



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης
Βιομηχανικών Διαδικασιών



Διπλωματική Εργασία
Ενεργειακή αξιοποίηση
υπολειμμάτων καφέ

Καβαδίας Ιωάννης

Επιβλέπων καθηγητής:

Ζαννίκος Φανούριος

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Φανούριο Ζαννίκο, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα θέμα τόσο ενδιαφέρον αλλά και παράλληλα τόσο υποσχόμενο για το μέλλον της βιομάζας ως καύσιμο.

Για την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω την Υποψήφια Διδάκτορα κ. Δέσποινα Λαβούτα, χωρίς την συνδρομή της οποίας, δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Τέλος, θερμές ευχαριστίες στους ΕΔΙΠ κ. Μαρία Κομιώτου, κ. Πέτρο Σχοινά καθώς και στην ΕΤΕΠ κ. Υπατία Ζαννίκου, για την πολύτιμη βοήθειά τους.

Φτάνοντας στο τέλος της φοίτησής στο ΕΜΠ, θα ήθελα να ευχαριστήσω:

- Πρωτίστως, τον εκλιπόντα πατέρα μου Κων/νο Καββαδία, ο οποίος μου έδωσε το κίνητρο για να ξαναπιάσω τα βιβλία και να λάβω μέρος στις κατατακτήριες εξετάσεις έτους 2018. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδωσε μέχρι να φύγει από κοντά μας.
- Τη σύζυγό μου, Χριστίνα Παναγοπούλου και τα τέκνα μου Μαρία – Κλεάνθη και Κων/νο Καββαδία για την υπομονή και την υποστήριξη, που έδειξαν όλο αυτό το χρονικό διάστημα.
- Τη μητέρα μου, Κλεάνθη Φούντα για την οικονομική στήριξη αλλά και για τις γνώσεις που μου παρείχε (Απόφοιτος Μαθηματικού Πανεπιστημίου Πατρών).
- Τον αδελφό μου, Θεοτόκη Καββαδία (Απόφοιτος Οικονομικού Πανεπιστημίου Πατρών) και τη σύζυγό του, Μαριλή Δαμουλιάνου (Διδάκτωρ Γεωλογίας Πανεπιστημίου Πατρών), για τις συμβουλές και τις γνώσεις που μου παρείχαν.
- Την αδελφή του πατέρα μου, Θεοδοσία Καββαδία (Απόφοιτος Φυσικού Πανεπιστημίου Πατρών) και την σύντροφο του πατέρα μου, Παναγιώτα Βγενή (Απόφοιτος Χημικού Πανεπιστημίου Πατρών), για τις γνώσεις και τη βιβλιογραφία που μου έδωσαν.
- Τους γονείς της συζύγου μου, Κων/νο Παναγόπουλο και Αικατερίνη Σακελλαροπούλου, για την βοήθειά τους σε οικογενειακά θέματα.
- Τον καλό φίλο και κουμπάρο μου, Φώτιο Τσιλεμέκη, για την συμβολή του όλο αυτό το διάστημα.

Τέλος, ξεχωριστές ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στη φίλη και συμφοιτήτριά μου Υποψήφια Διδάκτορα στο Εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών, Δήμητρα – Νεκταρία Φραγκούλη, για την καθοριστική συμβολή της, όχι μόνο κατά τη διάρκεια της φοίτησής μας αλλά και κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, αφιερώνοντας πολύτιμο προσωπικό χρόνο.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες	0
Περιεχόμενα.....	1
Περιεχόμενα εικόνων	3
Περιεχόμενα πινάκων.....	4
Πίνακας διαγραμμάτων	5
1 Περίληψη.....	6
2 Abstract	7
3 Εισαγωγή.....	8
3.1 Εισαγωγικά στοιχεία.....	8
3.2 Αντικείμενο και στόχος.....	14
3.3 Τρόποι αξιοποίησης υπολειμμάτων καφέ.....	14
3.3.1 Βιοντήζελ.....	14
3.3.2 Υδρογόνο και αέριο σύνθεσης	14
3.3.3 Βιοαέριο	14
3.3.4 Βιοαιθανόλη.....	14
3.3.5 Λοιπές Εφαρμογές	15
3.3.6 Πελετοποίηση.....	15
4 Πειραματική Διαδικασία	16
4.1.1 Ξήρανση Δειγμάτων.....	16
4.1.2 Κοσκίνιση Δειγμάτων	17
4.1.3 Προσδιορισμός Τέφρας	18
4.1.4 Προσδιορισμός Υγρασίας.....	20
4.1.5 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης	22
4.1.6 Προσδιορισμός Πτητικών.....	25
4.1.7 Μόνιμος Άνθρακας	27
4.1.8 Στοιχειακή Ανάλυση.....	28
4.1.9 Σύνοψη Πειραματικής Διαδικασίας.....	30
4.2 Αξιοποίηση Υπολειμμάτων καφέ	31
4.3 Διεργασία εκμετάλλευσης υπολειμμάτων καφέ	32
4.3.1 Πελετοποίηση.....	32
4.3.2 Κύκλο Συμπαγωγής.....	33
4.3.3 Εκπομπές Καυσαερίων	34
4.3.4 Οικονομική Ανάλυση	36
5 Αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα	38
6 Μελλοντικές προτάσεις.....	40



7	Βιβλιογραφία.....	41
---	-------------------	----



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Καφές Arabica	8
Εικόνα 2: Καρπός του καφέ.....	9
Εικόνα 3: Η ανατομία του καρπού του καφέ [38]	9
Εικόνα 4: Χημικός τύπος καφεΐνης.....	10
Εικόνα 5: Χημικές ενώσεις και ουσίες των υπολειμμάτων καφέ.....	10
Εικόνα 6: Εισαγωγές, εξαγωγές, παραγωγή και κατανάλωση χωρών	13
Εικόνα 7: Διοχέτευση των υπολειμμάτων καφέ στις ΗΠΑ.....	13
Εικόνα 8: Πιθανές διεργασίες και προϊόντα εκμετάλλευσης υπολειμμάτων καφέ.....	15
Εικόνα 9: Drying oven FD Classic Line Series.....	16
Εικόνα 10: Retsch Ultra Centrifugal Mill ZM 100.....	17
Εικόνα 11: Ξηραντήρας φύλαξης των δειγμάτων	18
Εικόνα 12: Φούρνος εμπρόσθιας φόρτωσης της εταιρείας Thermowatt	18
Εικόνα 13: Τέφρα από δείγματα υπολειμμάτων καφέ	19
Εικόνα 14: Ζυγός AB204-S/FACT της εταιρείας METTLER TOLEDO	21
Εικόνα 15: Κάψα (δεξιά) και όλμος (αριστερά)	23
Εικόνα 16: Θερμιδόμετρου βόμβας οξυγόνου, μοντέλο 1341 της εταιρείας Parr Instrument Company.....	24
Εικόνα 17: Ηλεκτρική κάμινος VLT-BW10-1100.....	26
Εικόνα 18: Μαντεμένιο χωνευτήρι.....	26
Εικόνα 19: Στοιχειακός αναλυτής EURO ELEMENTAL ANALYZER 3000 της εταιρείας EuroVector S.p.A.	29
Εικόνα 20: Διάγραμμα ροής ηλεκτροπαραγωγής από πέλετ	33
Εικόνα 21: Παγκόσμια παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα.....	34
Εικόνα 22: Κατά κεφαλήν παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα.....	35



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ποσοστό τέφρας σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ	19
Πίνακας 2: Ποσοστό υγρασίας σε υγρή βάση σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ.....	21
Πίνακας 3: Ποσοστό υγρασίας σε ξηρή βάση σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ	21
Πίνακας 4: Θερμογόνος δύναμη σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ	24
Πίνακας 5: Ποσοστό σε πτητικές ενώσεις σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ	27
Πίνακας 6: Μόνιμος άνθρακας σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ	28
Πίνακας 7: Στοιχειακή ανάλυση σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ	29
Πίνακας 8: Στοιχειακή ανάλυση υπολειμμάτων καφέ [38]	30
Πίνακας 9: Στοιχειακή ανάλυση υπολειμμάτων καφέ [39]	30
Πίνακας 10: Σύνοψη αποτελεσμάτων πειραματικής διαδικασίας	31
Πίνακας 11: Εκπομπές αέριων ρύπων από καύση υπολειμμάτων καφέ και όρια ευρωπαϊκής οδηγίας.....	36
Πίνακας 12: Έξοδα προσωπικού.....	36
Πίνακας 13: Κόστος μεταφορικών.....	37
Πίνακας 14: Έξοδα εξοπλισμού	37
Πίνακας 15: Συνολικά έξοδα σε €.....	37
Πίνακας 16: Συνολικά έσοδα σε €	37



ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Κατανάλωση καφέ στην Ελλάδα ανά χιλιάδες σακούλες των 60kg [1]	12
Διάγραμμα 2: Παγκόσμια κατανάλωση καφέ ανά χιλιάδες σακούλες των 60kg [1]	12
Διάγραμμα 3: Ποσοστό τέφρας σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ.....	20
Διάγραμμα 4: Ποσοστό υγρασίας σε υγρή βάση σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ	22
Διάγραμμα 5: Ποσοστό υγρασίας σε ξηρή βάση σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ	22
Διάγραμμα 6: Θερμογόνος δύναμη σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ	25
Διάγραμμα 7: Ποσοστό σε πτητικές ενώσεις σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ	27
Διάγραμμα 8: Στοιχειακή ανάλυση σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ	30
Διάγραμμα 9: Διάγραμμα ροής κύκλου συμπαραγωγής στο Aspen Hysys.....	34



1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα απορρίμματα καφέ παράγονται σε μεγάλες ποσότητες παγκοσμίως και είναι εξαιρετικά ελκυστικά για εκμετάλλευση και χρήση ως πηγή υλικών, για την παραγωγή ενέργειας και την παραγωγή χημικών προστιθέμενης αξίας. Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε αρχικά στόχο να προσδιορίσει, με την εφαρμογή προσεγγιστικών αναλύσεων, τη θερμογόνο δύναμη, την περιεκτικότητα σε τέφρα, την περιεκτικότητα σε υγρασία και την περιεκτικότητα σε πτητικά, σε 4 διαφορετικά είδη υπολειμμάτων καφέ. Τα υπολείμματα προέρχονταν από καφέ Espresso (100% Arabica), Ελληνικό καφέ, καφέ φίλτρου και αρωματικό καφέ φίλτρου. Έπειτα έγινε και τελική ανάλυση των δειγμάτων, με στοιχειακό αναλυτή, και όλα τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με ξένες βιβλιογραφίες, προκειμένου να βγουν ασφαλή συμπεράσματα για τις ιδιότητές τους, τα οποία οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα υπολείμματα καφέ αποτελούν μια από τις πιο ελκυστικές βιομάζες προς εκμετάλλευση, κυρίως λόγω της ποσότητας παραγωγής, της θερμογόνου δύναμης (5,289 kcal/kg κατά μέσο όρο) αλλά και της μικρής περιεκτικότητας σε τέφρα (2,15% κατά μέσο όρο).

Το δεύτερο σκέλος της εργασίας αφορούσε στην εκμετάλλευση αυτών των υπολειμμάτων, για παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας σε νησί της Ελλάδας, και πιο συγκεκριμένα στη Σαντορίνη, που δεν είναι συμφέρουσα η συλλογή και μεταφορά τους στην ηπειρωτική Ελλάδα, λόγω κόστους, και απλά απορρίπτονται στους ΧΥΤΑ. Βασιζόμενες σε επίσημα στοιχεία έγιναν κάποιες παραδοχές για τον προσδιορισμό της ετήσιας παραγωγής υπολειμμάτων καφέ. Έπειτα, με τη χρήση του Aspen Hysys έγινε η προσομοίωση λειτουργίας κύκλου συμπαραγωγής, ενώ η ετήσια παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος ανήλθε στις 306,3 MWh. Προκειμένου να απαντηθεί το ερώτημα αν ένα τέτοιο εγχείρημα θα ήταν βιώσιμο, έγινε και οικονομική ανάλυση, περιλαμβάνοντας το κόστος εξοπλισμού, λειτουργίας και συντήρησης, το κόστος του εργατικού δυναμικού καθώς και το κόστος συλλογής και μεταφοράς στο χώρο εκμετάλλευσης. Τα αποτελέσματα ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά για το έτος 2022 και λιγότερο για το έτος 2023, καθώς στο τελευταίο προκύπτει ένα ετήσιο κέρδος της τάξης των 3300€. Το όλο εγχείρημα σκοντάφτει στις εκπομπές αέριων ρύπων από την καύση των υπολειμμάτων καφέ και πιο συγκεκριμένα στα στερεά σωματίδια, τα οποία ξεπερνούν τις ευρωπαϊκές οδηγίες. Η διόρθωση αυτού του κωλύματος θα μπορούσε να επιτευχθεί με την ανάμιξη πριονιδιού και υπολειμμάτων καφέ, χωρίς την ανάγκη αγοράς νέου εξοπλισμού, αλλά είναι κάτι το οποίο δεν είναι εφικτό στις Κυκλάδες, λόγω περιορισμένης βλάστησης, σε αντίθεση με την Κρήτη, τα νησιά του βορείου Αιγαίου και τα νησιά του Ιονίου, όπου η βλάστηση είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα.



2 ABSTRACT

Waste coffee grounds are produced in large quantities worldwide and are extremely attractive for utilization and use as a source of materials, for energy production, and for the production of value-added chemicals. This thesis initially aimed to determine, through the application of approximate analyses, the calorific value, ash content, moisture content, and volatile content of four different types of coffee residues. The residues originated from Espresso coffee (100% Arabica), Greek coffee, filter coffee, and aromatic filter coffee. Subsequently, a final analysis of the samples was conducted using an elemental analyzer, and all results were compared with foreign literature to draw safe conclusions about their properties. The conclusion was that coffee residues are one of the most attractive biomasses for exploitation, mainly due to their production quantity, calorific value (average of 5,289 kcal/kg), and low ash content (average of 2.15%).

The second part of the work concerned the utilization of these residues for the production of thermal and electrical energy on an island in Greece, specifically in Santorini, where collecting and transporting them to mainland Greece is not cost-effective, and they are simply discarded in landfills. Based on official data, some assumptions were made to determine the annual production of coffee residues. Then, using Aspen Hysys, a simulation of a cogeneration cycle was performed, and the annual electricity production amounted to 306.3 MWh. In order to answer the question of whether such a project would be viable, an economic analysis was also conducted, including the costs of equipment, operation, and maintenance, labor costs, as well as the cost of collecting and transporting to the exploitation site. The results were particularly encouraging for the year 2022 and less so for the year 2023, as the latter resulted in an annual profit of around €3,300. The entire project faces challenges with air pollutant emissions from burning coffee residues, specifically in particulate matter, which exceeds European guidelines. Addressing this issue could be achieved by mixing sawdust with coffee residues, without the need to purchase new equipment, but this is not feasible in the Cyclades due to limited vegetation, in contrast to Crete, the islands of the northern Aegean, and the Ionian Islands, where vegetation levels are satisfactory.

3 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Ο καφές είναι ένα φυτό που ευδοκίμει στην Αφρική, στην κεντρονότια Αμερική και στην κεντρονότια Ασία, με συνολική ετήσια παραγωγή πάνω από 10,2 εκατομμύρια τόνους καφέ. Ο καφές είναι ένα από τα πιο κοινά μη αλκοολούχα ποτά που καταναλώνονται σε όλο τον κόσμο. Παράγονται κυρίως δύο ποικιλίες καφέ. Την *Coffea robusta* ή *Coffea canephora*, η οποία καταλαμβάνει το 25% της παγκόσμιας παραγωγής και *Coffea arabica*, η οποία καταλαμβάνει το 75% της παγκόσμιας παραγωγής. Και οι δύο επεξεργάζονται με ξηρές ή υγρές μεθόδους.

Ο καφές Αράμπικα θεωρείται ανώτερος από τον Ρομπούστα, λόγω του λεπτού αρώματος του, της εξαιρετικά όξινης φύσης του και της γεύσης του κρασιού. Καλλιεργείται στις τροπικές περιοχές σε μεγάλα υψόμετρα, άνω των 1500 μέτρων, πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας. Ωστόσο, είναι πιο δύσκολο να καλλιεργηθεί, έχει χαμηλότερες αποδόσεις κόκκων και έτσι η τιμή του είναι υψηλή. Η περιεκτικότητά του σε καφεΐνη ανέρχεται στο 1,5% κατά βάρος.

Η ποικιλία Ρομπούστα έχει έντονη γεύση, με εύκολα παραγόμενους καρπούς και είναι πλούσια σε καφεΐνη, καθώς ξεπερνάει το 2,7%. Επιπλέον, η ποικιλία Ρομπούστα καλλιεργείται ευκολότερα σε χαμηλότερα υψόμετρα, περίπου 0–800 m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας, θερμότερα κλίματα και συνθήκες πολύ χαμηλής υγρασίας, γεγονός που την καθιστά φθηνότερη από τους κόκκους Αράμπικα. Και οι δύο ποικιλίες έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά οργανικά συστατικά, με το 60% κατά βάρος να είναι υδατάνθρακες. [1, 2]



Εικόνα 1: Καφές Arabica

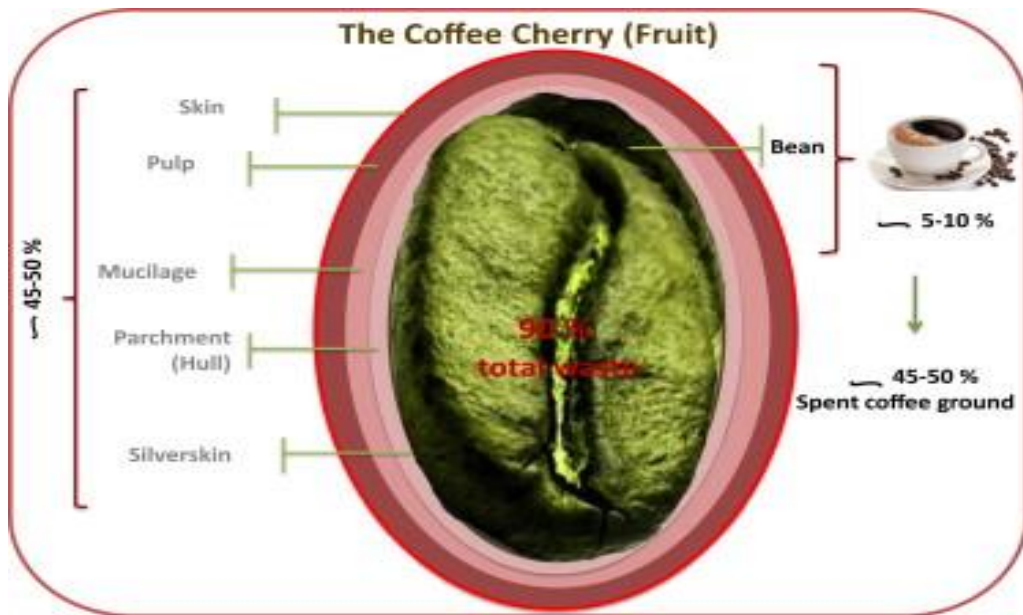
Ο καφές κατατάσσεται σε ένα από τα σημαντικότερα τρόφιμα παγκοσμίως, αποτελώντας καθημερινή διατροφική συνήθεια δισεκατομμυρίων ανθρώπων. Ιστορικά, η χρήση του καφέ έχει εξελιχθεί από το αρχικό μάσημα των φύλλων και των κόκκων του φυτού για την ανακούφιση από τον πόνο, την πείνα και την κούραση μέχρι τις σημερινές εξελιγμένες χρήσεις, όπως ο εσπρέσο ή ο καφές χωρίς καφεΐνη. Η κατανάλωση καφέ ξεκίνησε μεταξύ του δέκατου πέμπτου και του δέκατου έκτου αιώνα στην Αραβία. Η συνήθεια εξαπλώθηκε σε διάφορα μέρη του κόσμου, φτάνοντας για πρώτη φορά στην Ευρώπη μέσω της Τουρκίας τον 17ο αιώνα. Ωστόσο, η κατανάλωση από τις χώρες παραγωγής παρέμεινε αμελητέα εκτός από

τη Βραζιλία, η οποία καταναλώνει περίπου το 10 τοις εκατό της παραγωγής της. Ο καφές είναι το πιο σημαντικό μη αλκοολούχο ποτό στο παγκόσμιο εμπόριο. Έχει κύκλο εργασιών κοντά στα 10 δισεκατομμύρια δολάρια ετησίως, γεγονός που το καθιστά το δεύτερο πιο σημαντικό εμπόρευμα, που διαπραγματεύεται στις παγκόσμιες αγορές, μετά το πετρέλαιο. Η παραγωγή της αποτελεί τη ραχοκοκαλιά περισσότερων από 50 αναπτυσσόμενων χωρών, με τη συμβολή της στα συνολικά κέρδη σε ξένο νόμισμα να φτάνει έως και το 80% σε ορισμένες χώρες, όπως η Ουγκάντα. [3]



Εικόνα 2: Καρπός του καφέ

Ο καρπός του καφέ διαθέτει μια ιδιαίτερη ανατομία. Ο φλοιός του καρπού, από εξωτερικά προς τα εσωτερικά, αποτελείται από το επικάρπιο, την επιδερμίδα, την πούλπα, τη βλέννα, την περγαμνή (ή ενδοκάρπιο) και το περισπέρμιο (ή περιβλήμα). Ενώ εσωτερικά αποτελείται από δύο (2) κόκκους καφέ. [4]



Εικόνα 3: Η ανατομία του καρπού του καφέ [38]

Ο καφές αποτελεί πλούσια πηγή πρωτεϊνών, με περιεκτικότητα 13,6% κατά βάρος, καθώς και υδατανθράκων. Πάνω από το 50% του ξηρού βάρους του κόκκου αποτελείται από πολυσακχαρίτες, με κυριότερους τις γαλακτομαννάνες, τις αραβινογαλακτάνες και την κυτταρίνη. Επίσης, περιέχει μια σειρά από μη πρωτεϊνικές αζωτούχες ενώσεις, όπως ελεύθερα αμινοξέα, πεπτίδια και αλκαλοειδή, τα οποία συμβάλλουν σημαντικά στην ανάπτυξη της γεύσης και της ποιότητας του καφέ.

