

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας Ι: Τομέας Χημικών Επιστημών
Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας



Διπλωματική Εργασία

**«Μελέτη συστήματος φυσικοχημικής και ενζυμικής
συγκράτησης CO₂»**

Καματερού Κωνσταντίνα

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Κωνσταντίνα Κόλλια

ΙΟΥΛΙΟΣ, 2024

Στις φίλες μου Ιωάννα και Βασιλική

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και αποτελεί έναν όμορφο επίλογο στα χρόνια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο. Έπειτα από αμέτρητες όμορφες στιγμές, αλλά και πολλές δυσκολίες, διάβασμα και αγωνία κλείνει για μένα αυτός ο κύκλος μέσω αυτής της εργασίας πάνω σε ένα επίκαιρο θέμα που καλείται να αντιμετωπίσει ένας σύγχρονος μηχανικός.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτριά μου κα Κόλλια Κωνσταντίνα που με εμπιστεύτηκε και μου ανέθεσε ένα τόσο ενδιαφέρον και σύγχρονο θέμα το οποίο μου έδωσε τη δυνατότητα να διευρύνω τις γνώσεις μου σχετικά με τις περιβαλλοντικές προκλήσεις και τις σύγχρονες μεθόδους αντιμετώπισής τους.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τη Δήμητρα Μπαγάκη, μέλος του ερευνητικού προσωπικού του εργαστηρίου, η οποία μου παρείχε πολύτιμες συμβουλές και καθοδήγηση σχετικά με τις πειραματικές μετρήσεις και τη συγγραφή της εργασίας και ήταν διαθέσιμη για οτιδήποτε χρειάστηκα στην πορεία αυτή. Η Δήμητρα ήταν πρόθυμη να λύσει οποιοδήποτε ζήτημα προέκυπτε άμεσα, να μου δώσει κίνητρο στις δύσκολες στιγμές και να με ενθαρρύνει σε προσωπικό και ακαδημαϊκό επίπεδο. Νιώθω πολύ τυχερή που τη γνώρισα και είχα την ευκαιρία να συνεργαστώ μαζί της.

Ακόμη, ευχαριστώ θερμά τις δρ. Σοφία Μάη και δρ. Έλλη Μαρία Μπαραμπούτη για την πολύτιμη καθοδήγηση τους καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων και της συγγραφής μέσω χρήσιμων συμβουλών και οργάνωσης των ζητημάτων που προέκυψαν. Δε θα μπορούσα να παραλείψω και όλα τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου που καθημερινά φρόντιζαν για την ομαλή λειτουργία του και τη διατήρηση ενός ευχάριστου κλίματος συνεργασίας, όπως τον Διογένη Χριστιανίδη που ανέλαβε να μου μάθει εξ αρχής τον τρόπο λειτουργίας του εργαστηρίου και τον Φώτη Χατζημαλιάκα που ήταν εκεί για κάθε απορία μου.

Από τον προσωπικό μου κύκλο θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για τις φίλες μου Βασιλική και Ιωάννα (ίσως και το πολυτιμότερο δώρο που μου πρόσφερε η σχολή) χωρίς τη στήριξη των οποίων δε θα βρισκόμουν εδώ που είμαι σήμερα. Τους γονείς μου Βαγγέλη και Νίκη που παρόλες τις δυσκολίες ήταν πάντα εκεί για μένα έως το τέλος. Και φυσικά τον Στέλιο για την αμέριστη στήριξη, αγάπη και υπομονή του.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, ο πλανήτης αντιμετωπίζει σημαντικές προκλήσεις περιβαλλοντικής υποβάθμισης λόγω των ανεξέλεγκτων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) που οφείλονται κυρίως στη βιομηχανία και την αστικοποίηση. Η περίσσεια εκπομπή των αερίων του θερμοκηπίου που οφείλεται κυρίως σε ανθρώπινες δραστηριότητες, έχει οδηγήσει στην αύξηση της θερμοκρασίας της Γης κατά περίπου 1°C από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα συμβάλλοντας έτσι αρνητικά στην κλιματική αλλαγή. Αυτή με τη σειρά της προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις όπως η οξίνιση των ωκεανών, η ερημοποίηση, η άνοδος της στάθμης της θάλασσας και οι διαταραχές των οικοσυστημάτων. Ενέχει ακόμη κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, τη γεωργία και την επισιτιστική ασφάλεια. Οι παγκόσμιες εκπομπές CO₂ που οφείλονται στις ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν αυξηθεί πάνω από 400% από το 1950 και η υψηλή συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα προβλέπεται ότι θα αυξάνεται συνεχώς, εάν το πρόβλημα των εκπομπών του CO₂ δεν αντιμετωπιστεί έγκαιρα και αποτελεσματικά.

Σύμφωνα με τη συμφωνία του Παρισιού του 2015, η άνοδος της θερμοκρασίας της Γης θα πρέπει να περιοριστεί κάτω από τους 2°C μέχρι το 2030. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο στόχος, πρέπει να δεσμεύονται και να αποθηκεύονται εκατοντάδες τόνοι CO₂ ετησίως, επομένως, διάφορες τεχνικές για τη δέσμευση του CO₂ όπως η προσρόφηση, η απορρόφηση και ο διαχωρισμός με μεμβράνες έχουν προταθεί και δοκιμαστεί στη βιβλιογραφία. Η δέσμευση του CO₂ με το ένζυμο καρβονική ανυδράση (CA) αποτελεί επίσης μια τεχνολογία δέσμευσης που μελετάται τα τελευταία 20 χρόνια ωστόσο υπάρχουν ακόμη πολλά περιθώρια στην έρευνα και τη βελτιστοποίησή της.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε μια φυσικοχημική μέθοδος για τη δέσμευση του CO₂ η οποία περιγράφεται από τον μηχανισμό δέσμευσης του CO₂ σε υδατικά μέσα και ουσιαστικά πρόκειται για χημική απορρόφηση του CO₂. Πιο συγκεκριμένα, περιλαμβάνει τη διαλυτοποίηση των μορίων του αερίου CO₂ στο νερό σύμφωνα με την ισορροπία του Henry και την αντιστρεπτή μετατροπή με αποπρωτονίωση του ουδέτερου CO₂(aq) (ενυδάτωση) προς σχηματισμό όξινων ανθρακικών ανιόντων HCO₃⁻ σύμφωνα με την χημική ισορροπία που εξαρτάται από το pH. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η μεταφορά τόσο του ουδέτερου όσο και του υδατικού CO₂, από την πλευρά δέσμευσης του CO₂ προς την πλευρά απελευθέρωσής του, με μοριακή διάχυση στο εσωτερικό του υδατικού μέσου ή/και με εξαναγκασμένη κυκλοφορία υγρού.

Πειραματικός στόχος ήταν, επομένως, να διατηρείται το pH της αντίδρασης ενυδάτωσης πάνω από την pK_a της αντίδρασης ισορροπίας που είναι ίση με 6.35, ώστε να ευνοείται η δέσμευση του CO₂. Για να εξασφαλιστεί η αποτελεσματική συγκράτηση του CO₂ σχεδιάστηκε ένα σύστημα πλυντρίδας (scrubber) κατάλληλο ώστε να μεγιστοποιηθεί η επιφάνεια επαφής μεταξύ της αέριας φάσης και του υδατικού μέσου. Αυτό είχε σκοπό να ευνοήσει τη διάλυση των μορίων CO₂(aq) στην πλευρά της δέσμευσης και την απελευθέρωση του αερίου CO₂ στην πλευρά της απελευθέρωσης.

Σκοπός λοιπόν της παρούσας εργασίας ήταν η διερεύνηση της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα σε ένα τροποποιημένο εργαστηριακό σύστημα πλυντρίδας (scrubber) μελετώντας διαφορετικούς τύπους ρυθμιστικών διαλυμάτων και pH, καθώς και διαφορετικές ροές εισόδου αερίου και όγκους ρυθμιστικών διαλυμάτων. Το αέριο προερχόταν από μια φιάλη του εμπορίου με μίγμα 80% ατμοσφαιρικού αέρα (O_2 , N_2) και 20% CO_2 . Η δέσμευση του CO_2 προσδιοριζόταν ποσοτικά ως προς τον ανόργανο άνθρακα που συσσωρευόταν σε κάθε διάλυμα στο εσωτερικό του scrubber.

Επιπλέον, έγινε βιβλιογραφική έρευνα γύρω από το ένζυμο καρβονική ανυδράση και πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα δέσμευσης CO_2 μέσω του ενζύμου αυτού. Όσον αφορά τη χρήση του ενζύμου, οι αποδόσεις δέσμευσης του CO_2 κυμάνθηκαν σε αρκετά χαμηλά επίπεδα (2.33% - 5.39%). Επομένως προκειμένου να επιτευχθεί αποτελεσματικότερη ενζυμική δέσμευση CO_2 , θα πρέπει να συνεχιστεί η έρευνα προς την κατεύθυνση της εύρεσης της βέλτιστης συγκέντρωσης ενζύμων, του βέλτιστου λόγου L/G καθώς και των ορίων του συστήματος (π.χ. μέγιστη συγκέντρωση CO_2).

Από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε το ρυθμιστικό διάλυμα NH_3/NH_4Cl σε pH 10 έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα με απόδοση δέσμευσης ανόργανου άνθρακα ίση με **81.28%** (Πείραμα 4α). Όμως, ακόμα και μικρές αλλαγές στο αρχικό pH του ρυθμιστικού διαλύματος είναι ικανές να οδηγήσουν σε σημαντικές μεταβολές στην απόδοση της διεργασίας.

Επιπλέον, από την πειραματική έρευνα προέκυψε ότι η δέσμευση του CO_2 είναι αποδοτικότερη όσο αυξάνεται το λόγος L/G, δηλαδή όσο μικρότερη η ροή εισόδου του αερίου για σταθερή ροή υγρού (L), ή όσο μεγαλύτερος ο αρχικός όγκος του υγρού για σταθερή παροχή αερίου. Πιο συγκεκριμένα, η μέγιστη απόδοση δέσμευσης (84.54 %) παρατηρήθηκε για λόγο L/G 44.44, αρχικό όγκο 800 mL και ροή εισόδου αερίου 100 mL/min (Πείραμα 8β). Παρατηρήθηκε επίσης ότι σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες συνθήκες, όταν μειώνεται ο χρόνος παραμονής του αερίου (GRT), μειώνεται η απόδοση. Μάλιστα για πολύ χαμηλό χρόνο παραμονής αερίου (93 s), η απόδοση δέσμευσης μπορεί σχεδόν να μηδενιστεί (4.44 %) (Πείραμα 11α).

Μια τέτοια μέθοδος θα μπορούσε εύκολα να ανακλιμακωθεί σε πιλοτική κλίμακα, συμβάλλοντας αποδοτικά στη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα και κατά συνέπεια στη μείωση των εκπομπών του στην ατμόσφαιρα. Η παρούσα διπλωματική εργασία καταδεικνύει τα ρυθμιστικά διαλύματα που είναι καταλληλότερα για τη δέσμευση του CO_2 , καθώς επίσης και τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες, αλλά και τις συνθήκες που δεν οδηγούν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Η χρήση των συγκεκριμένων ρυθμιστικών διαλυμάτων σε συνδυασμό με το ένζυμο καρβονική ανυδράση σε συγκεντρώσεις άνω των 100 mg/L θα μπορούσε να οδηγήσει σε ικανοποιητικά αποτελέσματα τα οποία στη συνέχεια θα ανακλιμακωθούν σε πιλοτική κλίμακα, αφού γίνει μια ανάλυση κύκλου ζωής και ένας υπολογισμός του κόστους.

Έτσι, μέσω των πειραματικών δοκιμών που εκτελέστηκαν και της βιβλιογραφικής έρευνας, δίνονται οι κατάλληλες κατευθύνσεις για μελλοντικές έρευνες και εφαρμογές σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Abstract

In recent years, the planet has been facing significant environmental degradation challenges due to uncontrolled carbon dioxide (CO₂) emissions mainly caused by industrialization and urbanization. Excess emissions of greenhouse gases, mainly due to human activities, have led to an increase in the Earth's temperature by about 1°C since the mid-19th century, thus contributing negatively to climate change. This in turn causes adverse impacts such as ocean acidification, desertification, rising sea levels and ecosystem disruption. It also poses risks to human health, agriculture and food security. Global CO₂ emissions due to human activities have increased by more than 400% since 1950 and the high concentration of CO₂ in the atmosphere is projected to increase continuously if the problem of greenhouse gas emissions is not addressed in a timely and effective manner.

Under the 2015 Paris Agreement, global warming should be limited to below 2°C by 2030. In order to achieve this target, hundreds of tons of CO₂ must be captured and stored annually, therefore, various techniques for CO₂ capture such as adsorption, absorption and membrane separation have been proposed and tested in literature. Also, CO₂ capture using the enzyme carbonic anhydrase (CA) is also a capture technology that has been studied for the last 20 years, however there is still much room for research and optimization.

The physicochemical method studied in this thesis is described by the mechanism of CO₂ chemical absorption and involves the dissolution of CO₂ gas molecules in aqueous media according to Henry's equilibrium and the reversible conversion by deprotonation of neutral CO₂(aq) (hydration) to form bicarbonate anions HCO₃⁻ according to a pH-dependent chemical equilibrium. Subsequently, the transport of both neutral and anionic aqueous CO₂ takes place, from the CO₂ capture side to the CO₂ release side, by molecular diffusion within the aqueous medium and/or by forced liquid circulation.

The aim is therefore to maintain the pH of the hydration reaction above the pKa which is equal to 6.35, in order to enhance CO₂ capture. To ensure efficient capture of CO₂ through the scrubber system, the design of an exchange surface between the gas phase and the aqueous medium is crucial. This will favour the dissolution of CO₂(aq) species on the capture side and the release of CO₂ gas on the release side. Some operational parameters that affect the scrubbing process are gas flow rate, liquid to gas (L/G) ratio, pressure drop, temperature and particle size distribution.

The purpose of this study is to investigate the carbon dioxide capture in a modified scrubber system by studying different types of buffer solutions and pH, as well as different gas inlet flows and buffer volumes. The gas inlet is provided by a commercially available cylinder with a mixture of 80% atmospheric air (O₂, N₂) and 20% CO₂. CO₂ capture is quantified in terms of the inorganic carbon contained in each solution inside the scrubber.

In addition, a literature review about the enzyme carbonic anhydrase was carried out and preliminary experiments of CO₂ capture via this enzyme were performed. Regarding the use of the enzyme, the CO₂ capture efficiencies were quite low (2.33% - 5.39%). Therefore, in order to

achieve more efficient enzyme CO₂ capture, further research should be conducted towards finding the optimal enzyme concentration, optimal L/G ratio as well as system limits (e.g. maximum CO₂ concentration).

From the study conducted, the NH₃/NH₄Cl buffer at pH 10 gave the best results with an inorganic carbon capture efficiency equal to 81.28% (Experiment 4a). However, even small changes in the initial pH of the buffer solution are capable of leading to significant changes in process performance.

Furthermore, the experimental investigation showed that CO₂ capture is more efficient as the L/G ratio increases, meaning the lower the gas inlet flow for a constant liquid flow (L), or the higher the initial liquid volume for a constant gas flow rate. More specifically, the maximum capture efficiency (84.54 %) was observed for an L/G ratio of 44.44, an initial volume of 800 mL and a gas inlet flow rate of 100 mL/min (Experiment 8b). It was also observed that in all experiments conducted under the same conditions, when the gas residence time (GRT) was reduced, the efficiency decreased. In fact, for very low gas residence time (93 s), the capture efficiency can be almost zero (4.44 %) (Experiment 11a).

Such a method could be easily scaled up to pilot scale, contributing efficiently to the capture of carbon dioxide and thus to the reduction of its emissions to the atmosphere. This thesis demonstrates the buffer solutions that are best suited for CO₂ capture, as well as the optimal experimental conditions and the conditions that do not lead to satisfactory results.

The use of these buffer solutions in combination with the enzyme carbonic anhydrase at concentrations above 100 mg/L could lead to satisfactory results which will then be scaled up on a pilot scale, after a life cycle analysis and a cost calculation.

Thus, through the experimental tests performed and the literature review, appropriate directions are given for future research and applications on a larger scale.

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Το φαινόμενο του θερμοκηπίου (Prana Air, 2021).....	25
Σχήμα 2: Δεδομένα συγκέντρωσης CO ₂ στην ατμόσφαιρα στο παρατηρητήριο Mauna Loa (National Oceanic and Atmospheric Administration).....	26
Σχήμα 3: Ο κύκλος ζωής του άνθρακα μέσα από τις διεργασίες της φωτοσύνθεσης και της κυτταρικής αναπνοής (National Library of Medicine).....	27
Σχήμα 4: Αύξηση της στάθμης της θάλασσας συγκριτικά με την περίοδο 1993-2008 (National Oceanic and Atmospheric Administration).....	29
Σχήμα 5: Συγκέντρωση του CO ₂ στην ατμόσφαιρα συγκριτικά με τις τιμές pH και pCO ₂ στον ωκεανό (UNESCO).....	30
Σχήμα 6: Προβλέψεις για την αύξηση των τιμών έως το 2030 σε διάφορες κατηγορίες τροφίμων λόγω της κλιματικής αλλαγής (Wilenbockel D. (2011). Exploring Food Price Scenarios towards 2030).....	31
Σχήμα 7: Συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου ανά χώρα της ΕΕ το 2019 (United Nations Framework Convention on Climate Change).....	32
Σχήμα 8: Εκπομπές CO ₂ ανά τομέα (European Environment Agency).....	32
Σχήμα 9: Μείωση εκπομπών CO ₂ ανά χώρα τον Φεβρουάριο, Μάρτιο και Απρίλιο του 2020 συγκριτικά με το 2019 (European Parliament, 2023)......	33
Σχήμα 10: Δομή της ανθρώπινης CA όπου το μεταλλικό ιόν Zn ²⁺ είναι η ροζ σφαίρα (Frost & McKenna 2014, Carbonic Anhydrase: Mechanism, Regulation, Links to Disease, and Industrial Applications).	57
Σχήμα 11: Το ενεργό κέντρο της αHCA (Pierre A., Enzymatic Carbon Dioxide Capture, 2012).	58
Σχήμα 12: Μοριακή αναπαράσταση ακινητοποίησης CA σε (a) μόριο χρυσού και (b) σε πολυ(ακρυλοϋλο)μορφολίνη (Yoshimoto & Walde, (2018), Immobilized carbonic anhydrase: preparation, characteristics and biotechnological applications)	61
Σχήμα 13: Απλοποιημένος καταλυτικός μηχανισμός ενός ενζύμου αCA (Pierre A., Enzymatic Carbon Dioxide Capture, 2012)......	65
Σχήμα 14: Αναλυτική αναπαράσταση του βήματος 1 για την κατάλυση της υδρόλυσης του CO ₂ μέσω του ψευδοτυχαίου μοντέλου Quad Quad Iso Ping Pong για την αCA (Rowlett & Silvermann, Kinetics of the protonation of buffer and hydration of CO ₂ catalyzed by human carbonic anhydrase II).....	66
Σχήμα 15: Επίδραση του pH στην HCA κατά την υδρόλυση του CO ₂ (Pierre A., Enzymatic Carbon Dioxide Capture, 2012)......	68
Σχήμα 16: Επίδραση της θερμοκρασίας στην HCA κατά την υδρόλυση του CO ₂ (Pierre A., Enzymatic Carbon Dioxide Capture, 2012).	68

Σχήμα 17: Επίδραση της θερμοκρασίας στην BCA κατά την υδρόλυση του CO ₂ (Pierre A., Enzymatic Carbon Dioxide Capture, 2012).	69
Σχήμα 18: Packed-bed scrubber	71
Σχήμα 19: Scrubber με δίσκους	71
Σχήμα 20: Venturi scrubber.....	72
Σχήμα 21: Σχηματική διάταξη πλυντρίδας τύπου packed-bed της εταιρείας CO ₂ Solution Inc. για τη δέσμευση του CO ₂ (Pierre A., Enzymatic Carbon Dioxide Capture, 2012).	74
Σχήμα 22: Διάγραμμα ροής διεργασιών του έργου CRONUS (www.cronushorizon.eu).....	76
Σχήμα 23: Φωτογραφία των εγκαταστάσεων της εταιρείας Amager Bakke στην Κοπεγχάγη της Δανίας.....	79
Σχήμα 24: Φωτογραφία των εγκαταστάσεων της εταιρείας ALCO Bio Fuel στη Γάνδη	80
Σχήμα 25: Φωτογραφία των εγκαταστάσεων της εταιρείας Stockholm Exergi στην Στοκχόλμη...81	
Σχήμα 26: Φωτογραφία των εγκαταστάσεων της εταιρείας Greenville Energy στην Ιρλανδία	81
Σχήμα 27: Φωτογραφία του εργοστασίου παραγωγής βιοαιθανόλης της εταιρείας CropEnergies Bioethanol GmbH στο Zeitz της Γερμανίας.....	82
Σχήμα 28: Πεχάμετρο.....	84
Σχήμα 29: Μετρητής DO	85
Σχήμα 30: Εξοπλισμός TOC-V _{CSH}	86
Σχήμα 31: Φιάλη αερίου	87
Σχήμα 32: Ροόμετρο εισόδου	88
Σχήμα 33: Αντλία	88
Σχήμα 34: Διάταξη τροποποιημένης πλυντρίδας.....	89
Σχήμα 35: Πείραμα 1: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για ρυθμιστικό διάλυμα Na ₂ HPO ₄ / NaH ₂ PO ₄ με pH 7, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	107
Σχήμα 36: Πείραμα 1: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα Na ₂ HPO ₄ / NaH ₂ PO ₄ με pH 7, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	108
Σχήμα 37: Πείραμα 2: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου συναρτήσει του χρόνου για ρυθμιστικό διάλυμα NH ₃ /NH ₄ Cl με pH 8.2, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL	113
Σχήμα 38: Πείραμα 2: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα NH ₃ /NH ₄ Cl με pH 8.2, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	114
Σχήμα 39: Πείραμα 3: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για ρυθμιστικό διάλυμα NH ₃ /NH ₄ Cl με pH 9, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	117
Σχήμα 40: Πείραμα 3: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα NH ₃ /NH ₄ Cl με pH 9, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	118

Σχήμα 41: Πείραμα 4: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	120
Σχήμα 42: Πείραμα 4: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	121
Σχήμα 43: Πείραμα 5: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ με pH 11, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	124
Σχήμα 44: Πείραμα 5: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ με pH 11, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	125
Σχήμα 45: Πείραμα 6: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ με pH 12, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	127
Σχήμα 46: Πείραμα 6: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ με pH 12, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	128
Σχήμα 47: Πείραμα 7: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για αρχικό όγκο 400mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min.....	131
Σχήμα 48: Πείραμα 7: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 400mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min.....	132
Σχήμα 49: Πείραμα 8: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min.....	134
Σχήμα 50: Πείραμα 8: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min.....	135
Σχήμα 51: Πείραμα 9: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 300 mL/min.....	138
Σχήμα 52: Πείραμα 9: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 300 mL/min.....	139
Σχήμα 53: Πείραμα 10: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 500 mL/min.....	142
Σχήμα 54: Πείραμα 10: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 500 mL/min	143
Σχήμα 55: Πείραμα 11: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 1000 mL/min.....	146
Σχήμα 56: Πείραμα 11: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 1000 mL/min.....	147
Σχήμα 57: Πείραμα 12: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για Tris/HCl με pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min.....	150
Σχήμα 58: Πείραμα 12: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου Tris/HCl με pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min	151

Σχήμα 59: Πείραμα 13: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για Tris/HCl με 5mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min	154
Σχήμα 60: Πείραμα 13: Μέσος όρος αθροιστικής μάζας ανόργανου άνθρακα σε mg και η τυπική απόκλιση για Tris/HCl με 5mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min	155
Σχήμα 61: Πείραμα 14: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για Tris/HCl με 25mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min	157
Σχήμα 62: Πείραμα 14: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για Tris/HCl με 25mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min.....	158
Σχήμα 63: Τιμές ολικού αζώτου σε mg/L για τα πειράματα 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11	159
Σχήμα 64: Τιμές διαλυμένου οξυγόνου σε mg/L για τα πειράματα 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11.	160
Σχήμα 65: Διάγραμμα αποδόσεων για τα πειράματα 1 έως 6 με διαφορετικά pH	160
Σχήμα 66: Μέσος όρος αθροιστικής μάζας των 2 επαναλήψεων και τυπικές αποκλίσεις για τα πειράματα 1 έως 6 με διαφορετικό pH.....	161
Σχήμα 67: Μεταβολή του pH για τα πειράματα 1 έως 6	162
Σχήμα 68: Διάγραμμα αποδόσεων για τα πειράματα 4, 7 και 8 με διαφορετικό αρχικό όγκο ..	163
Σχήμα 69: Μέσος όρος αθροιστικής μάζας των 2 επαναλήψεων και τυπικές αποκλίσεις για τα πειράματα 4, 7 και 8 με διαφορετικούς αρχικούς όγκους	164
Σχήμα 70: Αποδόσεις για τα πειράματα 8 έως 11 με διαφορετική ροή εισόδου	165
Σχήμα 71: Μέσος όρος αθροιστικής μάζας των 2 επαναλήψεων και τυπικές αποκλίσεις για τα πειράματα 8 έως 11 με διαφορετική ροή εισόδου	166
Σχήμα 72: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για τα πειράματα 1 και 12 έως 14	167

Κατάλογος Εξισώσεων

Εξίσωση 1: Χημική εξίσωση της φωτοσύνθεσης	27
Εξίσωση 2: Χημική εξίσωση της κυτταρικής αναπνοής.....	27
Εξίσωση 3: Δέσμευση του CO ₂ σε υδατικά διαλύματα.....	39
Εξίσωση 4: Διάλυση διοξειδίου του άνθρακα σε νερό.....	40
Εξίσωση 5: Νόμος του Henry	40
Εξίσωση 6: Εξάρτηση της σταθεράς Henry από τη θερμοκρασία	40
Εξίσωση 7: Δέσμευση CO ₂ με αμίνες	42
Εξίσωση 8: Κύρια αντίδρασης απορρόφησης CO ₂	43

Εξίσωση 9: Χημική απορρόφηση CO ₂ με αμμωνία	43
Εξίσωση 10: Διάλυση διοξειδίου του άνθρακα σε νερό.....	48
Εξίσωση 11: Νόμος του Henry	48
Εξίσωση 12: Στάδια δέσμευσης CO ₂	48
Εξίσωση 13: Μετατροπή CO ₂ σε ανθρακικά ανιόντα	49
Εξίσωση 14: Ρυθμός μεταφοράς του CO ₂	49
Εξίσωση 15: Ορισμός του CO _{2,fl}	49
Εξίσωση 16: Μετατροπή CO ₂ σε ανθρακικά ανιόντα	49
Εξίσωση 17: Σταθερά ισορροπίας K ₁	49
Εξίσωση 18: Μετατροπή ανθρακικών ανιόντων	49
Εξίσωση 19: Σταθερά ισορροπίας K ₂	49
Εξίσωση 20: Υπολογισμός του K ₁ στους 25°C για το νερό.....	49
Εξίσωση 21: Υπολογισμός του K ₂ στους 25°C για το νερό	50
Εξίσωση 22: Ορισμός της συγκέντρωσης [H ⁺].....	50
Εξίσωση 23: Υπολογισμός συγκέντρωσης ανθρακικών ανιόντων	50
Εξίσωση 24: Υπολογισμός συγκέντρωσης CO ₃ ²⁻	50
Εξίσωση 25: Συνολική συγκέντρωση του CO ₂ στο διάλυμα.....	50
Εξίσωση 26: Συσχέτιση συνολικής συγκέντρωσης με τα K ₁ , K ₂	50
Εξίσωση 27: Υπολογισμός της συγκέντρωσης διαλυμένου CO _{2,fl}	50
Εξίσωση 28: Υπολογισμός της συγκέντρωσης ανθρακικών ανιόντων	50
Εξίσωση 29: Υπολογισμός της συγκέντρωσης CO ₃ ²⁻	50
Εξίσωση 30: Ισοζύγιο φορτίων.....	51
Εξίσωση 31: Ορισμός της περίσσειας θετικού φορτίου	51
Εξίσωση 32: Ισοζύγιο φορτίων συναρτήσει του K _w	51
Εξίσωση 33: Υπολογισμός συνολικής συγκέντρωσης CO ₂ συναρτήσει του K _w	51
Εξίσωση 34: Υπολογισμός του K _w για διάφορες θερμοκρασίες	51
Εξίσωση 35: Υπολογισμός του διαλυμένου CO ₂ συναρτήσει του K _w	51
Εξίσωση 36: Υπολογισμός περίσσειας φορτίου μια δεδομένη χρονική στιγμή ισορροπίας.....	51
Εξίσωση 37: Συνολική συγκέντρωση CO ₂ από τη μερική πίεση στον αντιδραστήρα	52
Εξίσωση 38: Υπολογισμός περίσσειας θετικού φορτίου συναρτήσει της μερικής πίεσης.....	52
Εξίσωση 39:Υπολογισμός της σταθεράς Henry.....	52

Εξίσωση 40: Υπολογισμός διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα	52
Εξίσωση 41: Ρυθμός μεταφοράς διαλυμένου CO ₂	52
Εξίσωση 42: Υπολογισμός συντελεστή μεταφοράς μάζας συναρτήσει του χρόνου και του διαλυμένου CO ₂	52
Εξίσωση 43: Ισορροπία μεταξύ ασθενούς οξέος και συζυγούς βάσης.....	53
Εξίσωση 44: Αντίδραση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση	53
Εξίσωση 45: Αντίδραση εξουδετέρωσης	53
Εξίσωση 46: Henderson-Hasselbach	54
Εξίσωση 47: Ορισμός της pKa	54
Εξίσωση 48: Εξίσωση Michaelis-Menten για την καρβονική ανυδράση.....	63
Εξίσωση 49: Ρυθμός παραγωγής HCO ₃ ⁻	63
Εξίσωση 50: Υπολογισμός σταθεράς Michaelis-Menten	63
Εξίσωση 51: Υπολογισμός ταχύτητας v _o συναρτήσει της v _{max}	64
Εξίσωση 52: Ορισμός της μέγιστης ταχύτητας	64
Εξίσωση 53: Μεταβολή της συγκέντρωσης του ενζύμου συναρτήσει των κινητικών σταθερών .	67
Εξίσωση 54: Κινητική του ενζύμου λαμβάνοντας υπόψη την αναστολή των HCO ₃ ⁻ και CO ₂	67
Εξίσωση 55: Σταθερά ρυθμιστικού διαλύματος	67
Εξίσωση 56: Έκφραση της σταθεράς αναστολής των HCO ₃ ⁻	67
Εξίσωση 57: Κινητική θερμικής μετουσίωσης ενζύμου	69
Εξίσωση 58: Υπολογισμός κινητικής σταθεράς μετουσίωσης ενζύμου	69
Εξίσωση 59: Henderson-Hasselbalch	91
Εξίσωση 60: Αντίδραση ρυθμιστικού διαλύματος Na ₂ HPO ₄ / NaH ₂ PO ₄	91
Εξίσωση 61: Αντίδραση ρυθμιστικού διαλύματος NH ₃ / NH ₄ Cl.....	92
Εξίσωση 62: Αντίδραση ρυθμιστικού διαλύματος Na ₂ HPO ₄ /NaOH.....	92
Εξίσωση 63: Υπολογισμός L/G	104
Εξίσωση 64: Υπολογισμός χρόνου παραμονής (residence time)	104
Εξίσωση 66: Διαφορετικές μορφές ανόργανου άνθρακα	108
Εξίσωση 67: Εξίσωση ισορροπίας διαλυτού CO ₂	109
Εξίσωση 68: Σταθερά ισορροπίας διαλυτού CO ₂	109
Εξίσωση 69: Εξίσωση ισορροπίας ανθρακικού οξέος	109
Εξίσωση 70: Σταθερά ισορροπίας ανθρακικού οξέος	109
Εξίσωση 71: Εξίσωση ισορροπίας όξινων ανθρακικών ιόντων.....	109

Εξίσωση 72: Σταθερά ισορροπίας όξινων ανθρακικών ιόντων	109
Εξίσωση 73: Εξίσωση υπολογισμού συγκέντρωσης όξινων ανθρακικών ιόντων	109
Εξίσωση 74: Εξίσωση υπολογισμού συγκέντρωσης διαλυτού CO ₂	109
Εξίσωση 75: Υπολογισμός απόδοσης.....	110
Εξίσωση 76: Υπολογισμός ροής CO ₂ σε L/min	111
Εξίσωση 77: Υπολογισμός ροής CO ₂ σε g/min	111
Εξίσωση 78: Υπολογισμός ροής C σε g/min	111
Εξίσωση 79: Υπολογισμός μάζας C σε g	111
Εξίσωση 82: Αντίδραση μεταξύ διοξειδίου του άνθρακα και καυστικού νατρίου.....	162

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Συνήθη ρυθμιστικά διαλύματα και η χρήση τους	54
Πίνακας 2: Μέθοδοι ακινητοποίησης των BCA και HCA που έχουν μελετηθεί (Yoshimoto & Walde, 2018)	60
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά αντιδραστήρων για την καταλυτική ενυδάτωση του CO ₂ (Yoshimoto & Walde, 2018).	62
Πίνακας 4: Ενδεικτικές τιμές των σταθερών που έχουν υπολογιστεί (Voet J., Biochimie, 2005) (D. Whitford, Proteins: Structure and Function, 2005)	64
Πίνακας 5: Διάφορα είδη πλυντρίδων (Sjoholm et al., 2001)	70
Πίνακας 6: Τυπικές τιμές L/G για διάφορα είδη scrubber (Sjoholm et al., 2001)	73
Πίνακας 7: Τυπικές τιμές πτώσης πίεσης για διάφορα είδη scrubber (Sjoholm et al., 2001)	73
Πίνακας 8: Άνω όριο στις καμπύλες αναφοράς της συσκευής TOC.....	85
Πίνακας 9: Πειράματα για διαφορετικά pH με ροή εισόδου αερίου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	91
Πίνακας 10: Πειράματα για διαφορετικούς όγκους ρυθμιστικού διαλύματος NH ₃ /NH ₄ Cl με pH 10 και ροή εισόδου αερίου 100 mL/min.....	92
Πίνακας 11: Πειράματα για διαφορετικές ροές εισόδου αερίου με ρυθμιστικό διάλυμα NH ₃ /NH ₄ Cl με pH 10 και αρχικό όγκο 800 mL	93
Πίνακας 12: Πειράματα ενζυμικής δέσμευσης CO ₂ με καρβονική ανυδράση.....	93
Πίνακας 13: Πείραμα 1: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα Na ₂ HPO ₄ / NaH ₂ PO ₄ με αρχικό όγκο 600mL, ροή εισόδου 100 mL/min και pH 7.....	94

Πίνακας 14: Πείραμα 2: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με αρχικό όγκο 600mL, ροή εισόδου 100 mL/min και pH 8.2.....	95
Πίνακας 15: Πείραμα 3: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με αρχικό όγκο 600mL, ροή εισόδου 100 mL/min και pH 9.....	95
Πίνακας 16: Πείραμα 4: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με αρχικό όγκο 600mL, ροή εισόδου 100 mL/min και pH 10.....	96
Πίνακας 17: Πείραμα 5: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaOH}$ με αρχικό όγκο 600mL, ροή εισόδου 100 mL/min και pH 11	97
Πίνακας 18: Πείραμα 6: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaOH}$ με αρχικό όγκο 600mL, ροή εισόδου 100 mL/min και pH 12	97
Πίνακας 19: Πείραμα 7: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 400mL.....	98
Πίνακας 20: Πείραμα 8: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 800mL.....	98
Πίνακας 21: Πείραμα 9: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, αρχικό όγκο 800mL και ροή εισόδου 300 mL/min.....	99
Πίνακας 22: Πείραμα 10: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, αρχικό όγκο 800mL και ροή εισόδου 500mL/min.....	100
Πίνακας 23: Πείραμα 11: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, αρχικό όγκο 800mL και ροή εισόδου 1000 mL/min.....	101
Πίνακας 24: Πείραμα 12: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα Tris/HCl με pH 7.6, αρχικό όγκο 600mL και ροή εισόδου 100 mL/min.....	101
Πίνακας 25: Πείραμα 13: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα Tris/HCl με 5mg/L CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600mL και ροή εισόδου 100 mL/min	103
Πίνακας 26: Πείραμα 14: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα Tris/HCl με 25 mg/L CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600mL και ροή εισόδου 100 mL/min	103
Πίνακας 27: Πείραμα 15: Μετρήσεις IC, TC, TN, TOC για διαφορετικές συγκεντρώσεις ενζύμου CA.....	104
Πίνακας 28: Λόγος L/G και χρόνος παραμονής GRT για τα πειράματα 1 έως 11	105
Πίνακας 29: Πείραμα 1: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ με pH 7, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL	106
Πίνακας 30: Πείραμα 1: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ με pH 7, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	108
Πίνακας 31: Πείραμα 1: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ με pH 7, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL	110

Πίνακας 32: Αποδόσεις πειράματος 1 για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ με pH 7, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	111
Πίνακας 33: Πείραμα 2: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 8.2, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	112
Πίνακας 34: Πείραμα 2: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 8.2, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	113
Πίνακας 35: Πείραμα 2: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 8.2, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	114
Πίνακας 36: Πείραμα 3: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC με ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 9, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	116
Πίνακας 37: Πείραμα 3: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 9, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL	117
Πίνακας 38: Πείραμα 3: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 9, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	118
Πίνακας 39: Αποδόσεις πειράματος 3 για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 9, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	118
Πίνακας 40: Πείραμα 4: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και τυπικές αποκλίσεις για pH, IC, TC, TN, TOC με ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	119
Πίνακας 41: Πείραμα 4: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	120
Πίνακας 42: Πείραμα 4: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	121
Πίνακας 43: Αποδόσεις πειράματος 4 για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	122
Πίνακας 44: Πείραμα 5: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC με ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaOH}$ με pH 11, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL	123
Πίνακας 45: Πείραμα 5: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaOH}$ με pH 11, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	124
Πίνακας 46: Πείραμα 5: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaOH}$ με pH 11, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL	125

Πίνακας 47: Αποδόσεις πειράματος 5 για ρυθμιστικό διάλυμα Na ₂ HPO ₄ / NaOH με pH 11, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	125
Πίνακας 48: Πείραμα 6: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC με ρυθμιστικό διάλυμα Na ₂ HPO ₄ / NaOH με pH 12, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL	126
Πίνακας 49: Πείραμα 6: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα Na ₂ HPO ₄ / NaOH με pH 12, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	127
Πίνακας 50: Πείραμα 6: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO ₃ ⁻ , CO ₂ (aq), H ₂ CO ₃ , CO ₃ ²⁻ για ρυθμιστικό διάλυμα Na ₂ HPO ₄ / NaOH με pH 12, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL	128
Πίνακας 51: Αποδόσεις πειράματος 6 για ρυθμιστικό διάλυμα Na ₂ HPO ₄ / NaOH με pH 12, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL.....	129
Πίνακας 52: Πείραμα 7: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για αρχικό όγκο 400mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min	130
Πίνακας 53: Πείραμα 7: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 400mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min	131
Πίνακας 54: Πείραμα 7: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO ₃ ⁻ , CO ₂ (aq), H ₂ CO ₃ , CO ₃ ²⁻ για αρχικό όγκο 400mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min	132
Πίνακας 55: Αποδόσεις πειράματος 7 για αρχικό όγκο 400mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min.....	132
Πίνακας 56: Πείραμα 8: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min	133
Πίνακας 57: Πείραμα 8: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min	134
Πίνακας 58: Πείραμα 8: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO ₃ ⁻ , CO ₂ (aq), H ₂ CO ₃ , CO ₃ ²⁻ για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min	135
Πίνακας 59: Αποδόσεις πειράματος 8 για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min.....	136
Πίνακας 60: Πείραμα 9: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 300 mL/min	137
Πίνακας 61: Πείραμα 9 Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 300 mL/min	138
Πίνακας 62: Πείραμα 9: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO ₃ ⁻ , CO ₂ (aq), H ₂ CO ₃ , CO ₃ ²⁻ για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 300 mL/min	139
Πίνακας 63: Αποδόσεις πειράματος 9 για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 300 mL/min.....	140

Πίνακας 64: Πείραμα 10: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 500 mL/min	141
Πίνακας 65: Πείραμα 10: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 500 mL/min	142
Πίνακας 66: Πείραμα 10: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 500 mL/min	143
Πίνακας 67: Αποδόσεις πειράματος 10 για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 500 mL/min.....	144
Πίνακας 68: Πείραμα 11: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 1000 mL/min	145
Πίνακας 69: Πείραμα 11: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 1000 mL/min	146
Πίνακας 70: Πείραμα 11: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 1000 mL/min	147
Πίνακας 71 :Αποδόσεις πειράματος 12 για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 1000 mL/min.....	148
Πίνακας 72: Πείραμα 12: Μέσος όρος των 3 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για Tris/HCl με pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min	149
Πίνακας 73: Πείραμα 12: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για Tris/HCl με pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min	150
Πίνακας 74: Πείραμα 12: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για Tris/HCl με pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min	151
Πίνακας 75: Αποδόσεις πειράματος 12 για Tris/HCl με pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min.....	152
Πίνακας 76: Πείραμα 13: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για Tris/HCl με 5mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min.....	153
Πίνακας 77: Πείραμα 13: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για Tris/HCl με 5mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min.....	154
Πίνακας 78: Πείραμα 13: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για Tris/HCl με 5mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min	155
Πίνακας 79: Αποδόσεις πειράματος 13 για Tris/HCl με 5mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min.....	155
Πίνακας 80: Πείραμα 14: Τιμές pH, DO, IC, TC, TN, TOC για Tris/HCl με 25mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min.....	156

Πίνακας 81: Πείραμα 14: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για Tris/HCl με 25mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min.....	157
Πίνακας 82: Πείραμα 14: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για Tris/HCl με 25mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min	158
Πίνακας 83: Αποδόσεις πειράματος 14 για Tris/HCl με 25mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min	158
Πίνακας 84: Μετρήσεις IC, TC, TN, TOC για διαφορετικές συγκεντρώσεις ενζύμου CA μετά την αραίωση.....	159
Πίνακας 85: Αποδόσεις για τα πειράματα 1 έως 6.....	161
Πίνακας 86: Αποδόσεις για τα πειράματα 4, 7 και 8	163
Πίνακας 87: Αποδόσεις για τα πειράματα 8 έως 11	165

Περιεχόμενα

Θεωρητικό Μέρος	25
Κεφάλαιο 1: Εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα και κανονισμοί στην ΕΕ	25
1.1 Εισαγωγή	25
1.2 Αρνητικές επιπτώσεις	27
1.3 Στατιστικά στοιχεία στην ΕΕ.....	31
1.4 Σύστημα Εμπορίας Δικαιωμάτων Εκπομπών	34
1.5 Πρωτόκολλα και συμφωνίες.....	35
Κεφάλαιο 2: Τεχνολογίες Συγκράτησης CO₂.....	38
2.1 Φυσικοχημικές Τεχνολογίες	38
2.1.1 Εισαγωγή στη δέσμευση του CO ₂	38
2.1.2 Απορρόφηση	42
2.1.3 Προσρόφηση.....	44
2.1.4 Κρυογονικές Διεργασίες	46
2.1.5 Μembrάνες.....	47
2.1.6 Κινητική της δέσμευσης CO ₂ σε υδατικά διαλύματα.....	47
2.1.7 Τα ρυθμιστικά διαλύματα.....	52
2.2 Ενζυμικές Τεχνολογίες.....	55
2.2.1 Εισαγωγή.....	55
2.2.2 Η δομή και τα είδη της καρβονικής ανυδράσης.....	56
2.2.3 Μέθοδοι ακινητοποίησης.....	58
2.2.4 Μηχανισμός κατάλυσης και κινητική.....	62
2.3 Πλυντρίδες – Scrubbers.....	69
2.4 Εφαρμογές τεχνολογιών δέσμευσης και αποθήκευσης CO ₂	75
2.4.1 Ευρωπαϊκά προγράμματα.....	75
2.4.2 Εμπορικές εφαρμογές δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα	78
Πειραματικό Μέρος	83
Σκοπός.....	83
Κεφάλαιο 3: Πειραματική Μεθοδολογία	83
3.1 Μέθοδοι ανάλυσης	83
3.1.1 Προσδιορισμός pH	83
3.1.2 Προσδιορισμός διαλυμένου οξυγόνου	84

3.1.3	Προσδιορισμός ολικού ανόργανου άνθρακα (IC), ολικού άνθρακα (TC), ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και ολικού αζώτου (TN)	85
3.2	Πειραματική Μεθοδολογία	86
3.2.1	Πειραματική Διάταξη.....	86
3.2.2	Πειραματική Διαδικασία	90
3.3	Πειραματικό πρωτόκολλο	90
3.3.1	Μελέτη επίδρασης pH	90
3.3.2	Μελέτη επίδρασης αρχικού όγκου	92
3.3.3	Μελέτη επίδρασης ροής εισόδου αερίου.....	93
3.3.4	Μελέτη ενζυμικής δέσμευσης CO ₂	93
Κεφάλαιο 4: Πειραματικά Αποτελέσματα		94
4.1	Πρωτογενή Αποτελέσματα	94
4.1.1	Πρωτογενή αποτελέσματα μελέτης επίδρασης pH.....	94
4.1.2	Πρωτογενή αποτελέσματα μελέτης επίδρασης αρχικού όγκου	98
4.1.3	Πρωτογενή αποτελέσματα μελέτης επίδρασης ροής εισόδου αερίου.....	99
4.1.4	Πρωτογενή αποτελέσματα μελέτης ενζυμικής δέσμευσης CO ₂	101
4.2	Επεξεργασία Αποτελεσμάτων	104
4.2.1	Επεξεργασία αποτελεσμάτων μελέτης επίδρασης pH	105
4.2.1.1	Ρυθμιστικό διάλυμα Na ₂ HPO ₄ / NaH ₂ PO ₄ με pH 7	105
4.2.1.2	Ρυθμιστικό διάλυμα NH ₃ /NH ₄ Cl με pH 8.2	112
4.2.1.3	Ρυθμιστικό διάλυμα NH ₃ /NH ₄ Cl με pH 9	115
4.2.1.4	Ρυθμιστικό διάλυμα NH ₃ /NH ₄ Cl με pH 10	119
4.2.1.5	Ρυθμιστικό διάλυμα Na ₂ HPO ₄ / NaOH με pH 11	123
4.2.1.6	Ρυθμιστικό διάλυμα Na ₂ HPO ₄ / NaOH με pH 12	126
4.2.2	Επεξεργασία αποτελεσμάτων μελέτης επίδρασης αρχικού όγκου.....	130
4.2.2.1	Ρυθμιστικό διάλυμα NH ₃ /NH ₄ Cl με pH 10 και αρχικό όγκο 400 mL.....	130
4.2.2.2	Ρυθμιστικό διάλυμα NH ₃ /NH ₄ Cl με pH 10 και αρχικό όγκο 800 mL.....	133
4.2.3	Επεξεργασία αποτελεσμάτων μελέτης επίδρασης ροής εισόδου αερίου	137
4.2.3.1	Ρυθμιστικό διάλυμα NH ₃ /NH ₄ Cl με pH 10, αρχικό όγκο 800 mL και ροή εισόδου 300 mL/min.....	137
4.2.3.2	Ρυθμιστικό διάλυμα NH ₃ /NH ₄ Cl με pH 10, αρχικό όγκο 800 mL και ροή εισόδου 500 mL/min.....	141
4.2.3.3	Ρυθμιστικό διάλυμα NH ₃ /NH ₄ Cl με pH 10, αρχικό όγκο 800 mL και ροή εισόδου 1000 mL/min.....	145

4.2.4	Επεξεργασία αποτελεσμάτων μελέτης ενζυμικής δέσμευσης CO ₂	149
4.2.4.1	Ρυθμιστικό διάλυμα Tris/HCl με pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min.....	149
4.2.4.2	Ρυθμιστικό διάλυμα Tris/HCl με 5mg/L CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min.....	153
4.2.4.3	Ρυθμιστικό διάλυμα Tris/HCl με 25mg/L CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min.....	156
4.3	Σύγκριση αποτελεσμάτων	159
4.3.1	Συγκριτικά αποτελέσματα μελέτης επίδρασης pH.....	160
4.3.2	Συγκριτικά αποτελέσματα μελέτης επίδρασης αρχικού όγκου	163
4.3.3	Συγκριτικά αποτελέσματα μελέτης επίδρασης ροής εισόδου αερίου	165
4.3.4	Συγκριτικά αποτελέσματα μελέτης ενζυμικής δέσμευσης CO ₂	167
Κεφάλαιο 5:	Συμπεράσματα	168
Κεφάλαιο 6:	Προτάσεις Για Μελλοντική Έρευνα.....	169
Βιβλιογραφία	170

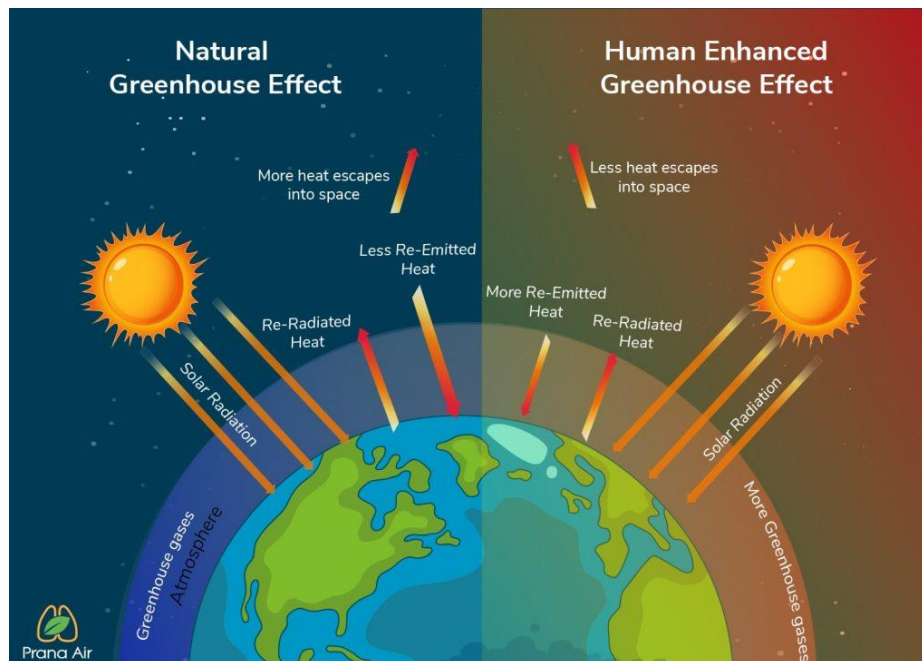
Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1: Εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα και κανονισμοί στην ΕΕ

1.1 Εισαγωγή

Η κλιματική αλλαγή λόγω του “φαινομένου του θερμοκηπίου” αποτελεί μια περιβαλλοντική απειλή υψίστης σημασίας για την ανθρωπότητα. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για ένα φυσικό φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα αέρια της ατμόσφαιρας απορροφούν την υπέρυθη ακτινοβολία που εκπέμπει η γη με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Αυτό καθιστά τη Γη κατοικήσιμη, καθώς αυξάνει τη θερμοκρασία της κατά περίπου 30°C.

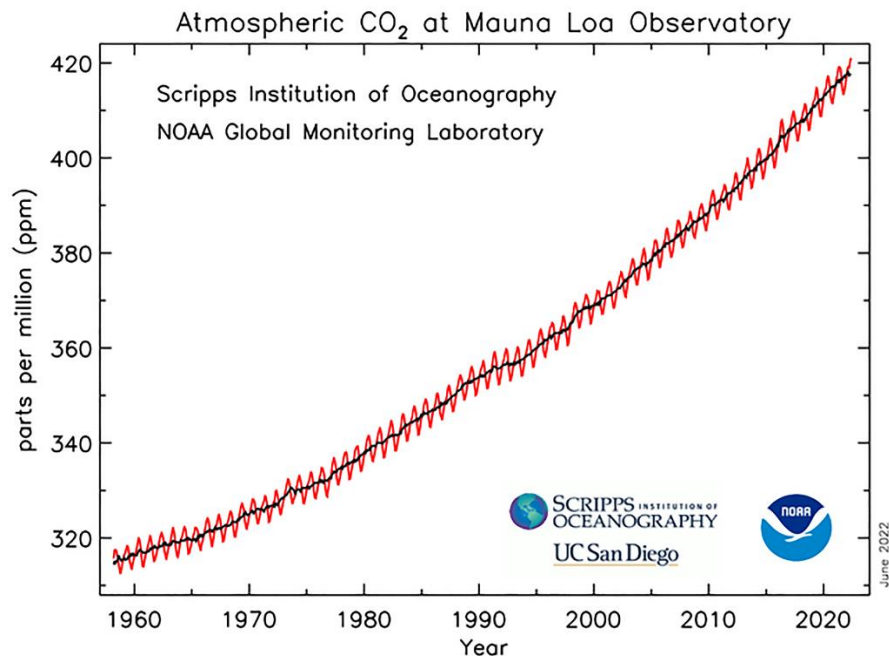
Ωστόσο, η περίσσεια εκπομπή των αερίων του θερμοκηπίου (διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, χλωροφθοράνθρακες, όζον, οξείδιο του αζώτου, υδρατμοί) που οφείλεται κυρίως σε ανθρώπινες δραστηριότητες, έχει οδηγήσει στην αύξηση της θερμοκρασίας της Γης κατά περίπου 1°C από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα. Μετά τη συμφωνία COP21 του Παρισιού το 2015, ελπίζεται ότι η αύξηση μπορεί να περιοριστεί σε 1.5°C έως 2.0°C μέχρι το τέλος του 21^{ου} αιώνα. Το CO₂ και το CH₄ μαζί συνεισφέρουν περίπου στο 80%-85% του φαινομένου γεγονός που καθιστά αναγκαία την μείωση των εκπομπών τους με στόχο τον περιορισμό της υπερθέρμανσης του πλανήτη (Tuckett, 2019).



Σχήμα 1: Το φαινόμενο του θερμοκηπίου (Prana Air, 2021)

Στο σχήμα 2 απεικονίζεται ο ρυθμός αύξησης της περιεκτικότητας του CO₂ στην ατμόσφαιρα από το 1962 έως το 2020 στο παρατηρητήριο Mauna Loa όπου και έγιναν οι πρώτες επίσημες

μετρήσεις διοξειδίου του άνθρακα το 1958. Παρατηρείται αύξηση μεγαλύτερη από 1ppm το χρόνο, δηλαδή περισσότερα από $9 \cdot 10^{12}$ “kg” CO₂ ετησίως εισάγονται στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 2: Δεδομένα συγκέντρωσης CO₂ στην ατμόσφαιρα στο παρατηρητήριο Mauna Loa (National Oceanic and Atmospheric Administration)

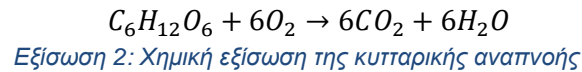
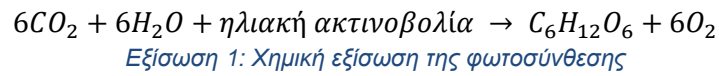
Αν και οι υδρατμοί είναι αναμφισβήτητα το πιο σύνηθες αέριο του θερμοκηπίου που υπάρχει φυσικά στην ατμόσφαιρα, το CO₂ είναι το αέριο του θερμοκηπίου που εκπέμπεται περισσότερο. Ως εκ τούτου, έχουν αναφερθεί διάφορες τεχνικές για τη δέσμευση του CO₂, οι οποίες αναφέρονται στο Κεφάλαιο 2 της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Το CO₂ εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων (π.χ. άνθρακας, φυσικό αέριο και πετρέλαιο), των στερεών αποβλήτων, των δέντρων ή άλλων βιολογικών υλικών. Επιπλέον, μπορεί να εκπέμπεται ως αποτέλεσμα ορισμένων χημικών αντιδράσεων (π.χ. παραγωγή τσιμέντου). Η καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας και τις μεταφορές είναι η κύρια ανθρώπινη δραστηριότητα που οδηγεί στην εκπομπή CO₂.

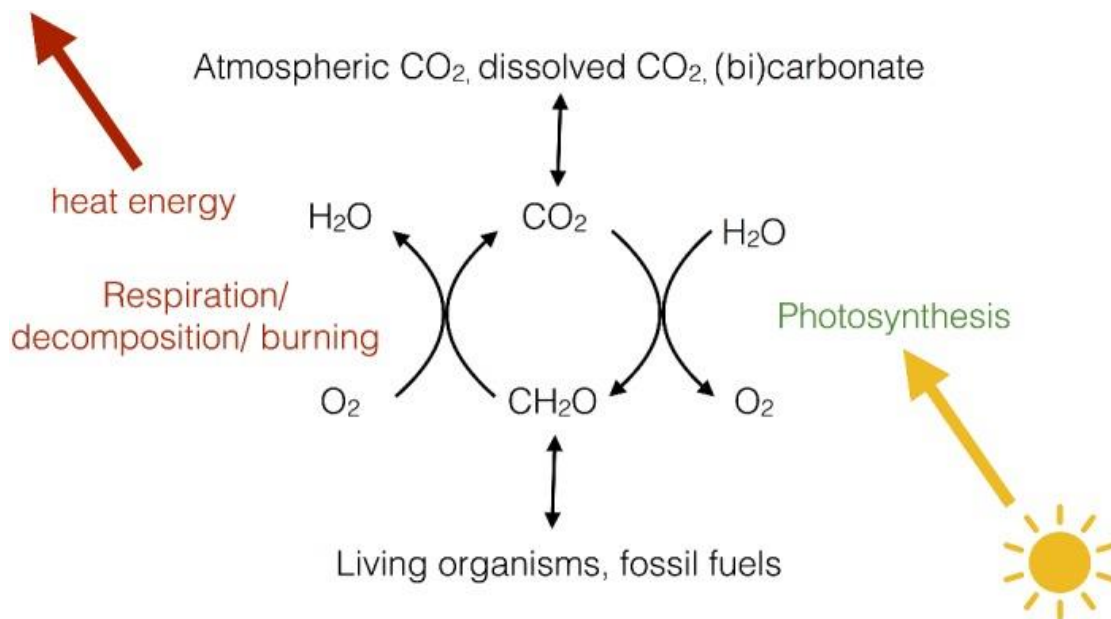
Το διοξείδιο του άνθρακα απομακρύνεται φυσικά από την ατμόσφαιρα όταν τα φυτά το απορροφούν ως μέρος του κύκλου ζωής του άνθρακα. Εναλλακτικά, η εκπομπή CO₂ από σταθερές σημειακές πηγές (π.χ. μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και τσιμέντου) μπορεί να ελαχιστοποιηθεί μέσω της δέσμευσης, αποθήκευσης και αξιοποίησης του (Yoro & Daramola, 2020).

