# ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ CO2 ΥΨΗΛΩΝ ΚΑΙ ΜΕΣΑΙΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ

<u>Β. Στρατιώτου-Ευστρατιάδης</u><sup>1</sup>, <u>Θ. Παπαλάς</u><sup>1</sup>, Α. Αντζάρα<sup>1,\*</sup>, Χ. Κουρής<sup>2</sup>, Α. Λεμονίδου<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124, Ελλάδα <sup>2</sup>Ηρακλής, Γενική Εταιρεία Τσιμέντου, Βόλος, 38110, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

(\*<u>aantzara@cheng.auth.gr)</u>

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα αξιοποίησης υλικών CaO και MgO βασισμένα σε ορυκτές πρώτες ύλες και απόβλητα βιομηχανιών καθώς και η επεξεργασία των υλικών αυτών μέσω κατάλληλων κατεργασιών χαμηλού κόστους για την ανάπτυξη αποδοτικών ροφητικών υλικών CO<sub>2</sub>. Όλα τα υλικά χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μορφολογία τους με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) και δοκιμάστηκαν σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ρόφησης/εκρόφησης CO<sub>2</sub> σε θερμοβαρυτικό ζυγό ακριβείας (TGA). Διαπιστώθηκε ότι η κατεργασία ασβεστόλιθου με οξικό οξύ 2M οδηγεί σε αύξηση της ροφητικής ικανότητας από 7.06 σε 10.1 mol CO<sub>2</sub>/g ροφητικού και μείωση της απενεργοποίησης από 79 σε 48.9 % μετά από 50 κύκλους σε σύγκριση με τον ακατέργαστο ασβεστόλιθο. Η ενίσχυση της ορυκτής μαγνησίας μέσω ταυτόχρονης προσθήκης τριών νιτρικών αλάτων αλκαλίων (Li, Na, K) οδήγησε στην ανάπτυξη υλικού με ροφητική ικανότητα 9.93 mol CO<sub>2</sub>/kg ροφητικού και απενεργοποίηση ίση με 27 % μετά από 20 κύκλους ρόφησης/εκρόφησης. Η αυξημένη ειδική επιφάνεια και το πορώδες είχαν καταλυτικό ρόλο στη ροφητική ικανότητα αλλά και σταθερότητα των υλικών.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μεγάλη συνεισφορά του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) ως αέριο του θερμοκηπίου σε σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα αι η επακόλουθη υπερθέρμανση του πλανήτη έχει δραστηριοποιήσει την ανθρωπότητα στην κατεύθυνση της μείωσης των ανθρωπογενών εκπομπών του. Η παραγωγή τσιμέντου αποτελεί μία από τις κύριες βιομηχανικές πηγές εκπομπών CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα και είναι υπεύθυνη για ~5-7% των εκπομπών CO2 παγκοσμίως <sup>[1]</sup>, ποσοστό που αντιστοιχεί σε εύρος από 0.6 έως 1 kg CO<sub>2</sub> ανά τόνο παραγόμενου τσιμέντου <sup>[2]</sup>. Μία υποσχόμενη μέθοδος για την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων αποτελεί η εφαρμογή κατάλληλων τεχνολογιών που αποσκοπούν στη δέσμευση του CO2 από τα απαέρια βιομηχανιών, τη μεταφορά και αποθήκευσή του. Μεταξύ των τεχνολογιών δέσμευσης, έχει εγείρει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η χρήση στερεών υλικών που προσροφούν το CO<sub>2</sub> από το ρεύμα απαερίων μέσω της αντίδρασης ενανθράκωσης Η αντίδραση ενανθράκωσης είναι ισχυρά εξώθερμη και μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές (<200 °C), μεσαίες (200-400 °C) και υψηλές θερμοκρασίες (>400 °C), ανάλογα με το είδος του στερεού υλικού που χρησιμοποιείται. Μετά τον πλήρη κορεσμό του ροφητικού υλικού, απαιτείται ένα δεύτερο στάδιο για την αναγέννησή του μέσω παροχής θερμότητας, λαμβάνοντας έτσι ένα ρεύμα CO2 υψηλής καθαρότητας, έτοιμο προς αποθήκευση ή μετέπειτα χρήση, ενώ το στερεό υλικό επαναχρησιμοποιείται για ενανθράκωση<sup>[3]</sup>.

