



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**Αξιοποίηση σπιρουλίνας για την δέσμευση
διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) μέσω παρασκευής
ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3)**

Διπλωματική εργασία

Σταύρος Ν. Χειλάς

Επιβλέπουσα: Μ. Μπεάζη – Κατσιώτη

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα

Μάρτιος 2015

*Τα όνειρα είναι για
να τα κυνηγάμε...*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της Γης. Επίσης τα καιρικά φαινόμενα έχουν αρχίσει να γίνονται απειλητικά για τον άνθρωπο. Τα παραπάνω έχουν άμεση σχέση με το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Και το φαινόμενο του θερμοκηπίου έχει άμεση σχέση με την ανθρώπινη δραστηριότητα. Οι βιομηχανικές μονάδες εκπέμπουν ρυπογόνα αέρια προς το περιβάλλον όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), μεθάνιο (CH_4) τα οποία είναι επιβλαβή για την ατμόσφαιρα. Ειδικά το CO_2 βρίσκεται σε πολύ μεγάλα ποσοστά σε σχέση με τα υπόλοιπα ρυπογόνα αέρια και αυτό είναι που το καθιστά και επικίνδυνο.

Από τα παραπάνω δεν ξεφεύγει και η βιομηχανία του τσιμέντου, μιας και οι εκπομπές άνθρακα από αυτήν αντιπροσωπεύουν το 4% των συνολικών εκπομπών CO_2 .

Με αφορμή το παραπάνω φαινόμενο έχουν δημιουργηθεί τεχνολογικές καινοτομίες-μέθοδοι για την δέσμευση CO_2 μέσω των βαριών βιομηχανιών. Οι φιλικές προς το περιβάλλον εφαρμογές αυτές οδηγούν παράλληλα στην παραγωγή-παρασκευή προϊόντων (βιοντιζελ) αλλά και πρώτων υλών (CaCO_3 για παραγωγή βιοτσιμέντου).

Μια τέτοια τεχνολογία είναι η αξιοποίηση της σπιρουλίνας για τη δέσμευση CO_2 μέσω παρασκευής CaCO_3 , το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή τσιμέντου χαμηλού αποτυπώματος άνθρακα. Η ανωτέρω μέθοδος είναι και αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα Μπεάζη-Κατσιώτη Μαργαρίτα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την αμέριστη βοήθεια και την υποστήριξη καθόλη την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας μου.

Επίσης ευχαριστώ ιδιαίτερα τους υποψήφιους Διδάκτορες κ. Τσιώλη Αλέξανδρο και κ. Κατσιώτη Νικόλαο για την πολύτιμη θεωρητική και πρακτική βοήθεια τους που μου παρείχαν για την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας αυτής.

Εν συνεχεία, θερμές ευχαριστίες εκφράζονται και προς τα δυο μέλη της εξεταστικής επιτροπής τις Αναπληρώτριες Καθηγήτριες κα. Παππά Αθηνά και κα. Κροκίδα Μάγδα που είχαν την καλοσύνη να αξιολογήσουν την εργασία.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την αμέριστη συμπαράσταση όλα αυτά τα χρόνια και ιδιαίτερα κ. Ζαφειράκη Χρήστο του οποίου η βοήθεια ήταν υπερπολύτιμη για την εκπόνηση της εργασίας αυτής.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο μελέτης την αξιολόγηση και αξιοποίηση της σπιρουλίνας για την παρασκευή CaCO_3 και ως άμεσο επακόλουθο την παραγωγή βιοτσιμέντου και την μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στην ατμόσφαιρα από τις βαριές βιομηχανίες.

Το CaCO_3 είναι σημαντικό συστατικό του τσιμέντου. Παράλληλα και οι τσιμεντοβιομηχανίες αλλά και οι βαριές βιομηχανίες εκλύουν μεγάλα ποσά ρύπων στην ατμόσφαιρα. Επομένως με την παρασκευή CaCO_3 μέσω της φωτοσυνθετικής ικανότητας της σπιρουλίνας, αυτό είναι και το φαινόμενο που αναλύεται στην παρούσα διπλωματική εργασία, δύναται να γίνει εκμετάλλευση των εκπομπών CO_2 από τις βιομηχανίες αυτές. Αυτό έχει ως άμεσο αποτέλεσμα και την μείωση της εκπομπής ρύπων προς το περιβάλλον αλλά και οικονομικά οφέλη προς τις βιομηχανίες αυτές.

Παρακάτω παρατίθενται γενικές πληροφορίες για τις τσιμεντοβιομηχανίες, το πώς επηρεάζουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, παρουσιάζονται τεχνολογίες δέσμευσης του CO_2 και ιδιαίτερα τεχνολογίες δέσμευσης μέσω της άλγης, οι οποίες αναλύονται σε μικρή κλίμακα.

Τέλος παρουσιάζεται και αναλύεται ο τρόπος- μέθοδος κατά τον οποίο δύναται να έχουμε κρυσταλλική καταβύθιση CaCO_3 χρησιμοποιώντας την σπιρουλίνα ως αντιδρόν στοιχείο.

Abstracts

This study has subject the evaluation and use of Spirulina for the preparation of CaCO_3 and as a direct consequence the production of biocement and reduction of heavy industries emissions of carbon dioxide (CO_2) in the atmosphere.

The CaCO_3 is an important component of cement. Also cement and heavy industries emit large amounts of pollutants into the atmosphere. Therefore the preparation of CaCO_3 through the photosynthetic ability of Spirulina, this is the phenomenon analyzed in this study, can be exploited in CO_2 emissions from these industries. This has the immediate effect of reducing the emission of pollutants to the environment and economic benefits to these industries.

Below is provided general information for the cement industries, how they affect the Greenhouse Effect, presentation of CO_2 capture technologies and especially through the algae, which are analyzed on a small scale.

Finally it is presented and analyzed a way-method in which we may have CaCO_3 precipitation using Spirulina as a reactive element.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|---|-----------|
| Κεφάλαιο πρώτο: Γενικά εισαγωγικά στοιχεία για τσιμέντο και επιβάρυνση αυτού στο περιβάλλον | 1 |
| 1.1 Τσιμέντο και ρόλος του στην σύγχρονη ζωή | 1 |
| 1.2 Φαινόμενο θερμοκηπίου και κλιματικές αλλαγές | 2 |
| 1.2.1 Τα αέρια του θερμοκηπίου | 4 |
| 1.2.2 Δυναμικό καταστροφής όζοντος (ΔΚΟ) και αέρια θερμοκηπίου | 8 |
| 1.2.3 Πρωτόκολλο Κιότο | 10 |
| 1.3 Τσιμεντοβιομηχανίες και παγκόσμιες εκπομπές GHGs | 10 |
| 1.3.1 Αντιμετώπιση της εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα (CO ₂) κατά την παραγωγή τσιμέντου | 12 |
| Κεφάλαιο δεύτερο: Τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) | 15 |
| 2.1 Δέσμευση και αποθήκευση CO ₂ | 17 |
| 2.2 Τεχνολογία φωτοβιοαντιδραστήρων | 17 |
| 2.2.1 Πλεονεκτήματα άλγης και φωτοσυνθετική αντίδραση αυτής | 18 |
| 2.3 Είδη βιοαντιδραστήρων | 19 |
| 2.3.1 Είδη άλγης για βιοαντιδραστήρες | 24 |
| 2.4 Συγκομιδή βιομάζας | 26 |
| 2.5 Αξιοποίηση βιομάζας | 27 |
| Κεφάλαιο τρίτο: Πειραματική διαδικασία | 32 |
| 3.1 Στόχος και τοποθέτηση προβλήματος | 32 |

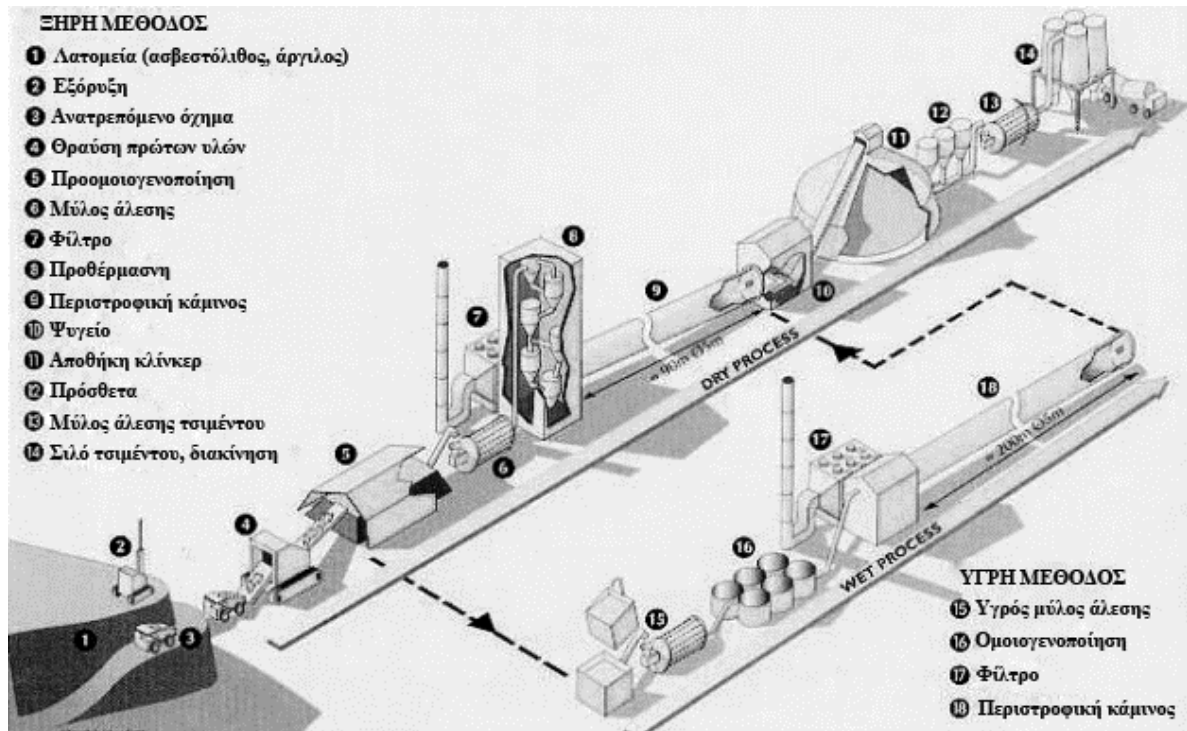
| | |
|--|-----------|
| 3.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας | 33 |
| 3.2.1 Πρώτες ύλες | 33 |
| 3.2.2 Αντιδράσεις καθίζησης CaCO ₃ μέσω κυανοβακτηριδίων | 33 |
| 3.2.3 Γενικές πληροφορίες για σπιρουλίνα | 35 |
| 3.2.3.1 Βιοχημική σύσταση της Ελληνικής σπιρουλίνας | 36 |
| 3.2.3.2 Ρυθμός ανάπτυξης σπιρουλίνας | 39 |
| 3.3 Πειραματικές μέθοδοι | 40 |
| 3.3.1 Μέθοδος περίθλασης ακτίνων X | 40 |
| 3.3.2 Μέθοδος FTIR | 45 |
| Κεφάλαιο τέταρτο: Συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων | 49 |
| 4.1 Πειραματικά αποτελέσματα με μέθοδο FTIR | 49 |
| 4.1.1 Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων με FTIR | 50 |
| 4.2 Πειραματικά αποτελέσματα με την μέθοδο XRD | 56 |
| Κεφάλαιο πέμπτο: Γενικά στοιχεία για το ενεργειακό καθεστώς και την εμπορία ρύπων | 61 |
| Κεφάλαιο έκτο: Συμπεράσματα και συζήτηση | 64 |
| Βιβλιογραφία | 66 |

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΓΕΝΙΚΑ ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΚΑΙ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗ ΑΥΤΟΥ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1.1 ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΚΑΙ ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΣΤΗ ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΖΩΗ

Το τσιμέντο έχει διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο στη ζωή των σύγχρονων ανεπτυγμένων και αναπτυσσόμενων κοινωνιών. Εκτός του ότι είναι από τα πιο βασικά υλικά για όλους τους τύπους κατασκευών όπως στέγαση, δρόμους, σχολεία, νοσοκομεία, φράγματα, λιμένες, αποτελεί πλέον υλικό στην σύγχρονη διακόσμηση (πινάκες, βιβλιοθήκες) . Είναι μια λεπτόκοκκη θρυμματισμένη ανόργανη σκόνη, μη μεταλλική, η οποία αναμιχθήσασα με νερό σχηματίζει μια πάστα η οποία πήζει και σκληραίνει μέσω αντιδράσεων και διεργασιών ενυδάτωσης. Μετά την σκλήρυνση λαμβάνει τις πλήρεις μηχανικές αντοχές του και την σταθερότητα του ακόμη και μέσα στο νερό. Σημαντικότερη χρήση του είναι αυτή για την παραγωγή σκυροδέματος καθώς ενεργεί ως συνδετική κόλλα μεταξύ των άλλων συστατικών του σκυροδέματος (άμμος, χαλίκι), αποτελεί δε το 12% του σκυροδέματος. Το σκυρόδεμα αποτελεί την ουσία με τη δεύτερη μεγαλύτερη κατανάλωση στη γη ύστερα φυσικά από το νερό. [1]



Εικόνα 1.1 Βιομηχανική διάταξη παραγωγής τσιμέντου

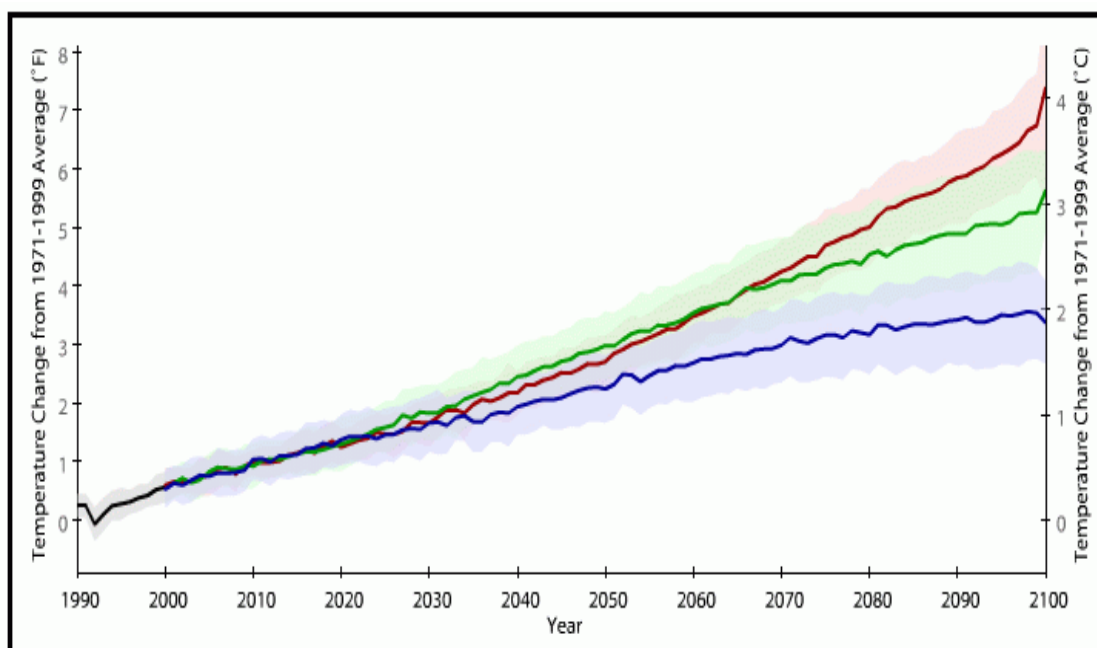
Το κύριο συστατικό του τσιμέντου είναι το κλίνκερ το οποίο παράγεται από πρώτες ύλες όπως ο πηλός και ο ασβεστόλιθος, τα οποία συνθλίβονται και τροφοδοτούνται σε ένα περιστροφικό κλίβανο. Κατά την καύση του κλίνκερ στους 1450 °C σχηματίζονται οι νέες ενώσεις όπως οξείδιο του ασβεστίου, πυριτίου, αλουμινίου και σιδήρου. Στην επόμενη φάση πραγματοποιείται προσθήκη γύψου και άλλων υλικών όπως σκωρία υψικαμίνου, φυσικές ποζολάνες, ασβεστόλιθος τα οποία λαμβάνουν μέρος σε μύλο άλεσης τσιμέντου (βλ. Εικόνα1.1). Όλα τα συστατικά οδηγούν στο τελικό προϊόν, σε μια λεπτή και ομοιογενή σκόνη: το τσιμέντο. [2]

1.2 ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ ΚΑΙ ΚΛΙΜΑΤΙΚΕΣ ΑΛΛΑΓΕΣ

Το 1824 ο Γάλλος μαθηματικός J.P. Fourrie αναφέρθηκε για πρώτη φορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου προβλέποντας ουσιαστικά ότι η ατμόσφαιρα της Γης θα μπορούσε να θερμανθεί υπό ορισμένες προϋποθέσεις. Είναι εύλογο να σκεφτεί κανείς ότι έγινε σύγκριση του φαινομένου με την λειτουργία των θερμοκηπίων. Οι

προβλέψεις αυτές αποδείχτηκαν αληθείς και ανέδειξαν το φαινόμενο του θερμοκηπίου σε ένα από τα ζωτικότερης σημασίας προβλήματα του πλανήτη. Η αιτία του παραπάνω φαινομένου δεν είναι άλλη από την ανθρώπινη δραστηριότητα η οποία λόγω εκπομπής σημαντικών ποσοτήτων αερίων του θερμοκηπίου (Green House Gasses- GHG) τα οποία παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στην ατμόσφαιρα και αλλάζουν την χημική σύσταση αυτής. Τελικό αποτέλεσμα είναι η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της Γης.

Είναι γνωστό ότι η μέση θερμοκρασία της Γης έχει αυξηθεί κατά 0,6 °C κατά την διάρκεια του 20^{ου} αιώνα. Σύμφωνα με δημοσίευση του Intergovernmental Panel on Climate Change εκτιμάται ότι η μέση θερμοκρασία της γης θα αυξηθεί από 1,4 μέχρι 5,8 °C μέχρι το 2100 και θεωρείται ως η μεγαλύτερη κλιματική αλλαγή τα τελευταία 10.000 χρόνια. Ως αποτέλεσμα αυτής της κλιματικής αλλαγής παρουσιάζεται μερική τήξη των πάγων στους πόλους της γης, άνοδος της στάθμης της θάλασσας και πιθανές πλημμύρες στις παραθαλάσσιες περιοχές. Επίσης παρουσιάζεται αλλαγή στην συχνότητα και στο είδος των βροχοπτώσεων στις διάφορες περιοχές όπως παράλληλα κλιματολογικές αλλαγές και εμφάνιση ακραίων καιρικών φαινομένων (βλ. Εικόνα 1.2). [3][4]



Εικόνα 1.2 Θερμοκρασιακές μεταβολές

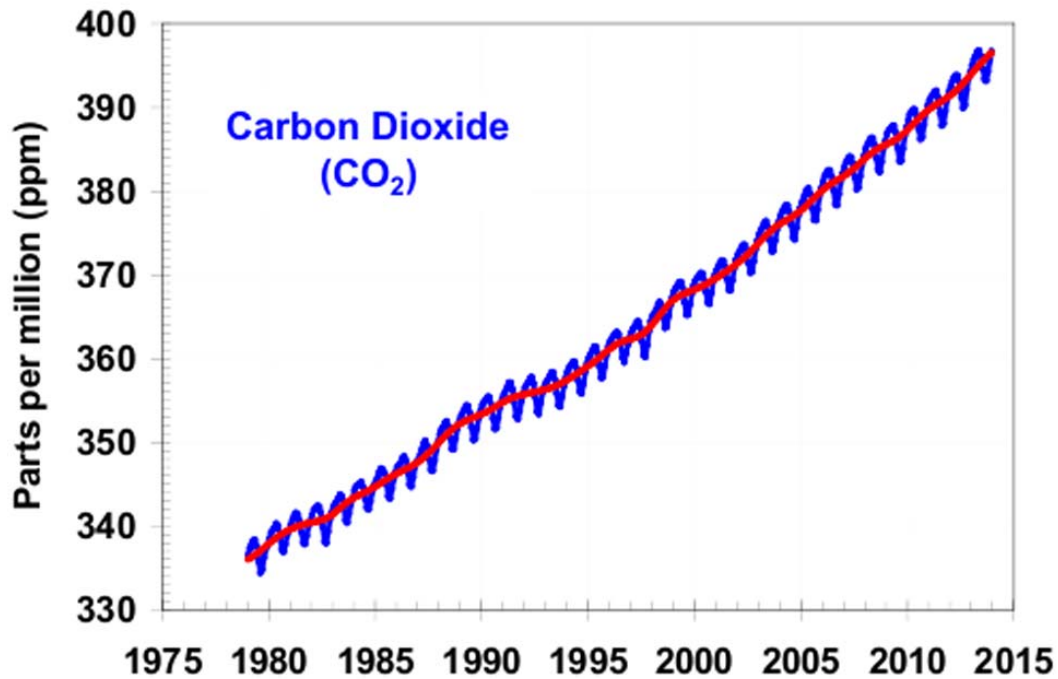
1.2.1 Τα αέρια του θερμοκηπίου

Η ατμόσφαιρα μας ως γνωστόν αποτελείται από ένα αριθμό αερίων τα οποία παγιδεύονται από τις ακτίνες του ηλίου. Τα κυριότερα από τα λεγόμενα αέρια του θερμοκηπίου (Green House Gasses-GHG) είναι τα ακόλουθα:

- Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)
- Υδρατμοί (H₂O)
- Μεθάνιο (CH₄)
- Υποξείδιο του αζώτου (N₂O)
- Όζον (O₃)
- Αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες (CFCs, HFCs κτλ) υδροφθοράνθρακες, πλήρως φθοριωμένοι υδρογονάνθρακες, υπερφθοράνθρακες και εξαφθοριούχο θείο.

α) Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)

Παρόλο που το διοξείδιο του άνθρακα δεν παρουσιάζει τοπικές επιπτώσεις όπου εκπέμπεται, συμβάλει σημαντικά στην παγκόσμια επίδραση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Ευθύνεται δε, για το 80,4% των συνολικών εκπομπών στην Ελλάδα. Σύμφωνα με στοιχεία του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών το 91% των συνολικών εκπομπών του CO₂ οφείλεται στην καύση ορυκτών καυσίμων ενώ το υπόλοιπο 9% προέρχεται από βιομηχανικές διεργασίες (παραγωγή τσιμέντου, ασβέστη και αμμωνίας) και την χρήση διαλυτών. Ταυτόχρονα με την καταστροφή των δασών, ελαττώνεται η απομάκρυνση του CO₂ από την ατμόσφαιρα μέσω της φωτοσύνθεσης. Τα επίπεδα του στην ατμόσφαιρα αυξάνονται κατά 3-4 % κάθε δεκαετία ή 0,3-0,4% κάθε χρόνο (βλ. Εικόνα 1.3).