Όσον αφορά τη φυσική απομάκρυνση του CO₂, αυτή γίνεται μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης, η οποία αποτελεί τη βασικότερη βιοχημική διαδικασία που συντηρεί την τροφική αλυσίδα και οδηγεί στην παραγωγή οξυγόνου. Η φωτοσύνθεση περιλαμβάνει τη μετατροπή του νερού και του CO₂ σε σύνθετα οργανικά μόρια, όπως γλυκόζη και οξυγόνο (εξίσωση 1). Είναι η

αντίστροφη διεργασία της κυτταρικής αναπνοής, κατά την οποία σχηματίζεται CO₂ και νερό από τη γλυκόζη και το οξυγόνο (εξίσωση 2).



Οι δύο διεργασίες απεικονίζονται στο σχήμα 3 που αποτελεί και τον κύκλο ζωής του άνθρακα.



Σχήμα 3: Ο κύκλος ζωής του άνθρακα μέσα από τις διεργασίες της φωτοσύνθεσης και της κυτταρικής αναπνοής (National Library of Medicine)

Αξίζει να αναφερθεί ότι η φωτοσύνθεση μετατρέπει ετησίως περίπου 200 δισεκατομμύρια τόνους CO₂ σε σύνθετες οργανικές ενώσεις και παράγει περίπου 140 δισεκατομμύρια τόνους οξυγόνου στην ατμόσφαιρα (Johnson, 2016).

1.2 Αρνητικές επιπτώσεις

Οι κυριότερες αρνητικές επιπτώσεις από τις περίσσιες εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα παρουσιάζονται παρακάτω:

- Κλιματική αλλαγή: Το CO₂ είναι ένα αέριο του θερμοκηπίου που συμβάλλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη και στην κλιματική αλλαγή. Τα αυξημένα επίπεδα CO₂ στην ατμόσφαιρα παγιδεύουν τη θερμότητα, οδηγώντας σε άνοδο της θερμοκρασίας. Αυτό

μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρά καιρικά φαινόμενα, όπως τυφώνες, ξηρασίες, καύσωνες και πλημμύρες, τα οποία μπορεί να έχουν καταστροφικές συνέπειες για τα οικοσυστήματα και τις ανθρώπινες κοινότητες.

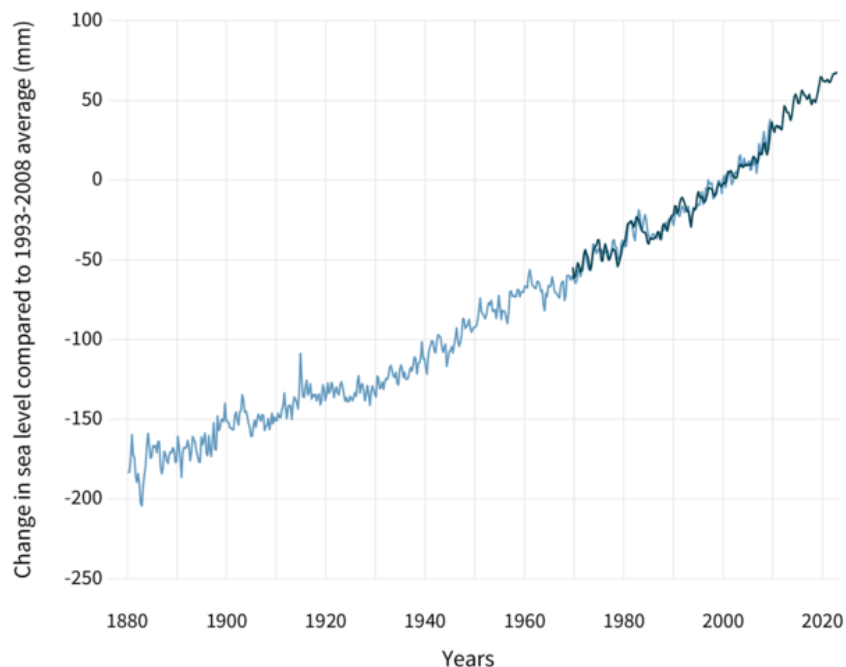
- Οξίνιση των ωκεανών: Σημαντικό μέρος του ατμοσφαιρικού CO₂ απορροφάται από τους ωκεανούς του πλανήτη, οδηγώντας στην οξίνιση των ωκεανών. Αυτή η αλλαγή στη χημεία των ωκεανών μπορεί να βλάψει τη θαλάσσια ζωή, ιδίως τους οργανισμούς με κελύφη ή σκελετούς ανθρακικού ασβεστίου, όπως οι κοραλλιογενείς ύφαλοι, τα οστρακοειδή και ορισμένα είδη πλαγκτόν.
- Αύξηση της στάθμης της θάλασσας: Καθώς οι παγκόσμιες θερμοκρασίες αυξάνονται, οι πολικοί πάγοι και οι παγετώνες λιώνουν, συμβάλλοντας στην άνοδο της στάθμης της θάλασσας. Η υψηλότερη στάθμη της θάλασσας μπορεί να οδηγήσει σε διάβρωση των ακτών, αυξημένες πλημμύρες σε παράκτιες κοινότητες και εκτοπισμό πληθυσμών που ζουν σε περιοχές με χαμηλό υψόμετρο.
- Διαταραχή των οικοσυστημάτων: Οι αλλαγές στη θερμοκρασία και τα καιρικά πρότυπα που οφείλονται στις εκπομπές CO₂ μπορούν να διαταράξουν τα οικοσυστήματα και να απειλήσουν τη βιοποικιλότητα. Τα είδη μπορεί να δυσκολευτούν να προσαρμοστούν ή να μεταναστεύσουν σε πιο κατάλληλα ενδιαιτήματα, οδηγώντας σε μείωση των πληθυσμών ή ακόμη και σε εξαφάνιση.
- Επιπτώσεις στην υγεία: Η κακή ποιότητα του αέρα που προκύπτει από τις εκπομπές CO₂ και την καύση ορυκτών καυσίμων μπορεί να οδηγήσει σε μια σειρά προβλημάτων υγείας στον άνθρωπο. Αυτό περιλαμβάνει αναπνευστικά προβλήματα όπως το άσθμα και η βρογχίτιδα, καρδιαγγειακές παθήσεις και άλλες δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία που σχετίζονται με την έκθεση στην ατμοσφαιρική ρύπανση.
- Καλλιέργειες: Η κλιματική αλλαγή που οφείλεται στις εκπομπές CO₂ μπορεί να επηρεάσει τη γεωργία. Τα τροποποιημένα πρότυπα θερμοκρασίας και βροχοπτώσεων μπορούν να μειώσουν τις αποδόσεις των καλλιεργειών και να διαταράξουν τις αλυσίδες εφοδιασμού τροφίμων, οδηγώντας ενδεχομένως σε ελλείψεις τροφίμων και υψηλότερες τιμές.
- Οικονομικό κόστος: Οι επιπτώσεις που σχετίζονται με την κλιματική αλλαγή, όπως τα ακραία καιρικά φαινόμενα, οι ζημιές στις υποδομές και οι αυξημένες δαπάνες υγειονομικής περίθαλψης, μπορεί να έχουν σημαντικές οικονομικές συνέπειες. Το κόστος αυτό μπορεί να περιλαμβάνει τόσο άμεσες δαπάνες όσο και μακροπρόθεσμες οικονομικές επιβαρύνσεις (United Nations, 2023).

Επιπλέον, μερικά στατιστικά στοιχεία που επιβεβαιώνουν τις ολοένα αυξανόμενες επιπτώσεις από τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου παρουσιάζονται παρακάτω.

Η παγκόσμια μέση στάθμη της θάλασσας έχει αυξηθεί κατά περίπου 21-24 εκατοστά από το 1880 όπως φαίνεται και στο σχήμα 4. Το 2023, ήταν περίπου 101,2 χιλιοστά πάνω από τα επίπεδα του

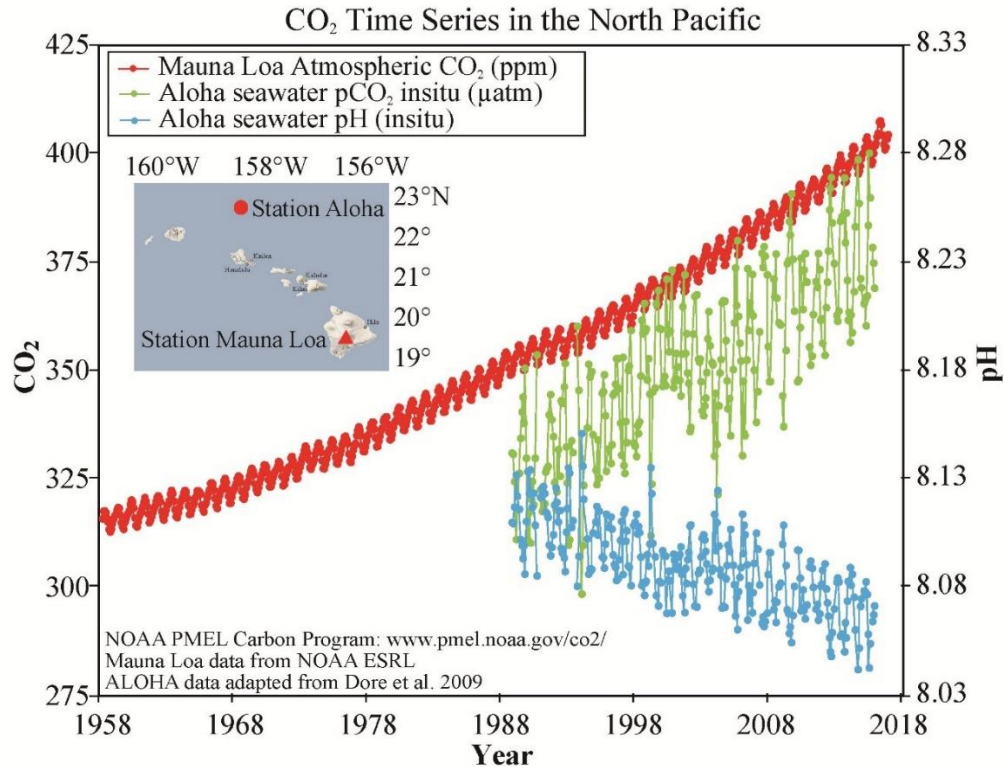
1993, γεγονός που την καθιστά τον υψηλότερο ετήσιο μέσο όρο στα δορυφορικά αρχεία (1993-σήμερα). Μέχρι το τέλος του αιώνα, η παγκόσμια μέση στάθμη της θάλασσας είναι πιθανό να αυξηθεί τουλάχιστον 0,3 μέτρα πάνω από τα επίπεδα του 2000, ακόμη και αν οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου ακολουθήσουν μια σχετικά χαμηλή πορεία τις επόμενες δεκαετίες (National Oceanic and Atmospheric Administration, 2022).

GLOBAL SEA LEVEL



Σχήμα 4: Αύξηση της στάθμης της θάλασσας συγκριτικά με την περίοδο 1993-2008 (National Oceanic and Atmospheric Administration)

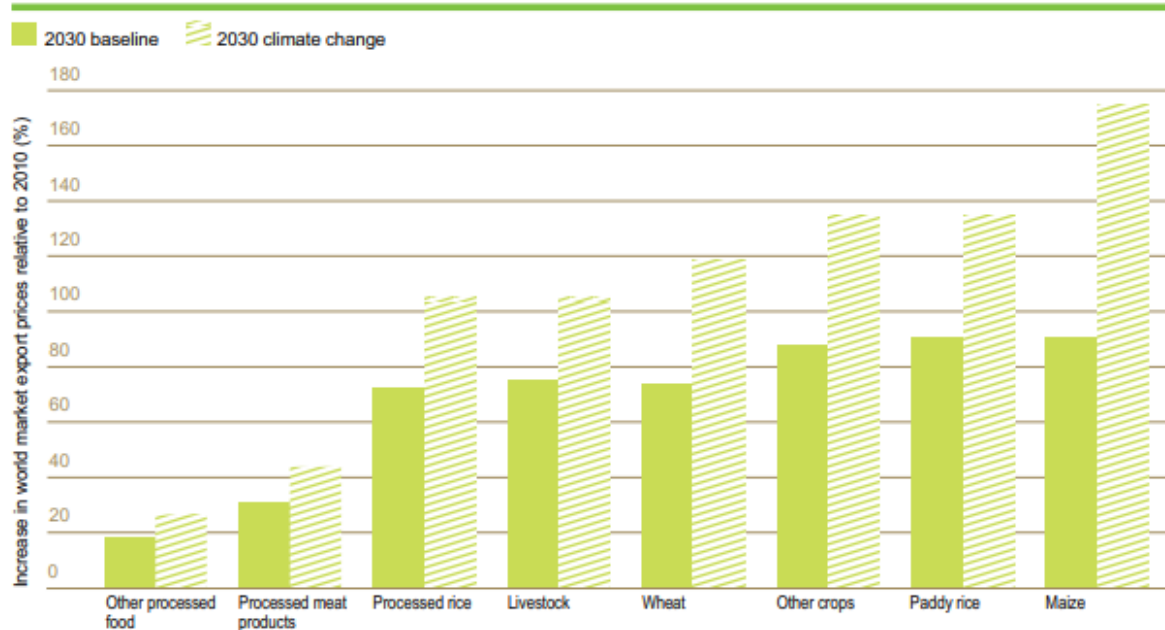
Όσον αφορά την οξίνιση των ωκεανών, αυτοί απορροφούν περίπου το 30% του διοξειδίου του άνθρακα που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Καθώς το CO₂ διαλύεται στο θαλασσινό νερό, σχηματίζει ανθρακικό οξύ, μειώνοντας το pH του ωκεανού. Από τη βιομηχανική επανάσταση, το pH του ωκεανού έχει μειωθεί κατά 0,1 μονάδες και προβλέπεται να μειωθεί κατά 0,3 - 0,4 μονάδες (που ισοδυναμεί με αύξηση της οξύτητας κατά 100-150%) μέχρι το τέλος του 21^{ου} αιώνα. Αυτό συμβαίνει διότι το pH μετρείται σε λογαριθμική κλίμακα, πράγμα που σημαίνει ότι η μεταβολή κατά μία μονάδα αντιπροσωπεύει δεκαπλάσια μεταβολή της οξύτητας. Στο σχήμα 5 φαίνονται οι ποσότητες του CO₂ στην ατμόσφαιρα συγκριτικά με τις τιμές pH και pCO₂ στον ωκεανό από το 1988 έως το 2018 (UNESCO, 2021).



Σχήμα 5: Συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα συγκριτικά με τις τιμές pH και pCO₂ στον ωκεανό (UNESCO)

Επίσης, οι οικονομικές επιπτώσεις κυρίως στα τρόφιμα και τις καλλιέργειες είναι μεγάλες. Για παράδειγμα, το 2010, η Ρωσία βίωσε έναν καύσωνα που συμβαίνει μία φορά στα χίλια χρόνια, ο οποίος κατέστρεψε τις καλλιέργειες και οδήγησε την κυβέρνηση να απαγορεύσει τις εξαγωγές σιταριού για περισσότερο από ένα χρόνο, γεγονός που αποτέλεσε βασικό αίτιο για την εκτίναξη των τιμών των τροφίμων. Ωστόσο, μια μελέτη διαπίστωσε ότι η υπερθέρμανση του πλανήτη θα καταστήσει αυτό το είδος καύσωνα πολύ συχνότερο για τη Ρωσία (έως και μια φορά τη δεκαετία) μέχρι το 2060.

Μια άλλη μελέτη του 2011 με τίτλο "Growing a Better Future", προέβλεψε ότι η τιμή αρκετών σημαντικών δημητριακών θα διπλασιαστεί μέσα στις επόμενες δύο δεκαετίες. Στο σχήμα 6 φαίνονται αναλυτικά οι προβλέψεις για διάφορες κατηγορίες τροφίμων μέχρι το 2030 (UNICEF. Office of Research, 2014)

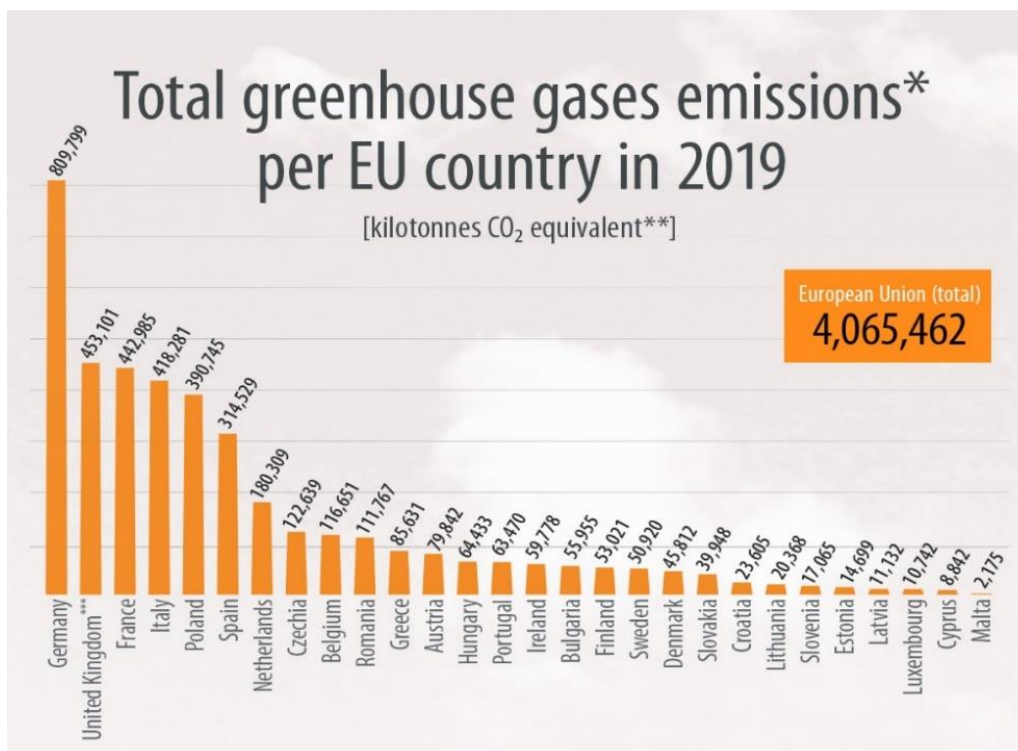


Σχήμα 6: Προβλέψεις για την αύξηση των τιμών έως το 2030 σε διάφορες κατηγορίες τροφίμων λόγω της κλιματικής αλλαγής (Wilenbockel D. (2011). Exploring Food Price Scenarios towards 2030)

Επομένως, καθίσταται σαφές ότι η θέσπιση ενός νομοθετικού πλαισίου που περιορίζει τις ανεξέλεγκτες εκπομπές του CO₂ στην ατμόσφαιρα είναι απαραίτητη.

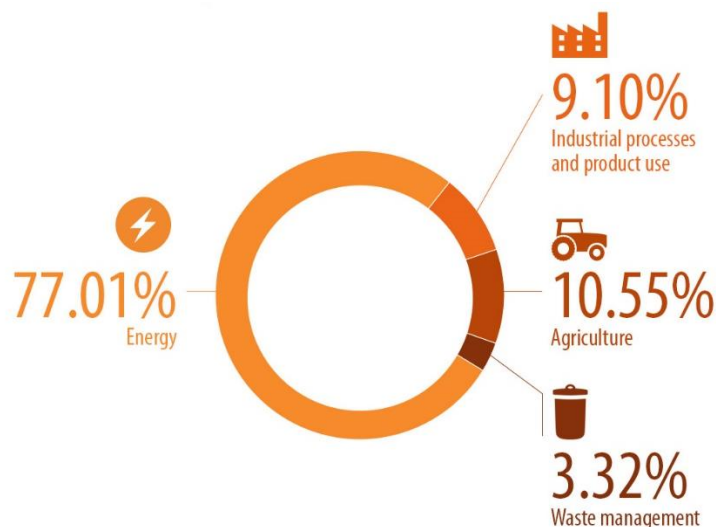
1.3 Στατιστικά στοιχεία στην ΕΕ

Όσον αφορά την Ευρωπαϊκή Ένωση, το πιο σύνηθες αέριο του θερμοκηπίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) το οποίο αντιπροσώπευε σχεδόν το 80% του όγκου όλων των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στην ΕΕ το 2021. Η ΕΕ ήταν η τέταρτη μεγαλύτερη πηγή εκπομπής αερίων θερμοκηπίου το 2019, μετά την Κίνα, τις Ηνωμένες Πολιτείες και την Ινδία. Το μερίδιο της ΕΕ στις παγκόσμιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου μειώθηκε από 15.2% το 1990 σε 7.3% το 2019. Εντός της ΕΕ, οι πέντε μεγαλύτεροι ρυπαντές το 2019 ήταν η Γερμανία, η Γαλλία, η Ιταλία, η Πολωνία και η Ισπανία.



Σχήμα 7: Συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου ανά χώρα της ΕΕ το 2019 (United Nations Framework Convention on Climate Change)

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 8, ο κλάδος της ενέργειας ήταν υπεύθυνος για το 77.01% των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στην ΕΕ το 2019, ενώ η γεωργία για το 10.55%, η βιομηχανία για το 9.10% και τα απόβλητα για το 3.32%. Ακόμη, υπολογίζεται ότι το 2020 οι εκπομπές αερίων της ΕΕ ήταν κατά 31% χαμηλότερες από εκείνες του 1990, γεγονός που σημαίνει ότι υπερέβη τον στόχο της κατά 11 ποσοστιαίες μονάδες.



Σχήμα 8: Εκπομπές CO₂ στην ΕΕ ανά τομέα το 2019 (European Environment Agency)

Για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής, το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο ενέκρινε τον Ευρωπαϊκό Νόμο για το Κλίμα, ο οποίος αυξάνει τον στόχο της ΕΕ για μείωση των καθαρών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου τουλάχιστον κατά 55% έως το 2030 (από το σημερινό 40%) και καθιστά την κλιματική ουδετερότητα έως το 2050 νομικά δεσμευτική. Ο Νόμος για το Κλίμα αποτελεί μέρος της Ευρωπαϊκής Πράσινης Συμφωνίας, με στόχο την κλιματική ουδετερότητα. Για την επίτευξη του κλιματικού της στόχου, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει καταλήξει σε μια φιλόδοξη δέσμη νομοθετικών μέτρων, γνωστή ως Fit for 55 in 2030. Περιλαμβάνει διάφορους αλληλένδετους αναθεωρημένους νόμους και νέες προτάσεις νόμων για το κλίμα και την ενέργεια (European Parliament, 2023).

Αξίζει να αναφερθεί η μεγάλη πτώση στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου στην ΕΕ μεταξύ του 2019 και του 2020, κάτι που συνδέεται άμεσα με την πανδημία του κορονοϊού. Πιο συγκεκριμένα, στο σχήμα 9 φαίνεται η ποσοστιαία μείωση των εκπομπών CO₂ κατά τους μήνες Φεβρουάριο, Μάρτιο και Απρίλιο το 2020 σε σύγκριση με τις αντίστοιχες του 2019 για τις κύριες χώρες παγκοσμίως που παράγουν CO₂ και την ΕΕ. Η Ευρωπαϊκή Ένωση μείωσε κατά 8.4% την ποσότητα του CO₂ τον Φεβρουάριο 2020, κατά 8.1% το Μάρτιο και κατά 25% τον Απρίλιο (Kumar et al., 2022).

ΜΗΝΑΣ	ΧΩΡΑ	% ΜΕΙΩΣΗ
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ	ΗΠΑ	-1.9%
	E27 και Ηνωμένο Βασίλειο	-8.4%
	Ινδία	-6.2%
	Βραζιλία	-1.6%
	Ιαπωνία	-1.1%
ΜΑΡΤΙΟΣ	ΗΠΑ	-13.8%
	E27 και Ηνωμένο Βασίλειο	-8.1%
	Ινδία	-16.4%
	Βραζιλία	-11.0%
	Ιαπωνία	-4.1%
ΑΠΡΙΛΙΟΣ	ΗΠΑ	-25.6%
	E27 και Ηνωμένο Βασίλειο	-25.0%
	Ινδία	-27.9%
	Βραζιλία	-26.6%
	Ιαπωνία	-6.7%

Σχήμα 9: Μείωση εκπομπών CO₂ ανά χώρα τον Φεβρουάριο, Μάρτιο και Απρίλιο του 2020 συγκριτικά με το 2019 (European Parliament, 2023).

1.4 Σύστημα Εμπορίας Δικαιωμάτων Εκπομπών

Το Σύστημα Εμπορίας Δικαιωμάτων Εκπομπών (ΣΕΔΕ) ή Emissions Trading Scheme (ETS) αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο της πολιτικής της Ε.Ε. για την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής καθώς και το βασικό της εργαλείο για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου με οικονομικά αποδοτικό τρόπο.

Η θέσπισή του έγινε το 2003 σύμφωνα με την οδηγία 2003/87/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου. Είναι η πρώτη αγορά ανθρακούχων εκπομπών παγκοσμίως και παραμένει έως και σήμερα η μεγαλύτερη. Λειτουργεί και στις 27 χώρες της Ε.Ε., καθώς και στην Ισλανδία, το Λιχτενστάιν και τη Νορβηγία. (Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, 2023)

Το σύστημα ETS, που ονομάζεται επίσης «αρχή όπου ο ρυπαίνων πληρώνει», υποχρεώνει περισσότερες από 10.000 μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, βιομηχανικές εγκαταστάσεις και αεροπορικές εταιρίες να εκδίδουν άδεια για κάθε τόνο διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπουν. Αυτό από μόνο του αποτελεί οικονομικό κίνητρο για να μολύνουν λιγότερο, αφού όσο λιγότερη ρύπανση προκαλεί μια βιομηχανία τόσο λιγότερα πληρώνει. Οι άδειες αγοράζονται μέσω δημοπρασίας και η τιμή επηρεάζεται από τη ζήτηση και την προσφορά.

Μετά την οικονομική κρίση του 2008, μειώθηκε η ζήτηση των αδειών και έτσι η τιμή του μειώθηκε σημαντικά. Η ύπαρξη μεγάλου πλεονάσματος και χαμηλών τιμών, αποθαρρύνει τις εταιρίες από επενδύσεις στην πράσινη ενέργεια και παρεμποδίζει την αποτελεσματικότητα του προγράμματος για την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής. Οι χαμηλότερες τιμές για αγορά του CO₂ οδηγούν σε μικρότερο κίνητρο για τη βιομηχανία να μειώσει τα αέρια του θερμοκηπίου. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, η ΕΕ δημιούργησε το Αποθεματικό Σταθερότητας της Αγοράς ή Market Stability Reserve (MSR) το 2015 για να ευθυγραμμίσει καλύτερα την προσφορά και τη ζήτηση δικαιωμάτων, τοποθετώντας το 24% όλων των δικαιωμάτων ETS σε αποθεματικό, από το οποίο μπορούν να αποδεσμευτούν σε περίπτωση έλλειψης. Τον Μάρτιο του 2023, το MSR επεκτάθηκε έως το 2030 για να προστατεύσει την ΕΕ από την πτώση των τιμών του CO₂ λόγω κρίσεων, όπως ο Covid-19 (European Parliament, 2023).

Η ΕΕ προχώρησε το Δεκέμβριο του 2022 σε επικαιροποίηση του ETS, ώστε να μειώσει ακόμα περισσότερο τις εκπομπές του CO₂. Η αναθεωρημένη οδηγία τέθηκε σε ισχύ τον Μάιο του 2023. Πιο συγκεκριμένα μερικές από τις αλλαγές είναι:

- Περαιτέρω μείωση του αριθμού των διαθέσιμων ετήσιων δικαιωμάτων έως το 2030 για μείωση των εκπομπών κατά 62% έως το 2030.
- Αυξημένη χρηματοδότηση για καινοτόμες τεχνολογίες και για εκσυγχρονισμό του ενεργειακού συστήματος μέσω ενός Ταμείου Καινοτομίας και ενός Ταμείου Εκσυγχρονισμού.
- Σύσταση ενός Κοινωνικού Ταμείου για το Κλίμα κατά της ενεργειακής φτώχειας. Το νέο Ταμείο θα στηρίζει τα ευάλωτα νοικοκυριά, τις πολύ μικρές επιχειρήσεις και τους χρήστες μεταφορών που πλήττονται ιδιαίτερα από την ενεργειακή φτώχεια και την οικονομική αδυναμία στις μεταφορές.

- Σταδιακή κατάργηση των δωρεάν δικαιωμάτων στη βιομηχανία έως το 2034.
- Δημιουργία του Μηχανισμού Προσαρμογής των Συνόρων Άνθρακα της ΕΕ ο οποίος θα εμποδίζει τις εταιρείες να μεταφέρουν την παραγωγή τους σε μια χώρα με λιγότερο αυστηρούς κανόνες για τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.
- Επέκταση του καθεστώτος στις θαλάσσιες μεταφορές.
- Συμπερίληψη των εκπομπών από τις εγκαταστάσεις αποτέφρωσης αστικών απορριμμάτων από το 2024.
- Αναθεώρηση του ETS για τις αερομεταφορές που αποσκοπεί στη σταδιακή κατάργηση των δωρεάν δικαιωμάτων στον τομέα των αερομεταφορών έως το 2026 και στην προώθηση της χρήσης βιώσιμων αεροπορικών καυσίμων.
- Όλα τα έσοδα από το ETS θα χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για δραστηριότητες που σχετίζονται με το κλίμα (European Parliament, 2023).

1.5 Πρωτόκολλα και συμφωνίες

Ανάμεσα στις συνθήκες που έχουν υπογραφεί ανά τα χρόνια περιλαμβάνονται η Σύμβαση της Γενεύης (1979), το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ (1987), το Πρωτόκολλο του Κιότο (1997), η Τροπολογία της Ντόχα (2012) και η Συμφωνία του Παρισιού (2016).

- **Σύμβαση της Γενεύης:** Πραγματοποιήθηκε το 1979, και είναι γνωστή και ως Πρώτη Παγκόσμια Διάσκεψη για το Κλίμα. Χρησίμευσε ως πρόδρομος για πιο εκτεταμένες διεθνείς προσπάθειες για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής και έθεσε τις βάσεις για μεταγενέστερες συμφωνίες και πρωτοβουλίες για το κλίμα. Η διάσκεψη οργανώθηκε από τον Παγκόσμιο Μετεωρολογικό Οργανισμό σε συνεργασία με το Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον (UNEP) ως απάντηση στις αυξανόμενες ανησυχίες σχετικά με τις πιθανές συνέπειες της κλιματικής αλλαγής και της υπερθέρμανσης του πλανήτη που προκαλούνται από τις ανθρωπίνες δραστηριότητες, κυρίως από την απελευθέρωση αερίων του θερμοκηπίου.

Στο συνέδριο συμμετείχαν επιστήμονες του κλίματος, μετεωρολόγοι και υπεύθυνοι χάραξης πολιτικής από όλο τον κόσμο. Συμμετείχαν εκπρόσωποι από πολυάριθμες χώρες, επιστημονικούς οργανισμούς και διεθνείς φορείς. Η διάσκεψη υπογράμμισε τη σημασία της διεθνούς συνεργασίας και της ανταλλαγής δεδομένων για την κατανόηση της κλιματικής αλλαγής. Αναγνώρισε ότι οι ανθρωπίνες δραστηριότητες, ιδίως η καύση ορυκτών καυσίμων, συμβάλλουν στη συσσώρευση αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα και θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε υπερθέρμανση του πλανήτη.

Επίσης, οδήγησε στη δημιουργία του Παγκόσμιου Προγράμματος για το Κλίμα, μιας παγκόσμιας πρωτοβουλίας που αποσκοπεί στο συντονισμό των προσπαθειών έρευνας και συλλογής δεδομένων για το κλίμα. Οι επακόλουθες διασκέψεις, έρευνες και διαπραγματεύσεις οδήγησαν τελικά στη δημιουργία της Διακυβερνητικής Επιτροπής για την Κλιματική Αλλαγή το 1988 και στην υιοθέτηση της Σύμβασης-Πλαισίου των Ηνωμένων Εθνών για την Κλιματική Αλλαγή (UNFCCC) το 1992, η οποία έθεσε τις βάσεις για το

Πρωτόκολλο του Κιότο (1997) και τη Συμφωνία του Παρισιού (2015) (United Nations Association of Germany, 2023).

- **Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ:** Ο πρωταρχικός στόχος του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ που τέθηκε σε ισχύ το 1987 είναι η προστασία του στρατοσφαιρικού στρώματος όζοντος της Γης, το οποίο προστατεύει τη ζωή στη Γη απορροφώντας την επιβλαβή υπεριώδη ακτινοβολία (UV) του ήλιου. Θεσπίζει μια σταδιακή προσέγγιση για τη σταδιακή εξάλειψη της παραγωγής και της κατανάλωσης των ουσιών που καταστρέφουν το όζον. Τα συμβαλλόμενα μέρη του πρωτοκόλλου, στα οποία περιλαμβάνονται σχεδόν όλες οι χώρες του κόσμου, δεσμεύονται να μειώσουν και τελικά να εξαλείψουν τη χρήση αυτών των ουσιών σύμφωνα με καθορισμένα χρονοδιαγράμματα.

Για να βοηθηθούν οι αναπτυσσόμενες χώρες στη σταδιακή κατάργηση των ουσιών αυτών, το πρωτόκολλο θέσπισε το Πολυμερές Ταμείο για την εφαρμογή του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ. Το Ταμείο αυτό παρέχει οικονομική και τεχνική υποστήριξη στις αναπτυσσόμενες χώρες για να τις βοηθήσει να μεταβούν σε εναλλακτικές λύσεις φιλικές προς το όζον.

Το 2016 εγκρίθηκε η τροποποίηση του Κιγκάλι στο πρωτόκολλο του Μόντρεαλ, η οποία στοχεύει στους υδροφθοράνθρακες (HFC), οι οποίοι είναι ισχυρά αέρια του θερμοκηπίου και καταστρέφουν το όζον. Η τροποποίηση του Κιγκάλι αποσκοπεί στη σταδιακή μείωση των HFC λόγω του υψηλού δυναμικού τους για την υπερθέρμανση του πλανήτη.

Το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ αναφέρεται συχνά ως παράδειγμα επιτυχημένης παγκόσμιας συνεργασίας για την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προκλήσεων και έχει συμβάλει στην προστασία της στιβάδας του όζοντος και στον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής (UN Environment Programme, 2023).

- **Πρωτόκολλο του Κιότο:** Είναι μια διεθνής συμφωνία που υιοθετήθηκε το 1997 στην Ιαπωνία και τέθηκε σε ισχύ το 2005. Η συνθήκη βασίζεται στην αρχή της κοινής αλλά χωριστής ευθύνης. Αναγνωρίζει ότι τα διάφορα έθνη έχουν διαφορετικές αρμοδιότητες για την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής, ανάλογα με το επίπεδο της οικονομικής τους προόδου. Ως εκ τούτου, θέτει την υποχρέωση περιορισμού των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από τις ανεπτυγμένες χώρες που έχουν ιστορικά συμβάλει στο σημερινό υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα.

Εισηγήσε τρεις νέους μηχανισμούς για να βοηθήσει τις χώρες να επιτύχουν τους στόχους τους πιο οικονομικά και αποδοτικά:

1. Εμπορία εκπομπών: Επιτρέπει στις διάφορες χώρες που συμμετέχουν να αγοράζουν και να πωλούν δικαιώματα εκπομπών μεταξύ τους.
2. Μηχανισμός καθαρής ανάπτυξης ή Clean Development Mechanism (CDM): Επιτρέπει στις διάφορες χώρες να επενδύουν σε έργα μείωσης των εκπομπών στις

αναπτυσσόμενες χώρες και να υπολογίζουν τις μειώσεις αυτές στους δικούς τους στόχους.

3. Κοινή εφαρμογή: Επιτρέπει στις χώρες να συνεργάζονται σε έργα μείωσης των εκπομπών σε άλλες χώρες.

Επίσης, το πρωτόκολλο καθιέρωσε ένα σύστημα συμμόρφωσης για να διασφαλίσει ότι όλοι θα επιτυγχάνουν τους στόχους μείωσης των εκπομπών τους, απαιτώντας από τις χώρες να υποβάλλουν ετήσιες απογραφές εκπομπών και να υποβάλλονται σε συστηματικές αναθεωρήσεις (Yoro & Daramola, 2020).

- **Τροπολογία της Ντόχα:** Αναφέρεται ως τροποποίηση του Πρωτοκόλλου του Κιότο και τέθηκε σε ισχύ το 2012, με 37 έθνη-κράτη να έχουν υποχρεωτικούς στόχους. Συγκεκριμένα περιλάμβανε παράταση της περιόδου δέσμευσης από την 1η Ιανουαρίου 2013 έως τις 31 Δεκεμβρίου 2020 και τον καθορισμό νέων στόχων μείωσης των εκπομπών που αφορούν κυρίως τις βιομηχανικές χώρες. Επιπλέον, η τροποποίηση αυτή επέτρεψε στις χώρες να μεταφέρουν ένα μέρος των πλεονασματικών δικαιωμάτων εκπομπών τους από την πρώτη περίοδο δέσμευσης στη δεύτερη. Αυτό αποτέλεσε πηγή συζήτησης, καθώς θα μπορούσε ενδεχομένως να αποδυναμώσει τη συνολική φιλοδοξία για μείωση των εκπομπών.

Ωστόσο, ορισμένες χώρες όπως η Ρωσία, η Αμερική και ο Καναδάς επέλεξαν να μη συμμετάσχουν στη δεύτερη περίοδο δέσμευσης, παρόλο που ανήκαν στις μεγαλύτερες πηγές εκπομπών. Η τροπολογία της Ντόχα θεωρήθηκε ως γέφυρα μεταξύ του αρχικού Πρωτοκόλλου του Κιότο και της ευρύτερης, πιο περιεκτικής Συμφωνίας του Παρισιού. (UNFCCC, 2023)

- **Συμφωνία του Παρισιού:** Η Συμφωνία του Παρισιού που εγκρίθηκε το 2015, αποσκοπεί στην αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής με δεσμεύσεις από ένα ευρύτερο φάσμα χωρών, συμπεριλαμβανομένων τόσο των ανεπτυγμένων όσο και των αναπτυσσόμενων χωρών.

Ο πρωταρχικός στόχος της Συμφωνίας του Παρισιού είναι η καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής με τον περιορισμό της υπερθέρμανσης του πλανήτη σε επίπεδα αύξησης κάτω των 2°C σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδα, με φιλοδοξία να περιοριστεί στους 1.5°C. Κάθε συμμετέχουσα χώρα (γνωστή ως συμβαλλόμενο μέρος) υποχρεούται να υποβάλει τη δική της συνεισφορά, η οποία περιγράφει το ατομικό της σχέδιο δράσης για το κλίμα.

Η συμφωνία αναγνωρίζει την αρχή των "κοινών αλλά διαφοροποιημένων ευθυνών". Αυτό σημαίνει ότι οι αναπτυσσόμενες χώρες αναλαμβάνουν ηγετικό ρόλο στη μείωση των εκπομπών και στην παροχή χρηματοδοτικής στήριξης στις αναπτυσσόμενες χώρες ώστε τις βοηθήσουν να αντιμετωπίσουν την κλιματική αλλαγή. Οι ανεπτυγμένες χώρες αναμένεται να παρέχουν οικονομική στήριξη στις αναπτυσσόμενες τόσο για την μείωση των εκπομπών όσο και για την αντιμετώπιση των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής.

Ακόμη, θεσπίζει μηχανισμό για παγκόσμιο απολογισμό κάθε πέντε χρόνια για την αξιολόγηση της συλλογικής προόδου προς την επίτευξη των στόχων της συμφωνίας και αναγνωρίζει τον ρόλο των μη κρατικών φορέων, όπως οι πόλεις, οι επιχειρήσεις και οι οργανώσεις της κοινωνίας των πολιτών, στη δράση για το κλίμα. Οι φορείς αυτοί θεωρούνται ως κρίσιμοι εταίροι στην παγκόσμια προσπάθεια για την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής. Η συμφωνία τέθηκε σε ισχύ στις 4 Νοεμβρίου 2016 με περισσότερες από 190 χώρες να είναι συμβαλλόμενα μέρη της συμφωνίας (UNFCCC, 2023).

Κεφάλαιο 2: Τεχνολογίες Συγκράτησης CO₂

2.1 Φυσικοχημικές Τεχνολογίες

2.1.1 Εισαγωγή στη δέσμευση του CO₂

Η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά τη διάρκεια τριών σταδίων:

- **Μετά την καύση:** Η δέσμευση γίνεται στην τελική φάση της απελευθέρωσης των αερίων της καύσης. Είναι ιδανική για τη δέσμευση του CO₂ από πηγές παραγωγής ενέργειας, όπως οι θερμοηλεκτρικές μονάδες και άλλες μονάδες που χρησιμοποιούν απόβλητα για την παραγωγή ενέργειας. Αφού τα αέρια της καύσης εξέρχονται, περνούν από τη διαδικασία διαχωρισμού του CO₂ από τα άλλα αέρια χρησιμοποιώντας την κατάλληλη τεχνολογία. Οι συνήθεις μέθοδοι δέσμευσης μετά την καύση περιλαμβάνουν τη χημική έκπλυση με διαλύτες, τις διεργασίες με βάση τις αμίνες και τα στερεά προσροφητικά μέσα (Vaz et al., 2022).

Ένα σημαντικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η χαμηλή μερική πίεση του CO₂ στα καυσαέρια, η οποία είναι περίπου 0,03-0,15 bar. Ακόμη, η διαδικασία μετά την καύση απαιτεί μεγάλη ποσότητα καυσαερίων για επεξεργασία και παράγει επίσης μεγάλο όγκο ακαθαρσιών (Malini et al., 2023).

- **Πριν την καύση:** Οι μέθοδοι πριν την καύση χρησιμοποιούνται συχνά σε μονάδες ηλεκτροπαραγωγής με συνδυασμένο κύκλο αεριοποίησης (IGCC). Κατά τη δέσμευση πριν από την καύση, τα ορυκτά καύσιμα οξειδώνονται μερικώς για τη δημιουργία αερίου σύνθεσης (syngas) που αποτελείται από υδρογόνο (H₂) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Το CO₂ συλλαμβάνεται από το αέριο σύνθεσης πριν από την καύση. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για την παραγωγή υδρογόνου και είναι πιο ενεργειακά αποδοτική από τη δέσμευση μετά την καύση σε ορισμένες περιπτώσεις (Vaz et al., 2022).

Συνήθως η χρησιμοποιούμενη μέθοδος δέσμευσης CO₂ είναι η φυσική ή χημική απορρόφηση. Οι χημικοί διαλύτες, όπως η τριτοταγής μεθυλδισθειανολαμίνη (MDEA), αποικοδομούν το CO₂ από το αέριο σύνθεσης σε μερική πίεση περίπου 1,5 MPa, ενώ οι διεργασίες με φυσικούς διαλύτες

εξάγουν το CO₂ σε υψηλότερες μερικές πιέσεις. Άλλες πιθανές μέθοδοι είναι η τεχνολογία μεμβρανών και οι διαδικασίες διαχωρισμού σε χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. κρυογενική απόσταξη) (Malini et al., 2023).

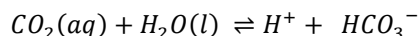
• **Κατά τη διάρκεια της καύσης:** Περιλαμβάνει την καύση ορυκτών καυσίμων σε περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο αντί για αέρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα ρεύμα καυσαερίων με υψηλότερη συγκέντρωση CO₂. Το καυσαέριο κατά την καύση με οξυγόνο περιέχει συνήθως περίπου 95% CO₂, γεγονός που καθιστά ευκολότερη τη δέσμευση και την αποθήκευσή του. Είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για εφαρμογές Δέσμευσης και Αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα ή αλλιώς Carbon Capture and Storage (CCS) (Vaz et al., 2022).

Η καύση με οξυγόνο χρησιμοποιείται συχνά στην παραγωγή ενέργειας και σε βιομηχανικές διεργασίες. Λόγω των διαφορετικών καυσίμων που χρησιμοποιούνται όπως SO_x, HCl και NO_x υπάρχουν πιθανότητες δημιουργίας ακαθαρσιών. Το CO₂ που συλλαμβάνεται με το σύστημα οξυγονοκαύσης συμπιέζεται και μεταφέρεται με αγωγούς από αλουμίνιο, σίδηρο ή χάλυβα (Malini et al., 2023).

Εκτός από αυτές τις τρεις κύριες κατηγορίες, υπάρχουν και άλλες αναδυόμενες τεχνολογίες δέσμευσης CO₂, όπως η καύση με χημικό βρόχο, ο βρόχος ασβεστίου και τα συστήματα που βασίζονται σε μεμβράνες. Οι τεχνολογίες αυτές αποσκοπούν στη βελτίωση της αποδοτικότητας, της σχέσης κόστους-αποτελεσματικότητας και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της δέσμευσης και αποθήκευσης CO₂.

Το στάδιο στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η δέσμευση των αερίων είναι σημαντικό για τον καθορισμό των τεχνολογιών διαχωρισμού. Στόχος είναι πάντα να παρέχεται η καλύτερη τεχνολογία που ανταποκρίνεται στις κριτήρια του κόστους, του διαθέσιμου χρόνου, της καθαρότητας και της αφθονίας του CO₂ (Vaz et al., 2022).

Ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν τη δέσμευση του CO₂ είναι η τιμή του pH. Η αντίδραση της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικό διάλυμα ευνοείται σε pH μεγαλύτερα του 6.35 που αποτελεί την τιμή pK_a της αντίδρασης που φαίνεται στην εξίσωση 3. Η χρήση ενός ρυθμιστικού διαλύματος με pH μεγαλύτερο του 7 ευνοεί τη δέσμευση, δηλαδή την αντίδραση ισορροπίας προς τα δεξιά και τον σχηματισμό ανθρακικών ανιόντων.

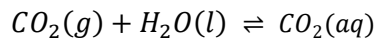


Εξίσωση 3: Δέσμευση του CO₂ σε υδατικά διαλύματα

Για την εξίσωση 3 ισχύει ότι $K_{a1} = 10^{-6.35} = 4,47 \times 10^{-7}$ στους 25°C. Επομένως, το pH πέφτει γρήγορα κάτω από το 7 μόλις το CO₂ διαλυθεί σε απεσταγμένο νερό με αρχικό pH 7. Από την άλλη, εάν το pH μπορεί να διατηρηθεί σε μια τιμή μεγαλύτερη της pK_a = 6.35 με τη βοήθεια ενός ρυθμιστικού διαλύματος, η σχηματισμός των ανιόντων HCO₃⁻ ευνοείται, αν και η συγκέντρωση των ουδέτερων ειδών CO_{2(aq)} παραμένει σταθερή στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού μέσω του νόμου του Henry.

Για παράδειγμα, στις διεργασίες δέσμευσης με βάση τις αμίνες απαιτείται συνήθως αλκαλικό περιβάλλον με υψηλό pH (βασικές συνθήκες). Ένα τυπικό εύρος pH για τους διαλύτες αμίνης που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διαδικασία είναι μεταξύ 9 και 11. Οι αλκαλικές συνθήκες βοηθούν στην απορρόφηση του CO₂ από το διάλυμα αμίνης, καθώς το CO₂ είναι πιο διαλυτό σε αλκαλικά διαλύματα. Το απορροφημένο CO₂ απελευθερώνεται αργότερα σε ένα στάδιο εκρόφησης και το διάλυμα αμίνης ανακυκλώνεται.

Η θερμοκρασία παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στη διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα στο νερό και κατά συνέπεια στη δέσμευσή του, δεδομένου ότι η συγκέντρωση CO₂(aq) στο νερό αυξάνεται σημαντικά όταν η θερμοκρασία μειώνεται. Το CO₂ έρχεται σε επαφή με το νερό του υδατικού διαλύματος και διαλύεται σε αυτό όπως φαίνεται στην εξίσωση 4.



Εξίσωση 4: Διάλυση διοξειδίου του άνθρακα σε νερό

Σύμφωνα με το νόμο του Henry ισχύει η παρακάτω σχέση όπου [CO₂(aq)] είναι η μοριακή συγκέντρωση του CO₂ στο νερό, P(CO₂(g)) η μερική πίεση του στο αέριο και το k_H η σταθερά του Henry.

$$[CO_2(aq)] = \frac{P(CO_2(g))}{0.018 k_H}$$

Εξίσωση 5: Νόμος του Henry

Η διαλυτότητα του CO₂ σε καθαρό νερό υπό μερική πίεση P(CO₂(aq)) που κυμαίνεται από 0.1MPa (1 atm) έως 100MPa έχει μελετηθεί για διάφορες θερμοκρασίες. Για παράδειγμα σύμφωνα με τον Crovetto (1991) ισχύει η εξίσωση 6:

$$\ln(K_H) = \frac{4.800 + 3934.40}{T} - \frac{941290}{T}$$

Εξίσωση 6: Εξάρτηση της σταθεράς Henry από τη θερμοκρασία

όπου η σταθερά Henry k_H εκφράζεται σε bar και η θερμοκρασία T σε Kelvin. Για παράδειγμα, για απεσταγμένο νερό κορεσμένο σε CO₂ υπό μερική πίεση P(CO₂(g)) = 0.1MPa (= 1 bar ≈ 1 atm), η εξίσωση αυτή δίνει συγκεντρώσεις [CO₂(aq)] ≈ 33.7 mmol/L στους 25°C και 76.5 mmol/L στους 0°C (Pierre, 2012).

Ένα ακόμη ζήτημα που πρέπει να επιλυθεί είναι η διαχείριση του δεσμευμένου CO₂. Επί του παρόντος υπάρχουν δύο βασικές έννοιες για το σκοπό αυτό. Η μία αφορά την αποθήκευση του CO₂, για παράδειγμα υπόγεια. Ονομάζεται *Δέσμευση και Αποθήκευση Άνθρακα* ή *Carbon Capture & Storage (CCS)*. Η άλλη ιδέα αναζητά λύσεις για να χρησιμοποιηθεί ξανά ως πόρος και ονομάζεται *Δέσμευση και Αξιοποίηση Άνθρακα* ή *Carbon Capture & Utilization (CCU)*.

Στόχος της μεθόδου Carbon Capture & Storage (CCS) είναι η απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα και η ασφαλής αποθήκευσή του. Το πρώτο βήμα είναι ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα από τα καυσαέρια και η διοχέτευση των αερίων στην ατμόσφαιρα απαλλαγμένα από αυτό. Το διαχωρισμένο διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να μεταφερθεί μέσω αγωγών, πλοίων, φορτηγών ή σιδηροδρόμων στη θέση αποθήκευσης, η οποία μπορεί να είναι εντός ή εκτός της θάλασσας. Κατά τη διάρκεια του μεταφοράς, το διοξείδιο του άνθρακα υγροποιείται σε υψηλή πίεση πάνω από 100 bar.

Για παράδειγμα, το πρότζεκτ CarbFix στην Ισλανδία ξεκίνησε ως έργο το 2006 και σήμερα είναι μια ξεχωριστή οντότητα. Η αποστολή τους είναι να αποθηκεύσουν ένα δισεκατομμύριο τόνους διοξειδίου του άνθρακα μόνιμα. Η μέθοδος που επιλέχθηκε για το σκοπό αυτό βασίζεται στην ανθρακοποίηση ορυκτών. Το διοξείδιο του άνθρακα διαλύεται σε νερό και στη συνέχεια διοχετεύεται στο υπέδαφος, το οποίο αποτελείται από βασάλτικα πετρώματα. Τα πετρώματα αυτά είναι πορώδη και έχουν υψηλή διαπερατότητα. Τα συστατικά αυτών των πετρωμάτων διαλύονται στο νερό και αντιδρούν με το διοξείδιο του άνθρακα προς το σχηματισμό ανθρακικών αλάτων.

Ένα άλλο έργο είναι το πρότζεκτ Northern Lights στη Νορβηγία. Στόχος του έργου είναι η μόνιμη υπόγεια αποθήκευση του CO₂ κάτω από τη θάλασσα. Το συλληφθέν διοξείδιο του άνθρακα στην ξηρά μεταφέρεται με πλοία στους αγωγούς. Από το 2024 και μετά, το CO₂ θα αντλείται στη θάλασσα μέσω αγωγών και θα συμπιέζεται σε ένα στρώμα άμμου σε βάθος άνω των 2500 μέτρων το οποίο καλύπτεται από ένα στρώμα σχιστόλιθου που εμποδίζει το CO₂ από το να διαφύγει (Kammerer et al., 2023).

Κατά τη διαδικασία Carbon Capture & Utilization (CCU), το διοξείδιο του άνθρακα επανεισάγεται στην αλυσίδα αξίας και χρησιμοποιείται φυσικά, βιολογικά ή χημικά. Γενικά, η χρήση του διοξειδίου του άνθρακα μετά την ανάκτηση του μπορεί να χωριστεί σε τέσσερις κατηγορίες:

- Παραγωγή χημικών (π.χ. πρώτη ύλη για πολυμερή και ανθρακικά άλατα)
- Παραγωγή καυσίμων (π.χ. πρώτη ύλη για βενζίνη και ντίζελ)
- Βιολογική εκμετάλλευση (π.χ. πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη μικροφυκιών)
- Συμβατική χρήση (π.χ. διαλύτης) (Vaz et al., 2022).

Για τη φυσική αξιοποίηση, το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις βιομηχανίες ποτών και τροφίμων όπου υπάρχουν, ωστόσο, απαιτήσεις υψηλής καθαρότητας. Επιπλέον, μπορεί να ανακυκλωθεί ως αδρανές αέριο, μονωτικό υλικό και για την αύξηση της απόδοσης μεθανίου σε κοιτάσματα άνθρακα. Αν το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη φυτών ή δεσμεύεται από μικροοργανισμούς ή φύκια πρόκειται για βιολογική χρήση. Χημικά, το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση διαφόρων ειδών χημικών ουσιών.

Ένα παράδειγμα είναι η σύνθεση ουρίας. Σε αυτή τη διαδικασία, το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με την αμμωνία για να σχηματιστεί ουρία. Αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αζωτούχο λίπασμα ή στη χημική βιομηχανία ως αρχικό υλικό για περαιτέρω χημικές συνθέσεις. Η σύνθεση Kolbe-Schmitt είναι επίσης ένα γνωστό παράδειγμα χημικής χρήσης του διοξειδίου του άνθρακα. Σε αυτή τη διαδικασία το φαινολικό νάτριο αντιδρά με το CO₂ προς το σχηματισμό σαλικυλικού οξέος.

Αυτό έπειτα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ακετυλοσαλικυλικού οξέος (ασπιρίνη) ή για την παρασκευή βαφών και αρωμάτων (Kammerer et al., 2023).

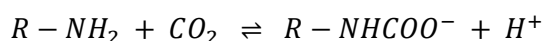
Ορισμένες από τις φυσικοχημικές μεθόδους δέσμευσης CO₂ που χρησιμοποιούνται συνήθως περιλαμβάνουν την απορρόφηση, την προσρόφηση, τις κρουγονικές διεργασίες και τις διεργασίες μεμβρανών.

2.1.2 Απορρόφηση

Κατά την απορρόφηση, ένα συστατικό μιας αέριας φάσης μεταφέρεται σε ένα υγρό ή ένα στερεό. Στόχος είναι η απομάκρυνση του συστατικού από την αέρια φάση όσο το δυνατόν πιο επιλεκτικά μέσω του απορροφητικού μέσου όπως και στην προσρόφηση, υπάρχει διάκριση μεταξύ χημικής και φυσικής απορρόφησης.

Η **χημική απορρόφηση** συνήθως χρησιμοποιείται στη δέσμευση του CO₂ μετά την καύση. Το κύριο πλεονέκτημα της είναι η υψηλή καθαρότητα του ρεύματος προϊόντος διοξειδίου του άνθρακα (πάνω από 99% CO₂). Συνεπώς, δεν απαιτείται περαιτέρω στάδιο καθαρισμού. Ωστόσο, απαιτείται υψηλή απαίτηση ενέργειας για το μεταγενέστερο στάδιο αναγέννησης.

Η χρήση πλυντρίδας με αμίνες είναι μια συνήθης μέθοδος χημικής απορρόφησης για την δέσμευση του CO₂. Η μονοαιθανολαμίνη (MEA) και η μεθυλδιαιθανολαμίνη (MDEA) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διαδικασία αυτή. Το αέριο που πρόκειται να καθαριστεί ρέει σε ένα δοχείο υπό αυξημένη πίεση. Λεπτά κατανεμημένα σταγονίδια του διαλύματος αμίνης ψεκάζονται σε αυτό. Το διοξείδιο του άνθρακα διαλύεται πρώτα στο νερό και στη συνέχεια δεσμεύεται με τη μονοαιθανολαμίνη σε μια χημική αντίδραση (εξίσωση 7) κι έτσι το υπόλοιπο αέριο καθαρίζεται από το CO₂.



Εξίσωση 7: Δέσμευση CO₂ με αμίνες

Στο επόμενο στάδιο, το διάλυμα αμίνης που είναι γεμάτο με CO₂ θερμαίνεται και αποσυμπιέζεται σε χαμηλή πίεση. Το CO₂ απελευθερώνεται και πάλι και χρησιμοποιείται με διάφορους τρόπους. Η απελευθερωμένη αμίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ξανά (Kammerer et al., 2023).

Η έκπλυση με αμίνη είναι κατάλληλη για καθαρά αέρια με υψηλές περιεκτικότητες σε διοξείδιο του άνθρακα. Εάν υπάρχουν πολλά οξείδια του αζώτου ή θειούχα αέρια, αυτά αντιδρούν με την αμίνη και μειώνουν την απόδοση. Σε αυτή την περίπτωση, είναι απαραίτητο να καθαριστούν από τα οξείδια του αζώτου και τα αέρια που περιέχουν θείο εκ των προτέρων.

Μια εναλλακτική λύση αντί των αμινών είναι τα άλατα αμινοξέων. Αυτά διαλύονται σε πολυαιθυλενογλυκόλη και απορροφούν αντιστρεπτά το διοξείδιο του άνθρακα με αναλογία 1:1.

Το απορροφημένο διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε οξαζολιδινόνες. Η εκρόφηση του CO₂ δεν είναι απαραίτητη σε αυτή την περίπτωση. Η χρήση αμινοξέων έχει το πλεονέκτημα ότι είναι σταθερά έναντι οξειδωτικής και θερμικής αποικοδόμησης και έχουν πολύ χαμηλή τοξικότητα.

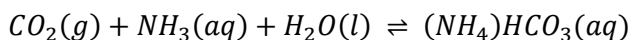
Τα ανθρακικά άλατα αντιπροσωπεύουν επίσης έναν άλλο τρόπο χημικής απορρόφησης. Η εξίσωση 8 δείχνει την κύρια αντίδραση ισορροπίας για την απορρόφηση του CO₂ σε υδατικά διαλύματα. Η αντίδραση της απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα περιορίζεται από τον ρυθμό σχηματισμού του HCO₃⁻. Ακόμη, για τη δέσμευση του CO₂ χρησιμοποιούνται διαλύματα αλκαλικών αλάτων, όπως το ανθρακικό κάλιο ή το ανθρακικό νάτριο λόγω του βασικού τους χαρακτήρα.



