



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ ΣΕ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ

Διπλωματική εργασία

Ελευθέριος Δόβελος

Εξεταστική επιτροπή
Ν. Πασαδάκης, καθηγητής ΜΗΧ.ΟΠ (Επιβλέπων)
Α. Γιώτης, επικ. καθηγητής ΜΗΧΟΠ
Σ. Μπέλλας, κύριος ερευνητής, ΙΤΕ/ΙΓ

Χανιά
2022

Περίληψη

Το αντικείμενο αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η δέσμευση, μεταφορά και αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) σε εξαντλημένους ταμειυτήρες πετρελαίου ή φυσικού αερίου από μεγάλες πηγές παραγωγής CO₂ όπως είναι τα διυλιστήρια.

Η διαδικασία αυτή τεχνολογιών ονομάζεται Carbon Capture & Storage (CCS) και στοχεύει στη μείωση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα. Αποτελεί μια άμεση λύση για την μείωση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα που από την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης έχει παρουσιάσει ραγδαία αύξηση. Είναι μια αποδεδειγμένη τεχνολογία καταπολέμησης της ενίσχυσης του φαινομένου του θερμοκηπίου από ανθρώπινες δραστηριότητες και εφαρμόζεται ήδη με επιτυχία σε διάφορα μέρη του κόσμου εδώ και αρκετά χρόνια.

Στο πρώτο κεφάλαιο «Εισαγωγή» περιγράφεται το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής, οι αιτίες πρόκλησης του αλλά και οι επιπτώσεις στον άνθρωπο. Γίνεται αναφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και στα παραγόμενα αέρια που το προκαλούν όπως επίσης δίνονται και γενικές πληροφορίες για τους διάφορους τρόπους δέσμευσης CO₂ από μεγάλες πηγές όπως είναι τα διυλιστήρια.

Στο δεύτερο κεφάλαιο «Οι εκπομπές CO₂ στο διυλιστήριο» παρουσιάζονται αναλυτικά, οι πηγές που εκπέμπουν το περισσότερο CO₂ σε ένα διυλιστήριο, οι τεχνικές δέσμευσης που προτείνονται και τα κόστη δέσμευσης. Επιπλέον, γίνεται αναφορά στις πιθανές θέσεις αποθήκευσης του CO₂ συναρτήσει της απόστασης από τα διυλιστήρια.

Στο τρίτο κεφάλαιο «Αποθήκευση CO₂» παρουσιάζονται τα γεωλογικά και γεωγραφικά χαρακτηριστικά των υποψήφιων περιοχών υπόγειας αποθήκευσης.

Στο τέταρτο κεφάλαιο «Περιοχή μελέτης και υπολογισμοί» μελετώνται τα τεχνικά χαρακτηριστικά της γεώτρησης εισπίεσης CO₂ και η γεωλογία της περιοχής εισπίεσης.

Στο πέμπτο και τελευταίο κεφάλαιο «Σύνοψη και συμπεράσματα» παρουσιάζεται μια σύνοψη των θεμάτων που αναλύθηκαν όπως και τα συμπεράσματα της διπλωματικής εργασίας.

Abstract

The topic of this thesis is the capture, transport and storage of carbon dioxide (CO₂) in depleted oil or gas reservoirs from large CO₂ production sources such as refineries.

This technology process is called Carbon Capture & Storage (CCS) and aims to reduce CO₂ emissions in the atmosphere. It is a direct solution to reduce CO₂ emissions in the atmosphere, which has been increasing rapidly since the industrial revolution. It is a proven technology to combat the amplification of the of the greenhouse effect caused by human activities and has already been successfully implemented in different parts of the world for several years.

The first chapter “Introduction” describes the phenomenon of climate change, the causes of climate change and its effects on humans. The chapter also references the greenhouse effect, the gases that cause it as well as the various ways that CO₂ is captured from large sources such as oil refineries.

The second chapter “CO₂ emissions in the refinery sector” provides a detailed analysis of the sources that emit the most CO₂ in a refinery, the proposed capture techniques and the capture costs. In addition, the possible storage locations for the captured CO₂ as a function of the distance from the refineries are discussed.

The third chapter “CO₂ storage” presents the geological and geographical characteristics of the candidate underground storage sites.

The fourth chapter “Study area and calculations” examines the technical characteristics of the CO₂ injection well (i.e., the depth of the well, drilling techniques and monitoring of the well) as well as the geology of the injection area.

The fifth and final chapter “Summary and conclusions” presents a summary of the topics analyzed as well as the conclusions of the thesis.

Πρόλογος

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια μου για την αμέριστη συμπαράσταση καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Επίσης, οφείλω να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας κύριο Πασαδάκη Νικόλαο αρχικά για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος όπως και για την συνεχή καθοδήγηση, συμβουλές και παρατηρήσεις που μου μετέδωσε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κύριο Μπέλλα Σπυρίδωνα, ο οποίος ήτανε πρόθυμος να συζητήσει και να μου λύσει ό,τι απορία είχα.

Πίνακας περιεχομένων

| | |
|--|------------|
| <i>Περίληψη</i> | <i>ii</i> |
| <i>Abstract</i> | <i>iii</i> |
| <i>Πρόλογος</i> | <i>iv</i> |
| <i>Κατάλογος σχημάτων</i> | <i>vii</i> |
| <i>Κατάλογος πινάκων</i> | <i>ix</i> |
| <i>Ακρωνύμια & Συντομογραφίες</i> | <i>x</i> |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 1 |
| 1.1 Κλιματική αλλαγή | 2 |
| 1.2 Επιπτώσεις από την αλλαγή του κλίματος | 2 |
| 1.3 Σενάρια κλιματικής αλλαγής μέχρι το έτος 2100 | 3 |
| 1.4 Το φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου | 4 |
| 1.4.1 Τα αέρια του θερμοκηπίου | 6 |
| 1.5 Φυσικές και χημικές ιδιότητες CO₂ | 8 |
| 1.5.1 Φυσικές ιδιότητες | 8 |
| 1.5.2 Χημικές ιδιότητες | 9 |
| 1.6 Πηγές εκπομπής CO₂ | 10 |
| 1.7 Τεχνικές δέσμευσης CO₂ | 11 |
| 1.7.1 Συλλογή πριν το στάδιο καύσης | 12 |
| 1.7.2 Συλλογή μετά το στάδιο της καύσης | 13 |
| 1.7.3 Καύση με καθαρό οξυγόνο (oxyfuel combustion) | 13 |
| 1.7.4 Τεχνολογίες αρνητικών εκπομπών CO ₂ | 14 |
| 1.8 Τεχνολογίες διαχωρισμού CO₂ | 16 |
| 1.8.1 Προσρόφηση | 16 |
| 1.8.2 Χημική προσρόφηση | 16 |
| 1.8.3 Φυσική προσρόφηση | 17 |
| 1.8.4 Ισόθερμες προσρόφησης | 18 |
| 1.8.5 Μembranes | 19 |
| 1.8.6 Απορρόφηση | 21 |
| 1.8.7 Κρυογονικός διαχωρισμός | 24 |
| 1.8.8 Διαχωρισμός με χρήση υδριτών | 25 |
| 1.9 Κόστος δέσμευσης CO₂ | 25 |
| Κεφάλαιο 2: Οι εκπομπές CO₂ στο διωλιστήριο | 27 |
| 2.1 Θερμαντήρες διεργασιών (Process heaters) | 30 |
| 2.2 Κοινές παροχές (Utilities) | 31 |
| 2.3 Μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης (Fluid catalytic cracker unit) | 32 |
| 2.4 Μονάδα παραγωγής υδρογόνου (hydrogen production unit) | 32 |
| 2.5 Κατανάλωση ενέργειας και κόστος δέσμευσης CO₂ | 33 |

| | |
|---|-----------|
| 2.6 Πιθανές θέσεις γεωλογικής αποθήκευσης συναρτήσει της απόστασης από το διωλιστήριο..... | 34 |
| 2.7 Επιπλέον εξοπλισμός για την υλοποίηση της δέσμευσης του CO₂..... | 35 |
| Κεφάλαιο 3: Αποθήκευση CO₂..... | 37 |
| 3.1 Χώροι αποθήκευσης CO₂..... | 37 |
| 3.1.1 Υδροφόροι ορίζοντες (Aquifers)..... | 38 |
| 3.1.2 Εξαντλημένοι ταμειυτήρες πετρελαίου και φυσικού αερίου..... | 39 |
| 3.1.3 Μη εκμεταλλεύσιμα στρώματα γαιάνθρακα..... | 41 |
| 3.1.4 Ωκεανοί..... | 43 |
| 3.1.5 Βασάλτες..... | 46 |
| 3.1.6 Σχιστόλιθοι πλούσιοι σε πετρέλαιο ή αέριο..... | 46 |
| 3.1.7 Εγκαταλελειμμένα ορυχεία..... | 46 |
| 3.2 Μηχανισμοί παγίδευσης CO₂..... | 47 |
| 3.2.1 Φυσική παγίδευση..... | 47 |
| Στρωματογραφική και δομική παγίδευση..... | 47 |
| Υδροδυναμική παγίδευση..... | 48 |
| 3.2.2 Γεωχημική παγίδευση..... | 48 |
| Παγίδευση λόγω διαλυτοποίησης..... | 48 |
| Ορυκτή παγίδευση..... | 48 |
| 3.3 Εκτίμηση της αποθηκευτικής ικανότητας..... | 49 |
| 3.4 Υπολογισμός ικανότητας αποθήκευσης CO₂..... | 50 |
| 3.4.1 Ταμειυτήρες πετρελαίου και φυσικού αερίου..... | 50 |
| 3.4.2 Κοιτάσματα γαιάνθρακα..... | 51 |
| 3.4.3 Αλατούχοι υδροφόροι σχηματισμοί..... | 52 |
| Κεφάλαιο 4: Περιοχή μελέτης και υπολογισμοί..... | 55 |
| 4.1 Εισαγωγή..... | 55 |
| 4.2 Χαρακτηριστικά ταμειυτήρα..... | 56 |
| 4.3 Κόστος μεταφοράς και εισπίεσης CO₂..... | 57 |
| 4.4 Γεώτρηση εισπίεσης CO₂..... | 57 |
| 4.4.1 Διαβρωτική ικανότητα CO ₂ | 61 |
| 4.5 Υπολογισμοί..... | 62 |
| 5. Σύνοψη και συμπεράσματα..... | 65 |
| Ελληνική βιβλιογραφία..... | 67 |
| Ξενόγλωσση βιβλιογραφία..... | 69 |

Κατάλογος σχημάτων

Εικόνα 1.1 Μέση ετήσια συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα από 10/1958 μέχρι 10/2021 (Πηγή: <https://www.co2.earth/keeling-curve-monthly>)

Εικόνα 1.2 Παγκόσμια εκπομπή CO₂ (GtC) για τις τέσσερις οικογένειες σεναρίων (A1, A2, B1, B2) και των τριών ομάδων της οικογένειας A1 (A1B, A1C, A1G) από το έτος 1900 μέχρι το 2100 [25]

Εικόνα 1.3 Το φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου.
(Πηγή: <https://world101.cfr.org/global-era-issues/climate-change/greenhouse-effect>)

Εικόνα 1.4 Παγκόσμια συγκέντρωση θερμοκηπικών αερίων 1990-2019 (EGR20, 2020)

Εικόνα 1.5 Ετήσιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από ανθρωπογενή και φυσικές πηγές [54]

Εικόνα 1.6 Συγκέντρωση CO₂ την τελευταία χιλιετία [10]

Εικόνα 1.7 Μηνιαία συγκέντρωση CH₄ (ppb) στην ατμόσφαιρα (Πηγή: https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_ch4/)

Εικόνα 1.8 Μηνιαία συγκέντρωση N₂O (ppb) στην ατμόσφαιρα
(Πηγή: https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_n2o/)

Εικόνα 1.9 Διάγραμμα φάσεων CO₂ [52]

Εικόνα 1.10 Μεταβολή της πυκνότητας του CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης [18]

Εικόνα 1.11 Μεταβολή του ιξώδους του CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης [18]

Εικόνα 1.12 Πηγές CO₂ σε παγκόσμιο επίπεδο ανά τομέα για το έτος 2009 (Abdallah et al., 2013)

Εικόνα 1.13 Κατά κεφαλήν εκπομπές CO₂ για την περίοδο 2000-2017 επιλεγμένων ηπείρων [35]

Εικόνα 1.14 Ετήσιες εκπομπές CO₂ από το έτος 1971 έως το 2017 [35]

Εικόνα 1.15 Μέθοδοι δέσμευσης CO₂ [18]

Εικόνα 1.16 Στάδια συλλογής CO₂ πριν την καύση (Mondal et al., 2012)

Εικόνα 1.17 Σχηματική αποτύπωση της διάταξη της καύσης με καθαρό οξυγόνο
<http://www.zeroco2.no/introduction/vattenfalloyfuel.jpg>

Εικόνα 1.18 BECCS
(Πηγή: <https://psci.princeton.edu/tips/2020/11/15/preventing-climate-change-with-beccs-bioenergy-with-carbon-capture-and-storage>)

Εικόνα 1.19 Μέθοδος DACCS
Πηγή: <https://www.theengineer.co.uk/direct-air-capture-net-zero/>

Εικόνα 1.20 Προσρόφηση CO₂ και N₂ από ζεόλιθο 13X [16]

Εικόνα 1.21 Η αρχή του διαχωρισμού χρησιμοποιώντας (a) μεμβράνες διαχωρισμού αερίου (b) μεμβράνες απορρόφησης αερίου Πηγή: <https://doi.org/10.3390/en12214143>

Εικόνα 1.22 Διάγραμμα ροής απορρόφησης CO₂ με βάση τις αμίνες [56]

Εικόνα 1.23 Διαλυτότητα CO₂ στη μεθανόλη συναρτήσει της θερμοκρασίας [56]

Εικόνα 1.24 Διαλυτότητα CO₂ στη μεθανόλη συναρτήσει της μερικής πίεσης [56]

Εικόνα 1.25 Διάγραμμα ροής κρυογονικού διαχωρισμού [50]

Εικόνα 1.26 Διαφορά μεταξύ CO₂ που συλλέγεται και που εκπέμπεται τελικά στην ατμόσφαιρα [36]

Εικόνα 1.27 Κόστος ανά τόνο CO₂ που αποφεύγεται με την χρήση διαφόρων τεχνολογιών δέσμευσης [36]

Εικόνα 2.1 Πηγές εκπομπής CO₂ σε ένα διυλιστήριο πετρελαίου
https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-11/documents/refineries_2013_112516.pdf

Εικόνα 2.2 Σχηματική αποτύπωση της διάταξης της δέσμευσης CO₂ μετά την καύση
<http://www.zeroco2.no/introduction/AminesNyhetsgrafikk.jpg>

Εικόνα 2.3 Συγκέντρωση CO₂ συναρτήσει του κόστους συλλογής του [31]

Εικόνα 2.4 Κατάλληλη τεχνολογία δέσμευσης για απορρόφηση CO₂ [52]

Εικόνα 2.5 Ποσοστό των συνολικών εκπομπών CO₂ διαφόρων διεργασιών σε ένα διυλιστήριο [52]

Εικόνα 2.6 Διυλιστήρια και πιθανές θέσεις αποθήκευσης CO₂ στην Ε.Ε [52]

Εικόνα 3.1 Εισπίαση CO₂ με σκοπό την επανεξοικονομική ανάκτηση πετρελαίου (EOR) [18]

Εικόνα 3.2 Ισόθερμες Langmuir για την προσρόφηση CH₄ και CO₂ στο γαιάνθρακα [56]

Εικόνα 3.3 Πυκνότητα CO₂ και θαλασσινού νερού σε σχέση με το βάθος [56]

Εικόνα 3.4 Αναπαράσταση των μεθόδων εισπίασης CO₂ στον ωκεανό [48]

Εικόνα 3.5 Μηχανισμοί παγίδευσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας τους [18]

Εικόνα 3.6 Τεχνικο-οικονομική πυραμίδα πόρων-αποθεμάτων [46]

Εικόνα 4.1 Σχετικός όγκος CO₂ που αποθηκεύεται στο υπέδαφος συναρτήσει του βάθους. [42]

Εικόνα 4.2 Στρωματογραφία του κοιτάσματος φυσικού αερίου

Εικόνα 4.3 Σχηματική απεικόνιση γεώτρησης εισπίασης CO₂ [58]

Εικόνα 4.4 Πιθανές δίοδοι διαρροής CO₂ σε ενεργό και σφραγισμένο πηγάδι [58]

Εικόνα 4.5 Παραδείγματα διαβρώσεων (pitting corrosion)
 Πηγή: <https://amarineblog.com/2020/11/02/what-is-pitting-mechanism-and-prevention/>

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1.1 Ικανότητα χημικών προσροφητικών υλικών για προσρόφηση CO₂ κατά το στάδιο της συλλογής μετά την καύση [49]

Πίνακας 1.2 Ικανότητα φυσικών προσροφητικών υλικών για προσρόφηση CO₂ κατά το στάδιο της συλλογής μετά την καύση [49]

Πίνακας 2.1 Επισκόπηση των διεργασιών με τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην εκπομπή CO₂ για ένα διυλιστήριο [43]

Πίνακας 2.2 Συνολική ποσότητα CO₂ που εκπέμπεται για τη συλλογή 100 τόνων CO₂ [52]

Πίνακας 3.1 Εκτιμώμενη χωρητικότητα CO₂ ορισμένων σχηματισμών στην Ευρώπη [39]

Πίνακας 3.2 Πρότζεκτ αποθήκευσης CO₂ σε παγκόσμια κλίμακα [39]

Πίνακας 3.3 Χαρακτηριστικά κατάλληλων ταμιευτήρων πετρελαίου για ανάμιξη CO₂-EOR [40]

Πίνακας 3.4 Δυνατότητα αποθήκευσης CO₂ με τη μέθοδο ECBM σε παγκόσμιο επίπεδο [39]

Πίνακας 4.1 Προδιαγραφές υλικών & εξοπλισμού γεωτρήσεων εισπίεσης CO₂ [58]

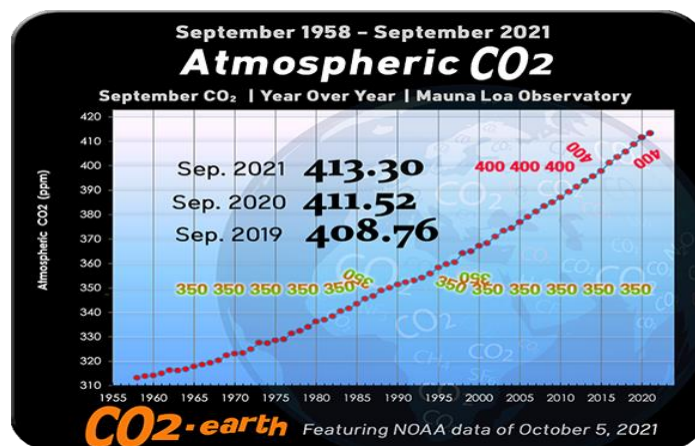
Πίνακας 4.2 Τεχνικά προαπαιτούμενα κατασκευής & λειτουργίας γεωτρήσεων εισπίεσης CO₂ [58]

Ακρωνύμια & Συντομογραφίες

CCS → Carbon Capture and Storage
EOR → Enhanced Oil Recovery
ΑΠΕ → Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας
GHG → Greenhouse Gases
IPCC → Intergovernmental Panel on Climate Change
ppm → Parts Per Million
ppmv → Parts Per Million by Volume
ppb → Parts Per Billion
GWP → Global Warming Potential
ASU → Air Separation Unit
NETs → Negative Emissions Technologies
BECCS → Bioenergy with Carbon Capture and Storage
DACCS → Direct Air Carbon Capture and Sequestration
TSA → Temperature Swing Adsorption
PSA → Pressure Swing Adsorption
MOFs → Metal – Organic Frameworks
MEA → Monoethanolamine
DEA → Diethanolamine
TEA → Triethanolamine
DGA → Diglycolamine
MDEA → Methyldiethanolamine
DIPA → Diisopropanolamine
FCC → Fluid Catalytic Cracking
E PRTR → European Pollutant Release and Transfer Register
FCC → Fluid Catalytic Cracking
CHP → Combined Heat and Power
API → American Petroleum Institute
OOIP → Original Oil in Place
OGIP → Original Gas in Place
ECBM → Enhanced Coal Bed Methane
CSLF → Carbon Dioxide Sequestration Leadership Forum
TDS → Total Dissolved Solids
SART → Standard Annulus Pressure Test
SAMT → Standard Annulus Monitoring Test
RTS → Radioactive Tracer Survey
CPC → Calcium Phosphate Cement
CRA → Corrosion Resistant Alloy
IPC → Internal Plumbing Code
GRE → Glass Reinforced Epoxy

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εξάρτηση των παγκόσμιων οικονομιών από τα ορυκτά καύσιμα ως πηγή ενέργειας ολοένα και αυξάνεται λόγω της ανόδου του βιοτικού επιπέδου και της αύξησης του πληθυσμού με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις του CO₂ στην ατμόσφαιρα να παρουσιάζουν αύξηση. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα στα μέσα του 18^{ου} αιώνα ήταν περίπου 280 ppm, ενώ το 2016 αυξήθηκε στα 400 ppm, δηλαδή αύξηση της τάξης του 40%. Αυτό κάνει το CO₂ το πιο σημαντικό αέριο που συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο έχει συνδεθεί με περιβαλλοντικές επιπτώσεις όπως είναι τα ακραία καιρικά φαινόμενα που παρατηρούνται όλο και πιο συχνά, η αύξηση της θερμοκρασίας σε παγκόσμιο επίπεδο κα.. Με τον όρο ακραία καιρικά φαινόμενα εννοούμε τα φαινόμενα που παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση από τη φυσιολογική κατάσταση των καιρικών και κλιματικών συστημάτων. Τέτοια φαινόμενα είναι οι μεγάλες πλημμύρες, ξηρασίες, καύσωνες και πολικό ψύχος [10]. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι ετήσιες μετρήσεις ατμοσφαιρικού CO₂ που έχουν γίνει σε σταθμό στο Mauna Loa της Χαβάης από το Σεπτέμβριο του 1958 μέχρι και το Σεπτέμβριο του 2021 όπου η τιμή έφτασε τα 413,3 ppm.



