

**ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΙΛΥΟΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΩΝ ΜΕ CO<sub>2</sub>****Ε. Διαμαντοπούλου<sup>1\*</sup>, Γ. Σταυρόπουλος<sup>1</sup>, Γ. Γκουντενούδης<sup>1</sup>, Α. Λεμονίδου<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα(\*[eirinids@auth.gr](mailto:eirinids@auth.gr))**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Ενα σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα που απασχολεί την επιστημονική κοινότητα και όχι μόνο, είναι η διάθεση της ίλυος που παράγεται από τις μονάδες βιολογικού καθαρισμού αστικών αποβλήτων. Έχουν προταθεί διάφορες λύσεις, αν και μέχρι σήμερα εφαρμόζονται η υγειονομική ταφή και η καύση. Μεταξύ των υπό διερεύνηση λύσεων, η αεριοποίηση, προς παραγωγή αερίου σύνθεσης ή και καυσίμου αερίου, αποτελεί μια ενδιαφέρουσα, ενεργειακά και περιβαλλοντικά, επιλογή, η οποία δεν έχει εξετασθεί επαρκώς. Η αεριοποίηση των στερεών καυσίμων μπορεί να λάβει χώρα παρουσία διαφόρων αντιδρώντων αερίων, ιδιαίτερα όμως η επιλογή του διοξειδίου του άνθρακα είναι ευνοϊκή για την αύξηση της παραγωγής αερίου σύνθεσης μέσω της αντίδρασης Boudouard, η οποία συγχρόνως είναι και περιβαλλοντικά επωφελής αφού καταναλώνει διοξείδιο του άνθρακα, η διάθεση του οποίου είναι ένα άλλο περιβαλλοντικό ζήτημα. Με βάση τα προηγούμενα, έγιναν πειραματικές δοκιμές αεριοποίησης σε σωληνωτό αντιδραστήρα σταθερής κλίσης, θερμαινόμενο εξωτερικά από ηλεκτρικό φούρνο, στην έξοδο του οποίου συλλεγόταν το αέριο προϊόν προς ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο. Εξετάστηκε πειραματικά η επίδραση τριών βασικών παραμέτρων της αεριοποίησης, στην απόδοση σε αέρια προϊόντα με έμφαση στο μονοξείδιο του άνθρακα. Αυτές ήταν: η θερμοκρασία, η ροή αερίου τροφοδοσίας και το ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα στην τροφοδοσία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης αυξάνει σημαντικά την απόδοση σε μονοξείδιο του άνθρακα προκύπτει περίπου τριπλάσια από τους 800 στους 950°C. Μικρότερη, αλλά σημαντική, είναι επίσης, η αύξηση της παραγωγής CO συναρτήσει του ποσοστού CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία καθώς και της συνολικής ροής αερίου τροφοδοσίας. Αντίστοιχη είναι η τάση της κατανάλωσης CO<sub>2</sub> ενώ παραγωγή H<sub>2</sub> και υδρογονανθράκων είναι μικρή και επηρεάζεται πολύ λίγο από τις συνθήκες αντίδρασης. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι η αεριοποίηση της ίλυος με CO<sub>2</sub> αποδίδει ένα αέριο προϊόν πολύ πλούσιο σε CO αλλά με μικρό ποσοστό H<sub>2</sub> που το καθιστά αποδεκτό σαν καύσιμο αλλά χρειάζεται εμπλουτισμός του σε H<sub>2</sub> για να προσεγγίσει τη σύσταση του αερίου σύνθεσης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την παροχή υδρατμού στο αέριο τροφοδοσίας.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Αεριοποίηση με CO<sub>2</sub>, ιλεις βιολογικών, αέριο σύνθεσης**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η ίλυς των βιολογικών καθαρισμών ή αλλιώς λυματολάσπη, είναι ένα παραπροϊόν των μονάδων επεξεργασίας αστικών αποβλήτων και παράγεται σε μεγάλες ποσότητες ετησίως. Ενδεικτικά στην Ευρώπη κάθε χρόνο παράγονται 10 εκατομμύρια τόνοι ίλυος, 8 εκατομμύρια στη Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής και 4 εκατομμύρια στην Κίνα, [1]. Η ίλυς αποτελείται από οργανικό υλικό, βαρέα μέταλλα και από παθογόνους μικροοργανισμούς. Οι ποσότητες και ιδιότητες της ίλυος απαιτούν ιδιαίτερες μεθόδους διάθεσης ή και χρήσης της. Μια πιθανή μέθοδος διαχείρισής της είναι η διάθεση της για γεωργική χρήση σαν λίπασμα απ' ευθείας ή μετά τη μετατροπή της σε compost λόγω του οργανικού μέρους της και των θρεπτικών συστατικών της. Άλλη μέθοδος είναι η διάθεσή της σε χώρους υγειονομικής ταφής. Ωστόσο, οι προαναφερόμενες μέθοδοι επιδρούν αρνητικά στο περιβάλλον αφού εκπέμπουν αέρια θερμοκηπίου, όπως μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, και οξείδια του αζώτου καθώς και δυσάρεστες οσμές. Επιπλέον προκαλούν διάχυση μικροοργανισμών και βαρέων μετάλλων στο υπέδαφος. Από μία άλλη οπτική