Εξίσωση 8: Κύρια αντίδρασης απορρόφησης CO₂

Επιπλέον, χρησιμοποιούνται ιοντικά υγρά, δηλαδή άλατα σε υγρή κατάσταση των οποίων τα ιόντα βρίσκονται σε διάσταση. Κατά τη χρήση τους για τη δέσμευση του CO₂ η πίεση ατμών μπορεί να αμεληθεί και είναι ελάχιστα εύφλεκτα, διαλύουν το CO₂ πολύ καλά και είναι θερμικά και χημικά σταθερά.

Τέλος, η χημική απορρόφηση του CO₂ μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση αμμωνίας. Κατά την έκπλυση με αμμωνία το διοξείδιο του άνθρακα περνάει πρώτα από την αέρια φάση στην υγρή φάση και έπειτα αντιδρά με τη NH₃ σε υδατικό περιβάλλον σχηματίζοντας μια ανθρακική ένωση αμμωνίου που φαίνεται στην εξίσωση 9.



Εξίσωση 9: Χημική απορρόφηση CO₂ με αμμωνία

Η χημική ισορροπία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση επομένως ορίζεται μια χαμηλή θερμοκρασία (0-10 °C) για την απορρόφηση που ευνοεί την αντίδραση προς τα δεξιά. Στη συνέχεια το διοξείδιο του άνθρακα απελευθερώνεται από την υγρή φάση, συλλέγεται και συμπιέζεται για μεταφορά.

Σε σύγκριση με την έκπλυση με αμίνες, η έκπλυση με αμμωνία απαιτεί λιγότερη ενέργεια. Ωστόσο, απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες απορρόφησης για τον περιορισμό των απωλειών της αμμωνίας.

Η **φυσική απορρόφηση** χρησιμοποιείται συνήθως στη δέσμευση πριν από την καύση και βασίζεται σε φυσικές αλληλεπιδράσεις (δυνάμεις Van der Waals). Δεδομένου ότι οι δεσμοί αυτοί είναι πολύ ασθενείς, η διαδικασία απορρόφησης μπορεί να αντιστραφεί εύκολα με εκρόφηση. Για τη φυσική έκπλυση χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι και διαλύματα όπως Selexol με διμεθυλαιθέρα από πολυαιθυλενογλυκόλη, Rectisol με μεθανόλη ή Purisol με N-μεθυλο-2-πυρρολιδόνη (Kammerer et al., 2023).

2.1.3 Προσρόφηση

Κατά τη διεργασία της προσρόφησης τα συστατικά της αέριας φάσης προσκολλώνται στην επιφάνεια ενός στερεού. Στην περίπτωση της φυσικής προσρόφησης, οι ουσίες δεσμεύονται στην επιφάνεια του στερεού με δυνάμεις διασποράς London, ενώ στην περίπτωση της χημικής προσρόφησης, τα μόρια σχηματίζουν χημικό δεσμό (ομοιοπολικός ή ιοντικός) στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων. Είναι σημαντικό τα προσροφητικά μέσα, εκτός από τις χημικές τους ιδιότητες, να έχουν μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με τη μάζα τους. Επιπλέον, το προσροφητικό θα πρέπει να έχει εκλεκτικότητα στη δέσμευση του CO₂, υψηλή σταθερότητα, εύκολη αναγέννηση, χαμηλό κόστος και επαρκή ικανότητα προσρόφησης.

Πιο συγκεκριμένα, στη **χημική προσρόφηση** χρησιμοποιούνται προσροφητικά με βάση τις αμίνες (RNH₂) ή τα οξείδια μετάλλων όπως η μεσοπορώδης αλούμινα (Al₂O₃). Όσον αφορά τις αμίνες, απαιτείται μια υψηλή πυκνότητα των ομάδων τους στο υλικό του φορέα για να είναι αποτελεσματική η διεργασία και συνήθως πρόκειται για πολυμερή υλικά με ενσωματωμένη αμίνη. Παραδείγματα πολυμερών με αμίνες που διερευνώνται είναι η πολυανιλίνη, η πολυαιθυλενιμίνη, πολυαλληλαμίνη, η πολυπροπυλενιμίνη τα αμινοδενδριμερή ή υπερδιακλαδισμένες πολυαμίνες.

Η προσρόφηση του CO₂ με οξείδια μετάλλων μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση ενεργοποιημένου οξειδίου του αλουμινίου τροποποιημένο με υδροξείδιο του νατρίου. Έχει διερευνηθεί η χρήση τους σε σύστημα προσρόφησης με σταθερή κλίση σε διαφορετικές θερμοκρασίες, χρονικές περιόδους και συγκεντρώσεις υδροξειδίου του νατρίου. Επίσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με μεσοπορώδη αλούμινα που παράγεται με διαδικασία sol-gel. Η μεσοπορώδης αλούμινα έχει μεγάλη επιφάνεια και μεγάλους όγκους πόρων οι οποίοι είναι στενά καταναμημένοι.

Η **φυσική προσρόφηση** συμβαίνει όταν οι ουσίες δεσμεύονται στην επιφάνεια του στερεού με δυνάμεις van der Waals. Η προσρόφηση υπό κενό ή vacuum swing adsorption (VSA) είναι μια φυσική διαδικασία προσρόφησης για το διαχωρισμό αερίων ενώσεων. Για την εν λόγω μέθοδο έχει μελετηθεί η χρήση ζεόλιθου ή ενεργοποιημένου άνθρακα. Επίσης, υπάρχει η προσρόφηση εναλλαγής θερμοκρασίας ή temperature swing adsorption (TSA) όπου χρησιμοποιείται θερμική ενέργεια.

Οι ζεόλιθοι μπορούν να παραχθούν συνθετικά ή φυσικά και είναι μικροπορώδη και κρυσταλλικά υλικά πυριτικού σκελετού. Έχουν ομοιόμορφο μέγεθος πόρων (0,5-1,2 nm). Η προσρόφηση του CO₂ με ζεόλιθους εξαρτάται από τη δομή τους, τη σύνθεση του πλαισίου τους, το σχήμα, το μέγεθος, την καθαρότητα και την πολικότητα. Ένας από τους μηχανισμούς της προσρόφησης είναι ένας γραμμικός προσανατολισμός μέσω μιας αντίδρασης ιόντων-διπόλων και ένας άλλος είναι η επιλεκτική προσρόφηση μορίων με μεγάλη ενεργητική διπολική και τετραπολική ροπή. Το CO₂ έχει υψηλή τετραπολική ροπή που μπορεί να αλληλεπιδράσει με το ηλεκτρονιακό πεδίο που δημιουργείται από τα δομικά κατίοντα των ζεόλιθων. Γενικά, χρησιμοποιείται πίεση άνω των 2 bar ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας, η ικανότητα προσρόφησης των ζεόλιθων μειώνεται.

Η προσρόφηση με τη χρήση ενεργοποιημένου άνθρακα μπορεί να γίνει με τη χρήση γραφενίου που έχει επίπεδη εξαγωνική διάταξη και είναι σταθερό υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Η προσροφητική ικανότητα του γραφενίου, ωστόσο, μειώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Με τη χρήση νανოსύνθετων υλικών με βάση το γραφένιο, αυτό το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί. Η χρήση σωματιδίων από οξείδιο του σιδήρου (Fe_3O_4) διασκορπισμένα στην επιφάνεια του γραφενίου, εξασφαλίζει ικανότητα προσρόφησης ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες (Kammerer et al., 2023).

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι διεργασίες προσρόφησης θεωρούνται σύνθετες διεργασίες διαχωρισμού. Η έρευνα που αποσκοπεί στην ελαχιστοποίηση του κόστους αυτών των διεργασιών έχει ορισμένους περιορισμούς, μεταξύ των οποίων η χαμηλή απόδοση στο διαχωρισμό των αερίων. Ένας άλλος περιοριστικός παράγοντας στην ανάπτυξη των τεχνολογιών προσρόφησης είναι η ανάγκη για μεγάλες ποσότητες ενέργειας για τη λειτουργία της διεργασίας - δηλαδή το ενεργειακό ισοζύγιο είναι δυσμενές (Vaz et al., 2022).

Μερικά από τα κύρια πλεονεκτήματα της προσρόφησης είναι ότι έχει απλή διαδικασία λειτουργίας σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, δεν παράγει υγρά απόβλητα, έχει χαμηλότερο ενεργειακό κόστος για την αναγέννηση του CO_2 , λειτουργεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες και δεν παρουσιάζει προβλήματα που σχετίζονται με τη διάβρωση.

Τα κύρια μειονεκτήματά της είναι η χαμηλή απόδοση στο διαχωρισμό αερίων και συνεπώς στη δέσμευση του CO_2 , η μη καταλληλότητα για πηγές καπναερίων μεγάλου όγκου, το δυσμενές ενεργειακό ισοζύγιο και η χαμηλή εκλεκτικότητα των προσροφητικών μέσων (Vaz et al., 2022).

Μερικές μελέτες τεχνικών προσρόφησης που έχουν πραγματοποιηθεί παρουσιάζονται παρακάτω.

- Δέσμευση in-situ ατμοσφαιρικού CO_2 και μετατροπή σε νάνο- CaCO_3 με τη χρήση βαθιά ευτηκτικής χλωριούχου χολίνης και χλωριούχου ασβεστίου. Στην παρούσα μελέτη, η δέσμευση CO_2 πραγματοποιείται από έναν διαλύτη με βάση ευτηκτική χλωριούχο χολίνη και έχει σκοπό να καταστήσει το CO_2 μια χρήσιμη πρόδρομη ουσία για την παραγωγή νανოსωματιδίων ασβεστίτη (Karimi et al., 2018).
- Ενίσχυση της δέσμευσης CO_2 με τη χρήση συνθετικού νανοζεόλιθου. Η συγκεκριμένη έρευνα ασχολείται με την εφαρμογή του νανο-ζεόλιθου στη διαδικασία δέσμευσης CO_2 με προσρόφηση με βάση τη θερμοκρασία που χρησιμοποιείται. Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις που μεταβάλλουν παραμέτρους όπως το ποσοστό προσροφητικού, το CO_2 που δεσμεύεται και η θερμοκρασία. Διατηρώντας τη δέσμευση του CO_2 πάνω από 88% v/v, παρατηρήθηκε υψηλή απόδοση του νανο-ζεόλιθου (Pham et al., 2016).
- Προσρόφηση με δημιουργία κενού με βάση τον άνθρακα με μεταβολή θερμοκρασίας και συγκέντρωσης που εντάσσεται στις τεχνικές δέσμευσης πριν την καύση. Το έργο ασχολείται με το κενό, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση με στόχο την προσρόφηση σε θερμοηλεκτρική μονάδα κάρβουνου. Η ενεργειακή δαπάνη θεωρείται το κύριο εμπόδιο

αυτής της τεχνολογίας. Για να είναι σε θέση να αξιολογηθούν οι χρησιμοποιούμενες παράμετροι κατά τη διάρκεια της έρευνας, δημιουργήθηκαν δύο σενάρια, και το κύριο αποτέλεσμα αναφέρεται στον ειδικό ρυθμό θερμότητας που παρουσίασε πλεονέκτημα σε σχέση με τη χρήση συμβατικών αμινών (Plaza & Rubiera, 2019).

2.1.4 Κρυογονικές Διεργασίες

Οι κρυογονικές διεργασίες για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα είναι μια ομάδα τεχνικών που περιλαμβάνουν ψύξη και συμπύκνωση του CO₂ σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες για το διαχωρισμό και τη δέσμευσή του από ρεύματα αερίων. Οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούνται συχνά σε βιομηχανικές εφαρμογές και εφαρμογές μεγάλης κλίμακας και μπορούν να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές για την επίτευξη υψηλής καθαρότητας του CO₂. Ακολουθούν ορισμένες βασικές κρυογονικές διεργασίες για τη δέσμευση CO₂.

Η **κρυογονική απόσταξη** είναι μια καθιερωμένη μέθοδος για το διαχωρισμό και τη δέσμευση του CO₂ από μείγματα αερίων. Η διαδικασία περιλαμβάνει την ψύξη του ρεύματος αερίου σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, συνήθως κάτω από 31.1°C που είναι η κρίσιμη θερμοκρασία του CO₂. Σε αυτό το σημείο, το CO₂ υφίσταται αλλαγή φάσης από αέριο σε υγρό, ενώ τα άλλα συστατικά του ρεύματος αερίου παραμένουν στην αέρια φάση. Το συμπυκνωμένο CO₂ μπορεί στη συνέχεια να διαχωριστεί από τα άλλα αέρια σε μια στήλη απόσταξης, όπου μπορεί να συλλεχθεί και να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία. Η κρυογονική απόσταξη είναι γνωστή για την ικανότητά της να παράγει CO₂ υψηλής καθαρότητας, καθιστώντας την κατάλληλη για διάφορες εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα (CCS).

Η **κρυογονική συμπίεση** περιλαμβάνει την ψύξη του CO₂ σε ένα ρεύμα αερίου σε κρυογονικές θερμοκρασίες για να αυξηθεί η πυκνότητα του CO₂ και να μειωθεί ο όγκος του. Η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη μεταφορά και αποθήκευση CO₂, καθώς επιτρέπει την αποτελεσματική συμπίεση και συγκράτηση του CO₂ για τη μεταφορά του σε χώρους γεωλογικής αποθήκευσης ή για άλλες βιομηχανικές χρήσεις. Μετά τη συμπίεση, το CO₂ μπορεί να αποθηκευτεί σε κατάλληλα δοχεία ή να μεταφερθεί μέσω αγωγών.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορούν να χρησιμοποιηθούν κρυογονικές διεργασίες για τη **στερεοποίηση** του CO₂, μετατρέποντάς το σε ξηρό πάγο (στερεό CO₂) για αποθήκευση και μεταφορά. Ο ξηρός πάγος μπορεί να χειριστεί και να μεταφερθεί ευκολότερα από ό,τι το αέριο ή το υγρό CO₂. Χρησιμοποιείται συνήθως σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η ψύξη, ο καθαρισμός και η συντήρηση τροφίμων. Η διαδικασία κρυογονικής στερεοποίησης περιλαμβάνει την ψύξη του CO₂ σε θερμοκρασία περίπου -78.5°C η οποία είναι η θερμοκρασία στην οποία μετατρέπεται από στερεό απευθείας σε αέριο.

Γενικά, οι κρυογονικές διεργασίες είναι ενεργοβόρες και απαιτούν εξειδικευμένο εξοπλισμό, γεγονός που τις καθιστά καταλληλότερες για βιομηχανικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας όπου απαιτείται υψηλή καθαρότητα του CO₂. Συχνά χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με άλλες

τεχνολογίες δέσμευσης άνθρακα, όπως η δέσμευση μετά την καύση από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής ή άλλες πηγές εκπομπών (Kammerer et al., 2023).

2.1.5 Μεμβράνες

Οι διεργασίες διαχωρισμού μεμβρανών διαχωρίζουν τα άτομα και τα μόρια σύμφωνα με το μέγεθός τους. Τα μεγάλα σωματίδια δεν μπορούν να περάσουν μέσα από τη μεμβράνη και κατακρατούνται. Τα χαρακτηριστικά διαχωρισμού της μεμβράνης καθορίζονται από τη διαπερατότητα και την εκλεκτικότητα. Η βαθμίδα συγκέντρωσης είναι η κινητήρια δύναμη της του διαχωρισμού και δεν απαιτείται πρόσθετη ενέργεια, επομένως, η μέθοδος αυτή είναι ενεργειακά ευνοϊκή.

Οι μεμβράνες αναφέρονται συχνά ως πιθανές μέθοδοι σε διαχωρισμού μετά την καύση. Η χαμηλή συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα και η χαμηλή πίεση στο καυσαέριο αποτελούν εμπόδια στη χρήση μεμβρανών. Οι μεμβράνες πρέπει να έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά για να δεσμεύουν το διοξείδιο του άνθρακα: πρέπει να είναι ανθεκτικές στη γήρανση και την πλαστικοποίηση, να έχουν υψηλή εκλεκτικότητα και διαπερατότητα στο CO₂ και να είναι οικονομικά αποδοτικές. Ορισμένες μεμβράνες είναι από τη φύση τους υδρόφοβες και επομένως δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα χωρίς τροποποιήσεις. Η απόδοση τους μπορεί να αυξηθεί με τροποποιήσεις στη χημική και θερμική σταθερότητα, την επιλογή υλικού, το πάχος, την ανθεκτικότητα, τη διαπερατότητα και την επιφάνεια τους.

Οι **πολυμερείς μεμβράνες** εξασφαλίζουν έναν καλό διαχωρισμό χωρίς απώλειες όταν υπάρχει καλή αναλογία μεταξύ των υαλώδων τμημάτων πολυμερών και των ελαστικών τμημάτων πολυμερών. Τα ελαστικά τμήματα εξασφαλίζουν υψηλότερο ελεύθερο όγκο που οδηγεί σε καλύτερη διαπερατότητα των αερίων. Ένα πλεονέκτημα αυτών των συμπολυμερών που δημιουργούνται είναι ότι ένα αποτελεσματικό αλλά δαπανηρό πολυμερές μπορεί να συνδυαστεί με ένα φθηνότερο μονομερές για τη μείωση του κόστους. Μερικά συνήθη πολυμερή τα οποία χρησιμοποιούνται για μεμβράνες είναι τα πολυανθρακικά, τα πολυιμίδια και οι πολυσουλφόνες, αφού χαρακτηρίζονται από καλές επιδόσεις και προσφέρουν μεγάλο εύρος για δομική μεταβλητότητα. Επίσης, εάν οι πολυμερικές αλυσίδες είναι πυκνά πακεταρισμένες, η εκλεκτικότητα γίνεται μεγαλύτερη αλλά η διαπερατότητα μικρότερη.

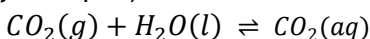
Οι **κεραμικές-ανθρακικές μεμβράνες** διπλής φάσης αποτελούνται από μία δομή δύο στρωμάτων που περιλαμβάνει μια παχιά βάση μεγάλων πόρων κι ένα λεπτό κεραμικό ανώτερο στρώμα μικρών πόρων. Το κεραμικό ανώτερο στρώμα διηθείται με ανθρακικό άλας, καθιστώντας το στεγανό από αέρια. Αυτό το λεπτό στρώμα εξασφαλίζει την εκλεκτικότητα στη διαπερατότητα του CO₂. Η διαπερατότητα αυτή μπορεί να μεγιστοποιηθεί με τη διαμόρφωση της μικροδομής των πόρων και των στερεών του κεραμικού στρώματος (Kammerer et al., 2023).

2.1.6 Κινητική της δέσμευσης CO₂ σε υδατικά διαλύματα

Ο μηχανισμός δέσμευσης του CO₂ σε υδατικά διαλύματα συνοψίζεται στα 5 παρακάτω βήματα:

1. Διάλυση των μορίων του αερίου CO₂ στο νερό στη διεπιφάνεια αερίου/υδατικού μέσου, σύμφωνα με την ισορροπία του Henry. Ως αποτέλεσμα, τα ουδέτερα μόρια CO₂(aq) εισάγονται στο υδατικό φιλμ σε άμεση επαφή με το με το αέριο.
2. Αναστρέψιμη μετατροπή με αποπρωτονίωση του ουδέτερου CO₂(aq), που συνήθως ονομάζεται ενυδάτωση, σε σχηματισμό όξινων ανθρακικών ανιόντων HCO₃⁻, σύμφωνα με μια χημική ισορροπία που εξαρτάται από το pH.
3. Η μεταφορά τόσο του ουδέτερου όσο και του ανιοντικού υδατικού CO₂, από την πλευρά δέσμευσης του CO₂ προς την πλευρά απελευθέρωσης CO₂, με μοριακή διάχυση στο εσωτερικό του υδατικού μέσου.
4. Αντίστροφη μετατροπή των ανιόντων HCO₃⁻ σε ουδέτερο CO₂(aq), σύμφωνα με την ίδια χημική ισορροπία όπως στο βήμα 2.
5. Εξάτμιση του CO₂(aq) για την απελευθέρωση του CO₂ σε αέρια μορφή, στην πλευρά της απελευθέρωσης του CO₂, σύμφωνα με την ίδια ισορροπία Henry όπως στο βήμα 1 (Pierre, 2012).

Σύμφωνα με τα παραπάνω βήματα, αρχικά, το CO₂ έρχεται σε επαφή με το νερό του υδατικού διαλύματος και διαλύεται σε αυτό όπως φαίνεται στην εξίσωση 10. Η διαλυτότητα του στο νερό είναι αρκετά υψηλή, περίπου 1.60 g/L σε θερμοκρασία 25°C. Όπως είδαμε και στο υποκεφάλαιο 2.1.1 ισχύει ο νόμος του Henry (εξίσωση 11).



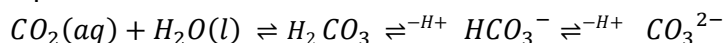
Εξίσωση 10: Διάλυση διοξειδίου του άνθρακα σε νερό

$$[CO_2(aq)] = \frac{P(CO_2(g))}{0.018 \text{ kH}}$$

Εξίσωση 11: Νόμος του Henry

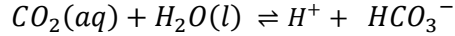
Η ισορροπία του Henry είναι άμεση συνέπεια των απλών μοριακών συγκρούσεων στη διεπιφάνεια μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης, οι οποίες δεν περιλαμβάνουν χημικές αντιδράσεις. Ως εκ τούτου, όσον αφορά τα ανώτερα στρώματα των υγρών μορίων νερού που είναι σε άμεση επαφή με το αέριο, η ισορροπία τους αποκαθίσταται πολύ γρήγορα και διατηρείται ανεξάρτητα από την περαιτέρω διάχυση ή μετασχηματισμό του ουδέτερου CO₂(aq). Υπό συνθήκες σταθερής κατάστασης, η συγκέντρωση κορεσμού του διαλυμένου CO₂ βρίσκεται σε ισορροπία με τη μερική πίεση του CO₂ στην αέρια φάση, όπως δίνεται από το νόμο του Henry. Κατά συνέπεια, για δεδομένη μερική πίεση P(CO₂(g)), η συγκέντρωση [CO₂(aq)] στα υδατικά στρώματα που βρίσκονται σε άμεση επαφή με το αέριο μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι σταθερή (Husemann, 2021).

Στην πράξη, η αντίδραση δέσμευσης του CO₂ σε νερό περιλαμβάνει συνολικά 3 στάδια όπως φαίνεται στην εξίσωση 12.



Εξίσωση 12: Στάδια δέσμευσης CO₂

Αρχικά, το CO₂ αφού διαλυθεί στο νερό αντιδράει με αυτό προς σχηματισμό ανθρακικού οξέος (H₂CO₃) το οποίο σχεδόν αμέσως μετατρέπεται σε ανθρακικά ανιόντα όπως φαίνεται στην εξίσωση 13. Τέλος, τα ανθρακικά ανιόντα διασπώνται σε H⁺ και CO₃²⁻.



Εξίσωση 13: Μετατροπή CO₂ σε ανθρακικά ανιόντα

Η μεταφορά μάζας των μορίων διοξειδίου του άνθρακα από την αέρια φάση στην υγρή φάση (ή αντίστροφα) μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με τον ρυθμό μεταφοράς διοξειδίου του άνθρακα (CTR). Η μεταφορά μάζας CO₂ μπορεί να θεωρηθεί ως μια κινητική διεργασία πρώτης τάξης στην οποία η κλίση μεταξύ της τρέχουσας συγκέντρωσης CO₂ ([CO_{2,d}]) και της συγκέντρωσης κορεσμού CO₂ σύμφωνα με τον νόμο του Henry ([CO_{2,d}]_{sat}) είναι η κινητήρια δύναμη.

$$CTR = -\frac{d[CO_2, d]}{dt} = k_L a(CO_2) \cdot ([CO_2, d] - [CO_2, d]_{sat})$$

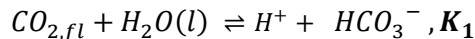
Εξίσωση 14: Ρυθμός μεταφοράς του CO₂

Στην εξίσωση 14 το $k_L a(CO_2)$ είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας του CO₂ ο οποίος και θα προσδιοριστεί στη συνέχεια. Πρέπει να ληφθούν υπόψιν όλα τα είδη άνθρακα που υπάρχουν στο διάλυμα, δηλαδή το ανθρακικό οξύ (H₂CO₃), τα ανθρακικά ανιόντα (HCO₃⁻) και το CO₃²⁻. Ο λόγος του διαλυμένου CO₂ προς το ανθρακικό οξύ σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C) είναι 99.76 προς 0.24 και είναι ανεξάρτητος από την τιμή του pH και τη συγκέντρωση ιόντων στο μέσο. Ως εκ τούτου, ο σχηματισμός του ανθρακικού οξέος μπορεί να αμεληθεί και τα άλλα δύο είδη να συνδυαστούν σε ένα ενιαίο συστατικό που ορίζεται ως CO_{2,fl}. Αυτό αναφέρεται στη συνέχεια ως διαλυμένο CO₂ και το προκύπτον σφάλμα αμελείται (Husemann, 2021).

$$[CO_{2,fl}] = [CO_{2,d}] + [H_2CO_3] \approx [CO_{2,d}]$$

Εξίσωση 15: Ορισμός του CO_{2,fl}

Επομένως, η εξίσωση 13 μπορεί να γραφτεί και ως εξίσωση 16 με σταθερά ισορροπίας K₁.

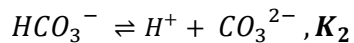


Εξίσωση 16: Μετατροπή CO₂ σε ανθρακικά ανιόντα

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[CO_{2,fl}]}$$

Εξίσωση 17: Σταθερά ισορροπίας K₁

Στην εξίσωση 18 φαίνεται η μετατροπή των ανθρακικών ανιόντων σε ιόντα CO₃²⁻ με σταθερά ισορροπίας K₂.



Εξίσωση 18: Μετατροπή ανθρακικών ανιόντων

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]}$$

Εξίσωση 19: Σταθερά ισορροπίας K₂

Για το νερό στους 25°C (298K) ισχύει ότι:

$$K_1 = e^{(-11.582 - \frac{9.189 K}{T})} \frac{mol}{L} = 4.281 \cdot 10^{-7} \frac{mol}{L}$$

Εξίσωση 20: Υπολογισμός του K₁ στους 25°C για το νερό

$$K_2 = e^{(-17.790 - \frac{1789.1K}{T})} \frac{mol}{L} = 4.654 \cdot 10^{-11} \frac{mol}{L}$$

Εξίσωση 21: Υπολογισμός του K_2 στους $25^\circ C$ για το νερό

Είναι γνωστό ότι ισχύει η σχέση: $[H^+] = 10^{-pH}$

Εξίσωση 22: Ορισμός της συγκέντρωσης $[H^+]$

Επομένως, η συγκέντρωση των HCO_3^- μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση 23 ως εξής:

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1 \cdot [CO_{2,fl}]}{10^{-pH}}$$

Εξίσωση 23: Υπολογισμός συγκέντρωσης ανθρακικών ανιόντων

Αντίστοιχα, υπολογίζεται και η συγκέντρωση των CO_3^{2-} ως εξής:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [HCO_3^-]}{10^{-pH}} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [CO_{2,fl}]}{(10^{-pH})^2}$$

Εξίσωση 24: Υπολογισμός συγκέντρωσης CO_3^{2-}

Όπως αναφέρθηκε και πριν η συνολική συγκέντρωση του CO_2 στο διάλυμα είναι το άθροισμα των συγκεντρώσεων των επιμέρους ενώσεων που περιέχουν άνθρακα, δηλαδή:

$$[CO_{2,tot}] = [CO_{2,n}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

Εξίσωση 25: Συνολική συγκέντρωση του CO_2 στο διάλυμα

Η εξίσωση 25 μπορεί με τη χρήση των εξισώσεων 23 και 24 να γραφτεί και ως:

$$[CO_{2,tot}] = \frac{(10^{-pH})^2 \cdot [CO_{2,fl}] + 10^{-pH} \cdot K_1 \cdot [CO_{2,fl}] + K_1 \cdot K_2 \cdot [CO_{2,fl}]}{(10^{-pH})^2}$$

Εξίσωση 26: Συσχέτιση συνολικής συγκέντρωσης με τα K_1, K_2

Κατά συνέπεια η συγκέντρωση του διαλυμένου CO_2 μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$[CO_{2,fl}] = \frac{(10^{-pH})^2}{(10^{-pH})^2 + 10^{-pH} \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2} \cdot [CO_{2,tot}] = a_1 \cdot [CO_{2,tot}]$$

Εξίσωση 27: Υπολογισμός της συγκέντρωσης διαλυμένου $CO_{2,n}$

Ομοίως υπολογίζονται παρακάτω και οι συγκεντρώσεις των HCO_3^- και των CO_3^{2-} .

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1 \cdot 10^{-pH}}{(10^{-pH})^2 + 10^{-pH} \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2} \cdot [CO_{2,tot}] = a_2 \cdot [CO_{2,tot}]$$

Εξίσωση 28: Υπολογισμός της συγκέντρωσης ανθρακικών ανιόντων

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2}{(10^{-pH})^2 + 10^{-pH} \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2} \cdot [CO_{2,tot}] = a_3 \cdot [CO_{2,tot}]$$

Εξίσωση 29: Υπολογισμός της συγκέντρωσης CO_3^{2-}

Οι σταθερές $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ χρησιμοποιούνται αντί των αντίστοιχων κλασμάτων για απλοποίηση των τύπων. Για τον υπολογισμό του συνολικού διοξειδίου του άνθρακα $[CO_{2,tot}]$, ισχύει αρχικά το παρακάτω ισοζύγιο φορτίου όπου το C_Z είναι η περίσσεια συγκέντρωση θετικού φορτίου.

$$[H^+] + C_Z = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

Εξίσωση 30: Ισοζύγιο φορτίων

Το C_Z προκύπτει από τη διαφορά των αδρανών κατιόντων και των αδρανών ανιόντων πολλαπλασιασμένα με το αντίστοιχο σθένος τους όπως φαίνεται στην εξίσωση 31. Αυτό το φορτίο προέρχεται από τα άλατα που υπάρχουν στο υδατικό διάλυμα.

$$C_Z = \sum_i (q_i^+ \cdot c_i^+) - \sum_j (q_j^- \cdot c_j^-)$$

Εξίσωση 31: Ορισμός της περισσειας θετικού φορτίου

Η εξίσωση 30 γίνεται:

$$[H^+] + C_Z = \frac{K_w}{[H^+]} + (a_2 + 2 \cdot a_3) \cdot [CO_{2,tot}]$$

Εξίσωση 32: Ισοζύγιο φορτίων συναρτήσει του K_w

$$[CO_{2,tot}] = \frac{10^{-pH} + C_Z - \frac{K_w}{10^{-pH}}}{a_2 + 2 \cdot a_3}$$

Εξίσωση 33: Υπολογισμός συνολικής συγκέντρωσης CO_2 συναρτήσει του K_w

Όπου K_w είναι η σταθερά αυτοιοντισμού του νερού και μπορεί να βρεθεί από τη βιβλιογραφία για διάφορες θερμοκρασίες σύμφωνα με την εξίσωση 34 που υπολογίστηκε το 1992 από τους D'Ans και Lax.

$$K_w = \left(4.919 \cdot 10^{-7} \frac{T^4}{^\circ C^4} - 1.634 \cdot 10^{-6} \frac{T^3}{^\circ C^3} + 7.894 \cdot 10^{-4} \frac{T^2}{^\circ C^2} + 9.294 \cdot 10^{-3} \frac{T}{^\circ C} + 0.1154 \right) \cdot 10^{-4} \frac{mol^2}{L^2}$$

Εξίσωση 34: Υπολογισμός του K_w για διάφορες θερμοκρασίες

Επιπλέον, η εξίσωση 27 σύμφωνα με την 33 γίνεται:

$$[CO_{2,fl}] = \frac{a_1}{a_2 + 2 \cdot a_3} \left(10^{-pH} + C_Z - \frac{K_w}{10^{-pH}} \right)$$

Εξίσωση 35: Υπολογισμός του διαλυμένου CO_2 συναρτήσει του K_w

Προκειμένου να υπολογιστεί η τιμή του συντελεστή μεταφοράς μάζας $k_{La}(CO_2)$ θα υποθέσουμε την τιμή του C_Z για μια ορισμένη χρονική στιγμή ισορροπίας που συμβολίζεται με eq. Αυτό ισχύει για σταθερή τιμή pH του διαλύματος. Τότε το διάλυμα και η αέρια φάση βρίσκονται σε ισορροπία σύμφωνα με το νόμο του Henry (Husemann, 2021).

$$C_Z = \frac{K_w}{[H^+]_{eq}} - [H^+]_{eq} + (a_{2,eq} + 2 \cdot a_{3,eq}) \cdot [CO_{2,tot}]_{eq}$$

Εξίσωση 36: Υπολογισμός περισσειας φορτίου μια δεδομένη χρονική στιγμή ισορροπίας

Η συνολική συγκέντρωση του CO₂ βρίσκεται από την πίεση του CO₂ στον αντιδραστήρα. Από την εξίσωση 26 προκύπτει ότι:

$$[CO_{2,tot}] = \frac{[CO_{2,fl}]_{eq}}{a_{1,eq}} = \frac{p(CO_2)_{eq}}{K_H(CO_2) \cdot a_{1,eq}}$$

Εξίσωση 37: Συνολική συγκέντρωση CO₂ από τη μερική πίεση στον αντιδραστήρα

Επομένως, η εξίσωση 36 γίνεται:

$$C_Z = \frac{K_w}{[H^+]_{eq}} - [H^+]_{eq} + (a_{2,eq} + 2 \cdot a_{3,eq}) \cdot \frac{p(CO_2)_{eq}}{K_H(CO_2) \cdot a_{1,eq}}$$

Εξίσωση 38: Υπολογισμός περίσσειας θετικού φορτίου συναρτήσει της μερικής πίεσης

Η σταθερά του Henry θα υπολογιστεί από την εξίσωση των Royce και Thornhill (1991):

$$K_H(CO_2) = 1000 \cdot e^{11.25 - \frac{395.9K}{T-175.9K} \frac{Pa \cdot L}{mol}}$$

Εξίσωση 39: Υπολογισμός της σταθεράς Henry

Για θερμοκρασία 25 °C η σταθερά Henry υπολογίζεται ως $K_H(CO_2) = 30,156 \cdot 10^5 \frac{Pa \cdot L}{mol}$

Τέλος, μπορεί να υπολογιστεί η τιμή του CO_{2,fl} με συνδυασμό των εξισώσεων 35 και 38 και στη συνέχεια η τιμή του $k_L a(CO_2)$.

$$[CO_{2,fl}] = \frac{a_1}{a_2 + 2 \cdot a_3} \left(10^{-pH} + \left(\frac{K_w}{10^{-pH_{eq}}} - 10^{-pH_{eq}} + (a_{2,eq} + 2 \cdot a_{3,eq}) \cdot \frac{p(CO_2)_{eq}}{K_H(CO_2) \cdot a_{1,eq}} \right) - \frac{K_w}{10^{-pH}} \right)$$

Εξίσωση 40: Υπολογισμός διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα

Πλέον, ο συντελεστής μεταφοράς μάζας μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση 14 η οποία γράφεται και ως:

$$-\frac{d[CO_{2,fl}]}{dt} = k_L a(CO_2) \cdot ([CO_{2,fl}] - [CO_{2,fl}]_{sat})$$

Εξίσωση 41: Ρυθμός μεταφοράς διαλυμένου CO₂

Η εξίσωση 41 οδηγεί στη λογαριθμική εξίσωση 42 σύμφωνα με την οποία ο $k_L a(CO_2)$ υπολογίζεται από το πηλίκο του αριστερού μέλους προς το χρονικό διάστημα που έχει παρέλθει στην αντίδραση (Husemann, 2021).

$$\ln \left(\frac{[CO_{2,fl}] - [CO_{2,fl}]_{sat}}{[CO_{2,fl}]_o - [CO_{2,fl}]_{sat}} \right) = -k_L a(CO_2) \cdot (t - t_o)$$

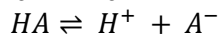
Εξίσωση 42: Υπολογισμός συντελεστή μεταφοράς μάζας συναρτήσει του χρόνου και του διαλυμένου CO₂

2.1.7 Τα ρυθμιστικά διαλύματα

Ένα ρυθμιστικό διάλυμα είναι ένα όξινο ή βασικό υδατικό διάλυμα που αποτελείται από ένα μείγμα ενός ασθενούς οξέος και της συζυγούς βάσης του ή μιας ασθενούς βάσης και του συζυγούς της

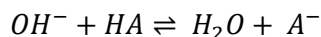
οξέος. Το pH του μεταβάλλεται ελάχιστα έως καθόλου όταν προστίθεται σε αυτό μικρή ποσότητα ισχυρού οξέος ή βάσης. Τα ρυθμιστικά διαλύματα χρησιμοποιούνται ως μέσο διατήρησης του pH σε μια σχεδόν σταθερή τιμή σε μια ευρεία ποικιλία χημικών εφαρμογών. Στη φύση, υπάρχουν πολλά ζωντανά συστήματα που χρησιμοποιούν ρυθμιστικά διαλύματα για τη ρύθμιση του pH. Για παράδειγμα, το ρυθμιστικό σύστημα διπτανθρακικών χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση του pH του αίματος και τα διπτανθρακικά δρουν επίσης ως ρυθμιστικό στοιχείο στον ωκεανό.

Τα ρυθμιστικά διαλύματα αντιστέκονται στην αλλαγή του pH λόγω της χημικής ισορροπίας μεταξύ του ασθενούς οξέος HA και της συζυγούς βάσης A⁻ η οποία φαίνεται στην εξίσωση 43.



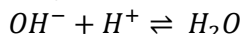
Εξίσωση 43: Ισορροπία μεταξύ ασθενούς οξέος και συζυγούς βάσης

Όταν προστίθεται κάποιο ισχυρό οξύ σε ένα μίγμα ισορροπίας του ασθενούς οξέος και της συζυγούς βάσης του, προστίθενται ιόντα υδρογόνου (H⁺) και η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier. Εξαιτίας αυτού, η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου αυξάνεται κατά λιγότερο από το ποσό που αναμενόταν για την ποσότητα του ισχυρού οξέος που προστέθηκε. Ομοίως, εάν προστεθεί ισχυρή βάση στο μείγμα, η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου μειώνεται κατά λιγότερο από το ποσό που αναμένεται για την ποσότητα του αλκαλίου που προστίθεται.



Εξίσωση 44: Αντίδραση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

Μόνο ένα μικρό μέρος καταναλώνεται στην αντίδραση εξουδετέρωσης η οποία είναι η αντίδραση που οδηγεί σε αύξηση του pH (εξίσωση 45).



Εξίσωση 45: Αντίδραση εξουδετέρωσης

Το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος μπορεί να μεταβάλλεται μόνο εντός ενός στενού εύρους, ανεξάρτητα από το τι άλλο μπορεί να υπάρχει στο διάλυμα. Στα βιολογικά συστήματα αυτή είναι μια απαραίτητη προϋπόθεση για τη σωστή λειτουργία των ενζύμων. Για παράδειγμα, στο ανθρώπινο αίμα ένα μείγμα ανθρακικού οξέος (H₂CO₃) και διπτανθρακικών (HCO₃⁻) είναι παρόν στο κλάσμα του πλάσματος που αποτελεί τον κύριο μηχανισμό για τη διατήρηση του pH του αίματος μεταξύ 7.35 και 7.45.

Εάν η τιμή του pH ενός διαλύματος αυξάνεται ή μειώνεται υπερβολικά, η αποτελεσματικότητα ενός ενζύμου μειώνεται σε μια διαδικασία, γνωστή ως μετουσίωση, η οποία είναι συνήθως μη αναστρέψιμη. Στη βιομηχανία, οι ρυθμιστικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται σε διεργασίες ζύμωσης και στον καθορισμό των σωστών συνθηκών για τις βαφές που χρησιμοποιούνται για τον χρωματισμό των υφασμάτων. Χρησιμοποιούνται επίσης στη χημική ανάλυση και στη βαθμονόμηση των μετρητών pH.

Για τα όξινα ρυθμιστικά διαλύματα το pH μπορεί να ρυθμιστεί στην επιθυμητή τιμή με την προσθήκη ενός ισχυρού οξέος, όπως υδροχλωρικό οξύ. Για τα βασικά διαλύματα, μπορεί να προστεθεί μια ισχυρή βάση, όπως το υδροξείδιο του νατρίου. Εναλλακτικά, ένα ρυθμιστικό διάλυμα μπορεί να παρασκευαστεί από μείγμα ενός οξέος και της συζυγούς βάσης του. Για παράδειγμα, ένα ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος μπορεί να παρασκευαστεί από μείγμα οξικού

οξέος και οξικού νατρίου. Ομοίως, ένα αλκαλικό ρυθμιστικό διάλυμα μπορεί να παρασκευαστεί από ένα μείγμα της βάσης και του συζυγούς οξέος της (Ebbing-Gammon, 2011).

Η εξίσωση **Henderson-Hasselbalch** (εξίσωση 46) αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για τον υπολογισμό του pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του ασθενούς οξέος ή της ισχυρής βάσης ανάλογα.

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Εξίσωση 46: Henderson-Hasselbach

Η pK_a αντιπροσωπεύει τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης διάσπασης του ασθενούς οξέος. Είναι ένα μέτρο της τάσης του οξέος να δώσει ένα πρωτόνιο (H^+). Όσο χαμηλότερη είναι η pK_a , τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ και όσο υψηλότερη είναι η pK_a , τόσο ασθενέστερο είναι το οξύ. Επίσης, ισχύει η εξίσωση 47 για τον υπολογισμό της pK_a σύμφωνα με την αντίδραση ισορροπίας (εξίσωση 43).

$$pK_a = -\log_{10}(K_a) = -\log_{10}\left(\frac{[H^+][A^-]}{[HA]}\right)$$

Εξίσωση 47: Ορισμός της pK_a

Τα ρυθμιστικά διαλύματα έχουν καλύτερη ρυθμιστική ικανότητα για τιμές pH κοντά στην pK_a , ενώ όσο απομακρύνεται από αυτήν η ρυθμιστική ικανότητα χάνεται. Αυτό συμβαίνει γιατί όταν το pH είναι ίσο με την pK_a , ο όρος \log_{10} στην εξίσωση 47 γίνεται μηδέν, άρα η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης ($[A^-]$) είναι ίση με τη συγκέντρωση του ασθενούς οξέος ($[HA]$) στο ρυθμιστικό διάλυμα. Σε αυτό το σημείο, το ρυθμιστικό διάλυμα βρίσκεται στη βέλτιστη κατάσταση ώστε να αντιστέκεται στις μεταβολές του pH, διότι κάθε προσθήκη ενός όξινου ή βασικού συστατικού στο διάλυμα θα εξουδετερώνεται από την παρουσία ίσης συγκέντρωσης της συζυγούς βάσης του (Chang-Overby, 2018).

Μερικά συνήθη ρυθμιστικά διαλύματα είναι αυτά που φαίνονται στον πίνακα 1 (AAT Bioquest, 2023).

Πίνακας 1: Συνήθη ρυθμιστικά διαλύματα και η χρήση τους

Όνομασία	Ενδεικτικά αντιδραστήρια	pK_a	Χρήση
Οξικό άλας (acetate buffer)	CH_3COOH & CH_3COONa	4.76	Υγρή χρωματογραφία, ενζυμικές αντιδράσεις, βιομηχανία τροφίμων, φαρμακευτική έρευνα
Φωσφορικά (phosphate buffer)	NaH_2PO_4 (ή Na_2HPO_4) & $NaOH$ ή HCl	2.15 (ή 7.20)	Ενζυμικές αντιδράσεις, καλλιέργεια κυττάρων, χρωματογραφία, ηλεκτροφόρηση
Tris base & Υδροχλωρικό οξύ	$(HOCH_2)_3CNH_2$ & HCl	7.4	Ενζυμικές αντιδράσεις, ηλεκτροφόρηση, ανοσολογία, διαγνωστικά εργαστήρια
Διπτανθρακικά ιόντα	$NaHCO_3$ & Na_2CO_3	10.33	Ανοσολογία, μοριακή βιολογία, βιοχημεία, ιατρική

Κιτρικό οξύ	$\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ & $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot$ $2\text{H}_2\text{O}$	6.40	Ανίχνευση αντιγόνων, κλινικές εφαρμογές, απομόνωση του RNA
Αμμωνία-χλωριούχο αμμώνιο	NH_3 & HCl	9.24	Βιομηχανικές εφαρμογές, επεξεργασία νερού, βιομηχανία τροφίμων

Όσον αφορά τη χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, τα κριτήρια επιλογής του κατάλληλου ρυθμιστικού είναι τα εξής: Πρώτον, το pH του πρέπει να είναι πάνω από 9.0, καθώς ο σχηματισμός των CO_3^{2-} ευνοείται όταν το pH του συστήματος είναι πάνω από 9.0.

Για παράδειγμα, σε μία μελέτη που επικεντρώθηκε στη διερεύνηση ρυθμιστικών διαλυμάτων για την προώθηση του σχηματισμού ανθρακικών ορυκτών από CO_2 χρησιμοποιώντας συνθετικές άλμες, εξετάστηκαν πολλά διαφορετικά ρυθμιστικά διαλύματα. Μερικά από αυτά ήταν: ρυθμιστικό διάλυμα βορικού οξέος (H_3BO_3), KCl και NaOH με pH 10, ρυθμιστικό διάλυμα Tris ($(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$) με pH 10 έως 11, ρυθμιστικό διάλυμα βόρακα ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) και NaCl με pH 9.2 και ρυθμιστικό διάλυμα γλυκίνης και NaCl ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{NaCl}$) και NaOH με pH 12 και 13. Από αυτά βρέθηκε ότι τα 2 πρώτα εμφάνισαν μεγαλύτερη σταθερότητα στο pH, δηλαδή το ρυθμιστικό βορικού οξέος και το Tris. Κατά τη διοχέτευση CO_2 προς σχηματισμό ανθρακικών αλάτων, η τιμή του pH έφτανε στο τέλος σε τιμή κοντά στο 6 που είναι και η τιμή του pH της αντίδρασης σχηματισμού HCO_3^- . Ο υψηλότερος σχηματισμός ανθρακικών αλάτων παρατηρήθηκε για το ρυθμιστικό Tris στη μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα (Liu & Maroto-Valer, 2012).

2.2 Ενζυμικές Τεχνολογίες

2.2.1 Εισαγωγή

Η ενζυμική δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα αναφέρεται στη χρήση ενζύμων για τη διευκόλυνση της δέσμευσης και μετατροπής του CO_2 σε άλλες μορφές με σκοπό τον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής ή την παραγωγή πολύτιμων προϊόντων. Τα ένζυμα είναι βιολογικοί καταλύτες που μπορούν να επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις και, στο πλαίσιο αυτό, χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση της αποτελεσματικότητας των διαδικασιών δέσμευσης CO_2 .

Οι ερευνητές επιλέγουν συγκεκριμένα ένζυμα που μπορούν να καταλύσουν αντιδράσεις που περιλαμβάνουν CO_2 . Τα ένζυμα αυτά προέρχονται συχνά από ζωντανούς οργανισμούς, όπως βακτήρια ή φυτά, και επιλέγονται με βάση την ικανότητά τους να αλληλεπιδρούν με το διοξείδιο του άνθρακα και να το τροποποιούν. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο ένζυμο για το σκοπό αυτό είναι η καρβονική ανυδράση ή carbonic anhydrase (CA) και η λειτουργία της αναφέρεται αναλυτικά στην παράγραφο 2.2.2.

Τα ένζυμα μπορούν να ενσωματωθούν σε συστήματα που έχουν ήδη σχεδιαστεί για τη δέσμευση CO_2 από διάφορες πηγές, όπως βιομηχανικές εκπομπές ή απευθείας από την ατμόσφαιρα. Σε

ορισμένες περιπτώσεις, οι ερευνητές αναζητούν βιολογικά συστήματα που δεσμεύουν και αξιοποιούν με φυσικό τρόπο το CO₂. Για παράδειγμα, ορισμένα φυτά διαθέτουν ένζυμα όπως το RuBisCO (ριβουλόζη-1,5-διφωσφορική καρβοξυλάση/οξυγενάση) που εμπλέκονται στη φωτοσύνθεση, τα οποία μπορούν να τροποποιηθούν ή να αξιοποιηθούν για την ενίσχυση της δέσμευσης CO₂.

Η χρήση των ενζύμων, όπως η CA, ως βιοκαταλύτες και η αξιοποίηση τεχνικών βελτίωσης των ενζύμων, όπως η πρωτεϊνική μηχανική και η ακινητοποίηση έχουν οδηγήσει σε κατάλληλες παραλλαγές ικανές να καταλύουν την απορρόφηση CO₂ σε βιομηχανικές συνθήκες. Οι περιορισμοί που σχετίζονται με την ανάκτηση και την ανακυκλωσιμότητα των ενζύμων εξακολουθούν να αποτελούν προβληματισμό στον τομέα, επηρεάζοντας το κόστος και την αποδοτικότητα.

Η χρήση ενζύμων σε διαδικασίες δέσμευσης CO₂ αποτελεί ενεργό πεδίο έρευνας και ανάπτυξης, καθώς συνεχώς αναζητούνται πιο αποτελεσματικές και βιώσιμες μέθοδοι για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής. Προσφέρει το πλεονέκτημα της χρήσης βιολογικών διεργασιών για τη δέσμευση και αξιοποίηση του CO₂, παρέχοντας δυνητικά πιο φιλικές προς το περιβάλλον εναλλακτικές λύσεις σε σχέση με τις παραδοσιακές τεχνολογίες δέσμευσης άνθρακα (de Oliveira Maciel et al., 2022).

2.2.2 Η δομή και τα είδη της καρβονικής ανυδράσης

Η Καρβονική Ανυδράση ή Carbonic Anhydrase αποτελεί μια υποκατηγορία ενζύμων που υπάρχει σε όλα τα ζωικά είδη. Η ενεργός δομή των CAs περιέχει ένα μεταλλικό ιόν διατεταγμένο στο κέντρο τετραεδρικής γεωμετρίας, συνδεδεμένο με τρία αμινοξέα, και ένα υδρόφιλο τμήμα που περιέχει ένα μόριο νερού ή ένα ιόν υδροξειδίου (OH⁻). Διαμορφώσεις άλλων γεωμετριών μπορεί να υπάρχουν υπό οκταεδρικές και διπυραμιδικές μορφές. Τα CAs είναι μεταλλοένζυμα και ο ψευδάργυρος (Zn) είναι το συνηθέστερο μέταλλο που απαντάται σε αυτά. Παρ' όλα αυτά, άλλα στοιχεία, όπως το Cd και ο Fe, αναφέρθηκε ότι εμφανίζονται σε CAs συγκεκριμένων οργανισμών. Μέχρι σήμερα, είναι γνωστοί διάφοροι τύποι CA που ταξινομούνται σε οκτώ γενετικά διακριτές οικογένειες: α-, β-, γ-, δ-, ζ- η-, θ- και ι-.

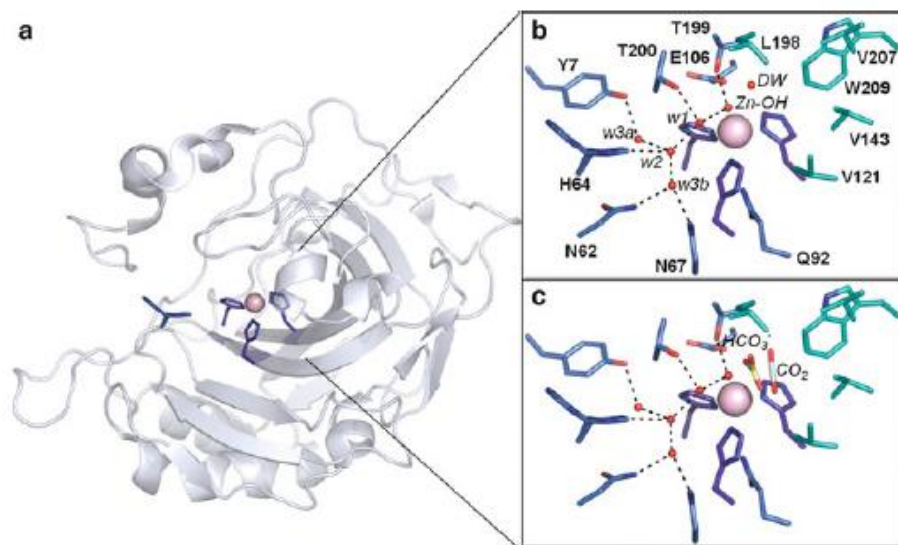
Η **α-CA** είναι ο πολυπληθέστερος τύπος στη φύση, αποτελώντας το πρώτο δείγμα που ανακαλύφθηκε στις αρχές της δεκαετίας του '30, στο αίμα των ανθρώπων. Απαντώνται κυρίως στα θηλαστικά, αλλά και σε άλλα είδη όπως βακτήρια, μύκητες, φυτά και διάφορα φύκη στα οποία η CA ρυθμίζει ζωικές λειτουργίες που σχετίζονται με την αναπνοή, την ομοίωση της όξινης βάσης και τη ρύθμιση του pH, τη μεταφορά CO₂, τη σεξουαλική ανάπτυξη και το μηχανισμό της φωτοσύνθεσης, αντίστοιχα.

Η **β-CA** υπάρχει σε μικροοργανισμούς όπως βακτήρια, μύκητες, ορισμένα είδη ανώτερων φυτών και ασπόνδυλα. Τα φυτά και τα φύκη έχουν συνήθως CA στους χλωροπλάστες τους και τα μιτοχόνδρια, αντίστοιχα, καθώς πιστεύεται ότι συμμετέχουν στην μηχανισμούς δέσμευσης του CO₂ στα φυτά.

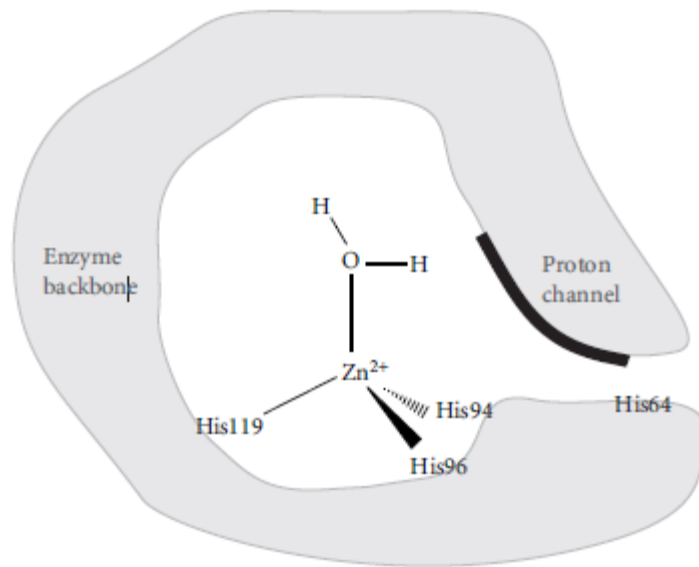
Η γ -CA ανήκει σε μια ξεχωριστή οικογένεια που παρουσιάζει μια περιοχή β -έλικας. Απαντάται σε βακτήρια, αρχαιοβακτήρια και σε ορισμένους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς. Η μεταφορά ιόντων και η δέσμευση άνθρακα είναι μερικοί από τους ρόλους της γ -CA στα αρχαιοβακτήρια και τα κυανοβακτήρια.

Οι άλλες οικογένειες, δ -, ζ - η -, θ - και ι -CA εμφανίζονται στη φύση σπανιότερα. Η δ -CA και η ζ -CA εμφανίζονται στα διάτομα, ένα είδος μικροαλγών, όπου καθιστά δυνατή τη διαδικασία της συγκέντρωσης άνθρακα. Η η -CA έχει βρεθεί μόνο στον μονοκύτταρο οργανισμό του είδους *Plasmodium*. Οι τύποι θ - και ι - μπορούν να εμφανιστούν σε διάτομα και βακτήρια, ενώ οι θ -τύποι και σε άλλα φύκη. Για την ι -CA, εκτός από την ελλιπή αναφορά σχετικά με την ύπαρξή της και τις ιδιότητές της, είναι γνωστό ότι έχει στο ενεργό της κέντρο μαγγάνιο (Mn), αντί για Zn (de Oliveira Maciel et al., 2022).

Στην οικογένεια των α -CAs ανήκουν η HCA (human CA) και η BCA (bovine CA) που προέρχονται από ανθρώπινα και βοοειδή κύτταρα αντίστοιχα. Τα ισόμορφα της ανθρώπινης CA (HCA) δείχνουν ότι η καταλυτική θέση βρίσκεται βαθιά μέσα στη δομή της πρωτεΐνης και είναι προσβάσιμη στον διαλύτη μέσω μιας μεγάλης ανοικτής κωνικής σχισμής. Το μέταλλο Zn^{2+} στη βάση του ενεργού κέντρου βρίσκεται μέσα σε ένα παραμορφωμένο τετραεδρικό σχήμα. Η καταλυτική περιοχή διαχωρίζεται σε υδρόφοβες και υδρόφιλες επιφάνειες με την το υδρόφοβο τμήμα να χωρίζεται περαιτέρω σε δύο χωρικές κατηγορίες: τα κατάλοιπα που αποτελούν τη θέση πρόσδεσης του CO_2 και τα κατάλοιπα που πλαισιώνουν την είσοδο του ενεργού κέντρου.



Σχήμα 10: Δομή της ανθρώπινης CA όπου το μεταλλικό ιόν Zn^{2+} είναι η ροζ σφαίρα (Frost & McKenna 2014, *Carbonic Anhydrase: Mechanism, Regulation, Links to Disease, and Industrial Applications*).



Σχήμα 11: Το ενεργό κέντρο της αHCA (Pierre A., *Enzymatic Carbon Dioxide Capture* 2012).

2.2.3 Μέθοδοι ακινητοποίησης

Προκειμένου να διευκολυνθεί η διαδικασία της κατάλυσης είναι απαραίτητη η ακινητοποίηση της CA πάνω ή μέσα σε στερεά υλικά. Δεν συνιστάται γενικά η χρήση ελεύθερου ενζύμου καθώς απαιτούνται μεγάλες ποσότητες του, άρα δεν είναι οικονομικά συμφέρον. Η σύνδεση του ενζύμου με κάποιο στερεό μέσο βοηθάει στην ανάκτηση του ενζύμου, την επαναχρησιμοποίηση του, στον εύκολο διαχωρισμό του χωρίς να προκληθεί μόλυνση από τα προϊόντα της αντίδρασης και στην αύξηση του χρόνου δραστηριότητάς του.

