

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
Τομέας IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ



**Διαχείριση, επεξεργασία και αξιοποίηση οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων
για την παραγωγή pellets ως εναλλακτικού καυσίμου**

Ιωάννης Βαΐτσος

Επιβλέπων καθηγητής: Γεράσιμος Λυμπεράτος

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2019

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη του καθηγητή Γεράσιμου Λυμπεράτου, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για την ανάθεση ενός πολύ ενδιαφέροντος ερευνητικού θέματος, καθώς και για την υποστήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, ΕΔΙΠ, και τους Χάρη Παυλόπουλο και Καλλιόπη Παπανικόλα (υποψήφιους διδάκτορες) καθώς, επίσης, τους Δρ. Αντώνη Πέππα και Δρ. Κωνσταντίνο Κόλλια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών για τις πολύτιμες συμβουλές και την καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αστέριο Καραγιάννη-Μπακόλα, αναπληρωτή καθηγητή του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και τον επίκουρο καθηγητή Σωτήριο Καρέλλα, τον Δρ. Παναγιώτη Βουρλιώτη, τον Πλάτωνα Πάλλη, (ΕΔΙΠ) και τον Δημήτριο Γεώργου, ΕΤΕΠ, (Εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο -Laboratory of Steam Boilers and Thermal Plants of the National Technical University of Athens (NTUA/LSBTP)) για την πολύτιμη συνεργασία στα πλαίσια της διπλωματικής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μητέρα μου Ευαγγελία Κωστή που με στήριξε ψυχολογικά και οικονομικά μέχρι την ολοκλήρωση των σπουδών μου και τη Νάσια Βαΐτσου, Κώστα Σιόζιο, Αντώνη Γκούτη, Ιφιγένεια Σιδέρη και Δήμητρα Θεοδώρου που υπήρξαν τόσο υπέροχοι φίλοι στα φοιτητικά μου χρόνια.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	iii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	iv
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	v
Περίληψη.....	vii
Abstract.....	viii
1 Εισαγωγή.....	1
1.1. Συλλογή, ξήρανση και τεμαχισμός οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων στον Δήμο Χαλανδρίου.....	1
1.2. Αναλύσεις FORBI.....	3
1.3. Σκοπός της εργασίας.....	4
2 Θεωρητικό μέρος.....	5
2.1. Καύσιμο πέλλετ (pellet).....	5
2.2. Τεχνολογία παραγωγής πέλλετ-Πελλετοποίηση.....	5
2.3. Απαιτήσεις για πέλλετ	5
2.4. Μέθοδοι ανάλυσης.....	11
2.5. Θεωρία προσρόφησης για τη μέθοδο BET.....	18
2.6. Οικονομική αξιολόγηση εγκατάστασης μονάδας παραγωγής πέλλετ.....	19
3 Πειραματικό μέρος.....	21
3.1. Πελλετοποιητής	21
3.2. Αναλυτικές μέθοδοι.....	22
3.2.1. Μέτρηση τέφρας.....	22
3.2.2. Καυστήρας πέλλετ	24
3.2.3. Μέτρηση υγρασίας με ξήρανση σε φούρνο.....	25
3.2.4. Μέθοδος Kjeldahl	26
3.2.5. Προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε πτητική ύλη	26
3.2.6. Προσδιορισμός φαινόμενης πυκνότητας.....	27
3.2.7. Μέτρηση pH.....	27
3.2.8. Προσδιορισμός της Ολικής Θερμιδικής Αξίας (Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη) και υπολογισμός της Καθαρής Θερμιδικής Αξίας (Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη).....	27

3.2.9.	Εύρεση ολικού οργανικού άνθρακα.....	28
3.2.10.	Προσδιορισμός συγκέντρωσης χλωρίου	29
3.2.11.	Μέτρηση Διαμέτρου και Μήκους πέλλετ.....	29
3.2.12.	Φασματομετρία για τον υπολογισμό ιόντων φθορίου και θειικών ιόντων.....	29
3.3.	Φυσικοί Μέθοδοι Ανάλυσης	29
3.3.1.	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)	29
3.3.2.	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	29
3.3.3.	Ποροσιμετρία Υδραργύρου	30
3.3.4.	Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-AES).....	31
3.3.5.	Ισόθερμη ρόφησης BET (Brunauer, Emmet και Teller)	31
4	Αποτελέσματα	32
4.1.	Αναλύσεις πριν και μετά την πελλετοποίηση	32
4.2.	Δειγματοληψίες σε διαφορετικό χρόνο	33
4.3.	Σύγκριση Λεπτόκοκκου και Χονδρόκοκκου FORBI για πέλλετς με μειωμένη τέφρα.....	43
4.4.	Μείγμα FORBI με κλαδέματα και νερό.....	45
4.5.	Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας με τις μεθόδους BET και Ποροσιμετρίας Υδραργύρου	49
4.6.	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)	50
4.7.	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	51
4.8.	Ανάλυση με δέσμες ηλεκτρονίων EDS.....	54
4.9.	Τεστ καύσης πέλλετς	55
5	Οικονομική αξιολόγηση εγκατάστασης μονάδας παραγωγής πέλλετ.....	63
6	Συμπεράσματα - Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	70
6.1.	Συμπεράσματα.....	70
6.2.	Προτάσεις	70
7	Βιβλιογραφία.....	71

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Συλλογή, ξήρανση και τεμαχισμός οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων στον Δήμο Χαλανδρίου.....	2
Εικόνα 2: Εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης και αξιοποίησης οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων (FORBI).....	2

Εικόνα 3: Απεικόνιση της οξείδωσης που προκαλεί το χλώριο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες παρουσία οξυγόνου, βάσει του Asteman (Asteman and Spiegel, 2007)	10
Εικόνα 4: Αναπαράσταση απορρόφησης φωτός σε έγχρωμο διάλυμα	12
Εικόνα 5: Διάταξη σε φασματόμετρο μετασχηματισμού Φουριέ και αναλυτική κάτοψη Συμβολόμετρου Michelson.....	14
Εικόνα 6: Μετασχηματισμός συμβολογράμματος σε φάσμα (Οξένκιουν-Πετροπούλου και Παππά, 2009)	15
Εικόνα 7: Χαρακτηριστικές καμπύλες εισόδου (α) και απομάκρυνσης υδραργύρου (β)	15
Εικόνα 8: Μηνίσκος υδραργύρου όπου εισέρχεται στον τριχοειδή σωλήνα	16
Εικόνα 9: Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων που προκύπτει από την καμπύλη διείδυσης (Μοροπούλου και Μπακόλας, 2017)	17
Εικόνα 10: Ο πελλετοποιητής MKL225 για την παραγωγή πέλλετ από FORBI	21
Εικόνα 11: Η επίπεδη μήτρα και οι περιστρεφόμενοι κύλινδροι σε έναν πελλετοποιητή τύπου μήτρας	21
Εικόνα 12: Η περιστροφή των κυλίνδρων ωθεί την οργανική τροφοδοσία προς τις εσοχές της μήτρας	22
Εικόνα 13: Σχηματική παρουσίαση της διαδικασίας μέτρησης με ποροσίμετρο υδραργύρου	30
Εικόνα 14: Αριστερά βρίσκεται το χονδρόκοκκο κλάσμα του FORBI, στη μέση το FORBI χωρίς κάποια επεξεργασία και δεξιά το λεπτόκοκκο κλάσμα του FORBI.....	44
Εικόνα 15: α. Πέλλετ από FORBI και 7,6% κλαδέματα β. Πέλλετ από FORBI και 17,2% κλαδέματα γ. Πέλλετ από FORBI και 48,0% κλαδέματα δ. Πέλλετ από FORBI υγρασίας 15,3 % ε. Πέλλετ από FORBI... ..	48
Εικόνα 16: Φωτογραφία δείγματος σε μεγέθυνση x150, με έντονη ομοιογένεια και συγκόλληση κόκκων με διαφορετική ανάλυση που δείχνει την παρουσία αλάτων	52
Εικόνα 17: Φωτογραφία δείγματος σε μεγέθυνση x500 όπου διαφαίνεται η παρουσία περισσότερων αλάτων και ανομοιογενών υλικών διαφορετικού χρώματος και σύστασης	52
Εικόνα 18: Φωτογραφία δείγματος σε μεγέθυνση x500 με μεγαλύτερη ομοιογένεια	53
Εικόνα 19: Φωτογραφία δείγματος σε μεγέθυνση x50	53
Εικόνα 20: Φωτογραφία δείγματος σε μεγέθυνση x100	53
Εικόνα 21: Ανάλυση με EDS στο επιλεγμένο σημείο της μάζας πέλλετ από FORBI	54
Εικόνα 22: Ανάλυση με EDS στο επιλεγμένο σημείο της μάζας πέλλετ από FORBI	55
Εικόνα 23: Σχηματική περιγραφή της διάταξης και των σημείων μέτρησης των εκπομπών αερίου	58
Εικόνα 24: Πειραματική διάταξη καύσης των πέλλετς	58

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων που προκύπτει από την καμπύλη διείδυσης.....	49
Διάγραμμα 2: Φάσματα δισκίου KBr, FORBI σκόνη (κόκκινο) και FORBI Πέλλετ (μπλε).....	50
Διάγραμμα 3: Συσχέτιση του σημείου ρύθμισης του κοχλία σε δευτερόλεπτα ανά συνολικό χρόνο κύκλου 7,5 δευτερολέπτων με ρυθμό ροής μάζας καυσίμου σε kg/h	57
Διάγραμμα 4: Διακύμανση των συγκεντρώσεων SO ₂ , NO _x , CO, TOC (Ολικός Οργανικός Άνθρακας) κατά την διάρκεια σταθερής κατάστασης	61

Διάγραμμα 5: Διακύμανση των συγκεντρώσεων H₂O, CO₂, O₂ κατά τη διάρκεια σταθερής κατάστασης 61

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Αναλύσεις FORBI ως εναλλακτικό καύσιμο για την τσιμεντοβιομηχανία (Paranikola et al., 2017)	3
Πίνακας 2: Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης (CEN: Comité Européen de Normalisation), ISO 17225-6:2014 για τα μη-ξυλώδη πέλλετ (non-woody pellets)	6
Πίνακας 3: Ευρωπαϊκά πρότυπα που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια των υπολογισμών συγκεντρώσεων για τα Συνολικά Αιωρούμενα Σωματίδια και Εκπεμπόμενα Σωματίδια	24
Πίνακας 4: Αναλύσεις FORBI και πέλλετ	32
Πίνακας 5: Αποτελέσματα αναλύσεων από Grab Samples	34
Πίνακας 6: Έλεγχος αποτελεσμάτων αναλύσεων πέλλετς 13/7/2017 σχετικά με τα όρια που καθορίζει η νομοθεσία	36
Πίνακας 7: Έλεγχος αποτελεσμάτων αναλύσεων πέλλετς 26/10/2017 σχετικά με τα όρια που καθορίζει η νομοθεσία	38
Πίνακας 8: Έλεγχος αποτελεσμάτων αναλύσεων πέλλετς 28/2/2018 σχετικά με τα όρια που καθορίζει η νομοθεσία	40
Πίνακας 9: Έλεγχος αποτελεσμάτων αναλύσεων πέλλετς 24/4/2017 σχετικά με τα όρια που καθορίζει η νομοθεσία	42
Πίνακας 10: Αποτελέσματα μετρήσεων για τα δείγματα του FORBI	45
Πίνακας 11: Αποτελέσματα μετρήσεων των πέλλετς από FORBI αναμειγμένο με κλαδέματα και νερό..	46
Πίνακας 12: Αποτελέσματα από την ποροσιμετρία υδράργυρου για τα πέλλετς από FORBI	49
Πίνακας 13: Αποτελέσματα ανάλυσης με δέσμη ηλεκτρονίων	54
Πίνακας 14: Αποτελέσματα ανάλυσης με δέσμη ηλεκτρονίων	55
Πίνακας 15: Αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων καυσίμου FORBI, ξ.β. (ξηρή βάση), υ.β. (υγρή βάση)	56
Πίνακας 16: Τεχνικά χαρακτηριστικά του καυστήρα βιομάζας	57
Πίνακας 17: Όρια εκπομπών σε λέβητες θέρμανσης για στερεά καύσιμα. Η τροφοδοσία καυσίμου γίνεται χειροκίνητα ή αυτόματα	59
Πίνακας 18: Θερμοδυναμικές παράμετροι, αποτελεσματικότητα και αποτελέσματα ροής αερίων εκπομπών	59
Πίνακας 19: Εκπομπές που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια της καύσης των FORBI-πέλλετς και σύγκριση με τις οριακές τιμές της νομοθεσίας	62
Πίνακας 20: Κόστος αγοράς και εγκατάστασης του εξοπλισμού της βιομηχανικής μονάδας σε Δολάρια (\$)	63
Πίνακας 21: Κόστος αγοράς και εγκατάστασης του εξοπλισμού της βιομηχανικής μονάδας σε Ευρώ (€)	63
Πίνακας 22: Πίνακας χαρακτηριστικών εξοπλισμού, προδιαγραφών και ποσοστού κόστους συντήρησης	64

Πίνακας 23: Απαραίτητος εξοπλισμός και συντελεστές υπολογισμού κόστους εξοπλισμού για διαφορετική παροχή.....	64
Πίνακας 24: Δεδομένα παραγωγής και εργασίας για την πιλοτική μονάδα	65
Πίνακας 25: Κόστος εξοπλισμού για την πιλοτική κλίμακα	65
Πίνακας 26: Απαιτούμενη Ηλεκτρική ισχύς σε kW και κόστος λειτουργίας και συντήρησης για την πιλοτική μονάδα	66
Πίνακας 27: Υπολογισμοί για LCC της πιλοτικής μονάδας	66
Πίνακας 28: Υπολογισμοί για απαιτήσεις σε ενέργεια και ισχύ σε συνάρτηση του χρόνου και της παραγωγής για την πιλοτική μονάδα.....	67
Πίνακας 29: LCC (€/tonne) για τον συνολικό εξοπλισμό και για κάθε συσκευή ξεχωριστά.....	67
Πίνακας 30: Ενεργειακά ποσά για τον υπολογισμό του LCC (€/tonne) για την ενεργειακή κατανάλωση	68
Πίνακας 31: LCC (€/tonne) για την ενεργειακή κατανάλωση συνολικά και για κάθε συσκευή ξεχωριστά	68
Πίνακας 32: LCC (€/tonne) για τη λειτουργία και συντήρηση συνολικά και για κάθε συσκευή ξεχωριστά	69

Περίληψη

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η παραγωγή και ο χαρακτηρισμός του στερεού καυσίμου πέλλετ, που προκύπτει από προξηραμένα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα. Η βιομάζα των απορριμμάτων αυτών ονομάζεται FORBI (Food Residue Biomass) και παράγεται μετά από ξήρανση των ζυμώσιμων οικιακών απορριμμάτων. Για την πελλετοποίηση της ξηρής βιομάζας χρησιμοποιήθηκε πελλετοποιητής δυναμικότητας 120-200 kg/h.

Πραγματοποιήθηκαν στοιχειακές αναλύσεις με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με Πηγή Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος, για να μετρηθεί η περιεκτικότητα σε διάφορα μέταλλα και αμέταλλα, ώστε να γίνει σύγκριση με τα όρια που ορίζει η ευρωπαϊκή νομοθεσία. Με τη χρήση φωτομετρικών οργάνων μετρήθηκε η περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα και ιόντα φθορίου.

Για την ποιοτική μελέτη των πέλλετς πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές μετρήσεις, όπως υπολογισμός τέφρας, υγρασίας, pH, Ανωτέρας και Κατωτέρας Θερμογόνου Δύναμης, πτητικών, ιόντων φθορίου, χλωρίου, ολικού οργανικού άνθρακα, ολικού αζώτου και φαινόμενης πυκνότητας.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν ενόργανες χημικές και φυσικές αναλύσεις για τον περαιτέρω ποιοτικό έλεγχο του στερεού καυσίμου πέλλετ. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES), Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-Χ (SEM-EDS), Φασματομετρία υπερύθρου και Φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), Ποροσιμετρία Υδραργύρου και Ισόθερμη ρόφησης BET (Brunauer, Emmet και Teller).

Για την οικονομική αξιολόγηση της διεργασίας σε πραγματικές εμπορικές συνθήκες εφαρμόστηκε Ανάλυση του Κόστους Κύκλου Ζωής (Life-Cycle Cost Analysis-LCCA) για την εγκατάσταση μιας πιλοτικής μονάδας στον Δήμο Χαλανδρίου. Τέλος, ακολούθησε η χημική ανάλυση των απαερίων της καύσης των πέλλετς σε καυστήρα στερεών καυσίμων Kombi KN / PA 15/30.

Abstract

The present work is in the framework of Waste4Think project (GA 688995-Horizon 2020), which proposes source separation and separate collection of the Fermentable Household Waste (FHW) in the Municipality of Halandri, Greece, followed by drying and shredding at the municipality level, aiming to evaluate the generated product, called FORBI (Food Residue Biomass) as a potential feedstock for the production of high TRL eco-products (biofuels, pellets and compost). FORBI is a high quality homogenized and dry biomass product with a weight approximately 25% of the original food waste, which may be stored for prolonged periods of time without deterioration. The collection vehicles are equipped with a CNG system capable of running on both diesel and biogas generated from FORBI, for the evaluation and demonstration of a circular bio-economy concept.

The purpose of this thesis is the production and analysis of the solid fuel pellet from dried and shredded fermentable household waste. For pelletizing the FORBI, a pelletizer of 120-200 kg/h capacity was used.

During the present thesis Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry was performed to measure the content of various metals and non-metals to compare these values with the legal limits that the European legislation has established. With Photometric techniques the amounts of sulfate ions and fluoride ions were measured.

For the study of the quantity of the FORBI-pellets laboratory measurements such as determination of ash content, moisture content, pH measurement, gross calorific value and calculation of net calorific value, the content of volatile matter, fluoride ions content, chlorine content, total organic carbon content, total nitrogen content and bulk density were followed.

In addition to the previous analyses more instrumental chemical and physical analyses were followed for further quality control of the Pellet solid fuel. Specifically, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS or EDX), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Mercury Intrusion Porosimeter (MIP), and specific surface measurement through BET (Brunauer, Emmett and Teller) theory were conducted.

For the economic evaluation of the process facilities under real industrial conditions a Life-Cycle Cost Analysis (LCCA) was followed. The goal was to investigate the possible installation of pilot scale plant for the needs of the Municipality of Halandri.

Finally, a chemical analysis of the emission gases during FORBI-pellets combustion in a Kombi KN / PA 15/30 solid fuel boiler was followed. There, the combustion of pellets and the environmental impact of the biomass fuel was analyzed.

1 Εισαγωγή

Η παρούσα διπλωματική εργασία βασίζεται στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος Waste4Think-2016 (HORIZON 2020), που πραγματοποιείται στον Δήμο Χαλανδρίου. Στο πρόγραμμα αυτό έχει τεθεί ο στόχος να παραχθεί ένα προϊόν (βιομάζα) από ζυμώσιμα οικιακά απορρίμματα. Το ζυμώσιμο κλάσμα των αστικών απορριμμάτων είναι το μόνο κλάσμα που δεν ανακυκλώνεται ως τώρα.

1.1. Συλλογή, ξήρανση και τεμαχισμός οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων στον Δήμο Χαλανδρίου

Για την επεξεργασία των οικιακών αποβλήτων στον Δήμο Χαλανδρίου στην Αττική γίνεται συλλογή από 1000 περίπου κατοίκους. Τα οργανικά οικιακά απόβλητα των δημοτών συλλέγονται από εργαζόμενους του Δήμου δύο φορές την εβδομάδα. Ο Δήμος έχει μοιράσει στους πολίτες που συμμετέχουν στη διαδικασία οικιακούς κάδους των 30 λίτρων (L) και βιοδιασπώμενες σακούλες από άμυλο. Οι κάτοικοι μεταφέρουν τα οικιακά ζυμώσιμα απόβλητα μέσω των κάδων των 30 λίτρων (L) σε κοντινούς κάδους που κλειδώνονται, των 120 λίτρων (L), όπου αποθέτουν τις γεμάτες σακούλες. Έχει δοθεί η οδηγία στους πολίτες να τοποθετούν σε αυτούς τους κάδους μόνο υπολείμματα από τροφές κουζίνας, όπως φρούτα, κρέας, λαχανικά, αλλά και χαρτί κουζίνας, καθώς είναι φτιαγμένο από κυτταρίνη. Η συλλογή των κάδων γίνεται από ειδικό απορριμματοφόρο, το οποίο κινείται και με βιοαέριο παραγόμενο από τα συλλεγόμενα απόβλητα.

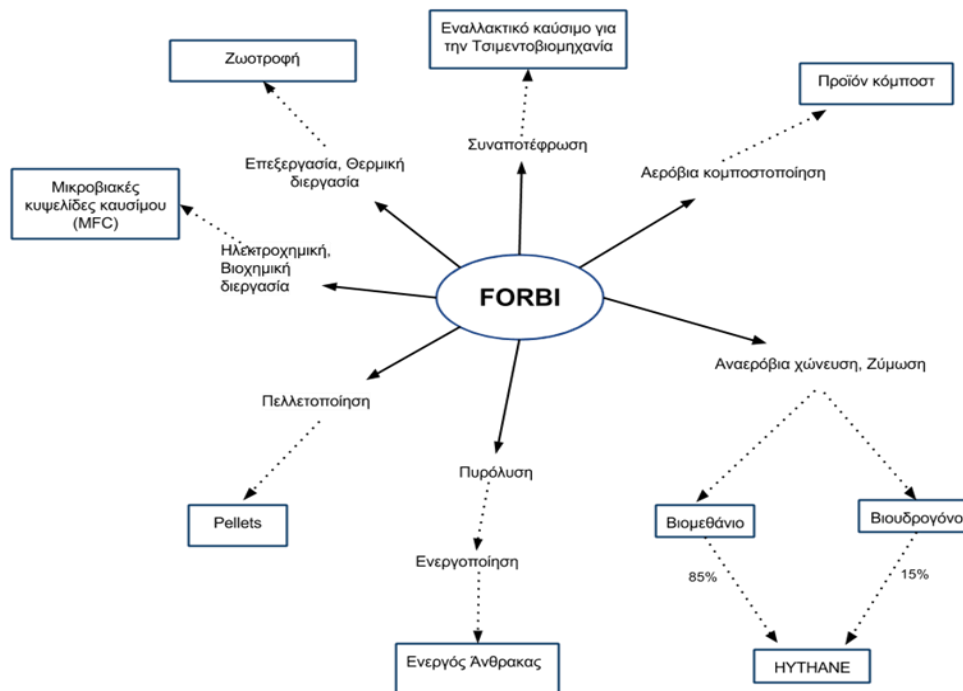
Τα οργανικά συλλεγμένα απόβλητα οδηγούνται για ξήρανση και τεμαχισμό σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο των 24 m², μέσα στον οποίο βρίσκεται ο ξηραντήρας. Τα ζυμώσιμα απόβλητα θερμαίνονται στους 92-98 °C και ταυτόχρονα τεμαχίζονται μηχανικά για την παραγωγή του FORBI (Food Residue Biomass product), μια ποσότητα ξηρής βιομάζας.

Ο χρόνος θέρμανσης και τεμαχισμού είναι 9 ώρες στους 92-98 °C και ο χρόνος ψύξης στη συνέχεια κρατάει 2 ώρες. Η μέγιστη απορρόφηση ισχύος κατά τη λειτουργία της συσκευής GAIA GC-300 είναι 23,8 kW. Ανάλογα με την ποσότητα και την περιεκτικότητα των ζυμώσιμων απορριμμάτων σε υγρασία μεταβάλλεται ο χρόνος επεξεργασίας και η απαραίτητη κατανάλωση ενέργειας. Με την αφαίρεση της υγρασίας από τα απορρίμματα επέρχεται μεγάλη μείωση του όγκου που φτάνει το 90%. Το αρχικό ποσοστό της υγρασίας στα οικιακά οργανικά απόβλητα κουζίνας είναι υψηλό και φτάνει το 60-80%. Η διεργασία αυτή έχει ως θετικά αποτελέσματα τη μείωση του τελικού όγκου και βάρους του υλικού, την αφαίρεση των έντονων οσμών, την καλύτερη ομοιογένεια, καθώς και τη μεγιστοποίηση του χρόνου αποθήκευσης, αφού το υλικό βιοδιασπάται με πολύ πιο αργό ρυθμό.



Εικόνα 1: Συλλογή, ξήρανση και τεμαχισμός οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων στον Δήμο Χαλανδρίου

Με τη διεργασία της ξήρανσης και τεμαχισμού μειώνεται το βάρος των αποβλήτων μέχρι και 4,6 φορές και με την παραγωγή FORBI (Food Residue Biomass) δημιουργείται ένα καινοτόμο βιοϋλικό με ποικίλες εφαρμογές, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2 (Paradourou et al., 2017).



Εικόνα 2: Εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης και αξιοποίησης οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων (FORBI)

1.2. Αναλύσεις FORBI

Για τον χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση του FORBI έγιναν αρχικές μετρήσεις ως προς τη χρήση του ως εναλλακτικού καύσιμου στην τσιμεντοβιομηχανία.

Πίνακας 1: Αναλύσεις FORBI ως εναλλακτικό καύσιμο για την τσιμεντοβιομηχανία (Papanikola et al., 2017)

	FORBI	Μέθοδος	Μονάδα μέτρησης	LOQ
Αρσενικό As	<2,00	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στην EPA 200.7	mg/kg	2,00
Κάδμιο Cd	<2,00		mg/kg	2,00
Κοβάλτιο Co	<2,00		mg/kg	2,00
Χρώμιο Cr	5,38		mg/kg	2,00
Χαλκός Cu	14,6		mg/kg	2,00
Κάλιο K	9145		mg/kg	40,0
Μαγγάνιο Mn	11,0		mg/kg	2,00
Νάτριο Na	3717		mg/kg	40,0
Νικέλιο Ni	2,02		mg/kg	2,00
Φώσφορος P	1805		mg/kg	10,0
Μόλυβδος Pb	<2,00		mg/kg	2,00
Αντιμόνιο Sb	<2,00		mg/kg	2,00
Θάλλιο Tl	<2,00		mg/kg	2,00
Βανάδιο V	<2,00		mg/kg	2,00
Ψευδάργυρος Zn	25,2		mg/kg	2,00
Υδράργυρος Hg	<0,100		mg/kg	0,100
Υγρασία	7,3		-	w-% υγρή βάση
Τέφρα	7,4	-	w-% ξηρή βάση	-
Πτητικά	70,5	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στην EN 15402	% κ.β.	0,1
Ειδικό βάρος	0,663	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στην CEN/TS 15401:2010	gr/cm ³	-
Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη	4264	CEN 16023:2013	kcal/kg	-
Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη	17,85		MJ/kg	-
Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη	16,48		MJ/kg	-
Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη	3935		kcal/kg	-
Ιόντα Φθορίου	<20,0	MERCK 1.00809	mg/kg	20,0
Χλώριο Cl	4800	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στην APHA 4500 D-1998	mg/kg	100

Θειικά Ιόντα	5400	MERCK 1.14548	mg/kg	1000
--------------	------	---------------	-------	------

1.3. Σκοπός της εργασίας

Στη συγκεκριμένη εργασία έγινε μελέτη για τη δυνατότητα αξιοποίησης του FORBI ως πρώτη ύλη για την παραγωγή στερεού καυσίμου πέλλετ με τη χρήση πελλετοποιητή επίπεδης μήτρας.

Στη συνέχεια ακολούθησε αναφορά στη διαδικασία παραγωγής του στερεού καυσίμου πέλλετ, χημικές και φυσικές αναλύσεις για τον υπολογισμό των ποιοτικών χαρακτηριστικών του καυσίμου και μελέτη για τις δυνατότητες χρήσης του.

2 Θεωρητικό μέρος

2.1. Καύσιμο πέλλετ (pellet)

Τα πέλλετς (pellets) είναι συμπυκνωμένη (πυκνοποιημένη) βιομάζα που παράγεται από κονιοποιημένα πριονίδια, γρασίδι, υπολείμματα τροφών και άλλες οργανικές πρώτες ύλες. Η μπρικετοποίηση (Briquetting) και η πελλετοποίηση (Pelletizing) είναι οι δύο βασικές και συχνότερες μέθοδοι πυκνοποίησης της βιομάζας. Ο τρόπος παραγωγής και των δύο είναι παρόμοιος, αλλά το τελικό προϊόν (η πυκνοποιημένη βιομάζα) διαφέρει σε μέγεθος, με τις μπρικέτες να έχουν γενικά μεγαλύτερη διάμετρο (π.χ. 40 mm) από τα πέλλετς (π.χ. 10 mm).

Ο στόχος της πυκνοποίησης της αρχικής βιομάζας σε πέλλετς ή μπρικέτες είναι να αυξηθεί η ενεργειακή πυκνότητα, διεργασία που επιφέρει ποικίλα θετικά χαρακτηριστικά, όπως το μειωμένο κόστος μεταφοράς και η εξοικονόμηση αποθηκευτικού χώρου, καθώς και η δυνατότητα παραγωγής πιο ομοιόμορφου υλικού για την τροφοδοσία και καύση (Muazu et al., 2017). Ταυτόχρονα, με την επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών κατά τη διεργασία της πελλετοποίησης η υγρασία μειώνεται, καθώς μόρια νερού που βρίσκονται στην αρχική βιομάζα εξατμίζονται (Matúš et al., 2018). Η πελλετοποιημένη βιομάζα παράγει μικρότερη ποσότητα εκπεμπόμενων σωματιδίων από την ασυμπιεστή (Pradhan et al., 2018).

Τα στερεά καύσιμα πέλλετ, όπως και όλα τα καύσιμα που παράγονται από βιομάζα, δεν συνεισφέρουν στην υπερθέρμανση του πλανήτη, καθώς αν μελετηθεί το συνολικό ισοζύγιο άνθρακα κατά την παραγωγή βιομάζας, μέχρι την καύση του, η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα δεν αυξάνεται. Συγκεκριμένα, η ποσότητα βιομάζας που μετατρέπεται σε καύσιμο, όταν προκαλείται η καύση της, θα επιφέρει παραγωγή CO₂ που διαφεύγει στην ατμόσφαιρα. Η ποσότητα CO₂ που παράγεται κατά την καύση της βιομάζας είναι σχεδόν ισοδύναμη με την ποσότητα CO₂ που δεσμεύεται από την ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης της πράσινης βιομάζας. Άρα μπορεί να θεωρηθεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας φιλική προς το περιβάλλον (ÖzyüğÜran and Yaman, 2017).

