

Το κομμάτι της πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης, μια και υπολογίζεται ξεχωριστά, μελετάται πιο διεξοδικά. Για τον υπολογισμό των ηλεκτρικών καταναλώσεων χρησιμοποιήθηκε μια τυπική τιμή λειτουργίας τέτοιου μοντέλου. Ο Jens F. Peters et al. (2015) υπολογίζει τις ηλεκτρικές καταναλώσεις ενός μοντέλου ταχείας πυρόλυσης [214]. Γνωρίζοντας την ποσότητα της βιομάζας που εισάγεται σε αυτό το μοντέλο, υπολογίζεται η κατανάλωση που είναι 0,17 kWh ανά kg βιομάζας. Στη συνέχεια γίνεται ο ακριβής υπολογισμός των kWh που απαιτούνται για 32 kg βιομάζας μίσχανθου με την προϋπόθεση ότι δεν επηρεάζονται

οι επιμέρους ηλεκτρικές απαιτήσεις της ταχείας πυρόλυσης για διαφορετικού τύπου βιομάζας.

Για παραγωγή 1 kWh_{el} από το εθνικό ηλεκτρικό μίγμα, είναι απαραίτητο να ποσοτικοποιηθούν οι επιμέρους συνεισφορές από τις διάφορες τεχνολογίες ηλεκτροπαραγωγής. Για το έτος 2017, το ενεργειακό μίγμα προέκυψε από την ανάλυση των μηνιαίων δελτίων πληροφόρησης του ΛΑΓΗΕ[215]. Έτσι, για το έτος 2017, το ενεργειακό μίγμα της ηπειρωτικής Ελλάδας παρουσιάζεται στον πίνακα 18.

Πίνακας 18. Ενεργειακό μίγμα της ηπειρωτικής Ελλάδας για το έτος 2017

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΜΙΓΜΑ ΓΙΑ ΤΟ ΕΤΟΣ 2017	
Products	**KWh**
Electricity, production mix GR/GR U 2017	**1**
Materials/fuels	
Electricity, hydropower, at power plant/GR U	**0.067**
Electricity, lignite, at power plant/GR U	**0.316**
Electricity, natural gas, at power plant/UCTE U	**0.297**
Electricity, at wind power plant/RER U	**0.0921**
Electricity, at cogen ORC 1400kWth, wood, allocation exergy/CH U	**0.034**
Electricity, production mix photovoltaic, at plant/CH U	**0.0625**

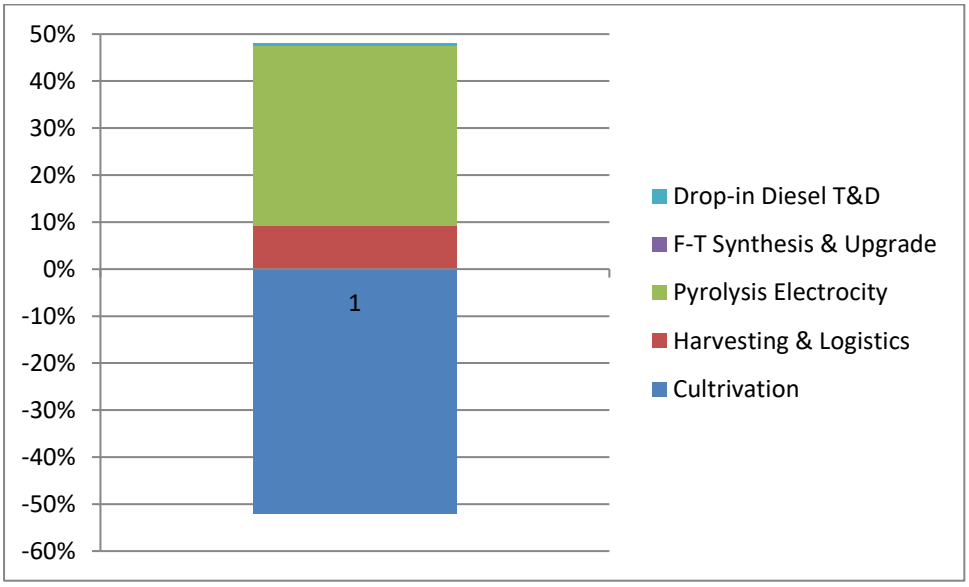
Σύμφωνα, λοιπόν, με τα παραπάνω, ο πίνακας 17 διαφοροποιείται λίγο και μορφοποιείται μόνο ως προς την επεξεργασία της βιομάζας όπως φαίνεται στον αποκάτω πίνακα 19

Πίνακας 19. Παράμετροι και τιμές εισαγωγής για την παραγωγή1MJ βιοπετρελαίου από μίσχανθο μέσω πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης

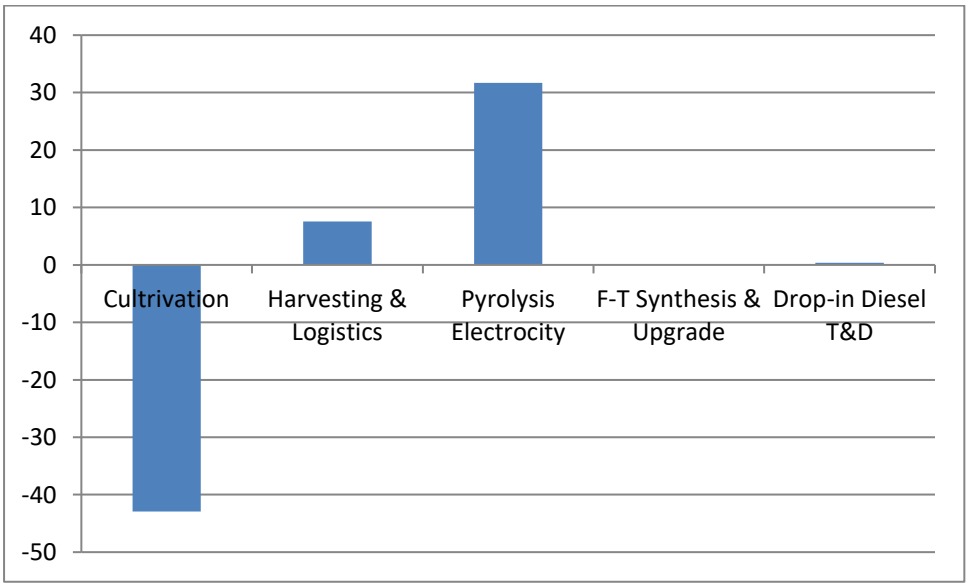
Είσοδοι	Αξία	Μονάδα	Σχόλιο	Πηγή
Πυρόλυση/ταχεία πυρόλυση				
Ηλεκτρικές	5,44	kWh	Συνολικές ηλεκτρικές	(Jens F. Peters, 2015)

καταναλώσεις	καταναλώσεις κατά την πυρόλυση

Συνυπολογίζοντας και αξιοποιώντας τα δεδομένα από τους πίνακες 17, 18 και 19 με το SimaPro, προκύπτει το παρακάτω σχήμα-διάγραμμα.



