ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΟΙ ΡΟΦΗΤΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗ ΤΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΜΕΣΩ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΣΕΩΣ Η₂S.

<u>Ε. Χολέβα^{1,2,3*},</u> Γ. Ρωμανός², Ε. Κούβελος², Κ. Μπέλτσιος¹, Σφέτσας Θ.³

¹Σχολή Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Ελλάδα ²Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Αθήνα, Ελλάδα ³Q-lab, Εργαστήριο Έρευνας και Αναλύσεων, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

(*<u>echoleva@cc.uoi.gr</u>)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο κύριος στόχος αυτής της έρευνας είναι η ανάπτυξη νέων καινοτόμων υλικών που θα οδηγήσουν σε οικονομικά συμφέρουσες διεργασίες για τον καθαρισμό και την απομάκρυνση του υδρόθειου από το βιοαέριο, [1]. Η προσέγγιση που προτείνεται ως συμπληρωματική/εναλλακτική λύση στην επικρατούσα μέθοδο με θειοβακτήρια, βασίζεται στον σχεδιασμό και την ανάπτυξη μιας κλίνης ρόφησης για την απομάκρυνση του H₂S. Με στόχο την εκλεκτική προσρόφησή του από το βιοαέριο, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν νέα λειτουργικά νανοϋλικά άνθρακα. Η προσπάθεια αυτή συνεχίζεται για την ανάπτυξη υλικών με υψηλή ροφητική ικανότητα σε H₂S (8.0 mmol/g) και δυνατότητα πλήρους αναγέννησης σε χαμηλή θερμοκρασία, έως 100°C, ώστε η συγκεκριμένη διεργασία να μπορεί να θεωρηθεί οικονομικά βιώσιμη και ελκυστική ως προς τις ανταγωνιστικές μεθόδους που υπάρχουν αυτή τη στιγμή.

Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν δώδεκα (12) δείγματα ενεργού άνθρακα για τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομα υλικά δύο εμπορικά προϊόντα, ένα πολυμερές με την εμπορική ονομασία Purolite CT275 και ένας ενεργός άνθρακας με εμπορική ονομασία Filtrasorb F300 της Calgon Corporation. Η παρασκευή τους έγινε με τη μέθοδο της ανθρακοποίησης σε σωληνωτό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών. Στη συνέχεια, τρία (3) δείγματα από το υλικό που παρουσίασε την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων εμποτίστηκαν με τρία διαφορετικά ιοντικά υγρά (1butyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide [BMIM], 1-hexyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide [HMIM], 1-octyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide [OMIM]), αντίστοιχα, με τη μέθοδο IWI (incipient wet impregnation). Τα δεκαπέντε (15) αυτά υλικά (τόσο αμιγώς ανθρακούχα όσο και υβριδικά) που παρασκευάσθηκαν μελετήθηκαν ως προς τις δομικές τους ιδιότητες με ποροσιμετρία αζώτου (77 Κ) για τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής (ειδική επιφάνεια, όγκος πόρων, κατανομή όγκου πόρων), [2]. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αυτόματο ποροσίμετρο αερίων (Quantachrome τύπου Autosorb-1), με αναβάθμιση MP/Kr.

Στα υλικά που θα κριθούν καταλληλότερα για την ρόφηση του H₂S θα ακολουθήσει φασματομετρία υπέρυθρου (FTIR) για τη μελέτη συγκεκριμένων φυσικοχημικών ιδιοτήτων όπως πχ. ενδεχόμενη επίδραση οξυγονούχων ενώσεων της πορώδους μήτρας στην ροφητική ικανότητα των ιοντικών υγρών (για τους υβριδικούς ροφητές) καθώς και πειράματα ισόθερμων ρόφησης H₂S. Σε επόμενο στάδιο θα παρασκευαστούν και άλλα υβριδικά υλικά (άνθρακες εμποτισμένοι με ιοντικά υγρά) χρησιμοποιώντας διαφορετικά ανθρακούχα δείγματα καθώς και διαφορετικές συγκεντρώσεις των προαναφερόμενων ιοντικών υγρών ώστε να μελετηθεί η επίδραση αυτών των παραγόντων στην ροφητική τους ικανότητα ως προς το H₂S.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγή και η χρήση του βιοαερίου μέσω της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης παρέχουν πολλά περιβαλλοντικά και κοινωνικο-οικονομικά οφέλη για το σύνολο του πληθυσμού. Η αλυσίδα