2.2. Τεχνολογία παραγωγής πέλλετ-Πελλετοποίηση

Η τεχνολογία παραγωγής πέλλετ βασίζεται στην πελλετοποίηση (pelletization). Κατά την πελλετοποίηση, η πίεση αυξάνεται σε τιμές που ξεπερνούν τα 50 MPa και φτάνουν τα 200 MPa (για single pellet press-SPP), με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι τριβές, προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας, που οδηγεί τα οργανικά μακρομόρια, όπως η λιγνίνη και η ημικυτταρίνη να υπερβούν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g και να λειτουργήσουν σαν συγκολλητική ουσία για το πέλλετ, με το T_g της λιγνίνης να είναι ανάμεσα στους 77 και 128 °C και της ημικυτταρίνης να είναι ανάμεσα στους 54 και 142 °C. Ωστόσο, οι ακριβείς συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας εξαρτώνται από το είδος του πελλετοποιητή, την υγρασία, τις τροφοδοσίες, την ισχύ του πελλετοποιητή κ.ά. (Stelte et al., 2011).

2.3. Απαιτήσεις για πέλλετ

Η βιομάζα που προέρχεται από οικιακά ζυμώσιμα απόβλητα κουζίνας για την παραγωγή πέλλετ, αποτελεί μια πρωτοπόρα καινοτομία, επομένως δεν υπάρχουν συγκεκριμένες προδιαγραφές για πέλλετ από απόβλητα τροφίμων (Food pellet). Ωστόσο, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης (CEN: Comité Européen de Normalisation) έχει ορίσει απαραίτητες προδιαγραφές μέσω του ISO 17225-6:2014 για τα μη-ξυλώδη πέλλετ (non-woody pellets) στις 29 Μαρτίου 2014. Οι χώρες που ακολουθούν αυτές

τις προδιαγραφές είναι οι εξής: Αυστρία, Βέλγιο, Βουλγαρία, Κροατία, Κύπρος, Δημοκρατία της Τσεχίας, Δανία, Εσθονία, Φινλανδία, Δημοκρατία της Βόρεια Μακεδονία, Γαλλία, Γερμανία, Ελλάδα, Ουγγαρία, Ισλανδία, Ιρλανδία, Ιταλία, Λετονία, Λιθουανία, Λουξεμβούργο, Μάλτα, Ολλανδία, Νορβηγία, Ρουμανία, Σλοβακία, Σλοβενία, Ισπανία, Σουηδία, Ελβετία, Τουρκία και Ηνωμένο Βασίλειο. Σύμφωνα με το ISO 17225-6:2014, δίνονται δύο πίνακες για τα non-wood pellet, με τον πρώτο πίνακα να αναφέρεται σε προδιαγραφές για πέλλετ από χορτώδη, Φρουτώδη, Υδρόβια βιομάζα και μείγματά τους και τον δεύτερο πίνακα να αναφέρεται σε προδιαγραφές για πέλλετ από άχυρα δημητριακών, *Miscanthus sinensis* (Μίσχανθο) και *Phalaris arudinacea* (Φάλαρη) καλαμοειδή. Τα πέλλετ από βιοαπόβλητα κουζίνας είναι συμβατά με την πρώτη κατηγορία, συνεπώς είναι κατάλληλα για σύγκριση με αυτά τα όρια, ώστε να διαπιστωθεί αν είναι μέσα στα νομικά πλαίσια και αν μπορούν να είναι ανταγωνιστικά στην αγορά πέλλετ στην Ευρώπη.

Πίνακας 2: Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης (CEN: Comité Européen de Normalisation), ISO 17225-6:2014 για τα μη-ξυλώδη πέλλετ (non-woody pellets)

Τάξη ποιότητας, Αναλυτική μέθοδος	Μονάδα μέτρησης	A	B
Προέλευση και πηγή ^a , ISO 17225-1		1. Χορτώδης βιομάζα 2. Φρουτώδης βιομάζα 3. Υδρόβια βιομάζα 4. Μείγματα	1. Χορτώδης βιομάζα 2. Φρουτώδης βιομάζα 3. Υδρόβια βιομάζα 4. Μείγματα
Διάμετρος, D ^b και Μήκος L ^c , ISO 17829	mm	D06 με D25, D ± 1; 3,15 <L ≤ 40 (από D06 μέχρι D10) 3,15 <L ≤ 50 (από D12 μέχρι D25)	D06 μέχρι D25, D ± 1; 3,15 <L ≤ 40 (από D06 μέχρι D10) 3,15 <L ≤ 50 (από D12 μέχρι D25)
Υγρασία, M, ISO 18134-1, ISO 18134-2	w-% όπως λαμβάνεται, υγρή βάση	M12 ≤ 12	M15 ≤ 15
Στάχτη, A, ISO 18122	w-% ξηρή βάση	A6.0 ≤ 6	A10 ≤ 10
Μηχανική Αντοχή, DU, ISO 17831-1	w-% όπως λαμβάνεται	DU97.5 ≥ 97,5	DU96.0 ≥ 96,0
Κόκκοι και σκόνη, F ^d , ISO 18846	w-% όπως λαμβάνεται	F2.0 ≤ 2,0	F3.0 ≤ 3,0
Πρόσθετα ^e	w-% όπως λαμβάνεται	≤ 5 Είδος και το ποσό να αναφέρονται	≤ 5 Είδος και το ποσό να αναφέρονται

Κατώτερα Θερμογόνος Δύναμη, Q, ISO 18125	MJ/kg ή kWh/kg όπως λαμβάνεται	Q14.5 ≥ 14,5 ή Q4.0 ≥ 4,0	Q14.5 ≥ 14,5 ή Q4.0 ≥ 4,0
Πυκνότητα Μάζας, BD, ISO 17828	kg/m ³ όπως λαμβάνεται	BD600 ≥ 600	BD600 ≥ 600
Άζωτο, N, ISO 16948	w-% ξηρή βάση	N1.5 ≤ 1,5	N2.0 ≤ 2,0
Θείο, S, ISO 16994	w-% ξηρή βάση	S0.20 ≤ 0,20	S0.30 ≤ 0,30
Χλώριο, Cl, ISO 16994	w-% ξηρή βάση	Cl0.10 ≤ 0,10	Cl0.30 ≤ 0,30
Αρσενικό, As, ISO 16968	mg/kg ξηρή βάση	≤ 1	≤ 1
Κάδμιο, Cd, ISO 16968	mg/kg ξηρή βάση	≤ 0,5	≤ 0,5
Χρώμιο, Cr, ISO 16968	mg/kg ξηρή βάση	≤ 50	≤ 50
Χαλκός, Cu, ISO 16968	mg/kg ξηρή βάση	≤ 20	≤ 20
Μόλυβδος, Pb, ISO 16968	mg/kg ξηρή βάση	≤ 10	≤ 10
Υδράργυρος, Hg, ISO 16968	mg/kg ξηρή βάση	≤ 0,1	≤ 0,1
Νικέλιο, Ni, ISO 16968	mg/kg ξηρή βάση	≤ 10	≤ 10
Υδράργυρος, Zn, ISO 16968	mg/kg ξηρή βάση	≤ 100	≤ 100
Συμπεριφορά τήξης τέφρας ^f , CEN/ TS 15370–1 [3]	°C	Απαραίτητο να αναφέρονται	Απαραίτητο να αναφέρονται

^a Να αναγράφεται με τετραψήφια αναφορά και κατάταξη (Πίνακας 1, ISO 17225-1). Μπορεί να παραχθεί και μείγμα με ξυλώδη βιομάζα. Αν η περιεκτικότητα του μείγματος είναι γνωστή, οι w-% μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να χαρακτηρίσουν το μείγμα με το βασικό συστατικό του πέλλετ να αναγράφεται πρώτο.

^b Το επιλεγμένο μέγεθος (π.χ. D06, D08, D10, D12 ή D25) των πέλλετ πρέπει να αναφέρεται.

^c Το ποσοστό των πέλλετ μεγαλύτερο των 40 mm μπορεί να είναι 1 w-% (από D06 μέχρι D10). Το μέγιστο μήκος πρέπει να είναι ≤ 45 mm για πέλλετ από D06 μέχρι D10. Τα πέλλετ έχουν μήκος μεγαλύτερο από 3,15 mm, εάν παραμείνουν σε μία εσοχή της μήτρας πελλετοποίησης διαμέτρου 3,15 mm.

^d Στην πύλη του εργοστασίου όταν γίνεται η μεταφορά του καυσίμου, σε μικρούς (μέχρι τα 20 kg) σάκους αποθήκευσης και σε μεγαλύτερους σάκους (τη στιγμή που πρόκειται να γίνει μεταφορά στον αγοραστή και όταν πακετάρεται).

^e Τον τύπο των πρόσθετων που βοηθούν στην παραγωγή, μεταφορά ή την καύση (π.χ. πρόσθετα που πιάνουν την εφαρμοζόμενη πίεση για την επίτευξη της πελλετοποίησης, αναστολής διάβρωσης εξοπλισμού ή οποιοδήποτε άλλο πρόσθετο (όπως άμυλο, αλεύρι καλαμποκιού, αλεύρι πατάτας, φυτικά έλαια, λιγνίνη κλπ.).

^f Συνιστάται να αναφέρονται όλες οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, όπως η θερμοκρασία έναρξης συρρίκνωσης (SST), η θερμοκρασία παραμόρφωσης (DT), η θερμοκρασία εμφάνισης ημισφαιρίου (HT), η θερμοκρασία ροής (FT), κλπ.

Η σημασία των παραπάνω ορίων (Πίνακας 2) καθορίζει την καταλληλότητα του πέλλετ ως στερεού βιοκαυσίμου.

Μήκος και διάμετρος: Τα όρια των διαστάσεων έχουν ορισμένες προδιαγραφές, καθώς τα πέλλετ παρουσιάζουν αυξημένες μηχανικές αντοχές όσο αυξάνεται το μήκος. Επίσης, η αύξηση του λόγου L/D αυξάνει τις αντοχές στις κρούσεις (Whittaker and Shield, 2017). Ωστόσο, υπερβολικά μεγάλος λόγος L/D μπλοκάρει την παραγωγή τους στη μήτρα μορφοποίησης (Pradhan et al., 2018). Οι συνήθεις διαστάσεις τους είναι διάμετρος 6-8 mm και μήκος μεγαλύτερο των 40 mm. Επιπλέον, η καθορισμένη σχετική γεωμετρία του στερεού πυκνοποιημένου καυσίμου επιτρέπει την ευκολότερη αποθήκευση, τον καλύτερο χειρισμό, την γρηγορότερη μεταφορά και την αυτοματοποιημένη τροφοδοσία σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα (Pradhan et al., 2018).

Υγρασία: Η υγρασία των πέλλετς μετά την παραγωγή και ψύξη τους συνιστάται να είναι γύρω στο 5-12%. Μεγαλύτερη υγρασία από το προτεινόμενο αυτό όριο οδηγεί σε μικροβιακή αποσύνθεσή τους και στη δημιουργία δύο φάσεων στο πέλλετ, που οδηγεί σε διόγκωση (swelling) και αποσύνθεση (disintegration). Υγρασία μικρότερη της συνιστώμενης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πέλλετ με μικρή μηχανική αντοχή, με απώλεια μάζας κατά την μεταφορά, αφού μεγάλο του μέρος κοκκοποιείται κατά τις κρούσεις και τους κραδασμούς. Επίσης, για πέλλετ με υγρασία μικρότερη του 4%, υπάρχει το φαινόμενο της απορρόφησης μορίων νερού από το περιβάλλον προς το πέλλετ λόγω διαφοράς συγκέντρωσης (μεταφορά μάζας), γεγονός που κάνει τα πέλλετ πιο εύθραυστα (Ungureanu et al., 2018). Η μειωμένη υγρασία έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη Κατωτέρα Θερμογόνο Δύναμη (Net Calorific Value) και ένα αποδοτικότερο καύσιμο (Matúš et al., 2018).

Στάχτη: Η χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα είναι πολύ επιθυμητή με πολυάριθμα πλεονεκτήματα για ένα καύσιμο υψηλής ποιότητας. Η χαμηλή τέφρα οδηγεί σε:

- Υψηλότερη θερμογόνο δύναμη
- Ευκολότερη θερμοχημική και βιοχημική μετατροπή
- Μικρότερη ρύπανση, εναπόθεση στάχτης, συσσωμάτωση στάχτης, δημιουργία σκουριάς και διάβρωση του εξοπλισμού
- Μείωση λειτουργικού κόστους όσον αφορά τη μεταφορά, επεξεργασία, αποικοδόμηση και αξιοποίηση της τέφρας, καθώς και την τεχνολογία δέσμευσης και επεξεργασίας των απαερίων της καύσης
- Μείωση συχνότητας καθαρισμού οικιακών και βιομηχανικών καυστήρων, καθώς δεν υφίσταται συσσώρευση στάχτης (Matúš et al., 2018)

Μηχανική Αντοχή: Όταν η μηχανική αντοχή των πέλλετς είναι χαμηλή, μια μεγάλη ποσότητα σκόνης και κόκκων μπορεί να δημιουργηθεί, μπλοκάροντας την τροφοδοσία και αυξάνοντας την εκπομπή σωματιδίων κατά την καύση, καθώς και τις εκπομπές σκόνης κατά τη διαχείριση των πέλλετς (απώλεια μάζας). Επίσης, μπορεί να οδηγήσει και σε εκρήξεις λόγω διαρροής της σκόνης (Matúš et al., 2018). Για

τον έλεγχο της αντοχής του καυσίμου πέλλετ σε δονήσεις και κραδασμούς υπάρχουν κατάλληλες διατάξεις και τεστ (Larsson and Samuelsson, 2017).

Κόκκοι και σκόνη: Αποτελούν τα σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 3,15 mm. Τα σωματίδια αυτών των διαστάσεων προκαλούν προβλήματα Ασφάλειας και Υγιεινής και δημιουργούν αποθέσεις που οδηγούν στη δημιουργία σκουριάς στους καυστήρες. Επίσης, η ομοιογένεια του καυσίμου μειώνεται και υπάρχει κίνδυνος εκρήξεων και απότομης αύξησης θερμοκρασίας (Whittaker and Shield, 2017). Γι' αυτό είναι απαραίτητη η αφαίρεσή τους με χρήση πίδακα αέρα (Ungureanu *et al.*, 2018).

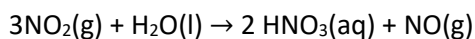
Πρόσθετα: Τα πρόσθετα, όπως ορίζει και η οδηγία DINENISO 17225-6, είναι συστατικά που βοηθούν στην παραγωγή και αναβαθμίζουν την ποιότητα του προϊόντος.

Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη: Η Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη αποτελεί ζωτικής σημασίας χαρακτηριστικό του καυσίμου, καθώς ο σκοπός παραγωγής των πέλλετς είναι η καύση για εκμετάλλευση της θερμικής τους ενέργειας. Δίνονται διάφοροι ορισμοί κατά καιρούς, αλλά σύμφωνα με τη Διεθνή Ένωση Ενέργειας (International Energy Association) η Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη ενός καυσίμου είναι η ολική θερμότητα που παράγεται από την καύση, μείον τη θερμότητα που απαιτείται για την εξάτμιση του νερού που υπάρχει στο καύσιμο ή παράγεται κατά τη διάρκειά της (Dymond and Kamp, 2014).

Πυκνότητα μάζας: Η πυκνότητα μάζας είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας. Η αυξημένη πυκνότητα σημαίνει για δεδομένη μάζα έναν μικρότερο αποθηκευτικό χώρο, μικρότερα μέσα μεταχείρισης των καυσίμων και φθηνότερη μεταφορά τους (Liu *et al.*, 2016). Αυξημένη πυκνότητα αποτελεί ένδειξη αυξημένης μηχανικής αντοχής στα πέλλετς (Whittaker and Shield, 2017). Επίσης, αυξημένη πυκνότητα οδηγεί σε μειωμένη εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου (Muazu *et al.*, 2017), καθώς και σε μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα (Matúš *et al.*, 2018).

Στοιχειακές Αναλύσεις: Οι στοιχειακές αναλύσεις που επιβάλλει η νομοθεσία, αφορούν το Άζωτο (N), Θείο (S), Χλώριο (Cl), Αρσενικό (As), Κάδμιο (Cd), Χρώμιο (Cr), Χαλκό (Cu), Μόλυβδο (Pb), Υδράργυρο (Hg), Νικέλιο (Ni) και Ψευδάργυρο (Zn). Από αυτά, το Άζωτο, το Θείο και το Χλώριο, όταν βρίσκονται στα πέλλετς σε υπερβολικά υψηλή περιεκτικότητα, δημιουργούν σε μακροπρόθεσμο χρόνο οξειδώσεις και διαβρώσεις (Whittaker and Shield, 2017). Αυτό συμβαίνει, γιατί σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών δημιουργούνται απαέρια που οδηγούν σε οξειδώσεις του εξοπλισμού.

Συγκεκριμένα, το Άζωτο απελευθερώνεται όλο σαν απαέριο κατά την καύση σχηματίζοντας N₂ και NO_x. Η χαμηλή συγκέντρωση σε Άζωτο στη βιομάζα που οδηγείται για καύση αποτελεί ένα μεγάλο πλεονέκτημα χάρη στο μειωμένο NO_x και μειωμένη αμμωνία (HN₃), που οδηγούν σε διάβρωση, αλλά και σε φωτοχημικό νέφος και καθίζηση οξέων (Matúš *et al.*, 2018). Για τον μηχανισμό διάβρωσης υπάρχει μια προτεινόμενη ένδειξη από τη βιβλιογραφία για σωλήνες που διαρρέονται από CO₂. Το NO₂ αραιωμένο παρουσία νερού οδηγεί σε αντίδραση για την παραγωγή νιτρικού οξέος κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες:



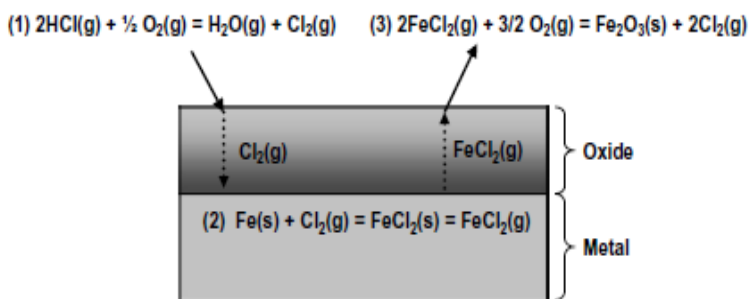
Από πειραματικά δεδομένα υπάρχουν ενδείξεις ότι το νιτρικό οξύ οξειδώνεται με Fe²⁺ και δημιουργείται σκουριά σε μορφή σκόνης (Dugstad *et al.*, 2013).

Το χλώριο με τη μορφή του HCl (g) ή $\text{Cl}_2 (\text{g})$ επιτίθεται στα μέταλλα και κράματα του προκαλώντας επιτάχυνση της διάβρωσής τους. Αυτές οι επιθέσεις του χλωρίου εμφανίζονται σε δύο διαφορετικές μορφές: αυτές που είναι παρουσία χλωρίου με α) μερικής πίεσης χαμηλού οξυγόνου και β) μερικής πίεσης υψηλού οξυγόνου. Έχουν γίνει πολλές μελέτες για την οξείδωση του σιδήρου Fe και των κραμάτων του. Από τους περισσότερους παρατηρητές τέτοιων φαινομένων έχει αναφερθεί ότι κατά τη διάβρωση του σιδήρου και των κραμάτων του προκαλείται σχηματισμός στρώματος μεγάλου πάχους πορώδους οξειδίου με έναν εμπλουτισμό χλωριούχου μετάλλου στη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου. Η διεργασία χλωρίωσης μπορεί να περιγραφεί ως ο μηχανισμός αντίδρασης του επαγόμενου χλωρίου «ενεργή οξείδωση», ή «κύκλος του χλωρίου», όπως φαίνεται από την Εικόνα 3.

Ο μηχανισμός περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- (1) Το Cl_2 παράγεται από την οξείδωση του HCl(g) , που διαχέεται από την αέρια φάση μέσω ρωγμών και διάφορων πόρων του στρώματος οξειδίων του οξειδωμένου μετάλλου προς τη διεπιφάνεια μετάλλου/στρώματος οξειδίων και στη διεπιφάνεια αυτή σχηματίζονται μεταλλοχλωρίδια, υπό χαμηλή παρουσία οξυγόνου (O_2).
- (2) Υπό θερμοκρασία $400\text{ }^\circ\text{C}$ λαμβάνει μέρος υψηλότερη εξάτμιση/εξάχνωση των μεταλλοχλωριδίων. Έτσι, στη συνέχεια εμφανίζεται διάχυση προς τα έξω από τα πτητικά χλωριούχα-μέταλλα προς την αέρια φάση.
- (3) Όταν τα χλωριούχα μέταλλα φτάνουν σε περιοχές με μεγαλύτερη ποσότητα οξυγόνου, αυτά μετατρέπονται σε οξείδια που αναπτύσσονται σε ρωγμές και πόρους του στρώματος οξειδίων και το φαινόμενο αυτό οδηγεί σε μεταγενέστερες ρωγμές και σκλήρυνση.

Απεικόνιση του φαινομένου και του μηχανισμού αυτού φαίνεται στην Εικόνα 3, για επαφή HCl με μεταλλική επιφάνεια σιδήρου Fe και παρουσία οξυγόνου O_2 .



Εικόνα 3: Απεικόνιση της οξείδωσης που προκαλεί το χλώριο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες παρουσία οξυγόνου, βάσει του Asteman (Asteman and Spiegel, 2007)

Ο μεταλλικός εξοπλισμός παρουσία SO_2 εμφανίζει διάβρωση με σκουριά μαύρου χρώματος. Το προϊόν της σκουριάς μετά από ανάλυση EDS (Φασματοσκοπία ακτίνων Χ με ενεργειακή διασπορά) έχει μελετηθεί και η συγκέντρωση O_2 είναι παραπάνω από 4 φορές ψηλότερη από το θείο, που υποδεικνύει σκουριά με μορφή χημικής ένωσης $\text{FeSO}_4(\text{xH}_2\text{O})$ ή $\text{FeSO}_3(\text{xH}_2\text{O})$ στην επιφάνεια του μεταλλικού εξοπλισμού.

Σχετικά με τη διάβρωση που προκαλεί το θείο στον εξοπλισμό, ο μηχανισμός του δεν έχει μελετηθεί με λεπτομέρεια. Η χημεία του θείου και η επίδραση των ενώσεων που περιέχουν το θείο στον μηχανισμό διάβρωσης θεωρείται περίπλοκη. Το SO_2 και το H_2O θεωρείται ότι σχηματίζουν θειικό οξύ (H_2SO_3), το

οποίο μπορεί να οξειδωθεί και να σχηματίσει H_2SO_4 , ειδικά όταν έχει παρουσία σημαντικά μεγάλης ποσότητας O_2 . Έτσι, έχει επιβεβαιωθεί η ύπαρξη $FeSO_4$ σε πειράματα με SO_2 και O_2 και πειραματικών συνθηκών παρουσία μόνο SO_2 ότι υπάρχουν ενδείξεις για χημική διάβρωση (Dugstad et al., 2013).

Τα εξής αποτελούν τοξικά μέταλλα με πολυάριθμες επιπτώσεις για την υγεία: Αρσενικό, Κάδμιο, Χρώμιο, Χαλκός, Μόλυβδος, Υδράργυρος, Νικέλιο και Ψευδάργυρος. Κατά την καύση της βιομάζας σε βιομηχανικούς και οικιακούς καυστήρες δημιουργείται τέφρα, που πρέπει να καθαρίζεται με κάποια συγκεκριμένη συχνότητα. Σε περίπτωση που η τέφρα αυτή είναι πλούσια σε βαρέα μέταλλα υπάρχει σοβαρός κίνδυνος για την υγεία του προσωπικού καθαρισμού τέφρας και για όσους κινούνται στους χώρους που γίνεται η απόθεσή της (γεωργικό λίπασμα, οικοδομικό υλικό κλπ.). Τα βαρέα μέταλλα της τέφρας μπορούν να απορροφηθούν από τον ανθρώπινο οργανισμό μέσω άμεσης αναπνοής, κατάποσης και επαφής με το δέρμα (Orecchio et al., 2016).

Συμπεριφορά Τήξης τέφρας: Η τήξη της τέφρας πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες και είναι μεγάλης σημασίας σε βιομηχανικές διαδικασίες τέτοιων θερμοκρασιών. Ο μηχανισμός τήξης της τέφρας είναι περίπλοκος και περιλαμβάνει πυροσυσσωμάτωση, συρρίκνωση και διόγκωση. Εάν η θερμοκρασία τήξης τέφρας είναι πολύ χαμηλή, τότε θα έχει σαν αποτέλεσμα στον εξοπλισμό να παρουσιαστεί σκωρίαση, ρύπανση και διάβρωση στους λέβητες και αυτό θα έχει σαν συνέπεια τη μειωμένη ενεργειακή απόδοση και καταστροφή του εξοπλισμού.

Η μέθοδος ανάλυσης της συμπεριφοράς τήξης της τέφρας περιλαμβάνει την ελεγχόμενη και σταδιακή θέρμανσή της, καταγράφοντας έτσι έναν αριθμό χαρακτηριστικών θερμοκρασιών στις οποίες η τέφρα ξεκινά να παραμορφώνεται, να μαλακώνει και να συγχωνεύεται σε μια κηλίδα.

Οι χαρακτηριστικές αυτές θερμοκρασίες είναι:

- Θερμοκρασία Έναρξης Συρρίκνωσης Τέφρας (Ash Shrinkage Starting Temperature-SST): Είναι η θερμοκρασία στην οποία αρχίζουν να εμφανίζονται τα πρώτα σημάδια μεταβολής της τέφρας (καμπύλωση των άκρων λόγω τήξης).
- Θερμοκρασία Παραμόρφωσης Τέφρας (Ash Deformation Temperature-DT): Είναι η θερμοκρασία στην οποία οι άκρες του δείγματος είναι πλήρως στρογγυλεμένες, χωρίς το ποσό της μάζας του να αλλάζει.
- Θερμοκρασία Ημισφαίριου (Ash Hemisphere Temperature-HT): Είναι η θερμοκρασία στην οποία τμήμα της τέφρας έχει μεταλλαχθεί και μόνο το μισό βρίσκεται στην αρχική του μορφή.
- Θερμοκρασία Ροής (Ash Flow Temperature-FT): Είναι η θερμοκρασία στην οποία η πίσσα από στάχτη είναι σε τέτοια ποσότητα που φτάνει το ένα τρίτο της αρχικής μάζας του δείγματος και εμφανίζεται ροή της πίσσας (Rizvi et al., 2015), (Baxter et al., 2012) (Holubcik et al., 2015).

2.4. Μέθοδοι ανάλυσης

2.4.1. Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-AES)

Η Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα ή αλλιώς Φασματομετρία Εκπομπής με Πλάσμα (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry - ICP-AES) είναι μια φασματοσκοπική μέθοδος στοιχειακής ανάλυσης. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στην εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας από ιόντα ή άτομα που σχηματίζεται από το δείγμα, το οποίο βρίσκεται υπό μορφή διαλύματος με τη χρήση πλάσματος αργού υψηλής ενέργειας. Η ανάλυση του εκπεμπόμενου φάσματος ακτινοβολιών μέσω ενός μονοχρωμάτορα υψηλής διαχωριστικής ικανότητας

οδηγεί στον ποιοτικό (θέση της φασματικής γραμμής) και στον ποσοτικό (ένταση της φασματικής γραμμής) προσδιορισμό και χαρακτηρισμό των στοιχείων που βρίσκονται στο υπό εξέταση δείγμα.

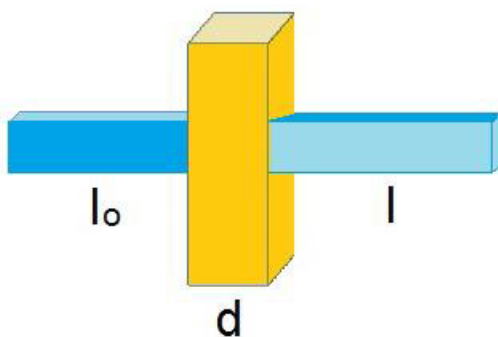
Έτσι, με τη συγκεκριμένη μέθοδο μπορούν να προσδιοριστούν με μεγάλη ταχύτητα, ακρίβεια, εκλεκτικότητα και επαναληψιμότητα έως και 70 στοιχεία του περιοδικού συστήματος, με όριο ανίχνευσης στο δείγμα που είναι υπό μέτρηση 1-100 ppb και με ελάχιστα φυσικοχημικά εμπόδια και παρεμποδίσσεις. Η μέθοδος ICP-AES έχει ιδιαίτερα μεγάλη γραμμική περιοχή σήματος και με τη βοήθεια ενός πολυχρωμάτορα παρέχει τη δυνατότητα μέτρησης έως και 48 στοιχείων του περιοδικού πίνακα την ίδια στιγμή (Οξένκιουν-Πετροπούλου και Παππά, 2009).

2.4.2. Φωτομετρία

Ένα σύστημα το οποίο απορροφά ενέργεια, έχει ως αποτέλεσμα να διεγείρεται από μια βασική κατάσταση σε μια διεγερμένη κατάσταση. Επίσης όταν η διεγερμένη κατάσταση επανέρχεται στη βασική ή σε μια άλλη ενδιάμεση ενεργειακή κατάσταση, τότε το σύστημα αποβάλλει ενέργεια. Με τον ίδιο τρόπο κάθε μεταπήδηση ηλεκτρονίων από μια συγκεκριμένη ενεργειακή στάθμη σε μια άλλη (μέσα στα άτομα ή στα μόρια) και κάθε περιστροφική κίνηση και δόνηση συνόλου ατόμων και μορίων έχει σαν αποτέλεσμα την αποβολή ή απορρόφηση ενέργειας. Αυτές οι μεταβολές γίνονται μέσω της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας χαρακτηριστικής συχνότητας ανάλογα με το είδος της ηλεκτρονικής μετάπτωσης ή της μοριακής κίνησης και ταλάντωσης.

Η φωτομετρία ασχολείται με την εύρεση της συχνότητας ή του μήκους κύματος της εκπεμπόμενης ή απορροφημένης ακτινοβολίας και ταυτόχρονα με την εύρεση των νόμων και σχέσεων που διέπουν τις μεταβολές αυτές. Η φασματοφωτομετρία είναι ένα κομμάτι της φασματοσκοπίας που μελετά τις ποσοτικές σχέσεις, οι οποίες διέπουν την ένταση της απορροφούμενης ή εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και τους νόμους της απορρόφησης του φωτός.