Σχήμα 39. Σχετικές εκπομπές CO2 eq ανά MJ τελικού παραγόμενου βιοκαυσίμου μέσω πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης μίσχανθου ανά επιμέρους διεργασία ανηγμένες σε ποσοστό επί τοις εκατό (%)



Σχήμα 40. Απόλυτες εκπομπές CO2 eq ανά MJ τελικού παραγόμενου βιοκαυσίμου μέσω πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης μίσχανθου ανά επιμέρους διεργασία

Με μια πρόχειρη ανάγνωση, παρατηρείται η ομοιότητα μεταξύ αυτού του διαγράμματος και του διαγράμματος της μονάδας αναερόβιας χώνευσης. Αυτό είναι λογικό μια και άλλαξε μόνο η διαδικασία επεξεργασίας της βιομάζας. Παρατηρείται κι εδώ η ίδια δέσμευση CO_2 κατά την καλλιέργεια (αρνητική τιμή στο σχήμα), αλλά παρατηρείται και μεγαλύτερη έκλυση CO_2 κατά την επεξεργασία της βιομάζας. Εναλλακτικά, η πυρόλυση/ταχεία πυρόλυση απελευθερώνει μεγαλύτερες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα λόγω των ηλεκτρικών καταναλώσεων που απαιτούνται. Άρα έμμεσων εκπομπών. Οι θερμικές απαιτήσεις καλύπτονται από την καύση των προϊόντων της πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης. Το συνολικό ποσό εκπομπών είναι μεγαλύτερο από αυτό της αναερόβιας χώνευσης που είναι αρνητικό, αλλά όχι πολύ μεγάλο από το μηδέν. Οι εκπομπές αυτές μπορούν να θεωρητικά μειωθούν περισσότερο με χρήση πιο φιλικών προς το περιβάλλον λιπασμάτων, αλλά το σημαντικότερο, κάλυψη των ηλεκτρικών αναγκών από ανανεώσιμες πηγές ενεργείας.

Από την άλλη μεριά, το συνολικό ποσό εκπομπών CO_2 του παραπάνω μοντέλου είναι αρκετά πιο μικρό από αυτό της παραγωγής 1MJ συμβατικού ντίζελ. Πιο συγκεκριμένα, κατά την πυρόλυση/ταχεία πυρόλυση εκλύονται 3,105 g CO_2 eq/MJ ενώ κατά τη συμβατική διαδικασία εκλύονται 87,9 g CO_2 eq/MJ. Είναι μια σημαντική μείωση, 28 φορές των εκπομπών της πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης, πράγμα που την καθιστά μια αρκετά πιο φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία παραγωγής υγρών καυσίμων.

4.6: Μοντελοποίηση παραγωγής 1 MJ βιοπετρελαίου μέσω πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης από βιομάζα καλαμοειδούς φάλαρης

4.6.1: Καλλιέργεια πρώτων υλών

Η καλαμοειδής φάλαρη είναι μια πολυετής ενεργειακή καλλιέργεια με υψηλή απόδοση βιοαερίου, καλλιεργείται με σκοπό την παραγωγή βιοαερίου και βιοκαυσίμου η οποία στη συνέχεια μετατρέπεται σε βιοντίζελ. Για αυτήν τη μελέτη, χρησιμοποιήθηκε ένας κύκλος ζωής καλλιέργειας 20 ετών. Η γη γονιμοποιήθηκε με επιφανειακή εφαρμογή αζώτου (N), φώσφορου (P) και καλίου (K). Εκτός από την αρχή του κύκλου περιστροφής, το έδαφος δεν καλλιεργείται καθόλου. Το αν το έδαφος χρειάζεται επιπλέον ασβέστη αποφασίζεται ανάλογα με το pH του εδάφους και την απόδοση της καλλιέργειας κατά το προηγούμενο έτος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση δε χρειάστηκε. Η γενική πρακτική καλλιέργειας καλαμοειδούς φάλαρης είναι η συγκομιδή της καλλιέργειας την άνοιξη. Μια βασική υπόθεση που έγινε για αυτήν την καλλιέργεια είναι η έμμεση αλλαγή χρήσης γης που

θεωρήθηκε ότι ήταν αμελητέα, καθώς η γη που χρησιμοποιείται σε αυτήν την ανάλυση δεν ανταγωνίζεται την καλλιέργεια τροφίμων.

4.6.2: Συλλογή και logistics καλαμοειδούς φάλαρης

Οι πρακτικές διαχείρισης της καλλιέργειας περιελάμβαναν (α) εφαρμογή χημικών εισροών όπως λιπάσματα και ασβέστη, (β) συγκομιδή και (γ) μεταφορά βιομάζας από το χωράφι σε μονάδα καύσης. Η κατανάλωση καυσίμων μηχανών εργασίας βασίστηκε σε μια μελέτη [205] για εξοπλισμό σε επίπεδο τρακτέρ αγροκτήματος. Η παραγωγικότητα των μηχανών εργασίας και οι τεχνικές καλλιέργειας καθορίστηκαν σύμφωνα με μια μεγάλη έρευνα για την καλλιέργεια καλαμοειδούς φάλαρης στη Φινλανδία [206]. Υποτίθεται ότι η μεταφορά μεγάλων αποστάσεων έγινε με φορτηγά. Ένας σταθερός συντελεστής 0,7 χρησιμοποιήθηκε για τη μείωση της κατανάλωσης καυσίμου για το ταξίδι επιστροφής χωρίς φορτίο. Μια μέση απλή διαδρομή μεταφοράς ορίστηκε στα 60 km. Η κατανάλωση καυσίμου για εργασίες επίβλεψης που εκτελούνται στο πεδίο με ιδιωτικό αυτοκίνητο συμπεριλήφθηκε στον υπολογισμό με τη μέση απλή διαδρομή. Οι εκπομπές άνθρακα και η ενέργεια που απαιτούνται για την παραγωγή και μεταφορά λιπασμάτων (N, P και K) υιοθετήθηκαν από τη βιβλιογραφία [205].

4.6.3: Ανάλυση δεδομένων της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής καλαμοειδούς φάλαρης

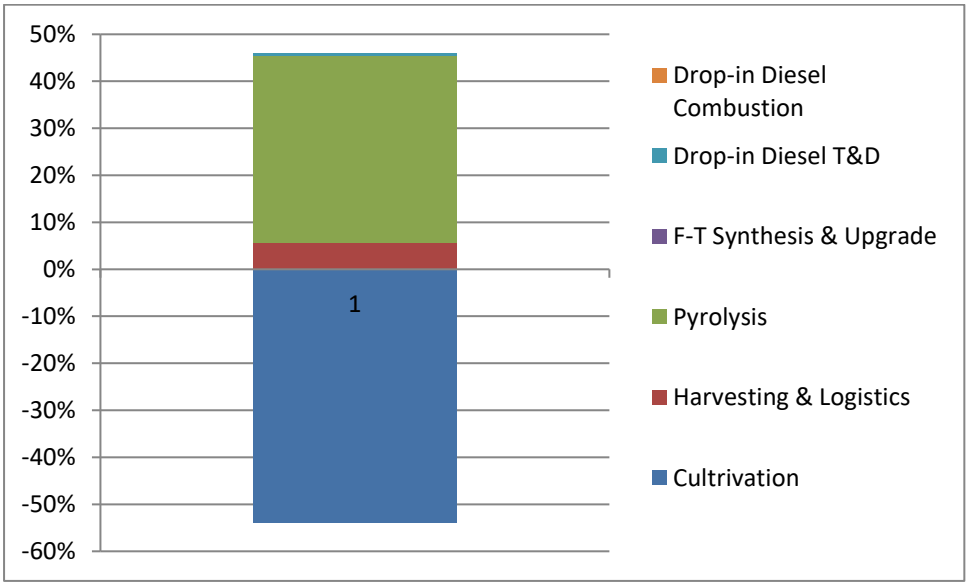
Σε όλα τα υπόλοιπα στάδια όπως αυτά της προεπεξεργασίας πρώτων υλών, πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης και μετατροπής βιοαερίου σε βιοντίζελ, οι διεργασίας παραμένουν ίδιες με αυτές της βιομάζας από μίσχανθο. Έτσι, στον παρακάτω πίνακα 20 αναφέρονται μόνο τα στάδια που διαφοροποιούνται και οι τιμές αυτών