της παραγωγής του βιοαερίου προσφέρει πολλά οφέλη όπως ότι ενισχύει την τοπική οικονομία, αυξάνει την περιφερειακή αγοραστική δύναμη και συμβάλει στην οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη. Επιπλέον, από την Ε.Ε.δίνεται πλέον σαφής κατεύθυνση να εξεταστεί η δυνατότητα του υπάρχοντος συστήματος φυσικού αερίου για την ένταξη και χρήση του βιοαερίου. Η ευρωπαϊκή οδηγία 2003/55 / ΕΚ, πιο συγκεκριμένα, επιτάσσει το άνοιγμα του υφιστάμενου δικτύου φυσικού αερίου για καύσιμο αέριο προερχόμενο από εναλλακτικές και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω, στόχος της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι να αναπτυχθεί μια νέα διαδικασία αποθείωσης και αναβάθμισης του βιοαερίου βασισμένη σε νανουλικά (προσροφητικά και μεμβράνες) προκειμένου να καταστεί εφικτή και οικονομικά αποδοτική η αναβάθμιση και στη συνέχεια η εμπορική εκμετάλλευση του βιοαερίου.

Πιο συγκεκριμένα οι επιστημονικοί στόχοι είναι οι εξής:

- Παρασκευή νέων προσροφητικών νανουλικών, με βάση τον ενεργό άνθρακα, για την απομάκρυνση υδρόθειου.
- II. Ανάπτυξη νέων μεμβρανών χαμηλής πίεσης και τεχνολογίας διαχωρισμού και απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα από το παραγόμενο ρεύμα του βιοαερίου, που θα κάνει χρήση των μεμβρανών αυτών.
- III. Κατασκευή διάταξης πειραματικής κλίμακας για τη μελέτη και τον προσδιορισμό των κρίσιμων λειτουργικών παραμέτρων της προτεινόμενης διαδικασίας αναβάθμισης του βιοαερίου
- IV. Προσομοίωση της διεργασίας για την πρόβλεψη του λειτουργικού κόστους και την αποτελεσματικότητα της κλιμάκωσης.

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Ο κύριος στόχος αυτής της ερευνητικής εργασίας είναι η ανάπτυξη νέων καινοτόμων υλικών που θα οδηγήσουν σε οικονομικά συμφέρουσες διεργασίες για την αναβάθμιση του βιοαερίου σε καύσιμο βιομεθάνιο μέσω της απομάκρυνσης των δύο κυριότερων «ρύπων» του, του H₂S και του CO₂. Η προσέγγιση που προτείνεται ως εναλλακτική λύση στις επικρατούσες μεθόδους αναβάθμισης (του βιοαερίου σε βιομεθάνιο) περιλαμβάνει ένα στάδιο προσρόφησης για την απομάκρυνση του H₂S ακολουθούμενο από ένα στάδιο εμπλουτισμού σε μεθάνιο με διαχωρισμό του CO₂ μέσω μεμβράνης. Η παραπάνω διεργασία, όπως προτείνεται, θα γίνει σε συνδυασμό με την ανάπτυξη (α) νέων λειτουργικών νανοϋλικών άνθρακα για την εκλεκτική προσρόφηση του H₂S, με υψηλή ροφητική ικανότητα σε H₂S (8.0 mmol/g) και δυνατότητα πλήρους αναγέννησης σε χαμηλή θερμοκρασία, έως 100°C, και (β) υβριδικών μεμβρανών Nano-Filtration/Ionic Liquid (NF/IL) για τον διαχωρισμό CO₂/CH₄ με εκλεκτικότητα 6:1 και διαπερατότητα 3500 Barrer στο CO₂ σε σχετικά χαμηλές πιέσεις (5-10 bars).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για τη παρασκευή των δειγμάτων ενεργού άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομα υλικά δύο εμπορικά προϊόντα, (1) ένα πολυμερές με εμπορική ονομασία Purolite CT275, της ομώνυμης εταιρείας και (2) ένας ενεργός άνθρακας με εμπορική ονομασία Filtrasorb F300, της Calgon Corporation.