Εικόνα 1.3 Συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα

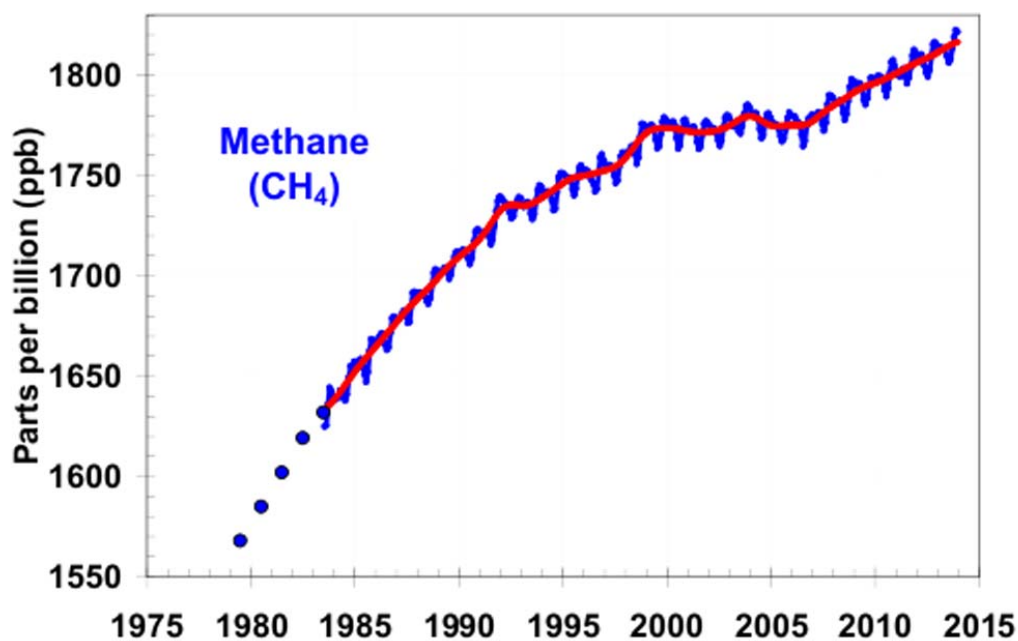
β) Υδρατμοί

Οι υδρατμοί αποτελούν το πιο σημαντικό αέριο του θερμοκηπίου στην γήινη ατμόσφαιρα το οποίο βρίσκεται και σε μεγαλύτερη αφθονία από τα υπόλοιπα αέρια. Παρόλο που οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν μικρή άμεση επίδραση στην ποσότητα υδρατμών της ατμόσφαιρας, έχουν σημαντική έμμεση επίδραση στην ποσότητα αυτή λόγω των κλιματικών μεταβολών που προκαλούν. Όσο θερμή είναι η ατμόσφαιρα, τόσους περισσότερους υδρατμούς περιέχει.

γ) Μεθάνιο (CH₄)

Το μεθάνιο είναι το δεύτερο σημαντικότερο αέριο για το σχηματισμό του φαινομένου του θερμοκηπίου μετά το CO₂. Έχει παρατηρηθεί αύξηση λόγω των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων που έχουν σχέση με την γεωργία, τα δίκτυα φυσικού αερίου και την αποκομιδή απορριμμάτων σε χώρους ταφής. Μεθάνιο εκπέμπεται ωστόσο και από φυσικές διεργασίες (πχ από βιολογικές διαδικασίες σε υγράτους). Τις τελευταίες δεκαετίες η συγκέντρωση του μεθανίου στην ατμόσφαιρα έχει σταματήσει να αυξάνεται λόγω της μείωσης των ρυθμών

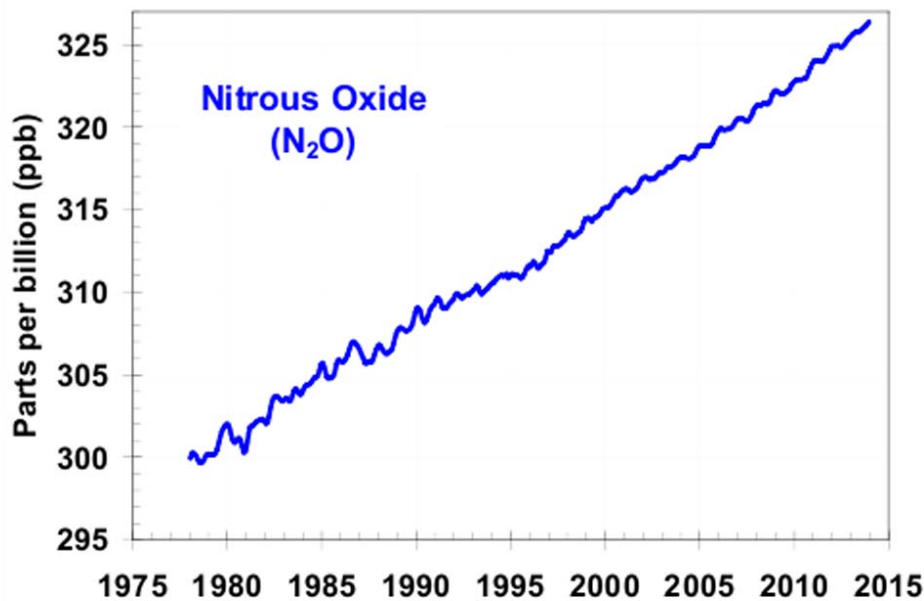
Ανάπτυξης(βλ.Εικόνα1.4).



Εικόνα 1.4 Συγκέντρωση CH₄ στην ατμόσφαιρα

δ) Υποξείδιο του αζώτου (N₂O)

Το υποξείδιο του αζώτου εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα κυρίως από καύση ορυκτών και χρήση λιπασμάτων. Επίσης παράγεται από φυσικές διεργασίες τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στους ωκεανούς (βλ. Εικόνα 1.5).



Εικόνα 1.5 Μεταβολές συγκέντρωσης N₂O στην ατμόσφαιρα

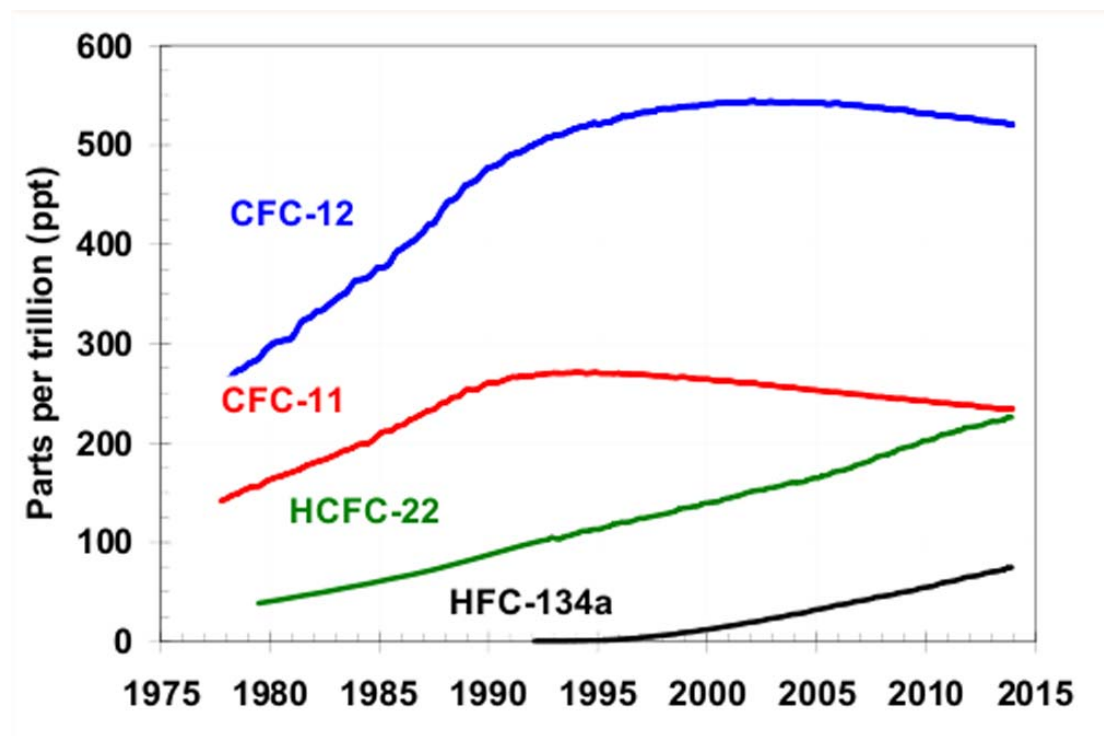
ε) Όζον (O₃)

Το όζον διαρκώς παράγεται και διασπάται στην ατμόσφαιρα με σειρά χημικών αντιδράσεων. Στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας η ποσότητα του ανεπιθύμητου τροποσφαιρικού όζοντος έχει αυξηθεί έμμεσα λόγω της εκπομπής αερίων όπως CO, N₂O και υδρογονάνθρακες, η οποία οφείλεται στην ανθρώπινη δραστηριότητα.

στ) Αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες (CFCs, HFCs κτλ) υδροφθοράνθρακες, πλήρως φθοριωμένοι υδρογονάνθρακες, υπερφθοράνθρακες και εξαφθοριούχο θείο.

Οι συγκεντρώσεις των αλογονωμένων υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα έχουν αυξηθεί λόγω ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Οι συνηθέστεροι από αυτούς είναι η χλωροφθοράνθρακες (πχ CFC-11 και CFC-12) οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν τις προηγούμενες δεκαετίες ως ψυκτικά αέρια καθώς και σε άλλες βιομηχανικές

εφαρμογές ώσπου ανακαλύφθηκε η καταστρεπτική τους επίδραση στο στρατοσφαιρικό όζον, με αποτέλεσμα την τρύπα του όζοντος κυρίως πάνω από την Ανταρκτική (βλ. Εικόνα 1.6). [5][6]



Εικόνα 1.6 Μεταβολές συγκέντρωσης CFCs, HcFCs, HFCs στην ατμόσφαιρα

1.2.2 Δυναμικό καταστροφής του όζοντος (ΔΚΟ) και αέρια του θερμοκηπίου

Το Δυναμικό καταστροφής του όζοντος (Global warming potential - GWP) αποτελεί ένα μέτρο για τη σύγκριση των κλιματικών επιπτώσεων από τα διάφορα αέρια του θερμοκηπίου με βάση το δικό τους δυναμικό υπερθέρμανσης, μέσω ενός ισοδύναμου συντελεστή εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO₂).

Οι διεθνείς αναφορές στις εκπομπές GHGs πέραν των ποσοτήτων, λαμβάνουν υπόψη και την επίδραση του κάθε αερίου στο φαινόμενο του θερμοκηπίου σε

ορίζοντα εκατό ετών. Έτσι οι εκπομπές GHGs λαμβάνονται σε «ισοδύναμους τόνους CO₂- t CO₂ eq». Η επίδραση της εκπομπής μιας ποσότητας GHG στο φαινόμενο του θερμοκηπίου ανάγεται στην αντίστοιχη ποσότητα CO₂ η οποία θα είχε το ίδιο αποτέλεσμα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου λαμβάνοντας υπόψη το Global Warming Potential.

Το CO₂ είναι το λιγότερο δραστικό από τα κυριότερα αέρια του θερμοκηπίου εν αντιθέσει με το CH₄ το οποίο απορροφά και ακτινοβολεί 21 φορές περισσότερη θερμότητα. Παρόλα αυτά η συνολική συνεισφορά του κάθε αερίου εξαρτάται από πολλούς άλλους παράγοντες όπως :

- Η ποσότητα του αερίου που εκλύεται στην ατμόσφαιρα ετησίως.
- Η διάρκεια ζωής του κάθε αερίου στην ατμόσφαιρα.
- Οι έμμεσες συνέπειες από την εκπομπή του κάθε αερίου λόγω περαιτέρω χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα.

Παρόλο που η δυναμική του CO₂ έχει μικρή επίδραση στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, οι ποσότητες που εκπέμπονται είναι τόσο μεγάλες ώστε να υπολογίζεται ότι περίπου το 80% του φαινομένου του θερμοκηπίου οφείλονται στο CO₂. Παράλληλα η διάρκεια ζωής του CO₂ σε σχέση με τα υπόλοιπα αέρια του θερμοκηπίου ποικίλει (βλ. Πίνακας 1.1). [7]

Πίνακας 1.1 Διάρκεια ζωής αερίων θερμοκηπίου και GWP

| GHG | Χημικός τύπος | Διάρκεια ζωής (σε έτη) | GWP |
|-----------------------|-----------------|------------------------|---------------|
| Διοξείδιο του άνθρακα | CO ₂ | Ποικίλλει | 1 |
| Μεθάνιο | CH ₄ | 12±3 | 21 |
| Nitrus oxide | NO ₂ | 120 | 310 |
| Sulphur hexafluoride | SF ₆ | 3200 | 23900 |
| Υδροφθοράνθρακες | HFCs | 1 έως 200+ | 140 έως 11700 |

1.2.3 Πρωτόκολλο Κιότο

Το πρωτόκολλο του Κιότο προέκυψε από την σύμβαση πλαίσιο για τις κλιματικές αλλαγές που είχε υπογραφεί στην διάσκεψη του Ρίο τον Ιούνιο του 1992 από το σύνολο σχεδόν των κρατών. Στόχος ήταν και είναι η σταθεροποίηση των συγκεντρώσεων των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα σε επίπεδα τέτοια ώστε να προληφθούν επικίνδυνες επιπτώσεις στο κλίμα από τις ανθρώπινες δραστηριότητες.

Η Ελλάδα κύρωσε την σύμβαση αυτή κάνοντας την νόμο του Κράτους τον Απρίλιο του 1994. Το 1997 θεσμοθετήθηκε ένα σημαντικό νομικό εργαλείο για τον έλεγχο των εκπομπών γνωστό ως «πρωτόκολλο του Κιότο». Μπήκε σε τελική εφαρμογή το Φεβρουάριο του 2005 μετά την επικύρωση του από την Ρωσία ενώ μέχρι σήμερα αρνούνται να το επικυρώσουν οι ΗΠΑ και η Αυστραλία.

Κεντρικός άξονας είναι να μειωθούν οι εκπομπές των έξι αερίων του θερμοκηπίου κατά τουλάχιστον 5% σε σχέση με το 1990. Στο πλαίσιο αυτό η Ευρωπαϊκή Ένωση δεσμεύτηκε να μειώσει τις εκπομπές των αερίων στο σύνολο των κρατών μελών της κατά 8% την περίοδο 2008-2012 σε σύγκριση με το 1990. Εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης και με βάση την συμφωνία της δίκαιης κατανομής βαρών το 1998 ο δεσμευτικός στόχος της Ελλάδας είναι η συγκράτηση της αύξησης των εκπομπών της στο +25% σε σχέση με το έτος βάσης (1990 για τα CO₂, CH₄, N₂O και 1995 για τα f- αέρια). [8]

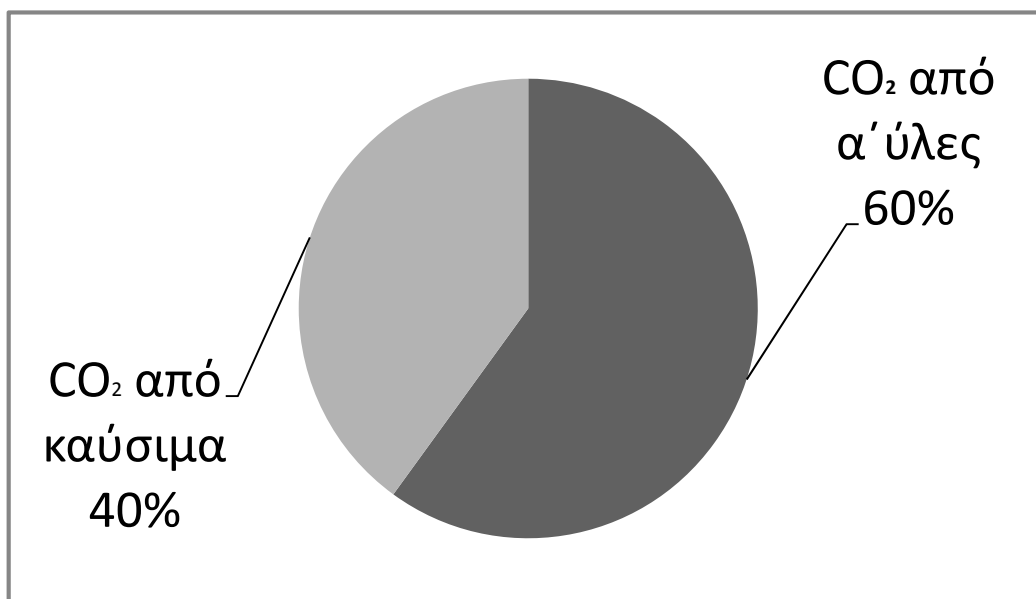
1.3 ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΑΙ ΠΑΓΚΟΣΜΙΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΤΩΝ GHGs

Το τσιμέντο αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα υλικά για τις κατασκευές παγκοσμίως. Λόγω της σημασίας του ως δομικό υλικό και της αφθονίας των βασικών πρώτων υλών σε σχεδόν οποιαδήποτε χώρα έχουμε παραγωγή τσιμέντου σε σχεδόν κάθε χώρα. Η διαδεδομένη παραγωγή οφείλεται τόσο στη σχετικά χαμηλή τιμή του όσο και στην υψηλή πυκνότητα του η οποία καθίστα ασύμφορη

την επίγεια μεταφορά λόγω υψηλού κόστους. Για την παραγωγή του απαιτείται μια διαδικασία υψηλής ενεργειακής κατανάλωσης η οποία υπολογίζεται στο 2% της παγκόσμιας πρωτογενούς ενεργειακής κατανάλωσης ή περίπου στο 5% της παγκόσμιας ολικής βιομηχανικής κατανάλωσης. [9]

Οι εκπομπές του CO₂ στην τσιμεντοβιομηχανία είναι ιδιαίτερα υψηλές λόγω της χρήσης καυσίμων πλούσιων σε άνθρακα για την παραγωγή κλίνκερ. Ευθύνεται δε για το 5% των παγκόσμιων εκπομπών CO₂ αφού παράγονται 900 κιλά CO₂ για κάθε τόνο παραγόμενου τσιμέντου. Η παγκόσμια κατανάλωση του τσιμέντου αναμένεται να αυξηθεί περίπου 60% έως 105% μέχρι το 2020 και 225% μέχρι το 2050 και αυτό λόγω της ταχύτατης ανάπτυξης των αναπτυσσόμενων χωρών όπως η Κίνα , η Ινδία και άλλων χωρών των οποίων οι βιομηχανίες αδυνατούν να παράγουν την απαιτούμενη ποσότητα. Η παραγωγή των αερίων του θερμοκηπίου στις τσιμεντοβιομηχανίες προέρχεται :

- Από την καύση ορυκτών καυσίμων κατά την διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου(40% των εκπομπών μιας τσιμεντοβιομηχανίας).
- Από την μεταφορά των πρώτων υλών (5%).
- Από τη καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας λόγω βιομηχανικών αναγκών (περίπου 5%).
- Το υπόλοιπο 50% προέρχεται από την χημική αντίδραση κατά την οποία ο ασβεστόλιθος (CaCO₃) μετατρέπεται σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και αποτελεί το πρώτο στάδιο παραγωγής του τσιμέντου. Η παραπάνω χημική αντίδραση είναι αδύνατη χωρίς την παραγωγή CaO το οποίο εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα. Η μέση εκπομπή για τις βιομηχανίες είναι 0,87 kg CO₂ για κάθε κιλό τσιμέντου οι οποίες βέβαια ποικίλουν σε τοπικό επίπεδο (0,73 kg ανά κιλό τσιμέντου για Ιαπωνία, 0,99 kg ανά κιλό τσιμέντου για ΗΠΑ) (βλ. Πίνακα 1.2).



Πίνακας 1.2 Καταμερισμός εκπομπών CO₂ από τσιμεντοβιομηχανία

1.3.1 Αντιμετώπιση της εκπομπής CO₂ κατά την παραγωγή τσιμέντου

Όπως έγινε φανερό πρωτύτερα, η παραγωγή του τσιμέντου αποτελεί μια διαδικασία υψηλής ενεργειακής κατανάλωσης. Λόγω της χρήσης καυσίμων πλούσιων σε άνθρακα κατά την παραγωγή κλίνκερ εμφανίζεται μεγάλο ποσοστό εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Εκτενεστέρα, το CO₂ που παράγεται στην παραγωγή τσιμέντου πηγάζει από:

- Τα ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιούνται κατά την δημιουργία του (40% του συνόλου).
- Την μεταφορά πρώτων υλών (5% του συνόλου).
- Την καύση ορυκτών καυσίμων για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της βιομηχανικής μονάδας παραγωγής (5% του συνόλου).
- Τη χημική αντίδραση μετατροπής του CaCO₃ σε CaO (5% του συνόλου).

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι μπορεί να επιτευχθεί μείωση των εκπομπών του CO₂ κατά την παραγωγή τσιμέντου επεμβαίνοντας στα διάφορα στάδια της .

Παρακάτω παρατίθενται εναλλακτικές τεχνολογίες για την μείωση εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα.

α) Εναλλακτικά καύσιμα

Με την χρήση εναλλακτικών καυσίμων δύναται η μείωση της εκπομπής ρυπογόνων ουσιών αποτελώντας τον πιο άμεσο ίσως τρόπο. Τα εναλλακτικά καύσιμα προέρχονται από την βιομάζα, δηλαδή ζωικά κατάλοιπα, φυτείες, απομεινάρια φρούτων ή καρπών ή βιομηχανικά απόβλητα όπως λάδι, ορυκτέλαια, πλαστικές ύλες, ταινίες κτλ. Τα παραπάνω υποβάλλονται αρχικά σε μηχανικό ή αέριο διαχωρισμό και μετέπειτα σε περαιτέρω επεξεργασία. Αντικαθιστώντας τα ορυκτά καύσιμα με εναλλακτικά καύσιμα επιτυγχάνεται μείωση της παραγωγής CO₂ ανά παραγόμενο τόνο τσιμέντου η οποία μειώνεται από τα 400 kg στα 0-150 kg (θερμοκρασιακά η διεργασία μεταφέρεται από τους 1450 °C στους 700 °C). Η αντικατάσταση όμως αυτή ενδέχεται να έχει επιδράσεις στις ιδιότητες του κλίνκερ. Το παραπάνω φαινόμενο οφείλεται στο ότι η συμπεριφορά των περισσότερων εναλλακτικών καυσίμων διαφέρει σημαντικά από την συμπεριφορά των ορυκτών καυσίμων κατά την καύση λόγω του υψηλότερου μεγέθους των σωματιδίων, της πυκνότητας και των χαρακτηριστικών σχετιζόμενων με φαινόμενα μεταφοράς. Με αυτά τα δεδομένα παρουσιάζονται ενδεχόμενες αλλαγές στο θερμοκρασιακό προφίλ του κλιβάνου συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης, του μήκους της ζώνης πυροσυσσωμάτωσης και της συνθήκης ψύξης. Αυτές οι αλλαγές μπορεί να επηρεάσουν διάφορα χαρακτηριστικά του κλίνκερ όπως το πορώδες των κόκκων, το μέγεθος των κρυστάλλων ή την δραστηκότητα τους.

Σαν εναλλακτικό καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εναλλακτική της άλγης και από την στιγμή που δεν αποτελεί βρώσιμη υλη δεν τίθεται θέμα εκμετάλλευσης των τροφίμων για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Χαρακτηριστικό της άλγης είναι ότι

αποτελεί πάνω από την μισή ποσότητα βιομάζας του πλανήτη και είναι ταχύτατα αναπτυσσόμενη (30 φορές γρηγορότερα από κάποιες καλλιεργήσιμες τροφές). Τα παραπάνω έχουν οδηγήσει στην εμφάνιση διάφορων πιλοτικών συστημάτων καλλιέργειας άλγης σε βιοαντιδραστήρες με σκοπό την παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων ενέργειας, τα οποία συστήματα θα αναλυθούν εκτενώς παρακάτω.

β) Εναλλακτικές πρώτες ύλες

Η διαδικασία παραγωγής τσιμέντου εκλύει CO₂, δεδομένου ότι ο ασβεστόλιθος πρέπει να θερμανθεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Από αυτή τη χημική διεργασία «ασβεστοποίησης» παράγεται το κλίνκερ, το οποίο στη συνέχεια αλέθεται. Η ποσότητα του κλίνκερ στο τσιμέντο μπορεί να μειωθεί προσθέτοντας εναλλακτικά υλικά, τα οποία ονομάζονται πρόσθετα τσιμέντου. Αυτά δεν υποβαθμίζουν τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Η μείωση της ποσότητας του κλίνκερ στο τσιμέντο έχει δύο πλεονεκτήματα. Αφενός μειώνει την κατανάλωση φυσικών, μη ανανεώσιμων πρώτων υλών και αφετέρου περιορίζει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Ένα τσιμέντο που παράγεται με 30% πρόσθετα χρησιμοποιεί 230 κιλά ή 27% λιγότερο CO₂ από ότι ένα παραδοσιακό τσιμέντο που παράγεται χωρίς πρόσθετα. Οι εναλλακτικές πρώτες ύλες έχουν υδραυλικές συνδετικές ιδιότητες και μπορούν να υποκαταστήσουν το κλίνκερ κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις.