Πίνακας 20. Παράμετροι και τιμές εισαγωγής για την παραγωγή βιοπετρελαίου από καλαμοειδής φάλαρη

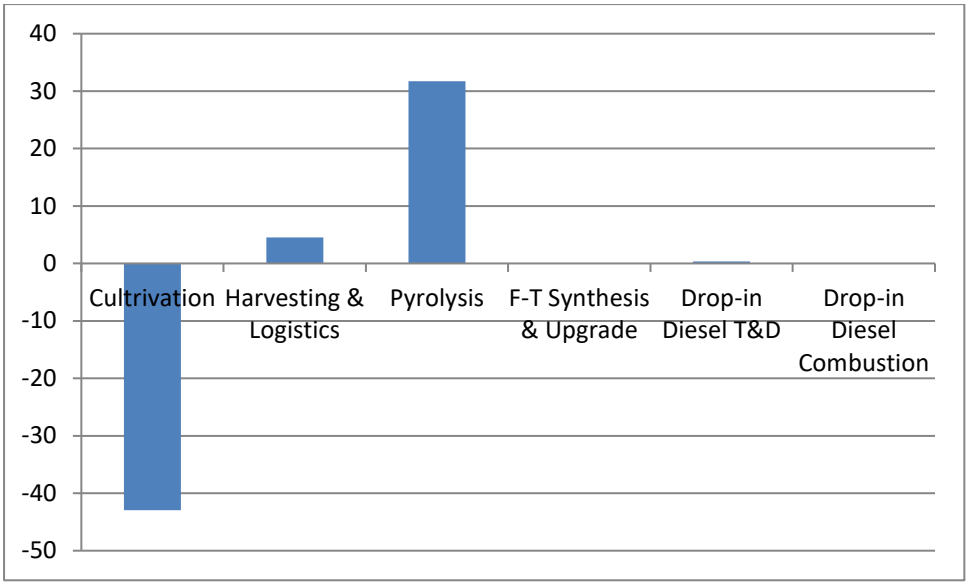
Είσοδοι	Αξία	Μονάδα	Πηγή
Καλλιέργεια καλαμοειδούς φάλαρης			
Συγκομιδή	0.06831	$kg\ CO2$	(Pahkala et al., 2005)
Χορτοδεσία	0.08118	$kg\ CO2$	(Pahkala et al., 2005)

Λίπασμα	0.03432	$kg\ CO2$	(Pahkala et al., 2005)
Μεταφορά λιπάσματος	0.19899	$kg\ CO2$	(Ma¨kinen et al., 2006)
Μεταφορά βιομάζας	0.16434	$kg\ CO2$	(Ma¨kinen et al., 2006)

Από τον παραπάνω πίνακα υπολογίζονται όλες οι εκπομπές που οφείλονται στη συγκομιδή και logistics. Συνυπολογίζοντας και τις υπόλοιπες εκπομπές της διεργασίας της πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης, αλλά και της επεξεργασίας των προϊόντων αυτής, δεδομένου ότι παραμένουν σταθερές μια και μιλάμε για ίδια διαδικασία και υπό την παραδοχή ότι δεν υπάρχουν μεταβολές για διαφορετική βιομάζα, προκύπτει το παρακάτω σχήμα-διάγραμμα.



Σχήμα 41. Σχετικές εκπομπές CO2 eq ανά MJ τελικού παραγόμενου βιοκαυσίμου μέσω πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης καλαμοειδούς φάλαρης ανά επιμέρους διεργασία ανηγμένες σε ποσοστό επί τοις εκατό (%)



Σχήμα 42. Απόλυτες εκπομπές CO2 eq ανά MJ τελικού παραγόμενου βιοκαυσίμου μέσω πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης καλαμοειδούς φάλαρης ανά επιμέρους διεργασία

Η μορφή αυτού του σχήματος είναι ίδια με το αντίστοιχο σχήμα της βιομάζας μίσχανθου. Η μόνο διαφορά, ουσιαστικά, που υπάρχει αφορά τη συγκομιδή και τα logistics όπου υπολογίστηκαν παραπάνω. Οι συνολικές εκπομπές CO_2 eq. είναι ελάχιστα μικρότερες για τη βιομάζα καλαμοειδούς φάλαρης, ορίζοντάς τη έτσι ως καλύτερη επιλογή και πιο φιλική για το περιβάλλον.

Στην παραπάνω εργασία έγιναν αρκετές παραδοχές στο κομμάτι που ασχολείται με την Ανάλυση Κύκλου Ζωής μιας τέτοιας διεργασίας. Αυτές οι παραδοχές μπορεί να βασίστηκαν σε τυπικές αντίστοιχες τιμές και τα αποτελέσματα να είναι αρκετά κοντά στα πραγματικά, από την άλλη θα ήταν καλό στο μέλλον να αναλυθεί και μελετηθεί περισσότερο παίρνοντας δεδομένα απευθείας από το κομμάτι του ASPEN, αποφεύγοντας έτσι τις παραδοχές που έγιναν εδώ. Στο τέλος θα μπορούσε να γίνει και μια σύγκριση με τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εξέταση των παραμέτρων που επιδρούν στη λειτουργία και στη διαμόρφωση του προϊόντος πυρόλυσης και ταχείας πυρόλυσης βιομάζας, η προσομοίωση παραγωγής προϊόντων και παραπροϊόντων πυρόλυσης/ταχείας πυρόλυσης για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της μονάδας σε θερμότητας , αλλά και η αναβάθμιση αυτών σε βιοκαύσιμα για εμπορική χρήση, αναφορικά με τη μείωση των ισοδύναμων εκπομπών CO_2. Η μελέτη αυτή είναι απόρροια των πολιτικών της Ευρωπαϊκής Ένωσης σχετικά με τις προσπάθειες μείωσης των εκπομπών CO_2, στις οποίες ενθαρρύνεται η χρήση της βιομάζας, που αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

Αρχικά, έγινε χρήση του λογισμικού Aspen Plus V8.8 για τη μοντελοποίηση της διεργασίας πυρόλυσης και ταχείας πυρόλυσης βιομάζας. Αφού πρώτα εφαρμόστηκαν διάφορες προτάσεις για την ενίσχυση της ακρίβειας του μοντέλου, εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα της διεργασίας σε δύο διαφορετικά είδη βιομάζας. Διαπιστώθηκε ότι στην πυρόλυση, τα παραγόμενα προϊόντα, έχουν μέγιστη ενεργειακή αξία στους 800 ^{0}C και ελάχιστη στους 550 ^{0}C και για τα δύο είδη βιομάζας. Στην ταχεία πυρόλυση, διαπιστώθηκε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο αυξάνεται η παραγωγή αέριου βιοκαυσίμου και αντίστοιχα μειώνεται η παραγωγή υγρού βιοκαυσίμου με βέλτιστη θερμοκρασία του 500 ^{0}C . Σε κάθε περίπτωση, η θερμότητα που απελευθερώνεται από διάφορες πηγές του μοντέλου, επαρκεί για την ξήρανση της υγρής βιομάζας και τις λοιπές θερμικές ανάγκες.

