



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Θερμοηλεκτρικοί σταθμοί: συλλογή,
αποθήκευση και αξιοποίηση των
εκπομπών του CO₂

ΛΥΚΟΥΡΟΠΟΥΛΟΣ ΓΕΩΓΙΟΣ

51204450

Εισηγητής

Σακελλαρίου Ευάγγελος

Οκτώβριος 2022, Αθήνα



UNIVERSITY OF WEST ATTICA
SCHOOL OF ENGINEERS
DEPARTMENT OF MECHANICAL
ENGINEERS

Thermal power stations: collection,
storage and capitalize on CO₂
emissions

LYKOYROPOULOS GEORGIOS

51204450

Supervisor

Sakellariou Evangelos

October 2022, Athens

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Αιμιλία Κονδύλη	
Καβαδίας Κοσμάς	
Σακελλαρίου Ευάγγελος	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο υπογράφων Λυκουρόπουλος Γεώργιος του Ιωάννη, με αριθμό μητρώου 51204450 φοιτητής του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών της Σχολής Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του διπλώματός μου».

Ημερομηνία 17/08/2022

Ο Δηλών
ΛΥΚΟΥΡΟΠΟΥΛΟΣ
ΓΕΩΡΓΙΟΣ

Ευχαριστίες:

Για την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω καθηγητή μου Ευάγγελο Σακελλαρίου, ο οποίος με στήριξε και με καθοδήγησε για την ορθή ολοκλήρωση της εργασίας και την οικογένεια μου η οποία με στήριξε όλα τα αυτά τα χρόνια σπουδών.

Περίληψη

Στην διπλωματική εργασία επιχειρείται αναφορά στον <<κύκλο του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂)>>. Πιο συγκεκριμένα η εργασία έχει ως στόχο την αναφορά και ανάλυση των διαδικασιών που απαιτούνται για την συλλογή, αποθήκευση και αξιοποίηση του αέριου τύπου CO₂, το οποίο υποστηρίζεται ευρέως ότι είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επίσης η παρούσα εργασία δίνει έμφαση στην παραγωγή CO₂ που προέρχεται κατά τις διεργασίες παραγωγής ενέργειας. Οι διαδικασίες που απαιτούνται και αναλύονται για να πραγματοποιηθεί ο <<κύκλος>> αυτός είναι οι τεχνολογίες συλλογής και δέσμευσης του CO₂, η αποθήκευση του, ο τρόπος μεταφοράς του και μέθοδοι αξιοποίησης του. Αρχικά γίνεται αναφορά στις διάφορες πηγές εκπομπής CO₂. Στο σημείο αυτό γίνεται εκτενής ανάλυση των διαφόρων εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας και στην συμβολή τους στην επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου μέσω των εκπομπών CO₂. Στην συνέχεια γίνεται αναλυτική αναφορά στις τεχνολογίες που μπορούν να αξιοποιηθούν για την συλλογή του CO₂. Οι τεχνολογίες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες, τις τεχνολογίες συλλογής πριν την καύση, τις τεχνολογίες συλλογής μετά την καύση και τις τεχνολογίες συλλογής CO₂ απευθείας από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι τεχνολογίες αυτές αξιολογούνται με βάση την απόδοση τους, το κόστος και τον τρόπο λειτουργίας τους. Αμέσως μετά ερευνήθηκαν και αναφέρονται οι τρόποι μεταφοράς και αποθήκευσης του CO₂. Διατυπώνονται οι κατάλληλες συνθήκες που πρέπει να επικρατούν για την μεταφορά του αέριου ρύπου και τα τεχνικοοικονομικά χαρακτηριστικά των μεθόδων αυτών. Επιπλέον αναγράφονται λεπτομερώς όλοι οι μέθοδοι αποθήκευσης με τα οφέλη και τα μειονεκτήματά τους. Τέλος, γίνεται ανάπτυξη των τρόπων αξιοποίησης του CO₂. Στο κομμάτι αυτό αναφέρονται τα προϊόντα που μπορούν να παραχθούν με την κατάλληλη επεξεργασία ή εκμετάλλευση του δεσμευμένου CO₂, ενώ ακόμη αναφέρεται ποιες βιομηχανίες μπορούν να αξιοποιήσουν τα προϊόντα αυτά.

Έτσι με την ανάγνωση της παρούσας εργασίας, ο αναγνώστης αποκτά μία συνολική εικόνα της διαδικασίας συλλογής, αποθήκευσης, μεταφοράς και αξιοποίησης του αέριου ρύπου CO₂. Επιπλέον, θα μπορεί να διακρίνει την σειρά των παραπάνω διεργασιών, και θα γνωρίζει τα οφέλη και τα μειονεκτήματά της κάθε μεθόδου.

Λέξεις κλειδιά: Συλλογή CO₂, Αποθήκευση του CO₂, Αξιοποίηση του CO₂, Φαινόμενο του θερμοκηπίου

Abstract

In the following thesis, a reference to the << carbon dioxide (CO₂) cycle>> is attempted. More specifically, the work aims to report and analyze the processes required for the collection, storage and the utilization of CO₂ gas, which is claimed to be responsible for the greenhouse effect. Also, this work emphasizes on the CO₂ emissions due to energy conversion. The processes required and analyzed to carry out this <<cycle>> are CO₂ collection and capture technologies, its storage and transportation and utilization methods. Firstly, reference is made to the various sources of CO₂ emissions. At this point there is an extensive analysis of the various energy production facilities and how each one contributes to the worsening of the greenhouse effect through its CO₂ emissions. Then, there is a detailed reference to the technologies that can be used for the collection of CO₂. These technologies are distinguished into three categories: pre-combustion technologies, post-combustion technologies and CO₂ collection technologies directly from ambient air. These technologies are evaluated based on their performance cost and mode of operation. Then, the ways of transporting and storing CO₂ were investigated and reported. The appropriate conditions that must be established for the transport of the gaseous pollutant and the technical and economical characteristics of these methods are formulated. In addition, all storage methods are illustrated with detail along with their benefits and drawbacks. At the end, CO₂ utilization methods are shown developed. In this part, the products that can be produced with the appropriate processing or exploitation of the captured CO₂ are mentioned, while it is also mentioned which industries can use these products.

Thus, by reading this work, the reader gets a wide view of the process of collection, storage, transport and utilization of the gaseous pollutant CO₂. In addition, the person will be able to distinguish the order of the above processes, and the benefits and disadvantages of each method.

Keywords: CO₂ capture; CO₂ storage; Utilization of CO₂; Greenhouse effect

Πίνακας περιεχομένων	
Λίστα Ακρονυμίων.....	11
Λίστα Χημικών ενώσεων/ Στοιχείων.....	11
Μονάδες Μέτρησης	13
Λίστα Πινάκων.....	13
Λίστα Εικόνων	13
Λίστα Σχεδίων.....	14
Λίστα Διαγραμμάτων	14
Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή	16
1.1 Ατμόσφαιρα και σύσταση της	16
1.2 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου ρόλος του CO ₂ στην ατμόσφαιρα	16
1.3 Στρατηγική αντιμετώπισης του φαινομένου του θερμοκηπίου	17
1.4 Βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας και εκπομπή CO ₂	17
1.5 Ερευνητικοί στόχοι.....	18
1.6 Σύνοψη Κεφαλαίων.....	19
Κεφάλαιο 2 : Μεθοδολογία	20
Κεφάλαιο 3 : Πολιτικές και μέτρα αντιμετώπισης του φαινομένου	21
3.1 Σχέδια αντιμετώπισης.....	21
3.2 Παγκόσμια πολιτική – Συνθήκη του Παρισίου	21
3.3 Ευρωπαϊκός σχεδιασμός εμπορίας δικαιωμάτων εκπομπών CO ₂	21
3.4 Εθνικό σχέδιο αντιμετώπισης του φαινομένου.....	23
Κεφάλαιο 4 : Εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας και CO₂.....	24
4.1 Ποιες είναι οι θερμοηλεκτρικές εγκαταστάσεις που εκπέμπουν CO ₂	24
4.2 Ανανεώσιμες πηγές για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.....	24
4.3 Θερμικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με χρήση άνθρακα.....	25
4.4 Θερμικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με χρήση φυσικού αερίου	25
4.5 Θερμικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με χρήση πετρελαίου.....	26
4.6 Πυρηνικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας	26
4.7 Θερμικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με χρήση υδρογόνου H ₂	27
Κεφάλαιο 5 : Τεχνολογίες δέσμευσης του CO₂ προ-καύσης	29
5.1 Συλλογή του CO ₂ με προ-καύσης τεχνολογίες.....	29
5.2 Τεχνολογίες δέσμευσης CO ₂ προ-καύσης	29
5.2.1 Κρυογενής διαχωρισμός O ₂	30
5.2.2 Διαχωρισμός O ₂ με προσρόφηση	30
5.2.3 Διαχωρισμός O ₂ με χρήση μεμβρανών.....	30
5.2.4 Καύση με καθαρό οξυγόνο	31

5.2.5 Μηχανή χημικής καύσης.....	32
5.2.6 Ολοκληρωμένος κύκλος αεριοποίησης.....	33
5.2.7 Ολοκληρωμένος κύκλος αεριοποίησης σε κυψέλες καυσίμου	35
5.3 Συμπεράσματα	35
Κεφάλαιο 6 : Τεχνολογίες δέσμευσης μετά-καύσης	37
6.1 Συλλογή CO ₂ με μετά καύσης τεχνολογίες	37
6.2 Συλλογή του CO ₂ με υγρούς διαλύτες.....	37
6.2.1 Συλλογή με χημική απορρόφηση	37
6.2.2 Συλλογή CO ₂ με φυσική απορρόφηση	40
6.3 Απορρόφηση με στερεά φίλτρα.....	41
6.3.1 Συλλογή με φυσική προσρόφηση.....	42
6.3.2 Δέσμευση με χημική αντίδραση	44
6.3.3 Συλλογή με μοριακό κοσκίνισμα	45
6.4 Διαχωρισμός και συλλογή του CO ₂ με μεμβράνες	48
6.4.1 Πολυμερείς μεμβράνες	49
6.4.2 Μικροπορώδεις ανόργανες μεμβράνες.....	50
6.5 Διαχωρισμός αερίων με κρυογενής διύλιση.....	52
6.6 Συμπεράσματα	52
Κεφάλαιο 7 : Συλλογή του CO₂ απευθείας από τον ατμοσφαιρικό αέρα	53
7.1 Συλλογή από τον ατμοσφαιρικό αέρα	53
7.2 Συστήματα χρήσης υγρών διαλυμάτων	53
7.2.1 Επαφείας.....	54
7.2.2 Διαχωριστής.....	54
7.2.3 Καυστικοποιητής	54
7.2.4 Θάλαμος καύσης	55
7.2.5 Αξιολόγηση της μεθόδου	55
7.2.6 Οικονομική αξιολόγηση της μεθόδου	55
7.3 Συστήματα στερεών φίλτρων	57
7.3.1 Στάδιο προσρόφησης	57
7.3.2 Στάδιο της εκρόφησης.....	57
7.3.3 Κατανάλωση ενέργειας και εκπομπές CO ₂	58
7.3.4 Οικονομική αξιολόγηση της μεθόδου	59
7.4 Ενεργειακές Απαιτήσεις μεθόδων	60
7.5 Συμπεράσματα	61
Κεφάλαιο 8 : Αποθήκευση και μεταφορά του CO₂.....	62
8.1 Μέθοδοι αποθήκευσης του CO ₂	62

8.2 Αποθήκευση του CO ₂ στο υπέδαφος.....	62
8.3 Αποθήκευση του CO ₂ στην θάλασσα.....	65
8.4 Κίνδυνοι και εμπόδια της αποθήκευσης του CO ₂	65
8.5 Μέθοδοι μεταφοράς του CO ₂	67
Κεφάλαιο 9 : Αξιοποίηση του CO ₂	70
9.1 Εκμετάλλευση του CO ₂	70
9.2 Διάφορες αξιοποιήσεις του CO ₂	70
9.3 Ανάκτηση πετρελαίου από ταμιευτήρες.....	70
9.4 Παραγωγή χημικών προϊόντων	71
9.5 Παραγωγή ενεργειακών προϊόντων.....	71
9.6 Βιολογική μετατροπή	72
Κεφάλαιο 10 : Συμπεράσματα.....	72

Λίστα Ακρονυμιών

CCUS	Carbon Capture Utilization and Storage Συλλογή Αποθήκευση και Αξιοποίηση του CO ₂
NDCs	Εθνικά Καθορισμένες Συνεισφορές Nationally Determined Contributions
LT-LEDS	Μακροπρόθεσμο Εθνικό Σχέδιο Χαμηλών Εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου Long Term - Low Emissions Development Strategies
Σ.Ε.Δ.Ε.	Σχέδιο Εμπορίας Δικαιωμάτων Εκπομπών
M.A.M.E.	Μηχανισμός Αγοράς και Μητρώο Εκπομπών
Ε.ΣΥ.Δ	Εθνικό Σύστημα Διαπίστευσης
Α.Π.Ε	Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας
PSA	Pressure Swing Adsorption Προσρόφηση με εναλλαγή πίεσης
TSA	Temperature Swing Adsorption Προσρόφηση με εναλλαγή θερμοκρασίας
Α/Γ	Ανεμογεννήτριες
Φ/Β	Φωτοβολταϊκά
Υ/Η	Υδροηλεκτρικοί σταθμοί

Λίστα Χημικών ενώσεων/ Στοιχείων

CO ₂	Διοξείδιο του άνθρακα
N	Άζωτο
O ₂	Οξυγόνο
Ar	Αργό
CO	Μονοξείδιο του άνθρακα
Ne	Νέον
He	Ήλιο
CH ₄	Μεθάνιο
Kr	Κρύπτο
H	Υδρογόνο
O	Μονοατομικό οξυγόνο
C	Άνθρακας
CaSiO ₃	Βολλοστονίτης
CaCO ₃	Ανθρακικό ασβέστιο
Mg ₂ SiO ₄	Ολιβίνη
MgCO ₃	Ανθρακικό μαγνήσιο
SiO ₂	Διοξείδιο του Θείου
CaMgSi ₂ O ₆	Πυρόξενα
CaMg(CO ₃) ₂	Δολομίτης
Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Σερμπεντίνες
H ₂ O	Νερό
Mg(OH) ₂	Βρουκίτης
H ₂ CO ₃	Ανθρακικό οξύ

H ⁺	Ιόν υδρογόνου
HCO ₃ ⁻	Διτανθρακικά ιόντα
NH ₃	Αμμωνία
NO _x	Οξειδία του Αζώτου
SO _x	Οξειδία του Θείου
H ₂ SO ₄	Θειικό οξύ
Cu	Χαλκός
Mn	Μαγγάνειο
Ni	Νικέλιο
Ca	Ασβέστιο
Fe	Σίδηρος
Fe ₂ O	Οξείδιο του σιδήρου
SiO ₂	Οξείδιο του πυριτίου
Al ₂ O ₃	Οξείδιο του αργιλίου ή αλουμίνα
SO ₂	Διοξείδιο του Θείου
NO	Μονοξείδιο του Αζώτου
SO ₃	Τριοξείδιο του Θείου
NO ₂	Διοξείδιο του Αζώτου
NH ₄ HCO ₃	Διτανθρακικό αμμώνιο
NH ₄ NO ₃	Νιτρικό αμμώνιο
(NH ₄) ₂ SO ₄	Θειικό αμμώνιο
Li ₂ CO ₃	Ανθρακικό λίθιο
Na ₂ CO ₃	Ανθρακικό νάτριο
K ₂ CO ₃	Ανθρακικό κάλιο
TiO ₂	Διοξείδιο του τιτανίου
Li ₂ ZrO ₃	Ζιρκονικά
Li ₄ SiO ₄	Πυριτικό άλας λιθίου
ZrO ₂	Διοξείδιο του ζιρκονίου
Li ₂ SiO ₃	Μεταπυριτικό λίθιο
H ₂ S	Υδρόθειο
SiO ₄	ορθοπυριτικό
AlO ₄	Αργιλικό οξιοανιόν Αλουμινίου
Li-CHA	Χαμπαζίτης Λιθίου
Na-CHA	Χαμπαζίτης Νατρίου
K-CHA	Χαμπαζίτης Καλίου
Na-A	Ζεόλιθος Linde A Νατρίου
Mg-A	Ζεόλιθος Linde A Μαγνησίου
Ca-A	Ζεόλιθος Linde A Ασβεστίου
Li-ZK-5	Ζεόλιθος ZK-5 Λιθίου
Na-ZK-5	Ζεόλιθος ZK-5 Νατρίου
K-ZK-5	Ζεόλιθος ZK-5 Καλίου
13X	Τύπος ζεόλιθου
MOF-5	Μεταλλικό οργανικό πλαίσιο 5
MOF-177	Μεταλλικό οργανικό πλαίσιο 177
(NH ₂) ₂ CO	Ουρία
H ₂ N-COONH ₄	Καρβαμικό αμμώνιο
CH ₃ OH	Μεθανόλη

Μονάδες Μέτρησης

°C	Βαθμοί θερμοκρασίας Κέλσιους
kWh	Κιλοβατώρα
kg	Κιλά
MPa	Μονάδα μέτρησης πίεσης Mega Pascal
nm	Nanometer νανόμετρο
kPa	Μονάδα μέτρησης πίεσης Kilo Pascal
atm	Μονάδα μέτρησης της πίεσης
ppm	Parts per million Μονάδα μέτρησης μερών αέριου ρύπου μέσα σε 1 εκατομμύριο μέρη ατμοσφαιρικού αέρα
t	Τόνοι
γ	Χρόνο

Λίστα Πινάκων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1.....	16
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2.....	18
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3.....	18
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1.....	25
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2.....	25
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3.....	26
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4.....	26
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1.....	29
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1.....	38
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2.....	41
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3.....	46
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1.....	55
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2.....	56
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.3.....	58
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.4.....	58
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.5.....	59
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.6.....	60

Λίστα Εικόνων

ΕΙΚΟΝΑ 1.1.....	17
ΕΙΚΟΝΑ 4.1.....	27
ΕΙΚΟΝΑ 5.1.....	31
ΕΙΚΟΝΑ 5.2.....	33
ΕΙΚΟΝΑ 5.3.....	34
ΕΙΚΟΝΑ 5.4.....	36
ΕΙΚΟΝΑ 6.1.....	46
ΕΙΚΟΝΑ 6.2.....	48
ΕΙΚΟΝΑ 7.1.....	53
ΕΙΚΟΝΑ 7.2.....	57
ΕΙΚΟΝΑ 8.1.....	63
ΕΙΚΟΝΑ 8.2.....	63
ΕΙΚΟΝΑ 8.3.....	64
ΕΙΚΟΝΑ 8.4.....	65

Λίστα Σχεδίων

ΣΧΕΔΙΟ 2.1.	20
ΣΧΕΔΙΟ 3.1.	22
ΣΧΕΔΙΟ 4.1.	24
ΣΧΕΔΙΟ 6.1.	43
ΣΧΕΔΙΟ 7.1.	56
ΣΧΕΔΙΟ 7.2.	60

Λίστα Διαγραμμάτων

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.1.	45
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1.	62
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.1.	68

Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή

1.1 Ατμόσφαιρα και σύσταση της

Ο άνθρωπος και κάθε ζωντανός οργανισμός ζει και δραστηριοποιείται κάτω από την προστασία που παρέχει η γήινη ατμόσφαιρα. Η ατμόσφαιρα είναι το λεπτό στρώμα το οποίο αποτελείται από διάφορες χημικές ενώσεις και αέρια, και λειτουργεί ως προστασία για την Γη, αφού απορροφά τις επικίνδυνες ακτινοβολίες (ηλιακή και κοσμική). Η ατμόσφαιρα χωρίζεται στην τροπόσφαιρα, στρατόσφαιρα, μεσόσφαιρα, θερμόσφαιρα εξώσφαιρα και ιονόσφαιρα. Η σύσταση της ατμόσφαιρα στα πρώτα 100 χιλιόμετρα παραμένει σταθερή και είναι αυτή του Πίνακα 1.1. Καθένα από τα παρακάτω συστατικά της ατμόσφαιρας έχουν την δική τους σημασία για την ισορροπία και την αρμονική λειτουργία της ατμόσφαιρας και κατ' επέκταση για την ζωή εντός αυτής.

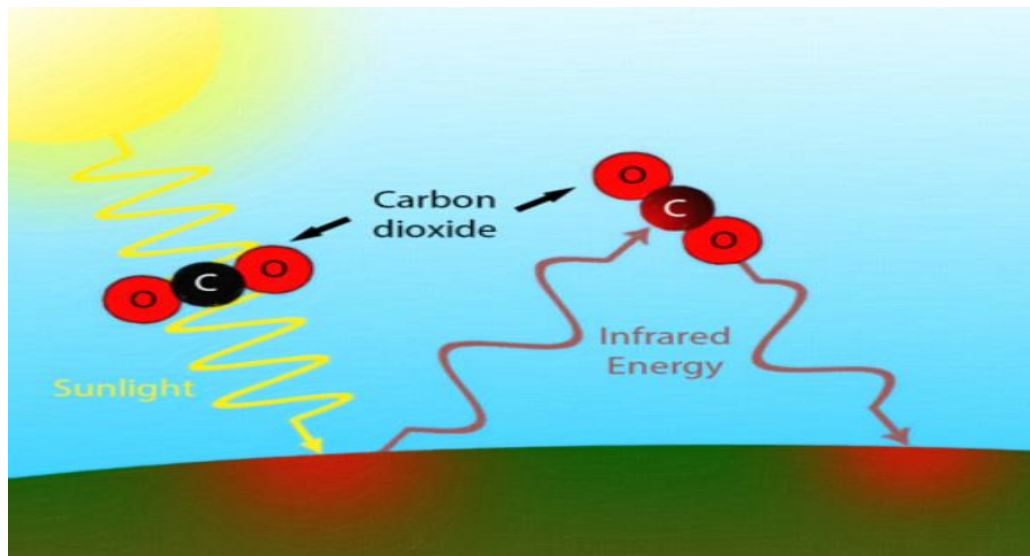
Πίνακας 1.1 : Χημική σύσταση της ατμόσφαιρας [1].

Είδος	Ποσοστό %
N	78,1
O ₂	20,93
Ar	0,93
CO ₂	0,031
Ne	0,0018
He	0,0005
CH ₄	0,0001
Kr	0,00011
CO	0,00001

1.2 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου ρόλος του CO₂ στην ατμόσφαιρα

Επίδραση του θερμοκηπίου ονομάζεται η φυσική μέθοδος θέρμανσης της επιφάνειας της Γης εξαιτίας της παρουσίας αερίων όπως το CO₂, το μεθάνιο (CH₄), τα οξείδια του αζώτου (NO_x) και τους υδρατμούς. Τα μόρια αυτά των αερίων έχουν την ικανότητα να εγκλωβίζουν ηλιακή ακτινοβολία η οποία είναι υπεύθυνη για την θέρμανση του πλανήτη μας και την διατήρηση της θερμοκρασίας στους 15 °C κατά μέσο όρο. Ειδικότερα, έρευνες έχουν δείξει πως το CO₂ εγκλωβίζει την περισσότερη ηλιακή ακτινοβολία άρα και θερμότητα, αφού με την ολική αφαίρεση του η θερμοκρασία του πλανήτη θα μειωνόταν κατά 33°C. Η αύξηση των αερίων αυτών στην ατμόσφαιρα έχει ως συνέπεια την αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια της Γης και κατ' επέκταση η δημιουργία του φαινομένου του θερμοκηπίου που είναι υπεύθυνο για την κλιματική αλλαγή [2].

Πιστεύεται πως το φαινόμενο του θερμοκηπίου οφείλεται στην αυξημένη παρουσία του CO₂ στον ατμοσφαιρικό αέρα και στην ικανότητα του να εγκλωβίζεται παραπάνω ηλιακή ακτινοβολία. Ακόμα, το CO₂ έχει περισσότερες πηγές εκπομπής όπως είναι η αναπνοή όλων των ζωντανών οργανισμών, η αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων στο υπέδαφος, η καύση ορυκτών καυσίμων (όπως το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και ο λιγνίτης), οι πυρκαγιές και τέλος οι φυσικοί παράγοντες όπως είναι οι εκρήξεις ηφαιστειών, κάτι που οδηγεί στην συνεχή αύξηση της ποσότητας του στον ατμοσφαιρικό αέρα [3].



Εικόνα 1.1 Εγκλωβισμός υπέρυθρης ακτινοβολίας από το CO₂ και υπερθέρμανση της επιφάνειας της Γης.

1.3 Στρατηγική αντιμετώπισης του φαινομένου του θερμοκηπίου

Η παγκόσμια επιστημονική και πολιτική κοινότητα παρατηρώντας την εξέλιξη και την επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου αποφάσισαν να ληφθούν μέτρα και νόμοι που έχουν ως στόχο την μείωση των εκπομπών αερίου του θερμοκηπίου αλλά κυρίως του CO₂. Επιπλέον αποφάσισαν από κοινού και σε συνεργασία, στην ανάπτυξη νέων περιβαλλοντικά υγιεινών τεχνολογιών δέσμευσης του CO₂ από τις διεργασίες παραγωγής ενέργειας, αλλά και από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Με την ανάπτυξη των τεχνολογιών αυτών θα επιτευχθεί πιο καθαρός αέρας και θα διασφαλιστεί η θερμοκρασιακή ισορροπία στην ατμόσφαιρα.

Οι ποσότητες από αυτόν τον αέριο ρύπο που παράγονται στις βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας είναι πολύ μεγάλες, και αφού οι υπό ανάπτυξη τεχνολογίες στοχεύουν στην δέσμευση και όχι στην εξάλειψή τους, μας οδήγησε στην εύρεση μεθόδων αποθήκευσης του στο υπέδαφος και υποθαλάσσια και σε εύρεση τρόπων μεταφοράς από τις εγκαταστάσεις δέσμευσης στις εγκαταστάσεις αποθήκευσης του. Οι τρόποι αποθήκευσης τόσο στο υπέδαφος όσο και υποθαλάσσια πέρα από τους περιβαλλοντικούς κινδύνους που έχουν έχουν και ως εμπόδιο την μεγάλη χρονικά διάρκεια απανθράκωση του CO₂. Το εμπόδιο αυτό καθώς και οι μείωση των ενεργειακών πόρων επέβαλλε την ανάπτυξη τεχνολογιών και εύρεση τρόπων μετατροπής του αερίου ρύπου αυτού σε χρήσιμα προϊόντα. Η βασικότερη αξιοποίηση του αερίου ρύπου είναι η μετατροπή του σε ενεργειακά προϊόντα τα οποία θα μας εξασφαλίσουν ενεργειακή επάρκεια για πολλά χρόνια. Ωστόσο η εκμετάλλευση του CO₂ μπορεί να γίνει και από άλλους βιομηχανικούς κλάδους, όπως φαρμακοβιομηχανία και βιομηχανία ποτών και τροφίμων.

Ενότητες

1.4 Βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας και εκπομπή CO₂

Η χρήση συμβατικών καυσίμων για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή αέριων ρύπων. Οι κυριότεροι ρύποι που εκπέμπονται από την χρήση συμβατικών πηγών ενέργειας είναι το CO₂, τα οξείδια του θείου SO_x, τα οξείδια του αζώτου NO_x και το μεθάνιο CH₄. Η αύξηση των ποσοτήτων του CO₂ στην ατμόσφαιρα όπως αναφέρθηκε και παραπάνω θεωρείται από πολλούς υπεύθυνο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου και κατ' επέκταση την κλιματική αλλαγή. Είναι γεγονός ότι οι βιομηχανίες

κάνουν χρήση συμβατικών καυσίμων για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών τους και εκπέμπουν με αυτόν τον τρόπο CO₂ επιβαρύνοντας την γήινη ατμόσφαιρα. Στον Πίνακα 1.2 γίνεται αναφορά στα ποσοστά εκπομπών CO₂ που προκαλούν οι 5 πιο ρυπογόνες βιομηχανίες.

Πίνακας 1.2 Ποσοστά εκπομπής CO₂ των 5 πιο ρυπογόνων βιομηχανιών πιο αντιστοιχούν στις ετήσιες εκπομπές [4].

Είδος Βιομηχανίας	Ποσοστό εκπομπής CO ₂
Εγκαταστάσεις Παραγωγής Ενέργειας	30%
Μέσα Μεταφοράς	20%
Γεωργική Βιομηχανία	15%
Βιομηχανία Μόδας	10%
Βιομηχανία Τροφίμων	<10%

Οι εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας είναι η πιο ρυπογόνα βιομηχανία με ποσοστό 30% της ετήσιας παραγωγής CO₂. Η χρήση τέτοιων εγκαταστάσεων γίνεται από όλες τις χώρες για την κάλυψη των εθνικών τους αναγκών. Στον Πίνακα 1.3 αναγράφονται οι πιο ρυπογόνες χώρες. Παρατηρείται ότι οι 5 πρώτες χώρες είναι αυτές που έχουν τους μεγαλύτερους πληθυσμούς στον πλανήτη. Οι ανεπτυγμένες χώρες όπως είναι η Ιαπωνία, οι Η.Π.Α και η Ρωσία μειώνουν κάθε χρόνο τους ρύπους τους σε αντίθεση με τις αναπτυσσόμενες χώρες όπως η Ινδία και η Κίνα οι οποίες τις αυξάνουν [5].

Πίνακας 1.3 Οι 5 πιο ρυπογόνες χώρες από την χρήση Εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας [6].

Χώρα	Ποσοστό εκπομπών
Κίνα	30%
Η.Π.Α	14,02%
Ινδία	7,09%
Ρωσία	4,65%
Ιαπωνία	3,47%

1.5 Ερευνητικοί στόχοι

Από τα παραπάνω εύλογα μπορεί να αναρωτηθεί κανείς, ποιες είναι οι υπάρχουσες τεχνολογίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την δέσμευση του CO₂ στην βιομηχανία παραγωγής ενέργειας; Επίσης, με ποιες μεθόδους μπορεί το δεσμευμένο CO₂ να μεταφερθεί και αποθηκευτεί χωρίς να είναι επικίνδυνο για το περιβάλλον; Σημαντικό είναι επίσης, να διερευνήσουμε τη αξιοποίηση και την μετατροπή το CO₂ σε χρήσιμα προϊόντα ωφέλημα για τον άνθρωπο. Εν κατακλείδι, θα μπορούσαν αυτοί οι μέθοδοι συλλογής και επεξεργασίας του CO₂ να είναι οικονομικά ωφέλιμοι σε σύγκριση με τις τεχνολογίες ουδέτερων εκπομπών ρύπων για τις βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας; Στην παρούσα εργασία, προσπάθεια γίνεται να δοθούν απαντήσεις στα παραπάνω ερωτήματα, ώστε να ενημερωθούν οι αναγνώστες σχετικά με τα συστήματα επεξεργασίας CO₂ στην βιομηχανία παραγωγής ενέργειας.

1.6 Σύνοψη Κεφαλαίων

Κεφάλαιο 1^ο: Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται εισαγωγή στην εργασία θέτοντας το περιβαλλοντικό πρόβλημα του φαινομένου του θερμοκηπίου, το οποίο οφείλεται στην εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου όπως είναι το CO₂, και πως αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με την συλλογή του CO₂.

Κεφάλαιο 2^ο: Στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζετε η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε της οποίας στόχος είναι την διερεύνηση, καταγραφή και ανάλυση τις υπάρχουσες επιστημονικής βιβλιογραφίας.

Κεφάλαιο 3^ο: Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στον τρόπο λειτουργίας και τι προβλέπουν τα πολιτικά σχέδια και μέτρα για την αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Κεφάλαιο 4^ο : Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται όλες οι εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας και πως αυτές συμβάλλουν στην κλιμάκωση του φαινομένου του θερμοκηπίου ανάλογα με τις ποσότητες CO₂ που εκπέμπουν για την δημιουργία τους και κατά την παραγωγή ενέργειας.

Κεφάλαιο 5^ο : Στο πέμπτο κεφάλαιο της εργασίας γίνεται αναφορά στις τεχνολογίες δέσμευσης του CO₂ προ καύσης. Πιο συγκεκριμένα αναλύονται όλες οι διαθέσιμες μέθοδοι ο τρόπος λειτουργίας τους, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους.

Κεφάλαιο 6^ο : Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στις διαθέσιμες τεχνολογίες δέσμευσης του αέριου ρύπου μετά καύσης. Αναλύεται εκτενώς ο τρόπος λειτουργίας κάθε τεχνολογίας, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους.

Κεφάλαιο 7^ο: Στο έβδομο κεφάλαιο της εργασίας αυτής γίνεται αναλυτική αναφορά στις διαθέσιμες τεχνολογίες που μπορούν να αξιοποιηθούν για την δέσμευση του CO₂ από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Ακόμα γίνεται αναφορά στην σημαντικότητα της χρήσης τέτοιων τεχνολογιών, τον τρόπο λειτουργίας τους τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τους.

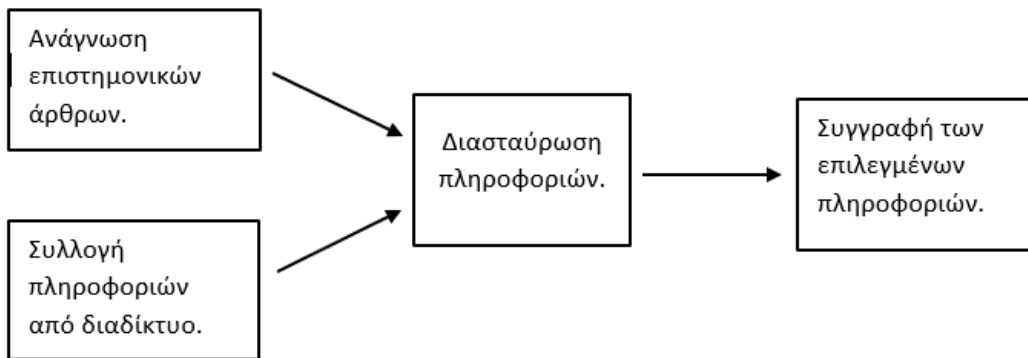
Κεφάλαιο 8^ο: Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στις μεθόδους που μπορεί το CO₂ να μεταφερθεί στους χώρους αποθήκευσης και κάτω από ποια συνθήκες. Ακόμα, αναλύονται όλες οι δυνατές μέθοδοι που μπορεί να αποθηκευτεί το CO₂ και επικινδυνότητα τους.

Κεφάλαιο 9^ο: Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση τρόπων αξιοποίησης του δεσμευμένου και αποθηκευμένου CO₂. Πιο συγκεκριμένα γίνεται ανάλυση των τρόπων μετατροπής του CO₂ σε χρήσιμα προϊόντα τόσο ενεργειακά καθώς και σε άλλες ωφέλιμες μορφές.

Κεφάλαιο 10^ο: Στο δέκατο και τελευταίο κεφάλαιο υπάρχουν τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την διπλωματική εργασία.