Μεταξύ των υλικών δέσμευσης του CO<sub>2</sub> υψηλών θερμοκρασιών, το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) αποτελεί ένα από τα πλέον υποσχόμενα υλικά, λόγω της υψηλής θεωρητικής ροφητικής του ικανότητας (17.86 mol CO<sub>2</sub>/kg CaO) και των γρήγορων κινητικών ενανθράκωσης. Το CaO είναι ευρέως διαθέσιμο και μπορεί να ληφθεί από την ασβεστοποίηση φυσικών ασβεστόλιθων (CaCO<sub>3</sub>), ενώ παράλληλα υπάρχει τάση αξιοποίησης του CaO που περιέχεται σε απόβλητα βιομηχανιών, όπως

(2)

η σκωρία καρβιδίου και το λευκό ίζημα ανθρακικού ασβεστίου, που προέρχονται από τα εργοστάσια παραγωγής πολυβινυλοχλωριδίου και χαρτοπολτού αντίστοιχα. Παρόλο που το CaO μπορεί να προέλθει από φθηνές πρώτες ύλες, η δομή και η σύστασή τους προσδίδουν χαμηλή θερμική σταθερότητα και σταδιακή μείωση του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας <sup>[4]</sup>. Εκτός από το CaO, το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) θεωρείται ένα αρκετά υποσχόμενο υλικό δέσμευσης CO<sub>2</sub> ενδιάμεσων θερμοκρασιών, λόγω της υψηλής θεωρητικής ροφητικής του ικανότητας (25 mol CO<sub>2</sub>/kg MgO), της αφθονίας του στη φύση και της χαμηλής θερμοκρασίας που λαμβάνει χώρα η αναγέννησή του. Ορυκτά χαμηλού κόστους και υψηλής περιεκτικότητας σε MgO είναι η καυστική μαγνησία (προϊόν κατεργασίας του μαγνησίτη) και ο χουντίτης. Τα μειονεκτήματά τους ωστόσο ανάγονται στη μικρή ειδική επιφάνεια και στις αργές κινητικές ρόφησης, ειδικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub><sup>[5]</sup>.

$$CaO(s) + CO_2(g) \leftrightarrow CaCO_3(s), \Delta H^{\circ}_{298K} = -178 \text{ kJ/mol}$$
(1)

$$MgO(s) + CO_2(g) \leftrightarrow MgCO_3(s), \Delta H^{\circ}_{_{298K}}$$
=-101 kJ/mol

Βάσει των ανωτέρω προβλημάτων, στόχος της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η ανάπτυξη στερεών ροφητικών υλικών CO<sub>2</sub> υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών βασισμένων σε ορυκτές πρώτες ύλες και βιομηχανικά απόβλητα. Μελετήθηκε η εφαρμογή κατάλληλων μεθόδων κατεργασίας χαμηλού κόστους που μπορούν να οδηγήσουν σε βελτιωμένη ροφητική ικανότητα και σταθερότητα των υλικών σε πολλαπλούς κύκλους ενανθράκωσης, ώστε να είναι εφικτή η χρήση τους σε μεγάλες βιομηχανικές μονάδες για τη δέσμευση και αποθήκευση CO<sub>2</sub>.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες για τη σύνθεση ροφητικών υλικών CO<sub>2</sub> υψηλών θερμοκρασιών είναι ορυκτός ασβεστόλιθος (LM) από την Ανώνυμη Γενική Εταιρεία Τσιμέντων (AΓΕΤ) Ηρακλής της Ελλάδας και απόβλητα σκωρίας καρβιδίου (CS) και λευκού ίζήματος ανθρακικού ασβεστίου (WM) από τις εταιρείες ΠΑΝΤΟΓΚΑΖ Α.Ε. της Ελλάδας και Svilocell EAD της Βουλγαρίας αντίστοιχα. Για τις μεσαίες θερμοκρασίες, χρησιμοποιήθηκε ορυκτή μαγνησία (MgO) από την εταιρεία Ελληνικοί Λευκολιθοι Α.Μ.Β.Ν.Ε.Ε. και χουντίτης (HT) από την Sibelco Ελλάς Α.Ε.

