

Bahagian 4. Penukaran termokimia biojisim

4.1 Pembakaran

4.1.1 Skop umum

(a) Apakah itu pembakaran?

Pembakaran ialah tindak balas kimia eksoterma bersama dengan penghasilan haba yang besar dan pendarcahaya, dan ia merupakan fenomena dimana tindakbalas boleh berterusan secara spontan melalui haba yang dihasilkan daripada tindakbalas itu. Apabila biojisim digunakan sebagai bahan api, tindakbalas pengoksidaan yang menghasilkan haba dimana karbon, hidrogen, oksigen, sulfur boleh bakar, dan nitrogen yang terkandung didalam biojisim akan bertindakbalas dengan udara atau oksigen dimana ia dikenali di industri sebagai proses pembakaran. Proses pembakaran bermula dengan tindakbalas fasa gas, tindakbalas permukaan, atau kedua-duanya diikuti dengan proses-proses lain seperti pelakuran, penyejatan, dan pirolisis. Dalam tindakbalas pembakaran yang sebenar, fenomena yang kompleks seperti penyejatan, campuran, resapan, perolakan, konduksi haba, radiasi dan pendarcahaya akan berlaku pada halaju yang sangat tinggi. Bahan api gas akan terbakar secara terus dalam fasa gas sebagai pembakaran pracampur atau pembakaran resapan. Bahan api cecair akan terbakar sebagai gas ternyalakan dalam fasa gas selepas penyejatan permukaan, dimana ia dipanggil sebagai pembakaran penyejatan. Minyak berat dan sebagainya akan terbakar semasa pembakaran penyejatan akan tetapi pembakaran penguraian akan juga berlaku, dimana penguraian sebahagian bahan api akan berlaku oleh haba yang dihasilkan.

(b) Bentuk pembakaran

Bentuk-bentuk pembakaran daripada pembakaran langsung biojisim dalam bentuk pepejal termasuklah pembakaran penyejatan, pembakaran penguraian, pembakaran permukaan, dan pembakaran membara. Dalam pembakaran penyejatan,

bahan api yang mengandungi komponen yang mudah dengan struktur molekul yang mempunyai titik pelakuran yang rendah akan melakur dan tersejat melalui pemanasan, dan bertindakbalas dengan oksigen dalam fasa gas dan terbakar. Dalam pembakaran penguraian, gas yang dihasilkan daripada penguraian terma melalui pemanasan (H_2 , CO , C_mH_n , H_2O dan CO_2) akan bertindakbalas dengan oksigen dalam fasa gas, membentuk nyalaan dan terbakar. Kebiasaannya, char akan kekal selepas bentuk-bentuk pembakaran ini dan akan terbakar melalui pembakaran permukaan. Pembakaran permukaan akan berlaku untuk kes dimana komponen terdiri daripada hanya karbon yang mengandungi sebahagian kecil bahan meruap seperti arang, dan oksigen, CO_2 atau stim yang terserap kedalam liang-liang yang wujud didalam atau pada permukaan pepejal komponen itu, dan akan terbakar melalui tindakbalas permukaan. Pembakaran membara adalah tindakbalas penguraian terma yang berlaku pada suhu yang lebih rendah daripada suhu penyalaan komponen meruap bahan api reaktif seperti kayu. Jika nyalaan dipaksa untuk terbakar atau suhu melebihi titik pencucuhan, pembakaran mudah bakar akan berlaku. Dalam pembakaran terus di industri, pembakaran penguraian dan pembakaran permukaan merupakan bentuk pembakaran yang utama.

(c) Cara pembakaran

Di industri, pembakaran dengan udara berlebihan dibekalkan bersama-sama dengan jumlah teori yang diperlukan untuk pembakaran biojisim. Jika kadar udara berlebihan adalah terlalu tinggi, maka ia akan mengakibatkan pengurangan suhu pembakaran dan kecekapan terma. Pelbagai kaedah pembakaran biojisim digunakan termasuklah pembakaran penghadang (pengadang tetap atau bergerak), pembakaran lapisan terbendalir, pembakaran relau taris berputar dan pembakaran penunu. Ciri-ciri setiap kaedah pembakaran ditunjukkan di dalam Jadual 4.1.1.

Jadual 4.1.1 Jenis pembakaran dan sifat biojisim

Kaedah pembakaran	Jenis pembakaran	Ciri-ciri
-------------------	------------------	-----------

Pembakaran lapisan tetap	Penghadang mendatar /condong Penghadang pendinginan air Penghadang longgok	Penghadang adalah separas atau condong. Akan bernyala dan membakar sebagai pembakaran permukaan apabila biojisim dihantar ke penghadang. Digunakan dalam relau kelompok berskala kecil untuk biojisim yang mengandungi kandungan abu yang kecil
Pembakaran lapisan bergerak	Penghadang bergerak hadapan Penghadang bergerak berbalik Penghadang bertingkat Penghadang "Louver"	Penghadang bergerak secara berperingkat dan dibahagikan kepada zon pembakaran dan selepas pembakaran. Disebabkan pembebasan abu yang berterusan, beban penghadang adalah besar. Halangan pembakaran disebabkan oleh abu boleh dielakkan. Boleh diaplikasikan untuk pelbagai jenis bahan api daripada jenis serpai kepada jenis blok.
Pembakaran lapisan terbendalir	Pembakaran lapisan terbendalir gelembung Pembakaran lapisan terbendalir edaran	Menggunakan pasir sebagai bahan lapisan, mengekalkan bahan api dan pasir didalam relau dalam keadaan mendidih melalui pembakaran udara bertekanan tinggi, dan terbakar melalui simpanan terma dan kesan penghantaran haba oleh pasir. Sesuai untuk bahan api berkelembapan tinggi atau bahan api bergred rendah.
Pembakaran relau taris berputar	Tanur relau	Digunakan untuk pembakaran bahan api berkelembapan tinggi seperti enap cemar organik cecair dan sisa buangan makanan, atau sisa buangan besar dan sebagainya. Dihadkan oleh saiz bahan api disebabkan oleh kebendalirannya.
Pembakaran penunu	Penunu	Membakar serbuk kayu dan serbuk halus seperti empulur hampas tebu menggunakan penunu, sama untuk bahan api cecair.

(d) Aplikasi

Pembakaran biojisim merupakan penggunaan biojisim termudah untuk mendapatkan haba, dan digunakan secara meluas disebabkan teknologi bahan api fosil yang sedia ada boleh digunakan, penghasilan NO_x , SO_x , HCL dan dioksin adalah rendah, yang merupakan kelebihan pembakaran biojisim dan juga kerana kebolehmudahbakarannya adalah sangat baik. Haba pembakaran digunakan untuk penghasilan kuasa dan haba melalui pengembalian semula haba daripada media pemindah haba seperti stim dan air panas menggunakan dandang dan penukar haba.

Untuk pembekalan air panas dan didalam pusat tenaga bagi kompleks industri, kogenerasi berbahanapikan sisa kayu dan pertanian digunakan secara meluas. Terdapat banyak loji kuasa dan loji penggunaan haba tidak mengira skala telah menggunakan sekam padi, hampas tebu, sisa kayu, sisa kelapa sawit dan najis ayam ternakan dan sebagainya sebagai bahan api.

Maklumat Lanjut

Fujii, S. in "Baiomasu Enerugino Riyo, Kenchiku, Toshi Enerugi Sisutemuno Shingijutsu", Kuuki Chowa Eisei Kogakkai Ed., 2007, pp.212-218 (dalam Bahasa Jepun)

Mizutani, Y. in "Nensho Kogaku", 3ed., Morikita Shuppan, 2002, pp.169-181 (dalam Bahasa Jepun)

4.1.2 CHP

(a) Apakah itu CHP?

Penghasilan elektrik dan haba daripada satu sumber tenaga pada masa yang sama dipanggil Kuasa dan Haba Tergabung (Combined Heat and Power - CHP). Disebabkan kecekapan tenaga adalah lebih tinggi daripada kes yang hanya menghasilkan elektrik, perhatian telah diberikan kepada CHP disebabkan penggunaan tenaga yang efektif.

(b) Penukaran tenaga dalam CHP

Untuk menghasilkan elektrik daripada biojisim, tenaga daripada biojisim ditukarkan kepada tenaga kinetik bagi menggerakkan dinamo dan sebagai akibatnya tenaga elektrik diperolehi. Kaedah utama untuk menukarkan tenaga dalam biojisim kepada tenaga kinetik adalah seperti berikut; 1) Stim berasal daripada haba pembakaran biojisim dan turbin stim diputar, 2) Gas mudah bakar berasal daripada pirolisis atau penguraian mikrob biojisim dan enjin gas atau turbin gas diputar menggunakan gas. Dalam semua kes, haba yang diperolehi daripada pembakaran ditukarkan kepada tenaga kinetik. Disebabkan bukan semua tenaga terma boleh ditukarkan kepada tenaga kinetik, sebahagian haba akan dibebaskan. Kecekapan tenaga bagi penggunaan biojisim boleh diperbaiki jika haba ini boleh dikumpul dan

dibekalkan bersama-sama dengan elektrik. CHP mempunyai kelebihan untuk meningkatkan kecekapan penukaran tenaga melalui cara yang demikian.

(c) Kemungkinan untuk loji berskala besar

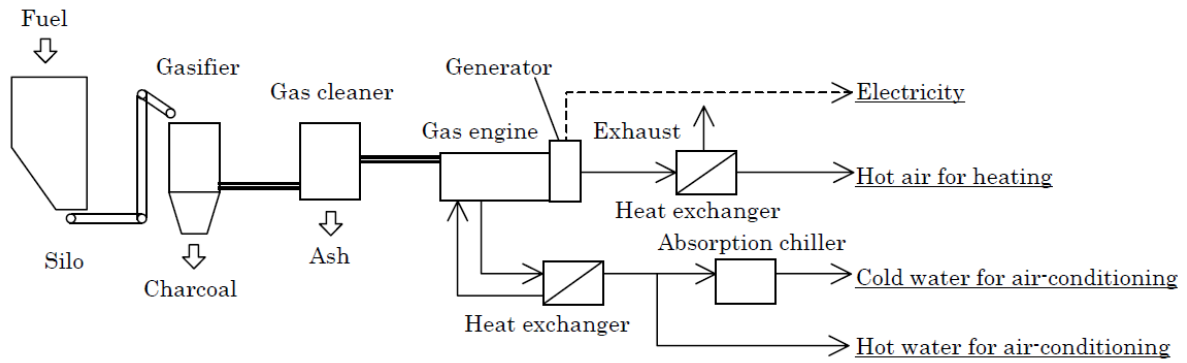
CHP boleh turut diaplikasikan untuk laji janakuasa berskala besar. Tujuan utama untuk menempatkan loji janakuasa terma dan loji nuklear berdekatan pesisiran atau sungai yang besar adalah untuk menggunakan kuantiti air laut yang besar atau air sungai untuk menyingkirkan haba. Akan tetapi, terdapat kemungkinan untuk menjual haba yang dihasilkan daripada loji jana kuasa kepada kilang-kilang berhampiran. Adalah penting untuk mempertimbangkan bekalan haba apabila ingin membina loji jana kuasa berskala besar.