Ο νόμος Lambert&Beer, που αποτελεί την αρχή της φασματοφωτομετρίας, περιγράφει ότι η απορρόφηση (A) για σταθερό πάχος στοιβάδας (d) και συγκεκριμένο μήκος κύματος είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης του διαλύματος (C) της ουσίας που απορροφά.



Εικόνα 4: Αναπαράσταση απορρόφησης φωτός σε έγχρωμο διάλυμα

$$A = -\log T = -\log(I/I_0) = \epsilon d C$$

Η διαπερατότητα (T) εκφράζεται σε %. Αν η διαπερατότητα είναι μηδενική ($T=0\%$), τότε η απορρόφηση φτάνει στο άπειρο ($A=\infty$) και αν η διαπερατότητα είναι μέγιστη ($T=100\%$) τότε η απορρόφηση είναι

μηδενική ($A=0$). Η απεικόνιση της απορρόφησης (A) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος (λ) καλείται φάσμα απορρόφησης (Καρκαλούσος *et al.*, 2015).

2.4.3. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματοόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών -X (SEM-EDAX)

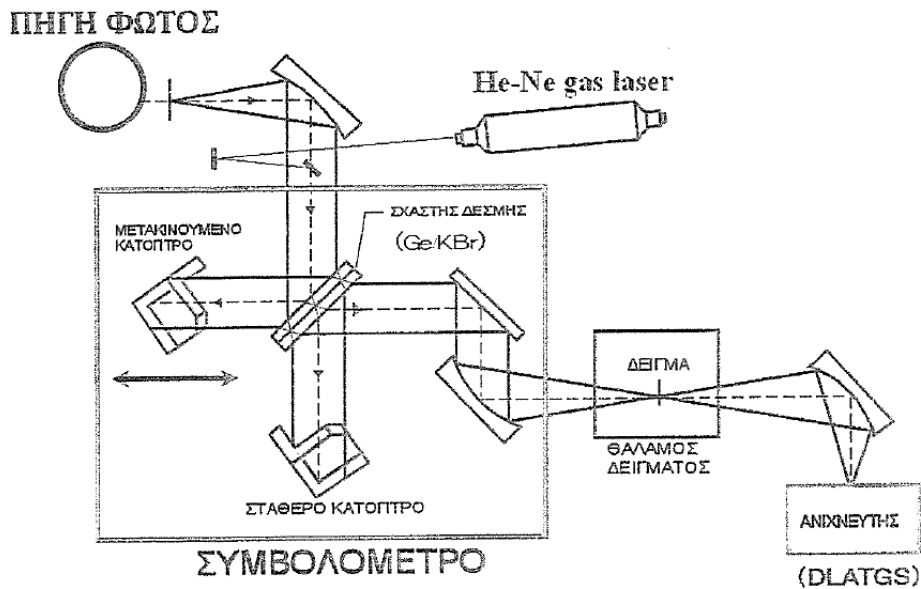
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM) αποτελεί μία ευέλικτη μέθοδο ανάλυσης πολλών και διάφορων υλικών. Η ικανότητα των κλασικών οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται εξαιτίας της φύσης του φωτός σε όριο μεγέθυνσης έως 1000 φορές και σε διακριτική ικανότητα έως 0,2 μm . Οι ανάγκες για εξέταση του εσωτερικού χώρου του κυττάρου (μιτοχόνδρια κλπ.) στις αρχές της δεκαετίας του 1930 απαιτούσαν μεγεθύνσεις μεγαλύτερες από 10.000 φορές. Έτσι, η επιστημονική κοινότητα οδηγήθηκε στην ανάπτυξη των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και αργότερα ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα εξελιγμένο όργανο που λειτουργεί όπως ένα κλασικό οπτικό μικροσκόπιο, μόνο που αντί να χρησιμοποιεί οπτική ακτινοβολία (φως) γίνεται χρήση δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας για την καταγραφή και εξέταση αντικειμένων σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια έχουν κινηματική φύση και συμπεριφορά και μπορούν να εστιαστούν, όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος από υλικό σε μορφή σκόνης). Η δέσμη ηλεκτρονίων του οργάνου σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με την οποία αλληλεπιδρά και προκύπτουν πληροφορίες, όσον αφορά τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το υπό εξέταση υλικό. Τα άτομα των στοιχείων του δείγματος εκπέμπουν κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια, αλλά και ακτίνες X. Αναλόγως τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας, επηρεάζεται η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων. Γι' αυτό, το SEM παρέχει πληροφορίες γύρω από τη μορφολογία και τη χημική σύσταση της επιφάνειας του δείγματος. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτινών X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού (Οξένκιουν-Πετροπούλου και Παππά, 2009).

2.4.4. Φασματομετρία υπερύθρου και φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Το βασικό τμήμα ενός Φασματομέτρου μετασχηματισμού Φουριέ (FT-IR) είναι το Συμβολόμετρο Μίκελσον (Michelson Interferometer). Μέσω μιας δέσμης διαπερνάται το φως, το οποίο χωρίζεται σε δύο δέσμες προς διαφορετικές κατευθύνσεις που μεταξύ τους θα σχηματίσουν ορθή γωνία. Η μία δέσμη πάει σε σταθερό κάτοπτρο και ανακλάται πίσω. Η άλλη δέσμη πηγαίνει σε ένα κινούμενο κάτοπτρο, με το συγκεκριμένο να κινείται συνεχώς πάνω σε μια απόσταση 2.5 mm. Αυτή η κίνηση του κατόπτρου κάνει το συνολικό μήκος διαδρομής μεταβαλλόμενο σε σχέση με εκείνο του σταθερού κατόπτρου. Όταν αυτές οι δύο δέσμες συναντώνται πάλι στη σχάση της δέσμης επανασυνδυάζονται, όμως αυτή η διαφορά μήκους των διαδρομών δημιουργεί μια διάταξη παρεμβολών, που ονομάζεται συμβολόγραμμα. Η επανασυνδυασμένη ακτίνα διαπερνά το δείγμα. Στη συνέχεια το δείγμα απορροφά όλα τα διαφορετικά μήκη κύματος χαρακτηριστικά του φάσματός τους, τα οποία μετά αφαιρούνται από το συμβολόγραμμα. Στο τέλος ο ανιχνευτής μετρά τη διακύμανση ενέργειας ως προς τον χρόνο για όλα τα μήκη κύματος την ίδια στιγμή. Για να γίνει μία σάρωση απαιτούνται μόλις 2 δευτερόλεπτα και

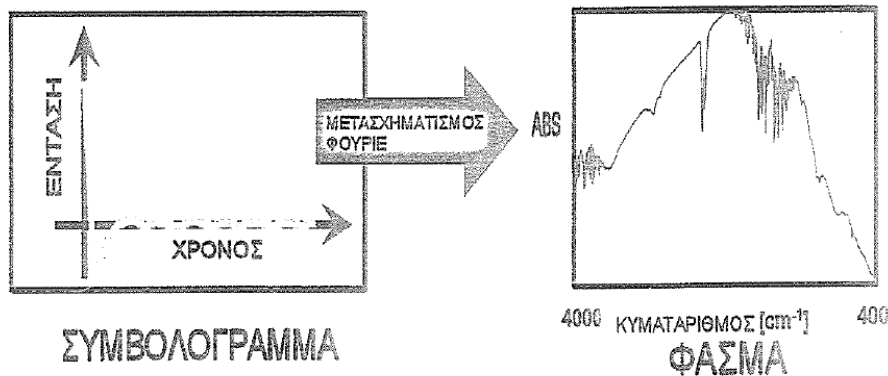
γίνεται αποθήκευση αυτών των πληροφοριών σε υπολογιστή. Οι επόμενες σαρώσεις που θα προστεθούν θα συμπίπτουν με την αρχική που, λόγω θερμικών διακυμάνσεων και δονήσεων στο εργαστήριο, γίνεται με χρήση λέιζερ Ήλιου-Νέου (He-Ne gas laser). Το λέιζερ αυτό εκπέμπει την ακτίνα του μέσα από συμβολόμετρο και η παρεμβολή που δημιουργεί χρησιμοποιείται ως συχνότητα αναφοράς.



Εικόνα 5: Διάταξη σε φασματοόμετρο μετασχηματισμού Φουριέ και αναλυτική κάτοψη Συμβολόμετρου Michelson

Η ενέργεια ως προς τον χρόνο είναι μια ασυνήθιστη μέθοδος καταγραφής ενός φάσματος. Όμως, ο μετασχηματισμός Φουριέ επιτρέπει τη μετατροπή ενός φάσματος «έντασης προς τον χρόνο» σε ένα φάσμα «έντασης προς την συχνότητα», όπως στην παραδοσιακή IR μέθοδο. Στην παρακάτω εξίσωση φαίνεται ο μετασχηματισμός Φουριέ (Fourier transformation):

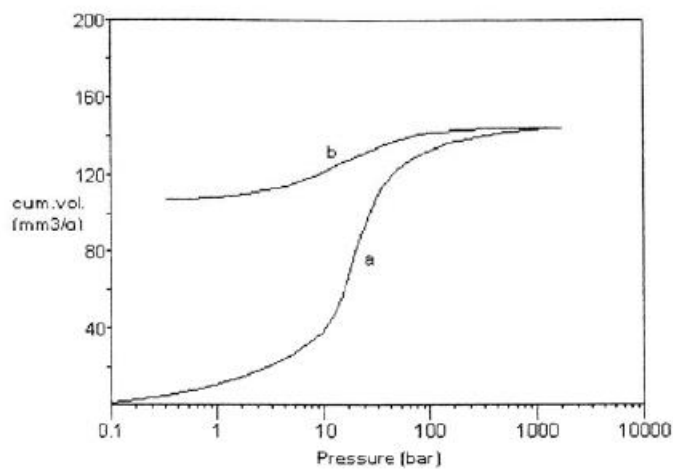
$$A(r) = \sum X(k) \exp(-2\pi \frac{irk}{N})$$



Εικόνα 6: Μετασχηματισμός συμβολογράμματος σε φάσμα (Οξένκιουν-Πετροπούλου και Παππά, 2009)

2.4.5. Ποροσιμετρία Υδραργύρου

Η μέθοδος της ποροσιμετρίας υδραργύρου είναι μια εξελιγμένη μέθοδος ανάλυσης της μικροδομής των πορώδων υλικών. Βασικός σκοπός της μεθόδου είναι ο προσδιορισμός του πορώδους των υλικών που εξετάζονται. Η συγκεκριμένη τεχνική στηρίζεται στη βαθμιαία διείσδυση υδραργύρου (μη διαβρέχον υγρό) σε ένα πορώδες υλικό απουσία αέρα με αύξηση της εξωτερικής πίεσης. Στη συνέχεια ακολουθεί απομάκρυνση υδραργύρου, καθώς η πίεση μειώνεται. Επειδή ο υδράργυρος είναι μη διαβρέχον υγρό για όλα σχεδόν τα υλικά, απαιτείται επιβολή πίεσης για να εισχωρήσει στους πόρους ενός πορώδους υλικού. Με την πίεση που επιβάλλεται εξωτερικά, ο υδράργυρος εισδύει πρώτα στους πόρους μεγαλύτερου μεγέθους και ύστερα στους μικρότερους πόρους σε μεγαλύτερες επιβαλλόμενες πιέσεις. Χαρακτηριστικές καμπύλες εισόδου-απομάκρυνσης (υστέρησης) υδραργύρου φαίνονται στην Εικόνα 7.



Εικόνα 7: Χαρακτηριστικές καμπύλες εισόδου (a) και απομάκρυνσης υδραργύρου(b)

Τα τριχοειδή φαινόμενα και οι δυνάμεις γύρω από αυτά έχουν σημαντικό ρόλο στη μέθοδο της ποροσιμετρίας υδραργύρου. Αν σε έναν σωλήνα με λεπτή διατομή υπήρχε διαβρέχον υγρό, όπως το νερό, τότε οι τριχοειδείς δυνάμεις θα ωθούσαν το νερό μέσα στον σωλήνα μέχρι να φτάσει το σύστημα σε ισορροπία με τις βαρυτικές δυνάμεις. Όμως, αν αντί για νερό υπήρχε μη διαβρέχον υγρό, όπως ο υδράργυρος, τότε οι τριχοειδείς δυνάμεις θα είχαν δράση προς την αντίθετη κατεύθυνση για να κρατήσουν το υγρό έξω από τον σωλήνα.

Συνεπώς, για κάθε τριχοειδή σωλήνα η δύναμη που ασκείται στον υδράργυρο ορίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$F_1 = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \gamma \cdot \cos\theta$$

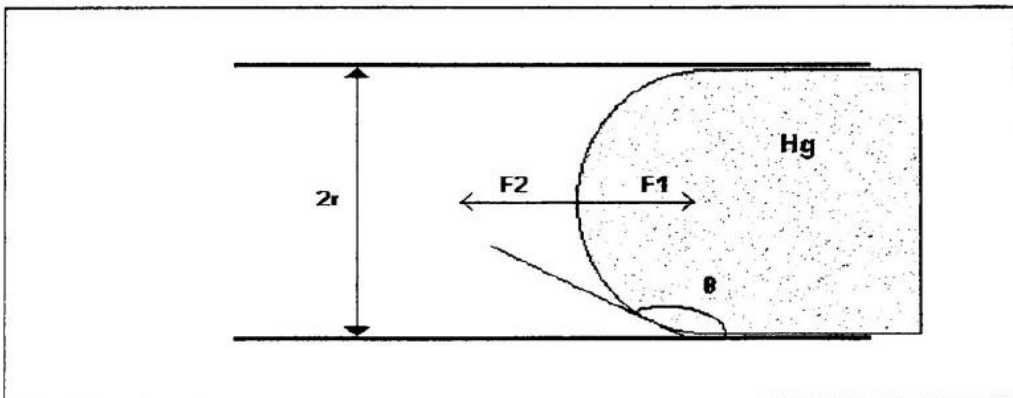
Όπου

R : ακτίνα σωλήνα

π : σταθερά = 3,14,

γ : η επιφανειακή τάση του υδραργύρου (480 dyn/cm)

θ : η γωνία επαφής ανάμεσα στον υδράργυρο και τα τοιχώματα του σωλήνα (135-145°).



Εικόνα 8: Μηνίσκος υδραργύρου όπου εισέρχεται στον τριχοειδή σωλήνα

Για να εισέλθει ο υδράργυρος στον σωλήνα, θα πρέπει να εφαρμοστεί εξωτερική δύναμη, που σύμφωνα με τον τύπο είναι:

$$F_2 = \pi \cdot R^2 \cdot P$$

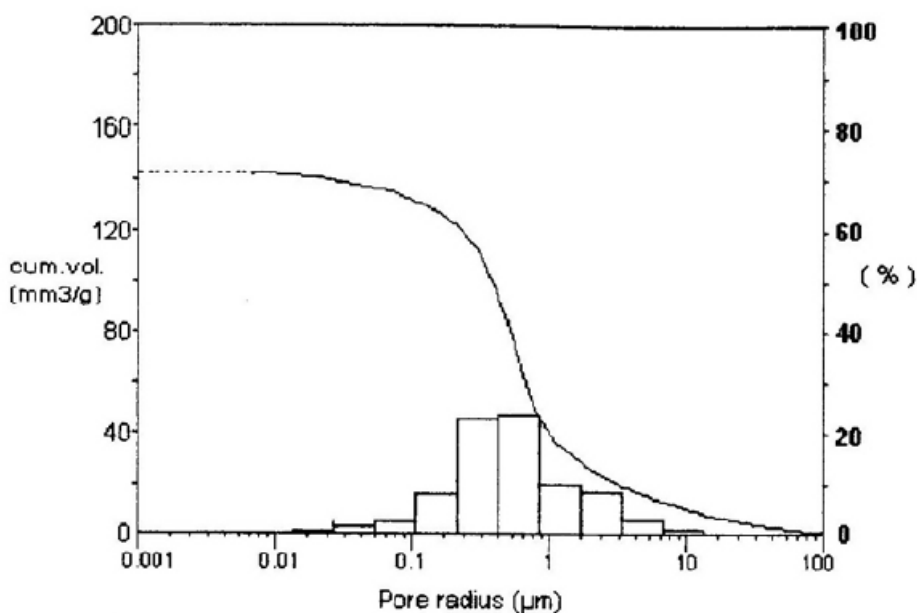
Όπου P η πίεση που ασκείται κάθετα στη διατομή του σωλήνα.

Ο Washburn συνδύασε τις δύο παραπάνω εξισώσεις και έφτασε στον τύπο:

$$P = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{R}$$

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί τον τύπο του Washburn. Αφορά την ακτίνα του τριχοειδούς σωλήνα και της πίεσης που πρέπει να ασκηθεί, προκειμένου να εισχωρήσει ο υδράργυρος μέσα στον σωλήνα. Ο σωλήνας αντιπροσωπεύει κυλινδρικό πόρο με διατομή/εμβαδό πR^2 και έτσι προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι παραπάνω εξισώσεις (θεωρώντας κυλινδρικό το μοντέλο) ισχύουν για τον υπολογισμό των ακτίνων των πόρων.

Μέσω της καμπύλης εισόδου μπορεί να βρεθεί η κατανομή των πόρων ως προς το μέγεθος των ακτίνων τους, ορίζοντας τον όγκο $dV(r)$ σε πόρους με ακτίνες μεταξύ r και $r+dr$. Έτσι, με διαφόριση της καμπύλης εισόδου μπορεί να ληφθεί μια ογκομετρική κατανομή των πόρων ως προς τις ακτίνες τους.



Εικόνα 9: Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων που προκύπτει από την καμπύλη διείσδυσης (Μοροπούλου και Μπακόλας, 2017)

2.4.6. Πεχαμετρία

Η εύρεση του pH γίνεται με τη χρήση ηλεκτροδίων. Με τη χρήση της αρχής της ποτενσιομετρικής μέτρησης του pH προσδιορίζεται η ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου σε ένα διάλυμα. Η μέτρηση γίνεται με τη χρήση ενός ηλεκτροδίου αναφοράς και ενός αλλού ενδεικτικού ηλεκτροδίου (π.χ. glass electrode). Η διαφορά δυναμικού μεταξύ αυτών των δύο ηλεκτροδίων αποτελεί συνάρτηση της ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα. Έτσι, υπολογίζεται το pH του διαλύματος (Bxtes, 1961).

2.4.7. Προσδιορισμός συγκέντρωσης χλωρίου μέσω τιτλοδότησης

Η τιτλοδότηση ή εναλλακτικά ογκομετρική ανάλυση αποτελεί μια αναλυτική μέθοδο για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μιας ουσίας σε ένα διάλυμα. Στην τιτλοδότηση προσδιορίζεται ποσοτικά μια ουσία με μέτρηση του όγκου του διαλύματος ενός αντιδραστηρίου με γνωστή συγκέντρωση που χρειάζεται για να αντιδράσει ποσοτικά με γνωστό όγκο διαλύματος της ουσίας. Η μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης περιλαμβάνει:

- Τιτλοδότης: Πρότυπο διάλυμα αντιδραστηρίου του οποίου η συγκέντρωση είναι υπολογισμένη.
- Προχοΐδα: Όργανο για την προσθήκη και μέτρηση όγκου του πρότυπου διαλύματος.
- Τιτλοδότηση: Η πειραματική διαδικασία κατά την οποία ένα πρότυπο διάλυμα προστίθεται από μια προχοΐδα σε ένα διάλυμα μίας ουσίας μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Ο όγκος που απαιτείται για την τιτλοδότηση βρίσκεται από τη διαφορά της αρχικής και της τελικής ένδειξης της προχοΐδας (Σταθερόπουλος, 2013).

2.4.8. Μέτρηση πτητικής ύλης

Η μέτρηση αυτή αποτελεί σημαντική παράμετρο για την ποιότητα των καυσίμων πέλλετ. Η υψηλή περιεκτικότητα πτητικών ουσιών στα πέλλετς καυσίμων υποδεικνύει ότι θα υπάρξει ευκολία ανάφλεξης κατά τη διάρκεια της καύσης (Onochie *et al.*, 2017).

2.5. Θεωρία προσρόφησης για τη μέθοδο BET

2.5.1. Προσρόφηση

Ως προσρόφηση ορίζεται η διεργασία κατά την οποία μεταφέρεται και συσσωρεύεται μια ουσία στην επιφάνεια (και στον κύριο όγκο) ενός στερεού από ένα ρευστό, το οποίο μπορεί να είναι υγρό ή αέριο.

2.5.2. Μηχανισμός προσρόφησης

Η προσρόφηση αποτελείται από τρία βασικά στάδια. Το πρώτο στάδιο αφορά τη διάχυση της προσροφημένης ουσίας από τη μάζα του ρευστού στη διεπιφάνεια ρευστού-στερεού. Οι ιδιότητες της ουσίας και η ρευστοδυναμική κατάσταση του υγρού ή αέριου (π.χ. η ανάδευση του ρευστού επιταχύνει τον ρυθμό μεταφοράς μάζας) επηρεάζουν δραστικά τον ρυθμό διάχυσης. Το δεύτερο στάδιο είναι η προσρόφηση στην επιφάνεια του στερεού μέσω φυσικής ή χημικής διαδικασίας. Στο τελευταίο στάδιο πραγματοποιείται διάχυση από την επιφάνεια του στερεού προσροφητή προς τους πόρους του (Διαμαντόπουλος, 2007).

2.5.3. Ισόθερμη ρόφησης BET (Brunauer, Emmet και Teller)

Όταν φτάσει το σύστημα σε ισορροπία, η συγκέντρωση της προσροφόμενης ουσίας κατανέμεται ανάμεσα στις φάσεις του στερεού και του ρευστού. Η κατανομή αυτή μπορεί να περιγραφεί με διάφορες μαθηματικές σχέσεις σε σταθερή θερμοκρασία. Οι σχέσεις αυτές ονομάζονται ισόθερμες ρόφησης.

Με την ισόθερμο BET λαμβάνει χώρα κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητή σε περισσότερες από μία μοριακές στοιβάδες και περιγράφεται ως:

$$\frac{q_e}{Q} = \frac{BC_e}{(C_s - C_e)(1 + (B-1)\left(\frac{C_e}{C_s}\right))}$$

Όπου,

q_e = Η συγκέντρωση του προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή μετά την επίτευξη της ισορροπίας, (mg/g).

Q = Παράμετρος της ισοθέρμου (mg/g). Παριστά τη μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση.

C_e = Η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας (mg/l).

C_s : Συγκέντρωση κορεσμού του προσροφήματος.

B : Σταθερά.

Η ισόθερμος BET χρησιμοποιείται κυρίως όταν το ρευστό είναι αέριο, ενώ η εφαρμογή της στο νερό είναι περιορισμένη. Οι παράμετροι B και Q υπολογίζονται πειραματικά με τη βοήθεια της παρακάτω εξίσωσης:

$$\frac{C}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{BQ} + \frac{(B - 1)}{BQ} \left(\frac{C_e}{C_s}\right)$$

Για την εύρεση των ισόθερμων ρόφησης υπολογίζεται η συγκέντρωση q_e του προσροφήματος στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή, όταν το σύστημα φτάσει σε δυναμική ισορροπία (mg/g), από πειραματικές μετρήσεις χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση (Deng *et al.*, 2015):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} V$$

Όπου C_0 , C_e συμβολίζουν οι συγκεντρώσεις (mg/l) του προσροφήματος αρχικά και μετά την επίτευξη ισορροπίας αντίστοιχα, W η μάζα (g) προσροφητή που χρησιμοποιήθηκε και V (l) ο όγκος του διαλύματος.

2.6. Οικονομική αξιολόγηση εγκατάστασης μονάδας παραγωγής πέλλετ

Η **Ανάλυση του Κόστους Κύκλου Ζωής** (Life-cycle cost analysis-LCCA) είναι ένα εργαλείο για την εύρεση της οικονομικά αποδοτικότερης επιλογής μεταξύ διαφορετικών εναλλακτικών επιλογών για την αγορά, διάθεση, λειτουργία, συντήρηση και τελικά απόθεση σαν απόρριμμα ενός αντικειμένου ή μιας διεργασίας, όταν είναι εξίσου σκόπιμο να εφαρμοστεί για τεχνικούς λόγους. Για παράδειγμα, για ένα οδόστρωμα, εκτός από το αρχικό κόστος κατασκευής, το LCCA λαμβάνει υπόψη το σύνολο των δαπανών χρήσης και τις δαπάνες γραφείου σχετικά με μελλοντικές εργασίες συμπεριλαμβανομένης της μελλοντικής περιοδικής συντήρησης και αποκατάστασης. Όλα τα έξοδα είναι συνήθως προεξοφλημένα συνολικά και εκφραζόμενα σε τρέχουσα τιμή, γνωστή ως καθαρή παρούσα αξία (NPV). Το παράδειγμα αυτό μπορεί να γενικευθεί σε οποιοδήποτε υλικό, προϊόν ή σύστημα. Για να γίνει διεξαγωγή του LCCA, είναι κρίσιμο να καθοριστούν τα όρια του συστήματος. Αν τα όρια του συστήματος είναι υπερβολικά μεγάλα, τότε θα είναι δύσκολο να ευρεθούν εναλλακτικές λύσεις και επιλογές. Αν τα όρια του συστήματος είναι υπερβολικά μικρά, υπάρχει πιθανότητα αναξιόπιστων συμπερασμάτων.

Η κοστολόγηση του κύκλου ζωής (Life cycle costing-LCC) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για να βρεθεί το συνολικό κόστος ιδιοκτησίας. Αυτή η ανάλυση εντοπίζει και υπολογίζει τα έξοδα και έσοδα,

τα οποία αποδίδονται σε ένα αντικείμενο από την εφεύρεσή του μέχρι και την απόθεσή του. Επιτρέπει τη διεξαγωγή συγκριτικών εκτιμήσεων κόστους για μια συγκεκριμένη περίοδο, λαμβάνοντας υπόψη τους σχετικούς οικονομικούς παράγοντες τόσο από πλευράς αρχικού κόστους κεφαλαίου όσο και από τα μελλοντικά έξοδα λειτουργίας και αντικατάστασης (Manager, 2018).

3 Πειραματικό μέρος

3.1. Πελλετοποιητής

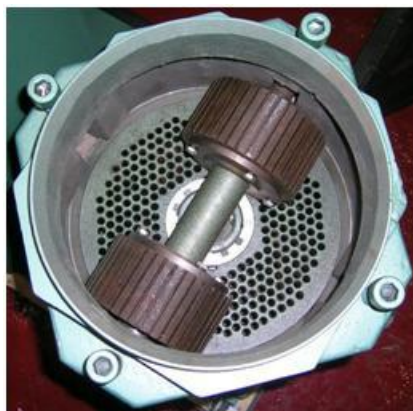
Για τη διεξαγωγή του πειράματος, χρησιμοποιήθηκε πελλετοποιητής μοντέλου MKL225. Τα βασικά τεχνικά χαρακτηριστικά του πελλετοποιητή είναι τα εξής:

- Ισχύς 7.5 KW
- Δυναμικότητα 100-200 kg/hr
- Διαστάσεις 200*46*90 cm
- Καθαρό Βάρος 230 kg
- Μεικτό Βάρος 260 kg



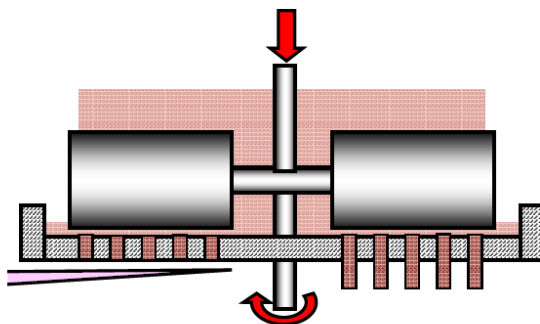
Εικόνα 10: Ο πελλετοποιητής MKL225 για την παραγωγή πέλλετ από FORBI

Ο πελλετοποιητής είναι τύπου πρέσας με σταθερή και επίπεδη μήτρα και περιστρεφόμενους κύλινδρους. Σύμφωνα με τις οδηγίες του μοντέλου, καθώς οι κύλινδροι περιστρέφονται, εφαρμόζουν πίεση προς το υλικό της τροφοδοσίας για να περάσει από τις εσοχές. Οι πιέσεις είναι τόσο υψηλές με αποτέλεσμα την ανάπτυξη υψηλών τριβών ανάμεσα στο οργανικό υλικό και τη μήτρα, με τις θερμοκρασίες να αυξάνονται και να ακολουθεί ο σχηματισμός των πέλλετς.



Εικόνα 11: Η επίπεδη μήτρα και οι περιστρεφόμενοι κύλινδροι σε έναν πελλετοποιητή τύπου μήτρας

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 11, το υλικό τροφοδοσίας εισέρχεται από τον κώνο του πελλετοποιητή και οι περιστρεφόμενοι κύλινδροι κατευθύνουν το υλικό προς την επίπεδη μήτρα. Η πελλετοποίηση του υλικού φαίνεται στην Εικόνα 12:



Εικόνα 12: Η περιστροφή των κυλίνδρων ωθεί την οργανική τροφοδοσία προς τις εσοχές της μήτρας

Οι πελλετοποιητές τέτοιου τύπου, σύμφωνα με τις οδηγίες του μοντέλου, μπορούν να πελλετοποιήσουν ξύλο, άχυρα, χόρτα και άλλα υπολείμματα.

3.2. Αναλυτικές μέθοδοι

3.2.1. Μέτρηση τέφρας

3.2.1.1. Ορισμοί

Για τη μέτρηση του ποσοστού τέφρας χρησιμοποιήθηκε μια τροποποιημένη εκδοχή της οδηγίας EN 15403:2011. Το συγκεκριμένο πρότυπο εφαρμόστηκε για τον υπολογισμό της στάχτης σε στερεά καύσιμα και βασίζεται στο CEN/TS 14775 και στο ISO 1171. Η περιεκτικότητα σε τέφρα σύμφωνα με την οδηγία EN 15403:2011 αποτελεί την ποσότητα ανόργανων υλικών που παραμένει μετά την ανάφλεξη του καυσίμου σε συγκεκριμένες συνθήκες εκφραζόμενη σε ποσοστιαίο κλάσμα μάζας και σε ξηρή βάση του καυσίμου.

3.2.1.2. Αρχή της μεθόδου

Στη μέθοδο αυτή, το καύσιμο θερμαίνεται σε ατμοσφαιρικό αέρα και θερμοκρασία $550 \pm 10^\circ\text{C}$ κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες χρόνου, δείγματος και εξοπλισμού. Η περιεκτικότητα σε τέφρα καθορίζεται από τον υπολογισμό της μάζας στο υπόλειμμα μετά τη θέρμανση και καύση.