Α. Παρασκευή Ροφητών Τροποποιημένου Ενεργού Άνθρακα

Για την παρασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη της Εικόνας 1. Αποτελείται από σωληνωτό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών της εταιρείας Pyrotherm Furnaces, ο οποίος φέρει πυρίμαχο σωλήνα τύπου APM της εταιρείας Sandvik. Η επιθυμητή ροή φέροντος αερίου ρυθμίζεται με τη βοήθεια ψηφιακού ρυθμιστή ροής αερίων (Bronkhorst B.V.). Στο τέλος της διατάξεως υπάρχει πλυντρίδα ύδατος ώστε να εξασφαλίζεται η μη εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα στο χώρο του δείγματος και η κατακράτηση σωματιδίων και βαρέων οργανικών ενώσεων που παράγονται κατά τη διεργασία παρασκευής των δειγμάτων.



Εικόνα 1. Διάταξη παρασκευής δειγμάτων ενεργού άνθρακα

Οι συνθήκες παρασκευής των δειγμάτων παρατίθενται στο πίνακα που ακολουθεί. Όπου δεν αναφέρονται συνθήκες ξήρανσης του δείγματος, αυτό έχει ληφθεί ως έχει από το δοχείο αποθήκευσης του. Όπου αναφέρεται ξήρανση των δειγμάτων Calgon για 3 ώρες στους 2000C ή για 6 ώρες στους 120°C παρατηρείται ότι η μάζας του δείγματος μειώνεται κατά 20%. Ακολουθεί πίνακας που παρουσιάζει υνοπτικά τις συνθήκες παρασκευής των ροφητών τροποποιημένου ενεργού άνθρακα.

| νιθμός γματος | Όνομα δείνματος | *Παρατηρήσεις | Роή СО₂ | Ροή Ν₂ | Ροή Ar | Ροή αέρα | Ρυθμός θέρμανσης | Θερμοκρασία ισόθερμης | Χρόνος ισόθεομης | |
|------------------|-----------------------|---|------------|------------------------------------|-----------|-------------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------|--|
| Αρ δεί | σειγματος | | | (^{mL} / _{min}) | | | (^K / _{min}) | (°C) | 10000pp.15 | |
| 1 | CT275purolite | | | | | In air No flow | 10 | 300 | 5 min | |
| 2 | Calgon CO2 | | 150 | | | | 10 | 800 | 40 min | |
| 3 | CT275 purolite | | | | | 300 | 10 | 400 | 6 min | |
| 4 | CT275 purolite | Το CT275 purolite, περεταίρω επεξεργασία | | | 100 | | | 700 | 5 min | |
| 5 | CT275 purolite | | | | | 200 | 10 | 400 | 10 min | |
| 6 | CT275 purolite | Προκατεργασία | | 200 | | | 10 | 800 | 10 min | |
| | Batch2 | | | | | 200 | | 400 | 10 min | |
| 7 | Calgon | | | | | 100 | 10 | 400 | 16 hrs | |
| 8 | Calgon | | | | | 100 | 10 | 400 | 36 hrs | |
| 9 | Calgon | | | | | 100 | 10 | 400 | 20 hrs | |
| 10 | Calgon/KOH (1g/4g) | | | | 150 | | 10 | 900 | 30 min | |
| 11 | Calgon/KOH (1g/4g) | Προξήρανση του ΑC στους 120°C, 6h | | | 150 | | 10 | 900 | 30 min | |
| 12 | Calgon/KOH (1g/4g) | Το δείγμα 11, 2 ^η κατεργασία με ΚΟΗ | | | 150 | | 10 | 900 | 30 min | |