Οι πρώτες ύλες υπέστησαν διάφορες κατεργασίες, με στόχο τη βελτίωση της ροφητικής ικανότητας και σταθερότητας τους. Για τα ροφητικά υλικά υψηλών θερμοκρασιών, εφαρμόστηκε αρχικά θερμική κατεργασία πύρωσης στους 900 °C για 2 h υπό ροή συνθετικού αέρα. Το σχηματιζόμενο πυρωμένο υλικό υποβλήθηκε σε κατεργασία ενυδάτωσης, όπου αναμίχθηκε με απεσταγμένο νερό και αναδεύτηκε για 4 ώρες στους 70 °C (M\_Hyd όπου M αναφέρεται στο υλικό πχ LM, WM κ.λ.π.). Επιπλέον, εφαρμόστηκε κατεργασία με οργανικό οξύ, όπου ένα υδατικό διάλυμα οξικού οξέος 2M αναμίχθηκε με το πυρωμένο υλικό και τέθηκε σε ανάδευση για μισή ώρα στις συνθήκες περιβάλλοντος. Στο υλικό LM\_900 προστέθηκε επίσης ποσότητα ορυκτής μαγνησίας, ώστε η κατά βάρος αναλογία των δύο υλικών να είναι ίση με 1:10, ενώ το μίγμα αναδεύτηκε παρουσία υδατικού διαλύματος οξικού οξέος συγκέντρωσης 2M για μισή ώρα (LM\_MG10). Μετά την εκάστοτε κατεργασία, ακολούθησε ξήρανση των υλικών για 24 h στους 120°C και πύρωση στους 900 °C για 2 h. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα στάδια ενυδάτωσης δεν εφαρμόστηκαν στη πυρωμένη σκωρία καρβιδίου, καθώς το κύριο συστατικό της ήταν το Ca(OH)<sub>2</sub>, όπως φαίνεται παρακάτω.

Αντίστοιχα, για τα υλικά μεσαίων θερμοκρασίων έγινε προσθήκη τριών νιτρικών αλάτων αλκαλίων παρουσία νερού, σε δύο διαφορετικές αναλογίες κατά mol (LiNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> NaNO<sub>3</sub> σε αναλογία 0.33, 0.33 – Li\_Na\_K\_M\_0.33 και 0.3, 0.1, 0.6 – Li\_Na\_K\_M, όπου M αναφέρεται στο υλικό MgO ή HT) με τη συνολική αναλογία τριπλού άλατος/ροφητικό να παραμένει στο 1:10. Ακολούθησε ξήρανση των υλικών για 24 h στους 120°C και στη συνέχεια θερμική κατεργασία πύρωσης στους 450 °C για 4 h υπό ροή συνθετικού αέρα. Σημειώνεται πως πέραν του νερού, στα δείγματα της

ορυκτής μαγνησίας δοκιμάστηκε η κατεργασία των δειγμάτων με καθαρή αιθανόλη και υδατικό διάλυμα αιθανόλης, τα αποτελέσματα των οποίων ήταν παρεμφερή. Τα αποτελέσματα που αναγράφονται στην παρούσα εργασία αποτελούν τα βέλτιστα κάθε μεθόδου. Προσέτι, μία εναλλακτική κατεργασία περιλάμβανε την προσθήκη νιτρικού και νιτρώδους νατρίου (NaNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>) στο δείγμα ορυκτής μαγνησίας, σε αναλογία 0.07:0.04:1 κατά mol παρουσία καθαρής αιθανόλης χωρίς περαιτέρω θερμική κατεργασία (Na(NO<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)\_ethan\_MgO)<sup>[6].[7]</sup>.

Για την αξιολόγηση των ροφητικών υλικών χρησιμοποιήθηκε θερμοπρογραμματιζόμενος βαρυτικός ζυγός ακριβείας TG 209 F3 Tarsus, (NETZSCH). Αξιολογήθηκαν η ροφητική ικανότητα και η σταθερότητα των υλικών σε 20 και 50 επαναλαμβανόμενους κύκλους ενανθράκωσης. Πριν από τους επαναλλαμβανόμενους κύκλους, τα υλικά εκτίθεντο σε ροή 100% N<sub>2</sub> για 10 λεπτά στην θερμοκρασία ασβεστοποίησης για την εκάστοτε κατηγορία ροφητικών (850 και 450°C) για την απομάκρυνση τυχόν δεσμευμένου CO<sub>2</sub> ή ατμού λόγω φυσικής ρόφησης. Ακολούθησε το στάδιο της ρόφησης στους 650 °C υπό ροή 50 cm<sup>3</sup>/min ρεύματος 15% κ.ο. CO<sub>2</sub> σε N<sub>2</sub> για 30 min για τα ροφητικά υλικά βασισμένα στο CaO, ενώ για τα ροφητικά υλικά βασισμένα στο MgO η ρόφηση πραγματοποιήθηκε στους 300 °C υπό ροή 100 cm<sup>3</sup>/min ρεύματος καθαρού CO<sub>2</sub> για τον ίδιο χρόνο. Η συγκέντρωση CO<sub>2</sub> (15% κ.ο.) στα ροφητικά υλικά υψηλών θερμοκρασιών επιλέχθηκε ώστε να προσομοιώνει την τυπική σύσταση καυσαερίων σε βιομηχανικές μονάδες, όπως αυτή τη παραγωγής τσιμέντου. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία αυξήθηκε με ρυθμό ίσο με 10 °C/min από την θερμοκρασία ενανθράκωσης στην αντίστοιχη θερμοκρασία ασβεστοποίησης για την κάθε σειρά πειραμάτων , για να λάβει χώρα η εκρόφηση του CO<sub>2</sub>, παρουσία καθαρού N<sub>2</sub> για 5 min. Τέλος, η θερμοκρασία μειώθηκε με ρυθμό ψύξης 50 °C/min, ώστε να ξεκινήσει ο επόμενος κύκλος. Η ροφητική ικανότητα των υλικών ορίζεται συναρτήσει της αύξησης βάρους του ροφητικού υλικού που σημειώνεται στο θερμοβαρυτικό ζυγό από την Εξίσωση (3).