3.2.1.3. Εξοπλισμός

- Κάψα από πορσελάνη 10 mm με 20 mm και σε τέτοιο μέγεθος, έτσι ώστε το δείγμα να μην υπερβαίνει τα $0,1 \text{ g/cm}^2$ στον πυθμένα του σκεύους.
- Φούρνος, ικανός να συντηρήσει μια ζώνη ομοιόμορφης θερμοκρασίας στα απαραίτητα επίπεδα και να φτάνει τα επίπεδα αυτά με συγκεκριμένους ρυθμούς. Ο αερισμός στον φούρνο πρέπει να είναι τέτοιος, ώστε να μην υπάρχει έλλειψη οξυγόνου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θέρμανσης. Το μοντέλο του φούρνου είναι της εταιρείας Sunlight.

- Ζυγαριά, ικανή να ζυγίζει το σκεύος που έχει το δείγμα με ακρίβεια 0,1mg. Το μοντέλο είναι της εταιρείας KERN ABS.
- Ξηραντήρας με silica gel, σφραγισμένος και αεροστεγής.
- Κόσκινο διαμέτρου 2 mm και γουδί για άλεση.

3.2.1.4. Προετοιμασία δείγματος

Το δείγμα αλέθεται, ώστε να μπορεί να περνάει από κόσκινο μεγέθους 2mm. Η γενική ανάλυση του δείγματος πρέπει να γίνεται σε δείγμα ξηραμένο ή καθορισμένης υγρασίας μέσω ξήρανσης σε φούρνο των $105 \pm 10^\circ\text{C}$.

3.2.1.5. Διαδικασία

Ένας ελάχιστος αριθμός των 3 μετρήσεων θα πρέπει να διεξάγεται.

Οι άδειες κάψες θερμαίνονται στον φούρνο στους $550 \pm 10^\circ\text{C}$ για τουλάχιστον 20 min. Οι κάψες ψύχονται στον ξηραντήρα για τουλάχιστον 20 min. Μετά την ψύξη τους ζυγίζονται στην αναλυτική ζυγαριά ακρίβειας 0,1 mg και καταγράφεται η μάζα.

Τοποθετείται περίπου 1 g του δείγματος στον πυθμένα της κάψας και απλώνεται σε όλη την επιφάνεια του πυθμένα. Ζυγίζεται η κάψα με το δείγμα στην αναλυτική ζυγαριά και καταγράφεται η μάζα. Το υπόλοιπο δείγμα τοποθετείται σε φούρνο των $105 \pm 10^\circ\text{C}$ για 24 ώρες και μετρείται η υγρασία του.

- Τοποθετείται η κάψα σε φούρνο στους $550 \pm 10^\circ\text{C}$ για 60 min. Στη συνέχεια αφαιρείται.
- Απομακρύνεται η κάψα από τον φούρνο. Η κάψα και το περιεχόμενο αφήνεται να ψυχθεί για 20 min σε ξηραντήρα αεροστεγή και ζυγίζεται το περιεχόμενο.
- Τοποθετείται πάλι το δείγμα από τον ξηραντήρα στον φούρνο στους $550 \pm 10^\circ\text{C}$ για άλλα 30 min και επαναλαμβάνεται το βήμα b.
- Όταν η αναλυτική ζυγαριά δείξει μεγαλύτερο βάρος από την προτελευταία μέτρηση, διακόπτεται η διαδικασία και λαμβάνεται υπόψη η προτελευταία μέτρηση με την ελάχιστη καταμέτρηση μάζας.

3.2.1.6. Υπολογισμός

Το περιεχόμενο της τέφρας σε ξηρή βάση A_{db} , ως κλάσμα βάρους % εκφράζεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$A_{db} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

Όπου:

m_1 είναι η ποσότητα της άδειας κάψας σε γραμμάρια

m_2 είναι η ποσότητα της κάψας και του δείγματος σε γραμμάρια

m_3 είναι η ποσότητα της κάψας και του δείγματος μετά την θέρμανση σε γραμμάρια

M_{ad} είναι το κλάσμα βάρους/μάζας % της υγρασίας του δείγματος στην υγρή βάση.

Το αποτέλεσμα αναφέρεται ως ο μέσος όρος των τριών προσδιορισμών με ακρίβεια 0,1%.

3.2.2. Καυστήρας πέλλετ

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι περιβαλλοντικές μετρήσεις και ο υπολογισμός της απόδοσης του στερεού καυσίμου, ένας καυστήρας πέλλετ (biomass pellet boiler) εγκαταστάθηκε και χρησιμοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Laboratory of Steam Boilers and Thermal Plants of the National Technical University of Athens-NTUA/LSBTP). Το μοντέλο του καυστήρα βιομάζας είναι Kombi KN/ PA 15/30. Διεξήχθη μία δοκιμή καύσης πέλλετς των FORBI. Το στερεό καύσιμο καίγεται σε έναν μικρής κλίμακας καυστήρα πέλλετ και τα αποτελέσματα αξιολογούνται σε σχέση με την EN303-5. Για τη ροή μάζας χρησιμοποιήθηκε το Danfoss Massflow 2100. Επιπλέον, η θερμοκρασία του τοίχου μετρήθηκε με θερμοστοιχεία τύπου K. Οι εκπομπές αερίων στο ρεύμα καυσαερίων μετρήθηκαν με χρήση των Thermo 60i και 42i αναλυτών που διαθέτουν κατάλληλη μονάδα κλιματισμού.

Διάφορες οργανικές και ανόργανες ουσίες καθώς και η περιεκτικότητα σε ατμό μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα GASMET DX 4000 αναλυτή και η συγκέντρωση του ολικού αερίου οργανικού άνθρακα υπολογίστηκε με τη χρήση ενός αναλυτή FID Signal Mini. Επιπλέον, η μέτρηση των εκπομπών σκόνης πραγματοποιήθηκε βάσει του EN13284.01:2017.

Το εργαστήριο LSBTP ακολουθεί το πρότυπο EN ISO/IEC 17065:2012 για εξέταση τύπου EC και για την χρήση ζεστού λέβητα νερού και EN ISO/IEC 17025:2017 για την δειγματοληψία εκπεμπόμενων αερίων και τη μέτρηση τους.

Πίνακας 3: Ευρωπαϊκά πρότυπα που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια των υπολογισμών συγκεντρώσεων για τα Συνολικά Αιωρούμενα Σωματίδια και Εκπεμπόμενα Σωματίδια

Συγκέντρωση Συνολικών Αιωρούμενων Σωματιδίων	ELOT EN 13284.01:2017 "Έκπομπές σταθερής πηγής- Προσδιορισμός συγκέντρωσης μάζας χαμηλής εμβέλειας από σκόνη."
	ISO 9096: 2017" Έκπομπές σταθερής πηγής-Καθορισμός συγκέντρωσης και της παροχής μάζας του σωματιδιακού υλικού σε αεραγωγό."
Ταχύτητα καυσαερίων και μέτρηση ογκομετρικής ροής	EN ISO 16911-1: 2013 "Έκπομπές σταθερής πηγής-Χειροκίνητος και αυτόματος υπολογισμός της ταχύτητας και της ογκομετρικής ροής στους αγωγούς."
Συγκέντρωση του οξυγόνου (O ₂)	ΕΛΟΤ EN 14789: 2017 "Έκπομπές σταθερής πηγής- Προσδιορισμός συγκέντρωσης οξυγόνου ανά όγκο (O ₂) ."
Συγκέντρωση διοξειδίου του θείου (SO ₂).	ISO 7935: 1992 "Έκπομπές σταθερής πηγής-Υπολογισμός της συγκέντρωσης διοξειδίου του θείου ανά συνολική μάζα."

Συγκεντρώσεις του μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα και οξυγόνου (O ₂ , CO ₂ , CO)	SO 12039: 2001 "Έκπομπές σταθερής πηγής-Εύρεση μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα και οξυγόνου."
Συγκέντρωση του Συνολικού Αέριου Οργανικού Άνθρακα	ELOT EN 12619:2013 "Έκπομπές σταθερής πηγής - Προσδιορισμός της συγκέντρωσης σε μάζα του Συνολικού Αέριου Οργανικού Άνθρακα."
Συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου (NO, NO ₂ και NO _x)	ELOT EN 14792: 2017 "Έκπομπές σταθερής πηγής - Προσδιορισμός της συγκέντρωσης οξειδίων του αζώτου σε μάζα."

3.2.3. Μέτρηση υγρασίας με ξήρανση σε φούρνο

3.2.3.1. Ορισμός

Η παρακάτω μέθοδος αποτελεί μια τροποποιημένη εκδοχή της ISO EN 15414. Η υγρασία δείγματος σε υγρή βάση είναι το μέγεθος, όπου περιγράφει το ποσό του νερού (H₂O) σε ένα δείγμα ως προς τη συνολική του μάζα σε %, όπως περιγράφει η οδηγία ISO EN 15414.

3.2.3.2. Αρχή της μεθόδου

Για τη μέτρηση της περιεχόμενης υγρασίας στο πέλλετ από FORBI χρησιμοποιείται ξήρανση σε φούρνο των 105±10°C για 24 ώρες και μετριέται η υγρασία του. Η περιεκτικότητα υγρασίας καθορίζεται από τον υπολογισμό της μάζας από το υπόλειμμα μετά την ξήρανση.

3.2.3.3. Εξοπλισμός

- Κάψα από πορσελάνη
- Φούρνος της εταιρείας Memmert
- Ζυγαριά της εταιρείας KERN ABS
- Ξηραντήρας με silica gel, σφραγισμένος και αεροστεγής
- Κόσκινο διαμέτρου 2 mm και γουδί για άλεση

3.2.3.4. Προετοιμασία δείγματος

Το δείγμα αλέθεται, ώστε να μπορεί να περνάει από κόσκινο μεγέθους 2mm. Το ποσό αυτό του δείγματος που χρησιμοποιείται είναι από το ίδιο δείγμα που προετοιμάστηκε για τη μέτρηση της τέφρας. Ένα ποσό του δείγματος χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της τέφρας και ένα άλλο ποσό για τη μέτρηση της υγρασίας σε υγρή βάση.

3.2.3.5. Διαδικασία

Ένας ελάχιστος αριθμός των 3 μετρήσεων θα πρέπει να διεξάγεται.

Τα άδεια πορσελάνινα σκευή θερμαίνονται στον φούρνο στους 550±10°C για τουλάχιστον 20 min. Στην συνέχεια τα σκευή ψύχονται στον ξηραντήρα για τουλάχιστον 20 min. Μετά την ψύξη ακολουθεί ζύγιση στην αναλυτική ζυγαριά ακρίβειας 0,1 mg και καταγράφεται η μάζα τους.

Τοποθετούνται περίπου 3g του δείγματος στον πυθμένα του πορσελάνινου σκεύους και απλώνεται σε όλη την επιφάνειά του. Ζυγίζεται το σκεύος με το δείγμα στην αναλυτική ζυγαριά και καταγράφεται η μάζα.

- a) Τοποθετείται το σκεύος σε φούρνο στους $110 \pm 10^\circ\text{C}$ για 24 h. Στη συνέχεια αφαιρείται από τον φούρνο.
- b) Απομακρύνεται το σκεύος με το περιεχόμενο του από τον φούρνο. Αφήνεται το σκεύος και το περιεχόμενο να ψυχθεί για 20 min σε ξηραντήρα αεροστεγή και ζυγίζεται το περιεχόμενο.

3.2.3.6. Υπολογισμός

Το περιεχόμενο της υγρασίας σε υγρή βάση M_{ad} , ως κλάσμα βάρους % εκφράζεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$M_{db} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100$$

m_1 είναι η ποσότητα του άδειου σκεύους σε γραμμάρια,

m_2 είναι η ποσότητα του σκεύους και του δείγματος σε γραμμάρια,

m_3 είναι η ποσότητα του σκεύους και του δείγματος μετά την ξήρανση σε γραμμάρια.

Το αποτέλεσμα αναφέρεται ως ο μέσος όρος των τριών προσδιορισμών με ακρίβεια 0,1%.

3.2.4. Μέθοδος Kjeldahl

Η Μέθοδος Kjeldahl εφαρμόζεται για την εύρεση αζώτου σε οργανικά δείγματα και χρησιμοποιείται κυρίως για λιπάσματα και εδαφοβελτιωτικά. Το άζωτο σε οργανικά υλικά έχει παρουσία σε μορφή αμινοσμάδων ($-\text{NH}_2$) ως συστατικό αμινοξέων (πρωτεΐνες) και σάκχαρα. Η Μέθοδος Kjeldahl μπορεί έμμεσα να υπολογίσει την ποσότητα πρωτεϊνών σε ένα οργανικό δείγμα και αποτελείται από τρία βασικά βήματα: πέψη δείγματος, απόσταξη και τιτλοδότηση με χρήση αμμωνίας. Με αυτήν τη μέθοδο το μεγαλύτερο ποσό του οργανικού αζώτου του δείγματος υποβάλλεται σε πέψη (αντίδραση) με θειικό οξύ προς θειικό αμμώνιο (με τη χρήση μιας ποικιλίας καταλυτών και αλάτων). Τότε το αμμώνιο απελευθερώνεται και οδηγεί σε αύξηση του pH που μετρείται με τιτλοδότηση (Sáez-Plazaetal, 2013). Η μέθοδος που χρησιμοποιείται προτείνεται για εδαφοβελτιωτικά και λιπάσματα και μπορεί να μετρήσει άζωτο αμμωνίου, άζωτο νιτρικού, άζωτο νιτρώδους και οργανικό άζωτο. Άζωτο σε δεσμούς N-N και N-O και μερικές ετεροκυκλικές ομάδες (ειδικά η πυριδίνη) μπορούν να μετρηθούν μόνο μερικώς. Η συσκευή που χρησιμοποιείται είναι της εταιρείας GERHARDT turbosog TUR/K Turbotherm TT625 Vadopest 40 και η εσωτερική μέθοδος βασίζεται στην EN 13654.

3.2.5. Προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε πτητική ύλη

Η πτητική ύλη ορίζεται ως η απώλεια μάζας χωρίς την απώλεια λόγω υγρασίας, όταν το στερεό καύσιμο θερμαίνεται χωρίς να είναι σε επαφή με αέρα κάτω από τυποποιημένες συνθήκες, όπως αναφέρει η οδηγία EN 15402. Το τεστ είναι εμπειρικό και για να υπολογιστούν πραγματικά αποτελέσματα είναι σημαντικό ο ρυθμός θέρμανσης, η τελική θερμοκρασία και η συνολική διάρκεια του πειράματος να είναι προσεκτικά ελεγχόμενα. Επίσης, για τη διεξαγωγή αυτής της μέτρησης πρέπει

να υπάρχει απουσία αέρα από το στερεό καύσιμο κατά τη διάρκεια της καύσης, ώστε να εμποδιστεί η οξείδωση κατά τη διάρκεια της θέρμανσης.

Ο υπολογισμός της υγρασίας του δείγματος γίνεται ταυτόχρονα, ώστε να γίνουν οι κατάλληλοι υπολογισμοί. Μπορεί να εμφανιστεί απώλεια μάζας ακόμα και σε μη οργανική ύλη του δείγματος κατά τη διάρκεια της εργαστηριακής μέτρησης με το μέγεθος της απώλειας να εξαρτάται τόσο από τη φύση, όσο και από την ποσότητα των παρόντων ανόργανων υλικών.

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στη θέρμανση απουσία αέρα του δείγματος στους $900 \pm 10^\circ\text{C}$ για 7 min. Το ποσοστό της πτητικής ύλης υπολογίζεται από την απώλεια μάζας της δοκιμής και την αφαίρεση από απώλεια της μάζας λόγω της υγρασίας. Ο υπολογισμός βασίστηκε σε εσωτερική μέθοδο πάνω στην EN 15402.

3.2.6. Προσδιορισμός φαινόμενης πυκνότητας

Για τη διεξαγωγή της μέτρησης ένα τμήμα του δείγματος τοποθετείται σε ένα καθορισμένου μεγέθους, σχήματος και βάρους δοχείο και γίνεται ζύγιση πριν και μετά την τοποθέτηση του δείγματος στο δοχείο. Η φαινόμενη πυκνότητα υπολογίζεται από το καθαρό βάρος για καθορισμένο όγκο και αναφέρεται για την υπολογισμένη υγρασία του δείγματος. Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση είναι αναλυτικός ζυγός KERN KB και ογκομετρικός κύλινδρος 100ml. Η μέτρηση διεξάγεται βάσει εσωτερικής μεθόδου της οδηγίας CEN/TS 15401:2010.

3.2.7. Μέτρηση pH

Για τη μέτρηση του pH χρησιμοποιείται η μέθοδος 9045D που αποτελεί μια ηλεκτρομετρική διαδικασία που εφαρμόζεται σε δείγματα από το έδαφος και από απόβλητα. Για τη συγκεκριμένη μέθοδο, η περιεκτικότητα σε νερό πρέπει να είναι μικρότερη από 20% κατ' όγκο. Το δείγμα αναμειγνύεται με κατάλληλα αντιδραστήρια και υπολογίζεται το pH του υδατικού διαλύματος. Η συσκευή που χρησιμοποιείται είναι πεχάμετρο AG 713 της εταιρείας Metrohm και η μέτρηση βασίζεται σε εξωτερική μέθοδο πάνω στην EN 13654 και στην 9045D.

3.2.8. Προσδιορισμός της Ολικής Θερμιδικής Αξίας (Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη) και υπολογισμός της Καθαρής Θερμιδικής Αξίας (Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη)

3.2.8.1. Ολική Θερμιδική Αξία (Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη)

Ένα ζυγισμένο κλάσμα του δείγματος καίγεται παρουσία οξυγόνου σε υψηλές συνθήκες μέσα σε ένα θερμιδόμετρο βόμβα, υπό συγκεκριμένες-πρότυπες συνθήκες. Η αποτελεσματική θερμική ισχύς του θερμιδόμετρου προσδιορίζεται με πειράματα βαθμονόμησης και με καύση τυποποιημένου βενζοϊκού οξέος. Η διορθωμένη αύξηση της θερμοκρασίας καθορίζεται από υπολογισμούς της θερμοκρασίας πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την αντίδραση καύσης. Η διάρκεια και η συχνότητα των παρατηρήσεων της θερμοκρασίας εξαρτάται από τον τύπο θερμιδόμετρου που χρησιμοποιείται. Το νερό προστίθεται αρχικά στη βόμβα, για να δώσει μια κορεσμένη φάση ατμού πριν από την καύση επιτρέποντας, έτσι σε όλο το νερό, που σχηματίζεται από το υδρογόνο και την υγρασία του δείγματος, να θεωρείται ως υγρό νερό.

Η ολική θερμιδική αξία υπολογίζεται από τη διορθωμένη αύξηση της θερμοκρασίας και την αποτελεσματική θερμική ισχύς του θερμιδομετρητή χωρίς διορθώσεις για συνεισφορές από την ανάφλεξη, θερμότητα από το ηλεκτρικό σύστημα και θερμικές επιδράσεις από πλευρικές αντιδράσεις, όπως ο σχηματισμός νιτρικού οξέος. Χρησιμοποιείται θερμιδόμετρο C6000 Glor P2/10 της εταιρείας Ika-Werke και η μέθοδος CEN 16023:2013, όπου βασίζονται και οι ορισμοί που αναφέρθηκαν.

3.2.8.2. Καθαρή θερμιδική αξία (Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη)

Η καθαρή θερμιδική αξία σε σταθερή πίεση υπολογίζεται από την ολική θερμιδική αξία σε σταθερό όγκο χρησιμοποιώντας τυπικές τιμές περιεκτικότητας σε υδρογόνο. Ο υπολογισμός γίνεται χωρίς διορθώσεις ως προς την περιεκτικότητα σε οξυγόνο και άζωτο των δειγμάτων. Χρησιμοποιήθηκε και εδώ θερμιδόμετρο C6000 Glor P2/10 της εταιρείας Ika-Werke και η μέθοδος CEN 16023:2013, όπου βασίζονται και οι ορισμοί που αναφέρθηκαν.

3.2.9. Εύρεση ολικού οργανικού άνθρακα

Ο οργανικός άνθρακας στην οργανική ύλη βρίσκεται σε διάφορες μορφές. Λόγω της ποικιλομορφίας των πιθανών οργανικών ενώσεων, ο ποσοτικός προσδιορισμός όλων των μεμονωμένων οργανικών συστατικών ανθρωπογενούς ή φυσικής προέλευσης δεν είναι εφικτός. Ο συνολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon -TOC) μπορεί να βρεθεί με τη μέθοδο BS EN13137:2001 για δείγματα που περιέχουν περισσότερο από 1 g άνθρακα ανά kg ξηράς ουσίας (0,1%). Η μέθοδος υπολογίζει συνολικό στοιχειακό άνθρακα, καρβίδια ($X-C \equiv C-X$), κυανίδια ($C \equiv N$), κυανικά (CN), ισοκυανικά ($R-N=C=O$), ισοθειοκυανικά ($-N=C=S$) και θειοκυανικά ($[SCN]^-$), τα οποία προσδιορίζονται ως οργανικός άνθρακας.

Για την κατανόηση της μεθόδου πρέπει να δοθούν οι παρακάτω ορισμοί:

- Συνολικός άνθρακας (Total Carbon-TC): Η ποσότητα του άνθρακα που βρίσκεται σε ένα δείγμα σαν οργανικός, ανόργανος και στοιχειακός άνθρακας.
- Ολικός ανόργανος άνθρακας (Total Inorganic Carbon-TIC): Η ποσότητα του άνθρακα που ελευθερώνεται σαν διοξείδιο του άνθρακα CO_2 με προσθήκη οξέος.
- Ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon-TOC): Η ποσότητα άνθρακα που με την προσθήκη οξέος δεν μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα, αλλά μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα με καύση.

Η μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα πραγματοποιείται με έμμεσο τρόπο από τη διαφορά του ολικού άνθρακα και του ολικού ανόργανου άνθρακα.

Ο ολικός άνθρακας (TC) που βρίσκεται μέσα σε ξηρό δείγμα μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα μέσω καύσης παρουσία οξυγόνου σε μια ροή αέριου απουσία διοξειδίου του άνθρακα. Για να εξασφαλιστεί η πλήρης καύση, μπορεί να γίνει χρήση καταλυτών. Το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται μετρίεται με χρήση υπέρυθρης φασματομετρίας (infrared spectrometry). Το ποσό του συνολικού ανόργανου άνθρακα προσδιορίζεται ξεχωριστά από ένα άλλο δείγμα μέσω χρήσης οξέων. Το διοξείδιο του άνθρακα μετρίεται με μία από τις τεχνικές που αναφέρονται παραπάνω. Για τη μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα χρησιμοποιείται TOC analyzer στερεών SSM-5000A της εταιρείας SHIMADZU και η μέθοδος μέτρησης στηρίζεται σε εσωτερική μέθοδο βασισμένη στην EN 13137, όπου βασίζονται και οι ορισμοί που αναφέρθηκαν.

3.2.10. Προσδιορισμός συγκέντρωσης χλωρίου

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του χλωρίου στα πέλλετς χρησιμοποιείται αυτόματος τιτλοδότης με βάση στήριξης 846/877 Titrino plus της εταιρείας Metrohm. Τα βήματα που ακολουθούν βασίζονται σε εσωτερική μέθοδο βασισμένη στην APHA 4500 D-1998.

3.2.11. Μέτρηση Διαμέτρου και Μήκους πέλλετ

Σύμφωνα με την αναφερόμενη πηγή, προτείνεται για τον υπολογισμό της διαμέτρου και του μήκους του πέλλετ μια Vernier (Βερνιέρα). Η μέση τιμή υπολογίζεται από δέκα τυχαία δείγματα για κάθε run. Για τον σκοπό αυτό, τα πέλλετς προτείνεται να υποβληθούν σε δειγματοληψία κάθε 15 λεπτά κατά τη διάρκεια ενός run (Pradhan et al., 2018). Επειδή τα run της διεργασίας παραγωγής πέλλετ στα πλαίσια της παρούσας εργασίας είναι διάρκειας λίγων λεπτών, απλά συλλέγονται τυχαία 10 πέλλετς από τον χώρο αποθήκευσης και υπολογίζεται ο μέσος όρος τους. Η ακρίβεια του Vernier είναι 0,1 mm.

3.2.12. Φασματομετρία για τον υπολογισμό ιόντων φθορίου και θειικών ιόντων

Το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για να μετρηθεί η συγκέντρωση των ιόντων φθορίου είναι της εταιρείας Merck (100809 Fluoride Cell Test) και για τη συγκέντρωση των θειικών ιόντων φασματόμετρο της εταιρείας Merck (114548 Sulfate Cell Test).

3.3. Φυσικοί Μέθοδοι Ανάλυσης

3.3.1. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Για την εύρεση της δομής των χημικών ενώσεων των δειγμάτων χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, FT-IR Spectrum 100 της εταιρείας PerkinElmer. Για τη διεξαγωγή της μέτρησης FT-IR παρασκευάζονται κατάλληλα δισκία προσθέτοντας και αναμιγνύοντας μικρή ποσότητα από το κάθε δείγμα με βρωμιούχο κάλιο (KBr) και τοποθετείται το μίγμα που προκύπτει σε ειδική πρέσα.

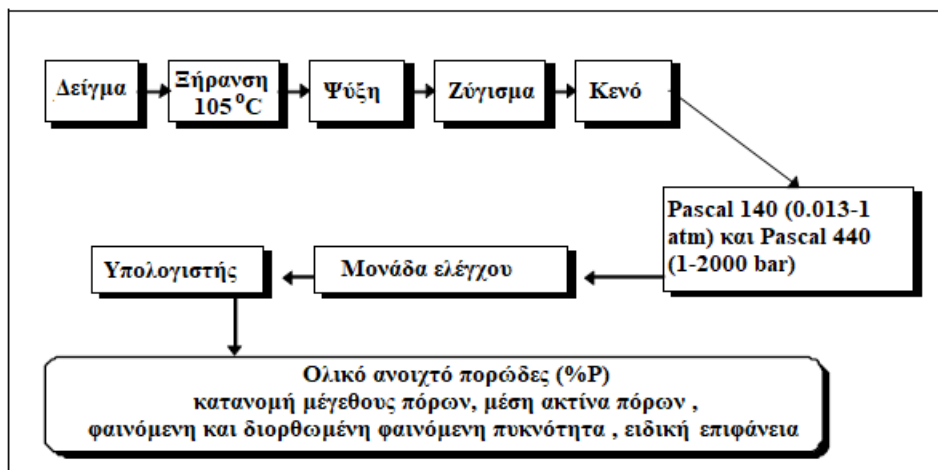
3.3.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Χρησιμοποιούνται δείγματα με προέλευση πέλλετς από FORBI, που τοποθετούνται σε ειδικό δειγματοφορέα για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με σύστημα διασποράς ενέργειας (SEM/EDS). Όλα τα δείγματα μελετούνται με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Jeol 6380LV) εφοδιασμένο με σύστημα ενέργειας διασποράς (Oxford INCA Energy Dispersive spectrometer) για την καταγραφή της επιφανειακής στοιχειακής σύστασης. Οι πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής της μέτρησης των δειγμάτων περιλαμβάνουν τάση επιτάχυνσης 15-20 kV σε υψηλό κενό για αποδοτικότερη ανάλυση. Κατά τις μετρήσεις με EDS η δέσμη ηλεκτρονίων εισχωρεί σε βάθος 2.5 μm από την επιφάνεια του δείγματος. Το φάσμα ακτινών-X που παράγεται αναπαριστά τη μέση στοιχειακή σύσταση ενός ημισφαιρικού χώρου με όγκο 10 μm³ που βρίσκεται ανάμεσα στην επιφάνεια ανάλυσης και του μέγιστου βάθους διείσδυσης (Κολλιας, 2017).

3.3.3. Ποροσιμετρία Υδραργύρου

Χρησιμοποιήθηκαν τα ποροσίμετρα της εταιρείας Thermo Electron Corporation Pascal 140 και Pascal 440. Το ποροσίμετρο Pascal 140 χρησιμεύει για τη μέτρηση μεγάλων πόρων (ακτίνας 7.5 μm-100 μm) και το ποροσίμετρο Pascal 440 για τη μέτρηση μικρότερων πόρων (ακτίνας 7.5-0.00375 μm). Η αποθήκευση δεδομένων γίνεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Η διαδικασία μέτρησης έχει ως εξής:



Εικόνα 13: Σχηματική παρουσίαση της διαδικασίας μέτρησης με ποροσίμετρο υδραργύρου

- Τμήμα του δείγματος κόβεται κατάλληλα, ώστε να μπορεί να χωρέσει σε κυψελίδα των ποροσίμετρων. Το δείγμα αυτό ξηραίνεται στους 105 °C. Στη συνέχεια, αφήνεται να ψυχθεί μέσα στον ξηραντήρα.
- Μετά την ψύξη του δείγματος, ακολουθεί ζύγισμα μέχρι το τέταρτο δεκαδικό ψηφίο του γραμμαρίου και το βάρος του καταγράφεται στον υπολογιστή. Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετείται στην κυψελίδα του Pascal 140.
- Έπειτα, η κυψελίδα με το δείγμα εξαερώνεται μέσω περιστροφικής αντλίας κενού μέχρι την πίεση των $1.3 \cdot 10^{-2} - 5$ atm. Στη συνέχεια ακολουθεί πλήρωση της κυψελίδας με υδράργυρο υπό κενό. Αέρας εισέρχεται μέσω μίας βαλβίδας στο κύκλωμα. Κατ' αυτόν τον τρόπο ασκείται πίεση ίση με μία ατμόσφαιρα στη μάζα του υδραργύρου και αυτός εισέρχεται στους πόρους του υλικού. Αμέσως μετά, η κυψελίδα με το δείγμα ζυγίζεται πάλι και καταγράφεται το βάρος του στον υπολογιστή.
- Στη συνέχεια, τοποθετείται η κυψελίδα στο Pascal 440, όπου ο Hg εισχωρεί σε μικρότερου εύρους πόρους με την εφαρμογή πίεσης από 1 μέχρι 2000 bar. Το Pascal 440 έχει τη δυνατότητα να εφαρμόσει μεγαλύτερες πιέσεις (μέχρι 400 MPa, περίπου 4000 bar). Στη συγκεκριμένη περίπτωση, το μέγιστο της πίεσης που εφαρμόζεται είναι τα 200 MPa (περίπου 2000 bar). Ο όγκος του υδραργύρου που διεισδύει με μια δεδομένη πίεση στους πόρους μετريέται από το ποροσίμετρο και αποθηκεύεται στον υπολογιστή.
- Τέλος, ακολουθεί η αποσυμπίεση του συστήματος, όπου ο υδράργυρος εξέρχεται από τους πόρους του δείγματος (Μοροπούλου και Μπακόλας, 2017).