η υλύς μπορεί να αποτελέσει πηγή παραγωγής ενέργειας χρησιμοποιούμενη είτε σαν στερεό καύσιμο με απευθείας καύση είτε σε θερμοχημικές διεργασίες για την παραγωγή ενέργειας ή και για την παραγωγή χημικών. Εξάλλου, όντας υλικό βιομάζας, μπορεί να θεωρηθεί σαν ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και έτσι να συνεισφέρει στην κυκλική οικονομία. Στο παραπάνω πλαίσιο, η καύση αποτελεί μία διαδεδομένη μέθοδο διαχείρισης της υλύος από την οποία όμως παράγονται οξειδία του αζώτου, του θείου, υδροχλώριο, διοξίνες και άλλα συστατικά που αποτελούν σημαντική πηγή ρύπανσης. Αντιθέτως, ορισμένες θερμοχημικές διεργασίες, αποδεικνύονται οικονομικότερες, έχουν μεγαλύτερη απόδοση και επιφέρουν μεγαλύτερη μείωση του όγκου της υλύος, καταστρέφοντας συγχρόνως και τους παθογόνους μικροοργανισμούς. Μια πρώτη τέτοια διεργασία είναι η πυρόλυση που παράγει αέριο, έλαιο πυρόλυσης και απανθράκωμα. Μια άλλη θερμοχημική διεργασία είναι η αεριοποίηση που μετατρέπει το στερεό καύσιμο σε αέριο με θέρμανση παρουσία κάποιου ενεργού αερίου, όπως αέρας, οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμός. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται σημαντικά η ποσότητα του αερίου προϊόντος καθώς και η περεκτικότητα του σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνου, συστατικά του αερίου σύνθεσης. Το αέριο προϊόν ακόμα περιλαμβάνει μεθάνιο και άλλους υδρογονάνθρακες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σαν καύσιμο είτε σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών. Από τα αέρια μέσα αεριοποίησης το διοξείδιο του άνθρακα είναι κύριο συστατικό των απαερίων καύσης από κάθε είδος καυσίμου και είναι ένα από τα αέρια του θερμοκηπίου. Η μείωσή του στην ατμόσφαιρα αποτελεί αντικείμενο εντατικής έρευνας τα τελευταία χρόνια και η επιλογή του σαν μέσον αεριοποίησης της υλύος παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα. Συνεισφέρει στη μείωση των εκπομπών του αερίου αυτού αφού καταναλώνεται κατά την αεριοποίηση προς μονοξείδιο μέσω της αντίδρασης Boudouard. Παράλληλα παράγει αέριο πλούσιο σε μονοξείδιο του άνθρακα το οποίο χρησιμεύει είτε σαν καύσιμο είτε σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της αντίδρασης μετατροπής του νερού (water shift reaction) αλλά και για την παραγωγή μεθανόλης και υγρών καυσίμων, καθώς και άλλων χημικών. Επιπλέον, κατά την αεριοποίηση, μειώνει την παραγωγή βαρέων υγρών κλασμάτων (tar) που έχουν πρόβλημα διάθεσης.