(d) Pengaplikasian oleh kilang-kilang dan kompleks perumahan

Fasiliti CHP boleh direka dan dibina di dalam kilang atau kompleks perumahan berdasarkan permintaan untuk kuasa elektrik dan haba. Terdapat pelbagai spesifikasi untuk haba yang didapati daripada stim pada suhu dan tekanan tinggi kepada air suam. Pengumpulan dan pembekalan haba adalah lebih mudah pada suhu dan tekanan rendah. Stim dan air panas boleh juga dibekalkan dengan menggabungkan fasiliti CHP dengan dandang yang sedia ada. Apabila biojisim digunakan sebagai bahan api, kecekapan penghasilan akan berkurangan apabila skala fasiliti menjadi lebih kecil. Untuk kes process dandang dan turbin, skala 2,000 kW atau lebih untuk output elektrik adalah diperlukan dan untuk kes proses penggasan dan enjin gas, skala 50 kW atau lebih untuk output elektrik adalah diperlukan.

(e) Contoh-contoh

Salah satu contoh fasiliti CHP berskala kecil yang menggunakan biojisim berkayu ditunjukkan di bawah. Di dalam fasiliti ini, sisa kayu daripada kilang digunakan sebagai bahan api, pirolisis dan penggasan dijalankan, manakala elektrik, udara panas, air panas dan air sejuk dibekalkan kepada kilang. Gambarajah aliran proses ditunjukkan dalam Gambarajah 4.1.1.



Gambarajah. 4.1.1. Rangka diagram aliran untuk CHP kecil yang menggunakan biojisim berkayu

Kuasa keseluruhan output elektrik ialah 175 kW dan kuasa output bersih ialah 157 kW. Output haba ialah 174 kW (150 Mcal/h) sebagai udara panas (67°C), 116 kW(100 Mcal/h) sebagai air panas (80°C) dan 70 kW (60 Mcal/h) sebagai air sejuk (7°C). Kecekapan tenaga dalam fasiliti boleh ditingkatkan dengan menggunakan haba yang pada asalnya dibuang sebagai ekzos dan air penyejuk.

4.1.3 Ko-pembakaran

(a) Apa itu ko-pembakaran

Ko-pembakaran merujuk kepada teknologi dimana biojisim dibakar bersama-sama dengan bahan api fosil di stesyen kuasa terma dan sebagainya. Kelebihan teknologi ini ialah ia hanya memerlukan pengubahsuaian yang kecil terhadap alatan yang sedia ada bagi membolehkan rawatan biojisim dan seterusnya pembakaran biojisim di fasiliti pembakaran berskala besar dengan kecekapan yang tinggi. Disini, pengenalan akan diberikan terhadap penyelidikan dan pembangunan teknologi ko-pembakaran biojisim berkayu yang telah dilaksanakan secara bersama oleh The Chugoku Electric Power C., Inc., Hitachi Ltd dan Babcock-Hitachi K.K.

(b) Matlamat

Apabila biojisim berkayu dengan peratusan 5-10% dibakar didalam stesyen janakuasa pembakaran arang (nisbah bahan api campuran ditunjukkan berasaskan nilai kalori), matlamatnya ialah untuk mendapatkan operasi yang stabil dan memenuhi piawaian persekitaran dan pada waktu yang sama meminimalkan sebarang

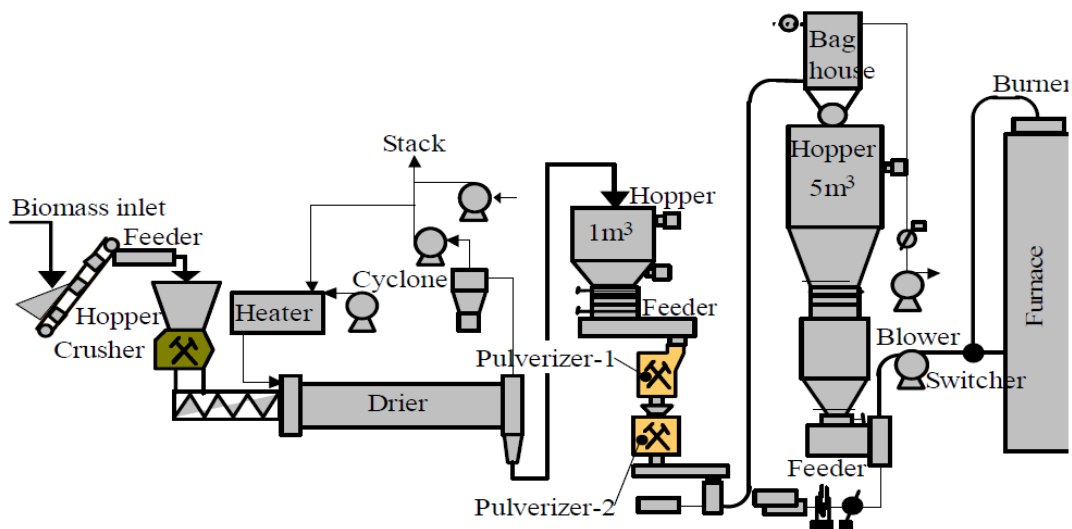
pengurangan dalam penghasilan kecekapan. Dengan matlamat untuk menghasilkan kecekapan pada tahap 40% seperti yang dihasilkan dalam stesyen janakuasa pembakaran arang yang asal, maka pengurangan dalam kecekapan pada hujung hantaran haruslah dihadkan dalam lingkungan 0.5% apabila kadar pembakaran campuran bahan api ialah 5% (dan dalam lingkungan 0.8% apabila kadar pembakaran campuran bahan api ialah 10%).

(c) Bahan suapan

Berdasarkan analisis komponen pain, pokok sedar, sipres dan buluh, dll., biojisim berkayu mempunyai kandungan meruap lebih tinggi daripada arang (arang batu bitumen), dengan nisbah bahan apinya (nisbah kandungan karbon tetap kepada kandungan bahan meruap) ialah lebih kurang 1/10 daripada arang dan kandungan abunya ialah rendah. Bagi ujian yang dijalankan didalam pengisar tukul yang kecil, dll., penggunaan kuasa pengisaran untuk biojisim berkayu adalah 10 kali ganda lebih tinggi daripada yang digunakan untuk arang dengan berat yang sama dan ujian pengisaran serentak biojisim berkayu dan arang mendapati kebolehpengisaran arang berkurangan dengan banyak apabila nisbah campuran kayu dinaikkan.

(d) Aliran proses

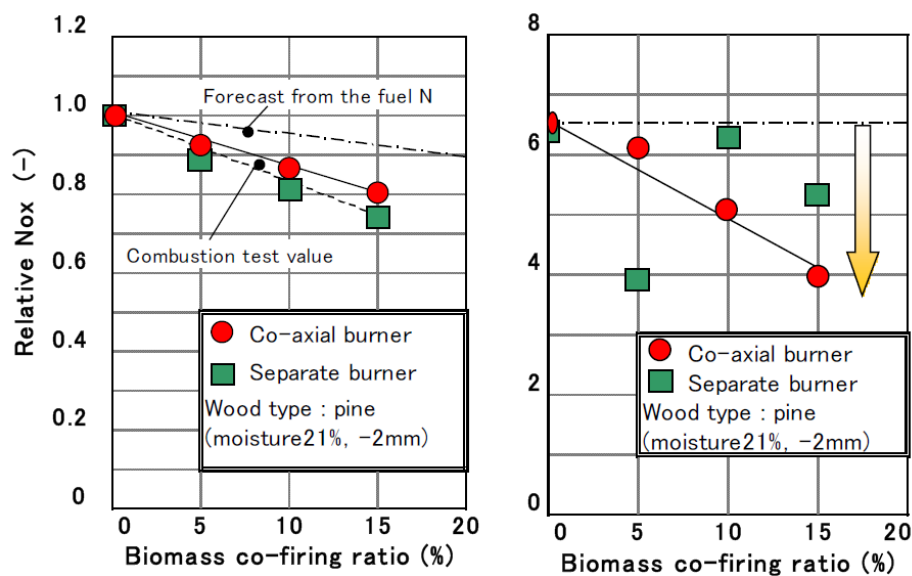
Gambarajah 4.1.2 menunjukkan carta aliran alatan prarawatan biojisim. Biojisim berkayu yang terdiri daripada kayu nipis dan serpai buluh yang berasal daripada kawasan Chugoku dengan saiz tidak melebihi 50 mm dan kandungan air sebanyak 50 wt%. Serpai ini kemudiannya dihancurkan kepada saiz yang sesuai untuk pengeringan (tidak melebihi 20 mm) dan dikeringkan sehingga kandungan air ialah 20% atau kurang. Seterusnya, 2 jenis pendebu digabungkan untuk menyeragamkan saiz kepingan itu sehingga 1~5 mm dan bahan itu kemudiannya dihantar kedalam dandang dengan menggunakan penyuap kuantiti tetap. Kadar pembakaran campuran bahan api adalah maksimum pada 15%. 2 jenis pembakar telah digunakan, pembakar sepaksi campuran arang dan biojisim dan pembakar khas biojisim (dipasang secara berasingan).



Gambarajah. 4.1.2 Gambarajah Skema Aliran Prarawatan

(e) Keputusan

Gambarajah 4.1.3 menunjukkan sebahagian daripada keputusan ujian. Apabila nisbah bahan api campuran dinaikkan, bahan tidak terbakar dan nilai relatif NO_x akan menurun dikedua-dua pembakar sepaksi dan pada pembakar yang dipasang secara berasingan. Pengurangan bahan tidak terbakar menandakan bahawa campuran biojsim yang boleh meruap dengan tinggi itu telah menyebabkan suhu sekitar meningkat dan juga peningkatan kecekapan pembakaran bahan api itu sendiri. Kadar penurunan NO_x adalah lebih rendah daripada nilai yang dijangka berdasarkan kadar penurunan kandungan N didalam bahan api.