Pοφητική ικανότητα, mol CO<sub>2</sub> /g ροφητικού = 
$$\frac{\% \alpha \dot{\delta} \xi \eta \sigma \eta \beta \dot{\alpha} \rho \sigma \upsilon \varsigma}{MW_{CO2}} \cdot 100$$
 (3)

# ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### Ανάλυση XRD δειγμάτων

Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων που περιέχονται στα ακατέργαστα και στα συνθετικά ροφητικά υλικά ταυτοποιήθηκαν μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD). Σχετικά με τα υλικά υψηλών θερμοκρασιών, το κύριο συστατικό του ασβεστόλιθου και του λευκού ιζήματος είναι άνθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>), ενώ της σκωρίας καρβιδίου είναι το υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)<sub>2</sub>) (Σχήμα 1α). Η πύρωση στους 900 °C ως τελικό στάδιο σύνθεσης όλων των υλικών οδηγούσε στην διάσπαση των σχηματιζόμενων ενώσεων και τον σχηματισμό του CaO, όπως υποδεικνύεται από την εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών του (Σχήμα 1γ) στα υλικά που προκύπτουν με κατεργασία του λευκού ιζήματος ανθρακικού ασβεστίου. Στην περίπτωση των υλικών ενδιάμεσων θερμοκρασιών (Σχήμα 1β) τα ακτινογραφήματα παρουσιάζουν ως κύριες κορυφές της ακατέργαστης ορυκτής μαγνησίας το οξείδιο του μαγνησίου (MgO), ενώ στον ακατέργαστο χουντίτη εκτός από την χαρακτηριστική του κορυφή (CaMg<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, εμφανίζεται και ο υδρομαγνησίτης (Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>).Στο ακτινογράφημα της ενισχυμένης με τριπλό άλας ορυκτής μαγνησίας (Σχήμα 1δ), παρουσιάζονται υπολείμματα NaNO<sub>3</sub>. Ο ενισχυμένος χουντίτης μετά την πύρωσή του στους 450  $^{\circ}$ C διασπάται σε ασβεστίτη CaCO<sub>3</sub> (καθώς το CaCO<sub>3</sub> διασπάται σε CaO σε θερμοκρασία άνω των 800 °C) και σε MgO που δηλώνει την ολοκληρωτική διάσπαση του MgCO<sub>3</sub>, ενώ παρουσιάζονται υπολείμματα NaNO<sub>3</sub> και KNO<sub>3</sub>. Τα νιτρικά άλατα δρουν καταλυτικά στην ροφητική ικανότητα, καθώς στη θερμοκρασία της πύρωσης τήκονται

και επικαλύπτουν το MgO, συμβάλλοντας στη δημιουργία ανθρακικών ενώσεων κατά την επαφή τους με το CO<sub>2</sub> στο στάδιο της ρόφησης <sup>[6]</sup>.