Εικόνα 1.1 Μέση ετήσια συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα από 10/1958 μέχρι 10/2021
(Πηγή: <https://www.co2.earth/keeling-curve-monthly>)

Για την αντιμετώπιση αυτού του περιβαλλοντικού προβλήματος έχουν προταθεί και εφαρμόζονται οι παρακάτω τεχνολογικές λύσεις:

- Χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως είναι η ηλιακή και η αιολική για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αντικαθιστώντας έτσι τα ορυκτά καύσιμα
- Βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης των κάθε μορφής παραγωγικών μονάδων (μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, μέσα μαζικής μεταφοράς, κατοικίες κλπ.)
- Εφαρμογή τεχνολογίας δέσμευσης και αποθήκευσης CO₂ (Carbon Capture Storage – CCS)

Ως δέσμευση και αποθήκευση CO₂ ορίζουμε το σύνολο των τεχνολογιών που αποσκοπούν στην απομάκρυνση CO₂ από μεγάλες πηγές όπως είναι τα διυλιστήρια και τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που διαφορετικά θα εκπεμπόταν στην ατμόσφαιρα. Με αυτόν τον τρόπο, η χρήση ορυκτών καυσίμων θα αντιπροσωπεύει μια βιώσιμη λύση για την παροχή ενέργειας στο μέλλον, δίχως να επιβαρύνεται η ατμόσφαιρα με CO₂. Η διαδικασία συνιστάται από ένα σύνολο τεχνολογιών που περιλαμβάνει τη δέσμευση, μεταφορά και αποθήκευση του.

Στα χρόνια που θα ακολουθήσουν η ενέργεια θα συνεχίσει να λαμβάνεται σε υψηλό ποσοστό από ορυκτές πηγές επομένως η τεχνολογία CCS θα παίζει σημαντικό ρόλο στην μείωση των εκπομπών του CO₂ στην ατμόσφαιρα.

1.1 Κλιματική αλλαγή

Ως κλιματική αλλαγή ορίζεται η μεταβολή του κλίματος (π.χ. αλλαγές στη θερμοκρασία ή την υγρασία) που αποδίδεται άμεσα ή έμμεσα σε ανθρώπινες δραστηριότητες που επιφέρουν μεταβολές στη σύνθεση της ατμόσφαιρας σε παγκόσμιο επίπεδο και σε συνδυασμό με τη φυσική μεταβολή του κλίματος, παρατηρείται σε συγκρίσιμες χρονικές περιόδους [16]. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες περιλαμβάνουν την παραγωγή ενέργειας, τον τομέα των μεταφορών (αερομεταφορές, αυτοκίνητα κ.α.), τη γεωργία κ.α. Το κλίμα του πλανήτη μας παρουσίαζε και θα συνεχίζει να παρουσιάζει μεταβολές. Έχουν υπάρξει θερμές περιόδους αλλά και περιόδους παγετώνων με κύκλους διάρκειας εκατοντάδων χιλιάδων χρόνων. Ανάμεσα σε παγετώδεις περιόδους έχουν καταγραφεί και μεσοπαγετώδεις περιόδους όπου η θερμοκρασία αυξανόταν με αποτέλεσμα το λιώσιμο των πάγων της παγετώδους περιόδου. Παλαιότερα η μεταβολή αυτή ήταν αποτέλεσμα φυσικών αιτιών (π.χ. αλλαγές στην τροχιά της Γης), όμως δεν μπορούμε να πούμε το ίδιο και για την σημερινή εποχή. Αυτό, γιατί η ανθρώπινη παρέμβαση από την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης μέχρι και σήμερα, έχει αυξήσει σε μεγάλο βαθμό τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου, επιδεινώνοντας έτσι το κλίμα της Γης. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τα τελευταία 150 χρόνια η μέση παγκόσμια θερμοκρασία έχει αυξηθεί περίπου 0,8°C και στην Ευρώπη συγκεκριμένα κατά περίπου 1°C [1]. Επίσης, οι βροχοπτώσεις έχουν αυξηθεί σε συχνότητα, η μέση παγκόσμια στάθμη της θάλασσας παρουσιάζει άνοδο, οι παγετώνες λιώνουν και η μέση παγκόσμια θερμοκρασία συνεχώς και αυξάνεται [2]. Αυτό το διάστημα διανύουμε μια μεσοπαγετώδη περίοδο με αποτέλεσμα τα δεδομένα αυτά να επαυξάνονται. Σε κάθε περίπτωση, τα μέτρα αποκατάστασης και βελτίωσης του περιβάλλοντος είναι απαραίτητα ανεξαρτήτως του ποσοστού της πιθανής ανθρωπογενούς προέλευσης της κλιματικής αλλαγής. Η Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή (ΔΕΚΑ) προβλέπει άνοδο της μέσης παγκόσμιας θερμοκρασίας κατά 1,8°C έως 4°C μέχρι το 2100 σε περίπτωση που δεν ληφθούν μέτρα, σε παγκόσμιο επίπεδο, για την ελάττωση εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Το σενάριο αυτό θα επιφέρει καταστροφικές και μη αντιστρέψιμες αλλαγές στον πλανήτη μας [1].

1.2 Επιπτώσεις από την αλλαγή του κλίματος

Οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής προβλέπεται να αυξηθούν σε συχνότητα και ένταση στα χρόνια που θα ακολουθήσουν και να επηρεάσουν όλον τον πλανήτη. Στην Ευρώπη διαφορετικές περιοχές επηρεάζονται με διαφορετικό τρόπο από την αλλαγή του κλίματος. Στη βόρειο/βορειοδυτική Ευρώπη, οι έντονες κατακρημνίσεις παρουσιάζουν αύξηση, ειδικά το χειμώνα, ενώ στις περιοχές της Νότιας και Κεντρικής Ευρώπης τα κύματα καύσωνα, οι δασικές πυρκαγιές και οι ξηρασίες αυξάνονται σε συχνότητα [2]. Η αύξηση της θερμοκρασίας είναι ήδη ιδιαίτερα αισθητή στις πυκνοκατοικημένες πόλεις και αυτό οφείλεται στην πληθώρα δρόμων και κτηρίων που απορροφούν μεγάλα ποσά ακτινοβολίας και παρέχουν λιγότερη σκιά και υγρασία από ότι τα φυσικά τοπία. Παράλληλα, στην εκπομπή θερμότητας συμβάλλουν οι μονάδες κλιματισμού και τα αυτοκίνητα. Για ένα μεγάλο μέρος των φτωχότερων χωρών, τα αποτελέσματα της κλιματικής αλλαγής είναι περισσότερο ορατά λόγω της εξάρτησης τους από την γεωργία και την αλιεία, εργασίες που επηρεάζονται σημαντικά από την αλλαγή του κλίματος. Εκτός από αυτό, η έλλειψη τεχνολογίας και οικονομικών πόρων δεν επιτρέπει την κατάλληλη προετοιμασία απέναντι σε έντονα καιρικά φαινόμενα.

Στα οικοσυστήματα έχει παρατηρηθεί μετανάστευση ειδών πανίδας ή μετάλλαξη τους προκειμένου να προσαρμοστούν στις αλλαγές που παρουσιάζει το κλίμα [3].

Οι ωκεανοί, που καλύπτουν περίπου το 70% του πλανήτη μας, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην δέσμευση του CO₂, καθώς απορροφούν περίπου το 25% των ανθρωπογενών εκπομπών του με αποτέλεσμα όμως να προκαλείται η οξίνιση τους θέτοντας σε κίνδυνο τα θαλάσσια οικοσυστήματα. Ένα άλλο φαινόμενο που παρατηρείται στους ωκεανούς είναι αυτό της ανόδου της στάθμης της θάλασσας λόγω της τήξης των πάγων ως αποτέλεσμα της αυξημένης θερμοκρασίας σε παγκόσμιο επίπεδο αλλά και της γεωλογικής περιόδου που βρισκόμαστε. Οι συνέπειες θα είναι καταστρεπτικές, καθώς μέχρι το έτος 2080 εκατομμύρια περισσότεροι άνθρωποι ενδέχεται να κινδυνεύουν από πλημμύρες κάθε χρόνο ως συνέπεια της ανόδου της στάθμης της θάλασσας [28]. Όσον αφορά την υγεία των ανθρώπων, από το έτος 1980 μέχρι και το 2019, περισσότεροι από 85.000 άνθρωποι έχουν χάσει την ζωή τους λόγω των ακραίων καιρικών συνθηκών και κλιματικών φαινομένων στην ΕΕ.

1.3 Σενάρια κλιματικής αλλαγής μέχρι το έτος 2100

Τα σενάρια κλιματικής αλλαγής αποτελούν εναλλακτικές εικόνες του μέλλοντος και είναι εργαλεία με τα οποία μπορούν να αξιολογηθούν πώς διάφορες μεταβλητές όπως είναι η εξέλιξη του παγκόσμιου πληθυσμού, η οικονομική και τεχνολογική ανάπτυξη και οι πολιτικές αποφάσεις σε θέματα ενέργειας μπορούν να επηρεάσουν τις μελλοντικές εκπομπές ανθρωπογενών αερίων του θερμοκηπίου μέχρι το τέλος του 21^{ου} αιώνα. Παράλληλα, παρέχουν βοήθεια στην ανάλυση της κλιματικής μεταβολής. Η πιθανότητα να συμβεί οποιαδήποτε πορεία σεναρίου εκπομπών με τον ακριβή τρόπο που περιγράφεται στα σενάρια είναι εξαιρετικά αβέβαιη. Στην πρώτη έκθεση της IPCC το 1990 είχε προβλεφθεί ότι η παγκόσμια θερμοκρασία θα παρουσιάσει 0,15-0,3°C άνοδο ανά δεκαετία από το 1990 μέχρι το 2005. Η μετρούμενη τιμή για την χρονική περίοδο 1990-2005 είναι 0,2°C ανά δεκαετία γεγονός που σημαίνει ότι οι προβλέψεις ήταν ακριβείς [28].

Τα μακροπρόθεσμα σενάρια εκπομπών για την ανάλυση της κλιματικής αλλαγής αναπτύχθηκαν το έτος 1990 και το 1992. Στόχευαν στις επιπτώσεις και πιθανούς τρόπους αντιμετώπισης της αύξησης των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Το 1995 σε αξιολόγηση των σεναρίων της IPCC του 1992 έλαβαν χώρα σημαντικές αλλαγές όσον αφορά τις κινητήριες δυνάμεις των εκπομπών όπως είναι οι εκπομπές θείου και η απόκλιση εισοδημάτων μεταξύ ανεπτυγμένων και αναπτυσσόμενων χωρών. Ως αποτέλεσμα, ένα νέο σύνολο σεναρίων θεσπίστηκε το 1996 από την IPCC, το οποίο παρουσιάζεται παρακάτω. Το Special Report on Emissions Scenarios (SRES) αποτελείται από ένα σύνολο σεναρίων που αναπτύχθηκε στην τέταρτη έκθεση αξιολόγησης της IPCC (AR4) και χωρίζονται σε τέσσερις οικογένειες εναλλακτικών σεναρίων [26].

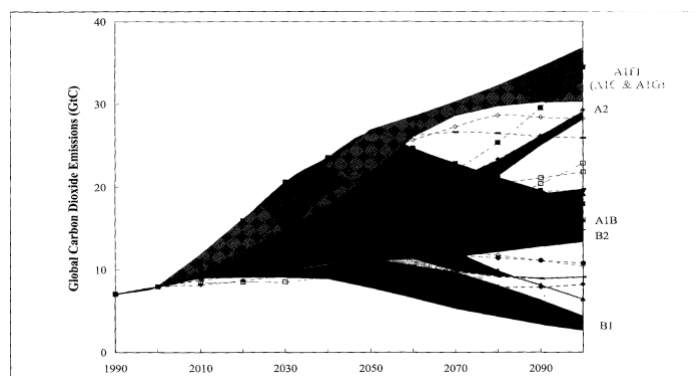
Το σενάριο A1 απεικονίζει ένα μελλοντικό κόσμο, στον οποίο η οικονομική ανάπτυξη είναι ταχεία σε παγκόσμιο επίπεδο. Ο παγκόσμιος πληθυσμός κορυφώνεται στα μέσα του αιώνα και στη συνέχεια μειώνεται. Ταυτόχρονα, μειώνονται οι τοπικές διαφορές στο κατά κεφαλήν εισόδημα και διαδίδονται νέες και αποδοτικότερες τεχνολογίες. Το σενάριο αυτό διαφοροποιείται σε τρεις ομάδες ανάλογα με την επιλογή των ενεργειακών πόρων σε:

- A1F1 στην περίπτωση εντατικής χρήσης ορυκτών καυσίμων
- A1T στην περίπτωση χρήσης μη ορυκτών πηγών ενέργειας
- A1B στην περίπτωση ισορροπίας μεταξύ ορυκτών και μη ορυκτών πηγών ενέργειας

Το σενάριο A2 υποθέτει τη συνεχή αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και την πιο αργή κατά κεφαλήν οικονομική ανάπτυξη. Οι βελτιώσεις της ενεργειακής απόδοσης γίνονται με αργούς ρυθμούς σε σύγκριση με τα άλλα σενάρια, η κατανάλωση ενέργειας είναι μεγάλη, η ανάπτυξη ΑΠΕ γίνεται καθυστερημένα με αποτέλεσμα την ραγδαία αύξηση στη συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα στα 850 ppm μέχρι το 2100 και γενικότερα περιγράφει έναν κόσμο, στον οποίο δεν υπάρχουν διεθνείς συνεργασίες.

Το σενάριο B1 παρουσιάζει και αυτό, όπως και το A1, τον παγκόσμιο πληθυσμό να κορυφώνεται στα μέσα του αιώνα και έπειτα να ελαττώνεται. Ο κόσμος παρουσιάζει υψηλή οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη και πραγματοποιούνται επενδύσεις πάνω στη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης. Επιπρόσθετα, γίνεται περισσότερο χρήση των ΑΠΕ και οι συμβατικές πηγές ενέργειας παρουσιάζουν πτώση. Σαν αποτέλεσμα αυτών των ενεργειών, η συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα θα φτάσει τα περίπου 550 ppm μέχρι το 2100.

Το σενάριο B2 εστιάζει στην επίλυση των τοπικών προβλημάτων όπως για παράδειγμα είναι η τοπική ατμοσφαιρική ρύπανση. Οι αλλαγές σε τεχνολογικό επίπεδο και σε επίπεδο παραγωγικότητας είναι πιο σταδιακές και ο παγκόσμιος πληθυσμός συνεχίζει να αυξάνεται αλλά όχι με τους ίδιους ρυθμούς όπως στο σενάριο A2. Τέλος, η συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα θα αυξάνεται με σχετικά μέτριους ρυθμούς και το 2100 θα φτάσει τα 620 ppm.



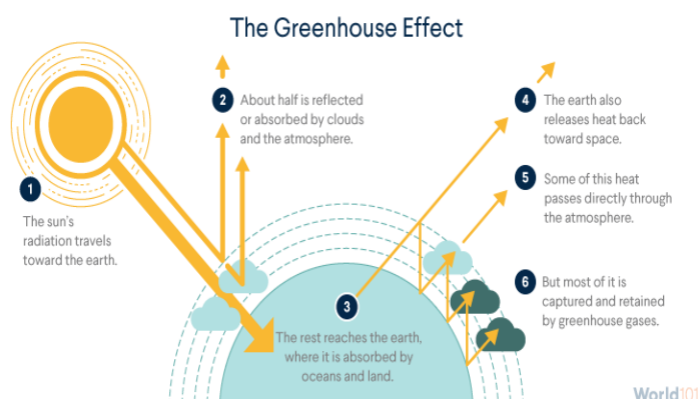
Εικόνα 1.2 Παγκόσμια εκπομπή CO₂ (GtC) για τις τέσσερις οικογένειες σεναρίων (A1, A2, B1, B2) και των τριών ομάδων της οικογένειας A1 (A1B, A1C, A1G) από το έτος 1990 μέχρι το 2100 [26]

1.4 Το φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου ή θερμοκηπικό φαινόμενο είναι μια φυσική διεργασία που λαμβάνει χώρα στην ατμόσφαιρα και είναι απαραίτητο για τη διατήρηση της μέσης παγκόσμιας θερμοκρασίας στον πλανήτη μας. Δίχως αυτήν τη φυσική διεργασία, η θερμοκρασία της Γης θα ήταν περίπου 35°C χαμηλότερη σε σχέση με την παγκόσμια μέση θερμοκρασία τώρα που είναι περίπου 15°C [10]. Με άλλα λόγια, οι συνθήκες θα ήταν ακατάλληλες για ζωή όπως τη γνωρίζουμε. Τα σημαντικότερα αέρια του θερμοκηπίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), οι υδρατμοί (H₂O), το μεθάνιο (CH₄), το υποξείδιο του αζώτου (N₂O) και οι υδροφθοράνθρακες (HFCs) με μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής στο φαινόμενο του θερμοκηπίου να έχει το CO₂. Τα αέρια αυτά δημιουργούν ένα στρώμα που απορροφά θερμότητα και δεν την αφήνει να διαφύγει στο διάστημα. Με παρόμοιο τρόπο λειτουργούν και οι γυάλινοι τοίχοι στα θερμοκήπια και έτσι αποδόθηκε το όνομα «φαινόμενο του θερμοκηπίου». Το φαινόμενο του θερμοκηπίου μπορεί να εξηγηθεί ως εξής.

Αρχικά, ο Ήλιος εκπέμπει ηλιακή ακτινοβολία. Το 70% αυτής απορροφάται από το σύστημα Γη-ατμόσφαιρας με το υπόλοιπο 30% να διαφεύγει στο διάστημα. Ως αποτέλεσμα, η επιφάνεια

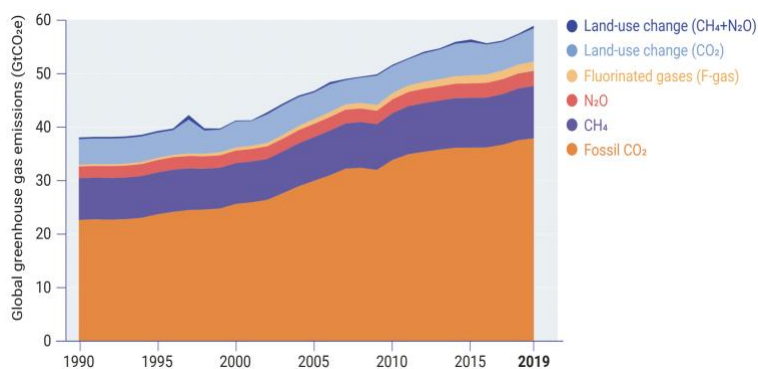
της Γης θερμαίνεται από τον Ήλιο και ένα μέρος της θερμότητας αυτής αντανακλάται πίσω στο διάστημα. Όμως, η ύπαρξη των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα παγιδεύουν μέρος αυτής της θερμότητας θερμαίνοντας έτσι περαιτέρω την επιφάνεια της Γης.



Εικόνα 1.3 Το φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου.

(Πηγή: <https://world101.cfr.org/global-era-issues/climate-change/greenhouse-effect>)

Οι ολοένα και αυξανόμενες συγκεντρώσεις των θερμοκηπιακών αερίων στην ατμόσφαιρα και κυρίως το CO₂ που παράγεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, ενισχύουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου με αποτέλεσμα τη σταδιακή αλλαγή του κλίματος της Γης. Αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι η περίοδος 2011-2020 ήταν η θερμότερη δεκαετία που έχει καταγραφεί ποτέ όπως επίσης και από το γεγονός ότι η παγκόσμια μέση θερμοκρασία ξεπέρασε τα προβιομηχανικά επίπεδα κατά 1.1°C το 2019. Τα αίτια αύξησης των θερμοκηπιακών αερίων εκτός από την καύση του άνθρακα, του πετρελαίου και του φυσικού αερίου που παράγουν κυρίως CO₂ και υποξείδια του αζώτου είναι η αποψίλωση των δασών, καθώς τα δέντρα συμβάλλουν στην ρύθμιση του κλίματος απορροφώντας το CO₂ από την ατμόσφαιρα. Έτσι, ο άνθρακας αντί να αποθηκεύεται σε αυτά απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, όταν υλοτομούνται. Επιπρόσθετα, τα αζωτούχα λιπάσματα ευθύνονται και αυτά για την εκπομπή υποξειδίων του αζώτου. Στην εικόνα 1.4 παρατηρείται η ανοδική πορεία των αερίων του θερμοκηπίου από το έτος 1990 μέχρι και το 2019.

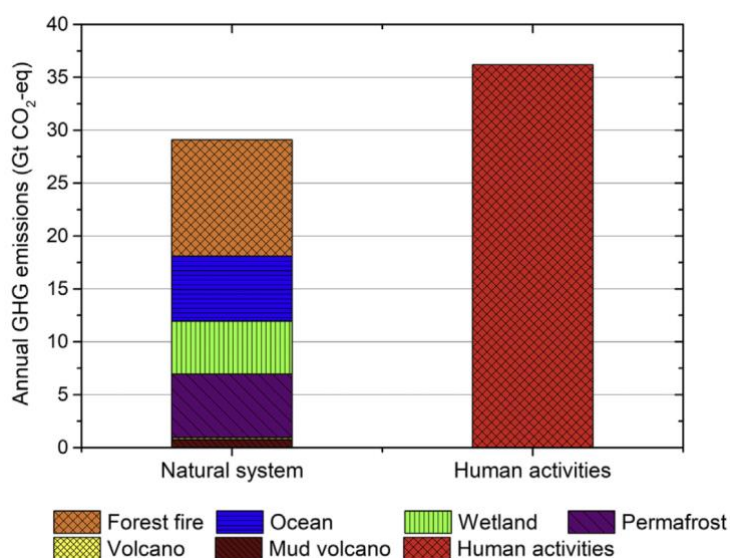


Εικόνα 1.4 Παγκόσμια συγκέντρωση θερμοκηπιακών αερίων 1990-2019 (EGR20, 2020)

Τελευταία, οι αναφορές που γίνονται πάνω στο φαινόμενο του θερμοκηπίου δεν αφορούν το φυσικό αυτό φαινόμενο αλλά την επιδείνωση του με τις αυξημένες συγκεντρώσεις αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα και παρά την αξιοσημείωτη αύξηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, τα ορυκτά καύσιμα εξακολουθούν να κυριαρχούν στο παγκόσμιο ενεργειακό σύστημα με αποτέλεσμα η αύξηση των συγκεντρώσεων του CO₂ να συνεχίζει να επιταχύνεται.