Gambarajah. 4.1.3 Keputusan Ujian Pembakaran Campuran Bahan Api

(f) Kecekapan

Berdasarkan keputusan ujian pembakaran, alatan asas dan komposisi sistem untuk aplikasi pada stesyen janakuasa pembakaran arang yang asal (3 unit dengan 75-500 MW telah dipilih) telah dikaji dan kecekapan penghasilan kuasa dan kos penghasilan telah dinilai. Faktor-faktor yang boleh menyebabkan pembakaran bahan api campuran menjejaskan kecekapan penghasilan kuasa adalah mungkin disebabkan perubahan pada kecekapan dandang dan kuasa bantu. Untuk kes dimana serpai kayu nipis dengan kandungan air 30% dan saiz 50 mm atau kurang diikuti dengan pengeringan semulajadi di tanah hutan, seterusnya dihantar ke stesyen janakuasa, kayu ini akan ditukarkan kepada biojisim hancur dengan 20% kandungan air dan saiz partikel 2 mm diikuti dengan pengisaran dan penghantaran, sebelum dibakar didalam dandang, dimana bahan tidak terbakar seperti abu adalah lebih rendah daripada kes pembakaran arang sahaja, kecekapan dandang hanya menurun dengan sedikit disebabkan kandungan air didalam biojisim berkayu itu. Untuk kuasa bantu bagi loji jana kuasa itu, daripada keputusan ujian perintis dan juga daripada anggaran kuasa penghancuran untuk kes dimana penghancur kejutan 2 peringkat digunakan, kejatuhan keseluruhan kecekapan hujung hantaran masing-masing ialah 0.44% dan 0.77% apabila nisbah campuran bahan api ialah 5% dan 10%, dan nilai-nilai ini adalah dalam lingkungan matlamat asal iaitu sebanyak 0.5% dan 0.8%. Tambahan pula, apabila perbandingan dibuat mengenai kos diantara pembakaran biojisim berkayu sahaja (10 MW) dan pembakaran campuran bahan api, kos pembakaran campuran bahan api adalah lebih murah berbanding pembakaran khusus (11.3 yen/kWh), maka kebaikan pembakaran campuran bahan api telah disahkan.

4.2 Penggasan

4.2.1 Definisi

Proses untuk menukarkan bahan mentah biojisim pepejal kepada bahan api gas atau gas suapan kimia (gas sintesis) dipanggil penggasan atau penggasan termokimia.

4.2.2 Pengelasan kaedah pengelasan

Kaedah pengelasan telah diklasifikasikan berdasarkan kombinasi faktor bersyarat seperti yang ditunjukkan dalam Jadual 4.2.1.

Jadual 4.2.1 Pengelasan Kaedah Pengelasan

Pengelasan	Faktor Bersyarat
Tekanan pengelasan	Tekanan normal (0.1-0.12 MPa), Tekanan tinggi (0.5-2.5 MPa)
Suhu pengelasan	Suhu rendah (700°C dan kebawah), Suhu tinggi (700°C dan keatas), Penguraian pada suhu tinggi (takat pelakuran abu dan keatas)
Agen pengelasan	Udara, oksigen, stim dan kombinasi diantaranya, karbon dioksida untuk masa yang tertentu
Pemanasan (Pembentukan zon suhu)	Pengelasan langsung (penghasilan haba daripada tindakbalas pengelasan separa bahan mentah dan oksigen) Pengelasan tidak langsung (pemanasan bahan mentah dan agen pengelasan melalui haba luar)
Jenis pengasas	Lapisan tetap, lapisan aliran, lapisan aliran pusing balik, lapisan teriring, lapisan campuran, tanur putar, menara kembar, relau lebur

4.2.3 Pemeriksaan sifat-sifat bahan biojisim

Pemeriksaan sifat-sifat bahan biojisim adalah penting sebelum pengelasan dijalankan.

(a) Analisis unsur

Kandungan karbon (C), hidrogen (H), oksigen (O), sulfur (S), nitrogen (N) dan klorin (Cl) ditentukan melalui analisis unsur (pengekod HCN, dll). Kandungan sulfur dan/atau klorin yang berlebihan boleh menyebabkan pengurangan pada peralatan loji. Kependekan formula molekul $C_nH_mO_p$ boleh ditentukan dengan menentukan nisbah mol untuk karbon (C), hidrogen (H) dan oksigen (O). Untuk biojisim yang terdiri daripada rumput dan kayu, $n = 1.2-1.5$ dan $p = 0.8-1.0$ apabila $m = 2$.

(b) Komposisi abu dan takat pelakuran

Takat pelembutan abu, takat pelakuran dan takat aliran haruslah diukur untuk kedua-dua atmosfera pengoksidaan dan penurunan. Masalah dengan peralatan loji berlaku dengan lebih mudah apabila suhu takat pelakuran adalah rendah.

(c) Analisis teknikal

Analisis teknikal dijalankan pada bahan mentah biojisim untuk menentukan kelembapan permukaan, lembapan terwujud, kandungan bahan meruap, kandungan karbon tetap dan abu, beserta kandungan kalori tinggi dan rendah. Nilai ciri-ciri bahan ini adalah penting untuk analisis penggasan.

4.2.4 Agen penggasan

Untuk menukarkan biojisim pepejal kepada gas mudah terbakar, bahan untuk merangsang tindak balas kimia itu adalah diperlukan. Bahan ini dipanggil agen penggasan, dan biasanya terdiri daripada udara (N_2 , O_2), oksigen (O_2), H_2O , atau CO_2 dan diaplikasikan sebagai campuran yang sesuai. Udara (hanya O_2 bertindakbalas) dan O_2 menghasilkan haba melalui pengoksidaan, dan peningkatan O_2 akan mengurangkan kandungan efektif gas mudah terbakar.

4.2.5 Asas fenomena penggasan biojisim

Asas proses penggasan adalah seperti berikut:

(a) Penyejatan lembapan permukaan

Lembapan permukaan boleh tersejat daripada bahan mentah pada takat didih air (bergantung kepada tekanan). Lembapan dalam akan tinggal jika bahan mentah adalah besar.

(b) Penyejatan lembapan terwujud

Penguraian terma biojisim bermula daripada 200-300°C dan CO , CO_2 , H_2 dan H_2O akan mengewap sebagai gas. Penguraian terma ialah sejenis tindak balas penghasil haba yang merupakan fenomena cirian untuk biojisim, $C_nH_mO_p$.

(d) Tindak balas pemeruapan dan penggasan

Suhu akan ditingkatkan dengan lebih lanjut semasa pemeruapan, dan bahan meruap daripada hidrokarbon ringan (C_xH_y : di mana x dan y ialah integer yang bernilai sekurang-kurangnya 1; nilai x yang rendah menandakan keringanan dan nilai x yang tinggi menandakan keberatan) akan ditukarkan kepada C_xH_y berat dengan takat didih yang tinggi. Seterusnya, C_xH_y akan bertindakbalas dengan agen penggasan untuk

penukaran kepada gas bermolekul ringan yang bersih, walaupun abu dan jelaga boleh terbentuk apabila resapan agen penggasan adalah perlahan dan C_xH_y terkondensasi.

(e) Penggasan char

Selepas pemeruapan bahan meruap yang terkandung didalam bahan mentah biojisim, karbon tetap dan abu akan bertukar menjadi char, dan char ini kemudiannya akan dipanaskan kepada suhu persekitaran. Tindak balas yang seterusnya dengan agen panggasan akan menukarkan karbon kepada CO and CO₂. Namun yang demikian, untuk kes-kes dimana agen penggasan mengandungi stim yang berlebihan dan suhu persekitaran adalah melebihi 750°C, tindakbalas gas basah boleh berlaku ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) untuk menghasilkan gas yang terdiri daripada CO, CO₂ dan H₂.

(f) Sisa char

Kadar tindakbalas gas basah adalah perlahan, dan sisa char boleh terbentuk dengan mudah. Pembentukan abu, jelaga dan char boleh mengurangkan kecekapan disamping menyebabkan masalah pada peralatan.

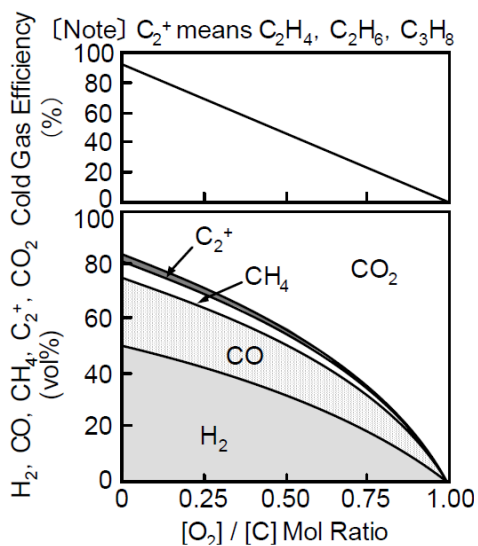
4.2.6 Sifat-sifat produk gas penggasan

Penggasan biasanya menggunakan kaedah penggasan langsung bersama dengan pembakaran separa bahan mentah untuk menaikkan suhu. Bahan mentah biasanya terdiri daripada serpai kayu dan batang jagung. Kebanyakan relau penggasan menggunakan tekanan normal dan proses penggasan langsung. Untuk mengekalkan suhu tindakbalas pada 800°C dan ke atas untuk penggasan langsung, udara, oksigen dan stim (yang bersesuaian) adalah diperlukan sebagai agen penggasan. Untuk tujuan ini, lebih kurang 1/3 daripada oksigen diperlukan untuk pembakaran lengkap (dikenali sebagai nisbah oksigen) telah dibekalkan, dengan pembakaran separa (pengoksidaan separa) akan mengakibatkan penggasan. Nilai kalori produk gas bergantung kepada peratusan gas mudah terbakar (CO, H₂, C_xH_y) yang terkandung. Secara umumnya, gas boleh dikategorikan kepada gas berkalori rendah (4-12 MJ/m³), gas berkalori sederhana (12-28 MJ/m³) dan gas berkalori tinggi (28 MJ/m³ dan ke atas). Untuk kebanyakan kes, penggasan langsung biojisim menghasilkan gas berkalori rendah. Gambarajah 4.2.1 menunjukkan komposisi produk gas daripada sekam padi apabila stim dan oksigen digunakan sebagai agen penggasan. Nisbah diantara kandungan