Μερικοί τρόποι ακινητοποίησης γενικά είναι οι παρακάτω:

➤ Προσρόφηση σε ανόργανα υλικά

Η CA μπορεί να προσροφηθεί σε διάφορα ανόργανα υλικά όπως πυρίτιο, αλουμίνα ή οξείδια μετάλλων. Το ένζυμο προσδένεται στην επιφάνεια του φορέα μέσω ασθενών αλληλεπιδράσεων, όπως οι δεσμοί υδρογόνου και οι δυνάμεις Van der Waals. Η μέθοδος αυτή είναι σχετικά απλή, αλλά μπορεί να οδηγήσει σε εκρόφηση του ενζύμου με την πάροδο του χρόνου. Προσρόφηση σε οργανικά πολυμερή: Η ακινητοποίηση σε οργανικά πολυμερή, όπως gel πολυακρυλαμιδίου ή πορώδη beads από πολυμερή, μπορεί επίσης να είναι αποτελεσματική. Το ένζυμο προσκολλάται στην πολυμερική μήτρα μέσω προσρόφησης.

➤ Encapsulation (Εγκλωβισμός)

Σε αυτή την προσέγγιση, η καρβονική ανυδράση ενθυλακώνεται μέσα σε νανοσωματίδια ή μικροκάψουλες από βιοσυμβατά υλικά όπως αλγινικό, πολυουρεθάνη ή χιτοζάνη. Η μέθοδος αυτή

παρέχει προστασία στο ένζυμο και μπορεί να βοηθήσει στην πρόληψη της απενεργοποίησής του. Η χιτοζάνη αποτελείται από έναν γραμμικό πολυσακχαρίτη και τα σφαιρίδια αλγινικού άλατος επικαλυμμένα με χιτοζάνη είναι μη τοξικά και βιοδιασπώμενα.

➤ **Εγκλωβισμός σε υδρογέλες**

Η CA μπορεί να εγκλωβιστεί σε μήτρες υδρογέλης, που απορροφούν το νερό και ειδικά οι υδρογέλες με βάση τη χιτοζάνη έχουν δείξει καλά αποτελέσματα στην ακινητοποίηση της CA. Το ένζυμο κατανέμεται σε όλο το gel, επιτρέποντας την ελεγχόμενη απελευθέρωση του ενζύμου όταν χρειάζεται.

➤ **Ακινητοποίηση σε μεμβράνες**

Η CA μπορεί να παγιδευτεί φυσικά μέσα σε πορώδεις μεμβράνες ή φίλτρα. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει το διαχωρισμό της CA από το μίγμα της αντίδρασης, ενώ παράλληλα επιτρέπει τη διέλευση του CO₂ και άλλων αντιδρώντων.

• **Ακινητοποίηση από βακτήρια**

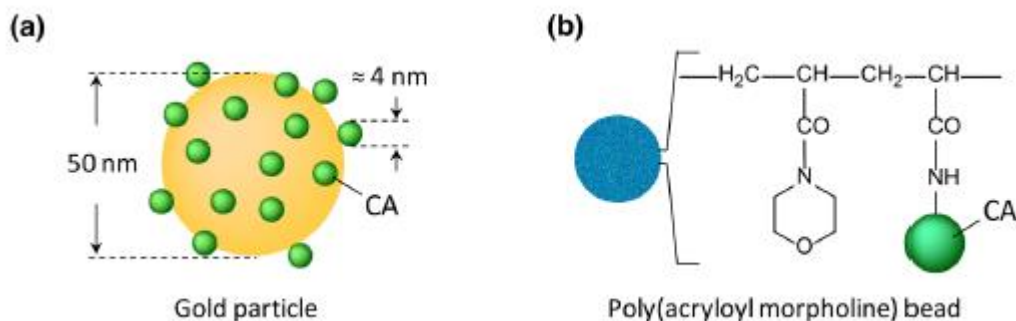
Επίσης, γίνεται ακινητοποίηση της CA από βακτήρια, όπως *Pseudomonas fragi*, *Micrococcus lylae*, *Micrococcus luteus* 2, και *Bacillus pumilus*. Τα ένζυμα αυτά λειτούργησαν αρκετά ικανοποιητικά, διατηρώντας έως και το 50 % της αρχικής τους δραστηριότητας μετά από 30 ημέρες αποθήκευσης (Frost & McKenna, 2014).

Η ομοιοπολικά συνδεδεμένη CA σε νανοσωματίδια Fe-O-SiO είναι άλλη μια μέθοδος. Η απομάκρυνσή τους μετά γίνεται με απλό μαγνήτη και ξαναχρησιμοποιούνται. Βρέθηκε ότι το ένζυμο διατήρησε πάνω από 80 % της δραστηριότητας του μετά από 30 ημέρες αποθήκευσης. Ακόμη, κατά τη χρήση αφρού πολυουρεθάνης μετά από επτά κύκλους δεν υπήρξε ανιχνεύσιμη έκπλυση ενζύμου ή μείωση της δραστηριότητας CA. Μετά από 45 ημέρες αποθήκευσης του αφρού CA-PU σε θερμοκρασίες δωματίου, διατήρησε το 100 % της δραστηριότητας του, ενώ το ελεύθερο ένζυμο ήταν εντελώς ανενεργό μετά την ίδια περίοδο σε 4 βαθμούς Κελσίου.

Επιπλέον, μερικές από τις μεθόδους ακινητοποίησης της BCA και της HCA παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Η απλούστερη μέθοδος ακινητοποίησης είναι η φυσική προσρόφηση των μορίων του ενζύμου σε στερεό φορέα. Για παράδειγμα, σε μία από τις μεθόδους τα μόρια CA προσροφήθηκαν σε κολλοειδή διαλύματα χρυσού που αποτελούνται από νανοσωματίδια χρυσού με μέση διάμετρο 50 nm. Σε μια άλλη προσέγγιση, θετικά φορτισμένα και μαγνητικά διαχωρίσιμα νανοσωματίδια χρησιμοποιήθηκαν για την ακινητοποίηση της CA μέσω μιας υδατικής διαδικασίας sol-gel. Σε αυτή την περίπτωση, τα μόρια CA ήταν εγκλωβισμένα σε ένα σύστημα συσσωματωμένων νανοσωματιδίων. Γενικά, φαίνεται ότι τα μόρια CA προσροφώνται σε επιφάνειες μέσω τόσο ηλεκτροστατικών όσο και υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων. Επιπλέον, ο μοριακός προσανατολισμός και η δραστηριότητα της προσροφημένης CA εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού στήριξη (Yoshimoto & Walde, 2018).

Πίνακας 2: Μέθοδοι ακινητοποίησης των BCA και HCA που έχουν μελετηθεί (Yoshimoto & Walde, 2018)

Τύπος CA	Υλικό στήριξης	Χαρακτηριστικά υλικού	Μέθοδος ακινητοποίησης	Παρατηρήσεις
BCA	Κολλοειδής χρυσός	50 nm	Προσρόφηση στους 23°C	70% της προσροφημένης CA ήταν δραστικό
BCA	Συσσωμάτωμα μαγνητικών νανοσωματιδίων	0.2 - 2.5 nm	Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση	Σημαντική αύξηση της θερμικής σταθερότητας της CA
BCA	Μαγνητικός πυριτικός αφρός με επικάλυψη χιτοζάνης	Επικάλυψη χιτοζάνης με τραχύτητα	Προσρόφηση σε μεσοκυττάριο πυριτικό αφρό	Η χιτοζάνη απέτρεψε την έκπλυση της CA
BCA	COOH-πολυπυρρόλιο: Πολύ (3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο)/Pt	6μm μήκος	Ομοιοπολική σύζευξη με EDC/NHS	Ενυδάτωση του CO ₂ με παραγωγή CaCO ₃
BCA	Δίκτυο τζελ της πολυ(ακρυλοϋλο)μορφολίνη	Τζελ πολυμερούς	Πολυμερισμένη ακρυλοϋλο μορφολίνη κατεργασμένη με HCl και NaNO ₂	Οι συζεύξεις πολυμερών-CA παρουσίασαν υψηλότερη δραστηριότητα από το μη δεσμευμένο CA σε νερό και νερό με οργανικό διαλύτη
BCA	Λιποσώματα	150nm	Σύζευξη με καρβοξύλο-ομάδα στα λιποσώματα	Κατά μέσο όρο 1,4 × 10 ³ μόρια CA συζεύχθηκαν σε ένα λιπόσωμα
BCA	Μεσοπορώδη νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου	310nm	Σύζευξη μέσω ανταλλαγής θειολδισουλφιδίου	Η συζευγμένη CA απελευθερώθηκε ανάλογα με τις συνθήκες οξειδοαναγωγής
HCA	Πολύ(αμινοπροπυλο)πυρρολικές μεμβράνες σε αφρό άνθρακα	1cm	Ομοιοπολική σύζευξη με πολυμερή	Το ποσό CA που φορτώθηκε τείνει να αυξάνεται με αύξηση του πάχους του πολυμερούς φιλμ
HCA	Μεσοπορώδες διοξειδίου του πυριτίου (SBA-15)	310nm	Σύζευξη με αμινολειτουργικά SBA-15	Αποσαφηνίστηκαν οι επιδράσεις του τύπου των ενώσεων που περιέχουν αμίνες για την τροποποίηση των SBA-15



Σχήμα 12: Μοριακή αναπαράσταση ακινητοποίησης CA σε (a) μόριο χρυσού και (b) σε πολυ(ακρυλοϋλο)μορφολίνη (Yoshimoto & Walde, (2018), *Immobilized carbonic anhydrase: preparation, characteristics and biotechnological applications*)

Μερικές **εφαρμογές** της ακινητοποιημένης CA στη δέσμευση του CO₂ αναφέρονται παρακάτω. Οι αντιδραστήρες επαφής αερίου-υγρού είναι κατάλληλοι για τη σύλληψη βιομηχανικά εκπεμπόμενου αερίου CO₂ σε υγρή φάση. Για την ανάπτυξη βιοαντιδραστήρων με βάση την CA για την καταλυτική δέσμευση του CO₂, οι αντιδραστήρες πρέπει να βελτιστοποιηθούν τουλάχιστον όσον αφορά την κλίμακα και τη διαμόρφωση, τον ρυθμό ροής και την επαφή της αέριας και της υγρής φάσης. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται μερικοί τύποι αντιδραστήρων για την ενζυμική δέσμευση CO₂. Για παράδειγμα, έχει χρησιμοποιηθεί πληρωμένη στήλη αποτελούμενη από σύνθετο υλικό πολυεστέρα/πολυουρεθάνης με ακινητοποιημένη CA για την απορρόφηση αερίου CO₂ με αντιρροή υγρής φάσης όπου βελτιστοποιήθηκε η ογκομετρική αναλογία υγρού/αερίου (L/G). Σε έναν διαφορετικό τύπο πληρωμένης στήλης, ένα μείγμα νερού και MDEA (30 % κ.β.) και αιωρούμενα μικροσωματίδια με ακινητοποιημένη CA (1.5 wt%) χρησιμοποιήθηκε για την καταλυτική απορρόφηση του CO₂. Τα ακινητοποιημένα μικροσωματίδια που φέρουν ακινητοποιημένη CA μπορούσαν εύκολα να διαχωριστούν από την υγρή φάση, γεγονός που επέτρεψε την επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη και την αναγέννηση του ελεύθερου ενζύμου από το διαλύτη.

Σε μια άλλη εφαρμογή, αντιδραστήρες τύπου μεμβράνης εφαρμόστηκαν επίσης για την καταλυτική δέσμευση του CO₂. Μια τέτοια διαμόρφωση μεμβράνης πλεονεκτεί λόγω της καλά καθορισμένης διεπιφανειακής περιοχής μεταξύ των δύο ρευστών. Ο διαχωρισμός, η εκλεκτικότητα και η διαπερατότητα του CO₂ επηρεάστηκαν από τις συνθήκες λειτουργίας, όπως η συγκέντρωση της CA, το pH, η θερμοκρασία και το πάχος της υγρής μεμβράνης. Σε ένα άλλο παράδειγμα, μεμβράνες κοίλων ινών με ακινητοποιημένη CA σε υδρογέλη κατασκευάστηκαν για το διαχωρισμό του CO₂. Τέλος, άλλοι τύποι αντιδραστήρων με διαφορετικές διαμορφώσεις και αρχές λειτουργίας, δηλαδή, αντιδραστήρες ψεκάσμου ή ηλεκτροιονισμού με ρητίνη μπορούν επίσης να εφαρμοστούν στο διαχωρισμό του CO₂ (Yoshimoto & Walde, 2018).

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά αντιδραστήρων για την καταλυτική ενυδάτωση του CO₂ (Yoshimoto & Walde, 2018).

Υλικό στήριξης	Τύπος αντιδραστήρα	Κλίμακα αντιδραστήρα	Συγκέντρωση CO ₂ εισόδου
Πολυεστερική πολυουρεθάνη	Πληρωμένη στήλη (αντιρροή αερίου και υγρού)	5 cm (διάμετρος στήλης) 3 cm (πληρωτικό υλικό)	500 mL - CO ₂ gas/min
Πορώδη σωματίδια	Πληρωμένη στήλη (αντιρροή αερίου και υγρού)	5,6 cm × 2,3 m ύψος πληρωτικού υλικού	15% v/v σε αέρα
Αφρός πολυουρεθάνης	Τριφασικός αντιδραστήρας trickle-bed	60 cm × 4 mm	20% v/v σε αέριο N ₂
Νανოსύνθετη υδρογέλη	Μεμβράνες κοίλων ινών	580 mm × 25 mm	0,1% v/v σε αέρα
Ελεύθερο διάλυμα BCA με μεμβράνες πολυπροπυλενίου	Υγρή μεμβράνη	Διάμετρος 22 mm, πάχος 70-670 μm	0,1-5% mol/mol σε μίγμα αερίων N ₂ /O ₂
Χαλύβδινη μήτρα με επικάλυψη διοξειδίου του πυριτίου	Αντιδραστήρας ψεκασμού	100mL (όγκος CA)	40% αέριο CO ₂
Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση και φυσικός εγκλωβισμός παγίδευση σε ρητίνη ιοντοεναλλαγής	Κύτταρο ηλεκτροιονισμού	17,3 cm × 11,3 cm × 0,67 cm	15% αέριο CO ₂

2.2.4 Μηχανισμός κατάλυσης και κινητική

Συνοπτικά, ο μηχανισμός λειτουργίας του ενζύμου για την κατάλυση της δέσμευσης του CO₂ παρουσιάζεται στα 6 παρακάτω βήματα.

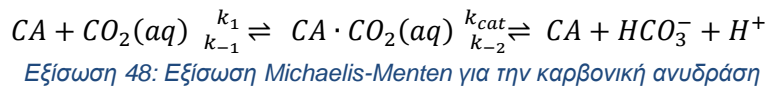
- Μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης:** Ένζυμα όπως η καρβονική ανυδράση μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης. Ελλείψει του ενζύμου, η ενυδάτωση του CO₂ είναι μια αργή διαδικασία. Η καρβονική ανυδράση παρέχει μια εναλλακτική οδό αντίδρασης με χαμηλότερο ενεργειακό φράγμα, επιτρέποντας την ταχύτερη πραγματοποίηση της αντίδρασης.
- Δέσμευση του υποστρώματος:** Η καρβονική ανυδράση διαθέτει ενεργό κέντρο που μπορεί να φιλοξενήσει μόρια CO₂ και νερού. Όταν τα μόρια CO₂ και νερού δεσμεύονται στο ενεργό κέντρο του ενζύμου, διατηρούνται σε κοντινή απόσταση και με τον κατάλληλο προσανατολισμό, διευκολύνοντας την αντίδρασή τους μεταξύ τους.
- Ενίσχυση της συχνότητας σύγκρουσης:** Τα ένζυμα αυξάνουν τις πιθανότητες σύγκρουσης μεταξύ των αντιδρώντων μορίων (CO₂ και νερό σε αυτή την περίπτωση)

φέρνοντάς τα κοντά στο ενεργό κέντρο. Αυτό αυξάνει την πιθανότητα επιτυχών συγκρούσεων και, επομένως, τον ρυθμό της αντίδρασης.

4. **Καταλυτικές ομάδες:** Εντός του ενεργού κέντρου, η καρβονική ανυδράση διαθέτει καταλυτικές ομάδες, συνήθως ένα ιόν ψευδαργύρου, που παίζουν βασικό ρόλο στη διευκόλυνση της αντίδρασης. Στην περίπτωση της καρβονικής ανυδράσης, το ιόν ψευδαργύρου βοηθά στην πυρηνόφιλη επίθεση του CO₂ από ένα μόριο νερού, οδηγώντας στο σχηματισμό διπτανθρακικών ιόντων και πρωτονίων.
5. **Αποδέσμευση προϊόντων:** Τα διπτανθρακικά ιόντα (HCO₃⁻) και τα πρωτόνια (H⁺) απελευθερώνονται από το ενεργό κέντρο του ενζύμου. Τα προϊόντα αυτά μπορούν στη συνέχεια να μεταφερθούν ή να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες διεργασίες.
6. **Αναγέννηση του ενζύμου:** Μετά την αντίδραση, το ένζυμο είναι ελεύθερο να καταλύσει ξανά την ίδια αντίδραση. Δεν καταναλώνεται κατά τη διαδικασία, αλλά δρα ως καταλύτης (Frost & McKenna, 2014)

Η **κινητική και ο καταλυτικός μηχανισμός** της CA έχει μελετηθεί εκτενώς με τη χρήση HCA ως μοντέλο, ωστόσο θεωρείται ότι όλες οι CA παρουσιάζουν τον ίδιο γενικό σχήμα, δηλαδή την πυρηνόφιλη επίθεση του Zn-OH⁻ στο CO₂.

Το απλούστερο μοντέλο ενζυμικής κινητικής που εφαρμόζεται στην CA είναι το μοντέλο Michaelis-Menten. Οι χημικές αντιδράσεις που διέπουν αυτό το μοντέλο συνοψίζονται στην εξίσωση 48 στην περίπτωση της ενυδάτωσης του CO₂, όπου CA·CO₂(aq) είναι το σύμπλοκο ενζύμου-υποστρώματος.



Στην αρχή του σχηματισμού των HCO₃⁻ η αντίστροφη αντίδραση που περιγράφεται από τη σταθερά k₋₂ είναι πολύ αργή επομένως μπορεί να αγνοηθεί και να υπολογιστεί η ταχύτητα παραγωγής (v_o) του προϊόντος με βάση την εξίσωση 49.

$$v_o = \frac{d[HCO_3^-]}{dt} = k_{cat} [CA \cdot CO_2(aq)]$$

Εξίσωση 49: Ρυθμός παραγωγής HCO₃⁻

Η σταθερά Michaelis-Menten (K_m) μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση 50 υποθέτοντας ότι η αντίδραση έχει φτάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία.

$$K_m = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[CA][CO_2(aq)]}{[CA \cdot CO_2(aq)]}$$

Εξίσωση 50: Υπολογισμός σταθεράς Michaelis-Menten

Η ταχύτητα v_o μπορεί να γραφτεί και ως συνάρτηση της v_{max} και της K_m (εξίσωση 51) όπου v_{max} είναι η μέγιστη τιμή του ρυθμού σχηματισμού των HCO₃⁻ όταν η συνολική συγκέντρωση του ενζύμου έχει δεσμευτεί στο σύμπλοκο ενζύμου-υποστρώματος (εξίσωση 52).

$$v_o = \frac{v_{max}[CO_2(aq)]}{K_m + [CO_2(aq)]}$$

Εξίσωση 51: Υπολογισμός ταχύτητας v_o συναρτήσει της v_{max}

$$v_{max} = k_{cat}[CA]_t$$

Εξίσωση 52: Ορισμός της μέγιστης ταχύτητας

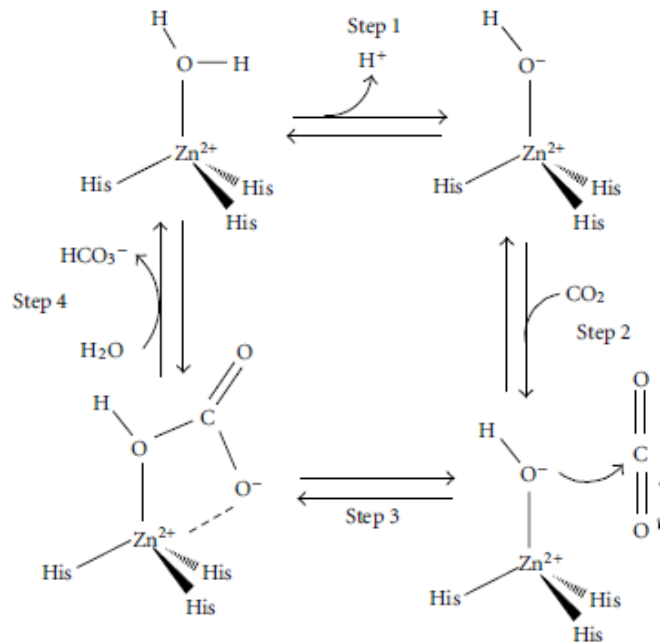
Μερικές ενδεικτικές τιμές των παραπάνω σταθερών που έχουν υπολογιστεί από τους Voet J. et al φαίνονται στον πίνακα 4. Φαίνεται ότι η ενζυμική σταθερά $k_{cat} \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$ της εμπρόσθιας ενυδάτωσης της αντίδρασης είναι υψηλή καθώς και ο λόγος αυτής προς τη σταθερά Michaelis $k_{cat}/K_m^{CO_2} \approx 8,33 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (Pierre A., 2012).

Πίνακας 4: Ενδεικτικές τιμές των σταθερών που έχουν υπολογιστεί (Voet J., Biochimie, 2005) (D. Whitford, Proteins: Structure and Function, 2005)

Υπόστρωμα	$K_{cat} (\text{s}^{-1})$	$K_m (\text{M})$	$K_{cat}/K_m (\text{s}^{-1} \text{ M}^{-1})$
$CO_2(aq)$	10^6	0.012	8.33×10^7
HCO_3^-	4×10^5	0.026	1.54×10^7

Ωστόσο, σύμφωνα με την εξίσωση 48, ανταλλάσσεται επίσης ένα πρωτόνιο H^+ κατά την ενυδάτωση του $CO_2(aq)$. Αυτό απεικονίζεται στο σχήμα 13. Όσον αφορά το ενεργό κέντρο ενός ενζύμου αCA, το μοντέλο περιλαμβάνει 4 διαδοχικά βήματα ως εξής:

1. Οι προσδέτες του ενζύμου κοντά στο ενεργό κέντρο προκαλούν πόλωση του δεσμού O-H στο H_2O που συντονίζεται με το άτομο Zn. Αυτό διευκολύνει την αποπρωτονίωση του που είναι μετατρέπεται σε προσδέτη OH^- , ενώ το χαμένο πρωτόνιο συλλαμβάνεται από ένα κατάλοιπο ιστιδίνης κοντά στο ενεργό κέντρο.
2. Το άτομο οξυγόνου αυτού του προσδέτη OH^- εκτελεί μια πυρηνόφιλη επίθεση στο άτομο C ενός εισερχόμενου μορίου CO_2 .
3. Ως αποτέλεσμα αυτής της πυρηνόφιλης επίθεσης σχηματίζεται ένα μόριο HCO_3^- και δεσμεύεται στο κέντρο συντονισμού του Zn.
4. Αυτός ο προσδέτης HCO_3^- είναι ευμετάβλητος και με τη σειρά του μπορεί να αντικατασταθεί γρήγορα με έναν προσδέτη H_2O , ο οποίος αναγεννά το ενεργό κέντρο του ενζύμου στην αρχική του κατάσταση.



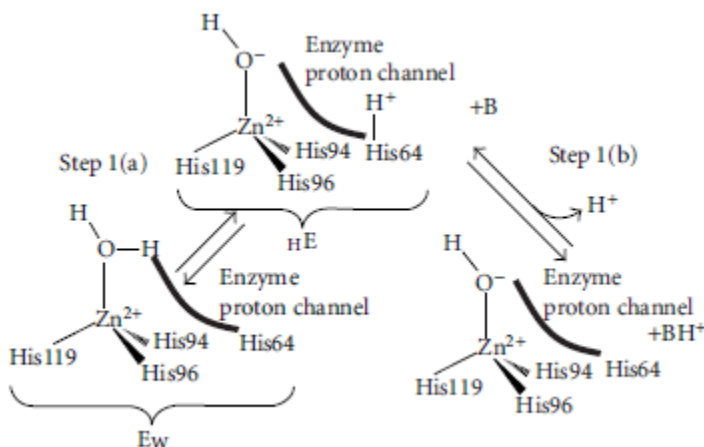
Σχήμα 13: Απλοποιημένος καταλυτικός μηχανισμός ενός ενζύμου αCA (Pierre A., *Enzymatic Carbon Dioxide Capture*, 2012).

Ωστόσο, το μοντέλο εξίσωσης ρυθμού Michaelis-Menten υποδηλώνει ότι αυτή η ανταλλαγή πρωτονίων δεν είναι περιοριστική του ρυθμού, ενώ πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι η φύση ενός ρυθμιστικού διαλύματος που αναμιγνύεται στο ενζυμικό διάλυμα θα μπορούσε να τροποποιήσει σημαντικά την κινητική της ενυδάτωσης του CO_2 . Πράγματι, η βασική μορφή B ενός ρυθμιστικού ζεύγους (B/BH^+) βρίσκεται σε ανταγωνισμό με το ένζυμο για την ανταλλαγή ενός πρωτονίου, άρα για την καταλυτική δράση του στις αντιδράσεις ενυδάτωσης. Ως εκ τούτου, άλλα μοντέλα αναπτύχθηκαν για να αντιμετωπίσουν αυτό το θέμα.

Βρέθηκε ότι το κινητικό μοντέλο που συμβαδίζει περισσότερο με τα αξιόπιστα πειραματικά δεδομένα που δημοσίευσε ο διαφορετικός ερευνητής, ήταν ένα μοντέλο που ονομάστηκε *Ψευδοτυχαίο Quad Quad Iso Ping Pong*. Το μοντέλο αυτό περιλαμβάνει έναν ανταγωνισμό μεταφοράς πρωτονίου μεταξύ, αφενός, του ενεργού κέντρου του ενζύμου και του ζεύγους $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ και από την άλλη πλευρά μεταξύ του ζεύγους $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ και του ρυθμιστικού ζεύγους B/BH^+ . Ο όρος Ping-Pong υποδηλώνει ότι τα HCO_3^- πρέπει να πρώτα να εγκαταλείψουν το ενεργό κέντρο του ενζύμου, πριν αλληλεπιδράσουν με τον ρυθμιστικό παράγοντα. Ο όρος ψευδοτυχαίο υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός απαιτεί τουλάχιστον δύο διαφορετικά σύμπλοκα υποστρώματος-ενζύμου.

Το δύο διαφορετικά σύμπλοκα του πρωτονιωμένου ενζύμου, που χαρακτηρίζονται με E_w και H_E στο σχήμα 13 αποτελούν 2 διαφορετικά ισομερή αυτού του ενζύμου. Στο πρώτο (E_w) το πρωτόνιο ανήκει στον προσδέτη H_2O εντός του ενεργού κέντρου του ενζύμου. Στο δεύτερο (H_E) το πρωτόνιο αυτό βρίσκεται κοντά στην είσοδο του ενεργού κέντρου, ενώ ο προσδέτης του ενεργού κέντρου μετατρέπεται σε OH^- .

Ός εκ τούτου, η σημαντικότερη τροποποίηση που επιφέρει το ψευδοτυχαίο μοντέλο Quad Quad Iso Ping Pong στο απλουστευμένο μοντέλο που παρουσιάζεται στο σχήμα 14, αφορά το βήμα 1 που αναφέρθηκε προηγουμένως. Όπως απεικονίζεται στο σχήμα 13, γίνεται μια μετατροπή του ενζύμου από το ισομερές E_w στο ισομερές hE . Σε αυτή τη διαδικασία, το πρωτόνιο H^+ αποσύρεται από τον προσδέτη H_2O του ενεργού κέντρου στο E_w ισομερές, προς την εξωτερική είσοδο του καναλιού που οδηγεί σε στο ενεργό κέντρο. Στο τέλος αυτής της μεταφοράς, το πρωτόνιο παραμένει συνδεδεμένο με το ένζυμο μέσω του ιμιδαζολικού δακτυλίου ενός υπολείμματος ιστιδίνης (His64) που βρίσκεται στην εξωτερική επιφάνεια του ενζύμου, μια διαμόρφωση η οποία αντιστοιχεί στο ισομερές hE . Το εν λόγω ενζυμικό πρωτόνιο hE ανταλλάσσεται τελικά με το ρυθμιστικό διάλυμα B , για να παράγει BH^+ (Pierre, 2012).



Σχήμα 14: Αναλυτική αναπαράσταση του βήματος 1 για την κατάλυση της υδρόλυσης του CO_2 μέσω του ψευδοτυχαίου μοντέλου Quad Quad Iso Ping Pong για την αCA (Rowlett & Silvermann, Kinetics of the protonation of buffer and hydration of CO_2 catalyzed by human carbonic anhydrase II).

Το βήμα 3 του απλουστευμένου μοντέλου που παρουσιάζεται στο σχήμα 13 υποδιαιρείται σε δύο επιμέρους βήματα. Πρώτον, ένα μόριο CO_2 συνδέει μέσω ενός απλού δεσμού το άτομο O του ενζύμου και του προσδέτη OH^- που οδηγεί σε έναν προσδέτη $HO-CO_2$. Δεύτερον, αυτός ο απλός δεσμός μετατρέπεται σε χημικό δεσμό μέσω δύο ατόμων οξυγόνου, με μεταφορά του ατόμου H^+ στο CO_3 στην τελική θέση της ομάδας που οδηγεί σε έναν προσδέτη HCO_3^- .

Το βήμα 4 παραμένει αμετάβλητο, καθώς περιλαμβάνει την αντικατάσταση ενός προσδέτη HCO_3^- από H_2O , ενώ το HCO_3^- απελευθερώνεται. Το ενεργό κέντρο με προσδέτη H_2O αντιστοιχεί στο προηγούμενο ισομερές του ενζύμου E_w . Μια αντίστροφη πρωτονίωση του απελευθερωμένου HCO_3^- προς σχηματισμό $CO_2(aq)$ είναι επίσης δυνατή εκτός του ενζύμου, ανάλογα με το pH και το ρυθμιστικό ζεύγος B/BH^+ που χρησιμοποιείται, ιδίως όταν η συγκέντρωση των HCO_3^- είναι υψηλή. Επιπλέον, η αναστολή του ενεργού κέντρου του ενζύμου από το προϊόντα HCO_3^- ή CO_2 , αντίστοιχα, για την προς τα εμπρός και αντίστροφη αντίδραση ενυδάτωσης του CO_2 , πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν οποιαδήποτε από αυτές τις ενώσεις υπάρχει σε περίσσεια στο διάλυμα.

Όσον αφορά την **κινητική**, το σύνολο των κινητικών εξισώσεων που περιγράφουν αυτό το μοντέλο είναι πολύπλοκο. Μια πιο απλή προσεγγιστική εξίσωση που εφαρμόζεται για τη δέσμευση CO₂ σε συνθήκες όπου η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι αρκετά χαμηλή ώστε να αγνοούνται οι αντιδράσεις αναστολής, είναι η εξίσωση 53. Λαμβάνει υπόψη μόνο τη σταθερά Michaelis K_m^{CO₂} και τον αντίστοιχο αριθμό μετατροπής k_{cat}, καθώς και μια σταθερά k₄ που περιγράφει την κινητική της μεταφοράς πρωτονίων μεταξύ του ενζυμικού ισομερούς _HE και του ρυθμιστικού διαλύματος B (Pierre, 2012).

$$\frac{[E]_t}{\theta} = \frac{1}{k_4[B]} + \frac{1}{k_{cat}} \left(1 + \frac{K_m^{CO_2}}{[CO_2]} \right)$$

Εξίσωση 53: Μεταβολή της συγκέντρωσης του ενζύμου συναρτήσει των κινητικών σταθερών

Όταν η αναστολή από τα HCO₃⁻ και CO₂ πρέπει να ληφθεί υπόψη, η εξίσωση αυτή μπορεί να μετατραπεί ως εξής:

$$\frac{[E]_t}{\theta} = \frac{k_{cat}[B]}{K_m^B \left[1 + \left(\frac{[HCO_3^-]}{K_i^{HCO_3^-}} \right) \left(1 + \frac{K_i^{CO_2}}{[CO_2]} \right) + [B] \left(1 + \frac{K_m^{CO_2}}{[CO_2]} \right) \right]}$$

Εξίσωση 54: Κινητική του ενζύμου λαμβάνοντας υπόψη την αναστολή των HCO₃⁻ και CO₂

Όπου K_m^B = σταθερά Michaelis ρυθμιστικού διαλύματος,

K_i^{CO₂} = αναστολή από το CO₂,

K_i^{HCO₃⁻} = σταθερά αναστολής από τα HCO₃⁻

Η προηγούμενη αποτελεσματική ρυθμιστική σταθερά k₄ δίνεται από τη σχέση:

$$k_4 = \frac{k_{cat}}{K_m^B}$$

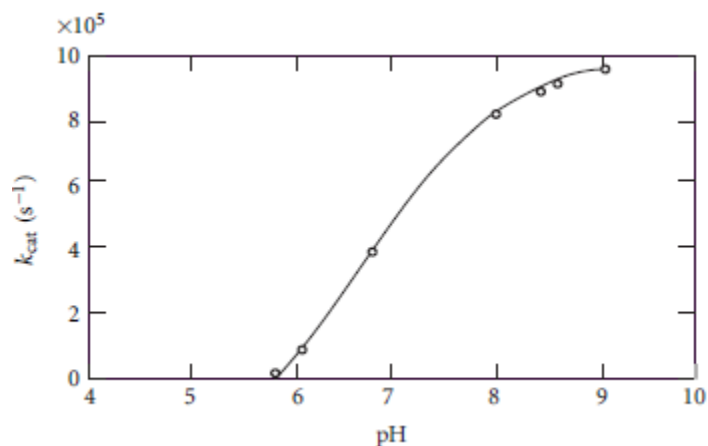
Εξίσωση 55: Σταθερά ρυθμιστικού διαλύματος

Η σταθερά αναστολής των HCO₃⁻ μπορεί επίσης να οριστεί από:

$$K_{i,app}^{HCO_3^-} = \frac{K_i^{HCO_3^-}}{1 + K_i^{CO_2}/[CO_2]}$$

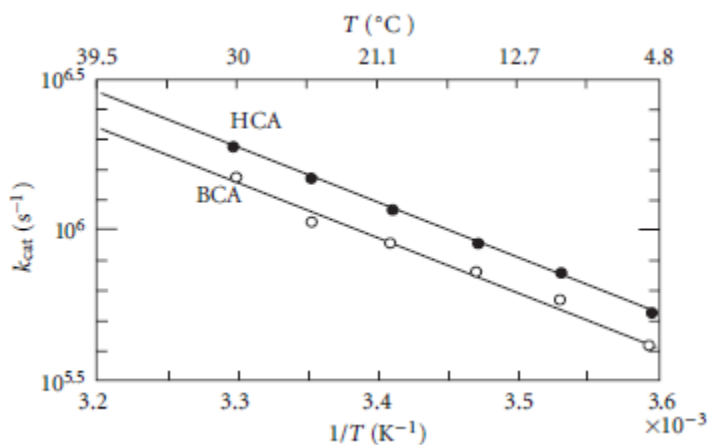
Εξίσωση 56: Έκφραση της σταθεράς αναστολής των HCO₃⁻

Γενικά, η επίδραση του pH στη δραστηριότητα της CA για την ενυδάτωση του CO₂(aq) είναι πολύπλοκη. Ωστόσο, σύμφωνα με δεδομένα για την k_{cat} που αναφέρονται στο σχήμα 15, η ανθρώπινη CA φθάνει τη μέγιστη δραστηριότητά της σε pH > 8. Η σταθερότητα της CA εξαρτάται από την πηγή του ενζύμου, καθώς σε μια μελέτη για CA από *Pseudomonas fragi*, *Micrococcus lylae*, *Micrococcus luteus* 2 και εμπορική CA βοοειδών (BCA) σε εύρος pH 8.0-9.0 και εύρος θερμοκρασίας 35-45°C βρέθηκε ότι η σταθερότητα ήταν η υψηλότερη για την CA από *Micrococcus luteus* 2.

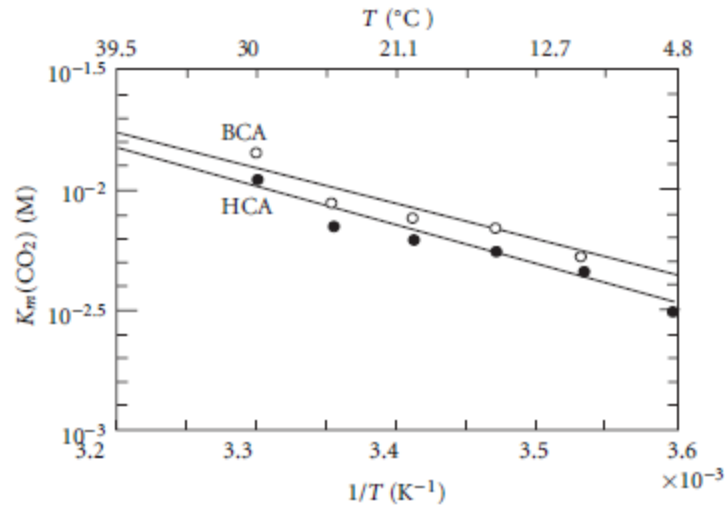


Σχήμα 15: Επίδραση του pH στην HCA κατά την υδρόλυση του CO₂ (Pierre A., *Enzymatic Carbon Dioxide Capture*, 2012).

Η επίδραση της θερμοκρασίας για τις HCA και BCA στην ενυδάτωση του CO₂(aq) μελετήθηκε από τους Ghannam et al. σε ρυθμιστικό διάλυμα pH = 9. Τα δεδομένα για την k_{cat} και την K_m αναφέρονται αντίστοιχα στα σχήματα 16 και 17 για τα δύο ένζυμα. Και για τα δύο ένζυμα, οι σταθερές k_{cat} και $K_m^{CO_2}$ αυξήθηκαν καθώς η θερμοκρασία αυξανόταν 5°C έως 30°C. Η HCA ήταν κάπως πιο ενεργή από την BCA (υψηλότερη k_{cat}) και παρουσίασε καλύτερη συγγένεια για το CO₂ (χαμηλότερη K_m) (Pierre 2012).



Σχήμα 16: Επίδραση της θερμοκρασίας στην HCA κατά την υδρόλυση του CO₂ (Pierre A., *Enzymatic Carbon Dioxide Capture*, 2012).



Σχήμα 17: Επίδραση της θερμοκρασίας στην BCA κατά την υδρόλυση του CO₂ (Pierre A., *Enzymatic Carbon Dioxide Capture*, 2012).

Ωστόσο, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται η μετουσίωση του ενζύμου CA, επειδή μεταβάλλεται προοδευτικά η διαμόρφωση του. Ως εκ τούτου, ο χρόνος ζωής όταν παραμένει ενεργό μειώνεται. Αυτή η συγκεκριμένη πτυχή μελετήθηκε στην αντίδραση υδρόλυσης του παρανιτροφαινυλακετικού από το ένζυμο BCA, όπου η κινητική της θερμικής μετουσίωσης θα μπορούσε να περιγραφεί από μια εξίσωση τύπου Arrhenius (εξίσωση 57):

$$\frac{-d[E]}{dt} = k_d[E]$$

Εξίσωση 57: Κινητική θερμικής μετουσίωσης ενζύμου

Στην εξίσωση αυτή, το [E] δηλώνει τη συγκέντρωση του ενεργού ενζύμου και η k_d είναι η κινητική σταθερά μετουσίωσης. Η τελευταία σταθερά ακολουθεί ένα νόμο τύπου Arrhenius ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T, σύμφωνα με την εξίσωση 58 όπου E_d είναι η ενέργεια μετουσίωσης (Pierre, 2012).

$$k_d = A_d e^{\left(\frac{-E_d}{RT}\right)}$$

Εξίσωση 58: Υπολογισμός κινητικής σταθεράς μετουσίωσης ενζύμου

2.3 Πλυντρίδες – Scrubbers

Ο όρος υγρή πλυντρίδα ή wet scrubber περιγράφει ένα είδος συσκευής που απομακρύνει ρύπους από τα καυσαέρια ενός κλιβάνου ή από άλλα ρεύματα αερίου. Σε ένα wet scrubber, το ρυπασμένο ρεύμα αερίου έρχεται σε επαφή με το υγρό μέσω ψεκασμού, εξαναγκάζοντάς το να περάσει μέσα από μια λίμνη υγρού ή με κάποια άλλη μέθοδο επαφής, έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι ρύποι.

Οι υγρές πλυντρίδες χρησιμοποιούνται όταν υπάρχουν διαλυτά αέρια, ο ρύπος δεν μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα χωρίς την παρουσία υγρού ή θα υποβληθεί σε κάποια επακόλουθη υγρή

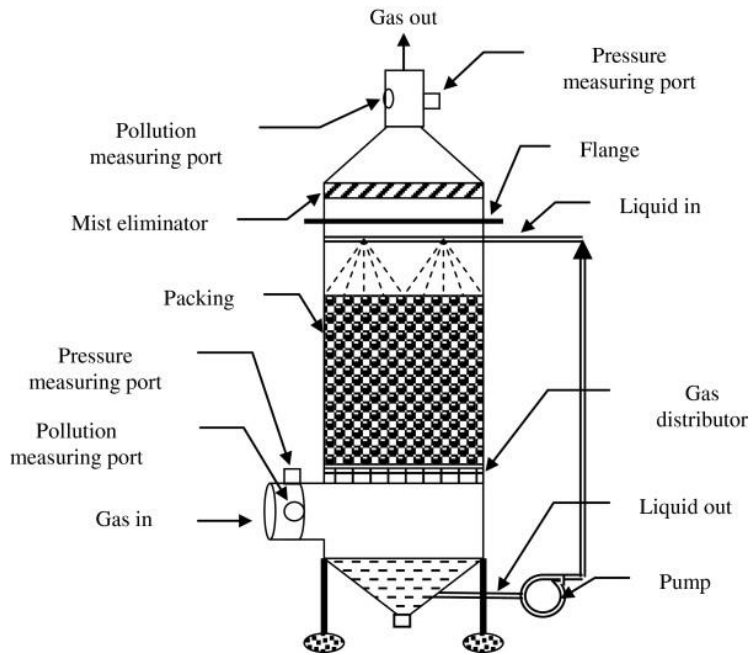
διεργασία και όταν είναι πιο ασφαλής η διαχείριση του ρύπου σε υγρό παρά σε στερεό περιβάλλον.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι scrubbers και η επιλογή τους εξαρτάται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία του αερίου, οι ρύποι που θα αφαιρεθούν, ο χώρος και η επιθυμητή απόδοση. Για την συγκράτηση αερολυμάτων προτιμώνται οι πλυντρίδες venturi, ενώ για τους αέριους ρύπους τα λεγόμενα packed towers (πύργοι με πληρωτικό υλικό). Συχνά προστίθενται και θάλαμοι ψεκασμού για διευκολυνθεί η απομάκρυνση του ρύπου. Στα σχήματα 18-20 και στον πίνακα 5 φαίνονται διάφοροι τύποι wet scrubbers.

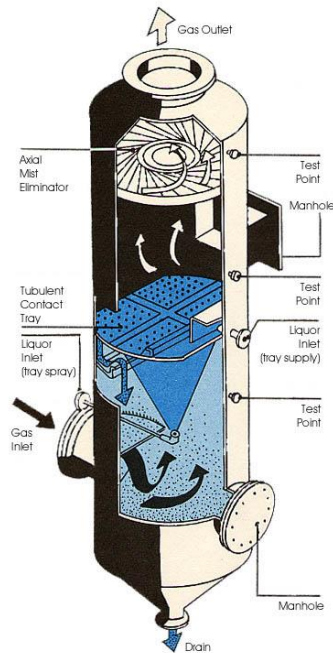
Η διαδικασία περιλαμβάνει δύο βήματα: πρώτον τη δέσμευση των ρύπων από το αέριο ρεύμα μέσα στην υγρή φάση και δεύτερον το διαχωρισμό των σταγονιδίων του υγρού από το αέριο καθώς αυτό φεύγει από τη συσκευή (Sjoholm et al., 2001).

Πίνακας 5: Διάφορα είδη πλυντρίδων (Sjoholm et al., 2001)

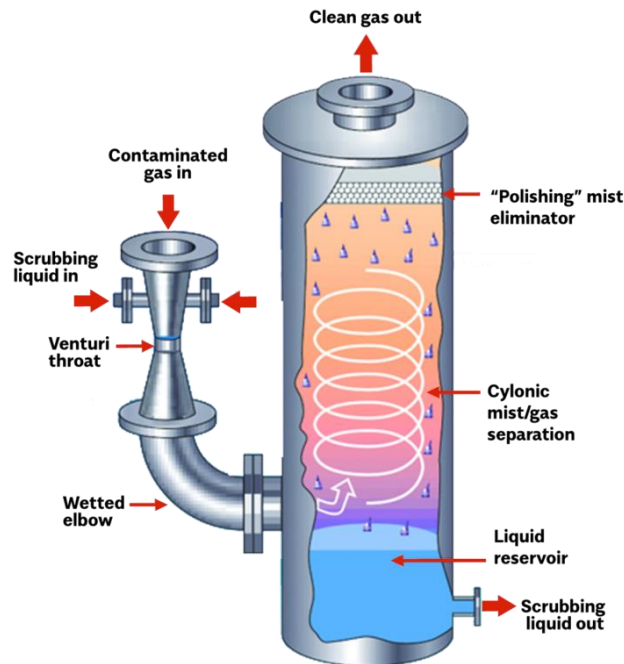
Γενική κατηγορία scrubber	Μηχανισμός δέσμευσης	Μηχανισμός συλλογής υγρού	Είδος scrubber
Προκατασκευασμένο-σπρέι	Εμπλοκή	Σταγονίδια	Πύργοι ψεκασμού Κυκλωνικοί πύργοι ψεκασμού Κυκλώνες πολλαπλών σωλήνων Κυκλωνικοί πύργοι τύπου πτερυγίου
Packed-bed	Εμπλοκή	Φύλλα, σταγονίδια (κινητή κλίνη)	Τυποποιημένα packed-bed scrubbers Scrubbers με κλίνη από ίνες Scrubber κινητής κλίνης Scrubber αντιρροής Scrubber με πλέγμα
Με δίσκους	Εμπλοκή	Σταγονίδια, πίδακες, φύλλα	Scrubber διάτρητης πλάκας Scrubber πλάκας πρόσκρουσης
Με μηχανισμό	Εμπλοκή - διάχυση κατά Brown	Φύλλα, σταγονίδια	Υγροί ανεμιστήρες
Venturi και scrubber με στόμιο	Αδρανειακή εμπλοκή - διάχυση κατά Brown	Σταγονίδια	Τυποποιημένα Venturi Scrubbers Venturi Scrubbers μεταβλητού λαιμού Scrubber με στόμιο



Σχήμα 18: Packed-bed scrubber



Σχήμα 19: Scrubber με δίσκους



Σχήμα 20: Venturi scrubber

Η συλλογή του ατμού και του υγρού στα scrubbers γίνεται με την απορρόφηση κατά την οποία το υγρό και το αέριο μίγμα έρχονται σε επαφή με σκοπό τη διαλυτοποίηση του αερίου. Η αναγκαία συνθήκη για την απορρόφηση είναι η διαλυτότητα ενός ρύπου στο υγρό. Ο ρυθμός μεταφοράς των διαλυτών συστατικών από την αέρια στην υγρή φάση εξαρτάται από τις διεργασίες διάχυσης που συμβαίνουν στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου. Η ισορροπία είναι, επίσης, μια σημαντική παράμετρος για τον έλεγχο της λειτουργίας ενός συστήματος απορρόφησης. Ο ρυθμός στον οποίο ο ρύπος διαχέεται στο απορροφητικό υγρό εξαρτάται από την εγγύτητα στην ισορροπία. Ο ρυθμός στον οποίο αποκαθίσταται η ισορροπία εξαρτάται, επομένως, από το ρυθμό διάχυσης του ρύπου μέσω του μη απορροφημένου αερίου και του απορροφητικού υγρού.

Μερικές παράμετροι λειτουργίας που επηρεάζουν τη διεργασία του scrubbing είναι ο ρυθμός ροής αερίου (ταχύτητα), ο λόγος υγρού προς αέριο (L/G), η πτώση πίεσης, η θερμοκρασία και η κατανομή μεγέθους σωματιδίων (Sjoholm et al., 2001).

➤ Ρυθμός ροής

Η αποδοτικότητα των περισσότερων scrubbers εξαρτάται από την ταχύτητα του αερίου ρεύματος που διέρχεται μέσω του τμήματος που έρχεται σε επαφή με το υγρό του δοχείου πλύσης. Όσον αφορά τα σωματίδια, η σχετική ταχύτητα μεταξύ των σταγονιδίων του υγρού πλύσης και των σωματιδίων είναι κρίσιμη για τη συλλογή του ρύπου. Γενικά, το μικρό μέγεθος σταγονιδίων και η υψηλή πυκνότητα οδηγούν σε αυξημένη απόδοση. Όταν η θερμοκρασία του αερίου ρεύματος είναι αυξημένη, η ογκομετρική ροή μειώνεται ανάλογα, καθώς το αέριο κρυώνει λόγω του υγρού χαμηλότερης θερμοκρασίας. Όταν μειώνεται η ογκομετρική ροή του συστήματος, όμως, η αντίστοιχη σχετική ταχύτητα μπορεί να μην είναι αρκετή για να δεσμευτεί η επιθυμητή ποσότητα σωματιδίων ρύπου. Συγκεκριμένα, για έναν πύργο πληρωτικού υλικού η χαμηλή ροή αερίου

μπορεί να φανερώνει κάποια εμπλοκή στο πληρωτικό υλικό, διαρροή ή αύξηση στη ροή του υγρού στον πύργο (Sjoholm et al., 2001).

➤ Λόγος υγρού προς αέριο (L/G)

Ο λόγος L/G δείχνει την αναλογία του όγκου υγρού αναρροής στην πλυντρίδα προς τον όγκο του αερίου που εισέρχεται στο σύστημα. Οι τυπικές τιμές του λόγου αυτού κυμαίνονται από: $\frac{L}{G} = \frac{0.3 L}{m^3}$

έως: $\frac{L}{G} = \frac{5 L}{m^3}$. Είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας εισόδου του αερίου, τα περιέχοντα σωματίδια στην είσοδο και τη μέθοδο εισαγωγής του νερού. Υψηλές τιμές L/G χρησιμοποιούνται για υψηλές θερμοκρασίες ρευμάτων αερίου. Αν η τιμή του πέσει κάτω από αυτή του σχεδιασμού, θα μειωθεί σημαντικά η απόδοση. Στον πίνακα 6 φαίνονται μερικές ενδεικτικές τιμές L/G (Sjoholm et al., 2001).

Πίνακας 6: Τυπικές τιμές L/G για διάφορα είδη scrubber (Sjoholm et al., 2001)

Είδος scrubber	Λόγος L/G (L/m ³)
Venturi	0.67 - 1.07
Κυκλωνικός πύργος με σπρέι	0.67 - 1.34
Πύργος με σπρέι	1.34 - 2.67
Με πλάκες πρόσκρουσης	0.4 - 0.67
Packed-bed	0.13 - 0.53

➤ Πτώση πίεσης

Η πτώση πίεσης κατά μήκος μιας πλυντρίδας περιλαμβάνει την απώλεια ενέργειας στην διεπιφάνεια επαφής υγρού-αερίου και στον διαχωριστή παρασυρόμενου αέρα. Μια χαμηλή πτώση πίεσης κυμαίνεται από 0.5-2.4 kPa, μια μεσαία από 2.4-7.5kPa και μια μεγάλη από 7.5kPa και άνω. Όσο υψηλότερη είναι η πτώση πίεσης, τόσο μεγαλύτερη είναι και απόδοση δέσμμευσης των ρύπων σε ότι αφορά τη συγκέντρωση ή το μέγεθος των σωματιδίων (Sjoholm et al., 2001).

Πίνακας 7: Τυπικές τιμές πτώσης πίεσης για διάφορα είδη scrubber (Sjoholm et al., 2001)

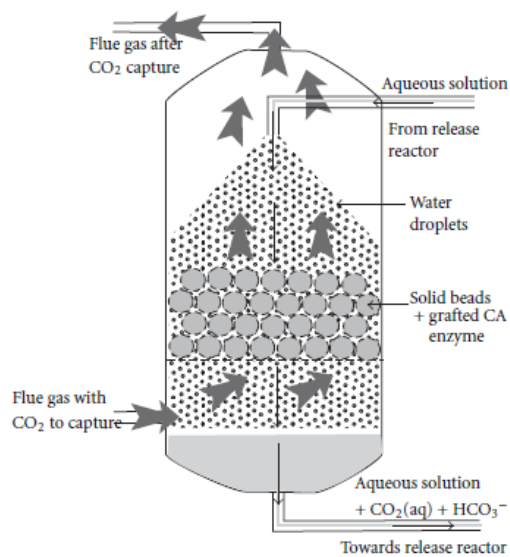
Είδος scrubber	Πτώση πίεσης (kPa)
Venturi	2.5 - 17.4
Κυκλωνικός πύργος με σπρέι	0.25 - 0,75
Πύργος με σπρέι	0.25 - 0.5
Με πλάκες πρόσκρουσης	0.25 - 2.5
Packed-bed	0.25 - 2.5
Υγρός ανεμιστήρας	1 - 2.5
Με στόμιο	0.5 - 5
Κλίνης με φίλτρο	0.05 - 0.75

➤ Θερμοκρασία

Οι θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου στις υγρές πλυντρίδες πρέπει να παρακολουθούνται ειδικά όταν πρόκειται για αέρια ρεύματα υψηλής θερμοκρασίας. Μια απότομη αύξηση στη θερμοκρασία μπορεί να φανερώνει ελάττωμα στον εξοπλισμό ψύξης και θα μπορούσε να προκαλέσει μείωση της απόδοσης ή ακόμα και ζημιές στην πλυντρίδα.

Μερικοί τύποι **ενζυμικών CA scrubbers** που έχουν μελετηθεί είναι με μεμβράνες που χρησιμοποιούν ελεύθερα διαλύματα CA για την απελευθέρωση του αερίου CO₂ καθώς και για την καταβύθιση ανθρακικού ασβεστίου και πλυντρίδες που χρησιμοποιούν ακινητοποιημένη CA με αντίθετη και διασταυρούμενη ροή και συσκευασμένες στήλες (Sjoholm et al., 2001).

Συνολικά, τρεις ενζυματικές τεχνικές δέσμησης CO₂ με πλυντρίδες αναπτύσσονται βιομηχανικά. Σε μια πρώτη διαδικασία που αναπτύχθηκε από την εταιρεία CO₂ Solution Inc. το ένζυμο ακινητοποιείται σε ένα στερεό φορέα και συσκευάζεται σε αντιδραστήρα κλίνης (σχήμα 21). Ένα υδατικό διάλυμα ψεκάζεται μέσω ενός ακροφυσίου στην κορυφή του του αντιδραστήρα. Υπάρχει και μια αντίθετη ροή του αερίου που περιέχει CO₂ προς δέσμηση, το οποίο διοχετεύεται στο κάτω άκρο του αντιδραστήρα. Η δέσμηση του CO₂ πραγματοποιείται όταν οι αντίθετες ροές του υδατικού διαλύματος και του αερίου από το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί το CO₂, διηθούνται μέσω μιας υποστηριζόμενης ενζυμικής κλίνης (Pierre, 2012).



Σχήμα 21: Σχηματική διάταξη πλυντρίδας τύπου packed-bed της εταιρείας CO₂ Solution Inc. για τη δέσμηση του CO₂ (Pierre A., *Enzymatic Carbon Dioxide Capture*, 2012).

Στους αντιδραστήρες αυτού του τύπου, οι μηχανισμοί ανταλλαγής μεταξύ του υγρού και του αερίου παρουσία του ενζύμου CA είναι κρίσιμοι. Προκειμένου να ευνοηθούν αυτές οι ανταλλαγές, οι Fradette et al. κατέθεσαν ένα δίπλωμα ευρεσιτεχνίας σύμφωνα με το οποίο το υγρό στρώμα

ρέει ως σταγονίδια πάνω στο ένζυμο που είναι ακινητοποιημένο σε έναν επιμήκη φορέα, κατά τρόπο ώστε η αντίδραση ενυδάτωσης του CO₂ να λαμβάνει χώρα εντός του ρέοντος υγρού. Το ένζυμο επέτρεψε μείωση του μεγέθους του αντιδραστήρα σε σύγκριση με την ίδια διαδικασία χωρίς ένζυμο. Διαπιστώθηκε επίσης ότι η διεργασία είναι οικονομικότερη από τη δέσμευση του CO₂ με ένα διάλυμα αμίνης, η οποία απαιτούσε τη θέρμανση του διαλύματος αμίνης προκειμένου να ανακτηθεί το CO₂.

Η ανταλλαγή μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού και υγρού-στερεού εξετάστηκαν λεπτομερώς από τους Iliuta και Larachi, για αντιδραστήρες Robinson-Mahoney και συσκευασμένων σφαιριδίων. Οι συγγραφείς αυτοί έδειξαν ότι, για ακινητοποιημένο ένζυμο, οι εν λόγω μηχανισμοί θα μπορούσαν να μεταβάλουν σημαντικά την κινητική ενυδάτωσης του CO₂. Η πιο αξιοσημείωτη αύξηση της απομάκρυνσης του CO₂ επιτεύχθηκε με την ενσωμάτωση ακινητοποιημένου ενζύμου σε μικροσωματίδια ρητίνης (Pierre, 2012).