**Σχήμα 1.** Ακτινογραφήματα XRD (α), (β) ακατέργαστων και (γ), (δ) συνθετικών ροφητικών υλικών.

Σχετικά με τη αξιολόγηση της ροφητικής ικανότητας των υλικών υψηλών θερμοκρασιών σε 50 κύκλους εναθράκωσης/ ασβεστοποίησης (Σχήματα 2α, 2β, 2γ), παρατηρείται ότι το υλικό CS εμφανίζει αρκετά υψηλότερη ροφητική ικανότητα (10 mol CO<sub>2</sub>/kg ροφητικού υλικού) στην ακατέργαστη δομή του σε σχέση με τα άλλα δύο, λόγω της παρουσίας του Ca(OH)<sub>2</sub>. Η εφαρμογή πύρωσης στις πρώτες ύλες οδήγησε σε διακριτή αύξηση της σταθερότητας όλων των υλικών, ενώ στο υλικό LM\_900 παρατηρήθηκε και αύξηση της ροφητικής ικανότητας κατά 51%. Μεταξύ των δύο κατεργασιών, η κατεργασία με οξύ οδήγησε σε μεγαλύτερη αύξηση της ροφητικής ικανότητας των υλικών βασισμένα στον ασβεστόλιθο και στη σκωρία καρβιδίου, ενώ στην περίπτωση του λευκού ιζήματος ανθρακικού ασβεστίου, η κατεργασία με οξύ δεν φαίνεται να είναι τόσο εποικοδομητική όσο η ενυδάτωση, γεγονός που αποδίδεται στις πιθανές προσμίξεις που περιέχονται στο υλικό. Από τα υλικά που παρασκευάστηκαν, το LM Acet με ροφητική ικανότητα 10.1 mol CO<sub>2</sub>/kg ροφητικού και απενεργοποίηση 48.9% στους 50 κύκλους ενανθράκωσης θεωρήθηκε αρκετά υποσχόμενο. Η προσθήκη ορυκτής μαγνησίας ως ενισχυτικό υλικό στο LM C900 με τη μέθοδο της υγρής χημείας πέτυχε υψηλότερη ροφητική ικανότητα και σταθερότητα σε σχέση με το LM\_Acet, ενώ η αναζήτηση της βέλτιστης μεθόδου προσθήκης του ενισχυτικού υλικού, καθώς και της βέλτιστης αναλογίας κατά βάρος μεταξύ ροφητικού και ενισχυτικού είναι σε εξέλιξη.

Όσον αφορά τα ροφητικά υλικά μεσαίων θερμοκρασιών (Σχήμα 2δ), το Li Na K MgO 0.33, με ίση αναλογία αλάτων, εμφανίζει την υψηλότερη ροφητική ικανότητα (10 mol CO<sub>2</sub>/kg ροφητικού υλικού), αλλά και απενεργοποίηση ίση με 26.8% στους 20 κύκλους υπό ροή 100 ml/min καθαρού CO<sub>2</sub>, καθώς σε προκαταρτικά πειράματα με ρεύμα 15% CO2 κ.o., παρατηρήθηκε σημαντικά χαμηλότερη κινητική στο στάδιο της ρόφησης, εξαιτίας της μικρής μερικής πίεσης του CO<sub>2</sub>. Το MgO με την προσθήκη διαφορετικής αναλογίας αλάτων (Li\_Na\_K\_MgO) εμφανίζει παρεμφερή αποτελέσματα, με ελαφρώς αυξημένη απενεργοποίηση. Αντίθετα, το υλικό Li Na K ΗΤ παρουσίασε βελτιωμένα αποτελέσματα σε σχέση με το Li Na K HT 0.33 και για το λόγο αυτό υποβλήθηκε σε 50 κύκλους, οδηγώντας στην αύξηση της ροφητικής ικανότητας κατά τους πρώτους 24 κύκλους, που οφείλεται στην αυτο-ενεργοποίηση <sup>[8]</sup> του υλικού και στη συνέχεια σε μικρή απενεργοποίηση της τάξεως του 6%. Σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του υλικού παίζουν τα άλατα καλίου και νατρίου, υπολείμματα των οποίων έχουν παραμείνει και μετά την κατεργασία πύρωσης στους 450 °C. Τέλος, η κατεργασία MgO με νιτρικό και νιτρώδες νάτριο σε υδατικό διάλυμα καθαρής αιθανόλης του (Na(NO<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) ethan MgO), επιδρά θετικά στη ροφητική ικανότητα. Παρατηρείται πως η ροφητική ικανότητα των δειγμάτων ήταν σημαντικά αυξημένη σε σχέση με αυτήν των ακατέργαστων υλικών που βάσει προκαταρτικών μελετών υπολογίστηκαν σχεδόν μηδενικές, όπως φαίνεται και από τον χουντίτη (HT) στο Σχήμα 2δ. Σημειώνεται πως η ακατέργαστη μαγνησία εμφανίζει εξίσου χαμηλή ροφητική ικανότητα και για το λόγο αυτό παραλήφθηκε.