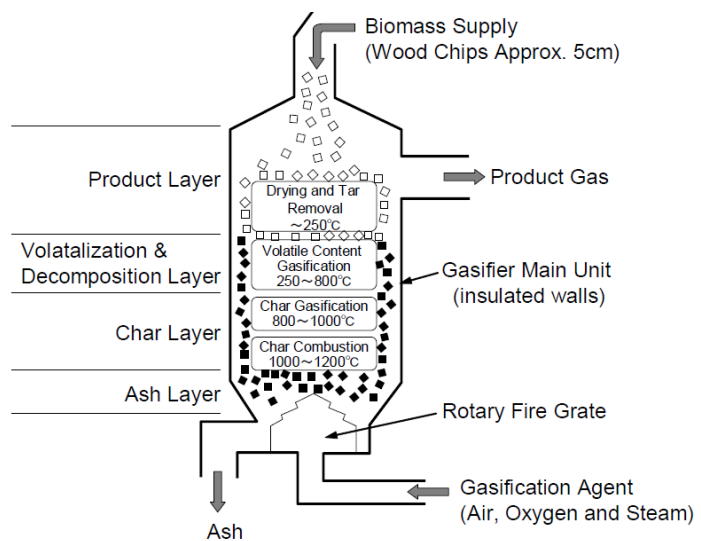
kalori biojisim dan daripada produk gas (pada suhu bilik) dipanggil kecekapan gas sejuk.

4.2.7 Peralatan penggasan dan contoh amali

Penggas lapisan tetap ditunjukkan disini berdasarkan pembakaran atau penggasan bahan api pepejal, dan menunjukkan secara relatif struktur yang mudah dan kos peralatan yang rendah. Gambarajah. 4.2.2 menunjukkan diagram konsep penggas itu. Serpai kayu bersaiz diantara 2.5-5 cm kebiasaannya digunakan sebagai bahan mentah. Ia dibekalkan daripada bukaan suapan atas dan berlapis didalam relau. Agen penggasan (udara, stim atau campurannya) dibekalkan daripada bawah melalui aliran menegak (sesetengah sistem menggunakan aliran menurun). Tindakbalas penggasan berlaku daripada bawah menuju keatas.



Gambarajah. 4.2.1 Perubahan pada komposisi produk gas disebabkan nisbah oksigen



Gambarajah. 4.2.2 Diagram konsep penggas lapisan tetap

Daripada tindakbalas aliran bawah keatas, lapisan individu akan terbentuk disebabkan perubahan seiring dengan penggasan bahan mentah itu, dengan turutan bermula daripada abu, char, bahan meruap dan terurai, dan akhirnya produk. Produk gas didapati pada bahagian atas.

Maklumat Lanjut

Kawamoto, H. in “Baiomasu, Enerugi, Kankyo”, Saka, S. Ed., IPC, 2001, pp.240-244
(in Japanese) Sakai, M. in “Baiomasu, Enerugi, Kankyo”, Saka, S. Ed., IPC,
2001, pp.409-421 (dalam Bahasa Jepun)

Takeo, K. in “Baiomasu Enerugi Riyono Saishin Gijutsu”, Yukawa, H. Ed. CMC,
2001, pp.59-78 (dalam Bahasa Jepun)

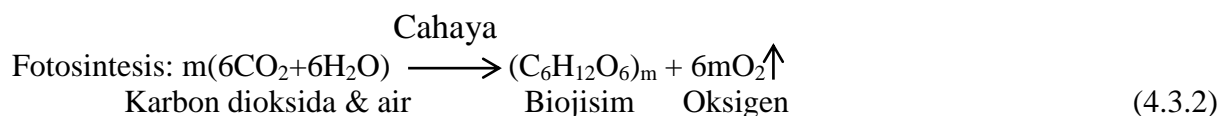
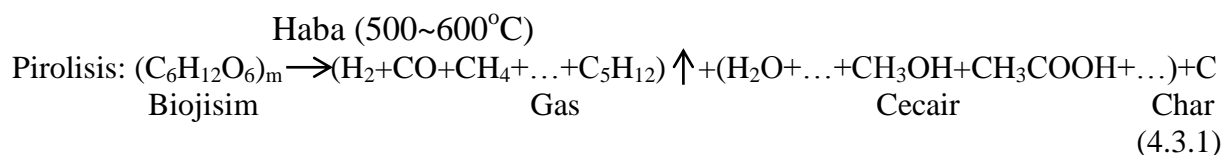
Sakai, M. “Baiomasuga Hiraku 21 Seiki Enerugi”, Morikita Shuppan (1998) (dalam
Bahasa Jepun)

Yokoyama, S. “Baiomasu Enerugi Saizensen”, Morikita Shuppan, 2001, pp.87-95
(dalam Bahasa Jepun)

4.3 Pirolisis

4.3.1 Apakah itu pirolisis

Biojisim biasanya terdiri daripada karbon, hidrogen dan oksigen. Fotosintesis dan pirolisis boleh digambarkan dengan mudah berdasarkan formula yang berikut:



4.3.2 Sifat-sifat pirolisis

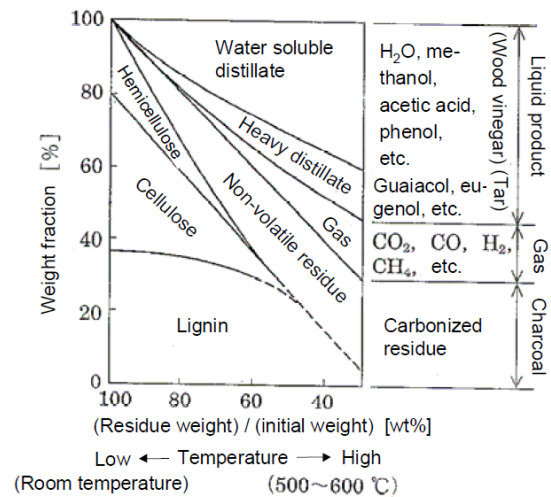
Semasa pirolisis, lembapan akan tersejat dahulu (110°C), kemudiannya hemiselulosa akan terurai (200-260°C), diikuti oleh selulosa (240-340°C) dan lignin (280-500°C). Apabila suhu mencapai 500°C, tindakbalas pirolisis hampir habis. Oleh yang demikian, untuk kadar pemanasan 10°C/s, pirolisis akan berakhir dalam masa seminit, manakala ia akan berakhir dalam 5 s pada

100°C/s. Kadar pemanasan yang lebih tinggi akan mengakibatkan penghasilan pantas produk wap-cecair, peningkatan tekanan, tempoh tahanan yang lebih singkat untuk produk wap-cecair didalam reaktor, dan hasil cecair yang lebih tinggi. Proses ini dinamakan pirolisis pantas atau pirolisis kilat. Dynamotive (Kanada) dan BTG (Belanda) telah mereka reaktor pirolisis pantas, yang telah menunjukkan hasil cecair yang tinggi iaitu sebanyak 60 kepada 80%. Disebabkan kekonduksian haba kayu ialah diantara 0.12-0.42 W/(m K), iaitu dalam lingkungan 1/1000 daripada kekonduksian kuprum, maka pemindahan haba adalah penting untuk pirolisis pantas, dan pengisaran kepada partikel yang lebih kecil adalah sangat penting.

4.3.3 Reaktor untuk skala makmal

Termoneraca seringkali digunakan di makmal untuk penyelidikan asas. Kandungan sampel yang sangat kecil, dalam lingkungan beberapa mg kepada 10 mg, dipanaskan daripada suhu bilik kepada suhu yang diinginkan pada kadar pemanasan yang diinginkan untuk mengukur perubahan berat. Akan tetapi, adalah sukar untuk mendapatkan semula produknya.

Beberapa mg kepada 10 mg sampel digunakan didalam reaktor berskala makmal untuk mendapatkan semula produknya. Kubang pasir atau kubang garam lebur digunakan sebagai pemanas untuk reaktor jenis kelompok. Pemanas sinar



Gambarajah. 4.3.1 Perubahan pada komposisi semasa pirolisis

inframerah biasanya digunakan untuk reaktor berterusan. Untuk reaktor seperti ini,imbangan jisim dan analisis produk telah dikaji.

4.3.4 Reaktor dalam R&D

NREL, Amerika Syarikat telah mencipta reaktor vorteks, dimana partikel kayu akan melungsur pada dinding reaktor panas melalui aliran gas panas yang berputar. Dengan revolusi ini, permukaan baru akan sentiasa ada pada partikel kayu itu, maka pirolisis pantas boleh berlaku. BTG, Belanda telah mencipta reaktor jenis berputar, dimana pasir yang panas digunakan sebagai media pemindahan haba melalui daya putaran reaktor itu.

Terdapat pelbagai jenis reaktor lapisan terbendalir (FB) yang telah direka oleh Dynamotive-RTI, Pasquali-ENEL (Itali), Ensyn (Kanada), RedArrow-Ensyn (Amerika Syarikat), Union Fenosa-Waterloo (Sepanyol), VTT (Finland), dll. Kayu dengan partikel kecil dialirkan ke dalam FB bersama-sama dengan gas panas atau media pemindahan haba yang panas, dan ia akan dipirolisis dengan pantas untuk menghasilkan hasil cecair yang tinggi. Disebabkan suapan yang lancar untuk partikel kayu adalah sukar, maka masalah tar berlaku dengan mudah.

AIST, Japan telah mencipta pirolisis menggunakan ketuhar gelombang mikro. Ketuhar gelombang mikro boleh memanaskan kayu daripada dalam, and kayu bersaiz besar contohnya kayu balak boleh digunakan secara terus. Keputusan yang sama didapati seperti pirolisis pantas dengan kadar 200°C/s . Saiz yang lebih besar adalah lebih baik untuk kecekapan tenaga dan lebih kurang 1.4 MJ (0.4 kWh) digunakan untuk menyempurnakan pirolisis bagi 1kg kayu. Tambahan pula, untuk pirolisis, masalah tar adalah kecil.