Η σύνθετη μέθοδος αντιμετώπισης του προβλήματος εκπομπών CO₂ για την παραγωγή τσιμέντου προϋποθέτει τη χρήση διαφοροποιημένων πρώτων υλών από τις παραδοσιακές, όπως :

- Χρήση ποζολάνων (σκωρία υφικαμίνων, ιπταμένη τέφρα, ηφαιστειακή τέφρα κα).
- Προσθήκη θείου.
- Χρήση μαγνησιακών.
- Βιομηχανική προσέγγιση με άλγη και κυανοβακτήρια.

Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν νέα είδη τσιμέντου από το παραδοσιακό τσιμέντο Portland. [10]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (CO₂)

2.1 ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (CO₂)

Η δέσμευση και η ασφαλής αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα επιτρέπει την χρήση ορυκτών καυσίμων με παράλληλη μείωση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα. Με αυτό τον τρόπο αντιμετωπίζεται το φαινόμενο της κλιματικής μεταβολής αλλά και μειώνεται το κόστος αγοράς δικαιωμάτων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα για την μονάδα. Παρακάτω παραθέτονται οι κυριότερες εμπορικές ή υπό ανάπτυξη τεχνολογίες δέσμευσης CO₂ οι οποίες ταξινομούνται στις ακόλουθες κατηγορίες: [11]

1. Διαχωρισμός CO₂ από τα καυσαέρια (Post-combustion)
 - Απορρόφηση (διαχωρισμός του CO₂ με υγρό διάλυμα σε στήλη απορρόφησης)
 - Προσρόφηση (διαχωρισμός CO₂ με προσρόφηση αυτού σε κάποιο στερεό)
 - Μεμβράνες (βάση διαφορετικής διαπερατότητας των αερίων διαμέσω μεμβρανών)
 - Κρυογενικές τεχνολογίες (ψύξη ή συμπύκνωση του CO₂)
2. Καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου
 - Καύση με καθαρό οξυγόνο
 - Συμπύκνωση νερού
3. Παραγωγή καυσίμου που δεν περιέχει άνθρακα.
 - Αεριοποίηση καυσίμου με οξυγόνο ή ατμό

- Μετατροπή του CO σε CO₂ με την αντίδραση CO shift
- Διαχωρισμός του CO₂ από το μείγμα CO₂ –H₂
- Καύση του πλούσιου σε H₂ αερίου σε αεριοστρόβιλο και παραγωγή ενέργειας σε συνδυασμένο κύκλο.

4. Υπόγεια αποθήκευση του CO₂

Μια μέθοδος δέσμευσης του CO₂ είναι η αποθήκευση του. Οι χώροι που μπορεί να αποθηκευθεί είναι είτε οι ωκεανοί είτε υπόγειοι γεωλογικοί σχηματισμοί. Καθώς η αποθήκευση στους ωκεανούς έχει χαρακτηριστεί επιβαρυντική για τα θαλάσσια οικοσυστήματα οι υπόγειοι γεωλογικοί σχηματισμοί είναι οι πιθανότεροι χώροι αποθήκευσης. Τέτοιοι είναι οι εξαντλημένες κοιλότητες πετρελαίου ή φυσικού αερίου, βαθιές κοιλότητες άλατος καθώς και μη εξορίσιμες φλέβες άνθρακα.

5. Ειδικό βιοαντιδραστήρες άλγης.

Μια οικονομικά ωφέλιμη μέθοδος είναι η βιολογική χρήση του CO₂ χρησιμοποιώντας μικροάλγη η οποία χρησιμοποιεί τις εκπομπές από μεγάλες βιομηχανικές μονάδες για να παράγει χρήσιμα προϊόντα. Η μικροάλγη έχει τη δυνατότητα δέσμευσης του CO₂ μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης μεγαλύτερη από κάθε άλλο φυτό. Για την διαδικασία αυτή χρησιμοποιούνται ειδικοί φωτοβιοαντιδραστήρες κλειστού ή ανοιχτού τύπου, όπως οι λεγόμενοι open ponds. Κατά την διαδικασία της φωτοσύνθεσης από την άλγη παράγονται σάκχαρα τα οποία στην συνέχεια μεταβολίζονται σε λίπη και πρωτεΐνες. Κάποια ποσότητα της άλγης που μεγαλώνει και πολλαπλασιάζεται, αφαιρείται από τον βιοαντιδραστήρα και αποξεραίνεται. Στη συνέχεια μετά από πλύση με ειδικούς διαλύτες εξάγεται λάδι το οποίο μετατρέπεται σε βιοκαύσιμο. Το άμυλο που έχει απομείνει από την βιομάζα μετατρέπεται σε σάκχαρα και τα σάκχαρα με την σειρά τους ζυμώνονται και παράγεται αιθανόλη. [12]

2.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΦΩΤΟΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Οι φωτοβιοαντιδραστήρες είναι ένα σύστημα, το οποίο χρησιμοποιώντας το φως δημιουργεί ή υποστηρίζει ένα βιολογικά ενεργό περιβάλλον. Η τεχνολογία αυτή έχει αναπτυχθεί πάρα πολύ τα τελευταία χρόνια λόγω της χρήσης των για την καλλιέργεια μικροάλης. Μέσα στον φωτοβιοαντιδραστήρα αισθητήρες εποπτεύουν διάφορες μεταβλητές όπως το Ph, τη θερμοκρασία, τη πυκνότητα, την αλμυρότητα. Σκοπός είναι η διατήρηση των βέλτιστων συνθηκών ανάπτυξης της μικροάλης ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη παραγωγή.

Οι φωτοβιοαντιδραστήρες μπορούν να βρίσκονται είτε σε εσωτερικό κτιρίου είτε σε εξωτερικό χώρο, το οποίο ιδιαίτερα βολεύει για την χρήση του ηλιακού φωτός. Το CO₂ μπορεί να προέρχεται απευθείας από τα καυσαέρια λόγω καύσης ή έπειτα από διαδικασία αεριοποίησης. Η άλγη αναπτύσσεται καλύτερα σε περιβάλλον με αυξημένη συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα.

Σε αυτό το σημείο είναι άξιο αναφοράς ο λόγος για τον οποίο η δέσμευση του CO₂ μέσω της μικροάλης είναι σημαντικός. Ο όρος, μικροάλη αναφέρεται σε ένα μικροσκοπικό υδρόβιο μικροοργανισμό, ο οποίος χρησιμοποιεί τους ίδιους μηχανισμούς φωτοσύνθεσης με τα μεγαλύτερα φυτά. Η άλγη με την φωτοσύνθεση μετατρέπει την ηλιακή ακτινοβολία, το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα σε βιομάζα και οξυγόνο.

Το φυτό αυτό έχει την ικανότητα αποθήκευσης στα κύτταρα του πολύτιμων χημικών ουσιών ως προϊόντα φωτοσύνθεσης σε μεγάλες ποσότητες που φθίνουν το 70% του ξηρού βάρους του. Η άλγη έχει την ικανότητα να διπλασιάζει την μάζα της κάθε 24 ώρες. Επομένως παίρνονται 365 εσοδείες το χρόνο αντί για μια το χρόνο που έχουμε με τα κλασικά ενεργειακά φυτά. Για την φωτοσυνθετική παραγωγή απαιτούνται ηλιακό φως CO₂ νερό και ανόργανα άλατα όπως άζωτο, φώσφορος σίδηρος και άλλα ιχνοστοιχεία. Οι βέλτιστες θερμοκρασίες κυμαίνονται από 20 έως 30 °C. Με δεδομένο ότι η βιομάζα των μικροφυκών περιέχει περίπου 50% άνθρακα επί ξηρού βάρους για την παραγωγή 100 τόνων βιομάζας μικροφυκών απαιτούνται

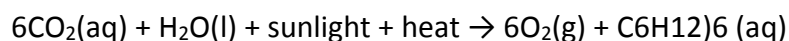
(απορροφούνται) 183 τόνοι CO₂ που χορηγούνται κατά την διάρκεια της ημέρας μέσω συστήματος ειδικών αισθητήρων για την ελαχιστοποίηση απωλειών άνθρακα. Το οξυγόνο που παράγεται κατά την φωτοσύνθεση απομακρύνεται μέσω άλλων αισθητήρων διότι οι υπερβολικές συγκεντρώσεις του μπορεί να γίνουν τοξικές. [13]

2.2.1 Πλεονεκτήματα άλγης και φωτοσυνθετικές αντιδράσεις αυτής

Παρακάτω παρατίθενται τα βασικά πλεονεκτήματα της άλγης και ο λόγος για την καταλληλότητα τους προς χρήση σε βιοαντιδραστήρες.

- Πολύ υψηλή παραγωγικότητα
- Μεγάλη περιεκτικότητα σε λίπη και υδατάνθρακα
- Η συγκομιδή της βιομάζας γίνεται καθημερινά
- Μπορεί να αναπτυχθεί σε δυσχερείς συνθήκες (υψηλή περιεκτικότητα CO₂ και αλμυρά νερά)
- Δεν αποτελεί στοιχείο διατροφής του ανθρώπου επομένως δεν αναπτύσσεται ανταγωνισμός μεταξύ ανθρώπινης διατροφής και παραγωγής βιοκαυσίμων.

Κατά την φωτοσύνθεση η οποία λαμβάνει χώρα σε ένα φωτοβιοαντιδραστήρα είναι η παρακάτω



Στην παραπάνω αντίδραση απομακρύνονται ηλεκτρόνια από το νερό χρησιμοποιώντας την ηλιακή ενέργεια και το διοξείδιο του άνθρακα μειώνεται και παράγονται οργανικά υλικά. Η αντίδραση έχει δυο στάδια την σκοτεινή αντίδραση και την φωτεινή αντίδραση. Στη φωτεινή αντίδραση το νερό οξειδώνεται χρησιμοποιώντας την ενέργεια του φωτός. Τα παράγωγα της οξείδωσης αντιδρούν

με το CO₂ στη σκοτεινή αντίδραση και οδηγούν σε σχηματισμό υδατανθράκων. Ο βαθμός απόδοσης της φωτοσύνθεσης αυξάνεται όσο η περίοδος έκθεσης σε φως μειώνεται και αυτό λόγω κορεσμού της ενέργειας που παράγεται κατά την φωτεινή αντίδραση. Από την παραπάνω διεργασία έχουμε παραγωγή βιομάζας που είναι και η επιθυμητή πρώτη ύλη η οποία με επεξεργασία παράγει πληθώρα καυσίμων ή χρήσιμων προϊόντων. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο άνθρακας καταλαμβάνει του 45-50% του συνολικού ξηρού βάρους. Για 1 γραμμάριο ξηρής βιομάζας άλγης χρειάζονται περίπου 1,65-183 γραμμάρια CO₂. [14]

2.3 ΕΙΔΗ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Υπάρχουν έξι κύριοι τύποι αντιδραστήρων που χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια:

- Ο «airlift» βιοαντιδραστήρας
- Ο «internal luminous stirrer-type» βιοαντιδραστήρας
- Ο «fountain type» βιοαντιδραστήρας
- Ο «plain plate-type» βιοαντιδραστήρας
- Ο «liquid film type» βιοαντιδραστήρας
- Ο «algae immobilizing» βιοαντιδραστήρας

Τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από την χρήση βιοαντιδραστήρων είναι η παραγωγή βιομάζας σε υψηλές συγκεντρώσεις, χαμηλά επίπεδα μόλυνσης και αποφυγή απωλειών νερού λόγω εξάτμισης. Τα παραπάνω κάνουν την συγκομιδή της άλγης ευκολότερη και οικονομικότερη. Όμως ο σχεδιασμός ενός τέτοιου αντιδραστήρα επηρεάζεται από τη αξία των παραγόμενων προϊόντων.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω υπάρχουν αντιδραστήρες σχεδιασμένοι για εσωτερικό χώρο που χρησιμοποιούν συστήματα συλλογής φωτός ή εξωτερικοί οι οποίοι χρησιμοποιούν την ηλιακή ακτινοβολία.

Παρακάτω παραθέτονται αναλυτικά είδη και λειτουργίες φωτοβιοαντιδραστήρων.

A) Σωληνοειδείς φωτοβιοαντιδραστήρες (Tubular)

Φτιαγμένος από γυαλινους ή πλαστικούς σωλήνες, αυτός ο τύπος φωτοβιοαντιδραστήρα έχει επιτυχει μέσα σε κλίμακα παραγωγής. Οι σωλήνες είναι προσανατολισμένοι οριζόντια ή κάθετα και τροφοδοτούνται από μία κεντρική εγκατάσταση με αντλία, αισθητήρες, τα θρεπτικά συστατικά και το CO₂. Οι σωληνοειδείς φωτοβιοαντιδραστήρες έχουν καθιερωθεί παγκοσμίως από το εργαστήριο μέχρι την κλίμακα της παραγωγής, π.χ. για την παραγωγή του καροτενοειδούς ασταξανθίνης από την πράσινη άλγη *pluvialis Haematococcus* ή για την παραγωγή των συμπληρωμάτων διατροφής από την πράσινη άλγη *Chlorella vulgaris*. Αυτοί οι φωτοβιοαντιδραστήρες πλεονεκτούν για τα υψηλά επίπεδα καθαρότητας και την αποτελεσματική παραγωγή τους (βλ. Εικόνα2.1).



Εικόνα 2.1 Σωληνοειδής φωτοβιοαντιδραστήρας (πηγή:IGV Biotech)

B) Christmas tree φωτοβιοαντιδραστήρες

Μια εναλλακτική προσέγγιση παρουσιάζεται από φωτοβιοαντιδραστήρα, ο οποίος είναι χτισμένος με κωνική γεωμετρία και ο οποίος φέρει ένα ελικοειδώς επισυναπτόμενο, διαφανές σύστημα διπλού κυκλώματος σωλήνα. Το αποτέλεσμα είναι μια διαμόρφωση παρόμοια με ένα χριστουγεννιάτικο δέντρο. Το σωληνωτό σύστημα είναι κατασκευασμένο σε ενότητες και μπορεί θεωρητικά να αναπτυχθεί σε εξωτερικούς χώρους μέχρι την γεωργική κλίμακα. Μια ειδική θέση τοποθέτησης δεν είναι τόσο σημαντική, παρόμοια με άλλα κλειστά συστήματα, και ως εκ τούτου και μη καλλιεργήσιμη γη είναι κατάλληλη. Η επιλογή υλικού θα πρέπει να εμποδίζει την βιοαπόθεση και να εξασφαλίζει υψηλών συγκεντρώσεων τελική βιομάζα (βλ.Εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.2 Christmas tree φωτοβιοαντιδραστήρας (πηγή:IGV Biotech)

Γ) Φωτοβιοαντιδραστήρες τύπου πλάκας (Plate)

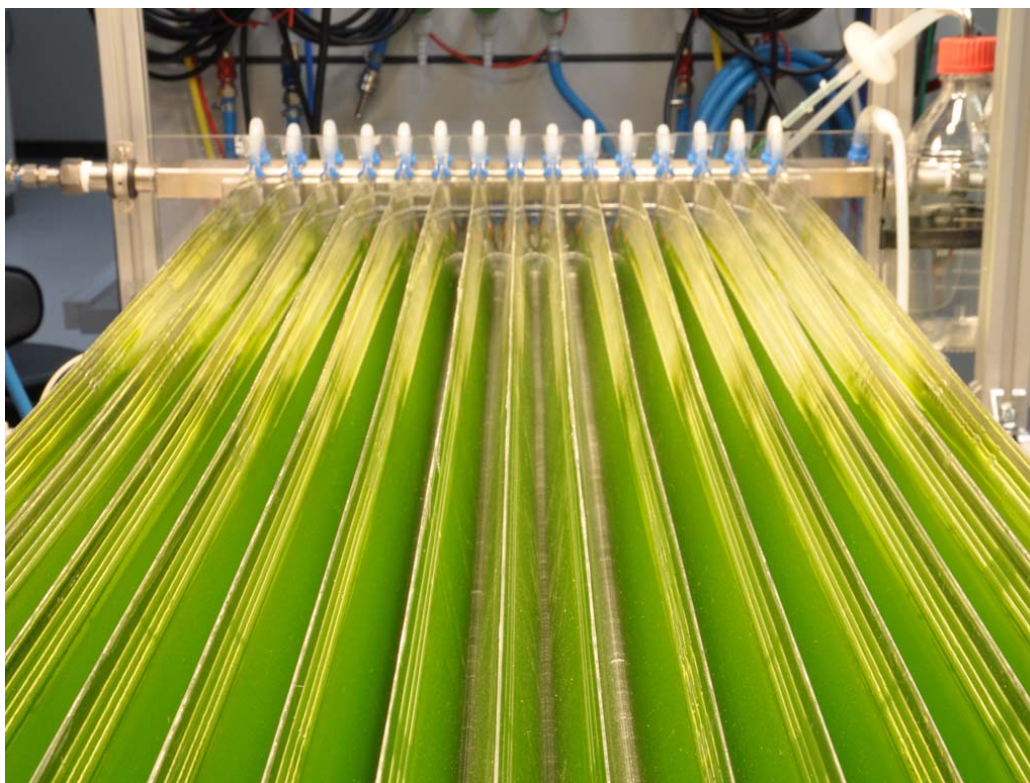
Μια άλλη προσέγγιση της ανάπτυξης μπορεί να παρουσιαστεί με την κατασκευή βασισμένη σε πλαστικές ή γυάλινες πλάκες. Οι πλάκες με διαφορετικές τεχνικές σχεδιασμού τοποθετούνται ώστε να σχηματίσουν ένα μικρό στρώμα αναστολής καλλιέργειας, το οποίο παρέχει μια βελτιστοποιημένη παροχή φωτός. Επιπλέον, η απλούστερη κατασκευή σε σύγκριση με σωληνοειδείς αντιδραστήρες επιτρέπει τη χρήση λιγότερο ακριβών πλαστικών υλικών (βλ.Εικόνα 2.3).



Εικόνα 2.3 Φωτοβιοαντιδραστήρας τύπου πλάκας (πηγή:IGV Biotech)

Δ) Οριζόντιοι φωτοβιοαντιδραστήρες (Horizontal)

Αυτός ο τύπος φωτοβιοαντιδραστήρα αποτελείται από μια βασικής γεωμετρίας πλάκα με κορυφές και κοιλότητες διατεταγμένες σε σταθερή απόσταση. Αυτή η γεωμετρία προκαλεί την κατανομή του προσπίπτοντος φωτός πάνω σε μεγαλύτερη επιφάνεια οδηγώντας σε ένα αποτέλεσμα αραίωσης. Αυτό βοηθά επίσης στην επίλυση ενός βασικού προβλήματος σε φωτότροφες καλλιέργειες, επειδή τα περισσότερα είδη μικροφυκών αντιδρούν με ιδιαίτερη ευαισθησία σε υψηλές εντάσεις φωτός. Τα περισσότερα μικροφύκη φτάνουν σε χαμηλό κορεσμό ήδη με χαμηλές εντάσεις φωτός, που κυμαίνονται σημαντικά χαμηλότερα από τη μέγιστη ένταση της ημέρας που είναι περίπου $2000 \text{ Watt} / \text{m}^2$. Ταυτόχρονα, μεγαλύτερη ποσότητα φωτός μπορεί να αξιοποιηθεί προκειμένου να βελτιωθεί αποτελεσματικότερα η φωτομετατροπή. Η ανάμιξη επιτυγχάνεται με μία περιστροφική αντλία, η οποία προκαλεί μια κυλινδρική περιστροφή του ζωμού καλλιέργειας. Σε αντίθεση με τις κάθετες διατάξεις, οριζόντιοι αντιδραστήρες περιέχουν μόνο λεπτές στρώσεις των μέσων, με αντίστοιχα χαμηλή υδροδυναμική πίεση. Αυτό έχει θετικό αντίκτυπο στην αναγκαία ενέργεια και μειώνει το κόστος των υλικών την ίδια στιγμή (βλ. Εικόνα 2.4).



Εικόνα 2.4 Οριζόντιοι φωτοβιοαντιδραστήρες (πηγή:IGV Biotech)

Ε) Φωτοβιοαντιδραστήρες τύπου φύλλου (Foil)

Η πίεση των τιμών στην αγορά οδήγησε στην ανάπτυξη φωτοβιοαντιδραστήρων με διάταξη φύλλων. Τα φθηνά PVC ή PE φύλλα τοποθετούνται για να σχηματίσουν σακούλες ή δοχεία τα οποία καλύπτουν το εναιώρημα άλγης και το εκθέτουν στο φως. Τα εύρη των τιμών των φωτοβιοαντιδραστήρων έχουν διευρυνθεί με τα συστήματα φύλλων. Πρέπει να έχουμε κατά νου, ότι τα συστήματα αυτά έχουν περιορισμένη βιωσιμότητα καθώς τα φύλλα πρέπει να αντικατασταθούν από καιρό σε καιρό (βλ.Εικόνα 2.5). [15] [16][17]



Εικόνα 2.5 Φωτοβιοαντιδραστήρας τύπου φύλλου (πηγή: IGV Biotech)

2.3.1 Είδη άλγης για βιοαντιδραστήρες

Παρόλο που υπάρχουν χιλιάδες είδη μικροάλγης, αυτά έχουν χωριστεί σε τέσσερις βασικές κατηγορίες με βάση τις ιδιότητες τους, ως κάτωθι:

1. Κυανοβακτήρια (green-blue algae)
2. Rhodophytes
3. Chlorophytes
4. Chromophytes

Επειδή τα είδη μικροάλγης είναι πάρα πολλά και ακόμη και σήμερα η ταξινόμηση τους είναι αρκετά ασαφής, θα αναφερθούν κάποια κοινά είδη και οι ιδιότητες τους.

Πινάκας 2.1 Κοινά είδη μικροάλγεων

| Κατηγορία | Κοινή ονομασία | Χαρακτηριστικά | Παράδειγμα |
|--------------|-----------------|--|------------|
| Chlorophytes | Πράσινη άλγη | Περιέχουν χλωροφύλλη και φωτοσυνθετικές ουσίες | Spirogyra |
| Rhodophytes | Κόκκινη άλγη | Περιέχουν την φωτοσυνθετική ουσία φωτοερυθρίνη | Chondrus |
| Chrysophytes | Χρυσή-καφέ άλγη | Συχνά περιέχουν Πυρίτιο στο κυτταρικό τους τοίχωμα | Diatoms |

Πολλά από τα παραπάνω είδη έχουν επιτυχώς αναπαραχθεί σε βιοαντιδραστήρες για την παραγωγή προϊόντων. Η *Chlorella* και η *Spirulina* είναι τα πιο συνηθισμένα είδη τα οποία επιλέγονται λόγω της προσαρμοστικότητας, παραγωγικότητας και μη τοξικότητας τους. Είναι λογικό ότι για διαφορετικά είδη μικροάλγης, απαιτούνται διαφορετικές συνθήκες ανάπτυξης. Παραδείγματος χάριν, η *Calderia* και η *Viridella* απαιτούν όξινο περιβάλλον ενώ η *Chlorococcum* αναπτύσσεται καλύτερα σε ουδέτερο ή ελαφρώς βασικό περιβάλλον. Τα είδη που επιζούν καλύτερα σε όξινες συνθήκες παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή σε υψηλές συγκεντρώσεις CO₂ μιας και το CO₂ μειώνει το Ph. Τα είδη μικροάλγης με μικρότερες τιμές διπλασιασμού είναι αυτά που έχουν μεγαλύτερη παραγωγικότητα (όπως η *Chlorella* sp και η *Synechococcus lividus*). Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η επιλογή του είδους της μικροάλγης εξαρτάται και από το τελικό επιθυμητό προϊόν. Παράδειγμα η *Dunaliella salina* καλλιεργείται για την παραγωγή β-κυτταρίνης. [19]

2.4 ΣΥΓΚΟΜΙΔΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Η διαδικασία περισυλλογής και επεξεργασίας της βιομάζας μπορεί να είναι πιο ακριβή από την καλλιέργεια της άλγης. Αυτό σημαίνει ότι η μέθοδος περισυλλογής είναι πολύ σημαντική. Η επιλογή της μεθόδου περισυλλογής εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Είδος της μικροάλγης που θα συλλεχθεί (ινώδης ή μονοκύτταρη).
- Αν η περισυλλογή γίνεται συνεχόμενα ή διακεκομμένα.
- Κόστος της επένδυσης.
- Ζήτηση ενέργειας ανά κυβικό μέτρο.