Πίνακας 1. Πίνακας συνθηκών παρασκευής ροφητών τροποποιημένου ενεργού άνθρακα

Ποσότητα του δείγματος 1-3 g τοποθετείται σε πυρίμαχο κεραμικό σκαφίδιο αργιλίας το οποίο εισάγεται στο κέντρο της ισόθερμης ζώνης του φούρνου υψηλών θερμοκρασιών, εντός του πυρίμαχου σωλήνα. Όταν αναφέρεται διεργασία με φέρον αέριο (άζωτο ή αργό) αρχικά ο χώρος του δείγματος εκκαθαρίζεται δια διοχετεύσεως αερίου της διεργασίας έως δεκαπλάσιου όγκου

προς απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα και κατόπιν ανυψώνεται η θερμοκρασία στο χώρο του δείγματος. Από τη ζύγιση της μάζας του δείγματος που προκύπτει εξάγεται η απώλεια μάζας κατά τη διεργασία σε σχέση με την αρχική μάζα (αναφέρεται ως mass loss).

Β. Ποροσιμετρία Αζώτου 77Ν

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αυτόματο ποροσίμετρο αερίων (Quantachrome τύπου Autosorb-1), με αναβάθμιση MP/Kr^[*] (Εικόνα 2). Με τον συγκεκριμένο πρόσθετο εξοπλισμό μπορούν να επιτευχθούν μετρήσεις σε πολύ χαμηλούς λόγους P/Po (~1·10⁻⁵), που απαιτούνται συνήθως για τη μελέτη μικροπορωδών υλικών.



[*] Η συγκεκριμένη αναβάθμιση περιλαμβάνει περιστροφική αντλία λαδιού (Edwards E2M5) σε συνδυασμό με μοριακή αντλία (turbo molecular - Edwards EXC 300) καθώς και δύο επιπλέον απόλυτα πιεσόμετρα υψηλής ευαισθησίας (εύρος 0-10 torr) που βρίσκονται τοποθετημένα, από ένα, στο χώρο του δείγματος και στο χώρο προετοιμασίας δόσης (manifold).

Εικόνα 2. Quantachrome Autosorb-1

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει:

- 1. αρχικά την τοποθέτηση των δειγμάτων σε κατάλληλες υάλινες κυψελίδες και
- στη συνέχεια την απαέρωσή τους στους αντίστοιχους σταθμούς, υπό υψηλό κενό (10-5 torr) και θερμοκρασία 350°C για 24-48 ώρες.

Η απαιτούμενη μάζα δείγματος, για την πραγματοποίηση ακριβούς ανάλυσης, καθορίζεται από την αναμενόμενη ειδική επιφάνεια, (m²/gr), και την αναλυτική ικανότητα του οργάνου, (>1.0 m²).

Η διαδικασία εκτελέσεως των πειραμάτων είναι πλήρως αυτοματοποιημένη, αφού καθοριστούν πρώτα τρεις κύριες παράμετροι:

- 1. τα επιθυμητά πειραματικά σημεία ισορροπίας P/P_o ,
- 2. ο χρόνος ισορροπίας (εύρος 0-99 min) που μπορεί να είναι διαφορετικός για κάθε σημείο και
- το όριο ανοχής (όπως προκύπτει από σχετικούς πίνακες του οργάνου), δηλαδή το πόσο κοντά επιτρέπεται να είναι τελικά οι πραγματικές τιμές του P/P_o σε σχέση με τις επιθυμητές.