4.3.5 Produk-produk

Cecair, gas dan char dihasilkan daripada pirolisis. Cecair mempunyai kandungan lembapan yang lebih tinggi daripada lembapan asal (8-40%) dan menghasilkan air (14-17%), dan ia merupakan campuran air dan bahan organik berpolar. Nilai pemanasan tingginya ialah diantara 12.5-21 MJ/kg. Perkaitan antara

kelikatan dan nilai pemanasan cecair ditunjukkan dalam Gambarajah. 4.3.2. Kandungan lembapan yang tinggi akan mengakibatkan kelikatan dan nilai pemanasan yang lebih rendah. Tambahan pula, cecair itu adalah tidak stabli, dan sebarang penambahbaikan adalah diperlukan.

Gas pirolisis mengandungi banyak CO₂ dan CO, hidrokarbon H₂, C₁₋₅ sebagai gas mudah terbakar. Char mempunyai nilai pemanasan yang lebih tinggi iaitu 32 MJ/kg,

dan merupakan bahan suapan yang sesuai untuk karbon teraktif. Namun begitu, kesemua char biasanya digunakan sebagai sumber haba untuk sistem pirolisis.

4.3.6 Status teknologi

Cecair pirolisis tidak boleh dicampurkan dengan bahan api pengangkutan, dan sebarang penambahbaikan adalah diperlukan. Terdapat juga masalah tar. Untuk mendapatkan cecair pada hasil yang tinggi, pemanasan pantas dan penyejukan adalah diperlukan, dan kehilangan haba dan pengembalian semula adalah isu yang penting. Kebaikan dan kelemahan haruslah dipertimbangkan.

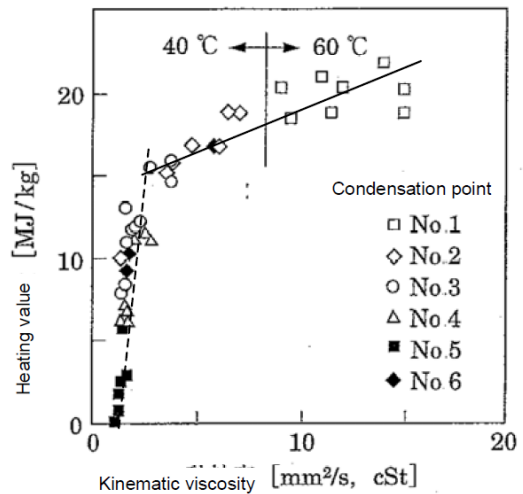
Maklumat Lanjut

Miura, M. in “Biomass Handbook”, Japan Institute of Energy Ed., Ohm-sha, 2002, pp.106-115 (dalam Bahasa Jepun)

Miura, M.; Kaga, H.; Sakurai, A.; Takahashi, K. Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 71, 187-199 (2004)

4.4 Pengkarbonan

4.4.1 Apakah itu pengkarbonan



Gambarajah. 4.3.2 Perkaitan antara kelikatan dan nilai pemanasan cecair pirolisis

Pengkarbonan adalah kaedah atau teknologi untuk mendapatkan arang sebagai produk utamanya dengan cara memanaskan pepejal biojisim seperti kayu, kulit kayu, buluh, jerami padi, dll. pada suhu 400-600°C dalam keadaan hampir atau tiada langsung udara atau oksigen. Ia akan menghasilkan tar, asid piroligneus, dan gas mudah bakar sebagai hasil sampingannya. Untuk kes, dimana disriminasi daripada “penyulingan kering” bermatlamatkan pada pemulihan semula dan penggunaan produk cecair, “pembuatan arang” digunakan sebagai istilahnya. Pengkarbonan biasanya bermakna pembuatan arang, walaupun ia merupakan terma umum termasuklah untuk penyulingan kering.

4.4.2 Sifat-sifat pengkarbonan

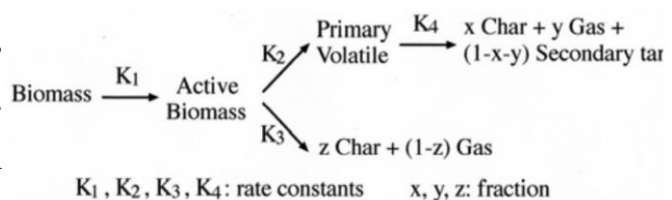
Pengkarbonan adalah proses penukaran lazim yang digunakan untuk biojisim, iaitu sama seperti pembakaran. Sementara objektif utamanya ialah meningkatkan nilai kalori arang yang merupakan produk pepejalnya, terdapat 2 tindak balas yang berlaku iaitu pencecairan dan penggasan. Memandangkan pencecairan merupakan cara yang berkaitan dengan pirolisis biasa (lihat Bab 4.3), operasi komersialnya telah pun dinilai bersama-sama dengan proses bertekanan tinggi (langsung) (Bab 4.6). Namun begitu, tar yang dihasilkan (minyak) adalah rendah daripada segi hasil (<30%) dan juga kualiti (kelikatan yang tinggi, kandungan oksigen yang tinggi, nilai pemanasan yang rendah, nilai pH, etc.), maka proses itu telah ditinggalkan selepas kemunculan proses baru iaitu pirolisis pantas (Bab 4.3) yang telah berjaya menghasilkan kuantiti minyak yang besar. Sebagai cara penggasan (Bab 4.2), ia adalah kurang bernilai daripada proses yang terkini untuk penghasilan komponen mudah terbakar, disebabkan suhu tindakbalas yang lebih rendah. Untuk penggunaan produk gas, sejumlah besar tar haruslah dikeluarkan terlebih dahulu. Namun demikian, pengkarbonan mempunyai kelebihan daripada segi industri memandangkan ia tidak memerlukan peralatan yang mahal dan operasinya yang lebih mudah masih penting untuk menghasilkan bahan api pepejal dengan nilai pemanasan yang tinggi pada harga yang murah. Sifat-sifat ini membolehkan sebahagian nisbah karbon organik ditetapkan secara stabil, dan membolehkan pengurangan isipadu sisa perbandaran, sampah-sarap, bahan enap cemar,

najis lembu, dll. disamping mengawal pembebasan CO₂ dan menyumbang kepada pengurangan bahan buangan ini.

4.4.3 Tindakbalas dalam pengkarbonan

Tindakbalas pengkarbonan adalah sama seperti tindak balas prolisis didalam gas lengai seperti nitrogen. Untuk kayu, selepas air tersejat pada suhu dibawah 200°C, 3 komponen utamanya iaitu selulosa, hemiselulosa dan lignin akan terurai untuk menghasilkan sebahagian cecair dan juga gas yang terdiri daripada CO and CO₂ pada 200-500°C, dan mengakibatkan kehilangan berat dengan cepat. Dalam suhu sebegini, setiap komponen kayu akan mengalami penghidratan dan pempolimeran dan mengulangi proses pembelahan intermolekul dan intramolekul dan sejurusnya pengikatan semula dimana daripada tindakbalas ini, bahagian dengan berat molekul yang rendah akan membentuk produk cecair dan gas, manakala bahagian dengan berat molekul yang tinggi terbentuk daripada kondensasi akan membentuk char bersama-sama dengan bahagian yang tidak terurai. Walaupun kehilangan berat akan menjadi lebih kecil pada suhu melebihi 500°C, karbon aromatik yang terpolikondensasi akan meningkat bersama-sama dengan pembebasan gas hidrogen sehingga mencapai 80% C didalam char untuk suhu mencapai 700°C. Peningkatan suhu yang selanjutnya akan menyebabkan pembentukan struktur karbon terpolikondensasi dan ini akan menyebabkan peningkatan kandungan karbon tanpa penghasilan H₂. Skema keseluruhan untuk pengkarbonan ditunjukkan dalam Gambarajah. 4.4.1. Ini membuktikan bahawa taburan keluaran bergantung pada kedua-dua langkah penguraian `cairan` daripada komponen kayu kepada gas, cecair, dan pepejal (peringkat pertama) dan penguraian seterusnya bahagian cecair (peringkat kedua) .

Taburan ini juga dipengaruhi oleh lembapan dan saiz bahan suapan, kadar pemanasan, suhu operasi, dll. Ketiga-tiga adalah sangat penting dan hasil cecair (tar) akan meningkat dengan mengurangkan saiz dan

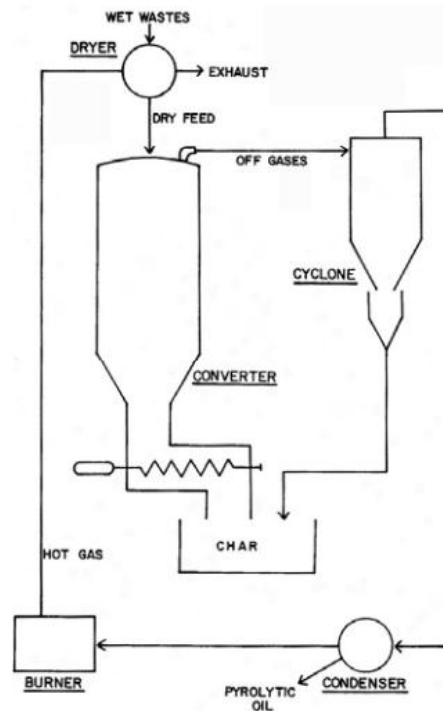


Gambarajah. 4.4.1. Skema Broide-Shafizadeh yang telah diubahsuai

meningkatkan kadar. Suhu yang lebih tinggi akan menjadikan hasil arang lebih rendah dan tar lebih tinggi untuk suhu dibawah 500°C. Tekanan juga adalah penting, dan hasil tar menjadi lebih tinggi pada tekanan lebih rendah.