Στη διαδικασία αυτή απαιτείται ένα ή περισσότερα στάδια διαχωρισμού υγρών-στερεών η οποία μπορεί να γίνει με φυγοκέντρηση, φιλτράρισμα ή δημιουργία βαρυτικού ιζήματος. Στα παραπάνω σημαντικό ρόλο παίζει το μέγεθος των κυττάρων της άλγης. Ακόμα όταν η καλλιέργεια απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα η άλγη περιέχεται σε αραιές συγκεντρώσεις.

Η φυγοκέντρηση είναι η πιο χρησιμοποιούμενη μέθοδος σε εμπορική κλίμακα και είναι δυνατή όταν η τιμή πώλησης του τελικού προϊόντος αντισταθμίζει τα κόστη περισυλλογής. Παραδείγματος χάριν, είναι προτιμότερη η υγρή βιομάζα από την αποξηραμένη διότι το προαπαιτούμενο στάδιο ξήρανσης αυξάνει σημαντικά το κόστος.

Τέλος, με τη συλλογή της βιομάζας από τον αντιδραστήρα ή το ανοιχτό σύστημα αρχίζει η περαιτέρω επεξεργασία για την παραγωγή πολύτιμων ουσιών.

2.5 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Ανάλογα με το είδος της μικροάλης που χρησιμοποιείται κατά την διαδικασία δημιουργούνται διάφορα είδη προϊόντων. Σε αυτή την περίπτωση δημιουργούνται τρεις κατηγορίες :

- Παραγωγή ουσιών όπως αιθανόλη, βιοντιζελ, υδρογόνο, μεθανόλη.
- Τροφή και χημικά όπως πρωτεΐνες, λίπη, λάδια, αλκοόλη.
- Άλλα χημικά όπως αρώματα, βιταμίνες, συμπληρώματα, χρώματα.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι ένας τύπος μικροάλης, τα κυανοβακτήρια, χρησιμοποιείται εκτενώς λόγω των πολύτιμων προϊόντων της, διότι η βιομάζα που συλλέγεται μπορεί να αξιοποιηθεί μέσω ακόλουθων μηχανισμών σε μετατροπή βιοντιζελ, σε βιοαιθανόλη, σε υγρό αέριο καύσιμο. Χρησιμοποιείται επίσης για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού και τέλος, πωλείται ως τροφή πρωτεϊνών.

Η παραγωγή βιοκαυσίμου βιοντιζελ γίνεται μέσω της διαδικασίας εστεροποίησης, σε αυτή την περίπτωση τα βιοκαύσιμα που δημιουργούνται μπορούν να αντικαταστήσουν τη χρήση ορυκτών καυσίμων με αποτέλεσμα την μικρότερη έκλυση CO₂ στην ατμόσφαιρα. Στη παραπάνω περίπτωση, η πιο αποτελεσματική οικονομικά είναι η μετατροπή των φυτικών ελαίων της άλης σε βιοντιζελ, διότι το βιοντιζελ είναι ένα καθαρό βιοκαύσιμο. Το θέλγητρο για την παραγωγή βιοντιζελ δεν είναι μόνο η τιμή πώλησης αλλά και ο εύκολος και αποτελεσματικός τρόπος παραγωγής του.

Για την παραγωγή αιθανόλης δεν έχει αποδειχτεί εμπορικά αποτελεσματική η χρησιμοποίηση της βιοάλης σαν πρώτη υλη. Το ίδιο ισχύει και για την παραγωγή υγρών καυσίμων ή βιοαερίου, τα οποία παράγονται μέσα από την διαδικασία της πυρόλυσης. Ένα βασικό μειονέκτημα της πυρόλυσης είναι ότι απαιτούνται μεγάλα ποσά ενέργειας πχ. απαιτείται εξωτερική θέρμανση στους 300 έως 800 °C. Η απουσία μεγάλων εμπορικών μονάδων πυρόλυσης σημαίνει ότι οι διαδικασίες που

έχουν δοκιμαστεί έχουν αποδειχτεί αναποτελεσματικές και μη βιώσιμες οικονομικά.

Για την παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρισμού, η χρήση της βιοάλγης μπορεί να αποδειχτεί ωφέλιμη αν συνδυαστεί με μελλοντικά μονάδες άνθρακα (carbon credits).

Όλα τα παραπάνω, όπως και η παραγωγή βιοάλγης ως πρώτη υλη ζωοτροφών, πρωτεϊνών συγκρίνονται με την παραγωγή βιοντιζελ. Για την παραγωγή βιοντιζελ δίδονται διάφορες επιχορηγήσεις. Ενδεικτικά, η πώληση χονδρικής είναι περίπου 2,5 \$ το γαλόνι με ακαθάριστη θερμαντική ικανότητα 126,200 BTU /γαλόνι, που ισοδυναμεί με 18,80 \$/GJ και συμφέρει συγκριτικά με :

- Τον λιθάνθρακα στα 1-1,5 \$/GJ
- Το φυσικό αέριο στα 7-8\$/GJ
- Τη βενζίνη στα 11,40\$/GJ (υποθέτοντας 1,5\$/γαλони χονδρική τιμή)
- Την αιθανόλη από καλαμπόκι στα 16,82\$/ GJ (υποθέτοντας 1,5\$/γαλони συμπεριλαμβανομένων των επιχορηγήσεων)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η χρήση των τεχνολογιών που είναι φιλικά προσκείμενες στο περιβάλλον έχουν ως σκοπό την δέσμευση μεγάλου μέρους CO₂. Στην παρούσα εργασία αυτό που εξετάζεται είναι εάν με τη χρήση των παραπάνω τεχνολογικών μεθόδων, χρησιμοποιώντας τα κυανοβακτήρια και ειδικά την σπιρουλίνα, δύναται η εξαγωγή CaCO₃ ως προϊόν της παραπάνω διαδικασίας.

Παρακάτω παρατίθενται δυο χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογής τεχνολογικών μεθόδων οι οποίες βασίζονται στις παραπάνω αρχές των φωτοβιοαντιδραστήρων χρησιμοποιώντας τα φύκη των ωκεανών για την παραγωγή CaCO₃.

Πρώτο χαρακτηριστικό παράδειγμα εταιρίας που χρησιμοποιεί βιοαντιδραστήρες για την μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα σε τσιμεντοειδή υλικά είναι η Calera. Το CO₂ των αποβλήτων διέρχεται μέσα από νερό με υψηλά ποσοστά αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου. Έτσι ενθαρρύνεται ο σχηματισμός αδιάλυτων αλάτων τα οποία καθιζάνουν στο διάλυμα. Η παραπάνω διαδικασία στην ουσία μιμείται το θαλάσσιο τσιμέντο που παράγεται από τα κοράλλια για την παραγωγή των υλικών του κελύφους τους και των υφάλων. Τέτοιοι οργανισμοί λαμβάνουν τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου που υπάρχουν στα άλατα του θαλασσινού νερού και τα χρησιμοποιούν για να σχηματίσουν ανθρακικά άλατα σε θερμοκρασίες και πιέσεις περιβάλλοντος. Η διαδικασία Calera έχει τα εξής βασικά περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα: κάνει χρήση του CO₂ των αποβλήτων η οποία θα μπορούσε να προέρχεται από ένα συμβατικό σταθμό παραγωγής ενέργειας. Το νερό που χρησιμοποιείται θα μπορούσε επίσης να προέρχεται από ένα μεγάλο αριθμό βιομηχανικών διεργασιών. Στην πράξη δεν υπάρχουν περιορισμοί στις πρώτες ύλες του τσιμέντου Calera. Εξάλλου το θαλασσινό νερό περιέχει δισεκατομμύρια τόνους ασβεστίου και μαγνησίου και καλύπτει το 70% σχεδόν του πλανήτη. Η διαδικασία οδηγεί σε θαλασσινό νερό από το οποίο έχει αφαιρεθεί το ασβέστιο και το μαγνήσιο και είναι ιδανικό για χρήση αφαλάτωσης για την παραγωγή πόσιμου νερού αλλά και αρκετά ασφαλές για να ριχθεί πίσω στον ωκεανό. Παρόλο που η διαδικασία Calera για λήψη τσιμέντου CaCO₃ δεν μπορεί να εξαλείψει όλες τις εκπομπές CO₂ για κάθε τόνο τσιμέντου που παράγει απομονώνει μισό τόνο CO₂ και αυτό ακριβώς είναι που τοποθετεί την Calera ως την πατέντα με την μεγαλύτερη δυνατότητα για καθιέρωση στην τσιμεντοβιομηχανία. [20]

Παράλληλα με την εταιρία Calera, το Εθνικό Ινστιτούτο Ερευνών του Idaho δημοσίευσε μια μελέτη η οποία αφορά την καθίζηση CaCO₃ χρησιμοποιώντας κυανοβακτηρίδια. Στην μελέτη αυτή έγινε προσομοίωση του νερού των ωκεανών και χρησιμοποιήθηκαν δυο στελέχη των κυανοβακτηριδίων και ειδικότερα του γένους *Synechococcus* (*Synechococcus* sp. strain PCC 8806 και *Synechococcus* sp. strain PCC 8807). Σε αυτή τη μελέτη το κυανοβακτηρίδιο λάμβανε 2.5 mM HCO₃⁻ και 3.4mM Ca²⁺.

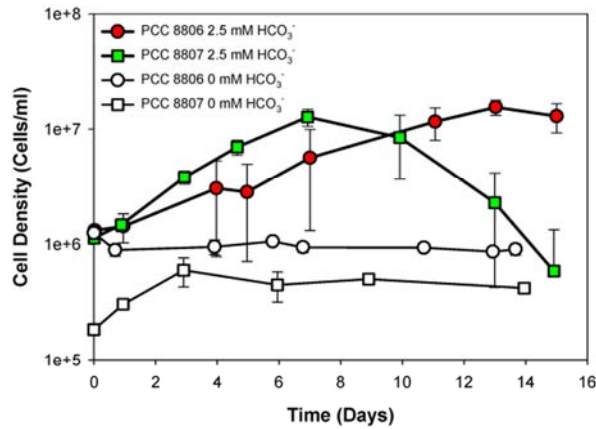
Παρατηρήθηκε πρόσληψη ανόργανου άνθρακα μέσα στο κύτταρο του κυανοβακτηριδίου η οποία έφερε αύξηση του μέσου pH του διαλύματος. Η παραπάνω διαδικασία οδήγησε στην πυρηνοποίηση και καθίζηση CaCO_3 στο διάλυμα . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι παράγονταν σημαντικές ποσότητες CaCO_3 ημερησίως κατά την διάρκεια της διαδικασίας τα οποία αντιστοιχούν σε 3.2 και 1,7 mg CaCO_3 την ημέρα για το στέλεχος *Synechococcus* PCC 8806 και το στέλεχος *Synechococcus* PCC 8807 αντίστοιχα. Το αρχικό Ph του διαλύματος ήταν περίπου 8 και το διάλυμα υποβαλλόταν σε κύκλο 12 ωρών φωτός και 12 ωρών σκοταδιού.

Κατά την διαδικασία αυτή τα κύτταρα του στελέχους *Syn. Pcc 8807* αύξαναν την πυκνότητα τους και ύστερα την μείωναν όταν εγκλείονταν στο CaCO_3 . Το μέσο pH του διαλύματος παρέμενε σταθερό τις τρεις πρώτες μέρες και αυξάνονταν δραστικά μεταξύ της τρίτης και της έκτης ημέρας. Η αφαίρεση των κατιόντων του Ca άρχισε μετά την αύξηση του pH το οποίο έφερε την καθίζηση-παραγωγή του CaCO_3 .

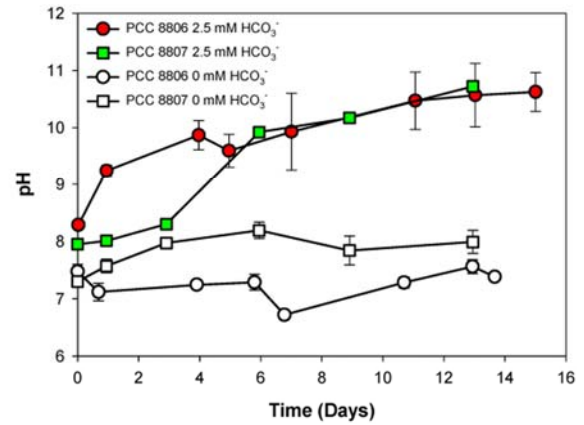
Για το στέλεχος *Syn. PCC 8806* έχουμε αύξηση της κυτταρικής πυκνότητας κατά την διάρκεια του πειράματος, άμεση αύξηση του μέσου pH του διαλύματος η οποία έφερε αφαίρεση κατιόντων Ca, ως αποτέλεσμα την συνεχή παραγωγή CaCO_3 κατά την διάρκεια του πειράματος. Αυτό είναι και ο λόγος για τον οποίο το στέλεχος PCC8806 μας δίνει περισσότερο CaCO_3 από ότι το στέλεχος PCC 8807 (βλ. Εικόνες 2.6-2.9). Επί του πρακτέου αν εφαρμοστεί η παραπάνω μέθοδος σε μια έκταση 70 km^2 κυανοβακτηριδίων σε νερό ωκεανού και βάθους 5 μέτρων τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο κάτωθι πίνακα:

Πίνακας 2.1 Παραγωγική ικανότητα CaCO_3 από *Synechococcus sp. strain PCC8806* και *Synechococcus sp. strain PCC8807*

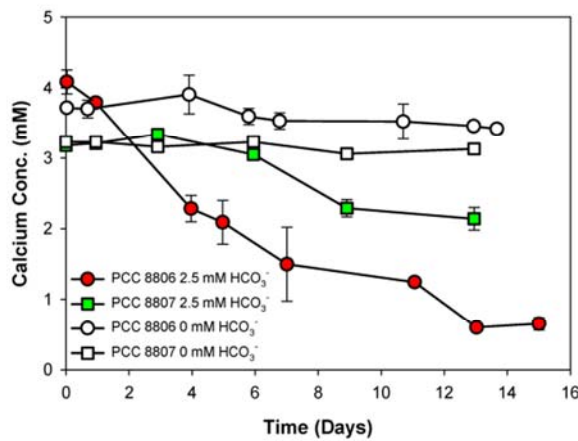
| | Ολική καθίζηση CaCO_3 (mg) | Ημερησία καθίζηση CaCO_3 (mg) | Ετήσια μάζα CaCO_3 (g/yr) |
|-------------------------------|-------------------------------------|--|------------------------------------|
| <i>Synechococcus</i> PCC 8806 | 18,6 | 3,1 | $2,5 \times 10^{12}$ |
| <i>Synechococcus</i> PCC8807 | 8,9 | 1,7 | $1,4 \times 10^{12}$ |



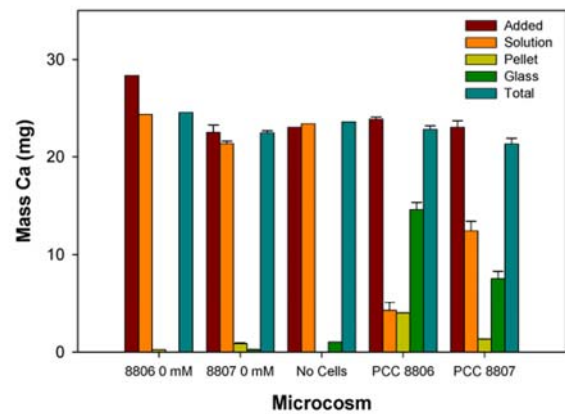
Εικόνα 2.6 Πυκνότητα κυττάρων με την πάροδο του χρόνου για κυανοβακτηριακές καλλιέργειες λαμβάνοντας 2,5mM HCO₃⁻ και 3,4 mM Ca²⁺



Εικόνα 2.7 Επίδραση της αύξησης των κυανοβακτηρίων στο pH του θρεπτικού υλικού



Εικόνα 2.8 Αφαίρεση ασβεστίου από κυανοβακτηριακές καλλιέργειες



Εικόνα 2.9 Κατανομή ασβεστίου σε μικροκοσμικές καλλιέργειες

Με τα παραπάνω αποτελέσματα δύναται να βγει το συμπέρασμα ότι η διαδικασία αυτή αν εφαρμοστεί σε ευρεία κλίμακα στη βαριά βιομηχανία μπορεί να δεσμεύσει μεγάλο μέρος εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, υπολογίζεται δε ότι μπορεί να δεσμευτούν οι μισές ποσότητες CO₂ που παράγονται από μια μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ισχύος 500 MW. [21]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 ΣΤΟΧΟΣ ΚΑΙ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Με την τεχνολογία των φωτοβιοαντιδραστήρων γίνεται κατανοητό ότι μπορεί να δεσμευτούν ποσότητες CO₂ από ρυπογόνα αέρια και να δώσουν ως παραγόμενα προϊόντα ύλες οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην καθημερινότητα του ανθρώπου (πχ. βιοντιζελ).

Ήδη από την μελέτη του Εθνικού Ερευνητικού Κέντρου του Idaho γίνεται χρήση άλγης για την παρασκευή CaCO₃. Ταυτόχρονα, η εταιρία Calera εφαρμόζει μέθοδο παραγωγής CaCO₃ μέσω μικροφυκών των ωκεανών. Επομένως αποδεικνύεται ότι η χρήση άλγης μπορεί να δώσει ως προϊόν CaCO₃.

Στην παρούσα πειραματική διαδικασία εξετάζεται η χρήση σπιρουλίνας για την παραγωγή CaCO₃. Απώτερος σκοπός αυτής της διαδικασίας είναι ότι εάν εφαρμοστεί αυτή η μέθοδος σε ευρεία βιομηχανική κλίμακα και θα μειωθούν οι εκπομπές CO₂ στο περιβάλλον λόγω δέσμευσης του αλλά και θα υπάρξει παραγωγή βιοτσιμέντου μέσω του παραγόμενου CaCO₃ από αυτή την διαδικασία.

Ήδη από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό ότι η παραγωγή τσιμέντου είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την έκλυση CO₂. Το φαινόμενο αυτό δεν αποτελεί μόνο περιβαλλοντολογικό πρόβλημα, ταυτοχρόνως όμως και οικονομικό για τις βαριές βιομηχανίες ανά την επικράτεια.

Επίσης χρησιμοποιώντας και το παραγόμενο CaCO₃ με την τεχνολογία των βιοαντιδραστήρων θα μπορούσε να παραχθεί βιοτσιμέντο. Επομένως σε αυτή την περίπτωση το όφελος είναι διπλό διότι με την παραγωγή τσιμέντου επιτυγχάνεται και μικρότερο αποτύπωμα CO₂.

3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Παρακάτω περιγράφονται τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας όπως αυτά εφαρμόστηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Αναλυτικής Χημείας και εξήχθησαν τα τελικά συμπεράσματα. Αρχικά έλαβε χώρα η αναγνώριση του υλικού μέσω XRD και FTIR και μετά εκτιμήθηκε η δυνατότητα αξιοποίησης του υλικού ως πηγή παραγωγής CaCO₃.

3.2.1 Πρώτες ύλες

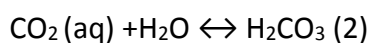
Για τους σκοπούς της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκαν σπιρουλίνα και ανθρακικό ασβέστιο CaCO₃.

3.2.2 Αντιδράσεις καθίζησης CaCO₃ μέσω κυανοβακτηρίων

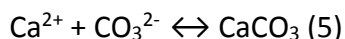
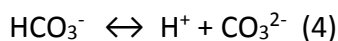
Τα ανθρακικά και τα μαγνησιακά άλατα αποτελούν ένα μεγάλο κομμάτι του παγκόσμιου κύκλου του άνθρακα. Πολλές φορές, είναι βιολογικής προέλευσης αφού καταβυθίζονται από βακτήρια, κυανοβακτήρια, μύκητες κ.α. Τα ανθρακικά ασβεστίου ή ασβεστίου μαγνησίου έχουν την δυνατότητα να καθιζάνουν με πολλούς μηχανισμούς. Ένας από τους μηχανισμούς αυτούς οφείλεται στην φωτο- και χημειοσυνθετικά αυτότροφη ιδιότητα των μικροφάγων παρουσία Ca και Mg αντισταθμιστικών ιόντων. Η καθίζηση του CaCO₃ πραγματοποιείται από μια ή και τις δυο ακόλουθες αντιδράσεις:



Με την δεύτερη αντίδραση να είναι το κύριο μονοπάτι τουλάχιστον σε θαλασσινό νερό. Το HCO₃⁻ είναι πανταχού παρόν στο νερό και σχηματίζεται μέσω της διάλυσης του αερίου CO₂ :



Η συγκέντρωση του H_2CO_3 είναι μικρή επομένως το διαλυμένο CO_2 από τις δυο τελευταίες αντιδράσεις εμφανίζεται κυρίως HCO_3^- . Ένα κλάσμα του HCO_3^- δίσταται για να σχηματίσει CO_3^{2-} :



Οι παράγοντες που είναι σημαντικοί για την καθίζηση του CaCO_3 είναι οι εξής :

- Η συγκέντρωση του ασβεστίου
- Η συγκέντρωση του διαλυμένου ανόργανου άνθρακα (DIC)
- Το pH του περιβάλλοντος ανάπτυξης
- Η διαθεσιμότητα των θέσεων στον πυρήνα για τον σχηματισμό του CaCO_3

Τις παραπάνω διεργασίες τις διευκολύνουν επίσης τα μικρόβια τα οποία δημιουργούν αλκαλικό περιβάλλον και αυξάνουν τις συγκεντρώσεις του διαλυμένου ανόργανου άνθρακα μέσω της φυσιολογικής τους δραστηριότητας.

Το pH πρέπει να βρίσκεται κοντά στη δεύτερη σταθερά ισορροπίας ($\text{p}K_2=9,3$ θαλασσινό νερό) του CO_3^{2-} ώστε να μπορέσει να γίνει η καθίζηση του CaCO_3 . Σε αυτές τις συνθήκες η μικροάλγη είναι σε θέση να ασβεστοποιηθεί σε βαθμό που προκαλεί καθίζηση του CaCO_3 . Επομένως γίνεται κατανοητό ότι οι αυξήσεις του pH στο μέσο ανάπτυξης διευκολύνουν την εμφάνιση του ιζήματος CaCO_3 .

Η ασβεστοποίηση στα κυανοβακτήρια είναι μια έξω-κυτταρική διαδικασία και εμφανίζεται στο εξωπολυσακχαρικό περίβλημα (EPS) ή στο πρωτεϊνούχο επιφανειακό στρώμα (S-layer) που περιβάλλει τα κύτταρα. Στα παραπάνω δημιουργούνται μικροπεριβάλλοντα αλκαλικού pH λόγω της καρβονικής ανύδρασης στο καρβοξύσωμα η οποία καταναλώνει H^+ η παράγει OH^- .