Κεφάλαιο 2 : Μεθοδολογία

Για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας καθώς και για την απάντηση των ανωτέρω ερωτημάτων, διερευνήθηκαν και μελετήθηκαν διάφορα επιστημονικά άρθρα σχετικά με το φαινόμενο του θερμοκηπίου και τρόπους αντιμετώπισης. Δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή σε ξενόγλωσσα άρθρα, διαδικτυακούς ιστότοπους διάφορων κυβερνητικών οργανισμών και φορέων σχετικά με τις διαθέσιμες ή υπό εξέταση τεχνολογίες συλλογής, μεταφοράς, αποθήκευσης και αξιοποίησης του CO₂. Για την εύρεση των σχετικών επιστημονικών άρθρων χρησιμοποιήθηκε κυρίως ο διαδικτυακός ιστότοπος <<Science Direct>> με διατύπωση τίτλου Carbon Capture Utilization and Storage (CCUS). Ως κριτήριο για την συλλογή και την συγγραφή πληροφοριών είναι η διασταύρωση τους σε περισσότερα από ένα άρθρα. Επιπλέον εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εργαλεία μετατροπής αξίας νομισμάτων από \$ σε € καθώς επίσης μαθηματικοί υπολογισμοί των παραγόμενων ρύπων CO₂ για κάθε kWh ενέργειας που προέκυπτε από κάθε πρωτογενούς μορφής ενέργειας.



Σχέδιο 2.1 Μέθοδος εκπόνησης και συγγραφής της εργασίας.

Κεφάλαιο 3 : Πολιτικές και μέτρα αντιμετώπισης του φαινομένου

3.1 Σχέδια αντιμετώπισης

Η συνεχή βιομηχανοποίηση των χωρών και η ανάπτυξη αυτών που προϋπήρχαν οδήγησαν σε ραγδαία αύξηση των συγκεντρώσεων του CO₂. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Η επιδείνωση αυτή και τα πιθανά αποτελέσματά της μακροχρόνια, ανησύχησαν τις πολιτικές ηγεσίες ανά τον κόσμο. Οι πολιτικές ηγεσίες κυρίως των ανεπτυγμένων χωρών οδηγήθηκαν άμεσα στην λήψη μέτρων για τον περιορισμό του φαινομένου καθώς και την αντιμετώπισή του.

3.2 Παγκόσμια πολιτική – Συνθήκη του Παρισίου

Η συμφωνία του Παρισίου είναι μία διεθνής συνθήκη που αφορά την λήψη μέτρων για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής. Η συμφωνία αυτή, η οποία αντικατέστησε το Πρωτόκολλο του Κυότο, άρχισε να εφαρμόζεται από τις 4 Νοέμβρη του 2016 με στόχο την μείωση της θερμοκρασίας του πλανήτη κατά περίπου 1,5 με 2,0 °C σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδα. Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος μέχρι τα μέσα του αιώνα που διανύουμε θα πρέπει όλες οι χώρες να μειώσουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου όπως το CO₂.

Οι χώρες κλήθηκαν να διαμορφώσουν τον εθνικό τους σχεδιασμό για την μείωση των ρύπων, έτσι ώστε να επιτευχθούν οι καθιερωμένοι στόχοι της συμφωνίας του Παρισίου. Τα εθνικά αυτά σχέδια, γνωστά και ως εθνικά καθορισμένες συνεισφορές (NDCs), έπρεπε να διαμορφωθούν και να κατατεθούν έως τα τέλη της προηγούμενης δεκαετίας. Επιπλέον οι χώρες αυτές θα έπρεπε να διαμορφώσουν έναν ακόμα σχεδιασμό που θα λειτουργούσε μακροπρόθεσμα, δηλαδή ένα εθνικό σχέδιο που θα προέβλεπε την εθνική στρατηγική για περαιτέρω μείωση των ρύπων, το σχέδιο αυτό είναι γνωστό και ως μακροπρόθεσμο σχέδιο χαμηλών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (LT-LEDs). Ακόμα, σύμφωνα με την διεθνής αυτή συνθήκη θα πρέπει να υπάρχει αλληλεγγύη και συνεργασία μεταξύ των κρατών για την επίτευξη των στόχων. Επιπλέον θα πρέπει να παρέχεται οικονομική και τεχνική υποστήριξη καθώς επίσης και τεχνογνωσία από τις πιο εύπορες και ανεπτυγμένες χώρες στις αναπτυσσόμενες ή υποανάπτυχτες. Τέλος, η συμφωνία του Παρισίου μέχρι τώρα έχει επιτύχει την εύρεση πολλαπλών λύσεων για χαμηλές εκπομπές CO₂. Οι λύσεις αυτές έχουν αρχίσει και βρίσκουν πεδία εφαρμογής κυρίως στον τομέα της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και τον τομέα των μεταφορών[7].

3.3 Ευρωπαϊκός σχεδιασμός εμπορίας δικαιωμάτων εκπομπών CO₂

Η Πράσινη συμφωνία θεσπίστηκε από τη Ευρωπαϊκή Ένωση και έχει ως στόχο την ευημερία, την καλή και υγιεινή ζωή των ανθρώπων που την απαρτίζουν. Η πράσινη συμφωνία έχει μεταξύ άλλων ως στόχο να αντιμετωπιστεί η κλιματική αλλαγή, να περιοριστεί ή και να εξαλειφθεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου, να έχουμε καθαρό αέρα και περιβάλλον όπως και οι υγιείς βιομηχανικές δραστηριότητες με μηδενικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο [8]. Η Ευρωπαϊκή Ένωση για να επιτύχει τα παραπάνω καθιέρωσε ένα σχέδιο στρατηγική μείωσης των εκπομπών του CO₂ σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990. Το σχέδιο αυτό εφαρμόζεται σε φάσεις, οι οποίες είναι:

A) Φάση 1: από το 2005 έως το 2007

B) Φάση 2: από το 2008 έως το 2012

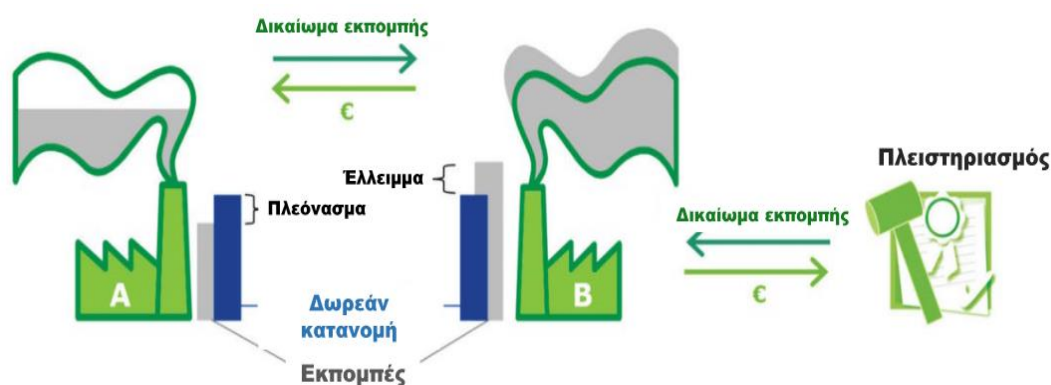
Γ) Φάση 3: από το 2013 έως το 2020

Δ) Φάση 4: από το 2021 έως το 2030

Ε) Φάση 5: από το 2030 έως το 2050

Αυτήν την στιγμή διανύουμε την 4^η φάση του σχεδίου, η οποία ξεκίνησε το 2021 και τελειώνει το 2030, οπότε θα ξεκινήσει και η 5^η φάση του σχεδιασμού. Ως αρχικός στόχος για την τρέχον φάση, καθιερώθηκε η μείωση των εκπομπών κατά 40% τουλάχιστον έως το 2030 σε σχέση με τα επίπεδα του 1990. Ωστόσο στις αρχές της φάσης η Ευρωπαϊκή Ένωση όρισε έναν πιο φιλόδοξο στόχο, η μείωση των εκπομπών CO₂ να αγγίξει τουλάχιστον το 50% σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990.

Για να επιτύχει τους στόχους της εκάστοτε φάσης, η Ευρωπαϊκή Ένωση θέσπισε μία καινοτόμο στρατηγική, αυτή του Σ.Ε.Δ.Ε. Το Σ.Ε.Δ.Ε λειτουργεί ως πρόγραμμα <<ανώτατων ορίων εκπομπής και εμπορίας δικαιωμάτων>>. Η νομοθεσία ορίζει το ανώτατο όριο εκπομπής ρύπων για κάθε επιχείρηση/βιομηχανία δίνοντας της δικαιώματα εκπομπής. Οι επιχειρήσεις και οι βιομηχανίες χρειάζονται ένα δικαίωμα για κάθε τόνο ισοδύναμο CO₂. Τα δικαιώματα εκπομπών τα αποκτούν είτε μέσω πλειστηριασμών είτε δωρεάν. Επιπλέον, οι βιομηχανίες μπορούν να αγοράζουν και δικαιώματα η μία από την άλλη, όταν η μία εκ των δύο έχει πλεόνασμα δικαιωμάτων σε σχέση με τις εκπομπές ρύπων που δικαιούται και η δεύτερη έχει έλλειμα. Αν η βιομηχανία δεν θέλει να πουλήσει τα επιπλέον δικαιώματα της μπορεί να τα κρατήσει και τα χρησιμοποιήσει το επόμενο έτος είτε επειδή είχε περισσότερες εκπομπές από το επιτρεπτό είτε γιατί θέλει να εκπέμψει παραπάνω. Ο τρόπος λειτουργίας του Σ.Ε.Δ.Ε. φαίνεται στο παρακάτω γράφημα.



Σχέδιο 3.1 Τρόπος λειτουργίας του Σ.Ε.Δ.Ε. [9].

Στο **Error! Reference source not found.** μπορούμε να δούμε δύο ξεχωριστές βιομηχανικές μονάδες όπου η κάθε μία έχει όριο εκπομπής ρύπων (δωρεάν κατανομή δικαιωμάτων εκπομπής). Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε η βιομηχανία A έχει εκπέμψει λιγότερους ρύπους από την ποσότητα που της επιτρεπόταν από την δωρεάν κατανομή (πλεόνασμα). Αντιθέτως η βιομηχανία B έχει εκπέμψει ποσότητα μεγαλύτερη από αυτήν που της επιτρεπόταν (έλλειμα). Η βιομηχανία B για να καλύψει το έλλειμα καλείται να αγοράσει επιπλέον δικαιώματα μέσω πλειστηριασμών ή να αγοράσει δικαιώματα εκπομπών οι οποίες έχουν πλεόνασμα, όπως η βιομηχανία A στο Σχέδιο 3.1. Η βιομηχανία B θα μπορούσε να καλύψει το έλλειμα με κάποιο πλεόνασμα που είχε σε προηγούμενο έτος. Η μη κάλυψη του ελλείματος έχει ως συνέπεια την επιβολή προστίμου στην βιομηχανία αυτή.

Το σύνολο των δικαιωμάτων με τα οποία ξεκίνησε η φάση 4 είναι 1.571.583.007 και κατά την διάρκεια της φάσης 4 κάθε χρόνο τα δικαιώματα θα μειώνονται κατά 2.2% (στην φάση 3 μειωνόντουσαν 1.74% κάθε έτος), δηλαδή θα παρουσιάζεται μείωση 43.003.515 δικαιωμάτων τον χρόνο μέχρι το 2030. Ακόμα στην φάση 4 από το επιτρεπόμενο όριο εκπομπής ρύπων το 57% θα δίνεται μέσω πλειστηριασμών ενώ το υπόλοιπο 43% θα δίνεται δωρεάν[10]. Το κόστος αγοράς δικαιωμάτων ρύπων μεταβάλλεται συνεχώς καθώς εξαρτάται και από την οικονομία. Για τις αρχές του 2022 (21/01/2022) η τιμή κάθε δικαιώματος ανερχόταν στα 84.47€/ton [11].

Το Σ.Ε.Δ.Ε το οποίο άρχισε να εφαρμόζει η Ευρωπαϊκή Ένωση το 2005 καλύπτει περίπου το 50% εκπομπών της Ευρωπαϊκής Ένωσης, και το 75% της διεθνούς αγοράς του άνθρακα. Χαρακτηριστικό της επιτυχίας του σχεδίου, είναι το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον από άλλες χώρες εκτός από την Ευρωπαϊκή Ένωση για ένταξη στο Σ.Ε.Δ.Ε [10].

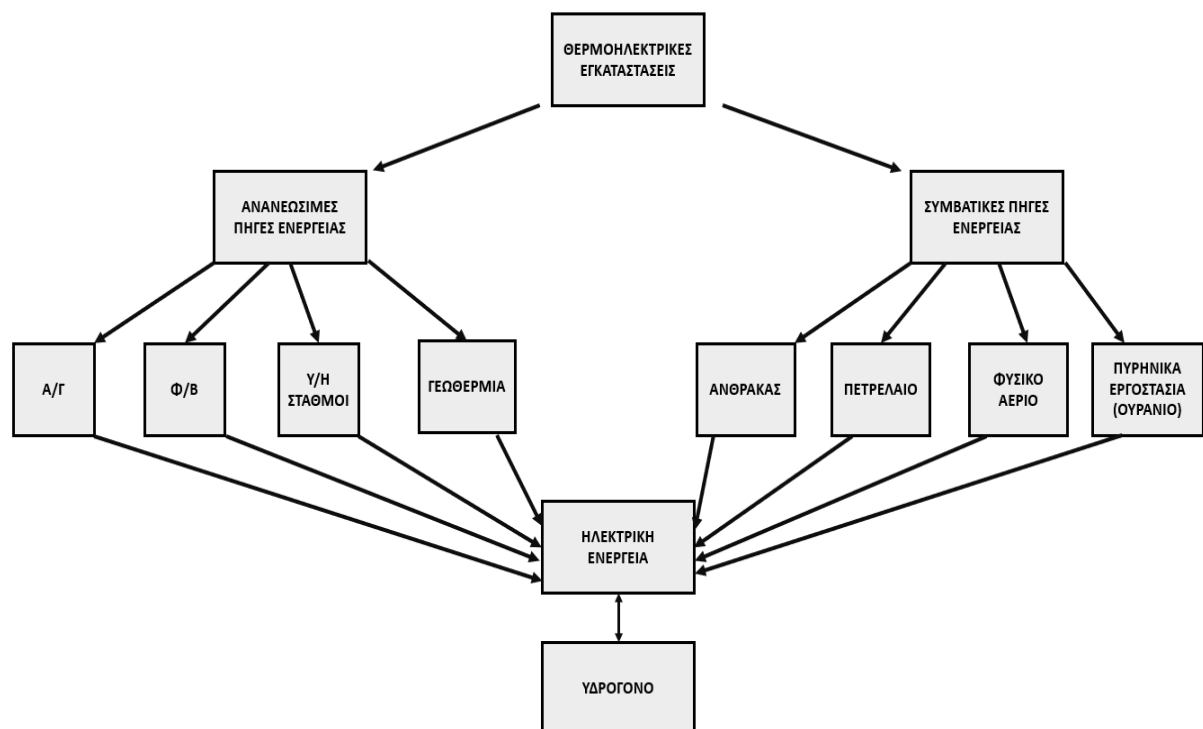
3.4 Εθνικό σχέδιο αντιμετώπισης του φαινομένου

Η Ελλάδα ως κράτος μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης έχει ενταχθεί στο Σ.Ε.Δ.Ε. Ο εθνικός προγραμματισμός για την υλοποίηση της 4^{ης} φάσης του Σ.Ε.Δ.Ε. μεταξύ άλλων προβλέπει, πως μέχρι και τις 2 πρώτες βδομάδες του Φεβρουαρίου θα πρέπει να έχουν υποβληθεί όλες οι προβλεπόμενες εκθέσεις για τους νεοεισαχθέντες στο σχέδιο, οι αλλαγές στις ποσότητες κατανομής, καθώς επίσης και οι παύσεις για την τρέχουσα φάση. Ακόμα, η κάθε βιομηχανία θα πρέπει να έχει υποβάλει μέχρι το τέλος Μαρτίου στον Μ.Α.Μ.Ε. τις ποσότητες εκπομπών για το προηγούμενο έτος της φάσης που διανύουμε. Η υποβληθείσα αυτή έκθεση θα πρέπει να συνοδεύεται από την επιβεβαίωση την οποία παρέχει ο διορισμένος από το Ε.ΣΥ.Δ. , διαπιστευτής. Επιπλέον, προβλέπεται ότι μέχρι τέλος του Απρίλη οι βιομηχανίες θα πρέπει να παρέχουν δικαιώματα εκπομπών ίσα με τις ποσότητες εκπομπών τους, διαφορετικά προβλέπεται χρηματικό πρόστιμο. Οι βιομηχανίες δεν πρέπει να παραλείπουν να ενημερώνουν τις αρμόδιες αρχές για πιθανές αλλαγές, καθώς επίσης πρέπει να παρέχουν έκθεση βελτίωσης, ενώ και κάθε έντυπο που χρήζει υποβολής πρέπει να παραδίδεται και σε ηλεκτρονική μορφή. Στην φάση 4 προβλέπεται ότι τα δικαιώματα που θα παρέχονται για πλειστηριασμό είναι 57% και επιπλέον οι βιομηχανίες οι οποίες παρουσιάζουν αυξημένες εκπομπές και οφείλονται σε κάποιον εξωγενή από την βιομηχανία παράγοντα, θα τους παρέχεται δωρεάν κατανομή 30%, για την οποία προβλέπεται μείωση από το 2026. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί πως για τους νεοεισαχθέντες στο σχέδιο θα παρέχονται δικαιώματα που δεν χρησιμοποιήθηκαν από την προηγούμενη φάση και επιπλέον 200 εκατομμύρια δικαιώματα από το αποθεματικό της φάσης 4 τα οποία όμως πρέπει να επιστραφούν ως το τέλος της τρέχουσας φάσης [12].

Κεφάλαιο 4 : Εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας και CO₂

4.1 Ποιες είναι οι θερμοηλεκτρικές εγκαταστάσεις που εκπέμπουν CO₂

Οι συνεχής βιομηχανική και τεχνολογική εξέλιξη καθώς και η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού οδήγησαν στην εύρεση και δημιουργία εγκαταστάσεων, υπεύθυνες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών. Οι θερμοηλεκτρικές εγκαταστάσεις με την εξέλιξη των μεθόδων παραγωγής ενέργειας και εκμεταλλεόμενοι πολλούς και διάφορους πόρους διακρίθηκαν σε εγκαταστάσεις συμβατικών πηγών ενέργειας και ανανεώσιμων πηγών. Παρακάτω παρουσιάζονται οι θερμικές εγκαταστάσεις.



Σχέδιο 4.1 Θερμοηλεκτρικές εγκαταστάσεις για την παραγωγή ενέργειας [13].

4.2 Ανανεώσιμες πηγές για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

Οι ανανεώσιμες πηγές συμπεριλαμβάνονται και αυτές στις θερμοηλεκτρικές εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Διακρίνονται ανάλογα με την ανανεώσιμη πηγή που χρησιμοποιούν στα αιολικά πάρκα με χρήση ανεμογεννητριών, στα ηλιακά πάρκα όπου γίνεται χρήση φωτοβολταϊκών συστημάτων για την παραγωγή ενέργειας από τον ήλιο, τους υδροηλεκτρικούς σταθμούς στους οποίους εκμεταλλεόμαστε την ορμή των υδάτων από λίμνες με χρήση φραγμάτων για την παραγωγή ενέργειας, και τέλος τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς που αξιοποιούν την γεωθερμία για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αν και οι παραπάνω μέθοδοι είναι περιβαλλοντικά υγιείς ως προς την παραγωγή ενέργειας, δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι θα μας απαλλάξουν πλήρως από τις εκπομπές CO₂. Η παραγωγή αυτών των συστημάτων και οι δημιουργία τέτοιων εγκαταστάσεων παράγουν μεγάλες

ποσότητες εκπομπών CO₂, και δεδομένου ότι η ενεργειακές απαιτήσεις και ο πληθυσμός αυξάνεται συνεχώς, η δημιουργία επιπλέον τέτοιων εγκαταστάσεων είναι απαραίτητη.

4.3 Θερμικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με χρήση άνθρακα

Οι θερμικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με χρήση άνθρακα είναι μία μέθοδος παραγωγής ενέργειας που χρησιμοποιείται ευρέως σε όλον τον κόσμο. Ο λόγος που οι χώρες επέλεξαν και επιδιώκουν να παράγουν ενέργεια, με πρωτογενή πηγή θερμικής ενέργειας τον άνθρακα, είναι η φθηνή χρηματική αξία του ορυκτού αυτού καυσίμου και μεγάλα αποθέματα που υπάρχουν. Έχει υπολογιστεί ότι παράγονται περίπου 2 kWh/ kg C [14] και αντίστοιχα 1,001kg CO₂/kWh[15]. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι 10 χώρες με τις περισσότερες εγκαταστάσεις αξιοποίησης C για την παραγωγή ενέργειας.

Πίνακας 4.1 Καταγραφή των χωρών με τους περισσότερους ΑΗΣ με καύσιμο άνθρακα [16].

Χώρες	Αριθμός εγκαταστάσεων
Κίνα	1110
Ινδία	285
ΗΠΑ	240
Ιαπωνία	91
Ινδονησία	84
Ρωσία	72
Γερμανία	63
Πολωνία	44
Τουρκία	34
Βιετνάμ	26

Στην χώρα μας υπάρχουν 15 ΑΗΣ με χρήση καυσίμου C. Όλες οι χώρες σταδιακά αποσύρουν και κλείνουν τις εγκαταστάσεις αυτές στα πλαίσια την απανθρακοποίησης του πλανήτη για την προστασία του περιβάλλοντος, την αποφυγή της κλιματικής αλλαγής και την μείωση των αέριων ρύπων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου όπως το CO₂. Από τους ΑΗΣ αυτούς σταθμούς έχει προκύψει ότι παράγονται περίπου 11Gt/y CO₂ η οποία ποσότητα αντιστοιχεί περίπου στο 30% των παγκόσμιων εκπομπών σε CO₂[17].

4.4 Θερμικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με χρήση φυσικού αερίου

Το φυσικό αέριο άρχισε να χρησιμοποιείται με διάφορους τρόπους στην καθημερινή μας ζωή τις τελευταίες δεκαετίες, όπως για την μετακίνηση και την θέρμανση των κτηρίων. Μία επιπλέον χρήση του φυσικού αερίου είναι και αξιοποίηση του ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ο κύριος λόγος της εκτεταμένης αυτής χρήσης του σε παγκόσμιο επίπεδο είναι οι λιγότερες εκπομπές CO₂ σε σύγκριση με άλλα καύσιμα όπως είναι ο άνθρακας. Επιπλέον, παράγεται περισσότερη ενέργεια ανά κιλό αερίου καυσίμου η οποία υπολογίζεται περί τις 17 kWh/kg φυσικού αερίου[18]. Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφονται οι πρώτες 5 χώρες με τις περισσότερες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με χρήση φυσικού αερίου.

Πίνακας 4.2 Οι 5 πρώτες χώρες με τις περισσότερες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας από φυσικό αέριο [19].

Χώρες	Αριθμός εγκαταστάσεων
ΗΠΑ	1383
Ρωσία	82
Καναδάς	79
Ινδία	75

Ιταλία	66
---------------	-----------

Στην Ελλάδα υπάρχουν προς το παρόν 14 μονάδες παραγωγής ενέργειας με χρήση φυσικού αερίου. Δεν προβλέπεται η απεγκατάσταση τέτοιων μονάδων παραγωγής ενέργειας αφού θεωρούνται περιβαλλοντικά υγιείς μονάδες. Υπολογίζεται ότι παράγεται 0,185 kg CO₂ / kWh ηλεκτρικής ενέργειας[20].

4.5 Θερμικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με χρήση πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο είναι η κύρια πηγή ενεργειακών προϊόντων και καυσίμων για περισσότερο από έναν αιώνα. Η εκμετάλλευση του και αξιοποίηση του αργού πετρελαίου για παραγωγή πολλών και διάφορων καυσίμων και προϊόντων μας περιορίζει στην εκμετάλλευση του για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Επιπλέον δεν θεωρείται περιβαλλοντικό καύσιμο και δεν προτιμάτε. Υπολογίζεται ότι εκπέμπεται περί τα 2,71 kg CO₂/ kg αργού πετρελαίου, και 0,24 kg CO₂ /kWh[20]. Ακολουθεί σχετικός πίνακας με τις 5 πρώτες χώρες σε μονάδες παραγωγής ενέργειας με χρήση πετρελαίου.

Πίνακας 4.3 Οι 5 πρώτες χώρες με τις περισσότερες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με χρήση πετρελαίου [21].

Χώρες	Αριθμός εγκαταστάσεων
ΗΠΑ	742
Ιαπωνία	32
Μεξικό	23
Αίγυπτος	20
Πακιστάν	13

4.6 Πυρηνικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας

Η πυρηνική ενέργεια άρχισε να αξιοποιείται μετά το τέλος του Β' παγκοσμίου πολέμου. Κατά την πυρηνική σχάση και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από αυτήν δεν παράγεται ποσότητα CO₂. Ωστόσο η πυρηνική ενέργεια δεν μπορεί να θεωρηθεί και αυτή τελείως περιβαλλοντικά υγιής μέθοδος παραγωγής ενέργειας. Αυτό γιατί έχουμε παρασιτικές εκπομπές αέριων ρύπων όπως είναι το CO₂, από τις διαδικασίες εξόρυξης του ορυκτού Ουρανίου και από την ενέργεια που απαιτείται για την δημιουργία τέτοιων εγκαταστάσεων, οι οποίες έχουν μικρή διάρκεια ζωής και απαιτείται δημιουργία νέων εγκαταστάσεων[22]. Υπάρχουν πολλές χώρες οι οποίες εκμεταλλεύτηκαν την πυρηνική ενέργεια για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι 5 πρώτες χώρες σε αριθμό εγκαταστάσεων αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.4 Οι 5 πρώτες χώρες με τους περισσότερους πυρηνικούς αντιδραστήρες [23].

Χώρες	Πυρηνικοί Αντιδραστήρες
ΗΠΑ	96
Κίνα	50 (150 υπό κατασκευή)
Γαλλία	58
Ρωσία	39
Νότιο Κορέα	24

Η πυρηνική ενέργεια και εγκαταστάσεις αν και είναι αρκετά πρόσφατη αποφεύγεται να χρησιμοποιείται από πολλές χώρες υπό τον φόβο πυρηνικών ατυχημάτων. Μερικές χώρες όπως η Γαλλία καλύπτουν μεγάλο μέρος των ενεργειακών αναγκών τους από τις πυρηνικές τους εγκαταστάσεις[23].

4.7 Θερμικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με χρήση υδρογόνου H_2

Η χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο είναι ίσως η πιο πρόσφατη ανακάλυψη. Είναι κυρίως σε πειραματικό επίπεδο και δεν αξιοποιείται προς το παρόν. Το υδρογόνο ως καύσιμο δεν παράγει CO_2 . Ωστόσο για να παραχθεί το υδρογόνο απαιτείται να προηγηθεί και να πραγματοποιηθεί ηλεκτρόλυση, το φαινόμενο δηλαδή κατά το οποίο εκμεταλλευόμαστε τον ηλεκτρισμό για να κάνουμε διαχωρισμό του H_2 και του O . Η πηγή του ηλεκτρισμού είναι και αυτό που καθορίζει αν το H είναι συμβατική πηγή ενέργειας (όταν ο ηλεκτρισμός προέρχεται από συμβατικά καύσιμα) ή ανανεώσιμη πηγή ενέργειας (όταν ο ηλεκτρισμός προέρχεται από ΑΠΕ). Η ηλεκτρόλυση αυτήν την στιγμή δεν συμφέρει τις βιομηχανίες καθώς απαιτείται κατανάλωση συμβατικών καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρισμού που θα μας προσέφεραν περισσότερη ενέργεια αν αξιοποιούσαμε τους ίδιους. Ακόμα, σκοπός της εκμετάλλευσης του υδρογόνου είναι η παραγωγή ενέργειας από μία υγιή για το περιβάλλον πρωτογενή μορφή ενέργειας, κάτι το οποίο δεν μπορεί να επιτευχθεί αν ο ηλεκτρισμός που χρησιμοποιείται για την ηλεκτρόλυση προέρχεται από συμβατικά καύσιμα, αφού θα έχουμε παρασιτική εκπομπή CO_2 . Για να αποφευχθεί αυτό απαιτείται η ηλεκτρική ενέργεια που θα αξιοποιείται για την ηλεκτρόλυση να προέρχεται από ΑΠΕ, κάτι το οποίο θεωρείται αρκετά δαπανηρό και αποφεύγεται. Σε αυτό το σημείο είναι άξιο να αναφέρουμε πως οι μέθοδοι δέσμευσης αποθήκευσης και αξιοποίησης του CO_2 θα μειώσουν το κόστος παραγωγής συστημάτων ΑΠΕ, και έτσι η εκμετάλλευση των ΑΠΕ για παραγωγή καύσιμου H_2 θα είναι ωφέλιμη [24]



Εικόνα 4.1 Μελλοντική υπαίθρια εγκατάσταση παραγωγής καύσιμου υδρογόνου με χρήση ΑΠΕ.

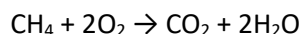
Κεφάλαιο 5 : Τεχνολογίες δέσμευσης του CO₂ προ-καύσης

5.1 Συλλογή του CO₂ με προ-καύσης τεχνολογίες

Για την συλλογή του CO₂ από τις βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας υπάρχουν 3 διαφορετικές τεχνολογίες, οι τεχνολογίες προ καύσης, οι τεχνολογίες μετά καύσης και οι τεχνολογίες καύσης οξυγόνου. Ο ρόλος των τεχνολογιών αυτών είναι να επιτυγχάνεται συλλογή των ρύπων και διαχωρισμός του CO₂ από τους άλλους ρύπους που προκαλούνται από την καύση των πρωτογενών πηγών ενέργειας. Η χρήση τέτοιων τεχνολογιών θα οδηγήσουν σε μηδενικές εκπομπές CO₂ από τις ενεργειακές βιομηχανίες συμβατικών πηγών, ενώ παράλληλα θα εξασφαλιστούν χρήματα από την αποφυγή της ενεργειακής μετάβασης σε άλλες πηγές ενέργειας.

5.2 Τεχνολογίες δέσμευσης CO₂ προ-καύσης

Οι τεχνολογίες αυτές ονομάζονται προ-καύσης, καθώς βασίζονται σε μονάδες παραγωγής καθαρού οξυγόνου το οποίο χρησιμοποιείται για να πραγματοποιηθεί η καύση της πρωτογενούς πηγής ενέργειας. Τα προϊόντα της καύσης όταν αυτή πραγματοποιείται με καθαρό O₂ είναι CO₂ και ατμός νερού. Σύμφωνα με την χημική αντίδραση:



Για να πετύχουμε διαχωρισμό του οξυγόνου από τον ατμοσφαιρικό αέρα χρησιμοποιούμε 3 ειδών μεθόδους:

- Την κρυογενής διύλιση
- Με προσρόφηση
- Διαχωρισμός με χρήση μεμβρανών

Κάθε τεχνολογία που ανήκει στις παραπάνω μεθόδους έχουν άλλον τρόπο λειτουργίας καθώς επίσης και διαφορετική απόδοση ως προς την παραγωγή καθαρού O₂.

Πίνακας 5.1 Συγκεντρωτικός πίνακας των τεχνολογιών και των μεθόδων που χρησιμοποιούν καθώς και την αποτελεσματικότητα της παραγωγής και αν αυτή η τεχνολογία είναι εμπορεύσιμη [25].

Τεχνολογία	Μέθοδος	Ποσότητα οξυγόνου	Εμπορεύσιμη
Κρυογενής διαχωρισμός	Διύλιση πολλών σταδίων	95%-97%	Ναι
Προσρόφηση σε μεμβράνες	Κυκλική πίεση ή θερμοκρασία	Εμπλουτισμένο O ₂	Ναι
Προσρόφηση σε μεμβράνες πολυμερούς υλικού	Μαζική απορρόφηση και διάχυση	Εμπλουτισμένο O ₂	Ναι
Μεμβράνες από ανόργανο υλικό	Κοσκίνισμα μεγέθους, Απορρόφηση, διάχυση	Εμπλουτισμένο O ₂	Περιορισμένου Εμπορίου
Πυκνές κεραμικές μεμβράνες	Ανάμεικτη μεταφορά ιόντων και ηλεκτρονίων	100% CO ₂	Περιορισμένου εμπορίου

5.2.1 Κρυογενής διαχωρισμός O₂

Η μέθοδος του κρυογενή διαχωρισμού είναι η πιο έμπιστη και αξιόπιστη μέθοδος διαχωρισμού O₂ από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Είναι βασισμένη στην αρχή Joule-Thomson, πραγματοποιείται ψύξη του ατμοσφαιρικού αέρα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και με πολλά στάδια διύλισης επιτυγχάνεται παραγωγή υψηλής ποιότητας οξυγόνου.

Πιο συγκεκριμένα, ο αέρας συμπιέζεται σε πίεση 1.3 MPa[25] και στην συνέχεια περνάει από τα μοριακά φίλτρα όπου και απομακρύνονται ανεπιθύμητες χημικές ενώσεις όπως H₂O, CH₄ και CO₂[26]. Αφού φιλτραριστεί αρχίζει η ψύξη του αέρα και σε θερμοκρασία -183°C γίνεται υγροποίηση του O₂ (το N₂ υγροποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία) το οποίο και απομονώνεται ώστε να περάσει στην μονάδα διύλισης και να αεριοποιηθεί. Το καθαρό από άλλα χημικά στοιχεία και ενώσεις O₂ θα οδηγηθεί στον θάλαμο καύσης των καυσίμων για την πραγματοποίηση της καύσης που θα μας προσφέρει CO₂ και ατμό νερού[25].

Η μέθοδος αυτή αξιοποιείται ήδη καθώς το O₂ "βρίσκει" χώρο εφαρμογής και σε άλλους τομείς. Έχει απόδοση 99% καθαρού οξυγόνου [26] και έχει υπολογιστεί ότι με τις υπάρχουσες εγκαταστάσεις παράγεται κατά μέσο όρο 12.000t O₂ την ημέρα[25]. Οι ενεργειακές απαιτήσεις της μεθόδου ανέρχονται σε περίπου 0,25 kWh /kg καθαρού O₂[26].

5.2.2 Διαχωρισμός O₂ με προσρόφηση

Στην μέθοδο του διαχωρισμού οξυγόνου με προσρόφηση εκμεταλλευόμαστε την θερμοκρασιακή διαφορά του O₂ και του N₂ με την οποία συγκρατούνται από τον απορροφητικό υλικό.

Το απορροφητικό υλικό είναι συνήθως ενεργοί άνθρακες αφού έχουν την ιδιότητα να συγκρατούν το O₂ με ισχυρότερους δεσμούς. Με την ιδιότητα αυτή το O₂ μένει στην επιφάνεια του απορροφητικού ενεργού άνθρακα. Υπάρχουν πολλοί ενεργοί άνθρακες που χρησιμοποιούνται ως απορροφητικό υλικό όπως το SiO₂, το Al₂O₃ και ζεόλιθος. Ο συνηθέστερος ενεργός άνθρακας που χρησιμοποιείται είναι ο ζεόλιθος καθώς επιτρέπει το επιλεκτικό κοσκίνισμα ενώ επιπλέον έχει δοκιμαστεί κάτι που το καθιστά έμπιστο και είναι και εύκολα διαθέσιμο.

Συγκριτικά με την κρυογενή μέθοδο διαχωρισμού του O₂ στην οποία απαιτείται η μεγάλη πτώση της θερμοκρασίας, η μέθοδος της προσρόφησης πραγματοποιείται σε περιβαλλοντικές συνθήκες, ωστόσο αυτές οι εγκαταστάσεις παράγουν λιγότερες ποσότητες O₂ και σε περιεκτικότητα μεταξύ 90% με 95%.