4.4.4 Kecekapan tenaga untuk pengkarbonan

Pengkarbonan berterusan campuran kulit kayu pine dan serbuk gergaji menggunakan sistem pirolisis Tech-Air (Gambarajah. 4.4.2) ditunjukkan sebagai salah satu contoh. Ia merupakan salah satu jenis proses bekalan haba dalaman menggunakan reaktor lapisan tetap menegak. Bahan suapan akan dimasukkan pada bahagian atas reaktor selepas mengurangkan kandungan lembapan asal daripada 25-55% kepada 4-7%. Haba pengkarbonan disediakan melalui pembakaran separa bahan suapan dengan udara yang dialirkan daripada bahagian bawah reaktor. Arang yang dihasilkan



Gambarajah. 4.4.2. Sistem pirolisis Tech-Air

boeh dikeluarkan dengan menggunakan skru dari bahagian bawah, manakala hasil wap cecair akan melalui siklon dimana partikel pepejal yang halus akan dikeluarkan sebelum memasuki kondenser untuk mendapatkan semula tar (minyak). Gas yang tidak boleh terkondensasi akan kemudiannya dibakar didalam penunu, dan gas yang dibebaskan (204-316°C) akan digunakan untuk pengeringan bahan mentah. Suhu reaktor yang dipelbagaikan daripada 430°C sehingga 760°C adalah dikawal untuk membenarkan nilai pemanasan gas pirolisis mempunyai tenaga yang sewajarnya untuk mengeringkan bahan suapan itu. Jadual 4.4.1 menunjukkan taburan keluaran dan kecekapan kedua-dua proses berikut yang didefinisikan sebagai Kecekapan Terma Bersih (NTE, %) an dikira sebagai $\frac{\text{nilai pemanasan produk-haba proses (gas untuk pengeringan)}}{\text{nilai pemanasan bahan mentah}} \times 100$ dan Nisbah Faedah Tenaga (EBR, %) dikira sebagai $\frac{\text{tenaga produk}}{\text{tenaga digunakan}} \times 100$ untuk hasil maksimum bagai setiap produk.

Disebabkan tiada perbezaan untuk kesemua operasi, keadaan optima ditentukan oleh kualiti, kegunaan, kos dan sebagainya untuk arang dan minyak.

Jadual 4.4.1. Hasil tenaga produk dan kecekapan tenaga

Kes	Bahan suapan [GJ]	Char [GJ]	Gas Boleh Sedia ¹ [GJ]	Minyak [GJ]	Gas Pengering [GJ]	NTE [%]	EBR [GJ]
Char maksimum	9.18	4.54	1.72	0.63	1.85	75.0	3.71
Minyak maksimum	9.18	2.85	91.84	2.21	1.85	75.2	3.72
Gas maksimum	9.18	3.48	2.16	1.26	1.85	75.1	3.72

¹ (Hasil gas dihasilkan) – (Gas pengering)

4.4.5 Produk pengkarbonan

Di Jepun, arang digunakan secara meluas sebagai penambaik tanah, makanan haiwan ternakan, pengubahsuaian lembapan, dll. disebabkan kapasiti penjerapannya (dipanggil `arang untuk kegunaan baru`), disamping kegunaan sebagai bahan api pepejal untuk masakan dan pemanasan. Untuk hasil cecair, bahagian dengan takat didih yang rendah iaitu seperti asid piroligneus, terdapat di pasaran sebagai bahan pertanian, minyak wangi, dll. Bahagian dengan takat didih yang tinggi seperti tar mempunyai kegunaan praktikal yang terhad seperti kreosot sebagai ubat. Dalam skala makma, penghasilan perekat damar berfenol, penggunaan semula bahan pengawet, penukaran kepada karbon konduktorelektrik, dll. telah dilaporkan. Gas pula digunakan sebagai bahan api tambahan dalam proses.

4.4.6 Status-quo teknologi

Pelbagai jenis reaktor dengan skala dan saiz berbeza sedang dibina sebagai respons kepada perbezaan daripada segi bahan, dan ianya telah pun beroperasi secara komersil walaupun sistem yang sedia ada sekarang tidak jauh berbeza daripada yang asal. Pengkarbonan kayu bermangkinkan nikel pada 900°C yang telah dijalankan berskala makmal untuk mendapatkan karbon berfungsi dengan konduktiviti dan penjerapan fas gas bersama-sama dengan penghasilan gas hidrogen telah mendapat banyak perhatian.

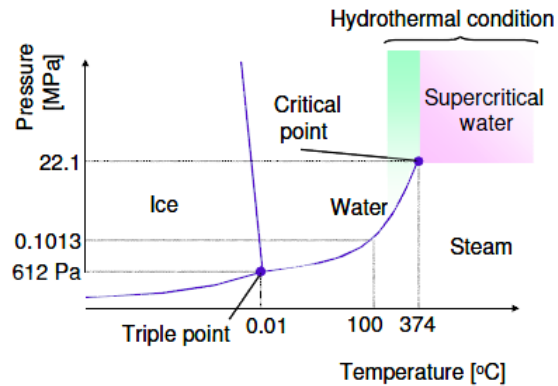
Maklumat Lanjut

- Bridgwater, A. V.; Bridge, S. A.: “Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization”, Bridgwater, A.V., Grassi G., Eds., Elsevier Applied Science, 1991, p. 22,
- Lede, J. Reaction temperature of solid particles undergoing an endothermal volatilization. Application to the fast pyrolysis of biomass, *Biomass Bioenergy*, 7, 49-60 (1994)
- Pomeroy, C. F. “Biomass Conversion processes for Energy and Fuels”, Sofer, S. S., Zaborsky, O. R. Eds., pp. 201-211, Plenum (1981)
- Suzuki, T.; Miyamoto, M.; Luo, W.-M.; Yamada, T.; Yoshida, T. in “Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion”, Vol. 2, Bridgwater, A. V.; Boocock, D. G. B., Eds., CPL Press, 2006, pp. 1580-1591
- Suzuki, T.; Suzuki, K.; Takahashi, Y.; Okimoto, M.; Yamada, T.; Okazaki N.; Shimizu, Y.; Fujiwara, M. Nickel-catalyzed carbonization of wood for coproduction of functional carbon and fluid fuels I., *J. Wood Sci.*, 53, 54-60 (2007)

4.1 Gasifikasi hidroterma

4.5.1 Apakah gasifikasi hidroterma?

Gasifikasi hidroterma adalah rawatan biojisim dalam air panas termampat, biasanya di atas 350°C dan di atas 20 MPa untuk mendapatkan gas yang boleh terbakar. Rajah 4.5.1 menunjukkan gambarajah fasa air, di mana garis keseimbangan gas-cecair



Rajah 4.5.1 Gambarajah fasa air

bermula dari titik tigaan dan berakhir pada titik kritikal. Keadaan hidroterma

terletak di sekitar titik kritikal. Ketika kedua-dua suhu dan tekanan lebih tinggi daripada suhu kritikal dan tekanan kritikal, keadaan tersebut dipanggil air genting, dan gasifikasi dalam air genting disebut "gasifikasi air genting". Air panas yang termampat ini mempunyai reaktivitas tinggi, dan apabila biojisim ditempatkan didalam air ini, ia tergasifikasi oleh reaksi hidrolisis dan pirolisis.

4.5.2 Sifat-sifat gasifikasi hidroterma

Gasifikasi hidrotermal sesuai untuk rawatan biojisim basah. Ketika biojisim basah tergasifikasi, gasifikasi termokimia biasa tidak digunakan kerana kandungan airnya yang tinggi. Manakala gasifikasi hidroterma, menggunakan air sebagai medium reaksi, dan oleh yang demikian biojisim basah boleh dirawat pra-rawat pengeringan yang memakan kos dan tenaga yang tinggi. Oleh kerana reaktivitas air adalah tinggi dalam keadaan ini, gasifikasi hidrotermal membolehkan gasifikasi berlak dengan cepat dan hampir lengkap biojisim. Biometanasi digunakan untuk mendapatkan gas metana daripada biojisim basah, tetapi biasanya mengambil masa beberapa minggu untuk reaksi ini diselesaikan, dan rawatan slaj fermentasi dan air sisa yang tidak bertindakbalas boleh menjadi masalah besar. Masa reaksi selama beberapa minggu memerlukan reaktor yang besar. Fermentasi slaj boleh ditukar menjadi kompos, tetapi sekiranya tanah tidak mencukupi untuk penggunaan kompos, ia hanya membazir untuk dirawat. Dalam gasifikasi hidroterma, reaksi selesai paling lama hanya dalam beberapa

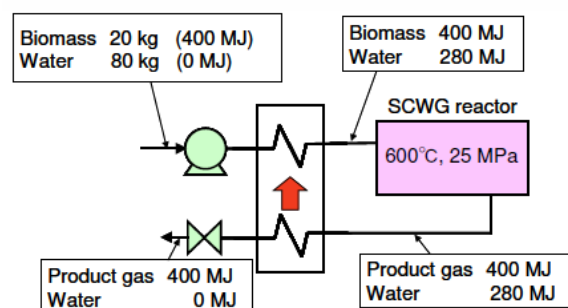
minit, dan gasifikasi lengkap boleh dicapai sekiranya keadaan reaksi yang sesuai digunakan. Kadang-kadang, penambahan mangkin seperti alkali, logam, atau mangkin karbon meningkatkan reaksi.

4.5.3 Reaktor untuk gasifikasi hidroterma

Untuk menyiasat reaksi yang berlaku pada gasifikasi hidroterma, reaktor tiub berisipadu beberapa ML dan autoklaf selalu digunakan. Namun, apabila ingin membuat loji untuk komersil, reaktor berterusan seperti yang ditunjukkan pada rajah 4.5.2 diperlukan. Biojisim dimasukkan ke reaktor pada tekanan tinggi, dan kemudian dipanaskan kepada suhu reaksi. Dalam reaktor, biojisim digasifikasi dalam keadaan hidrotermal, dan efluen disejukkan kepada suhu bilik. Haba yang keluar pada masa itu dikembalikan oleh penukar haba, dan digunakan untuk memanaskan bahan suapan. Setelah mencapai suhu bilik, efluen dinyahtekan kepada tekanan atmosfera, dan produk gas diambil. Reaktor berterusan diperlukan kerana jumlah haba yang besar diperlukan untuk mencapai keadaan hidrotermal. Haba ini kadang-kadang bersamaan dengan haba pembakaran biojisim yang akan tergasifikasi, dan oleh yang demikian pemulihan haba menggunakan penukar haba diperlukan. Hanya reaktor aliran membolehkan haba dikembalikan. Dalam rajah 4.5.2, baki haba untuk kes ideal dipaparkan. Pembakaran haba biojisim dikekalkan dalam produk gas sementara haba yang diperlukan untuk mencapai keadaan hidrotermal dikembalikan supaya tidak ada haba yang perlu ditambah dari luar untuk mengekalkan operasi gasifikasi. Secara praktiknya, kecekapan dari penukar panas tidak boleh menjadi satu, dan reaksi endotermik menyebabkan keperluan untuk menambah haba dari luar kepada reaktor.