Κατόπιν, εφαρμόστηκε μεθοδολογία Ανάλυσης Κύκλου Ζωής, στην οποία σαν κατηγορία επιπτώσεων επιλέχθηκε το δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη (ισοδύναμες εκπομπές CO_2). Για τον σκοπό αυτό, ορίστηκαν τα σενάρια αναφοράς, τα οποία στηρίζονται στην παραγωγή 1 MJ βιοκαυσίμου από μίσχανθο, αξιοποιώντας το ενεργειακό μείγμα του 2017 για τον υπολογισμό των ηλεκτρικών καταναλώσεων της πυρόλυσης και της ταχείας πυρόλυσης, καθώς και την παραγωγή ίδιας ποσότητας καυσίμου από συμβατική μέθοδο παραγωγής ντίζελ. Τέλος, όλα τα παραπάνω μοντελοποιήθηκαν με χρήση του λογισμικού Simapro V7.2.

Οι προσομοιώσεις του Simapro οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η παραγωγή 1 MJ συμβατικού ντίζελ έχει το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο, οι ισοδύναμες εκπομπές CO_2 είναι πολύ μεγαλύτερες σε σύγκριση με τις άλλες 2 περιπτώσεις. Επίσης, κατά την παραγωγή βιοκαυσίμων με πυρόλυση/ταχεία πυρόλυση, η καλλιέργεια της βιομάζας, οδηγεί σε σημαντική δέσμευση ισοδύναμων εκπομπών CO_2, σε σχέση με τα σενάρια παραγωγής 1 MJ συμβατικού ντίζελ. Πιο συγκεκριμένα, η καλαμοειδής φάλαρη απελευθερώνει λιγότερες ισοδύναμες εκπομπές CO_2 κατά τη συγκομιδή και logistics. Από την άλλη μεριά, η επεξεργασία της βιομάζας με αναερόβια χώνευση εκλύει σημαντικά

λιγότερες εκπομπές από την πυρόλυση/ταχεία πυρόλυση. Κάνοντάς τη, έτσι, πιο συμφέρουσα περιβαλλοντικά επιλογή.

Βιβλιογραφία

[1] Ralph E H Sims, The Brilliance of bioenergy in business and in practice, 35-37 William Road, London, NW1 3ER, UK, 2002

[2] Czernik S, Bridgwater AV. Overview of application of biomass fast pyrolysis oil, 2004

[3] https://ourworldindata.org/fossil-fuels#global-fossil-fuel-consumption

[4] Escobar JC, Lora ES, Venturini OJ, Yanez EE, Castillo EF, Almazan O. Biofuels: environment, technology and food security, 2009

[5] Zhao R, Bean SR, Wang D, Park SH, Schober TJ, Wilson JD. Small-scale mashing procedure for predicting ethanol yield of sorghum grain, 2009

[6] Singh A, Pant D, Korres NE, Nizami AS, Prasad S, Murphy JD. Key issues in life cycle assessment of ethanol production from lignocellulosic biomass: challenges and perspectives, 2010

[7] Prasad S, Singh A, Jain N, Joshi HC. Ethanol production from sweet sorghum syrup for utilization as automotive fuel in India, 2007

[8] Gullison RE, Frumhoff PC, Canadell JG, Field CB, Nepstad DC, Hayhoe K, et al. Tropical forests and climate policy, 2007

[9] He Y, Wang S, Lai KK. Global economic activity and crude oil prices: a cointegration analysis, 2010

[10] Singh A, Smyth BM, Murphy JD. A biofuel strategy for Ireland with an emphasis on production of biomethane and minimization of land-take, 2010

[11] Prasad S, Singh A, Joshi HC. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues, 2007

[12] Dennis JS, Scott SA, Stephenson AL. Improving the sustainability of the production of biodiesel from oilseed rape in the UK, 2008

[13] Bhatti HN, Hanif MA, Qasim M, Ata-ur-Rehman. Biodiesel production from waste tallow, 2008

[14] A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, Pyrolysis Network for Europe Final Report EC AIR Contract CT94-1847, 1998

[15] A.V. Bridgwater, Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, 1998

[16] D.S. Scott, J. Piskorz, The Continuous Flash Pyrolysis of Biomass, 1984

[17] A. Cuevas, C. Reinoso, DS Scott, The production and handling of WFPP bio-oil and its implications for Combustion, 1994.

[18] G. Trebbi, C. Rossi, G. Pedrelli, Plans for the production and utilisation of bio-oil from biomass pyrolysis, 1996

[19] K. Maniatis, J. Baeyens, H. Peeters, G. Roggeman, The Egemin flash pyrolysis process: commissioning and initial results, 1994

[20] R.J. Kovac, D. O'Neil, The Georgia Tech entrained flow pyrolysis process, 1989

[21] T.B. Reed, J.P. Diebold, R. De´srosiers, Perspectives in Heat Transfer Requirements and Mechanisms for Fast Pyrolysis, 1990

[22] J.P. Diebold, D. Beckman, A.V. Bridgwater, D.C. Elliott, Y. Solantausta, IEA technoeconomic analysis of the thermochemical conversion of biomass to gasoline by the NREL process, 1994

[23] J.P. Diebold, D.C. Elliott, A.V. Bridgwater, Y. Solantausta, D. Beckman, Assessment of liquefaction and pyrolysis systems, 1994

[24] US Patent 5 792 340, Method and apparatus for a circulating bed transport fast pyrolysis reactor system, 1998

[25] J. Piskorz, D. Radlein, D.S. Scott, S. Czernik, Liquid Products from the Fast Pyrolysis of Wood and Cellulose, 1988

[26] J. McKinley, Biomass Liquefaction: Centralised Analysis, 1989

[27] J. Diebold, J. Scahill, Production of Primary Pyrolysis Oils in a Vortex Reactor, 1987

[28] A.G. Lide´n, F. Berruti, D.S. Scott, A kinetic model for the production of liquids from the flash pyrolysis of biomass, 1988

[29] C.W. Gorton, J.A. Knight, Oil From Biomass by Entrained-Flow Pyrolysis, 1984

[30] M.L. Boroson, J.B. Howard, J.P. Longwell, W.A. Peters, Product Yields and kinetics from the vapour phase cracking of wood pyrolysis tars, 1989

[31] Enersearch, Ontario Ministry of Energy, Project Summary on Ensyn Technologies RTP Process, 1992

[32] A.V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, 2011

[33]http://ec.europa.eu/energy/renewables/bioenergy/doc/pyrolysis/biotox_publishable_report.pdf

[34] Peacocke GVC. Transport handling and storage of fast pyrolysis liquids, 2002

[35] Blin J, Volle G, Girard P, Bridgwater AV, Meier D., Biodegradability of biomass pyrolysis oils: comparison to conventional petroleum fuels and alternatives fuels in current use, 2007