5.2.3 Διαχωρισμός O₂ με χρήση μεμβρανών

Η μέθοδος αυτή επιτυγχάνει διαχωρισμό του οξυγόνου με χρήση χημικών ή εξωτερικά ασκούμενης πίεσης που πραγματοποιείται κατά μήκος της μεμβράνης. Υπάρχουν 3 ειδών μεμβράνες διαχωρισμού, α) οι μεμβράνες από πολυμερή υλικά με τις οποίες πραγματοποιείται διαχωρισμός με διάλυση και διάχυση του O₂ και του N₂ μέσω των δομικών κενών στις πολυμερές αλυσίδες, β) οι μικροπορώδες ανόργανες μεμβράνες κατασκευασμένες από κεραμικά επιτυγχάνουν τον διαχωρισμό με επιλεκτική ή διαφορική προσρόφηση εκρόφηση ή πορώδης διάχυση του O₂ και του N₂, και γ) ο συνδυασμός των δύο παραπάνω μεθόδων.

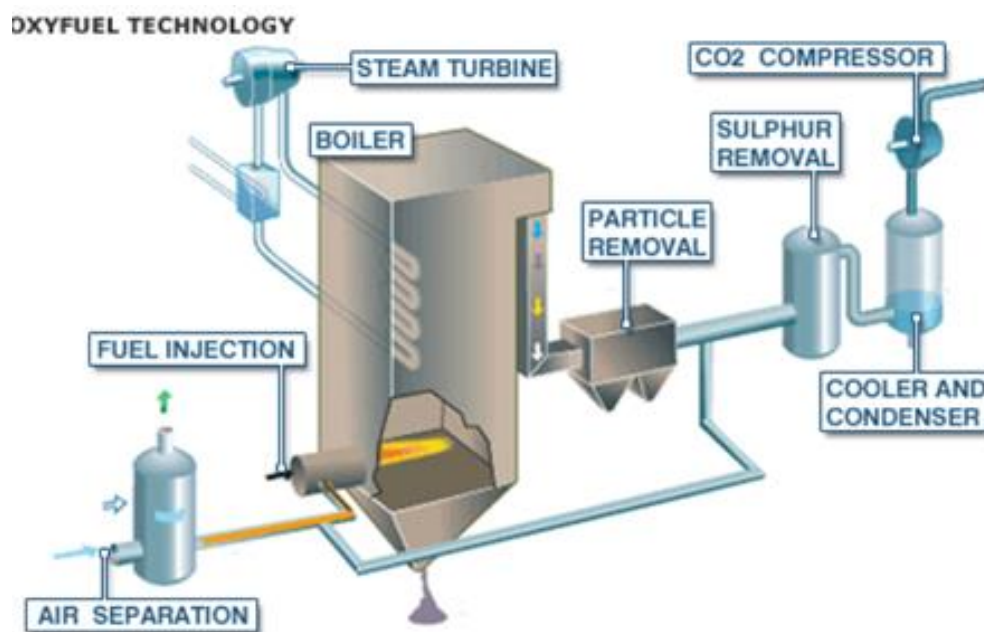
Και οι τρεις παραπάνω μέθοδοι λειτουργούν σε θερμοκρασίες σχεδόν ίδιες με του περιβάλλοντος σε αντίθεση με τις μεμβράνες που βασίζονται στην μεταφορά ιόντων οξειδίου που απαιτούν θερμοκρασίες περίπου 700°C άρα και περισσότερη κατανάλωση ενέργειας. Οι μεμβράνες αυτές είναι κατασκευασμένες από αγωγίμα κεραμικά και

επιτυγχάνουν να παράξουν 100% καθαρό οξυγόνο ενώ οι υπόλοιπες επιτυγχάνουν παραγωγή έως και 35% καθαρό οξυγόνο.

5.2.4 Καύση με καθαρό οξυγόνο

Τρόπος λειτουργίας

Η μέθοδος αυτή έχει ως βασική προϋπόθεση να πραγματοποιείται καύση με καθαρό οξυγόνο το οποίο προέρχεται από μονάδα παραγωγής οξυγόνου, με μία από τις παραπάνω μεθόδους που αναφέραμε. Η συχνότερη τεχνολογία παραγωγής καθαρού οξυγόνου είναι η κρυογενής μέθοδος, η τεχνολογία αυτή παράγει 99% καθαρό οξυγόνο [26] και αυτό τροφοδοτείται στον θάλαμο καύσης της μονάδος παραγωγής ενέργειας. Η καύση του συμβατικού καυσίμου παρουσία καθαρού οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα πέρα από την ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται στους στροβίλους μέσω του υπέρθερμου ατμού, τα προϊόντα της καύσης να είναι CO_2 , ατμοί H_2O , NO_x και SO_x . Τα προϊόντα αυτά στην συνέχεια οδηγούνται προς διαχωρισμό όπου το NO_x και το SO_x απομακρύνονται και μένει ατμός νερού και CO_2 . Το νερό διαχωρίζεται στην συνέχεια εύκολα από το διοξείδιο του άνθρακα με την μέθοδο της συμπύκνωσης και το CO_2 συμπιέζεται και οδηγείται προς αποθήκευση. Στην εικόνα 3 μπορούμε να δούμε τον τρόπο λειτουργίας της εγκατάστασης.



Εικόνα 5.1 Τρόπος λειτουργίας της καύσης με καθαρό οξυγόνο για συλλογή του CO_2 [27].

Θετικά της μεθόδου

Με την υιοθέτηση της τεχνολογίας αυτής στις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας εξασφαλίζουμε παραγωγή CO_2 το οποίο μπορεί να διαχωριστεί εύκολα από τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης [25], η πραγματοποίηση της καύσης με καθαρό O_2 και όχι ατμοσφαιρικό παράγονται 66% λιγότερα NO_x και 30% λιγότερα SO_x απ' ό τι με ατμοσφαιρικό αέρα[28]. Επιπλέον θετικό της τεχνολογίας αυτής είναι ότι οι εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας θα έχουν μικρότερο μέγεθος[29] άρα θα απαιτούνται και λιγότερα υλικά για την δημιουργία της εγκατάστασης.

Αρνητικά της μεθόδου

Οι μονάδες αυτές για παραγωγή ενέργειας μπορούν να έχουν σχεδιαστεί για υψηλές θερμοκρασίες όπου στους λέβητες τους φτάνουμε σε θερμοκρασίες έως και 2500 °C ή για χαμηλότερες θερμοκρασίες έως και 1600 °C [28]. Οι λέβητες που θα δεχθούν υψηλές θερμοκρασίες απαιτούν να κατασκευαστούν από πυράντοχα υλικά. Ωστόσο αυτά τα υλικά είναι πιο ακριβά κάτι το οποίο ανεβάζει το κόστος τις εγκατάστασης ενώ παράλληλα έχουν μικρότερη διάρκεια ζωής[25]. Ακόμα και στην περίπτωση που δημιουργήσουμε λέβητες μόνο χαμηλών θερμοκρασιών για να αποφύγουμε την αύξηση του κόστους, με την μέθοδο αυτή παράγονται στην καύση ορυκτών καυσίμων περισσότερα αδρανή αέρια εξαιτίας της απουσίας του N₂. Η παρουσία των αδρανών αερίων προκαλούν φθορά στον λέβητα κάτι το οποίο αναγκάζει να κατασκευάζουμε τους λέβητες από ακριβά και πάλι υλικά[29], [30].

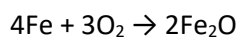
Συμπέρασμα

Η τεχνολογία αυτή φέρει πολλά περιβαλλοντικά οφέλη όχι μόνο για την δέσμευση του CO₂ και τα οφέλη που μπορεί να μας προσφέρει η δέσμευση του, αλλά και εξαιτίας της μείωσης και άλλων επικίνδυνων ατμοσφαιρικών ρύπων όπως το SO_x που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή. Παρόλα αυτά δεν έχει αξιοποιηθεί πλήρως μέχρι τώρα καθώς έχει ιδιαίτερα μεγάλο κόστος το οποίο και πρέπει να ξεπεραστεί για να προτιμάται από τις βιομηχανίες. Επίσης φαίνεται να αντιμετωπίζει πρόβλημα ως προς την εφαρμογή του σε μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις και την κοινωνική αποδοχή[25].

5.2.5 Μηχανή χημικής καύσης

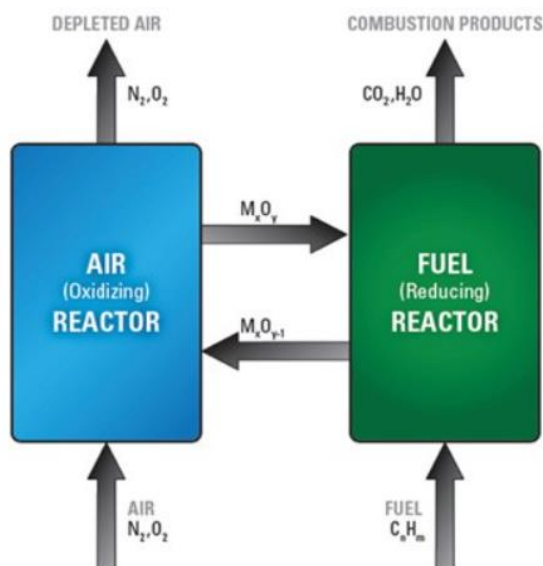
Τρόπος λειτουργίας

Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί μία νέα τεχνολογία η οποία απλοποιεί την διαδικασία και τον τρόπο λειτουργίας των εγκαταστάσεων για παραγωγή ενέργειας και δέσμευσης του CO₂. Στην μέθοδο αυτή η καύση πραγματοποιείται και πάλι με καθαρό οξυγόνο ωστόσο η εισαγωγή του στον θάλαμο καύσης διαφέρει από την καύση οξυγόνου, καθώς ο φορέας σε αυτήν την περίπτωση είναι τα οξείδια των μετάλλων. Υπάρχουν 2 βασικά μέρη στην τεχνολογία αυτή ο αντιδραστήρας μετάλλων με τον αέρα και ο λέβητας καύσης της εγκατάστασης. Ο ατμοσφαιρικός αέρας και τα μέταλλα εισέρχονται στον αντιδραστήρα αέρα με αποτέλεσμα το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα να αντιδρά με τα μέταλλα και να σχηματίζονται οξείδια μετάλλων όπως φαίνεται στην παρακάτω χημική αντίδραση:



Τα επιπλέον συστατικά του ατμοσφαιρικού αέρα απελευθερώνονται στο περιβάλλον και τα οξείδια των μετάλλων οδηγούνται στον λέβητα καύσης. Στον λέβητα γίνεται και η είσοδος του καυσίμου και πραγματοποιείται η καύση με φορέα οξυγόνου για την πραγματοποίηση της καύσης να είναι τα οξείδια των μετάλλων. Από την καύση πέρα από την θερμότητα, που παράγεται και εκμεταλλευόμαστε για να παράξουμε ηλεκτρική ενέργεια μέσω του υπέρθερμου ατμού και με χρήση στροβίλων, επιτυγχάνουμε να παράξουμε ως προϊόντα της καύσης CO₂ και ατμό νερού. Τα προϊόντα αυτά διαχωρίζονται με χρήση συμπυκνωτή με τον οποίο επιτυγχάνουμε υγροποίηση του νερού και απομάκρυνσή του ώστε να απομονωθεί το CO₂ και να οδηγηθεί για συμπίεση μεταφορά και αποθήκευση. Το μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε ως φορέας του O₂ επιστρέφει και πάλι στον αντιδραστήρα αέρα ώστε να

αντιδράσει εκ νέου με το οξυγόνο και να σχηματίσει οξείδια μετάλλων[25]. Τα μέταλλα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν πέρα από το Fe είναι Cu, Mn, Ni, Ca[31]. Οικονομικότερα από αυτά θεωρούνται το Cu και το Ni καθώς είναι πιο φθηνά και βρίσκονται πιο εύκολα[32].



Εικόνα 5.2 Σχηματική αναπαράσταση της μηχανής χημικής καύσης [33].

Η θερμοκρασία που λειτουργούν και οι δύο αντιδραστήρες είναι περίπου 900°C[25], [33], η απόδοση της μεθόδου ως προς την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι 48% και η δέσμευση του CO₂ αγγίζει το 98%[34]. Τέλος αποτελεί πιο οικονομική μέθοδο από την καύση με καθαρό οξυγόνο ενώ παράλληλα είναι και πιο εύκολος ο τρόπος λειτουργίας της [33].

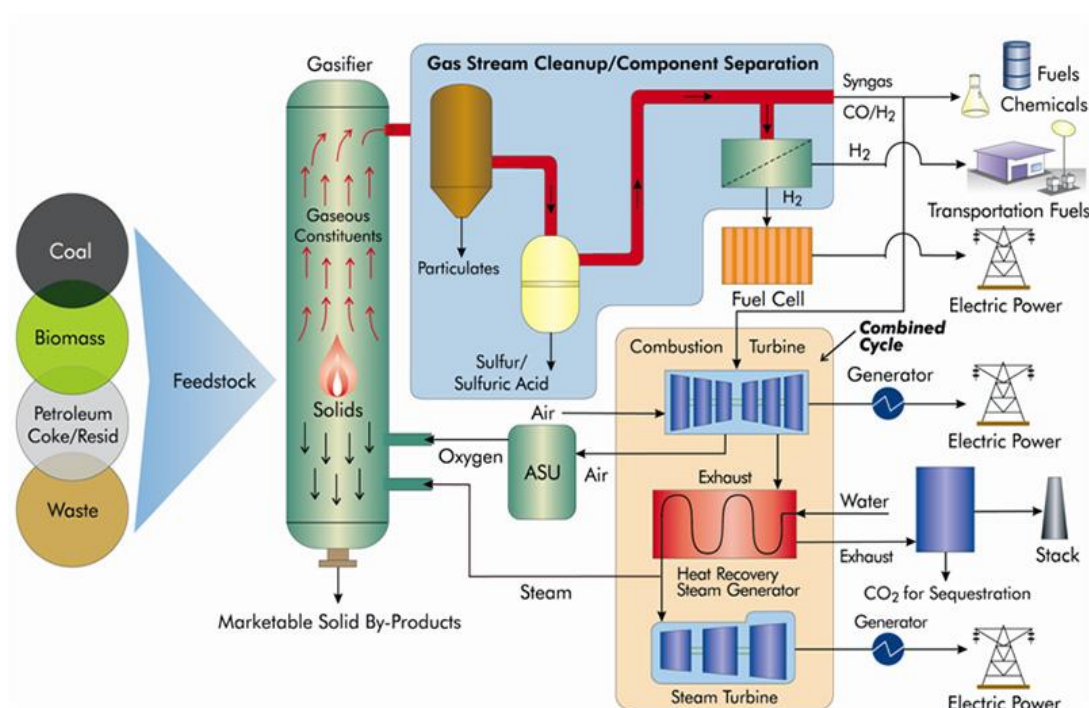
5.2.6 Ολοκληρωμένος κύκλος αεριοποίησης

Τρόπος λειτουργίας

Η μέθοδος της αεριοποίησης προσφέρει πολλά περισσότερα θετικά συγκριτικά με τις συμβατικές τεχνολογίες καύσης και αξιοποιείται ήδη από πολλές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με απώτερο σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ενώ παράλληλα συλλέγουν και δεσμεύουν το CO₂ που εκπέμπεται δίνοντας με αυτόν τον τρόπο λόγο να συνεχίσουμε να αξιοποιούμε τις συμβατικές πηγές ενέργειας.

Τα κύρια μέρη της μεθόδου είναι η μονάδα παραγωγής αέρα, ο λέβητας καύσης και τον στρόβιλο καύσης. Το συμβατικό καύσιμο, το οποίο είναι κάθε καύσιμο που έχει ως βάση τον άνθρακα όπως άνθρακας, βιομάζα και προϊόντα που προκύπτουν από την διύλιση πετρελαίου, εισέρχεται στον λέβητα και πραγματοποιείται καύση παρουσία καθαρού οξυγόνου το οποίο το παρέχει η μονάδα παραγωγής οξυγόνου η οποία προτιμάται να αξιοποιεί την κρουογενή μέθοδο. Η καύση πραγματοποιείται μέχρι να γίνει αεριοποίηση του καυσίμου σε θερμοκρασία περίπου 1700 °C[35]. Το αέριο που παράγεται από την καύση καθαρίζεται και απομακρύνονται από αυτό άλλοι ρύποι όπως H₂SO₄, SO_x και NO_x. Μετά τον καθαρισμό προκύπτει ένα αέριο το οποίο ονομάζεται συνθετικό αέριο και τα κύρια

συστατικά του είναι CO και H₂[36]. Το συνθετικό αέριο μπορεί να αξιοποιηθεί στην συνέχεια για παραγωγή χημικών και καυσίμων, να διαχωριστεί το H₂ και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο ή να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια με χρήση κυψελών καυσίμου. Ποσότητα του συνθετικού αερίου η οποία δεν έχει αξιοποιηθεί με μία από τις παραπάνω μεθόδους εισέρχεται στον στρόβιλο καύσης παρουσία αέρα όπου καίγεται και παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Στην συνέχεια εκμεταλλευόμαστε την υψηλή θερμοκρασία των καυσαερίων για να παράξουμε θερμό ατμό και να αξιοποιηθεί για επιπλέον παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω του στρόβιλου. Τα καυσαέρια στην συνέχεια οδηγούνται προς διαχωρισμό όπου και συλλέγεται το CO₂ και οδηγείται προς αποθήκευση[35].



Εικόνα 5.3 Αναπαράσταση των σταδίων επεξεργασίας και παραγωγής ενέργειας με την μέθοδο της αεριοποίησης [25].

Πλεονεκτήματα

Χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι ότι παίρνουμε μία συμβατική πηγή ενέργειας και την εκμεταλλευόμαστε πλήρως για παραγωγή ενέργειας και παράλληλα μετατρέπουμε τα προϊόντα της σε φιλικά προς το περιβάλλον καύσιμα, ενώ επιτυγχάνουμε και συλλογή του CO₂. Άλλοι ρύποι που προκύπτουν από την καύση όπως τα NO_x, SO_x είναι πολύ λιγότεροι εξαιτίας της πραγματοποίησης της καύσης παρουσία καθαρού οξυγόνου[25], [36]. Η παραγωγή ενέργειας με την μέθοδο του κύκλου αεριοποίησης φαίνεται να είναι ιδιαίτερα οικονομική ενώ παράλληλα φαίνεται ότι θα κερδίσει "έδαφος" καθώς με την μέθοδο αυτή θα μπορούσαμε να αξιοποιήσουμε και άλλες πηγές ενέργειας όπως είναι τα αστικά απόβλητα των οποίων η ταφή αποτελεί επιπλέον κοινωνικό και περιβαλλοντικό πρόβλημα[37]. Τέλος, θα ήταν παράληψη να μην αναφέρουμε πως η τεχνολογία αυτή μπορεί να έχει απόδοση παραπάνω από 45%[35].

Μειονεκτήματα

Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου το οποίο είναι και εμπόδιο για τον σχεδιασμό και την δημιουργία τέτοιων εγκαταστάσεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι το αρχικό κόστος. Η δημιουργία τέτοιων εγκαταστάσεων είναι πιο περίπλοκη από τις ήδη υπάρχουσες εγκαταστάσεις και αυτό απαιτεί νέες μεγαλύτερες εγκαταστάσεις νέους σχεδιασμούς και επιπλέον αρχικό κεφάλαιο για την δημιουργία της[37].

Συμπεράσματα

Ο ολοκληρωμένος κύκλος αεριοποίησης είναι μία επιπλέον τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από συμβατικά καύσιμα ή βιομάζα που έχουν ως βάση τον άνθρακα και μπορεί να οδηγήσει στην δέσμευση του CO₂ και παράλληλα να παραχθούν και πολλά παραπροϊόντα εκτός από την ηλεκτρική ενέργεια, όπως είναι καύσιμο H₂ και χημικά. Αποτελεί μια περιβαλλοντική τεχνολογία με χαμηλό κόστος λειτουργίας, ωστόσο έχει μεγάλο αρχικό κόστος κατασκευής το οποίο όμως θα ξεπεραστεί, εξαιτίας της ανάγκης παραγωγής ενέργειας από συμβατικά καύσιμα, ειδικά από τον λιγνίτη σε συνδυασμό με τις επιπλέον πολιτικές αποφάσεις που θα ληφθούν για την μείωση των αέριων ρύπων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και την δέσμευση του CO₂[25], [37]. Απόδειξη αποτελεί η δημιουργία αρκετών εγκαταστάσεων με την τεχνολογία αυτή σε Ευρώπη και ΗΠΑ[35].

5.2.7 Ολοκληρωμένος κύκλος αεριοποίησης σε κυψέλες καυσίμου

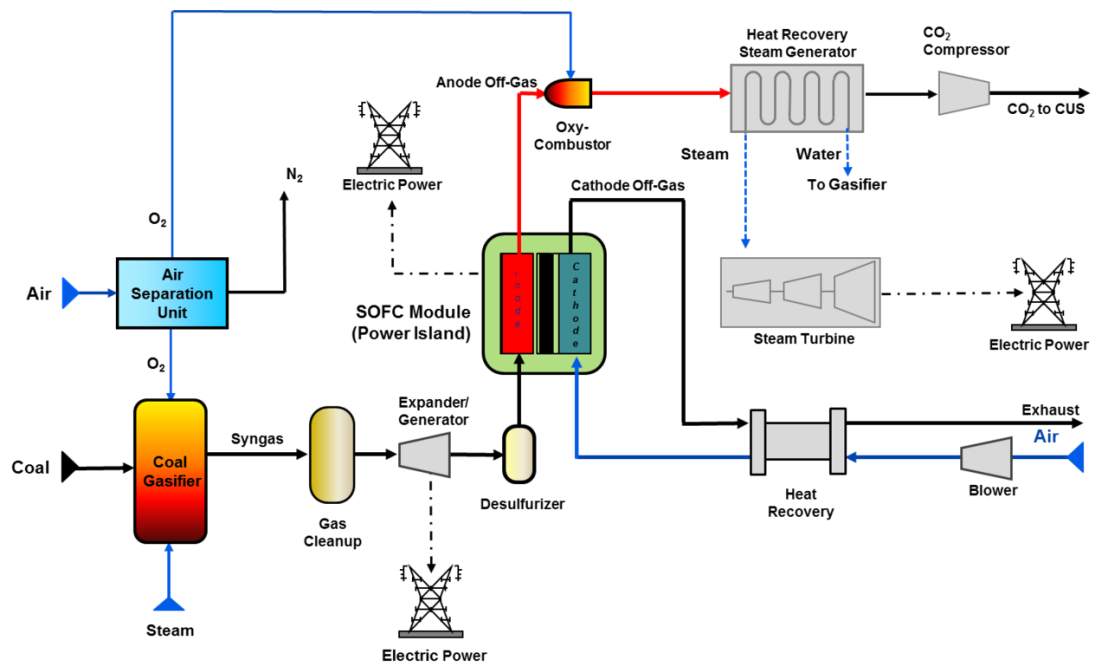
Τρόπος λειτουργίας

Η μέθοδος αυτή αποτελεί μία διαφοροποίηση της μεθόδου <<Ολοκληρωμένος κύκλος αεριοποίησης>> που αναφέραμε στην προηγούμενη ενότητα. Πιο συγκεκριμένα γίνεται ενσωμάτωση στην διαδικασία μίας κυψέλης καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών. Η διαφοροποίηση αυτή προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις περισσότερες εγκαταστάσεις παραγωγής, ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα είναι η υψηλότερη απόδοση ηλεκτροχημικής ενέργειας. Τα βασικά μέρη της μεθόδου είναι η μονάδα παραγωγής καθαρού οξυγόνου, ο λέβητας αεριοποίησης, και οι κυψέλες καυσίμου. Στο λέβητα εισέρχεται το συμβατικό καύσιμο το συνηθέστερο είναι ο άνθρακας, και πραγματοποιείται καύση σε υψηλές θερμοκρασίες (περίπου 1700 °C). Από την καύση παράγεται σύνθετο αέριο άνθρακα το οποίο οδηγείται για καθαρισμό και στην συνέχεια περνάει από γεννήτρια ώστε να αξιοποιηθεί και να παραχθεί ενέργεια. Μετά την πρώτη αξιοποίηση του σύνθετου αερίου, αυτό περνάει για αποθείωση και εισέρχεται στην κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων και παράγεται ηλεκτροχημική ενέργεια. Από την κυψέλη καυσίμου εξέρχεται και πάλι αέριο το οποίο καίγεται με καθαρό οξυγόνο και τα θερμά καυσαέρια τα οποία είναι CO₂ και ατμός νερού αξιοποιούνται ώστε να παράξουμε θερμό ατμό και να τον αξιοποιήσουμε για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας όπως θα κάναμε σε μια εγκατάσταση παραγωγής ενέργειας. Από εκεί τα καυσαέρια περνάνε ώστε να διαχωριστούν και να απομονωθεί το CO₂ να συμπιεστεί και να μεταφερθεί προς αποθήκευση [25].

5.3 Συμπεράσματα

Οι τεχνολογίες συλλογής του CO₂ που-καύσης έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό την ύπαρξη μονάδας διαχωρισμού του οξυγόνου από τον ατμοσφαιρικό αέρα, και τροφοδοσία του στον θάλαμο καύσης. Οι τεχνολογίες αυτές παρουσιάζουν κυρίως οικονομικά εμπόδια για την εφαρμογή τους στις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας. Από τις παραπάνω πληροφορίες μπορεί να εκτιμηθεί πως η ιδανικότερη μέθοδος είναι ο ολοκληρωμένος κύκλος αεριοποίησης καθώς είναι μία περιβαλλοντική μέθοδος η οποία δίνει την δυνατότητα παραγωγής ενέργειας ή ενεργειακών προϊόντων σε διάφορα στάδια της διαδικασίας, όπως μπορούμε να δούμε και στην Εικόνα 5.3. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή εμφανίζει ως εμπόδιο το

υψηλό αρχικό κόστος κατασκευής το οποίο σχεδιάζεται να αντιμετωπιστεί ώστε η μέθοδος αυτή να είναι ελκυστική για τις βιομηχανίες.



Εικόνα 5.4 Αναπαράσταση των σταδίων επεξεργασίας και παραγωγής ενέργειας με την μέθοδο της αεριοποίησης με κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου.

Η τεχνολογία αυτή έχει ως σκοπό να προσφέρει υψηλότερη απόδοση στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με λιγότερο κόστος παραγωγής άρα κατ' επέκταση μείωση του κόστους ηλεκτρικής ενέργειας[25]. Επιπλέον είναι μία ακόμη περιβαλλοντική μέθοδος αφού δεν εκπέμπονται αέριοι ρύποι ενώ παράλληλα δεσμεύονται εύκολα οι ποσότητες CO₂ και αποθηκεύονται.

Κεφάλαιο 6 : Τεχνολογίες δέσμευσης μετά-καύσης

6.1 Συλλογή CO₂ με μετά καύσης τεχνολογίες

Οι τεχνολογίες που ανήκουν στην κατηγορία δέσμευσης CO₂ μετά την καύση, προσφέρουν περισσότερες δυνατότητες στην μείωση εκπομπών CO₂. Σημαντικό χαρακτηριστικό των τεχνολογιών αυτών είναι ότι μπορούν να προστεθούν στις ήδη υφιστάμενες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας χωρίς ιδιαίτερες ή και καθόλου τροποποιήσεις στην διαδικασία παραγωγής ενέργειας. Στόχος των τεχνολογιών αυτών είναι η επιλεκτική συλλογή και διαχωρισμός του CO₂ από τα υπόλοιπα καυσαέρια, τα οποία προκαλούνται από την καύση, πριν αυτά εκπεμφθούν στην ατμόσφαιρα. Στις τεχνολογίες συλλογής CO₂ μετά καύσης ο διαχωρισμός και η δέσμευση του αερίου ρύπου είναι περισσότερο πολύπλοκη από τις τεχνολογίες προ-καύσης αφού τώρα η καύση του συμβατικού καυσίμου πραγματοποιείται παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα και τα προϊόντα από την καύση δεν αποτελούνται μόνο CO₂ και H₂O αλλά και από NO_x, SO_x κ.ά.

6.2 Συλλογή του CO₂ με υγρούς διαλύτες

Στην συγκεκριμένη μέθοδο επιτυγχάνουμε συλλογή του CO₂ μέσω φυσικής ή χημικής απορρόφησης. Η διαφορά μεταξύ των δύο περιπτώσεων είναι πως στην χημική απορρόφηση λαμβάνει μέρος και μία χημική αντίδραση σε σχέση με την φυσική απορρόφηση. Το πρώτο στάδιο της επεξεργασίας μετά την πραγματοποίηση της καύσης είναι η αφαίρεση και ο διαχωρισμός του CO₂ από τα καυσαέρια, το οποίο επιτυγχάνεται με χρήση του κατάλληλου διαλύτη στον πύργο αναρρόφησης. Στην συνέχεια, η αναμειγνυόμενη με τον διαλύτη ποσότητα CO₂, περνάει στον πύργο αναρρόφησης μέσα στον οποίο επιτυγχάνουμε ανάκτηση τόσο του διαλύτη όσο και του απομονωμένου CO₂. Η ανάκτηση του διαλύτη είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς εξασφαλίζεται η επανάληψη της διαδικασίας, αφού η ανακτημένη ποσότητα επιστρέφει στον πύργο αναρρόφησης. Στον πύργο αναρρόφησης επικρατούς χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις, αυτό γιατί κάτω από τις συνθήκες αυτές εξασφαλίζεται μεγαλύτερη διαλυτότητα του αερίου μέσα στο υγρό. Αντίθετα στο βήμα της αναγέννησης έχουμε υψηλές θερμοκρασίες και παράλληλα χαμηλές πιέσεις ώστε να διαχωριστεί το CO₂ από τον υγρό διαλύτη. Τα παραπάνω βήματα επεξεργασίας στην περίπτωση όπου η εγκατάσταση αξιοποιεί το φυσικό αέριο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, απαιτούν μεγαλύτερους πύργους αναρρόφησης το οποίο έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερο αρχικό κόστος.

6.2.1 Συλλογή με χημική απορρόφηση

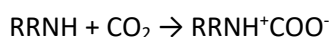
Στο στάδιο αυτό όπως προαναφέρθηκε πραγματοποιείται χημική αντίδραση μεταξύ του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας δηλαδή του CO₂. Για την πραγματοποίηση της μεθόδου συστήνονται διαλύματα με βάση τις αμίνες οι οποίες έχουν αξιοποιηθεί πολλές φορές για καθαρισμούς αερίων παρόλο που η χρήση τους είναι δαπανηρή. Τα τελευταία χρόνια μελετάται η χρήση και άλλων χημικών ενώσεων με την χρήση των οποίων θα εξασφαλιστεί καλύτερη απόδοση και μικρότερο κόστος όπως τα διαλύματα με βάση την αμμωνία.

Χημική απορρόφηση με διαλύματα αμινών

Τρόπος λειτουργίας

Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί μία έμπιστη μέθοδο καθώς αξιοποιείται εδώ και πολλά χρόνια στον καθαρισμό φυσικού αερίου από CO₂ και σε απόδοση η οποία αγγίζει το 98% [38]. Κρίνεται, λοιπόν, πως η τεχνολογία αυτή θα μπορέσει να αξιοποιηθεί και να ενσωματωθεί στην ροή των εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας που χρησιμοποιούν ως καύσιμο τον άνθρακα [25].

Η διαδικασία επεξεργασίας αποτελείται από δύο στάδια επεξεργασίας: τον πύργο απορρόφησης και τον πύργο αναγέννησης. Το πρώτο στάδιο της διαδικασίας είναι η απορρόφηση η οποία πραγματοποιείται σε συνθήκες περιβάλλοντος με χρήση υδατικού διαλύματος αμίνης. Η πραγματοποίηση της δέσμευσης του CO₂ γίνεται καθώς αυτό έρχεται σε επαφή με την αμίνη και πραγματοποιούν χημική αντίδραση όπως στο παρακάτω παράδειγμα:



Η παραπάνω αντίδραση οφείλεται στο γεγονός ότι το διάλυμα αμίνης είναι βασικό διάλυμα με δείκτη pH>7 και το CO₂ είναι ελαφρώς όξινο pH<7 με αποτέλεσμα να δημιουργούν άλας.

Αφού πραγματοποιηθεί η παραπάνω χημική αντίδραση και παραχθεί το άλας αυτό μεταφέρεται στον πύργο αναγέννησης όπου και με χρήση θερμού ατμού (100°C-120°C) επιτυγχάνουμε διάσπαση του άλατος και ανάκτηση του διαλύματος της αμίνης, το οποίο μεταφέρεται πίσω στον πύργο απορρόφησης για να ακολουθήσει εκ νέου την διαδικασία, ενώ το CO₂ πλέον έχει αναμειχθεί μαζί με ατμό νερού τα οποία και διαχωρίζονται με την μέθοδο της συμπύκνωσης όπως και στις προηγούμενες μεθόδους [39]. Το παραγόμενο CO₂ συμπιέζεται στα 15 MPa και αποθηκεύεται.

Τα διαλύματα αμινών που χρησιμοποιούμε για την παραπάνω διαδικασία είναι μονοαιθανολαμίνη η οποία αποτελεί και την συνηθέστερη όλων, διαιθανολαμίνη και μεθυλοδιαιθανολαμίνη[39]. Άλλες χημικές ενώσεις που μπορούν να αξιοποιηθούν για την πραγματοποίηση της διαδικασίας είναι η πιπεραζίνη η οποία μάλιστα παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση στην δέσμευση του αέριου ρύπου από την μονοαιθανολαμίνη. Η μεγαλύτερη χωρητικότητα που διαθέτει η πιπεραζίνη μειώνει τις απώλειες ψύξης στο πύργο απορρόφησης και θέρμανσης στον πύργο αναγέννησης[25]. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι χωρητικότητες δέσμευσης ανά διάλυμα.

Πίνακας 6.1 Χωρητικότητες διαλυμάτων απορρόφησης του CO₂. Στον πίνακα διακρίνεται μεγαλύτερη χωρητικότητα πιπεραζίνης από αμίνες, ενώ συνδιασμός αμινών και πιπεραζίνης εξασφαλίζει πολύ μεγάλη χωρητικότητα [40].

Διάλυμα	Χωρητικότητα mol CO ₂ /kg
Μονοαιθανολαμίνη	0,47
Πιπεραζίνη	0,79
Μονοαιθανολαμίνη /πιπεραζίνη	0,62
Μεθυλοδιαιθανολαμινη/πιπεραζίνη	0,99

Πλεονεκτήματα

Κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η δέσμευση του CO₂ και αποτροπή εκπομπής του στον ατμοσφαιρικό αέρα. Επιπλέον με χρήση της συγκεκριμένης τεχνολογίας δεν απαιτείται κάποια μετατροπή στην διαδικασία παραγωγής ενέργειας ούτε κάποια έξτρα επιπλέον εγκατάσταση, δημιουργείται μία επέκταση της ήδη υπάρχουσας όπου και θα εκτελείται ο καθαρισμός των καυσαερίων.