Η έρευνα στην αεριοποίηση στερεών καυσίμων με διοξείδιο του άνθρακα, τα τελευταία χρόνια έχει επικεντρωθεί κυρίως σε υλικά φυτικής βιομάζας ενώ η υλύς έχει συγκεντρώσει μικρότερο ενδιαφέρον, [2]. Οι H. S. Nielsse και άλλοι [3], ασχολήθηκαν με την δραστηριότητα απανθρακωμάτων υλύος σε ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα, στην περιοχή θερμοκρασιών 800-900°C σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης. Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων, παρουσίασαν την έκφραση του ρυθμού αντίδρασης συναρτήσει τη θερμοκρασίας, του ποσοστού CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία και του βαθμού μετατροπής. Σε μια άλλη εργασία διερευνήθηκε η αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα της υλύος στους 800°C θερμαίνοντας με μικροκύματα. Προσδιορίστηκε η απόδοση σε αέριο, υγρό και στερεό προϊόν καθώς και στα συστατικά του αερίου προϊόντος [4]. Προέκυψε ότι το αέριο προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο αφού προηγηθεί καθαρισμός από αζωτούχες ενώσεις όπως αμμωνία και υδροκυάνιο. Οι Huang et al. [5] εξέτασαν την αεριοποίηση με διοξείδιο της υλύος ως έχει και κατόπιν υδροθερμικής προκαταργασίας στην περιοχή θερμοκρασιών 700 έως 900°C. Βρήκαν ότι η τελευταία προκαλεί την αύξηση παραγωγής αερίου σύνθεσης και συγχρόνως μειώνει τα έλαια. Στην εργασία των Lin et al. [6] εξετάστηκαν τα απανθρακώματα υλύος, επίσης με υδροθερμική προκαταργασία. Βρέθηκε ότι η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής της προκαταργασίας επιδρά στην δραστηριότητα των απανθρακωμάτων με CO<sub>2</sub> στους 1000°C ενώ συγχρόνως είναι υψηλότερη από αυτή του ακατέργαστου δείγματος. Γενικά, στην πλειονότητα των επιστημονικών εργασιών που αφορούν στις θερμοχημικές διεργασίες της υλύος, παρουσιάζονται ποιοτικά τα αποτελέσματα της έρευνας, της αεριοποίησης συμπεριλαμβανομένης, αλλά δεν αναφέρονται εκτεταμένα στα ποσοτικά αποτελέσματα, ιδιαίτερα όσον αφορά στην επίδραση των παραμέτρων που αυξάνουν την παραγωγή προϊόντων και ιδίως του CO που είναι και το πλέον επιθυμητό [7].

Η παρούσα εργασία αποσκοπεί στο να συμπληρώσει κενά της έρευνας διερευνώντας, πειραματικά και θεωρητικά, την επίδραση βασικών παραμέτρων που επηρεάζουν την απόδοση της αεριοποίησης υλός βιολογικών σε αέριο προϊόν. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής του αερίου και το ποσοστό CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία. Οι παράμετροι αυτές δεν έχουν διερευνηθεί πλήρως, ενώ απομένουν και άλλες προς περαιτέρω έρευνα.

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Οι πειραματικές δοκιμές έγιναν σε μια διάταξη πυρόλυσης-αεριοποίησης [8] που περιλαμβάνει το σύστημα παροχής αερίων στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης θερμαινόμενο εξωτερικά από ηλεκτρικό φούρνο, το σύστημα ψύξης των προϊόντων και συλλογής των ελαίων καθώς και του αερίου προϊόντος προς ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο. Τα αέρια που προσδιοριζόταν ήταν υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, και λοιποί υδρογονάνθρακες. Η πρώτη ύλη ήταν ξηρή υλός από μονάδα παραγωγής βιοαερίου. Για κάθε πείραμα χρησιμοποιούνταν ένα γραμμάριο πρώτης ύλης και το πείραμα διαρκούσε 17 λεπτά με ρυθμό θέρμανσης 10°C το λεπτό. Μετά το πέρας ζυγίζοταν το στερεό υπόλειμμα, ενώ τα έλαια υπολογίζονταν από διαφορά της παραγωγής αερίου και στερεού. Έγιναν τρεις σειρές πειραμάτων: μία σειρά όπου εξετάστηκε η επίδραση θερμοκρασίας αντίδρασης στις αποδόσεις προϊόντων στερεού, υγρού, αερίου και ιδιαίτερα στα μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα. Μία άλλη σειρά, όπου εξετάστηκε η επίδραση της μερικής πίεσης του διοξειδίου του άνθρακα στην τροφοδοσία και μια τρίτη όπου εξετάστηκε η επίδραση της ροής τροφοδοσίας του αερίου.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