Τα υπολείμματα καφέ, ανάλογα με την ποικιλία των κόκκων καφέ, αποτελούνται από μεγάλες περιεκτικότητες σε σάκχαρα, όπως σε μαννόζη (21,2%), γαλακτόζη (13,8%), γλυκόζη (8,6%) και αραβινόζη (1,7%). Λιπίδια, σε ποσοστό από 9,4% έως και 17,2%, αναλόγως με τον τύπο του καφέ που εξετάζεται και αποτελούνται κυρίως από τριακυλογλυκερόλες, διτερπενικούς εστέρες αλκοόλης (καβεόλη, καφεστόλη) και στερόλες των οποίων τα ποσοστά αλλάζουν ανάλογα την ποικιλία των κόκκων καφέ. Επίσης, περιέχουν

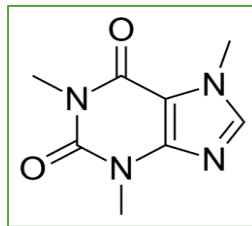
αμινοξέα, όπως αργινίνη, λυσίνη, γλουταμίνη, ιστιδίνη, κυστεΐνη και μεθειονίνη, τα οποία είναι ιδιαίτερης σημασίας για τον ανθρώπινο οργανισμό. [4]

Το πρωτεϊνικό προφίλ του καφέ αλλάζει κατά το καβούρδισμα. Οι πρωτεΐνες κατακερματίζονται, πολυμερίζονται και ενσωματώνονται στις μελανοΐδινες (ενώσεις καφέ χρώματος). Άλλα πρωτεϊνικά συστατικά όπως πεπτίδια και ελεύθερα αμινοξέα αποτελούν έως και 1,5% του πράσινου καφέ, ενώ τα αλκαλοειδή (3-4%), από τα οποία η τριγωνελίνη αντιπροσωπεύει περίπου το 1%. [4]

Ένα άλλο συστατικό του καφέ αποτελούν τα μεταλλικά στοιχεία. Το κάλιο είναι το κύριο μεταλλικό στοιχείο, το οποίο βρίσκεται και σε ποσοστό 40% στην τέφρα του υπολείμματος καφέ. Πολλά επίσης ανόργανα άλατα συναντώνται στα υπολείμματα καφέ, όπως μαγνήσιο, φώσφορο, νάτριο, ασβέστιο κ.α. [4]

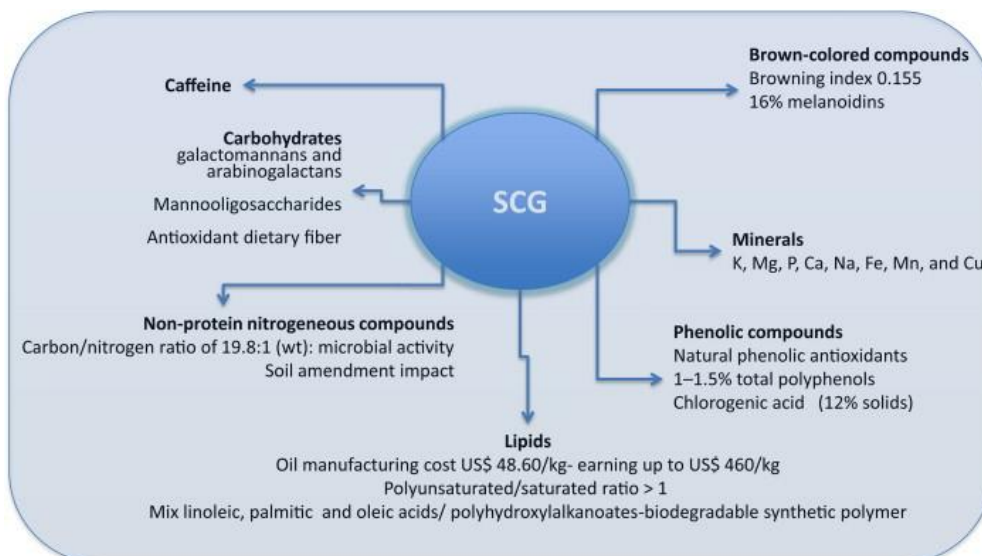
Οι φαινολικές ενώσεις είναι ο κύριος καθοριστικός παράγοντας των αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων που βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα φυτά. Τα υπολείμματα καφέ περιέχουν αρκετές ενώσεις που σχετίζονται με την ανθρώπινη υγεία, όπως οι φαινολικές με αποδεδειγμένη αντιοξειδωτική, αντιβακτηριακή, αντική, αντιφλεγμονώδη και αντικαρκινογόνο δράση, όπως θα αναφερθεί και στη συνέχεια. [4]

Τέλος, ο καφές περιέχει 1,3,7 τριμεθυλοξανθίνη, τη πασίγνωστη καφεΐνη. Αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη ψυχοδιεργετική ένωση με μακρά ιστορία κατανάλωσης από τον άνθρωπο. Πρόκειται για μία λευκή κρυσταλλική πικρή ουσία, η οποία δεν βρίσκεται μόνο στους κόκκους καφέ, αλλά και στο τσάι, το κακάο κ.α. Η καφεΐνη είναι ευεργετική για τον ανθρώπινο οργανισμό, όσον αφορά καταναλώσεις μικρότερες από 400mg ημερησίως, ενώ η υπερκατανάλωση της σχετίζεται με δυσλειτουργίες του οργανισμού και θεωρείται τοξική. [5]



Εικόνα 4: Χημικός τύπος καφεΐνης

Όλες οι χημικές ουσίες και ενώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, παρουσιάζονται συνοπτικά στο παρακάτω σχεδιάγραμμα. [4]



Εικόνα 5: Χημικές ενώσεις και ουσίες των υπολειμμάτων καφέ



Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, ο καφές έχει και κάποιες ευεργετικές ιδιότητες. Όμως, όπως και όλα τα τρόφιμα που καταναλώνονται από τον άνθρωπο, χρειάζεται μέτρο, όσον αφορά τη δέσμευση της καφεΐνης. Τελευταίες έρευνες έδειξαν πως μια μέση κατανάλωση 142mg ημερησίως είναι ευεργετική για τον οργανισμό, σε αντίθεση με παλαιότερες έρευνες που την όριζαν στα 170mg, μιλώντας πάντα για ενήλικες. Το όριο της ημερήσιας δόσης είναι τα 400mg, ενώ η υπέρβαση δέσμευσης της καφεΐνης, μπορεί να καταστεί καταστροφική για τον ανθρώπινο οργανισμό. [5]

Τα οφέλη από μια συνετή κατανάλωση καφέ, παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω:

- Μείωση κινδύνου διαβήτη τύπου 2 κατά 6%, χαμηλός κίνδυνος παχυσαρκίας και μεταβολικού συνδρόμου. Έχει αποδειχτεί ότι ο καφές περιέχει χλωρογενικό οξύ, καφεστόλη, τριγωνελίνη και καβεόλη, οι οποίες βοηθούν στη ρύθμιση του ζακχάρου στο αίμα, περιορίζουν τον κίνδυνο παχυσαρκίας αλλά και προλαμβάνουν από το μεταβολικό σύνδρομο. [6]
- Πρόληψη νευρολογικών ασθενειών. Οι νευροεκφυλιστικές διαταραχές Πάρκινσον, Αλτσχάιμερ και άνοια προλαμβάνονται με τη κατανάλωση καφέ, καθώς η καφεΐνη είναι γνωστό διεγερτικό του κεντρικού νευρικού συστήματος. [7]
- Πρόληψη της κατάθλιψης, της αυτοκτονικής συμπεριφοράς και της αϋπνίας στις γυναίκες. Η καφεΐνη αυξάνει τις συγκεντρώσεις ντοπαμίνης και αδρεναλίνης, με αποτέλεσμα τη μείωση της αίσθησης της κόπωσης και την αύξηση της ευφορίας. Η έρευνα αφορά στην κατανάλωση 1-4 φλυτζανιών καφέ ημερησίως, καθώς η υπέρβαση αυτή οδηγεί στα ακριβώς αντίθετα αποτελέσματα. [8]
- Αντιοξειδωτικές και αντικαρκινικές ιδιότητες. Οι ουσίες που περιέχονται στον καφέ ρυθμίζουν την παραγωγή πρωτεϊνών που εμπλέκονται στη διαδικασία αποτοξίνωσης και αντιοξειδωτικής άμυνας του οργανισμού. Οι σπόροι καφέ περιέχουν μεγάλες ποσότητες πολυφαινολικών αντιοξειδωτικών ενώσεις, οι οποίες όχι μόνο δεν μειώνονται κατά το καβούρδισμα, αλλά αυξάνονται κατά την επεξεργασία. [9]
- Πρόληψη ηπατικών βλαβών και κίρρωσης. Τα τελευταία στοιχεία δείχνουν την προστατευτική επίδραση της κατανάλωσης καφέ, στην ανάπτυξη και εξέλιξη των ηπατικών νόσων. [7]
- Εγκατάσταση και προστασία της μικροχλωρίδας του ανθρώπινου εντέρου. Οι επιδράσεις αυτές οφείλονται σε κάποια συστατικά του ροφήματος, όπως γαλακτομαννάνες, αραβινογαλακτάνη και χλωρογενικά οξέα. [7]
- Μείωση καρδιοαγγειακών παθήσεων. Νέες μελέτες έχουν δείξει αυτή τη συσχέτιση, για άτομα που καταναλώνουν 3-4 φλυτζάνια καφέ την ημέρα. [7]
- Επίδραση στον γαστρεντερικό σωλήνα. Η κατανάλωση καφέ σχετίζεται και με την ενεργοποιημένη εντερική λειτουργία (αποφυγή δυσκοιλιότητας) αλλά και με τη μείωση της καούρας. [7]
- Αντιβακτηριδιακή δράση και πρόληψη έναντι στην τερηδόνα. Ευεργετικές ιδιότητες φαίνεται να έχει ο μαύρος καφές για την στοματική κοιλότητα, καθώς η αντιβακτηριδιακή δράση του συμβάλλει στην υγεία των δοντιών, προλαμβάνοντας την τερηδόνα. [10]

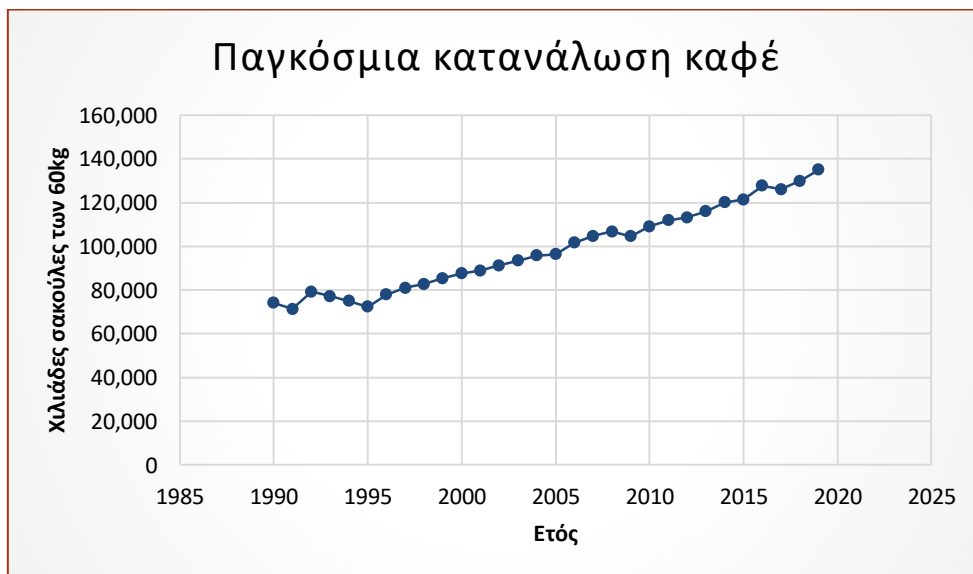
Όλες οι ευεργετικές ιδιότητες, που αναφέρθηκαν παραπάνω, αφορούν στην σωστή ημερήσια πρόληψη ροφημάτων καφέ. Η υπερκατανάλωση κατηγορείται για διάφορες παθήσεις.

- Αύξηση του δείκτη μάζας σώματος, διατάραξη της αρτηριακής πίεσης καθώς και αύξηση των τριγλυκεριδίων και της ολικής χοληστερόλης στο αίμα. [6]
- Αύξηση των διαταραχών ύπνου και των κινδύνων αυτοκτονίας, σε ενήλικο πληθυσμό, με κατανάλωση από 5 φλυτζάνια καφέ και άνω ημερησίως. [8]
- Μείωση της δυσκαμψίας του ήπατος. [11]

Το γεγονός ότι ο καφές καταλαμβάνει εξέχουσα θέση στη διατροφή των ανθρώπων, αποδεικνύεται από τον όγκο της παραγωγής του καφέ, η οποία έχει αυξηθεί από το 1991 έως το 2019, σε ποσοστό 83,35% και 6,91% μόνο το τελευταίο έτος, σύμφωνα τον Διεθνή Οργανισμό Καφέ (ICO) [1]. Η Ελλάδα το 2019 εισήγαγε 74.760 τόνους καφέ, εκ των οποίων το 65%, δηλαδή 48.594 τόνοι γίνονται υπολείμματα καφέ [1, 7]. Στα κάτωθι διαγράμματα, παρουσιάζονται οι εισαγωγές καφέ για την Ελλάδα αλλά και παγκοσμίως. Σε αυτά φαίνεται η αλματώδης αύξηση της κατανάλωσης καφέ από το 1990 έως και το 2019, όπως αυτά καταγράφονται από τον Διεθνή Οργανισμό Καφέ. [1]

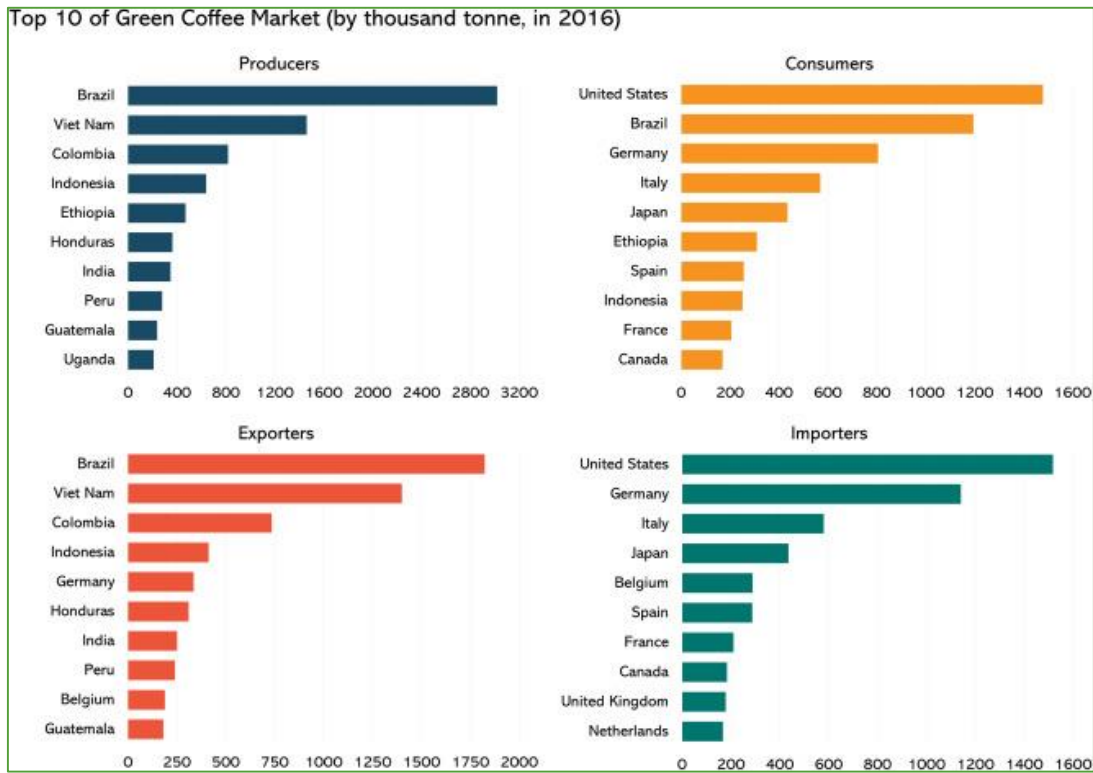


Διάγραμμα 1: Κατανάλωση καφέ στην Ελλάδα ανά χιλιάδες σακούλες των 60kg [1]