Μειονεκτήματα

Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα που έχει η τεχνολογία αυτή είναι οι παρασιτικές εκπομπές CO₂. Οι παρασιτικές εκπομπές αυτές οφείλονται στην δημιουργία αμινών η οποία οφείλεται στην αντίδραση της αμμωνίας με το αιθυλενοξείδιο, υπολογίζεται ότι παράγεται 1,50kg CO₂/kgNH₄ [41]. Επιπλέον η διαδικασία είναι αρκετά ενεργοβόρα στο στάδιο της

αναγέννησης. Τεχνικοοικονομική ανάλυση έδειξε πως μία μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ισχύος 500MW επιτυγχάνει να παράξει καθαρή ισχύς 462MW χωρίς τεχνολογία δέσμευσης CO₂. Με χρήση αμινών ως τεχνολογία δέσμευσης η καθαρή παραγόμενη ισχύς πέφτει στις 326MW [42]. Επιπλέον υπάρχουν και διάφορες τεχνικές προκλήσεις όπως οι χαμηλές διαλυτότητες άρα και μειωμένη χωρητικότητα για δέσμευση CO₂. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απαραίτητη δημιουργία μεγάλων πύργων απορρόφησης άρα και υψηλότερο αρχικό κόστος. Ένα ακόμα χημικό-τεχνικό πρόβλημα είναι η εξάτμιση των αμινών και η απελευθέρωση τους στην ατμόσφαιρα, όπου και θα υποστούν φωτοοξείδωση [43]. Από την φωτοοξείδωση θα παραχθούν προϊόντα όπως οι νιτροζαμίμες και νιτραμίμες οι οποίες δεν είναι φιλικές προς το περιβάλλον και την υγεία των ζωντανών οργανισμών, καθώς μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο [44]. Το πρόβλημα αυτό ωστόσο μπορεί να ξεπεραστεί με χρήση της πιπεραζίνης η οποία είναι πιο ανθεκτική ως προς αποικοδόμηση και δεν παράγονται επικίνδυνες ουσίες, ωστόσο είναι πιο ακριβό άρα ανεβάνει και το κόστος της εγκατάστασης.

Για την μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης που αναφέρεται παραπάνω εξετάζεται η χρήση ηλιοθερμικής ενέργειας για την αύξηση της θερμοκρασίας στην αναγέννηση [204], και αντικατάσταση την θερμικής αναγέννησης με χωρητικούς απιονιστές όπου και μπορούμε να επιτύχουμε εξοικονόμηση >10%[45] .

Χημική απορρόφηση με διάλυμα αμμωνίας

Τρόπος λειτουργίας

Η συγκεκριμένη μέθοδος αναπτύχθηκε με σκοπό να ξεπεραστούν προβλήματα που υπήρξαν με την μέθοδο χρήσης διαλυμάτων αμινών. Αποτελείτε και αυτή από δύο κύριες μονάδες, τον πύργο απορρόφησης και τον πύργο ανάκτησης. Τα καυσαέρια πριν εισέλθουν στον πύργο απορρόφησης περνάνε διαδικασία οξείδωσης ώστε να οξειδωθούν οι αέριοι ρύπου SO₂ και NO ώστε να σχηματίσουν αντίστοιχα SO₃ και NO₂[25]. Στην συνέχεια τα καυσαέρια οδηγούνται στον αντιδραστήρα απορρόφησης από την κάτω μεριά ενώ από την πάνω μεριά εισέρχεται το απορροφητικό υγρό με βάση την αμμωνία. Από την αντίδραση σχηματίζονται διττανθρακικό αμμώνιο (NH₄HCO₃), νιτρικό αμμώνιο (NH₄NO₃) και θειικό αμμώνιο (NH₄)₂SO₄, τα οποία είναι χρήσιμα χημικά για την παραγωγή λιπασμάτων. Το προϊόν NH₄HCO₃ εισέρχεται στον πύργο ανάκτησης όπου με θερμότητα επιτυγχάνουμε διαχωρισμό και προκύπτει η αρχική αμμωνία, η οποία οδηγείτε πίσω στον αντιδραστήρα απορρόφησης για δέσμευση CO₂, ατμός νερού και CO₂[46]. Το CO₂ περνάει από συμπιεστή και στην συνέχεια μεταφέρεται προς τον χώρο αποθήκευσής του.

Πλεονεκτήματα

Αποτελεί πιο οικονομική μέθοδο από τις αμίμες αφού καταναλώνει περίπου 60% λιγότερη ενέργεια από την απορρόφηση με διαλύματα αμινών [47]. Εκτός από την δυνατότητα δέσμευσης αέριου ρύπου CO₂, η μέθοδος αυτή προσφέρει και χρήσιμα προϊόντα για την γεωργία όπως είναι τα NH₄NO₃ και (NH₄)₂SO₄ τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την δημιουργία λιπασμάτων[48], [49].

Μειονεκτήματα

Η τεχνολογία αυτή εκτός από πλεονεκτήματα έχει και μειονεκτήματα τα οποία είναι και παρόμοια με την δέσμευση με χρήση διαλυμάτων αμινών. Μπορεί η μέθοδος να είναι λιγότερο ενεργοβόρα από την μέθοδο με τις αμίμες ωστόσο θεωρείται ότι καταναλώνει πολύ

ενέργεια. Ακόμα, αφήνει μεγάλο αποτύπωμα CO₂, εξαιτίας της παραγωγής αμμωνίας. Υπολογίζεται ότι οι παρασιτικές εκπομπές του αέριου ρύπου της μεθόδου είναι 1,87 kgCO₂/kg NH₃ [25].

6.2.2 Συλλογή CO₂ με φυσική απορρόφηση

Αυτός ο τρόπος δέσμευσης του CO₂ πραγματοποιείται μετά την καύση και δεν περιλαμβάνει κάποια χημική αντίδραση όπως στην προηγούμενη ενότητα. Πιο συγκεκριμένα, με την χρήση αυτής της τεχνολογίας πραγματοποιούμε διάλυση του CO₂ μέσα σε υγρό διαλύτη. Υπάρχουν δύο παράγοντες που επηρεάζουν την χωρητικότητα του διαλύτη, η πίεση και η θερμοκρασία. Σχετικά με τον παράγοντα της πίεσης η τεχνολογία αυτή βασίζεται στο νόμο του Henry ο οποίος αναφέρει πως όσο αυξάνουμε την πίεση ενός αερίου πάνω από ένα υγρό διάλυμα, τόσο αυξάνεται και η ποσότητα του αερίου που μπορεί να διαλυθεί μέσα στο υγρό. Επίσης σημαντικός παράγοντας αποτελεί και η θερμοκρασία, καθώς σε μεγάλες θερμοκρασίες οι διαλυτότητα των αερίων στα υγρά μειώνεται. Εξαιτίας των δύο παραπάνω παραγόντων η διαδικασία απορρόφησης πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις, ώστε να καταφέρουμε να δεσμεύσουμε περισσότερη ποσότητα διαλυμένου CO₂. Στο δεύτερο στάδιο της διαδικασίας, όπου λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός και η αναγέννηση τόσο του διαλύτη όσο και του CO₂, επικρατεί μειωμένη πίεση και υψηλή θερμοκρασία. Υπάρχουν δύο μέθοδοι πραγματοποίησης της διεργασίας η Selexol και η Rectisol [25].

Selexol

Στην μέθοδο αυτή αξιοποιούμε μείγμα διμεθυλαιθέρων πολυαιθυλενογλυκολών το οποίο το χαρακτηρίζει η μη τοξικότητα του, το υψηλό σημείο βρασμού και ότι είναι εξαιρετικός διαλύτης για τα όξινα αέρια. Δηλαδή είναι ιδανικό για την απορρόφηση του υδρόθειου (H₂S) σε πρώτη φάση καθώς είναι περισσότερο όξινο και σε δεύτερο στάδιο την απορρόφηση CO₂.

Αρχικά τα καυσαέρια εισέρχονται στον πύργο απορρόφησης υδρόθειου, όπου επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλή πίεση ώστε να απορροφηθεί το όξινο αέριο H₂S. Το διάλυμα αυτό το οποίο περιέχει το H₂S οδηγείται στον πύργο αναγέννησης στον οποίο επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις και επιτυγχάνεται διαχωρισμός του H₂S, το οποίο μπορεί να οδηγηθεί στην επεξεργασία Clauss για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων, και του διαλύτη από τον οποίο μερική ποσότητα επιστρέφει στον πύργο απορρόφησης H₂S ενώ άλλη ποσότητα οδηγείται στον πύργο απορρόφησης CO₂. Στον πύργο απορρόφησης CO₂ οδηγούνται τα αέρια που δεν απορροφήθηκαν στο πρώτο στάδιο. Στον πύργο απορρόφησης του CO₂ με χρήση διαλύτη και σε χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση επιτυγχάνουμε να διαλύσουμε το CO₂ μέσα στο μείγμα διμεθυλαιθέρων πολυαιθυλενογλυκολών. Το μείγμα αυτό οδηγείται σε πύργο αναγέννησης όπου και γίνεται ο διαχωρισμός τους και πάλι σε υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή πίεση ώστε να απομονωθεί το CO₂ και να οδηγηθεί προς συμπίεση και αποθήκευση. Ο ανακτημένος διαλύτης επιστρέφει και πάλι στον πύργο απορρόφησης[50].

Rectisol

Στην μέθοδο αυτή αξιοποιούμε οργανικό διαλύτη κατά κύριο λόγο την μεθανόλη με σκοπό και την αφαίρεση των όξινων αερίων, όπως είναι και το CO₂. Μετά την καύση τα καυσαέρια τα οποία προκαλούνται αναμειγνύονται με το διαλύτη και οδηγούνται όλα μαζί στον πύργο ψύξης ο οποίος αποτελεί και το πρώτο στάδιο της διαδικασίας. Στον πύργο ψύξης υπό πολύ χαμηλές θερμοκρασίες απορροφάται και διαλύονται στην μεθανόλη το CO₂ και το H₂S τα οποία είναι όξινα αέρια. Τα αέρια που δεν διαλύθηκαν αποτελούν ένα συνθετικό αέριο το

οποίο απομακρύνεται από την διαδικασία και μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας και ενεργειακών προϊόντων. Ωστόσο το διάλυμα της μεθανόλης με τις διαλυμένες σε αυτήν ποσότητες CO₂ και H₂S οδηγούνται στον πρώτο πύργο ανάκτησης από τον οποίο και ανακτάμε το CO₂ απομονωμένο και ποσότητα της μεθανόλης η οποία οδηγείται στην αρχή της διαδικασίας για ανάμειξη με τα καυσαέρια. Το CO₂ οδηγείται για συμπίεση και αποθήκευση του. Η ανάκτηση στον πρώτο πύργο πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή πίεση. Το υπόλοιπο διάλυμα της μεθανόλης με το H₂S οδηγούνται στον τελευταίο πύργο ανάκτησης όπου ανεβαίνει ακόμα περισσότερο η θερμοκρασία και πέφτει και άλλο η πίεση ώστε να διαχωριστούν. Το υδρόθειο ακολουθεί την μέθοδο Claus και πάλι ώστε να αξιοποιηθεί και να παραχθούν χρήσιμα προϊόντα. Ο διαλύτης οδηγείται πάλι στην αρχή της διαδικασίας [51].

Και η μέθοδος της Selexol και της Rectisol είναι οι προτιμότερες αφού προσφέρουν χαμηλής τάσης και τοξικότητας ατμούς. Ωστόσο και οι δύο μέθοδοι είναι πολύ ενεργοβόρες εξαιτίας των θερμοκρασιακών απαιτήσεων τους. Ερευνώνται και άλλες μέθοδοι όπως είναι Purisol η οποία θα καταναλώνει λιγότερη ενέργεια, η Morphysorb η οποία θα έχει κατά 35% μειωμένο λειτουργικό κόστος σε σχέση με την Rectisol και Selexol [52]. Η πιο νέα διεργασία είναι η Fluor η οποία είναι ιδιαίτερα ελκυστική αφού εξασφαλίζει υψηλή διαλυτότητα στο ανθρακικό πολυπροπυλένιο και σχηματίζει ασθενέστερους δεσμούς και επιτρέπει τον ευκολότερο διαχωρισμό [53].

Πίνακας 6.2 Μέθοδοι επεξεργασίας και οι υγροί διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην κάθε μέθοδο.

Όνομα μεθόδου επεξεργασίας	Όνομα διαλύτη
Selexol	Διμεθυλαιθέρων πολυαιθυλενογλυκολών
Rectisol	Μεθανόλη
Purisol	Μεθυλοπυρρολιδόνη
Morphysorb	Μορφολίνη
Fluor	Ανθρακικό πολυπροπυλένιο

6.3 Απορρόφηση με στερεά φίλτρα

Η συγκεκριμένη τεχνολογία σε αντίθεση με τους υγρούς διαλύτες, μπορεί να πραγματοποιήσει συλλογή και δέσμευση του CO₂ από τα καυσαέρια που προκλήθηκαν από την καύση κατά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, χωρίς να απαιτηθεί η ψύξη τους. Δηλαδή τα φίλτρα αυτά έχουν την δυνατότητα να συλλέγουν το CO₂ σε υψηλές θερμοκρασίες. Το χαρακτηριστικό αυτό της μεθόδου την καθιστά πιο οικονομική και κατ' επέκταση πιο ελκυστική για τις βιομηχανίες.

Τα υλικά τα οποία αποτελούν τα στερεά φίλτρα της διαδικασίας είναι οι ζεόλιθοι, τα απορροφητικά υλικά με βάση τον άνθρακα και το ασβέστιο, τα οργανικά και ανόργανα σύνθετα υλικά και οι μεταλλο-οργανικές δομές[52], [54], [55].

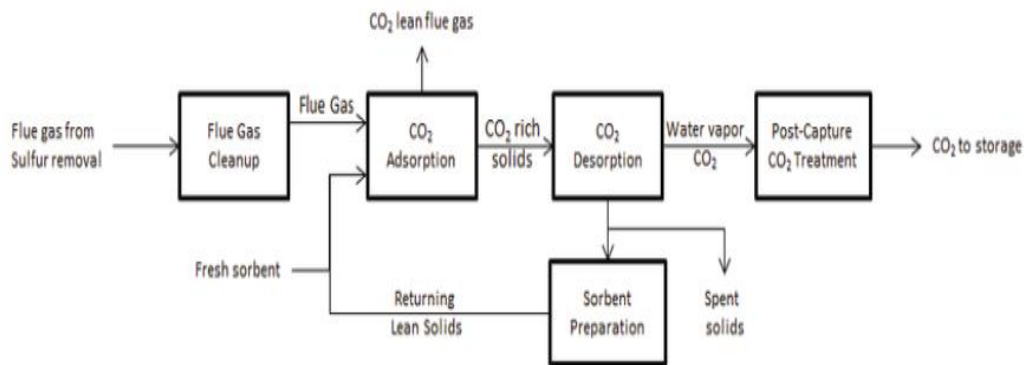
Η διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπος όπως είναι η επιλεκτική προσρόφηση του CO₂ σε στερεή επιφάνεια, χημική αντίδραση με το στερεό υλικό που αποτελεί το φίλτρο, δηλαδή ενανθράκωση ώστε να σχηματιστεί στερεό ανθρακικό. Ακόμα μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάχυση στους πόρους του στερεού υλικού ή διάχυση στο στερεό προς πραγματοποίηση μοριακού κοσκινίσματος.

Για την επιλογή του κατάλληλου απορροφητικού στερεού υλικού γίνεται εξέταση των ιδιοτήτων τους. Η πρώτη ιδιότητα που εξετάζεται είναι η ικανότητα απορρόφησης του CO₂, δηλαδή η ποσότητα CO₂ την οποία μπορεί να απορροφήσει το στερεό υλικό. Η δεύτερη παράμετρος που πρέπει να εξεταστεί είναι η επιλεκτικότητα, η δυνατότητα δηλαδή του απορροφητικού υλικού να δεσμεύει μόνο το CO₂ και να αποφεύγεται η δέσμευση άλλων ρύπων. Τρίτη παράμετρος εξέτασης είναι η ικανότητα εκρόφησης του CO₂, ώστε να ανακτηθεί και να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση το υλικό απορρόφησης ενώ παράλληλα θα έχουμε απομονώσει το CO₂, και με όσο το δυνατό μικρότερο κόστος. Άλλες ιδιότητες οι οποίες εξετάζονται είναι η θερμοκρασία, η πίεση λειτουργίας, η χημική και θερμοκρασιακή σταθερότητα του υλικού παρουσία και άλλων καυσαερίων όπως είναι το SO_x, NO_x, HCl. Θα πρέπει να επισημάνουμε ότι δεν υπάρχει κάποιο υλικό που να περιλαμβάνει όλες τις παραπάνω ιδιότητες σε ιδανικό επίπεδο. Το κόστος για τα υλικά αυτά είναι συνήθως χαμηλό και κυμαίνεται περίπου στα 10\$/kg ή 9.8€/kg. Είναι σημαντικό η διατήρηση του χαμηλού κόστους της μεθόδου ώστε να είναι ανταγωνιστικό οικονομικά με τους υγρούς διαλύτες [25].

6.3.1 Συλλογή με φυσική προσρόφηση

Η μέθοδος υγρών διαλυτών έχει ένα σημαντικό μειονέκτημα το οποίο είναι η ανάγκη για μεγάλη επιφάνεια επαφής μεταξύ διαλύτη και αερίου. Η ανάγκη αυτή οδηγεί στην δημιουργία μεγάλων πύργων απορρόφησης, ανεβάζοντας με αυτόν τον τρόπο το αρχικό και λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης. Με την εκμετάλλευση στερεών ροφητικών υλικών αποφεύγεται η δημιουργία αυτών των μεγάλων πύργων επαφής.

Η διαδικασία αποτελείται από δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η είσοδος των καυσαερίων στον πύργο προσρόφησης ώστε να συλλεχθεί το CO₂ από το στερεό ροφητικό υλικό. Η διαδικασία πραγματοποιείται με εναλλαγή υψηλών πιέσεων (PSA) ή εναλλαγή θερμοκρασιών (TSA). Στην PSA, η προσρόφηση πραγματοποιείται σε υψηλή πίεση και στην διαδικασία με TSA γίνεται με χαμηλή θερμοκρασία. Αφού η χωρητικότητα του υλικού είναι πλήρης με CO₂ οδηγείται στον δεύτερο πύργο στον οποίο πραγματοποιείται η εκρόφηση. Η εκρόφηση στην διαδικασία με PSA πραγματοποιείται σε χαμηλή πίεση ή υπό κενό (VSA) [56], ενώ στην διαδικασία με TSA η εκρόφηση πραγματοποιείται με εισαγωγή θερμού αέρα στον πύργο ανάκτησης. Με την εισαγωγή θερμού αέρα ανακτάται το απορροφούμενο CO₂ και επαναφέρεται το ροφητικό υλικό στην αρχική του κατάσταση. Το ανακτημένο ροφητικό υλικό οδηγείται εκ νέου στο πρώτο στάδιο ώστε να πραγματοποιηθεί συλλογή του CO₂ ενώ η ποσότητα CO₂ που ανακτήθηκε οδηγείται για συμπίεση και μεταφορά στους χώρους αποθήκευσης. Η συλλογή με φυσική προσρόφηση είναι μια κυκλική διαδικασία και δεν σταματάει.



Σχέδιο 6.1 Αναπαράσταση σειράς διαδικασιών για την συλλογή του CO₂ με φυσική προσρόφηση.

Η διαδικασία συλλογής του CO₂ με PSA σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας έχει απόδοση περίπου 85% , ενώ για την διαδικασία συλλογής με TSA έχουμε απόδοση η οποία μπορεί να ξεπεράσει το 80% ενώ παράλληλα προκύπτει υψηλής καθαρότητας CO₂ (>95% καθαρότητα) [57]. Το αρνητικό της πραγματοποίησης με εναλλαγή θερμοκρασιών είναι ότι απαιτείται περισσότερος χρόνος για να πραγματοποιηθεί η εκρόφηση σε σχέση με την PSA.

Για την επιλογή του κατάλληλου στερεού απορροφητικού υλικού υπάρχουν πολλοί παράμετροι που εξετάζονται. Μία κρίσιμη παράμετρος που μελετάται είναι η χωρητικότητα προσρόφησης του υλικού η οποία υπαγορεύει το μέγεθος του πύργου προσρόφησης και κατ'επέκταση το αρχικό και λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης. Σημαντικό ρόλο στην επιλογή του υλικού παίζει και η ταχύτητα προσρόφησης και επιλεκτικότητα του ώστε να αποφευχθεί η ανάγκη για περαιτέρω στάδια διαχωρισμού. Το στερεό ροφητικό υλικό θα πρέπει να παρουσιάζει χημική, θερμική και μηχανική σταθερότητα.

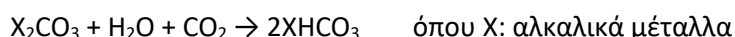
Τα στερεά ροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία αν και εμφανίζουν ταχύτερους ρυθμούς δέσμευσης του CO₂ επηρεάζονται αρνητικά από την παρουσία και άλλων καυσαερίων, αφού τείνουν τα ανεπιθύμητα αέρια να δεσμεύσουν ελεύθερες θέσεις στην επιφάνεια του υλικού οδηγώντας σε δέσμευση μικρότερης ποσότητας CO₂. Η προσρόφηση του αέριου ρύπου CO₂ περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση του με μία ελεύθερη θέση στην επιφάνεια του στερεού ροφητικού υλικού, ενώ η αναγέννηση περιλαμβάνει την εκρόφηση του CO₂ από τις θέσεις αυτές. Πέρα από το θέμα της επιλεκτικότητας που έχουν τα στερεά ροφητικά υλικά είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι η διαδικασία της αναγέννησης είναι μία διαδικασία που καταναλώνει πολύ ενέργεια. Συγκριτικά με τους υγρούς διαλύτες η χαμηλή επιλεκτικότητα και χωρητικότητα που παρουσιάζουν τα στερεά ροφητικά υλικά είναι σημαντικά μειονεκτήματα. Τα παραπάνω προβλήματα ειδικά ως προς την επιλεκτικότητα προσπαθούν να αντιμετωπιστούν με την χρήση υλικών τα οποία μας επιτρέπουν την τροποποίηση της επιφάνειάς τους. Τα στερεά ροφητικά υλικά με βάση το πυρίτιο δίνουν την δυνατότητα να τροποποιήσουμε την επιφάνειά τους εξαιτίας της παρουσίας ομάδων υδροξυλίων οι οποίες διευκολύνουν την τροποποίηση και αυξάνουν την ικανότητα προσρόφησης CO₂ [52]. Για την τροποποίηση χρησιμοποιούμε βασικό διάλυμα ώστε να αντιδράει και να απορροφάει το CO₂ που είναι ελαφρώς όξινο.

Για την βιομηχανικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας εξετάζεται η χρήση ενεργού άνθρακα το οποίο είναι ένα φθηνό υλικό και αξιόπιστο για βιομηχανική χρήση [58]. Το υλικό αυτό παρουσιάζει μηχανική, χημική και θερμική σταθερότητα αλλά και ευαισθησία στους

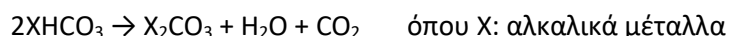
υδρατμούς οι οποίοι έχουν την τάση να πιάνουν τις ελεύθερες θέσεις του υλικού αποκλείοντας το CO₂ από την διαδικασία. Αυτό κάνει το υλικό να θεωρείται ακατάλληλο για την χρήση του στην διαδικασία. Για την βελτίωση του εξετάζεται η τροποποίηση της επιφάνειας του με νανοδομή στερεού άνθρακα για την αύξηση της ικανότητας συλλογής του CO₂ [59].

6.3.2 Δέσμευση με χημική αντίδραση

Κατά την πραγματοποίηση της μεθόδου αυτής εκμεταλλευόμαστε την αντίδραση μεταξύ οξέος δηλαδή του CO₂ με βασικό αλκάλιο ή οξειδία μετάλλων ή ανθρακικά άλατα μετάλλων. Τα ανθρακικά άλατα μετάλλων τα οποία μπορούν να συλλέξουν το CO₂ είναι τα Li₂CO₃, Na₂CO₃ και K₂CO₃ [60] και η αντίδραση με το CO₂ περιγράφεται με την παρακάτω χημική αντίδραση:



Το CO₂ και ο ατμός νερού που περιλαμβάνονται στα καυσαέρια αντιδρούν με τα ανθρακικά άλατα στο 60 °C με 110 °C και σχηματίζεται διττανθρακικό άλας. Η αντίδραση για την ανάκτηση τόσο του απορροφητικού υλικού όσο και του CO₂ περιγράφονται από την παρακάτω χημική αντίδραση, η οποία αποτελεί την αντίστροφη της αντίδρασης δέσμευσης.



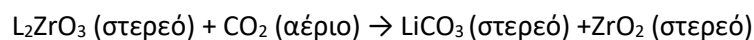
Το στάδιο της αναγέννησης πραγματοποιείται με θέρμανση του διττανθρακικού άλατος με θερμοκρασίες 100 °C με 200 °C και επιτυγχάνεται απελευθέρωση του CO₂ και του H₂O τα οποία διαχωρίζονται με την μέθοδο της συμπύκνωσης.

Την μεγαλύτερη θεωρητική χωρητικότητα για συλλογή CO₂ την έχει το Na₂CO₃ και είναι περίπου 9,43 mol CO₂/kg Na₂CO₃. Ωστόσο αυτή αποτελεί την θεωρητική τιμή ενώ η πραγματική τιμή που περιγράφει την χωρητικότητα του Na₂CO₃ είναι πολύ μικρότερη 1-3 mol CO₂/kg Na₂CO₃. Εξαιτίας της χαμηλής χωρητικότητας του απαιτείται υποστήριξη από διάφορα στερεά ροφητικά όπως ενεργός άνθρακας, πορώδες αλουμίνα Al₂O₃, διοξειδίου του τιτανίου TiO₂ κ.ά. [25]. Ωστόσο και με την υποστήριξη των στερεών αυτών ροφητικών η χωρητικότητα για δέσμευση CO₂ δεν είναι αρκετή, κάτι το οποίο αποτελεί σοβαρό μειονέκτημα για την διαδικασία.

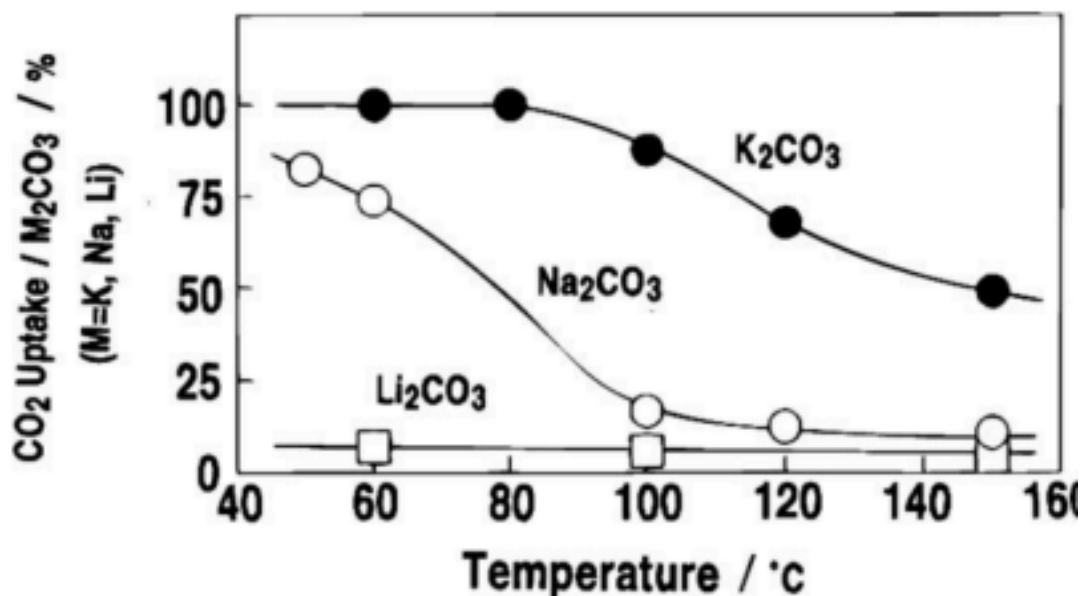
Συλλογή του CO₂ με οξειδία και ανθρακικά άλατα

Εδώ και αρκετά χρόνια αξιοποιούνται τα οξειδία και τα ανθρακικά άλατα για συλλογή του CO₂. Η μέχρι τώρα χρήση τους ήταν η μετατροπή του φυσικού αερίου σε ένα πιο φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο, καθώς επιτυγχάνουμε αφαίρεση του CO₂ και θειικών ενώσεων όπως H₂S και SO₂ [61]. Αν και τα ανθρακικά άλατα υπάρχουν σε αφθονία και το κόστος τους είναι ιδιαίτερα χαμηλό έχουν ένα σημαντικό μειονέκτημα ότι χάνουν τουλάχιστον την μισή από την διαθέσιμη χωρητικότητα τους κατά την διάρκεια της κυκλικής διαδικασίας, δέσμευσης και ανάκτησης. Το πρόβλημα αυτό της απώλειας της χωρητικότητας μελετάται και ερευνώνται λύσεις. Σε στερεά υλικά με βάση το Ca εξετάζεται η ενυδάτωση του κατά την διάρκεια ή μετά την ανάκτηση η οποία γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, ώστε να μειωθεί η απώλεια της χωρητικότητας [62].

Για την πραγματοποίηση της διαδικασίας εξετάστηκαν άλλα οξειδία όπως τα ζirkονικά (Li₂ZrO₃) και πυριτικά άλατα λιθίου (Li₄SiO₄). Το Li₂ZrO₃ από μελέτες και ελέγχους προέκυψε ότι έχει πολύ υψηλές ικανότητες δέσμευσης του CO₂ σε υψηλές θερμοκρασίες και η αντίδραση με τον αέριο ρύπου εκφράζεται από την αντίδραση:

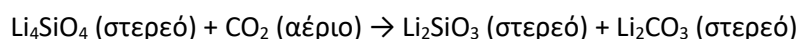


Ανάλογα την περιεκτικότητα που έχουν τα καυσαέρια σε CO_2 η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιείται και αντίθετα σε ένα συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών. Η ιδιότητα αυτή προσφέρει καλύτερη διαχείριση και έλεγχο της διαδικασίας μεταξύ συλλογής και ανάκτησης του CO_2 καλύτερη απόδοση συλλογής του CO_2 καθώς δημιουργούνται συνθέσεις στις επιφάνειες του Li_2ZrO_3 [63].



Διάγραμμα 6.1 Ποσοστό δέσμευσης για τα ανθρακικά άλατα συναρτήσει της θερμοκρασίας. Το K_2CO_3 παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης από το Na_2CO_3 και Li_2CO_3 [25].

Το Li_4SiO_4 θεωρείται καλύτερο για την διαδικασία σε σύγκριση με το Li_2ZrO_3 αφού προσφέρει περισσότερη χωρητικότητα για την δέσμευση του CO_2 , ταχεία προσρόφηση, σταθερότητα και λειτουργία σε ένα μεγάλο εύρος υψηλών θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων CO_2 στα καυσαέρια [64]. Η χημική αντίδραση του με το CO_2 περιγράφεται από:



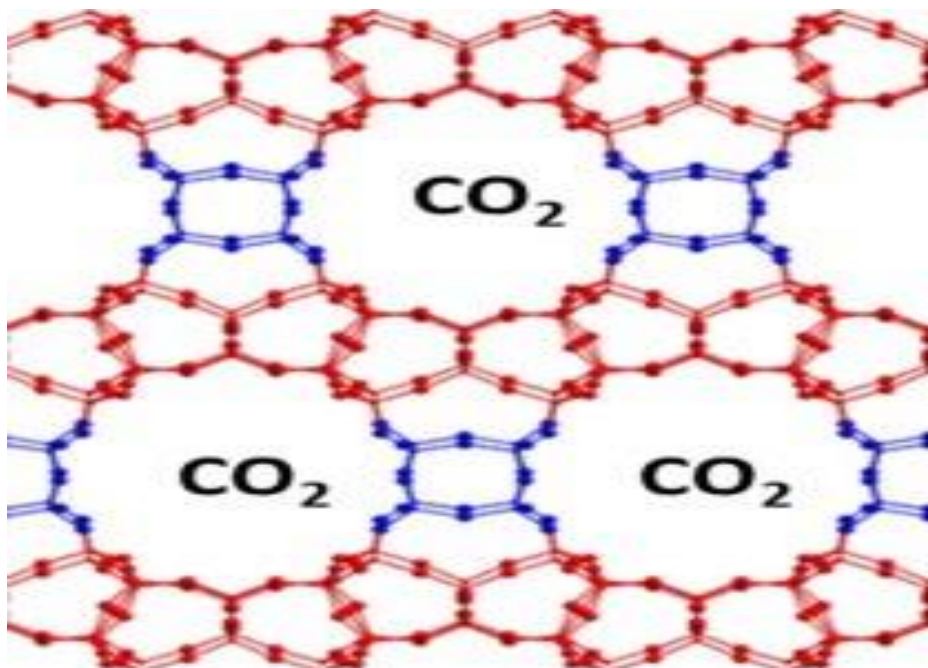
Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 720°C και κάτω ενώ για την ανάκτηση του CO_2 και του Li_4SiO_4 απαιτείται θερμοκρασία από 720°C και πάνω. Αυτή η μικρή θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ συλλογής και ανάκτησης είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα για την επιλογή του υλικού αυτού καθώς δεν απαιτείται μεγάλη κατανάλωση ενέργειας για να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία. Το πλεονέκτημα αυτό καθιστά το Li_4SiO_4 μία βιώσιμη επιλογή για συλλογή CO_2 μετά την καύση.

6.3.3 Συλλογή με μοριακό κοσκίνισμα

Αυτός ο τρόπος συλλογής του CO_2 από τα καυσαέρια βασίζεται στο μοριακό κοσκίνισμα των καυσαερίων από στερεά τα οποία διαθέτουν ανοιχτούς πόρους μεγέθους νανομέτρων και επιτρέπουν να εισχωρούν σε αυτούς μόρια αερίων. Παίζει σημαντικό ρόλο το μέγεθος των πόρων καθώς και το σχήμα τους για να γίνει επιλεκτικό κοσκίνισμα των μορίων των καυσαερίων [65].

Μοριακό κοσκίνισμα με ζεόλιθους

Οι ζεόλιθοι είναι υλικά τα οποία διαθέτουν ιδανικού μεγέθους πόρους για την συλλογή CO₂. Η σύστασή τους αποτελείται από κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά άλατα, και με δομή που από SiO₄ και AlO₄.



Εικόνα 6.1 Δομή ζεόλιθων και πόροι στους οποίους εισχωρεί ο αέριος ρύπος CO₂ [66].

Ο διαχωρισμός των αερίων που περιλαμβάνονται στα καυσαέρια και η επιλεκτική συλλογή μορίων του CO₂, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, εκ των οποίων οι σημαντικότεροι είναι: α) το μέγεθος των δομικών κατιόντων που βρίσκονται μέσα στους πόρους του ζεόλιθου, β) το μέγεθος και το σχήμα των μορίων του CO₂ και των άλλων αερίων. Βασικό χαρακτηριστικό των ζεόλιθων ακόμη είναι τα ανταλλάξιμα κατιόντα που διαθέτουν στους πόρους και ευνοούν την διαδικασία της συλλογής του CO₂, το μέγεθος των πόρων τους είναι <1nm κάτι το οποίο τους καθιστά ικανούς για δέσμευση CO₂ και N₂[25]. Ωστόσο, σχετικά με το μέγεθος των πόρων πρέπει να αναφερθεί πως οι ζεόλιθοι είναι στερεά τα οποία μπορούν να διαθέτουν στην επιφάνεια τους δύο είδη πόρων διαφορετικού μεγέθους.