Η συνολικώς ροφημένη ποσότητα για το κάθε σημείο προκύπτει από τη σχέση:

$$n_k^a = \sum_{i=1}^N \Delta n_i^m + \Delta n_k^s$$
 (Εξίσωση 1)

Όπου n_k^a : Η συνολικώς ροφημένη ποσότητα (mol) για το σημείο k της ισόθερμου, Δn_i^m : Η διαφορά των γραμμομορίων που υπάρχουν στο manifold πριν και μετά την εκτόνωση στο χώρο του δείγματος για την i δόση (mol), N : Ο συνολικός αριθμός των δόσεων που απαιτήθηκαν για τον προσδιορισμό του k σημείου της ισόθερμου και

 $\Delta n_k^s = n_{k-1}^s - n_k^s$: Τα γραμμομόρια που υπάρχουν στην αέρια φάση στον χώρο του δείγματος πριν ξεκινήσει η μέτρηση για το σημείο k καθώς και αμέσως μετά από την επίτευξη της ισορροπίας για το συγκεκριμένο σημείο (mol), με k_o= 0.

Αφού προσδιοριστεί πλήρως η ισόθερμος ακολουθεί η επεξεργασία των αποτελεσμάτων για τον υπολογισμό παραμέτρων όπως η ειδική επιφάνεια, ο όγκος πόρων, η κατανομή τους, κλπ. Η θεωρητική ανάλυση απαιτεί την εφαρμογή της θεωρίας προσρόφησης αερίων από μικροπορώδη υλικά (Ισόθερμος Ι), από μη πορώδη υλικά (Ισόθερμος ΙΙ) και από μεσοπορώδη υλικά (Ισόθερμος ΙV). Το ποιες ακριβώς εξισώσεις θα χρησιμοποιηθούν καθορίζεται από το σχήμα της καμπύλης ρόφησης σύμφωνα με την θεωρία των Brunauer, Deming, Deming και Teller (BDDT) ^[1]. Παρακάτω, στον Πίνακα 2, παρατείθονται ενδεικτικά κάποια αποτελέσματα όπως αυτά προκύπτουν από τις μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου για τα πρόδρομα και κάποια νέα υλικά ενεργού άνθρακα που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 2. Ενδεικτικά αποτελέσματα-δεδομένα από μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου για τα πρόδρομα και κάποια νέα υλικά ενεργού άνθρακα.

| Sample ID | Total Pore Volume (cc/g) | Diameter (A) | Relative pressure P _o /P | Surface area (m²/g) | Correlation coefficient | Intercept | Pore width (A) | Cumulative pore volume (cc/g) | dV(d) (cc/A/g) | Pore width (A) |
|-----------------------|--------------------------------|-------------------|---|---------------------------|-------------------------|-----------|----------------------|-------------------------------------|-------------------|----------------------|
| ⁽¹⁾ CT-275 | 0,4569 | 15928,2 | 0,99940 | 44,164 | 0,999954 | 0,994200 | 10,9541 | 0,083 | 0,002 | 10,5777 |
| | | | | | | | 166,2039 | 0,178 | 0,005 | 242,6501 |
| ⁽⁷⁾ Calgon | 1,195 | (Radius) 995,9 | 0,98031 | 1455,329 | 0,999990 | 0,006848 | 13,1107 | 0,918 | 0,079 | 13,0948 |
| | | | | | | | 21,1491 | 0,269 | 0,023 | 21,138 |
| (11)07_11_17 | 2,459 | 3608,8 | 0,99467 | 2907,109 | 0,999827 | 0,013950 | 15,5909 | 1,608 | 0,095 | 15,0224 |
| | | | | | | | 26,8862 | 1,080 | 0,064 | 27,8085 |
| (12)20_11_17 | 3,462 | 3580,2 | 0,99462 | 3369,819 | 0,999976 | 0,016910 | 15,5045 | 2,231 | 0,095 | 15,5268 |
| | | | | | | | 31,9179 | 1,552 | 0,066 | 31,9389 |
| | | | | | | | 39,3330 | 1,444 | 0,062 | 45,1561 |

Γ. Παρασκευή Υβριδικών Ροφητών Ενεργού Άνθρακα-Ιοντικών Υγρών, AC-IL.