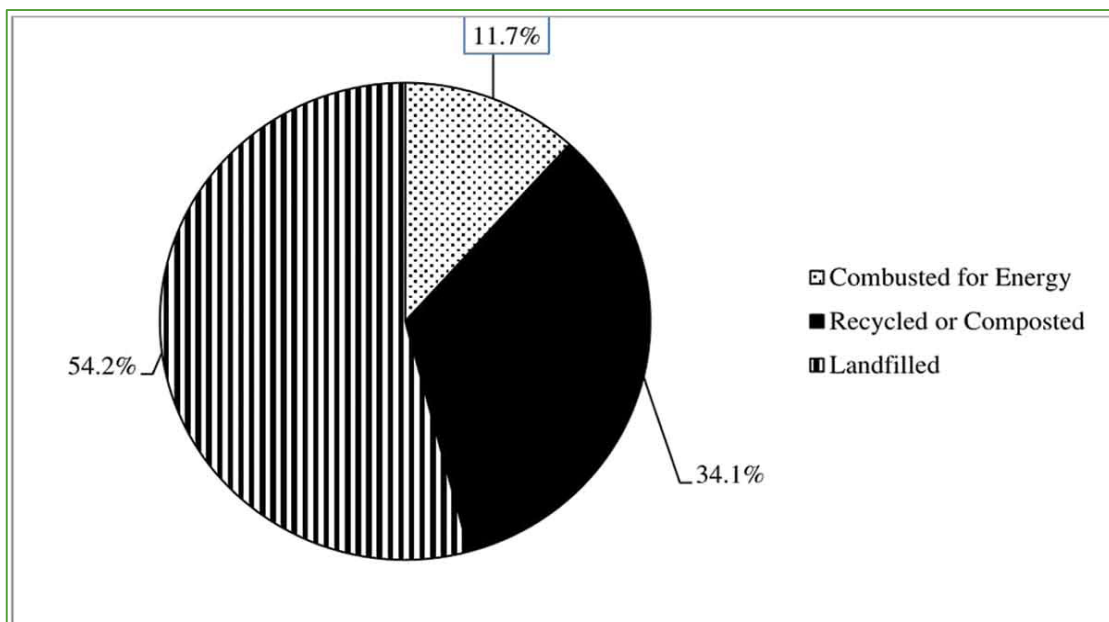
Διάγραμμα 2: Παγκόσμια κατανάλωση καφέ ανά χιλιάδες σακούλες των 60kg [1]

Η Αμερική μαζί με τον Καναδά, συμμετέχει σε μεγάλο ποσοστό στην εισαγωγή και κατανάλωση καφέ, ενώ στην παραγωγή και εξαγωγή καφέ, τα πρωτεία κατέχει η Βραζιλία, στην οποία η παραγωγή και εξαγωγή καφέ συμβάλλει με πάνω από 10% στο ΑΕΠ της χώρας, ενώ πάνω από 3,2 εκατομμύρια κόσμο απασχολείται στον κλάδο. Παρακάτω, παρουσιάζονται συνοπτικά οι 10 μεγαλύτερες χώρες σε παραγωγή, κατανάλωση, εισαγωγές και εξαγωγές καφέ. [10]



Εικόνα 6: Εισαγωγές, εξαγωγές, παραγωγή και κατανάλωση χωρών

Στην Ελλάδα, σαν χώρα καταναλωτής και όχι σαν χώρα παραγωγός, θα πρέπει να εξεταστούν οι τρόποι αξιοποίησης αυτών των υπολειμμάτων εξαιτίας των περιβαλλοντικών, οικονομικών και γεωπολιτικών συνθηκών, αλλά και λόγω των σχετικών οδηγιών που έχουν εκδοθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Η Ευρώπη αντιμετωπίζει πρόβλημα με την ποσότητα των απορριμμάτων που παράγει. Επομένως, ακολουθώντας ένα βιώσιμο μοντέλο διαχείρισης των απορριμμάτων, στοχεύει στην ανακύκλωση του 55% αυτών, έως το 2025 και 60% έως το 2030 [12]. Η Ελλάδα δεν έχει κάνει σημαντικά βήματα σχετικά με τη διαχείριση των υπολειμμάτων καφέ. Ενδεικτικά, παρουσιάζεται παρακάτω η διοχέτευση απορριμμάτων καφέ στις ΗΠΑ, σε μια χώρα που τα μοντέλα συλλογής αυτών, λαμβάνουν χώρα για πάνω από 2 δεκαετίες και παρόλα αυτά δεν βρίσκεται ακόμα σε ικανοποιητικά επίπεδα, με το 55% περίπου να καταλήγει στους χώρους υγειονομικής ταφής. [13]



Εικόνα 7: Διοχέτευση των υπολειμμάτων καφέ στις ΗΠΑ



3.2 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΣ

Στόχος της συγκεκριμένης εργασίας είναι να εξετάσει τη διαθεσιμότητα, τα χαρακτηριστικά και τις δυνατότητες αξιοποίησης υπολειμμάτων καφέ σε μια μικρή κοινωνία, όπως είναι ένα νησί, με σκοπό την εκμετάλλευσή τους, για την παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας. Παραπάνω αναφέρθηκε η ποσότητα υπολειμμάτων που παράγει η χώρα μας ετησίως, από την κατανάλωση του καφέ, σε οικιακό αλλά και επαγγελματικό επίπεδο. Για το επίπεδο του νησιού, θα γίνει προσπάθεια προσδιορισμού των ποσοτήτων υπολειμμάτων καφέ που δημιουργούνται. Τα χαρακτηριστικά θα αναλυθούν παρακάτω, καθώς θα γίνει παρουσίαση των εργαστηριακών αποτελεσμάτων για διάφορες ποικιλίες καφέ. Οι δυνατότητες ενεργειακής αξιοποίησης των υπολειμμάτων αυτών είναι πάρα πολλές και ποικίλουν ανάλογα τη χώρα (παραγωγός ή καταναλωτής), την περιοχή που βρίσκεται η χώρα και οι ανάγκες που προκύπτουν σε αυτές. Τέλος θα λάβει χώρα μια μικρή τεchnοοικονομική ανάλυση, με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων και την εξέταση βιωσιμότητας του όλου εγχειρήματος.

3.3 ΤΡΟΠΟΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΚΑΦΕ

3.3.1 Βιοντήζελ

Τα υπολείμματα καφέ μπορούν να υποστούν μια διαδικασία εκχέλισης, κατά την οποία θα δεσμευτούν τα φυτικά έλαια. Αυτά στη συνέχεια, οδηγούν σε βιοντήζελ, μέσω της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων και εστεροποίησης των λιπαρών οξέων, συνήθως με τη βοήθεια μεθανόλης. Το βιοντήζελ χρησιμοποιείται ήδη στους κινητήρες ντήζελ. Η περιεκτικότητα σε έλαια (15%) καθώς και η πολύ καλή οξειδωτική σταθερότητα, δείχνουν ότι το βιοντήζελ είναι ένας καλός δρόμος για την εκμετάλλευση των υπολειμμάτων καφέ. Υπάρχουν κάποιοι λόγοι που η εν λόγω διπλωματική εργασία δε θα στραφεί προς αυτή την κατεύθυνση. Αυτοί είναι η πληθώρα παραγωγής βιοντήζελ από διάφορα είδη βιομάζας, η θολή νομοθεσία (για ηλεκτροπαραγωγή και θέρμανση) και η χρήση επικίνδυνων χημικών, που πρέπει να χρησιμοποιούνται από εξειδικευμένο προσωπικό. [14]

3.3.2 Υδρογόνο και αέριο σύνθεσης

Είναι ένας δρόμος πολλά υποσχόμενος. Η συγκεκριμένη γλυκερόλη δεν είναι καλής καθαρότητας, καθώς περιέχει μεθανόλη, άλατα, βαρέα μέταλλα, νερό και καταλύτη. Επίσης η ποσότητα είναι μικρή σε σχέση με το βιοντήζελ (10%κβ). [15] Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι η λήψη των προϊόντων αυτών δύναται να επιτευχθεί και με την διαδικασία αεριοποίησης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας. Σίγουρα θα αποτελέσει κομμάτι της μελλοντικής μελέτης, αφού οι τεράστιες ποσότητες ακατέργαστης γλυκερόλης, από την παραγωγή βιοντήζελ, ήδη απασχολούν την επιστημονική κοινότητα.

3.3.3 Βιοαέριο

Πρόερχεται από την αναερόβια χώνευση των στερεών υπολειμμάτων βιομάζας. Το βιοαέριο έχει ενεργειακή πυκνότητα 18–23 MJ ανά κυβικό μέτρο [16], ενώ το φυσικό αέριο έχει ενεργειακή πυκνότητα 37 MJ ανά κυβικό μέτρο, κάτι που το κατατάσσει τρίτο στην παγκόσμια παραγωγή από ΑΠΕ, πίσω από την αιολική και ηλιακή ενέργεια. Είναι μια πάρα πολύ αποδοτική μέθοδος, αλλά στην παρούσα διπλωματική δεν θα εξεταστεί λόγω κάποιων μειονεκτημάτων. Αυτά είναι το μεγάλο κόστος εγκατάστασης και χρόνος που χρειάζεται μια διεργασία αναερόβιας χώνευσης.

3.3.4 Βιοαιθανόλη

Η βιοαιθανόλη είναι προϊόν αλκοολικής ζύμωσης, η οποία μπορεί να παραχθεί από διάφορες μορφές βιομάζας. Αποτελεί ένα πάρα πολύ ελκυστικό εναλλακτικό καύσιμο. Παρουσιάζει σοβαρά πλεονεκτήματα, όπως ο μεγάλος αριθμός οκτανίων, ευρύτερα όρια αναφλεξιμότητας, υψηλότερες ταχύτητες ανάφλεξης και υψηλότερη θερμοκρασία εξάτμισης από την κοινή βενζίνη. Επιτρέπουν έτσι, υψηλότερο λόγο

συμπύεσης και μικρότερο χρόνο καύσης ιδιότητες οι οποίες κάνουν έναν κινητήρα εσωτερικής καύσης πιο αποδοτικό. Από την άλλη, η βιοαιθανόλη έχει χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα από τη βενζίνη, είναι διαβρωτική, έχει χαμηλή τάση ατμών (δυσκολία εκκίνησης σε κρύες θερμοκρασίες), αναμιγνύεται με το νερό και είναι τοξική για το οικοσύστημα. [17]

3.3.5 Λοιπές Εφαρμογές

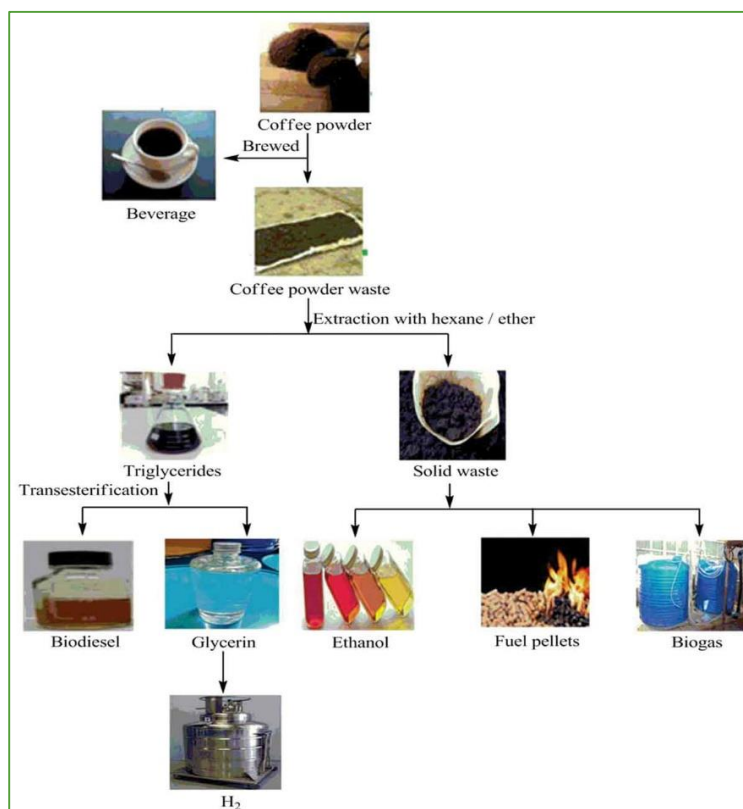
Γενικά τα υπολείμματα καφέ βρίσκουν διάφορες εφαρμογές στη χημική βιομηχανία. Διάφορες μελέτες έρχονται όλο και συχνότερα στη δημοσιότητα, οι οποίες υποδεικνύουν τη χρήση τους ως βελτιωτικό λιπασμάτων, ως πρόσθετο στην παραγωγή τούβλων, ως υλικό για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων και την παραγωγή ενεργού άνθρακα, ως προσροφητικό στην επεξεργασία λυμάτων ακόμα και για την παραγωγή χαρτοπολτού. [12, 13]

3.3.6 Πελετοποίηση

Η πελετοποίηση των υπολειμμάτων καφέ είναι μια εύκολη διαδικασία, δεν απαιτεί ιδιαίτερα κόστη και είναι ευρέως διαδεδομένη. Ο σωστός τρόπος για την πελετοποίηση είναι να απομακρυνθεί πρώτα το έλαιο, για να οδηγηθεί σε διεργασίες που περιγράφονται παρακάτω. Σε ειδικές καταστάσεις που δεν μπορεί να απομακρυνθεί το έλαιο, μπορεί να γίνει απευθείας πελετοποίηση και καύση. [18]

Η διαδικασία της πελετοποίησης της βιομάζας έμεινε σκοπίμως στο τέλος, καθώς είναι αυτή που θα εξεταστεί στην παρούσα εργασία. Αυτό συμβαίνει, διότι η εκμετάλλευση των υπολειμμάτων αφορά στο επίπεδο νήσου, που δεν μας δίνει πολλές επιλογές ανάπτυξης εφαρμογών, λόγω των δυσκολιών και κόστους πρώτων υλών και προϊόντων.

Παρακάτω παρουσιάζονται σχεδιαγραμματικά, τα κύρια μονοπάτια της επεξεργασίας των υπολειμμάτων καφέ για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Αποτελούν τα τελικά παραγόμενα βιοκαύσιμα που απασχολούν αυτή τη στιγμή την επιστημονική κοινότητα, χωρίς όμως να μπαίνει σε λεπτομέρειες, για παραγωγή χημικών και χρήση τους ως πρόσθετα, όπως αναλυτικά παραπάνω.



Εικόνα 8: Πιθανές διεργασίες και προϊόντα εκμετάλλευσης υπολειμμάτων καφέ

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Προκειμένου να βγουν ασφαλή συμπεράσματα, κρίθηκε αναγκαία η εξέταση των ιδιοτήτων διάφορων ειδών καφέ και η σύγκρισή τους με βιβλιογραφικά δεδομένα. Για να επιτευχθεί αυτό, εξετάστηκαν 4 διαφορετικά είδη καφέ. Εσπρέσσο (100% Αράμπικα), Ελληνικός (Λουμίδης), καφές φίλτρου (Jacobs) και καφές φίλτρου αρωματικός (ιδιωτικής ετικέτας). Αφού τα δείγματα ήρθαν στην κατάλληλη κοκκομετρία, υπεβλήθησαν σε εργαστηριακό προσδιορισμό της υγρασίας, την θερμογόνου δύναμης, των πτητικών, της τέφρας καθώς και στοιχειακή ανάλυση. Οι 4 πρώτες αποτελούν προσεγγιστικές αναλύσεις και μας δίνουν μια πρώτη εικόνα των ιδιοτήτων τους και αν αξίζει η αξιοποίησή τους. Πρόκειται για τέσσερις (4) θερμικές επεξεργασίες και ζυγίσεις των δειγμάτων και υπολειμμάτων αυτών. Η προετοιμασία των δειγμάτων βιομάζας γίνεται με βάση την ASTM 1757E-19. [19] Η προσεγγιστική ανάλυση πραγματοποιείται σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D3172-13(2021). [20] Οι μετρήσεις της προσεγγιστικής ανάλυσης δύναται να συσχετιστούν μεταξύ τους με τη σχέση:

$$100 = M + VM + A + FC$$

- όπου M: η περιεκτικότητα σε φυσική υγρασία
VM: η περιεκτικότητα σε πτητικά
A: η περιεκτικότητα σε τέφρα
FC: η περιεκτικότητα σε μόνιμο άνθρακα

4.1.1 Ξήρανση Δειγμάτων

Τα δείγματα καφέ συλλέχθηκαν από οικιακή χρήση αλλά και από επαγγελματικό χώρο, σε μορφή λάσπης. Για την περαιτέρω επεξεργασία τους, τα δείγματα τοποθετήθηκαν για 72 ώρες, σε φούρνο ξήρανσης, στους 35 βαθμούς Κελσίου, με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας που υπάρχει στο υπόλειμμα καφέ, κατά τη διαδικασία παραγωγής του ροφήματος. Εδώ πρέπει να αναφερθεί, ότι πρόκειται για την ξένη υγρασία, η οποία οφείλεται σε εξωτερικές πηγές υγρασίας, όπως διαβροχή από ρεύμα νερού, συμπύκνωση υδρατμών κ.α. [21] Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε αβαθή σκεύη και απλώθηκαν, με σκοπό τη κατάληψη όσο το δυνατόν μεγαλύτερης επιφάνειας, για αποτελεσματικότερη ξήρανση. Ο φούρνος που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας BINDER (Drying oven FD Classic Line Series), εξοπλισμός που ανήκει στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.



Εικόνα 9: Drying oven FD Classic Line Series

4.1.2 Κοσκίνιση Δειγμάτων

Στη συνέχεια, τα δείγματα οδηγήθηκαν σε μύλο, προκειμένου να επιτευχθεί η κατάλληλη άλεση, πριν την κοσκίνιση. Όπως παρουσιάζεται και παρακάτω, οι ASTM που διέπουν τις αναλύσεις, προτείνουν συγκεκριμένη κοκκομετρία. Αυτό συμβαίνει, διότι το μέγεθος των σωματιδίων είναι πολύ σημαντικό φυσικό χαρακτηριστικό των στερεών καυσίμων, γιατί επηρεάζει διάφορες ιδιότητές τους.

Για την άλεση χρησιμοποιήθηκε ο φυγοκεντρικός μύλος υψηλής ταχύτητας Retsch Ultra Centrifugal Mill ZM 100. Η άλεση του δείγματος πραγματοποιείται με την επίδραση της διατρητικής δράσης μεταξύ ενός περιστροφικού άξονα και ενός δακτυλιοειδούς κόσκινου. Το δείγμα εισάγεται μέσω της χοάνης και καταλήγει στο ρότορα. Με τη βοήθεια της φυγόκεντρου δύναμης, λόγω περιστροφής, εκτινάσσεται προς τους σφηνοειδείς κοπτήρες, με αποτέλεσμα την άλεση του. [21] Το αλεσμένο δείγμα συλλέγεται σε ένα δοχείο της συσκευής.

Στη συνέχεια, ακολουθεί η διαδικασία κοσκίνισης. Με τη χρήση πρότυπου κόσκινου, κατά την ASTM E11-2022 [22], το έκαστο δείγμα κοσκινίζεται για τη λήψη δείγματος με την κατάλληλη κοκκομετρία. Τα κόσκινα κατασκευάζονται από την εταιρεία W.S. Tyler και συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το N.60 (60 mesh - max 250μm). Η διαδικασία της κοσκίνισης υλοποιείται με τον αναλυτή να πραγματοποιεί οριζόντιες και κάθετες κινήσεις, κρατώντας το κόσκινο. Έτσι, το δείγμα συγκεντρώνεται σε μία λεκάνη που προσαρμόζεται στο κάτω μέρος του κόσκινου.