3.3.4. Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-AES)

Για τη διεξαγωγή της μέτρησης χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο εκπομπής πλάσματος διαδοχικής ανάλυσης iCAP 6000 της εταιρείας Thermo Scientif. Για τη μέτρηση με ICP-AES χρησιμοποιήθηκε εσωτερική μέθοδος βασισμένη στην EPA 200.7.

3.3.5. Ισόθερμη ρόφησης BET (Brunauer, Emmet και Teller)

Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων μετρήθηκε με την προσρόφηση αερίου N₂ με τη μέθοδο BET πέντε σημείων σε συσκευή NOVA 1200 του οίκου QUANTACHROM. Η ειδική επιφάνεια στο BET υπολογίζεται για FORBI σε μορφή σκόνης, χωρίς να έχει πελλετοποιηθεί. Η απαέρωση του δείγματος έγινε στους 200 °C για 3 ώρες υπό συνθήκες κενού.

4 Αποτελέσματα

4.1. Αναλύσεις πριν και μετά την πελλετοποίηση

Παρακάτω παρουσιάζεται συγκριτική ανάλυση πριν και μετά την πελλετοποίηση του FORBI, που μετατρέπεται σε στερεό καύσιμο πέλλετ.

Πίνακας 4: Αναλύσεις FORBI και πέλλετ

	FORBI	Πέλλετ	Μέθοδος	Μονάδα μέτρησης	LOQ
Αρσενικό As	<2,00	<2,00	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στην EPA 200.7	mg/kg	2,00
Κάδμιο Cd	<2,00	<2,00		mg/kg	2,00
Κοβάλτιο Co	<2,00	<2,00		mg/kg	2,00
Χρώμιο Cr	5,38	<2,00		mg/kg	2,00
Χαλκός Cu	14,6	7,71		mg/kg	2,00
Κάλιο K	9145	14700		mg/kg	40,0
Μαγγάνιο Mn	11,0	16,3		mg/kg	2,00
Νάτριο Na	3717	5880		mg/kg	40,0
Νικέλιο Ni	2,02	<2,00		mg/kg	2,00
Φώσφορος P	1805	2464		mg/kg	10,0
Μόλυβδος Pb	<2,00	2,33		mg/kg	2,00
Αντιμόνιο Sb	<2,00	<2,00		mg/kg	2,00
Θάλλιο Tl	<2,00	<2,00		mg/kg	2,00
Βανάδιο V	<2,00	<2,00		mg/kg	2,00
Ψευδάργυρος Zn	25,2	20,8		mg/kg	2,00
Υδράργυρος Hg	<0,100	<0,100		mg/kg	0,100
Υγρασία	7,3	8,9	-	w-% υγρή βάση	-

Τέφρα	7,4	8,2	-	w-% ξηρή βάση	-
Πτητικά	70,5	77,4	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στην EN 15402	% κ.β.	0,1
Ειδικό βάρος	0,663	-	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στην CEN/TS 15401:2010	gr/cm ³	-
Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη	4264	4373	CEN 16023:2013	kcal/kg	-
Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη	17,85	18,30		MJ/kg	-
Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη	16,48	16,90		MJ/kg	-
Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη	3935	4043		kcal/kg	-
Ιόντα Φθορίου	<20,0	<20,0	MERCK 1.00809	mg/kg	20,0
Χλώριο Cl	4800	4270	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στην ΑΡΗΑ 4500 D-1998	mg/kg	100
Θειικά Ιόντα	5400	2203	MERCK 1.14548	mg/kg	1000
Ολικός Άνθρακας (TC)	-	45,8	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στην EN 13137	%κ.β	-

Το FORBI έχει παραχθεί στις 23/4/2017 και το πέλλετ έχει παραχθεί στις 24/4/2017. Η διεργασία της πελλετοποίησης έχει ως αποτέλεσμα την πυκνοποίηση της μάζας. Στις μετρήσεις έχει καταγραφεί η περιεκτικότητα των συστατικών, που είναι η μάζα του συστατικού προς τη μοναδιαία συνολική μάζα, επομένως αναμένεται το κλάσμα των μαζών να μείνει σχετικά σταθερό. Φυσικά, φαίνεται σε διάφορα συστατικά μεγαλύτερη και μικρότερη περιεκτικότητα μετά την πελλετοποίηση, αλλά δεν μπορεί να διεξαχθεί κάποιο συμπέρασμα, καθώς το FORBI είναι εξαιρετικά ανομοιογενές. Η πυκνοποίηση δεν προκαλεί μεταβολή της μάζας του FORBI, καθώς η μάζα δεν μεταβάλλεται (μειώνεται όμως ο όγκος, άρα η πυκνότητα αυξάνεται).

Η πελλετοποίηση είναι μια διεργασία που περιλαμβάνει μεγάλες πιέσεις και θερμοκρασίες. Μάλιστα, κατά την πελλετοποίηση παρατηρείται έκλυση ατμού πάνω από τη μήτρα τροφοδοσίας, οι οποίοι υδρατμοί πριν τη διεργασία είναι εγκλωβισμένοι στη μάζα του FORBI και διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα από τις μεγάλες θερμοκρασίες.

Η μειωμένη τέφρα μετά την πελλετοποίηση οφείλεται το πιθανότερο στην ανομοιογένεια του δείγματος, καθώς ο υπολογισμός γίνεται σε ξηρή βάση, άρα η μεταβολή υγρασίας δεν θα προκαλούσε κάποια μεταβολή στη μέτρηση. Υπάρχει ένδειξη αύξησης της ενεργειακής πυκνότητας μετά την πελλετοποίηση, παρατηρώντας την Κατωτέρα Θερμογόνο Δύναμη πριν και μετά την πελλετοποίηση.

4.2. Δειγματοληψίες σε διαφορετικό χρόνο

Το FORBI αποτελεί ένα ανομοιογενές υλικό που παράγεται από ποικιλία αποβλήτων τροφίμων. Ανά εποχή η διατροφή των πολιτών διαφοροποιείται σημαντικά, συνεπώς θα ήταν χρήσιμο να μελετηθούν

οι διαφοροποιήσεις στις χημικές αναλύσεις για δείγματα που έχουν παραχθεί σε διαφορετικές μέρες του χρόνου. Η μέθοδος δειγματοληψίας των πέλλετς που επιλέγεται για τις χημικές και φυσικές αναλύσεις πραγματοποιείται μέσω του Grab Sampling. Η μέθοδος του Grab Sampling βασίζεται στη συλλογή δείγματος σε συγκεκριμένο χρόνο και τόπο και αντιπροσωπεύει την πηγή του δείγματος μόνο για τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή (Bernard *et al.*, 2019).

Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 5. Τα πέλλετς που έχουν παραχθεί στις 13/7/2017 γίνονται από FORBI που έχει παραχθεί στις 12/7/2017 το πρωί και το απόγευμα, τα πέλλετς της 26/10/2017 γίνονται από FORBI που έχει παραχθεί στις 25/10/2017 το πρωί και τα πέλλετς της 28/2/2018 γίνονται από FORBI που έχει παραχθεί στις 26/2/2018 το πρωί.

Πίνακας 5: Αποτελέσματα αναλύσεων από Grab Samples

	13/7/2017	26/10/2017	28/2/2018	24/4/2017		
<i>Παράμετρος</i>	<i>Αποτέλεσμα</i>	<i>Αποτέλεσμα</i>	<i>Αποτέλεσμα</i>	<i>Αποτέλεσμα</i>	<i>Μονάδα μέτρησης</i>	<i>LOQ</i>
Υγρασία	9,2	8,6	16,4	8,9	w-% υγρή βάση	-
pH (10 % κ.β.υδατ. διαλ.)	4,9 (22,3 °C)	5,3 (23,7 °C)	5,0 (25,1 °C)	-	pH units	-
Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη	4240	4388	3977	4373	kcal/kg	-
Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη	3933	4068	3658	4043	kcal/kg	-
Πτητικά	75,7	73,9	78,3	77,4	% κ.β.	0,1
Τέφρα (550 °C)	8,3	8,6	8,9	8,2	w-% ξηρή βάση	-
Ιόντα Φθορίου	< 20,0	38,6	<20,0	<20,0	mg/kg	20,0
Χλώριο Cl	5030	4890	4730	4270	mg/kg	100
Θειικά ιόντα	4330	4690	4020	2203	mg/kg	1000
Αρσενικό As	< 2,00	<2,00	<2,00	<2,00	mg/kg	2,00
Κάδμιο Cd	< 2,00	<2,00	<2,00	<2,00	mg/kg	2,00
Κοβάλτιο Co	< 2,00	<2,00	<2,00	<2,00	mg/kg	2,00
Χρώμιο Cr	2,72	<2,00	3,28	<2,00	mg/kg	2,00
Χαλκός Cu	8,45	<2,00	5,47	7,71	mg/kg	2,00

Υδράργυρος Hg	< 0,100	<0,100	<0,100	<0,100	mg/kg	0,100
Κάλιο K	18100	13700	12900	14700	mg/kg	40,0
Μαγγάνιο Mn	13,8	16,3	12,6	16,3	mg/kg	2,00
Νάτριο Na	2480	3210	3600	5880	mg/kg	40,0
Νικέλιο Ni	< 2,00	2,61	<2,00	<2,00	mg/kg	2,00
Φώσφορος P	2850	2720	2460	2464	mg/kg	10,0
Μόλυβδος Pb	< 2,00	<2,00	<2,00	2,33	mg/kg	2,00
Αντιμόνιο Sb	< 2,00	<2,00	<2,00	<2,00	mg/kg	2,00
Θάλιο Tl	< 2,00	<2,00	<2,00	<2,00	mg/kg	2,00
Βανάδιο V	< 2,00	<2,00	<2,00	<2,00	mg/kg	2,00
Ψευδάργυρος Zn	21,0	19,6	20,0	20,8	mg/kg	2,00
Αλουμίνιο Al	48,3	-	-	-	mg/kg	40,0
Σίδηρος Fe	193	-	-	-	mg/kg	40,0
Μαγνήσιο Mg	1480	-	-	-	mg/kg	20,0
Ολικός Ανθρακας (TC)	-	49,3	47,9	45,8	%κ.β	0,1
Προσδιορισμός ολικού αζώτου (Kjeldahl)	-	1,80	1,94	-	%κ.β	-
Φαινόμενη πυκνότητα	-	-	426	-	kg/m ³	-

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα φαίνεται μια σχετική ομοιομορφία σε ορισμένες περιπτώσεις αλλά και έντονες διαφοροποιήσεις. Το δείγμα πέλλετ που έχει παραχθεί στις 28/2/2018 έχει πολύ μεγαλύτερη υγρασία από τα υπόλοιπα. Στο δείγμα της ημερομηνίας 26/10/2017 εντοπίζεται μεγάλη ποσότητα ιόντων φθορίου, που φτάνει τα 38,6 mg/kg, σε σχέση με τα άλλα δείγματα που έχουν συγκέντρωση μικρότερη του LOQ (<20 mg/kg). Τα θεϊκά ιόντα του δείγματος της 24/4/2017 είναι περίπου τα μισά σε περιεκτικότητα από τα άλλα 3 δείγματα και ο Χαλκός Cu της ημερομηνίας 26/10/2017 είναι σε μικρότερη ποσότητα από του ορίου ανίχνευσης LOQ. Επιπλέον, η περιεκτικότητα του Νατρίου Na στο δείγμα της ημερομηνίας 24/4/2017 είναι σχεδόν διπλάσια από τα άλλα δείγματα. Υπάρχουν διαφοροποιήσεις στις περισσότερες αναλύσεις, αλλά όχι τόσο έντονες σαν αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Οι διαφοροποιήσεις αυτές οφείλονται στην ποικιλία των τροφίμων που βρίσκονται στα ζυμώσιμα οικιακά απόβλητα. Μεγάλη σημασία έχει να ελεγχθεί αν αυτές οι διαφοροποιήσεις κάνουν το προϊόν μη κατάλληλο βάσει της νομοθεσίας. Ακολουθεί η σύγκριση των αποτελεσμάτων βάσει των ορίων των ιδιοτήτων που επιβάλλει η νομοθεσία/πρότυπο.

Πίνακας 6: Έλεγχος αποτελεσμάτων αναλύσεων πέλλετς 13/7/2017 σχετικά με τα όρια που καθορίζει η νομοθεσία

Τάξη ποιότητας		A	B		
Προέλευση και πηγή ^a	Μονάδα μέτρησης	1. Χορτώδης βιομάζα 2. Φρουτώδης βιομάζα 3. Υδρόβια βιομάζα 4. Μείγματα	1. Χορτώδης βιομάζα 2. Φρουτώδης βιομάζα 3. Υδρόβια βιομάζα 4. Μείγματα	13/7/2017	LOQ
Διάμετρος, D ^b και Μήκος L ^c	mm	D06 με D25, D ± 1; 3,15 <L ≤ 40 (από D06 μέχρι D10) 3,15 <L ≤ 50 (από D12 μέχρι D25)	D06 μέχρι D25, D ± 1; 3,15 <L ≤ 40 (από D06 μέχρι D10) 3,15 <L ≤ 50 (από D12 μέχρι D25)	6,2 και 34,0	0,1
Υγρασία, M	w-% όπως λαμβάνεται , υγρή βάση	M12 ≤ 12	M15 ≤ 15	9,2	-
Τέφρα, A	w-% ξηρή βάση	A6.0 ≤ 6	A10 ≤ 10	8,3	-
Μηχανική Αντοχή, DU	w-% όπως λαμβάνεται	DU97.5 ≥ 97,5	DU96.0 ≥ 96,0	-	-
Κόκκοι και σκόνη, F ^d	w-% όπως λαμβάνεται	F2.0 ≤ 2,0	F3.0 ≤ 3,0	-	-
Πρόσθετα ^e	w-% όπως λαμβάνεται	≤ 5 Είδος και το ποσό να αναφέρονται	≤ 5 Είδος και το ποσό να αναφέρονται	-	-
Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη, Q	MJ/kg ή kWh/kg όπως λαμβάνεται	Q14.5 ≥ 14,5 ή Q4.0 ≥ 4,0	Q14.5 ≥ 14,5 ή Q4.0 ≥ 4,0	4,6 kWh/kg	-
Πυκνότητα Μάζας, BD	kg/m ³ όπως λαμβάνεται	BD600 ≥ 600	BD600 ≥ 600	-	-
Άζωτο, N	w-% ξηρή βάση	N1.5 ≤ 1,5	N2.0 ≤ 2,0	-	-
Θείο, S	w-% ξηρή βάση	S0.20 ≤ 0,20	S0.30 ≤ 0,30	-	-

Χλωρίο, Cl	w-% ξηρή βάση	Cl0.10 ≤ 0,10	Cl0.30 ≤ 0,30	0,50	0,01
Αρσενικό, As	mg/kg ξηρή βάση	≤ 1	≤ 1	< 2,00	2,00
Κάδμιο, Cd	mg/kg ξηρή βάση	≤ 0,5	≤ 0,5	< 2,00	2,00
Χρώμιο, Cr	mg/kg ξηρή βάση	≤ 50	≤ 50	2,72	2,00
Χαλκός, Cu	mg/kg ξηρή βάση	≤ 20	≤ 20	8,45	2,00
Μόλυβδος, Pb	mg/kg ξηρή βάση	≤ 10	≤ 10	< 2,00	2,00
Υδράργυρος, Hg	mg/kg ξηρή βάση	≤ 0,1	≤ 0,1	< 0,100	0,100
Νικέλιο, Ni	mg/kg ξηρή βάση	≤ 10	≤ 10	< 2,00	2,00
Ψευδάργυρος, Zn	mg/kg ξηρή βάση	≤ 100	≤ 100	21,0	2,00
Συμπεριφορά τήξη τέφρας ^f	°C	Απαραίτητο να αναφέρονται	Απαραίτητο να αναφέρονται	-	-

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 6, οι διαστάσεις και η υγρασία των πέλλετς είναι εντός των καθορισμένων ορίων τόσο στην κατηγορία A, όσο και στη B. Όσον αφορά την τέφρα, ικανοποιούνται οι απαιτήσεις για τη B και όχι για την A κατηγορία, καθώς η τέφρα είναι >6% σε ξηρή βάση. Η Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη είναι αρκετά υψηλή και για τις δυο κατηγορίες A και B. Το ίδιο ισχύει και για τα εξής στοιχεία: Χρώμιο Cr, Χαλκό Cu, Μόλυβδο Pb, Υδράργυρο Hg, Νικέλιο Ni και Ψευδάργυρο Zn.

Για το Αρσενικό As, η μέθοδος υπολογισμού της περιεκτικότητας δεν έχει αρκετά χαμηλό όριο ανίχνευσης LOQ για να εξακριβωθεί ότι η περιεκτικότητά του είναι κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια. Παρόμοια, σχετικά με το Κάδμιο Cd, συναντάται το ίδιο πρόβλημα με το Αρσενικό As. Το όριο ανίχνευσης της μέτρησης LOQ δεν είναι αρκετά χαμηλό για να επιβεβαιωθεί αν η περιεκτικότητα είναι εντός ορίων σε σχέση με τη νομοθεσία.

Εκεί που εντοπίζεται απόκλιση από τα επιτρεπόμενα όρια είναι στα επίπεδα Χλωρίου Cl. Η περιεκτικότητα χλωρίου φτάνει τα 0,5 w-% σε ξηρή βάση, ενώ για την κατηγορία A πρέπει να είναι ≤ 0,10 w-% σε ξηρή βάση και για την κατηγορία B ≤ 0,30 w-% σε ξηρή βάση. Η βασική αιτία της μεγάλης παρουσίας Χλωρίου Cl στα πέλλετς από FORBI είναι η παρουσία των διάφορων τροφίμων στα οικιακά ζυμώσιμα απόβλητα (σιτάρι, πράσινα λαχανικά, πεπόνι, ανανάς) και του οικιακού αλατιού (NaCl) που προστίθεται στο φαγητό (Themelis, 2010).

Πίνακας 7: Έλεγχος αποτελεσμάτων αναλύσεων πέλλετς 26/10/2017 σχετικά με τα όρια που καθορίζει η νομοθεσία

Τάξη ποιότητας		A	B		
Προέλευση και πηγή ^a	Μονάδα μέτρησης	1. Χορτώδης βιομάζα 2. Φρουτώδης βιομάζα 3. Υδρόβια βιομάζα 4. Μείγματα	1. Χορτώδης βιομάζα 2. Φρουτώδης βιομάζα 3. Υδρόβια βιομάζα 4. Μείγματα	26/10/2017	LOQ
Διάμετρος, D ^b και Μήκος L ^c	mm	D06 με D25, $D \pm 1$; $3,15 < L \leq 40$ (από D06 μέχρι D10) $3,15 < L \leq 50$ (από D12 μέχρι D25)	D06 μέχρι D25, $D \pm 1$; $3,15 < L \leq 40$ (από D06 μέχρι D10) $3,15 < L \leq 50$ (από D12 μέχρι D25)	6,2 και 34,5	0,1
Υγρασία, M	w-% όπως λαμβάνεται, υγρή βάση	M12 ≤ 12	M15 ≤ 15	8,6	-
Τέφρα, A	w-% ξηρή βάση	A6.0 ≤ 6	A10 ≤ 10	8,6	-
Μηχανική Αντοχή, DU	w-% όπως λαμβάνεται	DU97.5 $\geq 97,5$	DU96.0 $\geq 96,0$	-	-
Κόκκοι και σκόνη, F ^d	w-% όπως λαμβάνεται	F2.0 $\leq 2,0$	F3.0 $\leq 3,0$	-	-
Πρόσθετα ^e	w-% όπως λαμβάνεται	≤ 5 Είδος και το ποσό να αναφέρονται	≤ 5 Είδος και το ποσό να αναφέρονται	-	-
Κατωτέρα Θερμογόνο Δύναμη, Q	MJ/kg ή kWh/kg όπως λαμβάνεται	Q14.5 $\geq 14,5$ ή Q4.0 $\geq 4,0$	Q14.5 $\geq 14,5$ ή Q4.0 $\geq 4,0$	4,7 kWh/kg	-
Πυκνότητα Μάζας, BD	kg/m ³ όπως λαμβάνεται	BD600 ≥ 600	BD600 ≥ 600	-	-
Άζωτο, N	w-% ξηρή βάση	N1.5 $\leq 1,5$	N2.0 $\leq 2,0$	-	-
Θείο, S	w-% ξηρή βάση	S0.20 $\leq 0,20$	S0.30 $\leq 0,30$	-	-
Χλώριο, Cl	w-% ξηρή βάση	Cl0.10 $\leq 0,10$	Cl0.30 $\leq 0,30$	0,49	0,01

Αρσενικό, As	mg/kg ξηρή βάση	≤ 1	≤ 1	<2,00	2,00
Κάδμιο, Cd	mg/kg ξηρή βάση	≤ 0,5	≤ 0,5	<2,00	2,00
Χρώμιο, Cr	mg/kg ξηρή βάση	≤ 50	≤ 50	<2,00	2,00
Χαλκός, Cu	mg/kg ξηρή βάση	≤ 20	≤ 20	<2,00	2,00
Μόλυβδος, Pb	mg/kg ξηρή βάση	≤ 10	≤ 10	<2,00	2,00
Υδράργυρος, Hg	mg/kg ξηρή βάση	≤ 0,1	≤ 0,1	<0,100	0,100
Νικέλιο, Ni	mg/kg ξηρή βάση	≤ 10	≤ 10	2,61	2,00
Ψευδάργυρος, Zn	mg/kg ξηρή βάση	≤ 100	≤ 100	19,6	2,00
Συμπεριφορά τήξη τέφρας ^ε	°C	Απαραίτητο να αναφέρονται	Απαραίτητο να αναφέρονται	-	-

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7, στο δείγμα πέλλετ της 26/10/2017 που εξετάζεται, παρουσιάζονται διαφορετικά ποσοτικά αποτελέσματα. Οι διαστάσεις και η υγρασία των πέλλετς συνεχίζουν να είναι εντός των καθορισμένων ορίων και στην κατηγορία A και B. Όσον αφορά την τέφρα, δεν ικανοποιούνται οι απαιτήσεις για την A κατηγορία, αλλά τα αποτελέσματα είναι θετικά για τη B κατηγορία. Η Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη είναι υψηλή και για τις δυο κατηγορίες, A και B. Στα προβλεπόμενα όρια βρίσκονται τα εξής στοιχεία: Χρώμιο Cr, Χαλκός Cu, Μόλυβδος Pb, Υδράργυρος Hg, Νικέλιο Ni και Ψευδάργυρος Zn.

Για το Αρσενικό As και το Κάδμιο Cd, το όριο ανίχνευσης LOQ δεν είναι αρκετά χαμηλό για να εξαχθούν συμπεράσματα. Παράλληλα, για το Χλώριο Cl, επιβεβαιώθηκε ότι είναι υπερβολικά μεγάλη η περιεκτικότητά του και για τις δυο κατηγορίες, A και B.

Πίνακας 8: Έλεγχος αποτελεσμάτων αναλύσεων πέλλετς 28/2/2018 σχετικά με τα όρια που καθορίζει η νομοθεσία

Τάξη ποιότητας		A	B		
Προέλευση και πηγή ^a	Μονάδα μέτρησης	1. Χορτώδης βιομάζα 2. Φρουτώδης βιομάζα 3. Υδροβία βιομάζα 4. Μείγματα	1. Χορτώδης βιομάζα 2. Φρουτώδης βιομάζα 3. Υδροβία βιομάζα 4. Μείγματα	28/2/2018	LOQ
Διάμετρος, D ^b και Μήκος L ^c	mm	D06 με D25, D ± 1; 3,15 <L ≤ 40 (από D06 μέχρι D10) 3,15 <L ≤ 50 (από D12 μέχρι D25)	D06 μέχρι D25, D ± 1; 3,15 <L ≤ 40 (από D06 μέχρι D10) 3,15 <L ≤ 50 (από D12 μέχρι D25)	6,1 και 34,6	0,1
Υγρασία, M	w-% όπως λαμβάνεται , υγρή βάση	M12 ≤ 12	M15 ≤ 15	16,4	-
Τέφρα, A	w-% ξηρή βάση	A6.0 ≤ 6	A10 ≤ 10	8,9	-
Μηχανική Αντοχή, DU	w-% όπως λαμβάνεται	DU97.5 ≥ 97,5	DU96.0 ≥ 96,0	-	-
Κόκκοι και σκόνη, F ^d	w-% όπως λαμβάνεται	F2.0 ≤ 2,0	F3.0 ≤ 3,0	-	-
Πρόσθετα ^e	w-% όπως λαμβάνεται	≤ 5 Είδος και το ποσό να αναφέρονται	≤ 5 Είδος και το ποσό να αναφέρονται	-	-
Κατωτέρα Θερμογόνο Δύναμη, Q	MJ/kg ή kWh/kg όπως λαμβάνεται	Q14.5 ≥ 14,5 ή Q4.0 ≥ 4,0	Q14.5 ≥ 14,5 ή Q4.0 ≥ 4,0	4,25 kWh/kg	-
Πυκνότητα Μάζας, BD	kg/m ³ όπως λαμβάνεται	BD600 ≥ 600	BD600 ≥ 600	-	-
Άζωτο, N	w-% ξηρή βάση	N1.5 ≤ 1,5	N2.0 ≤ 2,0	-	-
Θείο, S	w-% ξηρή βάση	S0.20 ≤ 0,20	S0.30 ≤ 0,30	-	-
Χλώριο, Cl	w-% ξηρή βάση	Cl0.10 ≤ 0,10	Cl0.30 ≤ 0,30	0,47	0,01

Αρσενικό, As	mg/kg ξηρή βάση	≤ 1	≤ 1	<2,00	2,00
Κάδμιο, Cd	mg/kg ξηρή βάση	≤ 0,5	≤ 0,5	<2,00	2,00
Χρώμιο, Cr	mg/kg ξηρή βάση	≤ 50	≤ 50	3,28	2,00
Χαλκός, Cu	mg/kg ξηρή βάση	≤ 20	≤ 20	5,47	2,00
Μόλυβδος, Pb	mg/kg ξηρή βάση	≤ 10	≤ 10	<2,00	2,00
Υδράργυρος, Hg	mg/kg ξηρή βάση	≤ 0,1	≤ 0,1	<0,100	0,100
Νικέλιο, Ni	mg/kg ξηρή βάση	≤ 10	≤ 10	<2,00	2,00
Ψευδάργυρος, Zn	mg/kg ξηρή βάση	≤ 100	≤ 100	20,0	2,00
Συμπεριφορά τήξη τέφρας ^f	°C	Απαραίτητο να αναφέρονται	Απαραίτητο να αναφέρονται	-	-

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 8, η υψηλή υγρασία που έχει το πέλλετ έχει σαν αποτέλεσμα να μην εκπληρώνει τους όρους της νομοθεσίας και να μην μπορεί να ταξινομηθεί ούτε στην Α ούτε στη Β κατηγορία. Τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά είναι παρόμοια με αυτά του Πίνακα 7 και του Πίνακα 6.

Πίνακας 9: Έλεγχος αποτελεσμάτων αναλύσεων πέλλετς 24/4/2017 σχετικά με τα όρια που καθορίζει η νομοθεσία

Τάξη ποιότητας		A	B		
Προέλευση και πηγή ^a	Μονάδα μέτρησης	2 Χορτώδης βιομάζα 3 Φρουτώδης βιομάζα 4 Υδροβία βιομάζα 5 Μείγματα	2 Χορτώδης βιομάζα 3 Φρουτώδης βιομάζα 4 Υδροβία βιομάζα 5 Μείγματα	24/4/2017	LOQ
Διάμετρος, D ^b και Μήκος L ^c	mm	D06 με D25, D ± 1; 3,15 <L ≤ 40 (από D06 μέχρι D10) 3,15 <L ≤ 50 (από D12 μέχρι D25)	D06 μέχρι D25, D ± 1; 3,15 <L ≤ 40 (από D06 μέχρι D10) 3,15 <L ≤ 50 (από D12 μέχρι D25)	-	0,1
Υγρασία, M	w-% όπως λαμβάνεται, υγρή βάση	M12 ≤ 12	M15 ≤ 15	8,9	-
Στάχτη, A	w-% ξηρή βάση	A6.0 ≤ 6	A10 ≤ 10	8,2	-
Μηχανική Αντοχή, DU	w-% όπως λαμβάνεται	DU97.5 ≥ 97,5	DU96.0 ≥ 96,0	-	-
Κόκκοι και σκόνη, F ^d	w-% όπως λαμβάνεται	F2.0 ≤ 2,0	F3.0 ≤ 3,0	-	-
Πρόσθετα ^e	w-% όπως λαμβάνεται	≤ 5 Είδος και το ποσό να αναφέρονται	≤ 5 Είδος και το ποσό να αναφέρονται	-	-
Κατωτέρα Θερμογόνο Δύναμη, Q	MJ/kg ή kWh/kg όπως λαμβάνεται	Q14.5 ≥ 14,5 ή Q4.0 ≥ 4,0	Q14.5 ≥ 14,5 ή Q4.0 ≥ 4,0	4,7 kWh/kg	-
Πυκνότητα Μάζας, BD	kg/m ³ όπως λαμβάνεται	BD600 ≥ 600	BD600 ≥ 600	-	-
Άζωτο, N	w-% ξηρή βάση	N1.5 ≤ 1,5	N2.0 ≤ 2,0	-	-
Θείο, S	w-% ξηρή βάση	S0.20 ≤ 0,20	S0.30 ≤ 0,30	-	-
Χλώριο, Cl	w-% ξηρή βάση	Cl0.10 ≤ 0,10	Cl0.30 ≤ 0,30	0,43	0,01
Αρσενικό, As	mg/kg ξηρή βάση	≤ 1	≤ 1	<2,00	2,00

Κάδμιο, Cd	mg/kg ξηρή βάση	≤ 0,5	≤ 0,5	<2,00	2,00
Χρώμιο, Cr	mg/kg ξηρή βάση	≤ 50	≤ 50	<2,00	2,00
Χαλκός, Cu	mg/kg ξηρή βάση	≤ 20	≤ 20	7,71	2,00
Μόλυβδος, Pb	mg/kg ξηρή βάση	≤ 10	≤ 10	2,33	2,00
Υδράργυρος, Hg	mg/kg ξηρή βάση	≤ 0,1	≤ 0,1	<0,100	0,100
Νικέλιο, Ni	mg/kg ξηρή βάση	≤ 10	≤ 10	<2,00	2,00
Ψευδάργυρος, Zn	mg/kg ξηρή βάση	≤ 100	≤ 100	20,8	2,00
Συμπεριφορά τήξη τέφρας ^f	°C	Απαραίτητο να αναφέρονται	Απαραίτητο να αναφέρονται	-	-

Στον Πίνακα 9, παρατηρείται μια παρόμοια κατάσταση με τα αποτελέσματα του Πίνακα 6 και 7. Το Χλώριο Cl επανεμφανίζεται σε ποσότητα εκτός ορίων της νομοθεσίας και εξάγονται τα ίδια συμπεράσματα με τα προηγούμενα αποτελέσματα.