2.4 Εφαρμογές τεχνολογιών δέσμευσης και αποθήκευσης CO₂

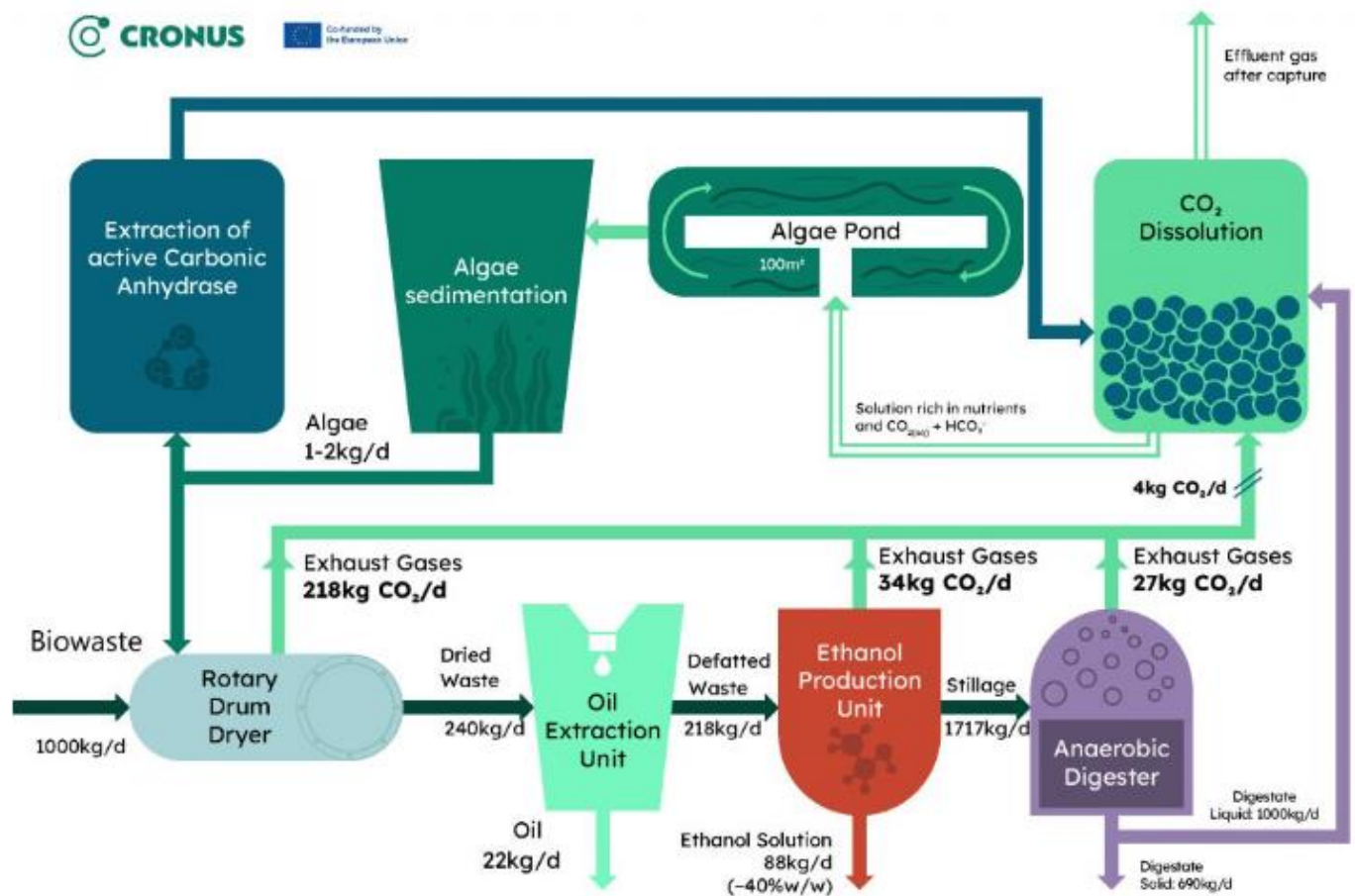
2.4.1 Ευρωπαϊκά προγράμματα

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση συνολικά υπάρχουν 265 πρότζεκτ που τρέχουν ή έχουν ήδη ολοκληρωθεί για τη δέσμευση του CO₂ με διάφορες μεθόδους. Μερικά από αυτά παρουσιάζονται παρακάτω.

➤ **CRONUS (Ελλάδα)**

Το έργο CRONUS που ξεκίνησε να πραγματοποιείται την 01/12/2022 και θα ολοκληρωθεί στις 31/08/2026 αποτελεί πρότζεκτ του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια του οποίου συγγράφηκε και η παρούσα διπλωματική εργασία.

Θα ανοίξει το δρόμο για τη βιοενέργεια, η οποία αποτελεί κλειδί για την απαλλαγή της οικονομίας της ΕΕ από τον άνθρακα σύμφωνα με τους στόχους της Ευρωπαϊκής Πράσινης Συμφωνίας. Συγκεκριμένα, το έργο θα αναπτύξει τεχνικές δέσμευσης, αξιοποίησης και αποθήκευσης άνθρακα (CUS) στη γραμμή παραγωγής βιοκαυσίμων. Θα επικυρωθεί σε εργαστηριακή κλίμακα ένα ευρύ φάσμα τεχνολογιών δέσμευσης, χρήσης και αποθήκευσης βιογενών αερίων (ενζυματική δέσμευση CO₂, αυτοτροφική καλλιέργεια φυκών, βιολογική υδρογόνωση CO₂, βιομεθανοποίηση συνθετικού αερίου βιομεθανοποίηση in situ, αποθήκευση βιογενούς άνθρακα με την παραγωγή γαιάνθρακα και εφαρμογή στο έδαφος). Οι προτεινόμενες τεχνολογίες θα αναβαθμιστούν σε πρότυπες μονάδες που θα λειτουργούν σε σχετικά περιβάλλοντα εγκαταστάσεων παραγωγής βιοκαυσίμων .



Σχήμα 22: Διάγραμμα ροής διεργασιών του έργου CRONUS (www.cronushorizon.eu)

➤ Carbon4Minerals (Βέλγιο)

Το έργο Carbon4Minerals πραγματοποιείται στο Βέλγιο και ασχολείται με την ταυτόχρονη χρήση του CO₂ από βιομηχανικά καυσαέρια και τις τρέχουσες και μελλοντικές ροές αποβλήτων για την απελευθέρωση ενός τεράστιου αποθέματος πόρων για καινοτόμα συνδετικά και δομικά υλικά χαμηλών εκπομπών άνθρακα (80-135% χαμηλότερες εκπομπές CO₂ από τις εκπομπές αναφοράς). Συνολικά θα κατασκευαστούν και θα λειτουργήσουν 8 βιομηχανικά πιλοτικά προγράμματα σε όλη την αλυσίδα αξίας της διεργασίας, από τη δέσμευση του CO₂ έως την παραγωγή τσιμέντου και τα δομικά προϊόντα χαμηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Αυτή η διατομεακή καινοτομία έχει τη δυνατότητα να μειώσει τις ευρωπαϊκές εκπομπές CO₂ κατά 46 εκατ. τόνους ετησίως, που αντιστοιχεί στο 10% των εκπομπών της βιομηχανίας μεταποίησης της ΕΕ, διασφαλίζοντας παράλληλα την ανταγωνιστικότητα της ευρωπαϊκής βιομηχανίας. Μια κοινοπραξία παρόχων τεχνολογίας, παραγωγών και ερευνητικών εταιρών θα αναπτύξει, θα δοκιμάσει και θα επιδείξει τις διεργασίες. Η τεχνική, περιβαλλοντική και οικονομική σκοπιμότητα θα επικυρωθεί με μια ολοκληρωμένη αξιολόγηση, σε συνδυασμό με την ανάπτυξη ενός πακέτου δοκιμών διάρκειας ζωής προσαρμοσμένου σε αυτά τα νέα προϊόντα (CO₂ Value Europe, 2023).

➤ **Aurora (Νορβηγία)**

Στο πλαίσιο του AURORA η ανοικτή και μη ιδιόκτητη τεχνολογία διαλύτη CESAR1 θα βελτιστοποιηθεί και θα χαρακτηριστεί κατάλληλη για εμπορική ανάπτυξη. Η τεχνολογία θα επιδειχθεί σε TRL7-8 για τρεις βιομηχανίες παραγωγής CO₂: διυλιστήρια, τσιμέντο και ανακύκλωση υλικών, για τις οποίες υπάρχουν λίγες επιλογές για την επίτευξη κλιματικής ουδετερότητας. Οι εταίροι θα επιδείξουν ποσοστά δέσμευσης 98% και μείωση του κόστους δέσμευσης κατά τουλάχιστον 47% σε σύγκριση με μια διεργασία αναφοράς με διαλύτη MEA. Αυτό θα επιτευχθεί χάρη στις ακόλουθες καινοτομίες: 1) ολιστική βελτιστοποίηση της σύνθεσης του διαλύτη, του σχεδιασμού της διεργασίας, της παρακολούθησης και του ελέγχου των εκπομπών και της διαχείρισης του διαλύτη, 2) επικυρωμένα μοντέλα για χρήση σε εμπορικούς προσομοιωτές διεργασιών 3) ενισχυμένη ενσωμάτωση της απορριπτόμενης θερμότητας με δέσμευση άνθρακα για μειωμένη εξωτερική ζήτηση θερμότητας και λειτουργικό κόστος 4) Βελτιωμένο και ολοκληρωμένο προηγμένο σύστημα ελέγχου για μειωμένο λειτουργικό κόστος και βελτιστοποιημένες επιδόσεις (CO₂ Value Europe, 2023).

➤ **C4U (Ολλανδία)**

Το C4U είναι ένα ολιστικό διεπιστημονικό έργο που περιλαμβάνει τη συνεργασία με 8 ευρωπαϊκές χώρες και χώρες καινοτομίας (Καναδάς, Κίνα και ΗΠΑ). Το έργο απασκονεί στην αντιμετώπιση όλων των βασικών στοιχείων που απαιτούνται για τη βέλτιστη ενσωμάτωση της δέσμευσης CO₂ στη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα ως μέρος της αλυσίδας CCUS. Το έργο αυτό περιλαμβάνει την κλιμάκωση δύο τεχνολογιών δέσμευσης CO₂ με βάση τα στερεά, τις διεργασίες DISPLACE και CASOH (διαμορφώσεις μετά και πριν την καύση αντίστοιχα), με στόχο την αύξηση του TRL από 5 σε 7. Επιπλέον, θα αξιολογηθεί η οικονομική, περιβαλλοντική και επιχειρηματική ανάλυση για τις τεχνολογίες αυτές, στο πλαίσιο της αξιολόγησης της επίτευξης του TRL 9. Η μελέτη θα εξετάσει την ενσωμάτωσή τους σε ένα εργοστάσιο χάλυβα της ArcelorMittal στο βιομηχανικό σύμπλεγμα North Sea Port, συμπεριλαμβανομένης της υποδομής μεταφοράς και αποθήκευσης (CO₂ Value Europe, 2023).

➤ **4AirCRAFT (Ισπανία)**

Ο παγκόσμιος τομέας των αερομεταφορών έχει χαράξει πορεία προς την επίτευξη των κλιματικών στόχων της συμφωνίας του Παρισιού. Στο πλαίσιο αυτό, το χρηματοδοτούμενο από την ΕΕ έργο 4AirCRAFT θα αναπτύξει την επόμενη γενιά σταθερών και επιλεκτικών καταλυτών για την άμεση μετατροπή του CO₂ σε υγρά καύσιμα για την αεροπορική βιομηχανία. Το έργο θα ενσωματώσει τρεις κύριες αντιδράσεις σε μία, επιτρέποντας την παραγωγή βιώσιμου καυσίμου αεροσκαφών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτή η προηγμένη τεχνολογία θα μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και θα περιορίσει την εξάρτηση από πόρους που βασίζονται σε ορυκτά καύσιμα. Το έργο θα ενσωματώσει και θα εκμεταλλευτεί βιοκαταλύτες, ανόργανους νανοκαταλύτες,

ηλεκτροκαταλύτες και την ελεγχόμενη χωρική κατανομή τους εντός δομών φορέων καταλυτών συντονισμένων στην εφαρμογή, οι οποίες βασίζονται σε μεταλλο-οργανικά πλαίσια και κατασκευασμένα ανόργανα ικρίωματα με ιεραρχική κατανομή πορώδους (CO₂ Value Europe, 2023).

➤ **BECCU (Φινλανδία)**

Οι κύριοι στόχοι αυτού του έργου είναι οι εξής: i) Εκτέλεση δοκιμών για την ολοκληρωμένη παραγωγή βιοενέργειας και θερμότητας, καυσίμων μεταφοράς και ειδικών χημικών προϊόντων με βάση τη χρήση του CO₂ από τη βιομάζα και του υδρογόνου από την ηλεκτρόλυση του νερού ή από βιομηχανικές διεργασίες, ii) Δημιουργία νέων επιχειρηματικών ευκαιριών που αποδεικνύουν την απόλυτη καινοτομία για την παραγωγή ειδικών χημικών προϊόντων πλήρως βασισμένων στο CO₂, όπως το πολυκαρβονικό και οι πολυαιθερικές πολυόλες. Θα αξιολογηθούν επίσης επιλεγμένες συγκριτικές P2X-έννοιες για την αξιοποίηση του CO₂ (π.χ. επεξεργασία τέφρας, SNG, μεθανόλη) (CO₂ Value Europe, 2023).

2.4.2 Εμπορικές εφαρμογές δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα

Μερικές εταιρίες που χρησιμοποιούν τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα είναι οι εξής:

➤ **Amager Bakke (Δανία):**

Η εταιρία Amager Bakke, επίσης γνωστή ως Copenhill, είναι μια εγκατάσταση παραγωγής ενέργειας από απόβλητα στην Κοπεγχάγη της Δανίας. Είναι γνωστή για τον καινοτόμο και βιώσιμο σχεδιασμό της, συνδυάζοντας την αποτέφρωση αποβλήτων με την παραγωγή ενέργειας και εγκαταστάσεις αναψυχής. Επικεντρώνεται κυρίως στην αποτέφρωση αποβλήτων για την παραγωγή ενέργειας και χρησιμοποιεί τεχνολογίες για την ελαχιστοποίηση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και τη μεγιστοποίηση της ενεργειακής απόδοσης. Η εγκατάσταση ενσωματώνει προηγμένα συστήματα καθαρισμού καυσαερίων για τη μείωση των ρύπων που εκλύονται στην ατμόσφαιρα. Τα συστήματα αυτά περιλαμβάνουν συνήθως πλυντρίδες και φίλτρα για τη δέσμευση σωματιδίων και άλλων ρύπων (Amager Bakke, 2023).



Σχήμα 23: Φωτογραφία των εγκαταστάσεων της εταιρίας Amager Bakke στην Κοπεγχάγη της Δανίας

➤ **Alco Bio Fuel Ghent facility (ALCOgroup), Βέλγιο**

Η εταιρία Alco Bio Fuel (ABF) αποτελεί το σημαντικότερο βιοδιυλιστήριο του Βελγίου που επεξεργάζεται σιτηρά (κυρίως καλαμπόκι) για παραγωγή βιοαιθανόλης, ζωοτροφές πλούσιες σε πρωτεΐνες (DDGS), υγρό CO₂ και μια σειρά άλλων υποπροϊόντων, όπως το καλαμποκέλαιο. Είναι επίσης παραγωγός ηλεκτρικής ενέργειας. Για κάθε τόνο παραγόμενης αιθανόλης, παράγει περίπου έναν τόνο ζωοτροφών και βιογενές CO₂. Η μέση εξοικονόμηση CO₂ από τη μονάδα παραγωγής βιοαιθανόλης σε σύγκριση με τις εκπομπές της βενζίνης ξεπερνά το 90%. Η εταιρία και οι προμηθευτές βιομηχανικού αερίου Messer Benelux και IJsfabriek Strombeek επένδυσαν σε μια μονάδα ανάκτησης διοξειδίου του άνθρακα, με την ονομασία Green CO₂, για τη μείωση των εκπομπών CO₂ στο Βέλγιο. Η μονάδα αυτή λειτουργεί από το καλοκαίρι του 2016 και δεσμεύει και επεξεργάζεται πάνω από 100.000 τόνους CO₂ κάθε χρόνο.

Αυτή η εγκατάσταση συλλαμβάνει και καθαρίζει το αέριο CO₂ που απελευθερώνεται κατά τη διαδικασία ζύμωσης της αιθανόλης και το μετατρέπει σε υγρό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία τροφίμων και ποτών, στον καθαρισμό νερού, για ψυκτικές μεταφορές ή ως χημική πηγή. Εκτός από τη χρήση αυτού του CO₂ με τρόπο φιλικό προς το περιβάλλον, έχει επίσης ως αποτέλεσμα τη μείωση του αποτυπώματος άνθρακα της βιοαιθανόλης που παράγει (Alco Bio Fuel, 2023).



Σχήμα 24: Φωτογραφία των εγκαταστάσεων της εταιρίας ALCO Bio Fuel στη Γάνδη

➤ **Stockholm Exergi (Σουηδία)**

Η συγκεκριμένη εταιρεία ενέργειας μειώνει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και τις περιβαλλοντικές τοξίνες χρησιμοποιώντας απόβλητα -τα οποία για διάφορους λόγους δεν μπορούν ή δεν πρέπει να ανακυκλωθούν- για την παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Με αυτόν τον τρόπο, η αποτέφρωση αποβλήτων γίνεται ένα αποτελεσματικό συμπλήρωμα της ανακύκλωσης υλικών. Χρησιμοποιεί την τεχνολογία BECCS που υπόσχεται αρνητικές εκπομπές, δηλαδή βιοενέργεια με δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα. Η Exergi είναι μία από τις πρώτες εταιρείες στον κόσμο που ανέπτυξε ένα μοντέλο που επιτρέπει τη μετάβαση από τις μειωμένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα στις αρνητικές εκπομπές. Το BECCS είναι ένας πιθανός τρόπος επιβράδυνσης της υπερθέρμανσης του πλανήτη και τελικά βιώσιμης εξισορρόπησης του κλίματος. Οι υπολογισμοί της Stockholm Exergi δείχνουν ότι υπάρχει δυνατότητα δέσμευσης 800.000 τόνων διοξειδίου του άνθρακα ετησίως στο εργοστάσιο βιο-παραγωγής της στην περιοχή Värtan της Στοκχόλμης. Αν αυτό συνδυαστεί με τις υπόλοιπες δραστηριότητες της Στοκχόλμης και άλλων εταιρειών, το δυναμικό είναι ακόμη μεγαλύτερο και ανέρχεται σε δύο εκατομμύρια τόνους ετησίως, δηλαδή περίπου διπλάσιο από τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από το σύνολο της κυκλοφορίας των αυτοκινήτων στη Στοκχόλμη (Stockholm Exergi AB, 2023).



Σχήμα 25: Φωτογραφία των εγκαταστάσεων της εταιρίας Stockholm Exergi στην Στοκχόλμη

➤ **Greenville Energy Limited, Ιρλανδία**

Το 2018 η Greenville Energy εγκατέστησε την πρώτη εγκατάσταση BioLNG του είδους της στον κόσμο για τη μετατροπή του ακατέργαστου βιοαερίου σε ανανεώσιμο υγρό φυσικό αέριο και υγρό διοξείδιο του άνθρακα, πράγμα που σημαίνει ότι τίποτα δεν πάει χαμένο στη διαδικασία. Το BioLNG αξιοποιείται για την παροχή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας σε τοπικές εταιρείες με υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Το υγρό διοξείδιο του άνθρακα επεξεργάζεται σε στερεό ξηρό πάγο για χρήση στη βιομηχανία. Αυτό σημαίνει ότι, σε αντίθεση με άλλες εγκαταστάσεις αναβάθμισης βιοαερίου, υπάρχουν μηδενικές εκπομπές (Greenville Energy, 2023).



Σχήμα 26: Φωτογραφία των εγκαταστάσεων της εταιρίας Greenville Energy στην Ιρλανδία

➤ **CropEnergies Bioethanol GmbH (Γερμανία, Βέλγιο, Ηνωμένο Βασίλειο, Αγγλία)**

Στην τοποθεσία Zeitz στη Γερμανία, η CropEnergies Bioethanol GmbH λειτουργεί ένα εργοστάσιο αιθανόλης με δυναμικότητα περίπου 400.000 m³ αιθανόλης, εκ των οποίων 60.000 m³ είναι ουδέτερη αλκοόλη υψηλής καθαρότητας, περισσότερους από 300.000 τόνους πρωτεϊνούχων ζωοτροφών και 100.000 τόνους υγροποιημένου CO₂ ετησίως. Το CO₂ που παράγεται κατά τη ζύμωση των πρώτων υλών που περιέχουν ζάχαρη ή άμυλο συλλαμβάνεται, καθαρίζεται και υγροποιείται. Αυτό επιτρέπει στην CTB Biocarbonic GmbH να παράγει 100.000 τόνους υγρού CO₂ για τρόφιμα ετησίως, το οποίο χρησιμοποιείται ως ανθρακικό οξύ στη βιομηχανία τροφίμων, ως ψυκτικό μέσο και για την παραγωγή ξηρού πάγου (CropEnergies Bioethanol GmbH, 2023).



Σχήμα 27: Φωτογραφία του εργοστασίου παραγωγής βιοαιθανόλης της εταιρίας CropEnergies Bioethanol GmbH στο Zeitz της Γερμανίας

Τέλος αξίζει να αναφερθούν και οι εταιρείες Bomhus Energi (Σουηδία), SPF Zeeland (Ολλανδία), Greenport Scandinavia (Δανία), Methatreil (Γαλλία), AVA Waste Treatment Ausburg (Γερμανία), Güstrow bio-LNG plant (Γερμανία), Audi e-gas Project (Γερμανία), BioWanze facility (Crop Energies) (Βέλγιο).

Πειραματικό Μέρος

Σκοπός

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της φυσικοχημικής δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα σε πειραματική διάταξη πλυντρίδας. Παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν την απόδοση ενός τέτοιου συστήματος και μελετώνται στην παρούσα εργασία είναι το είδος του ρυθμιστικού διαλύματος και το pH, η ροή εισόδου αερίου και ο όγκος του ρυθμιστικού διαλύματος. Το αέριο που εισάγεται προέρχεται από εμπορική φιάλη μίγματος ατμοσφαιρικού αέρα 80% (O₂, N₂) και CO₂ 20%. Η δέσμευση μετριέται ποσοτικά ως προς τον ανόργανο άνθρακα που περιέχει το κάθε δείγμα υγρού διαλύματος και η απόδοση της διεργασίας καθορίζεται από τη συνολική ποσότητα αερίου που διοχετεύεται σε κάθε πείραμα. Η δέσμευση του CO₂ πραγματοποιείται μέσω της αμφίδρομης αντίδρασης μετατροπής του σε ανθρακικά ανιόντα HCO₃⁻ σε υδατικό περιβάλλον. Επιπλέον, εκτός της φυσικοχημικής δέσμευσης CO₂, μελετάται και η ενζυμική δέσμευση του CO₂ με τη χρήση του ενζύμου καρβονική ανυδράση.

Κεφάλαιο 3: Πειραματική Μεθοδολογία

3.1 Μέθοδοι ανάλυσης

Κατά την εκτέλεση των πειραμάτων πραγματοποιούνταν οι ακόλουθες μετρήσεις.

- Προσδιορισμός pH.
- Προσδιορισμός διαλυμένου οξυγόνου.
- Προσδιορισμός ολικού ανόργανου άνθρακα ή inorganic carbon (IC).
- Προσδιορισμός ολικού άνθρακα ή total carbon (TC).
- Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα ή total organic carbon (TOC).
- Προσδιορισμός αζώτου ή total nitrogen (TN).

3.1.1 Προσδιορισμός pH

Για την μέτρηση pH χρησιμοποιείται ψηφιακό πεχάμετρο *HI2550 pH/ORP & EC/TDS/NaCl Meter* της εταιρείας *HANNA instruments* για όγκο περίπου 10 mL υγρού διαλύματος που βρίσκεται μέσα σε δοχεία falcon. Το πεχάμετρο αποτελείται από ένα ποτενσιόμετρο, ένα γυάλινο ηλεκτρόδιο αναφοράς και μια συσκευή εξισορρόπησης της θερμοκρασίας. Η κλίμακα των μετρήσεων είναι από 0.00 έως 14.00 και η σχετική ακρίβεια ±0.01.

Πρώτα γίνεται βαθμονόμηση του οργάνου με διαφορετικά πρότυπα διαλύματα με pH 4, 7, 10 και δημιουργείται η καμπύλη αναφοράς. Έπειτα, πριν από κάθε μέτρηση ξεπλένεται το ηλεκτρόδιο με απιονισμένο νερό, τοποθετείται στο διάλυμα έως ότου να σταθεροποιηθεί η ένδειξη η οποία καταγράφεται και τέλος ξεπλένεται ξανά και τοποθετείται σε ειδικό διάλυμα αποθήκευσης (storage solution).



Σχήμα 28: Πεχάμετρο

3.1.2 Προσδιορισμός διαλυμένου οξυγόνου

Ο προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου ή dissolved oxygen (DO) γίνεται με τη χρήση του μετρητή ProODO της εταιρείας YSI που χρησιμοποιεί έναν αισθητήρα οπτικής βάσης για τη μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου. Οι αισθητήρες που βασίζονται στην οπτική παρασύρονται λιγότερο από τους αισθητήρες που καλύπτονται από μεμβράνη και είναι σε θέση να διατηρούν τη βαθμονόμησή τους για αρκετούς μήνες. Επιπλέον, οι αισθητήρες ODO απαιτούν λιγότερη συντήρηση, καθώς δεν υπάρχουν μεμβράνες για αλλαγή και ηλεκτρόδια για στίλβωση. Η ODO είναι μια μη καταναλωτική τεχνολογία - το οξυγόνο δεν καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Επομένως, δεν απαιτείται ανάδευση για ακριβείς μετρήσεις, με αποτέλεσμα τη συλλογή δεδομένων με ακρίβεια. Το εύρος των μετρήσεων είναι από 0 έως 50 mg/L και λειτουργεί σε θερμοκρασίες από -10 έως 60°C.

Πρώτα αφαιρείται το προστατευτικό κάλυμμα από τον αισθητήρα, έπειτα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και βυθίζεται στο διάλυμα για περίπου 20 δευτερόλεπτα έως ότου σταθεροποιηθεί η ένδειξη η οποία και καταγράφεται. Ο αισθητήρας ξεπλένεται ξανά και τοποθετείται στο ειδικό προστατευτικό κάλυμμα που τον διατηρεί σε υγρό περιβάλλον.



Σχήμα 29: Μετρητής DO

3.1.3 Προσδιορισμός ολικού ανόργανου άνθρακα (IC), ολικού άνθρακα (TC), ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και ολικού αζώτου (TN)

Οι μετρήσεις των IC, TC, TOC και TN πραγματοποιούνται στη συσκευή TOC-V_{CSH} και TN της εταιρείας Shimadzu. Αρχικά, ανοίγεται η φιάλη υπερκάθαρου αέρα που συνδέεται με τη συσκευή και η κεντρική μονάδα του TOC. Ενεργοποιούνται οι φούρνοι για την μέτρηση TC και TN και αναμένεται να φτάσουν στους 720°C (περίπου 40-50 λεπτά). Γίνεται μια έκπλυση (wash) προκειμένου να καθαριστεί ο σωλήνας από τυχόν υπολείμματα χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό. Επιλέγονται οι κατάλληλες καμπύλες αναφοράς που καθορίζουν και τα όρια των τιμών κάθε μέτρησης. Για τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όρια για κάθε καμπύλη αναφοράς:

Πίνακας 8: Άνω όριο στις καμπύλες αναφοράς της συσκευής TOC

TC (mg/L)	IC (mg/L)	TN (mg/L)
1000	1000	200

Ο υπολογισμός του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) πραγματοποιείται με αφαίρεση του ανόργανου άνθρακα από τον ολικό ($TOC = TC - IC$) γι' αυτό δεν ορίζεται κάποια καμπύλη αναφοράς.

Έπειτα η συσκευή είναι έτοιμη να δεχτεί δείγματα για μέτρηση. Το κάθε δείγμα αραιώνεται κατάλληλα με απιονισμένο νερό μέσα σε ογκομετρική φιάλη προκειμένου οι τιμές να βρίσκονται

εντός ορίων της καμπύλης. Τοποθετείται σε δοχεία falcon και στη συνέχεια το σωληνάκι της συσκευής βυθίζεται σε αυτό.



Σχήμα 30: Εξοπλισμός TOC-VCSH

3.2 Πειραματική Μεθοδολογία

3.2.1 Πειραματική Διάταξη

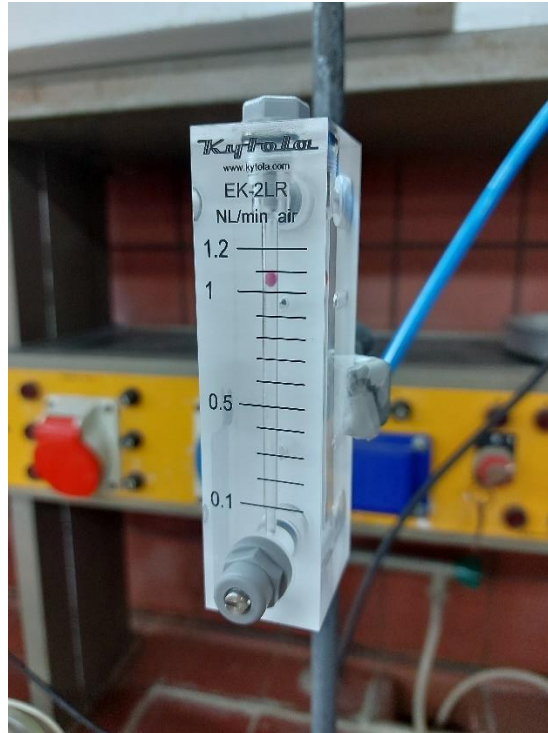
Η πειραματική διάταξη τύπου πλυντρίδα που σχεδιάστηκε και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία απεικονίζεται στο σχήμα 34 και περιλαμβάνει:

- **Φιάλη μίγματος αερίου:** Περιέχει μίγμα 80% αέρα (79% N₂ και 21% O₂) και 20% CO₂. Η πίεση εξόδου της φιάλης ρυθμίζεται από τον ρυθμιστή ροής που υπάρχει στο άκρο της.



Σχήμα 31: Φιάλη αερίου

- **Σωλήνες ροής αερίων:** Έχουν μπλε χρώμα και επιτρέπουν την ομαλή διέλευση του αερίου χωρίς μεγάλες μεταβολές στην πίεση.
- **Ροόμετρο εισόδου:** Μετράει την παροχή αερίου στην είσοδο σε L/min και μπορεί να ρυθμιστεί από το έμβολο που υπάρχει στο κάτω μέρος βιδώνοντας ή ξεβιδώνοντας.



Σχήμα 32: Ροόμετρο εισόδου

- **Ροόμετρο εξόδου:** Χρησιμοποιείται για την καταγραφή της ροής εξόδου του αερίου από το σύστημα.
- **Γυάλινη σφαιρική φιάλη 1L:** Γεμίζεται με το αντίστοιχο ρυθμιστικό διάλυμα κάθε πειράματος.
- **Φουσητήρας αερίου:** Δημιουργεί φυσαλίδες κατά την είσοδο του αερίου μέσα στο υγρό με αποτέλεσμα την πιο ομοιόμορφη διοχέτευση του αερίου.
- **Αντλία:** Χρησιμοποιείται η αντλία *PUMP drive PD 5006* της εταιρείας *Heidolph*.



Σχήμα 33: Αντλία

- **Σωλήνας αναρροής:** Εισάγεται στη σφαιρική φιάλη με το υγρό και με τη χρήση της αντλίας το υγρό αναρροφάται και αφού περάσει μέσα από τα σωληνάκια της αντλίας ξαναεισέρχεται στο σύστημα μέσω ακροφυσίου.
- **Σωλήνας εξόδου υγρού:** Χρησιμοποιείται για τη λήψη δειγμάτων και ανοίγει με την περιστροφή βαλβίδας.
- **Ακροφύσιο:** Βρίσκεται στην κορυφή της στήλης και επιτρέπει στο αναρρέον υγρό να εισέρχεται ξανά στη στήλη.
- **Σφαιρική φιάλη διάτρητη:** Μετά το ακροφύσιο, το υγρό εισέρχεται στη σφαιρική φιάλη η οποία στο τελείωμα της είναι διάτρητη με στόχο να προσομοιάζει τη διεργασία του ψεκασμού ο οποίος διευκολύνει τη δέσμευση του αερίου.
- **Γυάλινος σωλήνας με στόμιο εξόδου αερίου:** Από εκεί διέρχεται προς τα πάνω το αέριο το οποίο καταλήγει στο στόμιο εξόδου και εξέρχεται από το σύστημα προς το ροόμετρο εξόδου. Επίσης από εκεί περνάει το υγρό αναρροής μετά τον «ψεκασμό». Με αυτόν τον τρόπο το αέριο και το υγρό βρίσκονται σε αντιρροή.



Σχήμα 34: Διάταξη τροποποιημένης πλυντρίδας

3.2.2 Πειραματική Διαδικασία

Για κάθε πείραμα που περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω εκτελέστηκαν 2 επαναλήψεις. Η σειρά μετρήσεων κάθε πειράματος περιγράφεται στα βήματα 1-11. Οι παράγοντες που αλλάζουν κάθε φορά είναι το pH του ρυθμιστικού διαλύματος, ο αρχικός όγκος διαλύματος ή η ροή εισόδου του αερίου.

- 1) Στήνεται η διάταξη όπως αναφέρεται στην παράγραφο 3.3.1 χωρίς την προσθήκη κάποιου υγρού. Το σύστημα πρέπει να είναι κλειστό.
- 2) Ανοίγεται η φιάλη αερίου με περιστροφή της βαλβίδας και ρύθμιση της πίεσης.
- 3) Μετά από 15 λεπτά που σταθεροποιείται η ροή στο σύστημα ρυθμίζεται το ροόμετρο εισόδου στην επιθυμητή τιμή.
- 4) Λαμβάνεται δείγμα 10 mL από το ρυθμιστικό διάλυμα σε δοχείο falcon. Αυτό αποτελεί και το πρώτο (τυφλό) δείγμα προς μέτρηση του πειράματος.
- 5) Ο επιθυμητός όγκος ρυθμιστικού διαλύματος τοποθετείται στη σφαιρική φιάλη και κλείνεται με εσφυρισμένο πώμα.
- 6) Ανοίγεται η αντλία στις επιθυμητές στροφές και αρχίζει η αναρροή του υγρού.
- 7) Λαμβάνεται δείγμα υγρού (10 mL) ανά τακτά χρονικά διαστήματα (20 λεπτά) μέσω του σωλήνα εξόδου υγρού.
- 8) Για κάθε δείγμα υγρού μετρείται το pH και το διαλυμένο οξυγόνο.
- 9) Πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό και κατόπιν κατάλληλη αραίωση σε ογκομετρική φιάλη, ώστε να είναι έτοιμο το υγρό δείγμα να μετρηθεί στο TOC.
- 10) Προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις TOC, TN, IC και TC.
- 11) Αφού σταθεροποιηθεί η τιμή του IC και η καμπύλη IC (t) φτάσει σε ένα πλατό, το πείραμα τερματίζεται. Κλείνει η φιάλη του αερίου και καθαρίζονται τα γυάλινα σκεύη της διάταξης καθώς και τα σωληνάκια του υγρού με απιονισμένο νερό.

3.3 Πειραματικό πρωτόκολλο

3.3.1 Μελέτη επίδρασης pH

Μία από τις παραμέτρους που εξετάστηκαν ήταν η επίδραση του pH στη δέσμευση του ανόργανου άνθρακα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Pierre, 2012), η αντίδραση δέσμευσης του CO₂ σε υδατικά διαλύματα σταθεροποιείται σε pH κοντά στο 6.35. Οποιαδήποτε τιμή pH μεγαλύτερη από αυτή θεωρητικά ευνοεί την αντίδραση δέσμευσης και οδηγεί σε μεγαλύτερες αποδόσεις. Ωστόσο, είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψιν και τυχόν παράπλευρες αντιδράσεις που μπορεί να λαμβάνουν χώρα από ορισμένα ρυθμιστικά διαλύματα και μπορεί να μειώσουν την απόδοση δέσμευσης.

Στον πίνακα 9 παρουσιάζονται συνοπτικά όλα τα πειράματα που εκτελέστηκαν με διαφορετικό pH καθώς και οι σταθερές συνθήκες που είχαν οριστεί. Αναγράφονται επίσης οι παράμετροι L/G (λόγος υγρού προς αέριο) και GRT (χρόνος παραμονής αερίου ρύπου) ο υπολογισμός των οποίων αναλύεται παρακάτω (παράγραφος 4.2).

Πίνακας 9: Πειράματα για διαφορετικά pH με ροή εισόδου αερίου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

ΠΕΙΡΑΜΑ	pH	Ρυθμιστικό διάλυμα	Ροή εισόδου αερίου (mL/min)	Αρχικός όγκος ρυθμιστικού διαλύματος (mL)	Στροφές αντλίας (rpm)	Παροχή αντλίας (mL/s)	L/G (L/m ³)	GRT (s)
1	7	Na ₂ HPO ₄ / NaH ₂ PO ₄	100	600	500	1.21	42.86	930
2	8.2	NH ₃ /NH ₄ Cl					42.86	930
3	9						43.75	930
4	10						30	930
5	11	Na ₂ HPO ₄ / NaOH					42.86	930
6	12	30					930	

Ο τρόπος παρασκευής των ρυθμιστικών διαλυμάτων περιγράφεται παρακάτω.

Για την παρασκευή των ρυθμιστικών διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση 59 **Henderson-Hasselbalch** προκειμένου να υπολογιστούν οι όγκοι των αντιδραστηρίων ώστε να φτάσει το διάλυμα στην επιθυμητή τιμή pH. Τα ρυθμιστικά διαλύματα που ακολουθούν αυτή την εξίσωση είναι τα παρακάτω και η διαδικασία περιγράφεται συνοπτικά.

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Εξίσωση 59: Henderson-Hasselbalch

➤ Na₂HPO₄ / NaH₂PO₄ – pH 7

Η αντίδραση που συμβαίνει περιγράφεται στην εξίσωση 60. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση αυτή την αντίδραση και την εξίσωση Henderson-Hasselbalch όπου το συζυγές οξύ είναι το NaH₂PO₄ και Na₂HPO₄ η συζυγής βάση.

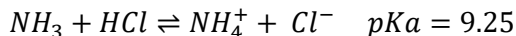


Εξίσωση 60: Αντίδραση ρυθμιστικού διαλύματος Na₂HPO₄ / NaH₂PO₄

Για να παραχθούν 2L ρυθμιστικού διαλύματος με pH 7 ζυγίστηκαν 24g άλατος NaH₂PO₄ και 28.4g άλατος Na₂HPO₄. Το καθένα διαλύθηκε σε 200mL νερό υπό ανάδευση μέχρι να γίνει ομοιογενές διάλυμα συγκέντρωσης 1M. Στη συνέχεια σε ογκομετρική φιάλη τοποθετήθηκαν 115.4 mL διαλύματος Na₂HPO₄ και 84.6 mL διαλύματος NaH₂PO₄. Συμπληρώθηκε νερό μέχρι τα 2 λίτρα και έγινε μέτρηση του pH για να επιβεβαιωθεί ότι έγιναν σωστά οι υπολογισμοί.

➤ NH₃/NH₄Cl – pH 8.2 – pH 9 – pH 10

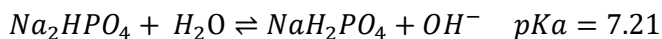
Η αντίδραση που συμβαίνει περιγράφεται στην εξίσωση 61. Το NH_3 είναι η ασθενής βάση και το NH_4^+ είναι το συζυγές οξύ. Για να παραχθούν 2L ρυθμιστικού διαλύματος αραιώθηκαν 33.33 mL NH_3 συγκέντρωσης 15M σε 1 L νερό ώστε να φτάσει τα 0.5M. Έπειτα προστέθηκε HCl μέχρι το επιθυμητό pH και έγινε αραιώση μέχρι τα 2L.



Εξίσωση 61: Αντίδραση ρυθμιστικού διαλύματος $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$

➤ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaOH} - \text{pH } 11 - \text{pH } 12$

Η αντίδραση περιγράφεται από την εξίσωση 62. Το Na_2HPO_4 είναι η ασθενής βάση και το NaH_2PO_4 το συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης. Το NaOH χρησιμοποιείται για την αύξηση της τιμής του pH.



Εξίσωση 62: Αντίδραση ρυθμιστικού διαλύματος $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$

Για να παραχθούν 2L ρυθμιστικού διαλύματος ζυγίστηκαν 7.1 g άλατος NaH_2PO_4 και διαλύθηκαν σε 1L νερό ώστε να έχει το τελικό διάλυμα συγκέντρωση 0.05M. Στη συνέχεια παρασκευάστηκε διάλυμα NaOH 0.1M και προστέθηκε στο προηγούμενο μέχρι το pH να φτάσει την επιθυμητή τιμή. Η φιάλη συμπληρώθηκε μέχρι τα 2L με απιονισμένο νερό.

3.3.2 Μελέτη επίδρασης αρχικού όγκου

Μία άλλη παράμετρος που μελετήθηκε ήταν η επίδραση του αρχικού όγκου του εκάστοτε ρυθμιστικού διαλύματος. Εξετάστηκε για το ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, καθώς έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα στη δέσμευση του ανόργανου άνθρακα. Η αλλαγή του όγκου του υγρού επηρεάζει τελικά το λόγο L/G του συστήματος, δηλαδή το λόγο του υγρού προς το αέριο και εκφράζεται σε L υγρού ανά m^3 αερίου.

Στον πίνακα 10 παρουσιάζονται συνοπτικά όλα τα πειράματα που εκτελέστηκαν με διαφορετικό όγκο ρυθμιστικού διαλύματος καθώς και οι σταθερές συνθήκες που είχαν οριστεί.

Πίνακας 10: Πειράματα για διαφορετικούς όγκους ρυθμιστικού διαλύματος $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10 και ροή εισόδου αερίου 100 mL/min

ΠΕΙΡΑΜΑ	Αρχικός όγκος ρυθμιστικού διαλύματος (mL)	Ροή εισόδου αερίου (mL/min)	Στροφές αντλίας (rpm)	Παροχή αντλίας (mL/s)	Ρυθμιστικό διάλυμα	pH	L/G (L/m ³)	GRT (s)
7	400	100	500	1.21	$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$	10	22.5	930
4	600						30	930
8	800						40	930

3.3.3 Μελέτη επίδρασης ροής εισόδου αερίου

Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της ροής εισόδου του αερίου. Εξετάστηκε για το ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10 και όγκο 800 mL, καθώς έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα στη δέσμευση του ανόργανου άνθρακα. Η αλλαγή της ροής του αερίου επηρεάζει επίσης το λόγο L/G του συστήματος, δηλαδή το λόγο του υγρού προς το αέριο και εκφράζεται σε L υγρού ανά m^3 αερίου.

Στον πίνακα 11 παρουσιάζονται συνοπτικά όλα τα πειράματα που εκτελέστηκαν με διαφορετική ροή εισόδου αερίου καθώς και οι σταθερές συνθήκες που είχαν οριστεί.

Πίνακας 11: Πειράματα για διαφορετικές ροές εισόδου αερίου με ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10 και αρχικό όγκο 800 mL

ΠΕΙΡΑΜΑ	Ροή εισόδου αερίου (mL/min)	Αρχικός όγκος ρυθμιστικού διαλύματος (mL)	Στροφές αντλίας (rpm)	Παροχή αντλίας (mL/s)	Ρυθμιστικό διάλυμα	pH	L/G (L/m ³)	GRT (s)
8	100	800	500	1.21	$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$	10	40	930
9	300						14.81	310
10	500						9.44	186
11	1000						5.08	93

3.3.4 Μελέτη ενζυμικής δέσμευσης CO_2

Η χρήση του ενζύμου καρβονική ανυδράση (CA) για τη δέσμευση του CO_2 αποτελεί μια πρόσφατη μέθοδο για την οποία δεν υπάρχουν επαρκείς πληροφορίες στη βιβλιογραφία ή στο διαδίκτυο, επομένως ήταν απαραίτητο να γίνουν κάποια προκαταρκτικά πειράματα για να διαπιστωθεί η επίδραση του ενζύμου και η συγκέντρωση στην οποία πρέπει να βρίσκεται μέσα στο διάλυμα. Τα πειράματα αυτά περιλαμβάνουν τη χρήση Tris base $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ στο σύστημα πλυντρίδας (πειράματα 12-14) που αποτελεί ρυθμιστικό διάλυμα με pH 7.6 και έχει παρατηρηθεί ότι λειτουργεί καλά συνδυαστικά με το ένζυμο σύμφωνα με τους de Oliveira et al., καθώς και τη χρήση ξηρού πάγου (πείραμα 15) (στερεό CO_2) προκειμένου να γίνουν δοκιμές δέσμευσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ενζύμου. Το πείραμα 15 έγινε επίσης με τη χρήση ρυθμιστικού διαλύματος Tris base/HCl 0.04M σε pH 7.6, ροή εισόδου αερίου 100 mL/min και αρχικό όγκο υγρού 600mL.

Πίνακας 12: Πειράματα ενζυμικής δέσμευσης CO_2 με καρβονική ανυδράση

ΠΕΙΡΑΜΑ	Καρβονική ανυδράση CA (mg/L)	Ρυθμιστικό διάλυμα	pH	Ροή εισόδου αερίου (mL/min)	Αρχικός όγκος υγρού (mL)
12	0	Tris / HCl 0.04 M	7.6	100	600
13	5				
14	25				

- Τα πειράματα 12, 13 και 14 εκτελέστηκαν στην ίδια διάταξη με αυτά της φυσικοχημικής δέσμευσης. Η μόνη διαφορά είναι ότι στο 13 και στο 14 διαλύθηκε συγκεκριμένη ποσότητα

ενζύμου μέσα στο ρυθμιστικό διάλυμα. Στο πείραμα 12 μετρήθηκε η δέσμευση μόνο σε Tris base προκειμένου να θεωρηθεί ως τυφλό πείραμα, δηλαδή να αφαιρεθεί η ποσότητα άνθρακα που δεσμεύει και να διαπιστωθεί η καθαρή δέσμευση του ενζύμου.

Κεφάλαιο 4: Πειραματικά Αποτελέσματα

4.1 Πρωτογενή Αποτελέσματα

Παρακάτω παρουσιάζονται τα πρωτογενή αποτελέσματα των πειραμάτων, αφού πολλαπλασιαστούν με τις ανάλογες αραιώσεις σε κάθε περίπτωση.

4.1.1 Πρωτογενή αποτελέσματα μελέτης επίδρασης pH

Τα πρωτογενή αποτελέσματα για όλα τα διαφορετικά pH που δοκιμάστηκαν παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες. Σε κάθε πείραμα έγιναν 2 επαναλήψεις οι οποίες αναφέρονται ως (α) και (β).

Πίνακας 13: Πείραμα 1: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ με αρχικό όγκο 600mL, ροή εισόδου 100 mL/min και pH 7

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)
1α	0	7.0	6.97	18.30	60.51	0	42.21
	20	6.8	7.49	164.25	235.35	0	71.15
	40	6.7	7.39	226.80	259.65	0	32.90
	60	6.7	7.46	203.10	267.90	0	64.79
	80	6.7	7.45	229.05	257.85	0	28.77
	100	6.7	7.50	212.25	256.50	0	44.21
	120	6.7	7.50	206.10	259.35	0	53.28
	140	6.7	7.46	204.45	274.50	0	69.95
1β	0	7.1	7.65	7.92	107.94	0	100.02
	20	6.8	7.60	165.30	287.85	0	122.58
	40	6.7	7.3	221.10	312.90	0	91.80
	60	6.7	7.76	174.60	280.50	0	105.83
	80	6.7	7.41	234.45	286.20	0	51.83
	100	6.7	7.49	176.40	280.05	0	103.68
	120	6.7	7.43	194.55	280.80	0	86.22
	140	6.7	7.42	220.35	323.40	0	102.96

Πίνακας 14: Πείραμα 2: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα NH_3/NH_4Cl με αρχικό όγκο 600mL, ροή εισόδου 100 mL/min και pH 8.2

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)
2α	0	8.2	7.73	26.60	50.85	6055	24.25
	20	6.9	7.25	249.80	283.60	5860	33.80
	40	6.8	7.03	209.05	243.85	5875	34.80
	60	6.8	6.47	226.80	270.8	5875	44.00
	80	6.9	7.12	209.05	239.95	5580	30.85
	100	6.8	7.03	227.80	247.75	5890	19.95
	120	7.1	7.20	226.80	238.15	5805	11.35
	140	6.9	7.04	218.20	234.95	5970	16.80
2β	0	8.2	7.70	19.60	73.50	5765	53.90
	20	7.0	7.13	203.20	304.80	6345	101.60
	40	6.8	7.08	221.95	264.40	6570	42.45
	60	6.8	7.20	214.95	269.20	6535	54.30
	80	6.9	7.20	210.05	243.20	6390	33.15
	100	6.8	7.15	219.65	250.90	6350	31.25
	120	6.8	6.81	206.15	252.85	6265	46.70
	140	6.8	6.93	216.25	255.90	6345	39.70

Πίνακας 15: Πείραμα 3: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα NH_3/NH_4Cl με αρχικό όγκο 600mL, ροή εισόδου 100 mL/min και pH 9

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)
3α	0	9.0	10.5	26.75	107.65	5710	80.90
	20	8.1	9.93	434.95	626.50	5690	191.40
	40	7.4	9.60	659.00	777.50	5550	118.40
	60	7.4	9.84	682.50	765.00	5620	82.25
	80	7.5	10.05	675.50	746.00	5775	70.25
	100	7.4	9.75	686.00	774.50	5805	131.10
	120	7.3	9.50	679.00	741.50	5745	88.55
3β	0	9.2	8.30	31.00	96.95	8840	65.95
	20	8.7	7.99	694.00	791.00	9115	97.20
	40	8.4	7.93	990.50	1168.50	9160	177.90
	60	8.1	7.80	1231.00	1290.00	9290	59.00
	80	7.7	7.59	1373.50	1433.50	9070	60.25
	100	7.7	7.50	1359.50	1432.50	9095	72.85

	120	7.6	7.43	1317.50	1403.00	9345	85.60
	140	7.6	7.15	1370.00	1459.00	9170	88.70
	160	7.6	7.59	1426.50	1516.00	9325	89.35

Πίνακας 16: Πείραμα 4: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα NH_3/NH_4Cl με αρχικό όγκο 600mL, ροή εισόδου 100 m L/min και pH 10

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)
4α	0	10.2	18.06	538.00	10405.00	35.725
	20	9.8	870.50	1117.00	11325.00	246.70
	40	9.6	1601.50	2018.50	11535.00	417.05
	60	9.3	2371.00	2963.00	12310.00	591.40
	80	9.1	3042.00	3829.00	12360.00	787.30
	100	8.9	3621.00	4521.00	12540.00	899.50
	120	8.6	4145.00	5193.00	12560.00	1048.00
	140	8.4	4532.00	5821.00	12500.00	1290.00
	160	8.3	4423.00	5613.00	12320.00	1190.00
	180	8.3	4619.00	5786.00	12000.00	1167.00
4β	0	10.3	21.42	12.20	2.24	9.22
	20	10	1028.00	939.50	9352.50	88.65
	40	9.7	1980.75	1906.50	9692.50	74.30
	60	9.5	2815.00	2755.00	9655.00	34.88
	80	9.1	3637.00	3620.50	9975.00	16.20
	100	9	4239.50	3494.50	10210.00	745.00
	120	8.7	4761.50	4145.50	9880.00	616.00
	140	8.5	5215.00	4705.50	10295.00	508.50
	160	8.4	5330.00	4358.00	9820.00	971.00
	225	8.4	5815.00	4742.50	11105.00	1073.00
	285	8.3	5655.00	4599.00	10715.00	1054.50

Στο πείραμα 4 δεν μετρήθηκε το διαλυμένο οξυγόνο DO καθώς δεν ήταν διαθέσιμη η συσκευή κατά την εκτέλεσή του.

Πίνακας 17: Πείραμα 5: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaOH}$ με αρχικό όγκο 600mL, ροή εισόδου 100 mL/min και pH 11

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)
5α	0	10.7	7.63	10.46	56.01	0	45.56
	20	6.9	7.25	159.60	227.08	0	67.55
	40	6.8	7.20	197.82	223.86	0	26.07
	60	6.8	7.25	210.56	233.24	0	22.57
	80	6.8	7.27	186.90	216.30	0	29.40
	100	6.9	7.25	231.42	266.56	0	35.11
	120	6.7	7.00	231.56	281.26	0	49.63
	140	6.8	7.10	201.88	234.22	0	32.21
5β	0	11.2	7.90	18.78	86.84	0	69.42
	20	6.9	7.15	196.65	307.95	0	111.36
	40	6.8	6.89	182.85	294.90	0	116.61
	60	6.8	8.40	194.85	270.15	0	75.41
	80	6.8	8.70	199.95	314.85	0	114.95
	100	6.8	8.75	160.20	265.35	0	105.11
	120	6.8	8.60	202.65	272.55	0	69.93
	140	6.7	8.55	168.15	281.40	0	113.18

Πίνακας 18: Πείραμα 6: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaOH}$ με αρχικό όγκο 600mL, ροή εισόδου 100 mL/min και pH 12

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)
6α	0	12	7.68	10.17	32.23	0	22.06
	20	7.2	7.50	174.60	199.20	0	24.52
	40	6.9	7.20	193.20	228.60	0	35.39
	60	6.9	7.40	203.60	258.00	0	54.42
	80	6.9	7.28	193.10	249.70	0	56.61
	100	6.9	7.29	208.80	256.50	0	47.72
	120	6.9	7.30	212.10	260.60	0	48.47
	140	6.9	7.17	175.50	221.80	0	46.28
	160	6.9	7.22	213.30	258.90	0	45.64
	180	6.9	7.25	229.40	253.30	0	23.85
	0	11.8	7.90	5.96	30.51	0	24.55
	20	7.2	7.00	200.50	225.70	0	25.25
	40	6.9	7.17	253.20	299.70	0	46.49

6β	60	6.9	7.35	232.70	291.20	0	58.53
	80	6.9	7.21	232.80	297.80	0	65.02
	100	6.9	7.25	249.90	295.40	0	45.48
	120	6.8	7.28	239.10	288.80	0	49.64
	140	6.9	7.30	230.30	306.60	0	76.32

4.1.2 Πρωτογενή αποτελέσματα μελέτης επίδρασης αρχικού όγκου

Ο πίνακας για το πείραμα 4 που αφορά τα 600mL έχει παρουσιαστεί στην παράγραφο 4.1.1.

Πίνακας 19: Πείραμα 7: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα NH_3/NH_4Cl με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 400mL

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)
7α	0	9.9	8.58	21.45	107.60	6440.00	86.15
	20	9.7	8.31	818.50	893.00	6270.00	74.35
	40	8.9	8.30	1929.50	2037.50	6485.00	108.45
	80	8.3	8.13	2890.50	3002.00	6605.00	111.35
	120	8.0	7.72	3151.50	3303.00	6670.00	151.85
	160	8.0	7.31	3205.00	3370.50	6790.00	165.50
	200	8.0	8.01	3187.00	3299.50	6750.00	112.15
7β	0	9.8	9.02	304.40	354.15	6235.00	49.80
	20	9.3	8.45	992.00	1061.00	6325.00	69.25
	40	9.0	8.37	1716.00	1870.50	6525.00	154.65
	80	8.5	8.30	2879.50	3015.50	6905.00	136.40
	120	8.1	8.15	3200.50	3275.00	6840.00	74.80
	160	7.9	7.81	3224.50	3348.50	6805.00	123.75

Πίνακας 20: Πείραμα 8: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα NH_3/NH_4Cl με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 800mL

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)
8α	0	9.8	8.28	108.00	385.30	4960.00	275.40
	20	9.4	8.07	736.90	1174.00	4769.00	437.40
	40	9.2	8.05	1271.00	1666.00	4577.00	394.90
	60	8.9	7.41	1690.00	2076.00	4874.00	386.20
	80	8.6	7.65	2043.00	2505.00	4680.00	461.90
	100	8.6	7.81	1936.00	2333.00	4786.00	397.20

	120	8.2	7.55	2423.00	2933.00	4935.00	509.30
	140	7.9	7.26	2592.00	3011.00	4882.00	418.50
	160	7.8	7.67	2386.00	2843.00	4682.00	457.50
	180	7.8	7.10	2641.00	3052.00	4991.00	411.20
	200	7.8	7.48	2596.00	2994.00	4856.00	398.10
8β	0	10.2	9.83	94.00	325.30	4727.00	231.40
	20	9.8	9.40	671.70	915.50	4755.00	243.80
	40	9.3	8.85	1317.00	1557.00	4711.00	239.50
	60	9.2	8.91	1675.00	1970.00	4765.00	295.20
	80	9.1	8.86	1980.00	2356.00	4801.00	375.80
	100	8.9	8.78	2310.00	2662.00	5058.00	352.20
	120	8.7	8.65	2738.00	3102.00	5100.00	364.10
	140	8.1	8.70	2899.00	3165.00	5340.00	266.00
	160	7.8	8.65	3069.00	3388.00	5249.00	318.90
	180	7.8	8.67	3093.00	3449.00	5153.00	355.30
	200	7.8	8.69	3146.00	3483.00	5222.00	337.40

Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που οι τιμές των IC, TOC, TC και TN στην πρώτη επανάληψη (8α) μετρήθηκαν έπειτα από 24 μέρες από τη λήψη των δειγμάτων λόγω βλάβης του οργάνου, είναι πολύ κοντινές σε αυτές της δεύτερης επανάληψης 8β. Επομένως, θεωρήθηκε ότι η παραμονή των δειγμάτων στο ψυγείο για μεγάλο χρονικό διάστημα δεν επηρεάζει σημαντικά τις μετρήσεις του άνθρακα και του αζώτου. Ωστόσο, επηρεάζει τις μετρήσεις του pH και του DO.

4.1.3 Πρωτογενή αποτελέσματα μελέτης επίδρασης ροής εισόδου αερίου

Ο πίνακας για το πείραμα 8 που αφορά τα 800mL και 0.1L/min έχει παρουσιαστεί στην παράγραφο 4.1.2.