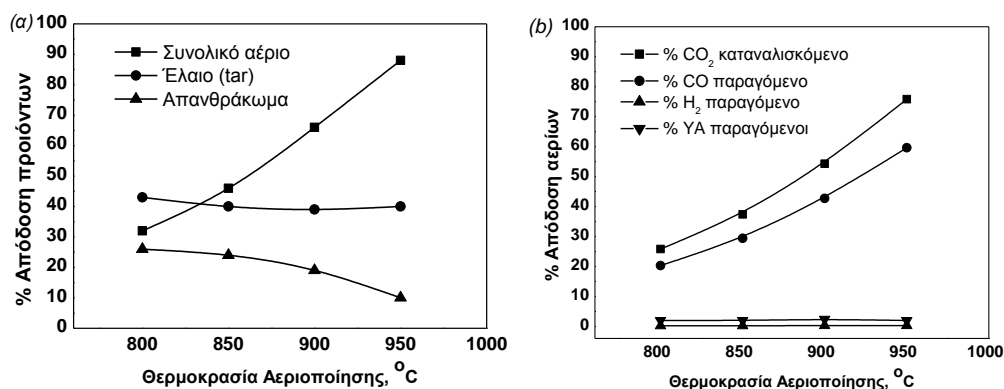
### Επίδραση της θερμοκρασίας

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα αεριοποίησης της υλός με διοξείδιο του άνθρακα στο διάστημα θερμοκρασιών 750 έως 950°C, όσον αφορά στις αποδόσεις σε προϊόντα, φαίνονται στο Σχήμα 1α. Παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας η παραγωγή απανθρακώματος μειώνεται αφού αυτό καταναλώνεται σύμφωνα με την αντίδραση Boudouard. Μάλιστα η μείωση είναι μεγαλύτερη κατά 40% μεταξύ 900 και 950 °C, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η αντίδραση ευνοείται στις υψηλές θερμοκρασίες, σύμφωνα με τον ενδόθερμο χαρακτήρα της. Συγκεκριμένα, η αντίδραση Boudouard ( $C+CO_2=2CO$ ,  $\Delta H=172$  kJ/mol), η οποία ανακαλύφθηκε το 1905 από τον Octave Leopold Boudouard, είναι μια αντίδραση αντιστρεπτή και ενδόθερμη. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700°C ο παράγοντας  $-T\Delta S$  αρχίζει να επικρατεί του  $\Delta H$  και η ελεύθερη ενέργεια  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  της αντίδρασης γίνεται αρνητική καθιστώντας την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα σταδιακά αυξημένη. Έτσι, θερμοδυναμικά, η αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα ευνοείται από υψηλές θερμοκρασίες-στην περιοχή 700-1000°C, όσον αφορά στην μέγιστη απόδοση. Για να επιτευχθεί όμως η μέγιστη απόδοση ισορροπίας απαιτείται και η συνεισφορά της κινητικής της αντίδρασης - του ρυθμού αντίδρασης, ο οποίος και αυτός ευνοείται από τις υψηλές θερμοκρασίες αφού η αντίδραση έχει ενέργεια ενεργοποίησης 183.3 kJ/mol.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με το Σχήμα 1α, διαπιστώνεται ότι η ποσότητα των σχηματιζόμενων ελαίων επίσης μειώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά με μικρότερο ρυθμό. Η τάση αυτή μείωσης των ελαίων, που επιβεβαιώνει τα δεδομένα της βιογραφίας [6], είναι επιθυμητή αφού τα έλαια έχουν προβλήματα διάθεσης και αυτό μπορεί να αποδοθεί στην κατανάλωσή τους μέσω της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης των υδρογονανθρακικών συστατικών των ελαίων: ( $CO_2+C_nH_m=2nCO+(m/2)H_2$ ).

Παρατηρώντας το Σχήμα 1α, προβάλλει σημαντική η αύξηση της απόδοσης σε συνολικό αέριο προϊόν, ιδιαίτερα μεταξύ 900 και 950 °C, η οποία συμβαδίζει με την κατανάλωση απανθρακώματος. Επιπλέον, η ετερογενής αντίδραση στερεού-αερίου φαίνεται να επιτυγχάνει την αύξηση της ενεργού ειδικής επιφάνειας των πόρων του απανθρακώματος, διαμέσου της διάνοιξης

πόρων κατά την κατανάλωση του ανθρακούχου υλικού. Συγχρόνως, αυξάνεται και η ενεργός επιφάνεια των πόρων που διατίθεται για την επιφανειακή αντίδραση άνθρακα – CO<sub>2</sub>, σύμφωνα με το μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood, ο οποίος είναι ένας από τους προτεινόμενους μηχανισμούς της αντίδρασης [9].