4.3. Σύγκριση Λεπτόκοκκου και Χονδρόκοκκου FORBI για πέλλετς με μειωμένη τέφρα

Στην προσπάθεια να βρεθεί μία μέθοδος φθηνή και απλή για να μειωθεί το ποσοστό της τέφρας, δοκιμάστηκε να χωριστεί το FORBI σε λεπτόκοκκο και χονδρόκοκκο κλάσμα. Στόχος ήταν να εντοπιστεί αν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ του λεπτόκοκκου και χονδρόκοκκου κλάσματος. Σε περίπτωση που υπάρχει διαφορά, μπορεί το κλάσμα αυτό με την μικρότερη τέφρα να πελλετοποιηθεί. Η διάμετρος του κόσκινου που χρησιμοποιήθηκε είναι 2 mm.



Εικόνα 14: Αριστερά βρίσκεται το χονδρόκοκκο κλάσμα του FORBI, στη μέση το FORBI χωρίς κάποια επεξεργασία και δεξιά το λεπτόκοκκο κλάσμα του FORBI

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 14 το δείγμα χωρίζεται αριστερά στο κλάσμα του FORBI με διάμετρο $d \geq 2$ mm, ενώ δεξιά βρίσκεται το κλάσμα του FORBI που έχει διάμετρο $d \leq 2$ mm. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις 9/7/2019 και 10/7/2019 από FORBI που έχει παραχθεί το πρωί της 9/7/19.

Συλλέγονται από την πηγή τρία δείγματα FORBI. Ένα μέρος των τριών δειγμάτων χρησιμοποιείται για την εύρεση της υγρασίας σε υγρή βάση, της τέφρας σε υγρή βάση και της τέφρας σε ξηρή βάση για το FORBI. Το υπόλοιπο χρησιμοποιήθηκε για το κοσκίνισμα.

Το μέρος που δεν κοσκινίζεται χωρίζεται σε δύο μέρη και ένα μέρος χρησιμοποιείται, ώστε να υπολογιστεί η υγρασία σε υγρή βάση και το άλλο κομμάτι για τον υπολογισμό της τέφρας σε υγρή βάση. Υπολογιστικά βρίσκεται και το ποσοστό της τέφρας σε ξηρή βάση. Στη συνέχεια, ακολουθεί το κοσκίνισμα του υπόλοιπου μέρους του FORBI που δεν χρησιμοποιείται και γίνονται οι ίδιες μετρήσεις για το λεπτόκοκκο και χονδρόκοκκο κλάσμα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα 10:

Πίνακας 10: Αποτελέσματα μετρήσεων για τα δείγματα του FORBI

	FORBI	Χονδρόκοκκο κλάσμα FORBI	Λεπτόκοκκο κλάσμα FORBI
Υγρασία 1 (%), υγρή βάση	10,0	9,9	9,8
Υγρασία 2 (%), υγρή βάση	10,1	12,0	9,2
Υγρασία 3 (%), υγρή βάση	11,5	10,6	9,7
Μέση Υγρασία (%), υγρή βάση	10,6	10,8	9,6
Τέφρα 1 (%), υγρή βάση	6,7	7,0	8,3
Τέφρα 2 (%), υγρή βάση	7,7	7,3	9,1
Τέφρα 3 (%), υγρή βάση	8,2	6,6	9,3
Μέση τέφρα (%), υγρή βάση	7,5	7,0	8,9
Τέφρα 1 (%), ξηρή βάση	7,5	7,8	9,2
Τέφρα 2 (%), ξηρή βάση	8,6	8,3	10,1
Τέφρα 3 (%), ξηρή βάση	9,3	7,3	10,3
Μέση τέφρα (%), ξηρή βάση	8,4	7,8	9,8

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα, φαίνεται ότι η διαφορά δεν είναι αρκετά μεγάλη, για να χαρακτηριστεί το χονδρόκοκκο κλάσμα του FORBI κατηγορίας A από B όσον αφορά την τέφρα. Η τέφρα (στάχτη), για να θεωρηθεί το πέλλετ A κατηγορίας, πρέπει να είναι ≤ 6 w-% σε ξηρή βάση και για να κατηγοριοποιηθεί σε B κατηγορία πρέπει η τέφρα του να είναι ≤ 10 w-% σε ξηρή βάση. Τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά, ώστε να εξαχθεί ένα τέτοιο συμπέρασμα. Ωστόσο, έγινε φανερό ότι το λεπτόκοκκο δείγμα έχει μεγαλύτερη τέφρα από το χονδρόκοκκο δείγμα κατά μέσο όρο. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί επειδή η οργανική ύλη βρίσκεται στη βιομάζα σε μορφή πολυμερικών οργανικών αλυσίδων μεγάλου μεγέθους, ενώ η ανόργανη ύλη βρίσκεται και με τη μορφή μεμονωμένων ιόντων, αλάτων, μετάλλων κλπ.

4.4. Μείγμα FORBI με κλαδέματα και νερό

Για να ελεγχθεί τι επίδραση έχει στις ιδιότητες του πέλλετ η μίξη με άλλα υλικά γίνεται ανάμειξη στην τροφοδοσία με FORBI και κλαδέματα, καθώς και μια μίξη με νερό. Τα κλαδέματα προέρχονται από τις διαδικασίες καθαρισμού από τον Δήμο Χαλανδρίου και συλλέγονται από τα δέντρα του Δήμου σε πάρκα και δρόμους. Η προσθήκη νερού πραγματοποιείται για να ελεγχθεί η επίδραση αύξησης της υγρασίας του FORBI στις ιδιότητές του και αν αυτό αποκτά χαρακτηριστικά που το κρίνουν ακατάλληλο βάσει της νομοθεσίας.

Το FORBI που χρησιμοποιείται έχει παραχθεί στις 12/7/2017 πρωί και απόγευμα και η παραγωγή των πέλλετς με τα μείγματά του έχει γίνει στις 13/7/2017. Τα κλαδέματα χρησιμοποιούνται ως έχουν από

την αποψίλωση με τα τεχνικά μέσα του Δήμου. Σε περίπτωση που παρατηρούνται θετικά αποτελέσματα, θα ακολουθήσει τεμαχισμός με ειδικό εξοπλισμό για κοκκομετρία κλαδέματος, όσο πιο κοντά επιτρέπεται στις διαστάσεις του FORBI.

Τα κλαδέματα αναμείχθηκαν με το FORBI σε διάφορες αναλογίες, για να φανεί πόσο επηρεάζει η διαφορετική σύσταση FORBI και κλαδεμάτων τις ιδιότητες του παραγόμενου πέλλετ. Η ανάμιξη γίνεται αφού ζυγιστεί η κατάλληλη ποσότητα με ζυγό METTLER TOLEDO και στη συνέχεια ανακατεύεται χειρωνακτικά το μείγμα με ανάδευση σε ειδικό κάδο. Η δειγματοληψία γίνεται με τη μέθοδο του τετραμερισμού.

Η περιεκτικότητα της τροφοδοσίας προς τη συνολική μάζα για το FORBI με τα κλαδέματα είναι αντίστοιχα 7,6%, 17,2% και 48,0% ως προς τα κλαδέματα (μάζα κλαδεμάτων/συνολική μάζα*100%). Η τελική υγρασία που έφτασε το πέλλετ με την προσθήκη νερού είναι 15,3%.

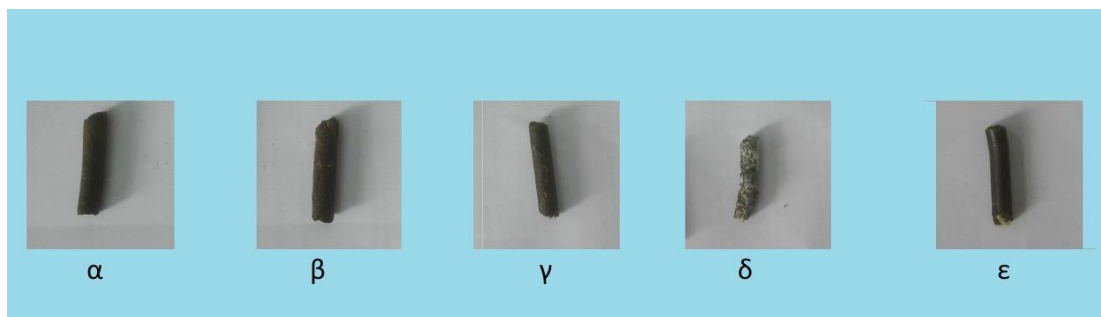
Πίνακας 11: Αποτελέσματα μετρήσεων των πέλλετς από FORBI αναμειγμένο με κλαδέματα και νερό

Τροφοδοσία	FORBI αναμειγμένο με νερό	FORBI	FORBI με κλαδέματα 7,6%	FORBI με κλαδέματα 17,2%	FORBI με κλαδέματα 48,0%			
Παράμετρος	Αποτέλεσμα	Αποτέλεσμα	Αποτέλεσμα	Αποτέλεσμα	Αποτέλεσμα	Μονάδα μέτρησης	Μέθοδος	LOQ
Υγρασία	15,3	9,2	9,9	8,8	9,1	w-% υγρή βάση	-	-
pH (10 % κ.β.υδατ. διαλ.)	4,8 (22,1 °C)	4,9 (22,3 °C)	5,2 (20,5 °C)	5,3 (20,7 °C)	5,6 (20,7 °C)	pH units	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στην EPA9045D	-
Ανωτέρα Θερμογόνος δύναμη	3463	4240	4128	4189	3990	kcal/kg	CEN 16023:2013	-
Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη	3150	3933	3826	3889	3691	kcal/kg		-
Πτητικά	74,8	75,7	72,9	72,4	66,8	% κ.β.	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στην EN 15402	0,1
Τέθρα (550 °C)	8,4	8,3	10,6	11,5	14,3	w-% ξηρή βάση		

Ιόντα Φθορίου	23,8	< 20,0	< 20,0	33,0	27,0	mg/kg	MERCK 1.00809	20,0
Χλώριο Cl	6520	5030	5250	4830	4630	mg / kg	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στην ΑΡΗΑ 4500 D- 1998	100
Θειικά ιόντα	4660	4330	4770	5240	4630	mg/kg	MERCK 1.14548	1000
Αρσενικό As	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	mg/kg	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στην ΕΡΑ 200.7	2,00
Κάδμιο Cd	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	mg/kg		2,00
Κοβάλτιο Co	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	mg/kg		2,00
Χρώμιο Cr	< 2,00	2,72	5,63	5,40	4,54	mg/kg		2,00
Χαλκός Cu	7,51	8,45	9,30	10,0	10,2	mg/kg		2,00
Υδράργυρος Hg	< 0,100	< 0,100	< 0,100	< 0,100	< 0,100	mg/kg		0,100
Κάλιο K	16300	18100	15100	15700	14300	mg/kg		40,0
Μαγγάνιο Mn	13,1	13,8	22,3	30,0	43,8	mg/kg		2,00
Νάτριο Na	2180	2480	2440	2570	2140	mg/kg		40,0
Νικέλιο Ni	< 2,00	< 2,00	2,48	3,40	3,64	mg/kg		2,00
Φώσφορος P	2460	2850	2820	2970	2550	mg/kg		10,0
Μόλυβδος Pb	< 2,00	< 2,00	< 2,00	2,70	3,48	mg/kg		2,00
Αντιμόνιο Sb	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	mg/kg		2,00
Θάλιο Tl	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	mg/kg		2,00
Βανάδιο V	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00	mg/kg		2,00
Ψευδάργυρος Zn	20,0	21,0	23,4	27,6	30,4	mg/kg		2,00
Αλουμίνιο Al	-	48,3	-	-	-	mg/kg		40,0
Σίδηρος Fe	-	193	-	-	-	mg kg	40,0	

Μαγνήσιο Mg	-	1480	-	-	-	mg/kg	20,0
-------------	---	------	---	---	---	-------	------

Καταρχάς, η ανεβασμένη υγρασία κάνει τα πέλλετς ακατάλληλα για αποθήκευση, καθώς, σε ίδιες συνθήκες αποθήκευσης με τα άλλα πέλλετς (κλειστό σακουλάκι από πολυαιθυλένιο της εταιρείας Αρωματα σε θερμοκρασία δωματίου), εμφανίστηκε στο πέλλετ αυξημένης υγρασίας παρουσία μύκητα. Οι εικόνες έχουν τραβηχθεί στις 29/9/2017 και τα πέλλετς έχουν παραχθεί και αποθηκευθεί στις 13/7/2017 (Εικόνα 15).



Εικόνα 15: α. Πέλλετ από FORBI και 7,6% κλαδέματα β. Πέλλετ από FORBI και 17,2% κλαδέματα γ. Πέλλετ από FORBI και 48,0% κλαδέματα δ. Πέλλετ από FORBI υγρασίας 15,3 % ε. Πέλλετ από FORBI

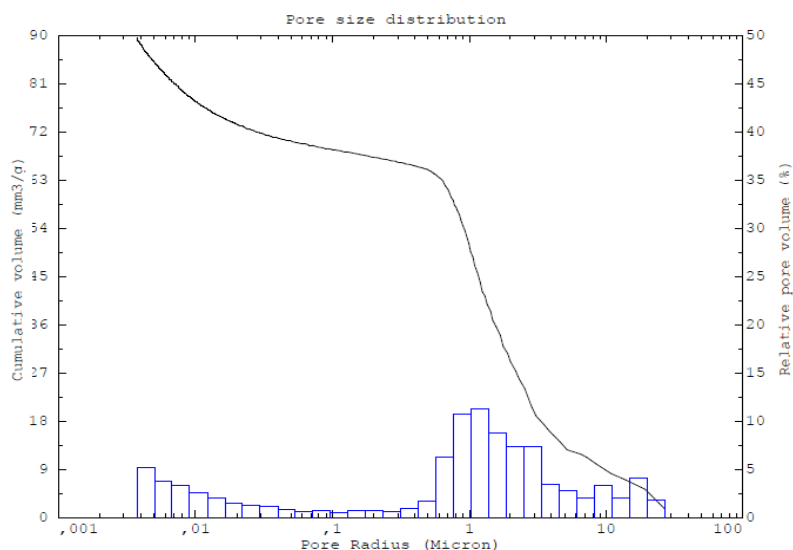
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα, είναι φανερό ότι, με την προσθήκη και την αύξηση της ποσότητας κλαδέματος, το pH αυξάνεται και από 4,9 για το πέλλετ από FORBI το pH φτάνει τα 5,6 για πέλλετ με περιεκτικότητα 48,0% σε κλαδέματα. Η υγρασία του πέλλετ είναι στα ίδια επίπεδα ανεξαρτήτως της προσθήκης κλαδέματος, ενώ η Ανωτέρα και Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη φαίνεται οριακά να μειώνεται. Παρόμοια, η πτητική ύλη μειώνεται με την προσθήκη κλαδέματος και η τέφρα μετά την καύση αυξάνεται. Τα ιόντα φθορίου αυξάνονται με την προσθήκη κλαδέματος. Η προσθήκη κλαδεμάτων αυξάνει την περιεκτικότητα σε Χρώμιο Cr, Χαλκό Cu, Μαγγάνιο Mn, Νικέλιο Ni, Μόλυβδο Pb και Ψευδάργυρο Zn. Αντιθέτως, μειώνεται η περιεκτικότητα σε Χλώριο Cl και Κάλιο K.

Σύμφωνα με το ISO 17225-6:2014, πρέπει τα πρόσθετα στην τροφοδοσία να είναι σε περιεκτικότητα ως προς μάζα <5%, άρα δεν εγκρίνονται σύμφωνα με την νομοθεσία/πρότυπο. Ωστόσο, γίνεται προφανές ότι το χλώριο δεν πρόκειται να πέσει σε περιεκτικότητα στα επίπεδα του $\leq 0,10\%$ ή $\leq 0,30\%$, καθώς με 48% περιεκτικότητα σε κλαδέματα η περιεκτικότητα σε χλώριο πέφτει στα 4630 mg/kg, δηλαδή 0,46%. Επομένως, σαν επιλογή θα πρέπει να απορριφθεί. Επίσης, η τέφρα αυξάνεται σημαντικά με την προσθήκη κλαδεμάτων ακόμα και στην περίπτωση των πέλλετς με 7,6% κλαδέματα ως προς τη συνολική μάζα. Συγκεκριμένα, το πέλλετ αυτό ξεπερνάει το 10% τέφρας ως προς τη συνολική μάζα, άρα μπορεί να κάνει τα πέλλετς ακατάλληλα για πώληση και καύση.

Οι υπόλοιπες αλλαγές που περιγράφονται παραπάνω δεν αλλάζουν σημαντικά το πέλλετ, ώστε να καταστεί ακατάλληλο για την αγορά (αύξηση περιεκτικότητας σε Χρώμιο Cr, Χαλκό Cu, Μαγγάνιο Mn, Νικέλιο Ni κλπ.). Επίσης, η αυξημένη υγρασία οδηγεί στη δημιουργία μύκητα και σε χαμηλή Κατωτέρα Θερμογόνο Δύναμη και καθιστά το πέλλετ ακατάλληλο για την αγορά.

4.5. Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας με τις μεθόδους BET και Ποροσιμετρίας Υδραργύρου

Η ειδική επιφάνεια με τη μέθοδο BET για το FORBI σε μορφή σκόνης μετρήθηκε στα 2,5314 m²/g. Το ίδιο δείγμα χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας με την μέθοδο BET και για τη Ποροσιμετρία Υδραργύρου. Τα αποτελέσματα της Ποροσιμετρίας Υδραργύρου σε πέλλετ από FORBI φαίνονται στο Διάγραμμα 1.



Διάγραμμα 1: Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων που προκύπτει από την καμπύλη διείσδυσης

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 1, η πλειοψηφία των πόρων έχει μέση διάμετρο από 0,5 μέχρι 3 Micron. Η κατανομή των πόρων ως προς το μέγεθος των ακτίνων τους μπορεί να υπολογιστεί από την καμπύλη διείσδυσης ορίζοντας τον όγκο $dV(r)$ σε πόρους με ακτίνες μεταξύ r και $r+dr$. Έτσι, με απλή διαφόριση της καμπύλης είσδυσης λαμβάνεται μια ογκομετρική κατανομή των πόρων ως προς τις ακτίνες τους. Το λογισμικό εξάγει τα παρακάτω αποτελέσματα:

Πίνακας 12: Αποτελέσματα από την ποροσιμετρία υδράργυρου για τα πέλλετς από FORBI

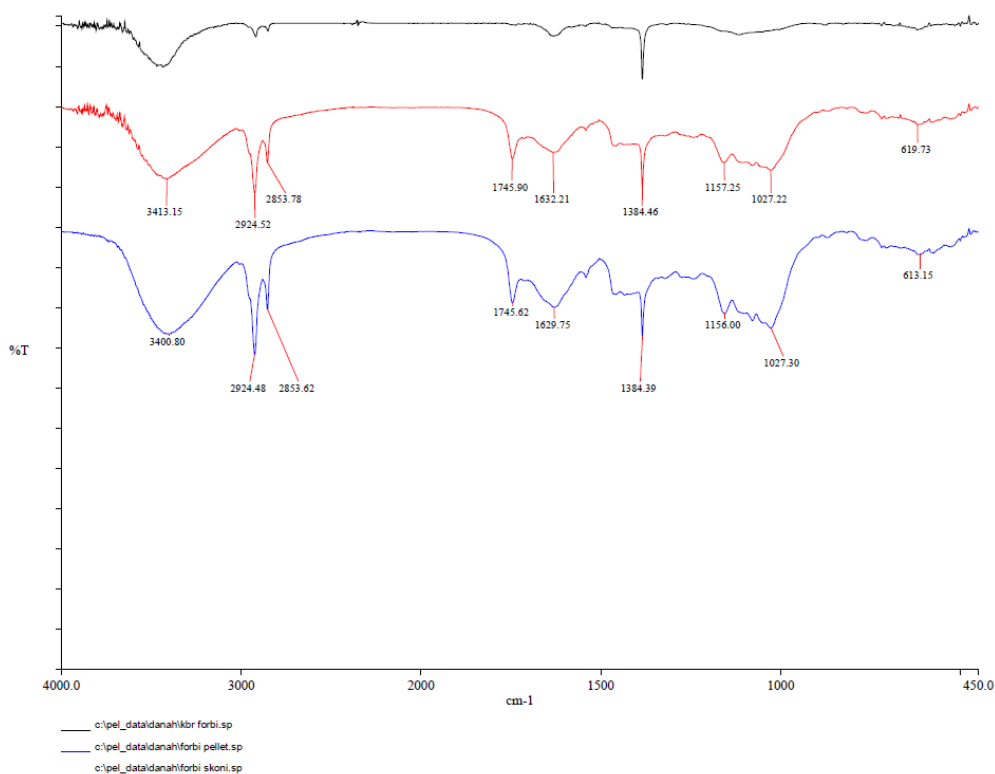
Ολικός ειδικός όγκος εισερχομένου υδραργύρου (mm ³ /g)	89,50
Ολική Ειδική Επιφάνεια πόρων (m ² /g)	5,291
Μέση ακτίνα πόρων (Micron)	1,199
Ολικό Ανοιχτό Πορώδες (%)	11,31
Φαινόμενη Πυκνότητα (g/cm ³)	1,264

Η νομοθεσία/πρότυπο ορίζει ότι η φαινόμενη πυκνότητα του πέλλετ πρέπει να είναι $\geq 600\text{kg/m}^3$. Άρα τα πέλλετ από FORBI βρίσκονται εντός των προδιαγραφών ($1,264\text{ g/cm}^3$ ή 1264 kg/m^3). Η ειδική επιφάνεια των πέλλετ από FORBI, η οποία μετρήθηκε με τη μέθοδο της ποροσιμετρίας υδραργύρου, υπολογίστηκε στα $5,291\text{ m}^2/\text{g}$.

Συγκρίνοντας τις παραπάνω μετρήσεις στο FORBI πριν και μετά την πελλετοποίηση, παρατηρείται πως η ειδική επιφάνεια έχει διπλασιαστεί κατά τη διεργασία παραγωγής των πέλλετ. Άρα, η πελλετοποίηση προκαλεί περαιτέρω θρυμματισμό στους κόκκους του FORBI, μειώνοντας τη μέση διάμετρό τους και πιθανόν αυξάνοντας τις εσωτερικές ρωγμές στη μάζα του υλικού. Η τιμή αυτή είναι αρκετά υψηλή σε σύγκριση και με αντίστοιχα πέλλετ από βιομάζα, όπως π.χ. από Άχυρα Σίτου ($1,470\text{ m}^2/\text{g}$) (Cheng *et al.*, 2018). Θεωρητικά, μικρότερο μέγεθος σωματιδίων με υψηλότερη ειδική επιφάνεια ενισχύει τη συνεκτικότητα των πέλλετ και βελτιώνει την καύση τους (Rezaei *et al.*, 2016).

4.6. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Στο Διάγραμμα 2 παρατίθενται τα αποτελέσματα της μέτρησης FT-IR:



Διάγραμμα 2: Φάσματα δισκίου KBr, FORBI σκόνη (κόκκινο) και FORBI Πέλλετ (μπλε)

Όπως παρατηρείται στο Διάγραμμα 2, το δισκίο KBr παρουσιάζει έναν χαρακτηριστικό θόρυβο που στην καμπύλη του FORBI και του πέλλετ εμφανίζεται με τον ίδιο τρόπο.

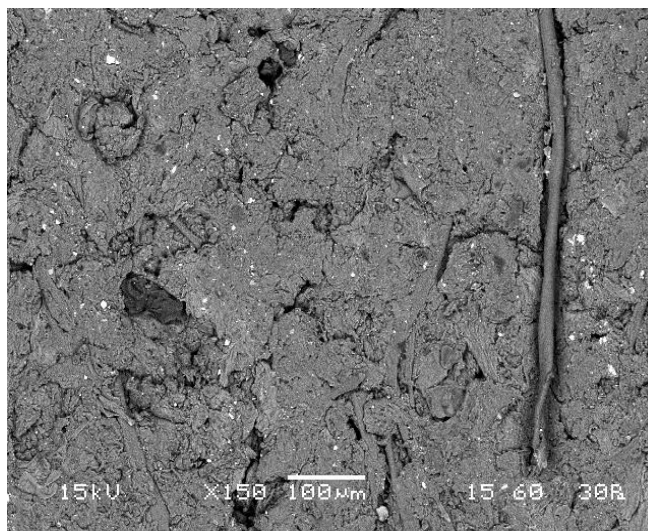
Αναλύοντας τα αποτελέσματα, παρατηρούνται οι φαρδιές κορυφές των 3413,15 (κόκκινο) και 3400,80 (μπλε), οι οποίες υποδεικνύουν δεσμούς O-H (stretching-διαμοριακοί δεσμοί). Αυτές οι κορυφές οφείλονται κυρίως στην υγρασία του δείγματος και πιθανόν σε αλκοόλες ή φαινόλες. Οι στενές και έντονες κορυφές 2924,52 (κόκκινο) και 2924,48 (μπλε) υποδεικνύουν δεσμό C-H (stretching) από αλκάνια ή δευτεριωμένα αλκάνια. Το ίδιο ισχύει για τις κορυφές 2853,78 (κόκκινο) και 2853,62 (μπλε), που αποτελούν πιθανόν ένα σύνολο αλκανίων ή δευτεριωμένων αλκανίων (stretching). Οι κορυφές 1745,90 (κόκκινο) και 1745,62 (μπλε) υποδηλώνουν δεσμό $C=O$ (stretching) από οξέα, εστέρες, δ-λακτόνη και κυκλοπεντανόνη. Παρομοίως, οι κορυφές 1632,21 (κόκκινο) και 1629,75 (μπλε) φανερώνουν δεσμό $C=C$ (stretching) από αλκένια και συζευγμένα αλκένια. (Οξένκιουν-Πετροπούλου, 2012)(*Chemistry Library*, 2019). Οι στενές κορυφές 1384,46 (κόκκινη) και 1384,39 (μπλε) μπορεί να οφείλονται σε δεσμό C-H (bending) σε αλκάνιο ή αλδεΐδη. Μια επιλογή θα ήταν δεσμός O-H (bending) από αλκοόλη, φαινόλη και καρβοξυλικό οξύ ή δεσμός S=O (stretching) από θειικό άλας. Επίσης, θα μπορούσε να είναι δεσμός C-F (stretching) από φθοριούχες ενώσεις (*ChemistryLibrary*, 2019).

Συγκρίνοντας τα φάσματα που έχουν ληφθεί (Διάγραμμα 2) από FORBI σκόνη (κόκκινο) και πέλλετς από FORBI (μπλε), μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η διαδικασία πελλετοποίησης δεν εμφανίζει επίδραση στη χημική σύνθεση της πρώτης ύλης, καθώς οι προκύπτουσες κορυφές είναι ταυτόσημες τόσο στην ένταση, όσο και στο εύρος. Μικρή διαφορά παρατηρείται στο ύψος των κορυφών 3413,15 (κόκκινο) και 3400,80 (μπλε) που οφείλονται το πιθανότερο στην ανομοιογένεια και όχι σε μεταβολή της υγρασίας μετά την πελλετοποίηση λόγω των υψηλών θερμοκρασιών. Υπάρχει η ένδειξη ότι το πέλλετ αποκτά μεγαλύτερη υγρασία μετά την πελλετοποίηση και κατά τη διάρκεια της ψύξης τους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, αλλά χρειάζεται διερεύνηση αυτή η υπόθεση.

4.7. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

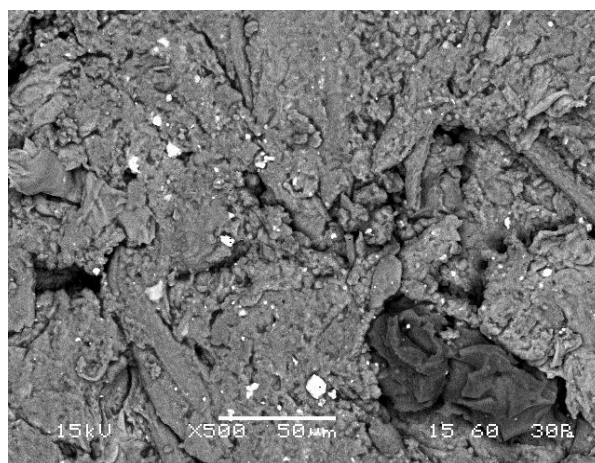
Οι πειραματικές συνθήκες εξέτασης των δειγμάτων περιλαμβάνουν τάση επιτάχυνσης 15-20 kV σε υψηλό κενό με σκοπό τη μέγιστη ανάλυση. Ο σκοπός των αναλύσεων με SEM είναι να εξεταστεί η ομοιογένεια του υλικού. Πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι πέλλετς με καλή ομοιογένεια έχουν αυξημένες μηχανικές αντοχές και μικρότερες απώλειες μάζας σε σύγκριση με πέλλετς με μεγάλη ανομοιογένεια.

Η ομοιογένεια ενός υλικού μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη ισχυρών δεσμών VanDerWaals και δεσμών υδρογόνου μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και των μορίων. Η εμφάνιση εκχυλισμάτων κατά την πελλετοποίηση μπορεί να προκαλέσει λίπανση, μειώνοντας έτσι την τριβή, προκαλώντας χαμηλότερη πίεση και θερμοκρασία. Η θερμοκρασία που εμφανίζεται κατά την πελλετοποίηση πρέπει να είναι κοντά στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης για τη ρευστοποίηση των οργανικών πολυμερών, ώστε κατά την ψύξη τους να εμφανιστεί μεγάλη ομοιογένεια. Η λιγνίνη έχει δείξει ότι είναι βασικό συστατικό που επιφέρει ομοιογενή μάζα μετά την πελλετοποίηση λόγω της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g (θερμοπλαστική συμπεριφορά) και των διαμοριακών δεσμών μεταξύ σωματιδίων και πολυμερικών αλυσίδων λιγνίνης (Castellano *et al.*, 2015). Γίνεται σύγκριση της δομής της εξωτερικής επιφάνειας των πέλλετς που δέχθηκε έντονες τριβές με άμεση επαφή με τη μήτρα πελλετοποίησης και της εσωτερικής επιφάνειας των πέλλετς, για να διεξαχθούν τα παρακάτω αποτελέσματα.