1.4.1 Τα αέρια του θερμοκηπίου

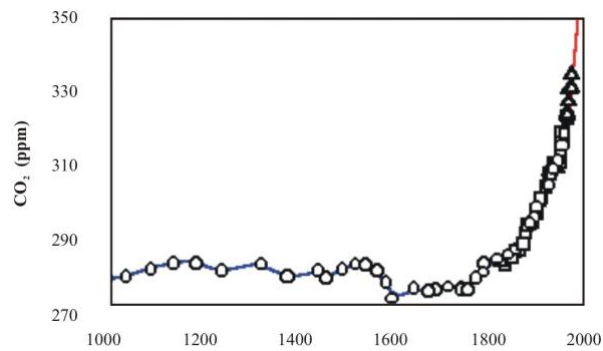
Σε παγκόσμιο επίπεδο, τα κύρια αέρια του θερμοκηπίου που εκπέμπονται από ανθρώπινη δραστηριότητα και ενισχύουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι CO₂, CH₄, N₂O, F-Gases. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές εκτιμάται ότι είναι περίπου 36,2 Gt CO₂-eq ετησίως. Όμως, ένα μεγάλο ποσοστό αερίων του θερμοκηπίου εκπέμπεται και από φυσικά φαινόμενα (ηφαιστειακές εκρήξεις, πυρκαγιές κ.α.). Δεδομένου της έλλειψης επαρκών ηφαιστειακών δεδομένων και έρευνας, και χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η σεισμική δραστηριότητα, οι φυσικές εκπομπές εκτιμώνται στα περίπου 18,13-39,39 Gt CO₂-eq ετησίως με πιθανότερη τιμή τα 29,07 Gt CO₂-eq ετησίως. Οι συνολικές ετήσιες παγκόσμιες (ανθρωπογενείς και φυσικές) εκπομπές GHG κυμαίνονται μεταξύ 54,26 και 75,43 Gt CO₂-eq. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζονται οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου σε παγκόσμιο επίπεδο τόσο από φυσικά φαινόμενα όσο και ανθρωπογενή διεργασίες [55].



Εικόνα 1.5 Ετήσιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από ανθρωπογενή και φυσικές πηγές [55]

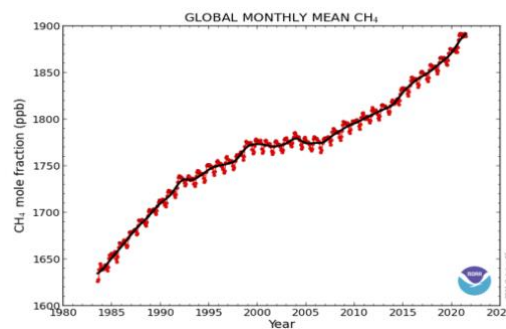
Αναλυτικότερα:

- CO₂: Η κύρια πηγή διοξειδίου του άνθρακα είναι η καύση των ορυκτών καυσίμων και άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες όπως είναι η παραγωγή τσιμέντου και ηλεκτρικής ενέργειας ενώ κάθε δεκαετία παρατηρείται αύξηση της τάξης του 3-4% [28]. Ο χρόνος ζωής του στην ατμόσφαιρα είναι 50-200 χρόνια κάτι που σημαίνει ότι στην περίπτωση της μεγάλης πτώσης των εκπομπών του CO₂ η επαναφορά των επιθυμητών επιπέδων θα διαρκέσει πολλά χρόνια [9]. Σύμφωνα με μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε πάγους της Ανταρκτικής μπορούν να αντληθούν πληροφορίες για την συγκέντρωση του CO₂ τα τελευταία χίλια χρόνια. Η τιμή συγκέντρωσης του στην ατμόσφαιρα φαίνεται να ήταν στα περίπου 280ppm πριν εκτοξευτεί στα τέλη της δεκαετίας του 1800. Στην εικόνα 1.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων.



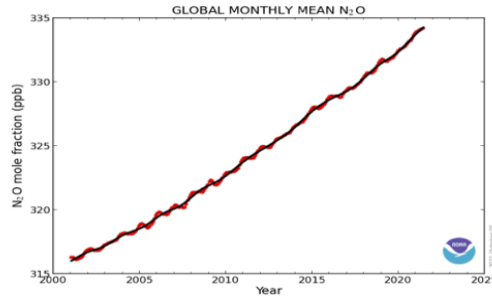
Εικόνα 1.6 Συγκέντρωση CO_2 την τελευταία χιλιετία [10]

- CH_4 : Το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών προέρχεται από το γεωργικό τομέα ενώ η διαχείριση αποβλήτων και η παραγωγή ενέργειας συνεισφέρουν σε μικρότερο βαθμό. Το ποσοστό συγκέντρωσης του πριν την έναρξη της βιομηχανικής εποχής ήταν 715 ppb ενώ το 2005 έφτασε τα 1774 ppb [28] και έχει χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα περίπου 9 χρόνια. Παρουσιάζει ετήσια αύξηση 1-2% λόγω της αυξανόμενης κατανάλωσης τροφίμων [10]. Στην εικόνα 1.7 παρατηρούμε την μηνιαία συγκέντρωση του CH_4 στην ατμόσφαιρα από το 1984 μέχρι το έτος 2020 που ξεπέρασε τα 1850 ppb.



Εικόνα 1.7 Μηνιαία συγκέντρωση CH_4 (ppb) στην ατμόσφαιρα
(Πηγή: https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_ch4/)

- N_2O : Η καύση ορυκτών καυσίμων παράγει υποξείδια του αζώτου ως υποπροϊόν όπως και η διάσπαση και παραγωγή αζωτούχων λιπασμάτων [9]. Ενώ η συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα είναι μικρή σε σύγκριση με το CO_2 έχει δυναμικό υπερθέρμανσης της ατμόσφαιρας (Global Warming Potential – GWP) 300 φορές μεγαλύτερο κάτι που το κάνει ένα επικίνδυνο αέριο του θερμοκηπίου. Αυτό σημαίνει ότι ένα μόριο N_2O συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου 300 φορές περισσότερο από ότι ένα μόριο CO_2 . Η συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα πριν τη βιομηχανική επανάσταση ήταν 270 ppb ενώ το 2005 έφτασε τα 319 ppb [28] και ο χρόνος ζωής του στην ατμόσφαιρα μπορεί να φτάσει τα 170 χρόνια [10].



Εικόνα 1.8 Μηνιαία συγκέντρωση N_2O (ppb) στην ατμόσφαιρα
(Πηγή: https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_n2o/)

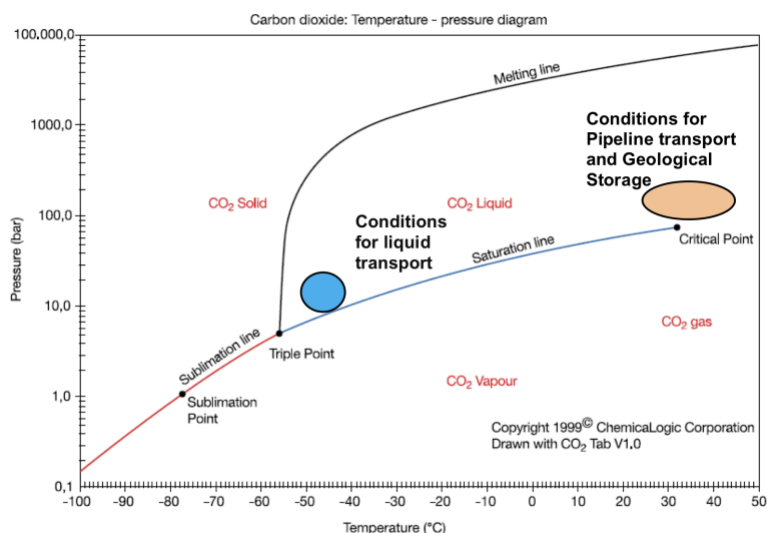
- F-Gases: Τα φθοριούχα αέρια παράγονται κυρίως από την χρήση ψυκτικών ουσιών σε κλιματιστικά και ψυγεία. Χωρίζονται σε υδροχλωροφθοράνθρακες (HFCs), υπερφθοράνθρακες (PFCs) και σε εξαφθοριούχο θείο (SF_6). Το ποσοστό συνεισφοράς τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι 15-25% και ενώ η χρήση τους έχει μειωθεί σε μεγάλο βαθμό, λόγω του μεγάλου χρόνου παραμονής του στην ατμόσφαιρα (εκατοντάδες χρόνια) και της μεγάλης συνεισφοράς που έχουν στην αραίωση της στοιβάδας του όζοντος [10] οι συνέπειες από την χρήση αυτών των αερίων θα γίνουν αισθητές στα χρόνια που ακολουθούν.

1.5 Φυσικές και χημικές ιδιότητες CO_2

Το CO_2 είναι μια χημική ένωση που αποτελείται από δύο στοιχεία, τον άνθρακα και το οξυγόνο, που βρίσκονται σε αναλογία ένα προς δύο. Είναι άχρωμο, έχει πυκνότητα μεγαλύτερη του αέρα και ενώ κατέχει ζωτικό ρόλο στο περιβάλλον της Γης ως απαραίτητο συστατικό στον κύκλο ζωής των φυτών και των ζώων, οι υψηλές του συγκεντρώσεις μπορεί να είναι επικίνδυνες.

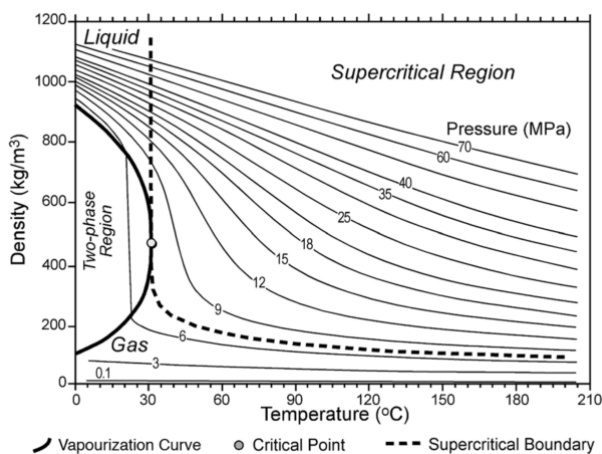
1.5.1 Φυσικές ιδιότητες

Το CO_2 παρουσιάζεται ως αέριο σε συνθήκες περιβάλλοντος θερμοκρασίας και πίεσης ενώ η φυσική του κατάσταση μεταβάλλεται με αλλαγές σε αυτές. Στην εικόνα 1.9 αποτυπώνεται το διάγραμμα φάσεων του CO_2 . Σε χαμηλές θερμοκρασίες το CO_2 βρίσκεται σε στερεή κατάσταση. Σε περίπτωση που θερμανθεί, και ταυτόχρονα η πίεση πέσει κάτω από τα 5,1 bar, τότε το θα μετατραπεί απευθείας σε αέριο. Σε θερμοκρασίες μεταξύ $-56,5^\circ C$ και $31,1^\circ C$ (τριπλό σημείο και κρίσιμη θερμοκρασία αντίστοιχα), το CO_2 μπορεί να μετατραπεί από αέριο σε υγρό μέσω συμπίεσης στην κατάλληλη πίεση ($> 5,1$ bar) και αφαίρεσης της παραγόμενης θερμικής ενέργειας. Το CO_2 θεωρείται ότι είναι σε υπερκρίσιμη κατάσταση, δηλαδή συμπεριφέρεται σαν αέριο, όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει τους $31,1^\circ C$ και η πίεση τα 73,9 bar. Σε συνθήκες υψηλής πίεσης, η πυκνότητα του αερίου είναι πολύ υψηλή και προσεγγίζει ή και ξεπερνάει την πυκνότητα του υγρού νερού. Η συμπεριφορά του CO_2 κάτω από αυτές τις συνθήκες έχει ιδιαίτερη σημασία για την υπόγεια αποθήκευση του που θα αναλυθεί παρακάτω.



Εικόνα 1.9 Διάγραμμα φάσεων CO_2 [53]

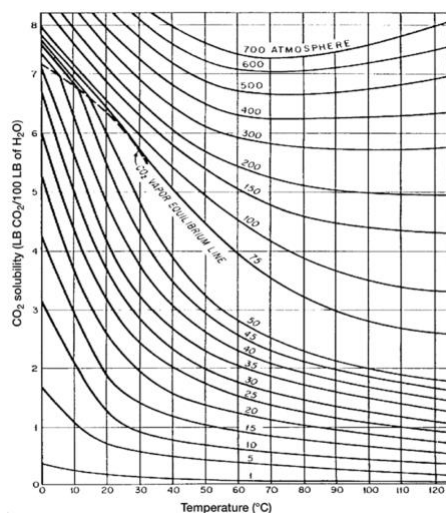
Στην εικόνα 1.10 παρατηρούνται οι εναλλαγές στην πυκνότητα του CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης.



Εικόνα 1.10 Μεταβολή της πυκνότητας του CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης [19]

1.5.2 Χημικές ιδιότητες

Η διαλυτότητα του CO_2 στο νερό μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης. Αυτό απεικονίζεται στην εικόνα 1.11.

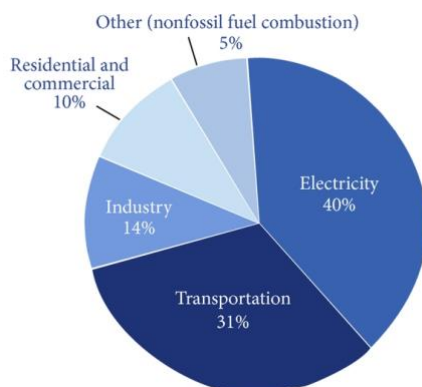


Εικόνα 1.11 Μεταβολή του ιζώδους του CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης [19]

Επίσης, η διαλυτότητα του CO_2 στο νερό μειώνεται με την αύξηση της αλατότητας του. Ο στερεός υδρίτης σχηματίζεται όταν το υδατικό διάλυμα CO_2 ψυχθεί κάτω από περίπου 11°C και σε υψηλές πιέσεις. Ο υδρίτης αποτελείται από τη μήτρα και τα μόρια που φιλοξενούνται. Η μήτρα σχηματίζεται από ένα πλέγμα μορίων νερού που συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου. Το πλέγμα αποτελείται από πόρους, που είναι αρκετά μεγάλοι για να φιλοξενήσουν άλλα μόρια όπως είναι CO_2 και CH_4 . Οι υδρίτες CO_2 έχουν παρόμοιες αλλά όχι ίδιες ιδιότητες με αυτές των υδριτών CH_4 [19].

1.6 Πηγές εκπομπής CO_2

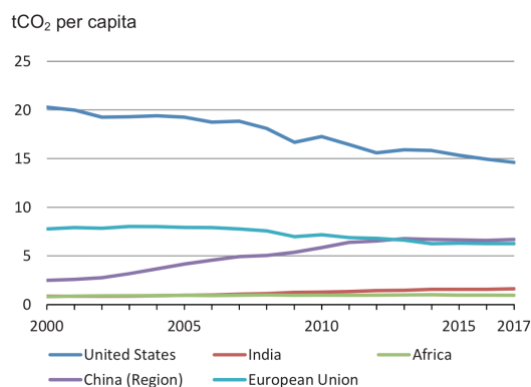
Οι πηγές CO_2 χωρίζονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς. Στις φυσικές πηγές περιλαμβάνονται οι εκρήξεις ηφαιστειών, οι θερμές πηγές, η διάλυση ανθρακικών πετρωμάτων, οι δασικές πυρκαγιές κα.. Όσον αφορά τις ανθρωπογενείς, το μεγαλύτερο ποσοστό εκπέμπεται από τον τομέα παραγωγής ενέργειας. Σε μικρότερο ποσοστό συμβάλλουν οι βιομηχανίες, η καύση βιομάζας, η αποψίλωση των δασών, η γεωργία και οι μεταφορές (πλοία, αυτοκίνητα κα.). Από την εικόνα 1.12 παρατηρούμε ότι το 40% των συνολικών εκπομπών CO_2 παράγεται από τον τομέα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση ορυκτών καυσίμων.



Εικόνα 1.12 Πηγές CO_2 σε παγκόσμιο επίπεδο ανά τομέα για το έτος 2009 (Abdallah et al., 2013)

Αντίθετα, οι καταβόθρες CO_2 , δηλαδή οι μηχανισμοί που αφαιρούν το CO_2 από την ατμόσφαιρα, είναι οι ωκεανοί και τα δάση μέσω της φωτοσύνθεσης. Το 2017 οι κατά κεφαλήν

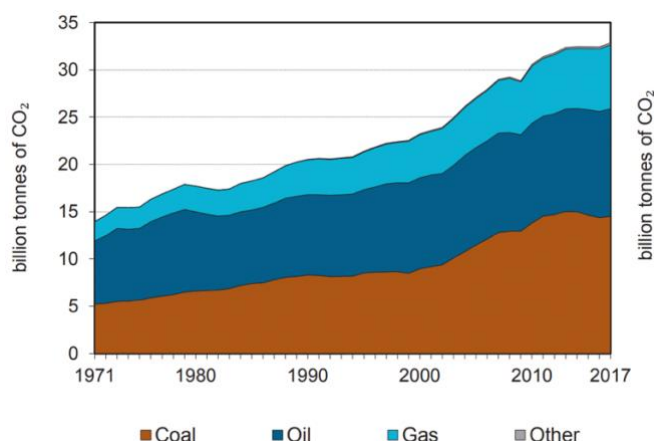
εκπομπές CO₂ σε παγκόσμιο επίπεδο ανήλθαν στους 4,4 τόνους, με το περισσότερο από το μισό του παγκόσμιου πληθυσμού να εκπέμπει λιγότερο από 2 τόνους ανά άτομο [36]. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζονται οι κατά κεφαλήν εκπομπές CO₂ με το μεγαλύτερο ποσοστό να αναλογεί στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής. Ενώ στην Ινδία οι εκπομπές διπλασιάστηκαν την περίοδο 2000-2017, παρατηρείται από την εικόνα 1.13 ότι οι κατά κεφαλήν τιμές της δεν παρουσίασαν μεγάλη άνοδο. Επιπρόσθετα, στην Αφρική παρατηρείται η μικρότερη τιμή κατά κεφαλήν εκπομπής CO₂ λόγω χαμηλού βιοτικού επιπέδου.



Εικόνα 1.13 Κατά κεφαλήν εκπομπές CO₂ για την περίοδο 2000-2017 επιλεγμένων ηπείρων [36]

Στον τομέα των μεταφορών οι εκπομπές έφτασαν τους 8 GtCO₂ έχοντας μια ετήσια αύξηση 2% από το 2000 μέχρι το 2017 [36]. Όσον αφορά τα διυλιστήρια πετρελαίου, παράγουν σημαντικές ποσότητες CO₂ κυρίως από τους λέβητες και τους κλιβάνους. Στην παραγωγή τσιμέντου τα καυσάδια που απελευθερώνονται έχουν περιεκτικότητα CO₂ κατ' όγκο 14-33% και το CO₂ μπορεί να προέρχεται από τις πρώτες ύλες ή και το καύσιμο που χρησιμοποιείται [12].

Στην εικόνα 1.14 παρατηρούμε τις ετήσιες εκπομπές CO₂, σε παγκόσμιο επίπεδο, ανάλογα με το καύσιμο που χρησιμοποιείται για το έτος 1971 μέχρι και το 2017.



Εικόνα 1.14 Ετήσιες εκπομπές CO₂ από το έτος 1971 έως το 2017 [36]

1.7 Τεχνικές δέσμευσης CO₂

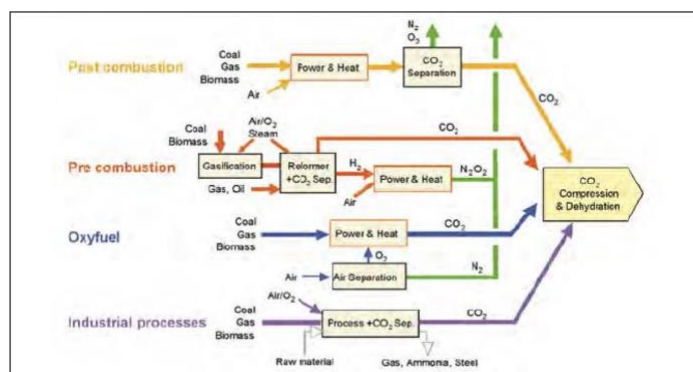
Η δέσμευση του CO₂ από σημειακές πηγές ρύπανσης όπως είναι τα διυλιστήρια και τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση ορυκτών πόρων αποτελεί το πρώτο

στάδιο της τεχνολογίας CCS και είναι μια λύση για να επαναφερθεί η ισορροπία στη συγκέντρωση των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Χρησιμοποιείται από την δεκαετία του 1920 για τον διαχωρισμό CO₂, που κάποιες φορές βρισκόταν σε ταμιευτήρες φυσικού αερίου, από το εμπορεύσιμο αέριο CH₄. Αργότερα, στη δεκαετία του 1970 στο Τέξας, το CO₂ που δεσμευόταν διοχετεύτηκε μέσω σωλήνων στο υπέδαφος με σκοπό να ενισχυθεί η ανάκτηση του πετρελαίου. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου (Enhanced Oil Recovery, EOR) και αποτελεί μια χρήσιμη και αποδεδειγμένη εφαρμογή του δεσμευόμενου CO₂ [30].

Οι τεχνολογίες δέσμευσης αποτελούν το πιο δαπανηρό κομμάτι της οικογένειας τεχνολογιών CCS κυρίως λόγω των ενεργειακών απαιτήσεων της δέσμευσης και συμπίεσης του CO₂ [12] και εφαρμόζεται κυρίως σε σημειακές πηγές ρύπανσης, καθώς αυτές παράγουν την μεγαλύτερη ποσότητα ρυπογόνων αερίων. Τα βήματα που θα ακολουθήσουν μετά τη συγκέντρωση του CO₂ είναι η μεταφορά του και στη συνέχεια η αποθήκευσή του. Οι μέθοδοι δέσμευσης αναλύονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- Συλλογή CO₂ πριν το στάδιο της καύσης (Pre-Combustion)
- Συλλογή CO₂ μετά το στάδιο της καύσης (Post-Combustion)
- Καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου (Oxyfuel-Combustion)

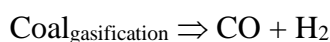
Ένα διάγραμμα ροής της λειτουργίας των μεθόδων αυτών παρουσιάζεται στο σχήμα 1.15



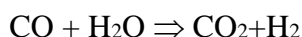
Εικόνα 1.15 Μέθοδοι δέσμευσης CO₂ [19]

1.7.1 Συλλογή πριν το στάδιο καύσης

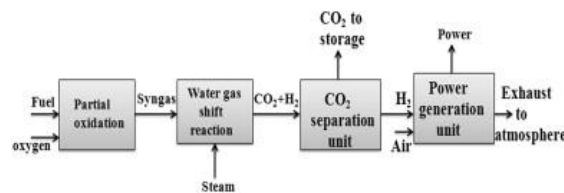
Κατά τη διαδικασία συλλογής CO₂ πριν το στάδιο της καύσης αρχικά πραγματοποιείται αντίδραση του καυσίμου με οξυγόνο ή αέρα ή και ατμό δημιουργώντας έτσι το αέριο σύνθεσης (syngas) αποτελούμενο κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο (H₂) [21].