[36] Bridgwater AV, Czernik S, Piskorz J. An overview of fast pyrolysis technology, 2001

[37] Bridgwater AV, Toft AJ, Brammer JG. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion, 2002

[38] Larson ED. Biofuel production technologies: status, prospects and implications for trade and development, 2008

[39] Giselrød HR, Patil V, Tran K. Towards sustainable production of biofuels from microalgae, 2008

[40] Love G, Gough S, Brady D, Barron N, Nigam P, Singh D, et al. Continuous ethanol fermentation at 45^{0}C using Kluyveromyces marxianus IMB3 immobilized in calcium alginate and kissiris, 1998

[41] Nigam P, Banat IM, Singh D, McHale AP, Marchant AP. Continuous ethanol production by thermotolerant Kluyveromyces marxianus immobilized on mineral kissiris at 45^{0}C, 1997

[42] Brady D, Nigam P, Marchant R, McHale AP. Ethanol production at 45^{0}C by immobilized Kluyveromyces marxianus IMB3 during growth on lactose-containing media, 1997

[43] Brady D, Nigam P, Marchant R, Singh D, McHale AP. The effect of Mn^{2+} on ethanol production from actose using Kluyveromyces Marxianus IMB3 immobilized in magnetically responsive matrices, 1997

[44] Brady D, Nigam P, Marchant R, McHale L, McHale AP. Ethanol production at 45^{0}C by Kluyveromyces marxianusIMB3 immobilized in magnetically responsive alginate matrices, 1996

[45] Riordon C, Love G, Barron N, Nigam P, Marchant R, McHale L, et al. Production of ethanol from sucrose at 45 ^{0}C by alginate immobilized preparations of the thermotolerant yeast strain Kluyveromyces marxianus IMB 3, 1996

[46] Love G, Nigam P, Barron N, Singh D, Marchant R, McHale AP. Ethanol production at 45^{0}C using preparations of Kluyveromyces marxianus IMB 3 immobilized in calcium alginate and kissiris, 1996

[47] Banat IM, Nigam P, Marchant R. Isolation of a thermotolerant, fermentative yeasts growing at 52^{0}C and producing ethanol at 45^{0}C & 50 ^{0}C, 1992

[48] Gibbons WR, Westby CA. Cofermentation of sweet sorghum juice and grain for production of fuel ethanol and distillers' wet grain, 1989

[49] Suresh K, Kiran Sree N, Rao LV. Utilization of damaged sorghum and rice grains for ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation, 1999

[50] Turhollow AF, Heady EO. Large-scale ethanol production from corn and grain sorghum and improving conversion technology, 1986

[51] IEA. Biofuels for transport e an international perspective. International Energy Agency (IEA), http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2004/biofuels2004.pdf, 2004

[52] Stevens DJ, Worgetten M, Saddler J. Biofuels for transportation: an examination of policy and technical issues, 2004

[53] Aggarwal NK, Nigam P, Singh D, Yadav BS. Process optimisation for the production of sugar for the bioethanol industry from sorghum a nonconventional source of starch, 2001

[54] Verma G, Nigam P, Singh D, Chaudhary K. Bioconversion of starch to ethanol in a single-step process by co-culture of amylolytic yeasts and Saccharomyces cerevisiae 21, 2000

[55] Singh D, Dahiya JS, Nigam P. Simultaneous raw starch hydrolysis and ethanol fermentation by glucoamylase from Rhizoctonia solani and Saccharomyces cerevisiae, 1995

[56] Barron N, Brady D, Love G, Marchant R, Nigam P, McHale L, McHale AP. Alginate immobilized thermotolerant yeast for conversion of cellulose to ethanol, 1996

[57] Farias FEM, Silva FRC, Cartaxo SJM, Fernandes FAN, Sales FG. Effect of operating conditions on fischer-tropsch liquid products, 2007

[58] Brennan L, Owende P. Biofuels from microalgae e a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products, 2010

[59] Swanson RM, et al. Techno-economic analysis of biomass-to-liquids production based on gasification, 2010

[60] Larson ED, Jin H, Celik FE. Large-scale gasification-based coproduction of fuels and electricity from switchgrass, 2009

[61] Bridgwater AV. Life cycle and techno-economic assessment of the North East biomass to liquids project - Technical and Economic Assessment of Thermal Processes for Biofuels, 2009.

[62] Energy Roadmap 2050,European Union, 2012

[64] Mahar A, Wang P, Ali A, Awasthi MK, Lahori AH, Wang Q et al. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: a review. Ecotoxicol Environ, 2016

[65] Perez J, The soil remediation industry in Europe: the recent past and future perspectives, 2012

[66] He L, Yang H, Yu Z, Tang J, Xu L, Chen X, Arbuscular mycorrhizal fungal phylogenetic groups differ in affecting host plants along heavy metal levels, 2014.

[67] Bhargava A, Carmona FF, Bhargava M, Srivastava S, Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals, 2012

[68] Cristaldi A, Conti GO, Jho EH, Zucarello P, Grass A, Copat C, Ferrante M, Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review,2017

[69] Miransari M, Hyperaccumulators, arbuscular mycorrhizal fungi and stress of heavy metals, 2011

[70] Shayler H, McBride M, Harrison E, Sources and impacts of contaminants in soils. Department of Crop & Soil Sciences, Cornell Waste Management Institute, Ithaca, NY, 2009

[71] Hazrat A, Ezzat K, Muhammad AS, Phytoremediation of heavy metal–concepts and applications, 2013

[72] Wang L, Ji B, Hu Y, Liu R, Sun W, A review on in situ phytoremediation of mine tailings, 2017

[73] Pinto AP, de Varennes A, Lopes ME, Teixeira DM, Biological approaches for remediation of metal-contaminated sites. In: Ansari A, Gill S, Gill R, Lanza G, Newman L (eds) Phytoremediation, 2016

[74] Luo J, Cai L, Qi S, Wu J, Gu XS, A multi-technique phytoremediation approach to purify metals contaminated soil from e-waste recycling site, 2017

[75] Luo N, Li X, Chen AY, Zhang LJ, Zhao HM, Xiang L et al., Does arbuscular mycorrhizal fungus affect cadmium uptake and chemical forms in rice at different growth stages?, 2017

[76] Wang L, Ji B, Hu Y, Liu R, Sun W, A review on in situ phytoremediation of mine tailings, 2017

[77] Ali H, Khan E, Sajad MA, Phytoremediation of heavy metals—concepts and applications, 2013

[78] Balseiro-Romero M, Gkorezis P, Kidd PS, Van Hamme J, Weyens N, Monterroso C et al., Use of plant growth promoting bacterial strains to improve Cytisus striatus and Lupinus luteus development for potential application in phytoremediation, 2017

[79] Jacob, J. M., Karthik, C., Saratale, R. G., Kumar, S. S., Prabakar, D., Kadirvelu, K., & Pugazhendhi, A, Biological approaches to tackle heavy metal pollution: A survey of literature, 2018

[80] Patinha, C., Armienta, A., Argyraki, A., & Durães, N, Inorganic Pollutants in Soils. Soil Pollution, 2017

[81] Vhahangwele, M., & Khathutshelo, L. M, Environmental Contamination by Heavy Metals, 2018