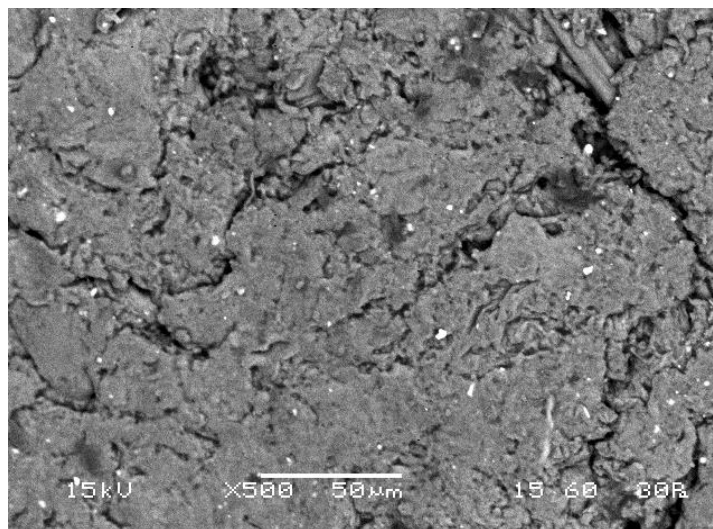
Εικόνα 16: Φωτογραφία δείγματος σε μεγέθυνση x150, με έντονη ομοιογένεια και συγκόλληση κόκκων με διαφορετική ανάλυση που δείχνει την παρουσία αλάτων

Στην Εικόνα 16 παρουσιάζεται ένα τμήμα της εξωτερικής επιφάνειας των πέλλετς, όπου παρατηρείται ομοιογένεια στην κύρια μάζα του υλικού που υποδηλώνει καλή συγκόλληση κόκκων και συνεπώς βελτιωμένη μηχανική αντοχή (Castellano *et al.*, 2015). Παρατηρούνται επίσης μικρές ίνες που μπορεί να προέρχονται από φρούτα και λαχανικά, τα οποία δεν έχουν πάρει μορφή κόκκων, ούτε από την ξήρανση ούτε μετά την πελλετοποίηση. Ανάμεσα σε αυτές τις ίνες συγκολλούνται οι κόκκοι του FORBI και εμφανίζονται πίσω από αυτές ρωγμές, οι οποίες ποικίλλουν ως προς το βάθος τους. Συνεπώς, η παρουσία των ινών πιθανόν μειώνει την μηχανική αντοχή του υλικού.



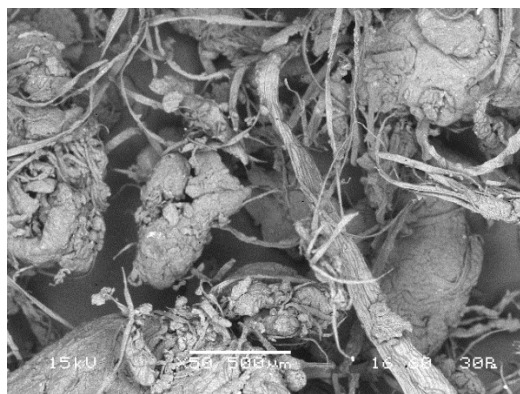
Εικόνα 17: Φωτογραφία δείγματος σε μεγέθυνση x500 όπου διαφαίνεται η παρουσία περισσότερων αλάτων και ανομοιογενών υλικών διαφορετικού χρώματος και σύστασης

Η Εικόνα 17 αποτελεί μεγέθυνση της Εικόνας 16. Στην Εικόνα 17 γίνεται εμφανέστερη η παρουσία κόκκων άλατος, καθώς παρατηρούνται εντονότερα τα ετερογενή κομμάτια του FORBI, το οποίο μετά την ξήρανση και την πελλετοποίηση δεν εμφάνισε τη δομή κόκκων σαν αυτή της κύριας μάζας του FORBI.



Εικόνα 18: Φωτογραφία δείγματος σε μεγέθυνση x500 με μεγαλύτερη ομοιογένεια

Η Εικόνα 18 έχει την ίδια μεγέθυνση με την Εικόνα 17 και απεικονίζει μια διαφορετική επιφάνεια της Εικόνας 16. Σε αυτό το τμήμα της επιφάνειας διακρίνεται μεγαλύτερη ομοιογένεια και λιγότερα ετερογενή κομμάτια. Στη μάζα του πέλλετ φαίνονται μικροί κόκκοι άλατος και ρωγμές.



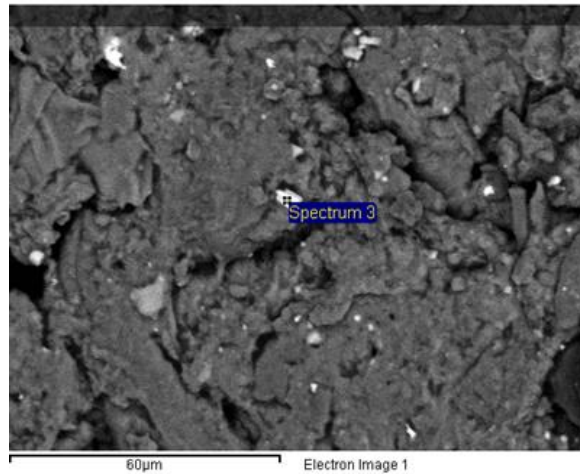
Εικόνα 19: Φωτογραφία δείγματος σε μεγέθυνση x50



Εικόνα 20: Φωτογραφία δείγματος σε μεγέθυνση x100

Στις Εικόνες 19 και 20 παρουσιάζονται εικόνες από την εσωτερική δομή του πέλλετ. Συγκρίνοντας την εσωτερική δομή του πέλλετ με την εξωτερική του επιφάνεια (Εικόνα 16) εμφανίζεται έντονη ανομοιογένεια-ένδειξη μικρής μηχανικής αντοχής (Castellano *et al.*, 2015). Σημαντική ποσότητα της μάζας του FORBI αποτελείται από φυτικές ίνες, οι οποίες έχουν διατηρήσει τη μορφή τους ακόμα και μετά την ξήρανση. Οι ίνες αυτές περιτριγυρίζονται από την κοκκοποιημένη μάζα του FORBI ενώ ξεκινούν πολλές ρωγμές κοντά στην περιοχή που συνδέονται με τα συσσωματώματα κόκκων.

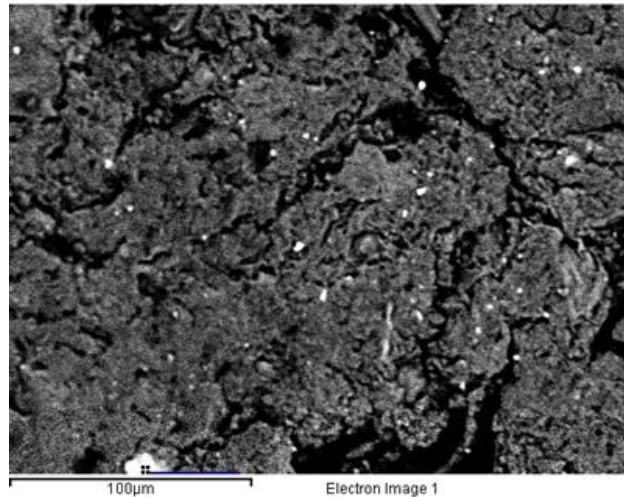
4.8. Ανάλυση με δέσμες ηλεκτρονίων EDS



Εικόνα 21: Ανάλυση με EDS στο επιλεγμένο σημείο της μάζας πέλλετ από FORBI

Πίνακας 13: Αποτελέσματα ανάλυσης με δέσμη ηλεκτρονίων

Συστατικό	Βάρος %	Ατομικό %
O	62,95	80,37
Cl	8,27	4,77
K	15,71	8.21
Ca	13,07	6,66
Συνολικά	100,00	-



Εικόνα 22: Ανάλυση με EDS στο επιλεγμένο σημείο της μάζας πέλλετ από FORBI

Πίνακας 14: Αποτελέσματα ανάλυσης με δέσμη ηλεκτρονίων

Element	Βάρος %	Ατομικό %
O	40,63	60,81
Na	1,31	1,36
P	17,44	13,48
K	4,93	3,02
Ca	35,69	21,32
Συνολικά	100,00	-

Όπως φαίνεται και στις αναλύσεις του EDS, οι λευκοί κόκκοι αποτελούνται από Οξυγόνο O, Νάτριο Na, Φώσφορο P, Κάλιο K, Ασβέστιο Ca και Χλώριο Cl που είναι συνηθισμένα συστατικά στοιχεία στο φαγητό.

4.9. Τεστ καύσης πέλλετς

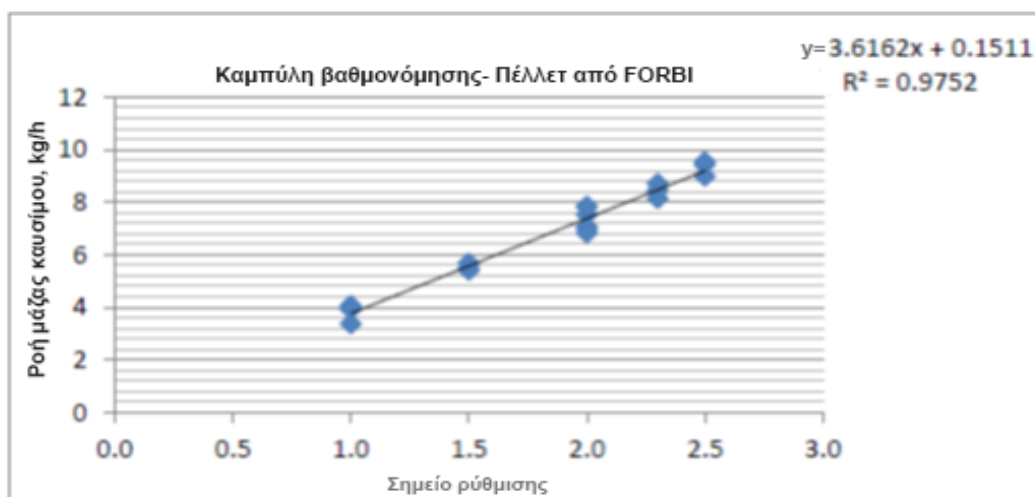
Για τη μελέτη της καύσης των πέλλετς από FORBI αρχικά έγινε χημική ανάλυση δύο αντιπροσωπευτικών δειγμάτων. Το πρώτο δείγμα αναλύθηκε πριν τη χρήση του καυστήρα και το δεύτερο δείγμα μετά την ολοκλήρωση του τεστ. Η χημική ανάλυση περιλαμβάνει την εύρεση παραμέτρων, όπως η Υγρασία, η Τέφρα, η περιεκτικότητα σε C,H,O,N,S και Cl καθώς και η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη ΑΘΔ (Gross Calorific Value) και η Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη ΚΘΔ (Net Calorific Value). Οι αναλύσεις φαίνονται στον Πίνακα 15:

Πίνακας 15: Αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων καυσίμου FORBI, ξ.β. (ξηρή βάση), υ.β. (υγρή βάση)

				Κριτήρια EN ISO 17225-6:2014
		Πριν το Τεστ (1)	Μετά το Τεστ (2)	Κατηγορίας B
Υγρασία	w-% υ.β.	18,8	14,9	≤15,0
Περιεκτικότητα σε Τέφρα	w-% ξ.β.	9,1	8,3	≤10,0
Πτητικά	w-% ξ.β.	76,4	75,9	-
Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη	MJ/kg	13,97	14,83	≥14,5
Άνθρακας C	w-% ξ.β.	47,17	47,35	-
Υδρογόνο H	w-% ξ.β.	5,99	6,57	-
Άζωτο N	w-% ξ.β.	1,17	1,37	≤2,0
Οξυγόνο O	w-% ξ.β.	35,66	35,52	-
Θείο S	w-% ξ.β.	0,18	0,20	≤0,30
Χλώριο Cl	w-% ξ.β.	0,71	0,68	≤0,30

Το δείγμα προς εξέταση μετά το Τεστ (2) προκύπτει από υποσυμπιεσμένα δείγματα κατά τη διάρκεια της καύσης. Κάθε δείγμα (συνολικά 6) εξάγεται από κάθε παρτίδα ανατροφοδότησης καυσίμου. Συνεπώς, αυτή η ανάλυση γίνεται κατά τη διάρκεια της αξιολόγησης των αποτελεσμάτων και του υπολογισμού της διατυπωμένης αποτελεσματικότητας. Είναι φανερό ότι η καύση δεν έχει επιτύχει, καθώς η μάζα που μετρείται μετά το τεστ έχει περίπου την ίδια Κατωτέρα Θερμογόνο Δύναμη με τα πέλλετς πριν την καύση.

Η ακριβής βαθμονόμηση του καυσίμου αποτελεί προϋπόθεση πριν από οποιαδήποτε πειραματική δοκιμή. Ο ρυθμός ροής μάζας του καυσίμου βιομάζας υπολογίζεται σε συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας του κινητήρα αρίδας. Στο Διάγραμμα 3 εμφανίζεται η συσχέτιση του σημείου ρύθμισης του κοχλία σε sec ανά 7,5 δευτερόλεπτα ολικού κύκλου και ο χρόνος με την παροχή μάζας καυσίμου σε kg/h. Ως εκ τούτου, το σημείο ρύθμισης επιλέγεται ως 2,0 sec ανά συνολικό χρόνο κύκλου 7,5 δευτερολέπτων. Ο αναμενόμενος ρυθμός ροής μάζας και ισχύς F.I. NHV είναι 7,4 kg/h και 30,47 kW αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3: Συσχέτιση του σημείου ρύθμισης του κοχλία σε δευτερόλεπτα ανά συνολικό χρόνο κύκλου 7,5 δευτερολέπτων με ρυθμό ροής μάζας καυσίμου σε kg/h

Στην συνέχεια, ακολούθησαν οι μετρήσεις της ενεργειακής απόδοσης και της εκπομπής αερίων καύσης. Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι περιβαλλοντικές μετρήσεις και ο υπολογισμός της απόδοσης, ένας καυστήρας πέλλετ (biomass pellet boiler) εγκαταστάθηκε και χρησιμοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Laboratory of Steam Boilers and Thermal Plants of the National Technical University of Athens-NTUA / LSBTP)

Η Ονομαστική Θερμική Ισχύς / Nominal Heat Output ανέρχεται στις 28 kW. Η Θερμική Απόδοση (σύμφωνα με τον κατασκευαστή) ανέρχεται στο 80% κατά τη διάρκεια της λειτουργίας με EN ISO 17225-2 "Solid biofuels – Fuel specifications and classes Part 2: Graded wood pellets". Ο λέβητας βασίζεται σε τεχνολογία καύσης κάτω από την τροφοδοσία (underfeed stoker combustion) σε σταθερή σχάρα (με απαιτήσεις για χειροκίνητη αποσύνδεση της σχάρας). Ο αέρας καύσης τροφοδοτείται μέσω της σχάρας (πρωτογενής αέρας) και της άνω κλίνης καυσίμου στον κύριο θάλαμο καύσης (δευτερεύων αέρας). Ο έλεγχος της διαδικασίας πρέπει να πραγματοποιείται χειροκίνητα. Ο λέβητας είναι σχεδιασμένος για την καύση ξύλινων πέλλετς EN ISO 17225-2 κλάσης 1. Ωστόσο, έχει ήδη δοκιμαστεί από τον κατασκευαστή με καύσιμα που είχαν υψηλή τέφρα. Γενικά, ο σχεδιασμός του λέβητα είναι αρκετά απλός. Ο κατασκευαστής υποστηρίζει ότι ο καυστήρας συμμορφώνεται με τις απαιτήσεις της κλάσης 3 σύμφωνα με την EN 303-5 E2:2012: "Λέβητες θέρμανσης για στερεά καύσιμα με χειροκίνητη και αυτόματη καύση", με Ονομαστική Θερμική Ισχύ 500 kW.

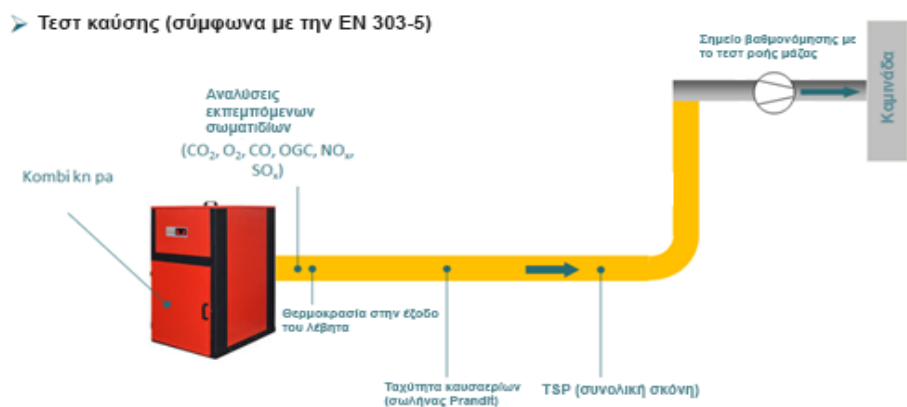
Στον Πίνακα 16 συνοψίζονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά του λέβητα βιομάζας Kombi KN / PA 15 / 30.

Πίνακας 16: Τεχνικά χαρακτηριστικά του καυστήρα βιομάζας

Λέβητας Kombi για βιομάζα		
		Τύπος: KN / PA 15 / 30
Ονομαστική Θερμική Ισχύς	kW	28
Θερμική Απόδοση	%	80
Διαστάσεις (μήκος/ύψος/πλάτος)	mm	820 x 2200 x 1200
Βάρος	kg	225
Διάμετρος σύνδεσης καπνοδόχου	mm	180
Τροφοδοσία καυσίμου στον χώρο καύσης	-	Από κάτω
Τεχνολογία σχάρας	-	Σταθερή Σχάρα
Καθαρισμός της σχάρας	-	Χειροκίνητα
Καθαρισμός λέβητα	-	Χειροκίνητα

Σύστημα ελέγχου	-	Χειροκίνητα
Πιστοποίηση σύμφωνα με το EN 303-5	-	3

Στην Εικόνα 23 περιγράφονται τα βασικά σημεία της διάταξης για υπολογισμούς και μετρήσεις.



Εικόνα 23: Σχηματική περιγραφή της διάταξης και των σημείων μέτρησης των εκπομπών αερίου

Διεξήχθη μία μόνο δοκιμή καύσης πέλλετς των FORBI. Το στερεό καύσιμο καίγεται σε έναν μικρής κλίμακας καυστήρα πέλλετ και τα αποτελέσματα αξιολογούνται σε σχέση με την EN303-5.



Εικόνα 24: Πειραματική διάταξη καύσης των πέλλετς

Η δοκιμή πληροί τις απαιτήσεις που καθορίζονται στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN 303.05 E2: 2012. Ο Πίνακας 3, που έχει καταγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, αναφέρεται στα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν.

Οι οριακές τιμές εκπομπών ορίζονται σύμφωνα με το πρότυπο EN 303-5: 2012 "Μέρος 2: Οι λέβητες θέρμανσης για στερεά καύσιμα, χειροκίνητα και αυτόματα εφοδιασμένα, ονομαστικής θερμικής ισχύος έως 500 kW - Ορολογία, απαιτήσεις, δοκιμές και σήμανση" και παρουσιάζονται στον Πίνακα 17. Οι ελάχιστες απαιτήσεις που πρέπει να πληροί ο λέβητας είναι εκείνες της κλάσης 3. Από το 2020 θα εφαρμοστεί ακόμη αυστηρότερη πολιτική, επιτρέποντας μόνο τους λέβητες που συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις της κλάσης 5.

Πίνακας 17: Όρια εκπομπών σε λέβητες θέρμανσης για στερεά καύσιμα. Η τροφοδοσία καυσίμου γίνεται χειροκίνητα ή αυτόματα.

Stoking	Fuel	Nominal heat output kW	Emission limits									
			CO			OGC			Dust			
			class 3	class 4	class 5	class 3	class 4	class 5	class 3 ^b	class 4	Class 5	
manual	biogenic	≤ 50	5 000	1200	700	150	50	30	150	75	60	
		> 50 ≤ 150	2 500			100			150			
		>150 ≤ 500	1 200			100			150			
	fossil	≤ 50	5 000			150			125			
		> 50 ≤ 150	2 500			100			125			
		>150 ≤ 500	1 200			100			125			
	automatic	biogenic	≤ 50	3 000	1000	500	100	30	20	150	60	40
			> 50 ≤ 150	2 500			80			150		
			>150 ≤ 500	1 200			80			150		
fossil		≤ 50	3 000			100			125			
		> 50 ≤ 150	2 500			80			125			
		>150 ≤ 500	1 200			80			125			

NOTE 1 The dust values in this Table are based on the experience of the gravimetric filter method. The method used needs to be referred to in the test report. The particulate matter emission measured according to this European Standard does not include condensable organic compounds which may form additional particulate matter when the flue gas is mixed with ambient air. The values are therefore not directly comparable with values measured by dilution tunnel methods. Neither can they be directly translated into ambient air particulate concentrations.

NOTE 2 Additional test methods and emission limits which apply in some countries are given in the A-Deviations in Annex C.

^a Referred to dry exit flue gas, 0 °C, 1013 mbar.

^b Boilers of class 3 for type E-fuels according to 1.2.1 or e-fuels according to 1.2.3 in this Table and marked with the classification E-fuels and e-fuels do not need to fulfil the requirements for the dust emissions. The actual value shall be stated in the technical documentation and shall not exceed 200 mg/m³ at 10 % O₂.

Με κίτρινο χρώμα σημειώνονται οι απαιτήσεις για τον λέβητα βιομάζας Kombi KN / PA 15 / 30.

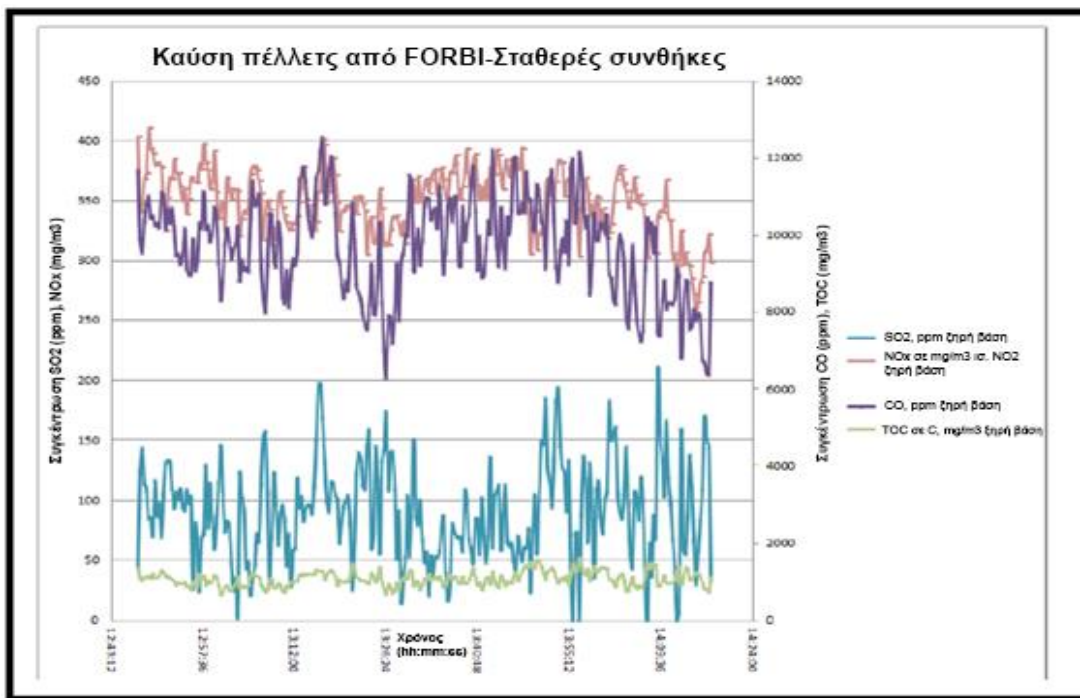
Στον Πίνακα 18 αναφέρονται οι μέσες τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων, η απόδοση και οι εκπομπές καυσαερίων που καταγράφηκαν κατά την διάρκεια της πειραματικής δοκιμής.

Πίνακας 18: Θερμοδυναμικές παράμετροι, αποτελεσματικότητα και αποτελέσματα ροής αερίων εκπομπών

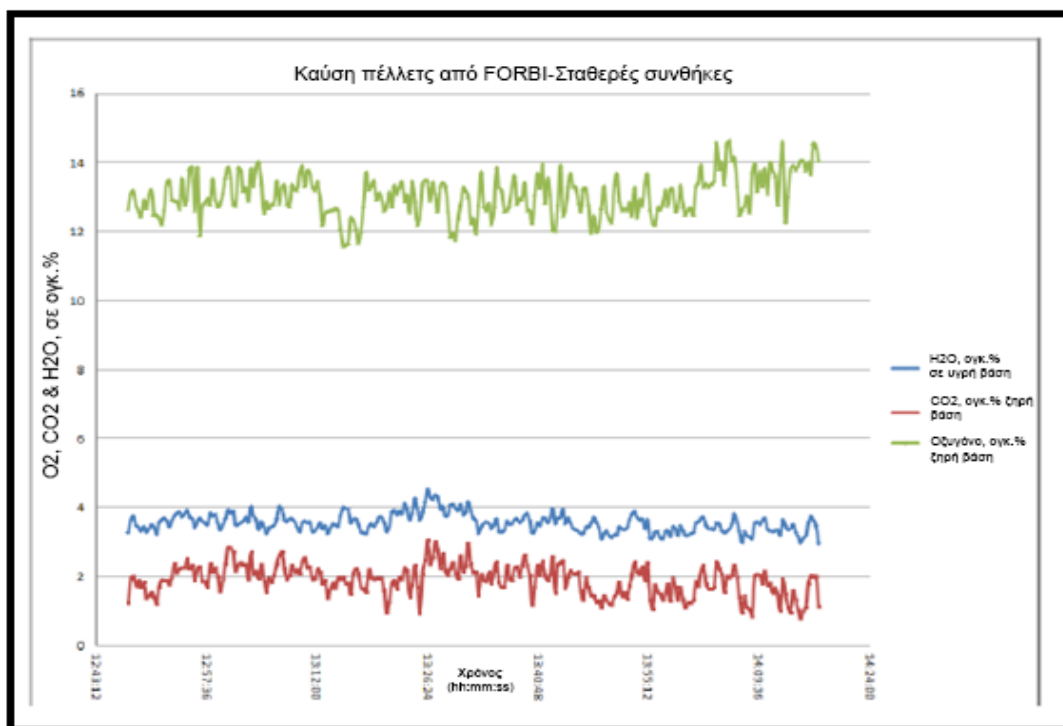
	Μονάδα μέτρησης	Ποσό
Διάρκεια της δοκιμής με κατανάλωση καυσίμου	hh:mm:ss	5:11:10
Διάρκεια σταθερής κατανάλωσης καυσίμου	hh:mm:ss	1:30:00
Βάρος καταναλώμενου καυσίμου	kg	37,576
Μέσος ρυθμός τροφοδοσίας καυσίμου	kg/h	7,246
Μέσος ρυθμός τροφοδοσίας καυσίμου σε συνθήκες σταθερής κατάστασης	kg/h	7,844
Παροχή κρύου νερού	kg/h	197,32
T _V : Θερμοκρασία νερού εξόδου του λέβητα	°C	71,6
T _R : Θερμοκρασία νερού εισόδου του λέβητα	°C	53,8
T _E : Θερμοκρασία ψυχρού νερού	°C	19,9
T _L : Θερμοκρασία αέρα	°C	17,5
T _B : Θερμοκρασία καυσαερίων	°C	207,4

Σχετική υγρασία δωματίου	Vol %	-
Βαρομετρική πίεση	mbar	997
Εισερχόμενη θερμική ισχύς	kW	32,298
Χρήσιμη Θερμική Ισχύς	kW	11,918
Άμεση απόδοση	%	36,9
Ταξινόμηση απόδοσης σύμφωνα με το Διάγραμμα 10 του ΕΛΟΤ EN 303.05/2010. $\eta_k=67+6\log Q_N$, όπου: Q_N είναι η χρήσιμη θερμική ονομαστική ισχύς kW	%	Όριο: 73,5
Εκπομπές καυσαερίων		
	Μονάδα μέτρησης	Ποσό
Συγκέντρωση O_2	Vol %	13,04
Συγκέντρωση CO_2	Vol %	1,89
Συγκέντρωση CO, σε 10% ογκ. O_2	mg/Nm ³	10714,0
Συγκέντρωση NOx (ισοδ. με NO_2), σε 10% ογκ. O_2	mg/Nm ³	483,9
Συγκέντρωση SO_2 , σε 10% ογκ. O_2	mg/Nm ³	43,7
Ενώσεις Ολικού Οργανικού Αέριου Άνθρακα (ισοδύναμο C_3H_8) σε 10% ογκ. O_2	mg/Nm ³	2006,4
Ισοκινητικό κριτήριο	$0,95 \leq \leq 1,15$	1,002

Τα αποτελέσματα ως προς τις εκπομπές σωματιδίων φαίνονται στα Διαγράμματα 4 και 5. Οι χρονικές στιγμές που ακολούθησε η καταγραφή των υπολογισμών αυτών φαίνονται στον οριζόντιο άξονα και η ποσότητα ανά δεδομένο όγκο των σωματιδίων φαίνεται στους κάθετους άξονες.