Στην περίπτωση που το καύσιμο είναι σε στερεή μορφή (γαιάνθρακας) τότε είναι απαραίτητη η μετατροπή του σε αέριο καύσιμο μίγμα μέσω θερμοχημικής διεργασίας. Διαφορετικά, στην περίπτωση αερίου καυσίμου (φυσικό αέριο) εκτελείται η διαδικασία μερικής οξείδωσης ή αναμόρφωσης με ατμό προκειμένου να παραχθεί το αέριο σύνθεσης. Στη συνέχεια, το CO αντιδρά με τον ατμό σε έναν καταλυτικό αντιδραστήρα αποδίδοντας CO₂ (25%-35%) και υδρογόνο (H₂) (30%-50%) [21]. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται water gas shift reaction.



Από το παραγόμενο μίγμα το CO_2 διαχωρίζεται σε συνθήκες υψηλής πίεσης μέσω φυσικής ή χημικής απορρόφησης και αφού συμπιεστεί είναι έτοιμο για μεταφορά. Συνήθως προτιμάται η χρήση φυσικών διαλυτών, καθώς ο διαχωρισμός $\text{CO}_2:\text{H}_2$ θεωρείται πιο εύκολος από το διαχωρισμό μετά την καύση του $\text{CO}_2:\text{N}_2$ λόγω της μεγαλύτερης διαφοράς στα μοριακά βάρη του CO_2 σε σχέση με το H_2 από το CO_2 σε σχέση με το N_2 [57]. Όσον αφορά το υπολειπόμενο καύσιμο πλούσιο σε H_2 , αυτό χρησιμοποιείται σε μηχανές εσωτερικής καύσης, σε κυψέλες καυσίμου και σε διάφορες άλλες εφαρμογές [33]. Επομένως, αποτελεί μια χρήσιμη τεχνολογία για την παραγωγή υδρογόνου. Σε σύγκριση με την τεχνολογία συλλογής CO_2 μετά το στάδιο της καύσης, η συλλογή πριν την καύση μπορεί να αποφέρει μεγαλύτερα ποσοστά συλλογής. Όμως, η τοποθέτηση της σε ήδη υπάρχουσες σημειακές πηγές απαιτεί σοβαρές τροποποιήσεις, κάτι που είναι αρκετά δαπανηρό. Επιπρόσθετα, η συγκέντρωση CO_2 στο αέριο μίγμα είναι 15-60 % κατ' όγκο μεγαλύτερο σε σύγκριση με την τεχνολογία συλλογής μετά την καύση.



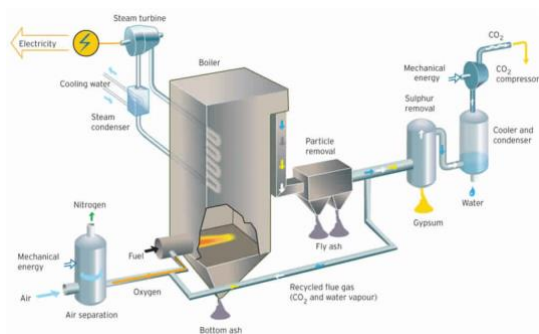
Εικόνα 1.16 Στάδια συλλογής CO_2 πριν την καύση (Mondal et al., 2012)

1.7.2 Συλλογή μετά το στάδιο της καύσης

Ο στόχος αυτής της τεχνολογίας είναι ο διαχωρισμός του CO_2 από τα καυσαέρια, τα οποία παράγονται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων, προτού αυτά απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα. Ειδικός εξοπλισμός διαχωρίζει το μεγαλύτερο μέρος του CO_2 που βρίσκεται συγκεντρωμένο στα καυσαέρια [33]. Το Boundary Dam Power Station που βρίσκεται στον Καναδά και ανήκει στην εταιρία Saskpower αποτελεί το πρώτο μεγάλο έργο δέσμευσης άνθρακα, μετά το στάδιο της καύσης, στον κόσμο συλλέγοντας ετησίως ένα εκατομμύριο τόνους CO_2 [31]. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται με τεχνολογίες όπως είναι η προσρόφηση, η απορρόφηση, ο κρυογονικός διαχωρισμός και η χρήση μεμβρανών.

1.7.3 Καύση με καθαρό οξυγόνο (oxyfuel combustion)

Στο σύστημα καύσης με χρήση καθαρού οξυγόνου χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη του 95% για την καύση αντί για αέρα με αποτέλεσμα την παραγωγή απαερίων αποτελούμενα κυρίως από CO_2 (55%-65%) και H_2O (25%-35%) [21]. Στη συνέχεια, το καυσαέριο καθαρίζεται με ευκολία, καθώς το νερό μπορεί να δεσμευτεί και να απομακρυνθεί με εύκολο τρόπο ψύχοντας τα καυσαέρια. Ως αποτέλεσμα, πραγματοποιείται συμπύκνωση του H_2O και παραγωγή σχεδόν καθαρού αερίου CO_2 . Το σύστημα αυτό έχει τη δυνατότητα να συλλέξει σχεδόν όλη τη ποσότητα CO_2 που παράγεται όμως η περαιτέρω επεξεργασία των απαερίων είναι απαραίτητη προκειμένου να αφαιρεθούν ατμοσφαιρικοί ρύποι και μη συμπυκνωμένα αέρια όπως το άζωτο προτού το CO_2 σταλθεί για αποθήκευση. Αποτελεί μια τεχνολογία σχεδόν μηδενικών εκπομπών που μπορεί να προσαρμοστεί και σε υπάρχοντες αλλά και σε νέους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής. Το οξυγόνο παράγεται μέσω της μονάδας διαχωρισμού του αέρα (Air Separation Unit, ASU) και το ποσοστό καθαρότητας του οξυγόνου είναι ανάλογο της ισχύς που καταναλώνεται από την μονάδα [11]. Όμως, η ποσότητα οξυγόνου που είναι απαραίτητη για την εφαρμογή της μεθόδου είναι μεγάλη κάτι που έχει υψηλό κόστος.

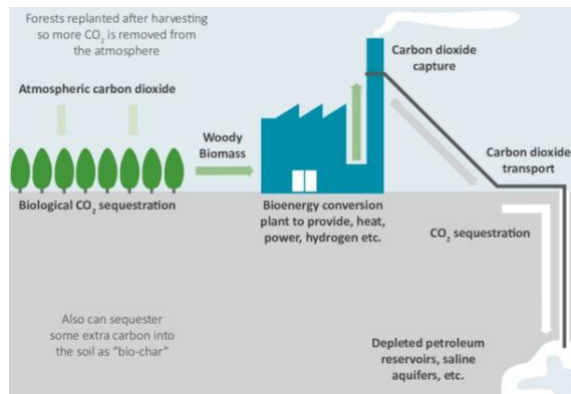


Εικόνα 1.17 Σχηματική αποτύπωση της διάταξη της καύσης με καθαρό οξυγόνο
<http://www.zeroco2.no/introduction/vattenfalloxyfuel.jpg>

1.7.4 Τεχνολογίες αρνητικών εκπομπών CO₂

Οι ετήσιες εκπομπές CO₂ στην ατμόσφαιρα έχουν ξεπεράσει τα 40Gt και αν η μέση παγκόσμια θερμοκρασία υπερβεί τον 1,5°C θα πρέπει να εφαρμοστούν πρόσθετες τεχνικές αφαίρεσης CO₂ από την ατμόσφαιρα προκειμένου να επανέλθει η μέση ετήσια θερμοκρασίας κάτω από τον 1,5°C μέχρι το έτος 2100. Σε αυτήν την περίπτωση, μια λύση προκειμένου να επανέλθει ισορροπία στα επίπεδα CO₂ στην ατμόσφαιρα είναι η αφαίρεση του με χρήση τεχνολογιών αρνητικών εκπομπών CO₂ (Negative Emissions Technologies, NETs). Παραδείγματα τέτοιων εφαρμογών είναι η αναδάσωση σε μεγάλη κλίμακα, η χρήση βιοκαυσίμων με δέσμευση και αποθήκευση CO₂ (Bioenergy with Carbon Capture and Storage, BECCS) και η άμεση δέσμευση και απομόνωση CO₂ από τον αέρα (Direct Air Carbon Capture and Sequestration (DACCS)).

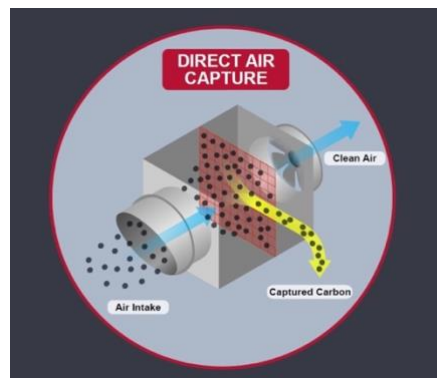
Στη μέθοδο της δενδροφύτευσης, το CO₂ δεσμεύεται με φυσικό τρόπο, καθώς αποτελεί κομμάτι της φωτοσύνθεσης και η ποσότητα που λαμβάνεται εξαρτάται από το είδος του δέντρου. Όμως, η απαιτούμενη γη προκειμένου να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα είναι τεράστια. Στην περίπτωση της μεθόδου BECCS, φυτεύονται δέντρα τα οποία στη συνέχεια κόβονται, μετατρέπονται σε πέλετ, καίγονται παράγοντας ηλεκτρισμό και θερμότητα ή μετατρέπονται σε βιοκαύσιμα. Κατά την καύση απελευθερώνεται CO₂, το οποίο συλλέγεται και αποθηκεύεται. Η ποσότητα του δεσμευμένου CO₂ κατά την καύση της βιομάζας πρέπει να είναι μεγαλύτερη από αυτήν που εκπέμπεται από τα βιοκαύσιμα όταν αυτά καίγονται, έτσι ώστε να θεωρηθεί τεχνική αρνητικής εκπομπής CO₂. Ως αρνητικό της μεθόδου αυτής είναι η πολύ μεγάλη έκταση γης και οι τεράστιες ποσότητες νερού και λιπάσματος που απαιτούνται προκειμένου να θεωρηθεί μια ρεαλιστική λύση για την επίτευξη αρνητικών εκπομπών CO₂ στην απαιτούμενη κλίμακα [24]. Στην εικόνα 1.18 περιγράφεται η τεχνολογία αρνητικών εκπομπών BECCS.



Εικόνα 1.18 BECCS

Πηγή: <https://psi.princeton.edu/tips/2020/11/15/preventing-climate-change-with-beccs-bioenergy-with-carbon-capture-and-storage>

Στη μέθοδο DACCS το CO₂, το οποίο έχει συγκέντρωση 400ppmν στην ατμόσφαιρα, συλλέγεται φέροντας σε επαφή τον αέρα με χημικές ουσίες που ονομάζονται ροφητές. Ένας από τους τρόπους με τους οποίους μπορεί να υλοποιηθεί η τεχνολογία αυτή είναι μέσω ανεμιστήρων από τους οποίους περνάει ο ατμοσφαιρικός αέρας και έρχεται σε επαφή με ροφητικά τα οποία δεσμεύουν το CO₂. Αυτή η τεχνολογία υιοθετείται από εταιρίες όπως η Global Engineering στον Καναδά, η Climeworks στην Ελβετία και η Global Thermostat στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής [24].



Εικόνα 1.19 Μέθοδος DACCS

Πηγή: <https://www.theengineer.co.uk/direct-air-capture-net-zero>

Μια διαφορετική προσέγγιση έχει πάρει το Πανεπιστήμιο της Αριζόνα όπου έχουν κατασκευάσει τεχνητά δέντρα (artificial trees), δηλαδή μεγάλες επιφάνειες ροφητών που έρχονται σε επαφή με την ατμόσφαιρα και απορροφούν το CO₂ όπως τα δέντρα απορροφούν CO₂ από τον ατμοσφαιρικό αέρα κατά τη φωτοσύνθεση [24]. Η μαζική μεταφορά του αέρα μέσω του απορροφητικού εξαρτάται από τον άνεμο και το σχεδόν καθαρό ρεύμα CO₂ απελευθερώνεται κατά την αναγέννηση του απορροφητικού υλικού. Έχουν το πλεονέκτημα ότι μπορούν να τοποθετηθούν οπουδήποτε, καθώς η συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα παγκοσμίως είναι σταθερή στα περίπου 400ppm. Οι τοποθεσίες αυτές μπορεί να είναι κοντά σε αυτοκινητόδρομους, σε χωράφια δημιουργώντας έτσι ένα τεχνητό δάσος ή κοντά σε τοποθεσίες όπου θα πραγματοποιείται η αποθήκευση του CO₂.

1.8 Τεχνολογίες διαχωρισμού CO₂

1.8.1 Προσρόφηση

Η προσρόφηση θεωρείται ως μια βιώσιμη τεχνική για τη δέσμευση CO₂, καθώς μπορεί να εφαρμοστεί σε ήδη υπάρχουσα σημειακή πηγή εκπομπής CO₂. Παράλληλα, οι ενεργειακές απαιτήσεις για την αναγέννηση είναι χαμηλές και μπορεί να εφαρμοστεί πριν ή και μετά την καύση ορυκτών καυσίμων.

Η προσρόφηση με στερεό προσροφητή είναι μια διεργασία στην οποία άτομα, μόρια ή ιόντα μιας ουσίας προσκολλώνται στην εξωτερική επιφάνεια ενός στερεού προσροφητή. Το CO₂ συλλέγεται με φυσικό ή χημικό τρόπο από την επιφάνεια του στερεού μέσου προσρόφησης, που ονομάζεται προσροφητής. Το στερεό αυτό θα μπορούσε να είναι ενεργός άνθρακας ή ζεόλιθος στην περίπτωση της φυσικής προσρόφησης και οξείδια μετάλλων όπως οξείδιο του ασβεστίου (CaO) ή οξείδιο του μαγνησίου (MgO) ή άλατα μετάλλων και αλκαλίων όπως Li₂ZrO₃ στην περίπτωση της χημικής προσρόφησης. Αρχικά, το προσροφητικό υλικό τοποθετείται σε μια στήλη μέσω της οποίας εισέρχεται ένα ρεύμα CO₂. Έπειτα, το προσροφητικό υλικό προσκολλάει στην εξωτερική του επιφάνεια το CO₂. Όταν επιτευχθεί πλήρης κορεσμός σε CO₂, τότε το αέριο τροφοδοτείται σε μια άλλη κλίνη προσρόφησης και το στερεό προσροφητικό υλικό της πρώτης αναγεννάται είτε με αύξηση της θερμοκρασίας (Temperature Swing Adsorption, TSA) είτε με μείωση της πίεσης (Pressure Swing Adsorption, PSA) απομακρύνοντας έτσι την ποσότητα CO₂ που είχε προσροφηθεί και είναι διαθέσιμο για να επαναχρησιμοποιηθεί. Στη μέθοδο TSA, η αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται είτε μέσω ενός ζεστού αδρανούς αερίου είτε μέσω εξωτερικής θέρμανσης [33]. Οι διεργασίες TSA και PSA αποτελούν το μεγαλύτερο ενεργειακό κόστος της όλης διεργασίας της προσρόφησης, λόγω του κόστους για θέρμανση στην περίπτωση της TSA και αλλαγής πίεσης στην PSA. Οι προσροφητές έχουν έναν αριθμό κύκλων προσρόφησης και αναγέννησης που αν ξεπεραστεί σημαίνει ότι η απόδοσή τους θα έχει μειωθεί άρα χρήζουν αντικατάστασης.

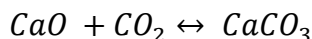
Είναι μια σχετικά απλή τεχνολογία που όμως δεν θεωρείται δελεαστική για την απομάκρυνση CO₂ από μεγάλες σημειακές πηγές, καθώς η χωρητικότητα και επιλεκτικότητα των προσροφητών σε CO₂ είναι χαμηλή. Στην περίπτωση όμως που συνδυαστεί με άλλη τεχνική δέσμευσης μπορεί να αποτελέσει μια ελκυστική τεχνική [33].

1.8.2 Χημική προσρόφηση

Στη χημική προσρόφηση έχουν μελετηθεί μέταλλα όπως:

- Οξείδια μετάλλων: CaO, MgO
- Άλατα μετάλλων και αλκαλίων όπως: Li₂SiO₃, Li₂ZrO₃
- Υδροταλκίτες και διπλά άλατα

Πιο συγκεκριμένα, το CaO έχει υψηλή προσροφητική ικανότητα σε CO₂ όπως και υψηλή διαθεσιμότητα πρώτων υλών σε χαμηλό κόστος (π.χ. ασβεστόλιθος). Αντίθετα, ενώ τα άλατα λιθίου έχουν και αυτά υψηλή προσροφητική ικανότητα σε CO₂ παρουσιάζουν υψηλό κόστος παραγωγής κάτι που τα κάνει λιγότερο ελκυστικά. Στην περίπτωση των οξειδίων του ασβεστίου, το CO₂ συλλέγεται σε μορφή ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) μέσω της ακόλουθης αντίδρασης:



Γενικότερα, κατά τη διεργασία της χημικής ρόφησης, ένα μόριο μετάλλου αντιδρά με ένα μόριο CO₂ μέσω αμφίδρομης αντίδρασης. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η προσροφητική ικανότητα των χημικών προσροφητικών υλικών για εφαρμογή στη μετά την καύση συλλογή CO₂.

| Προσροφητής | Θερμοκρασία λειτουργίας (°C) | Πίεση λειτουργίας (kPa) | Ικανότητα δέσμευσης CO ₂ (mol CO ₂ /kg προσροφητικού) | Κύκλοι αναγέννησης, n | Ικανότητα δέσμευσης CO ₂ που παραμένει μετά από n κύκλους |
|---|------------------------------|-------------------------|---|-----------------------|--|
| MgO | 25 | 101 | 1.8 | 3 | 100 |
| CaO/Al ₂ O ₃ | 650 | 101 | 6.02 | - | - |
| Lithium silicate (Li ₂ SiO ₃) | 720 | - | 8.18 | - | - |
| Lithium zirconate (Li ₂ O ₃ Zr) | 400 | 100 | 5.0 | - | - |
| Lithium orthosilicate (Li ₄ SiO ₄) | 600 | 100 | 6.13 | - | - |
| Calcium oxide (CaO) | 600 | 100 | 17.3 | - | - |

Πίνακας 1.1 Ικανότητα χημικών προσροφητικών υλικών για προσρόφηση CO₂ κατά το στάδιο της συλλογής μετά την καύση [50]

Το κύριο μειονέκτημα των χημικών προσροφητικών υλικών είναι η δυσκολία της αναγέννησης και το κόστος αυτής. Η ικανότητα προσρόφησης μπορεί να βελτιωθεί με τη χρήση νανοσωματιδίων. Όμως, παρουσιάζουν υψηλό κόστος παραγωγής και πολυπλοκότητα στη σύνθεσή τους [50].

1.8.3 Φυσική προσρόφηση

Στη φυσική προσρόφηση του CO₂, τα μόρια του δεσμεύονται από στερεά πορώδη υλικά. Οι σημαντικότεροι φυσικοί προσροφητές που προτείνονται για την προσρόφηση CO₂ περιλαμβάνουν τον ενεργοποιημένο άνθρακα, ανόργανα πορώδη υλικά όπως είναι οι ζεόλιθοι και μεταλλικές οργανικές δομές (MOFs).

Ο ενεργός άνθρακας είναι φθηνός, δεν επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την υγρασία, παρουσιάζει ευκολία κατά το στάδιο της αναγέννησης και έχει παρατηρηθεί ότι η χωρητικότητα του δεν μειώνεται μετά από 10 διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης-αναγέννησης. Η θερμότητα προσρόφησης του είναι περίπου -30 kJ/mol ενώ των ζεόλιθων είναι περίπου -36 kJ/mol και ως αποτέλεσμα οι ενεργειακές απαιτήσεις της αναγέννησης του είναι χαμηλότερες [16]. Παρ' όλα αυτά, η εκλεκτικότητα σε CO₂/N₂ είναι χαμηλή σε σχέση με τους ζεόλιθους που έχουν εκλεκτικότητα σε CO₂/N₂ 5-10 φορές μεγαλύτερη.

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρέως στην πετρελαϊκή βιομηχανία για το διαχωρισμό του CO₂ από το ρεύμα καυσαερίων. Τα είδη των ζεόλιθων ξεπερνάνε τα 190, με τα 40 να είναι φυσικά και τα υπόλοιπα να είναι κατασκευασμένα σε εργαστήριο. Ο ζεόλιθος 13X είναι πολύ αποδοτικός και έχει καλή προσροφητική ικανότητα σε CO₂ από μείγματα CO₂-N₂ [16]. Το

μειονέκτημα τους είναι η ευαισθησία τους στην υγρασία, που έχει ως συνέπεια τη μείωση της προσροφητικής ικανότητας.