Το αλκαλικό pH στο εξωπολυσακχαρικό περίβλημα και στο πρωτεϊνούχο επιφανειακό στρώμα μετατοπίζει την ισορροπία του όξινου ανθρακικού ρυθμιστικού προς τα δεξιά και προάγει περιοχές αυξημένης συγκέντρωσης CO_3^{2-}

στο εξωτερικό του κύτταρου. Η καρβονική ανύδραση στο εξωπολυσακχαρικό περίβλημα προκαλεί περαιτέρω ενίσχυση των τοπικών επιπέδων HCO_3^- και CO_3^{2-} από εισερχόμενο διοξείδιο του άνθρακα ή από διοξείδιο του άνθρακα που ρέει από το κυτταρόπλασμα. Επιπλέον τόσο η EPS όσο και η S-layer περιέχουν περιοχές δέσμησης Ca^{2+} για παράδειγμα κατάλοιπα γλουταμικού και απαρτικού τα οποία μαζί με την εξαγωγή του Ca^{2+} αυξάνουν τη τοπική του συγκέντρωση και χρησιμεύουν ως σημεία καθίζησης του CaCO_3 . Το CaCO_3 που παράχθηκε μπορεί είτε να καθιζάνει σαν μέρος της μήτρας EPS ή ως ασβεστοποιημένες S-layer που αποβάλλονται στο κύτταρο, ακολουθούμενες από σύνθεση νέας S-layer. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η παραγωγή ανθρακικού ασβεστίου πάντα ακολουθητέοι από παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα.

Από τη διαδικασία αυτή προκύπτουν 2×10^{12} g ανθρακικού ασβεστίου ετησίως. Για να ληφθεί το προϊόν πρέπει να απομακρυνθεί από τον αντιδραστήρα και να ξεραθεί. Επομένως είναι εύληπτο το γεγονός ότι η διαδικασία αυτή μπορεί να παράξει CaCO_3 ώστε μετά να παραχθεί τσιμέντο. [22]

3.2.3 Γενικές πληροφορίες για τη Spirulina

Η Spirulina είναι ένα αρχέγονο πολυκυτταρικό μικροφύκι που εμφανίστηκε στη γη πριν από 3,5 δισεκατομμύρια χρόνια. Με την ικανότητά του να φωτοσυνθέτει απορροφώντας διπλάσια της βιομάζας του ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και να δεσμεύει ατμοσφαιρικό άζωτο (N).

Έχει συντελέσει στην διαμόρφωση της σύγχρονης γήινης ατμόσφαιρας, εμπλουτίζοντάς την με άφθονο οξυγόνο. Βιολογικά χαρακτηρίζεται ως οργανισμός θερμόφιλος (optimum 35c) και αλκαλόφυλος (PH 9-11). Ιστορικά, οι Ισπανοί κατακτητές του Mexico, τον 16ο αιώνα παρατήρησαν τους Ατζέκους να συλλέγουν με λεπτά δίχτυα από λίμνες φυσική spirulina και να την μετατρέπουν σε κέικ, κύριο συστατικό της διατροφής τους. Σήμερα αυτή η διαδικασία γίνεται συστηματικά στην λίμνη Texcoco. Παρόμοια διαδικασία εφαρμόζεται στο Chad της Αφρικής στη λίμνη Kossoron, όπου η spirulina είναι κύριο συστατικό των τοπικών πληθυσμών, ιδιαίτερα για τις εγκυμονούσες γυναίκες και στην τοπική φαρμακευτική. Μετά τον

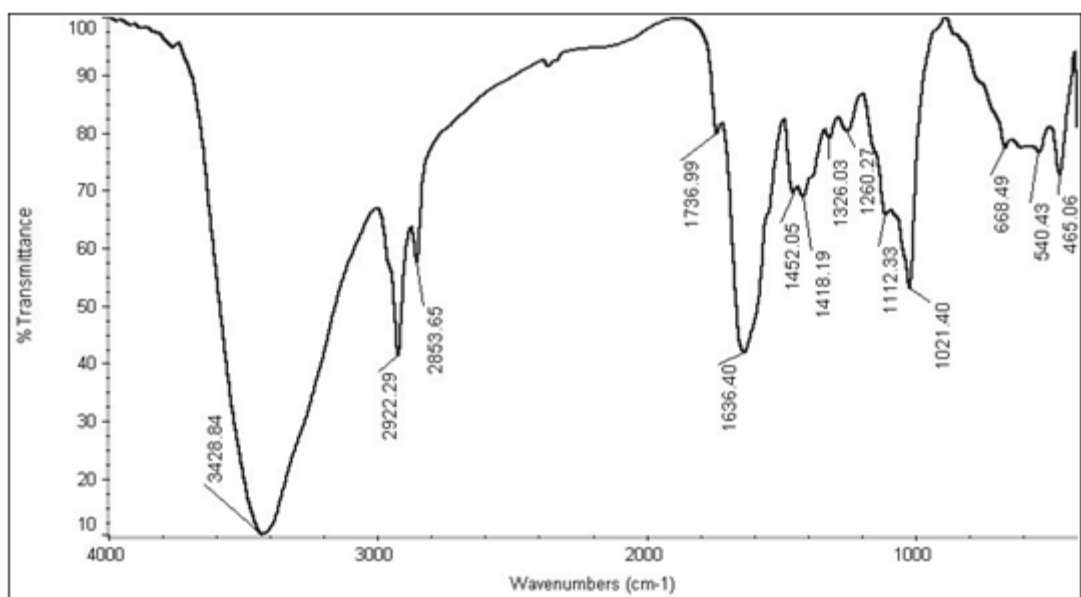
Β' Παγκόσμιο πόλεμο Γερμανοί και Γάλλοι καθηγητές μελέτησαν λεπτομερώς τη spirulina. Το 1967 η spirulina ανακηρύχθηκε ως "η εξαιρετική πηγή διατροφής του μέλλοντος", από την Διεθνή Ένωση Μικροβιολόγων. Πιο πρόσφατα η NASA επέλεξε τη spirulina ως την κύρια πηγή διατροφής των αστροναυτών.

3.2.3.1 Βιοχημική σύσταση της ελληνικής bio-spirulina

Η Spirulina περιέχει περί τις 100 ουσίες και απλά στοιχεία.

- Πρωτεΐνη: Από 60-70% επί ξηρού βάρους. Περιέχει όλα τα απαραίτητα αμινοξέα και δέκα από τα μη απαραίτητα, δηλαδή είναι μία "πλήρης" πρωτεΐνη που υπερέχει της πρωτεΐνης του γάλακτος, του κρέατος και των αυγών, με διαλυτότητα 95%.
- Βιταμίνες: Περιέχει τις βιταμίνες: B-1 (thiamine), B-2 (riboflavin), B-3 (νικοτιναμίδη), B-6 (πυροδοξίνη), B-9 (folic acid), B-12 (cyanocobalamin), βιταμίνη C, βιταμίνη D και βιταμίνη E, βιοτίνη (H), φολλικό οξύ, ινοσιτόλη και προβιταμίνη A.
- Απαραίτητα λιπαρά οξέα: Έχει υψηλή περιεκτικότητα (30-60%) πολυακόρεστα (PUFA), ιδιαίτερα σε λιπαρά οξέα της σειράς Ω, όπως γ-linolenic (ALA, linoleic (LA), stearidonic (SDA), eicosapentaenoic (EPA), docosahexaenoic (DHA) και arachidonic acid (AA), Palmitic acid, Oleic acid
- Μεταλλικά στοιχεία: Περιέχει Ασβέστιο, Κάλιο, Μαγνήσιο, Νάτριο, Μαγγάνιο, Φώσφορο, Χαλκό, Σελίνιο, Σίδηρο, Ψευδάργυρο. Δεν περιέχει ιώδιο.
- Φωτοσυνθετικές χρωστικές: Χλωροφύλλη, Φυκοκυανίνη, Καροτίνες, Ξανθοφύλλη, Κανθαξανθίνη, β-Κρυπτοξανθίνη, Φυκομπιλιπρωτεΐνες.
- Νουκλειικά οξέα: Περιέχει Ribonucleic acid (RNA) και Deoxyribonucleic acid DNA.[23]

Παρακάτω παρατίθεται στην Εικόνα 3.1 το γενικό φάσμα FTIR της σπιρουλίνας.



Εικόνα 3.1 Φάσμα FTIR σπιρουλίνας

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρούνται τα εξής εύρη συχνοτήτων: $3560-3500\text{ cm}^{-1}$, $3500-3300\text{ cm}^{-1}$, $2925-2875\text{ cm}^{-1}$, $1750-1735\text{ cm}^{-1}$, $1650-1580\text{ cm}^{-1}$, $1435-1404\text{ cm}^{-1}$, $1350-1260\text{ cm}^{-1}$, $1120-1030\text{ cm}^{-1}$, $1080-1010\text{ cm}^{-1}$, $1030-990\text{ cm}^{-1}$, $700-600\text{ cm}^{-1}$, $620-490\text{ cm}^{-1}$.

Στα παραπάνω συχνοτικά εύρη εμφανίζονται χαρακτηριστικές χημικές ομάδες, οι οποίες παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.1 Εύρος συχνοτήτων FTIR και χαρακτηριστικές ομάδες που εμφανίζονται στην σπιρουλίνα

| S. No | Εύρη συχνοτήτων (cm^{-1}) | Λειτουργικές ομάδες |
|-------|--------------------------------------|--|
| 1 | 3560 - 3500 | O-H δόνηση δεσμού (stretching) παρουσία υδατανθρακικού αμινοξέος |
| 2 | 3500 - 3300 | Δόνηση δεσμού (stretching) N-H παρουσία πρωτεϊνών και λιπιδίων |
| 3 | 2925 - 2875 | Αλειφατική ένωση C – H δόνηση δεσμού (stretching) |
| 4 | 1750 - 1735 | C=O (stretching) δόνηση δεσμού (εστέρες και αμινοξέα) |
| 5 | 1650 - 1580 | N – H δόνηση δεσμού (bending) β-ακόρεστου καρβονυλικού κετοναμιδίου |
| 6 | 1435 - 1405 | CH ₂ δόνηση δεσμού (bending) CH ₂ -CO- παρουσία καρβονυλικών ενώσεων |

| | | |
|----|-------------|--|
| 7 | 1350-1260 | C-O δόνηση δεσμού(stretching) H-O δόνηση δεσμού (bending) παρουσία αλκοολών |
| 8 | 1300-1250 | C-O δόνηση ασύμμετρη C-O-C δόνηση δεσμού (stretching) παρουσία εστέρων |
| 9 | 1120 -1030 | Συμμετρική δόνηση δεσμού (stretching) C-H παρουσία αντιοξειδωτικών ενζύμων |
| 10 | 1080 - 1010 | SO ₃ συμμετρική δόνηση δεσμού (stretching) παρουσία οξέος και RSO ₃ |
| 11 | 700 - 600 | S – O παρουσία σουλφονικού οξέος |
| 12 | 620 - 490 | C – I δόνηση δεσμού (stretching) παρουσία ενώσεων ιωδίου |

Αναλυτικότερα ,σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, στο φάσμα της σπιρουλίνας έχουμε τα εξής αποτελέσματα:

Για την συχνотική περιοχή 3560-3500 cm⁻¹ παρατηρείται δόνηση τάσεως του δεσμού O-H παρουσία υδατανθράκων και αμινοξέος.

Το εύρος 3500-3300 cm⁻¹ η κορυφή, και συγκεκριμένα στα 3428,84 cm⁻¹ αντιπροσωπεύει εκστατική δόνηση δεσμού N-H παρουσία πρωτεϊνών και λιπιδίων.

Στην περιοχή 2925-2875 cm⁻¹ η κορυφή αντιπροσωπεύει εκστατική δόνηση δεσμού C-H αλειφατικών ενώσεων.

Το εύρος από 1750-1735 cm⁻¹ η κορυφή (1736,99 cm⁻¹) αντιπροσωπεύει εκστατική δόνηση δεσμού C=O (εστέρες και αμινοξέα).

Η κορυφή στη συχνότητα 1636,40 cm⁻¹ αντιπροσωπεύει δονήσεις κάμψεως του δεσμού N-H παρουσία β-ακόρεστου καρβονυλικού κετοναμιδίου.

Η κορυφή στην συχνότητα 1418,19 cm⁻¹ αντιπροσωπεύει δονήσεις κάμψεως του δεσμού CH₂.

Στο εύρος 1350-1260 cm⁻¹ εμφανίζεται δόνηση τάσης δεσμού C-H και δόνηση κάμψης δεσμού O-H παρουσία αλκοόλης.

Στο εύρος 1300-1250 cm⁻¹ έχουμε παρουσία εστέρων ασύμμετρη δόνηση του δεσμού C-O και εκστατική δόνηση του δεσμού C-O-C .

Η κορυφή στη συχνότητα $1112,33 \text{ cm}^{-1}$ αντιπροσωπεύει συμμετρική εκτατική δόνηση δεσμού C-H παρουσία αντιοξειδωτικών ενζύμων.

Η κορυφή στη συχνότητα $1021,40 \text{ cm}^{-1}$ αντιπροσωπεύει συμμετρική εκτατική δόνηση SO_3 παρουσία οξέων.

Στην κορυφή $668,49 \text{ cm}^{-1}$ παρουσιάζεται εκτατική δόνηση του δεσμού S-O παρουσία σουλφονικών ενώσεων.

Στις κορυφές $540,43 \text{ cm}^{-1}$ και $465,06 \text{ cm}^{-1}$ η κορυφές αντιπροσωπεύουν εκτατική δόνηση δεσμού C-I παρουσία ωδικών ενώσεων. [24]

3.2.3.2 Ρυθμός ανάπτυξης σπιρουλίνας

Ο ρυθμός ανάπτυξης της σπιρουλίνας ακολουθεί το κοινό μοτίβο πολλών άλλων μικροοργανισμών που υπόκεινται σε απλή διαίρεση κυττάρου, όπως ο μηχανισμός της αμοιβάδας. Έτσι, υπό κανονικές συνθήκες ανάπτυξης ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης (μ) περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση :

$$\mu = \frac{t}{x} \frac{dx}{dt}$$

όπου x είναι η αρχική συγκέντρωση βιομάζας.

Ο τρόπος για τον υπολογισμό του ειδικού ρυθμού ανάπτυξης της μικροάλγης έχει διατυπωθεί εκτενώς. Ο περισσότερο συνηθισμένος τύπος είναι ο εξής:

$$\mu = \frac{\ln x_2 - \ln x_1}{t_2 - t_1}$$

όπου x_2 και x_1 είναι οι συγκεντρώσεις βιομάζας στα χρονικά σημεία t_2 και t_1 αντίστοιχα.

Η απλή εξίσωση που συνδυάζει τον ειδικό ρυθμό ανάπτυξης (μ) και τον χρόνο διπλασιασμού (d.t.) ή αλλιώς τον χρόνο γενεάς (g) της καλλιέργειας είναι:

$$g = \frac{\ln 2}{\mu} = \frac{0,693}{\mu} = d.t.$$

Αυτές οι εξισώσεις είναι αληθείς για την λογαριθμική ή την εκθετική φάση ανάπτυξης σε μαζικές καλλιέργειες. Όταν μια καλλιέργεια άλγης βρίσκεται σε συνθήκες συνεχής ανάπτυξης ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης ορίζεται ως εξής:

$$\mu = D = \frac{1}{v} = \frac{dv}{dt}$$

όπου v είναι ο συνολικός όγκος της καλλιέργειας και dv/dt είναι ο ρυθμός αραίωσης. [25][26]

3.3 Πειραματικές μέθοδοι

Για να παρατηρηθεί η δημιουργία παραγωγής CaCO_3 μέσω της φωτοσυνθετικής ικανότητας της σπιρουλίνας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος XRD () και η μέθοδος FTIR (), όπου χρησιμοποιήθηκε βρωμιούχο κάλιο (KBr) ως αδρανής βάση (τυφλό) για την διαμόρφωση του δείγματος.

3.3.1 Μέθοδος περίθλασης ακτίνων X XRD

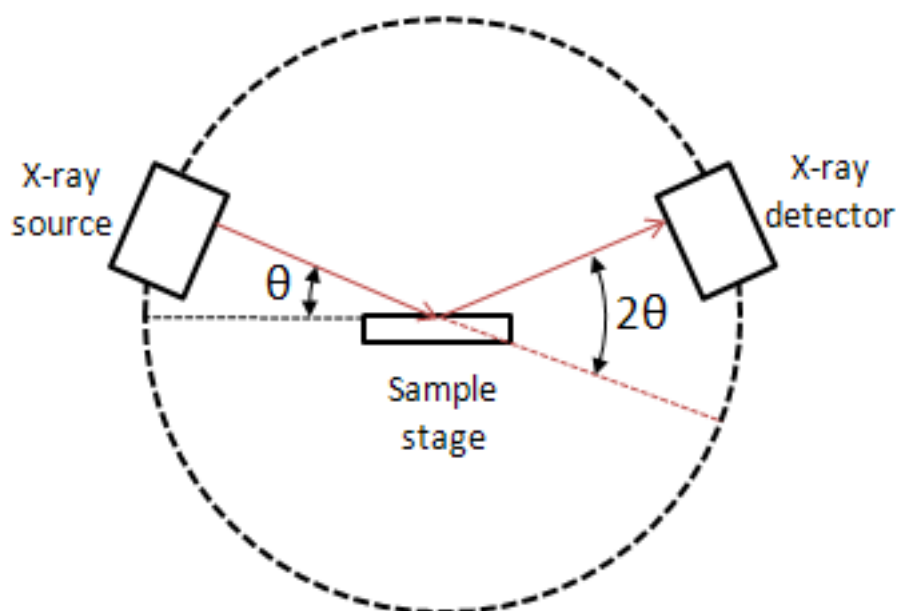
Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας X γνωστού κύματος λ πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στο προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του γνωστού τύπου του Bragg :

$$n\lambda = 2d\eta\theta \quad (n = 1, 2, 3... \text{ ή τάξη περίθλασης})$$

Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση).

Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποιότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας

ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε ηλεγμένη γωνία θ (βλ.Εικόνα 3.2).



Εικόνα 3.2 Γωνίες περίθλασης ακτίνων X σε XRD

Σαν πηγή ακτινοβολίας ακτίνων X χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου η κάθοδος αποτελείται από στοιχεία όπως :

- Cu
- Co
- Fe
- Cr
- Ag
- Mo

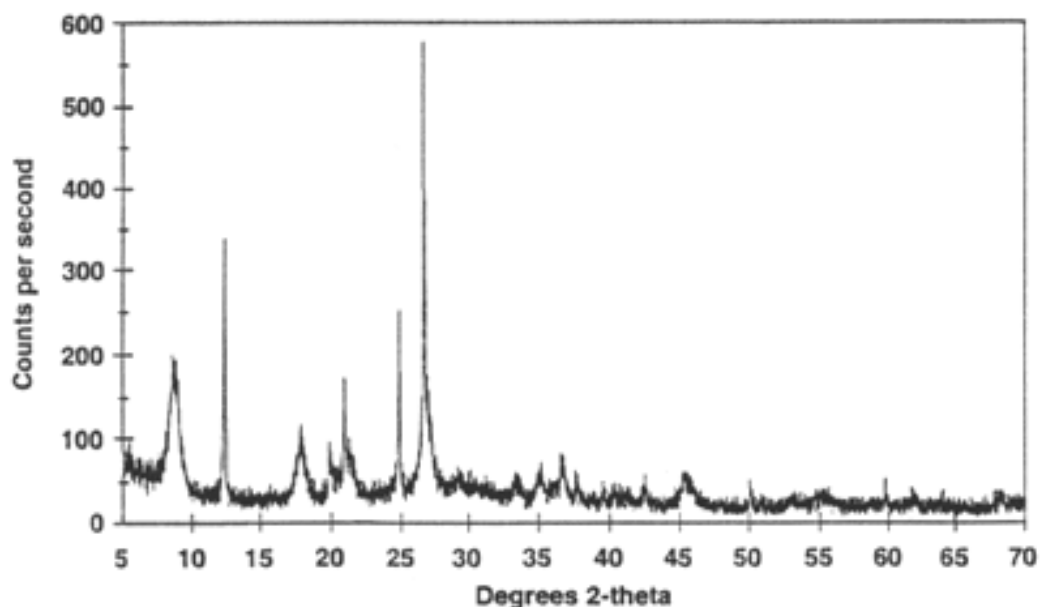
Η άνοδος αποτελείται συνήθως από νήμα W. Η λυχνία είναι συνήθως λυχνία κενού ($P < 10^{-6}$ mmHg).

Προκειμένου η εκπεμπόμενη ακτινοβολία να είναι αυστηρά μονοχρωματική χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο που επιτρέπει διέλευση της καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας.

Ο ανιχνευτής που είναι ο τελικός αποδέκτης της περιθλώμενης από το δείγμα ακτινοβολίας είναι συνήθως Scintillation counter (μετρητής σπινθήρων) και αποτελείται από ένα κρύσταλλο NaI ενεργοποιημένο με θάλιο.

Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται σε μια περιοχή 0-90° και συνήθως έχουν σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1 προς 2. Αυτό φαίνεται και από το παραπάνω σχήμα, όταν το δείγμα βρίσκεται σε θέση θ ο ανιχνευτής βρίσκεται σε θέση 2θ .

Το εκπεμπόμενο από τον ανιχνευτή και φωτοπολλαπλασιαστή σχήμα καταγράφεται με επιλεγμένο τρόπο καταγραφής. Ο συνηθέστερος τρόπος καταγραφής είναι η λήψη διαγράμματος χ , ψ όπου ο άξονας χ αντιπροσωπεύει τιμές γωνιών περίθλασης και ο ψ τιμές έντασης (βλ.Εικόνα 3.3)



Εικόνα 3.3 Διάγραμμα XRD

Η λήψη ενός ικανοποιητικού διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X εξαρτάται κύρια από την επιλογή της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας $K\alpha$. Η $K\alpha$ λόγω της έντασης της έχει μεγάλη εφαρμογή. Σε περίπτωση λανθασμένης επιλογής ακτινοβολίας μπορεί

να προκληθούν φαινόμενα φθορισμού που υπεισέρχονται στο ακτινοδιάγραμμα και οδηγούν σε λανθασμένα συμπεράσματα. Φθορισμός προκαλείται όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει μήκος κύματος λίγο μικρότερο από το οριακό μήκος κύματος απορρόφησης των στοιχείων του δείγματος. Για την αποφυγή του επιλέγεται σαν άνοδος της λυχνίας στοιχείο που δίνει ακτινοβολία με μήκος κύματος απομακρυσμένο από τα K και L οριακά μήκη απορρόφησης των στοιχείων του δείγματος. Επίσης πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η περιοχή των εσωτερικών διαστημάτων d της συγκεκριμένης εφαρμογής. Επειδή το ημθ στην εξίσωση Bragg δεν υπερβαίνει το 1 μόνο διαστήματα $d > \lambda/2$ μπορούν να ανιχνευτούν.

Προκειμένου να υπάρχει αυστηρά καθορισμένη ποιότητα και ποσότητα μονοχρωματικής ακτινοβολίας από την πηγή χρησιμοποιούνται φίλτρα των οποίων η αρχή λειτουργίας στηρίζεται στην ιδιότητα κάθε στοιχείου να απορροφά ακτινοβολίες με μήκος κύματος μεγαλύτερο του οριακού μήκους κύματος απορρόφησης του στοιχείου. Ο βαθμός απορρόφησης ενός τέτοιου φίλτρου πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και υπολογίζεται ως κάτωθι:

$I/I_0 = e^{-(\mu/\rho)\rho t}$ όπου μ/ρ ο συντελεστής απορρόφησης μάζας

ρ η πυκνότητα του υλικού

t το πάχος του φίλτρου

Άλλοι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη για την λήψη ενός ικανοποιητικού διαγράμματος είναι αυτή που έχουν να κάνουν με την φυσιολογία του δείγματος όπως:

- Η κοκκομετρία του υλικού
- Το πάχος του δείγματος
- Ο αποπροσανατολισμός των κρυστάλλων
- Κατά πόσο η επιφάνεια είναι επίπεδη

Μια καλή κοκκομετρία είναι εκείνη που βρίσκεται κάτω από τα 25μ . Το πάχος του δείγματος πρέπει να πληρεί την σχέση :

$$t \geq (3,2/\mu) (\rho/\rho') \eta\mu\theta \text{ οπου } t = \text{πάχος δείγματος}$$

μ ο γραμμικός συντελεστής απορρόφησης

ρ και ρ' η πραγματική και φαινομενική πυκνότητα του δείγματος.