4.5.4 Kecekapan tenaga gasifikasi hidroterma

Untuk proses yang ideal seperti yang ditunjukkan pada rajah 4.5.2, kecekapan tenaga gasifikasi hidrotermal adalah satu. Harus difahami kerana terdapat salah faham bahawa kecekapan tenaga gasifikasi hidrotermal adalah rendah



Rajah 4.5.2 Baki haba gasifikasi

kerana jumlah haba yang besar diperlukan untuk mencapai keadaan hidroterma. Sekiranya pengembalian haba dibuat dengan betul, kecekapan tenaga yang tinggi boleh dicapai. Kecekapan tenaga yang lebih tinggi daripada 70% termasuk elektrik dan kehilangan pada alat penukar haba telah ditunjukkan oleh proses pengiraan yang rapi.

4.5.5 Produk-produk gasifikasi hidroterma

Produk gas secara automatik terpisah daripada fasa air apabila efluen reaktor disejukkan ke suhu bilik. Gas tar bebas tersedia, yang merupakan kelebihan daripada gasifikasi biojisim termokimia biasa. Komponen utama adalah hidrogen, karbon dioksida, dan metana. Oleh kerana reaksi shif air-gas, hasil karbon monoksida diabaikan. Suhu yang tinggi, tekanan yang rendah, dan bahan suapan yang cair mendapatkan kandungan hidrogen yang tinggi. Nilai pemanasan dari produk gas bergantung kepada keadaan reaksi, dan biasanya berubah dari 12 hingga 18 MJ/m³-N.

4.5.6 Status-quo teknologi ini

Banyak laporan tentang eksperimen dengan reaktor berskala makmal boleh wujud. Ada tiga loji perintis sedang beroperasi: loji Energia Co di Jepun, loji Verena di Jerman, dan TEES Process di Amerika Syarikat. Kapasiti adalah dari 1 hingga 2.4 t-basah/hari. Suapan yang diuji termasuklah najis ayam, silase jagung, dan whey keju. Tiada loji komersil telah dibina terutamanya disebabkan oleh kos tinggi loji tersebut pada masa ini.

Informasi lanjut

Antal, M. J., Jr.; Allen, S. G.; Schulman, D.; Xu, X. D.; Divilio, R. J. Biomass gasification in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4040-4053 (2000)

Elliott, D.C.; Hart, T.R.; Neuenschwander, G.G. Chemical Processing in High-Pressure Aqueous

Environments. 8. Improved Catalysts for Hydrothermal Gasification, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45,

3776-3781 (2006)

Kruse, A.; Henningsen, T.; Sinag, A.; Pfeiffer, J. Biomass gasification in supercritical water: Influence of the dry matter content and the formation of phenols, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 3711-3717(2003)

Matsumura, Y.; Minowa, T.; Potic, B.; Kersten, S. R. A.; Prins, W.; van Swaaij, W. P. M.; van de Beld, B.; Elliott, D. C.; Neuenschwander, G. G.; Kruse, A.; Antal, M. J. Jr. Biomass

gasification in near- and super-critical water: Status and prospects, *Biomass Bioenergy*, 29, 269-292 (2005)

Xu, X.; Matsumura, Y.; Stenberg, J.; Antal, M. J., Jr. Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks

in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2522-2530(1996)

Yu, D.; Aihara, M.; Antal, M.J., Jr. Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water, *Energy Fuels*, 7, 574-577 (1993)

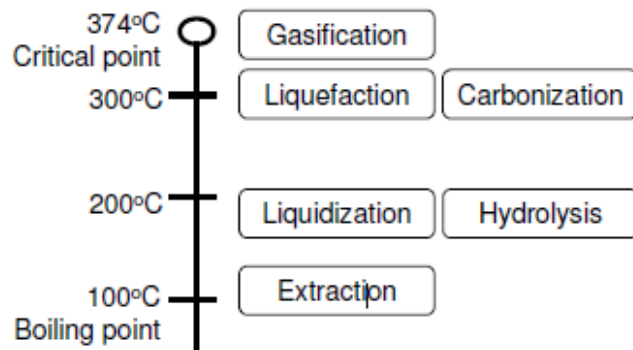
4.6 PENCECAIRAN HIDROTERMA

4.6.1 Apakah pencecairan hidroterma?

Pencecairan hidrotermal adalah pirolisis dalam air panas termampat sekitar 300 °C dan 10 MPa. Biojisim ditukar menjadi gas, cecair dan pepejal, seperti pirolisis umum dalam fasa gas. Fraksi tar ringan, seperti pyroligneous, boleh dilarutkan dalam air, dan fraksi tar berat boleh diperolehi dengan mencampurkannya dengan char. Produknya adalah gas, air, dan bahan berminyak.

4.6.2 Ciri-ciri pencecairan hidroterma

Dalam air, proses pengeringan bahan suapan tidak diperlukan. Oleh itu, ianya sangat sesuai untuk biojisim berkelembapan tinggi, seperti biojisim akuatik, sampah, slaj organik, dan sebagainya. Selain itu, pelbagai jenis reaksi boleh berlaku pada suhu reaksi berbeza, dan banyak aplikasi boleh



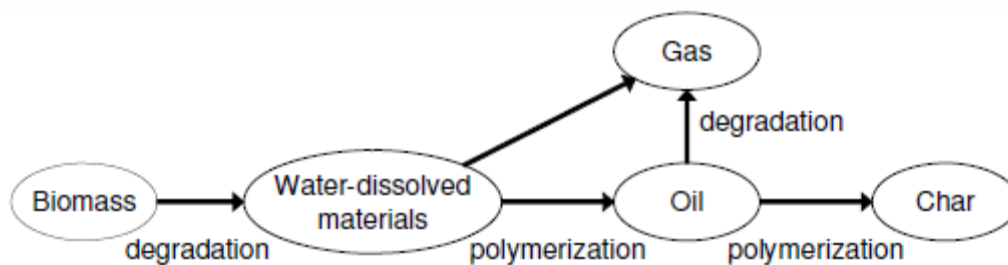
Rajah 4.6.1 Reaksi yang berlaku di air yang

digunakan. Rajah.4.6.1 menunjukkan reaksi yang berlaku di dalam air panas termampat. Pada sekitar 100 °C, fraksi larut terlarut, dan ekstraksi boleh berlaku. Di atas 150 °C, hidrolisis terjadi, dan polimer biojisim, seperti selulosa, hemiselulosa, protein, dan sebagainya, terdegradasi kepada monomer. Pada sekitar 200 °C dan 1 MPa, pepejal seperti biojisim diubah menjadi sluri (liquidization), dan produk berminyak, bagaimanapun, tidak diperolehi. Pada keadaan lebih tinggi dari 300 °C dan 10 MPa, pencecairan terjadi, dan produk berminyak diperolehi. Ketika keadaan reaksi

berubah seperti masa reaksi atau mangkin, produk utama boleh bertukar kepada char (karbonisasi hidrotermal). Sekitar titik kritikal dan dengan mangkin, biojisim boleh gasifikasi (lihat Bab 4.5).

4.6.3 Skim reaksi pencecairan hidroterma

Pada asasnya, pencecairan hidroterma adalah pirolisis, dan oleh itu degradasi dan pempolimeran berlaku. Skim reaksi mudah ditunjukkan pada rajah 4.6.2. Pada langkah pertama, biojisim boleh diturunkan kepada bahan larut air. Kemudian bahan larut air yang dipolimerkan membentuk minyak. Apabila reaksi dipanjangkan, minyak yang terbentuk dipolimerkan menjadi char.



Rajah 4.6.2 Skim reaksi mudah pencecairan

4.6.4 Produk minyak daripada pencecairan hidroterma

Sifat minyak yang diperolehi pencecairan ditunjukkan pada Jadual 4.6.1. Reaksi ini dilakukan tanpa mengurangkan gas, seperti

Biomass	Wood	Sewage sludge
Elemental composition [wt%]		
Carbon	72	71
Hydrogen	6	9
Nitrogen	-	6
Oxygen	22	16
H/C	1.00	1.52
Higher heating value [MJ/kg]	29 - 30	33 - 34
Viscosity [mPa.s]	> 10 ⁶	10 ³ - 10 ⁴

oleh

hidrogen dan karbon monoksida, dan dengan mangkin alkali untuk kayu dan tanpa mangkin untuk enap cemar kumbahan. Minyak yang diperolehi mempunyai kandungan oksigen sekitar 20 wt% , dan oleh itu, nilai pemanasan yang tinggi lebih rendah dari (sekitar 42 MJ/kg) minyak berat dari petroleum. Tambahan pula, kelikatannya adalah sangat tinggi. Minyak yang diperolehi daripada kayu memiliki jumlah fraksi asid yang banyak, dan boleh menyebabkan kakisan dan pempolimeran selama ia disimpan. Manakala, minyak yang diperolehi daripada enap cemar kumbahan mempunyai nitrogen yang berasal dari protein, dan rawatan NOx

diperlukan pada pembakarannya. Untuk fraksi kimia, sebatian terbitan piridin dan pirazin dikesan. Jika mereka dapat dipisahkan, mereka boleh digunakan sebagai bahan kimia.

4.6.5 Kecekapan tenaga pencecairan hidroterma

Hasil tenaga (= kalori dalam minyak yang diperolehi/kalori dalam biojisim bahan suapan) adalah sekitar 70%. Untuk kecekapan tenaga pada proses pencecairan hidroterma, kalori yang berkesan daripada minyak yang diperolehi hampir seimbang atau lebih sedikit dengan tenaga yang diperlukan untuk suapan biojisim dari suhu bilik kepada suhu reaksi. Kandungan air banyak mempengaruhi, dan di bawah sekitar 85% daripada kandungan air, telah dikira bahawa proses ini dapat menghasilkan tenaga.

4.6.6 Status-quo teknologi ini

Terdapat banyak laporan pada skala makmal dan skala pilot, dan tiada loji komersil telah dibina. Tentang skala perintis R&D, Biro Perlombongan AS telah membangunkan proses PERC dan US DOE telah membangunkan proses LBL pada tahun 1960 hingga tahun 1970-an, NIRE dan Organo Co di Jepun telah membangunkan loji pencecairan enap cemar kumbahan sekitar tahun 1990, dan Biofuel Co dan Shell Co . di Belanda telah membangunkan proses HTU di sekitar 2000.