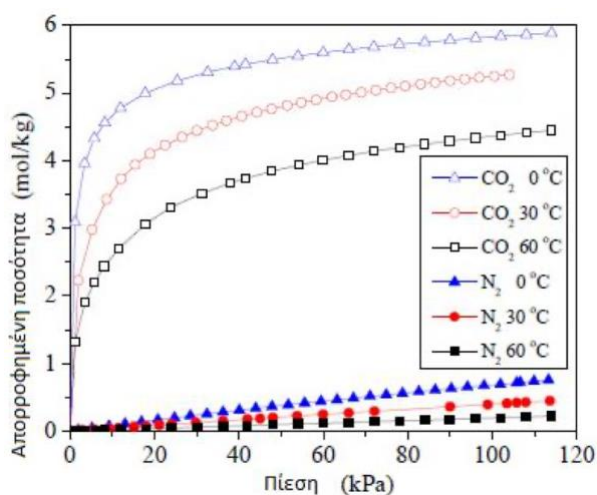
Τέλος, στα μεταλλο-οργανικά υλικά (MOFs) κινδυνεύει να καταστραφεί η δομή τους, καθώς παρουσιάζουν ευαισθησία σε υψηλές θερμοκρασίες. Παράλληλα, η απόδοση τους μειώνεται με την παρουσία υγρασίας [16]. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η προσροφητική ικανότητα των φυσικών προσροφητικών υλικών για εφαρμογή στη μετά την καύση συλλογή CO₂.

| Προσροφητής | Θερμοκρασία λειτουργίας (°C) | Πίεση λειτουργίας (kPa) | Ικανότητα δέσμευσης CO ₂ (mol CO ₂ /kg προσροφητικού) |
|------------------|------------------------------|-------------------------|---|
| Ενεργός άνθρακας | 30 | 110 | 1.58 |
| Ζεόλιθος 13X | 120 | 15.198 | 0.7 |
| Ζεόλιθος 5A | 120 | 15.198 | 0.38 |
| Na-X | 100 | 101.32 | 1.24 |
| MOF-2 | 25 | 4545 | 3.20 |

Πίνακας 1.2 Ικανότητα φυσικών προσροφητικών υλικών για προσρόφηση CO₂ κατά το στάδιο της συλλογής μετά την καύση [50]

1.8.4 Ισόθερμες προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης ορίζονται ως εμπειρικές ή ημιεμπειρικές σχέσεις που περιγράφουν την προσρόφηση διαφόρων ουσιών από στερεά υλικά. Τα διαγράμματα εκφράζουν την ποσότητα της προσροφημένης ουσίας στο υλικό συναρτήσει της μερικής πίεσης του για μια σταθερή θερμοκρασία. Στο παρακάτω διάγραμμα παρατηρείται η προσρόφηση CO₂ και N₂ από ζεόλιθο τύπου 13X. Συγκεκριμένα, αυξάνοντας την πίεση, αυξάνεται και η ποσότητα που προσροφάται. Παράλληλα, για χαμηλότερες τιμές θερμοκρασίας, παρατηρείται επίσης αύξηση της προσροφόμενης ποσότητας [16].



Εικόνα 1.20 Προσρόφηση CO₂ και N₂ από ζεόλιθο 13X [16]

Τα μοντέλα που περιγράφουν το φαινόμενο της φυσικής προσρόφησης είναι πολλαπλά και η διαφοροποίησή τους είναι στις ισόθερμες που χρησιμοποιούνται. Το μοντέλο Langmuir είναι ένα μη γραμμικό μοντέλο που περιγράφεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$q_i^* = \frac{q_{m,i} * K_{eq,i} * p_i}{1 + (\sum_i^n * K_{eq,i} * p_i)}$$

Όπου,

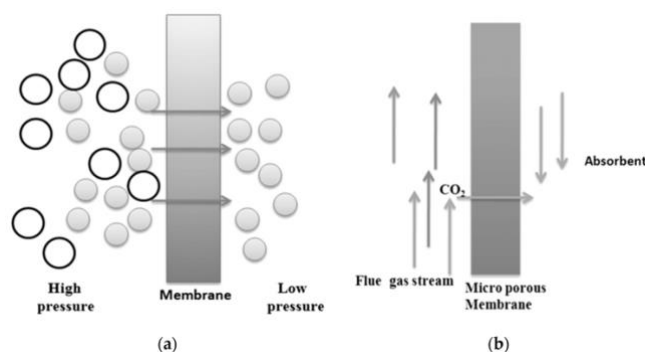
- q_i^* = Ποσότητα προσροφημένου υλικού ανά μονάδα προσροφητικού υλικού
- $K_{eq,i}$ = Σταθερά ισορροπίας που σχετίζεται με την ικανότητα προσρόφησης
- p_i = Μερική πίεση της προσροφόμενης ουσίας στο αέριο μίγμα
- q_{mi} = Μέγιστη συγκέντρωση που δεσμεύεται. Είναι σταθερή τιμή που δίνεται από τη βιβλιογραφία

Στο μοντέλο Langmuir γίνονται οι εξής παραδοχές:

- Η ενέργεια προσρόφησης θεωρείται σταθερή για όλα τα κέντρα προσρόφησης
- Σχηματισμός μονομοριακού στρώματος: Στο κάθε κέντρο προσρόφησης συγκρατείται μόνο ένα μόριο
- Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους
- Το εμβαδόν του κάθε κέντρου προσρόφησης είναι καθορισμένο και προσδιορίζεται μόνο από τη γεωμετρία της προσροφητικής επιφάνειας

1.8.5 Μεμβράνες

Οι μεμβράνες είναι ημιπερατά υλικά στα οποία επιτρέπεται δια μέσου τους η διείσδυση αερίων. Αναλόγως του υλικού κατασκευής τους, διαχωρίζονται διαφορετικά αέρια. Επιπρόσθετα, η εκλεκτικότητα των διαφόρων αερίων προκύπτει και από τη διαφορά στα μοριακά τους βάρη. Οι μεμβράνες χωρίζονται σε ανόργανες ή κεραμικές (μεμβράνες ζεόλιθων, οξειδίων όπως Al_2O_3 , κεραμικών και οργανομεταλλικών), οργανικές ή πολυμερικές και σε υβριδικές. Οι πολυμερικές μεμβράνες δεν είναι κατάλληλες για σύλληψη μετά την καύση λόγω της μικρής θερμικής σταθερότητας που παρουσιάζουν και συνήθως χρησιμοποιούνται για θερμοκρασίες μικρότερες των $100^\circ C$, σε αντίθεση με τις κεραμικές μεμβράνες που χρησιμοποιούνται για θερμοκρασίες άνω των $100^\circ C$ [15]. Η ροή του αερίου δια μέσου της μεμβράνης επιτυγχάνεται μέσω της διαφοράς πίεσης της μεμβράνης πριν και μετά τη διοχέτευση του αερίου. Συγκεκριμένα, πριν τη μεμβράνη η πίεση είναι υψηλότερη για αυτό και προτιμώνται οι ροές αερίων υψηλής πίεσης [33]. Η μέθοδος αυτή θεωρείται εφαρμόσιμη μόνο όταν η συγκέντρωση σε CO_2 στα καυσαέρια είναι μεγαλύτερη του 20%. Διαφορετικά, η ανάκτηση CO_2 μειώνεται [35]. Το ποσοστό διαχωρισμού CO_2 δεν είναι υψηλό με χρήση αυτής της τεχνολογίας οπότε πολλαπλά στάδια μεμβρανών ή και ανακύκλωση των ρευμάτων είναι απαραίτητη. Επίσης, η χρήση τους σε συνδυασμό με μια διαφορετική τεχνολογία δέσμευσης μπορεί να αυξήσει την αποληψιμότητα της όλης διαδικασίας. Για παράδειγμα, μπορεί να υπάρξει συνδυασμός μεμβρανών και κρυογονικού διαχωρισμού ή μεμβρανών και απορρόφησης. Επίσης, στις μεμβράνες δεν απαιτείται η χρήση θερμότητας για να πραγματοποιηθεί αναγέννηση. Το παραπάνω είδος μεμβρανών ονομάζεται μεμβράνη διαχωρισμού αερίων και στην εικόνα 1.21 απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας της.



Εικόνα 1.21 Η αρχή του διαχωρισμού χρησιμοποιώντας (α) μεμβράνες διαχωρισμού αερίου (b) μεμβράνες απορρόφησης αερίου

Πηγή: <https://doi.org/10.3390/en12214143>

Ένα άλλο είδος μεμβρανών είναι οι μεμβράνες απορρόφησης αερίου. Αυτές αποτελούνται από μικροπορώδεις στερεές μεμβράνες οι οποίες έρχονται σε επαφή με ένα υγρό απορροφητικό. Το αέριο ρεύμα που θέλουμε να διαχωρίσουμε συναντά τον διαλύτη και λόγω της επιλεκτικότητας του απορροφά μόνο το CO₂ [33]. Οι μεμβράνες μπορούν να εφαρμοστούν σε συστήματα διαχωρισμού πριν το στάδιο της καύσης, μετά το στάδιο της καύσης και σε συστήματα καύσης με οξυγόνο. Αυτές που χρησιμοποιούνται πριν την καύση στοχεύουν στο διαχωρισμό H₂-CO₂, μετά την καύση στο διαχωρισμό CO₂-N₂ και στην καύση με οξυγόνο στο διαχωρισμό O₂-CO₂ [40].

Οι μεμβράνες διαχωρισμού που εφαρμόζονται πριν το στάδιο της καύσης δεν αποτελούν μια ώριμη τεχνολογία μέχρι στιγμής. Έχουν όμως κατασκευαστεί μερικά συστήματα πιλοτικής κλίμακας όπως είναι αυτό της Eltron Research & Development Inc. που παράγει 100 kg/day H₂. Αντίθετα, οι μεμβράνες διαχωρισμού που εφαρμόζονται μετά το στάδιο της καύσης είναι μια σχετικά ώριμη τεχνολογία. Το 1995, κατασκευάστηκε στο Kadanwari, Pakistan η μεγαλύτερη μονάδα επεξεργασίας φυσικού αερίου με βάση τις μεμβράνες επιτυγχάνοντας μείωση στην περιεκτικότητα CO₂ από 12% σε λιγότερο από 3% επεξεργάζοντας 25 × 10⁵ m³/h αερίου τροφοδοσίας στα 90 bar [39].

1.8.5.1 Μεμβράνες για χρήση πριν το στάδιο της καύσης

Με αυτήν τη μέθοδο πραγματοποιείται διαχωρισμός H₂-CO₂. Το αέριο ρεύμα πριν την καύση έχει θερμοκρασία μεταξύ 300 °C και 700 °C και ο διαχωρισμός μπορεί να λάβει χώρα σε υψηλές πιέσεις έως και 80 bar. Οι μεμβράνες μπορούν να είναι εκλεκτικές είτε σε H₂ είτε σε CO₂ επιτρέποντας μόνο στο ένα από τα δύο μόρια να διαπεράσει τη μεμβράνη. Ιδανικές για το διαχωρισμό H₂-CO₂ είναι οι μεμβράνες πυριτίου, καθώς η πρώτη ύλη τους υπάρχει σε αφθονία στον κόσμο με αποτέλεσμα το κόστος τους να είναι χαμηλό σε σχέση με άλλες τεχνολογίες. Επίσης, η διάμετρος των πόρων τους μπορεί να ρυθμιστεί γύρω στα 0,3 nm, μέγεθος που είναι ιδανικό για το διαχωρισμό H₂ (σ=0,26nm) και CO₂ (σ=0,33nm). Αυτό που εμποδίζει την εμπορευματοποίηση της μεμβράνης πυριτίου είναι η ευαισθησία της σε ρεύματα υψηλής συγκέντρωσης υδρατμών μειώνοντας έτσι την απόδοση της [39]. Γενικά, δεν θεωρείται ως μια ώριμη τεχνολογία, καθώς έχουν αναπτυχθεί συστήματα μόνο πιλοτικής κλίμακας.

1.8.5.2 Μεμβράνες για χρήση μετά το στάδιο της καύσης

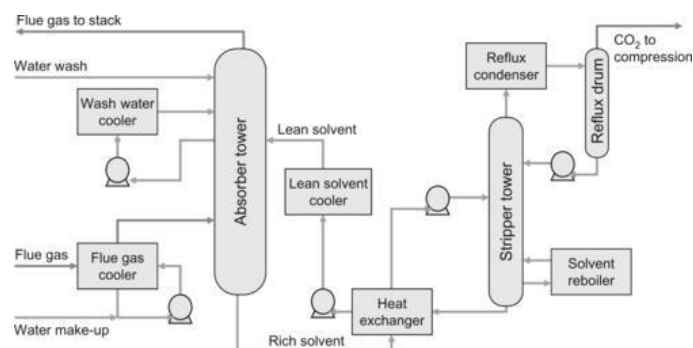
Στα καυσαέρια περιέχονται κυρίως CO_2 , N_2 και υδρατμοί με τους υδρατμούς να αφαιρούνται με εύκολο τρόπο. Οπότε, οι μεμβράνες στοχεύουν στο διαχωρισμό CO_2/N_2 για θερμοκρασίες χαμηλότερες από εκείνες πριν το στάδιο της καύσης και σε ατμοσφαιρική πίεση. Λόγω αυτών των συνθηκών λειτουργίας, η σύλληψη μετά την καύση είναι πιο κοντά σε πρακτική εφαρμογή. Η μεγαλύτερη πρόκληση που παρουσιάζεται είναι η χαμηλή περιεκτικότητα σε CO_2 (περίπου 15%) στα καυσαέρια που έχει ως συνέπεια τη χαμηλή κινητήρια δύναμη του CO_2 διαμέσου της μεμβράνης. Οι μεμβράνες πρέπει να περιέχουν υψηλή διαπερατότητα σε CO_2 , υψηλή επιλεκτικότητα CO_2/N_2 και το κόστος τους να είναι χαμηλό. Οι μεμβράνες που πληρούν αυτές τις προϋποθέσεις είναι οι πολυμερικές [39].

1.8.5.3 Μεμβράνες για χρήση με καύση με οξυγόνο

Στην καύση με οξυγόνο απουσιάζει το άζωτο από τα καυσαέρια. Αυτό συμβαίνει, διότι η καύση γίνεται με οξυγόνο και όχι με αέρα. Σε αυτήν την περίπτωση γίνεται διαχωρισμός O_2/CO_2 μετατρέποντας τα μόρια O_2 σε ιόντα τα οποία κινούνται διαμέσου της μεμβράνης εφαρμόζοντας ηλεκτρική τάση. Αφού διαπεράσουν τη μεμβράνη, τα ιόντα μετατρέπονται πάλι σε μόρια O_2 . Οι κατάλληλες μεμβράνες για αυτήν την περίπτωση είναι με βάση τον φθορίτη και τον περοβσκίτη [39].

1.8.6 Απορρόφηση

Η απομάκρυνση CO_2 μέσω απορρόφησης αποτελεί μια ώριμη τεχνολογία που είναι εμπορικά διαθέσιμη. Αναλόγως την τεχνολογία που χρησιμοποιείται, η απορρόφηση πραγματοποιείται με φυσικό ή χημικό τρόπο. Η φυσική απορρόφηση εφαρμόζεται κυρίως για τη δέσμευση CO_2 πριν την καύση ενώ η χημική απορρόφηση για τη δέσμευση μετά την καύση. Η αρχή λειτουργίας της διεργασίας έχει ως εξής. Αρχικά, το καυσαέριο που περιέχει CO_2 ψύχεται σε θερμοκρασίες 40-50°C και διοχετεύεται στη στήλη απορρόφησης όπου ο διαλύτης δεσμεύει το CO_2 με φυσικό ή χημικό τρόπο. Το πλούσιο σε CO_2 ρεύμα τροφοδοτείται σε κλίβανο προκειμένου να αυξηθεί η θερμοκρασία του και στη συνέχεια οδηγείται σε στήλη απογύμνωσης όπου απελευθερώνεται το CO_2 και ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα η αναγέννηση του διαλύτη. Οι πλέον αναγεννημένοι διαλύτες επαναλαμβάνουν τη διαδικασία της απορρόφησης, καθώς στέλνονται πίσω στη στήλη απορρόφησης. Στην παρακάτω εικόνα βλέπουμε τη διεργασία της απορρόφησης CO_2 από τα καυσαέρια.



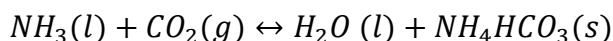
Εικόνα 1.22 Διάγραμμα ροής απορρόφησης CO_2 με βάση τις αμίνες [57]

1.8.6.1 Χημική απορρόφηση

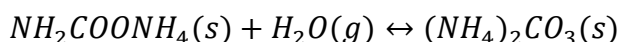
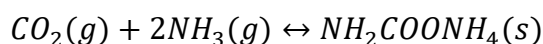
Η χημική απορρόφηση χρησιμοποιείται ευρέως στην πετρελαϊκή βιομηχανία για το διαχωρισμό CO₂ από τα καυσαέρια. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι χημικοί διαλύτες είναι οι αλκανοαμίνες όπως Μονο-εθανολαμίνη (MEA), Δι-γλυκολαμίνη (DGA), Δι-εθανολαμίνη (DEA), Δι-ισοπροπυλαμίνη (DIPA), Τρι-εθανολαμίνη (TEA) και Μεθυλ-δι-εθανολαμίνη (MDEA). Από τους παραπάνω χημικούς διαλύτες η χημική απορρόφηση CO₂ σε στήλη υγρού διαχωρισμού με μονοεθανολαμίνη είναι μια εμπορικά δοκιμασμένη τεχνολογία. Το CO₂ αντιδρά με το υδάτινο διάλυμα MEA σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση



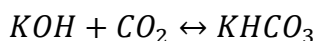
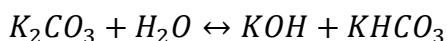
Σε αυτήν την αντίδραση, χρησιμοποιούνται 2 mol MEA για τη δέσμευση 1 mol CO₂ [53]. Συνήθως χρησιμοποιείται υδάτινο διάλυμα MEA με περιεκτικότητα 15-25%. Μια σχετικά νέα τεχνολογία διαχωρισμού του CO₂ από τα καυσαέρια είναι με χρήση αμμωνίας και νερού σε υγρή φάση. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται διανθρακικό αμμώνιο. Η απόδοση απομάκρυνσης του CO₂ μπορεί να φτάσει το 95-99%, ενώ η ικανότητα απορρόφησης να ξεπεράσει το 1kg CO₂/kg διαλύτη. Η αμμωνία αντιδρά με το CO₂ σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:



Σε αυτήν την αντίδραση, χρησιμοποιείται 1mol NH₃ προκειμένου να δεσμευτεί 1mol CO₂. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση. Αυτό όμως προκαλεί δυσκολίες, καθώς το αέριο ρεύμα θα πρέπει να ψυχθεί πριν την είσοδο του στο σύστημα και να θερμανθεί κατά την έξοδο του. Άλλες πιθανές αντιδράσεις μεταξύ NH₃ και CO₂ είναι οι εξής:



Η αναγέννηση του αντιδραστήριου με NH₃ έχει το θετικό ότι απαιτεί χαμηλότερη ενέργεια σε σύγκριση με το αντιδραστήριο με MEA [15]. Το υδατικό διάλυμα ανθρακικών αλάτων έχει επίσης προταθεί ως μέσο χημικής απορρόφησης. Ένα τέτοιο σύστημα είναι αυτό του ανθρακικού καλίου (K₂CO₃) που βασίζεται στις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:



Οι ενεργειακές απαιτήσεις του συστήματος αυτού όσον αφορά το στάδιο της εκρόφησης είναι μικρότερες από ότι αυτές των συστημάτων με βάση τις αμίνες. Πιο συγκεκριμένα, 0,9-1,6 MJ/kg CO₂ σε σύγκριση με 2 MJ/kg CO₂ για σύστημα MEA [57]. Ωστόσο, η ελάχιστη πίεση του αερίου τροφοδοσίας θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 10 atm, με αποτέλεσμα να απαιτείται η συμπίεση του αερίου τροφοδοσίας πριν την επεξεργασία [56].

Η αρχή λειτουργίας της χημικής απορρόφησης έχει ως εξής: Προτού λάβει χώρα ο διαχωρισμός του CO₂ πρέπει πρώτα να γίνει καθαρισμός των καυσαερίων και να αφαιρεθούν διοξείδιο του θείου (SO₂), διοξείδιο του αζώτου (NO₂) και ιπτάμενη τέφρα, καθώς επηρεάζουν

τη διαδικασία και στη συνέχεια να ψυχθεί σε θερμοκρασία 45-50°C. Το ρεύμα καυσαερίου εισέρχεται συμπιεσμένο στα 1,3 bar από το κάτω μέρος του απορροφητή (absorber) ενώ το απορροφητικό από την κορυφή του με κατεύθυνση φοράς αντίθετης του ρεύματος καυσαερίου [11]. Στο εσωτερικό του απορροφητή οι θερμοκρασίες κυμαίνονται μεταξύ 40 και 60°C. Μετά το στάδιο της σύλληψης και σε θερμοκρασία υψηλότερη από 100°C πραγματοποιείται η ανάκτηση του CO₂ και η αναγέννηση του διαλύτη. Αφού ολοκληρωθεί ο διαχωρισμός του CO₂, το καθαρό από CO₂ αέριο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα αφού πρώτα απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα ποσοτήτων διαλύματος. Είναι μια αποτελεσματική τεχνολογία για απομάκρυνση CO₂ από καυσαέρια χαμηλής συγκέντρωσης και το ποσοστό σύλληψης CO₂ των αμινών μπορεί να αγγίξει το 100%. Όμως, στο στάδιο της αναγέννησης όπου λαμβάνει χώρα η διάσπαση των χημικών δεσμών CO₂-αμινών είναι απαραίτητες υψηλές θερμοκρασίες με συνέπεια να αυξάνεται το ενεργειακό κόστος. Η MEA, ακολουθούμενη από την DEA και την MDEA, απαιτεί την περισσότερη ενέργεια για την αναγέννηση μεταξύ των αμινών, σύμφωνα με πειραματικά ευρήματα [56].

1.8.6.2 Φυσική απορρόφηση

Η φυσική απορρόφηση είναι παρόμοια της χημικής ωστόσο, σε αντίθεση με τη χημική απορρόφηση, που είναι πιο αποτελεσματική σε χαμηλές μερικές πιέσεις CO₂, η φυσική απορρόφηση είναι κατάλληλη για υψηλότερες μερικές πιέσεις. Επομένως, η εν λόγω διαδικασία είναι κατάλληλη για την απαλλογή του CO₂ πριν την καύση και η απόδοση απομάκρυνσης του CO₂ είναι περίπου 90% [56].