Εικόνα 10: Retsch Ultra Centrifugal Mill ZM 100

Η κοσκίνιση, μαζί με την ξήρανση, αποτελούν στην ουσία την προετοιμασία των δειγμάτων καφέ, για την περαιτέρω ανάλυσή τους. Τα δείγματα, μετά τις παραπάνω ενέργειες, ξαναποθετούνται στο φούρνο BINDER στους 35°C για τουλάχιστον 24 ώρες για την αποβολή της υγρασίας. Πριν τη λήψη του εκάστου δείγματος πριν την πραγματοποίηση κάθε ανάλυσης, τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα του εργαστηρίου, ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία του δείγματος στη θερμοκρασία δωματίου χωρίς να απορροφήσει υγρασία από το περιβάλλον.



Εικόνα 11: Ξηραντήρας φύλαξης των δειγμάτων

4.1.3 Προσδιορισμός Τέφρας

Αυτή η ανάλυση έχει σκοπό να προσδιορίσει την ποσότητα του υπολείμματος της τέφρας που απομένει μετά την καύση. [21]

Ο προσδιορισμός της τέφρας έχει ιδιαίτερη σημασία για την αξιοποίηση στερεών καυσίμων. Αυτό το στερεό υπόλειμμα πρέπει να απομακρυνθεί από τους χώρους καύσης. Αυτό σημαίνει πως ένα στερεό καύσιμο με μεγάλη περιεκτικότητα σε τέφρα δεν θα είναι ιδιαίτερα ελκυστικό για εκμετάλλευση, καθώς αυξάνεται αρκετά το κόστος μεταφοράς της τέφρας και το κόστος συντήρησης των χώρων καύσης, λόγω των επικαθίσεων που δημιουργούνται σε αυτούς. [21]

Η μέθοδος βασίζεται στο πρότυπο EN ISO 14775. [23] Για την αποτέφρωση των δειγμάτων, χρησιμοποιείται ο κλίβανος αποτέφρωσης του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών. Πρόκειται για έναν φούρνο εμπρόσθιας φόρτωσης της εταιρείας Thermowatt, που έχει μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους 1000 βαθμούς Κελσίου.



Εικόνα 12: Φούρνος εμπρόσθιας φόρτωσης της εταιρείας Thermowatt

Αρχικά, τα χωνευτήρια πορσελάνης τοποθετούνται άδεια στο φούρνο στους 550°C για μία (1) ώρα και έπειτα τοποθετούνται στο ξηραντήρα για 5-10 min και έπειτα λαμβάνεται το βάρος τους. Τα δείγματα καφέ τοποθετούνται στα χωνευτήρια πορσελάνης, ζυγίζονται και τοποθετούνται στο κρύο φούρνο μέχρι να φτάσει στους 250°C σε περίοδο 30-50 min (ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 4,5-7,5 °C/min) και παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για 60 min. Έπειτα, αυξάνεται η θερμοκρασία στους 550 ± 10 °C σε περίοδο 30 min (ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 10 °C/min) και παραμένει σε αυτήν τη θερμοκρασία για 120 min. Τέλος, μετά την αποτέφρωση, τα χωνευτήρια τοποθετούνται στον ξηραντήρα για 10 min, ώστε να ψυχθούν και ζυγίζονται.



Εικόνα 13: Τέφρα από δείγματα υπολείμμάτων καφέ

Για τον αποτελεσματικότερο προσδιορισμό της τέφρας, διενεργήθηκαν 12 αποτεφρώσεις δειγμάτων για κάθε είδος καφέ. Η ποσότητα καφέ που χρησιμοποιήθηκε για το πείραμα, είναι 1g σε κάθε χωνευτήριο. Η περιεκτικότητα σε τέφρα των δειγμάτων καφέ, υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο.

$$\text{Τέφρα \%} = \frac{A - B}{C} * 100$$

- όπου A: η μάζα χωνευτηρίου και τέφρας
- B: η μάζα χωνευτηρίου
- C: η μάζα στερεού δείγματος

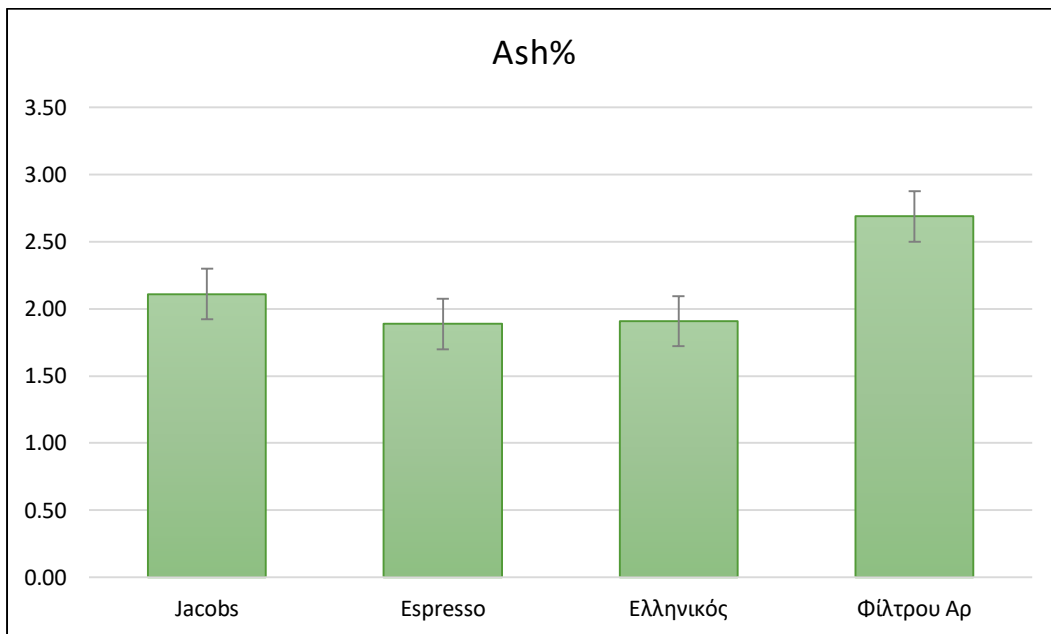
Για τον υπολογισμό της αναπαραγωγισιμότητας χρησιμοποιήθηκε ο τύπος Τέφρα% * 0,3, αφού τα ποσοστά είναι κάτω από 10%.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσδιορισμού τέφρας, στα υπολείμματα καφέ, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1: Ποσοστό τέφρας σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ

	Ash%			
	Jacobs	Espresso	Ελληνικός	Φίλτρου Αρ
Μέση Τιμή (%)	2,11	1,89	1,91	2,69
Τυπική Απόκλιση (%)	0,22	0,16	0,27	0,31
Αναπαραγωγισιμότητα (%)	0,63	0,57	0,57	0,81

Όπως φαίνεται παραπάνω, ο αρωματικός καφές φίλτρου είναι αυτός με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε τέφρα. Ακολουθεί ο καφές φίλτρου, ο ελληνικός καφές, ενώ αυτός με την λιγότερη τέφρα είναι ο καφές εσπρέσσο, με μέση περιεκτικότητα 1,89% και αναπαραγωγισιμότητα 0,57%. Τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνονται και στο παρακάτω γράφημα.



Διάγραμμα 3: Ποσοστό τέφρας σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ

Η τιμή αυτή συγκρίθηκε με βιβλιογραφικά δεδομένα και δείχνει ότι οι μετρήσεις που προέκυψαν από το πείραμα, είναι κοντινές, καθώς οι τιμές της βιβλιογραφίας είναι 1,82 - 1,94%, αναφερόμενη σε υπολείμματα καφέ. [24]

4.1.4 Προσδιορισμός Υγρασίας

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, υπάρχουν δύο ειδών υγρασίες. Η ξένη υγρασία και η φυσική. Ο σκοπός εδώ είναι να προσδιοριστεί η φυσική υγρασία, καθώς παίζει και αυτή σημαντικό ρόλο γιατί πρέπει να απομακρυνθεί πριν την καύση. Στερεά καύσιμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε φυσική υγρασία δεν έχουν ιδιαίτερο εμπορικό ενδιαφέρον, διότι απαιτείται μεγάλο ποσό ενέργειας για την απομάκρυνσή της, άρα και μεγαλύτερο κόστος. Το κομμάτι αυτό του πειράματος βασίζεται πάλι στην EN ISO 18134-1:2022 και EN ISO 18134-2:2022 [25, 26] και χρησιμοποιείται πάλι ο φούρνος της εταιρείας BINDER (Drying oven FD Classic Line Series).

Δείγματα 1g τοποθετούνται στους υποδοχείς και ζυγίζονται. Έπειτα, οι υποδοχείς με τα δείγματα τοποθετούνται στο φούρνο για κάποιες ώρες. Στη συνέχεια, οι υποδοχείς εισάγονται στον ξηραντήρα για μια ώρα και μετά ξαναζυγίζονται. Εδώ πρέπει να αναφερθεί πως για όλες τις ζυγίσεις όλων των προσεγγιστικών αναλύσεων, γίνεται χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας. Ο ζυγός AB204-S/FACT της εταιρείας METTLER TOLEDO έχει τη δυνατότητα ζύγισης, με ακρίβεια 0,01mg.



Εικόνα 14: Ζυγός AB204-S/FACT της εταιρείας METTLER TOLEDO

Για τον υπολογισμό της υγρασίας, χρησιμοποιούνται οι παρακάτω τύποι. Πρέπει να σημειωθεί, πως η περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να εξαχθεί σε δύο μορφές. Είτε ως υγρασία σε υγρή βάση είτε ως υγρασία σε ξηρή βάση. [21]

$$\%Υγρασία_{\alpha\beta} = \frac{\text{βάρους δείγματος} - \text{βάρους δείγματος μετά τη θέρμανση}}{\text{βάρους δείγματος}} * 100$$

$$\%Υγρασία_{\xi\beta} = \frac{\text{βάρους δείγματος} - \text{βάρους δείγματος μετά τη θέρμανση}}{\text{βάρους δείγματος μετά τη θέρμανση}} * 100$$

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στους πίνακες 2 και 3.

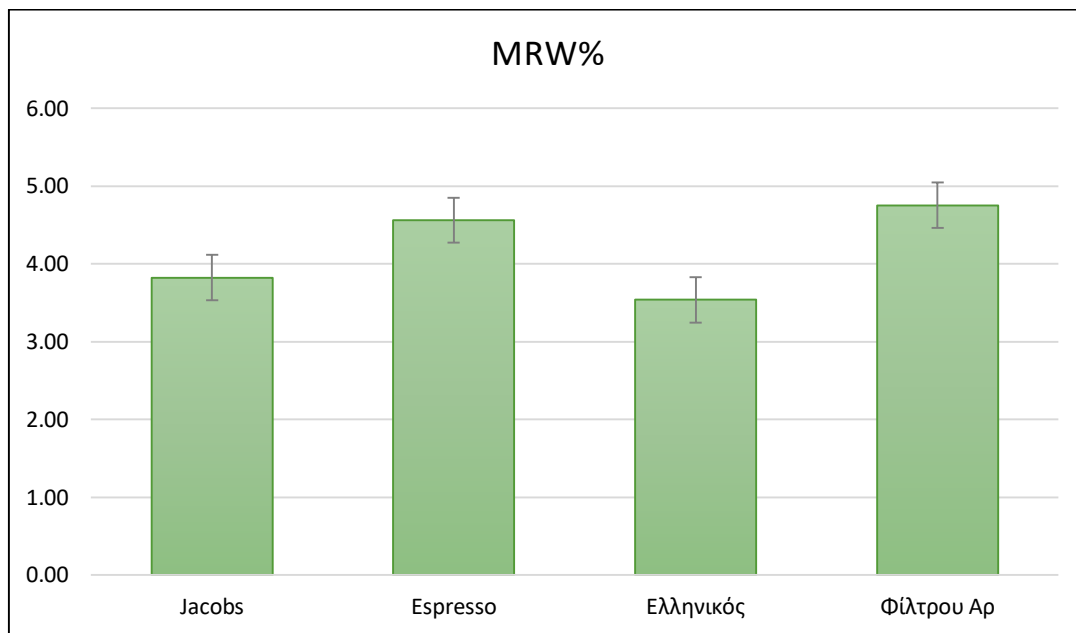
Πίνακας 2: Ποσοστό υγρασίας σε υγρή βάση σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ

	MRW%			
	Jacobs	Espresso	Ελληνικός	Φίλτρου Αρ
Μέση Τιμή (%)	3,82	4,56	3,54	4,76
Τυπική Απόκλιση (%)	0,26	0,38	0,30	0,46
Επαναληψιμότητα (%)	0,38	0,46	0,35	0,48
Αναπαραγωγικότητα (%)	0,96	1,14	0,88	1,19

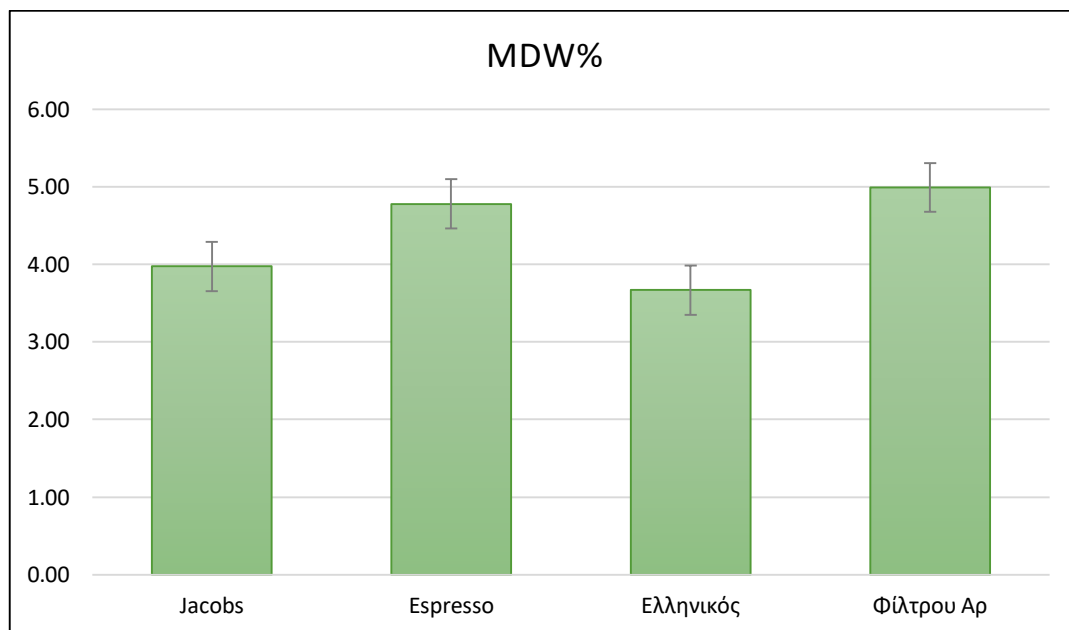
Πίνακας 3: Ποσοστό υγρασίας σε ξηρή βάση σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ

	MDW%			
	Jacobs	Espresso	Ελληνικός	Φίλτρου Αρ
Μέση Τιμή (%)	3,98	4,78	3,67	5,00
Τυπική Απόκλιση (%)	0,28	0,42	0,32	0,51
Επαναληψιμότητα (%)	0,40	0,48	0,37	0,50
Αναπαραγωγικότητα (%)	0,99	1,20	0,92	1,25

Σε αυτό το πείραμα, καλύτερα αποτελέσματα φαίνεται να έχει ο καφές φίλτρου και ο ελληνικός καφές ενώ ο αρωματικός φίλτρου και ο εσπρέσσο παρουσιάζουν λίγο μεγαλύτερα ποσοστά υγρασίας. Στη συνέχεια, γίνεται και γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων.



Διάγραμμα 4: Ποσοστό υγρασίας σε υγρή βάση σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ



Διάγραμμα 5: Ποσοστό υγρασίας σε ξηρή βάση σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ

Οι τιμές που προέκυψαν είναι αρκετά ικανοποιητικές, καθώς ένα πρώτο δείγμα, για να είναι εκμεταλλεύσιμη μια βιομάζα, είναι να έχει περιεκτικότητα σε υγρασία μικρότερη του 10%. Οι τιμές της υγρασίας, σε ξηρή βάση, από βιβλιογραφίες είναι μεταξύ 8-9,1 [27, 28], πράγμα που δείχνει ότι οι μετρήσεις που ελήφθησαν είναι αποδεκτές.

4.1.5 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης

Η θερμογόνος δύναμη αποτελεί μια πολύ βασική ιδιότητα όλων των καυσίμων. Αποτελεί σημείο αναφοράς στο θέμα της αξιοποίησης και στην ουσία δηλώνει το ποσό της ενέργειας που εκλύεται από την πλήρη καύση μιας συγκεκριμένης ποσότητας καύσιμης ύλης, σε συγκεκριμένες συνθήκες. [21] Η θερμογόνος δύναμη μπορεί να εκφραστεί σε διάφορες μορφές, όπως Btu/lb, KJ/Kg ή cal/g και βασίζεται στις EN ISO 18125:2017 [29] και ASTM D5865M-19 [30], με επαναληψιμότητα 3% και αναπαραγωγιμότητα 5%.

Η θερμογόνος δύναμη μπορεί να παρουσιαστεί σε δύο μορφές. Η πρώτη είναι η Ανώτερη Θερμογόνος δύναμη (HHV Higher Heating Value ή GCV Gross Calorific Value), όταν στα προϊόντα καύσης το νερό βρίσκεται σε υγρή κατάσταση. Η δεύτερη μορφή είναι η Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (LHV Lower Heating Value ή NCV Net Calorific Value), όταν στα προϊόντα καύσης το νερό βρίσκεται σε αέρια κατάσταση, δηλαδή σε μορφή υδρατμών. [21]

Για τον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης γίνεται χρήση θερμιδόμετρου βόμβας οξυγόνου, μοντέλο 1341 της εταιρείας Parr Instrument Company. Αρχικά, στην κάψα της συσκευής τοποθετείται δείγμα ενός (1) gr. Η κάψα σφηνώνεται σε έναν υποδοχέα και μέσα στο δείγμα θάβεται ένα νήμα που συνδέεται με ένα σύρμα ανάφλεξης του υποδοχέα.



Εικόνα 15: Κάψα (δεξιά) και όλμος (αριστερά)

Αυτή η διάταξη τοποθετείται σε έναν όλμο ασφαλείας, ο οποίος γεμίζεται με οξυγόνο πίεσης 30 atm, για να έχουμε πλήρη καύση του δείγματος. Ο όλμος με τη σειρά του τοποθετείται σε έναν κάδο που περιέχει 2L απιονισμένου νερού. Ο κάδος τοποθετείται μέσα στη συσκευή και ο όλμος συνδέεται με μία συσκευή ανάφλεξης. Ύστερα η συσκευή κλείνει με τον αναδευτήρα, ο οποίος τίθεται και σε λειτουργία, προσέχοντας να μην ακουμπάει τον όλμο ή τα τοιχώματα του κάδου. Επίσης στο καπάκι της συσκευής προσαρμόζεται ηλεκτρονικό θερμόμετρο, για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του νερού που περιέχεται στον κάδο. Αφού σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία του νερού, τίθεται σε λειτουργία η συσκευή ανάφλεξης, με την οποία αναφλέγεται το δείγμα εντός του όλμου. Η καύση αυτή ανεβάζει τη θερμοκρασία του νερού εντός του κάδου, η οποία καταγράφεται στο ηλεκτρονικό θερμόμετρο. Η μέτρηση λαμβάνει τέλος όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί ξανά. Παρακάτω φαίνεται η διάταξη της συσκευής.