Η διαδικασία συλλογής αυξάνεται όταν γίνεται ισόθερμα και αυξάνουμε την πίεση. Η δέσμευση του CO₂ επιτυγχάνεται από πίεση 15kPa ενώ η πίεση που απαιτείται για να δεσμευτεί N₂ είναι 85kPa [67]. Στο παρακάτω πίνακα φαίνονται μερικά είδη ζεόλιθων, ο Χαμπαζίτης, ο τύπου Linde A και ο ζεόλιθος ZK-5 και οι ικανότητες προσρόφησης για CO₂ και N₂.

Πίνακας 6.3 Τύποι ζεόλιθων και ικανότητες τους για συλλογή CO₂ και N₂ [67].

Είδος	Υλικό	Προσρόφηση CO ₂ (mol CO ₂ /kg)	Προσρόφηση N ₂ (mol CO ₂ /kg)
Χαμπαζίτης	Li-CHA	4,4	0,53
	Na-CHA	4,2	1,3
	K-CHA	4,0	0,85
Τύπου Linde A	Na-A	3,2	0,30
	Mg-A	2,4	0,25
	Ca-A	4,0	0,50

ZK-5	Li-ZK-5	3,9	0,23
	Na-ZK-5	3,4	0,27
	K-ZK-5	3,0	0,23

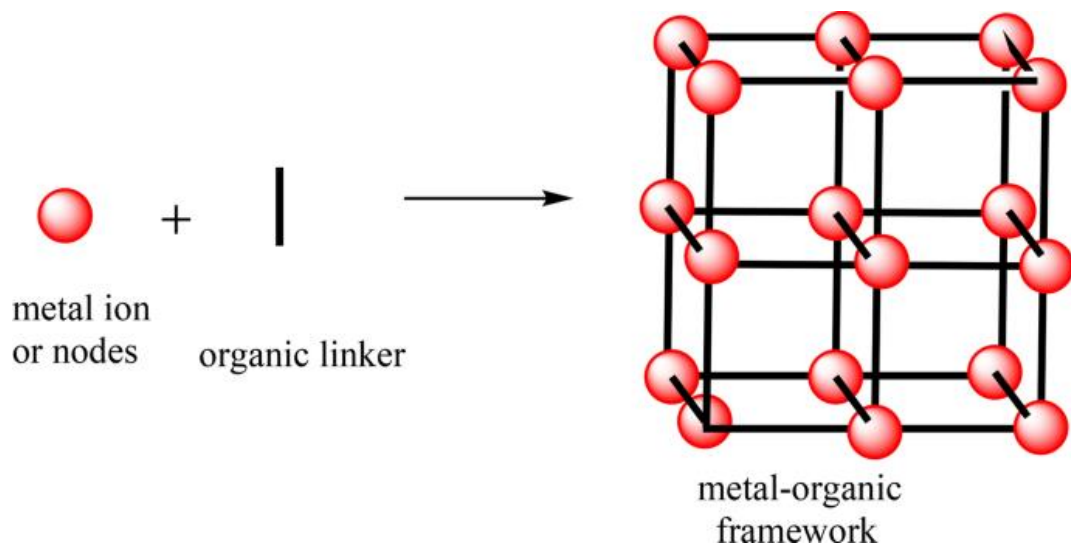
Τα υλικά που ανήκουν στην οικογένεια των ζεόλιθων παρουσιάζουν καλές δυνατότητες ως προς την επιλεκτικότητα, με ωστόσο χαμηλή ικανότητα πρόσληψης CO₂ που είναι από 2,4 έως 4,4 mol CO₂/kg ζεόλιθου. Η ικανότητα πρόσληψης είναι μικρότερη από την ποσότητα που μπορεί να δεσμευτεί με χρήση διαλυμάτων αμινών και γι' αυτό η μέθοδος δεν θεωρείται ανταγωνιστική ως προς αυτήν την παράμετρο. Παρ' όλο που δεν μπορούν να δεσμεύσουν μεγάλη ποσότητα CO₂, είναι εμπορεύσιμοι για εφαρμογές στην βιομηχανία.

Υπάρχουν ζεόλιθοι οι οποίοι έχουν δοκιμαστεί σε βιομηχανικές εφαρμογές και ήταν επιτυχείς. Ένας από αυτούς είναι ο ζεόλιθος με όνομα 13X ο οποίος έχει ελεγχθεί με επιτυχία σε διαδικασία συλλογής PSA. Από τον έλεγχο και περαιτέρω μελέτες διαπιστώθηκε πως ο ζεόλιθος αυτός διαθέτει απόδοση 53% στην προσρόφηση CO₂ σε καυσαέρια χαμηλής περιεκτικότητας CO₂, ενώ για ζεόλιθο με υψηλή περιεκτικότητα CO₂ η απόδοση φτάνει το 70%. Από την απορροφούμενη ποσότητα CO₂ ανακτάται έως και 99% καθαρό CO₂ [68].

Οι ζεόλιθοι είναι υδρόφιλο στερεό, έχει δηλαδή την τάση να προτιμάει να απορροφάει το H₂O. Αυτό θεωρείται ιδιαίτερο πρόβλημα καθώς στα καυσαέρια περιέχεται και ποσότητα ατμού H₂O, και ο ζεόλιθος απορροφάει αρχικά αυτό έχοντας σημαντική επίπτωση στην διαθέσιμη χωρητικότητα για CO₂. Επιπλέον τα κατιόντα που βρίσκονται στους πόρους του ζεόλιθου είναι υπεύθυνα για την συλλογή του CO₂ μέσω ισχυρών αλληλεπιδράσεων. Παρά την θετική λειτουργία της αλληλεπίδρασης στην διαδικασία συλλογής, στην διαδικασία της ανάκτησης είναι εμπόδιο καθώς ανακτάται δυσκολότερα το απορροφούμενο CO₂. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με αντικατάσταση των κατιόντων, ώστε να έχουμε πιο αδύναμες αλληλεπιδράσεις, κάτι που θα λειτουργεί αρνητικά όμως στην διαδικασία συλλογής. Θα πρέπει να αναφερθεί ως πλεονέκτημα των στερεών αυτών υλικών ότι μας δίνεται η δυνατότητα να ρυθμίσουμε την σύνθεση τους και να προσαρμόσουμε τις δυνατότητες του υλικού για να καλυφθούν οι ανάγκες της διαδικασίας[25].

Μοριακό κοσκίνισμα με μεταλλικά οργανικά πλαίσια

Τα μεταλλικά οργανικά πλαίσια είναι ένα νέο υλικό το οποίο έχει τραβήξει το ενδιαφέρον εξαιτίας της χρησιμότητας του σε διαδικασίες διαχωρισμού αερίων καθώς επίσης και συλλογής CO₂ [69] [70]. Η δομή του υλικού αυτού αποτελείται από ιόν μετάλλου μετάπτωσης ή σύμπλεγμα ιόντων και από οργανικούς συνδέσμους δηλαδή καρβοξυλικά, αζολικά, φωσφονικά. Αξίζει να σημειωθεί πως και σε αυτό το υλικό έχουμε την δυνατότητα τροποποίησης της δομής. Τα ιόντα και οι οργανικοί σύνδεσμοι που το αποτελούν σχηματίζουν τρισδιάστατες δομές των οποίων το σχήμα εξαρτάται από: την φύση των μεταλλικών ιόντων, τους οργανικούς συνδέσμους, και την μεταξύ τους σύνδεση.



Εικόνα 6.2 Δομή μεταλλικών οργανικών πλαισίων. Με τις κόκκινες κουκίδες αναπαρίστανται τα μεταλλικά ιόντα και με τις μαύρες γραμμές οι οργανικοί σύνδεσμοι [71].

Στην παραπάνω εικόνα βλέπουμε την τρισδιάστατη δομή ενός μεταλλικού οργανικού πλαισίου. Το εσωτερικό των πλαισίων (στην περίπτωση της εικόνας 8 το εσωτερικό των κύβων), είναι ο κενός διαθέσιμος χώρος για δέσμευση αερίων άρα και του CO₂. Επομένως, μπορούμε να καταλάβουμε ότι το στερεό αυτό υλικό μπορεί να έχει μεγάλους πόρους που μπορεί να φτάνουν και σε μέγεθος τα 9,8nm ενώ επιπλέον έχουν πολύ μεγάλη πυκνότητα [68].

Το πρώτο μεταλλικό οργανικό πλαίσιο ονομάζεται MOF-5 και ο τύπος του είναι $Zn_4O(BDC)_3 \cdot (DMF)_8(C_6H_5Cl)$, όπου BDC=1,4-βενζολοδικαρβοξυλικό και DMF=διμεθυλοφορμαμίδιο. Ο πιο σημαντικό τύπος μεταλλικού οργανικού πλαισίου είναι το MOF-177 το οποίο μάλιστα παρουσιάζει την μεγαλύτερη χωρητικότητα προσρόφησης.

Τα υλικά αυτά δεν έχουν εφαρμοστεί και εξεταστεί αρκετά ώστε να γνωρίζουμε τα πλεονεκτήματά τους και τα μειονεκτήματά τους. Γνωρίζουμε μόνο πως η θερμοκρασία προσρόφησης του CO₂ είναι χαμηλή και περίπου ίδια με αυτή των ζεόλιθων. Ανησυχία αποτελεί η απόδοση του σε θερμοκρασίες υψηλές όπως αυτές που επικρατούν κατά την συλλογή του CO₂ από τα καυσαέρια, καθώς όπως και στα υπόλοιπα στερεά με την αύξηση της θερμοκρασίας και την μείωση της πίεσης μειώνεται και ικανότητα δέσμευσης του CO₂. Και τέλος θέλουμε να εξεταστεί και στην κυκλική διαδικασία συλλογής-ανάκτησης του CO₂ ώστε να διαπιστωθεί αν παρουσιάζει μείωση της ποσότητας που επιτυγχάνει να δεσμεύσει [72].

6.4 Διαχωρισμός και συλλογή του CO₂ με μεμβράνες

Οι μεμβράνες μέχρι τώρα αξιοποιούνται για τον διαχωρισμό του οξυγόνου από τα υπόλοιπα συστατικά του ατμοσφαιρικού αέρα. Είναι υπεύθυνες δηλαδή για την εισαγωγή όσο τον δυνατόν πιο καθαρού O₂ στον θάλαμο καύσης για μειωμένες εκπομπές αερίων ρύπων. Ωστόσο θεωρείται ότι μπορεί να αξιοποιηθεί και στην δέσμευση του CO₂ με τις κατάλληλες τροποποιήσεις [73].

Για την συλλογή του CO₂ με χρήση μεμβρανών ερευνώνται οι σύνθετες πολυμερής κεραμικές μεμβράνες για την επιλεκτικότητα και την διαπερατότητα τους. Ακόμα, αναπτύχθηκαν μικροπορώδεις και μεσόπορώδεις κεραμικές μεμβράνες. Οι μικροπορώδεις κεραμικές μεμβράνες μπορούν να αξιοποιηθούν όπως είναι η να τις εμπλουτίσουμε με διάλυμα αμίνης

ώστε να αυξήσουμε τις δυνατότητες τους. Οι μεσοπορώδεις μπορούν να δημιουργηθούν με χρήση ζεόλιθων ή μεταλλικών οργανικών πλαισίων τα οποία υλικά έχουν κενά και μπορούν να συλλέξουν και να δεσμεύσουν του παραγόμενου από την καύση CO₂. Οι κύριοι παράμετροι που εξετάζονται για την επιλογή της κατάλληλης μεμβράνης πολυμερής, μικροπορώδης, μεσοπορώδης είναι η επιλεκτικότητα και η διαπερατότητα.

Στόχος όπως και σε κάθε άλλη μέθοδο είναι να εφαρμόσουμε την μέθοδο αυτή με πολύ δυνατή ισχύς διαχωρισμού. Ο στόχος αυτός φαίνεται να μην είναι εφικτός καθώς με την αύξηση της διαπερατότητας της μεμβράνης μειώνουμε την επιλεκτικότητα της. Μπορούμε να αυξήσουμε την απόδοση των μεμβρανών τροποποιώντας τα υλικά που την αποτελούν, και με επεξεργασία των επιφανειών τους.

Οι μεμβράνες πρέπει να κατασκευάζονται από λεπτές μεμβράνες και υψηλή αντοχή, αυτό γιατί η κινητήρια δύναμη είναι η διαφορά πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης. Όσο μεγαλύτερη λοιπόν είναι η διαφορά πίεσης και λεπτή είναι η μεμβράνη, τόσο μεγαλύτερη ροή μάζας έχουμε.

6.4.1 Πολυμερείς μεμβράνες

Στις πολυμερείς μεμβράνες ο διαχωρισμός των αερίων επιτυγχάνεται με διάχυση των καυσαερίων στους κενούς χώρους των μεμβρανών και από τα καυσαέρια ορισμένα μόρια εισέρχονται στα ανοιχτά κανάλια της μεμβράνης ενώ τα υπόλοιπα μόρια απλά την διαπερνάνε. Η δέσμευση των αερίων από τις μεμβράνες οφείλεται στην αλληλεπίδραση που έχουν τα μόρια τους με τις μεμβράνες. Από τα παραπάνω μπορούμε να καταλάβουμε ότι με τις μεμβράνες δεν αλληλεπιδρούν μόνο το CO₂, αλλά και διαφορετικά μόρια αερίων που περιέχονται στα καυσαέρια. Συνεπώς με την χρήση αυτής της μεθόδου δεν γίνεται να επιτύχουμε δέσμευση ενός μοναδικού αερίου.

Η δυσκολία στην επιλεκτικότητα των μεμβρανών οφείλεται εξαιτίας της ομοιότητας μεγέθους μορίων που έχουν τα CO₂ και το N₂ 0,33nm και 0,36nm αντίστοιχα, καθώς επίσης εμπόδιο αποτελεί και ο ατμός H₂O που περιέχεται στα καυσαέρια το οποίο έχει μέγεθος μορίων 0,26nm. Το πρόβλημα με την διαφορά μεγέθους του CO₂ με άλλα αέρια που περιέχονται στα καυσαέρια, μπορεί να λυθεί με καλό σχεδιασμό των πολυμερών μεμβρανών με κανάλια που θα έχουν κατάλληλο μέγεθος, καλή δομή και διαμορφωση. Ακόμα εξετάζεται η εφαρμογή πολυμερών μεμβρανών μικτής μήτρας, δηλαδή μεμβράνες που αποτελούνται από διαφορετικά πολυμερή με διαφορετικές ιδιότητες ή με εισαγωγή ανόργανων προσροφητικών στις μήτρες ώστε να επιτύχουμε καλύτερη διαπερατότητα και επιλεκτικότητα [74]. Για την αντιμετώπιση της ύπαρξης του ατμού H₂O και της μικρής του διαμέτρου, απαιτείται ξήρανση των καυσαερίων πριν έρθουν στο στάδιο διαχωρισμού με χρήση πολυμερών μεμβρανών. Τα καυσαέρια που προκαλούνται από την καύση ορυκτών καυσίμων στις μονάδες παραγωγής ενέργειας έχουν μικρή περιεκτικότητα σε αέριο ρύπο CO₂. Επομένως για να έχουμε ικανοποιητική δεσμευμένη ποσότητα CO₂ θα πρέπει να δημιουργηθούν μεγάλες επιφάνειες μεμβρανών, με αποτέλεσμα την αύξηση του αρχικού και λειτουργικού κόστους της εγκατάστασης. Εξαιτίας της παρουσίας και άλλων χημικών ενώσεων και στοιχείων που περιέχονται στα καυσαέρια, θα πρέπει οι μεμβράνες να έχουν καλή χημική σταθερότητα, ώστε να μην επηρεαστούν οι αντοχές και ιδιότητες τους. Επίσης σημαντική είναι η θερμική σταθερότητα των μεμβρανών. Η θερμική αντοχή των πολυμερών μεμβρανών είναι <100 °C, θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη από αυτή των καυσαερίων. Επομένως είναι απαραίτητη η ψύξη των καυσαερίων μέχρι να φτάσουν στις επιθυμητές θερμοκρασίες. Ακόμα είναι αναγκαία η συμπίεση των καυσαερίων ώστε να σχηματιστεί διαφορά πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης. Η απαραίτητη ψύξη των καυσαερίων και η

συμπίεση τους οδηγούν στην αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης και του λειτουργικού κόστους της εγκατάστασης. Η διαδικασία δέσμευσης του CO₂ με χρήση μεμβρανών είναι περισσότερο ενεργοβόρα σε σύγκριση με την χρήση διαλυμάτων αμινών. Από την αυξημένη απαίτηση για ενέργεια ώστε να πραγματοποιηθεί η διαδικασία μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η μέθοδος έχει παρασιτικές εκπομπές CO₂ [75].

6.4.2 Μικροπορώδεις ανόργανες μεμβράνες

Οι μεμβράνες μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες, τις μικροπορώδεις μεμβράνες και τις πυκνές μεμβράνες, εκ των οποίων μόνο οι μικροπορώδεις μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν πρακτικά για την συλλογή του CO₂ από τα καυσαέρια [76]. Αυτές οι μεμβράνες μπορούν να κατασκευαστούν με νανοδομές από άνθρακα, οξείδια όπως είναι οι ζεόλιθοι, πυρίτια αλουμίνα και μεταλλικά οργανικά πλαίσια. Μπορούν να υπάρχουν μόνες τους στην διαδικασία ή να υποστηρίζονται από υποστρώματα, τα οποία είναι κατασκευασμένα από πορώδη κεραμικά ή πορώδη μέταλλα. Η χρήση των υποστρωμάτων υποστήριξης βελτιώνουν την χημική και θερμική σταθερότητα των μεμβρανών κάνοντας την μέθοδο πιο ελκυστική για την συλλογή του CO₂.

Ο διαχωρισμός των αερίων με τις μικροπορώδεις μεμβράνες εξαρτάται από τρεις παραμέτρους. Πρώτη παράμετρος είναι η θερμότητα προσρόφησης από την οποία εξαρτάται πόσο ισχυρά θα δεσμευτεί το CO₂ στην επιφάνεια της μεμβράνης. Δεύτερη παράμετρος είναι το μέγεθος των μορίων και αν είναι παραπλήσιο με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης. Τρίτη παράμετρος είναι το πάχος του ενεργού στρώματος και της επιφάνειας που καλύπτει.

Οι μεμβράνες αυτές μπορούν να αντέξουν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ακόμα και κοντά στους 1000°C, κάτι το οποίο μας δίνει την δυνατότητα για άμεση τροφοδότηση των καυσαερίων προς διαχωρισμό, χωρίς να απαιτείται κάποια προεπεξεργασία εξασφαλίζοντας με αυτόν τον τρόπο χρόνο, μικρότερο χρόνο και απλούστερη διαδικασία. Ωστόσο, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία τόσο μικρότερη είναι και η απόδοση δέσμευσης του CO₂. Η βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας είναι σε θερμοκρασίες <200°C. Ένα ακόμα θετικό των μεμβρανών είναι η δυνατότητα να επέμβουμε στην επιφάνεια τους και να τις τροποποιήσουμε έτσι ώστε να αυξήσουμε τις δυνατότητες επιλεκτικότητας, με χρήση επιφανειακών αμινών [77]. Διαφορετικά οι μικροπορώδεις μεμβράνες δεν έχουν υψηλή επιλεκτικότητα και διαπερατότητα.

Μεμβράνες με βάση τον άνθρακα

Μέχρι τώρα έχουν αξιοποιηθεί στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις μόνο προσροφητικά με άνθρακα για μεθόδους διαχωρισμού, και μελετάτε η αξιοποίηση μεμβρανών με βάση τον άνθρακα για παρόμοιες διεργασίες. Υπάρχει ιδιαίτερη προτίμηση γι' αυτά, καθώς βρίσκονται σε αφθονία, έχουν χαμηλό κόστος και θερμική σταθερότητα. Τα υλικά κατασκευασμένα από άνθρακα απορροφούν πιο εύκολα το H₂O που βρίσκεται στα καυσαέρια, από το CO₂ μειώνοντας έτσι την διαθέσιμη χωρητικότητα για το CO₂. Παρά την αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες, η απόδοσή τους για δέσμηση του CO₂ μειώνεται στις υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό μας οδηγεί στην ανάγκη για ψύξη των καυσαερίων, αυξάνοντας έτσι το αρχικό και λειτουργικό κόστος.

Για την βελτίωση της επιλεκτικότητας των μεμβρανών αυτών ως προς την δέσμηση CO₂, μπορούμε να αυξήσουμε την επιφάνεια συλλογής, να βελτιώσουμε την κατανομή των πόρων και τέλος να αυξήσουμε την αλκαλικότητα στην επιφάνεια των μεμβρανών με χρήση αμινών [78], [79].

Στις μεμβράνες με βάση τον άνθρακα χρησιμοποιούνται πολλοί τύποι μικροδομών μονού ή πολλαπλών στρωμάτων, όπως είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα, μοριακά κόσκινα και γραφένιο [80]–[83]. Οι μικροδομές αυτές υποστηρίζονται από αδρανή υποστρώματα από αλουμίνα, ζιρκόνια, τιτάνια και πολυμερή για να έχουν καλύτερες ιδιότητες.

Η χρήση των μεμβρανών αυτών θεωρείται ιδανική για την μέθοδο PSA, καθώς η απόδοση τους αυξάνεται σε υψηλές πιέσεις, ενώ όπως προαναφέραμε μειώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Μεμβράνες με βάση το πυρίτιο

Το πορώδες πυρίτιο δημιουργείται με υδροθερμική σύνθεση και έχει συνήθως ρόλο υποστήριξης στις μεμβράνες ώστε να βελτιώνονται οι ιδιότητες τους και να είναι περισσότερο επιλεκτικές στην συλλογή του CO₂. Μπορούν να δημιουργηθούν και μεσοπορώδεις μεμβράνες με βάση το πυρίτιο και να αξιοποιηθούν για την απευθείας δέσμευση του CO₂ και όχι ως υλικό υποστήριξης. Για να έχουν αυτήν την χρήση πρέπει να τροποποιηθούν επιφανειακά ή να εμποτιστούν οι πόροι τους με διάλυμα αμινών, ώστε να βελτιωθούν οι ιδιότητες διαχωρισμού του CO₂.

Οι μεσοπορώδεις μεμβράνες σε θερμοκρασίες >200 °C μπορούν να αξιοποιηθούν στον ολοκληρωμένο κύκλο αεριοποίησης για την συλλογή του H₂ από το συνθετικό αέριο το οποίο αποτελείται από H₂ και CO₂. Σε θερμοκρασίες όμως περιβάλλοντος και με τροποποίηση της επιφάνειας των μεμβρανών με διαλύματα αμινών παρουσιάζουν ιδιαίτερη επιλεκτικότητα και συλλογή του CO₂ από αέρια μείγματα συμπεριλαμβανομένου και των καυσαερίων μονάδων παραγωγής ενέργειας [84]. Μειονέκτημα και αυτής της μεμβράνης αποτελεί η προτίμηση για συλλογή H₂O, το οποίο βρίσκεται με την μορφή ατμών μέσα στα καυσαέρια. Η προτίμηση για συλλογή του H₂O έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της διαθέσιμης χωρητικότητας για CO₂ [73]. Το μειονέκτημα αυτό μας οδηγεί στην ανάγκη σταδίου ξήρανσης των καυσαερίων ανεβάζοντας με αυτό το τρόπο το κόστος και αυξάνει την πολυπλοκότητα της εγκατάστασης.

Μεμβράνες με βάση ζεόλιθους

Αυτό το είδος μεμβρανών δημιουργούνται με υδροθερμική σύνθεση σε πορώδες υπόστρωμα όπως για παράδειγμα ο ανοξειδωτος χάλυβας ή η αλουμίνα. Οι μεμβράνες με βάση τον ζεόλιθο έχουν μειωμένη απόδοση ως προς την συλλογή του CO₂ από καυσαέρια καθώς τα μόρια του CO₂ έχουν σχεδόν ίδια διάσταση με τα μόρια του N₂ που περιέχεται στα καυσαέρια, και γίνεται προσρόφηση και του N₂. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της διαθέσιμης χωρητικότητας για το CO₂. Για την βελτίωση της επιλεκτικότητας, και αυτό το είδος μεμβρανών μας δίνουν την δυνατότητα τροποποίησης της επιφάνειας συλλογής τους με χρήση βασικών διαλυμάτων αμινών αυξάνοντας έτσι την ποσότητα συλλογής του CO₂. Την υψηλότερη απόδοση συλλογής του CO₂ την έχουν οι μεμβράνες με βάση τον ζεόλιθο φωγιασίτη και με τύπου T ζεόλιθο [73].

Σε συνθήκες συλλογής με υψηλότερες θερμοκρασίες οι μεμβράνες παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση στην συλλογή του CO₂, ενώ επιπλέον η υψηλή θερμοκρασία μειώνει την επίδραση των υδρατμών, δηλαδή οι ατμοί H₂O δεν συλλέγονται από τις μεμβράνες αφήνοντας περισσότερο ελεύθερο χώρο για το CO₂ [73]. Ωστόσο με την πραγματοποίηση του σταδίου συλλογής σε υψηλές θερμοκρασίες οι δεσμοί συγκράτησης του CO₂ από τις μεμβράνες είναι πιο ασθενείς. Αυτό αποτελεί πρόβλημα στην αξιοποίηση της μεθόδου με τις μεμβράνες από αυτό το υλικό.

Μεμβράνες με βάση την αλουμίνα

Το Al_2O_3 εμφανίζει υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα και ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ρόλο συλλογής CO_2 από τα καυσαέρια των μονάδων παραγωγής ενέργειας. Εξαιτίας της χημικής και θερμικής σταθερότητας που εμφανίζει μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως υλικό στο υπόστρωμα υποστήριξης, ώστε να βελτιώσει τις ιδιότητες του ενεργού υλικού. Οι μεμβράνες που έχουν ως ενεργό υλικό την αλουμίνα πρέπει να κατασκευάζονται με πόρους μεγέθους νανομέτρων. Δεν προτιμάται να χρησιμοποιείται ωστόσο ως ενεργό υλικό καθώς εμφανίζει ιδιαίτερα κακή επιλεκτικότητα για το CO_2 . Γι' αυτό και χρησιμοποιείται κυρίως ως υλικό υποστήριξης.

6.5 Διαχωρισμός αερίων με κρυογενής διύλιση

Στην μέθοδο αυτή επιδιώκουμε την ψύξη των καυσαερίων σε θερμοκρασίες κάτω από το σημείο αεριοποίησης τους ώστε να τα διαχωρίζουμε μέχρι να φτάσουμε στην θερμοκρασία, όπου θα στερεοποιηθεί το CO_2 περίπου -100°C και πίεση πάνω από 10MPa. Αφού φτάσουμε σε αυτήν την θερμοκρασία και στις κατάλληλες συνθήκες πίεσης, στερεοποιείται και διαχωρίζεται το CO_2 με απόδοση που φτάνει το 95%.

Η διαδικασία εξαιτίας των απαιτήσεων διατήρησης χαμηλών θερμοκρασιών και υψηλών πιέσεων χρειάζεται μεγάλες ποσότητες ενέργειας που αγγίζει τις 660kwh/t CO_2 που συλλέγεται. Αυτό κατ' επέκταση, έχει ως αποτέλεσμα τις παρασιτικές εκπομπές CO_2 για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών αλλά και το υψηλό κόστος λειτουργίας της εγκατάστασης [85].

6.6 Συμπεράσματα

Οι τεχνολογίες συλλογής του CO_2 μετά-καύσης δεν φέρουν μονάδα διαχωρισμού του οξυγόνου από τον ατμοσφαιρικό αέρα, και οι καύσεις πραγματοποιούνται με την εισαγωγή ανεπεξέργαστου αέρα. Η περισσότερο ωφέλιμη τεχνολογία συλλογής CO_2 μετά-καύσης εκτιμάται πως είναι με χημική αντίδραση και πιο συγκεκριμένα με χρήση οξειδίων και ανθρακικών αλάτων. Ιδιαίτερα με την χρήση Li_4SiO_4 επιτυγχάνεται πολύ καλύτερη απόδοση στην δέσμευση του αέριου ρύπου, ταχεία προσρόφηση και σταθερότητα. Επιπλέον, η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί μικρές θερμοκρασιακές διαφορές για την προσρόφηση και την ανάκτηση CO_2 , άρα είναι και λιγότερο ενεργοβόρα ενώ παράλληλα μειώνονται και τα λειτουργικά κόστη.

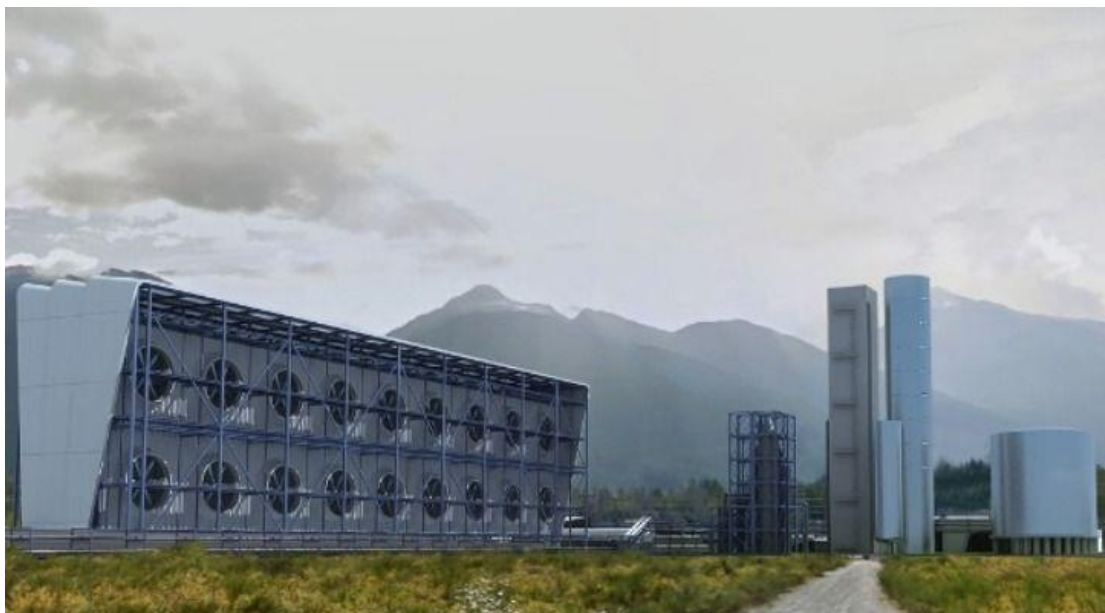
Κεφάλαιο 7 : Συλλογή του CO₂ απευθείας από τον ατμοσφαιρικό αέρα

7.1 Συλλογή από τον ατμοσφαιρικό αέρα

Η συλλογή του CO₂ απευθείας από τον ατμοσφαιρικό αέρα αποτελεί μία ακόμα μέθοδο καταπολέμησης της κλιματικής αλλαγής καθώς και των αυξημένων ποσοτήτων CO₂ στην ατμόσφαιρα. Μάλιστα μελέτες έχουν δείξει πως ακόμα και σήμερα αν σταματούσαν οι εκπομπές του CO₂, οι συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα είναι τόσο μεγάλες που οι κλιματική αλλαγή είναι αναπόφευκτη. Το γεγονός αυτό επιβάλλει την δημιουργία τέτοιων εγκαταστάσεων. Για την δημιουργία του απαιτούνται μεγάλες εκτάσεις γης, ωστόσο δεν είναι απαραίτητο να δημιουργηθούν κοντά σε βιομηχανικές περιοχές κάτι το οποίο μας δίνει την δυνατότητα να συλλέγουμε το CO₂ από διάφορες πηγές όπως είναι οι αστικές περιοχές. Για την συλλογή του ρύπου μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε συστήματα χρήση υγρών διαλυτών και συστήματα στερεών διαχωριστών.

7.2 Συστήματα χρήσης υγρών διαλυμάτων

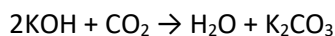
Σε αυτήν την μέθοδο συλλογής του CO₂ τα δύο κύρια μέρη της είναι ο επαφέας και η μονάδα αναγέννησης. Με τον επαφέα απορροφούμε με την χρήση στροβίλων τον ατμοσφαιρικό αέρα εντός του συστήματος, εκεί υπάρχει υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) το οποίο και αντιδρά με το CO₂ το οποίο περιέχεται στον ατμοσφαιρικό αέρα και σχηματίζει H₂O και ανθρακικό κάλιο (K₂CO₃). Το διάλυμα K₂CO₃ στην συνέχεια τροφοδοτείται στον θάλαμο καύσης μέσα στον οποίο αντιδράμε διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (Ca(OH)₂) και σχηματίζει πολύ ανθρακικό ασβεστίου (CaCO₃), ο οποίος αφυδατώνεται και τροφοδοτείται στον θάλαμο καύσης. Ο θάλαμος καύσης θερμαίνεται από την καύση φυσικού αερίου ή άλλης πηγής ενέργειας με καθαρό οξυγόνο. Μέσα στον θάλαμο καύσης το CaCO₃ θερμαίνεται και παράγεται στερεό οξείδιο του ασβεστίου CaO και καθαρό CO₂ το οποίο και συμπιέζεται και μεταφέρεται σε χώρους αποθήκευσης του.



Εικόνα 7.1 Μονάδα συλλογής CO₂ από τον ατμοσφαιρικό αέρα με χρήση υγρών διαλυμάτων στον Καναδά. Η μονάδα αυτή μετατρέπει το δεσμευμένο CO₂ σε χρήσιμα προϊόντα [86].

7.2.1 Επαφέας

Ο επαφέας είναι το σημαντικότερο τμήμα του συστήματος και της μεθόδου αφού έρχεται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα και τον οδηγεί με την χρήση στροβίλων μέσα στο σύστημα και σε επαφή με τον υδατικό διάλυμα ΚΟΗ. Το CO₂ που εμπεριέχεται μέσα στον ατμοσφαιρικό αέρα αντιδρά με τον ΚΟΗ και παράγεται K₂CO₃, σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:

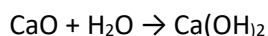


Ο τρόπος λειτουργίας του επαφέα μπορεί να επιτύχει έως και 75% συλλογή του CO₂ και να δημιουργήσει διάλυμα K₂CO₃ σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση. Εξαιτίας των ισχυρών δεσμών που υπάρχουν στο K₂CO₃, απαιτείται η χρήση θαλάμου καύσης ώστε να επιτευχθεί αντίδραση του με το Ca(OH)₂ και να σχηματίσει CaCO₃ και ΚΟΗ που θα επαναχρησιμοποιηθεί στον επαφέα.

Για την λειτουργία των ανεμιστήρων απαιτείται η παραγωγή και τροφοδοσία με ηλεκτρική ενέργεια. Η παραγωγή της απαιτούμενης ενέργειας αντιστοιχεί σε εκπομπές ρύπων από 0,044 έως 0,071 με πρωτογενή πηγή ενέργειας φυσικό αέριο και άνθρακα αντίστοιχα[87].