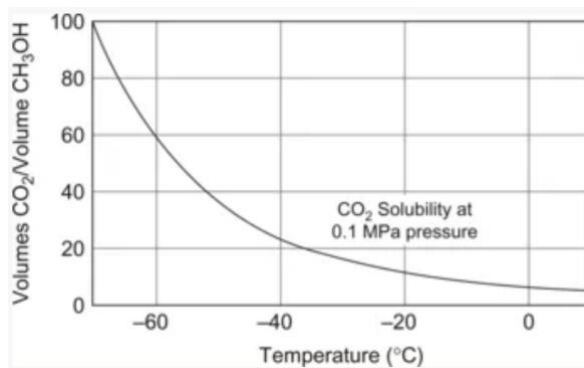
Η μέθοδος της φυσικής απορρόφησης βασίζεται πάνω στον νόμο του Henry, δηλαδή το ποσοστό απορρόφησης εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση. Εξαρτάται επίσης από τη διαλυτότητα του CO₂ στο διαλύτη, η οποία μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η διαλυτότητα του CO₂ εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση [57]:

$$K_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}}{P_{CO_2}} = \frac{1}{K_{HCO_2}}$$

Όπου,

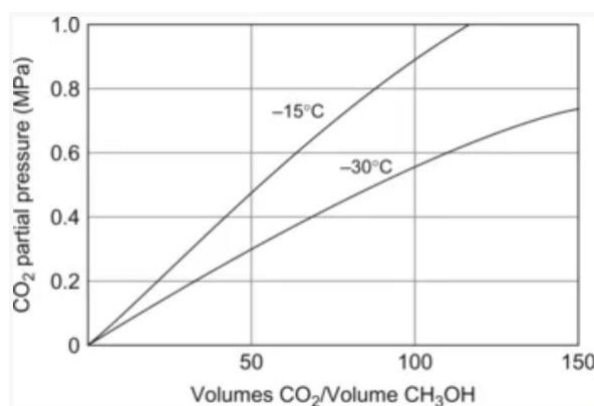
- C_{CO2} είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου CO₂
- P_{CO2} είναι η μερική πίεση του CO₂
- K_{HCO2} είναι η σταθερά του νόμου του Henry για το CO₂

Η μέθοδος πραγματοποιείται σε δύο στήλες. Στην πρώτη έχουμε την απορρόφηση του CO₂ σε συνθήκες υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας (<60°C), ενώ στη δεύτερη πραγματοποιείται η εκρόφησή του, η απομάκρυνση δηλαδή του αερίου πλούσιο σε CO₂ σε μειωμένη πίεση και αυξημένη θερμοκρασία. Κατά την διάρκεια της εκρόφησης γίνεται και η ανάκτηση του φυσικού διαλύτη. Στα θετικά αυτής της μεθόδου είναι η χαμηλή πίεση των ατμών, η χαμηλή τοξικότητα και ο λιγότερο διαβρωτικός διαλύτης. Μερικοί από τους φυσικούς διαλύτες είναι η Selexol (χρήση διμεθυλαιθέρα), η Rectisol (χρήση μεθανόλης) και η Fluor. Οι διαλύτες αυτοί έχουν εκλεκτικότητα στη διαλυτοποίηση του CO₂. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διεργασία Rectisol, δηλαδή τη φυσική απορρόφηση του CO₂ με χρήση μεθανόλης (CH₃OH), η απορρόφηση ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως φαίνεται και από το παρακάτω διάγραμμα. Πιο συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες -60°C έως -70°C παρατηρείται πολύ αποτελεσματικός διαχωρισμός του CO₂.



Εικόνα 1.23 Διαλυτότητα CO₂ στη μεθανόλη συναρτήσει της θερμοκρασίας [57]

Όσον αφορά τη σχέση μερικής πίεσης με τη διαλυτότητα CO₂, αυτή φαίνεται από το παρακάτω διάγραμμα.

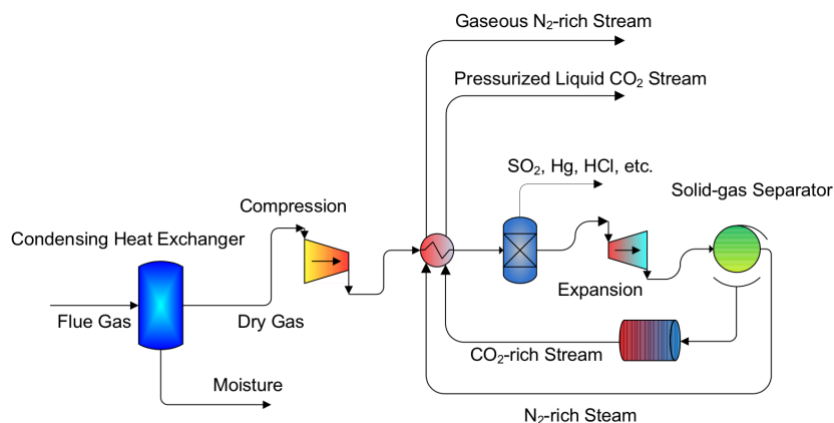


Εικόνα 1.24 Διαλυτότητα CO₂ στη μεθανόλη συναρτήσει της μερικής πίεσης [57]

Επίσης, από τις εικόνες 1.23 και 1.24 καταλαβαίνουμε ότι η αύξηση της θερμοκρασία ή η μείωση της πίεσης έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση της διαλυμένης ουσίας (CO₂), δηλαδή την αναγέννηση του διαλύτη.

1.8.7 Κρυογονικός διαχωρισμός

Για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας (περισσότερο από 200 t-O₂/day), ο διαχωρισμός του οξυγόνου από τον αέρα για διεργασίες καύσης με καθαρό οξυγόνο επιτυγχάνεται μέσω του κρυογονικού διαχωρισμού. Η τεχνολογία κρυογονικού διαχωρισμού εφαρμόζεται σε περιπτώσεις αερίων ρευμάτων με συγκέντρωση σε CO₂ μεγαλύτερη από 50%. Προτού πραγματοποιηθεί ο κρυογονικός διαχωρισμός πρέπει το ρεύμα καυσαερίων να καθαριστεί από SO_x, NO_x και H₂O, καθώς συμμετέχουν στη διαδικασία της ψύξης και προκαλούν διαβρώσεις στα μηχανήματα και αποφράξεις. Το ρεύμα αερίων που πλέον αποτελείται από CO₂ και N₂ είναι έτοιμο για διαχωρισμό. Πραγματοποιείται συμπίεση και ψύξη του αερίου προκειμένου να υπάρξει αλλαγή φάσης του CO₂ σε υγρό ή στερεό ενώ το N₂ παραμένει σε αέρια μορφή. Το τελικό αποτέλεσμα είναι το CO₂ σε υγρή μορφή και ένα αέριο πλούσιο σε N₂. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται ένα διάγραμμα της διεργασίας κρυογενής δέσμευσης CO₂



Εικόνα 1.25 Διάγραμμα ροής κρυογονικού διαχωρισμού [51]

Στα θετικά αυτής της μεθόδου έχουμε το γεγονός ότι δεν χρειάζονται χημικά απορροφητικά, μπορεί να λειτουργήσει σε ατμοσφαιρική πίεση και ότι το τελικό προϊόν είναι υγροποιημένο CO₂, το οποίο μεταφέρεται με ευκολία και με οικονομικό τρόπο μέσω πλοίων ή αγωγών [34]. Όμως, η ύπαρξη υδρατμών στο μείγμα τροφοδοσίας μπορεί να οδηγήσουν στον σχηματισμό στερεών συμπυκνωμάτων CO₂ και πάγου δημιουργώντας σοβαρά προβλήματα απόφραξης [33]. Επομένως, η αφαίρεση του H₂O είναι ένα δαπανηρό αλλά απαραίτητο στάδιο. Είναι μέθοδος αρκετά δαπανηρή, καθώς οι ενεργειακές απαιτήσεις για τη συμπίεση και τη ψύξη του αέριου ρεύματος είναι αρκετά υψηλές. Για αυτόν τον λόγο, προτιμώνται ρεύματα τροφοδοσίας που βρίσκονται σε υψηλή πίεση όπως συμβαίνει στη διεργασία της συλλογής πριν την καύση ή κατά τη διεργασία oxy-fuel. Η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία και πίεση που επικρατούν. Για παράδειγμα σε πίεση 1 atm και σε θερμοκρασία -135 °C, συλλαμβάνεται το 99% του CO₂ ενώ για την ίδια πίεση και θερμοκρασία -120 °C η απόδοση πέφτει στο 90% [51].

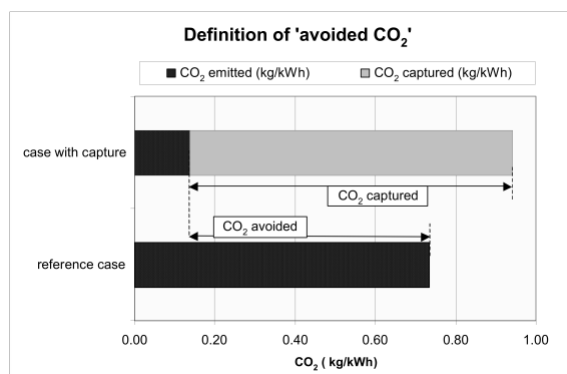
1.8.8 Διαχωρισμός με χρήση υδριτών

Οι υδρίτες αερίων είναι κρύσταλλοι οι οποίοι σχηματίζονται από μόρια όπως το μεθάνιο, το αιθάνιο, το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό, όταν βρίσκονται σε υψηλή πίεση και χαμηλή θερμοκρασία. Ο εγκλωβισμός τους πραγματοποιείται σε μοριακό επίπεδο και τα μόρια εμπεριέχονται σε συγκεκριμένες θέσεις μέσα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Ο διαχωρισμός με βάση τους υδρίτες έχει σαν βασική ιδέα την επαφή αέριου ρεύματος που περιέχει CO₂ με νερό υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας. Κατά το σχηματισμό των υδριτών τα μόρια του CO₂ παγιδεύονται εντός του κρυσταλλικού πλέγματος. Αφού σχηματιστούν οι υδρίτες, στη συνέχεια διαχωρίζονται και αποσυντίθεται απελευθερώνοντας έτσι καθαρό CO₂. Η τεχνολογία θεωρείται ως πολλά υποσχόμενη κυρίως λόγω της ενεργειακής επιβάρυνση, που είναι χαμηλή (περίπου 7%) [38].

1.9 Κόστος δέσμευσης CO₂

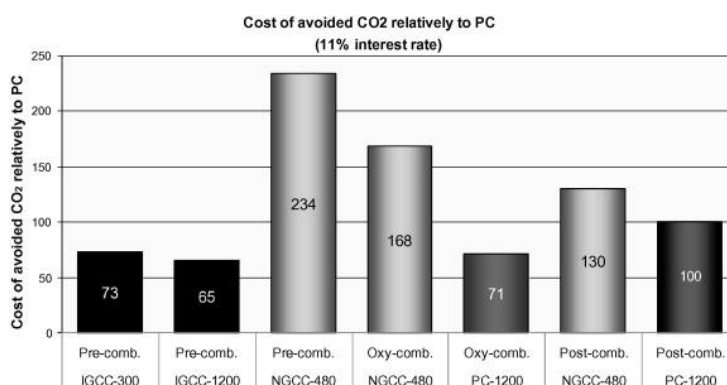
Το κομμάτι της δέσμευσης CO₂ από σημειακές πηγές ρύπανσης είναι και το πιο δαπανηρό. Εκτός από το κομμάτι της δέσμευσης, συμπεριλαμβάνεται και το κόστος της συμπίεσης του CO₂ προκειμένου στη συνέχεια να μεταφερθεί με αγωγούς ή πλοία. Όμως, μελέτες δείχνουν ότι βελτιώσεις στις διαθέσιμες τεχνολογίες μπορούν να μειώσουν το κόστος της δέσμευσης κατά 20-30% [19] και το κόστος θα μπορούσε να μειωθεί από 25-50 USD/t CO₂ σε περίπου 10-25 USD/t CO₂ για σταθμούς καύσης άνθρακα και σε 25-30 USD/t CO₂ για σταθμούς

καύσης με αέριο, καθώς οι τεχνολογίες συνεχίζουν να βελτιώνονται και γίνονται πιο αποδοτικές [29].



Εικόνα 1.26 Διαφορά μεταξύ CO_2 που συλλέγεται και που εκπέμπεται τελικά στην ατμόσφαιρα [37]

Οι ενεργειακές απαιτήσεις της δέσμευσης είναι αρκετά υψηλές με αποτέλεσμα η απόδοση των σταθμών να πέφτει. Επομένως, όταν γίνεται χρήση της δέσμευσης CO_2 πρέπει να καταναλώνεται περισσότερο καύσιμο για να παραχθεί το ίδιο ποσό ενέργειας άρα περισσότερο CO_2/kWh σε σύγκριση με έναν σταθμό που δεν έχει υιοθετήσει σύστημα δέσμευσης. Το ποσοστό όμως που συλλέγεται είναι μεγαλύτερο από 85% και η ποσότητα που δεν απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα δεν είναι η ποσότητα που έχει δεσμευτεί αλλά η διαφορά μεταξύ των εκπομπών του σταθμού που δεν δεσμεύει CO_2 και των εκπομπών του σταθμού που δεσμεύει CO_2 [37]. Αυτό απεικονίζεται στην εικόνα 1.26.



Εικόνα 1.27 Κόστος ανά τόνο CO_2 που αποφεύγεται με την χρήση διαφόρων τεχνολογιών δέσμευσης [37]

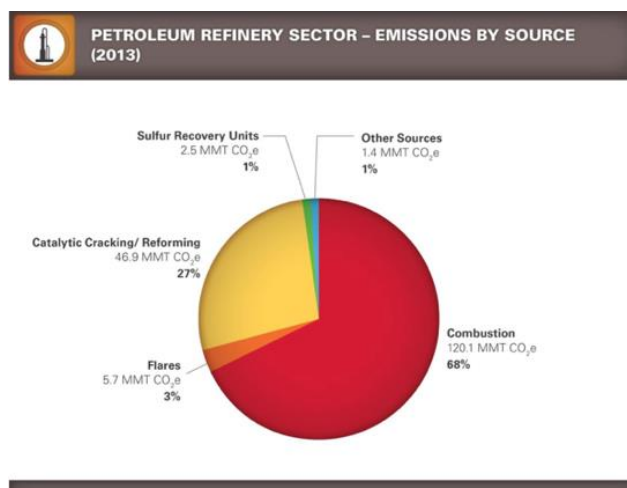
Ειδικότερα, σε ένα διυλιστήριο πετρελαίου το κόστος της δέσμευσης επηρεάζεται αναλόγως την περιεκτικότητα του CO_2 στα καυσαέρια. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που η συγκέντρωση πέσει από 12% σε 4% τότε το συνολικό κόστος δέσμευσης αυξάνεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 25% [32].

Κεφάλαιο 2: Οι εκπομπές CO₂ στο διυλιστήριο

Το CO₂ είναι το κυρίαρχο αέριο του θερμοκηπίου που εκπέμπεται από τα διυλιστήρια πετρελαίου. Σε μικρότερο ποσοστό εκπέμπεται το CH₄ και το N₂O. Η συνεισφορά του CO₂ και του CH₄ εξαρτάται και από τους τύπους των μονάδων επεξεργασίας που βρίσκονται σε ένα διυλιστήριο. Για παράδειγμα, εγκαταστάσεις που δεν διαθέτουν μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης και μονάδες παραγωγής υδρογόνου θα εκλύουν περισσότερο CH₄ [52].

Το μεγαλύτερο ποσοστό του άνθρακα που περιέχεται στο αργό πετρέλαιο θα μετατραπεί σε CO₂. Μόνο ένα μικρό ποσοστό CO₂ θα εκλυθεί στο διυλιστήριο κατά την μετατροπή του αργού πετρελαίου σε εμπορικά προϊόντα (< 3-10%). Μόλις τα προϊόντα της διύλισης πετρελαίου πωληθούν και καταναλωθούν από τους διάφορους κλάδους της βιομηχανίας και από τους ιδιώτες τότε θα εκλυθεί το υπόλοιπο CO₂ [45].

Σε παγκόσμιο επίπεδο, οι σημειακές πηγές αποτελούν περίπου το 60% των συνολικών εκπομπών CO₂, με τον κλάδο της διύλισης πετρελαίου να κατατάσσεται τρίτος. Το έτος 2013 οι εκπομπές από 145 διυλιστήρια πετρελαίου ήταν 176,7 MMT CO_{2eq}. Πιο συγκεκριμένα, σε ένα διυλιστήριο ένα ποσοστό του ακατέργαστου πετρελαίου χρησιμοποιεί ως καύσιμο (1,5 – 8% αναλόγως την πολυπλοκότητα του διυλιστηρίου) και για ένα διυλιστήριο δυναμικότητας 300.000 bbl/day οι ετήσιες εκπομπές CO₂ κυμαίνονται από 0,8 - 4,2 εκατομμύρια τόνους [32]. Οι εκπομπές αυτές είναι αποτέλεσμα διαφόρων διεργασιών του διυλιστηρίου όπως είναι οι κλίβανοι, οι διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και ατμού (utilities), η μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης (Fluid Catalytic Cracking, FCC) και η μονάδα παραγωγής υδρογόνου [32]. Στην εικόνα 2.1 παρουσιάζονται οι διεργασίες που εκπέμπουν το περισσότερο CO₂ καθώς και το ποσοστό συγκέντρωσης τους σε κάθε μια από αυτές. Όπως φαίνεται, το μεγαλύτερο ποσοστό CO_{2eq} εκπέμπεται κατά το στάδιο της καύσης και ακολουθεί η καταλυτική διάσπαση/αναμόρφωση, οι πυρσοί, η ανάκτηση θείου και άλλες πηγές.



Εικόνα 2.1 Πηγές εκπομπής CO₂ σε ένα διυλιστήριο πετρελαίου
https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-11/documents/refineries_2013_112516.pdf

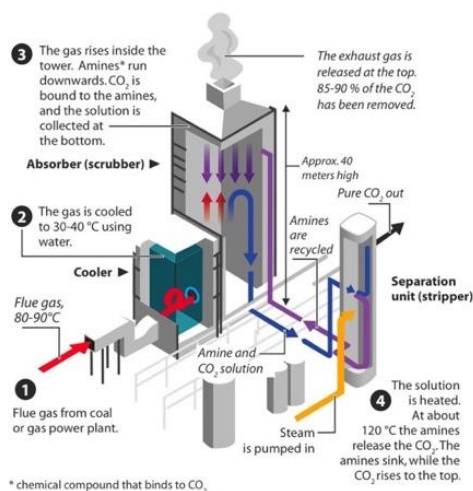
Για παράδειγμα, στο διυλιστήριο της MOTOP ΟΙΛ στην Κόρινθο και σύμφωνα με το απογραφικό δελτίο ευρωπαϊκού μητρώου έκλυσης και μεταφοράς ρύπων (E MEMP-E PRTR), η συνολική εκλυόμενη ποσότητα CO₂ για το έτος 2020 ανήλθε στους 1.968.903 τόνους [17]. Οι σημειακές πηγές ρύπανσης σε ένα διυλιστήριο είναι διάσπαρτες σε διάφορες τοποθεσίες και λόγω της μεγάλης έκτασης του διυλιστηρίου οι αποστάσεις από τη μια σημειακή πηγή ρύπανσης στην άλλη είναι πολύ μεγάλες. Η ιδέα της δρομολόγησης όλων αυτών των σημειακών πηγών σε μια μονάδα δέσμευσης CO₂ εξετάστηκε αλλά λόγω του μεγάλου μήκους

αγωγών που χρειάζονται σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος και τη δυσκολία εύρεσης επαρκή χώρου μέσα στο διυλιστήριο την κάνουν δύσκολα υλοποιήσιμη [32]. Γενικότερα, οι πηγές εκπομπών CO₂ που μπορούν να δεσμευτούν με την τεχνολογία της σύλληψης μετά την καύση (post-combustion capture) χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει σε ορισμένα διυλιστήρια της Shell.

Η πρώτη και λιγότερο δαπανηρή διεργασία, από την άποψη της σύλληψης, είναι αυτή των διυλιστηριακών μονάδων υψηλής πίεσης ή υψηλής συγκέντρωσης όπως για παράδειγμα είναι οι μονάδες παραγωγής υδρογόνου. Οι συνολικές εκπομπές του διυλιστηρίου από παρόμοιες μονάδες αποτελούν το 5-20% των συνολικών εκπομπών.

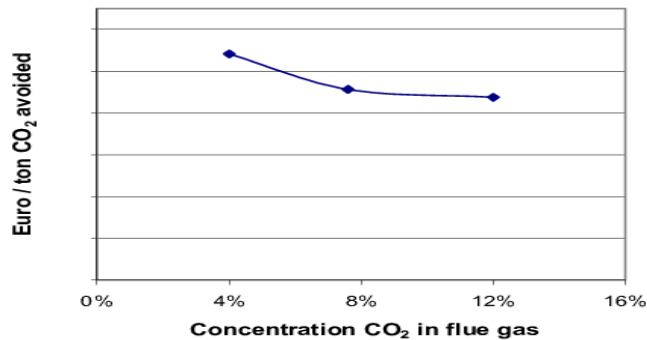
Στη δεύτερη κατηγορία έχουμε τις μεγάλες πηγές καυσαερίων που εκπέμπονται από τους κλιβάνους και τους αεριοστροβίλους ή τα απαέρια από λοιπές βοηθητικές μονάδες του διυλιστηρίου. Οι πηγές αυτές αποτελούν το 30-50% των εκπομπών CO₂ σε ένα διυλιστήριο. Η τρίτη κατηγορία αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό διάσπαρτων πηγών με χαμηλή συγκέντρωση CO₂ όπου το κόστος σύλληψης από αυτού του είδους πηγών είναι πολύ υψηλό [32].

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται και η διαδικασία διαχωρισμού του CO₂ από το ρεύμα αερίου.



Εικόνα 2.2 Σχηματική αποτύπωση της διάταξης της δέσμευσης CO₂ μετά την καύση
<http://www.zeroco2.no/introduction/AminesNyhetsgrafikk.jpg>

Προκειμένου να καθοριστούν ποιες πηγές του διυλιστηρίου είναι οι προτιμητέες για δέσμευση, πρέπει πρώτα να γίνουν κατανοητοί οι παράγοντες που επηρεάζουν το κόστος της δέσμευσης. Στην εικόνα 2.3 φαίνεται η συγκέντρωση του CO₂ να επηρεάζει αισθητά το συνολικό κόστος της δέσμευσης. Βλέπουμε ότι όταν η συγκέντρωση σε CO₂ στα καυσαέρια πέφτει από 12% σε 4%, τότε το κόστος της δέσμευσης του αυξάνεται κατά 25%.