Εικόνα 16: Θερμιδόμετρου βόμβας οξυγόνου, μοντέλο 1341 της εταιρείας Parr Instrument Company

Για τον υπολογισμό της θερμογόνου δύναμης απαιτούνται κάποιοι υπολογισμοί που αρχικά περιλαμβάνουν την ισοδύναμη ενέργεια θερμιδόμετρου καθώς και 3 συντελεστές διόρθωσης. Για την επίτευξη των αποτελεσμάτων, οι υπολογισμοί λαμβάνονται έτοιμοι από το εργαστήριο και έτσι ο τύπος για τον υπολογισμό της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης είναι ο παρακάτω:

$$HHV = \frac{1347 * \Delta T}{m_{\text{δείγματος}}}$$

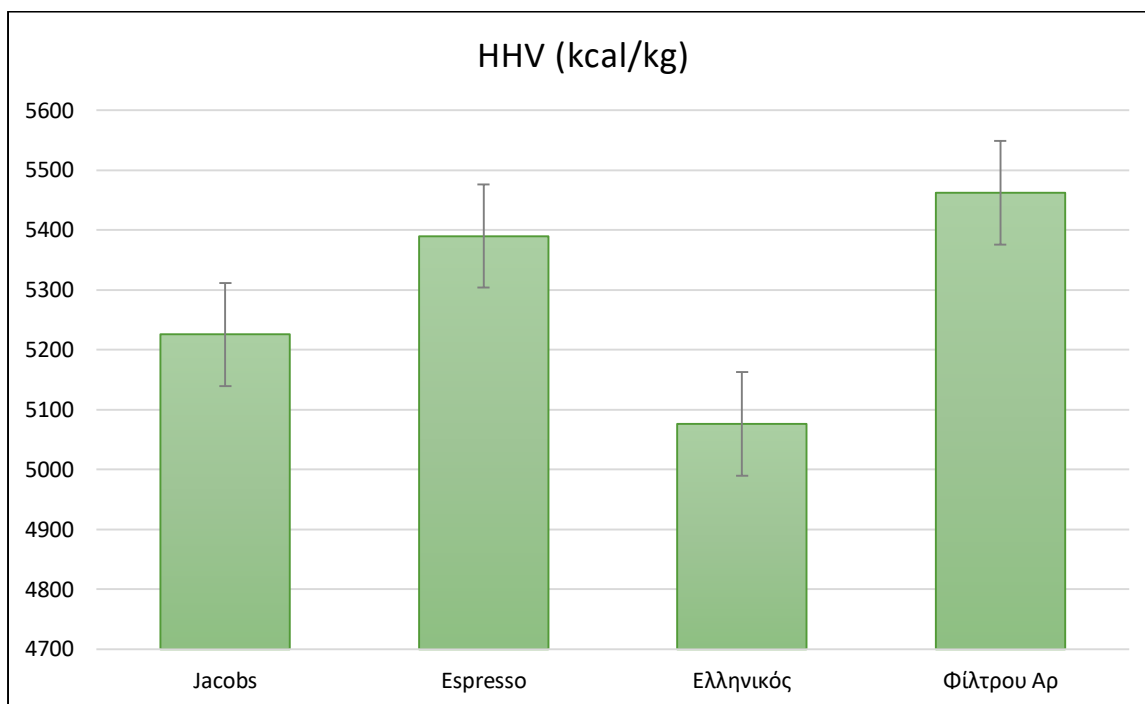
με το αποτέλεσμα να εξάγεται σε cal/g ή kcal/kg.

Για τον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης, έγιναν 5 μετρήσεις από κάθε είδος καφέ και τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4: Θερμογόνος δύναμη σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ

	HHV (kcal/kg)			
	Jacobs	Espresso	Ελληνικός	Φίλτρου Αρ
Μέση Τιμή	5226	5390	5077	5463
Τυπική Απόκλιση	65,5	26,9	44,4	51,6
Επαναληψιμότητα	156,8	161,7	152,3	163,9
Αναπαραγωγικότητα	261,3	269,5	253,8	273,1

Εδώ τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο αρωματικός καφές φίλτρου είναι αυτός με την μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη, ενώ ακολουθεί ο καφές εσπρέσσο. Τη χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη φαίνεται να έχει ο ελληνικός καφές. Παρακάτω εμφανίζονται και σε γράφημα τα αποτελέσματα των μετρήσεων.



Διάγραμμα 6: Θερμογόνος δύναμη σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ

Τα αποτελέσματα της θερμογόνου δύναμης των υπολειμμάτων καφέ είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά, καθώς η πλειοψηφία των βιομαζών δίνει θερμογόνο δύναμη από 4.300 έως 4.750 kcal/kg. [31] Τα αποτελέσματα της παρούσης έρευνας δείχνουν να είναι σωστά καθώς οι τιμές της θερμογόνου δύναμης από διάφορες βιβλιογραφίες κυμαίνονται από 5.210 έως 6.420 kcal/kg. [28]

4.1.6 Προσδιορισμός Πτητικών

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση, πτητική οργανική ένωση είναι οποιαδήποτε οργανική ένωση που έχει αρχικό σημείο βρασμού μικρότερο ή ίσο με 250 °C (482 °F), μετρημένο σε σταθερή ατμοσφαιρική πίεση 101.3 kPa και μπορεί να βλάψει τις οπτικές ή ακουστικές αισθήσεις. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC's - Volatile Organic Compounds) είναι φυσικά ή τεχνητά, οργανικά χημικά που έχουν υψηλή πίεση ατμού σε συνηθισμένες συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Η υψηλή πίεση ατμού προέρχεται από χαμηλό σημείο βρασμού και προκαλεί μεγάλους αριθμούς μορίων να εξατμιστούν ή να εξαχνιστούν από την υγρή ή στέρεα μορφή της ένωσης και να περιέλθουν στον περιβάλλοντα αέρα. Επίσης, τα πτητικά και η υγρασία είναι παρονομαστές που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των δειγμάτων σε αναλύσεις, όπως στην περίπτωση της θερμογόνου δύναμης. Οπότε, η απομάκρυνσή τους είναι καίριας σημασίας πριν τη μέτρηση της θερμογόνου δύναμης των υλικών. [21]

Η μέθοδος υπολογισμού βασίζεται στην ASTM D3175-20 [32] και EN ISO 18123:2023. [33] Για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων έγινε χρήση της ηλεκτρικής καμίνου VLT-BW10-1100, η οποία έχει δυνατότητα θέρμανσης έως τους 1100°C. Πρόκειται για έναν κυλινδρικό οριζόντιο φούρνο, ο οποίος αποτελείται από το κυρίως σώμα, το πληκτρολόγιο και το λογισμικό ελέγχου – παρακολούθησης.



Εικόνα 17: Ηλεκτρική κάμινος VLT-BW10-1100

Δείγμα ενός (1) gr τοποθετείται μέσα σε μαντεμένο χωνευτήρι. Το χωνευτήρι, αφού ζυγιστεί, κλείνεται με καπάκι, το οποίο έχει δύο οπές για την απομάκρυνση των πτητικών ουσιών. Το χωνευτήρι προσαρμόζεται σε έναν συρμάτινο υποδοχέα. Ο συρμάτινος υποδοχέας τοποθετείται εντός της καμίνου αλλά σφηνώνει στο επάνω μέρος, έτσι ώστε το χωνευτήρι να αιωρείται στον χώρο θέρμανσης, χωρίς να ακουμπάει τα θερμοστοιχεία. Η κάμινος τίθεται σε λειτουργία με τη θερμοκρασία να προσαρμόζεται στους 900 °C. Οι αναθυμιάσεις (καπνός) που φαίνονται κατά τη διαδικασία της μέτρησης είναι στην ουσία τα πτητικά του υπολείμματος καφέ. Όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί στους 900 oC, τότε το δείγμα παραμένει για άλλα 7 min εντός της καμίνου. Με το τέλος των 7 min το πυρακτωμένο χωνευτήρι τοποθετείται με προσοχή μέσα σε ξηραντήρα, για 15 min, μέχρι να ψυχθεί. Τέλος, ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας.



Εικόνα 18: Μαντεμένο χωνευτήρι

Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας σε πτητικά υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

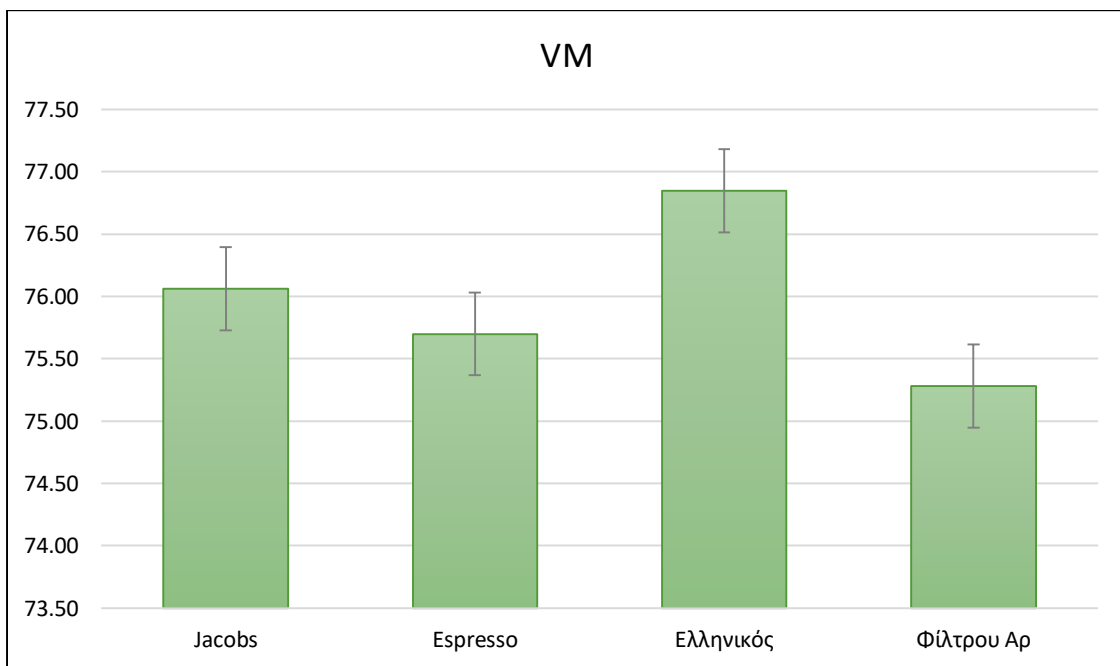
$$VM\% = \frac{\text{Βάρος δείγματος}_{\text{αρχικά}} - \text{Βάρος δείγματος}_{\text{τέλος}}}{\text{Βάρος δείγματος}_{\text{αρχικά}}} * 100 - \% \Upsilon \gamma \rho \alpha \sigma \acute{\iota} \alpha$$

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5: Ποσοστό σε πτητικές ενώσεις σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ

	VM (%)			
	Jacobs	Espresso	Ελληνικός	Φίλτρου Αρ
Μέση Τιμή	76,06	75,70	76,85	75,28
Τυπική Απόκλιση	0,620	0,799	0,344	0,164

Εδώ φαίνεται ότι ο ελληνικός καφές έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά ενώσεις ενώ ο αρωματικός καφές φίλτρου τα λιγότερα. Αναζητώντας τιμές σε διάφορες βιβλιογραφίες, οι τιμές που βρέθηκαν για τα ποσοστά πτητικών είναι μεταξύ 75,2-85%. [34, 27] Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5, οι μετρήσεις που προέκυψαν είναι σε αποδεκτά επίπεδα, σε σχέση με ξένες βιβλιογραφίες. Παρακάτω απεικονίζονται και γραφικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων.



Διάγραμμα 7: Ποσοστό σε πτητικές ενώσεις σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ

4.1.7 Μόνιμος Άνθρακας

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή της ενότητας, οι μετρήσεις της προσεγγιστικής ανάλυσης δύναται να συσχετιστούν μεταξύ τους με τη σχέση:

$$100 = M + VM + A + FC$$

- όπου M: η περιεκτικότητα σε φυσική υγρασία
 VM: η περιεκτικότητα σε πτητικά
 A: η περιεκτικότητα σε τέφρα
 FC: η περιεκτικότητα σε μόνιμο άνθρακα



Στην ουσία πρόκειται για ένα μέρος του ολικού άνθρακα που δεν απομακρύνεται με τη διαδικασία προσδιορισμού των πτητικών. Πρόκειται στην ουσία για άνθρακα, αλλά μπορεί να περιέχει μικρή ποσότητα υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου και θείου, αναλόγως το εξεταζόμενο δείγμα. Σε μια διαδικασία καύσης αποτελεί το εύφλεκτο υπόλειμμα που μένει μετά την απομάκρυνση των πτητικών και αντιπροσωπεύει το τμήμα του άνθρακα που θα καεί σε στερεή φάση. Η γνώση του μας ωφελεί στην επιλογή του λέβητα καύσης αλλά και μας δίνει πληροφορίες για την μορφή και τη σκληρότητα του στερεού καυσίμου.

Οι υπολογισμοί έγιναν με τη χρήση του παραπάνω τύπου και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6: Μόνιμος άνθρακας σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ

	FC (%)			
	Jacobs	Espresso	Ελληνικός	Φίλτρου Ap
Μέση Τιμή	17,85	17,63	17,57	17,04

Εδώ προκύπτει ότι ο γαλλικός καφές έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μόνιμο άνθρακα, ενώ ο αρωματικός καφές φίλτρου έχει τη μικρότερη, με τις μετρήσεις και των 4 δειγμάτων να κυμαίνονται όλες κοντά στο 17-18%.

4.1.8 Στοιχειακή Ανάλυση

Όλες οι προηγούμενες μετρήσεις αποτελούν μέρος της προσεγγιστικής ανάλυσης και μας δίνουν μια πρώτη εικόνα για τα στερεά καύσιμα. Από την άλλη, η στοιχειακή ανάλυση αποτελεί την τελική ανάλυση και εφαρμόζεται στη χημεία για τον προσδιορισμό της σύστασης χημικών ενώσεων και των σύνθετων υλικών τους. Με αυτή τη μέθοδο, μπορεί να προσδιοριστεί ποια στοιχεία υπάρχουν και σε ποια ποσοστωση κατά μάζα στην συγκεκριμένη ουσία, με σκοπό τον προσδιορισμό του μοριακού τύπου. Μόλις γίνει γνωστό το συνολικό μοριακό βάρος της ελεγχόμενης ένωσης, το αποτέλεσμα της ανάλυσης επιτρέπει τον προσδιορισμό του μοριακού τύπου. Ωστόσο, η δομή ή ο τρόπος με τον οποίο τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με χημικούς δεσμούς, δεν μπορεί να προσδιοριστεί. Η στοιχειακή ανάλυση βασίζεται στην ελεγχόμενη, δυναμική καύση δειγμάτων σε έναν αντιδραστήρα και στη μέτρηση της ποσότητας των αντίστοιχων οξειδίων. Τα δείγματα καίγονται στη στήλη γεμάτη καταλύτη, με ηλεκτρονικά ελεγχόμενη θερμοκρασία. Τα εκλυόμενα αέρια συνήθως κατευθύνονται στον αναλυτή, ο οποίος είναι συνήθως μια απλοποιημένη έκδοση του αεριοχρωματογράφου. [35]

Η στοιχειακή ανάλυση ονομάζεται συχνά ανάλυση CHNS ή CHN. Ωστόσο, για καλές πρακτικές, θα πρέπει να καθοριστεί σε χωριστή ανάλυση πού λαμβάνει χώρα η διαδικασία πυρόλυσης. Γενικά, στη διαδικασία CHNS + O, τα δείγματα εισάγονται στη συσκευή σε χωνευτήρια από κασσίτερο ή ασήμι. Στη στοιχειακή ανάλυση χρησιμοποιείται υψηλή θερμοκρασία. Τοπικά, η θερμοκρασία που επιτυγχάνεται βρίσκεται στην περιοχή των 1800 °C. Ως εκ τούτου, πολλά διαφορετικά δείγματα θα μπορούσαν να μετρηθούν με την τεχνική της στοιχειακής ανάλυσης, η οποία εξασφαλίζει υψηλή ακρίβεια. Τέλος, όπως και σε κάποιες από τις προσεγγιστικές αναλύσεις, η στοιχειακή ανάλυση αποτελεί μια καταστροφική μέθοδο για τα προς εξέταση δείγματα. [35]

Η μέθοδος της στοιχειακής ανάλυσης στηρίζεται στα πρότυπα ASTM D3176-15 [36] και ISO 17247:2020 [37]. Ο προσδιορισμός του αζώτου γίνεται με τη μέθοδο Kjeldhal. Ο προσδιορισμός του θείου γίνεται με τιτλοδότηση των εκπλυμάτων του όλμου, στον οποίο γίνεται ο υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης. Εδώ το οξυγόνο υπολογίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$O = 100 - C - H - N - S - \text{Ash}$$

Η συγκεκριμένη μέτρηση υλοποιείται από εξειδικευμένο προσωπικό του εργαστηρίου λιπαντικών και καυσίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και χρησιμοποιείται ο Στοιχειακός αναλυτής EURO ELEMENTAL ANALYZER 3000 της εταιρείας EuroVector S.p.A.



Εικόνα 19: Στοιχειακός αναλυτής EURO ELEMENTAL ANALYZER 3000 της εταιρείας EuroVector S.p.A.

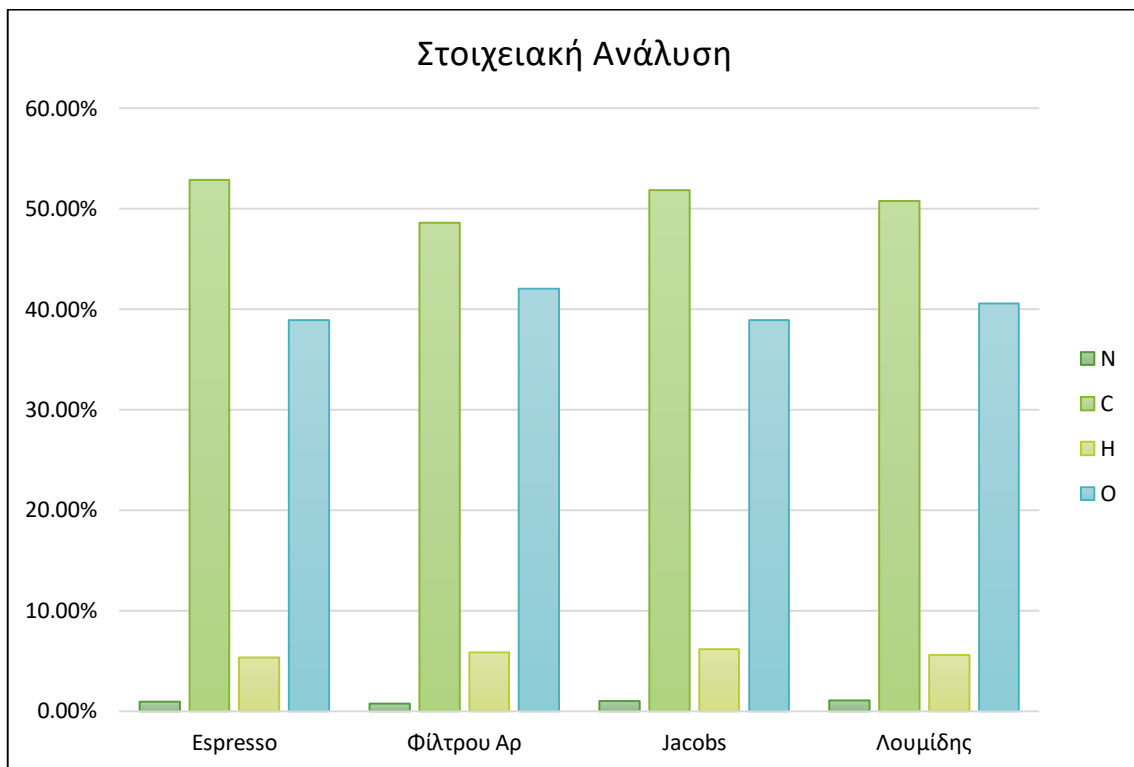
Πρόκειται για έναν πλήρως αυτοματοποιημένο στοιχειακό αναλυτή για τον προσδιορισμό CHNS-O. Βασίζεται στην τεχνολογία TURBOFLASH, μια καινοτόμο αρχή για έγχυση οξυγόνου υπό πίεση και παρέχει δυναμική καύση φλας καθώς και πυρολυτική ανάλυση οξυγόνου και υδρογόνου σε υψηλή θερμοκρασία (HT), για στοιχειακό και ισοτοπικό προσδιορισμό. Η ενσωματωμένη ανίχνευση διαρροών, η λειτουργία αφύπνισης, η παρακολούθηση του ρυθμού ροής, η γρήγορη και ασφαλής αλλαγή του εξαντλημένου αντιδραστήρα, οι απεριόριστες μέθοδοι αποθήκευσης προκαθορισμένων παραμέτρων, είναι μερικά από τα εξαιρετικά του χαρακτηριστικά. Τέλος, διαθέτει νέους καταλύτες μεγάλης διάρκειας ζωής, που έχουν σχεδιαστεί για έγχυση υπό πίεση οξυγόνου και είναι οικονομικά αποδοτικό για λειτουργία με πρωτοφανή αξιοπιστία και ελάχιστο χρόνο διακοπής λειτουργίας. Περιλαμβάνεται λειτουργία εξοικονόμησης αερίου με μηδενική ροή αερίου σε κατάσταση αναμονής και έξυπνη προστασία καταλύτη.