7.2.2 Διαχωριστής

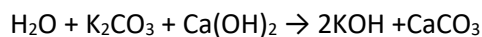
Στον διαχωριστή πραγματοποιείται η εξώθερμη αντίδραση του CaO με το H₂O για δημιουργία Ca(OH)₂, το οποίο θα επαναχρησιμοποιηθεί στον θάλαμο καύσης, τον οποίο και θα αναλύσουμε στην συνέχεια. Η εξίσωση της αντίδρασης η οποία πραγματοποιείται εντός του διαχωριστή είναι η παρακάτω:



Η απόδοση του διαχωριστή κυμαίνεται μεταξύ 95% με 99%, ενώ καταναλώνει ηλεκτρική ενέργεια η όποια αντιστοιχεί σε εκπομπές 0,0007 έως 0,001 Mt/y CO₂, ανάλογα και την συμβατική πηγή ενέργειας που χρησιμοποιήσαμε για την παραγωγή της με την ελάχιστη τιμή να αντιστοιχεί χρήση φυσικού αερίου και η Στις μέγιστη τιμή να αντιστοιχεί στον άνθρακα[87].

7.2.3 Καυστικοποιητής

Σε αυτό το στάδιο της επεξεργασίας πραγματοποιείται αντίδραση του K₂CO₃ με το Ca(OH)₂, το οποίο προέκυψε από την αντίδραση που πραγματοποιήθηκε στον διαχωριστή. Από την νέα αυτή αντίδραση παράγεται ΚΟΗ και CaCO₃ και περιγράφεται από την εξίσωση:



Από τα προϊόντα της αντίδρασης αυτής το ΚΟΗ οδηγείται στον επαφέα, ώστε να λάβει μέρος εκ νέου στην αντίδραση του με το CO₂ του ατμοσφαιρικού αέρα, ενώ το παραγόμενο CaCO₃ φιλτράρετε και μεταφέρεται στον θάλαμο καύσης. Η θέρμανση και η ξήρανση του CaCO₃ είναι απαραίτητη για να αφαιρεθεί όσο νερό εμπεριέχει πριν το στάδιο της καύσης.

Ο καυστικοποιητής έχει απόδοση από 80% μέχρι 90% [88]. Λειτουργώντας με κατά μέσο όρο απόδοση 85% παράγονται και πάλι εκπομπές για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών. Οι εκπομπές αυτές κυμαίνονται από 0,014 έως 0,024 Mt/y CO₂ ανάλογα και της προέλευση τους η ελάχιστη τιμή αντιστοιχεί σε φυσικό αέριο και η μέγιστη αντιστοιχεί σε άνθρακα. Στις εκπομπές αυτές θα πρέπει να προστεθούν και 0,20 έως 0,30 Mt/y CO₂ οι οποίες οφείλονται στην πηγή θερμότητας, με την ελάχιστη να αντιστοιχεί στην χρήση φυσικού αερίου και την μέγιστη στην χρήση άνθρακα, που χρησιμοποιείται για την ξήρανση του CaCO₃[87].

7.2.4 Θάλαμος καύσης

Αφού το CaCO₃ περάσει πρώτα από τα στάδια φιλτραρίσματος, καθαρισμού και αποξήρανσης, θερμαίνεται σε θερμοκρασία 900°C εντός του θαλάμου καύσης και σχηματίζεται CaO και CO₂, σύμφωνα με την χημική αντίδραση:



Από τα προϊόντα που παράγονται σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση το CaO οδηγείται πίσω στον διαχωριστή ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί και να αντιδράσει με το νερό προς σχηματισμό Ca(OH)₂. Τα καυσαέρια της αντίδρασης εξέρχονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες κοντά στους 900°C και για την ψύξη τους χρησιμοποιείται εναλλάκτης θερμότητας ο οποίος επιτυγχάνει να φτάσει την θερμοκρασία τους στους 200°C και στην συνέχεια με χρήση συμπυκνωτή φτάνουν στους 30°C.

Η απόδοση της συγκεκριμένης διεργασίας αγγίζει το 90% [89] και για την πραγματοποίησή της απαιτείται κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για την οποία καταναλώνονται συμβατικά καύσιμα και προκαλούν εκπομπές CO₂. Οι εκπομπές αυτές κυμαίνονται μεταξύ 0,38 έως 0,57 Mt/y CO₂ με χρήση φυσικού αερίου και άνθρακα αντίστοιχα.

7.2.5 Αξιολόγηση της μεθόδου

Η μέθοδος επιτυγχάνει με χρήση 10 επαφών και τα υπόλοιπα βήματα επεξεργασίας, την παραγωγή 1Mt/y CO₂ προς αποθήκευση, ενώ οι απαιτήσεις για ηλεκτρική ενέργεια αντιστοιχούν ανάλογα και με την πρωτογενή πηγή από 0,6 έως 1 Mt/y CO₂ για φυσικό αέριο και άνθρακα αντίστοιχα. Για να θεωρηθεί τελείως ωφέλιμη η μέθοδος ως προς την αντιμετώπιση των συγκεντρώσεων CO₂ στην ατμόσφαιρα, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας από συμβατικά καύσιμα μία μονάδα διαχωρισμού του αέρα. Αυτή η μονάδα θα επιτυγχάνει την παραγωγή καθαρού οξυγόνου και θα το τροφοδοτεί στους θαλάμους καύσης της μεθόδου αυτής αλλά και στις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας. Με τον τρόπο αυτό από κάθε καύση θα παράγεται CO₂ και ατμός H₂O όπου εύκολα μπορεί να διαχωριστεί και να συλλεχθεί το CO₂. Με αυτόν τον τρόπο θα παράξουμε και την απαιτούμενη ενέργεια για την λειτουργία της εγκατάστασης, θα μηδενίσουμε τις εκπομπές CO₂ προς το περιβάλλον που οφείλονταν στις απαιτήσεις του συστήματος και τέλος θα παράξουμε επιπλέον CO₂ το οποίο μπορούμε να το αποθηκεύσουμε και να το αξιοποιήσουμε. Η λειτουργία μίας τέτοιας μονάδας διαχωρισμού του αέρα απαιτεί ηλεκτρική ενέργεια που αντιστοιχεί σε εκπομπές από 0.041 έως 0,068 Mt/y CO₂ με χρήση φυσικού αερίου και άνθρακα αντίστοιχα [87].

7.2.6 Οικονομική αξιολόγηση της μεθόδου

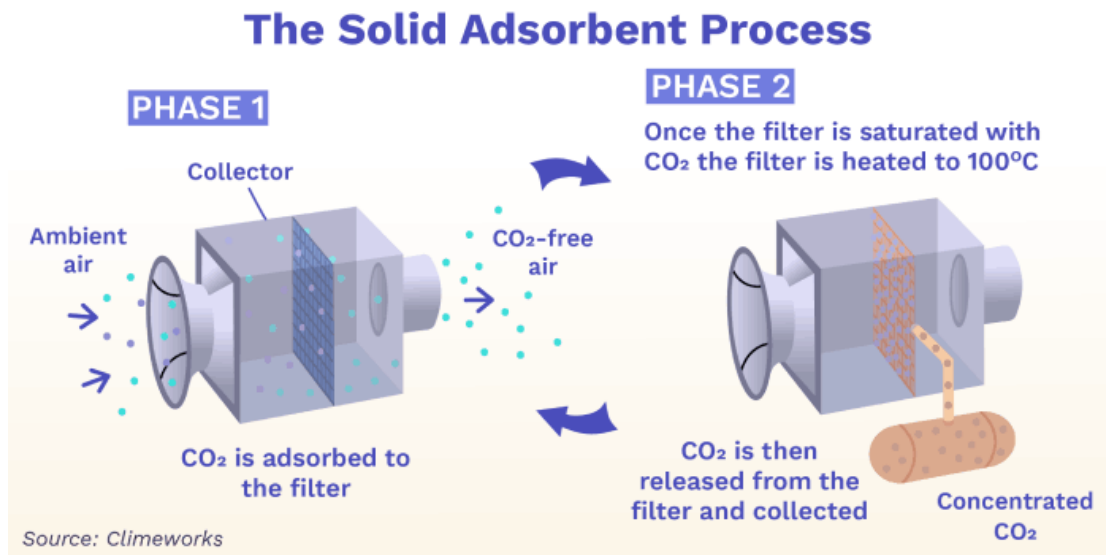
Η χρήση της παραπάνω μεθόδου για συλλογή CO₂ από τον ατμοσφαιρικό αέρα θεωρείται μία ακριβής μέθοδος εξαιτίας των λειτουργικών εξόδων, καθώς απαιτεί πολύ ενέργεια και κατ' επέκταση κατανάλωση ενεργειακών πόρων, και εξαιτίας των εξόδων εγκατάστασης. Στους παρακάτω πίνακες αναλύεται συνοπτικά το κόστος της δημιουργίας της εγκατάστασης και της λειτουργίας της.

Πίνακας 7.1 Αρχικό κόστος για την δημιουργία της εγκατάστασης συλλογής CO₂ από τον ατμοσφαιρικό αέρα [87].

Είδος εξοπλισμού	Κόστος (εκατ. \$)
Επαφές	300
Διαχωριστής, Καυστικοποιητής	160
Συμπυκνωτής, Μονάδα παραγωγής O ₂	80
Θάλαμος καύσης	400
Σύνολο	940

7.3 Συστήματα στερεών φίλτρων

Το σύστημα αυτό βασίζεται σε δύο διεργασίες που λειτουργούν κυκλικά, την προσρόφηση και την εκρόφηση. Με χρήση πάλι του επαφέα οδηγούμε το αέρα εντός του συστήματος όπου και έρχεται σε επαφή με το στερεό φίλτρο το οποίο και συγκρατεί το CO₂ που περιέχει ο ατμοσφαιρικός αέρας. Στην συνέχεια το υλικό αυτό θερμαίνεται ώστε να απελευθερώσει το εγκλωβισμένο CO₂ και ξαναψύχεται για να τεθεί σε λειτουργία και πάλι.



Εικόνα 7.2 Τρόπο λειτουργίας του συστήματος στερεών φίλτρων για την δέσμευση και συλλογή CO₂ [91].

7.3.1 Στάδιο προσρόφησης

Ο αέρας εισέρχεται με την βοήθεια των στροβίλων εντός του επαφέα όπου και βρίσκεται το στερεό φίλτρο και επιτυγχάνει συγκράτηση για το CO₂ ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία του ατμοσφαιρικού αέρα το διαπερνούν. Το στάδιο αυτό της συλλογής απαιτεί ηλεκτρική ενέργεια η οποία και καταναλώνεται για την κίνηση των ανεμιστήρων οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα εντός του συστήματος. Βασική αιτία της κατανάλωσης περισσότερης ενέργειας είναι η πτώση πίεσης που δημιουργείται εντός του επαφέα[87].

7.3.2 Στάδιο της εκρόφησης

Αφού το στερεό φίλτρο συγκρατήσει και αναμειχθεί με το CO₂ στην συνέχεια μεταφέρεται στο εκροφητήρα μέσα στον οποίο με χρήση θερμοκρασία εκροφάτε το CO₂ σε υψηλές συγκεντρώσεις. Το στάδιο αυτό αποτελεί το πιο ενεργοβόρο της διαδικασίας αφού απαιτεί την παραγωγή θερμότητας. Η ενέργεια που απαιτείται για αυτό το βήμα είναι συνολικά ίση με την ενέργεια που απαιτείται για την δέσμευση CO₂ από τα καυσαέρια. Η αυξημένη ανάγκη για ενέργεια κάνει δύσκολο το έργο του σχεδιασμού της εγκατάστασης καθώς επίσης και την εφαρμογή καινοτόμων τεχνολογιών, αφού μια μετατροπή μπορεί να αλλάξει την κατανάλωση ενέργειας και κατ'επέκταση και την συνολική απόδοση του σταδίου[87].

Τροποποιήσεις που στοχεύουν στην συνεχή μεταφορά θερμοκρασίας καθώς και ελαχιστοποίηση της μερικής πίεσης του CO₂ στον τρόπο προσρόφησης, είναι προς όφελος

του συστήματος αφού έχουν θερμικές και κινητήριες δυνάμεις που συμβάλλουν στην εκρόφηση του αέριου ρύπου από το υλικό συγκράτησης[87].

7.3.3 Κατανάλωση ενέργειας και εκπομπές CO₂

Το σύστημα στερεών φίλτρων σχεδιάζεται έτσι ώστε να υπάρχει μειωμένη πτώση πίεσης μέσα στον επαφέα, άρα να απαιτεί και λιγότερη ενέργεια, ελαχιστοποιηθεί το βάρος του επαφέα και να μεγιστοποιηθεί το βάρος του διαχωριστή κάτι που θα οδηγήσει σε επιπλέον δέσμευση CO₂ από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Ανάλογα με την δυναμικότητα που λειτουργεί το σύστημα διαμορφώνεται και η αντίστοιχη κατανάλωση ενέργειας, άρα και οι εκπομπές CO₂ που οφείλονται στην παραγωγή της απαιτούμενης αυτής ενέργειας[87]. Η ενεργειακή κατανάλωση καθορίζεται από τις παρακάτω παραμέτρους:

Πίνακας 7.3 Παράμετροι που καθορίζουν την ενεργειακή κατανάλωση του συστήματος. Αναγράφεται και το εύρος με την μονάδα μέτρησης της παραμέτρου [87].

Παράμετροι	Εύρος
Βάρος επαφέα	0,1-4 kg
Διάρκεια ζωής απορροφητικού υλικού	3 μήνες – 5 χρόνια
Χωρητικότητα φίλτρου	0.75-0.9 mol
Ταχύτητα αέρα	1-5 m/s
Πίεση εκρόφησης	0,2-1 bar
Τελική θερμοκρασία εκρόφησης	340-373 K
Χρόνος προσρόφησης	8-50 λεπτά
Χρόνος εκρόφησης	7-35 λεπτά
Πτώση πίεσης	300-1400 Pa

Υπάρχουν 5 πιθανά σενάρια λειτουργίας της εγκατάστασης, α) η βέλτιστη λειτουργία, δηλαδή η κατώτατη δυνατή κατανάλωση ενέργειας, η οποία είναι πρακτικά αδύνατη καθώς δεν μπορεί να επιτευχθεί λειτουργία στην κατώτερη τιμή του εύρους για όλες τις παραμέτρους αφού η μία επηρεάζει την άλλη και υπάρχουν διακυμάνσεις, β) Η χειρίστη λειτουργία όπου όλες οι παράμετροι λειτουργούν έχουν την ανώτατη τιμή του εύρους. Η λειτουργία αυτή δεν είναι πρακτικά δυνατή αφού οι παράμετροι επηρεάζουν η μία την άλλη όπως αναφέραμε, ενώ επίσης πρέπει να σημειωθεί πως και πρακτικά δυνατό να ήταν να σχεδιαστεί μια τέτοια εγκατάσταση, δεν θα εφαρμοζότανε καθώς οι εγκαταστάσεις αυτές έχουν ως σκοπό το όσον τον δυνατόν μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Οι πιο ρεαλιστικές περιπτώσεις λειτουργίας είναι μία από τις παρακάτω γ) χαμηλή απαίτηση σε ενέργεια, μεσαία απαίτηση σε ενέργεια και υψηλή απαίτηση σε ενέργεια[87].

Πίνακας 7.4 Ενεργειακές απαιτήσεις για τα τρία ρεαλιστικά σενάρια στα δύο ενεργοβόρα στάδια, με την ελάχιστη τιμή να αντιστοιχεί στο σενάριο λειτουργίας χαμηλών απαιτήσεων [87].

Στάδιο	Εύρος ενεργειακών απαιτήσεων (GJ/t CO ₂)
Θερμότητα εκρόφησης (θερμική ενέργεια)	3,4-4,8
Στρόβιλοι του επαφέα (ηλεκτρική ενέργεια)	0,55-1,12

Τα τρία αυτά σενάρια εκτός ότι μπορούν να εφαρμοστούν πρακτικά είναι και ωφέλιμα, αφού οι εκπομπές CO₂ που αντιστοιχούν στην απαιτούμενη ποσότητα ενέργειας είναι λιγότερες από την ποσότητα CO₂ που επιτυγχάνει να δεσμεύσει. Το γεγονός αυτό ισχύει και στην

περίπτωση που για την παραγωγή της ενέργειας αυτής χρησιμοποιείται άνθρακας (η πιο ρυπογόνα συμβατική πηγή ενέργειας). Υπολογίζεται πως με την χρήση του άνθρακα για την παραγωγή της ενέργειας οι εκπομπές που προκαλούνται είναι 0,47 Mt CO₂ (χαμηλές απαιτήσεις σε ενέργεια) έως 0,74 Mt CO₂ (υψηλό σενάριο) για κάθε 1 Mt CO₂ που συλλέγεται. Αυτές οι τιμές εμπομπών αφορούν την περίπτωση όπου χρησιμοποιείται άνθρακας για την παραγωγή της ενέργειας, ενώ στην περίπτωση πιο καθαρών καυσίμων όπως είναι φυσικό αέριο η στην περίπτωση υβριδικής παραγωγής ενέργειας (ΑΠΕ και συμβατικές πηγές) τότε οι εκπομπές μειώνονται πολύ περισσότερο. Για παράδειγμα με την χρήση φυσικού αερίου τόσο για την παραγωγή θερμότητας όσο και για ηλεκτρική ενέργεια στην περίπτωση των χαμηλών απαιτήσεων σε ενέργεια έχουμε εκπομπές 0,29 Mt CO₂ και στην περίπτωση υψηλών απαιτήσεων σε ενέργεια έχουμε εκπομπές 0,44 Mt CO₂ για κάθε 1 Mt CO₂ που συλλέγουμε[87].

Πίνακας 7.5 Εκπομπές CO₂ σε Mt/y για κάθε πηγή ενέργειας. Η ελάχιστη τιμή αντιστοιχεί στο σενάριο όπου έχουμε χαμηλές απαιτήσεις για ενέργεια και η μέγιστη τιμή για υψηλές απαιτήσεις σε ενέργεια [87].

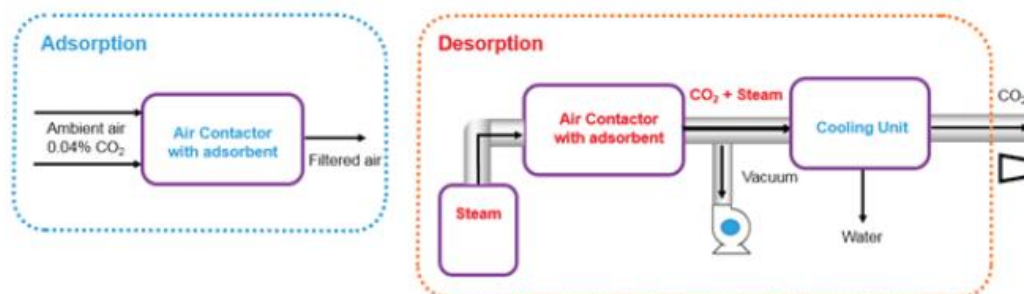
Στάδιο	Πηγές ενέργειας	Εκπομπές CO ₂ (Mt/y)
Θερμότητα εκρόφησης	Ηλιακή	0,008-0,01
	Πυρηνική	0,004-0,005
	Φυσικό αέριο	0,22-0,30
	Άνθρακας	0,32-0,44
Στρόβιλοι επαφέα	Ηλιακή	0,0004-0,008
	Αιολική	0,002-0,003
	Πυρηνική	0,002-0,004
	Φυσικό αέριο	0,07-0,14
	Άνθρακας	0,15-0,3
Συνολικές εκπομπές	Ηλιακή	0,0084-0,018
	Αιολική	0,002-0,003
	Πυρηνική	0,006-0,009
	Φυσικό αέριο	0,29-0,44
	Άνθρακας	0,47-0,74

7.3.4 Οικονομική αξιολόγηση της μεθόδου

Το εκτιμώμενο κόστος της εγκατάστασης διαφέρει ανάλογα με τον τρόπο που τροφοδοτούμε με ενέργεια τα στάδια επεξεργασίας ενώ επιπλέον δεν συμπεριλαμβάνεται το κόστος συμπίεσης του CO₂ για την μεταφορά του.

Στο στάδιο της προσρόφησης το κόστος περιλαμβάνει την απαραίτητη ενέργεια για την λειτουργία των στρόβιλων ώστε να οδηγήσουμε τον ατμοσφαιρικό αέρα στο στερεό φίλτρο όπου και θα συγκρατηθεί το CO₂, το κόστος του στερεού φίλτρου που είναι υπεύθυνο για την συγκράτηση του αερίου ρύπου και τέλος του επαφέα και του υπόλοιπου εξοπλισμού όπως οι στρόβιλοι που είναι υπεύθυνοι για την εισαγωγή του αέρα στο σύστημα. Σε σύγκριση των δύο μεθόδων, στο σύστημα υγρών διαλυμάτων η εγκατάσταση του επαφέα κόστιζε περίπου 300 εκατ. \$ (ή 267 εκατ.€) ενώ στο σύστημα στερεού φίλτρου το κόστος ανέρχεται σε 45 εκατ. \$ (ή 43 εκατ. €). Στο στάδιο της εκρόφησης είναι απαραίτητη η θερμότητα ώστε να προκαλέσουμε εκρόφηση του CO₂ από το στερεό φίλτρο έτοιμο για μεταφορά στους χώρους αποθήκευσης. Σε αυτό το στάδιο έχουμε μεγαλύτερη απαίτηση και κατανάλωση ενέργειας. Σύμφωνα με της πρώτης γενιάς εγκατάσταση συλλογής CO₂ από τον

ατμοσφαιρικό αέρα το κόστος ανέρχεται σε 600\$/t CO₂. Υπολογίζεται ότι για το σύστημα στερεών φίλτρων μπορούμε να επιτύχουμε κόστος 88\$(ή 84,23€)/t CO₂ περίπτωση με την ελάχιστη απαίτηση σε ενέργεια) έως 228\$ (ή 218€)/t CO₂ τις επόμενες δεκαετίες [87].



Σχέδιο 7.2 Σχεδιάγραμμα των δύο διεργασιών που πραγματοποιούνται στην μέθοδο με τα στερεά φίλτρα [87].

7.4 Ενεργειακές Απαιτήσεις μεθόδων

Η θερμική ενέργεια που απαιτείται για να λειτουργήσει η εγκατάσταση είναι πολύ περισσότερη από την ηλεκτρική ενέργεια. Η ηλεκτρική ενέργεια είναι τόση όση απαιτείται για την λειτουργία των στροβίλων του επαφέα και μπορούμε να επιτύχουμε μείωση της απαιτούμενης αυτής ενέργειας με τον κατάλληλο σχεδιασμό που θα στοχεύει σε ελαχιστοποίηση της πτώσης πίεσης μέσα στο σύστημα. Η θερμική ενέργεια είναι απαραίτητη και στις δύο μεθόδους για την παραγωγή καθαρού από άλλα στοιχεία CO₂ και μπορεί να καλυφθεί με χρήση φυσικού αερίου ή κάποιας άλλης συμβατικής πηγής ενέργειας ή από την καύση υδρογόνου η οποία έχει ως προτέρημα τις μηδενικές εκπομπές CO₂. Στο σύστημα υγρών διαλυμάτων η ανάγκη για θερμική ενέργεια είναι μεγαλύτερη από το σύστημα στερεού φίλτρου. Στο σύστημα υγρών διαλυμάτων απαιτείται θερμότητα 900°C για την διάσπαση του CaCO₃ για να παράξει CO₂ προς αποθήκευση, ενώ για το σύστημα στερεών φίλτρων η απαιτούμενη θερμοκρασία είναι 100°C [87]. Στον Πίνακα 7.6 παρουσιάζεται το εύρος της ενέργειας που απαιτείται για κάθε μία μέθοδο.

Πίνακας 7.6 Συγκεντρωτικός πίνακας κατανάλωσης ενέργειας για τις δύο μεθόδους δέσμευσης CO₂ από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Αναγράφεται επίσης η πηγή από όπου προκύπτει η θερμική και η ηλεκτρική ενέργεια και οι αντίστοιχες εκπομπές [87].

Τύπος συστήματος	Πηγή Ενέργειας		Ενεργειακές Απαιτήσεις (GJ/t CO ₂)		Εκπομπές CO ₂ (Mt/y CO ₂)	
	Ηλεκτρική	Θερμική	Ηλεκτρική	Θερμική	Ηλεκτρική	Θερμική
Σύστημα Υγρών Διαλυμάτων	Φυσικό αέριο	Φυσικό αέριο	0,74-1,7	7,7-10,7	0,11-0,42	0,47-0,66
	Άνθρακας	Φυσικό αέριο	0,74-1,7	7,7-10,7	0,18-0,38	0,47-0,66
	Αιολική	Φυσικό αέριο	0,74-1,7	7,7-10,7	0,004-0,009	0,47-0,66
	Ηλιακή	Φυσικό αέριο	0,74-1,7	7,7-10,7	0,01-0,03	0,47-0,66
	Πυρηνική	Φυσικό αέριο	0,74-1,7	7,7-10,7	0,01-0,02	0,47-0,66
	Ηλιακή	H ₂	11,6-19,8	7,7-10,7	0,01-0,03	0
Σύστημα Στερεών φίλτρων	Ηλιακή	Ηλιακή	0,55-1,1	3,4-4,8	0,0004-0,008	0,008-0,01
	Πυρηνική	Πυρηνική	0,55-1,1	3,4-4,8	0,002-0,004	0,004-0,005
	Ηλιακή	Φυσικό αέριο	0,55-1,1	3,4-4,8	0,0004-0,008	0,22-0,30

	Αιολική	Φυσικό αέριο	0,55-1,1	3,4-4,8	0,002-0,003	0,22-0,30
	Φυσικό αέριο	Φυσικό αέριο	0,55-1,1	3,4-4,8	0,07-0,14	0,22-0,30
	Άνθρακας	Άνθρακας	0,55-1,1	3,4-4,8	0,15-0,3	0,32-0,44

Η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται και στις δύο μεθόδους είναι παραπλήσια και θα μπορούσε να παραχθεί με χρήση ΑΠΕ ώστε να μειωθούν οι εκπομπές CO₂. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η πιο περιβαλλοντική πηγή ενέργειας για την κάλυψη των θερμικών αναγκών της μεθόδου είναι το H₂ που έχει ως αποτέλεσμα τις μηδενικές εκπομπές [87].

7.5 Συμπεράσματα

Η χρήση συστημάτων για συλλογή του CO₂ από τον ατμοσφαιρικό αέρα είναι αναγκαία, καθώς οι συγκεντρώσεις του αέριου ρύπου στην ατμόσφαιρα είναι τόσο υψηλές που το πρόβλημα θα εξακολουθεί να υφίσταται ακόμα και αν μηδενιστούν όλες οι εκπομπές CO₂. Από τις παραπάνω τεχνολογίες, η καταλληλότερη φαίνεται να είναι τα συστήματα στερεών φίλτρων. Είναι περισσότερο ωφέλιμη τεχνολογία καθώς έχει μικρότερη ενεργειακή κατανάλωση εξαιτίας της μικρότερης θερμοκρασία εκρόφησης και επιπλέον έχουν μικρότερο αρχικό και λειτουργικό κόστος.

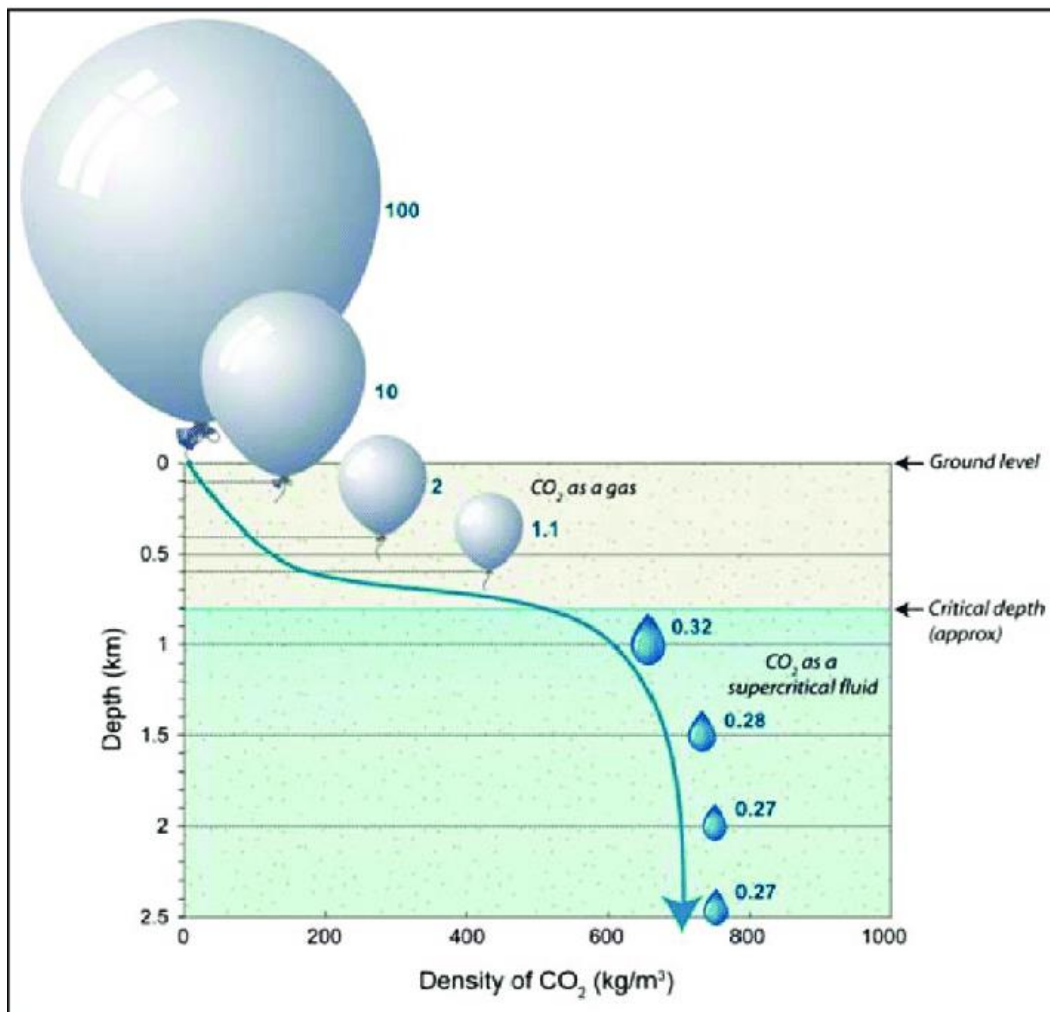
Κεφάλαιο 8 : Αποθήκευση και μεταφορά του CO₂

8.1 Μέθοδοι αποθήκευσης του CO₂

Το μεγαλύτερο ποσοστό κάλυψης σε ενέργεια προέρχεται από εγκαταστάσεις οι οποίες χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Η συνεχής καύση των ορυκτών αυτών παράγει τεράστιες ποσότητες CO₂, οι οποίες δεν είναι εύκολο να επεξεργαστούν και να μετατραπούν σε χρήσιμα προϊόντα άμεσα, και απαιτείται χώρος αποθήκευσης. Οι μέθοδοι για αποθήκευση του CO₂ είναι η αποθήκευση στο υπέδαφος καθώς και η αποθήκευση υποθαλάσσια.

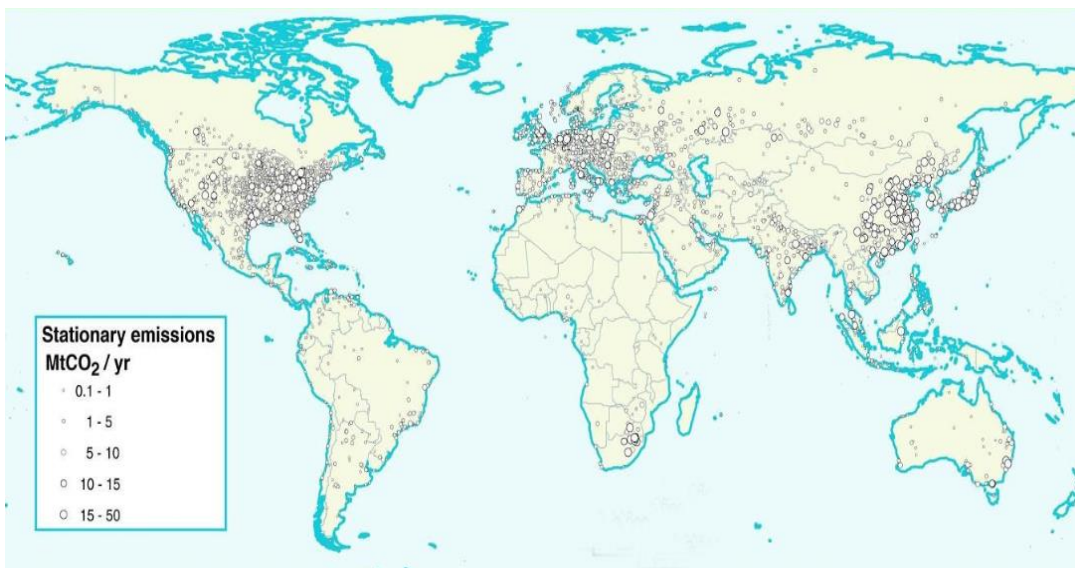
8.2 Αποθήκευση του CO₂ στο υπέδαφος

Η αποθήκευση στο υπέδαφος ή κάτω από τον βυθό της θάλασσας πραγματοποιείται σε γεωλογικές δομές όπως είναι τα σπήλαια, ορυχεία τα οποία έχουν αξιοποιηθεί πλήρως και είναι εγκαταλελειμμένα και τέλος ταμιευτήρες οι οποίοι περιείχαν αργό πετρέλαιο και φυσικό αέριο και εξορρύχθηκαν. Το CO₂ στο υπέδαφος μπορεί να αποθηκευτεί και ως αέριο μέχρι περίπου τα 700 μέτρα βάθος αλλά και ως υπερκρίσιμο ρευστό σε βάθη μεγαλύτερα των 700 μέτρων. Όταν το CO₂ βρίσκεται στην φάση του υπερκρίσιμου ρευστού μπορεί να αποθηκευτεί πιο εύκολα [92]

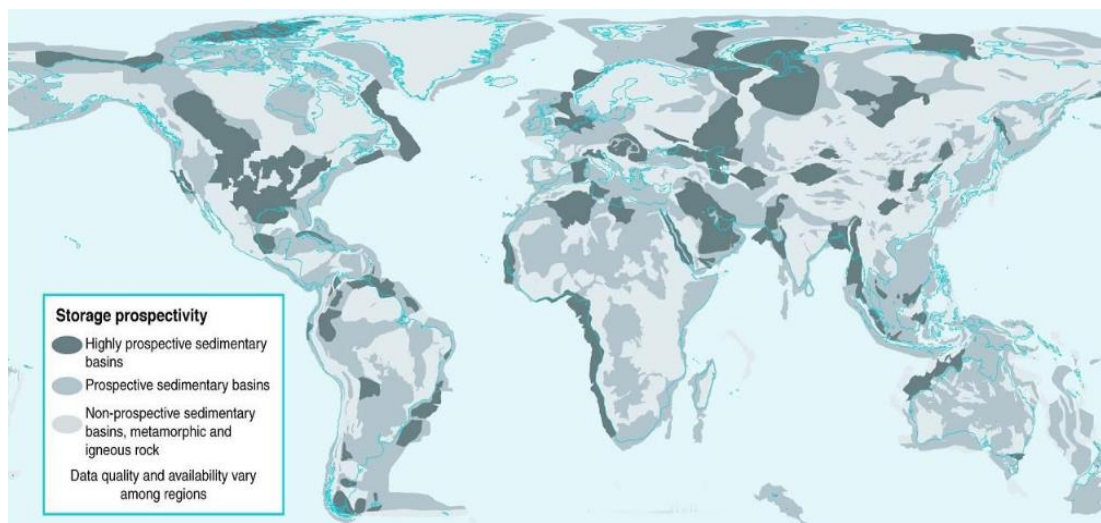


Διάγραμμα 8.1 Πυκνότητα του CO₂ και η φάση στην οποία μπορεί να βρίσκεται ανάλογα με το βάθος αποθήκευσής του.