Πίνακας 21: Πείραμα 9: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα NH_3/NH_4Cl με pH 10, αρχικό όγκο 800mL και ροή εισόδου 300 mL/min

ΠΕΙΡΑΜ Α	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)	Οργανικό ς άνθρακας TOC (mg/L)
9α	0	10.1	9.30	191.00	444.00	4989.00	327.70
	20	9.7	8.55	1179.00	1415.00	5311.00	335.20
	40	9.4	8.30	1993.00	2357.00	5431.00	228.00
	60	9.0	8.21	2628.00	2996.00	5589.00	245.20
	80	8.8	8.15	2936.00	3248.00	5296.00	336.50
	100	8.4	8.06	3278.00	3547.00	5562.00	180.20
	120	8.2	7.95	3595.00	3859.00	5970.00	829.70
	140	8.0	7.90	3435.00	3667.00	5535.00	432.60

	160	7.9	7.70	3278.00	3586.00	5324.00	359.90
	180	8.0	7.68	3284.00	3553.00	5340.00	329.90
9β	0	10.0	9.00	264.90	519.40	4958.00	254.50
	20	9.7	8.72	727.50	1104.00	5140.00	376.50
	40	9.3	8.03	1392.00	1505.00	5105.00	113.30
	60	9.0	8.21	1979.00	2236.00	5169.00	256.70
	80	8.7	8.05	2579.00	2872.00	5331.00	293.00
	100	8.4	8.07	3078.00	3370.00	5653.00	291.60
	120	8.2	7.99	3164.00	3342.00	5229.00	178.30
	140	8.0	7.75	2970.00	3224.00	4867.00	253.80
	160	7.9	7.85	3312.00	3634.00	5453.00	322.30
	180	7.9	7.80	3361.00	3692.00	5604.00	331.40

Πίνακας 22: Πείραμα 10: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, αρχικό όγκο 800mL και ροή εισόδου 500mL/min

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)
10α	0	10.1	8.78	191.00	444.00	4989.00	253.00
	20	9.5	7.65	1179.00	1415.00	5311.00	235.90
	40	9.0	7.75	1993.00	2357.00	5431.00	363.50
	60	8.8	8.13	2628.00	2996.00	5589.00	367.60
	80	8.5	8.40	2936.00	3248.00	5296.00	312.50
	100	8.1	8.15	3278.00	3547.00	5562.00	269.10
	120	7.9	7.98	3595.00	3859.00	5970.00	263.90
	140	7.9	7.86	3435.00	3667.00	5535.00	232.10
	160	7.9	7.85	3278.00	3586.00	5324.00	308.20
	180	7.9	7.79	3284.00	3553.00	5340.00	269.30
10β	0	10	8.35	234.80	408.80	4499.00	173.90
	20	9.3	8.05	1147.00	1398.00	4694.00	251.10
	40	9.0	8.30	1780.00	2022.00	4707.00	241.80
	60	8.8	8.15	2304.00	2615.00	4732.00	311.10
	80	8.4	8.20	2608.00	2882.00	4654.00	273.80
	100	8.1	8.13	2763.00	3119.00	4567.00	355.90
	120	7.9	8.05	2895.00	3148.00	4909.00	253.30
	140	7.9	8.20	2958.00	3211.00	4940.00	252.20
		160	7.8	8.25	2783.00	3057.00	4694.00

Πίνακας 23: Πείραμα 11: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα NH_3/NH_4Cl με pH 10, αρχικό όγκο 800mL και ροή εισόδου 1000 mL/min

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)
11α	0	10.1	8.15	64.70	385.10	4183.00	320.40
	20	9.5	8.51	929.00	1161.00	4918.00	232.40
	40	9.1	8.33	1779.00	1859.00	4652.00	80.30
	60	8.9	8.30	2338.00	2351.00	4690.00	12.80
	80	8.6	8.26	2750.00	2667.00	4590.00	0.00
	100	8.2	7.80	2611.00	2786.00	4399.00	174.70
	120	8.0	7.76	2785.00	3197.00	4550.00	411.80
	140	7.9	7.87	2719.00	2854.00	4274.00	135.80
	160	7.9	8.05	2670.00	2748.00	4221.00	78.00
180	7.8	7.27	2743.00	2864.00	4195.00	120.50	
11β	0	10.1	8.05	37.20	244.90	4718.00	207.70
	20	9.4	7.95	1265.00	1479.00	5038.00	214.00
	40	9.0	8.00	2053.00	2281.00	4512.00	227.40
	60	8.8	7.97	2593.00	2703.00	4951.00	110.40
	80	8.4	7.76	3178.00	3220.00	5302.00	42.40
	100	8.0	7.55	3528.00	3601.00	5500.00	73.60
	120	7.9	7.56	3431.00	3482.00	5244.00	51.70
	140	7.9	7.45	3397.00	3410.00	5060.00	12.70

4.1.4 Πρωτογενή αποτελέσματα μελέτης ενζυμικής δέσμευσης CO_2

Πίνακας 24: Πείραμα 12: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα $Tris/HCl$ με pH 7.6, αρχικό όγκο 600mL και ροή εισόδου 100 mL/min

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)
12α	0	7.8	8.48	9.55	1905.50	504.50	1896.00
	20	6.7	7.85	132.65	1843.00	466.00	1710.00
	40	6.7	8.06	144.25	2190.50	557.00	2046.00
	60	6.7	7.95	153.45	2236.50	594.00	2083.00
	80	6.7	7.93	132.75	2040.00	529.00	1907.00
	100	6.8	8.15	127.70	2225.50	549.50	2098.00
	120	6.7	8.26	139.15	2240.50	568.00	2101.50

	140	6.7	7.98	142.60	2218.50	575.00	2076.00
	160	6.5	7.75	148.70	2466.50	558.50	2318.00
	180	6.6	7.70	141.90	2235.50	576.00	2094.00
12β	0	7.4	8.73	25.70	2135.00	536.50	2109.50
	20	6.3	7.90	76.00	2038.50	512.00	1962.50
	40	6.3	7.91	84.90	2089.00	545.00	2004.00
	60	6.2	7.59	96.85	2148.50	541.50	2051.50
	80	6.3	7.79	78.50	2229.50	519.50	2151.00
	100	6.2	7.68	78.75	2261.50	554.00	2182.50
	120	6.2	7.69	80.35	2320.00	539.50	2239.50
	140	6.2	7.60	83.35	2086.00	509.50	2002.50
	160	6.2	7.55	82.85	2145.50	550.50	2062.50
	180	6.2	7.63	84.40	2279.50	526.50	2195.00
12γ	0	7.6	8.43	19.60	1862.50	557.00	1843.00
	20	6.7	7.78	95.60	2114.00	562.50	2018.50
	40	6.5	7.70	107.95	2074.50	521.00	1966.50
	60	6.5	7.48	112.90	2211.50	548.50	2098.50
	80	6.5	7.68	115.65	2356.50	573.00	2241.00
	100	6.5	7.71	135.15	2403.50	593.50	2268.00
	120	6.4	7.60	131.20	2381.50	576.50	2250.50
	140	6.4	7.63	139.65	2260.50	574.00	2121.00
	160	6.5	7.58	107.95	2111.50	531.00	2003.50
	180	6.5	7.52	124.55	2395.50	593.00	2271.00

Πίνακας 25: Πείραμα 13: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα Tris/HCl με 5mg/L CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600mL και ροή εισόδου 100 mL/min

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)
13α	0	7.6	8.35	20.05	2028.00	558.50	2008.00
	5	7.2	7.84	71.20	2177.00	577.00	2105.50
	10	6.7	7.91	96.05	2168.50	558.50	2072.50
	15	6.6	7.57	102.10	2153.00	567.00	2051.00
	20	6.5	7.66	111.35	2282.00	568.50	2170.50
	40	6.5	7.85	129.50	2220.00	564.50	2090.50
	60	6.5	7.61	134.10	2634.50	572.50	2500.50
	80	6.4	7.55	113.05	2175.50	556.00	2062.50
	100	6.4	7.60	123.75	2211.50	580.00	2087.50
13β	0	7.7	9.42	25.25	2015.50	559.50	1990.50
	5	7.1	9.25	92.35	2109.00	572.50	2016.50
	10	6.6	9.00	111.60	2122.00	561.00	2010.00
	15	6.5	8.61	111.90	2097.50	549.50	1985.50
	20	6.4	8.36	115.30	2099.00	545.00	1983.50
	40	6.4	7.98	122.75	2357.00	545.50	2234.00
	60	6.4	7.68	120.25	2159.50	556.00	2039.00
	80	6.4	7.65	119.95	2224.00	561.00	2104.00
	100	6.4	7.61	125.40	2187.00	569.50	2061.50

Για το πείραμα 14 έγινε μία επανάληψη.

Πίνακας 26: Πείραμα 14: Πρωτογενή αποτελέσματα για ρυθμιστικό διάλυμα Tris/HCl με 25 mg/L CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600mL και ροή εισόδου 100 mL/min

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)
14	0	7.8	8.82	56.60	1863.00	346.60	1806.00
	20	6.6	8.05	118.40	2079.00	346.60	1961.00
	40	6.6	8.13	78.40	2011.00	339.30	1932.00
	60	6.5	8.10	99.60	2008.00	341.50	1908.00
	80	6.5	8.40	108.20	2083.00	336.20	1974.00
	100	6.4	8.12	139.40	2441.00	324.40	2302.00
	120	6.4	8.14	103.10	1749.00	335.70	1646.00
	140	6.4	8.04	119.30	2121.00	318.70	2002.00
	160	6.4	8.03	113.00	2109.00	322.20	1996.00
	180	6.4	8.07	93.80	1886.00	348.20	1772.00

4.2 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Η επεξεργασία των παραπάνω πρωτογενών αποτελεσμάτων περιλαμβάνει τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων IC, TC, TN, TOC μετά την αραίωση, το υπολογισμό της αθροιστικής μάζας του IC, των αποδόσεων και των συγκεντρώσεων των ιόντων διαφόρων μορφών άνθρακα. Υπολογίστηκε επίσης οι μέσες τιμές των 2 επαναλήψεων, η τυπική απόκλιση (standard deviation), και σχεδιάστηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα με το χρόνο.

Μια σημαντική σχεδιαστική παράμετρος για τις πλυντρίδες γενικότερα είναι ο λόγος L/G, δηλαδή η αναλογία υγρού προς αέριο η οποία αναφέρεται σε L/m³. Τα βήματα για τον υπολογισμό του είναι τα εξής:

Πρώτα μετατρέπεται ο όγκος από mL σε L διαιρώντας με το 1000 και έπειτα η τιμή αυτή διαιρείται με την τιμή του υγρού πολλαπλασιασμένη με το συνολικό χρόνο του πειράματος και διαιρεμένη με το 10⁶ για να μετατραπεί από mL/min σε m³. Πρέπει να σημειωθεί ότι κανονικά στις πλυντρίδες το L είναι παροχή υγρού (L/min), ενώ στην παρούσα διάταξη πρόκειται για έναν σταθερό όγκο υγρού που ανακυκλοφορεί. Έτσι, επειδή το χρονικό διάστημα εκτέλεσης κάθε επανάληψης των πειραμάτων διαφέρει, γίνεται η παραδοχή ότι σε όλα τα πειράματα ο χρόνος πειράματος ήταν 180 min. Με αυτόν τον τρόπο τα αποτελέσματα μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους.

$$\frac{L}{G} = \frac{\text{αρχικός όγκος (mL)/1000 (L/mL)}}{\frac{\text{ροή εισόδου αερίου } \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}}\right) * \text{χρόνος πειράματος (min)}}{10^6 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mL}}\right)}}$$

Εξίσωση 63: Υπολογισμός L/G

Ακόμη, πρέπει να υπολογιστεί και ο χρόνος παραμονής του αερίου (gas residence time ή GRT) ο οποίος αποτελεί επίσης, σχεδιαστική παράμετρο για τις πλυντρίδες και αναφέρεται στο μέσο χρόνο παραμονής του υγρού ή αερίου ρυπαντή μέσα στην πλυντρίδα (στην προκειμένη περίπτωση αερίου). Συνήθως εκφράζεται σε δευτερόλεπτα.

$$\text{GRT} = \text{Χρόνος παραμονής αερίου (s)} = \frac{\text{όγκος συστήματος (L)}}{\text{ροή εισόδου αερίου (L/min)}} * 60 \left(\frac{\text{s}}{\text{min}}\right)$$

Εξίσωση 64: Υπολογισμός χρόνου παραμονής αερίου (gas residence time)

Στον πίνακα 28 φαίνονται οι τιμές L/G και GRT για όλα τα διαφορετικά πειράματα που εκτελέστηκαν εκτός από αυτά με το ένζυμο.

Πίνακας 27: Λόγος L/G και χρόνος παραμονής GRT για τα πειράματα 1 έως 11

ΠΕΙΡΑΜΑ	Αρχικός όγκος ρυθμιστικού διαλύματος (mL)	Ροή εισόδου αερίου (mL/min)	L/G (L/m ³)	GRT (s)
1	600	100	33.33	930
2	600	100	33.33	930
3	600	100	33.33	930
4	600	100	33.33	930
5	600	100	33.33	930
6	600	100	33.33	930
7	400	100	22.22	930
8	800	100	44.44	930
9	800	300	14.81	310
10	800	500	8.89	186
11	800	1000	4.44	93

4.2.1 Επεξεργασία αποτελεσμάτων μελέτης επίδρασης pH

4.2.1.1 Ρυθμιστικό διάλυμα Na₂HPO₄/ NaH₂PO₄ με pH 7

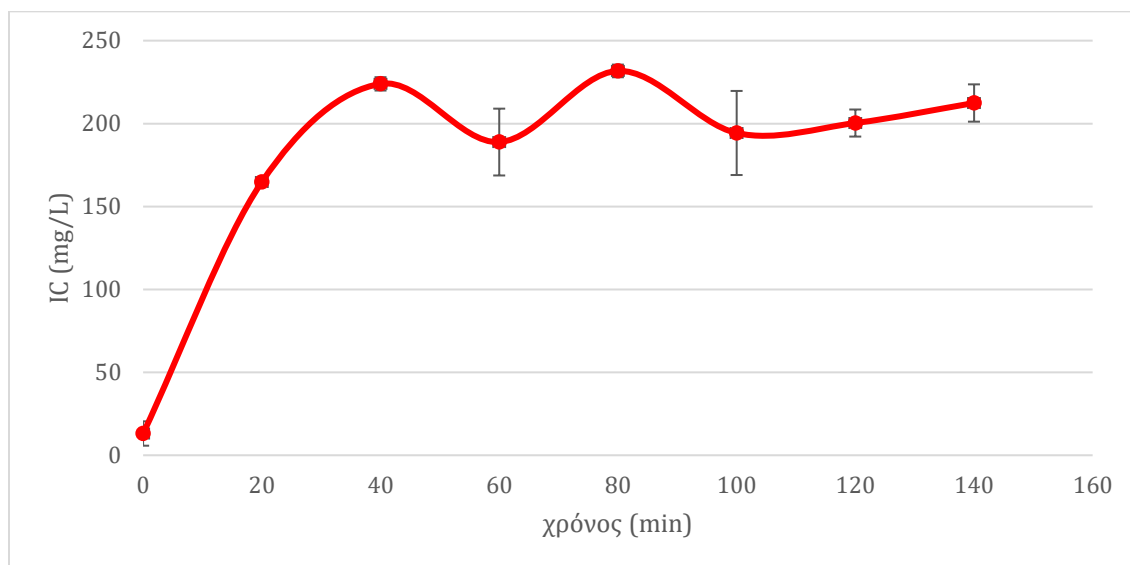
Όπως προαναφέρθηκε, σε κάθε μέτρηση γίνεται αραίωση πριν το δείγμα τοποθετηθεί στο μηχάνημα TOC προκειμένου η τιμή να βρίσκεται εντός των καμπυλών βαθμονόμησης. Η τελική τιμή προκύπτει από το γινόμενο του συντελεστή αραίωσης και της τιμής που έχει μετρηθεί. Έπειτα, υπολογίζεται ο μέσος όρος των 2 επαναλήψεων καθώς και η τυπική απόκλιση τους.

Πίνακας 28: Πείραμα 1: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για ρυθμιστικό διάλυμα Na₂HPO₄/ NaH₂PO₄ με pH 7, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)
1	0	7.1 ± 0.1	7.31 ± 0.48	13.11 ± 7.34	84.23 ± 33.54	71.12 ± 40.88	0
	20	6.8 ± 0.0	7.55 ± 0.08	164.78 ± 0.74	261.60 ± 37.12	96.86 ± 36.37	0
	40	6.7 ± 0.0	7.35 ± 0.06	223.95 ± 4.03	286.28 ± 37.65	62.35 ± 41.65	0
	60	6.7 ± 0.0	7.61 ± 0.21	188.85 ± 20.15	274.20 ± 8.91	85.31 ± 29.02	0
	80	6.7 ± 0.0	7.43 ± 0.03	231.75 ± 3.82	272.03 ± 20.05	40.30 ± 16.30	0
	100	6.7 ± 0.0	7.50 ± 0.01	194.33 ± 25.35	268.28 ± 20.05	73.94 ± 42.06	0
	120	6.7 ± 0.0	7.47 ± 0.05	200.33 ± 8.17	270.08 ± 15.17	69.75 ± 23.29	0
	140	6.7 ± 0.0	7.44 ± 0.03	212.40 ± 11.24	298.95 ± 34.58	86.45 ± 23.35	0

Το ολικό άζωτο TN είναι μηδενικό καθώς στο ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ δεν υπάρχει καθόλου άζωτο.

Σχεδιάστηκε και το διάγραμμα ανόργανου άνθρακα ως προς το χρόνο όπου φαίνεται και η τυπική απόκλιση των 2 μετρήσεων με τις κάθετες μπάρες. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα δημιουργείται πλάτο και η συγκέντρωση του IC σταθεροποιείται. Το πείραμα τότε σταματάει, αφού θεωρείται ότι η συγκέντρωση δεσμευμένου ανόργανου άνθρακα έχει φτάσει τη μέγιστη τιμή της.



Σχήμα 35: Πείραμα 1: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ με pH 7, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

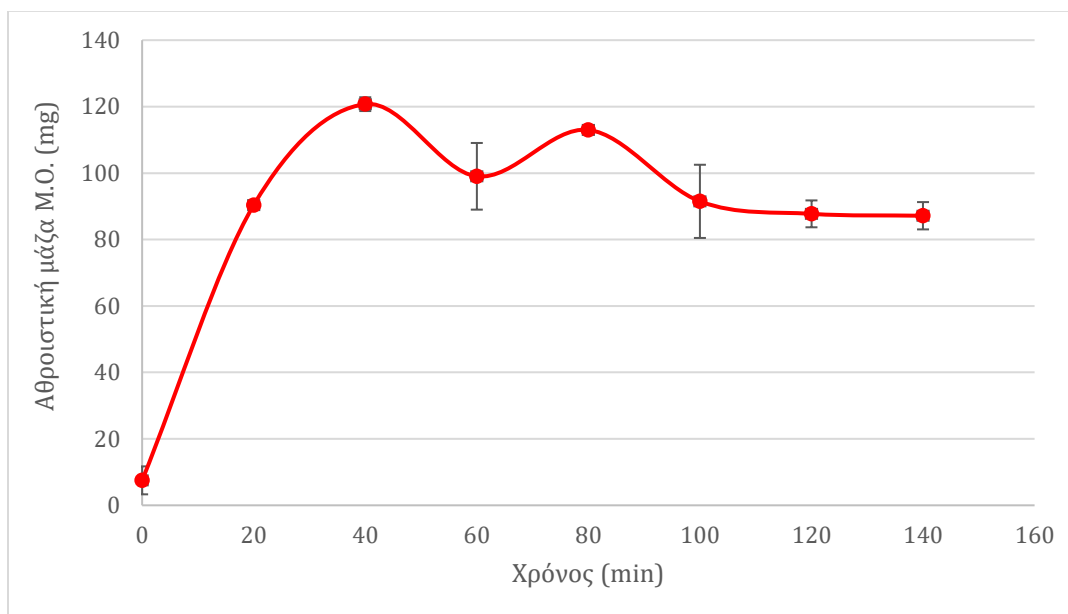
Επιπλέον, υπολογίστηκε ο μέσος όρος της **αθροιστικής μάζας** ανόργανου άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα η αθροιστική μάζα για κάθε επανάληψη υπολογίστηκε ως εξής: Για κάθε δείγμα υπολογίστηκε ο όγκος διαλύματος αφαιρώντας από τα mL υγρού που εισήχθησαν στην αρχή τα mL του δείγματος και τα mL που απορρίπτονται κατά τη λήψη του δείγματος. Μετά υπολογίστηκε η μάζα IC στο διάλυμα που μένει πολλαπλασιάζοντας τη συγκέντρωση IC του δείγματος που μετρήθηκε με τον όγκο του διαλύματος. Με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκε η μάζα IC στο δείγμα (10 ή 15 mL ανάλογα το πείραμα) και η μάζα IC στο διάλυμα που απορρίπτεται. Οι 3 αυτές μάζες αθροίστηκαν για κάθε δείγμα και προέκυψε η αθροιστική μάζα του IC. Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά και οι πράξεις.

- **Όγκος διαλύματος για το πρώτο δείγμα:** $V_{\text{διαλύματος}} = V_{\text{αρχικός}} - V_{\text{δείγματος}} - V_{\text{απόρριψης}}$
- **Όγκος διαλύματος για τα επόμενα δείγματα:** $V_{\text{διαλύματος}} = V_{\text{προηγούμενου_διαλύματος}} - V_{\text{δείγματος}} - V_{\text{απόρριψης}}$
- **Μάζα IC στο διάλυμα** = $V_{\text{διαλύματος}} * \text{Συγκέντρωση IC (mg/L)}$
- **Μάζα IC στο δείγμα** = $V_{\text{δείγματος}} * \text{Συγκέντρωση IC (mg/L)}$
- **Μάζα IC που απορρίπτεται** = $V_{\text{απόρριψης}} * \text{Συγκέντρωση IC (mg/L)}$
- **Αθροιστική μάζα IC για το πρώτο δείγμα** = Μάζα IC στο διάλυμα
- **Αθροιστική μάζα IC για τα επόμενα δείγματα** = Μάζα IC στο διάλυμα + Μάζα IC στο προηγούμενο δείγμα + Μάζα IC προηγούμενου δείγματος που απορρίπτεται

Ο μέσος όρος της αθροιστικής μάζας του IC για το πείραμα 1 παρουσιάζεται στον πίνακα 30. Στο σχήμα 36 φαίνεται και η καμπύλη του Μ.Ο. της αθροιστικής μάζας ως προς το χρόνο. Η αθροιστική μάζα για κάθε μεμονωμένη επανάληψη αυξάνεται, ωστόσο επειδή πρόκειται για μέσο όρο 2 επαναλήψεων φαίνονται στο διάγραμμα μερικές αυξομειώσεις.

Πίνακας 29: Πείραμα 1: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ με pH 7, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Χρόνος (min)	Αθροιστική μάζα IC (mg)
0	7.51 ± 4.21
20	90.36 ± 0.21
40	120.74 ± 2.07
60	99.03 ± 10.03
80	112.98 ± 1.24
100	91.49 ± 11.02
120	87.73 ± 4.05
140	87.16 ± 4.11



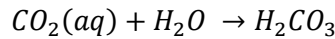
Σχήμα 36: Πείραμα 1: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ με pH 7, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Οι διαφορετικές μορφές ιόντων του ανόργανου άνθρακα μέσα στο διάλυμα περιλαμβάνουν το διαλυτό CO_2 ($\text{CO}_2(\text{aq})$), το ανθρακικό οξύ (H_2CO_3), τα όξινα ανθρακικά ανιόντα (HCO_3^-) και τα ανθρακικά ανιόντα (CO_3^{2-}). Ο τρόπος υπολογισμού τους φαίνεται στις παρακάτω εξισώσεις (Wurts W., 1992).

$$C_{in} = \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$$

Εξίσωση 65: Διαφορετικές μορφές ανόργανου άνθρακα

Για την εξίσωση ισορροπίας του διαλυτού CO₂ ισχύει η εξίσωση 67 και η σταθερά K₁ υπολογίζεται από την 68.

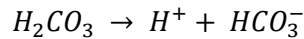


Εξίσωση 66: Εξίσωση ισορροπίας διαλυτού CO₂

$$K_1 = \frac{H_2CO_3}{CO_2(aq)} = 1.3 * 10^{-3}$$

Εξίσωση 67: Σταθερά ισορροπίας διαλυτού CO₂

Για την εξίσωση ισορροπίας του ανθρακικού οξέος ισχύει η εξίσωση 69 και η σταθερά K₂ υπολογίζεται από την 70.

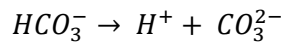


Εξίσωση 68: Εξίσωση ισορροπίας ανθρακικού οξέος

$$K_2 = \frac{H^+ \cdot HCO_3^-}{H_2CO_3} = 2 * 10^{-4}$$

Εξίσωση 69: Σταθερά ισορροπίας ανθρακικού οξέος

Για την εξίσωση ισορροπίας των όξινων ανθρακικών ανιόντων ισχύει η εξίσωση 71 και η σταθερά K₃ υπολογίζεται από την 72.



Εξίσωση 70: Εξίσωση ισορροπίας όξινων ανθρακικών ιόντων

$$K_3 = \frac{H^+ \cdot CO_3^{2-}}{HCO_3^-} = 4.69 * 10^{-11}$$

Εξίσωση 71: Σταθερά ισορροπίας όξινων ανθρακικών ιόντων

Προκειμένου να υπολογιστεί η συγκέντρωση των όξινων ανθρακικών ανιόντων με γνωστή συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα C_{in} προκύπτει η σχέση 73. Αντίστοιχα, για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του διαλυτού CO₂ προκύπτει η εξίσωση 74.

$$HCO_3^- = \frac{C_{in}}{\left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_1 \cdot K_2} + \frac{10^{-pH}}{K_2} + \frac{K_3}{10^{-pH}}\right)}$$

Εξίσωση 72: Εξίσωση υπολογισμού συγκέντρωσης όξινων ανθρακικών ιόντων

$$CO_2(aq) = \frac{10^{-pH} \cdot HCO_3^-}{K_1 \cdot K_2}$$

Εξίσωση 73: Εξίσωση υπολογισμού συγκέντρωσης διαλυτού CO₂

Οι συγκεντρώσεις των διαφορετικών μορφών άνθρακα για το πείραμα 1 παρουσιάζονται στον πίνακα 31. Παρατηρείται ότι ο άνθρακας στο διάλυμα βρίσκεται κυρίως υπό τη μορφή όξινων

ανθρακικών ανιόντων (HCO_3^-) και διαλυτού CO_2 ($\text{CO}_2(\text{aq})$). Σε πολύ μικρότερες έως και μηδενικές συγκεντρώσεις βρίσκονται τα άλλα δύο είδη H_2CO_3 και CO_3^{2-} .

Πίνακας 30: Πείραμα 1: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ με pH 7, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	HCO_3^- (mg/L)	$\text{CO}_2(\text{aq})$ (mg/L)	H_2CO_3 (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)
1α	0	13.21	5.08	0.01	0.01
	20	101.98	62.16	0.08	0.08
	40	128.23	98.41	0.13	0.13
	60	114.83	88.12	0.11	0.11
	80	129.51	99.38	0.13	0.13
	100	120.01	92.09	0.12	0.12
	120	116.53	89.43	0.12	0.12
	140	115.60	88.71	0.12	0.12
1β	0	6.06	1.85	0.00	0.00
	20	102.63	62.56	0.08	0.08
	40	125.01	95.93	0.12	0.12
	60	98.72	75.76	0.10	0.10
	80	132.56	101.73	0.13	0.13
	100	99.74	76.54	0.10	0.10
	120	110.00	84.41	0.11	0.11
	140	124.59	95.61	0.12	0.12

Υπολογίστηκε επίσης η **απόδοση** δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα ως προς τον άνθρακα που εισήχθη στο σύστημα. Αυτή υπολογίστηκε ξεχωριστά για κάθε επανάληψη. Ο γενικός τύπος της απόδοσης φαίνεται στην εξίσωση:

$$\text{Απόδοση (\%)} = \frac{\text{Μάζα ανόργανου άνθρακα που δεσμεύτηκε σε χρόνο t (g)}}{\text{Μάζα ανόργανου άνθρακα που εισήχθη στο σύστημα σε χρόνο t (g)}} * 100$$

Εξίσωση 74: Υπολογισμός απόδοσης

Η μάζα του ανόργανου άνθρακα που δεσμεύτηκε είναι η τελευταία τιμή της αθροιστικής μάζας για το εκάστοτε πείραμα, εφόσον περιλαμβάνει την συνολική ποσότητα IC που δεσμεύτηκε. Μετατρέπεται πρώτα σε γραμμάρια διαιρώντας με το 1000.

Όσον αφορά τη μάζα ανόργανου άνθρακα που εισήχθη, υπολογίζεται με διαφορετικό τρόπο. Για κάθε πείραμα είναι γνωστή η ροή εισόδου του αερίου που ρυθμίζεται από το ροόμετρο εισόδου. Το αέριο αποτελείται από μίγμα ατμοσφαιρικού αέρα 80% (O_2 , N_2) και 20% CO_2 . Επομένως, η συνολική ροή αερίου πολλαπλασιάζεται με το 20% προκειμένου να βρεθεί η ροή CO_2 σε L/min. Ωστόσο, η ροή αυτή πρέπει να μετατραπεί σε g/min καθώς η απόδοση υπολογίζεται με βάση τη μάζα. Θεωρώντας ότι είναι ιδανικό αέριο θα ισχύει ότι 1 mol αερίου ισούται με 22.4L. Το μοριακό βάρος του CO_2 είναι 44 g/mol και ισχύει η σχέση $m(\text{g}) = n(\text{mol}) * Mr(\text{g/mol})$. Άρα, 1 mol αερίου CO_2 ζυγίζει 44g ή αλλιώς 22.4 L CO_2 ζυγίζουν 44g. Η ροή αερίου σε g/min προκύπτει από τη ροή σε L/min πολλαπλασιασμένη με (44g / 22.4L). Ωστόσο, για τον υπολογισμό της απόδοσης απαιτούνται μόνο τα g/min του ανόργανου άνθρακα C_{in} που εισήχθησαν και όχι του CO_2 . Το Ar

του άνθρακα είναι 12 g/mol και το Mr του CO₂ 44 g/mol επομένως, η ροή του C σε g/min ισούται με το λόγο των Mr επί τη ροή του CO₂. Τέλος, η ροή του C (g/min) πολλαπλασιάζεται με το συνολικό χρόνο διεξαγωγής του πειράματος t. Οι υπολογισμοί φαίνονται αναλυτικά και στις παρακάτω εξισώσεις.

$$\text{ροή CO}_2 \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right) = 0.2 * \text{ροή εισόδου αερίου μίγματος}$$

Εξίσωση 75: Υπολογισμός ροής CO₂ σε L/min

$$\text{ροή CO}_2 \left(\frac{\text{g}}{\text{min}} \right) = \frac{44}{22.4} * \text{ροή CO}_2 \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right)$$

Εξίσωση 76: Υπολογισμός ροής CO₂ σε g/min

$$\text{ροή C} \left(\frac{\text{g}}{\text{min}} \right) = \frac{12}{44} * \text{ροή CO}_2 \left(\frac{\text{g}}{\text{min}} \right)$$

Εξίσωση 77: Υπολογισμός ροής C σε g/min

$$\frac{\text{Μάζα ανόργανου άνθρακα}}{\text{που εισήχθη στο σύστημα σε χρόνο t (g)}} = \text{ροή C} \left(\frac{\text{g}}{\text{min}} \right) * \text{χρόνος πειράματος}$$

Εξίσωση 78: Υπολογισμός μάζας C σε g

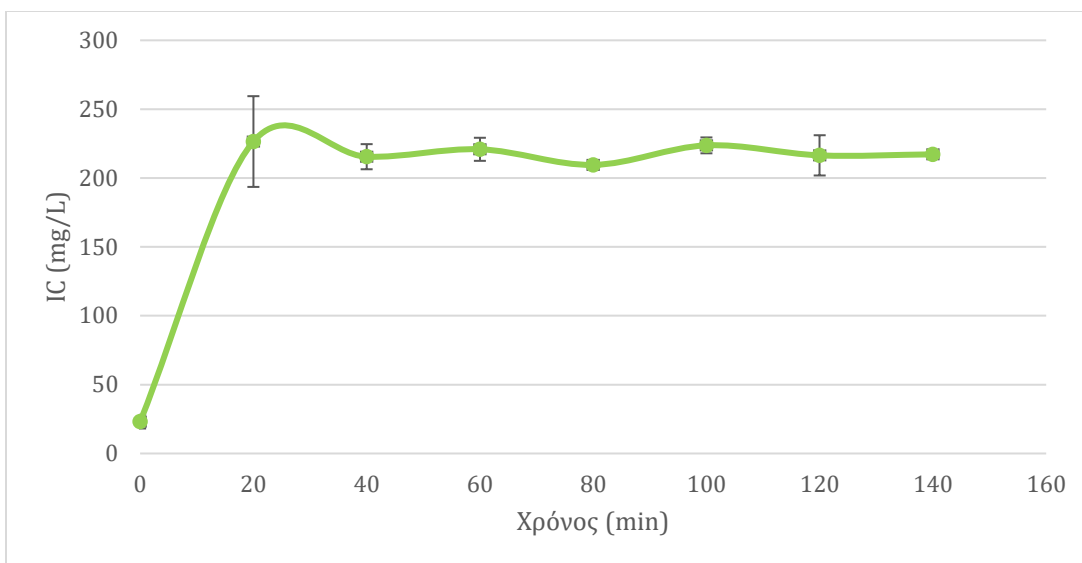
Πίνακας 31: Αποδόσεις πειράματος 1 για ρυθμιστικό διάλυμα Na₂HPO₄/ NaH₂PO₄ με pH 7, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Πείραμα	Απόδοση (%)
1α	6.00
1β	6.41

4.2.1.2 Ρυθμιστικό διάλυμα NH₃/NH₄Cl με pH 8.2

Πίνακας 32: Πείραμα 2: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για ρυθμιστικό διάλυμα NH₃/NH₄Cl με pH 8.2, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

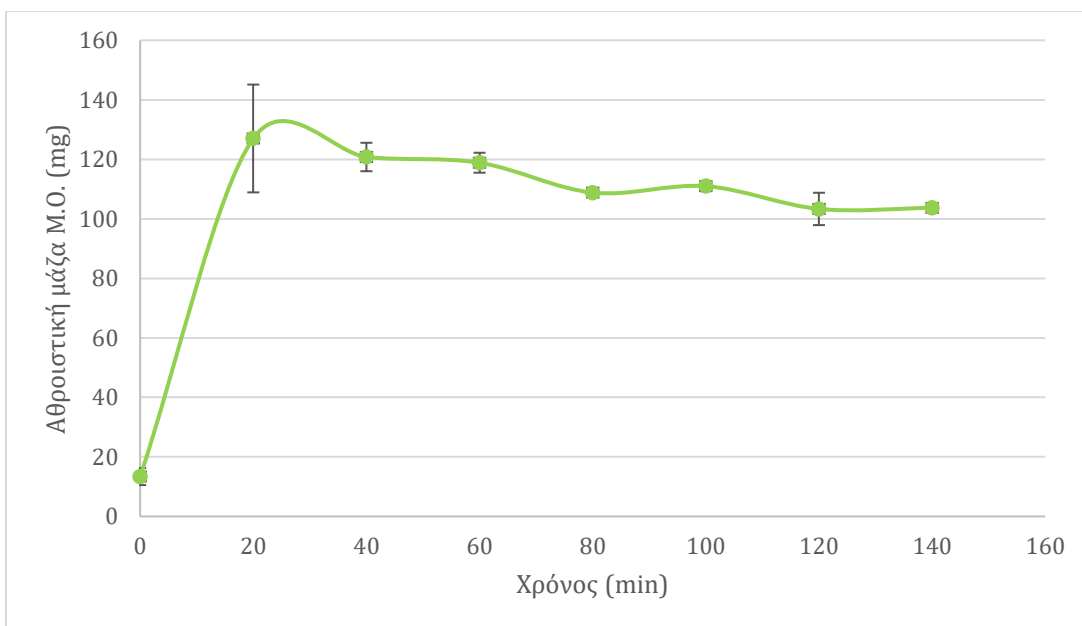
ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)
2	0	8.2 ± 0.0	7.72 ± 0.02	23.10 ± 4.95	62.18 ± 16.02	39.08 ± 20.97	5910.00 ± 205.06
	20	7.0 ± 0.07	7.19 ± 0.08	226.50 ± 32.95	294.20 ± 14.99	67.70 ± 47.94	6102.50 ± 342.95
	40	6.8 ± 0.0	7.06 ± 0.04	215.50 ± 9.12	254.13 ± 14.53	38.63 ± 5.41	6222.50 ± 491.44
	60	6.8 ± 0.0	6.84 ± 0.52	220.88 ± 8.38	270.00 ± 1.13	49.15 ± 7.28	6205.00 ± 466.69
	80	6.9 ± 0.0	7.16 ± 0.06	209.55 ± 0.71	241.58 ± 2.30	32.00 ± 1.63	5985.00 ± 572.76
	100	6.8 ± 0.0	7.09 ± 0.08	223.73 ± 5.76	249.33 ± 2.23	25.60 ± 7.99	6120.00 ± 325.27
	120	7.0 ± 0.0	7.01 ± 0.28	216.48 ± 14.60	245.50 ± 10.39	29.03 ± 25.00	6035.00 ± 325.27
	140	6.9 ± 0.0	6.99 ± 0.08	217.23 ± 1.38	245.43 ± 14.81	28.25 ± 16.19	6157.00 ± 265.17



Σχήμα 37: Πείραμα 2: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου συναρτήσει του χρόνου για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 8.2, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Πίνακας 33: Πείραμα 2: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 8.2, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Χρόνος (min)	Αθροιστική μάζα IC (mg)
0	13.38 ± 2.85
20	127.02 ± 18.12
40	120.79 ± 4.78
60	118.87 ± 3.36
80	108.82 ± 1.10
100	110.99 ± 1.54
120	103.34 ± 5.44
140	103.70 ± 0.60



Σχήμα 38: Πείραμα 2: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 8.2, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Πίνακας 34: Πείραμα 2: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 8.2, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	HCO_3^- (mg/L)	$\text{CO}_2(\text{aq})$ (mg/L)	H_2CO_3 (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)
2α	0	25.78	0.63	0.00	0.00
	20	168.19	81.44	0.11	0.11
	40	129.79	79.12	0.10	0.10
	60	140.81	85.84	0.11	0.11
	80	140.76	68.15	0.09	0.09
	100	141.43	86.21	0.11	0.11
	120	173.59	53.03	0.07	0.07
	140	146.92	71.14	0.09	0.09
2β	0	19.00	0.46	0.00	0.00
	20	146.65	56.40	0.07	0.07
	40	137.80	84.00	0.11	0.11
	60	133.45	81.35	0.11	0.11
	80	141.43	68.48	0.09	0.09
	100	136.37	83.13	0.11	0.11
	120	127.99	78.02	0.10	0.10
	140	134.26	81.84	0.11	0.11

Πίνακας 31: Αποδόσεις πειράματος 2 για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 8.2, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

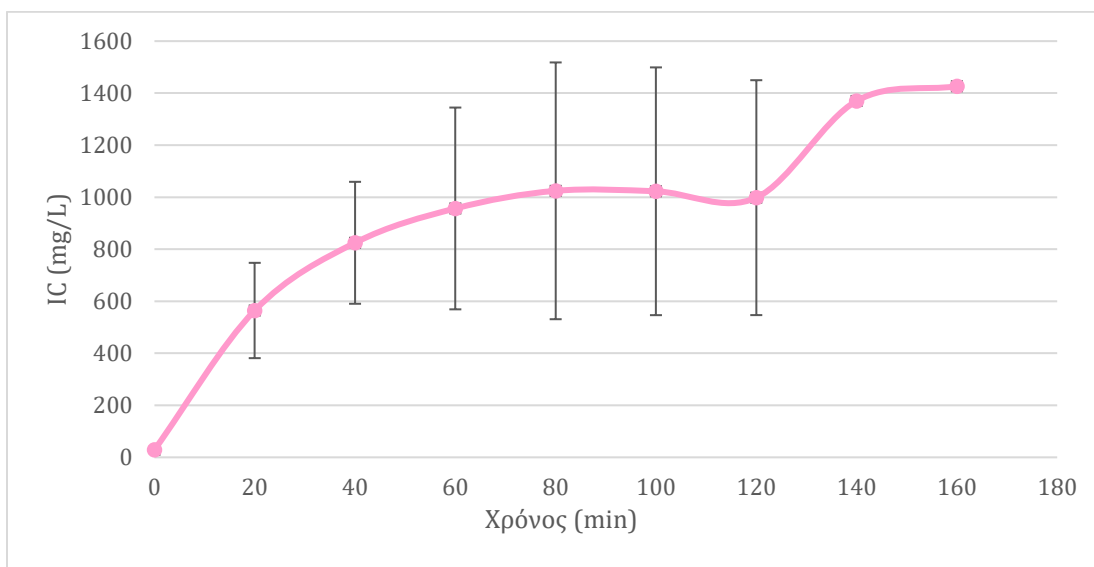
Πείραμα	Απόδοση (%)
2α	6.90
2β	6.96

4.2.1.3 Ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 9

Στα κελιά όπου η τυπική απόκλιση είναι χωρίς τιμή δεν ορίζεται η τυπική απόκλιση καθώς στην πρώτη επανάληψη λήφθηκαν 7 δείγματα ενώ στη δεύτερη 9. Επομένως, η τιμή των αντίστοιχων pH, DO, IC, TC, TN, TOC δεν προκύπτει από κάποιον μέσο όρο, αλλά από την μέτρηση μόνο στην δεύτερη επανάληψη του πειράματος.

Πίνακας 35: Πείραμα 3: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC με ρυθμιστικό διάλυμα NH₃/NH₄Cl με pH 9, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

ΠΕΙΡΑΜ Α	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)
3	0	9.1 ± 0.1	9.40 ± 1.56	28.88 ± 3.01	102.30 ± 7.57	73.43 ± 10.57	7275.00 ± 2213.24
	20	8.4 ± 0.4	8.96 ± 1.37	564.48 ± 183.18	708.75 ± 116.32	144.30 ± 66.61	7402.50 ± 2421.84
	40	7.9 ± 0.7	8.77 ± 1.18	824.75 ± 234.41	973.00 ± 276.48	148.15 ± 42.07	7355.00 ± 2552.66
	60	7.8 ± 0.5	8.82 ± 1.44	956.75 ± 387.85	1027.50 ± 371.23	70.63 ± 16.44	7455.00 ± 2595.08
	80	7.6 ± 0.1	8.82 ± 1.74	1024.50 ± 493.56	1089.75 ± 486.14	65.25 ± 7.07	7422.50 ± 2329.92
	100	7.6 ± 0.2	8.63 ± 1.59	1022.75 ± 476.24	1103.50 ± 465.28	101.98 ± 41.19	7450.00 ± 2326.38
	120	7.5 ± 0.2	8.47 ± 1.46	998.25 ± 451.49	1072.25 ± 467.75	87.08 ± 2.09	7545.00 ± 2545.58
	140	7.6	7.15	1370.00	1459.00	88.70	9170.00
	160	7.6	7.59	1426.50	1516.00	89.35	9325.00

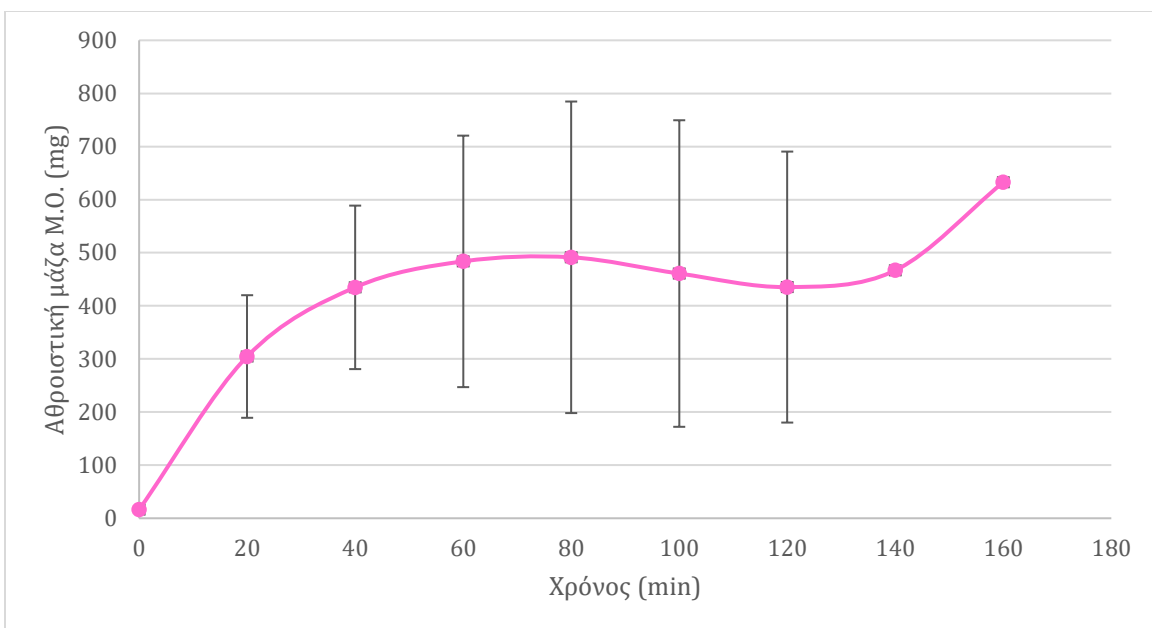


Σχήμα 39: Πείραμα 3: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 9, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Στο πείραμα 3 παρατηρούνται μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ των 2 επαναλήψεων στις τιμές του IC και των αποδόσεων. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε διάφορα σφάλματα μέτρησης του οργάνου ή σε λάθη κατά την εκτέλεση του πειράματος.

Πίνακας 36: Πείραμα 3: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 9, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Χρόνος (min)	Αθροιστική μάζα IC (mg)
0	16.38 ± 2.17
20	304.64 ± 115.41
40	434.85 ± 153.92
60	483.75 ± 236.80
80	491.43 ± 293.32
100	460.87 ± 288.63
120	435.35 ± 255.14
140	466.86
160	632.74



Σχήμα 40: Πείραμα 3: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 9, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Πίνακας 37: Πείραμα 3: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 9, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	HCO_3^- (mg/L)	$\text{CO}_2(\text{aq})$ (mg/L)	H_2CO_3 (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)
3α	0	25.46	0.10	0.00	0.00
	20	419.64	12.82	0.02	0.02
	40	570.81	87.40	0.11	0.11
	60	591.17	90.52	0.12	0.12
	80	601.37	73.14	0.10	0.10
	100	594.20	90.98	0.12	0.12
	120	568.70	109.63	0.14	0.14
3β	0	29.91	0.07	0.00	0.00
	20	643.07	4.94	0.01	0.01
	40	917.82	14.05	0.02	0.02
	60	1120.51	34.23	0.04	0.04
	80	1250.22	95.94	0.12	0.12
	100	1237.48	94.97	0.12	0.12
	120	0.00	0.00	0.00	0.00
	140	0.00	0.00	0.00	0.00
	160	0.00	0.00	0.00	0.00

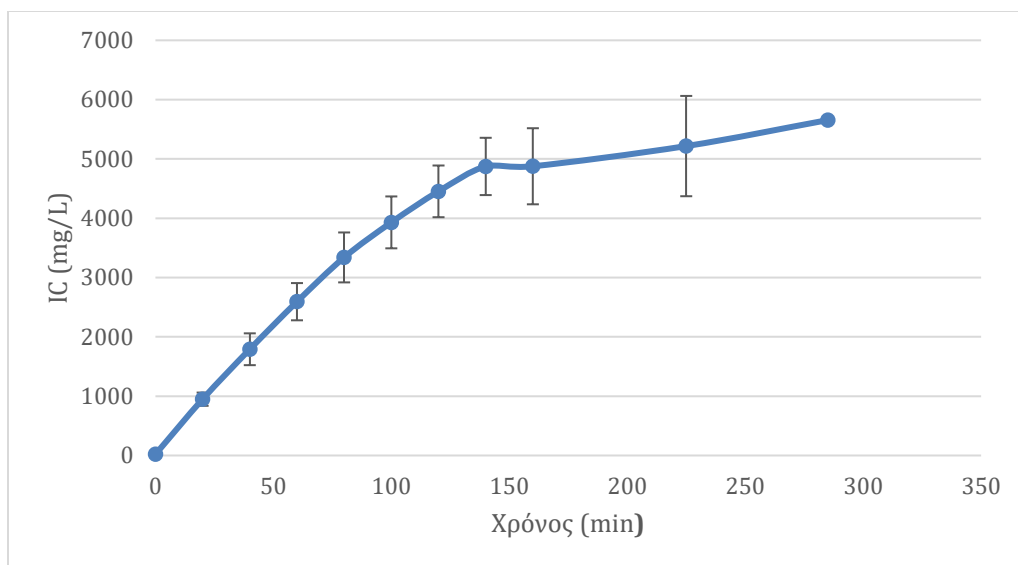
Πίνακας 38: Αποδόσεις πειράματος 3 για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 9, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Πείραμα	Απόδοση (%)
3α	19.87
3β	35.93

4.2.1.4 Ρυθμιστικό διάλυμα NH₃/NH₄Cl με pH 10

Πίνακας 39: Πείραμα 4: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και τυπικές αποκλίσεις για pH, IC, TC, TN, TOC με ρυθμιστικό διάλυμα NH₃/NH₄Cl με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

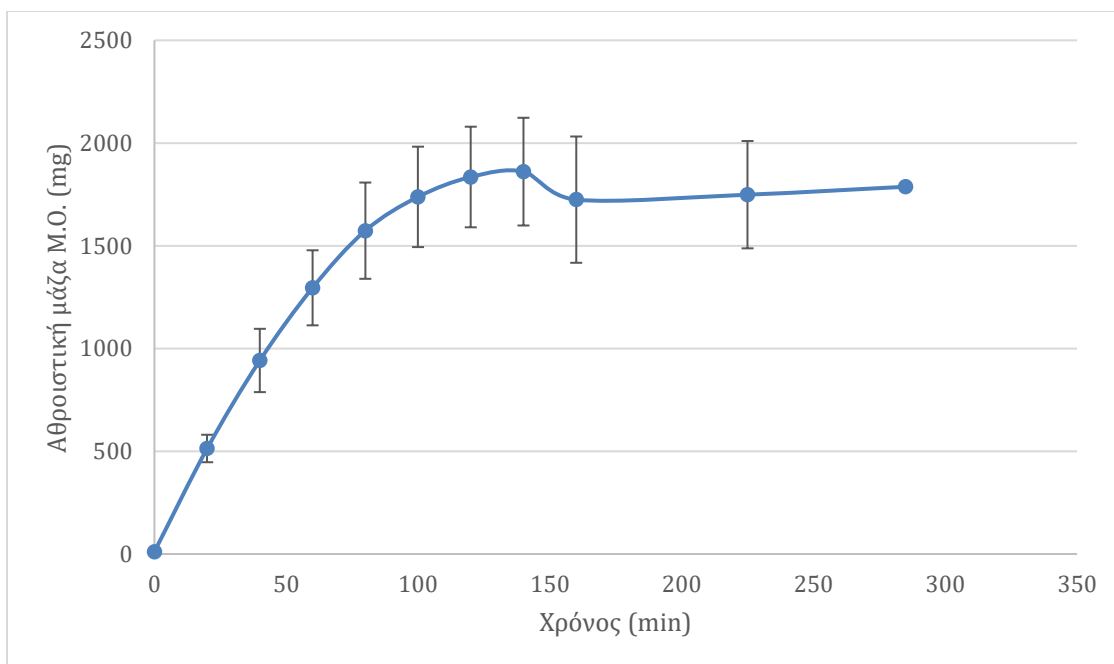
ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)
4	0	10.3 ± 0.1	19.75 ± 2.37	275.10 ± 371.80	22.47 ± 18.74	5203.62 ± 7355.86
	20	9.9 ± 0.1	949.25 ± 111.37	1028.25 ± 125.51	167.68 ± 111.76	10338.75 ± 1394.77
	40	9.7 ± 0.1	1791.13 ± 268.17	1962.50 ± 79.20	245.68 ± 242.36	10613.75 ± 1302.84
	60	9.4 ± 0.1	2593.00 ± 313.96	2859.00 ± 147.08	313.14 ± 393.52	10982.50 ± 1877.37
	80	9.1 ± 0.0	3339.50 ± 420.73	3724.75 ± 147.43	401.75 ± 545.25	11167.50 ± 1686.45
	100	9.0 ± 0.1	3930.25 ± 437.35	4007.75 ± 725.85	822.25 ± 109.25	11375.00 ± 1647.56
	120	8.7 ± 0.1	4453.25 ± 435.93	4669.25 ± 740.69	832.00 ± 305.47	11220.00 ± 1895.05
	140	8.5 ± 0.1	4873.50 ± 482.95	5263.25 ± 788.78	899.25 ± 552.60	11397.50 ± 1559.17
	160	8.4 ± 0.1	4876.50 ± 641.35	4985.50 ± 887.42	1080.50 ± 154.86	11070.00 ± 1767.77
	225	8.4 ± 0.1	5217.00 ± 845.70	5264.25 ± 737.87	1120.00 ± 66.47	11552.50 ± 632.86
285	8.3	5655.00	4599.00	1054.50	10715.00	



Σχήμα 41: Πείραμα 4: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Πίνακας 40: Πείραμα 4: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Χρόνος (min)	Αθροιστική μάζα IC (mg)
0	11.29 ± 1.46
20	513.55 ± 66.81
40	941.99 ± 154.07
60	1295.56 ± 182.63
80	1573.61 ± 234.30
100	1738.13 ± 244.32
120	1834.84 ± 244.86
140	1860.96 ± 262.14
160	1724.68 ± 307.34
225	1748.78 ± 261.19
285	1787.41



Σχήμα 42: Πείραμα 4: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Πίνακας 41: Πείραμα 4: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	HCO_3^- (mg/L)	$\text{CO}_2(\text{aq})$ (mg/L)	H_2CO_3 (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)
4α	0	10.37	0.00	0.00	0.00
	20	671.41	0.41	0.00	0.00
	40	1348.43	1.30	0.00	0.00
	60	2164.29	4.17	0.01	0.01
	80	2864.13	8.75	0.01	0.01
	100	3474.71	16.82	0.02	0.02
	120	4030.75	38.94	0.05	0.05
	140	4412.37	67.56	0.09	0.09
	160	4299.77	82.88	0.11	0.11
	180	4490.31	86.56	0.11	0.11
4β	0	11.06	0.00	0.00	0.00
	20	699.61	0.27	0.00	0.00
	40	1602.78	1.23	0.00	0.00
	60	2448.83	2.98	0.00	0.00
	80	3424.34	10.46	0.01	0.00
	100	4034.73	15.52	0.02	0.00
	120	4617.48	35.43	0.05	0.00
	140	5077.85	61.76	0.08	0.00
	160	5189.31	79.46	0.10	0.00
	225	5661.50	86.69	0.11	0.00
	285	5497.45	105.97	0.14	0.00

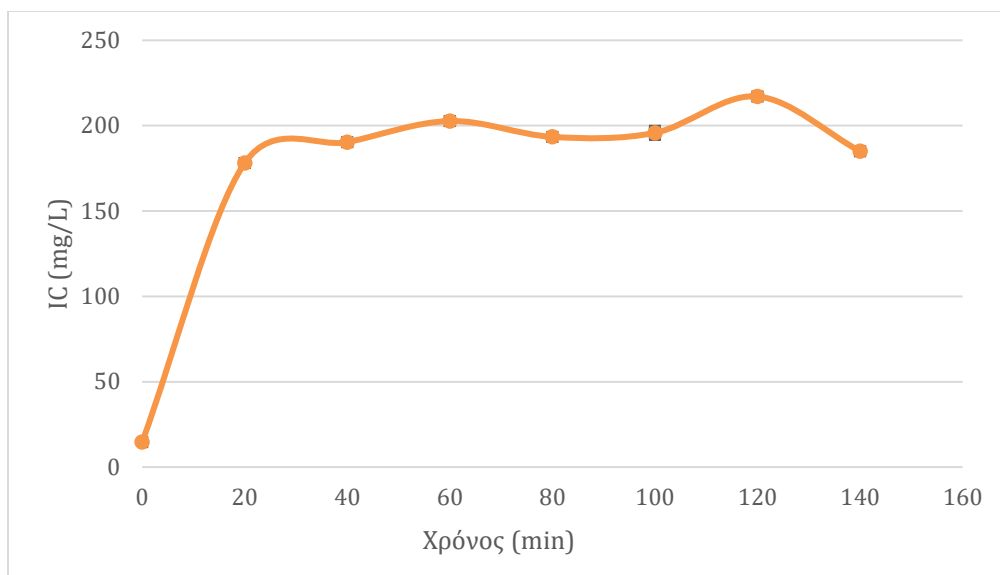
Πίνακας 42: Αποδόσεις πειράματος 4 για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Πείραμα	Απόδοση (%)
4α	81.28
4β	62.33

4.2.1.5 Ρυθμιστικό διάλυμα Na₂HPO₄/ NaOH με pH 11

Πίνακας 43: Πείραμα 5: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC με ρυθμιστικό διάλυμα Na₂HPO₄/ NaOH με pH 11, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

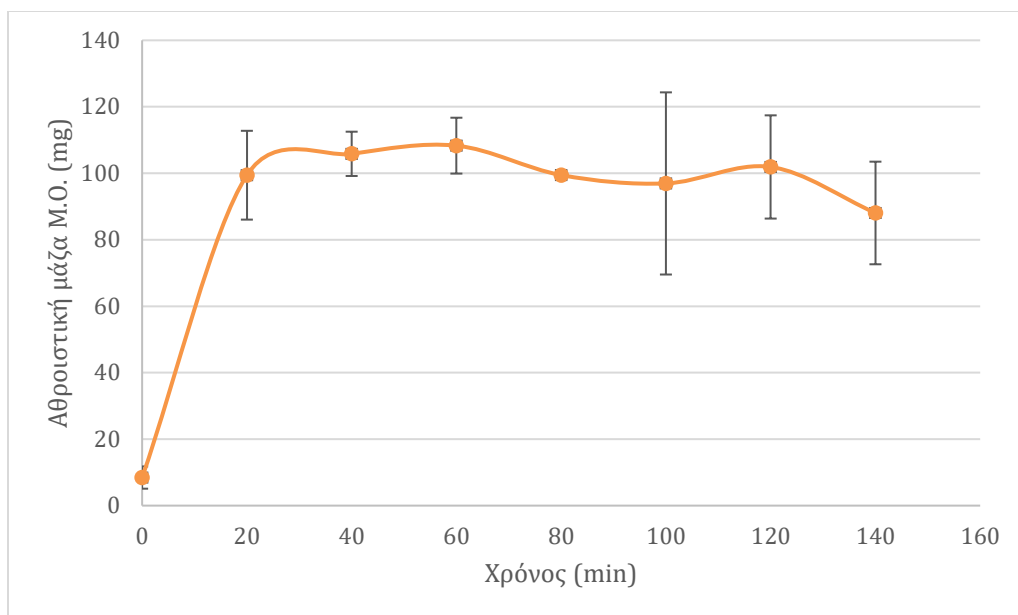
ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)
5	0	11.0 ± 0.4	7.77 ± 0.19	14.62 ± 0.36	71.42 ± 21.79	57.49 ± 16.87	0.00
	20	6.9 ± 0.0	7.20 ± 0.07	178.13 ± 1.21	267.52 ± 57.18	89.46 ± 30.98	0.00
	40	6.8 ± 0.0	7.05 ± 0.22	190.34 ± 1.37	259.38 ± 50.23	71.34 ± 64.02	0.00
	60	6.8 ± 0.0	7.83 ± 0.81	202.71 ± 1.45	251.70 ± 26.10	48.99 ± 37.36	0.00
	80	6.8 ± 0.0	7.99 ± 1.01	193.43 ± 0.01	265.58 ± 69.69	72.17 ± 60.49	0.00
	100	6.9 ± 0.1	8.00 ± 1.06	195.81 ± 4.14	265.96 ± 0.86	70.11 ± 49.49	0.00
	120	6.8 ± 0.1	7.80 ± 1.13	217.11 ± 2.14	276.91 ± 6.16	59.78 ± 14.35	0.00
	140	6.8 ± 0.1	7.83 ± 1.03	185.02 ± 2.27	257.81 ± 33.36	72.69 ± 57.25	0.00



Σχήμα 43: Πείραμα 5: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσεως του χρόνου για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ με pH 11, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Πίνακας 44: Πείραμα 5: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ με pH 11, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Χρόνος (min)	Αθροιστική μάζα IC (mg)
0	8.44 ± 3.35
20	99.42 ± 13.36
40	105.84 ± 6.66
60	108.31 ± 8.40
80	99.46 ± 1.26
100	96.94 ± 27.41
120	101.90 ± 15.53
140	88.06 ± 15.44