[82] Tang, J., Zhang, J., Ren, L., Zhou, Y., Gao, J., Luo, L., … Chen, A, Diagnosis of soil contamination using microbiological indices: A review on heavy metal pollution, 2019

[83] Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J, Heavy metal toxicity and the environment, 2012

[84] Ali, H., Khan, E., & Sajad, M. A, Phytoremediation of heavy metals--concepts and applications, 2013

[85] Kim, J.-J., Kim, Y.-S., & Kumar, V, Heavy metal toxicity: An update of chelating therapeutic strategies, 2019

[86] Laghlimi, M., Baghdad, B., El Hadi, H., & Bouabdli, A, Phytoremediation Mechanisms of Heavy Metal Contaminated Soils: A Review, 2015

[87] Chung, J.-Y., Yu, S.-D., & Hong, Y.-S, Environmental source of arsenic exposure, 2014

[88] Garbinski, L. D., Rosen, B. P., & Chen, J, Pathways of arsenic uptake and efflux, 2019

[89] Minatel, B. C., Sage, A. P., Anderson, C., Hubaux, R., Marshall, E. A., Lam, W. L., & Martinez, V. D, Environmental arsenic exposure: From genetic susceptibility to pathogenesis, 2018

[90] Asere, T. G., Stevens, C. V., & Du Laing, G, Use of (modified) natural adsorbents for arsenic remediation: A review, 2019

[91] Nikolopoulos D, P. D., & D, N, Arsenic Occurrence and Fate in the Environment; A Geochemical Perspective, 2015

[92] Punshon, T., Jackson, B. P., Meharg, A. A., Warczack, T., Scheckel, K., & Guerinot, M. Lou, Understanding arsenic dynamics in agronomic systems to predict and prevent uptake by crop plants, 2017

[93] Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M, Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review, 2015

[94] Wang, Y., Li, P., Guo, Q., Jiang, Z., & Liu, M, Environmental biogeochemistry of high arsenic geothermal fluids, 2018

[95] Mandal, Paramita, An insight of environmental contamination of arsenic on animal health, 2017

[96] Molin, M., Ulven, S. M., Meltzer, H. M., & Alexander, J, Arsenic in the human food chain, biotransformation and toxicology – Review focusing on seafood arsenic, 2015

[97] Chung, J.-Y., Yu, S.-D., & Hong, Y.-S, Environmental source of arsenic exposure, 2014

[98] Mohammed Abdul, K. S., Jayasinghe, S. S., Chandana, E. P. S., Jayasumana, C., & De Silva, P. M. C. S, Arsenic and human health effects: A review, 2015

[99] Rahman, M. A., Rahman, A., Khan, M. Z. K., & Renzaho, A. M. N, Human health risks and socio-economic perspectives of arsenic exposure in Bangladesh: A scoping review, 2018

[100] Il'yasova, D., & Schwartz, G. G, Cadmium and renal cancer, 2005

[101] Kirkham, M. B, Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments, 2006

[102] Zhang, H., & Reynolds, M, Cadmium exposure in living organisms: A short review, 2019

[103] RoyChowdhury, A., Datta, R., & Sarkar, D, Heavy Metal Pollution and Remediation, 2018

[104] Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J, Heavy metal toxicity and the environment, 2012

[105] WHO, Exposure to cadmium: A major public health concern, 2010

[106] Cullen, J. T., & McAlister, J, 2. Biogeochemistry of Lead. Its Release to the Environment and Chemical Speciation, 2017

[107] O'Connor, D., Hou, D., Ye, J., Zhang, Y., Ok, Y. S., Song, Y., … Tian, L, Lead-based paint remains a major public health concern: A critical review of global production, trade, use, exposure, health risk, and implications, 2018

[108] Payne, M, Lead in drinking water, 2008

[109] Riva, M. A., Lafranconi, A., D'orso, M. I., & Cesana, G, Lead Poisoning: Historical Aspects of a Paradigmatic "Occupational and Environmental Disease, 2012

[110] Landrigan, P. J, Lead and the heart: an ancient metal's contribution to modern disease, 2018

[111] Sullivan, M., & Green, D, Misled about lead: an assessment of online public health education material from Australia's lead mining and smelting towns, 2016

[112] Kim, M.-K., & Zoh, K.-D, Fate and Transport of Mercury in Environmental Media and Human Exposure, 2012

[113] Selin, N. E, Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review, 2009

[114] O'Hara, T., & Rice, C, Volume 107 -Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to humans: Polychlorinated biphenyls, 1996

[115] Jones, A. B., Rand, B., & Darell, S, Mercury Effects, Sources and Control Measures, 1996

[116] Duarte, R. M. B. O., Matos, J. T. V., & Senesi, N, Organic Pollutants in Soils, 2018

[117] Ashraf, M. A., Maah, M. J., & Yusoff, I, Soil Contamination, Risk Assessment and Remediation, 2014

[118] Burgess, L, The Effects of Organic Pollutants in Soil on Human Health, 2013

[119] Gaur, N., Narasimhulu, K., & Y, P, Recent advances in the bio-remediation of persistent organic pollutants and its effect on environment, 2018

[120] Kim, Y., Park, J., Woo, M., Lee, S., Kim, H., & Yoo, Y, Persistent Organic Pollutant-Mediated Insulin Resistance, 2019

[121] Dai, Q., Min, X., & Weng, M, A review of polychlorinated biphenyls (PCBs) pollution in indoor air environment, 2016

[122] Fry, K., & Power, M. C, Persistent organic pollutants and mortality in the United States, NHANES 1999–2011, 2017

[123] Jing, R., Fusi, S., & Kjellerup, B. V, Remediation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Contaminated Soils and Sediment: State of Knowledge and Perspectives. 2018

[124] O'Hara, T., & Rice, C, Volume 107 -Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to humans: Polychlorinated biphenyls, 1996

[125] Pinson, A., Bourguignon, J. P., & Parent, A. S, Exposure to endocrine disrupting chemicals and neurodevelopmental alterations, 2016

[126] Μπαρμπούνης, Ε, Διατριβή: Εκτίμηση της έκθεσης σε PCBs και DDDs (πολυχλωριωμένα διφαινύλια και οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα) σε δείγματα πληθυσμού Μακεδονίας, Αττικής, Πελοποννήσου και Κρήτης με φασματομετρία μάζης (MS) και ανιχνευτή δέσμευσης ηλεκτρονίων (ECD). Πεναπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Ιατρικής, 2015

[127] Bell, M. R, Endocrine-disrupting actions of PCBs on brain development and social and reproductive behaviors, 2014

[128] Helou, K., Harmouche-Karaki, M., Karake, S., & Narbonne, J.-F, A review of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Lebanon: Environmental and human contaminants, 2019

[129] Nandipati, S., & Litvan, I, Environmental Exposures and Parkinson's Disease, 2016

[130] Darbre, P, Overview of air pollution and endocrine disorders, 2018

[131] Urbaniak, M, Biodegradation of PCDDs/PCDFs and PCBs, 2013

[132] Jayaraj, R., Megha, P., & Sreedev, P, Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment, 2016

[133] Nuro, A, Introductory Chapter: Organochlorine, 2018

[134] Islam, R., Kumar, S., Karmoker, J., Kamruzzaman, M., Rahman, M. A., Biswas, N., … Rahman, M. M, Bioaccumulation and adverse effects of persistent organic pollutants (POPs) on ecosystems and human exposure: A review study on Bangladesh perspectives, 2018