Η πυκνότητα του CO₂ είναι 0,6kg/m³, επομένως για την αποθήκευση 1t CO₂ απαιτείται περίπου χώρος 1,67 km³. Εκτιμάται ότι οι ιζηματογενείς λεκάνες μπορούν να αποθηκεύσουν σε μέση τιμή 15.000Gt CO₂, τα υπόγεια σπήλαια 13.000 Gt CO₂ και τέλος σε ταμειυτήρες πετρελαίου και φυσικού αερίου (αφού τους εξαντλήσουμε) σε 1000 Gt CO₂. Για τον εντοπισμό τέτοιων “δομών” αποθήκευσης έχουν πραγματοποιήσει μελέτες, και εξακολουθούν να πραγματοποιούν, διάφοροι κυβερνητικοί και επιστημονικοί οργανισμοί. Μέχρι στιγμής οι μεγαλύτερες περιοχές έχουν βρεθεί στην βόρεια θάλασσα, την Κίνα, την Βραζιλία και την βόρεια Αμερική. Παρ’ όλη την μεγάλη χωρητικότητα και το μεγάλο πλήθος των περιοχών αυτών οι οικονομικά βιώσιμες και τεχνικά προσβάσιμες περιοχές είναι πολύ λιγότερες[25].



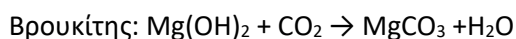
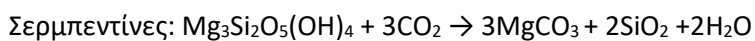
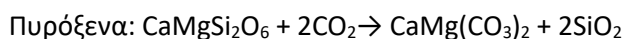
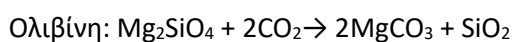
Εικόνα 8.1 Χάρτης καταγραφής περιοχών με τις περισσότερες εκπομπές CO₂ ετησίως σε Mt [92].



Εικόνα 8.2 Στην εικόνα αυτή μας παρουσιάζονται οι περιοχές με τις δυνατότητες αποθήκευσης CO₂. Με σκούρο γκρι φαίνονται οι ιζηματογενείς λεκάνες με υψηλές προοπτικές για αποθήκευση του αέριου ρύπου. Το μεσαίας έντασης γκρι δηλώνει τις

περιοχές με προοπτικές να γίνει αποθήκευση του ρύπου ενώ με ανοιχτό γκι φαίνονται οι περιοχές που δεν έχουν προοπτικές να αποθηκευτεί του CO₂ [92].

Απ' ότι βλέπουμε στην Εικόνα 8.1 και στην Εικόνα 8.2 πολλοί χώροι αποθήκευσης του CO₂ βρίσκονται στις ανεπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες από τις οποίες και καταγράφονται οι περισσότερες εκπομπές. Αυτό είναι σημαντικό να τονισθεί καθώς οι χώροι αυτοί καθίστανται οικονομικά βιώσιμοι αφού ελαχιστοποιείται η μεταφορά του αέριου ρύπου. Επίσης, θα πρέπει να επισημάνουμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των χώρων αποθήκευσης βρίσκεται κάτω από χερσαίες περιοχές, κάτι το οποίο είναι ιδιαίτερα θετικό καθώς με την αποθήκευση του αποθήκευση στο υπέδαφος μπορούμε να επωφεληθούμε ενεργειακά αφού το CO₂ παγιδεύεται στους πόρους των πετρωμάτων [25], αντιδρά με τα άλατα και δημιουργεί στερεούς άνθρακες σύμφωνα με την παρακάτω αντιδράσεις:



Χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ CO₂ και άλατα [93].

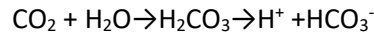


Εικόνα 8.3 Ορυκτό βολλοστονίτης το οποίο αντιδρά σε βάθος πολλών χρόνων με το CO₂.

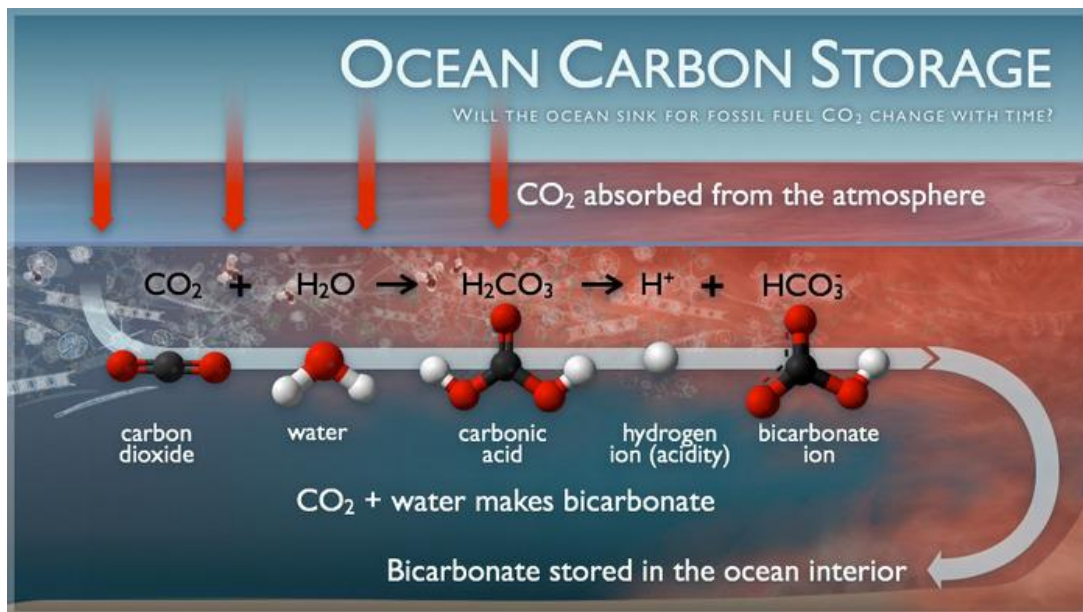
Ακόμα, λύση αποτελεί και η αποθήκευση του σε στρώματα άνθρακα η οποία μάλιστα έχει δοκιμαστεί. Με την μέθοδο αυτή μπορούμε και πάλι να επωφεληθούμε , αφού με την αποθήκευση του μπορούμε να εξορύξουμε το μεθάνιο που βρίσκεται εγκλωβισμένο στους πόρους του άνθρακα [94].

8.3 Αποθήκευση του CO₂ στην θάλασσα

Η μέθοδος αυτή δεν αφορά αποθήκευση του ρύπου κάτω από τον βυθό της θάλασσας, αλλά “αποθήκευση” του κάτω από την επιφάνεια της. Στην ουσία εκμεταλλευόμαστε την φυσική διεργασία κατά την οποία η θάλασσα απορροφά CO₂ μέσω της φωτοσύνθεσης για τα φυτοπλακτόν [95]. Στην περίπτωση αυτής της μεθόδου το CO₂ θα απελευθερώνεται υποθαλάσσια και δεν θα στοχεύει σε φυσική απορρόφηση του. Κατά την πραγματοποίηση της φυσικής ή της τεχνητής μεθόδου το απορροφούμενο CO₂ αντιδρά με το θαλασσινό νερό για παράγει ανθρακικό οξύ H₂CO₃, το οποίο μπορεί να διασπαστεί σε ιόν υδρογόνου και διτανθρακικά ιόντα σύμφωνα με την χημική αντίδραση:



Το παραγόμενο H₂CO₃ της αντίδρασης του CO₂ με το νερό θα μπορούσε να αξιοποιηθεί πλήρως από την βιομηχανία ποτών, αφού χρησιμοποιείται για την παρασκευή ανθρακούχου νερού, ανθρακούχων αναψυκτικών και κρασιών, και από την φαρμακοβιομηχανία για την παρασκευή καθαριστικών για το στόμα και την παρασκευή αλάτων αμμωνίας [96].



Εικόνα 8.4 Παρατηρούμε την φυσική επεξεργασία απορρόφησης του CO₂, που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, από την θάλασσα και τις χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν και σχηματίζεται ανθρακικό οξύ το οποίο διασπάται για σχηματισμό ιόν υδρογόνου και διτανθρακικών ιόντων [97].

8.4 Κίνδυνοι και εμπόδια της αποθήκευσης του CO₂

Για να είναι αποτελεσματική η μέθοδος της αποθήκευσης του CO₂, θα πρέπει να πραγματοποιείται αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων ετησίως. Ωστόσο, η αποθήκευση περιέχει και άλλα τροχοπέδη όπως η ασφάλεια, το κόστος και η επιλογή του κατάλληλου χώρου.

Κάθε τρόπο αποθήκευσης (στο υπέδαφος ή υποθαλάσσια) επιφέρει κινδύνους. Βασικότερο πρόβλημα των μεθόδων είναι οι πιθανότητα διαρροών, οι οποίες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: α) την βαθμιαία διαρροή και β) την απότομη διαρροή.

α) Η βαθμιαία διαρροή μπορεί να γίνει από κάποια ρωγμή ή από σφάλματα κατά την εισαγωγή του ρύπου στο εκάστοτε χώρο αποθήκευσης.

β) Η απότομη διαρροή, μπορεί να προκληθεί εξαιτίας υψηλών πιέσεων ή από σεισμό προκαλώντας μεγάλη και απότομη απώλεια CO₂ [98].

Μία βαθμιαία ή απότομη διαρροή επιφυλάσσει πολλούς κινδύνους τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον άνθρωπο. Με την διαρροή του αερίου αυτού ρύπου θα αρχίσουν να εμφανίζονται αυξημένες συγκεντρώσεις CO₂ στην περιοχή αυτή και ο ατμοσφαιρικός αέρας θα αρχίσει να μολύνεται εκ νέου ή επιπλέον, ειδικά στην περίπτωση της απότομης διαρροής όπου η μόλυνση θα είναι υπερβολικά πολύ γρήγορη. Η έκθεση σε μεγάλη ποσότητα CO₂, όπως αυτές που θα προκληθούν από μία διαρροή μπορεί να προκαλέσει πλήθος προβλημάτων στους ανθρώπους και τα ζώα όπως ζαλάδα, πονοκεφάλους, δυσκολία στην αναπνοή, ταχυκαρδίες, αύξηση πίεσης ασφυξία κ.ά[99]. Αν ο χώρος αποθήκευσης βρίσκεται κάτω από τον βυθό της θάλασσας, μία διαρροή θα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της οξύτητας της θάλασσας και την καταστροφή του θαλάσσιου οικοσυστήματος [25].

Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι οι μεγάλες ποσότητες CO₂ στο υπέδαφος μπορεί να προκαλέσουν μόλυνση των υπόγειων υδάτων αλλά και σεισμούς οι οποίοι με την σειρά τους μπορούν να προκαλέσουν διαρροή επιφέροντας τα προβλήματα που προαναφέρθηκαν[98]. Ένα ακόμα εμπόδιο μπορεί να θεωρηθεί και η πιθανή αναγκαία αποθήκευση CO₂ σε μακρινή απόσταση, καθώς αυξάνεται το κόστος κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης. Πέρα από το εμπόδιο της απόστασης και της αύξησης του κόστους λειτουργίας, υπάρχει και το εμπόδιο του χρόνου αποθήκευσης. Παρ' όλο που φαίνεται να υπάρχει μεγάλη χωρητικότητα για αποθήκευση του CO₂, η επεξεργασία ενανθράκωσης διαρκεί 100.000 χρόνια[25]. Το μεγάλο αυτό χρονικό διάστημα της ενανθράκωσης προμηνύει ότι οι βιομηχανίες θα πρέπει να εκμεταλλεύονται ποσότητες του CO₂ και να υπάρχει πάντα διαθέσιμη χωρητικότητα για αποθήκευση σε άλλες δομές.

Τέλος, η υποθαλάσσια αποθήκευση του CO₂ δεν είναι εφικτή σε μεγάλες ποσότητες αφού παράγεται ανθρακικό οξύ το οποίο έχει pH 3,7 (όξινο) [100], ενώ το pH της θάλασσας είναι 8,1 (βασικό)[101] Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μεγάλη συγκέντρωση CO₂ που απελευθερώνεται στην θάλασσα να οδηγεί σε παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας H₂CO₃ και κατ' επέκταση να αυξάνεται η οξύτητα του θαλασσινού νερού (μείωση pH). Η αύξηση της οξύτητας του θαλασσινού νερού έχει συνδεθεί με την καταστροφή της υποθαλάσσιας ζωής [25].

Η αποθήκευση του CO₂ είναι αναπόσπαστο κομμάτι της συλλογής και αξιοποίησης του, παρ' όλο που επιφέρει κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Αυτό γιατί οι βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας, καθώς και οι υπόλοιπες πηγές εκπομπής CO₂, εκπέμπουν μεγάλες ποσότητες από αυτόν τον αέριο ρύπο και δεν είναι εφικτή η δημιουργία τόσων πολλών εγκαταστάσεων για άμεση επεξεργασία και αξιοποίηση του ρύπου. Από τις παραπάνω μεθόδους που αναλύθηκαν, προτιμότερη είναι η αποθήκευση στο υπέδαφος αλλά όχι κάτω από τον βυθό της θάλασσας, αφού οι χώροι αυτοί θα είναι τεχνικά πιο εύκολα προσεγγίσιμες και οικονομικά πιο ωφέλιμες, ενώ επιπλέον θα μπορεί να παρακολουθείται για πιθανές διαρροές ελαχιστοποιώντας με αυτόν τον τρόπο ένα ατύχημα. Σχετικά με την εναπόθεση CO₂ κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί ελεγχόμενα ώστε να παραμένει σταθερό το pH της.

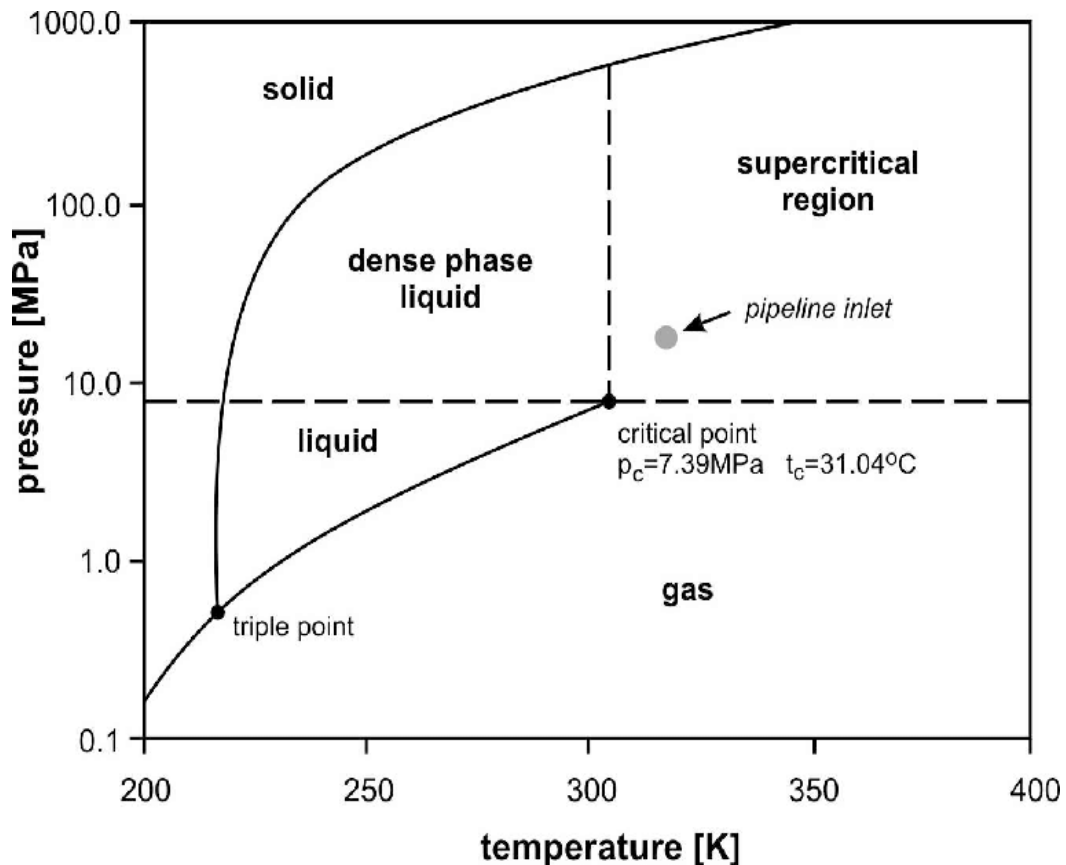
8.5 Μέθοδοι μεταφοράς του CO₂

Οι τρόποι μεταφοράς του αέριου ρύπου CO₂ είναι γνωστοί και από τις μεθόδους μεταφοράς και άλλων αερίων. Για την μεταφορά λοιπόν του αέριου ρύπου, χρησιμοποιούνται μεγάλα δίκτυα σιδηροσωλήνων, βυτιοφόρα οχήματα, αμαξοστοιχίες καθώς και δεξαμενόπλοια[102], [103].

Η χρήση δικτύων σιδηροσωλήνων ενδείκνυται για μεγάλες χερσαίες αποστάσεις περίπου των 1000 χλμ, ενώ για μικρότερες αποστάσεις και για μικρότερες ποσότητες χρησιμοποιούμε αμαξοστοιχίες και βυτιοφόρα οχήματα[25]. Αν απαιτείται διάσχιση όγκων νερού αλλά και μεγάλων αποστάσεων, τότε αξιοποιούμε τα δεξαμενόπλοια καθώς προσφέρουν μεγάλη χωρητικότητα ενώ θεωρείται και η πιο οικονομική μέθοδος για τέτοιες περιπτώσεις[25].

Η μεταφορά του CO₂ επιβάλλει ο αέριος ρύπος να είναι σε ξηρή μορφή και θα πρέπει να έχουν απομακρυνθεί κάθε άλλη χημική ένωση που μπορεί να περιέχεται στα καυσαέρια από τις εκπομπές όπως είναι το SO_x, NO_x, NH₃, CO, H₂, N₂, O₂. Παρουσία υγρασίας στο CO₂ και των επιπλέον χημικών ενώσεων, οι οποίες προκύπτουν από την καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας θα πρέπει να απομακρύνονται, και το CO₂ να απομονώνεται αφού αυτά επηρεάζουν τις φυσικοχημικές και υδροδυναμικές ιδιότητες του αερίου και τον καθιστούν διαβρωτικό και επικίνδυνο για την μεταφορά του, ειδικά για τους σιδηροσωλήνες. Αυτές οι ενώσεις θα πρέπει να αφαιρεθούν πριν προχωρήσουμε στην συμπίεση του CO₂ για την μεταφορά του. Σε διαφορετική περίπτωση θα έπρεπε να τοποθετήσουμε αντιδιαβρωτική προστασία ανεβάζοντας με αυτόν τον τρόπο το κόστος των εγκαταστάσεων μεταφοράς[25].

Το CO₂ μπορεί να μεταφερθεί σε όλες τις φάσεις του δηλαδή ως υγρό, αέριο και υπερκρίσιμο ρευστό. Το υπερκρίσιμο ρευστό όπως παρατηρούμε και στον παρακάτω διάγραμμα επιτυγχάνεται σε θερμοκρασία 31°C και πίεση 7.39 MPa.



Διάγραμμα 8.2 Διάγραμμα φάσεων του CO₂. Φαίνεται το κρίσιμο σημείο στους 31,04°C και σε πίεση 7,39 MPa, από το οποίο επιτυγχάνουμε υπερκρίσιμο ρευστό του ρύπου [104].

Η μεταφορά του CO₂ προτιμάται να γίνεται σε υγρή φάση ή σε υπερκρίσιμο ρευστό. Και για τις δύο περιπτώσεις θα πρέπει να αναφέρουμε ότι υπάρχει επιπλέον κατανάλωση ενέργειας, ώστε να επιτύχουμε την διατήρηση της υγρής φάσης ή του υπερκρίσιμου ρευστού σε όλο το μήκος μεταφοράς του CO₂ [25].

Το κόστος για την εγκατάσταση του μέσου μεταφοράς αλλά και το κόστος επιχειρησιακής λειτουργίας του εξαρτάται από την πηγή εκπομπών που θα εξυπηρετεί (σχετικά με τι ποσά CO₂ εκπέμπει), την χώρα και την περιοχή, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες που καλείται να αντέχει η εγκατάσταση όπως επίσης και τα γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά. Η πιο οικονομική μέθοδος φαίνεται να είναι τα δίκτυα σωληνώσεων, κυρίως για μεγάλες χερσαίες αποστάσεις, ενώ για μικρές αποστάσεις ή για εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας των οποίων ο χρόνος ζωής είναι μικρός προτιμάται η μεταφορά με αμαξοστοιχίες και βυτιοφόρα οχήματα. Για πολύ μεγάλες αποστάσεις και όταν ο ρύπος καλείται να διασχίσει μεγάλους όγκους υδάτων όπως λίμνες και θάλασσες, η μεταφορά γίνεται με δεξαμενόπλοια τα οποία όπως είναι γνωστό έχουν μεγάλη χωρητικότητα και θεωρείται ένας ασφαλής τρόπος μεταφοράς[25].

Οι εγκαταστάσεις και τα δίκτυα σιδηροσωλήνων, οι οποίοι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην μεταφορά του CO₂ τις επόμενες δεκαετίες, θα πρέπει να κατασκευαστούν ώστε να λειτουργούν σε σταθερό εύρος πίεσης και θερμοκρασίας ώστε να επιτύχουν σταθερή φάση υπερκρίσιμου ρευστού, καθώς αυτό θεωρείται ότι προτιμάται για την μέθοδο αυτή. Το εύρος της πίεσης είναι 8,5 MPa με 15 MPa και θερμοκρασία μεγαλύτερη των 31 °C. Είναι περισσότερο ωφέλιμο να κατασκευάζονται σιδηροσωλήνες με μεγάλη διάμετρο αφού

μειώνουν τις απώλειες άντλησης και την πτώση πίεσης. Όπως είναι προφανές για την ασφαλή λειτουργία του δικτύου απαιτείται συνεχής έλεγχος πίεσης και θερμοκρασίας, αφαίρεση υγρών στοιχείων και άλλων ανεπιθύμητων χημικών ενώσεων που προκαλούν διάβρωση. Στην Ευρώπη απαιτούνται 150.000 χλμ σιδηροσωλήνων για την εξυπηρέτηση των εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας σε μεταφορά CO₂ σε χώρους αποθήκευσης και αξιοποίησης του [105].

Κεφάλαιο 9 : Αξιοποίηση του CO₂

9.1 Εκμετάλλευση του CO₂

Η εκμετάλλευση του παραγόμενου CO₂ προς όφελος τόσο των βιομηχανιών αλλά και της κοινωνίας είναι πολύ σημαντική καθώς δίνει περαιτέρω αξία στις τεχνολογίες συλλογής του CO₂. Το CO₂ είναι ένα χημικό στοιχείο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας μετά την δέσμευση του ή να περάσει διαδικασία επεξεργασίας ώστε να παράξει διάφορα προϊόντα τόσο ενεργειακά όσο και προϊόντα χρήσιμα για βιομηχανίες και την κοινωνία.

9.2 Διάφορες αξιοποιήσεις του CO₂

Το CO₂ πέρα από την αξιοποίηση του από την ενεργειακή βιομηχανία για παραγωγή ενεργειακών προϊόντων, μπορεί να αξιοποιηθεί και από άλλες βιομηχανίες όπως είναι η βιομηχανία ποτών και τροφίμων και φαρμακοβιομηχανία.

Η αξιοποίηση του από την βιομηχανία ποτών και τροφίμων έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς είναι υπεύθυνο για την παραγωγή ηλεκτρικού οξέος με το οποίο μπορούμε να ρυθμίζουμε το pH, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αντιμικροβιακό χημικό, ως παράγοντας γεύσης αλλά και ως μέσο συντήρησης των τροφίμων. Υπολογίζεται ότι η βιομηχανίες ποτών και τροφίμων καταναλώνουν 11 Mt/y CO₂[106].

Επιπλέον χρήσεις του παραγόμενου CO₂ είναι η παραγωγή πυροσβεστήρων που περιέχουν τον αέριο ρύπο ως μέσο πυρόσβεσης και από την χημική βιομηχανία για την παραγωγή μέσων καθαρισμού όπως απορριπταντικά [25], [106]. Ακόμα, το CO₂ στην υγρή του φάση και ως υπερκρίσιμο υγρό θεωρείται περιβαλλοντικό διαλύτης και βρίσκει σημεία εφαρμογών στην αυτοκινητοβιομηχανία, την βιομηχανία επίπλων, την παραγωγή πολυμερών και τις βιοιατρικές εφαρμογές[107]. Ακόμα το ηλεκτρικό οξύ, το οποίο όπως προαναφέραμε παράγεται με την συμβολή και του CO₂, χρησιμοποιείται και στην φαρμακοβιομηχανία ως μέσο αφρισμού και ως καθαριστικό μέσο[106].

Η πιο σημαντική αξιοποίηση του CO₂ φαίνεται να είναι η χρήση του ως μέσο ψύξης. Το CO₂ στην φάση του υπερκρίσιμου υγρού είναι ιδανικό ως ψυκτικό μέσο εξαιτίας της χαμηλής του πυκνότητας και της πολύ υψηλής του απόδοσης που είναι έως και 22 φορές καλύτερη από αυτήν των άλλων ψυκτικών μέσων. Η αξιοποίηση του σε αυτόν τον τομέα και η υψηλή του απόδοση δίνει το πλεονέκτημα ότι το σύστημα ψύξης μπορεί να είναι μικρότερου μεγέθους. Συστήματα θέρμανσης και ψύξης που το αξιοποιούν ως ψυκτικό μέσο φαίνεται να εμφανίζουν καλύτερη απόδοση σε σχέση με τα συστήματα που χρησιμοποιούν υδροφθοράνθρακες [108]. Η αντικατάσταση των άλλων ψυκτικών μέσων από το CO₂ ως υπερκρίσιμο υγρό, οδηγεί στην μειωμένη χρήση πόρων εξαιτίας της βελτιστοποίησης του συστήματος άρα και την μικρότερη κατανάλωση ενέργειας[106].

9.3 Ανάκτηση πετρελαίου από ταμειυτήρες

Πρόκειται για έναν τρόπο εκμετάλλευσης του CO₂, κατά τον οποίο το CO₂ εγχέεται υπό πίεση στους ταμειυτήρες από τους οποίους έχουμε αντλήσει το αργό πετρέλαιο[25], [106]. Ο αέριος ρύπος που εγχέεται υπό πίεση στον ταμειυτήρα βοηθάει στην ανάκτηση του πετρελαίου που βρίσκεται παγιδευμένο σε επιφάνειες του ταμειυτήρα, αφού το “διώχνει” από αυτές οδηγώντας το αργό πετρέλαιο τις περισσότερες φορές σε περιοχές όπου μπορεί να αντληθεί.

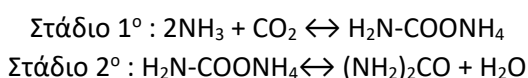
Η ανάκτηση του αργού πετρελαίου πραγματοποιείται τα τελευταία 40 χρόνια με την χρήση άλλων μέσων [106]. Η διαδικασία με τα συμβατικά μέσα είχε ως αποτέλεσμα ανάκτησης έως και 30% του πετρελαίου που είχε απομείνει στους ταμιευτήρες, ενώ με το CO₂ μπορεί να ανακτηθεί μέχρι και 60% [25], [109] από την ποσότητα που είναι παγιδευμένο στους ταμιευτήρες. Μελέτες έχουν δείξει πως 20Gt CO₂ που παράγεται από εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας και άλλες βιομηχανίες μπορούν να οδηγήσουν στην ανάκτηση μέχρι 67 δισεκατομμύρια βαρέλια πετρελαίου[110].

Η αξιοποίηση του CO₂ για την διαδικασία θα εξασφαλίσει την ενεργειακή επάρκεια για πολλές χώρες[111], θα μειώσει τις τιμές του πετρελαίου στην παγκόσμια αγορά ενώ παράλληλα οδηγούμε το CO₂ σε χώρο αποθήκευσης αφού παραμένει εντός του ταμιευτήρα.

9.4 Παραγωγή χημικών προϊόντων

Μία σημαντική αξιοποίηση του αποθηκευμένου CO₂ είναι η παραγωγή χημικών προϊόντων όπως είναι η ουρία ((NH₂)₂CO). Το (NH₂)₂CO χρησιμοποιείται ως λίπασμα και παράγονται μεγάλες ποσότητες κάθε χρόνο οι οποίες απαιτούν περισσότερο από 112Mt/y CO₂[112], [113]. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης για την παραγωγή φαρμάκων, ανόργανων χημικών και πολυμερών[113].

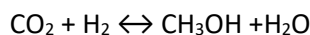
Για την παραγωγή ουρίας απαιτούνται θερμοκρασίες περίπου 190 °C και υψηλές πιέσεις 200 atm. Για την παραγωγή της ουρίας πραγματοποιούνται δύο χημικές αντιδράσεις. Αρχικά το CO₂ αντιδρά με NH₃ σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση και παράγεται καρβαμικό αμμώνιο H₂N-COONH₄, το οποίο σε δεύτερη αντίδραση και με θερμότητα διαχέεται σε (NH₂)₂CO και H₂O



9.5 Παραγωγή ενεργειακών προϊόντων

Το CO₂ μπορεί να περάσει διαδικασία επεξεργασίας και να οδηγήσει σε παραγωγή καυσίμων όπως είναι η μεθανόλη (CH₃OH) [113]. Το CH₃OH είναι ένα χημικό προϊόν το οποίο παράγεται κυρίως από την επεξεργασία των ορυκτών καυσίμων όπως είναι το πετρέλαιο. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την δημιουργία πολλών προϊόντων όπως είναι τα πλαστικά, τα χρώματα, τα καλλυντικά, για σχηματισμό χημικών προϊόντων όπως το οξικό οξύ, φορμαλδεΐδη, μεθυλαμίνες αλλά και ως καύσιμο. Είναι ένα βιοδιασπώμενο καύσιμο το οποίο έχει αρχίσει να είναι ένα ιδιαίτερα ελκυστικό καύσιμο για την τροφοδοσία οχημάτων πλοίων και για την θέρμανση χώρων [114].

Η μεθανόλη είναι ένα καύσιμο το οποίο μπορεί να παραχθεί από την διαδικασία της υδρογόνωσης, δηλαδή χημική αντίδραση του CO₂ με το H₂ σε χαμηλή θερμοκρασία [115]. Η αντίδραση της υδρογόνωσης του CO₂ που πραγματοποιείται είναι η παρακάτω [112][116]:



Η παραπάνω διαδικασία είναι εφικτή και βιώσιμη, αντίστοιχη με την διαδικασία υδρογόνωσης των ορυκτών καυσίμων, η οποία όμως φέρει και το θετικό της αξιοποίησης του αέριου ρύπου CO₂ που έχει αποθηκευτεί, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο έναν ολοκληρωμένο κύκλο παραγωγής και αξιοποίησης του CO₂. Τροχοπέδη της διαδικασίας αποτελούσαν οι εκπομπές του CO₂ που προκαλούνταν από την παραγωγή του H₂. Το πρόβλημα αυτό λύθηκε με την παραγωγή H₂ με ηλεκτρόλυση με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας[113].

Η πραγματοποίηση της υδρογόνωσης του CO₂ θα προσφέρει πολλά οφέλη στις ενεργειακές βιομηχανίες αφού θα αυξήσουν τα ενεργειακά προϊόντα, στην κοινωνία καθώς θα έχει μία επιπλέον πηγή ενέργειας πιο φθηνή και στο περιβάλλον αφού θα μειωθεί η ποσότητα του αέριου ρύπου από την ατμόσφαιρα συμβάλλοντας στην αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Επίσης με την παραγωγή καυσίμων από την διαδικασία αυτή θα αποφευχθεί η ενεργειακή μετάβαση σε άλλες πηγές ενέργειας από τις συμβατικές, που προκαλεί επιπλέον κόστη. Παράλληλα δημιουργείται μια κυκλική διαδικασία για την παραγωγή ενέργειας και καυσίμων [117].

9.6 Βιολογική μετατροπή

Η μέθοδος αυτή αφορά την δέσμευση και αξιοποίηση του CO₂ από μικροφύκη. Τα μικροφύκη είναι μικρού μεγέθους φύκια τα οποία μπορούν να καλλιεργηθούν σε υδάτινες εκτάσεις είτε αυτές έχουν γλυκό νερό ή θαλασσινό είτε ακόμη και σε υγρά λύματα. Με την συμβολή της φωτοσύνθεση τα μικροφύκη απορροφούν και μετατρέπουν το CO₂ σε οργανικό άνθρακα, ο οποίος τα βοηθάει να αναπτυχθούν πολύ γρήγορα. Μπορούν να καλλιεργηθούν σε ανοιχτά συστήματα δηλαδή παράκτιες και υδάτινες περιοχές που έρχονται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα απ' όπου και απορροφούν το CO₂. Διαφορετικά μπορεί να καλλιεργηθεί σε κλειστό ελεγχόμενο περιβάλλον τους βιοαντιδραστήρες στους οποίους γίνεται εισαγωγή CO₂ ελεγχόμενα από τους χώρους στους οποίους το έχουμε αποθηκεύσει [118].

Τα μικροφύκη αποτελούνται κυρίως από λιπίδια από τα οποία το 70% είναι τριγλυκερίδια από τα οποία μπορούμε να παράξουμε βιοντίζελ με την διαδικασία της μετεστεροποίησης [119]. Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου από τα μικροφύκη είναι η γρήγορη απορρόφηση και αξιοποίηση του CO₂ και η ανάπτυξη των φυτών αυτών, η παραγωγή μη τοξικού βιοκαυσίμου [118], [120].

Το CO₂ μπορεί να τροφοδοτηθεί και σε καλλιέργειες παραγωγής γεωργικών προϊόντων. Μελέτες έδειξαν πως η ελεγχόμενη τροφοδότηση των καλλιεργειών με CO₂ έως και 1200 ppm βελτιώνουν και αυξάνουν την γεωργική παραγωγή έως και 30%. Παρόμοιες έρευνες αποκάλυψαν πως η τροφοδοσία των καλλιεργειών με τον αέριο αυτών ρύπων χρειάστηκαν 40% λιγότερο νερό. Αυτό αποτελεί μία σημαντική ανακάλυψη ειδικά για περιοχές που έχουν περιορισμένη πρόσβαση σε νερό [106].

Κεφάλαιο 10 : Συμπεράσματα

Σε αυτήν την διπλωματική εργασία πραγματοποιείται μια επιστημονική ανασκόπηση σχετικά με τις τεχνολογίες δέσμευσης του CO₂, τους τρόπους αποθήκευσης του, τις μεθόδους μεταφοράς και τέλος τους τρόπους με τους οποίους μπορούμε να αξιοποιήσουμε το CO₂ για παραγωγή χρήσιμων προϊόντων. Οι βασικοί ερευνητικοί στόχοι είναι η ανάλυση όλων των τεχνολογιών συλλογής του CO₂, να γίνει εκτενής αναφορά στους τρόπους αποθήκευσης και μεταφοράς του αέριου ρύπου, πώς αυτός ο ρύπος μπορεί να αξιοποιηθεί προς όφελός μας και τέλος αν η τεχνολογίες και επεξεργασία του CO₂ είναι οικονομικά ωφέλιμο.