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τον στοιχειακό αναλυτή παρατίθενται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7: Στοιχειακή ανάλυση σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ

	Jacobs	Espresso	Ελληνικός	Φίλτρου Αρ
N (%)	0,92	0,78	0,98	1,09
C (%)	52,92	48,63	51,85	50,81
H (%)	5,31	5,87	6,16	5,62
Ash (%)	1,89	2,69	2,11	1,91
S (%)	0,00	0,00	0,00	0,00
SUM (%)	61,04	57,97	61,10	59,43
O (%)	38,96	42,03	38,90	40,57

Το οξυγόνο εδώ υπολογίστηκε με την αφαίρεση από τον παραπάνω τύπο, ενώ η περιεκτικότητα σε θείο είναι κάτω από τα όρια ανιχνευσιμότητας. Παρακάτω παρουσιάζονται διαγραμματικά τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης για τις τέσσερις (4) κατηγορίες υπολειμμάτων καφέ.



Διάγραμμα 8: Στοιχειακή ανάλυση σε υπολείμματα 4 ειδών καφέ

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι ικανοποιητικά, με βάση ξένες βιβλιογραφίες. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποια αποσπάσματα ξένων βιβλιογραφιών, με αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης για υπολείμματα καφέ. [38, 39]

Πίνακας 8: Στοιχειακή ανάλυση υπολειμμάτων καφέ [38]

Samples	SCG
Ash (%)	0,90 ± 0,12
HHV (MJ/kg)	22,24 ± 0,05 (5312 ± 12)
LHV (MJ/kg)	19,97 ± 0,05 (4770 ± 12)
C (%)	68,52 ± 10,20
H (%)	11,04 ± 3,05
N (%)	1,40 ± 1,20
S (%)	<LoQ

Πίνακας 9: Στοιχειακή ανάλυση υπολειμμάτων καφέ [39]

Elemental Composition	(1)	(2)
C (%)	57,16	59,77
H (%)	7,17	7,57
N (%)	1,18	1,32

4.1.9 Σύνοψη Πειραματικής Διαδικασίας

Αρχικά, πρέπει να ειπωθεί, ότι όλες οι πειραματικές μετρήσεις δεν απέχουν πολύ από διάφορες βιβλιογραφίες που βρέθηκαν και παρατέθηκαν παραπάνω. Επίσης, μικρές διαφορές προκύπτουν στις μετρήσεις για τα διάφορα είδη καφέ, με εξαίρεση τον αρωματικό καφέ φίλτρου, που ορισμένες αποκλίσεις ίσως να οφείλονται στην προσθήκη γεύσης.

Παρακάτω παρατίθεται ο συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων των μετρήσεων που διεξήχθησαν, για τα υπολείμματα καφέ.

Πίνακας 10: Σύνοψη αποτελεσμάτων πειραματικής διαδικασίας

	Jacobs	Espresso	Ελληνικός	Φίλτρου Ap
HHV (kcal/kg)	5225,63	5390,16	5076,52	5462,66
VM (%)	76,0623	75,6993	76,8483	75,2804
Ash (%)	2,11076	1,88679	1,90871	2,68814
MRW (%)	3,82408	4,56207	3,53978	4,75592
MDW (%)	3,97674	4,7815	3,67048	4,9954
FC (%)	17,8502	17,6324	17,5725	17,0361
N (%)	0,92	0,78	0,98	1,09
C (%)	52,92	48,63	51,85	50,81
H (%)	5,31	5,87	6,16	5,62
S (%)	0	0	0	0
O (%)	38,9632	42,0319	38,8992	40,5713

4.2 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΚΑΦΕ

Σύμφωνα με τις παραπάνω μετρήσεις, τα υπολείμματα καφέ δείχνουν να έχουν μεγάλη προοπτική ως προς την εκμετάλλευσή τους. Ξεκινώντας από το σημαντικότερο, τα υπολείμματα καφέ έχουν πολύ μεγάλη θερμογόνο δύναμη. Λαμβάνοντας υπόψη, ότι ο λιγνίτης χρησιμοποιείται ακόμα στην ηλεκτροπαραγωγή, με ποσοστό 4,7% το Σεπτέμβριο του 2023, σύμφωνα με τα μηνιαία δελτία ενεργειακού μίγματος [40], έχει θερμογόνο δύναμη που ξεκινάει από 1000 kcal/Kg στις περιοχές της Μεγαλόπολης και του Αμυνταίου και φτάνει έως 2257 kcal/Kg στις περιοχές της Φλώρινας και της Ελασσόνας. Τα υπολείμματα καφέ ξεπερνούν στο υπερδιπλάσιο τη θερμογόνο δύναμη του στερεού καυσίμου, στο οποίο στηρίχτηκε η ηλεκτροπαραγωγή τα τελευταία 70 χρόνια στην Ελλάδα. Επίσης, αναφερόμαστε σε ένα στερεό καύσιμο που περιέχει περίπου 35% τέφρα, όταν τα υπολείμματα καφέ δεν ξεπερνούν το 2,15%. Αυτό είναι πολύ σπουδαίο για μια επένδυση οικονομικά και περιβαλλοντικά. Στο οικονομικό κομμάτι επίσης, υπεισέρχεται και η χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, που δεν επιβαρύνει μια επένδυση με πρόσθετο κόστος ξήρανσης, ενώ στο περιβαλλοντικό κομμάτι, οι χαμηλές περιεκτικότητες σε άζωτο και το μηδενικό θείο προστατεύουν το περιβάλλον από την παραγωγή των αντίστοιχων οξειδίων, κατά την καύση. Όλα αυτά, σε συνάρτηση με το ότι τα υπολείμματα καφέ αποτελούν βιομάζα (μηδενικό ισοζύγιο άνθρακα), μας δείχνουν ότι τα υπολείμματα καφέ μπορούν μελλοντικά να συνεισφέρουν οικονομικά και περιβαλλοντικά, στις μορφές θερμικής ηλεκτροπαραγωγής. Εδώ να αναφερθεί, πως δεν τίθεται θέμα αντικατάστασης, καθώς οι 50.000 τόνοι ετησίως που παράγονται στην Ελλάδα, δεν μπορούν σε καμία περίπτωση να συγκριθούν με τους 10,5 εκατομμύρια τόνους λιγνίτη, που εξορύχθησαν το 2022. Η σύγκριση γίνεται καθαρά, για να γίνουν κατανοητά τα πλεονεκτήματα των υπολειμμάτων καφέ, για θερμική εκμετάλλευση.

Αναμφίβολα τα υπολείμματα καφέ αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο καύσιμο, ανάμεσα στις βιομάζες, όχι μόνο για την ποιότητά τους αλλά και για την ποσότητα στην οποία παράγονται. Στη συνέχεια, θα γίνει μια προσπάθεια να εξεταστεί αν τα υπολείμματα καφέ μπορούν να γίνουν εκμεταλλεύσιμα σε τοπικό επίπεδο. Σίγουρα τα μεγάλα αστικά κέντρα ενδείκνυνται για ένα τέτοιο εγχείρημα, διότι οι παραγόμενες ποσότητες υπολειμμάτων καφέ είναι αρκετά μεγάλες. Στη συνέχεια όμως θα εξεταστεί, αν μια τέτοια επένδυση θα κρινόταν συμφέρουσα σε μία μικρότερη κοινωνία, όπως ένα νησί των Κυκλάδων.



Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η Ελλάδα το 2019 εισήγαγε 74.760 τόνους καφέ, με τον πληθυσμό της τότε να ανέρχεται στους 10.720.000 κατοίκους. Από εδώ προκύπτει ότι η κατά κεφαλήν κατανάλωση των Ελλήνων ανέρχεται σε περίπου 6,9kg ετησίως. Το ζητούμενο εδώ είναι να υπολογιστεί μία ποσότητα υπολειμμάτων που μπορεί να προκύπτει ετησίως, από την κατανάλωση καφέ.

Η Σαντορίνη, σύμφωνα με την τελευταία απογραφή έχει 15.480 μόνιμους κατοίκους. Επίσης, σύμφωνα με τα επίσημα στοιχεία, η Σαντορίνη το 2019 δέχτηκε σε αεροδρόμια και λιμάνια περισσότερους από 1,5 εκατομμύριο επισκέπτες. [41] Επιπροσθέτως, σύμφωνα με την ίδια πηγή, ο μέσος όρος των ημερών που ξοδεύουν οι τουρίστες σε αυτή την περιοχή ανέρχεται στις 7,7, ενώ μπορεί να περιλαμβάνονται δύο νησιά. Επομένως, θεωρούμε ότι στη Σαντορίνη θα ξοδέψουν 4 ημέρες. Αν διαιρεθεί το 365 του ημερολογιακού έτους με το 4, προκύπτει ο αριθμός 91,25. Δηλαδή, για κάθε 91 τουρίστες που διαμένουν στη Σαντορίνη για 4 μέρες, ισοδυναμεί ένας μόνιμος κάτοικος. Επομένως, αν διαιρεθεί το 1,5 εκατομμύριο τουριστών με το 91,25, προκύπτουν 16.438 μόνιμοι κάτοικοι. Τέλος, γίνεται η υπόθεση ότι αυτοί θα καταναλώσουν καφέ σαν Έλληνες, καθώς υπάρχουν τουρίστες από τις ΗΠΑ και Ευρωπαίοι πολίτες, οι οποίοι καταναλώνουν πολύ μεγαλύτερες ποσότητες καφέ, ενώ υπάρχουν και τουρίστες ανατολικών χωρών, οι οποίοι καταναλώνουν μικρότερες ποσότητες. Συνεπώς, η μελέτη θα βασιστεί σε 31.918 κατοίκους, οι οποίοι καταναλώνουν 6,9kg καφέ ετησίως, δηλαδή 220.236kg ετησίως. Στην εισαγωγή ειπώθηκε πως το 65% του καταναλωθέντος καφέ μετατρέπεται σε υπόλειμμα καφέ. Επομένως, 143.153kg υπολείμματος καφέ, το οποίο θα λάβουμε υπόψη τα 140.000kg, καθώς υπάρχει στη χώρα μας μια μικρή κατανάλωση στιγμιαίου καφέ.

4.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΚΑΦΕ

Αρχικά θα εξεταστεί η διεργασία της πελετοποίησης και καύσης των υπολειμμάτων καφέ, έτσι ώστε να γίνει εκμεταλλεύσιμη η ενέργειά τους. Επομένως, η μελέτη ξεκινάει με την πρώτη ύλη να έχει μεταφερθεί στο πεδίο επεξεργασίας. Σε επόμενη ενότητα θα γίνει και ένας υπολογισμός του τρόπου και του κόστους μεταφοράς της πρώτης ύλης στο πεδίο.

4.3.1 Πελετοποίηση

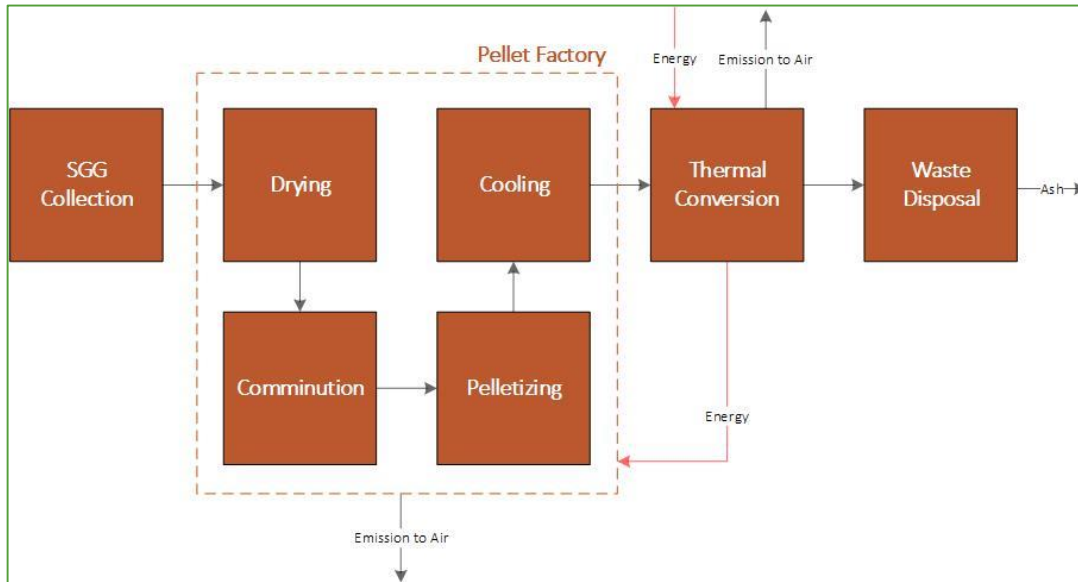
Για να φτάσουν τα υπολείμματα καφέ να μετατραπούν σε μορφή πέλετ, παρεμβάλλονται κάποιες ενέργειες, κάποιος εξοπλισμός και κάποια κατανάλωση ενέργειας. Για την περιγραφή τους, γίνεται χρήση της βιβλιογραφίας από ήδη υπάρχοντες εξοπλισμούς στο πεδίο, για την εκμετάλλευση βιομάζας. [42] Αρχικά λαμβάνει χώρα η προεπεξεργασία της βιομάζας, η οποία στην ουσία περιλαμβάνει μια διαδικασία απομάκρυνσης ξένων σωματιδίων από τα υπολείμματα καφέ. Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει τη λειτουργία μίας δεξαμενής φόρτωσης, μίας ταινίας μεταφοράς, του διαχωριστή και ενός δοχείου σε αναβατόριο. Για τη λειτουργία όλων των παραπάνω απαιτούνται 1,87Wh ανά kg βιομάζας. [42]

Μετά το κομμάτι της προεπεξεργασίας, λαμβάνει χώρα το κομμάτι της ξήρανσης. Ο εξοπλισμός αποτελείται από μια δεξαμενή τροφοδοσίας, ένα περιστροφικό τύμπανο, ένα αναβατόριο σε βιδωτό μεταφορέα καθώς και τον ανεμιστήρα εξάτμισης. Η όλη διάταξη απαιτεί 18,76 Wh ανά kg βιομάζας, ενώ οι 14 από αυτές μπορούν να δοθούν στο σύστημα υπό τη μορφή θερμικής ενέργειας. [42]

Στη συνέχεια η βιομάζα οδηγείται σε άλλη διάταξη για την επίτευξη της κατάλληλης κοκκομετρίας. Ο τεμαχισμός, η άλεση και η κοσκίνιση της βιομάζας αποτελεί βασική προϋπόθεση για την πελετοποίησή της. Ο εξοπλισμός αυτός απαιτεί 37,71 Wh ανά kg βιομάζας και είναι ο τελευταίος εξοπλισμός πριν την είσοδο της βιομάζας στον πελετοποιητή. [42]

Έπειτα, τα υπολείμματα καφέ οδηγούνται στον πελετοποιητή, ο οποίος διαθέτει δυο χοάνες τροφοδοσίας, 2 θερμαντήρες και έναν βιδωτό μεταφορέα. Το κομμάτι αυτό απαιτεί 3Wh ανά kg βιομάζας, με το μισό από αυτό να δύναται να δοθεί στο σύστημα υπό τη μορφή θερμικής ενέργειας.

Τέλος, η τελική διάταξη, η οποία μας προσφέρει και το τελικό προϊόν, αποτελείται από ένα σύστημα ψύξης, έναν εξολκέα, μια δονούμενη ταινία και ένα αναβατόριο. Το κομμάτι αυτό του εξοπλισμού απαιτεί 1,5Wh ανά kg βιομάζας και είναι αυτό που οδηγεί το τελικό προϊόν προς καύση στον καυστήρα. Παρακάτω παρατίθεται σχεδιάγραμμα με όλα τα στάδια της πελετοποίησης καθώς και τις απαιτήσεις σε ισχύ του εκάστοτε σταδίου. [42]



Εικόνα 20: Διάγραμμα ροής ηλεκτροπαραγωγής από πέλετ

4.3.2 Κύκλο Συμπαγωγής

Στην προηγούμενη ενότητα πραγματοποιήθηκε η παραγωγή του πέλετ, το οποίο με τη σειρά του θα οδηγηθεί σε λέβητα καύσης βιομάζας, με σκοπό την παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας. Η θερμική ενέργεια αξιοποιείται στη διεργασία της πελετοποίησης, και η ηλεκτρική ενέργεια, εν μέρει, στη προαναφερθείσα διεργασία αλλά και για περαιτέρω εκμετάλλευση. Για αυτό το λόγο επιλέχθηκε κύκλο συμπαγωγής, το οποίο μοντελοποιήθηκε στο Aspen Hysys. Οι παράμετροι λειτουργίας επιλέχθηκαν με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα και βιβλιογραφικές αναφορές, όπως περιγράφονται παρακάτω.

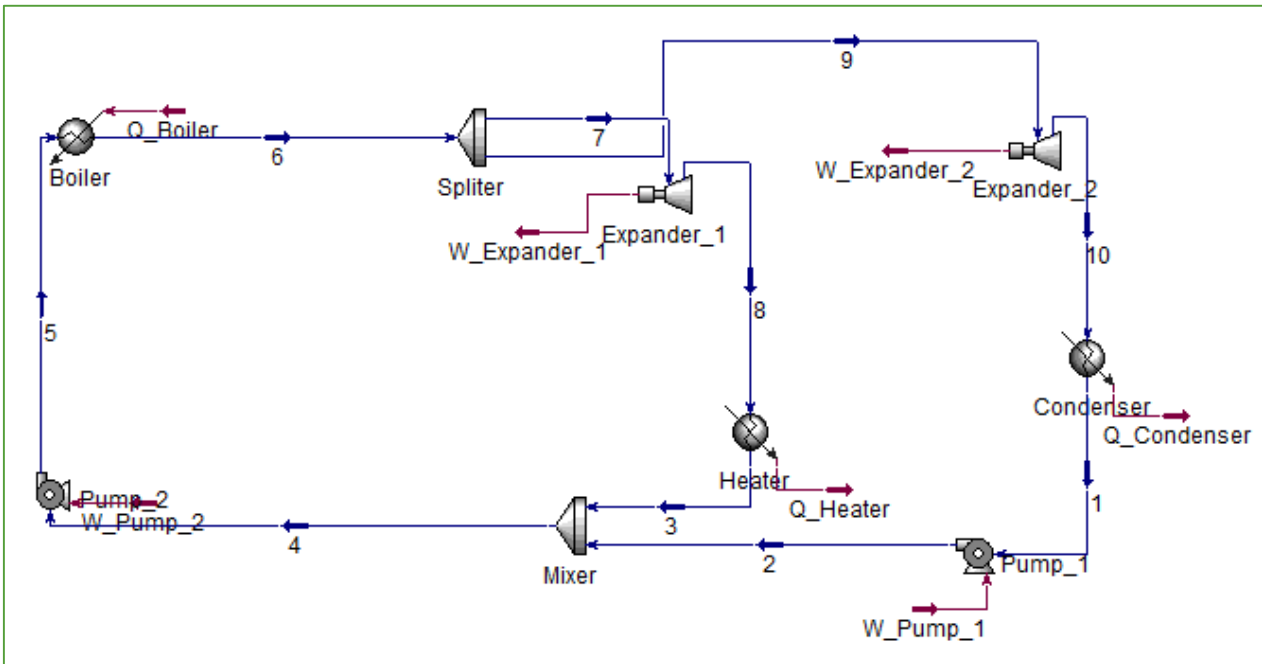
Σε πρώτο στάδιο θα πρέπει να προσδιοριστεί η ενέργεια που προσφέρεται στον λέβητα, η οποία είναι αυτή που παράγεται από την καύση του πέλετ. Γνωρίζοντας τη μέση θερμογόνο δύναμη των πελετοποιημένων υπολειμμάτων καφέ (5500 kcal/kg) αλλά και τη μαζική ροή (140000 kg/year), μπορούμε να υπολογίσουμε την ισχύ που προσφέρεται στον λέβητα. Η απόδοση του λέβητα υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο, ο οποίος αναφέρεται στην EN 303-5:2021. [43]

$$\eta = 67 + 6 \log(Q_n)$$

όπου η : ο βαθμός απόδοσης

Q_n : η ονομαστική ισχύς του λέβητα σε kW

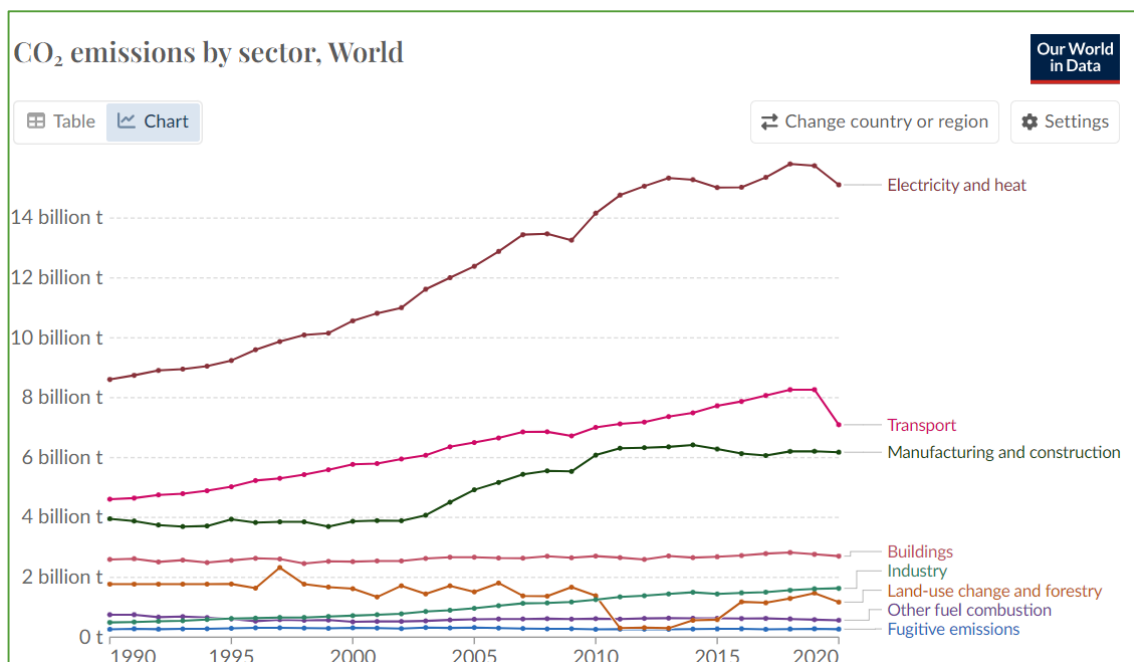
Για τη συγκεκριμένη ωριαία καύση υπολειμμάτων καφέ, επιλέγεται καυστήρας 350kW. Επομένως, ο βαθμός απόδοσης του λέβητα θα είναι 82,26% και η ισχύς που προσφέρεται στον λέβητα είναι ίση με 1104290 kJ/h. Άλλος ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να προσδιοριστεί είναι το ποσοστό του ρεύματος που θα αποδοθεί σε θερμική ενέργεια. Στην προκειμένη περίπτωση το ποσοστό επιλέχθηκε έτσι ώστε η θερμική ενέργεια να προσφέρεται επαρκώς στη διεργασία πελετοποίησης, με αποτέλεσμα να είναι ίσο με 0,26%. Επίσης, ένα ποσό από την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας προσφέρεται για τη λειτουργία του πελετοποιητή, το οποίο ανέρχεται στα 5791,49kJ/h. Το κύκλο συνέκλινε και η συνολική απόδοσή του ανέρχεται στα 58,41%.



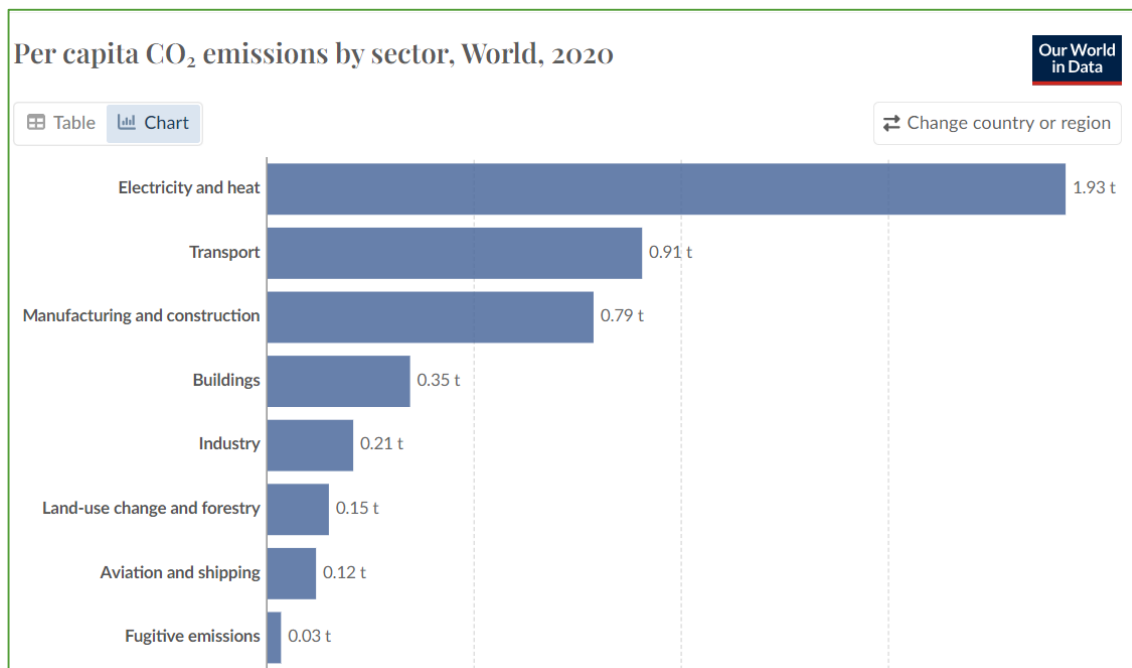
Διάγραμμα 9: Διάγραμμα ροής κύκλου συμπαραγωγής στο Aspen Hysys

4.3.3 Εκπομπές Καυσαερίων

Αρχικά, η καύση των υπολειμμάτων καφέ άλλα και γενικότερα της βιομάζας δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Αυτό οφείλεται στο ότι οι ποσότητες του διοξειδίου του άνθρακα που απελευθερώνονται κατά την καύση, δεσμεύονται πάλι από τα φυτά και τα δέντρα, με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, έτσι ώστε να παραχθεί εκ νέου βιομάζα. Η χρήση βιομάζας, για ηλεκτροπαραγωγή και θέρμανση, είναι ιδιαίτερα σημαντική στο κομμάτι που αφορά στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Όπως φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα, η ηλεκτροπαραγωγή και η θέρμανση κρατάει τα πρωτεία στις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα με 15,75 δισεκατομμύρια τόνους ετησίως (2019) και κοντά στους 2 τόνους ετησίως κατά άτομο. [44]



Εικόνα 21: Παγκόσμια παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα



Εικόνα 22: Κατά κεφαλήν παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα

Όπως έδειξε η στοιχειακή ανάλυση που υλοποιήθηκε αλλά και οι διάφορες βιβλιογραφίες, το ποσοστό του θείου στη βιομάζα είναι κάτω από 0,5%. Συγκεκριμένα, στην ανάλυση που έλαβε χώρα στο εργαστήριο καυσίμων και λιπαντικών, του ΕΜΠ, δεν ανιχνεύτηκαν ποσότητες θείου, από τον στοιχειακό αναλυτή. Η μηδαμινή αυτή ποσότητα συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό των εκπομπών διοξειδίου του θείου (SO₂). Η ανόργανη αυτή ένωση θεωρείται υπεύθυνη για μια σωρεία κοινωνικών, περιβαλλοντικών και οικονομικών επιπτώσεων. Η καθημερινή εισπνοή διοξειδίου του θείου, έστω και σε πολύ μικρές ποσότητες, έχει καταστεί υπεύθυνη για καρδιακές και αναπνευστικές ασθένειες, καρκίνο του πνεύμονα, ψυχικές ασθένειες, άνοια μέχρι και πρόωρους τοκετούς. Επίσης, η δημιουργία όξινης βροχής επηρεάζει σημαντικά τον αστικό ιστό, τις γεωργικές καλλιέργειες αλλά και τα υγρά οικοσυστήματα (θάλασσες, ποτάμια, λίμνες), με τρομερές περιβαλλοντικές και οικονομικές συνέπειες. [45]

Από τη στιγμή που πραγματοποιείται καύση στερεών καυσίμων, υπάρχουν και παράγωγα τα οποία δεν είναι και τόσο αθώα. Η παρακολούθηση αυτών των εκπομπών είναι αναγκαία και σε απόλυτη ευθυγράμμιση με την EN 303-5:2021. [43] Η καύση θα προκαλέσει την παραγωγή οξειδίων του αζώτου (NO_x). Αυτά συμβάλλουν σε ένα ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών επιπτώσεων, συμπεριλαμβανομένου του σχηματισμού όξινης βροχής, μέσω του σχηματισμού νιτρικού οξέος, μέσω του σχηματισμού δευτερογενών σωματιδίων όπως το νιτρικό αμμώνιο, με επακόλουθες επιπτώσεις στην υγεία και συνεισφορά στο τοπικό νέφος, τον ευτροφισμό των υδάτινων οικοσυστημάτων, μέσω προσθήκης περίσσειας αζώτου και αυξημένες συγκεντρώσεις όζοντος, μέσω αντίδρασης με υδρογονάνθρακες και μονοξείδιο του άνθρακα, με επακόλουθες επιπτώσεις στην υγεία και τη γεωργία. [46]

Κατά την καύση παράγονται πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs). Αυτές οι ενώσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στη χημεία της τροπόσφαιρας, καθώς μπορούν να εμπλακούν σε μηχανισμούς σχηματισμού όζοντος, αερολυμάτων και σωματιδίων. [47]

Επίσης, ένα αέριο που παράγεται από την καύση και ενέχει κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία αλλά και για δημιουργία περιβαλλοντικών προβλημάτων, είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Είναι ένα αέριο άχρωμο, άοσμο, άγευστο, το οποίο διαλύεται ελάχιστα στο νερό. Επίσης είναι αναφλέξιμο και κατά την καύση του δημιουργείται μπλε φλόγα.

Τέλος, τα αιωρούμενα σωματίδια που εκπέμπονται, θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους αέριους ρύπους, των οποίων η διασπορά γίνεται σε μεγάλες αποστάσεις από την περιοχή της εκπομπής. Πρόκειται για σωματίδια των οποίων το μέγεθος δεν ξεπερνά τα 10μm και μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές ζημιές στους ιστούς του πνεύμονα, καρκίνο έως και θάνατο. Επίσης επηρεάζουν τη χημεία των γλυκών νερών, αφαιρούν τα μέταλλα από το έδαφος, διαχέουν την ακτινοβολία, επηρεάζουν την ορατότητα της ατμόσφαιρας και συμβάλλουν αρνητικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. [48]

Τα προϊόντα της καύσης των υπολειμμάτων καφέ, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα, μαζί με τα όρια που προβλέπονται από την EN 303-5:2021.

Πίνακας 11: Εκπομπές αέριων ρύπων από καύση υπολειμμάτων καφέ και όρια ευρωπαϊκής οδηγίας

(ppm)	EN 303-5:2021 [43]	SCG Gas emissions [24]
CO	<2000	1785
NO _x	<166	28
Particles	<150	1071

Πρέπει να αναφερθεί, ότι λόγω της παρουσίας διαφορετικών οργανικών υλικών, τα υπολείμματα καφέ είναι ένα πολύ ρυπογόνο υπόλειμμα και απαιτεί μεγάλες ποσότητες οξυγόνου για να αποικοδομηθεί. Επιπλέον, η καφεΐνη, οι τανίνες και οι πολυφαινόλες που υπάρχουν σε αυτά τα υλικά προσδίδουν μια τοξική φύση. Επομένως, τα υπολείμματα καφέ αποτελούν κίνδυνο ρύπανσης όταν απορρίπτονται στους ΧΥΤΑ. Η τέφρα που παράγεται από την καύση των υπολειμμάτων καφέ, όχι μόνο δεν είναι επικίνδυνη, αλλά λόγω της περιεκτικότητάς της σε κάλιο, μπορεί να λειτουργεί σαν εδαφοβελτιωτικό. [24]

4.3.4 Οικονομική Ανάλυση

Αρχικά, γίνεται η υπόθεση ότι ο χώρος της επένδυσης καθώς και τα μέσα για τη μεταφορά των υπολειμμάτων καφέ και της τέφρας, μπορούν να διατεθούν από τη μεριά του δήμου. Για τη μεταφορά των υπολειμμάτων χρειάζεται ένας υπάλληλος 8ωρης εργασίας, με την προϋπόθεση ότι τα υπολείμματα θα συγκεντρώνονται σε συγκεκριμένους κάδους σε κάθε περιοχή και δεν θα γίνεται συλλογή από τα καταστήματα, τα ξενοδοχεία και τις οικίες. Επίσης, ένας υπάλληλος πλήρους απασχόλησης απαιτείται καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, ο οποίος θα βρίσκεται στη περιοχή της ηλεκτροπαραγωγής. Τα έξοδα, με τις ασφαλιστικές εισφορές, για τον μισθό του κάθε εργαζόμενου ανέρχεται στα 1.019,3€ και 12.231,6€ ετησίως. Επομένως, το συνολικό κόστος του προσωπικού ανέρχεται στα 24.463,2€.

Πίνακας 12: Έξοδα προσωπικού

	Αριθμός	Έξοδα Οργανισμού (€)	Κόστος (€)
Προσωπικό Ασφαλείας	1	1019,3	12231,6
Οδηγός	1	1019,3	12231,6
Σύνολο	2	2038,6	24463,2

Η απόσταση υπολογίστηκε, μέσω χαρτών, στα 116,5 χιλιόμετρα ημερησίως κατά μέσο όρο. Η ημερήσια συλλογή ανέρχεται στα 466 kg υπολειμμάτων καφέ. Η ποσότητα αυτή δύναται να συλλεχθεί από μέσα μέσου μεγέθους, με μέση κατανάλωση ντίζελ κίνησης στα 12,1 λίτρα ανά 100 km.



Πίνακας 13: Κόστος μεταφορικών

Ημερήσια απόσταση (km/day)	116,5
Κατανάλωση ανά 100 km (lt/100 km)	12,1
Ημερήσια κατανάλωση (lt/day)	14,1
Τιμή πετρελαίου (€)	1,7
Ημέρες εργασίας	300,0
Ετήσιο κόστος (€)	6977,8

Για τον εξοπλισμό 350kW, το κόστος αγοράς και εγκατάστασης ανέρχεται στις 220.000€, σύμφωνα με τις τιμολογιακές πολιτικές εταιρειών που δραστηριοποιούνται στον χώρο. Ο χρόνος ζωής του υπολογίζεται στα 15 έτη. Εδώ, για τον υπολογισμό του κόστους για τον εξοπλισμό, γίνεται η υπόθεση επένδυσης με 8% για 15 έτη. Δεν λαμβάνεται υπόψη τυχόν συμμετοχή του κράτους στην επένδυση ή κοινοτικές επιδοτήσεις που αφορούν βιοκαύσιμα. Ο συντελεστής προεξόφλησης είναι 8,5595 και το ετήσιο κόστος μαζί με τη συντήρηση ανέρχεται στα 29.202,44€.

Πίνακας 14: Έξοδα εξοπλισμού

	Επιτόκιο	Σ.Π (15 ετη)	Κόστος (€)
Αγορά και Εγκατάσταση	8%	8,5595	25702,4
Συντήρηση			3500
Σύνολο			29202,4

Παρακάτω παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα ετήσια συνολικά έξοδα για το εγχείρημα εκμετάλλευσης υπολειμμάτων καφέ, τα οποία ανέρχονται σε 62.003,4€.

Πίνακας 15: Συνολικά έξοδα σε €

Εξοπλισμός	29202,4
Προσωπικό	24463,2
Καύσιμα	6977,8
Λοιπά	1360,0
Σύνολο	62003,4

Η παραγωγή του κύκλου έφτασε στις 306,3 MWh το χρόνο, ενώ η μέση λιανική τιμή της κίλοβατώρας για το έτος 2022, υπολογίστηκε από τα μηνιαία δελτία παρόχων και βρέθηκε ίση με 485,6€ ανά MWh. Για το έτος 2023 η μέση λιανική τιμή της μεγαβατώρας βρέθηκε ίση με 213,2€.

Πίνακας 16: Συνολικά έσοδα σε €

Χρονιά	Παραγωγή (MWh/year)	Μέση λιανική τιμή (MWh)	Έσοδα (€)
2022	306,3	485,6	148739,3
2023	306,3	213,2	65303,2

Τα συνολικά έσοδα με τις τιμές του 2022 θα ανέρχονταν στα 148.739,3€, ενώ το 2023 θα έφταναν τα 65.303,16€.