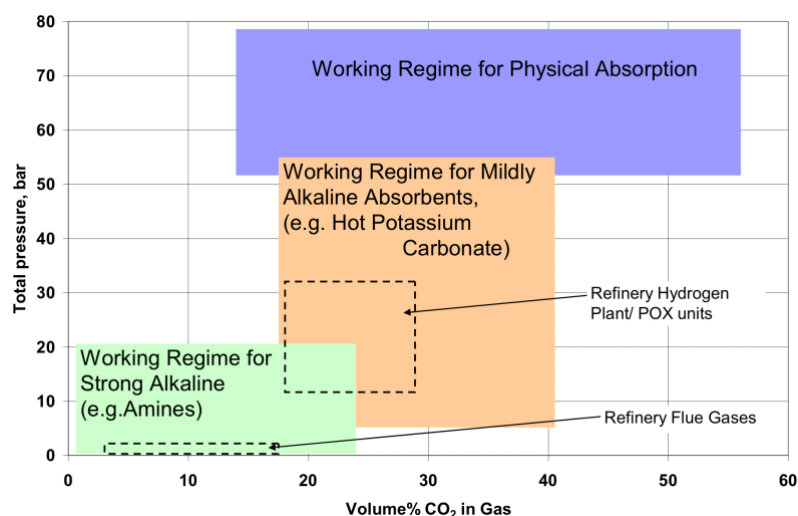
Εικόνα 2.3 Συγκέντρωση CO₂ συναρτήσει του κόστους συλλογής του [32]

Ουσιαστικά, υπάρχουν δύο τεχνολογικές προσεγγίσεις για τη δέσμευση του CO₂. Στην πρώτη, η τεχνολογία καύσης παραμένει ως έχει και στη συνέχεια αντιμετωπίζεται η πρόκληση των μεγάλων όγκων καυσαερίων με χαμηλές συγκεντρώσεις CO₂. Στη δεύτερη προσέγγιση, τροποποιείται η τεχνολογία καύσης με σκοπό τη δημιουργία ρευμάτων υψηλής συγκέντρωσης σε CO₂.

Οι τεχνολογίες συλλογής μετά την καύση που αναφέρονται παρακάτω αποτελούν λύσεις ‘end-of-riple’, δηλαδή εφαρμόζονται κατά το τελευταίο στάδιο μιας διεργασίας πριν το ρεύμα αερίων απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα. Επειδή οι πηγές εκπομπής ενός διυλιστηρίου είναι πολυάριθμες και διάσπαρτες, η συλλογή του CO₂ περιορίζεται στους μεγάλους λέβητες και κλιβάνους, στις μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης και στις μονάδες παραγωγής υδρογόνου. Η συλλογή του CO₂ μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους παρακάτω τρόπους [52]:

- **Συλλογή μετά την καύση μέσω χημικής απορρόφησης:** Στην τεχνολογία αυτή συνήθως χρησιμοποιείται μονοαιθανολαμίνη (MEA) ως χημικός διαλύτης για την παρακράτηση του CO₂ από το ρεύμα αερίων. Το ποσοστό δέσμευσης μπορεί να αγγίξει και το 98% ενώ η καθαρότητα του προϊόντος το 99%.
- **Συλλογή μετά την καύση μέσω μεμβράνης:** Η μεμβράνη μπορεί να διαχωρίσει το CO₂ ή να το προσροφήσει από το ρεύμα καυσαερίων. Υπολογίζεται ότι περίπου το 80% του CO₂ μπορεί να δεσμευτεί μέσω αυτής της τεχνολογίας.

Πιο συγκεκριμένα, στην εικόνα 2.4 παρουσιάζονται οι κατάλληλοι απορροφητές αναλόγως της συνολικής πίεσης και του ποσοστού CO₂ στο αέριο ρεύμα.

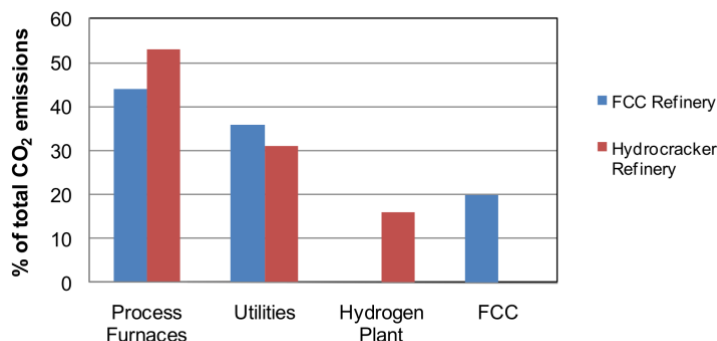


Εικόνα 2.4 Κατάλληλη τεχνολογία δέσμευσης για απορρόφηση CO₂ [53]

Με εξαίρεση τη δέσμευση CO₂ σε εγκαταστάσεις υδρογόνου, οι τεχνολογίες δέσμευσης στα διυλιστήρια περιορίζονται στη χημική απορρόφηση (με χρήση αμίνης ή θερμού ανθρακικού καλίου) λόγω της συγκριτικά χαμηλής μερικής πίεσης του CO₂ στα αέρια ρεύματα. Επομένως, η ευκολία σύλληψης του CO₂ είναι συνάρτηση της μερικής πίεσης του. Παράλληλα, αναλόγως το καύσιμο που καίγεται μεταβάλλεται και η μερική πίεση του CO₂ με συνέπεια να απαιτούνται πρόσθετες επενδύσεις για την αντιμετώπιση της μεγάλης ποικιλίας των καυσίμων. Οι διάφορες παραλλαγές των μεθόδων απορρόφησης με διαλύτη συναρτήσει της μερικής πίεσης του CO₂ αναφέρονται παρακάτω [53]:

- Φυσικές διεργασίες όπου το CO₂ πρέπει να έχει μερική πίεση τουλάχιστον 20bar άρα συνολική πίεση του αερίου ρεύματος περίπου 70bar και περιεκτικότητα σε CO₂ μεγαλύτερη από 30%.
- Διαλύματα ανθρακικού καλίου ή ορισμένες αμίνες που απαιτούν χαμηλότερη μερική πίεση του CO₂ (2bar) άρα συνολική πίεση περίπου 20bar και περιεκτικότητα σε CO₂ 20%.
- Σε ακόμη χαμηλότερες πιέσεις τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαλύτες όπως η μονοαιθανολαμίνη (MEA).

Αναλόγως των μονάδων που περιλαμβάνει ένα διυλιστήριο (FCC, Hydrocracker, Hydroskimming) και τις διεργασίες που εκτελεί το κάθε ένα παράγονται διαφορετικές ποσότητες CO₂. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται πιο αναλυτικά το ποσοστό συνεισφοράς της κάθε μονάδας.



Εικόνα 2.5 Ποσοστό των συνολικών εκπομπών CO₂ διάφορων διεργασιών σε ένα διυλιστήριο [53]

2.1 Θερμαντήρες διεργασιών (Process heaters)

Η καύση σε θερμαντήρες θέρμανσης ρευστών μπορεί να αποτελέσει μέχρι και το 60% των συνολικών εκπομπών CO₂ σε ένα διυλιστήριο. Οι δύο κυρίαρχες τεχνολογίες συλλογής CO₂ για χρήση σε αυτούς είναι η συλλογή μετά την καύση (Post-combustion capture) και η καύση οξυγόνου-καυσίμου (Oxy-fuel combustion). Οι Hurst and Walker (2005) χρησιμοποίησαν ως βάση για την μελέτη της τεχνολογίας συλλογής CO₂ μετά την καύση, τους θερμαντήρες διεργασιών (process heaters) και τους λέβητες (boilers) που διαθέτει το διυλιστήριο Grangemouth στη Σκωτία, το οποίο έχει δυναμικότητα διύλισης 196.000 bbl/d. Η γενική ιδέα που πρότειναν είναι τα απαέρια όλων των θερμαντήρων να διοχετεύονται σε μια κεντρική τοποθεσία όπου εκεί θα πραγματοποιείται ο διαχωρισμός και η συμπίεση του CO₂.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την υλοποίηση αυτής της ιδέας είναι η προσθήκη ανεμιστήρων που θα μεταφέρουν τα αέρια στην κεντρική μονάδα επεξεργασίας. Όμως, σε ένα μεγαλύτερο διυλιστήριο δυναμικότητας 400.000 bbl/d δεν εφαρμόζεται με ευκολία λόγω της έλλειψης χώρου για τοποθέτηση αγωγών μεγάλης διαμέτρου [63]. Στην θέση του οι Van Straelen et. al. (2010) πρότειναν τη συλλογή του CO₂ μόνο από τις μεγαλύτερες καμινάδες εκπομπής καυσαερίων [32]. Επομένως, γίνεται φανερό ότι οι λύσεις που θα δοθούν θα είναι ξεχωριστές για κάθε διυλιστήριο. Βασική προϋπόθεση πριν απορροφηθεί το CO₂ από τα καυσαέρια είναι η αφαίρεση των οξειδίων του αζώτου (NO_x) και οξειδίων του θείου (SO_x) προκειμένου να μειωθεί ο ρυθμός αποδόμησης του διαλύτη απορρόφησης. Η τεχνολογία αφαίρεσης των NO_x και SO_x από τα ρεύματα καυσαερίων είναι μια σχετικά ώριμη τεχνολογία που εφαρμόζεται σε διεργασίες καύσης για περιβαλλοντικούς λόγους. Το ποσοστό δέσμευσης σε ένα διυλιστήριο θα είναι περιορισμένο, καθώς εξαρτάται περισσότερο από την διάταξη του και τον αριθμό των σημειακών εκπομπών του, παρά από την αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας δέσμευσης. Σύμφωνα με τους Metz et. al. (2005), η συγκέντρωση των SO_x στα καυσαέρια πρέπει να μειωθεί στα περίπου 1-50ppm προκειμένου να εφαρμοστεί η τεχνολογία της συλλογής CO₂ μετά την καύση [19]. Οι πρόσθετοι ρύποι που εκπέμπονται κατά το κομμάτι της δέσμευσης του CO₂ λόγω των μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας και κοινών παροχών που απαιτούνται, όπως είναι ο ατμός, εκπέμπουν CO₂, το οποίο όμως συλλέγεται και αποθηκεύεται.

Ένας δεύτερος μηχανισμός συλλογής CO₂ από θερμαντήρες διεργασιών και λέβητες είναι αυτός της καύσης με οξυγόνο (oxy-fuel). Ο εξοπλισμός αυτός πρέπει να τροποποιηθεί για καύση με καθαρό οξυγόνο, το οποίο θα προέρχεται από μια κεντρική μονάδα. Το διυλιστήριο Grangemouth χρησιμοποιήθηκε για την έρευνα της ανάπτυξης του συστήματος oxy-fuel. Τα καυσαέρια που προέρχονται από τις εγκαταστάσεις καύσης θα υποβάλλονται σε επεξεργασία κατά την οποία το H₂O θα αφαιρείται και το CO₂ θα συμπιέζεται στα 30bar. Η συμπίεση του αέριου ρεύματος CO₂ θα λαμβάνει χώρα σε μια κεντρική μονάδα. Όπως και στην περίπτωση της συλλογής μετά την καύση, έτσι και στην καύση με οξυγόνο η κατανάλωση ενέργειας από την παραγωγή υδρογόνου προϋποθέτει τη χρήση επιπλέον ηλεκτρικής ενέργειας άρα και την εκπομπή επιπλέον CO₂. Επίσης, όπως συμβαίνει σε κάθε διυλιστήριο η εύρεση επαρκή χώρου για την διοχέτευση του O₂ και του CO₂ στις εγκαταστάσεις O₂ και σταθμούς συμπίεσης CO₂ αποτελεί μια πρόκληση. Προκειμένου να τροφοδοτηθούν οι θερμαντήρες και οι λέβητες που εκπέμπουν 2.000.000 tonnes/year με οξυγόνο, είναι απαραίτητη η τροποποίηση ή αντικατάσταση τους και η χρήση δύο μονάδων διαχωρισμού αέρα (Air Separation Unit, ASU) 3.700 tonnes/year. Τέλος, πριν την μεταφορά του CO₂ μπορεί να χρειαστεί η αφαίρεση των NO_x και SO_x [44].

2.2 Κοινές παροχές (Utilities)

Το διυλιστήριο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις κοινές παροχές όπως είναι ο ατμός, ο πεπιεσμένος αέρας και ο ηλεκτρισμός καθώς βρίσκουν χρήση σε πολλές από τις μονάδες διύλισης. Στο άμεσο μέλλον, η τεχνολογία συλλογής CO₂ μετά την καύση είναι πιο πιθανό να χρησιμοποιηθεί για ένα ήδη υπάρχον διυλιστήριο καθώς έχει υιοθετηθεί και από άλλους βιομηχανικούς κλάδους όπως είναι αυτός της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Μακροπρόθεσμα όμως τεχνολογίες όπως είναι η καύση με οξυγόνο μπορούν να προσφέρουν περισσότερες δυνατότητες συλλογής CO₂ για νέες κατασκευές. Σε κάθε περίπτωση, οι μονάδες αυτές είναι αρκετά μεγάλες και εκπέμπουν CO₂, το οποίο βρίσκεται στα καυσαέρια σε ποσοστό 4-15% v/v. Συνήθως, πρόκειται για μια από τις μεγαλύτερες σημειακές πηγές στο διυλιστήριο.

Μια άλλη τεχνολογία που προσφέρει μείωση των εκπομπών, αυτήν τη φορά μέσω αύξησης της συνολικής απόδοσης, είναι η συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού (Combined heat and power, CHP) [44].

2.3 Μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης (Fluid catalytic cracker unit)

Η μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης δεν υπάρχει σε όλα τα διυλιστήρια αλλά σε αυτά που υπάρχει μπορεί να αποτελέσει μέχρι και το 50% των συνολικών εκπομπών CO₂ [61]. Αναλόγως τη διεργασία, η συγκέντρωση CO₂ στα καυσαέρια κυμαίνεται μεταξύ 10-20% [62]. Για την συλλογή του CO₂ έχουν προταθεί δύο τρόποι. Ο πρώτος και πιο ώριμος τρόπος συλλογής CO₂ είναι η συλλογή του μετά την καύση, ενώ ο άλλος που βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο είναι η διεργασία αναγέννησης με καύση οξυγόνου (oxy-firing of the regeneration process). Σύμφωνα με τους de Mello et. al. το κεφαλαιουχικό κόστος της διεργασίας oxy-firing είναι υψηλό αλλά το λειτουργικό κόστος της είναι χαμηλό κάνοντας την μια ελκυστική πρόταση καταπολέμησης του CO₂ [62].

2.4 Μονάδα παραγωγής υδρογόνου (hydrogen production unit)

Η μονάδα παραγωγής υδρογόνου συμβάλλει ολοένα και περισσότερο στο επίπεδο των εκπομπών CO₂ ενός σύγχρονου διυλιστηρίου, καθώς οι αλλαγές στις προδιαγραφές των καυσίμων απαιτούν αυξημένα επίπεδα υδρογονοθεραπείας (hydrotreating).

Παράλληλα, το υδρογόνο παίζει σημαντικό ρόλο στην απανθρακοποίηση των βιομηχανικών διεργασιών στο μέλλον καθώς δεν εκπέμπει CO₂ και εκλύει σχεδόν μηδενικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους. Οι χρήσεις του είναι πολλές και περιλαμβάνουν την παραγωγή λιπασμάτων, χημικών ουσιών και ως πηγή ενέργειας για το μέλλον. Όμως, στις μέρες μας η κύρια πηγή παραγωγής H₂ προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα εκπέμποντας έτσι ολοένα και περισσότερο CO₂ σε ένα διυλιστήριο. Πιο συγκεκριμένα, μεταξύ 5 και 20% των εκπομπών CO₂ σε ένα διυλιστήριο συνδέονται με την παραγωγή υδρογόνου. Το υδρογόνο αποτελεί υποπροϊόν της καταλυτικής αναμόρφωσης και των διαδικασιών της καταλυτικής πυρόλυσης (FCC). Όμως, λόγω των αλλαγών στις προδιαγραφές των καυσίμων η ανάγκη για υδρογόνο έχει αυξηθεί. Για να καλυφθούν οι αυξημένες ανάγκες, το υδρογόνο παράγεται και μέσω της αναμόρφωσης του μεθανίου ή μέσω της αεριοποίησης των βαριών υπολειμμάτων. Το υδρογόνο αυτό πρέπει να διαχωριστεί από τα άλλα συστατικά των καυσαερίων. Οι μονάδες αεριοποίησης που παράγουν υδρογόνο λειτουργούν σε υψηλές πιέσεις μεταξύ 50 και 70 bar, συνθήκες που είναι κατάλληλες για διαλύτες φυσικής απορρόφησης καθώς απαιτούν λιγότερη ενέργεια και υπό αυτές τις συνθήκες παράγουν ξηρό CO₂. Ο διαχωρισμός του H₂ γίνεται μέσω μονάδας ρόφησης με εναλλαγή πίεσης (PSA) παράγοντας έτσι H₂ πολύ υψηλής καθαρότητας. Στα συστήματα αυτά με χημική απορρόφηση, περίπου το 60% των συνολικών εκπομπών CO₂ δεσμεύονται σε ρεύματα υψηλής καθαρότητας (99% CO₂) ενώ το υπόλοιπο καταλήγει σε ένα ρεύμα καυσαερίων πλούσιο σε άζωτο [44]. Η διεργασία PSA προσφέρει δύο πλεονεκτήματα έναντι της χημικής απορρόφησης με αμίνες:

1. Παράγεται υδρογόνο υψηλής καθαρότητας (99,9+%)
2. Η συνολική ενεργειακή απόδοση της διαδικασίας παραγωγής υδρογόνου είναι υψηλότερη

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται και πιο συνοπτικά οι παραπάνω πηγές εκπομπής CO₂ σε ένα διυλιστήριο.

| Πηγή εκπομπής CO ₂ | Περιγραφή | Συνολικό ποσοστό εκπομπών στο διυλιστήριο | Συγκέντρωση CO ₂ στο αέριο ρεύμα |
|---|---|---|---|
| Θερμαντήρες θέρμανσης ρευστών (Process heaters) | Παράγεται θερμότητα απαραίτητη για το διαχωρισμό της ρευστής τροφοδοσίας, της αναμόρφωσης και της πυρόλυσης | 30-60% | 8-10% |
| Κοινές παροχές (Utilities) | Παραγωγή ηλεκτρισμού και ατμού | 20-50% | 4% (Από τη μονάδα CHP) |
| Μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης (Fluid catalytic cracker unit) | Διεργασία αναβάθμισης μιας τροφοδοσίας χαμηλής περιεκτικότητας σε H ₂ σε πιο αξιοποιήσιμα προϊόντα | 20-50% | 10-20% |
| Παραγωγή υδρογόνου (hydrogen manufacturing) | Το H ₂ είναι απαραίτητο για πολλές διεργασίες σε ένα διυλιστήριο | 5-20% | 20-99% |

Πίνακας 2.1 Επισκόπηση των διεργασιών με τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην εκπομπή CO₂ για ένα διυλιστήριο [44]

2.5 Κατανάλωση ενέργειας και κόστος δέσμευσης CO₂

Οι χαμηλής πίεσης διεργασίες δέσμευσης του CO₂ απαιτούν μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας, κυρίως για το στάδιο της αναγέννησης του διαλύτη, το οποίο αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής ενέργειας για τη δέσμευση. Προκειμένου να μειωθεί η συνολική κατανάλωση ενέργειας υπάρχει η δυνατότητα χρήσης πηγών θερμότητας χαμηλής αξίας όπως από θερμικά απόβλητα (waste heat). Όμως, σε διυλιστήρια που έχουν ήδη υψηλή ενεργειακή απόδοση, οι εν λόγω θερμικές απώλειες μπορεί να μην είναι διαθέσιμες και η πλειονότητα της πρόσθετης ενέργειας να πρέπει να παρέχεται από επιπλέον καύσιμο εκπέμποντας έτσι περισσότερο CO₂. Η απαιτούμενη ενέργεια για τη συλλογή του εκπεμπόμενου CO₂ αποτελεί το 20-30% της συνολικής ενέργειας που καταναλώνεται σε ένα διυλιστήριο. Αυτό συνεπάγεται την εκπομπή επιπλέον CO₂. Υποθέτοντας ότι η απαιτούμενη ενέργεια δέσμευσης είναι 3,5GJ/t δεσμευμένου CO₂ και η ενέργεια για τη συμπίεση σε συνθήκες αγωγού 0,7GJ/t, τότε για να δεσμευτεί και να συμπιεστεί ένας τόνος CO₂ απαιτούνται 4,2GJ πρόσθετης κατανάλωσης ενέργειας. Το ποσό αυτό αναλογεί σε 0,273 t CO₂/t CO₂ που δεσμεύεται κάνοντας την υπόθεση ότι ένας τυπικός συντελεστής εκπομπών για ένα διυλιστήριο είναι 0,065 t CO₂/GJ. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του παραπάνω

παραδείγματος, η συλλογή 100 t CO₂ καταναλώνει ενέργεια που αντιστοιχεί σε επιπλέον 27,3 t CO₂, η οποία ποσότητα πρέπει να δεσμευτεί. Για τη δέσμευση του ποσού δημιουργούνται επιπλέον 7,5 t CO₂ και ούτω καθεξής. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

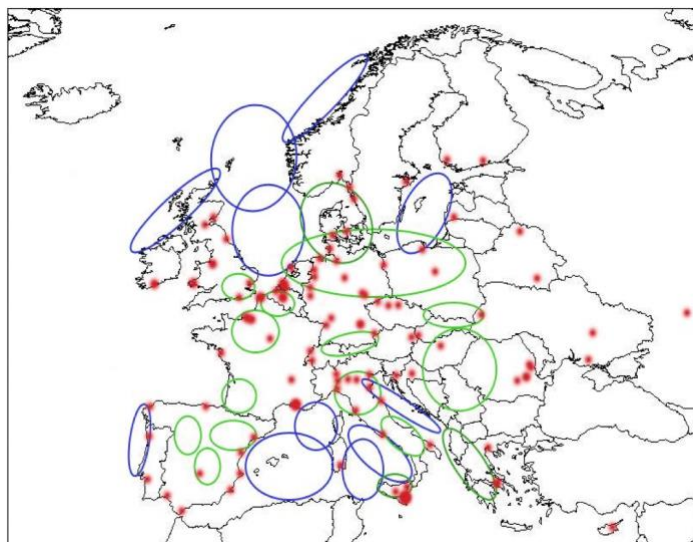
| CO ₂ που πρέπει να δεσμευτεί (t) | Επιπλέον CO ₂ που παράγεται κατά τη δέσμευση του | Συνολικό CO ₂ που πρέπει να δεσμευτεί (t) |
|---|---|--|
| 100 t | 27,3 t | 127,3 |
| 27,3 t | 7,5 t | ≈ 135 |
| 7,5 t | 2 t | 137 |

Πίνακας 2.2 Συνολική ποσότητα CO₂ που εκπέμπεται για τη συλλογή 100 τόνων CO₂ [53]

Οπότε για κάθε 100 t CO₂ που αρχικά θέλουμε να δεσμεύσουμε, στην πραγματικότητα πρέπει να δεσμευτούν 137 t CO₂, δηλαδή σχεδόν 40% περισσότερο από το αρχικό ποσό. Επομένως, η μονάδα που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να είναι ικανή να δεσμεύσει 40% περισσότερο CO₂. Το ποσοστό αυτό μπορεί να μειωθεί μέσω βελτίωσης της τεχνολογίας δέσμευσης [53].