**Σχήμα 2.** Ροφητική ικανότητα υλικών βασισμένων στον (α) ασβεστόλιθο, (β) στο λευκό ίζημα ανθρακικού ασβεστίου, (γ) στη σκωρία καρβιδίου και (δ) στο MgO και χουντίτη συναρτήσει αριθμού κύκλων ενανθράκωσης.

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η σύζευξη βιομηχανικών μονάδων με τη διεργασία δέσμευσης CO<sub>2</sub> μπορεί να αποτελέσει αρωγό στη μείωση των ανθρωπογενών εκπομπών CO<sub>2</sub>. Η κατεργασία υλικών προερχόμενων από ασβεστόλιθο, λευκό ίζημα ανθρακικού ασβεστίου, σκωρία καρβιδίου, ορυκτή μαγνησία και χουντίτη, οδήγησαν στη σύνθεση αποδοτικών ροφητικών υλικών CO<sub>2</sub> υψηλών και μεσαίων θερμοκρασιών. Ο ασβεστόλιθος κατεργασμένος με οξικό οξύ επέδειξε ροφητική ικανότητα 10.1 mol CO<sub>2</sub>/kg ροφητικού που αντιστοιχεί σε αύξηση κατά 43% σε σχέση με τα ακατέργαστο υλικό. Η ορυκτή μαγνησία με υποστηρικτική μήτρα το τριπλό άλας ίσης αναλογίας είχε αξιοσημείωτα αποτελέσματα τόσο για τη ροφητική ικανότητα (10 mol CO<sub>2</sub>/kg ροφητικού), όσο και για την απενεργοποίηση (26.8%). Απεναντίας, ο χουντίτης με διαφορετική αναλογία αλάτων επέδειξε καλύτερη συμπεριφορά όσον αφορά στην απενεργοποίησή του μεταξύ των κύκλων 25-50 (6%). Επιπρόσθετα, ο τρόπος ενίσχυσης και η κατεργασία του υλικού, διαδραματίζει καταλυτικό ρόλο στην απόδοσή του, καθώς αυξάνει την ειδική του επιφάνεια και την πορώδη δομή του.

Τα υλικά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία έχουν χαμηλό κόστος, καθώς βρίσκονται σε αφθονία στη φύση ή αποτελούν παραπροϊόντα διεργασιών και ως εκ τούτου είναι εφικτή η χρήση τους σε βιομηχανίες με υψηλό ανθρακικό αποτύπωμα. Αδήριτη ανάγκη αποτελούν οι περαιτέρω μελέτες προς αναζήτηση των βέλτιστων κατεργασιών σύνθεσης ροφητικών υλικών προς αύξηση της απόδοσής τους, καθώς και των συνθηκών των αντιδράσεων ενανθράκωσης και αναγέννησης.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Καινοτόμες εντατικοποιημένες διεργασίες δέσμευσης και μετατροπής του CO2 σε μεθανόλη-[CO22MeOH]», και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ 2014-2020), Δράση ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-01532).



### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] IEA, 2009 https://www.oecd-ilibrary.org/energy/cement-technology-roadmap-carbon-emissions-reductions-up-to-2050\_9789264088061-en [Accessed 12<sup>nd</sup> April 2019].
- [2] ECRA, 2007 https://www.nrcma.org/taskforce/item\_2\_talkingpoints/sustainability/sn3022[1].pdf [Accessed 12<sup>nd</sup> April 2019].
- [3] J. Wang, L. Huang, R. Yang, Z. Zhang, J. Wu, Y. Gao, Q. Wang, D. O' Hare, Z. Zhong. Energy Environ. Sci. 7 (2014) 3478–3518.
- [4] M. Erans, V. Manovic, E. J. Anthony, Appl. Energy 180 (2016) 722–742.
- [5] W. Gao, T. Zhou, Y. Gao, B. Louis, D.O. Hare, Q. Wang, J. Energy Chem. 26 (5) (2017) 830–838.
- [6] Y. Qiao, J. Wang, Y. Zhang, W. Gao, T. Harada, L. Huang, T.A. Hatton, Q. Wang. Ind. Eng. Chem. Res. 56 (6)(2017) 1509–1517.
- [7] X. Zhao, G. Ji, W. Liu, X. He, E.J. Anthony, M. Zhao. Chem. Eng. J. 332 (2018) 216–226.
- [8] M. C. Iliuta. Adv. Chem. Eng. 51 (2) (2017) 97–205.