Στη συνέχεια, αφού μελετήθηκαν τα δεδομένα της ειδικής επιφάνειας, του συνολικού όγκου των πόρων και της κατανομής των πόρων επιλέχθηκε το υλικό το οποίο εμποτίστηκε με ιοντικά υγρά με τη μέθοδο IWI.

Πιο συγκεκριμένα για την παρασκευή των νέων μεικτών ροφητών έγινε εμποτισμός:

- α. ενός (1) υλικού-ροφητή με 3 διαφορετικά ιοντικά υγρά στην ίδια συγκέντρωση,
- β. τριών (3) διαφορετικών υλικών-ροφητών (με 3 διαφορετικά μεγέθη πόρων) με 1 ιοντικό υγρό (σταθερή συγκέντρωση) και
- γ. ενός (1) υλικού-ροφητή με ένα ιοντικό υγρό σε 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις του ίδιου ιοντικού υγρού σε 1 υλικό.

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι (για την περίπτωση (α) από τις παραπάνω) έγινε εμποτισμός με τρία διαφορετικά ιοντικά υγρά (1-butyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide [BMIM], 1-hexyl-3methylimidazolium tricyanomethanide [HMIM], 1-octyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide [OMIM]) του δείγματος με την κωδική ονομασία 20_11_17 που παρουσίασε την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων από όλα τα υπόλοιπα. Παρασκευάστηκαν έτσι 3 νέοι μεικτοί ροφητές οι οποίοι χαρακτηρίστηκαν και αυτοί με ποροσιμετρία αζώτου και βρέθηκε ότι επιτεύχθηκε ολοκληρωτική πλήρωση των πόρων και με τα 3 ιοντικά υγρά που δοκιμάστηκαν. Σε συνέχεια της διερεύνησης των υλικών ενεργού άνθρακα ακολουθεί μελέτη της βιβλιογραφίας για τον σχεδιασμό πειραμάτων για την αγκίστρωση αμινών σε δείγματα που έχουν ήδη παρασκευαστεί και περεταίρω μελέτη των νέων υλικών. Στο επόμενο στάδιο της έρευνας θα γίνει ανάπτυξη υβριδικών μεμβρανών NF/IL (για τον διαχωρισμό CO₂/CH₄) με εκλεκτικότητα 6:1 και διαπερατότητα 3500 Barrer στο CO₂ σε σχετικά χαμηλές πιέσεις (5-10 bars).



Εικόνα 1. Δειγματοφορέας για την incipient wet impregnation

Σχήμα 2. Διάταξη incipient wet impregnation (P) Αντλία κενού, (SH) Δειγματοφορέας, (HM) θερμαντικός μανδύας, (TC) θερμοστοιχείο με ενδεικτικό θερμοκρασίας, (VT) μετασχηματιστής τύπου Variac