Σχήμα 44: Πείραμα 5: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ με pH 11, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Πίνακας 45: Πείραμα 5: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ με pH 11, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	HCO_3^- (mg/L)	$\text{CO}_2(\text{aq})$ (mg/L)	H_2CO_3 (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)
5α	0	3.12	0.00	0.00	0.00
	20	107.46	52.03	0.07	0.07
	40	122.82	74.87	0.10	0.10
	60	130.73	79.69	0.10	0.10
	80	116.04	70.73	0.09	0.09
	100	155.82	75.45	0.10	0.10
	120	130.93	100.47	0.13	0.13
	140	125.34	76.40	0.10	0.10
5β	0	2.23	0.00	0.00	0.00
	20	132.41	64.11	0.08	0.08
	40	113.52	69.20	0.09	0.09
	60	120.98	73.74	0.10	0.10
	80	124.14	75.67	0.10	0.10
	100	99.46	60.63	0.08	0.08
	120	125.82	76.70	0.10	0.10
	140	95.07	72.96	0.09	0.09

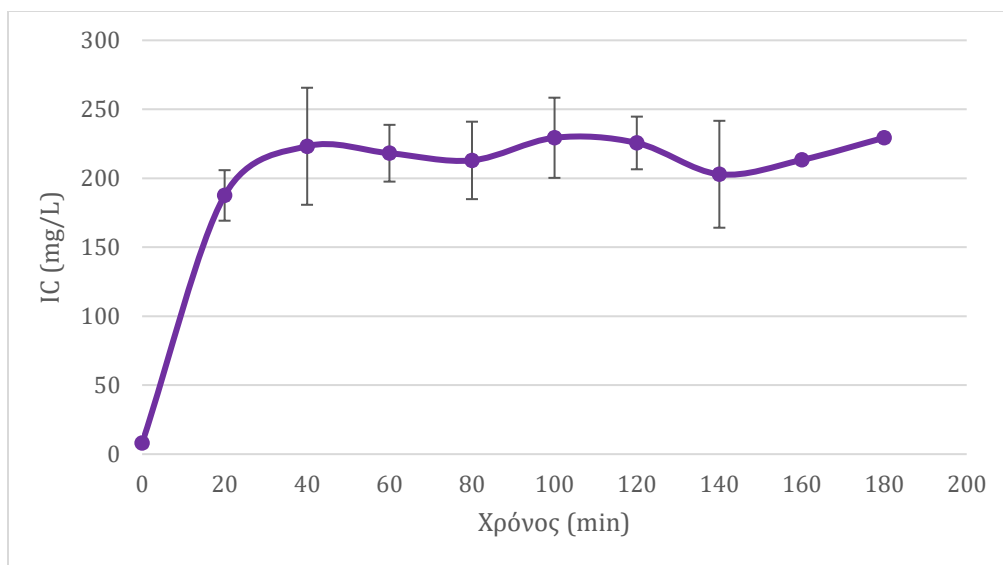
Πίνακας 46: Αποδόσεις πειράματος 5 για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ με pH 11, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Πείραμα	Απόδοση (%)
5α	7.54
5β	6.07

4.2.1.6 Ρυθμιστικό διάλυμα Na₂HPO₄/ NaOH με pH 12

Πίνακας 47: Πείραμα 6: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC με ρυθμιστικό διάλυμα Na₂HPO₄/ NaOH με pH 12, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

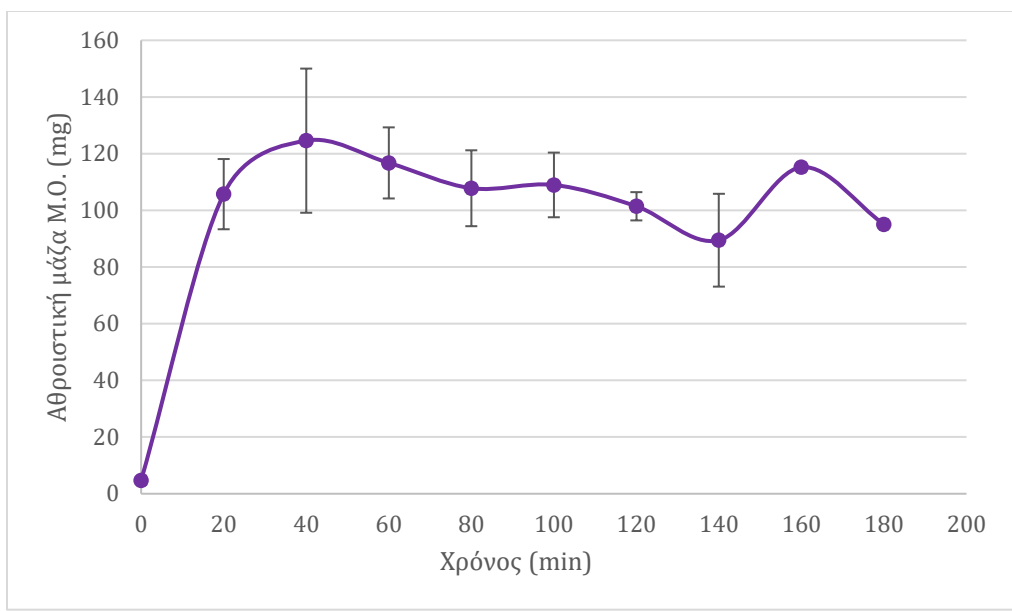
ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)
6	0	11.9 ± 0.1	7.79 ± 0.16	8.065 ± 2.98	31.37 ± 1.22	23.31 ± 1.76	0
	20	7.2 ± 0.0	7.25 ± 0.35	187.55 ± 18.31	212.45 ± 18.74	24.89 ± 0.52	0
	40	6.9 ± 0.0	7.19 ± 0.02	223.20 ± 42.43	264.15 ± 50.28	40.94 ± 7.85	0
	60	6.9 ± 0.0	7.38 ± 0.04	218.15 ± 20.58	274.60 ± 23.48	56.48 ± 2.91	0
	80	6.9 ± 0.0	7.25 ± 0.05	212.95 ± 28.07	273.75 ± 34.01	60.82 ± 5.95	0
	100	6.9 ± 0.0	7.27 ± 0.03	229.35 ± 29.06	275.95 ± 27.51	46.60 ± 1.58	0
	120	6.9 ± 0.1	7.29 ± 0.01	225.60 ± 19.09	274.70 ± 19.94	49.06 ± 0.83	0
	140	6.9 ± 0.0	7.24 ± 0.09	202.90 ± 38.75	264.20 ± 59.96	61.30 ± 21.24	0
	160	6.9	7.22	213.30	258.90	45.64	0
	180	6.9	7.25	229.40	253.30	23.85	0



Σχήμα 45: Πείραμα 6: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ με pH 12, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Πίνακας 48: Πείραμα 6: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ με pH 12, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Χρόνος (min)	Αθροιστική μάζα IC (mg)
0	4.73 ± 1.61
20	105.72 ± 12.39
40	124.59 ± 25.44
60	116.74 ± 12.54
80	107.80 ± 13.39
100	108.97 ± 11.41
120	101.44 ± 4.98
140	89.47 ± 16.38
160	115.22
180	95.06



Σχήμα 46: Πείραμα 6: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ με pH 12, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

Πίνακας 49: Πείραμα 6: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ με pH 12, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	HCO_3^- (mg/L)	$\text{CO}_2(\text{aq})$ (mg/L)	H_2CO_3 (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)
6α	0	0.21	0.00	0.00	0.00
	20	140.38	34.07	0.04	0.04
	40	130.08	62.99	0.08	0.08
	60	137.09	66.38	0.09	0.09
	80	130.02	62.95	0.08	0.08
	100	140.59	68.07	0.09	0.09
	120	142.81	69.15	0.09	0.09
	140	118.17	57.22	0.07	0.07
	160	143.62	69.54	0.09	0.09
	180	154.46	74.79	0.10	0.10
6β	0	0.19	0.00	0.00	0.00
	20	161.21	39.12	0.05	0.05
	40	170.48	82.55	0.11	0.11
	60	156.68	75.86	0.10	0.10
	80	156.75	75.90	0.10	0.10
	100	168.26	81.47	0.11	0.11
	120	148.45	90.49	0.12	0.12
	140	155.06	75.08	0.10	0.10

Πίνακας 50: Αποδόσεις πειράματος 6 για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ με pH 12, ροή εισόδου 100 mL/min και αρχικό όγκο 600mL

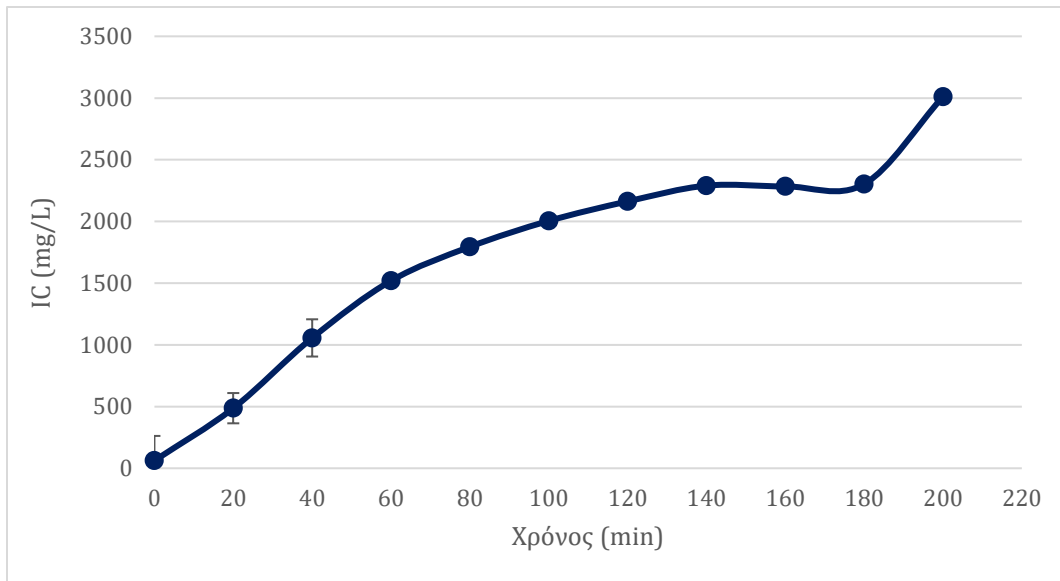
Πείραμα	Απόδοση (%)
6α	4.94
6β	6.75

4.2.2 Επεξεργασία αποτελεσμάτων μελέτης επίδρασης αρχικού όγκου

4.2.2.1 Ρυθμιστικό διάλυμα NH₃/NH₄Cl με pH 10 και αρχικό όγκο 400 mL

Πίνακας 51: Πείραμα 7: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για αρχικό όγκο 400mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min

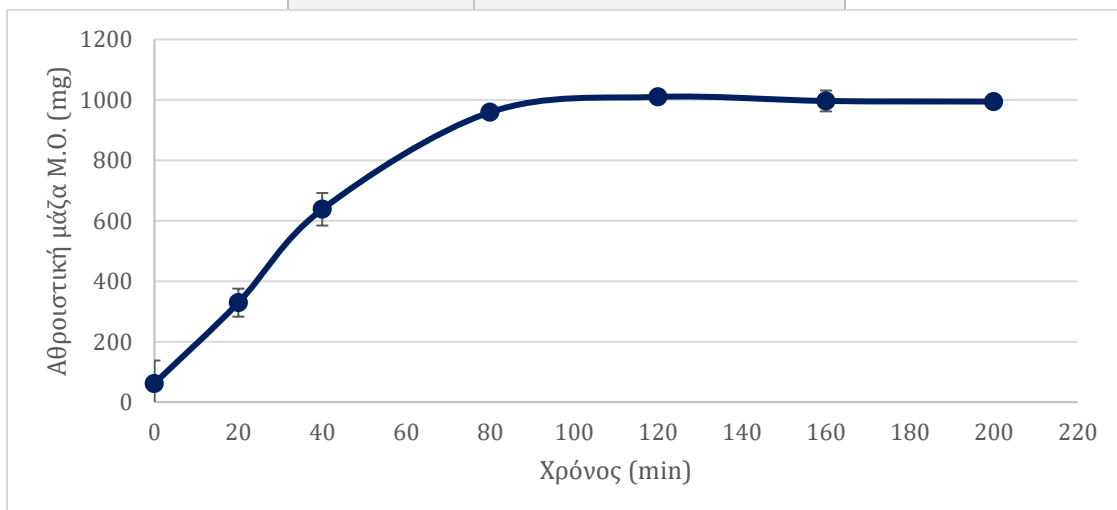
ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)
7	0	9.9 ± 0.1	8.80 ± 0.31	162.93 ± 200.08	230.88 ± 174.34	67.98 ± 25.70	6337.50 ± 144.96
	20	9.5 ± 0.3	8.38 ± 0.10	905.25 ± 122.68	977.00 ± 118.79	71.80 ± 3.61	6297.50 ± 38.89
	40	9.0 ± 0.1	8.334 ± 0.05	1822.75 ± 150.97	1954.00 ± 118.09	131.55 ± 32.67	6505.00 ± 28.28
	80	8.4 ± 0.1	8.22 ± 0.12	2885.00 ± 7.78	3008.75 ± 9.55	123.88 ± 17.71	6755.00 ± 212.13
	120	8.1 ± 0.1	7.94 ± 0.30	3176.00 ± 34.65	3289.00 ± 19.80	113.33 ± 54.48	6755.00 ± 120.21
	160	8.0 ± 0.1	7.56 ± 0.35	3214.75 ± 13.79	3359.50 ± 15.56	144.63 ± 29.52	6797.50 ± 10.61
	200	8.0	8.01	3187.00	3299.50	112.15	6750.00



Σχήμα 47: Πείραμα 7: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για αρχικό όγκο 400mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min

Πίνακας 52: Πείραμα 7: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 400mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min

Χρόνος (min)	Αθροιστική μάζα IC (mg)
0	61.79 ± 75.84
20	329.03 ± 46.36
40	637.88 ± 53.83
80	959.01 ± 16.15
120	1009.63 ± 3.99
160	996.25 ± 34.42
200	994.21



Σχήμα 48: Πείραμα 7: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 400mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min

Πίνακας 53: Πείραμα 7: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για αρχικό όγκο 400mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	HCO_3^- (mg/L)	$\text{CO}_2(\text{aq})$ (mg/L)	H_2CO_3 (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)
7α	0	15.62	0.01	0.00	0.00
	20	662.31	0.51	0.00	0.00
	40	1851.55	8.97	0.01	0.01
	80	2809.97	54.17	0.07	0.07
	120	3020.99	116.19	0.15	0.15
	160	3072.27	118.16	0.15	0.15
	200	3055.02	117.50	0.15	0.15
7β	0	234.78	0.14	0.00	0.00
	20	905.52	1.75	0.00	0.00
	40	1633.12	6.28	0.01	0.01
	80	2803.77	34.10	0.04	0.04
	120	3087.81	94.34	0.12	0.12
	160	3064.51	148.38	0.19	0.19

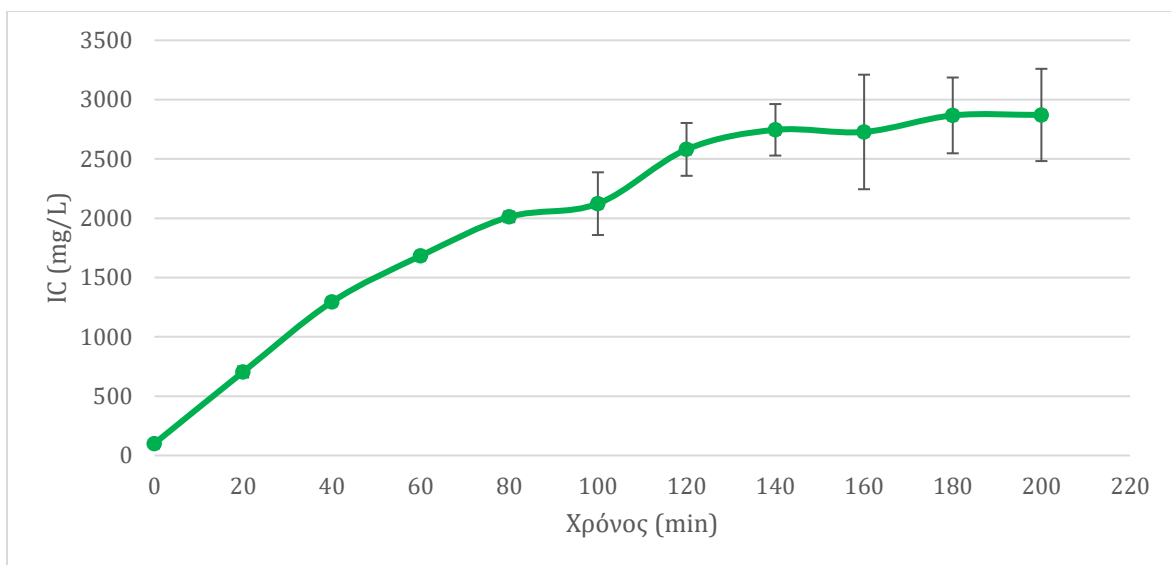
Πίνακας 54: Αποδόσεις πειράματος 7 για αρχικό όγκο 400mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min

Πείραμα	Απόδοση (%)
7α	45.26
7β	59.66

4.2.2.2 Ρυθμιστικό διάλυμα NH₃/NH₄Cl με pH 10 και αρχικό όγκο 800 mL

Πίνακας 55: Πείραμα 8: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min

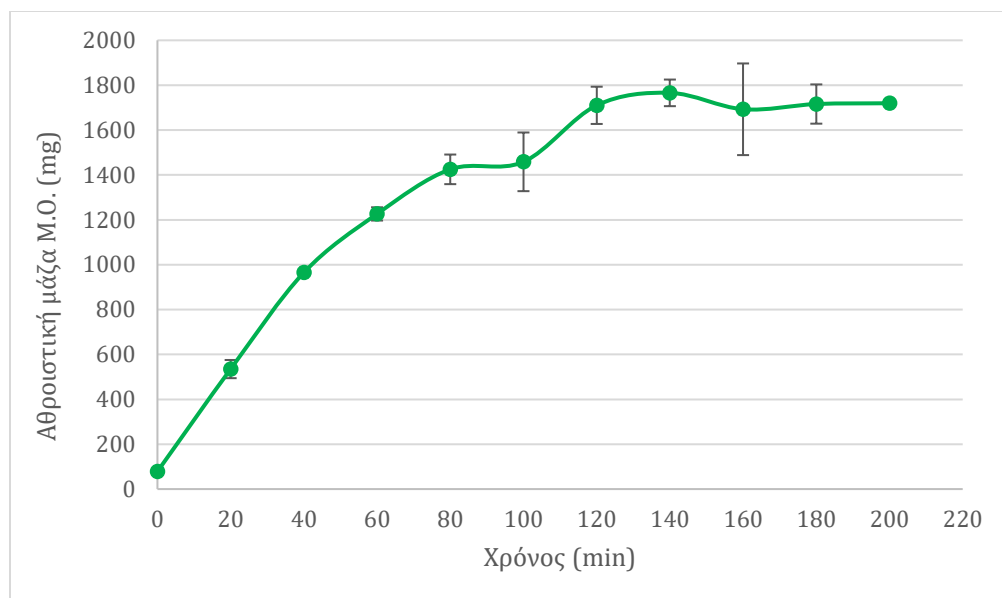
ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)
8	0	10.0 ± 0.3	9.06 ± 1.10	101.00 ± 9.90	355.30 ± 42.43	253.40 ± 31.11	4843.50 ± 164.76
	20	9.6 ± 0.3	8.74 ± 0.94	704.30 ± 46.10	1044.75 ± 182.79	340.60 ± 136.90	4762.00 ± 9.90
	40	9.3 ± 0.1	8.45 ± 0.57	1294.00 ± 32.53	1611.50 ± 77.07	317.20 ± 109.88	4644.00 ± 94.75
	60	9.1 ± 0.2	8.16 ± 1.06	1682.50 ± 10.61	2023.00 ± 74.95	340.70 ± 64.35	4819.50 ± 77.07
	80	8.9 ± 0.4	8.26 ± 0.86	2011.50 ± 44.55	2430.50 ± 105.36	418.85 ± 60.88	4740.50 ± 85.56
	100	8.8 ± 0.2	8.30 ± 0.69	2123.00 ± 264.46	2497.50 ± 232.64	374.70 ± 31.82	4922.00 ± 192.33
	120	8.5 ± 0.4	8.10 ± 0.78	2580.50 ± 222.74	3017.50 ± 119.50	436.70 ± 102.67	5017.50 ± 116.67
	140	8.0 ± 0.1	7.98 ± 1.02	2745.50 ± 217.08	3088.00 ± 108.89	342.25 ± 107.83	5111.00 ± 323.85
	160	7.8 ± 0.0	8.16 ± 0.69	2727.50 ± 482.95	3115.50 ± 385.37	388.20 ± 98.00	4965.50 ± 400.93
	180	7.8 ± 0.0	7.89 ± 1.11	2867.00 ± 319.61	3250.50 ± 280.72	383.25 ± 39.53	5072.00 ± 114.55
200	7.8 ± 0.0	8.09 ± 0.86	2871.00 ± 388.91	3238.50 ± 345.78	367.75 ± 42.92	5039.00 ± 258.80	



Σχήμα 49: Πείραμα 8: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min

Πίνακας 56: Πείραμα 8: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min

Χρόνος (min)	Αθροιστική μάζα IC (mg)
0	78.59 ± 8.12
20	534.79 ± 40.53
40	964.85 ± 9.58
60	1226.32 ± 29.55
80	1425.01 ± 65.96
100	1458.52 ± 130.78
120	1710.28 ± 83.04
140	1765.92 ± 59.30
160	1692.74 ± 204.23
180	1716.02 ± 87.48
200	1719.62 ± 124.45



Σχήμα 50: Πείραμα 8: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min

Πίνακας 57: Πείραμα 8: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	HCO_3^- (mg/L)	$\text{CO}_2(\text{aq})$ (mg/L)	H_2CO_3 (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)
8α	0	83.30	0.05	0.00	0.00
	20	658.33	1.01	0.00	0.00
	40	1180.39	2.86	0.00	0.00
	60	1621.72	7.85	0.01	0.01
	80	1986.69	19.19	0.02	0.02
	100	1882.64	18.19	0.02	0.02
	120	2348.48	56.99	0.07	0.07
	140	2463.39	119.28	0.16	0.16
	160	2242.49	136.70	0.18	0.18
	180	2482.15	151.31	0.20	0.20
200	2439.86	148.73	0.19	0.19	
8β	0	53.91	0.01	0.00	0.00
	20	518.08	0.32	0.00	0.00
	40	1202.18	2.32	0.00	0.00
	60	1555.59	3.78	0.00	0.00
	80	1864.23	5.70	0.01	0.01
	100	2216.67	10.73	0.01	0.01
	120	2655.19	20.38	0.03	0.03
	140	2796.93	85.45	0.11	0.11
	160	2884.41	175.83	0.23	0.23
	180	2906.97	177.20	0.23	0.23
200	2956.78	180.24	0.23	0.23	

Πίνακας 58: Αποδόσεις πειράματος 8 για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 100 mL/min

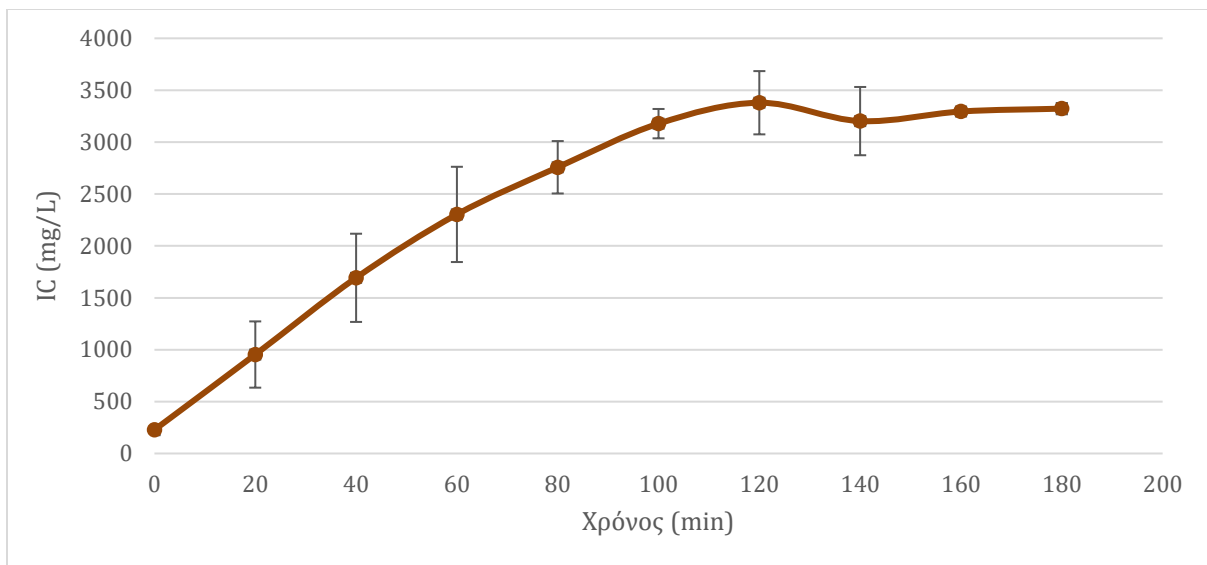
Πείραμα	Απόδοση (%)
8α	76.31
8β	84.54

4.2.3 Επεξεργασία αποτελεσμάτων μελέτης επίδρασης ροής εισόδου αερίου

4.2.3.1 Ρυθμιστικό διάλυμα NH₃/NH₄Cl με pH 10, αρχικό όγκο 800 mL και ροή εισόδου 300 mL/min

Πίνακας 59: Πείραμα 9: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 300 mL/min

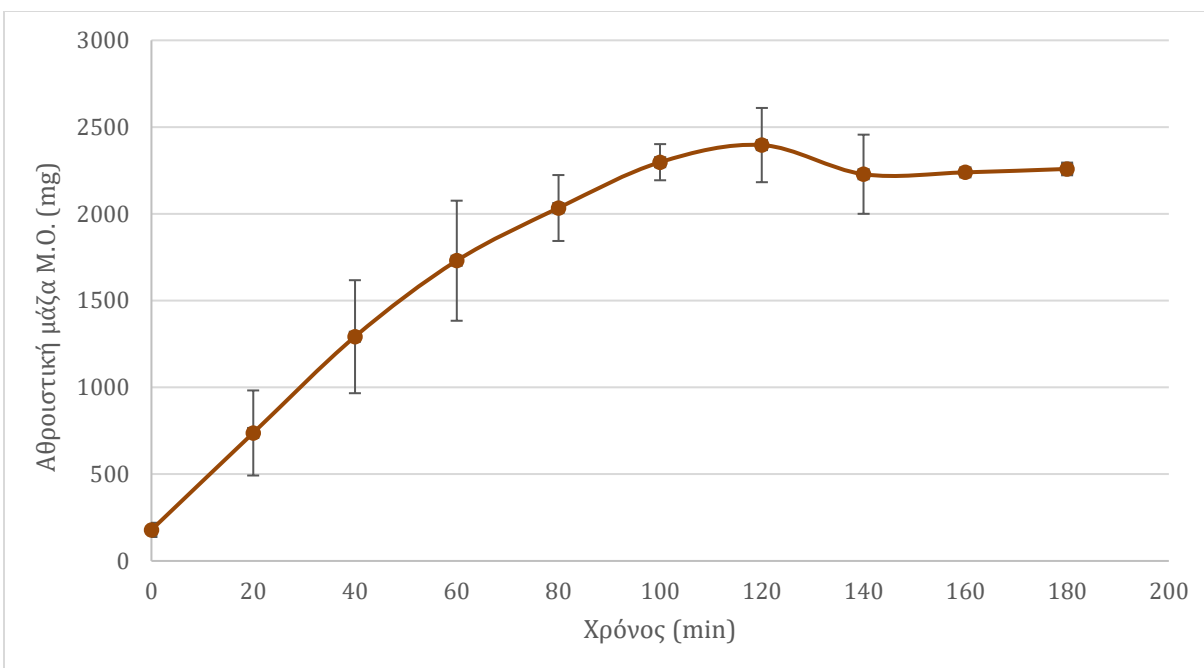
ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)
9	0	10.1 ± 0.1	9.15 ± 0.21	227.95 ± 52.26	481.70 ± 53.32	291.10 ± 51.76	4973.50 ± 21.92
	20	9.7 ± 0.0	8.64 ± 0.12	953.25 ± 319.26	1259.50 ± 219.91	355.85 ± 29.20	5225.50 ± 120.92
	40	9.4 ± 0.1	8.17 ± 0.19	1692.50 ± 424.97	1931.00 ± 602.45	170.65 ± 81.11	5268.00 ± 230.52
	60	9.0 ± 0.0	8.21 ± 0.00	2303.50 ± 458.91	2616.00 ± 537.40	250.95 ± 8.13	5379.00 ± 296.98
	80	8.8 ± 0.1	8.10 ± 0.07	2757.50 ± 252.44	3060.00 ± 265.87	314.75 ± 30.76	5313.50 ± 24.75
	100	8.4 ± 0.0	8.07 ± 0.01	3178.00 ± 141.42	3458.50 ± 125.16	235.90 ± 78.77	5607.50 ± 64.35
	120	8.2 ± 0.0	7.97 ± 0.03	3379.50 ± 304.76	3600.50 ± 365.57	504.00 ± 460.61	5599.50 ± 523.97
	140	8.0 ± 0.0	7.83 ± 0.11	3202.50 ± 328.80	3445.50 ± 313.25	343.20 ± 126.43	5201.00 ± 472.35
	160	7.9 ± 0.0	7.78 ± 0.11	3295.00 ± 24.04	3610.00 ± 33.94	341.10 ± 26.59	5388.50 ± 91.22
	180	8.0 ± 0.1	7.74 ± 0.08	3322.50 ± 54.45	3622.50 ± 98.29	330.65 ± 1.06	5472.00 ± 186.68



Σχήμα 51: Πείραμα 9: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 300 mL/min

Πίνακας 60: Πείραμα 9 Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 300 mL/min

Χρόνος (min)	Αθροιστική μάζα IC (mg)
0	178.94 ± 41.02
20	737.42 ± 245.05
40	1292.14 ± 325.64
60	1729.98 ± 345.97
80	2033.74 ± 189.90
100	2297.74 ± 104.20
120	2396.42 ± 213.93
140	2228.39 ± 228.16
160	2239.21 ± 11.06
180	2258.89 ± 36.57



Σχήμα 52: Πείραμα 9: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 300 mL/min

Πίνακας 61: Πείραμα 9: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 300 mL/min

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	HCO_3^- (mg/L)	$\text{CO}_2(\text{aq})$ (mg/L)	H_2CO_3 (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)
9α	0	120.07	0.04	0.00	0.00
	20	954.02	0.73	0.00	0.00
	40	1780.51	2.73	0.00	0.00
	60	2501.07	9.62	0.01	0.01
	80	2834.81	17.28	0.02	0.02
	100	3191.47	48.87	0.06	0.06
	120	3484.43	84.56	0.11	0.11
	140	3292.75	126.64	0.16	0.16
	160	3115.35	150.85	0.20	0.20
	180	3148.00	121.08	0.16	0.16
9β	0	180.28	0.07	0.00	0.00
	20	588.68	0.45	0.00	0.00
	40	1270.64	2.45	0.00	0.00
	60	1883.41	7.24	0.01	0.01
	80	2500.99	19.19	0.02	0.02
	100	2996.75	45.89	0.06	0.06
	120	3066.69	74.42	0.10	0.10
	140	2847.01	109.50	0.14	0.14
	160	3147.66	152.41	0.20	0.20
	180	3194.23	154.67	0.20	0.20

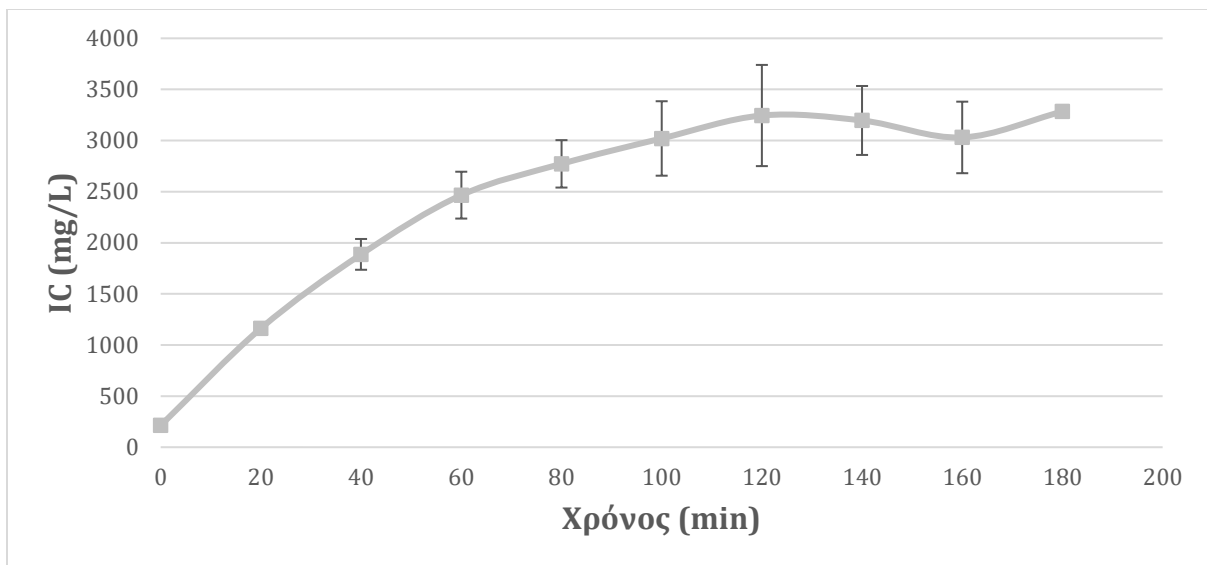
Πίνακας 62: Αποδόσεις πειράματος 9 για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 300 mL/min

Πείραμα	Απόδοση (%)
9α	38.68
9β	39.58

4.2.3.2 Ρυθμιστικό διάλυμα NH₃/NH₄Cl με pH 10, αρχικό όγκο 800 mL και ροή εισόδου 500 mL/min

Πίνακας 63: Πείραμα 10: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 500 mL/min

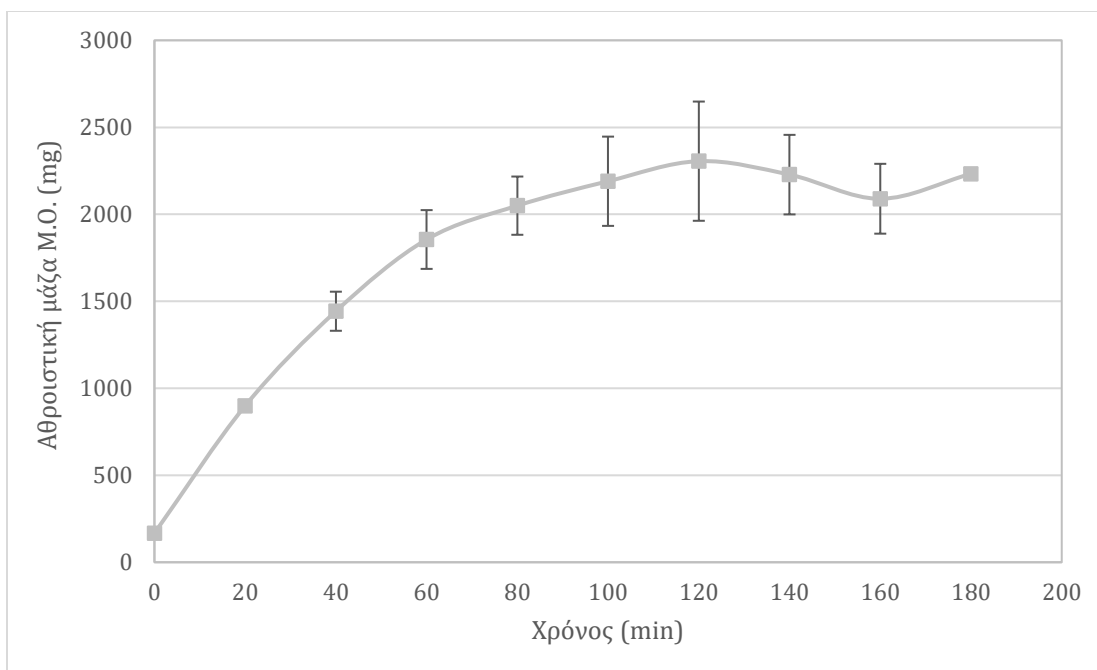
ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)
10	0	10.1 ± 0.1	8.57 ± 0.30	212.90 ± 30.97	426.40 ± 55.93	213.45 ± 55.93	4744.00 ± 346.48
	20	9.4 ± 0.1	7.85 ± 0.28	1163.00 ± 22.63	1406.50 ± 10.75	243.50 ± 10.75	5002.50 ± 436.28
	40	9.0 ± 0.0	8.03 ± 0.39	1886.50 ± 150.61	2189.50 ± 86.05	302.65 ± 86.05	5069.00 ± 511.95
	60	8.8 ± 0.0	8.14 ± 0.01	2466.00 ± 229.10	2805.50 ± 39.95	339.35 ± 39.95	5160.50 ± 605.99
	80	8.5 ± 0.1	8.30 ± 0.14	2772.00 ± 231.93	3065.00 ± 27.37	293.15 ± 27.37	4975.00 ± 453.96
	100	8.1 ± 0.0	8.14 ± 0.01	3020.50 ± 364.16	3333.00 ± 61.38	312.50 ± 61.38	5064.50 ± 703.57
	120	7.9 ± 0.0	8.02 ± 0.05	3245.00 ± 494.97	3503.50 ± 7.50	258.60 ± 7.50	5439.50 ± 750.24
	140	7.9 ± 0.0	8.03 ± 0.24	3196.50 ± 337.29	3439.00 ± 14.21	242.15 ± 14.21	5237.50 ± 420.73
	160	7.9 ± 0.1	8.05 ± 0.28	3030.50 ± 350.02	3321.50 ± 24.32	291.00 ± 24.32	5009.00 ± 445.48
	180	7.9	7.79	3284.00	3553.00	269.30	5340.00



Σχήμα 53: Πείραμα 10: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 500 mL/min

Πίνακας 64: Πείραμα 10: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 500 mL/min

Χρόνος (min)	Αθροιστική μάζα IC (mg)
0	167.19 ± 24.40
20	899.28 ± 16.15
40	1442.92 ± 112.41
60	1855.20 ± 168.87
80	2049.67 ± 167.37
100	2190.02 ± 256.54
120	2305.44 ± 342.59
140	2228.06 ± 228.62
160	2089.47 ± 200.72
180	2233.03



Σχήμα 54: Πείραμα 10: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 500 mL/min

Πίνακας 65: Πείραμα 10: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 500 mL/min

ΠΕΙΡΑΜΑ	HCO_3^- (mg/L)	$\text{CO}_2(\text{aq})$ (mg/L)	H_2CO_3 (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)
10α	120.07	0.04	0.00	0.00
	1025.64	1.25	0.00	0.00
	1896.74	7.30	0.01	0.01
	2537.43	15.47	0.02	0.02
	2858.79	34.77	0.05	0.05
	3162.58	96.62	0.13	0.13
	3416.62	165.43	0.22	0.22
	3264.56	158.07	0.21	0.21
	3115.35	150.85	0.20	0.20
	3121.05	151.12	0.20	0.20
10β	159.79	0.06	0.00	0.00
	1047.00	2.02	0.00	0.00
	1694.03	6.52	0.01	0.01
	2224.59	13.56	0.02	0.02
	2539.16	38.88	0.05	0.05
	2665.71	81.44	0.11	0.11
	2751.36	133.22	0.17	0.17
	2811.23	136.12	0.18	0.18
	2615.61	159.44	0.21	0.21

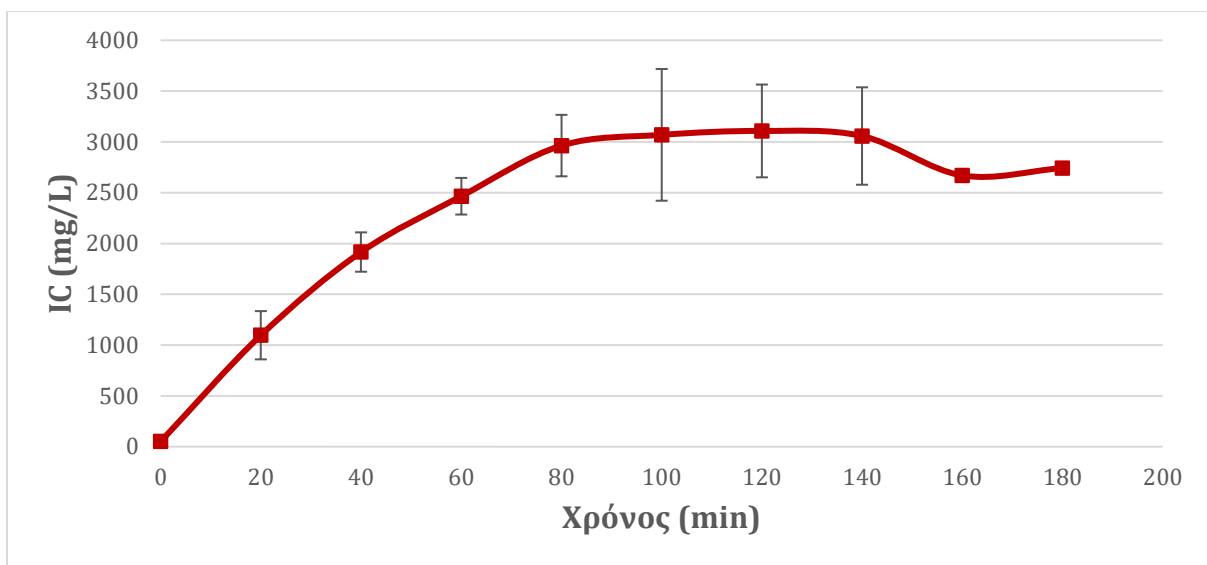
Πίνακας 66: Αποδόσεις πειράματος 10 για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 500 mL/min

Πείραμα	Απόδοση (%)
10α	23.21
10β	24.16

4.2.3.3 Ρυθμιστικό διάλυμα NH₃/NH₄Cl με pH 10, αρχικό όγκο 800 mL και ροή εισόδου 1000 mL/min

Πίνακας 67: Πείραμα 11: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 1000 mL/min

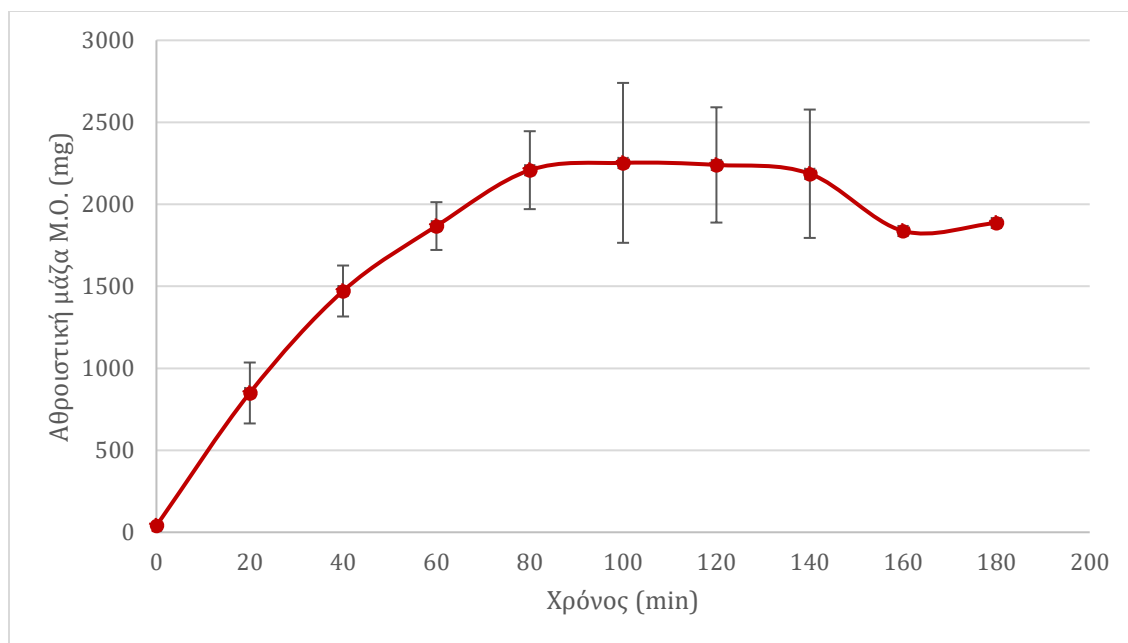
ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)
11	0	10.1 ± 0.0	8.10 ± 0.07	50.95 ± 19.45	315.00 ± 99.14	264.05 ± 79.69	4450.50 ± 378.30
	20	9.5 ± 0.1	8.23 ± 0.40	1097.00 ± 237.59	1320.00 ± 224.86	223.20 ± 13.01	4978.00 ± 84.85
	40	9.1 ± 0.1	8.17 ± 0.23	1916.00 ± 193.75	2070.00 ± 298.40	153.85 ± 104.02	4582.00 ± 98.99
	60	8.9 ± 0.1	8.14 ± 0.23	2465.50 ± 180.31	2527.00 ± 248.90	61.60 ± 69.01	4820.50 ± 184.55
	80	8.5 ± 0.1	8.01 ± 0.35	2964.00 ± 302.64	2943.50 ± 391.03	21.20 ± 29.98	4946.00 ± 503.46
	100	8.1 ± 0.1	7.68 ± 0.18	3069.50 ± 648.42	3193.50 ± 576.29	124.15 ± 71.49	4949.50 ± 778.52
	120	8.0 ± 0.1	7.66 ± 0.14	3108.00 ± 456.79	3339.50 ± 201.53	231.75 ± 254.63	4897.00 ± 490.73
	140	7.9 ± 0.0	7.66 ± 0.30	3058.00 ± 479.42	3132.00 ± 393.15	74.25 ± 87.04	4667.00 ± 555.79
	160	7.9	8.05	2670.00	2748.00	78.00	4221.00
	180	7.8	7.27	2743.00	2864.00	120.50	4195.00



Σχήμα 55: Πείραμα 11: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 1000 mL/min

Πίνακας 68: Πείραμα 11: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 1000 mL/min

Χρόνος (min)	Αθροιστική μάζα IC (mg)
0	40.07 ± 15.24
20	849.47 ± 185.79
40	1471.36 ± 155.38
60	1867.40 ± 145.69
80	2208.21 ± 237.56
100	2252.75 ± 487.58
120	2240.16 ± 351.48
140	2186.46 ± 391.45
160	1837.65
180	1886.16



Σχήμα 56: Πείραμα 11: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 1000 mL/min

Πίνακας 69: Πείραμα 11: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 1000 mL/min

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	HCO_3^- (mg/L)	$\text{CO}_2(\text{aq})$ (mg/L)	H_2CO_3 (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)
11α	0	40.67	0.01	0.00	0.00
	20	808.16	0.98	0.00	0.00
	40	1674.98	5.12	0.01	0.01
	60	2243.54	10.86	0.01	0.01
	80	2674.20	25.84	0.03	0.03
	100	2530.70	61.41	0.08	0.08
	120	2669.67	102.68	0.13	0.13
	140	2584.09	125.12	0.16	0.16
	160	2537.52	122.87	0.16	0.16
180	2578.02	157.15	0.20	0.20	
11β	0	23.39	0.01	0.00	0.00
	20	1130.13	1.73	0.00	0.00
	40	1953.84	7.51	0.01	0.01
	60	2503.63	15.26	0.02	0.02
	80	3094.11	47.38	0.06	0.06
	100	3381.90	130.07	0.17	0.17
	120	3260.76	157.89	0.21	0.21
	140	3228.45	156.32	0.20	0.20

Πίνακας 70 :Αποδόσεις πειράματος 12 για αρχικό όγκο 800mL, pH 10 και ροή εισόδου 1000 mL/min

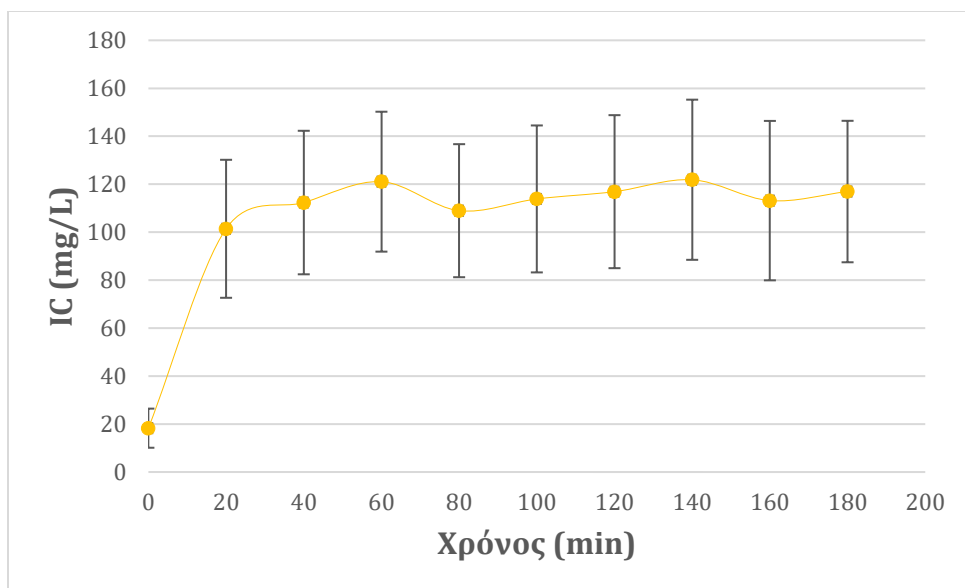
Πείραμα	Απόδοση (%)
11α	23.21
11β	24.16

4.2.4 Επεξεργασία αποτελεσμάτων μελέτης ενζυμικής δέσμευσης CO₂

4.2.4.1 Ρυθμιστικό διάλυμα Tris/HCl με pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

Πίνακας 71: Πείραμα 12: Μέσος όρος των 3 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για Tris/HCl με pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

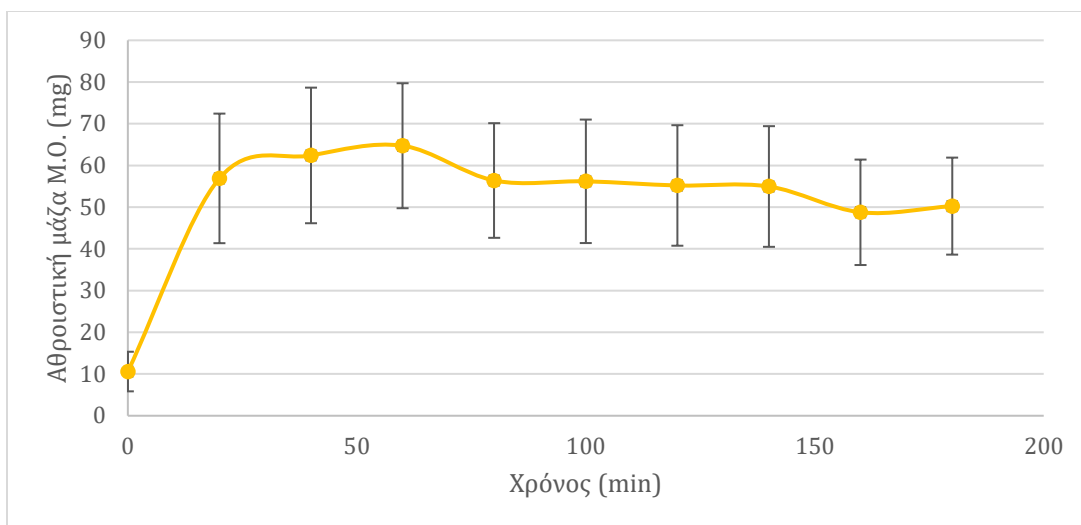
ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)
12	0	7.6 ± 0.2	8.55 ± 0.16	18.28 ± 8.16	1967.67 ± 146.50	1949.50 ± 141.08	532.67 ± 26.46
	20	6.6 ± 0.2	7.84 ± 0.06	101.42 ± 28.77	1998.50 ± 139.86	1897.00 ± 164.35	513.50 ± 48.27
	40	6.5 ± 0.2	7.89 ± 0.18	112.37 ± 29.92	2118.00 ± 63.20	2005.50 ± 39.77	541.00 ± 18.33
	60	6.5 ± 0.3	7.67 ± 0.25	121.07 ± 29.17	2198.83 ± 45.35	2077.67 ± 23.95	561.33 ± 28.51
	80	6.5 ± 0.2	7.80 ± 0.13	108.97 ± 27.74	2208.67 ± 159.28	2099.67 ± 172.82	540.50 ± 28.54
	100	6.5 ± 0.3	7.85 ± 0.26	113.87 ± 30.64	2296.83 ± 94.11	2182.83 ± 85.00	565.67 ± 24.21
	120	6.4 ± 0.3	7.85 ± 0.36	116.90 ± 31.90	2314.00 ± 70.69	2197.17 ± 83.03	561.33 ± 19.38
	140	6.4 ± 0.3	7.74 ± 0.21	121.87 ± 33.39	2188.33 ± 91.08	2066.50 ± 59.82	552.83 ± 37.53
	160	6.4 ± 0.2	7.63 ± 0.11	113.17 ± 33.23	2241.17 ± 195.88	2128.00 ± 167.17	546.67 ± 14.15
180	6.4 ± 0.2	7.62 ± 0.09	116.95 ± 29.49	2303.50 ± 82.66	2186.67 ± 88.79	565.17 ± 34.55	



Σχήμα 57: Πείραμα 12: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για Tris/HCl με pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

Πίνακας 72: Πείραμα 12: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για Tris/HCl με pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

Χρόνος (min)	Αθροιστική μάζα IC (mg)
0	10.59 ± 4.75
20	56.90 ± 15.53
40	62.41 ± 16.25
60	64.73 ± 14.98
80	56.39 ± 13.74
100	56.20 ± 14.80
120	55.20 ± 14.44
140	54.96 ± 14.46
160	48.77 ± 12.64
180	50.25 ± 11.63



Σχήμα 58: Πείραμα 12: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου Tris/HCl με pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

Πίνακας 73: Πείραμα 12: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για Tris/HCl με pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	HCO_3^- (mg/L)	$\text{CO}_2(\text{aq})$ (mg/L)	H_2CO_3 (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)
12α	0	8.98	0.55	0.00	0.00
	20	75.00	57.56	0.07	0.07
	40	81.56	62.59	0.08	0.08
	60	86.76	66.58	0.09	0.09
	80	75.06	57.60	0.07	0.07
	100	79.28	48.33	0.06	0.06
	120	78.68	60.38	0.08	0.08
	140	80.63	61.87	0.08	0.08
	160	67.04	81.54	0.11	0.11
	180	72.12	69.68	0.09	0.09
12β	0	22.26	3.41	0.00	0.00
	20	25.94	50.00	0.06	0.06
	40	28.97	55.85	0.07	0.07
	60	28.24	68.52	0.09	0.09
	80	26.79	51.64	0.07	0.07
	100	22.96	55.72	0.07	0.07
	120	23.43	56.85	0.07	0.07
	140	24.30	58.97	0.08	0.08
	160	24.15	58.62	0.08	0.08
	180	24.61	59.71	0.08	0.08
12γ	0	17.84	1.72	0.00	0.00
	20	54.05	41.48	0.05	0.05
	40	48.67	59.20	0.08	0.08
	60	50.90	61.91	0.08	0.08
	80	52.14	63.42	0.08	0.08
	100	60.93	74.11	0.10	0.10
	120	51.79	79.30	0.10	0.10

	140	55.13	84.41	0.11	0.11
	160	48.67	59.20	0.08	0.08
	180	56.15	68.30	0.09	0.09

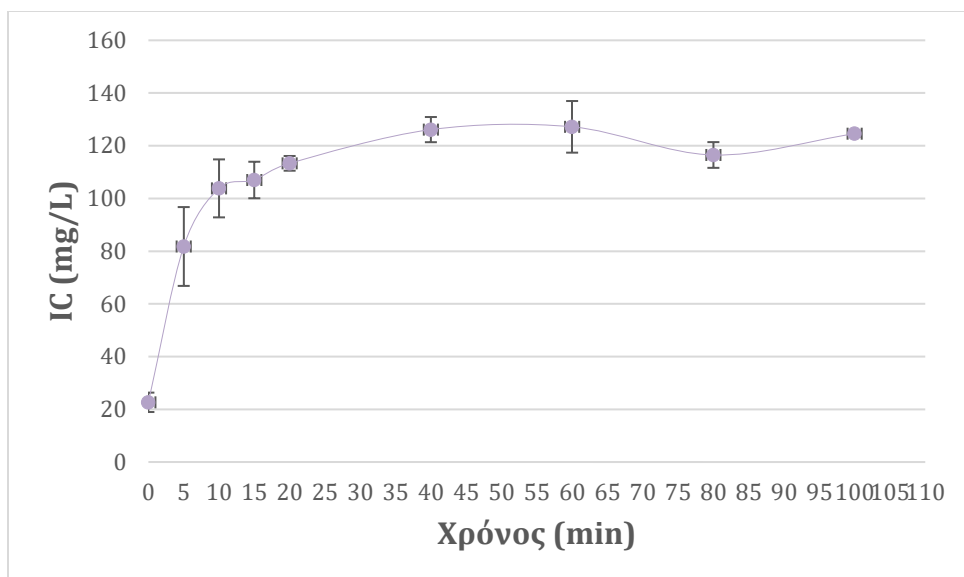
Πίνακας 74: Αποδόσεις πειράματος 12 για Tris/HCl με pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

Πείραμα	Απόδοση (%)
12α	3.08
12β	1.93
12γ	2.83

4.2.4.2 Ρυθμιστικό διάλυμα Tris/HCl με 5mg/L CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

Πίνακας 75: Πείραμα 13: Μέσος όρος των 2 επαναλήψεων και οι τυπικές αποκλίσεις για pH, DO, IC, TC, TN, TOC για Tris/HCl με 5mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