Από την παραπάνω διπλωματική εργασία μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι ένα πρόβλημα το οποίο οφείλεται στην αυξανόμενη ποσότητα CO₂ που εκπέμπεται από τις βιομηχανίες στον ατμοσφαιρικό αέρα. Για την αντιμετώπιση του περιβαλλοντικού προβλήματος θεσπίστηκαν νόμοι και σχέδια για την μείωση των εκπομπών από τις βιομηχανίες, ωστόσο τα αποτελέσματα δεν είναι τόσο άμεσα όσο απαιτούνται. Οι πιο ρυπογόνες βιομηχανίες φαίνεται να είναι οι βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας, ειδικότερα αυτές που χρησιμοποιούν ως καύσιμη ύλη τον άνθρακα, με τις εκπομπές να υπολογίζονται σε 1,001kg CO₂/ kWh ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται.

10.1 Τεχνολογίες συλλογής

Για την αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου ερευνάται και εφαρμόζεται ένας <<κύκλος του CO₂>>, ο οποίος περιλαμβάνει την συλλογή του CO₂ με χρήση διαφόρων τεχνολογιών. Οι τεχνολογίες συλλογής χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία είναι οι τεχνολογίες προ-καύσης, στις οποίες οι καύση πραγματοποιείται παρουσία καθαρού οξυγόνου το οποίο προέρχεται από την μονάδα διαχωρισμού του ατμοσφαιρικού αέρα. Με την εισαγωγή καθαρού οξυγόνου στον θάλαμο καύσης επιτυγχάνουμε παραγωγή καυσαερίων που περιέχουν μόνο CO₂ και H₂O τα οποία διαχωρίζονται με την μέθοδο της συμπύκνωσης. Η παροχή καθαρού οξυγόνου για την πραγματοποίηση της καύσης είναι αυτό που διαφοροποιεί τις τεχνολογίες προ καύσης από τις τεχνολογίες συλλογής μετά την καύση. Στις τεχνολογίες μετά-καύσης το CO₂ διαχωρίζεται από τις υπόλοιπες χημικές ενώσεις που περιέχονται στα καυσαέρια μετά την καύση με χρήση υγρών και χημικών ουσιών, φίλτρων καθώς και με χρήση διάφορων τύπων μεμβρανών. Πολλές από τις μεθόδους συλλογής CO₂ που χρησιμοποιούνται στις μετά-καύσης τεχνολογίες μπορούν να αξιοποιηθούν και για την συλλογή του CO₂ απευθείας από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Από την μελέτη για τις τεχνολογίες δέσμευσης CO₂, προέκυψε πως η χρήση τεχνολογιών συλλογής CO₂ από τον ατμοσφαιρικό αέρα είναι απαραίτητα καθώς η ποσότητα του ρύπου που υπάρχει στην ατμόσφαιρα είναι αρκετή ώστε η αύξηση της θερμοκρασίας και η κλιματική αλλαγή να εξακολουθούν να υφίστανται ακόμα και αν οι εκπομπές του CO₂ μηδενιστούν.

10.2 Μέθοδοι αποθήκευσης και μεταφοράς

Η διαδικασία που διαδέχεται την συλλογή και δέσμευση του CO₂ είναι η μεταφορά του σε χώρους αποθήκευσης. Η μεταφορά του μπορεί να γίνει με χρήση αμαξοστοιχιών, οχημάτων για κοντινές χερσαίες αποστάσεις ή με χρήση σωληνώσεων. Προτιμάται το CO₂ να βρίσκεται σε φάση υπερκρίσιμου υγρού για την μεταφορά του, κάτι το οποίο απαιτεί συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Αυτές οι συνθήκες μπορούν να διατηρηθούν και να ελεγχθούν πιο εύκολα στο δίκτυο σωληνώσεων, ενώ με την χρήση των σωλήνων μπορούν να μεταφερθούν μεγαλύτερες ποσότητες ενώ παράλληλα αποφεύγονται οι παρασιτικές εκπομπές CO₂.

Εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων CO₂ που εκπέμπονται από τις ενεργειακές βιομηχανίες απαιτούνται χώροι αποθήκευσης του. Για την αποθήκευση του αέριου ρύπου προτείνονται δύο μέθοδοι, η αποθήκευση στο υπέδαφος και η υποθαλάσσια αποθήκευση. Και οι δύο μέθοδοι αποθήκευσης χρήζουν προσοχής καθώς μπορούν να προκληθούν ατυχήματα τόσο για το περιβάλλον όσο και για την υγεία των ζωντανών οργανισμών.

10.3 Μετατροπή του CO₂ σε χρήσιμα προϊόντα

Για την ολοκλήρωση του <<κύκλου του CO₂>> απαιτείται η αξιοποίηση του δεσμευμένου, στους χώρους αποθήκευσης CO₂. Με την κατάλληλη επεξεργασία και μετατροπή ή απευθείας εκμετάλλευση μπορούμε να παράξουμε χρήσιμα προϊόντα όπως είναι λίπασμα, μέσα πυρόσβεσης και χημικά καθαριστικά. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την

επεξεργασία και συντήρηση των τροφίμων, ενώ νέες μελέτες δείχνουν ότι μπορεί να αξιοποιηθεί και ως ψυκτικό μέσα. Μία επιπλέον χρήση του CO₂ είναι εκμετάλλευση του για ανάκτηση του αργού πετρελαίου και φυσικού αερίου που έχουν απομείνει στα τοιχώματα των ταμειωτήρων. Ωστόσο η πιο σημαντική αξιοποίηση του CO₂ φαίνεται να είναι η μετατροπή του σε χρήσιμα ενεργειακά προϊόντα όπως είναι η μεθανόλη και το βιοντίζελ.

Με την αξιοποίηση του CO₂ δημιουργούμε έναν κύκλο παραγωγής και αξιοποίησης ενός αερίου ρύπου προς όφελος μας. Με την εφαρμογή των διαδικασιών αυτών θα περιοριστεί η ανάγκη για την ενεργειακή μετάβαση σε "πράσινες" μορφές ενέργειας όπως είναι η αιολική ενέργεια, αποφεύγοντας μεγάλα χρηματικά κόστη. Παράλληλα θα αυξηθούν τα ενεργειακά αποθέματα των χωρών εξαιτίας της παραγωγής επιπλέον ενεργειακών προϊόντων, ενώ αυτό θα σημάνει και την μείωση των τιμών σε ηλεκτρική ενέργεια και καύσιμα.

10.4 Οικονομικά οφέλη της διαδικασίας

Η συλλογή, αποθήκευση και αξιοποίηση του CO₂ έχει ως στόχο να λειτουργήσει όχι μόνο υπέρ του περιβάλλοντος αλλά και της οικονομίας. Πιο συγκεκριμένα, η αξιοποίηση τέτοιων τεχνολογιών θα δώσει την δυνατότητα στις χώρες να εξακολουθούν να παράγουν ενέργεια με χρήση συμβατικών καυσίμων, καθώς δεν θα είναι απαραίτητη η ενεργειακή μετάβαση σε άλλες μορφές ενέργειας μηδενικών ρύπων. Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι χώρες θα εξασφαλίσουν ενεργειακούς και χρήσιμους πόρους καθώς και χρήματα. Τέλος, η αξιοποίηση του CO₂ οδηγεί σε παραγωγή επιπλέον προϊόντων, όπως ενεργειακών των οποίων η δημιουργία μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των τιμών ενέργειας προς τους καταναλωτές.

10.5 Άποψη και ιδέες για μελλοντικές εργασίες

Το θέμα της παραπάνω διπλωματικής εργασίας θεωρώ πως είναι ιδιαίτερα σημαντικό και επίκαιρο εξαιτίας της κλιματικής και ενεργειακής κρίσης που βιώνουμε καθώς και εξαιτίας των πολέμων και ενεργειακών "εκβιασμών" από τρίτες χώρες. Οι παραπάνω αιτίες έχουν οδηγήσει πολλές χώρες στην επαναλειτουργία των εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας με χρήση συμβατικών καυσίμων ώστε να καλύψουν τις ενεργειακές τους ανάγκες. Η επαναλειτουργία τους απαιτεί χρήση τέτοιων τεχνολογιών ώστε να αποτραπεί η περεταίρω ρύπανση του περιβάλλοντος.

Τέλος, η εργασία αυτή θα μπορούσε να αποτελέσει αφορμή ανάπτυξης νέων θεμάτων όπως για παράδειγμα μία εργασία με τίτλο << Τεχνολογίες συλλογής, αποθήκευσης και αξιοποίησης του CO₂ σε συνδυασμό με ΑΠΕ>>.

Βιβλιογραφία

- [1] Α. Γ. Κούγκαλος, *ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ & ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ*, 2η. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, 2018.
- [2] “Τι είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου; – Κλιματική Αλλαγή: Ζωτικά Σημεία του Πλανήτη.” <https://climate.nasa.gov/faq/19/what-is-the-greenhouse-effect/> (accessed Aug. 30, 2022).
- [3] “Σύνθεση της ατμόσφαιρας.” <http://www.geo.auth.gr/courses/gmc/1000/synthesi.html> (accessed Mar. 22, 2022).
- [4] “The Most Polluting Industries in 2022 | Eco Jungle.” <https://ecojungle.net/post/the-most-polluting-industries-in-2021/> (accessed Sep. 11, 2022).
- [5] “CO2 Emissions | Global Carbon Atlas.” <http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions> (accessed Sep. 11, 2022).
- [6] “Which countries are the world’s biggest carbon polluters? - ClimateTrade.” <https://climatetrade.com/which-countries-are-the-worlds-biggest-carbon-polluters/> (accessed Sep. 11, 2022).
- [7] “The Paris Agreement | UNFCCC.” <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement> (accessed Mar. 22, 2022).
- [8] “Μια Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία | Ευρωπαϊκή Επιτροπή.” https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_el (accessed Mar. 22, 2022).
- [9] “Σύστημα εμπορίας δικαιωμάτων εκπομπής: στόχευση της δωρεάν κατανομής δικαιωμάτων εκπομπής.” <https://op.europa.eu/webpub/eca/special-reports/emissions-trading-system-18-2020/el/#chapter0> (accessed Mar. 22, 2022).
- [10] “EU Emissions Trading System (EU ETS).” https://ec.europa.eu/clima/eu-action/eu-emissions-trading-system-eu-ets_el (accessed Mar. 22, 2022).
- [11] “Carbon pricing | Ember.” <https://ember-climate.org/data/carbon-price-viewer/> (accessed Mar. 22, 2022).
- [12] “Φορείς Εκμετάλλευσης Σταθερών Εγκαταστάσεων -.” <https://ypen.gov.gr/perivallon/klimatikiki-allagi/systima-eborias-dikaionaton-ekpobon/foreis-ekmetallefsis-statheron-egkatatastaseon/> (accessed Mar. 22, 2022).
- [13] “Power plant - Energy Education.” https://energyeducation.ca/encyclopedia/Power_plant (accessed Apr. 27, 2022).
- [14] U. Environmental Protection Agency, “Greenhouse Gas Reporting Program: Industrial Profile: Power Plants Sector,” 2019, Accessed: Apr. 27, 2022. [Online]. Available: <http://www.eia.gov/electricity/data/browser/#/topic/0?agg=2>.
- [15] “Specific carbon dioxide emissions of various fuels.” https://www.volker-quaschning.de/datserv/CO2-spez/index_e.php (accessed Jul. 05, 2022).

- [16] “• Number of coal power plants by country 2022 | Statista.”
<https://www.statista.com/statistics/859266/number-of-coal-power-plants-by-country/> (accessed Apr. 27, 2022).
- [17] “Emissions – Global Energy & CO2 Status Report 2019 – Analysis - IEA.”
<https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019/emissions>
 (accessed Apr. 27, 2022).
- [18] “Heat values of various fuels - World Nuclear Association.” <https://world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>
 (accessed Apr. 27, 2022).
- [19] “List of Gas PowerPlants - GEO.”
<http://globalenergyobservatory.org/list.php?db=PowerPlants&type=Gas> (accessed Apr. 27, 2022).
- [20] “Emissions from home energy use.” <https://www.carbonindependent.org/15.html>
 (accessed Apr. 27, 2022).
- [21] “List of Oil PowerPlants - GEO.”
<http://globalenergyobservatory.org/list.php?db=PowerPlants&type=Oil> (accessed Apr. 27, 2022).
- [22] “Nuclear power and the environment - U.S. Energy Information Administration (EIA).”
<https://www.eia.gov/energyexplained/nuclear/nuclear-power-and-the-environment.php> (accessed Apr. 27, 2022).
- [23] “Ranked: Nuclear Power Production, by Country.”
<https://www.visualcapitalist.com/ranked-nuclear-power-production-by-country/>
 (accessed Apr. 27, 2022).
- [24] “Hydrogen Production: Electrolysis | Department of Energy.”
<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis> (accessed Apr. 27, 2022).
- [25] T. M. Gür, “Carbon Dioxide Emissions, Capture, Storage and Utilization: Review of Materials, Processes and Technologies,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 89, p. 100965, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.PECS.2021.100965.
- [26] I. Pfaff and A. Kather, “Comparative thermodynamic analysis and integration issues of CCS steam power plants based on oxy-combustion with cryogenic or membrane based air separation,” *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 495–502, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2009.01.066.
- [27] “Oxy-fuel combustion | ICB.” <https://www.icb.csic.es/en/grupo/combustion-and-gasification-group/lineas-de-investigacion-2/p3/> (accessed Jul. 11, 2022).
- [28] T. Fujimori and T. Yamada, “Realization of oxyfuel combustion for near zero emission power generation,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 34, no. 2, pp. 2111–2130, 2013, doi: 10.1016/J.PROCI.2012.10.004.
- [29] R. Stanger and T. Wall, “Sulphur impacts during pulverised coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 37, no. 1, pp. 69–88, Feb. 2011, doi: 10.1016/J.PECS.2010.04.001.

- [30] I. Ja'Baz, J. Chen, B. Etschmann, Y. Ninomiya, and L. Zhang, "High-temperature tube corrosion upon the interaction with Victorian brown coal fly ash under the oxy-fuel combustion condition," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 36, no. 3, pp. 3941–3948, 2017, doi: 10.1016/J.PROCI.2016.08.076.
- [31] M. Matzen, J. Pinkerton, X. Wang, and Y. Demirel, "Use of natural ores as oxygen carriers in chemical looping combustion: A review," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 65, pp. 1–14, 2017, doi: 10.1016/J.IJGGC.2017.08.008.
- [32] P. Cho, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, "Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion," *Fuel*, vol. 83, no. 9, pp. 1215–1225, Jun. 2004, doi: 10.1016/J.FUEL.2003.11.013.
- [33] "Chemical looping combustion | netl.doe.gov." <https://netl.doe.gov/node/7478> (accessed Jul. 13, 2022).
- [34] M. Luo, Y. Yi, C. Wang, K. Liu, J. Pan, and Q. Wang, "Energy and Exergy Analysis of Power Generation Systems with Chemical Looping Combustion of Coal," *Chem Eng Technol*, vol. 41, no. 4, pp. 776–787, Apr. 2018, doi: 10.1002/CEAT.201700495.
- [35] "Integrated gasification combined-cycle | Climate Technology Centre & Network | 1181699." <https://www.ctc-n.org/technology-library/production-efficiency/integrated-gasification-combined-cycle> (accessed Jul. 16, 2022).
- [36] "Mitsubishi Power | Power Plants: Integrated Coal Gasification Combined Cycle (IGCC) Power Plants." <https://power.mhi.com/products/igcc> (accessed Jul. 16, 2022).
- [37] "Commercial Power Production based on Gasification | netl.doe.gov." <https://netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/igcc> (accessed Jul. 16, 2022).
- [38] A. Yamasaki, "An overview of CO₂ mitigation options for global warming - Emphasizing CO₂ sequestration options," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 36, no. 4, pp. 361–375, Apr. 2003, doi: 10.1252/JCEJ.36.361.
- [39] F. Vega, M. Cano, S. Camino, L. M. Gallego Fernández, E. Portillo, and B. Navarrete, "Solvents for Carbon Dioxide Capture," *Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery*, Aug. 2018, doi: 10.5772/INTECHOPEN.71443.
- [40] M. E. Boot-Handford *et al.*, "Carbon capture and storage update," *Energy Environ Sci*, vol. 7, no. 1, pp. 130–189, 2014, doi: 10.1039/C3EE42350F.
- [41] P. Luis, "Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario: Consequences and alternatives," *Desalination*, vol. 380, pp. 93–99, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.DESAL.2015.08.004.
- [42] "A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control," 2002, doi: 10.1021/es0158861.
- [43] C. J. Nielsen, H. Herrmann, and C. Weller, "Atmospheric chemistry and environmental impact of the use of amines in carbon capture and storage (CCS)," *Chem Soc Rev*, vol. 41, no. 19, pp. 6684–6704, Sep. 2012, doi: 10.1039/C2CS35059A.

- [44] E. F. da Silva, K. A. Hoff, and A. Booth, "Emissions from CO₂ capture plants; an overview," *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 784–790, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2013.05.168.
- [45] Y. A. C. Jande, M. Asif, S. M. Shim, and W. S. Kim, "Energy minimization in monoethanolamine-based CO₂ capture using capacitive deionization," *Int J Energy Res*, vol. 38, no. 12, pp. 1531–1540, Oct. 2014, doi: 10.1002/ER.3168.
- [46] Q. Zhuang, R. Pomalis, L. Zheng, and B. Clements, "Ammonia-based carbon dioxide capture technology: Issues and solutions," *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 1459–1470, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2011.02.012.
- [47] J. T. Yeh, K. P. Resnik, K. Rygle, and H. W. Pennline, "Semi-batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia," *Fuel Processing Technology*, vol. 86, no. 14–15, pp. 1533–1546, Oct. 2005, doi: 10.1016/J.FUPROC.2005.01.015.
- [48] K. L. Dionisio *et al.*, "Data Descriptor: The Chemical and Products Database, a resource for exposure-relevant data on chemicals in consumer products," *Sci Data*, vol. 5, Jul. 2018, doi: 10.1038/SDATA.2018.125.
- [49] K. L. Dionisio *et al.*, "Data Descriptor: The Chemical and Products Database, a resource for exposure-relevant data on chemicals in consumer products," *Sci Data*, vol. 5, Jul. 2018, doi: 10.1038/SDATA.2018.125.
- [50] "Selexol | netl.doe.gov." <https://netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/selexol> (accessed Jul. 23, 2022).
- [51] "Rectisol | netl.doe.gov." <https://netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/rectisol> (accessed Jul. 23, 2022).
- [52] C.-H. Yu, C.-H. Huang, and C.-S. Tan, "A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption," *Aerosol Air Qual Res*, vol. 12, pp. 745–769, 2012, doi: 10.4209/aaqr.2012.05.0132.
- [53] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R. D. Srivastava, "Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, no. 1, pp. 9–20, Jan. 2008, doi: 10.1016/S1750-5836(07)00094-1.
- [54] S. Y. Lee and S. J. Park, "A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 23, pp. 1–11, Mar. 2015, doi: 10.1016/J.JIEC.2014.09.001.
- [55] A. L. Chaffee, G. P. Knowles, Z. Liang, J. Zhang, P. Xiao, and P. A. Webley, "CO₂ capture by adsorption: Materials and process development," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 1, no. 1, pp. 11–18, Apr. 2007, doi: 10.1016/S1750-5836(07)00031-X.
- [56] A. L. Chaffee, G. P. Knowles, Z. Liang, J. Zhang, P. Xiao, and P. A. Webley, "CO₂ capture by adsorption: Materials and process development," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 1, no. 1, pp. 11–18, Apr. 2007, doi: 10.1016/S1750-5836(07)00031-X.

- [57] M. Clause, J. Merel, and F. Meunier, "NUMERICAL PARAMETRIC STUDY ON CO₂ CAPTURE BY INDIRECT THERMAL SWING ADSORPTION", Accessed: Jul. 26, 2022. [Online]. Available: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02078600>
- [58] L. Jiang, A. Gonzalez-Diaz, J. Ling-Chin, A. P. Roskilly, and A. J. Smallbone, "Post-combustion CO₂ capture from a natural gas combined cycle power plant using activated carbon adsorption," *Appl Energy*, vol. 245, pp. 1–15, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.APENERGY.2019.04.006.
- [59] M. Sevilla, J. B. Parra, and A. B. Fuertes, "Assessment of the role of micropore size and N-doping in CO₂ capture by porous carbons," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, no. 13, pp. 6360–6368, Jul. 2013, doi: 10.1021/AM401423B.
- [60] J. S. Hoffman and H. W. Pennline, "Study of Regenerable Sorbents for CO₂ Capture".
- [61] K. Reijnen and J. van Brakel, "Gas cleaning at high temperatures and high pressures: A review," *Powder Technol*, vol. 40, no. 1–3, pp. 81–111, Oct. 1984, doi: 10.1016/0032-5910(84)85057-3.
- [62] W. Liu *et al.*, "Performance Enhancement of Calcium Oxide Sorbents for Cyclic CO₂ Capture—A Review," *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 5, pp. 2751–2767, May 2012, doi: 10.1021/EF300220X.
- [63] D. J. Fauth, E. A. Frommell, J. S. Hoffman, R. P. Reasbeck, and H. W. Pennline, "Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO₂ capture," *Fuel Processing Technology*, vol. 86, no. 14–15, pp. 1503–1521, Oct. 2005, doi: 10.1016/J.FUPROC.2005.01.012.
- [64] M. Kato *et al.*, "Novel CO₂ absorbents using lithium-containing oxide," *Int J Appl Ceram Technol*, vol. 2, no. 6, pp. 467–475, 2005, doi: 10.1111/J.1744-7402.2005.02047.X.
- [65] J. Liang, Z. Liang, R. Zou, and Y. Zhao, "Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 30, Aug. 2017, doi: 10.1002/ADMA.201701139.
- [66] A. Zúkal, M. Shamzhy, M. Kubů, and J. Čejka, "The effect of pore size dimensions in isorecticular zeolites on carbon dioxide adsorption heats," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 24, pp. 157–163, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.JCOU.2017.12.016.
- [67] O. Cheung and N. Hedin, "Zeolites and related sorbents with narrow pores for CO₂ separation from flue gas," 2014, doi: 10.1039/c3ra48052f.
- [68] K. T. Chue, J. N. Kim, Y. J. Yoo, S. H. Cho, and R. T. Yang, "Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption," *Ind Eng Chem Res*, vol. 34, no. 2, pp. 591–598, Feb. 1995, doi: 10.1021/IE00041A020/ASSET/IE00041A020.FP.PNG_V03.
- [69] K. Sumida *et al.*, "Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks," *Chem Rev*, vol. 112, no. 2, pp. 724–781, Feb. 2012, doi: 10.1021/CR2003272.
- [70] Y. Lin, C. Kong, Q. Zhang, and L. Chen, "Metal-Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture and Methane Storage," *Adv Energy Mater*, vol. 7, no. 4, p. 1601296, Feb. 2017, doi: 10.1002/AENM.201601296.

- [71] D. Y. Heo, H. H. Do, S. H. Ahn, and S. Y. Kim, "Metal-Organic Framework Materials for Perovskite Solar Cells," *Polymers* 2020, Vol. 12, Page 2061, vol. 12, no. 9, p. 2061, Sep. 2020, doi: 10.3390/POLYM12092061.
- [72] J. Liu, J. Tian, P. K. Thallapally, and B. P. McGrail, "Selective CO₂ capture from flue gas using metal-organic frameworks-a fixed bed study," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 17, pp. 9575–9581, May 2012, doi: 10.1021/JP300961J.
- [73] M. Pera-Titus, "Porous inorganic membranes for CO₂ capture: Present and prospects," *Chem Rev*, vol. 114, no. 2, pp. 1413–1492, Jan. 2014, doi: 10.1021/CR400237K/SUPPL_FILE/CR400237K_SI_001.PDF.
- [74] T. M. Gür, "Permselectivity of zeolite filled polysulfone gas separation membranes," *J Memb Sci*, vol. 93, no. 3, pp. 283–289, Sep. 1994, doi: 10.1016/0376-7388(94)00102-2.
- [75] E. Favre, "Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?," *J Memb Sci*, vol. 294, no. 1–2, pp. 50–59, May 2007, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2007.02.007.
- [76] H. Verweij, "Inorganic membranes," *Curr Opin Chem Eng*, vol. 1, no. 2, pp. 156–162, May 2012, doi: 10.1016/J.COCH.2012.03.006.
- [77] M. Ostwal, R. P. Singh, S. F. Dec, M. T. Lusk, and J. D. Way, "3-Aminopropyltriethoxysilane functionalized inorganic membranes for high temperature CO₂/N₂ separation," *J Memb Sci*, vol. 369, no. 1–2, pp. 139–147, Mar. 2011, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2010.11.053.
- [78] A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar, and R. Gupta, "Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review," *Ind Eng Chem Res*, vol. 51, no. 4, pp. 1438–1463, Feb. 2011, doi: 10.1021/IE200686Q.
- [79] L. Lei, L. Bai, A. Lindbråthen, F. Pan, X. Zhang, and X. He, "Carbon membranes for CO₂ removal: Status and perspectives from materials to processes," *Chemical Engineering Journal*, vol. 401, p. 126084, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.CEJ.2020.126084.
- [80] J. Shen, G. Liu, K. Huang, W. Jin, K.-R. Lee, and N. Xu, "Membranes with Fast and Selective Gas-Transport Channels of Laminar Graphene Oxide for Efficient CO₂ Capture," *Angewandte Chemie*, vol. 127, no. 2, pp. 588–592, Jan. 2015, doi: 10.1002/ANGE.201409563.
- [81] M. Sevilla, J. B. Parra, and A. B. Fuertes, "Assessment of the role of micropore size and N-doping in CO₂ capture by porous carbons," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, no. 13, pp. 6360–6368, Jul. 2013, doi: 10.1021/AM401423B/SUPPL_FILE/AM401423B_SI_001.PDF.
- [82] J. Alcañiz-Monge, J. P. Marco-Lozar, and M. Á. Lillo-Ródenas, "CO₂ separation by carbon molecular sieve monoliths prepared from nitrated coal tar pitch," *Fuel Processing Technology*, vol. 92, no. 5, pp. 915–919, May 2011, doi: 10.1016/J.FUPROC.2010.12.010.

- [83] C. Lu, H. Bai, B. Wu, F. Su, and J. F. Hwang, "Comparative Study of CO₂ Capture by Carbon Nanotubes, Activated Carbons, and Zeolites," *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 5, pp. 3050–3056, Sep. 2008, doi: 10.1021/EF8000086.
- [84] Y. Sakamoto, K. Nagata, K. Yogo, and K. Yamada, "Preparation and CO₂ separation properties of amine-modified mesoporous silica membranes," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 101, no. 1–2, pp. 303–311, Apr. 2007, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2006.11.007.
- [85] G. Göttlicher and R. Pruschek, "Comparison of CO₂ removal systems for fossil-fuelled power plant processes," *Energy Convers Manag*, vol. 38, no. SUPPL. 1, pp. S173–S178, Jan. 1997, doi: 10.1016/S0196-8904(96)00265-8.
- [86] "This Startup Sucks Carbon Dioxide From Air And Turns It Into Carbon-Neutral Fuel For Everyone." <https://www.indiatimes.com/technology/science-and-future/this-startup-sucks-carbon-dioxide-from-air-and-turns-it-into-carbon-neutral-fuel-for-everyone-369837.html> (accessed Jul. 02, 2022).
- [87] "6 Carbon Mineralization of CO₂ | Negative Emissions Technologies and Reliable Sequestration: A Research Agenda | The National Academies Press." <https://nap.nationalacademies.org/read/25259/chapter/8> (accessed Jul. 04, 2022).
- [88] M. Mahmoudkhani and D. W. Keith, "Low-energy sodium hydroxide recovery for CO₂ capture from atmospheric air-Thermodynamic analysis," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 3, no. 4, pp. 376–384, 2009, doi: 10.1016/J.IJGGC.2009.02.003.
- [89] I. Martínez, G. Grasa, R. Murillo, B. Arias, and J. C. Abanades, "Modelling the continuous calcination of CaCO₃ in a Ca-looping system," *Chemical Engineering Journal*, vol. 215–216, pp. 174–181, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.CEJ.2012.09.134.
- [90] D. W. Keith, G. Holmes, D. st. Angelo, and K. Heidel, "A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere," *Joule*, vol. 2, no. 8, pp. 1573–1594, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.JOULE.2018.05.006.
- [91] "Direct Air Capture: Using Machines to Suck CO₂ From the Atmosphere | ClimateScience." <https://climatescience.org/advanced-direct-air-capture> (accessed Jul. 02, 2022).
- [92] "IPCC — Intergovernmental Panel on Climate Change." <https://www.ipcc.ch/> (accessed Jun. 12, 2022).
- [93] "6 Carbon Mineralization of CO₂ | Negative Emissions Technologies and Reliable Sequestration: A Research Agenda | The National Academies Press." <https://nap.nationalacademies.org/read/25259/chapter/8> (accessed Jun. 12, 2022).
- [94] C. M. White, B. R. Strazisar, E. J. Granite, J. S. Hoffman, and H. W. Pennline, "Separation and Capture of CO₂ from Large Stationary Sources and Sequestration in Geological Formations—Coalbeds and Deep Saline Aquifers," <http://dx.doi.org/10.1080/10473289.2003.10466206>, vol. 53, no. 6, pp. 645–715, 2012, doi: 10.1080/10473289.2003.10466206.

- [95] “Carbon Cycle | Science Mission Directorate.” <https://science.nasa.gov/earth-science/oceanography/ocean-earth-system/ocean-carbon-cycle> (accessed Jun. 19, 2022).
- [96] “How to Make Carbonic Acid, Properties and Uses - WorldOfChemicals.” <https://www.worldofchemicals.com/593/chemistry-articles/carbonic-acid-occurrence-preparation-properties-and-uses.html> (accessed Jun. 19, 2022).
- [97] “Ocean Carbon Storage.” <https://www.pmel.noaa.gov/co2/story/Ocean+Carbon+Storage> (accessed Jun. 19, 2022).
- [98] M. D. Zoback and S. M. Gorelick, “Earthquake triggering and large-scale geologic storage of carbon dioxide,” *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 109, no. 26, pp. 10164–10168, Jun. 2012, doi: 10.1073/PNAS.1202473109/ASSET/BAB33B7B-CCBE-47F0-AECF-51815A770510/ASSETS/GRAPHIC/PNAS.1202473109FIG03.JPEG.
- [99] “Carbon Dioxide | Wisconsin Department of Health Services.” <https://www.dhs.wisconsin.gov/chemical/carbondioxide.htm> (accessed Jun. 19, 2022).
- [100] “Is H₂CO₃ a Strong Acid? – pH of H₂CO₃ - Techiescientist.” <https://techiescientist.com/is-h2co3-a-strong-acid/> (accessed Jun. 19, 2022).
- [101] “How Do You Measure the Acidity (pH) of the Ocean? | NIST.” <https://www.nist.gov/how-do-you-measure-it/how-do-you-measure-acidity-ph-ocean> (accessed Jun. 19, 2022).
- [102] S. Roussanaly, A. L. Brunsvold, and E. S. Hognes, “Benchmarking of CO₂ transport technologies: Part II – Offshore pipeline and shipping to an offshore site,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 28, pp. 283–299, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.IJGGC.2014.06.019.
- [103] S. Roussanaly, J. P. Jakobsen, E. H. Hognes, and A. L. Brunsvold, “Benchmarking of CO₂ transport technologies: Part I—Onshore pipeline and shipping between two onshore areas,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 19, pp. 584–594, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.IJGGC.2013.05.031.
- [104] “A phase diagram for CO₂. | Download Scientific Diagram.” https://www.researchgate.net/figure/A-phase-diagram-for-CO2_fig1_267328310 (accessed Jun. 10, 2022).
- [105] H. de Coninck and S. M. Benson, “Carbon Dioxide Capture and Storage: Issues and Prospects,” <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-environ-032112-095222>, vol. 39, pp. 243–270, Oct. 2014, doi: 10.1146/ANNUREV-ENVIRON-032112-095222.
- [106] I. Ghiat and T. Al-Ansari, “A review of carbon capture and utilisation as a CO₂ abatement opportunity within the EWF nexus,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 45. Elsevier Ltd, Mar. 01, 2021. doi: 10.1016/j.jcou.2020.101432.
- [107] J. M. DeSimone, “Practical Approaches to Green Solvents,” *Science (1979)*, vol. 297, no. 5582, pp. 799–803, Aug. 2002, doi: 10.1126/SCIENCE.1069622.

- [108] H. Mikulčić *et al.*, “Flexible Carbon Capture and Utilization technologies in future energy systems and the utilization pathways of captured CO₂,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 114, p. 109338, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.RSER.2019.109338.
- [109] I. Ghiat and T. Al-Ansari, “A review of carbon capture and utilisation as a CO₂ abatement opportunity within the EWF nexus,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 45, p. 101432, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.JCOU.2020.101432.
- [110] V. Kuuskraa, “Improving Domestic Energy Security and Lowering CO₂ Emissions with ‘Next Generation’ CO₂-Enhanced Oil Recovery (CO₂-EOR),” 2011.
- [111] S. Bachu, “CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 34, no. 2, pp. 254–273, Apr. 2008, doi: 10.1016/J.PECS.2007.10.001.
- [112] E. Alper and O. Yuksel Orhan, “CO₂ utilization: Developments in conversion processes,” *Petroleum*, vol. 3, no. 1, pp. 109–126, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.PETLM.2016.11.003.
- [113] A. Al-Mamoori, A. Krishnamurthy, A. A. Rownaghi, and F. Rezaei, “Carbon Capture and Utilization Update,” *Energy Technology*, vol. 5, no. 6, pp. 834–849, Jun. 2017, doi: 10.1002/ENTE.201600747.
- [114] “Σχετικά με τη Μεθανόλη | ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ.”
<https://www.methanol.org/about-methanol/> (accessed Aug. 06, 2022).
- [115] O. Y. Abdelaziz, W. M. Hosny, M. A. Gadalla, F. H. Ashour, I. A. Ashour, and C. P. Hulteberg, “Novel process technologies for conversion of carbon dioxide from industrial flue gas streams into methanol,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 21, pp. 52–63, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.JCOU.2017.06.018.
- [116] R. P. Ye *et al.*, “CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis,” *Nature Communications* 2019 10:1, vol. 10, no. 1, pp. 1–15, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-13638-9.
- [117] G. A. Olah, “Towards oil independence through renewable methanol chemistry,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 52, no. 1, pp. 104–107, Jan. 2013, doi: 10.1002/ANIE.201204995.
- [118] S. K. Bhatia, R. K. Bhatia, J. M. Jeon, G. Kumar, and Y. H. Yang, “Carbon dioxide capture and bioenergy production using biological system – A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 110, pp. 143–158, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.RSER.2019.04.070.
- [119] N. Seyed Hosseini, H. Shang, and J. A. Scott, “Optimization of microalgae-sourced lipids production for biodiesel in a top-lit gas-lift bioreactor using response surface methodology,” *Energy*, vol. 146, pp. 47–56, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.ENERGY.2017.08.085.
- [120] F. A. Rahman *et al.*, “Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO₂) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable

future,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 71, pp. 112–126, May 2017, doi: 10.1016/J.RSER.2017.01.011.