Επειδή ο αποπροσανατολισμός των κρυστάλλων δημιουργεί πρόβλημα διαχωριστικότητας της έντασης στο ακτινοδιάγραμμα μειώνεται το μέγεθος των κόκκων ώστε και να μειωθεί και η επίδραση αυτού του παράγοντα. Επίσης η μη επίπεδη επιφάνεια του δείγματος έχει ως αποτέλεσμα το πλάτεμα και την μετατόπιση των αιχμών στο ακτινοδιάγραμμα.

Τέλος τα οπτικά τμήματα πρέπει να είναι πλήρως ευθυγραμμισμένα ώστε να επιτυγχάνεται περιθλώμενη δέσμη ορθής γωνίας και μέγιστη δυνατή ένταση και διαχωριστικότητα.

Για την παρούσα πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε τα έξης βήματα :

1. Λειοτρίβηση των στερεών δειγμάτων στην επιθυμητή κοκκομετρία
2. Τοποθέτηση των δειγμάτων στον ειδικό υποδοχέα
3. Τοποθέτηση του υποδοχέα στο γωνιόμετρο σε θέση ακτινοβολήσης
4. Έναρξη λειτουργίας του οργάνου στις ανάλογες λόγω δείγματος συνθήκες
5. Λήψη ακτινοδιαγράμματος

3.3.2 Μέθοδος FTIR

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μια μέθοδος που βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρου (μήκη κύματος από 1 έως 100 μm) από κάποιο μέσο που εξετάζεται. Φωτόνια τέτοιας ενέργειας προκαλούν ταλαντώσεις και περιστροφικές κινήσεις στα μόρια. Στα φωτόνια που είναι ενεργά στο υπέρυθρο γίνεται άμεση σύζευξη της διπολικής ροπής με το φως και έχουμε μετασχηματισμό φωτονίου σε φωνόνιο.

Η φασματική περιοχή του υπέρυθρου διακρίνεται σε τρεις περιοχές :

1. Στο εγγυς-υπέρυθρο στο εύρος από $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ παρατηρούνται συνδυασμοί ταλαντώσεων και μεγαλύτερης τάξης σκεδάσεις.
2. Στο μεσο-υπέρυθρο στο εύρος από $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, στο οποίο διεγείρονται θεμελιώδεις ταλαντώσεις.
3. Στο μακρino υπέρυθρο στο εύρος από $400 - 5 \text{ cm}^{-1}$, το οποίο καλύπτει τις συχνότητες ταλάντωσης της δομής των μεγάλων μορίων.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου βρίσκει πολλές εφαρμογές, οι κυριότερες από τις οποίες είναι η αναγνώριση ουσιών σε ένα δείγμα, ο ποιοτικός έλεγχος της παραγωγής της βιομηχανίας και η ανάλυση εγκληματολογικών στοιχείων.

Η μέθοδος που έχει επικρατήσει να χρησιμοποιείται είναι η φασματοσκοπία με χρήση μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Πρόκειται για μια τεχνική μέτρησης για την συλλογή των υπέρυθρων φασμάτων στην οποία αντί να καταγράφεται το ποσό της ενέργειας που απορροφάται για διάφορες συχνότητες της ακτινοβολίας, το φως IR οδηγείται στο δείγμα αφού πρώτα διαμορφωθεί μέσω ενός συμβολόμετρου. Αφού περάσει μέσα από το δείγμα το μετρούμενο δείγμα είναι το συμβολογράφημα. Η εκτέλεση μετασχηματισμού Fourier στο συμβολογράφημα έχει ως αποτέλεσμα ένα φάσμα όμοιο με εκείνο που παίρνουμε από την συμβατική φασματοσκοπία διασποράς.

α) Οργανολογία

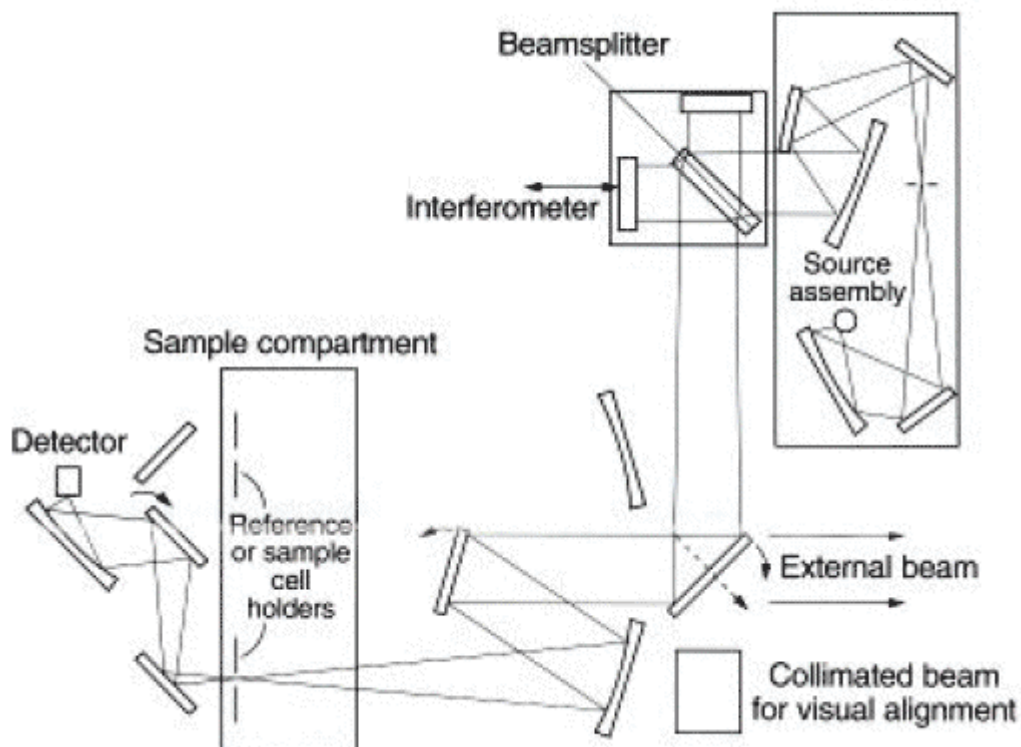
Ένα υπέρυθρο φασματόμετρο αποτελείται από πηγή ακτινοβολίας, κυψελίδα δείγματος, μονοχρωμάτορα, ανιχνευτή και καταγραφικό (βλ. Εικόνα 3.4). Η πηγή είναι λυχνία πυράκτωσης. Τα δείγματα μπορεί να είναι αέρια, υγρά ή στερεά.

Το υγρό δείγμα τοποθετείται μεταξύ δυο κρυστάλλων NaCl για αυτό δεν χρησιμοποιείται το νερό ως διαλύτης. Επιπλέον το νερό δίνει πολλές ζώνες απορρόφησης.

Το στερεό δείγμα μπορεί α) να διαμορφωθεί σε παστίλια με ανάμειξη της ουσίας με άνυδρο KBr με αναλογία ουσία προς KBr ίση με 1 προς 100 β) να τεθεί σε παραφινικό υγρό ή γ) να διαλυθεί σε οργανικό διαλύτη και η μέτρηση γίνεται όπως στο υγρό δείγμα.

Τα αέρια απαιτούν ειδικές κυψελίδες μεγάλου μήκους.

Ο ανιχνευτής είναι η συσκευή όπου απορροφάται η ενέργεια των φωτονίων και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο εξαρτάται ποσοτικά από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και ακολούθως διοχετεύεται σε ένα όργανο καταγραφής. Από το όργανο καταγραφής λαμβάνονται διαγράμματα με τεταγμένη την επί της % διαπερατότητα του δείγματος και την τετμημένη τον κυματαριθμό σε εκατοστά εις την $^{-1}$. Παρουσιάζονται σε αυτό διάφορες ζώνες απορρόφησης οι οποίες χαρακτηρίζονται από τις βασικές παραμέτρους όπως θέσεις, πλάτος ημιζώνης και έκταση. Η παραπάνω παράμετροι εκτός από την θέση, εξαρτώνται από την ταχύτητα της σάρωσης και το πλάτος σχισμής του μονοχρωμάτορα. Η ακρίβεια των ποσοτικών μετρήσεων είναι από 5-10% και τα διαλύματα πρέπει να είναι πυκνά από 0,5-10% κ.β. για να προκύψουν μετρήσιμες απορροφήσεις.



Εικόνα 3.4 Διάγραμμα λειτουργίας FTIR

Για την παρούσα εργασία η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η κάτωθι :

1. Δημιουργία δειγμάτων KBr -σπιρουλίνας και KBr – CaCO₃ σε αναλογία 1%, 3%, 5%.
2. Λειοτρίβηση των δειγμάτων σε γουδί από αχάτι.
3. Συμπίεση σε πρέσα με παράλληλη δημιουργία κενού για την δημιουργία παστίλιας (βλ. Εικόνα 3.5)
4. Λήψη φάσματος καθαρού στερεού KBr για να οριστεί η γραμμή βάσης
5. Λήψη φάσματος καθαρού CaCO₃ και γίνεται ταυτοποίηση με την βοήθεια αντίστοιχου άτλαντα
6. Λήψη φάσματος δείγματος KBr- σπιρουλίνας και δείγματος KBr-CaCO₃



Εικόνα 3.5 Πειραματικά δείγματα προς ανάλυση FTIR

Η επαναληψιμότητα σε κάθε δείγμα γίνεται τρεις φορές.

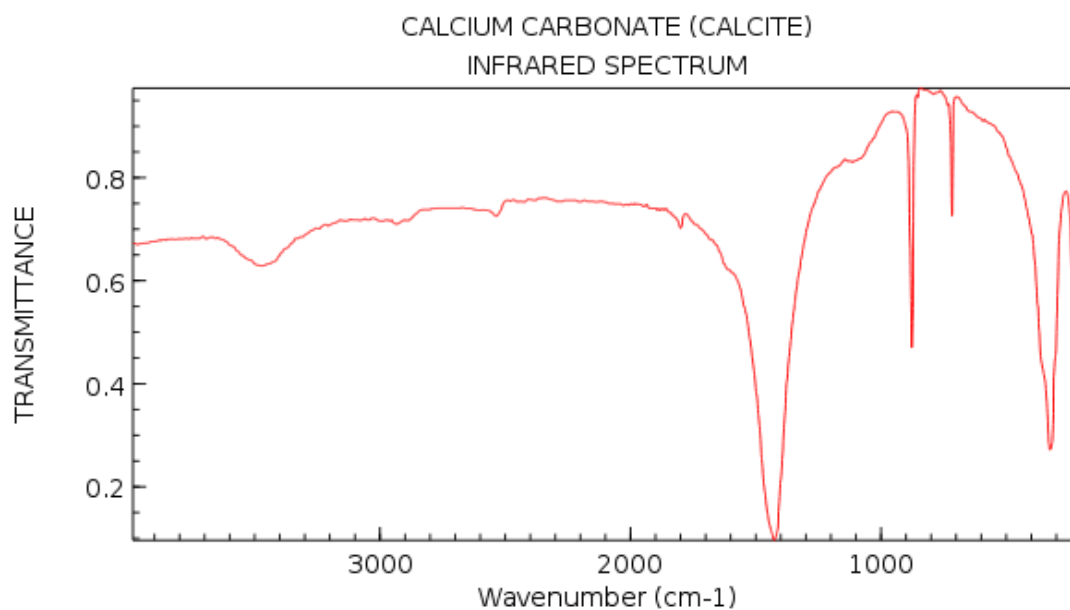
Η ποιοτική ανάλυση βασίζεται στην μελέτη των κυματαριθμών με την βοήθεια του άτλαντα και τους πίνακες με τις χαρακτηριστικές ομάδες. Η ποσοτική ανάλυση στηρίζεται στην μέτρηση του εμβαδού των κορυφών ή την μέτρηση της διαπερατότητας. Υπολογίζεται έτσι το ποσό του καθαρού CaCO_3 στο δείγμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ : ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τις δυο πειραματικές διαδικασίες. Οι μεθοδολογίες μέτρησης αναλύθηκαν παραπάνω.

4.1 Πειραματικά αποτελέσματα με την μέθοδο FTIR

Πριν γίνει παράθεση των πειραματικών αποτελεσμάτων με την μέθοδο FTIR είναι άξιο αναφοράς η ανάλυση των φασμάτων της σπιρουλίνας και του CaCO_3 μεμονωμένα ώστε να γίνει θεωρητικός χαρακτηρισμός των κορυφών των δυο αυτών ουσιών. Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα FTIR του CaCO_3 .



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Εικόνα 4.1 Φάσμα FTIR CaCO_3

Στον παρακάτω πίνακα γίνεται χαρακτηρισμός των κορυφών:

Πίνακας 4.1 Χαρακτηριστικές κορυφές CaCO₃ σε FTIR

| | |
|---|-----------|
| 1 | 2520 vw |
| 2 | 1795 vw |
| 3 | 1440 s.b. |
| 4 | 875 s.sp |
| 5 | 715 w |

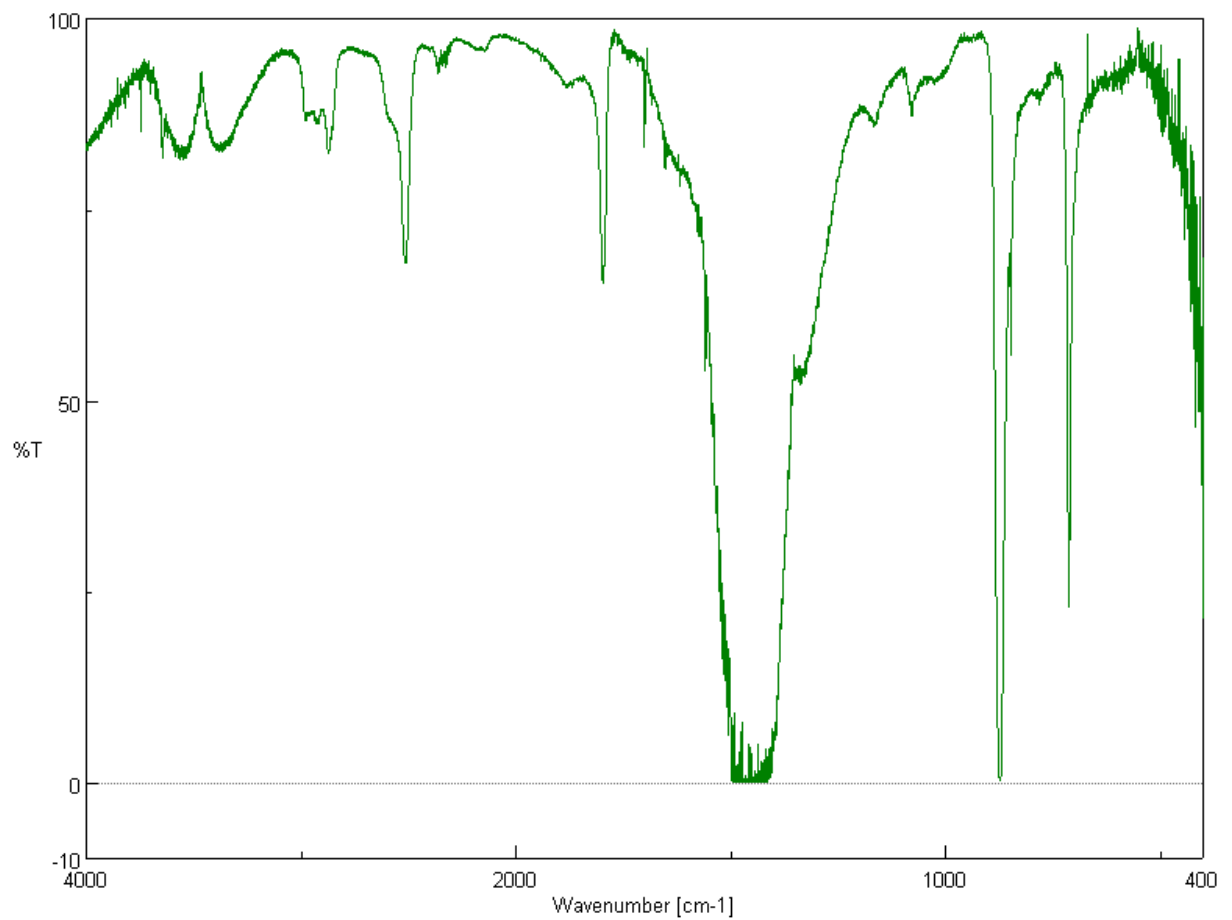
όπου s=strong, sp=sharp, w=weak, m=medium, vb=very board

Στην παρούσα διπλωματική εργασία ο κυματαριθμός ο οποίος εξετάστηκε είναι 875 cm⁻¹.

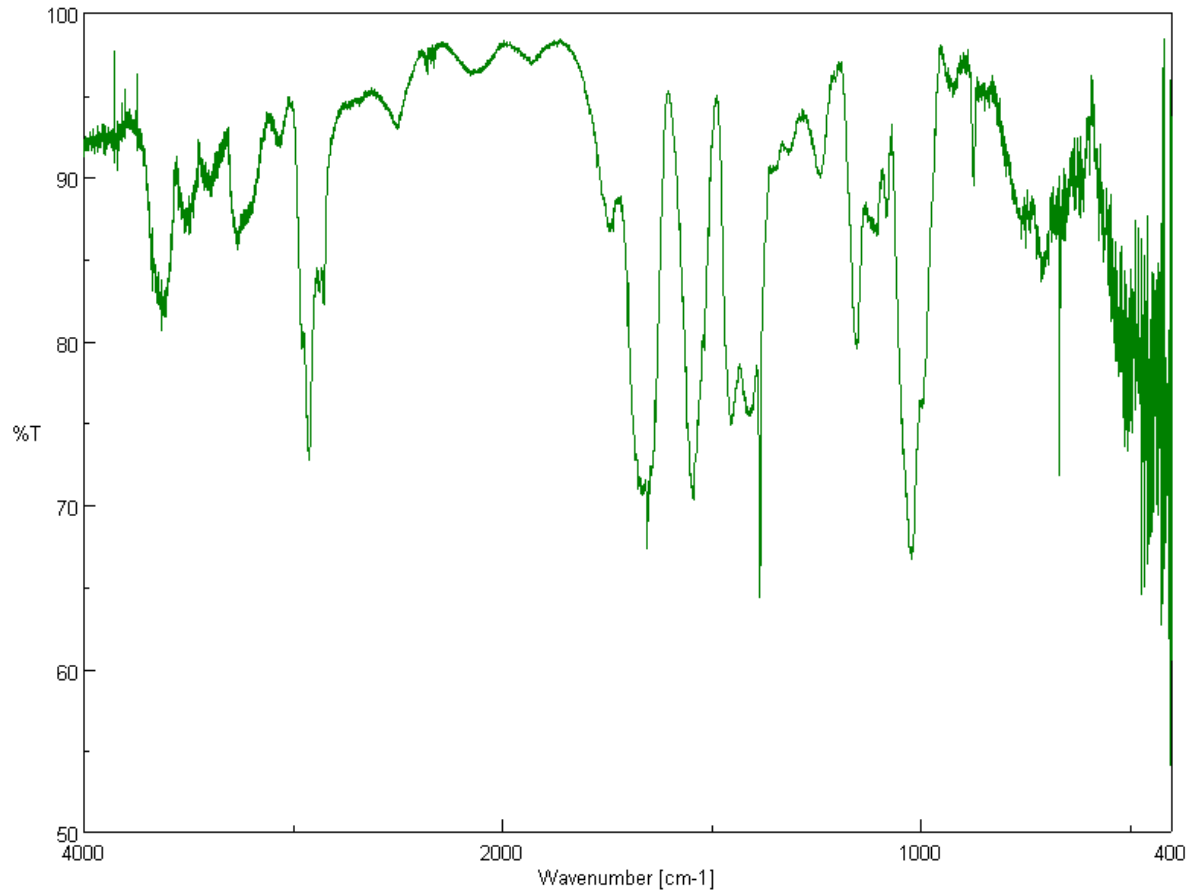
4.1.1 Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων FTIR

Παραπάνω αναφέρθηκε ότι η χαρακτηριστική κορυφή η οποία χρησιμοποιήθηκε για την διπλωματική εργασία είναι η 875 cm⁻¹. Επομένως χρησιμοποιώντας τον συγκεκριμένο κυματαριθμό θα μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση στα φάσματα της σπιρουλίνας για την περιεκτικότητα του CaCO₃ η οποία ενδέχεται να καθιζάνει σε αυτήν. Το μαθηματικό μοντέλο (της γραμμικής παρεμβολής) το οποίο χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση είναι το εξής: εντοπίζεται ο συγκεκριμένος κυματαριθμός ο οποίος εξετάζεται, στη συγκεκριμένη περίπτωση ο 875cm⁻¹, και για το φάσμα της σπιρουλίνας αλλά και για το φάσμα του CaCO₃, εντοπίζονται δυο ισαπέχουσες κορυφές γύρω από το συγκεκριμένο κυματαριθμό πχ 865cm⁻¹ και 885cm⁻¹, υπολογίζεται έτσι το ύψος της βύθισης στο συγκεκριμένο κυματαριθμό. Τέλος συγκρίνονται τα δύο ύψη βύθισης της σπιρουλίνας και του CaCO₃ υπολογίζεται το ποσοστό CaCO₃ μέσα στη σπιρουλίνα κατά βάρος.