Informasi lanjut

Appell, H. R., et al., Converting organic wastes to oil, Bureau of Mines Report of Investigation,

7560, (1971)

Dote, Y., et al., Analysis of oil derived from liquefaction of sewage sludge,

Fuel, 71, 1071-1073 (1992)

Ergun, S., Bench-scale studies of biomass liquefaction with prior hydrolysis, U.S. DOE Report

LBL-12543 (1982)

Goudriaan, F., et al., Thermal efficiency of the HTU-processes for biomass liquefaction,

Progress in Thermochemical Biomass Conversion, 1312-1325 (2001)

Minowa, T., et al., Cellulose decomposition in hot-compressed water

with alkali or nickel catalyst, *J. Supercritical Fluid*, 13, 243-259 (1998)

Ogi, T., et al., Characterization of oil produced by the direct liquefaction of Japanese oak in an aqueous 2-propanol solvent system, *Biomass & Bioenergy*, 7, 193-199 (1994)

Suzuki, A., et al., Oil production from sewage sludge by direct thermochemical liquefaction using a continuous reactor, *Gesuido Kyokaisi*, 27, 104-112 (1990) (in Japanese)

4.7 Penghasilan biodiesel

4.7.1 Apakah Penghasilan biodiesel?

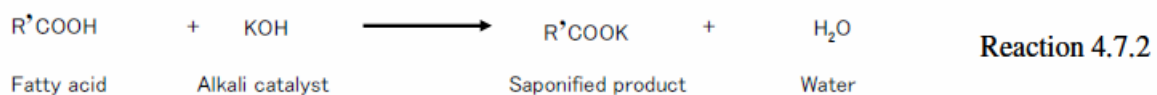
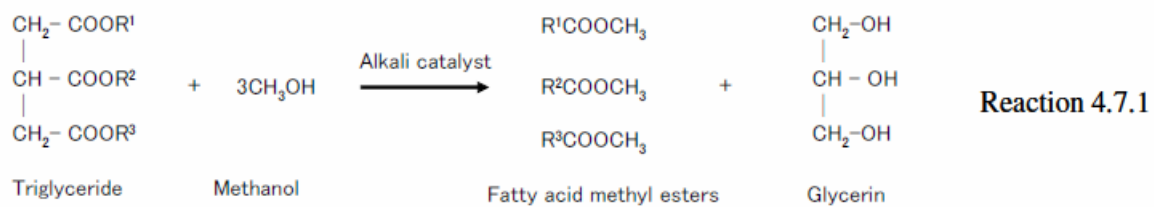
Dibandingkan dengan sumber biojisim lain, minyak dan lemak mempunyai kapasiti haba yang tinggi, dan majoriti mereka adalah cecair pada temperture ambien. Walaupun ciri-ciri ini lebih sesuai untuk bahan bakar mobil, viscoelasticity ($> 30\text{mm}^2/\text{s}$ pada suhu 40°C) dan titik kilat ($> 300^\circ\text{C}$) adalah sangat tinggi sehingga tidak boleh digunakan tanpa pengubahsuaian. Oleh itu, dengan 'traseseterifying' triglyrides minyak dan lemak, viscoelasticity dan titik kilat yang dikurangkan masing-masing ke $3\sim 5\text{mm}^2/\text{s}$ dan 160°C yang sesuai dengan nombor setana 50-60 untuk menggantikan bahan bakar diesel. Seter asid lemak metil ini dipanggil bahan bakar biodiesel (BDF).

4.7.2 Ciri-ciri penghasilan biodiesel

Biodiesel mempunyai Sox, asap hitam dan jirim berpartikel yang rendah, dibandingkan dengan diesel. Oleh itu, pembebasan ekzosnya secara relatifnya adalah bersih. Selain itu, terdapat kelebihan untuk menjaga keseimbangan karbon di bumi kerana produknya yang diterbitkan dari biojisim. Selain itu, ia juga mengandungi oksigen sebagai ester untuk menjadi 11% lebih rendah dalam kapasiti haba. Namun, kerana pelinciran dan pembebasan asap hitam yang lebih sedikit, biodiesel hampir setanding dengan prestasi diesel dalam enjin secara praktikal.

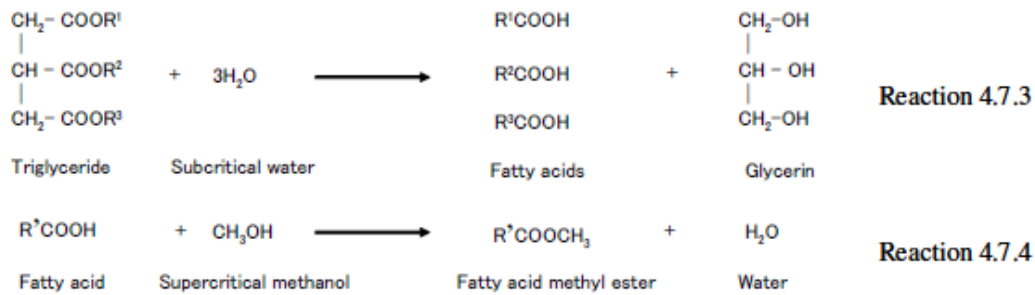
4.7.3 Reaktor untuk penghasilan biodiesel

Untuk penghasilan biodiesel, pengtransesteran digunakan untuk minyak sayuran (Reaksi 4.7.1) di mana trigliserida, ester gliserin dengan asid lemak, dan asid lemak bebas wujud. Umumnya, minyak dicampur dengan metanol menggunakan mangkin alkali seperti kalium hidroksida atau natrium hidroksida, dan campuran dikacau pada 60-70°C selama 1 jam. Setelah reaksi, bahagian bawah dan atas diasingkan secara fasa dengan gliserin di bawah dan estrified di atas yang dicuci untuk menjadik asid lemak metil ester sebagai biodiesel. Oleh kerana asid lemak bebas terkandung dalam minyak sisa, mereka boleh bertindak balas dengan mangkin untuk menghasilkan produk disaponifikasi (Reaksi 4.7.2), lalu mengurangkan hasil biodiesel.

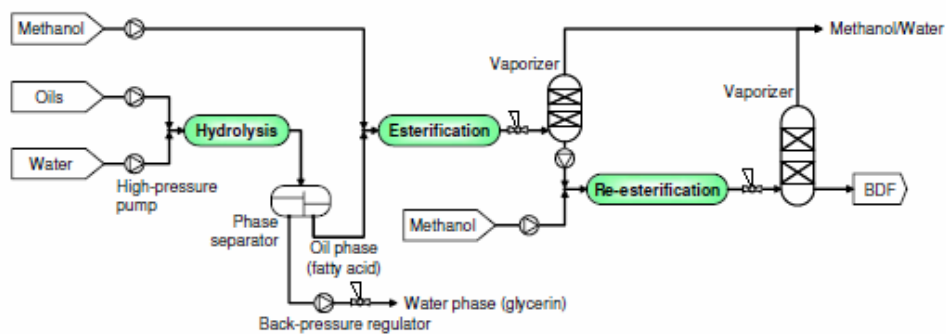


$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$: Hydrocarbon residues

Kerana kelemahan dari kaedah mangkin alkali, dilaporkan bahawa asid lemak bebas yang pertama diesterkan dengan mangkin asid, diikuti dengan kaedah mangkin alkali. Sebagai kaedah bukan mangkin, kaedah mangkin resin yang ditukar ion, kaedah mangkin lipase dan kaedah metanol superkritikal dicadangkan. Tambahan lagi, untuk meningkatkan kecekapan pengesteran, kaedah metanol superkritikal dua langkah juga dicadangkan dengan menghidrolisis trigliserida dengan air subkritikal diikuti dengan reaksi pengesteran asid lemak dengan metanol dalam keadaan superkritikal (Reaksi 4.7.3 dan 4.7.4, rajah. 4.7.1). Proses ini adalah satu-satunya untuk menguruskan sisa minyak kelas rendah.



R1, R2, R3, Rⁱ; Hydrocarbon residues



Rajah 4.7.1 Proses 2 langkah metanol superkritikal mengadapsikan langkah pengesteran semula

4.7.4 Kecekapan tenaga penghasilan biodiesel

Pengtransesteran trigliserida dan pengesteran asid lemak kedua-duanya adalah reaksi eksotermik tetapi kapasiti haba mereka kecil. Dalam proses mangkin alkali, tenaga untuk meningkatkan sistem kepada 60-70°C, tenaga untuk metanol, dan tenaga untuk proses reaksi keseluruhan adalah sangat penting. Tambahan lagi, tenaga tambahan diperlukan selepas reaksi untuk menuliskan gliserin sebagai produk sampingan. Dalam penghasilan biodiesel berkapasiti 2.2 kg/s (70,000 tan/ tahun) kapasiti, kecekapan tenaga dilaporkan menjadi 62% pada nilai pemanasan yang lebih tinggi.

4.7.5 Status quo teknologi ini

Penghasilan biodiesel telah dibangunkan secara komersial di Eropah dan Amerika Utara, dan penghasilan mereka terutamanya berdasarkan kaedah mangkin alkali. Namun, untuk minyak sisa gred rendah, proses yang digabungkan dengan mangkin asid telah dibangunkan dengan teknologi mereka sendiri tanpa didedahkan. Oleh

kerana bahan mentah yang terhad di Jepun, pembangunan teknologi baru diharapkan dapat menguruskan sisa minyak gred rendah untuk ditukar menjadi biodiesel berkualiti tinggi.

Informasi lanjut

Ban, K.; Kaieda, M.; Matsumoto, T.; Kondo, A.; Fukuda, H. Whole cell biocatalyst for biodiesel fuel production utilizing rhizopus oryzae cells immobilized within Biomass Support Particles, *Biochem Eng J*, 8, 39-43 (2001)

Boocock D.G. Biodiesel fuel from waste fats and oils: A process for converting fatty acids and triglycerides, *Proc. of Kyoto Univ Int'l Symp. on Post-Petrofuels in the 21st Century, Prospects in the Future of Biomass Energy*, Montreal, Canada, 171-177 (2002)

Kusdiana, D.; Saka, S. Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production; hydrolysis and methyl esterification, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 115, 781-791 (2004)

Mittelbach, M.; Remschmidt, C. Biodiesel, *The comprehensive handbook*, Boersedruck Ges. m.b.H, Vienna, Austria, 1-332 (2004)

Saka, S. "All about Biodiesel", IPC Publisher, 2006, pp.1-461 (in Japanese)

Sekiguchi, S. in "Biomass Handbook", Japan Institute of Energy Ed., Ohm-sha, 2002, pp.138-143 (in Japanese)