[135] Alharbi, O. M. L., Basheer, A. A., Khattab, R. A., & Ali, I, Health and environmental effects of persistent organic pollutants, 2018

[136] Langenbach, T, Persistence and Bioaccumulation of Persistent Organic Pollutants (POPs), 2013

[137] Ockenden, W. A., Breivik, K., Meijer, S. N., Steinnes, E., Sweetman, A. J., & Jones, K. C,The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils, 2003

[138] Schæbel, L. K., Bonefeld-Jørgensen, E. C., Vestergaard, H., & Andersen, S, The influence of persistent organic pollutants in the traditional Inuit diet on markers of inflammation, 2017

[139] Teng, Y., Xu, Z., Luo, Y., & Reverchon, F, How do persistent organic pollutants be coupled with biogeochemical cycles of carbon and nutrients in terrestrial ecosystems under global climate change?, 2012

[140] Brajenović, N., Karačonji, I. B., & Jurič, A, Levels of polychlorinated biphenyls in human milk samples in European countries, 2018

[141] van den Berg, M., Kypke, K., Kotz, A., Tritscher, A., Lee, S. Y., Magulova, K., … Malisch, R, WHO/UNEP global surveys of PCDDs, PCDFs, PCBs and DDTs in human milk and benefit–risk evaluation of breastfeeding, 2017

[142] Genuis, S. K., Birkholz, D., & Genuis, S. J, Human Excretion of Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants: Blood, Urine, and Sweat Study, 2017

[143] Μπέσης, Α, *Διατριβή: Μελέτη των πολυβρωμιωμένων διφαινυλαιθέρων (PBDEs) στην ατμόσφαιρα*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημείας, 2014

[144] Zhang, Y., Wang, W., Song, J., Ren, Z., Yuan, H., Yan, H., … He, Z, Environmental Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in Marine System, with Emphasis on Marine Organisms and Sediments, 2016

[145] Sridhar Susarla, Victor F. Medina, Steven C. McCutcheon, Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination, 2002

[146] Dushenkov, V., Nanda Kumar, P.B.A., Motto, H., Raskin, I, Rhizofiltration: the use of plants to remove heavy metals from aqueous streams, 1995

[147] Susarla, S., Bacchus, S.T., Wolfe, N.L., McCutcheon, S.C., Potential species for phytoremediation of perchlorate, 1999

[148] Nanda Kumar, P.B.A., Duschenkov, V., Motto, H., Raskin, I., Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soil, 1995

[149] Moffat, A.S., Plants Proving Worth in Toxic Metal Cleanup, 1995

[150] Kelley, R.J., Guerin, T.F., Feasibility of using hyperaccumulating plants to bioremediate metal-contaminated soil, 1995

[151] Cornish, J.E., Goldberg, W.C., Levine, R.S., Benemann, J.R., Phytoremediation of soils contaminated with toxic elements and radionuclides, 1995

[152] Wang, T.C., Weissman, J.C., Ramesh, G., Varadarajan, R., Benemann, J.R., Bioremoval of toxic elements with aquatic plants and algae, 1995

[153] Banuelos, G., Ajwa, H.A., Zambrzuski, S., Is phytoremediation up to the selenium challenge?, 1998

[154] Nellessen, J.E. and, Fletcher, J.S., Assessment of published literature on the uptake, accumulation, and translocation of heavy metals by vascular plants, 1993

[155] Gatliff, E.G., Vegetative remediation process offers advantages over traditional pump-and-treat technologies, 1994

[156] Licht, L., Perennial plant systems using poplar trees for managing priority pollutants at landfills and industrial sites, 1995

[157] Cunningham, S.D., Berti, W.R., Huang, J.W., Remediation of contaminated soils and sludges by green plants, 1995

[158] Dec, J., Bollag, J.M, Use of plant material for the decontamination of water polluted with phenols, 1994

[159] Strand, S.E., Newman, L., Ruszaj, M., Wilmoth, J., Shurtleff, B., Brandt, M., Choe, N., Ekuan, G., Duffy, J., Massman, J.W., Heilman, P.E., Gordon, M.P., Removal of trichloroethylene from aquifers using trees, 1995

[160] Roper, J.C., Dec, J., Bollag, J., Using minced horseradish roots for the treatment of polluted waters, 1996

[161] Newman, L.A., Strand, S.E., Choe, N., Duffy, J., Ekuan, G., Ruszaj, M., Shurtleff, B.B., Wilmoth, J., Heilman, P., Gordon, M.P., Uptake and biotransformation of trichloroethylene by hybrid poplars, 1997

[162] Terry, N., Zayed, A., Pilon-Smits, E., Bioremediation of selenium by plant volatilization, 1995

[163] Watanabe, M.E., 1997. Phytoremediation on the brink of commercialization, 1997

[164] Curl, E.A., Truelove, B, The Rhizhosphere, 1986

[165] Anderson, T.A., Guthrie, E.A., Walton, B.T., Bioremediation in the rhizosphere, 1993

[166] Anderson, T.A., Kruger, E.L., Coats, J.R., Enhanced degradation of a mixture of three herbicides in the rhizosphere of a herbicide-tolerant plant, 1994

[167] Schwab, A.P., Banks, M.K., Arunachalam, M., Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in rhizosphere soil, 1995

[168] Jordahl, J.L., Foster, L., Schnoor, J.L., Alvarez, P.J.J., Effect of hybrid poplar trees on microbial populations important to hazardous waste bioremediation, 1997

[169] Siciliano, S.D., Germida, J.J., Bacterial inoculants of forage grasses enhance degradation of 2-chlorobenzoic acid in soil, 1998

[170] Fletcher, J.S., Pfleegeeer, T.G., Ratsch, J., Potential environmental risks associated with new sulfonylurea herbicides, 1993

[171] Donnelly, P.K., Fletcher, J.S., a, Potential use of mycorrhizal fungi as bioremediation agents, 1994

[172] Fletcher, J.S., Donnelly, P.K., Hegde, R.S., Biostimulation of PCB-degrading bacteria by compounds released from plant roots, 1995

[173] Fletcher, J.S., Hegde, R.S., Release of phenols by perennial plant roots and their potential importance in bioremediation, 1995

[174] Ferro, A.M., Sims, R.C., Bugbee, B., Hycrest crested wheatgrass accelerates the degradation of pentachlorophenol in soil, 1994

[175] Knabel, D.B., Vestal, J.R., Effects of intact rhizosphere microbial communities on the mineralization of surfactants in surface soils, 1992

[176] Fletcher, J.S., Groeger, A., McCrady, J., McFarlane, J, Polychlorobiphenyl (PCB) metabolism by plant cells, 1987

[177] Donnelly, P.K., Fletcher, J.S.,b, PCB metabolism by ectomycorrhizal fungi, 1994

[178] T.Damartzis, S. Michailos, A. Zabaniotou , Energetic assessment of a combined heat and power integrated biomass gasification–internal combustion engine system by using Aspen Plus, 2011

[179] Ioannis Voultsos, Simulation of Operation and Life Cycle analysis of a CHP Biomass Gasification Plant in Thessaly, Greece, 2019

[180] Aspen Tech Corporate Overview http://www.aspentech.com/corporate/press/media_kit.aspx.