Διάγραμμα 4: Διακύμανση των συγκεντρώσεων SO_2 , NO_x , CO , TOC (Ολικός Οργανικός Άνθρακας) κατά την διάρκεια σταθερής κατάστασης



Διάγραμμα 5: Διακύμανση των συγκεντρώσεων H_2O , CO_2 , O_2 κατά τη διάρκεια σταθερής κατάστασης

Οι ενεργειακές και περιβαλλοντικές επιδόσεις του πέλλετ από FORBI σαν εναλλακτικό καύσιμο χαρακτηρίζονται φτωχές. Αυτή η υπόθεση βασίζεται στον Πίνακα 17, ο οποίος δείχνει τα ποσοτικά όρια εκπομπών σύμφωνα με τις Ευρωπαϊκές Οδηγίες. Η παρούσα οδηγία (Οδηγία 2009/125 / ΕΚ) θεσπίζει ένα πλαίσιο για τον καθορισμό υποχρεωτικών οικολογικών απαιτήσεων για προϊόντα στον χώρο της ενέργειας σε όλες τις 28 χώρες της Ε.Ε. Ο κανονισμός (ΕΕ) 2015/1189 της 21^{ης} Ιουλίου 2015 για την εφαρμογή της οδηγίας 2009/125/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου και της Επιτροπής, όσον αφορά τις απαιτήσεις του οικολογικού σχεδιασμού (Ecodesign requirements) για τοπικούς καυστήρες θέρμανσης στερεών

καυσίμων, περιλαμβάνει όρια εκπομπών. Ο κανονισμός αυτός θα είναι υποχρεωτικός το 2020 και τα όρια αυτά πρέπει να τηρούνται. Η συγκεκριμένη οδηγία δεν εφαρμόζεται κανονικά σε μη ξυλώδη βιομάζα, αν και χρησιμοποιείται και σε άλλες κατηγορίες (π.χ. καύση βιομάζας από κουκούτσια ελιάς ή olive stones). Παρόλα αυτά, η οδηγία αυτή χρησιμοποιήθηκε σαν σημείο αναφοράς. Τα αρνητικά αποτελέσματα αποδίδονται κυρίως στην υψηλή υγρασία του καυσίμου πριν την καύση από τους υπεύθυνους του εργαστηρίου.

Στον Πίνακα 19 καταγράφεται η μέση τιμή της συγκέντρωσης των σωματιδίων που υπολογίστηκε κατά την πειραματική δοκιμή και τα απαραίτητα όρια που ορίζει ο κανονισμός (ΕΕ) 2015/1189.

Πίνακας 19: Εκπομπές που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια της καύσης των FORBI-πέλλετς και σύγκριση με τις οριακές τιμές της νομοθεσίας

	Αποτελέσματα Δοκιμής	Οικολογικές απαιτήσεις
CO [mg/Nm ³] Μέση Τιμή	10714,0	500
NO _x [mg/Nm ³] Μέση τιμή	483,9	200
OGC [mg/Nm ³] Μέση Τιμή	1481,0	20
TSP [mg/Nm ³] Μέση Τιμή	2006,4	40

Οι εκπομπές μετρήθηκαν με ξηρή ροή αερίου στους 10 vol% O₂ όπου OGC: Αέρια Οργανικά Συστατικά, NO_x (υπολογίζεται ως NO₂), TSP: Ολικά αιωρούμενα σωματίδια = Ολική σκόνη.

Πρέπει να σημειωθεί ότι για την εκκίνηση του καυστήρα (φάση ανάφλεξης) ήταν αδύνατο να ξεκινήσει φωτιά με τα πέλλετς από FORBI. Γι' αυτό, χρησιμοποιήθηκαν κατά την έναρξη της φλόγας κλαδέματα από δέντρα ελιάς κατά τα πρώτα στάδια της ανάφλεξης και της σταθεροποίησης της φλόγας. Το βασικό αίτιο αυτού του προβλήματος είναι η υψηλή υγρασία των πέλλετς. Ωστόσο, δεν παρουσιάστηκε άλλο πρόβλημα όσον αφορά το σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου, την εναπόθεση της τέφρας στον κύριο και δευτερεύοντα θάλαμο καύσης, και την εμφάνιση τήξης ή μετάλλαξης τέφρας.

5 Οικονομική αξιολόγηση εγκατάστασης μονάδας παραγωγής πέλλετ

Για την Ανάλυση του Κόστους Ζωής της παραγωγής των πέλλετς από FORBI χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από την τεχνοοικονομική μελέτη που επισυνάπτεται (Jara *et al.*, 2017). Το FORBI που βγαίνει από τον ξηραντήρα περνάει από ένα σύστημα επεξεργασίας το οποίο περιλαμβάνει:

- Σύστημα Τροφοδοσίας
- Σφυρόμυλο
- Πελλετοποιητή
- Σύστημα Ψύξης και Ανακύκλωσης
- Αποθηκευτικό κάδο
- Χώρο Συσκευασίας

Ο ξηραντήρας παράγει 2000 kg FORBI την ημέρα. Η παραγωγή για 5,09 kg πέλλετς διήρκησε 157 δευτερόλεπτα, δηλαδή 2,6 λεπτά. Θεωρώντας ότι το σύστημα ανακύκλωσης δεν έχει καμία απώλεια μάζας και ότι όλη η ποσότητα FORBI γίνεται πέλλετς, τότε, με αναγωγή στον χρόνο, τα 2000 kg πέλλετς χρειάζονται 17,14 ώρες λειτουργίας της μονάδας. Γίνεται, επομένως, υπόθεση ότι, με τον εξοπλισμό που αναφέρθηκε, με 2 εργάτες που θα δουλεύουν 8 ώρες ο καθένας την ημέρα (2 βάρδιες την ημέρα), θα ολοκληρώνεται με επιτυχία η παραγωγή 2000 kg πέλλετς, με πρώτη ύλη το FORBI που παράγεται στον ξηραντήρα.

Με τη βοήθεια της τεχνοοικονομικής μελέτης που αναφέρθηκε, (Jara *et al.*, 2017) το κόστος επένδυσης για μια μονάδα παράγωγης 1 τόνου την ώρα φαίνεται στον Πίνακα 20:

Πίνακας 20: Κόστος αγοράς και εγκατάστασης του εξοπλισμού της βιομηχανικής μονάδας σε Δολάρια (\$)

Εξοπλισμός	Κόστος επένδυσης(\$)
Σφυρόμυλος	8788
Πελλετοποιητής	53013
Σύστημα Ψύξης και Ανακύκλωσης	4688
Χώρος Συσκευασίας	10250
Αποθηκευτικός κάδος	3063
Περιφερειακός εξοπλισμός	33763
Συνολικά	113565

Με μετατροπή των χρηματικών ποσών αυτών σε ευρώ, (1\$=0,90€ Aug 27,2019, 7:33) τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 21:

Πίνακας 21: Κόστος αγοράς και εγκατάστασης του εξοπλισμού της βιομηχανικής μονάδας σε Ευρώ (€)

Εξοπλισμός	Κόστος επένδυσης (€)
Σφυρόμυλος	7909,20
Πελλετοποιητής	47711,70
Σύστημα Ψύξης και Ανακύκλωσης	4219,20
Χώρος Συσκευασίας	9225,00
Αποθηκευτικός κάδος	2756,70
Περιφερειακός εξοπλισμός	30386,70
Συνολικά	102208,50

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των μηχανημάτων και οι συντελεστές για το κόστος συντήρησής τους παρουσιάζονται στο Πίνακα 22:

Πίνακας 22: Πίνακας χαρακτηριστικών εξοπλισμού, προδιαγραφών και ποσοστού κόστους συντήρησης

Εξοπλισμός	Τύπος και χωρητικότητα	Απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια kW	Κόστος λειτουργίας και συντήρησης %
Σφυρόμυλος	Τύπος καλουπιού δαχτυλίδι, 1 τόνο/ώρα	30	15
Πελλετοποιητής	Τύπος καλουπιού δαχτυλίδι, 1 τόνο/ώρα	90	15
Ψύκτης/Οθόνη + Σύστημα Ανακύκλωσης	Μετρητής ροής	6	15
Χώρος Συσκευασίας	Αυτόματη ραφή και ζύγισμα συσκευασιών	6	10
Αποθηκευτικός Κάδος	Τύπος σιλό	0	1
Περιφερειακός εξοπλισμός	-	12	1

Για τα δεδομένα του Δήμου, χρειάζεται να γίνουν προσαρμογές στη δυναμικότητα της εγκατάστασης. Είναι εφικτό με τη βοήθεια της παρακάτω εξίσωσης να υπολογιστεί το κόστος για τη δυναμικότητα της μονάδας στον Δήμο.

$$C_E = C_B \left(\frac{Q}{Q_B} \right)^M$$

όπου:

- C_E = κόστος εξοπλισμού με χωρητικότητα Q
- C_B = γνωστό κόστος βάσης για εξοπλισμό χωρητικότητας Q_B
- M = συντελεστής ανάλογα με τον τύπο του εξοπλισμού

Οι συντελεστές M που καταγράφονται στον Πίνακα 23 είναι σύμφωνα με την βιβλιογραφία που επισυνάπτεται:

Πίνακας 23: Απαραίτητος εξοπλισμός και συντελεστές υπολογισμού κόστους εξοπλισμού για διαφορετική παροχή

Εξοπλισμός	Συντελεστής M
Σφυρόμυλος	0,85(Whitesides, 2012)
Πελλετοποιητής	0,6(Whitesides, 2012)
Ψύκτης/ Σύστημα Ανακύκλωσης και Σούρωσης	0,91(Smith, 2005)
Χώρος Συσκευασίας	1,7(Smith, 2005)
Αποθηκευτικός Κάδος	0,53(Smith, 2005)
Περιφερειακός εξοπλισμός	0,6(Whitesides, 2012)

Για τα δεδομένα της πιλοτικής μονάδας που σχεδιάζεται για τον Δήμο, ισχύουν τα παρακάτω δεδομένα του Πίνακα 24:

Πίνακας 24: Δεδομένα παραγωγής και εργασίας για την πιλοτική μονάδα

Δεδομένα Πιλοτικής Μονάδας	
Τροφοδοσία (tonnes/h)	0,125
Βάρδιες/μέρα	2
Μέρες/εβδομάδα	5
Ώρες/βάρδια	8
Μέρες εργασίας/χρόνο	261
Κόστος τροφοδοσίας (euros/ tonne)	16,48
Ώρες ανά μέρα (hours/day)	16
Ώρες ανά εβδομάδα (hours/week)	80
Ώρες ανά χρόνο (hours/year)	4176
Τόνοι ανά μέρα (tonnes/day)	2
Τόνοι ανά χρόνο (tonnes/year)	522

Διαιρώντας την τροφοδοσία της πιλοτικής μονάδας που σχεδιάζεται για τον Δήμο (0,125 tonnes/h) και της βιομηχανικής μονάδας από την τεχνοοικονομική μελέτη που έχει επισυναφθεί (1 tonne/h) (Jara *et al.*, 2017) υπολογίζεται ότι $Q/Q\beta=0,125$. Άρα, το κόστος εξοπλισμού της πιλοτικής μονάδας φαίνεται στο Πίνακα 25:

Πίνακας 25: Κόστος εξοπλισμού για την πιλοτική κλίμακα

Εξοπλισμός πιλοτικής μονάδας	Κόστος επένδυσης (€)
Σφυρόμυλος	1350,54
Πελετοποιητής	13701,59
Σύστημα Ψύξης και Ανακύκλωσης	635,94
Χώρος Συσκευασίας	268,98
Αποθηκευτικός κάδος	915,70
Περιφερειακός εξοπλισμός	8726,29
Συνολικά	25599,03

Πίνακας 26: Απαιτούμενη Ηλεκτρική ισχύς σε kW και κόστος λειτουργίας και συντήρησης για την πιλοτική μονάδα

Εξοπλισμός	Τύπος και χωρητικότητα	Απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια σε kW	Κόστος λειτουργίας και συντήρησης %
Σφυρόμυλος	Τύπος καλουπιού δαχτυλίδι, 1 τόνο/ώρα	5,1	2,6
Πελλετοποιητής	Τύπος καλουπιού δαχτυλίδι, 1 τόνο/ώρα	25,8	4,3
Ψύκτης/Οθόνη+ Σύστημα Ανακύκλωσης	Μετρητής ροής	0,9	2,3
Χώρος Συσκευασίας	Αυτόματη ραφή και ζύγισμα συσκευασιών	0,2	0,3
Αποθηκευτικός Κάδος	Τύπος σιλό	0,0	0,3
Περιφερειακός εξοπλισμός	-	3,4	0,3

Για τον υπολογισμό του LCC της μονάδας ορίζονται και υπολογίζονται τα στοιχεία του Πίνακα 27:

Πίνακας 27: Υπολογισμοί για LCC της πιλοτικής μονάδας

Εργαζόμενοι ανά βάρδια	1
Βάρδιες ανά ημέρα	2
Εργαζόμενοι ανά ημέρα	2
Εργαζόμενοι ανά ώρα	0,125
εργαζόμενος*h/tonne	1
€/εργαζόμενος*h	5,9

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, κατά τη διάρκεια της παραγωγής στη μονάδα, εργάζεται ένας εργαζόμενος ανά βάρδια. Στην εγκατάσταση ακολουθούν 2 βάρδιες την ημέρα. Συνεπώς, χρειάζονται δύο εργαζόμενοι την ημέρα. Οι εργαζόμενοι ανά ώρα υπολογίζονται διαιρώντας τους εργαζόμενους ανά ημέρα με τις συνολικές ώρες εργασίας μέσα στη μέρα, δηλαδή τις 16 ώρες. Το μέγεθος εργαζόμενος*h/tonne υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τους εργαζόμενους ανά ώρα με τις ώρες που διαρκεί μία βάρδια, δηλαδή 8 ώρες. Το μέγεθος €/εργαζόμενος*h αποτελεί ποσό του οποίου την πληροφορία παρέχει η διοίκηση του Δήμου και εκφράζει το ωρομίσθιο του μέσου εργάτη. Το LCC (€/tonne) όσον αφορά την εργασία υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τα μεγέθη εργαζόμενος/tonne με το ωρομίσθιο €/εργαζόμενος*h, δηλαδή LCC (€/tonne) για εργασία=5,90.

Για το επόμενο βήμα της διαδικασίας υπολογίζονται οι ενεργειακές απαιτήσεις των συσκευών σε συνάρτηση με την παραγωγή και τον χρόνο. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 28:

Πίνακας 28: Υπολογισμοί για απαιτήσεις σε ενέργεια και ισχύ σε συνάρτηση του χρόνου και της παραγωγής για την πιλοτική μονάδα

Εξοπλισμός	Ηλεκτ. ενέργεια/ημερήσια παραγωγή (kw/tonnes per day)	KJ/day
Σφυρόμυλος	2,6	147532
Πελλετοποιητής	12,9	744357
Ψύκτης/Οθόνη + Σύστημα Ανακύκλωσης	0,5	26045
Χώρος Συσκευασίας	0,1	5038
Αποθηκευτικός Κάδος	0,0	0
Περιφερειακός εξοπλισμός	1,7	99248

Η Ηλεκτρική ενέργεια/ημερήσια παραγωγή (kw/ tonnes per day) υπολογίζεται διαιρώντας την απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια σε kw με την ημερήσια παραγωγή, ενώ τα kJ/day είναι η απαιτούμενη ενέργεια για 16 ώρες λειτουργίας του εξοπλισμού.

Για την εύρεση του LCC όσον αφορά την επένδυση του εξοπλισμού, ορίζεται ο χρόνος ζωής της εγκατάστασης στα 20 χρόνια (years).

Πίνακας 29: LCC (€/tonne) για τον συνολικό εξοπλισμό και για κάθε συσκευή ξεχωριστά

Εξοπλισμός	LCC (€/tonne) για εξοπλισμό
Σφυρόμυλος	0,13
Πελλετοποιητής	1,31
Ψύκτης/Οθόνη+ Σύστημα Ανακύκλωσης	0,06
Χώρος Συσκευασίας	0,03
Αποθηκευτικός Κάδος	0,09
Περιφερειακός εξοπλισμός	0,84
LCC (€/tonne) για τον συνολικό εξοπλισμό	2,45

Για την υπολογιστική εύρεση του LCC (€/tonne) για κάθε εξοπλισμό διαιρείται το Κόστος επένδυσης (€) της κάθε συσκευής με τον χρόνο ζωής της μονάδας (20 years) και διαιρείται επίσης με την ετήσια παραγωγή

πέλλετς (522 tonnes/year). Το LCC (€/tonne) για τον συνολικό εξοπλισμό προκύπτει από το συνολικό άθροισμα για την κάθε συσκευή ξεχωριστά.

Ο υπολογισμός του LCC (€/tonne) για την ενεργειακή κατανάλωση μπορεί να υπολογιστεί με τα παρακάτω βήματα. Ισχύει ότι 1 kWh ισούται με 3,6 megajoules (MJ), άρα με 3600 kJ. Εφόσον το κόστος του ρεύματος για τον Δήμο είναι 0,22926 €/kWh, είναι εφικτό, γνωρίζοντας πόσα kWh ενέργειας ανά τόνο καταναλώνονται, να υπολογιστεί το LCC (€/tonne) για την ενεργειακή κατανάλωση. Ακολουθούν οι παρακάτω υπολογισμοί που φαίνονται στον Πίνακα 30:

Πίνακας 30: Ενεργειακά ποσά για τον υπολογισμό του LCC (€/tonne) για την ενεργειακή κατανάλωση

Εξοπλισμός	kJ/day	kWh/day	kWh/tonne
Σφυρόμυλος	147532	40,98	20,49
Πελλετοποιητής	744357	206,77	103,38
Ψύκτης/Οθόνη+ Σύστημα Ανακύκλωσης	26045	7,23	3,62
Χώρος Συσκευασίας	5038	1,40	0,70
Αποθηκευτικός Κάδος	0	0,00	0,00
Περιφερειακός εξοπλισμός	99248	27,57	13,78

Για τη μετατροπή των kJ/day σε kWh/day πολλαπλασιάστηκε η στήλη των kJ/day με το 0.00027778 (kWh =kJ * 0.00027778). Η στήλη kWh/tonne προκύπτει διαιρώντας τα kWh/day για κάθε σκεύος με την ημερήσια παραγωγή (2 tonnes/day). Τα αποτελέσματα του LCC (€/tonne) για την ενεργειακή κατανάλωση φαίνονται στον Πίνακα 31:

Πίνακας 31: LCC (€/tonne) για την ενεργειακή κατανάλωση συνολικά και για κάθε συσκευή ξεχωριστά

Εξοπλισμός	LCC (€/tonne) για ενεργειακή κατανάλωση
Σφυρόμυλος	4,70
Πελλετοποιητής	23,70
Ψύκτης/Οθόνη + Σύστημα Ανακύκλωσης	0,83
Χώρος Συσκευασίας	0,16
Αποθηκευτικός Κάδος	0,00
Περιφερειακός εξοπλισμός	3,16
LCC (€/ton) για συνολική ενεργειακή κατανάλωση	32,55

Το LCC (€/ton) για ενεργειακή κατανάλωση υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τις kWh/tonne για κάθε συσκευή με τις 0,22926 €/kWh που κοστίζει η ενέργεια στον Δήμο.

Τέλος, για να υπολογιστεί το LCC (€/tonne) για τη λειτουργία και την συντήρηση της μονάδας, πολλαπλασιάζεται το LCC (€/tonne) για κάθε εξοπλισμό με το κόστος λειτουργίας και συντήρησης % για την πιλοτική μονάδα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 32:

Πίνακας 32: LCC (€/tonne) για τη λειτουργία και συντήρηση συνολικά και για κάθε συσκευή ξεχωριστά

Εξοπλισμός	LCC (€/tonne) για τη λειτουργία και συντήρηση
Σφυρόμυλος	0,00331
Πελλετοποιητής	0,05653
Ψύκτης/Οθόνη + Σύστημα Ανακύκλωσης	0,00138
Χώρος Συσκευασίας	0,00008
Αποθηκευτικός Κάδος	0,00029
Περιφερειακός εξοπλισμός	0,00240
LCC (€/tonne) για τη λειτουργία και συντήρηση της μονάδας	0,06399

Το αποτέλεσμα της μελέτης του LCC προκύπτει αθροίζοντας τα επιμέρους LCC για την επένδυση, εργασία, ενεργειακή κατανάλωση και συντήρηση στη μονάδα και ισοδυναμεί με LCC=40,97 €/tonne.

6 Συμπεράσματα - Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

6.1. Συμπεράσματα

Συγκρίνοντας το σύνολο των αποτελεσμάτων διακρίνονται θετικά και αρνητικά στοιχεία πάνω στα χαρακτηριστικά του πέλλετ από ξηραμένα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα. Συγκεκριμένα:

- Η Κατωτέρα Θερμογόνος Δύναμη που αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό του στερεού καυσίμου έχει τιμές που καθιστούν το πέλλετ ικανό για εμπορική χρήση και είναι ανταγωνιστικό με τα πέλλετς του εμπορίου για μη ξύλινη βιομάζα σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 17225-6:2014.
- Οι στοιχειακές αναλύσεις για την περιεκτικότητα στο Χρώμιο Cr, Χαλκό Cu, Μόλυβδο Pb, Υδράργυρο Hg, Νικέλιο Ni και Ψευδάργυρο Zn είναι εντός των ορίων που αναφέρεται στο πρότυπο EN ISO 17225-6:2014.
- Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων στο FT-IR, μέτρηση pH, Ολικού Άνθρακα και πτητικών η διαδικασία παραγωγής πέλλετς από FORBI δεν φαίνεται να αλλοιώνει χημικά το υλικό.
- Από τα αποτελέσματα της οικονομοτεχνικής μελέτης το πέλλετ έχει τις προδιαγραφές να μπορεί να έχει ανταγωνιστικό κόστος με τα πέλλετς του εμπορίου.
- Η υγρασία του πέλλετ είναι ικανή να θέσει το καύσιμο σε Α κατηγορία σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 17225-6:2014 και η περιεκτικότητά του σε τέφρα το θέτει σε Β κατηγορία σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 17225-6:2014.

Ωστόσο, υπάρχουν κάποια αρνητικά χαρακτηριστικά που καθιστούν προβληματική τη χρήση του ως εμπορικό καύσιμο:

- Η περιεκτικότητα χλωρίου είναι υψηλή σύμφωνα με το EN ISO 17225-6:2014, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε διάβρωση εξοπλισμού.
- Η ανάλυση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο SEM έδειξε ανομοιογένεια με ετερογενή κομμάτια φυτικών ινών που περικλείεται από την κύρια μάζα του πέλλετ. Αποτελεί ένδειξη πιθανών χαμηλών μηχανικών ιδιοτήτων.
- Οι ενεργειακές και περιβαλλοντικές επιδόσεις του πέλλετ από FORBI σαν εναλλακτικό καύσιμο χρειάζονται διερεύνηση.

6.2. Προτάσεις

Για μελλοντική έρευνα προτείνεται:

- Μείωση της προσθήκης FORBI και χρήση πράσινων αποβλήτων (π.χ. Ιτιά κ.ά.).
- Αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων των πέλλετς με τη μέθοδο DU, ISO 17831-1.
- Προτείνεται μια θερμική προεπεξεργασία για περαιτέρω μείωση της υγρασίας του FORBI πριν την πελλετοποίηση.
- Να διεξαχθεί μελέτη πάνω στην περιεκτικότητα Αζώτου N, Θείου S και της Θερμοκρασίας Μετάλλαξης Τέφρας για πέλλετς υγρασίας ≤ 12 ή ≤ 15 w-%, όπως λαμβάνεται σε υγρή βάση.

7 Βιβλιογραφία

- Baxter, X. C. *et al.* (2012) 'Study of Miscanthus x giganteus ash composition - Variation with agronomy and assessment method', *Fuel*. Elsevier Ltd, 95, pp. 50–62. doi: 10.1016/j.fuel.2011.12.025.
- Bernard, M. *et al.* (2019) 'Science of the Total Environment Combination of passive and grab sampling strategies improves the assessment of pesticide occurrence and contamination levels in a large-scale watershed', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 651, pp. 684–695. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.202.
- Bxtes, R. G. (1961) 'ELECTRODES pH MEASUREMENTS (E-Es)', 2.
- Castellano, J. M. *et al.* (2015) 'Study on the effects of raw materials composition and pelletization conditions on the quality and properties of pellets obtained from different woody and non woody biomasses', *Fuel*. Elsevier Ltd, 139, pp. 629–636. doi: 10.1016/j.fuel.2014.09.033.
- Chemistry Library* (2019). Available at: https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table (Accessed: 19 July 2019).
- Cheng, J. *et al.* (2018) 'Mechanical strength and combustion properties of biomass pellets prepared with coal tar residue as a binder', *Fuel Processing Technology*. Elsevier, 179(July), p. 234. doi: 10.1016/j.fuproc.2018.07.011.
- Deng, Y. *et al.* (2015) 'Removal of Chromium from Aqueous Solution Using Yukitsubaki', *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 9(5), pp. 329–338. Available at: <http://doi.org/10.17265/1934-7375/2015.05.004>.
- Dugstad, A., Halseid, M. and Morland, B. (2013) 'Effect of SO₂ and NO₂ on corrosion and solid formation in dense phase CO₂ pipelines', *Energy Procedia*. Elsevier B.V., 37(2), pp. 2877 – 2887. doi: 10.1016/j.egypro.2013.06.173.
- Dymond, C. C. and Kamp, A. (2014) 'Fibre use, net calorific value, and consumption of forest-derived bioenergy in British Columbia, Canada', *Biomass and Bioenergy*. Elsevier Ltd, 70, pp. 217–224. doi: 10.1016/j.biombioe.2014.08.023.
- Holubcik, M., Jandacka, J. and Malcho, M. (2015) 'Ash melting temperature prediction from chemical composition of biomass ash', *The Holistic Approach to Environment*, 5(3), pp. 119–125. Available at: <https://hrcak.srce.hr/145354>.
- Jara, A. *et al.* (2017) 'Techno-Financial Analysis of Wood Pellet Production in the Philippines', 28(4), pp. 469–478.
- Liu, Z. *et al.* (2016) 'Improved bulk density of bamboo pellets as biomass for energy production', *Renewable Energy*. Elsevier Ltd, 86, pp. 1–7. doi: 10.1016/j.renene.2015.08.011.
- Manager, G. (2018) 'LIFE CYCLE COSTING & ANALYSIS WITH SPECIAL REFERENCE TO HYDROPOWER PROJECTS - A COST MANAGEMENT TOOL FOR', 5(3), pp. 292–296.
- Matúš, M. *et al.* (2018) 'The effect of papermaking sludge as an additive to biomass pellets on the final quality of the fuel', *Fuel*, 219(January), pp. 196–204. doi: 10.1016/j.fuel.2018.01.089.
- Muazu, R. I., Borrion, A. L. and Stegemann, J. A. (2017) 'Life cycle assessment of biomass densification systems', *Biomass and Bioenergy*. Elsevier Ltd, 107(January), p. 384. doi: 10.1016/j.biombioe.2017.10.026.
- Onochie, U. P. *et al.* (2017) 'PROXIMATE AND ULTIMATE ANALYSIS OF FUEL PELLETS FROM OIL PALM RESIDUES', 36(3), pp. 987–990.

- Özyüğüran, A. and Yaman, S. (2017) 'Prediction of Calorific Value of Biomass from Proximate Analysis', *Energy Procedia*, 107(September 2016), p. 131. doi: 10.1016/j.egypro.2016.12.149.
- Papadopoulou, K., Lytras C., Niakas, S., Melanitou, E., Papanikola, K., Lytras, G. , Michalopoulos, I. , Chatzikonstadinou, D., Tremouli, A., Daikou, I., Antonopoulou, G., Lymberatos, G. (2017) 'PRODUCTION AND ASSESSMENT OF BIOMASS PRODUCT FROM DOMESTIC KITCHEN WASTE', in *11th PANHELLENIC SCIENTIFIC CONFERENCE OF CHEMICAL ENGINEERING*. Thessaloniki: 11th PANHELLENIC SCIENTIFIC CONFERENCE OF CHEMICAL ENGINEERING, pp. 25–27.
- Pradhan, P., Mahajani, S. M. and Arora, A. (2018) 'Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review', *Fuel Processing Technology*. Elsevier, 181(September), pp. 215–232. doi: 10.1016/j.fuproc.2018.09.021.
- Rezaei, H. *et al.* (2016) 'Size, shape and flow characterization of ground wood chip and ground wood pellet particles', *Powder Technology*, 301, pp. 737–746. doi: 10.1016/j.powtec.2016.07.016.
- Rizvi, T. *et al.* (2015) 'Prediction of biomass ash fusion behaviour by the use of detailed characterisation methods coupled with thermodynamic analysis', *Fuel*. Elsevier Ltd, 141, pp. 275–284. doi: 10.1016/j.fuel.2014.10.021.
- Smith, R. (2005) *Chemical Process Design and Integration*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd. Available at: <https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=57c03d1bdc332de08c79e9f4&assetKey=AS%3A399318436597760%401472216342990>.
- Stelte, W. *et al.* (2011) 'Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions', *Fuel*, 90(11), pp. 3285–3290. doi: 10.1016/j.fuel.2011.05.011.
- Themelis, N. J. (2010) 'Chlorine Sources, Sinks, and Impacts in WTE Power Plants', (January 2010), pp. 77–84. doi: 10.1115/nawtec18-3577.
- Ungureanu, N. *et al.* (2018) 'Influence of biomass moisture content on pellet properties - Review', *Engineering for Rural Development*, 17, pp. 1876–1883. doi: 10.22616/ERDev2018.17.N449.
- Whitesides, R. W. (2012) 'Process Equipment Estimating by Ratio and Proportion', *PHD center*, pp. 1–8.
- Whittaker, C. and Shield, I. (2017) 'Factors affecting wood, energy grass and straw pellet durability – A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 71(November 2016), pp. 1–11. doi: 10.1016/j.rser.2016.12.119.
- Διαμαντόπουλος, Ε. (2007) *Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων*. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Καρκαλούσος, Π. *et al.* (2015) *Εργαστηριακές ασκήσεις κλινικής χημείας*. Αναθεωρημένο. Αθήνα: Εκδόσεις Κάλυπος.
- Κόλλιας, Κ. (2017) *Ανάσχεση προόδου όξινης απορροής σε θειούχα ορυκτά με χρήση φωσφορικών και πυριτικών επικαλύψεων*, ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ. Available at: <http://hdl.handle.net/10442/hedi/42846>.
- Μοροπούλου, Α. και Μπακόλας, Α. (2017) *Ποροσιμετρία υδραργύρου Υπεύθυνος άσκησης: Α. Μπακόλας, ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΙΚΗ ΥΛΙΚΩΝ*. Αθήνα: ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών. Available at: <https://courses.chemeng.ntua.gr/download/631>.
- Οξένκιουν-Πετροπούλου, Μ. και Παππά, Α. (2009) *ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ*. 3η. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας Τομέας Χημικών Επιστήμων, Σχολή Χημικών Μηχανικών.

Οξένκιουν-Πετροπούλου, Μ. (2012) *ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΥΣΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ. Γ' ΕΚΔΟΣΗ*. Αθήνα: Εκδόσεις Συμμετρία.

Σταθερόπουλος, Μ. (2013) *Εργαστηριακός Οδηγός Ασκήσεων Αναλυτικής Χημείας*. Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας.