

**ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕΣΩ ΚΥΚΛΩΝ
ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ/ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ: ΔΟΚΙΜΑΣΙΑ ΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΕ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ**

Γ. Μήλιος¹, Ζ. Σκούφα¹, Α. Αντζάρα¹, Ε. Ηρακλέους^{2,3}, Α. Α. Λεμονίδου^{1,2}

¹*Εργαστήριο Πετροχημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης*

²*Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ), ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη*

³*Σχολή Επιστημών και Τεχνολογίας, Διεθνές Πανεπιστήμιο Ελλάδας, Θεσσαλονίκη*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μεγάλη συνεισφορά του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) σε σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η επακόλουθη υπερθέρμανση του πλανήτη έχει δραστηριοποιήσει την ανθρωπότητα στην κατεύθυνση της μείωσης των ανθρωπογενών εκπομπών του. Μία από τις πολλά υποσχόμενες τεχνολογίες για τη μείωση των εκπομπών CO₂ από τις μεγάλες μονάδες καύσης ορυκτών καυσίμων είναι η δέσμευση και αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα. Η τεχνολογία CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) αφορά τη συλλογή του CO₂ που παράγεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων ή άλλες διεργασίες, τη μεταφορά και την αποθήκευση του υπό τη μορφή ανθρακικών ενώσεων (π.χ. CaCO₃) ή την έγχυσή του σε υποθαλάσσιες ή υπόγειες δεξαμενές. Σκοπός της δέσμευσης είναι να παραχθεί συγκεντρωμένο ρεύμα του CO₂ σε υψηλή πίεση το οποίο εύκολα μπορεί να μεταφερθεί σε μια περιοχή αποθήκευσης. Σήμερα, η τεχνολογία που εφαρμόζεται βιομηχανικά βασίζεται στη χημική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα με αμίνες. Ωστόσο η τεχνολογία αυτή χαρακτηρίζεται από σοβαρά μειονεκτήματα που σχετίζονται κυρίως με τις υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις για την αναγέννηση των αμινών.

Η αντίδραση ενανθράκωσης, κατά την οποία το διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται από υλικά βασισμένα σε οξείδιο του ασβεστίου, αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη διεργασία για τη δέσμευση CO₂ από απαέρια καύσης. Κατά τη διεργασία δέσμευσης CO₂ μέσω κύκλων ενανθράκωσης/ασβεστοποίησης το ροφητικό υλικό μεταφέρεται συνεχώς μεταξύ δύο αντιδραστήρων, όπου επιτυγχάνεται η ρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα μέσω της αντίδρασης ενανθράκωσης και η εκρόφησή του με ταυτόχρονη αναγέννηση του ροφητικού υλικού. Σημείο κλειδί για την επιτυχημένη βιομηχανική εφαρμογή της εν λόγω διεργασίας είναι η ανάπτυξη υλικών με ικανοποιητική ροφητική ικανότητα και σταθερότητα σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ρόφησης/εκρόφησης CO₂. Οι δείκτες αυτοί είναι αναγκαίο να προσδιοριστούν σε συνθήκες που κατά το δυνατό προσομοιάζουν τις αντίστοιχες σε ενδεχόμενη βιομηχανική εφαρμογή για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα από απαέρια καύσης, λ.χ. μιας μονάδας ηλεκτροπαραγωγής.

Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ανάπτυξης σταθερών συνθετικών και φυσικών μικτών οξειδίων βασισμένων σε CaO και δοκιμασίας τους σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ρόφησης εκρόφησης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Παρασκευάστηκαν συνθετικά ροφητικά υλικά βασισμένα σε CaO και ενισχυμένα με Al και Zr με τη μέθοδο αυτανάφλεξης κολλοειδούς γέλης (sol-gel auto-combustion synthesis). Επιπλέον, αναπτύχθηκαν φυσικά ροφητικά υλικά βασισμένα σε φυσική υδράσβεστο, η οποία αποτελεί παραπροϊόν της εξορυκτικής βιομηχανίας ασβέστου. Για την ενίσχυση της απόδοσης και τη βελτίωση της κυκλικής σταθερότητας της υδρασβέστου πραγματοποιήθηκε προσθήκη της θερμικά σταθερότερης μαγνησίας μέσω μηχανικής ανάμιξης κατάλληλων ποσοτήτων υδρασβέστου και μαγνησίας. Όλα τα υλικά χαρακτηρίστηκαν ως προς την ειδική τους επιφάνεια και την κρυσταλλική

δομή με τη μέθοδο BET και περιθλασιμετρία ακτίνων-X αντίστοιχα. Επιπλέον, λήφθηκαν εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) τόσο για τα φρέσκα υλικά όσο και για τα χρησιμοποιημένα μετά από 20 κύκλους ρόφησης/εκρόφησης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης υλικά.

Τα ροφητικά υλικά δοκιμάστηκαν σε εργαστηριακή μονάδα σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης για 20 κύκλους ρόφησης/εκρόφησης, ενώ για τα πλέον υποσχόμενα υλικά πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων κατά τις αντιδράσεις ρόφησης/εκρόφησης και κινητική μελέτη. Η σύσταση της αέριας τροφοδοσίας κατά το στάδιο της ρόφησης ήταν: 10% CO₂/ 3.2% O₂/ 20% H₂O/N₂, ενώ κατά το στάδιο της εκρόφησης η σύσταση της τροφοδοσίας ήταν 30% H₂O/N₂. Οι συγκεντρώσεις αυτές των αέριων συστατικών αντιπροσωπεύουν σε σημαντικό βαθμό τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις σε πραγματικά απαέρια καύσης φυσικού αερίου. Η παρουσία του νερού στο στάδιο της εκρόφησης προσομοιώνει κατά το δυνατό την πιθανότητα ως φέρον αέριο κατά την εκρόφηση να χρησιμοποιηθεί ο ατμός, ενώ επιπλέον μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης CO₂.

Τα ροφητικά υλικά αξιολογήθηκαν με βάση τη ροφητική τους ικανότητα εκφρασμένη ως mol CO₂/kg ροφητικού, την κυκλική τους σταθερότητα και τον ρυθμό ρόφησης σε σταθερή θερμοκρασία. Τα συνθετικά υλικά παρουσίασαν υψηλή ροφητική ικανότητα και ικανοποιητική σταθερότητα. Η μελέτη της μορφολογίας των υλικών μέσω μικροσκοπίας (SEM) κατέδειξε ότι η πορώδης μορφολογία τους φαίνεται να διατηρείται ακόμη και μετά από 20 κύκλους ρόφησης/εκρόφησης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Τα φυσικά ροφητικά υλικά προερχόμενα από υδράσβεστο, επέδειξαν ικανοποιητική ροφητική ικανότητα και σταθερότητα, χαμηλότερη ωστόσο από τα συνθετικά υλικά. Το σημαντικό πλεονέκτημα των υλικών αυτών είναι το χαμηλό τους κόστος σε σχέση με τα συνθετικά υλικά. Τέλος, η παρουσία του ατμού στην τροφοδοσία φαίνεται να επιδρά θετικά τόσο στη ροφητική ικανότητα, όσο και στη σταθερότητα των υλικών.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση-Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης και το Υπουργείο Παιδείας, Θρησκευμάτων, Πολιτισμού και Αθλητισμού/ΕΥΔΕ-ΕΤΑΚ, ΕΣΠΑ 2007-2013/ΕΠΑΝ ΙΙ, Δράση «ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ 2011» κωδικός έργου 11ΣΥΝ-4-175.



Ε. Π. Ανταγωνιστικότητα και Επιχειρηματικότητα (ΕΠΑΝ ΙΙ), ΠΕΠ Μακεδονίας – Θράκης, ΠΕΠ Κρήτης και Νήσων Αιγαίου, ΠΕΠ Θεσσαλίας – Στερεάς Ελλάδας – Ηπείρου, ΠΕΠ Αττικής