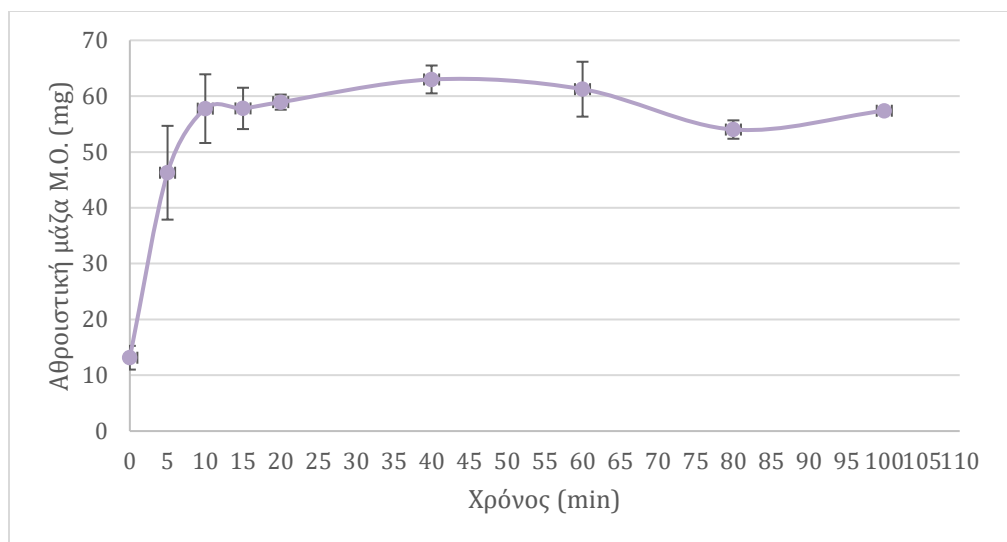
ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)
13	0	7.7 ± 0.1	8.89 ± 0.76	22.65 ± 3.68	2021.75 ± 8.84	1999.25 ± 12.37	559.00 ± 0.71
	5	7.2 ± 0.1	8.55 ± 1.00	81.78 ± 14.96	2143.00 ± 48.08	2061.00 ± 62.93	574.75 ± 3.18
	10	6.7 ± 0.1	8.46 ± 0.77	103.83 ± 11.00	2145.25 ± 32.88	2041.25 ± 44.19	559.75 ± 1.77
	15	6.6 ± 0.1	8.09 ± 0.74	107.00 ± 6.93	2125.25 ± 39.24	2018.25 ± 46.32	558.25 ± 12.37
	20	6.5 ± 0.1	8.01 ± 0.49	113.33 ± 2.79	2190.50 ± 129.40	2077.00 ± 132.23	556.75 ± 16.62
	40	6.5 ± 0.1	7.92 ± 0.09	126.13 ± 4.77	2288.50 ± 96.87	2162.25 ± 101.47	555.00 ± 13.44
	60	6.5 ± 0.1	7.65 ± 0.05	127.18 ± 9.79	2397.00 ± 335.88	2269.75 ± 326.33	564.25 ± 11.67
	80	6.4 ± 0.0	7.60 ± 0.07	116.50 ± 4.88	2199.75 ± 34.29	2083.25 ± 29.34	558.50 ± 3.54
	100	6.4 ± 0.0	7.61 ± 0.01	124.58 ± 1.17	2199.25 ± 17.32	2074.50 ± 18.38	574.75 ± 7.42



Σχήμα 59: Πείραμα 13: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για Tris/HCl με 5mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

Πίνακας 76: Πείραμα 13: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για Tris/HCl με 5mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

Χρόνος (min)	Αθροιστική μάζα IC (mg)
0	13.14 ± 2.12
5	46.28 ± 8.40
10	57.76 ± 6.15
15	57.80 ± 3.70
20	58.93 ± 1.36
40	62.99 ± 2.50
60	61.25 ± 4.92
80	54.02 ± 1.65
100	57.39 ± 0.27



Σχήμα 60: Πείραμα 13: Μέσος όρος αθροιστικής μάζας ανόργανου άνθρακα σε mg και η τυπική απόκλιση για Tris/HCl με 5mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

Πίνακας 77: Πείραμα 13: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για Tris/HCl με 5mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	HCO_3^- (mg/L)	$\text{CO}_2(\text{aq})$ (mg/L)	H_2CO_3 (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)
13α	0	18.25	1.76	0.00	0.00
	5	57.25	13.89	0.02	0.02
	10	54.31	41.68	0.05	0.05
	15	51.89	50.13	0.07	0.07
	20	50.20	61.06	0.08	0.08
	40	58.39	71.01	0.09	0.09
	60	60.46	73.54	0.10	0.10
	80	44.63	68.33	0.09	0.09
	100	48.85	74.80	0.10	0.10
13β	0	23.40	1.80	0.00	0.00
	5	70.69	21.60	0.03	0.03
	10	56.72	54.80	0.07	0.07
	15	50.45	61.36	0.08	0.08
	20	45.51	69.69	0.09	0.09
	40	48.45	74.19	0.10	0.10
	60	47.47	72.68	0.09	0.09
	80	47.35	72.50	0.09	0.09
	100	49.50	75.79	0.10	0.10

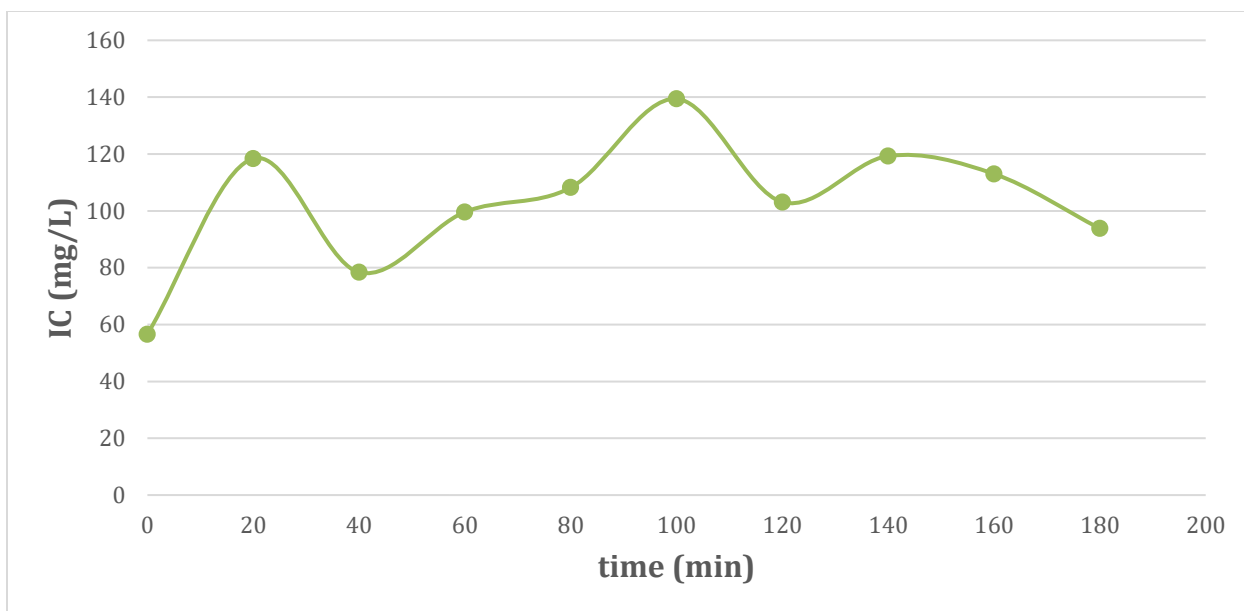
Πίνακας 78: Αποδόσεις πειράματος 13 για Tris/HCl με 5mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

Πείραμα	Απόδοση (%)
13α	5.35
13β	5.39

4.2.4.3 Ρυθμιστικό διάλυμα Tris/HCl με 25mg/L CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

Πίνακας 79: Πείραμα 14: Τιμές pH, DO, IC, TC, TN, TOC για Tris/HCl με 25mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

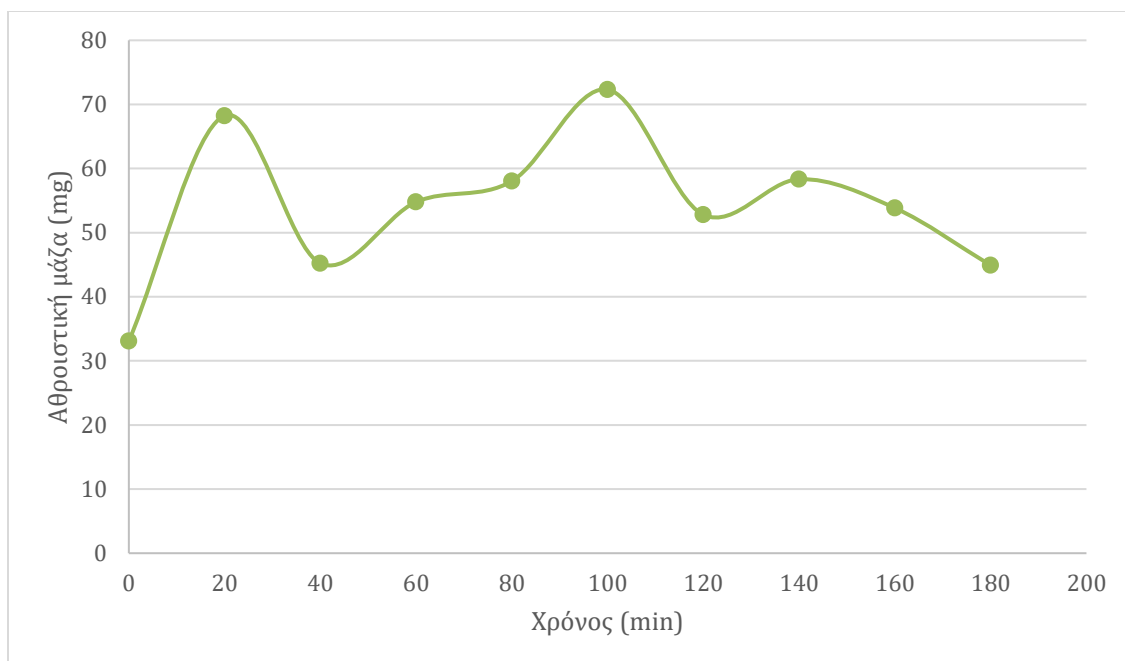
ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	pH	DO (mg/L)	Ανόργανος άνθρακας IC (mg/L)	Ολικός άνθρακας TC (mg/L)	Οργανικός άνθρακας TOC (mg/L)	Ολικό άζωτο TN (mg/L)
14	0	7.8	8.82	56.60	1863.00	1806.00	346.60
	20	6.6	8.05	118.40	2079.00	1961.00	346.60
	40	6.6	8.13	78.40	2011.00	1932.00	339.30
	60	6.5	8.10	99.60	2008.00	1908.00	341.50
	80	6.5	8.40	108.20	2083.00	1974.00	336.20
	100	6.4	8.12	139.40	2441.00	2302.00	324.40
	120	6.4	8.14	103.10	1749.00	1646.00	335.70
	140	6.4	8.04	119.30	2121.00	2002.00	318.70
	160	6.4	8.03	113.00	2109.00	1996.00	322.20
	180	6.4	8.07	93.80	1886.00	1772.00	348.20



Σχήμα 61: Πείραμα 14: Συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα συναρτήσει του χρόνου για Tris/HCl με 25mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

Πίνακας 80: Πείραμα 14: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για Tris/HCl με 25mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

Χρόνος (min)	Αθροιστική μάζα IC (mg)
0	33.08
20	68.24
40	45.22
60	54.78
80	58.05
100	72.31
120	52.80
140	58.34
160	53.84
180	44.91



Σχήμα 62: Πείραμα 14: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για Tris/HCl με 25mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

Πίνακας 81: Πείραμα 14: Συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών άνθρακα HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , CO_3^{2-} για Tris/HCl με 25mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

ΠΕΙΡΑΜΑ	Χρόνος (min)	HCO_3^- (mg/L)	$\text{CO}_2(\text{aq})$ (mg/L)	H_2CO_3 (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)
14	0	53.20	3.24	0.00	0.00
	20	60.18	58.14	0.08	0.08
	40	39.85	38.50	0.05	0.05
	60	44.91	54.62	0.07	0.07
	80	48.78	59.33	0.08	0.08
	100	55.03	84.26	0.11	0.11
	120	40.70	62.32	0.08	0.08
	140	47.09	72.11	0.09	0.09
	160	44.61	68.30	0.09	0.09
	180	37.03	56.69	0.07	0.07

Πίνακας 82: Αποδόσεις πειράματος 14 για Tris/HCl με 25mg CA, pH 7.6, αρχικό όγκο 600 mL και ροή εισόδου 100 mL/min

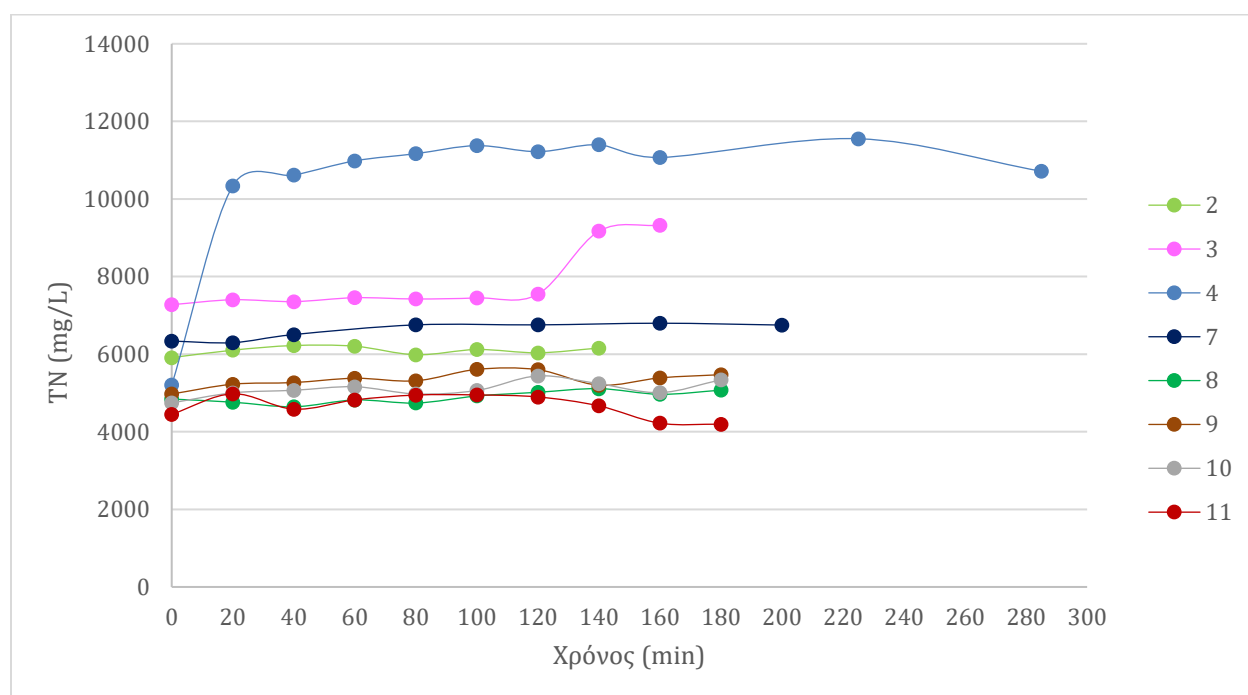
Πείραμα	Απόδοση (%)
14	2.33

4.3

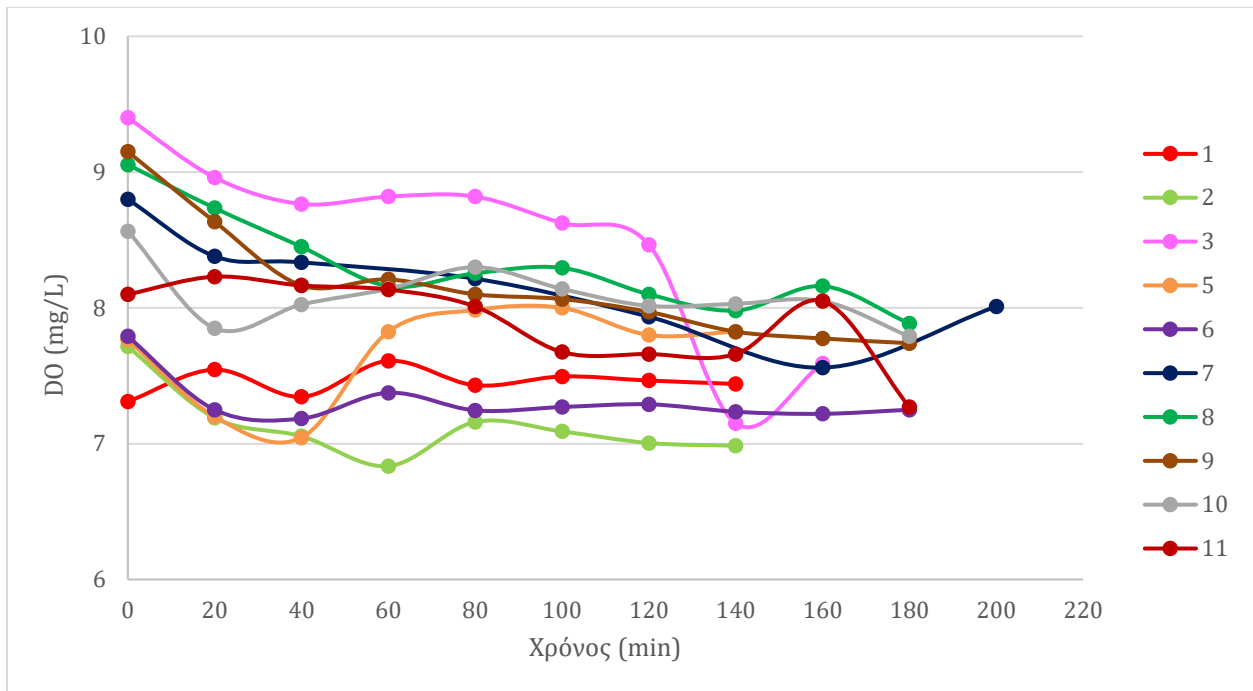
4.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων

Προκειμένου να προκύψουν κάποια συμπεράσματα είναι απαραίτητη η σύγκριση των αποτελεσμάτων. Στα παρακάτω σχήματα απεικονίζονται συγκριτικά οι αποδόσεις και οι μέσοι όροι της αθροιστικής μάζας ανά πειραματικό σετ.

Επίσης, στα παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές του ολικού αζώτου και του διαλυμένου οξυγόνου για όλα τα πειράματα (εκτός αυτών που ήταν μηδενικό το άζωτο) και παρατηρείται ότι είναι σχετικά σταθερά σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Η μέτρηση του TN εξαρτάται αποκλειστικά από την ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος που εισάγεται στη φιάλη ή από την αραίωση του ρυθμιστικού που έγινε σε κάποια πειράματα πριν μπει στη φιάλη.

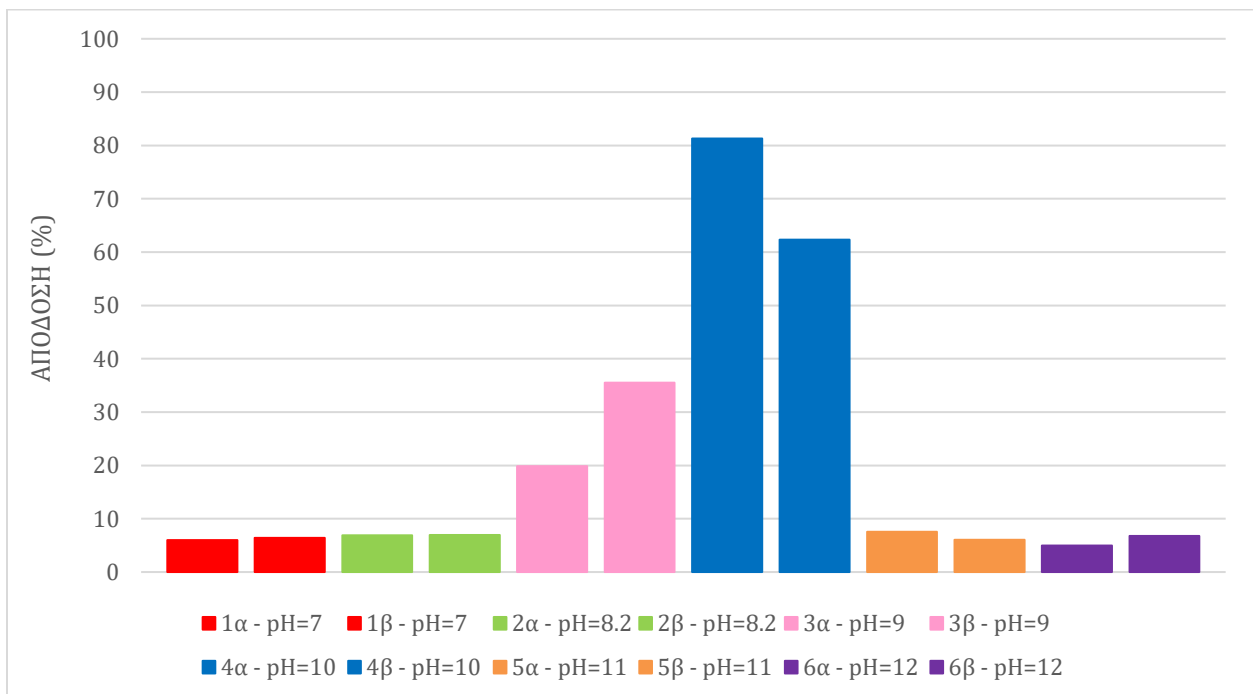


Σχήμα 63: Τιμές ολικού αζώτου σε mg/L για τα πειράματα 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11



Σχήμα 64: Τιμές διαλυμένου οξυγόνου σε mg/L για τα πειράματα 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11

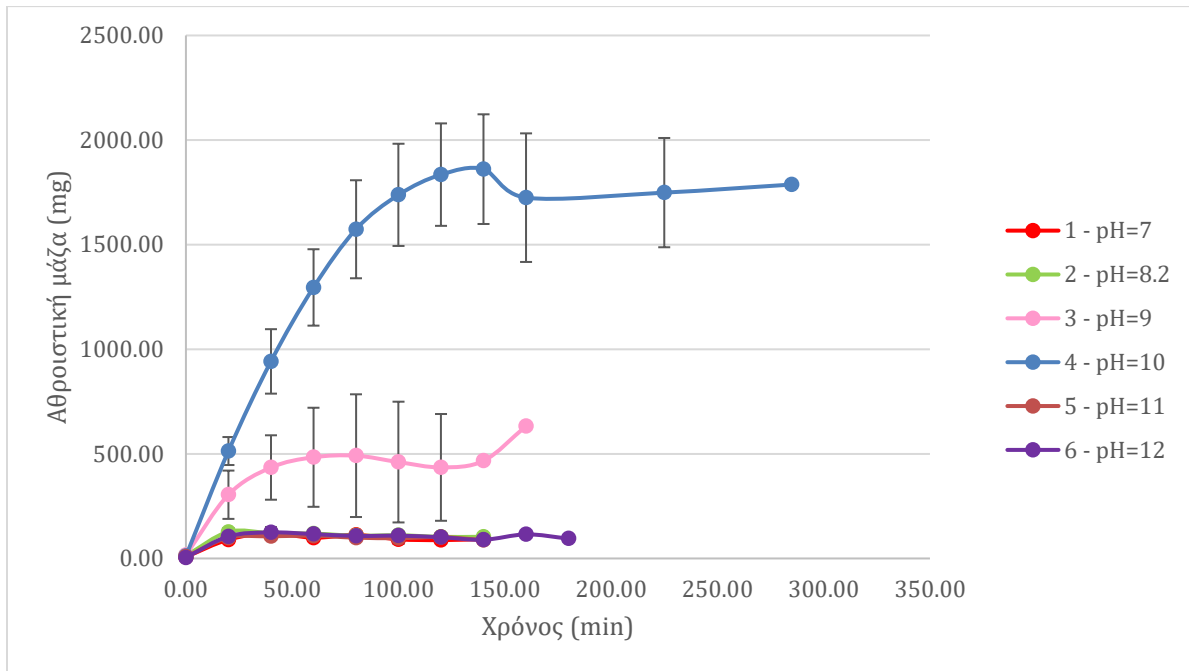
4.3.1 Συγκριτικά αποτελέσματα μελέτης επίδρασης pH



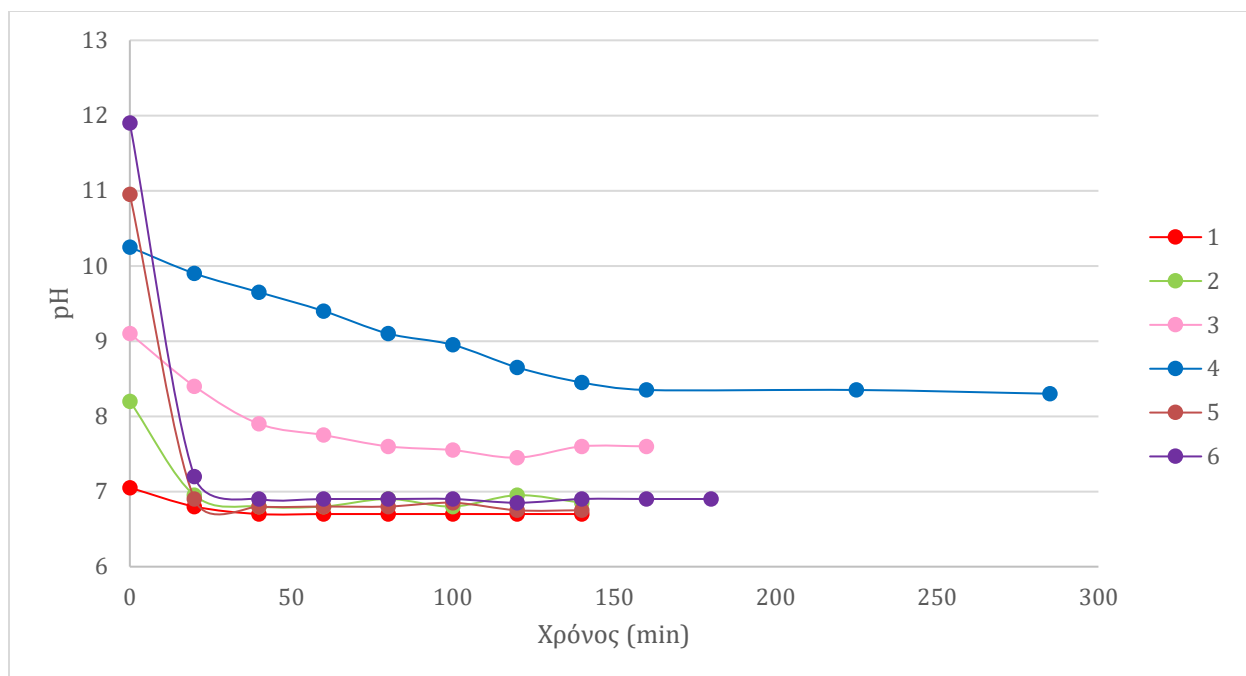
Σχήμα 65: Διάγραμμα αποδόσεων για τα πειράματα 1 έως 6 με διαφορετικά pH

Πίνακας 83: Αποδόσεις για τα πειράματα 1 έως 6

ΠΕΙΡΑΜΑ	pH	Απόδοση (%)	L/G (L/m ³)	GRT (s)
1α	7	6.00	42.86	930
1β	7	6.41		
2α	8.2	6.90	42.86	
2β	8.2	6.96		
3α	9	19.87	43.75	
3β	9	35.53		
4α	10	81.28	30	
4β	10	62.33		
5α	11	7.54	42.86	
5β	11	6.07		
6α	12	4.94	30	
6β	12	6.75		

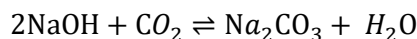


Σχήμα 66: Μέσος όρος αθροιστικής μάζας των 2 επαναλήψεων και τυπικές αποκλίσεις για τα πειράματα 1 έως 6 με διαφορετικό pH



Σχήμα 67: Μεταβολή του pH για τα πειράματα 1 έως 6

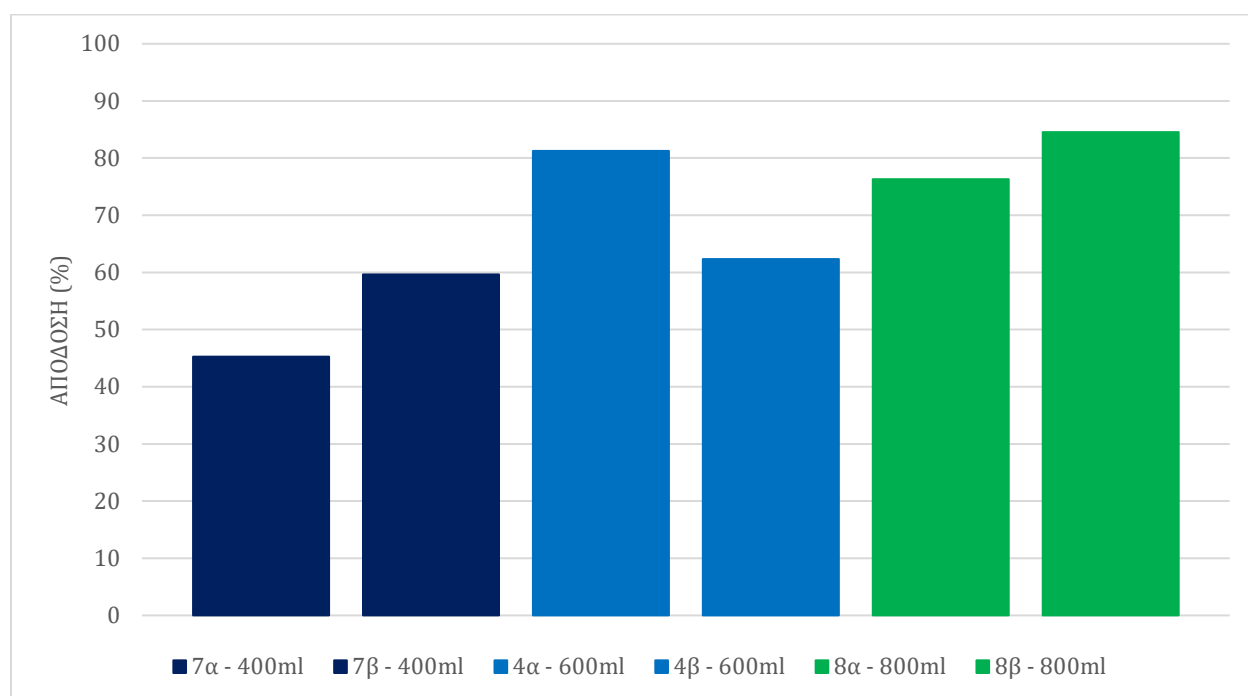
Είναι φανερό ότι στο πείραμα 4 με ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ και pH 10 επιτεύχθηκε η μεγαλύτερη απόδοση. Αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς η αντίδραση δέσμευσης CO_2 ευνοείται σε πιο αλκαλικά pH. Θεωρητικά θα αναμενόταν εξίσου υψηλή απόδοση και για τα pH 11 και 12, ωστόσο το ρυθμιστικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaOH}$ δεν έχει τόσο καλή ρυθμιστική ικανότητα στο συγκεκριμένο πείραμα με αποτέλεσμα το pH να πέφτει απότομα όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Σχήμα 70). Αυτό συμβαίνει διότι το NaOH αντιδρά με το CO_2 προς το σχηματισμό Na_2CO_3 σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση. Αντίθετα, στο πείραμα 4 με pH 10 η πτώση του pH είναι πιο ομαλή που σημαίνει ότι έχει αρκετά καλή ρυθμιστική ικανότητα. Γενικά, η εύρεση ενός ρυθμιστικού διαλύματος με pH άνω του 10 που να έχει καλά αποτελέσματα ήταν δύσκολη δεδομένου του ότι η ύπαρξη άνθρακα στο ρυθμιστικό διάλυμα επηρεάζει τις μετρήσεις του TOC.



Εξίσωση 79: Αντίδραση μεταξύ διοξειδίου του άνθρακα και καυστικού νατρίου

Όπως είναι λογικό και η αθροιστική μάζα είναι πολύ υψηλότερη για το pH 10 σε σχέση με τα υπόλοιπα ρυθμιστικά διαλύματα, ενώ για τα pH 7, 8.2, 11 και 12 είναι παρά πολύ χαμηλή και οι καμπύλες συμπίπτουν.

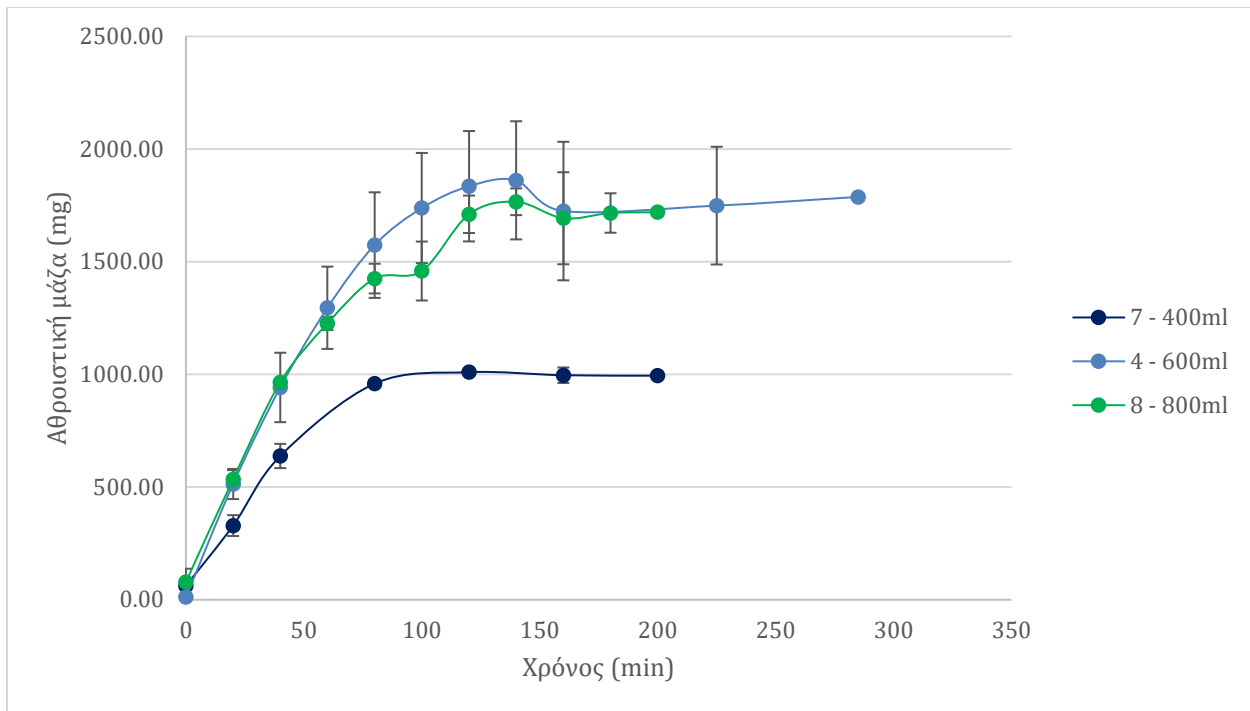
4.3.2 Συγκριτικά αποτελέσματα μελέτης επίδρασης αρχικού όγκου



Σχήμα 68: Διάγραμμα αποδόσεων για τα πειράματα 4, 7 και 8 με διαφορετικό αρχικό όγκο

Πίνακας 84: Αποδόσεις για τα πειράματα 4, 7 και 8

ΠΕΙΡΑΜΑ	Όγκος (mL)	Απόδοση (%)	L/G (L/m ³)	GRT(s)
4α	600	81.28	22.5	930
4β	600	62.33		
7α	400	45.26	30	
7β	400	59.66		
8α	800	76.31	40	
8β	800	84.54		

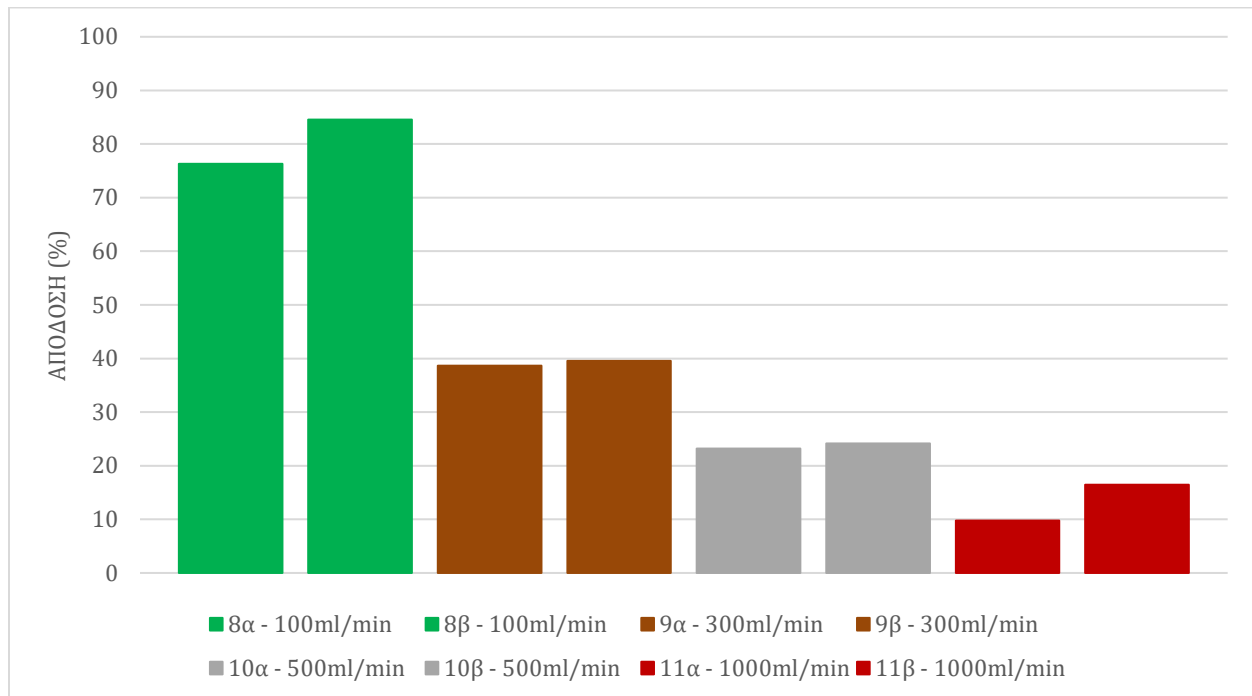


Σχήμα 69: Μέσος όρος αθροιστικής μάζας των 2 επαναλήψεων και τυπικές αποκλίσεις για τα πειράματα 4, 7 και 8 με διαφορετικούς αρχικούς όγκους

Στο σχήμα 71 φαίνεται ότι η μεγαλύτερη απόδοση επιτεύχθηκε για το πείραμα 8 όπου ο αρχικός όγκος ήταν 800mL. Αυτό είναι λογικό καθώς για την ίδια ροή εισόδου 100mL/min υπήρχε στο σύστημα μεγαλύτερος όγκος υγρού ο οποίος κατά συνέπεια δεσμεύει μεγαλύτερο ποσοστό CO₂. Παρατηρείται επίσης ότι ο λόγος L/G είναι ο μεγαλύτερος.

Όσον αφορά την αθροιστική μάζα η μεγαλύτερη ποσότητα δεσμεύεται στα 800 mL, αμέσως μετά είναι τα 600mL και η μικρότερη ποσότητα είναι στα 400mL.

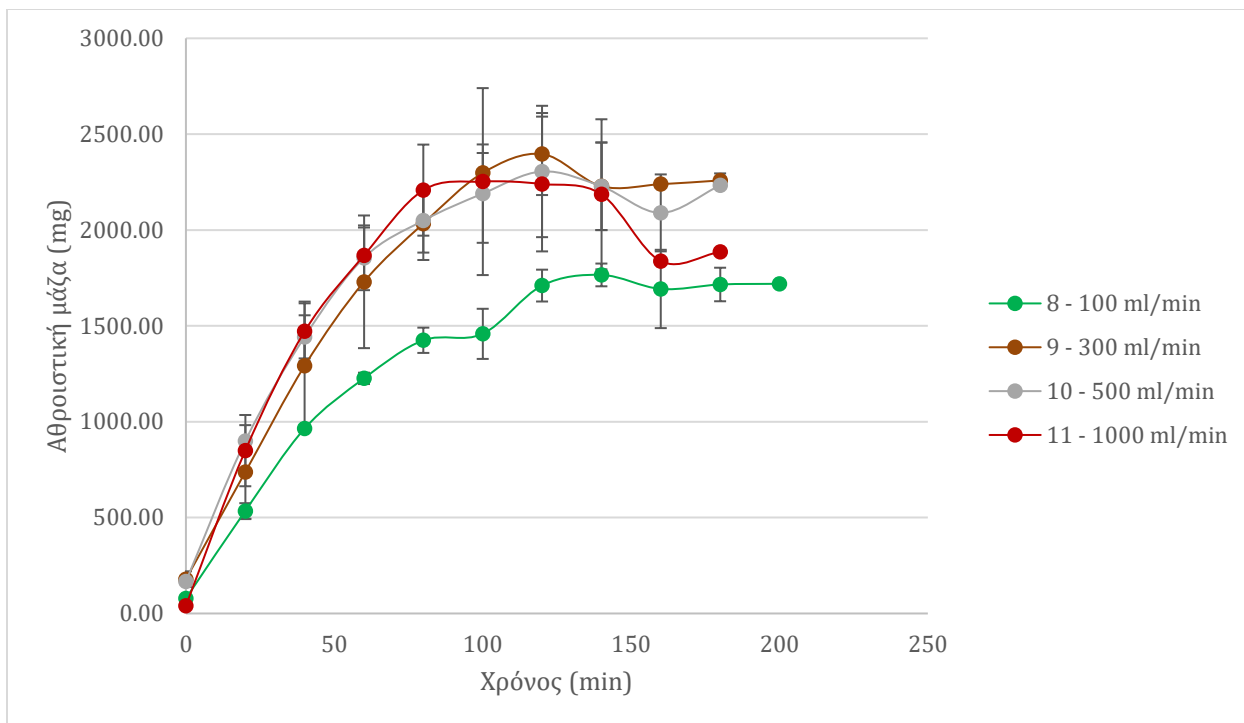
4.3.3 Συγκριτικά αποτελέσματα μελέτης επίδρασης ροής εισόδου αερίου



Σχήμα 70: Αποδόσεις για τα πειράματα 8 έως 11 με διαφορετική ροή εισόδου

Πίνακας 85: Αποδόσεις για τα πειράματα 8 έως 11

ΠΕΙΡΑΜΑ	Ροή εισόδου (mL/min)	Απόδοση (%)	L/G (L/m ³)	GRT (s)
8α	100	76.31	40	930
8β	100	84.54		
9α	300	38.68	14.81	310
9β	300	39.58		
10α	500	23.21	9.44	186
10β	500	24.16		
11α	1000	9.80	5.08	93
11β	1000	16.46		

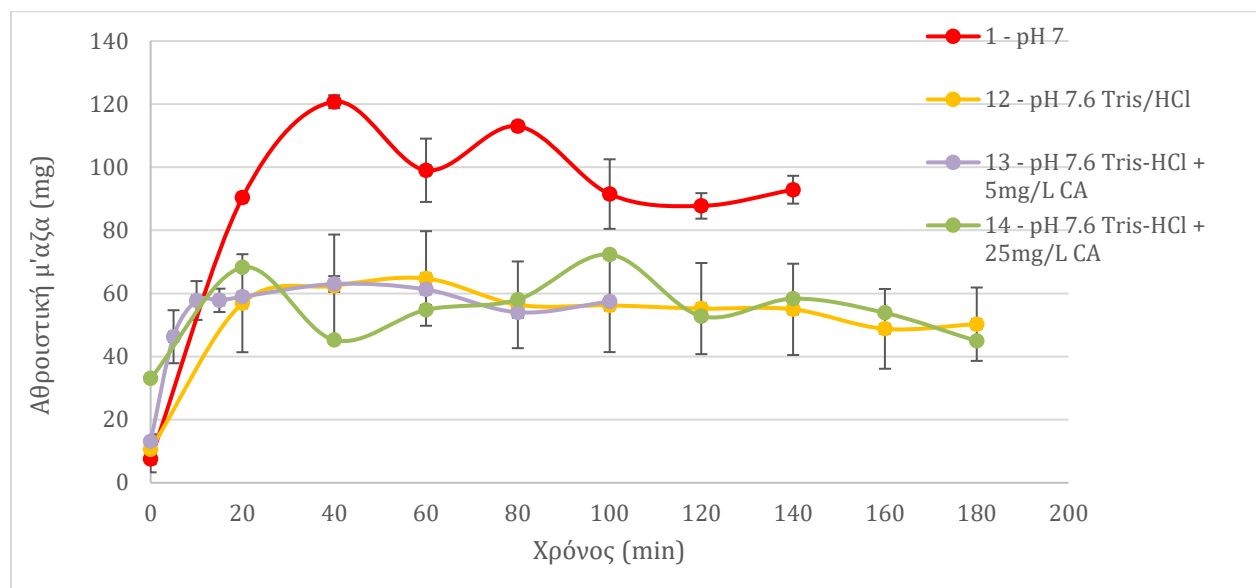


Σχήμα 71: Μέσος όρος αθροιστικής μάζας των 2 επαναλήψεων και τυπικές αποκλίσεις για τα πειράματα 8 έως 11 με διαφορετική ροή εισόδου

Στο σχήμα 73 φαίνεται ότι η μεγαλύτερη απόδοση επιτεύχθηκε πάλι για το πείραμα 8 όπου η ροή αερίου ήταν η μικρότερη δηλαδή 100 mL/min. Αυτό είναι λογικό καθώς για τον ίδιο όγκο υγρού υπάρχει μικρότερη ροή εισόδου και το σύστημα μπορεί να συγκρατήσει συγκεκριμένη ποσότητα άνθρακα. Η αθροιστική μάζα είναι η μικρότερη συγκριτικά καθώς στο πείραμα με τα 100 mL/min διοχετεύεται λιγότερο αέριο στο σύστημα συνολικά.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο λόγος για τον οποίο η αθροιστική μάζα παρουσιάζει μείωση σε κάποια σημεία είναι επειδή προκύπτει από τον μέσο όρο των 2 επαναλήψεων.

4.3.4 Συγκριτικά αποτελέσματα μελέτης ενζυμικής δέσμευσης CO₂



Σχήμα 72: Αθροιστική μάζα ανόργανου άνθρακα για τα πειράματα 1 και 12 έως 14

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η δέσμευση ανόργανου άνθρακα για τα πειράματα με το ένζυμο (12-14) είναι πολύ χαμηλή και μάλιστα χαμηλότερη από του πειράματος 1 με το ρυθμιστικό Na₂HPO₄/NaH₂PO₄ με κοντινό pH 7. Επομένως είτε η συγκέντρωση της καρβονικής ανυδράσης που χρησιμοποιήθηκε, είτε οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν δεν ήταν οι κατάλληλες.

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

Με βάση όλα τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

- Το ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με pH 10 παρουσιάζει τα μεγαλύτερα ποσοστά δέσμευσης ανόργανου άνθρακα (81.28 %) σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα pH (Πείραμα 4α). Πρέπει να σημειωθεί ότι το συγκεκριμένο ρυθμιστικό χάνει τη ρυθμιστική του ικανότητα μετά το pH 10.3, επομένως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλότερα pH.
- Σχετικά με τον αρχικό όγκο του ρυθμιστικού διαλύματος που εισέρχεται στο σύστημα, όσο μεγαλύτερος είναι, τόσο μεγαλύτερη η δέσμευση CO_2 , αν και οι αρχικοί όγκοι 800mL και 600mL έχουν πολύ κοντινές αποδόσεις (81.28% και 84.54% - πειράματα 4α και 8β αντίστοιχα).
- Παρατηρήθηκε επίσης ότι όσο μεγαλύτερη η ροή εισόδου του αερίου για σταθερή ροή υγρού (L), τόσο μικρότερη η απόδοση δέσμευσης CO_2 . Πιο συγκεκριμένα, η μέγιστη απόδοση δέσμευσης (84.54%) παρατηρήθηκε για λόγο L/G 44.44 και ροή εισόδου αερίου 100 mL/min (Πείραμα 8β). Αύξηση της ροής αερίου συνεπάγεται μείωση του λόγου L/G. Προς επίρρωση αυτού, σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες συνθήκες, όταν ο λόγος L/G ήταν μεγαλύτερος, μεγαλύτερη ήταν και η απόδοση δέσμευσης CO_2 .
- Παρατηρήθηκε επίσης ότι σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες συνθήκες, όταν μειώνεται ο χρόνος παραμονής του αερίου (GRT), μειώνεται η απόδοση. Μάλιστα για πολύ χαμηλό χρόνο παραμονής αερίου (93 s), η απόδοση δέσμευσης μπορεί σχεδόν να μηδενιστεί (4.44 %) (Πείραμα 11α).
- Ακόμα και μικρές αλλαγές στο αρχικό pH του ρυθμιστικού διαλύματος είναι ικανές να οδηγήσουν σε σημαντικές μεταβολές στην απόδοση της διεργασίας.
- Το ολικό άζωτο (TN) παραμένει σχετικά σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος και δε φαίνεται να δεσμεύεται από το διάλυμα, όπως επίσης και το διαλυμένο οξυγόνο DO.
- Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος και αυτό μπορεί να οφείλεται σε υπολείμματα σαπουνιού ή διαλυτών από άλλα πειράματα στα υαλικά που χρησιμοποιήθηκαν.
- Η διάρκεια των πειραμάτων η οποία οριζόταν με βάση τη σταθεροποίηση της συγκέντρωσης του ανόργανου άνθρακα, ήταν περίπου 2 ώρες για αρχικό όγκο ρυθμιστικού 400 ή 600mL και 3 ώρες για όγκο 800mL.
- Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ενζύμου CA και χωρίς τη χρήση κάποιας μεθόδου ακινητοποίησης η απόδοση της δέσμευσης άνθρακα ήταν πολύ χαμηλή. Πιθανώς

απαιτούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ενζύμου, ωστόσο αυτό οδηγεί και σε αρκετά αυξημένο κόστος διεργασίας.

Κεφάλαιο 6: Προτάσεις Για Μελλοντική Έρευνα

Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος της διπλωματικής αυτής εργασίας, η περίσσεια εκπομπή των αερίων του θερμοκηπίου που οφείλεται κυρίως σε ανθρώπινες δραστηριότητες, έχει οδηγήσει στην αύξηση της θερμοκρασίας της Γης κατά περίπου 1°C από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα συμβάλλοντας έτσι αρνητικά στην κλιματική αλλαγή και σύμφωνα με τη συμφωνία του Παρισιού του 2015, η άνοδος της θερμοκρασίας της Γης θα πρέπει να περιοριστεί κάτω από τους 2°C μέχρι το 2030. Προκειμένου να επιτευχθεί όμως αυτός ο στόχος, πρέπει να δεσμεύονται και να αποθηκεύονται εκατοντάδες τόνοι CO₂ ετησίως. Επομένως, η ενίσχυση της έρευνας στον τομέα της δέσμευσης CO₂ κρίνεται απαραίτητη. Στη διπλωματική αυτή εργασία έγινε μια ολοκληρωμένη προσπάθεια μελέτης της φυσικοχημικής δέσμευσης CO₂, ωστόσο κάποια σημεία χρήζουν περαιτέρω εμβάθυνση.

Πιο συγκεκριμένα, η εύρεση ενός καλού ρυθμιστικού διαλύματος με pH 11 ή 12 θα μπορούσε να επιφέρει ακόμα υψηλότερες αποδόσεις ακόμα και για μεγαλύτερες ροές αερίου. Απαραίτητη προϋπόθεση να μην περιέχει NaOH ή KOH που αντιδρά με τον άνθρακα και χάνει εύκολα τη ρυθμιστική του ικανότητα. Καλό θα ήταν να μην περιέχει ούτε οργανικό άνθρακα, γιατί ενδεχομένως να αντιδρά με κάποιο άλλο συστατικό προς το σχηματισμό ανόργανου άνθρακα. Αύξηση της επιφάνειας επαφής του υγρού με το αέριο πιθανόν να είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερες αποδόσεις. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να επιτευχθεί με τη χρήση κάποιου πληρωτικού υλικού είτε μέσα στη σφαιρική φιάλη, είτε στον κατακόρυφο γυάλινο σωλήνα της διάταξης.

Επιπλέον, η χρήση μετρητή CO₂ στην έξοδο του συστήματος θα καθιστούσε δυνατή μια ενδεδειγμένη μελέτη στην κινητική του συστήματος. Τέλος, η χρήση κάποιου μεθόδου pH-stat για να παραμείνει σταθερό το pH σε αλκαλικά επίπεδα, θα καθιστούσε την διεργασία ταχύτερη και αποδοτικότερη. Όσον αφορά την ενζυμική δέσμευση του CO₂, θα ήταν πολύ σημαντική η επίλυση του ζητήματος εύρεσης και αγοράς του ενζύμου σε μεγάλες ποσότητες προκειμένου να μπορεί να δοκιμαστεί σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων και επαναλήψεων. Η χρήση κάποιου μεθόδου ακινητοποίησης του ενζύμου πάνω σε κάποιο στερεό μέσο (π.χ. Chitosan-alginate beads, Silica particles) ίσως να μπορούσε να οδηγήσει σε μεγαλύτερα ποσοστά δέσμευσης. Το ακινητοποιημένο ένζυμο μπορεί να ανακτηθεί μετά τη διεργασία και να ξαναχρησιμοποιηθεί έως και 30 μέρες μετά (σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές πηγές), καθιστώντας έτσι την διεργασία πιο οικονομικά βιώσιμη.

Βιβλιογραφία

Ανάκτηση από: Causes and Effects of Climate Change

<https://www.un.org/en/climatechange/science/causes-effects-climate-change>

Ανάκτηση από: The EU Emissions Trading Scheme (ETS) and its reform in brief

<https://www.europarl.europa.eu/news/el/headlines/society/20170213STO62208/to-sustima-emporias-dikaiomaton-ekpompon-tis-ee-kai-i-metarruthmisi-tou>

Ανάκτηση από: Fit for 55: Parliament adopts key laws to reach 2030 climate target

<https://www.europarl.europa.eu/news/en/press-room/20230414IPR80120/fit-for-55-parliament-adopts-key-laws-to-reach-2030-climate-target>

Ανάκτηση από: Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας: ΣΕΔΕ

<https://ypen.gov.gr/perivallon/klimatiki-allagi/sustima-eborias-dikaiomaton-ekpobon/>

Ανάκτηση από: National Oceanic and Atmospheric Administration: Global Sea Level

<https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-sea-level>

Ανάκτηση από: UNESCO: Ocean Acidification

<https://en.unesco.org/ocean-acidification>

Ανάκτηση από: AAT Bioquest Buffer Preparations and Recipes

<https://www.aatbio.com/resources/buffer-preparations-and-recipes>

Ανάκτηση από: CO₂ Value Europe: The non-profit association representing the Carbon Capture and Utilisation (CCU) community in Europe

<https://co2value.eu>

Ανάκτηση από: Stockholm Exergy: BECCS Negative Emissions

<https://www.stockholmexergi.se/en/bio-ccs/>

Ανάκτηση από: CropEnergies Bioethanol GmbH: The most efficient ethanol plant in Europe

<https://www.cropenergies.com/en/company/locations/zeitz>

Ανάκτηση από: Greenville Energy Limited: Organic CO₂

<https://greenvilleenergy.com/organic-co2/>

Ανάκτηση από: ALCO Bio Fuel: CHG Emission Savings

<https://www.alcobiofuel.com/en/ghg-savings/>

- Ebbing D., Gammon S. (2012). General Chemistry.
- Faustini, Patrizia (2014). The Challenges of Climate Change: Children on the front line, *Innocenti Insights*, UNICEF Office of Research. <https://www.unicef-irc.org/publications/716-the-challenges-of-climate-change-children-on-the-front-line.html>
- Frost S., McKenna R. (2014). *Carbonic Anhydrase: Mechanism, Regulation, Links to Disease and Industrial Applications*. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-94-007-7359-2>
- Johnson, M. P. (2016). Photosynthesis. *Essays in Biochemistry*. <https://doi.org/10.1042/EBC20160016>
- Kammerer, S., Borho, I., Jung, J., & Schmidt, M. S. (2023). Review: CO₂ capturing methods of the last two decades. In *International Journal of Environmental Science and Technology* (Vol. 20, Issue 7, pp. 8087–8104). Institute for Ionics. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04680-0>
- Karimi, M., Jodaei, A., Khajvandi, A., Sadeghinik, A., & Jahandideh, R. (2018). In-situ capture and conversion of atmospheric CO₂ into nano-CaCO₃ using a novel pathway based on deep eutectic choline chloride-calcium chloride. *Journal of Environmental Management*, 206, 516–522. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.005>
- Kumar, A., Singh, P., Raizada, P., & Hussain, C. M. (2022). Impact of COVID-19 on greenhouse gases emissions: A critical review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 806). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150349>
- Liu, Q., & Maroto-Valer, M. M. (2012). Studies of pH buffer systems to promote carbonate formation for CO₂ sequestration in brines. *Fuel Processing Technology*, 98, 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.023>
- Malini, K., Selvakumar, D., & Kumar, N. S. (2023). Activated carbon from biomass: Preparation, factors improving basicity and surface properties for enhanced CO₂ capture capacity - A review. In *Journal of CO₂ Utilization* (Vol. 67). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102318>
- de Oliveira Maciel, A., Christakopoulos, P., Rova, U., & Antonopoulou, I. (2022). Carbonic anhydrase to boost CO₂ sequestration: Improving carbon capture utilization and storage (CCUS). In *Chemosphere* (Vol. 299). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134419>
- Petri Sjöholm, Derek B. Ingham, Matti Lehtimäki, Leena Perttu Roiha, Howard Goodfellow, Heikki Torvela (2001). GAS-CLEANING TECHNOLOGY

- Pham, T. H., Lee, B. K., Kim, J., & Lee, C. H. (2016). Enhancement of CO₂ capture by using synthesized nano-zeolite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 64, 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.04.026>
- Pierre, A. C. (2012). Enzymatic Carbon Dioxide Capture. *ISRN Chemical Engineering*, 2012, 1–22. <https://doi.org/10.5402/2012/753687>
- Plaza, M. G., & Rubiera, F. (2019). Development of carbon-based vacuum, temperature and concentration swing adsorption post-combustion CO₂ capture processes. *Chemical Engineering Journal*, 375. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122002>
- Tuckett, R. (2019). Greenhouse gases. In *Encyclopedia of Analytical Science* (pp. 362–372). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14031-4>
- Wurts W., Durborow R. (1992). Interactions of pH, Carbon Dioxide, Alkalinity and Hardness in Fish Ponds. https://www.researchgate.net/publication/237475261_Interactions_of_pH_Carbon_Dioxide_Alkalinity_and_Hardness_in_Fish_Ponds
- Vaz, S., Rodrigues de Souza, A. P., & Lobo Baeta, B. E. (2022). Technologies for carbon dioxide capture: A review applied to energy sectors. In *Cleaner Engineering and Technology* (Vol. 8). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100456>
- Yoro, K. O., & Daramola, M. O. (2020). CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. In *Advances in Carbon Capture: Methods, Technologies and Applications* (pp. 3–28). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819657-1.00001-3>
- Yoshimoto, M., & Walde, P. (2018). Immobilized carbonic anhydrase: preparation, characteristics and biotechnological applications. In *World Journal of Microbiology and Biotechnology* (Vol. 34, Issue 10). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s11274-018-2536-2>
- Yu, X., Catanescu, C. O., Bird, R. E., Satagopan, S., Baum, Z. J., Lotti Diaz, L. M., & Zhou, Q. A. (2023). Trends in Research and Development for CO₂ Capture and Sequestration. In *ACS Omega* (Vol. 8, Issue 13, pp. 11643–11664). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05070>