A) για περιεκτικότητα 1% σπιρουλίνας σε μείγμα με KBr, όπως 1% CaCO₃ σε μείγμα KBr λαμβάνονται τα εξής φάσματα:



Εικόνα 4.2 Φάσμα 1% CaCO₃

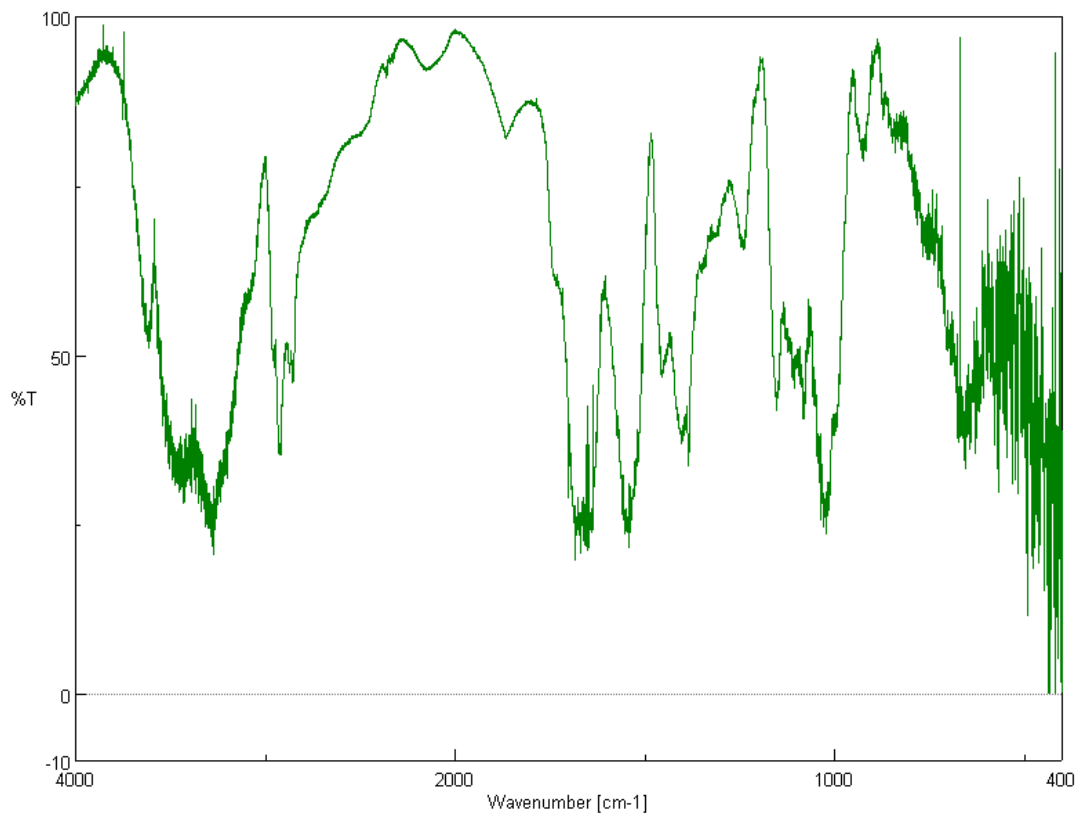


Εικόνα 4.3 Φάσμα 1% Σπιρουλίνα

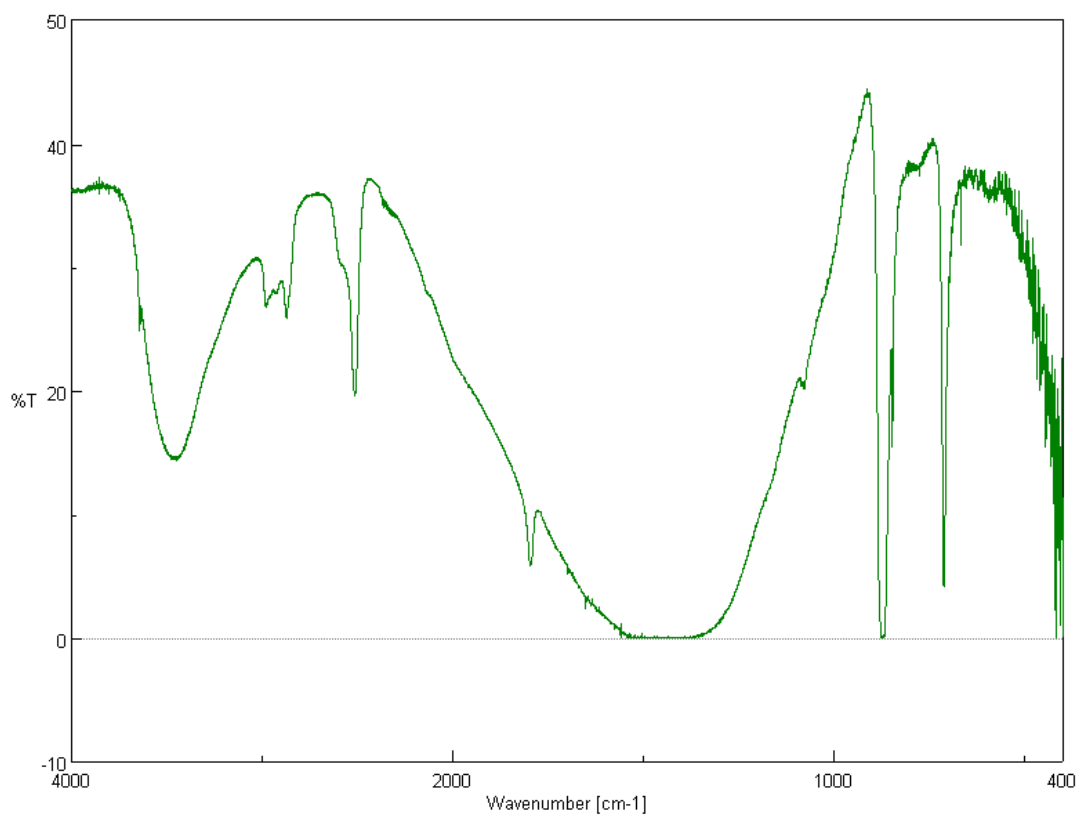
Από το παραπάνω φάσμα της σπιρουλίνας διακρίνεται μια κορυφή στον κυματαριθμό 875 cm^{-1} , η οποία δηλώνει την ύπαρξη CaCO_3 .

Από τα παραπάνω διαγράμματα υπολογίζεται μέσω του προαναφερθέντος μαθηματικού μοντέλου ότι το CaCO_3 βρίσκεται σε περιεκτικότητα 7.85% κατά βάρος.

Β) για περιεκτικότητα 3% σπιρουλίνας σε μείγμα KBr, όπως και 3% CaCO_3 σε μείγμα KBr, λαμβάνονται τα εξής φάσματα:



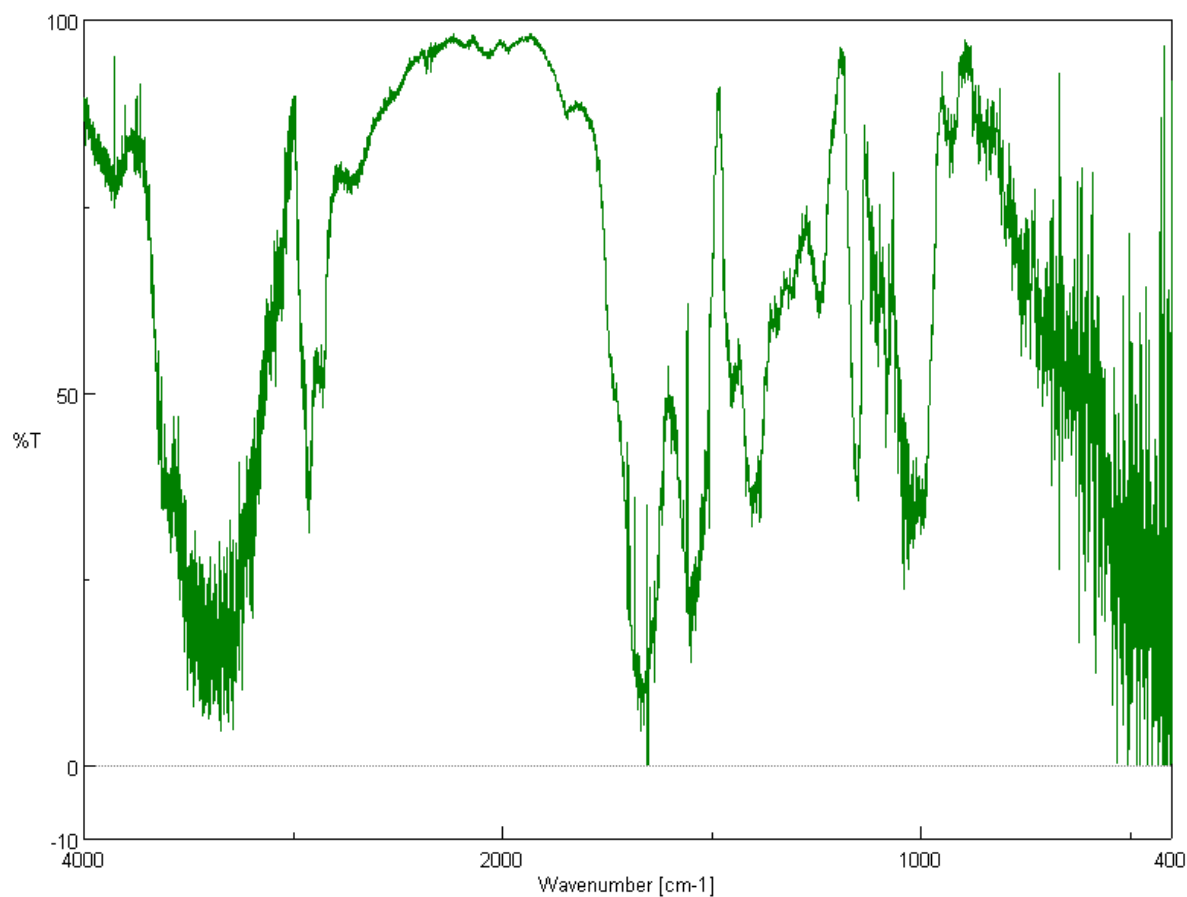
Εικόνα 4.4 Φάσμα 3% Σπιρουλίνα



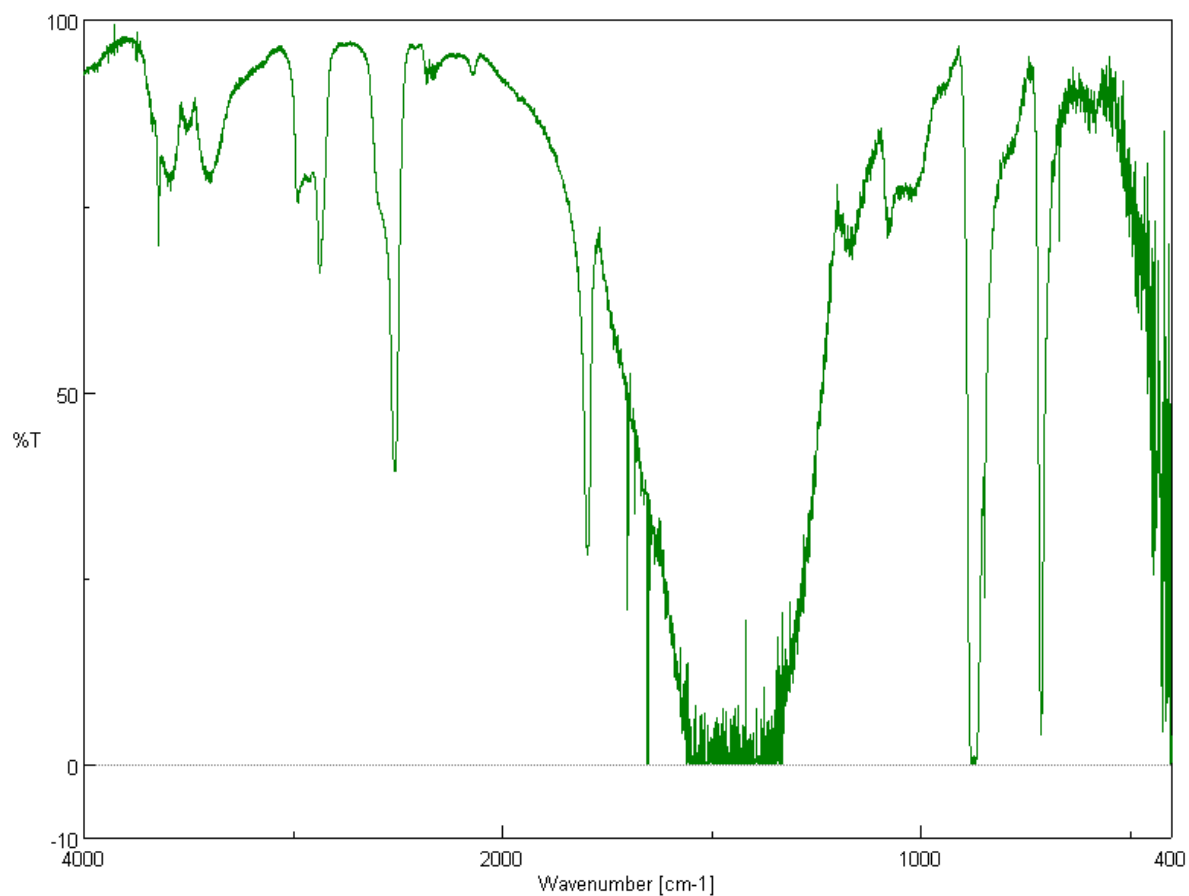
Εικόνα 4.5 Φάσμα 3% CaCO₃

Από τα παραπάνω φάσματα υπολογίζεται ότι η ύπαρξη CaCO_3 στο μείγμα σπιρουλίνας 3% είναι 8,24% κατά βάρος.

Γ) για περιεκτικότητα 5% σπιρουλίνας σε μείγμα KBr, όπως και 5% CaCO_3 σε μείγμα KBr, λαμβάνονται τα εξής φάσματα:



Εικόνα 4.6 Φάσμα 5% Σπιρουλίνα



Εικόνα 4.7 Φάσμα 5% CaCO_3

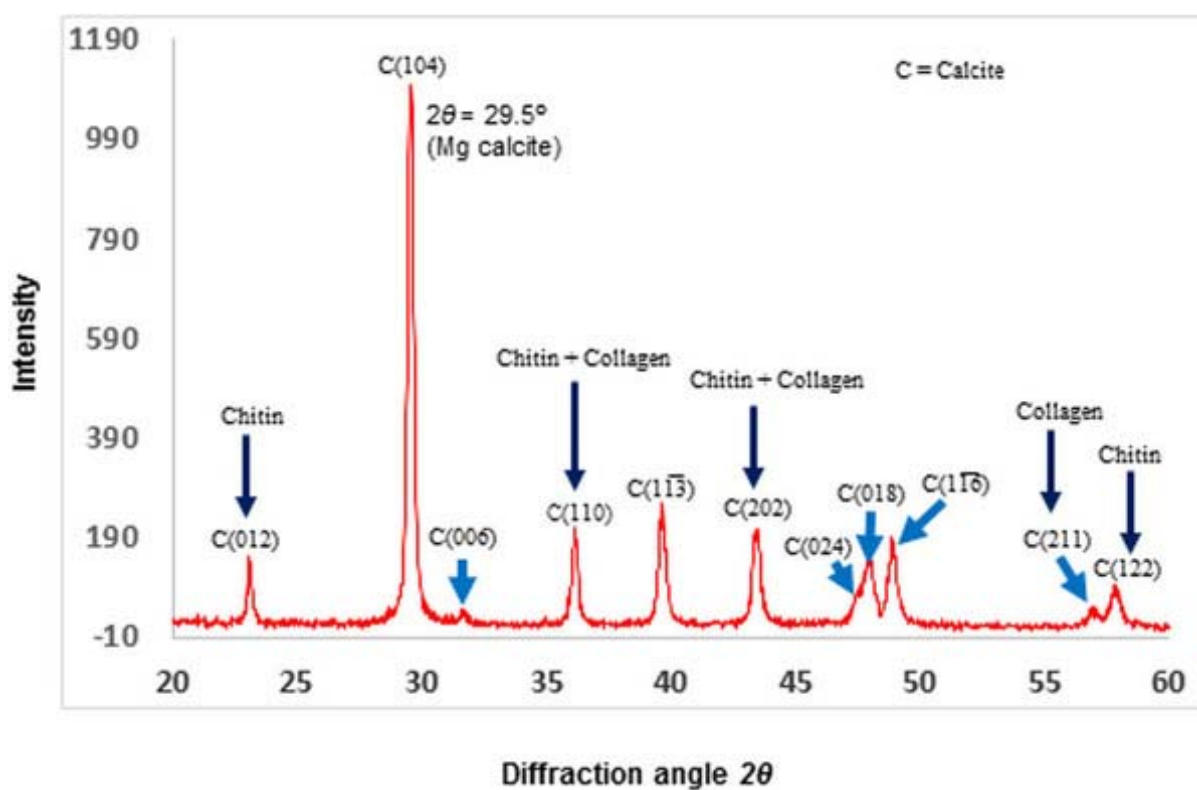
Από τα παραπάνω φάσματα υπολογίζεται ότι η ύπαρξη CaCO_3 στο μείγμα σπιρουλίνας 5% είναι 8,5% κατά βάρος.

Πίνακας 4.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας FTIR

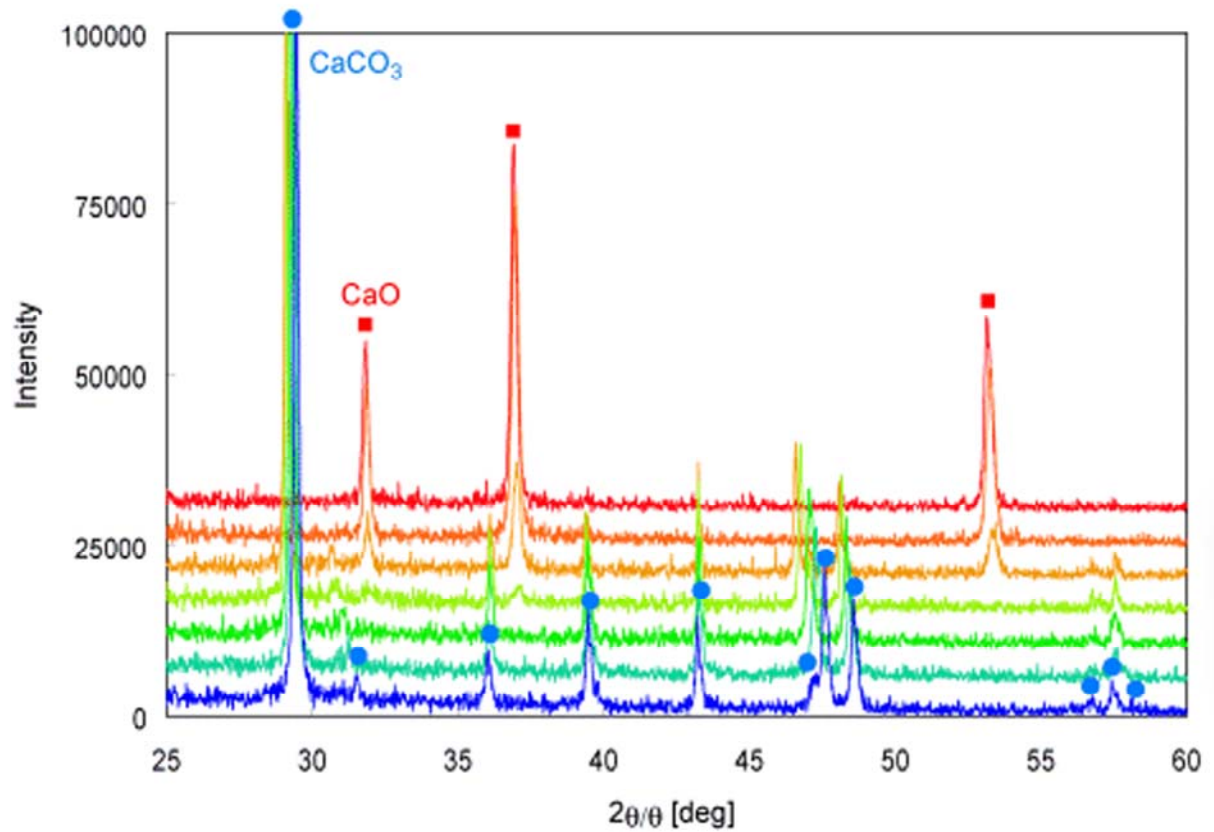
| Περιεκτικότητα Spirulina | Περιεκτικότητα CaCO_3 |
|--------------------------|--------------------------------|
| Spirulina 1% | 7,85% κ.β. |
| Spirulina 3% | 8,24% κ.β. |
| Spirulina 5% | 8,5% κ.β. |

4.1.2 Πειραματικά αποτελέσματα με την μέθοδο XRD

Αναλύοντας το CaCO_3 με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων Χ παρατηρείται ότι στο φάσμα του δίνεται μια χαρακτηριστική κορυφή σε γωνία περίθλασης $29,5^\circ$ το οποίο φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα.



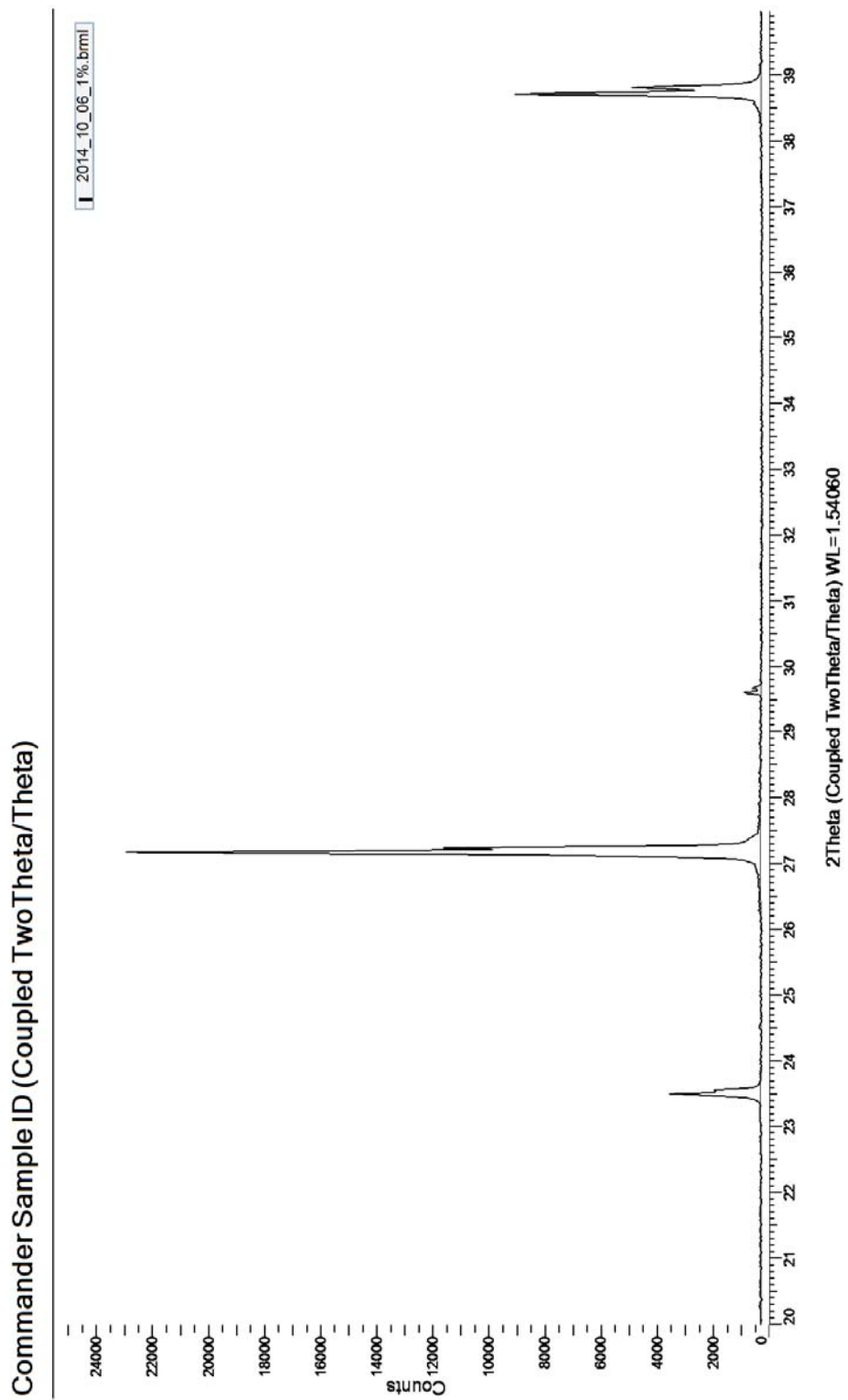
Εικόνα 4.8 Ακτινοδιάγραμμα CaCO_3 XRD



Εικόνα 4.9 Ακτινοδιάγραμμα CaCO_3 XRD

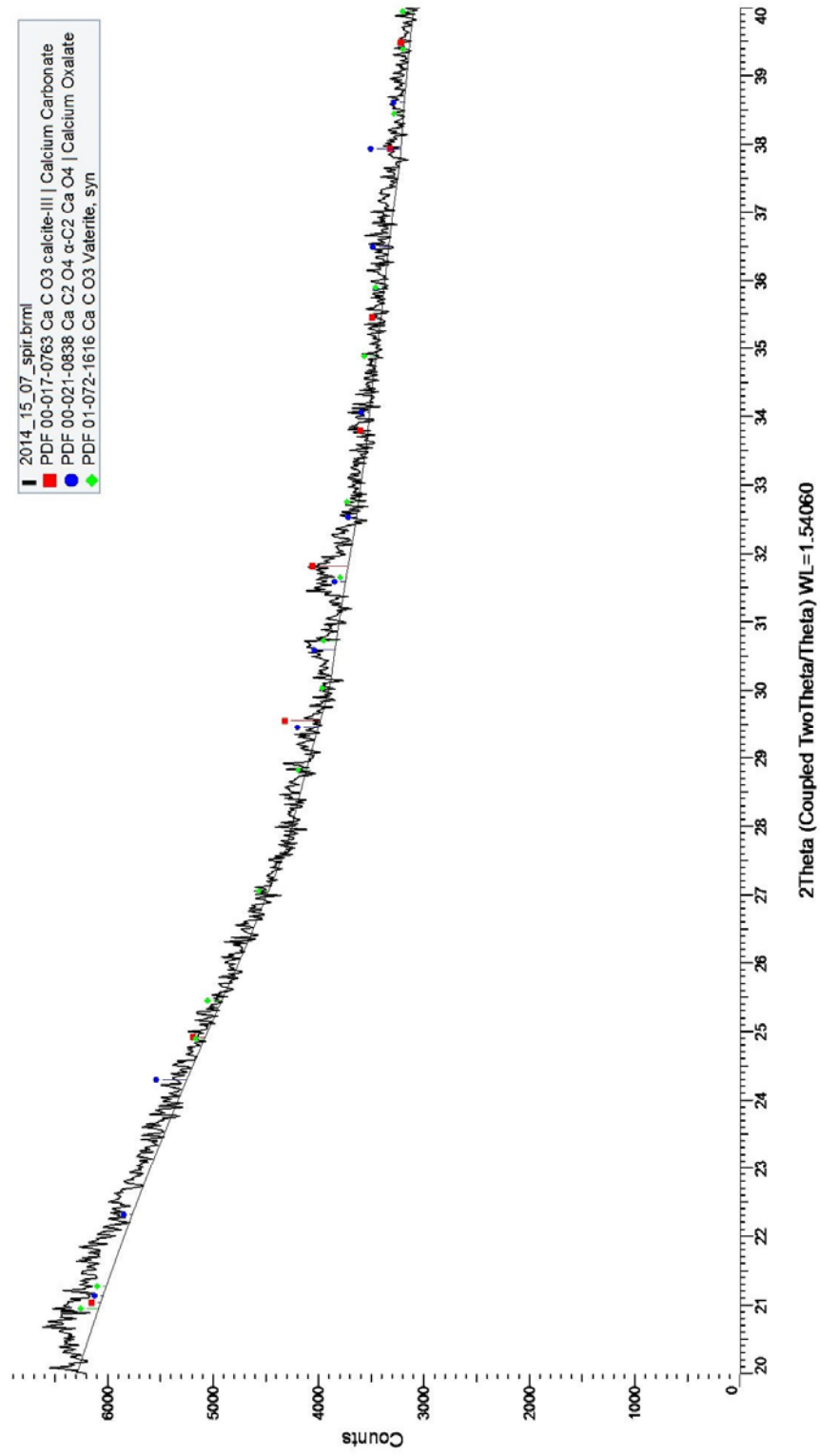
Αυτό σημαίνει ότι αν γίνει ανάλυση της σπιρουλίνας με περίθλαση ακτίνων X θα δώσει την ίδια χαρακτηριστική κορυφή σε περίπτωση που παράγεται CaCO_3 μέσω της φωτοσυνθετικής διαδικασίας της σπιρουλίνας.