**Σχήμα 1.** Επίδραση της θερμοκρασίας αεριοποίησης (α) Στην παραγωγή προϊόντων (β) Στην παραγωγή / κατανάλωση αερίων.

Ιδιαίτερο πρακτικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα για ενεργειακές χρήσεις αλλά και η κατανάλωση διοξειδίου του άνθρακα για περιβαλλοντικούς λόγους. Στο Σχήμα 1b φαίνεται ότι και τα δύο αέρια έχουν υψηλές αποδόσεις και καταναλώσεις αντίστοιχα, ακολουθώντας την τάση αύξησης του συνολικού αερίου. Οι αποδόσεις αυτές προέρχονται από την αντίδραση Boudouard αφού έχουν αφαιρεθεί οι ποσότητες που παράγονται από την πυρόλυση που προηγείται της αντίδρασης του διοξειδίου του άνθρακα με το απανθράκωμα, στην όλη διαδικασία αεριοποίησης. Βάση των πειραματικών αποτελεσμάτων, το απανθράκωμα ιλύος κρίνεται αρκετά δραστικό με το διοξείδιο του άνθρακα πράγμα που το καθιστά ελκυστικό για χρήση στη βιομηχανία. Τέλος, οι αποδόσεις υδρογόνου, μεθανίου κλπ υδρογονανθράκων, (ΥΑ) είναι μικρές και η μεταβολή τους στα όρια του πειραματικού σφάλματος.

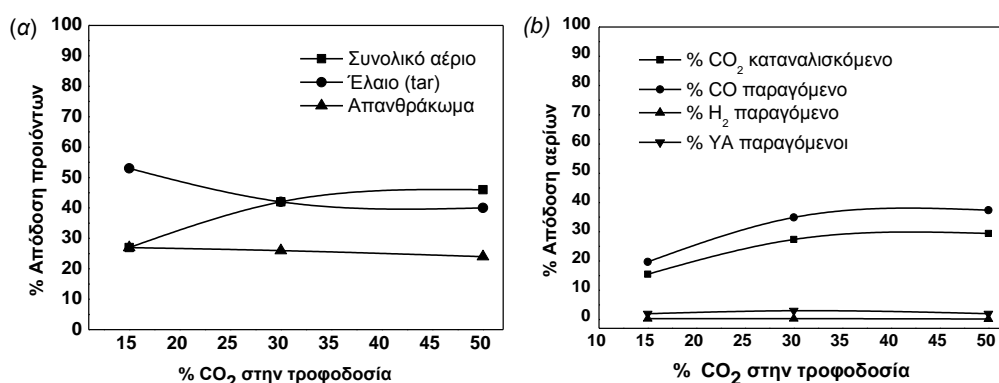
### Επίδραση του της μερικής πίεσης του διοξειδίου του άνθρακα της τροφοδοσίας

Η περιεκτικότητα του αερίου τροφοδοσίας σε διοξείδιο του άνθρακα είναι μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει το ρυθμό αντίδρασης και επομένως την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και την κατανάλωση του διοξειδίου του άνθρακα. Τα πειράματα έγιναν σε ατμοσφαιρική πίεση και σε ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα 15, 30 και 50%, ή αντίστοιχα σε μερικές πιέσεις 0,15, 0,30 και 0,50 atm. Το Σχήμα 2α δείχνει άνοδο και στη συνέχεια σταθεροποίηση της παραγωγής συνολικού αερίου, πρωτίστως από την κατανάλωση ελαίων και λιγότερο από την αντίδραση με το απανθράκωμα. Τα αποτελέσματα του σχήματος 2b, παράλληλα, δείχνουν άνοδο της παραγωγής μονοξειδίου του άνθρακα και κατανάλωσης διοξειδίου του άνθρακα συναρτήσει της μερικής πίεσης του διοξειδίου. Η άνοδος είναι γρήγορη σε χαμηλές μερικές πιέσεις, ενώ μειώνεται σε υψηλότερες, με τάση σταθεροποίησης. Όσον αφορά στον ρυθμό της αντίδρασης, από την πλειονότητα των ερευνητών εφαρμόζεται η εξίσωση Langmuir-Hinshelwood, [10]:

$$r = k_1 p_{CO_2} / (1 + k_2 p_{CO_2} + k_3 p_{CO})$$

Η εξίσωση Langmuir-Hinshelwood δίνει την εξάρτηση από την μερική πίεση του διοξειδίου αλλά και από την μερική πίεση του μονοξειδίου που είναι παρεμποδιστική του ρυθμού, ιδιαίτερα σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Αυτός φαίνεται να είναι και ο λόγος επιβράδυνσης του ρυθμού αντίδρασης που φαίνεται στο Σχήμα 2b, με τάση σταθεροποίησης για ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα μεγαλύτερα του 50%. Σε αυτές τις μερικές πιέσεις ο ρυθμός φαίνεται να γίνεται ανεξάρτητος της μερικής πίεσης του διοξειδίου του άνθρακα και επομένως η φαινόμενη τάξη

αντίδρασης γίνεται μηδενική, υποδεικνύοντας τον κορεσμό των ενεργών κέντρων του απαθρακώματος.

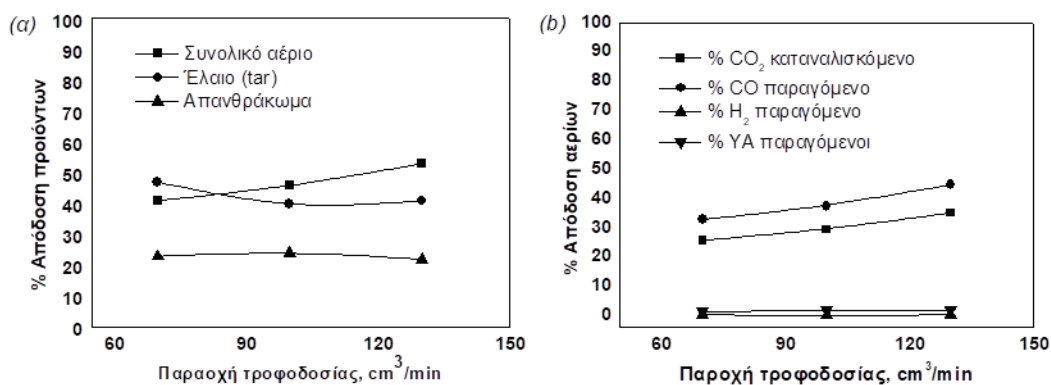


**Σχήμα 2.** Επίδραση του ποσοστού CO<sub>2</sub> (α) Στην παραγωγή προϊόντων (β) Στην παραγωγή / κατανάλωση αερίων.

### Επίδραση της ροής τροφοδοσίας

Ο λόγος για τον οποίο διερευνάται η επίδρασή της συνολικής ροής τροφοδοσίας στις αποδόσεις προϊόντων είναι ότι απο την μεταβολή της επηρεάζονται τα τυχόν φαινόμενα αντίστασης στη μεταφορά μάζας εξωτερικά του σωματιδίου του απαθρακώματος. Η αύξηση της ροής σημαίνει αύξηση της ταχύτητας του αερίου, αύξηση του συντελεστή μεταφορά μάζας  $k_m$  με αποτέλεσμα επιτάχυνση του συνολικού ρυθμού αντίδρασης λόγω μείωσης προβλημάτων βραδείας διάχυσης στο οριακό στρώμα, εξωτερικά του σωματιδίου. Παράλληλα, η αύξηση της ροής προκαλεί μείωση του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων και ανάλογη μείωση των αποδόσεων σε προϊόντα. Οι δύο παράγοντες έχουν αντίθετη επίδραση στον συνολικό ρυθμό και κάθε φορά υπερισχύει ο πλέον ισχυρός. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν αύξηση της παραγωγής αερίου με σύγχρονη μείωση των ελαίων και του απαθρακώματος, σχήμα 3α. Το σχήμα 3b δείχνει αύξηση της παραγωγής του μονοξειδίου και της κατανάλωσης διοξειδίου. Οι τάσεις αυτές οδηγούν, αρχικά, στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός αυξάνεται λόγω μείωσης των πιθανών προβλημάτων μεταφοράς μάζας σε υψηλές ροές και υπερισχύει της μείωσης λόγω του μειωμένου χρόνου παραμονής.