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η αφαίρεση του υδρόθειου γίνεται με ποικίλες μεθόδους, είτε βιολογικές είτε χημικές, λαμβάνοντας χώρα είτε εσωτερικά ή εξωτερικά των χωνευτήρων. Η αποθείωση εξαρτάται από το περιεχόμενο σε H₂S και την τιμή ρυθμοαπόδοσης σε όλο τον εξοπλισμό αποθείωσης. Συνιστάται η υπερδιαστασιολόγηση του εξοπλισμού αποθείωσης κατά τον σχεδιασμό μονάδων βιοαερίου καθώς είναι δυνατόν να παρουσιαστούν τιμές ρυθμοαπόδοσης >50% για σύντομα χρονικά διαστήματα, [3]. Οι υπάρχουσες τεχνολογίες απομάκρυνσης του υδροθείου τείνουν να λύσουν το πρόβλημα της διάβρωσης του μηχανολογικού εξοπλισμού μιας μονάδας αναερόβιας χώνευσης ενώ παραμένει η ζήτηση για περαιτέρω αναβάθμιση του βιοαερίου ώστε να ενσωματωθεί στο δίκτυο του φυσικού αερίου, όπως αναφέρεται στην εισαγωγή της παρούσας εργασίας. Στην παρούσα φάση της έρευνας αυτής συμπεραίνεται ότι με χρήση των υβριδικών ροφητών (νανοϋλικών άνθρακα) που παρασκευάστηκαν είναι εφικτή η εκλεκτική προσρόφηση του H₂S, με ροφητική ικανότητα~8.0 mmol/g και δυνατότητα πλήρους αναγέννησης σε χαμηλή θερμοκρασία, έως 100°C.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας, σε βιομηχανικό επίπεδο, τα παραδοτέα που θα καθορίσουν την επιτυχή υλοποίηση της εργασίας αφορούν την ανάπτυξη κατάλληλων και υψηλής απόδοσης προσροφητικών νανοϋλικών άνθρακα και μεμβρανών για την αναβάθμιση του βιοαερίου σε καύσιμο ποιότητας βιομεθανίου καθώς και την αριστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων της προτεινόμενης διεργασίας. Αυτό θα οδηγήσει σε εκτιμώμενο συνολικό λειτουργικό κόστος της διαδικασίας χαμηλότερο από 1,0 kWh/Nm³ παραγόμενου βιομεθανίου. Κρίνεται σκόπιμο να συνεχίσει η διερεύνηση των υλικών με εμποτισμό ιοντικών υγρών αλλά και αγκίστρωση αμινών για την εύρεση του βέλτιστου ροφητή υδροθείου ενώ παράλληλα η έρευνα θα προχωρήσει και στην κατασκευή υβριδικών μεμβρανών Nano-Filtration/Ionic Liquid (NF/IL) για τον διαχωρισμό CO₂/CH₄ με εκλεκτικότητα 6:1 και διαπερατότητα 3500 Barrer στο CO₂ σε σχετικά χαμηλές πιέσεις (5-10 bars).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια βιομηχανικής υποτροφίας από το Ίδρυμα Σταύρος Νιάρχος (2017-2021) για την εκπόνηση διδακτορικής διατριβής της Χολέβα Ευαγγελίας με θέμα «Νανοδομημένοι ροφητές και μεμβράνες για τον καθαρισμό και αναβάθμιση βιοαερίου μέσω διεργασιών κατακρατήσεως H₂S και διαχωρισμού CO₂/CH₄», στη Σχολή Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Οι συγγραφείς εκφράζουν θερμές ευχαριστίες προς το Εργαστήριο του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για τη διεξαγωγή των μετρήσεων και στο Εργαστήριο Έρευνας και Αναλύσεων Q-lab για την εκπαίδευση και την ενημέρωση σχετικά με τις μονάδες βιοαερίου και τα προβλήματα που καλείται η έρευνα να εντιμετωπίσει καθώς και τα ποικίλα ζητήματα που χρήζουν βελτιστοποίησης στη διεργασία της παραγωγής και αναβάθμισης του βιαερίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Appels L, Baeyens J, Degrève J, Dewil R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. Prog. Energy Combust. Sci, 34: 755–781.
- [2] Dias A, Ciminelli V. (2000). Analysis of nitrogen adsorption-desorption isotherms for the estimation of pore-network dimensions and structure of ferroelectric powders. Ferroelectrics, 241:1, 9-16.
- [3] Wellinger A et.al (2013), Biogas Handbook, IEA Bioenergy, Woodhead Publishing Series Energy.