5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αρχικά, βιβλιογραφικά προκύπτει ότι ο καφές είναι ένα από τα μεγαλύτερα εμπορεύσιμα αγαθά παγκοσμίως, με σταθερά αυξητικές τάσεις κατανάλωσης. Ως εκ τούτου, τα παραγόμενα υπολείμματα καφέ θα αυξάνονται χρόνο με τον χρόνο. Επομένως, η διερεύνηση νέων τρόπων εκμετάλλευσης αυτών είναι ιδιαίτερα ελκυστική, για έναν τύπο βιομάζας που είναι δωρεάν, σε μεγάλες ποσότητες στα μεγάλα αστικά κέντρα και επί του παρόντος ο μεγαλύτερος όγκος διοχετεύεται στα ΧΥΤΑ.

Οι διάφορες βιβλιογραφίες δείχνουν ότι τα υπολείμματα καφέ μπορούν να ακολουθήσουν διάφορα μονοπάτια για την εκμετάλλευσή τους. Μία ομάδα επιλογών αφορά στην παραγωγή βιοκαυσίμων, η οποία περιλαμβάνει την παραγωγή βιοντίζελ, βιοαιθανόλης, βιοαέριο, υδρογόνο, αέριο σύνθεσης και πέλετ. Κάποια από τα παραπάνω, μπορούν να συνδυαστούν αποτελεσματικά, στα πλαίσια της πλήρους εκμετάλλευσης των υπολειμμάτων καφέ. Από την άλλη πλευρά, τα υπολείμματα καφέ δύνανται να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας, όπως ως βελτιωτικό λιπασμάτων, ως πρόσθετο στην παραγωγή τούβλων, ως υλικό για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων και την παραγωγή ενεργού άνθρακα, ως προσροφητικό στην επεξεργασία λυμάτων ακόμα και για την παραγωγή χαρτοπολτού.

Όσον αφορά στις αρχικές αναλύσεις αλλά και στην στοιχειακή ανάλυση, τα αποτελέσματα κρίνονται ιδιαίτερα ενθαρρυντικά και συμφωνούν με την βιβλιογραφία. Η τέφρα κατά την καύση της βιομάζας δημιουργεί αρκετά λειτουργικά προβλήματα, συμπεριλαμβανομένου και της διαδικασίας απομάκρυνσής της από τις εστίες καύσης. Η περιεκτικότητα σε τέφρα κινείται κοντά στο 2%, σύμφωνα με τις μετρήσεις, ποσοστό ιδιαίτερα ικανοποιητικό, αν ληφθεί υπόψη ότι το μέσο ποσοστό στους μίσχους ανέρχεται στο 1,8%, ενώ για τη ξυλώδη βιομάζα το ποσοστό αυτό φτάνει στο 4,3%. [49] Επίσης, η υγρασία που παίζει σημαντικό ρόλο στην κατανάλωση ενέργειας για ξήρανση, είναι αρκετά χαμηλή, όχι πάνω από 5%, με πολλές βιομάζες να ξεπερνούν το 10%. [50] Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ο λόγος που επιλέχθηκε η διαδικασία της πελετοποίησης των υπολειμμάτων καφέ, είναι η πάρα πολύ υψηλή θερμογόνο δύναμη. Αυτή ξεπερνά κατά πολύ τις 5200 kcal/kg, ενώ οι περισσότερες βιομάζες μετά βίας ξεπερνούν τις 4800 kcal/kg. [31] Τέλος, η χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο και η απουσία θείου, που προσδιορίστηκε από τον στοιχειακό αναλυτή, μας υποδεικνύουν ότι τα υπολείμματα καφέ δεν παράγουν μεγάλες ποσότητες από τα παράγωγα οξειδία, κατά την καύση. Άρα ανάμεσα στις βιομάζες, τα υπολείμματα καφέ είναι μία πολλά υποσχόμενη βιομάζα.

Η απευθείας καύση των υπολειμμάτων καφέ, σε μια ιδιαίτερη περιοχή, όπως είναι ένα ελληνικό νησί, φαίνεται αρκετά ελκυστική. Η συμπαραγωγή, ως κύκλο παραγωγής θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας, βρέθηκε να είναι αρκετά αποδοτική, με σημαντικά υψηλότερες αποδόσεις, αν αυξηθεί η ποσότητα παραγωγής θερμικής ενέργειας, όπως είναι λογικό.

Μέχρι πριν από 3 χρόνια, ένα τέτοιο εγχείρημα δεν θα ήταν βιώσιμο, με τις τιμές του φυσικού αερίου (Dutch TTF) να κυμαίνονται από 9 έως 14 ευρώ ανά MWh. Η ηλεκτροπαραγωγή με φυσικό αέριο πρωτοστατούσε σε όλη την Ευρώπη, με ένα τεράστιο σύμπλεγμα αγωγών να καταλήγουν στο κέντρο της. Οι γεωπολιτικές όμως εξελίξεις των τελευταίων δύο ετών στα ανατολικά σύνορα της Ευρώπης οδήγησαν τις τιμές του φυσικού αερίου έως και τα 339,20€ ανά MWh (Αύγουστος 2022) και τις ευρωπαϊκές χώρες σε παραγωγή με στερεά καύσιμα, όσο αναζητούσαν νέους προμηθευτές φυσικού αερίου ή νέους τρόπους ηλεκτροπαραγωγής. Παρόλο που το τελευταίο έτος λαμβάνει χώρα μια καθίζηση των τιμών φυσικού αερίου (40-45€/MWh), η επένδυση σε καύση βιομάζας, για ηλεκτροπαραγωγή κερδίζει έδαφος όλο και περισσότερο. Η οικονομική ανάλυση έδειξε, ότι αυτό το εγχείρημα το 2022 θα ήταν αρκετά επικερδές, ενώ



για το έτος 2023, σε επίπεδο Δήμων νήσων θα είχε αρκετά οφέλη για τους δημότες, με το κέρδος να ανέρχεται κοντά στα 3300€ ετησίως, συμπεριλαμβανομένου και των υποχρεώσεων αποπληρωμής και συντήρησης του εξοπλισμού.

Η απόθεση τόσων τόνων υπολειμμάτων καφέ ετησίως, σε ΧΥΤΑ, δημιουργεί σημαντικά προβλήματα στην περιοχή και ιδιαίτερα όταν αυτό αφορά σε ένα νησί. Η τοξικότητα που προσδίδεται στο έδαφος δύναται να ανασταλεί, με την υλοποίηση μιας τέτοιας επένδυσης και τέφρα, ως παραπροϊόν της καύσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε άλλους τομείς της τοπικής οικονομίας. Τα οξείδια που εκπέμπονται κατά την καύση των υπολειμμάτων καφέ, είναι εντός των ορίων που θέτουν οι Ευρωπαϊκές οδηγίες. Από την άλλη, σοβαρό θέμα δείχνει πως είναι η ποσότητα των σωματιδίων που εκπέμπονται κατά την καύση, ενώ τα όρια είναι μέχρι 150ppm, η διαδικασία καύσης των υπολειμμάτων καφέ, παράγει, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, πάνω από 1000 ppm. Αυτό θα ήταν ένα σοβαρό εμπόδιο στην υλοποίηση αυτού του προγράμματος, αφού παραπάνω αναφέρθηκαν μια ομάδα υγειονομικών συνεπειών, υψηλού κινδύνου, για ένα νησί με τόσους μόνιμους κατοίκους αλλά και επισκέπτες.



6 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Το κύκλο της συμπαραγωγής έδειξε πως αυξάνοντας την παραγωγή της θερμικής ενέργειας, αυξάνεται και η απόδοση. Συνεπώς, η αλλαγή του ποσοστού παραγωγής της θερμικής ενέργειας κατά τους χειμερινούς μήνες θα ήταν ιδιαίτερα επωφελής, για αποστολή θερμότητας σε δημόσια κτήρια, όπως σχολεία, κέντρα υγείας, δημοτικά κτήρια κτλ.

Από την άλλη, η ηλεκτρική ενέργεια θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον δημοτικό φωτισμό, έτσι ώστε να μειωθούν τα δημοτικά τέλη αλλά και να αυξηθεί η ενεργειακή αυτονομία του νησιού. Ένα άλλο σημείο που θα μπορούσε να διοχετευτεί η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια, είναι στην υποβοήθηση των σταθμών αφαλάτωσης. Η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας στα αντλιοστάσια των σταθμών αφαλάτωσης θα μείωνε σημαντικά το κόστος μεταφοράς του θαλασσινού νερού στους εν λόγω σταθμούς.

Για το εμπόδιο που προκύπτει, με την υπέρμετρη παραγωγή σωματιδίων, κατά την καύση των υπολειμμάτων καφέ, υπάρχει διέξοδος πάλι με τη χρήση βιομάζας. Η ανάμιξη με πριονίδι, σε αναλογία 50-50 % κατά βάρος, δημιουργεί πέλετ, το οποίο είναι εντός των ορίων της Ευρωπαϊκής οδηγίας. [51] Επίσης, σε αναλογία 80-20 % κατά βάρος, υπέρ του πριονιδιού τα εκπεμπόμενα σωματίδια μειώνονται στα 77 ppm, δηλαδή πολύ χαμηλότερα από το όριο. [52] Το μεγάλο πλεονέκτημα σε μία τέτοια ανάμιξη, είναι ότι ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την πελετοποίηση και την καύση των υπολειμμάτων καφέ, δεν απαιτείται να αντικατασταθεί.

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, τα νησιά των Κυκλάδων δεν ενδείκνυται για το εγχείρημα αυτό, καθώς η λιγοστή βλάστηση δεν επιτρέπει την παροχή πριονιδιού σε μεγάλες ποσότητες. Σίγουρα το πρότζεκτ αυτό θα μπορούσε να λειτουργήσει εύκολα σε κάποιο μεγάλο νησί του Βορειοανατολικού Αιγαίου ή των Δωδεκανήσων. Επίσης, θα ήταν αρκετά προσοδοφόρο σε περιοχές κοντά στα μεγάλα αστικά κέντρα της χώρας, αφού θα υπήρχε και πληθώρα πρώτης ύλης (υπολείμματα καφέ και πριονίδι) αλλά και ευκολία μεταφορών αυτών.



7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] «International Coffee Organization "Historical Data on the Global Coffee Trade",» 2023. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.ico.org/new_historical.asp.
- [2] G. Dattatraya Saratale, R. Bhosale, S. Shobana, J. R. Banu, A. Pugazhendhi, E. Mahmoud, R. Sirohi, S. Kant Bhatia, A. Atabani, V. Mulone, J.-J. Yoon, H. Seung Shin και G. Kumar, «A review on valorization of spent coffee grounds (SCG) towards biopolymers and biocatalysts production,» *Bioresource Technology*, 10 2020.
- [3] K. P. Nair, «Coffee,» σε *The Agronomy and Economy of Important Tree Crops of the Developing World*, Elsevier, 2010, pp. 181-208.
- [4] R. Campos-Vega, G. Loarca-Piña, H. A. Vergara-Castañeda και B. D. Oomah, «Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects,» *Trends in Food Science & Technology*, τόμ. 1, pp. 24-36, 9 2015.
- [5] C. Willson, «The clinical toxicology of caffeine: A review and case study,» *Toxicology Reports*, 1140-1152 2018.
- [6] A. T. Nordestgaard, M. Thomsen και B. G. Nordestgaard, «Coffee intake and risk of obesity, metabolic syndrome and type 2 diabetes: a Mendelian randomization study,» *International Journal of Epidemiology*, τόμ. 2, pp. 551-565, 1 4 2015.
- [7] W. Czekala, A. Łukomska, J. Pulka, W. Bojarski, P. Pochwatka, A. Kowalczyk-Juśko, A. Oniszcuk και J. Dach, «Waste-to-energy: Biogas potential of waste from coffee production and consumption,» *Energy*, 8 2023.
- [8] H. Park, B. S. Suh και K. Lee, «Relationship between daily coffee intake and suicidal ideation,» *Journal of Affective Disorders*, pp. 468-472, 2019.
- [9] A. S. Mohammed, «Review on Coffee Antioxidant and Its Health Benefit,» *Food Science and Quality Management*, 2018.
- [10] G. V. de Melo Pereira, D. P. de Carvalho Neto, A. I. Magalhães Júnior, F. G. do Prado, M. G. B. Pagnoncelli, S. G. Karp και C. R. Soccol, «Chemical composition and health properties of coffee and coffee by-products,» 2020, pp. 65-96.
- [11] L. J. Alferink, J. Fittipaldi, J. C. Kiefte-de Jong, P. Taimr, B. E. Hansen, H. J. Metselaar, J. D. Schoufour, M. A. Ikram, H. L. Janssen, O. H. Franco και S. Darwish Murad, «Coffee and herbal tea consumption is associated with lower liver stiffness in the general population: The Rotterdam study,» *Journal of Hepatology*, τόμ. 2, pp. 339-348, 2017.
- [12] R. Ordieres και G. Cultrone, «Technical quality of solid bricks made using clayey earth with added coffee grounds and fly ash,» *Construction and Building Materials*, 7 2022.
- [13] A. Atabani, S. Mercimek, S. Arvindnarayan, S. Shobana, G. Kumar, M. Cadir και A. H. Al-Muhateb, «Valorization of spent coffee grounds recycling as a potential alternative fuel resource in Turkey: An experimental study,» *Journal of the Air & Waste Management Association*, τόμ. 3, pp. 196-214, 4 3 2018.
- [14] D. Huang, H. Zhou και L. Lin, «Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel,» *Energy Procedia*, pp. 1874-1885, 2012.



- [15] «Καταλυτική αξιοποίηση της γλυκερόλης προς υδρογόνο & αέριο σύνθεσης,» σε *Εργαστήριο Χημικής Μηχανικής 2*.
- [16] M. R. Martin, J. J. Fornero, R. Stark, L. Mets και L. T. Angenent, «A Single-Culture Bioprocess of Methanothermobacter thermautotrophicus to Upgrade Digester Biogas by CO₂-to-CH₄ Conversion with H₂,» *Archaea*, pp. 1-11, 2013.
- [17] M. Balat, H. Balat και C. Öz, «Progress in bioethanol processing,» *Progress in Energy and Combustion Science*, τόμ. 5, pp. 551-573, 10 2008.
- [18] S. Rajabi Hamedani, A. Colantoni, L. Bianchini, M. Carnevale, E. Paris, M. Villarini και F. Gallucci, «Environmental life cycle assessment of spent coffee ground pellet,» *Energy Reports*, pp. 6976-6986, 11 2022.
- [19] «Standard Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis».
- [20] «Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke».
- [21] Ε. Λόης, Φ. Ζαννικός, Καρώνης και Δημήτριος, *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*, Αθήνα, 2014.
- [22] «Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves».
- [23] «Solid biofuels: Determination of ash content». 11 2022.
- [24] L. Limousy, M. Jeguirim, P. Dutournié, N. Kraiem, M. Lajili και R. Said, «Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets,» *Fuel*, τόμ. 107, pp. 323-329, 5 2013.
- [25] «Solid biofuels: Determination of moisture content Part 1: Reference method».
- [26] «Solid biofuels: Determination of moisture content Part 2: Total moisture - Simplified method».
- [27] Y. Wu, W. Yang και W. Blasiak, «Energy and Exergy Analysis of High Temperature Agent Gasification of Biomass,» *Energies*, τόμ. 7, αρ. 4, pp. 2107-2122, 1 4 2014.
- [28] N. S. Caetano, V. F. M. Silva, A. C. Melo, A. A. Martins και T. M. Mata, «Spent coffee grounds for biodiesel production and other applications,» *Clean Technologies and Environmental Policy*, τόμ. 16, αρ. 7, pp. 1423-1430, 17 10 2014.
- [29] «Solid biofuels: Determination of calorific value».
- [30] «Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke».
- [31] A. Demirbaş, «Calculation of higher heating values of biomass fuels,» *Fuel*, τόμ. 76, αρ. 5, pp. 431-434, 1997.
- [32] «Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke».
- [33] «Solid biofuels: Determination of volatile matter».
- [34] J. E. L. G. B. Park, C. J. Jeong, H. Kim και C. G. Kim, «Determination of Relationship between Higher Heating Value and Atomic Ratio of Hydrogen to Carbon in Spent Coffee Grounds by Hydrothermal Carbonization,» *Energies*, τόμ. 20, 12 10 2021.
- [35] E. Frąckowiak, A. Płatek-Mielczarek, J. Piwek και K. Fic, «Advanced characterization techniques for electrochemical capacitors,» 2022, pp. 151-207.



- [36] «Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke». Ευρεσιτεχνία ASTM D3176-15 .
- [37] «Coal and coke Ultimate analysis». Ευρεσιτεχνία ISO 17247:2020.
- [38] D. Pujol, C. Liu, J. Gominho, M. Olivella, N. Fiol, I. Villaescusa και H. Pereira, «The chemical composition of exhausted coffee waste,» *Industrial Crops and Products*, pp. 423-429, 10 2013.
- [39] A. Colantoni, E. Paris, L. Bianchini, S. Ferri, V. Marcantonio, M. Carnevale, A. Palma, V. Civitarese και F. Gallucci, «Spent coffee ground characterization, pelletization test and emissions assessment in the combustion process,» *Scientific Reports*, τόμ. 1, 4 3 2021.
- [40] ΑΔΜΗΕ, «Μηνιαία Δελτία Ενέργειας,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.admie.gr/agora/enimerotika-deltia/miniaia-deltia-energeias>.
- [41] «INSETE,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://insete.gr/>.
- [42] F. Fantozzi και C. Buratti, «Life cycle assessment of biomass chains: Wood pellet from short rotation coppice using data measured on a real plant,» *Biomass and Bioenergy*, τόμ. 12, pp. 1796-1804, 12 2010.
- [43] «Heating boilers - Part 5: Heating boilers for solid fuels, manually and automatically stoked, nominal heat output of up to 500 kW - Terminology, requirements, testing and marking».
- [44] H. Ritchie, P. Rosado και M. Roser, «Emissions by sector: where do greenhouse gases come from?,» *Our World in Data*, 2020.
- [45] Y. Wang, T. Eriksson και N. Luo, «The health impacts of two policies regulating SO₂ air pollution: Evidence from China,» *China Economic Review*, 4 2023.
- [46] D. MAUZERALL, B. SULTAN, N. KIM και D. BRADFORD, «NO emissions from large point sources: variability in ozone production, resulting health damages and economic costs,» *Atmospheric Environment*, τόμ. 16, pp. 2850-2866, 5 2005.
- [47] F. LORETO, C. BARTA, F. BRILLI και I. NOGUES, «On the induction of volatile organic compound emissions by plants as consequence of wounding or fluctuations of light and temperature,» *Plant, Cell & Environment*, τόμ. 9, pp. 1820-1828, 27 9 2006.
- [48] Ζ. Σώτια, «Χρονικές Μεταβολές των Εκπομπών Μονοξειδίου του Άνθρακα στη Θεσσαλονίκη,» Θεσσαλονίκη, 2012.
- [49] S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, Y.-C. Song, W.-Y. Li και J. Feng, «Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion,» *Fuel*, pp. 377-409, 11 2017.
- [50] S. Rajabi Hamedani, A. Colantoni, L. Bianchini, M. Carnevale, E. Paris, M. Villarini και F. Gallucci, «Environmental life cycle assessment of spent coffee ground pellet,» *Energy Reports*, pp. 6976-6986, 11 2022.
- [51] M. Jeguirim, L. Limousy και P. Dutournie, «Pyrolysis kinetics and physicochemical properties of agropellets produced from spent ground coffee blended with conventional biomass,» *Chemical Engineering Research and Design*, τόμ. 10, pp. 1876-1882, 2014.
- [52] L. Limousy, M. Jeguirim, S. Labbe, F. Balay και E. Fossard, «Performance and emissions characteristics of compressed spent coffee ground/wood chip logs in a residential stove,» *Energy for Sustainable Development*, pp. 52-59, 10 2015.