Έτσι, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η επιφανειακή αντίδραση επιβραδύνεται από προβλήματα μεταφοράς μάζας. Αυτό ωστόσο δεν ισχύει, αφού οι αποδόσεις συναρτήσε της θερμοκρασίας, Σχήμα 1b, θα έπρεπε να παρουσιάζουν τάση μείωσης δεδομένου ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης σε κάποιο σημείο ο ρυθμός αρχίζει να μειώνεται λόγω εκδηλώσεων του προβλημάτων εξωτερικής διάχυσης. Επομένως αποκλείοντας την βραδεία διάχυση εξωτερικά της πελέτας, η τάση της απόδοσης ερμηνεύεται με το ότι αυξάνοντας τη συνολική ροή και διατηρώντας το ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα σταθερό στο 15%, αυξάνεται η συνολική ποσότητα του αντιδρώντος διοξειδίου του άνθρακα που τροφοδοτείται στη διάρκεια της αντίδρασης. Η ποσότητα αυτή είναι διαθέσιμη για κατανάλωση και αυξάνει το παραγόμενο μονοξείδιο.



**Σχήμα 3.** Επίδραση της παροχής τροφοδοσίας (α) Στην παραγωγή προϊόντων (β) Στην παραγωγή / κατανάλωση αερίων.

Επιπλέον, η αυξημένη ταχύτητα απομακρύνει το μονοξείδιο του άνθρακα από τη ζώνη αντίδρασης μειώνοντας την μερική πίεσή του και κατά συνέπεια την επιβραδυντική του επίδραση στο ρυθμό. Και αυτό το φαινόμενο συνεισφέρει στην αύξηση του ρυθμού και των αποδόσεων που παρατηρούνται στα Σχήματα 3α και β.

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η αεριοποίηση της λύος με CO<sub>2</sub> ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες, ιδιαίτερα στην περιοχή 900 με 950°C. Η αντίδραση φαίνεται να ακολουθεί τον μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood αν και απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση για επιβεβαίωση. Ο ρυθμός αυξάνεται με την μερική πίεση του CO<sub>2</sub> ενώ σε ποσοστό CO<sub>2</sub> άνω του 50% παραμένει σταθερός λόγω επιβράδυνσης από το προϊόν CO. Το όριο αυτό είναι ενδεικτικό και καθορίζει τη μέγιστη περιεκτικότητα σε CO<sub>2</sub> της τροφοδοσίας ώστε να αποφευχθούν περιττά κόστη διαχωρισμού του CO<sub>2</sub> από το αέριο προϊόν. Τέλος ο ρυθμός δεν φαίνεται να επιβραδύνεται από φαινόμενα αντίστασης εξωτερικά των σωματιδίων ενώ η αυξημένη ροή τροφοδοσίας ευνοεί την παραγωγή CO υπερκαλείπτοντας την μείωση λόγω μειωμένου χρόνου παραμονής.

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Enebe N L, Chigor C B, KeChrist Obileke K F, Lawal M S, Enebe M C. (2023). *Methane*, 2(2), 192-217.
- [2] Mishra S, Upadhyay R S. (2021). *Mater. Sci. Energy Technol.*, 4, 9-340.
- [3] Nilsson S, Gomez-Barea A, Fuentes Cano D. (2012). *Fuel*, 92, 346–353
- [3] Chun Y N, Song H G, (2019). *Environ. Eng. Res.*, 24(4), 591-599.
- [4] Chun Y N, Song H G, (2019). *Environ. Eng. Res.*, 24(4), 591-599.
- [5] Huang W, Ruichi Zhang R, Giannis A, Chuanhao Li C, He C. (2023). *J. Chem. Eng.*, 454, 140239
- [6] Lin Y, Xiaoqian M, Peng X, Yu Z, Fang S, Lin Y, Fan Y. (2016). *Fuel*, 181, 905–915.
- [7] Oladejo J, Kaiqi Shi K, Luo X, Yang G, Wu T. (2019). *Energies*, 12(1), 60.
- [8] Altantzis A I, Kallistridis N C, Stavropoulos G, Zabaniotou A. (2022). *CIES*, 2, 351–382.
- [9] P. Ollero, A. Serrera, R. Arjona, S. Alcantarilla. (2003). *Biomass Bioenergy*, 24, 151 – 161.
- [10] Pooya L, Zainal A Z, Maedeh M, Abdul R M. (2015). *Renewable Sustainable Energy Rev* 41, 615–632.