Αναλύοντας την σπιρουλίνα με την παραπάνω μέθοδο λαμβάνονται τα εξής αποτελέσματα:



Εικόνα 4.10 Ακτινοδιάγραμμα σπρουλίνας

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Εικόνα 4.11 Ακτινοδιάγραμμα σπιρουλίνας

Από τα δυο παραπάνω ακτινοδιαγράμματα παρατηρείται ότι και στις δυο περιπτώσεις ανάλυσης της σπιρουλίνας με την μέθοδο XRD υπάρχει χαρακτηριστική κορυφή στην γωνία περίθλασης $29,5^\circ$, το οποίο αποδεικνύει την ύπαρξη παραγόμενου CaCO_3 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ: ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΚΑΘΕΣΤΩΣ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΜΠΟΡΙΑ ΡΥΠΩΝ

Με τις μέχρι στιγμής πληροφορίες από την παρούσα διπλωματική εργασία είναι κατανοητό ότι οι βιομηχανικές μονάδες θα έχουν όφελος από τις τεχνολογίες δέσμευσης CO₂. Δεν είναι μόνο η περιβαλλοντολογικές ωφέλειες αλλά συνάμα και οι οικονομικές ωφέλειες, τα λεγόμενα Carbon Credits.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), μέσω της Κοινοτικής Οδηγίας 2003/87/ΕΚ όπως αυτή τροποποιήθηκε από την Οδηγία 2009/29/ΕΚ, έχει θεσπίσει σύστημα εμπορίας των δικαιωμάτων εκπομπής αερίων θερμοκηπίου προκειμένου να επιτευχθεί η μείωσή τους στην Κοινότητα με οικονομικά αποδοτικό τρόπο. Με τη βοήθεια του συστήματος αυτού, η Κοινότητα και τα κράτη μέλη της επιδιώκουν την εκ μέρους τους τήρηση των οικείων υποχρεώσεων περιορισμού των εκπομπών αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, τις οποίες ανέλαβαν στο πλαίσιο του Πρωτοκόλλου του Κιότο. Οι εγκαταστάσεις που δραστηριοποιούνται στους τομείς της ενέργειας, της παραγωγής και μεταποίησης των σιδηρούχων μεταλλευμάτων, της εξορυκτικής βιομηχανίας και της παραγωγής χαρτιού και χαρτονιού υπόκεινται υποχρεωτικά στο εν λόγω σύστημα ανταλλαγής δικαιωμάτων.

Σύμφωνα με το κοινοτικό σύστημα εμπορίας, τα δικαιώματα εκπομπών κατανέμονται από κάθε Κράτος-Μέλος στις εγκαταστάσεις που υπάγονται στο σύστημα. Τα δικαιώματα αυτά μπορούν να μεταβιβάζονται και οι επιχειρήσεις μπορούν να τα χρησιμοποιήσουν για εκπλήρωση μέρους των υποχρεώσεών τους για μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Οι επιχειρήσεις από την πλευρά τους έχουν την δυνατότητα πώλησης ή αγοράς δικαιωμάτων εκπομπών ελεύθερα στην αγορά μέσω των χρηματιστηρίων ρύπων, μέσω τραπεζικών και χρηματιστηριακών οίκων είτε μέσω απευθείας συναλλαγών με άλλες επιχειρήσεις. Η τιμή του δικαιώματος διαμορφώνεται σε συνάρτηση με την προσφορά και ζήτηση.

Συμφώνα με τα παραπάνω είναι συμφέρουσα για μια βαριά βιομηχανία η εγκατάσταση φωτοβιοαντιδραστήρων είτε εσωτερικά της βιομηχανίας είτε εξωτερικά με αποτέλεσμα την μείωση των ρύπων CO₂.

Μια νέα χρηματιστηριακή αγορά αναδύθηκε μετά την ενεργοποίηση του Πρωτοκόλλου του Κιότο, στις 16 Φεβρουαρίου 2005, είναι το χρηματιστήριο των ρύπων. Πρόκειται για μια αγορά με μεγάλο ενδιαφέρον, όπου χώρες και βιομηχανικές εγκαταστάσεις που ρυπαίνουν λιγότερο από τα επιτρεπτά όρια μπορούν πλέον να πωλούν τα περιθώρια τους σε άλλες - που ξεπερνούν τα όρια των επιτρεπόμενων ρύπων. Με τον ίδιο τρόπο, όσοι ρυπαίνουν μπορούν αντί προστίμου, με πολύ λιγότερα χρήματα, να αγοράζουν «δικαιώματα στη ρύπανση» στο διεθνές Χρηματιστήριο Ρύπων.

Το Χρηματιστήριο Ρύπων στην Ευρωπαϊκή Ένωση εγκαινιάστηκε την 1η Ιανουαρίου του 2005 και υπολογίζεται ότι ο ετήσιος όγκος συναλλαγών του θα φθάσει τα 10 δισεκατομμύρια ευρώ, ενώ τα επόμενα χρόνια αναμένεται να αυξηθεί ραγδαία. Από τον περασμένο Ιανουάριο χιλιάδες βιομηχανίες αγόρασαν και πούλησαν δικαιώματα ρύπανσης. Στο Χρηματιστήριο Ρύπων το διαπραγματευτικό προϊόν είναι η μονάδα ρύπου ισοδύναμη ενός τόνου CO₂. Η τιμή του επιπλέον από τα επιτρεπτά όρια τόνου CO₂ κυμαίνεται σήμερα στα 14 ευρώ, παρατηρείται μια πτώση στην τιμή αυτή λόγω της παγκόσμιας οικονομικής κρίσης. Το πρόστιμο από το 2005 μέχρι το 2007 ήταν 40 ευρώ ανά υπερβάλλοντα τόνο και από το 2008 είναι 100 ευρώ.

Στην οδηγία αυτή επεξηγούνται βασικοί όροι για το εμπόριο ρύπων:

- Δικαίωμα (tn CO₂eq). «Επιτρεπόμενη άδεια» εκπομπών ενός τόνου ισοδύναμου διοξειδίου του άνθρακα κατά τη διάρκεια καθορισμένης περιόδου το οποίο ισχύει μόνο για τους σκοπούς της τήρησης των απαιτήσεων της συγκεκριμένης οδηγίας και το οποίο μπορεί να μεταβιβάζεται όπως ορίζεται σε αυτή.
- Πρόστιμο (€). Χρηματικό ποσό που θα καταβάλει κάθε φορέας εκμετάλλευσης για κάθε τόνο εκπομπών ισοδύναμου διοξειδίου του

άνθρακα, ο οποίος υπερβαίνει την προκαθορισμένη ποσότητα δικαιωμάτων κατά τη διάρκεια του προηγούμενου έτους. Η καταβολή του προστίμου δεν απαλλάσσει τον φορέα από την υποχρέωση να παραδώσει, κατά την επιστροφή δικαιωμάτων για το επόμενο ημερολογιακό έτος, δικαιώματα για ποσότητες εκπομπών ίσες με τις καθ' υπέρβαση εκπομπές.

- Εκπομπές. Απελευθέρωση αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα από πηγές μιας εγκατάστασης.
- Αέρια του θερμοκηπίου. Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), μεθάνιο (CH₄), υποξείδιο του αζώτου (N₂O), υδροφθοράνθρακες (HFCs), υπερφθοράνθρακες (PFCs), εξαφθοριούχο θείο (SF₆).
- Εγκατάσταση. Σταθερή τεχνική μονάδα όπου διεξάγονται μία ή περισσότερες δραστηριότητες και οποιεσδήποτε άλλες συσχετιζόμενες τεχνικώς με αυτές στο συγκεκριμένο τόπο και θα μπορούσαν να έχουν επιπτώσεις στις εκπομπές και τη ρύπανση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) το οποίο είναι επιβλαβές για το περιβάλλον κυρίως λόγω της ποσότητας του στην ατμόσφαιρα μπορεί να δεσμευτεί αξιοποιώντας την Σπιρουλίνα και ταυτόχρονα να υπάρξει παραγωγή CaCO₃. Επίσης μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας το CaCO₃ ως πρώτη ύλη παραγωγή τσιμέντου χαμηλού αποτυπώματος CO₂.

Όλες οι παραπάνω μελέτες και εφαρμογές δείχνουν ότι αυτό είναι εφικτό και συνάμα αποδοτικό. Το ερώτημα που τίθεται σε αυτό το σημείο είναι εάν υπάρχει η θέληση για τις καινοτομίες αυτές διότι η τεχνολογία ήδη υφίσταται.

Με λιγότερες εκπομπές CO₂ από τις βιομηχανικές μονάδες θα επιτευχθεί μείωση, όχι εξάλειψη, των επιβλαβών επιπτώσεων του φαινομένου του θερμοκηπίου. Ήδη είναι γνωστό ότι οι πάγοι στην Ανταρκτική αρχίζουν και λιώνουν, η στάθμη της θάλασσας αρχίζει και ανεβαίνει, που σημαίνει ότι σιγά σιγά οι παραθαλάσσιες περιοχές θα αρχίσουν να αφανίζονται.

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου δεν έχει πια μόνο περιβαλλοντολογικές διαστάσεις αλλά και κοινωνικές διαστάσεις. Το γεγονός ότι τα καιρικά φαινόμενα έχουν αρχίσει να γίνονται απειλητικά για τον άνθρωπο μόνο αδιάφορη δεν μπορεί να αφήσει την κοινή γνώμη.

Τι μπορεί να συνδέει όμως όλα τα παραπάνω με την θέληση για αλλαγή στις τεχνολογίες οι οποίες είναι επιβλαβείς για το περιβάλλον;

Στο πέμπτο κεφάλαιο έγινε μια γενική αναφορά γύρω από την εμπορία ρύπων, επισημάνθηκε η δημιουργία ενός ολόκληρου χρηματιστηρίου γύρω από τα Carbon Credits. Μια μονάδα η οποία έχει λιγότερες από το επιτρεπτό εκπομπές CO₂ μπορεί να πουλάει δικαιώματα CO₂ και μια μονάδα η οποία έχει περισσότερο από το επιτρεπτό εκπομπές CO₂ μπορεί να αγοράζει δικαιώματα CO₂. Επομένως είναι κατανοητό ότι και οι δυο βιομηχανικές μονάδες επωφελούνται. Ειδικότερα η

μονάδα με τις περισσότερες από τις επιτρεπόμενες εκπομπές CO₂ επωφελείται διότι ενώ θα συνεχίζει την ίδια ρυπογόνο διαδικασία, αγοράζοντας δικαιώματα θα πληρώνει λιγότερο από όσα πληρώνει το πρόστιμο που θα της επιβαλλόταν.

Σύμφωνα με τα παραπάνω καταλαβαίνει κανείς ότι αν όλες οι βιομηχανικές μονάδες ήταν φιλικές προς το περιβάλλον όλο αυτό το χρηματιστήριο εμπορίας ρύπων δεν θα υπήρχε.

Άρα υπάρχει η θέληση για την εφαρμογή καινούργιων τεχνολογιών δέσμευσης CO₂ ή θα ισχύσει η φράση «ναι μεν, αλλά... ο σκοπός αγιάζει τα μέσα».

Βιβλιογραφία

1. Cement Hellenic . 2014. *Cement Hellenic* . [ONLINE] Available at: <http://www.hcia.gr/>. [Προσπελάστηκε 10 Οκτωβρίου 2014].
2. Παραγωγική διαδικασία . 2014. Παραγωγική διαδικασία . [ONLINE] Available at: <http://www.hcia.gr/el/cement-concrete/cement/productive-process/>. [Προσπελάστηκε 12 Οκτωβρίου 2014].
3. AR4 SYR Synthesis Report Annexes - Glossary E-I . 2014. AR4 SYR Synthesis Report Annexes - Glossary E-I . [ONLINE] Available at: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/syr/en/annexessglossary-e-i.html. [Προσπελάστηκε 15 Οκτωβρίου 2014].
4. FAQ 1.3 - AR4 WGI Chapter 1: Historical Overview of Climate Change Science. 2014. FAQ 1.3 - AR4 WGI Chapter 1: Historical Overview of Climate Change Science. [ONLINE] Available at: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/faq-1-3.html. [Προσπελάστηκε 20 Οκτωβρίου 2014].
5. Water Cycle - NASA Science. 2014. Water Cycle - NASA Science. [ONLINE] Available at: <http://science.nasa.gov/earth-science/oceanography/ocean-earth-system/ocean-water-cycle/>. [Προσπελάστηκε 20 Οκτωβρίου 2014].
6. ΥΠΕΚΑ. Κλιματική Αλλαγή .2014 . [ONLINE] Available at: <http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=226&language=el-GR>. [Προσπελάστηκε 21 Οκτωβρίου 2014].
7. IPCC Working Group I. 2014. IPCC Working Group I. [ONLINE] Available at: <http://www.climatechange2013.org/report/full-report/>. [Προσπελάστηκε 26 Οκτωβρίου 2014].
8. ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΤΟΥ ΚΥΟΤΟ . 2014. ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΤΟΥ ΚΥΟΤΟ . [ONLINE] Available at: <http://www.ypeka.gr/?tabid=443>. [Προσπελάστηκε 26 Οκτωβρίου 2014].
9. Εκπομπές . 2014. Εκπομπές . [ONLINE] Available at: <http://www.hcia.gr/el/growth/environment/emissions-of-pollutants/>. [Προσπελάστηκε 2 Νοεμβρίου 2014].
10. Εναλλακτικά καύσιμα . 2014. Εναλλακτικά καύσιμα . [ONLINE] Available at: <http://www.hcia.gr/el/growth/environment/alternative-fuels/>. [Προσπελάστηκε 2 Νοεμβρίου 2014].
11. ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ NER 300 . 2014. ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ NER 300 . [ONLINE] Available at: <http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=613&language=el-GR>. [Προσπελάστηκε 6 Νοεμβρίου 2014].
12. Cultivation of Algae - Photobioreactor - Oilgae - Oil from Algae. 2014. *Cultivation of Algae - Photobioreactor - Oilgae - Oil from Algae*. [ONLINE] Available at: <http://www.oilgae.com/algae/cult/pbr/pbr.html>. [Προσπελάστηκε 10 Νοεμβρίου 2014].
13. Photobioreactor. 2014. *Photobioreactor*. [ONLINE] Available at: <http://www.et.byu.edu/~wanderto/homealgaproject/Photobioreactor.html>. [Προσπελάστηκε 10 Νοεμβρίου 2014].

14. Cyanobacterial calcification, carbon dioxide concentrating mechanisms, and Proterozoic–Cambrian changes in atmospheric composition - RIDING - 2006 - Geobiology - Wiley Online Library. [ONLINE] Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1472-4669.2006.00087.x/abstract>. [Προσπελάστηκε 10 Νοεμβρίου 2014].
15. Air-Lift Bioreactors for Algal Growth on Flue Gas: Mathematical Modeling and Pilot-Plant Studies . 2014 . [ONLINE] Available at: <http://metamind.us/members/s/stevemoyer/0/IECR.pdf>. [Προσπελάστηκε 12 Νοεμβρίου 2014].
16. IGV: Your partner in food technology and biotechnology. [ONLINE] Available at: <http://www.igv-gmbh.de/en/home/>. [Προσπελάστηκε 12 Νοεμβρίου 2014].
17. Design tool and guidelines for outdoor photobioreactors [eScholarship]. 2014. [ONLINE] Available at: <http://escholarship.org/uc/item/1m41651t#page-2>. [Προσπελάστηκε 15 Νοεμβρίου 2014].
18. Algae Cultivation - Photobioreactor Types - Oilgae - Oil from Algae. 2014. Algae Cultivation - Photobioreactor Types - Oilgae - Oil from Algae. [ONLINE] Available at: <http://www.oilgae.com/algae/cult/pbr/typ/typ.html>. [Προσπελάστηκε 20 Νοεμβρίου 2014].
19. Algae description and types. 2014. Algae description and types. [ONLINE] Available at: <http://www.lenntech.com/eutrophication-water-bodies/algae.htm>. [Προσπελάστηκε 21 Νοεμβρίου 2014].
20. Welcome to Calera. 2014. Welcome to Calera. [ONLINE] Available at: <http://www.calera.com/>. [Προσπελάστηκε 23 Νοεμβρίου 2014].
21. Carbon Dioxide Sequestration Potential of Calcifying Cyanobacteria. 2014. . [ONLINE] Available at: <https://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/05/carbon-seq/Poster%20157.pdf>. [Προσπελάστηκε 23 Νοεμβρίου 2014].
22. Minerals | Free Full-Text | Cyanobacteria as Biocatalysts for Carbonate Mineralization | HTML. 2014. Minerals | Free Full-Text | Cyanobacteria as Biocatalysts for Carbonate Mineralization | HTML. [ONLINE] Available at: <http://www.mdpi.com/2075-163X/2/4/338/htm>. [Προσπελάστηκε 28 Νοεμβρίου 2014].
23. Εγκαταστάσεις/Facilities. 2014. Εγκαταστάσεις/Facilities. [ONLINE] Available at: <http://www.hellenic-biospirulina.com/egkatastaseis/egkatastaseis.html>. [Προσπελάστηκε 3 Δεκεμβρίου 2014].
24. Fourier Transform Infrared FT-IR Spectroscopic Analysis of Spirulina | Pugazhendy | International Journal of Pharmaceutical & Biological Archive. 2014. [ONLINE] Available at: <http://www.ijpba.info/ijpba/index.php/ijpba/article/view/786/536>. [Προσπελάστηκε 4 Δεκεμβρίου 2014].
25. Spirulina Platensis Arthrospira: Physiology, Cell-Biology And Biotechnology - Google. 2014. [ONLINE] Available at:

- [http://www.google.gr/books?hl=el&lr=&id=IKaKEqo6pB8C&oi=fnd&pg=PA43&dq=bi-
ochemical+analysis+spirulina&ots=zzmaw319h_&sig=jaMmvG-
TEPUvV6tUXj2WNqaZCFQ&redir_esc=y#v=onepage&q=biological%20analysis%20
spirulina&f=false](http://www.google.gr/books?hl=el&lr=&id=IKaKEqo6pB8C&oi=fnd&pg=PA43&dq=bi-
ochemical+analysis+spirulina&ots=zzmaw319h_&sig=jaMmvG-
TEPUvV6tUXj2WNqaZCFQ&redir_esc=y#v=onepage&q=biological%20analysis%20
spirulina&f=false). [Προσπελάστηκε 13 Δεκεμβρίου 2014].
26. Algae and Aquatic Biomass for A Sustainable Production of 2nd Generation Biofuels 2014. . [ONLINE] Available at:
http://www.aquafuels.eu/attachments/079_D%201.5%20Report%20on%20biofuel%20production.pdf. [Προσπελάστηκε 13 Δεκεμβρίου 2014].
 27. 2014. Marine Algae Extracts: Processes, Products, and Applications, 2 Volume Set. 1 Edition. Wiley-VCH.
 28. Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review . 2014. [ONLINE] Available at:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092585740900113X>. [Προσπελάστηκε 20 Δεκεμβρίου 2014].
 29. Καλύτερο τοτσιμέντο των Ρωμαίων - science - Τεχνολογία – Πλανήτης - Το Βήμα Online. 2014. [ONLINE] Available at: <http://www.tovima.gr/science/technology-planet/article/?aid=516467>. [Προσπελάστηκε 20 Δεκεμβρίου 2014].
 30. Μελέτη επένδυσης ειδικής τεχνολογίας βιοαντιδραστήρων άλγης για τη δέσμευση του CO2 για τηντσιμεντοβιομηχανία Τιτάν. 2014. [ONLINE] Available at:
<http://dspace.lib.ntua.gr/handle/123456789/3110>. [Προσπελάστηκε 28 Δεκεμβρίου 2014].
 31. Διερεύνηση εναλλακτικών μεθόδων παραγωγής βιοκαυσίμων από μικροάλγη. 2015. [ONLINE] Available at: <http://dspace.lib.ntua.gr/handle/123456789/5975>. [Προσπελάστηκε 3 Ιανουαρίου 2015].
 32. Capturing and recycling CO2 with microalgae: the new pilot and promising project of Italcementi Group to produce a greener cement- Italcementi Group. 2015. -[ONLINE] Availableat:<http://www.italcementigroup.com/ENG/Media+and+Communication/News/Sustainability/20120529.htm>. [Προσπελάστηκε 3 Ιανουαρίου 2015].
 33. Microalgae As A Raw Material For Biofuels Production. 2015 . [ONLINE] Available at: <http://www.smccd.edu/accounts/case/biol690/ref/biofuel.pdf>. [Προσπελάστηκε 16 Ιανουαρίου 2015].
 34. An Overview of Biocement Production from Microalgae | Ariyanti | International Journal of Science and Engineering. 2015. [ONLINE] Available at:
<http://ejournal.undip.ac.id/index.php/ijse/article/view/1265/1049>. [Προσπελάστηκε 18 Ιανουαρίου 2015].
 35. Η περιβαλλοντική επίδραση τουτσιμέντου και των προϊόντων του. 2015. [ONLINE] Available at: <http://dspace.lib.ntua.gr/handle/123456789/3940>. [Προσπελάστηκε 18 Ιανουαρίου 2015].
 36. Διερεύνηση των οικολογικών ιδιοτήτων του σκυροδέματος. 2015. [ONLINE] Available at: <http://dspace.lib.ntua.gr/handle/123456789/7508>. [Προσπελάστηκε 20 Ιανουαρίου 2015].
 37. Project Summary. 2015. Project Summary. [ONLINE] Available at: <http://eco-cement.eu/project-summary.html>. [Προσπελάστηκε 25 Ιανουαρίου 2015].

38. Παράγουν βιοκαύσιμα από μικροφύκη | Διεθνής Οικονομία | Η ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗ.
2015. [ONLINE] Available at:
<http://www.kathimerini.gr/458381/article/oikonomia/die8nhs-oikonomia/paragoun-viokaysima-aro-mikrofykh>. [Προσπελάστηκε 30 Ιανουαρίου 2015].