[181] A.Visconti, M. Miccio,D. Juchelková, An Aspen Plus tool for simulation of lignocellulosic biomass pyrolysis via equilibrium and ranking of the main process variables, 2015

[182] Pavel Lestinsky, Aloy Palit, Wood pyrolysis using Aspen Plus simulation and industrially applicable model, 2016

[183] P.M. Lv, Z.H. Xiong, J. Chang, C.Z. Wu, Y. Chen, J.X. Zhu, An experimental study on biomass air–steam gasification in a fluidized bed, 2004

[184] G. Lantagne, B. Marcos, B. Cayrol., Computation of complex equilibria nonlinear optimization, 1988

[185] Nahieh T. Miranda, Rubens Maciel Filho, Maria Regina W. Maciel Sugarcane Bagasse Fast Pyrolysis Simulation: a Thermodynamic Equilibrium Approach, 2019

[186] SETAC – Society of Environmental Toxicology and Chemistry,Guidelines for Life Cycle Assessment: A “Code of Practice”, 1993

[187] http://www.southwest-environmental.co.uk/further%20info/life_cycle_assessment/life_cycle_assessment_consultants.html

[188] Αναστασία Παυλίδου, Συγκριτική ανάλυση κύκλου ζωής βιομηχανικής παραγωγής γυαλιού, Διπλωματική εργασία, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ, 2015

[189] M. Goedkoop; A.De Schryver,M. Oele, Introduction to LCA with SimaPro 7, 2008

[190] Bullard,_ M.,_ Metcalfe,_ P., Estimating the energy requirements and CO2 emissions from production of the perennial grasses miscanthus, switchgrass and reed canary grass, 2001

[191] Lewandowski,_ I.,_ Kicherer,_ A.,_ Vonier,_ P., CO2-balance for the cultivation and combustion of Miscanthus, 1995

[192] Maughan,_M.,_Bollero,_G.,_Lee,_D.,_Darmody,_R.,_Bonos,_S., Cortese, L., Murphy, J., Gaussoin, R.,_Sousek,_M.,_Williams,_D., Miscanthus× giganteus productivity: the effects of management in different environments, 2012

[193] Sahoo,_ K.,_ Mani,_ S., GIS based discrete event modeling and simulation of biomass supply chain, 2015

[194] Sahoo,_ K.,_ Mani,_ S., Techno economic assessment of biomass bales storage systems for a large scale biorefinery, 2017

[195] Sahoo,_ K., Sustainable design and simulation of multi-feedstock bioenergy supply chain, 2017

[196] Kaliyan,_ N.,_ Schmidt,_ D.R.,_ Morey,_ R.V.,_ Tiffany,_ D.G., Commercial scale tub grinding of corn stover and perennial grasses, 2012

[197] Vasco-Correa,_ J.,_ Li,_ Y., Solid-state anaerobic digestion of fungal pretreated Miscanthus sinensis harvested in two different seasons, 2015

[198] Vasco-Correa,_ J.,_ Ge,_ X.,_ Li,_ Y., Fungal pretreatment of non-sterile miscanthus for enhanced enzymatic hydrolysis, 2016

[199] York, A.P., Xiao, T. and Green, M.L., Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas, 2003

[200] Okeke,_ I.J.,_ Mani,_ S., Techno-economic assessment of biogas to liquid fuels conversion technology via Fischer-Tropsch synthesis, 2017

[201] Tijmensen, Michiel JA, et al. Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification, 2002

[202] Bechtel, Baseline Design/Economics for Advanced Fischer-Tropsch Technology, in Topical Report Volume VI, 1996

[203] ANL, A fresh design for GREET life cycle analysis tool. Argonne National Laboratory, 2017

[204] Sahoo,- K.,- Mani,- S.,- Milewski,- A.M.,- Hoghooghi,- N.,- Sekhar,- S.P., Assessment of miscanthus yield potential from strip-mined lands (SML) and its impacts on stream water quality, 2019

[205] Ma¨kinen T, Soimakallio S, Paappanen T, Pahkala K, Mikkola H, Greenhouse gas balances and new business opportunities for biomass-based transportation fuels and agrobiomass in Finland, 2006

[206] Pahkala K, Isolahti M, Partala A et al., Cultivation and harvesting of reed canary grass for energy production, 2005

[207] Berglund,- M.,- Börjesson,- P., Assessment of energy performance in the life-cycle of biogas production, 2006

[208] IEA, Biogas from Crop Digestion. International Energy Agency, 2011

[209] Flesch,- T.K.,- Desjardins,- R.L., Worth,- D., Fugitive methane emissions from an agricultural biodigester, 2011

[210] Ikenna J. Okeke, Kamalakanta Sahoo, Nalladurai Kaliyan, Sudhagar Mani, Life cycle assessment of renewable diesel production via anaerobic digestion and Fischer-Tropsch synthesis from miscanthus grown in strip-mined soils, 2019

[211] Joint Research Center, Concawe e Eucar, version 2b, Well to wheel analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context, 2006

[212] Institute for Energy and Environmental Research (IFEU), CO2 Mitigation Through Biofuels in The Transport Sector Heidelberg, Germany, 2004

[213] Juan Camilo Solarte-Toro, Yessica Chacón-Pérez, Carlos Ariel Cardona-Alzate, Evaluation of biogas and syngas as energy vectors for heat and power generation using lignocellulosic biomass as raw material, 2018

[214] Jens F. Peters , Diego Iribarren, Javier Dufour, Simulation and life cycle assessment of biofuel production via fast pyrolysis and hydroupgrading, 2015

[215] http://www.lagie.gr/agora/analysi-agoras/miniaia-deltia-iep/

[216] Sonil Nanda, Rachita Rana, Prakash K. Sarangi, Ajay K. Dalai, and Janusz A. Kozinski, A Broad Introduction to First-, Second-, and Third-Generation Biofuels, 2018

[217] https://www.alliedmarketresearch.com/second-third-generation-biofuels-market

[218] OECD OECD-FAO Agricultural Outlook. OECD Agriculture statistics (database), 2016, http://dx.doi.org/10.1787/agr-outl-data-en

[219] Ioanna Dimitriou, Harry Goldingay, Anthony V. Bridgwater, Techno-economic and uncertainty analysis of Biomass to Liquid (BTL) systems for transport fuel production, 2018

[220] https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/technology-roadmap-delivering-sustainable-bioenergy.html

[221] https://www.statista.com/statistics/332510/biofuels-production-in-selected-countries-in-europe

[222] Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M., Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015

[223] Samantaray, D., Mohapatra, S., & Mishra, B. B, Microbial Bioremediation of Industrial Effluents., 2014

[224] Barringer, J., Szabo, Z., & Reilly, P. Occurrence and Mobility of Mercury in Groundwater, 2013

[225] Urbaniak, M. Biodegradation of PCDDs/PCDFs and PCBs, 2013

[226] Saha, J. K., Selladurai, R., Coumar, M. V., Dotaniya, M. L., Kundu, S., & Patra, A. K., Major Inorganic Pollutants Affecting Soil and Crop Quality, 2017

[227] http://en.wikipedia.org/wiki/Water_gas

[228] H. E. Francis, W. G. Lloyd. J.Coal Qual, 1983

[229] L. Jimenez, F. Gonzalez, Fuel, 1991