2.6 Πιθανές θέσεις γεωλογικής αποθήκευσης συναρτήσει της απόστασης από το διυλιστήριο

Τα διυλιστήρια και οι πιθανές θέσεις αποθήκευσης απεικονίζονται στην εικόνα 2.5. Οι κόκκινες κουκκίδες υποδεικνύουν τα διυλιστήρια ενώ με πράσινο και μπλε χρώμα οι δυνητικοί χώροι αποθήκευσης στη ξηρά (onshore) και θάλασσα (offshore) αντίστοιχα. Οι περιοχές ιζηματογενών λεκανών που απεικονίζονται είναι αρκετά γνωστές αλλά δεν έχουν χαρακτηριστεί με λεπτομέρεια. Οι υποψήφιοι χώροι αποθήκευσης στην Ε.Ε. βρίσκονται σε απόσταση μέχρι 500 χιλιόμετρα από τα διυλιστήρια όπου για αποστάσεις αυτού του εύρους έχει αναπτυχθεί εμπειρία στη μεταφορά CO₂ από τις Η.Π.Α στα έργα EOR. [53].



Εικόνα 2.6 Διυλιστήρια και πιθανές θέσεις αποθήκευσης CO₂ στην Ε.Ε [53]

2.7 Επιπλέον εξοπλισμός για την υλοποίηση της δέσμευσης του CO₂

Ο απαραίτητος εξοπλισμός για τη δυνατότητα ενός διυλιστηρίου να συλλέγει το CO₂ από τα καυσάερια δεν αφορά μόνο τον εξοπλισμό δέσμευσης αλλά και πρόσθετα συστήματα προκειμένου να καλυφθούν οι ενεργειακές και μηχανολογικές απαιτήσεις της διεργασίας αυτής. Σύμφωνα με λεπτομερή μελέτη ενός διυλιστηρίου, έγινε η υπόθεση να συγκεντρώνονται τα καυσάερια σε τέσσερις μεγάλους απορροφητές που λειτουργούν με αμίνες. Το μέγεθος των απαιτούμενων εγκαταστάσεων και εξοπλισμού παρουσιάζεται παρακάτω:

- 2 χιλιόμετρα αγωγών με εμβαδόν διατομής έως 9 m²
- Ανεμιστήρες 10MW και 15MW που θα διοχετεύουν τα καυσάερια στον πύργο έκπλυσης απαερίων
- 4 απορροφητές αμίνης διαμέτρου 10,3 m
- 1 αναγεννητής διαμέτρου 10,4 m

Όμως, οι εγκαταστάσεις και η διαμόρφωση δεν είναι η ίδια για όλα τα διυλιστήρια οπότε το απαιτούμενο μήκος των αγωγών θα διαφέρει σε μεγάλο βαθμό από διυλιστήριο σε διυλιστήριο [\[53\]](#).

Κεφάλαιο 3: Αποθήκευση CO₂

3.1 Χώροι αποθήκευσης CO₂

Η αποθήκευση του CO₂ αποτελεί το τρίτο στάδιο της αλυσιδωτής διαδικασίας CCS και είναι υψίστης σημασίας. Η προτεινόμενη θέση αποθήκευσης πρέπει να πληροί τα ακόλουθα βασικά κριτήρια: [\[41\]](#)

- **Αποθηκευτική ικανότητα (Storage capacity):** Η ικανότητα αποθήκευσης του προβλεπόμενου όγκου CO₂ στον κενό χώρο των πόρων του σχηματισμού.
- **Εισπиеσιμότητα (Injectivity):** Η δυνατότητα εισπиеσης του CO₂ που εγχέεται στο σχηματισμό αποθήκευσης με τον προβλεπόμενο ρυθμό.
- **Συγκράτηση (Containment):** Η διασφάλιση ότι το CO₂ δεν θα διαρρεύσει από τη θέση αποθήκευσης.

Τα κριτήρια αυτά παρουσιάζονται συνήθως σε χώρους αποθήκευσης (π.χ. ταμιευτήρες πετρελαίου ή φυσικού αερίου και βαθείς υδροφόροι ορίζοντες) που βρίσκονται σε ιζηματογενείς λεκάνες, καθώς γενικότερα μόνο οι ψαμμίτες και τα ανθρακικά πετρώματα έχουν το απαραίτητο πορώδες για να παρέχουν ικανή αποθηκευτική ικανότητα και απαραίτητη διαπερατότητα για την εισπиеση. Οι χαμηλής διαπερατότητας σχιστόλιθοι και εβαπορίτες, γνωστοί και ως αδιαπέρατα πετρώματα ή caprocks στην πετρελαϊκή βιομηχανία, παρέχουν ένα φυσικό εμπόδιο στο CO₂ προκειμένου να μην μεταναστεύσει ή διαρρεύσει. Άλλος ένας τρόπος αποθήκευσης είναι στους γαιάνθρακες, λόγω των ιδιοτήτων προσρόφησης τους. Τα πετρώματα που δεν τηρούν τα τρία παραπάνω κριτήρια είναι τα κρυσταλλικά, μεταμορφωμένα και ηφαιστειακά (π.χ. γρανίτες) με αποτέλεσμα να μην αποτελούν κατάλληλες τοποθεσίες για υπόγεια αποθήκευση CO₂ [\[46\]](#).

Η γενική ιδέα της υπόγειας αποθήκευσης του CO₂ βασίζεται στη διατήρηση του σε αυξημένη πίεση και πιο συγκεκριμένα σε υπερκρίσιμη κατάσταση. Υπό αυτές τις συνθήκες το CO₂ έχει πυκνότητα 500 έως 800 kg/m³ αναλόγως τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που επικρατούν σε σύγκριση με περίπου 2 kg/m³ σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι συνθήκες αυτές επιτρέπουν την αποθήκευση 250 με 400 φορές περισσότερου CO₂ για ένα δεδομένο όγκο [\[53\]](#). Οι καταλληλότερες τοποθεσίες για την αποθήκευση του είναι γεωλογικοί σχηματισμοί όπως εξαντλημένοι ταμιευτήρες πετρελαίου ή φυσικού αερίου, υπόγειοι υδροφόροι ορίζοντες μεγάλου βάθους με ακατάλληλο αλμυρό νερό, βαθιά μη εξορύσιμα στρώματα γαιάνθρακα, βάθη των ωκεανών και εγκαταλελειμμένα ανθρακωρυχεία. Όσον αφορά τους γεωλογικούς σχηματισμούς, στον παρακάτω πίνακα αναγράφεται η εκτιμώμενη χωρητικότητα τους στην Ευρώπη τόσο για την ξηρά όσο και για παράκτια και γίνεται φανερό ότι οι υδροφόροι ορίζοντες παρέχουν την μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα.

| Τοποθεσία αποθήκευσης | Στεριά (Gt CO ₂) | Παράκτια (Gt CO ₂) |
|----------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Υδροφορείς | 57 | 716 |
| Ταμιευτήρες πετρελαίου | 0,2 | 5,9 |
| Ταμιευτήρες φυσικού αερίου | 12,5 | 14,4 |

Πίνακας 3.1 Εκτιμώμενη χωρητικότητα CO₂ ορισμένων σχηματισμών στην Ευρώπη [\[40\]](#)

Επί του παρόντος, υπάρχουν λίγες τοποθεσίες που χρησιμοποιούνται ειδικά για μακροπρόθεσμη αποθήκευση CO₂. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τοποθεσίες αποθήκευσης που είναι είτε ολοκληρωμένες και βρίσκονται σε λειτουργία είτε σε εξέλιξη είτε προγραμματισμένες για κατασκευή.

| Όνομα προγράμματος | Χώρα | Έναρξη προγράμματος | Ρυθμός εισπύσεως (t CO ₂ /d) | Εκτιμώμενη αποθηκευτική χωρητικότητα (t CO ₂) | Τύπος αποθήκευσης |
|--------------------|-----------|---------------------|---|---|----------------------------------|
| Weyburn | Καναδάς | 2000+ | 1500 | 20.000.000 | EOR |
| In Salah | Αλγερία | 2004+ | 2000 | 17.000.000 | Πεδίο φυσικού αερίου |
| Sleipner | Νορβηγία | 1996+ | 3000 | 20.000.000 | Αλατούχος σχηματισμός |
| K12B | Ολλανδία | 2004+ | 100 | 8.000.000 | EGR |
| Frio Brine | Η.Π.Α | 2005-2006 | 150 | 3000 | Αλατούχος σχηματισμός |
| Fenn Big Valley | Καναδάς | 1998 | 50 | 200 | ECBM |
| Qinshui Basin | Κίνα | 2003 | 30 | 150 | ECBM |
| Nagaoka | Ιαπωνία | 2004-2005 | 20 | 10.400 | ECBM |
| Recopol | Πολωνία | 2003+ | 1 | 10 | ECBM |
| Gorgon | Αυστραλία | 2009 | 10.000 | 129.000.000 | Αλατούχος σχηματισμός |
| Snohvit | Νορβηγία | 2008 | 2.000 | Άγνωστο | Αλατούχος σχηματισμός |
| Rousse | Γαλλία | 2009 | 200 | 150.000 | Εξαντλημένο πεδίο φυσικού αερίου |

Πίνακας 3.2 Πρότζεκτ αποθήκευσης CO₂ σε παγκόσμια κλίμακα [40]

3.1.1 Υδροφόροι ορίζοντες (Aquifers)

Οι υδροφόροι ορίζοντες αποτελούνται από στρώματα πορωδών πετρωμάτων όπως ψαμμίτες, περιέχουν συνήθως υφάλμυρο νερό και αναλόγως την διαπερατότητα τους μπορούν να επιτρέπουν τη ροή υγρών ή αερίων. Η εισπύση του CO₂ πραγματοποιείται μέσω γεώτρησης και το CO₂ διαλύεται μερικώς στο αλμυρό νερό. Σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μπορεί να παρατηρηθούν αντιδράσεις με τα περιβάλλοντα πετρώματα. Στην περίπτωση που το πέτρωμα είναι πυριτικό άλας, τότε μπορεί να υπάρξει μεγαλύτερη και μόνιμη κατακράτηση CO₂ καθώς ένα μέρος του αερίου θα μπορούσε να αντιδράσει με το πυριτικό άλας δημιουργώντας έτσι στερεό ανθρακικό άλας. Προκειμένου να θεωρηθεί ένας υδροφόρος ορίζοντας κατάλληλος για αποθήκευση πρέπει το νερό που περιέχει να είναι ακατάλληλο για χρήση σε γεωργικές εργασίες και να μην είναι πόσιμο [40]. Έχει εκτιμηθεί ότι οι βαθείς υδροφόροι ορίζοντες στις Η.Π.Α. μπορούν ενδεχομένως να αποθηκεύσουν μέχρι και 500 δισεκατομμύρια τόνους CO₂ (US DOE 2004). Ενώ η αποθηκευτική τους ικανότητα υπολογίζεται να είναι τεράστια, τα γεωλογικά τους χαρακτηριστικά δεν είναι γνωστά με μεγάλη λεπτομέρεια, όπως για παράδειγμα είναι των ταμιευτήρων πετρελαίου, με συνέπεια να απαιτείται επιπλέον κόστος

για τον καθορισμό της αποθηκευτικής τους ικανότητας και των γεωλογικών τους παραμέτρων. Το νερό που είναι παγιδευμένο στους αλατούχους υδροφόρους ορίζοντες και που μπορεί να είναι ποικίλης αλατότητας μπορεί να βρίσκει χρήση στην παραγωγή γεωθερμικής ενέργειας χαμηλής ενθαλπίας. Οι πιθανές γεωθερμικές τοποθεσίες μπορεί να μην είναι ιδανικές για την αποθήκευση CO₂, δεδομένου ότι η χρήση της γεωθερμικής ενέργειας προβλέπεται να αυξηθεί. Παρόλο που έχει προταθεί ο συνδυασμός της χρήσης γεωθερμικής ενέργειας και αποθήκευσης CO₂, οι περιοχές που θεωρούνται ότι έχουν καλή προοπτική για χρήση της γεωθερμικής ενέργειας δεν θεωρούνται κατάλληλες και για αποθήκευση καθώς είναι συχνό φαινόμενο η παρουσία ρωγματώσεων και η απότομη άνοδος της θερμοκρασίας συναρτήσει του βάθους. Ένα παράδειγμα αποθήκευσης CO₂ σε αλατούχο υδροφόρο αποτελεί το έργο Sleipner στη Βόρεια Θάλασσα. Κάθε χρόνο, συλλέγεται περίπου 1MtCO₂ και εγχέεται υπόγεια. Η λειτουργία του ξεκίνησε το 1996 και συνολικά 20MtCO₂ προβλέπεται να αποθηκευτούν κατά τη διάρκεια του έργου [19]. Στο πλαίσιο ενός διεθνούς προγράμματος παρακολούθησης που ανέλαβαν BP, Statoil, E.E., IEA Greenhouse Gas R&D Programme και η νορβηγική κυβέρνηση, διεξάχθηκαν δοκιμές που συμπεριλάμβαναν τρισδιάστατες σεισμικές έρευνες της περιοχής. Στα αποτελέσματα της έρευνας δεν εντοπίστηκε διαφυγή του CO₂ [53].

3.1.2 Εξαντλημένοι ταμιευτήρες πετρελαίου και φυσικού αερίου

Οι εξαντλημένοι ταμιευτήρες πετρελαίου και φυσικού αερίου αποτελούν ιδανικές υποψήφιες αποθήκες CO₂ για τους λόγους που παραθέτονται παρακάτω:

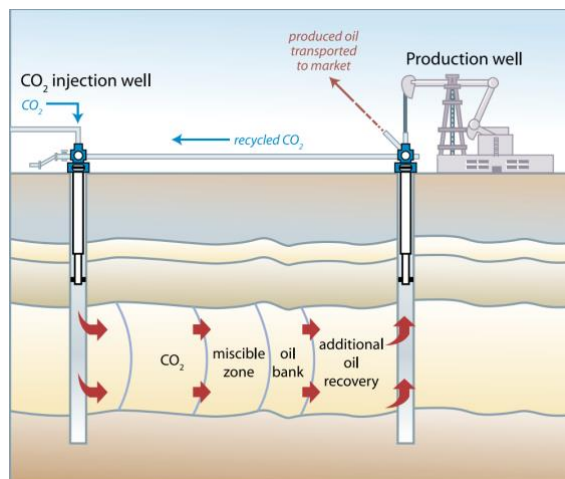
- Η στεγανότητα και η ασφάλεια των σχηματισμών αυτών έχει ήδη επιβεβαιωθεί καθώς σε ορισμένες περιπτώσεις και για εκατομμύρια χρόνια οι υδρογονάνθρακες δεν έχουν διαφύγει από το σχηματισμό
- Η γεωλογική δομή και τα φυσικά χαρακτηριστικά των περισσότερων κοιτασμάτων πετρελαίου και φυσικού αερίου έχουν μελετηθεί διεξοδικά
- Έχουν αναπτυχθεί υπολογιστικά μοντέλα πρόβλεψης της μετανάστευσης και της παγίδευσης των υδρογονανθράκων
- Ορισμένες υποδομές και εξοπλισμός εκμετάλλευσης των ταμιευτήρων μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν και για την αποθήκευση του CO₂ στο υπέδαφος [19]

Η αποθήκευση CO₂ σε μερικώς εξαντλημένους ταμιευτήρες πετρελαίου ή φυσικού αερίου αποτελεί μια οικονομικά ελκυστική επιλογή καθώς αυξάνει τον συντελεστή αποληψιμότητας του εναπομείναντα όγκου αποθεμάτων. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται επαυξημένη ανάκτηση πετρελαίου (EOR) και αυξάνει τα αποθέματα και την οικονομική βιωσιμότητα του ταμιευτήρα. Λειτουργεί αυξάνοντας την πίεση του ταμιευτήρα και μειώνοντας το ιξώδες του πετρελαίου κατά την απορρόφηση του CO₂ από αυτό. Προτιμώνται ταμιευτήρες πετρελαίου και όχι φυσικού αερίου καθώς το ποσοστό εξάντλησης των αποθεμάτων πετρελαίου είναι πολύ μικρότερο από αυτό του φυσικού αερίου [40]. Η τεχνολογία EOR επιτυγχάνει μερική αποθήκευση του CO₂, καθώς 40 έως 60% του διοχετευμένου CO₂ αναδύεται στην επιφάνεια μαζί με το αργό πετρέλαιο. Στη συνέχεια, διαχωρίζεται υπό υψηλή πίεση και ανακυκλώνεται [53].

Στην περίπτωση μη ύπαρξης υδρογονανθράκων το CO₂ γεμίζει τις θέσεις που προηγουμένως καταλάμβανε το πετρέλαιο και φυσικό αέριο που βρισκόταν αποθηκευμένο για πολλά χρόνια χάρη στο αδιαπέρατο πέτρωμα-κάλυμμα κάνοντας το μια ασφαλή επιλογή για αποθήκευση.

Επαυξημένη απόληψη πετρελαίου (Enhanced Oil Recovery)

Η ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου με έγχυση CO₂ στο σχηματισμό είναι μια αποδεδειγμένη μέθοδος που μπορεί να αποφέρει οικονομικό όφελος από την περαιτέρω αύξηση της παραγωγής πετρελαίου. Παράλληλα, μέρος της ποσότητας CO₂ αποθηκεύεται μόνιμα στον ταμιευτήρα. Συγκεκριμένα, από το πετρέλαιο που βρίσκεται αρχικά στον ταμιευτήρα, συνήθως το 5-40% ανακτάται μέσω της πρωτογενούς παραγωγής χρησιμοποιώντας ως κινητήρια δύναμη την πίεση του κοιτάσματος. Στόχος είναι η εκμετάλλευση να διαρκέσει όσο το δυνατόν περισσότερο καθώς η εκμετάλλευση του κοιτάσματος με αυτόν τον τρόπο είναι η πιο οικονομική επιλογή. Ένα επιπλέον 10-20% ανακτάται κατά τη δευτερογενή παραγωγή εφαρμόζοντας μηχανισμούς όπως η εισπίεση νερού (water flooding). Τέλος, ένα 7-23% ανακτάται μέσω της τριτογενούς παραγωγής και με διεργασίες όπως η έγχυση CO₂. Στην εικόνα 3.1 φαίνεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής της εισπίεσης CO₂ [19].



Εικόνα 3.1 Εισπίεση CO₂ με σκοπό την επαυξημένη ανάκτηση πετρελαίου (EOR) [19]

Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την απόληψη πετρελαίου περιλαμβάνουν θερμικές μεθόδους όπως η εισπίεση θερμού ρευστού όπως ατμός ή νερό (steam or hot water injection), διέγερση με ατμό (steam stimulation), επί τόπου καύση (in situ combustion), χημικές μεθόδους όπως η εισπίεση καυστικών διαλυμάτων ή πολυμερών και τέλος μεθόδους εκτόπισης μέσω εισπίεσης αερίου υπό συνθήκες ανάμειξης όπως είναι η εισπίεση CO₂ και η εισπίεση αδρανούς αερίου. Η εισπίεση CO₂ έχει ως αρχή λειτουργίας την ικανότητα του να αναμειγνύεται εύκολα με το πετρέλαιο. Το CO₂ παρουσιάζει μεγαλύτερη αναμειξιμότητα σε ελαφρύτερα πετρώματα (π.χ. με τιμή υψηλότερη των 25 API). Η διάλυση του στο αργό πετρέλαιο συνεπάγεται την μείωση του ιξώδους και την αύξηση του όγκου του. Ο όγκος του αργού πετρελαίου μπορεί να αυξηθεί από 10 έως και 60% ενώ η μείωση του ιξώδους του αποτελεί τον κύριο μηχανισμό λειτουργίας της μεθόδου EOR [13,14].

Δεν είναι όλοι οι ταμιευτήρες πετρελαίου κατάλληλοι για επαυξημένη απόληψη πετρελαίου μέσω εισπίεσης CO₂ σε αυτόν. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα κριτήρια για τον εντοπισμό του κατάλληλου ταμιευτήρα για εφαρμογή της επαυξημένης απόληψης πετρελαίου

| Παράμετροι ταμιευτήρα | Αναμίξιμο CO ₂ -EOR |
|---|--|
| Μέγεθος (Εναπομένον πετρέλαιο στον ταμιευτήρα ROIP σε MMstb ή MtCO ₂) | ≥ 1 (όποια από τις δύο προϋποθέσεις ικανοποιηθεί πρώτη) |
| Βάθος (ft/m) | >1500 (>450) |
| Θερμοκρασία (°F/°C) | 82 έως 250 (28 έως 121) |
| Πίεση | > ελάχιστη απαιτούμενη πίεση αναμιξιμότητας, MMP και < πίεση θραύσης, P _f |
| Πορώδες (%) | ≥ 3 |
| Διαπερατότητα (mD) | ≥ 5 |
| Πυκνότητα API πετρελαίου | 27 έως 45 |
| Ιξώδες πετρελαίου (cP) | ≤ 6 |
| Υπολειμματικό κλάσμα πετρελαίου στον ταμιευτήρα | ≥ 0.30 |

Πίνακας 3.3 Χαρακτηριστικά κατάλληλων ταμιευτήρων πετρελαίου για ανάμιξη CO₂-EOR [41]

Επαυξημένη απόληψη φυσικού αερίου (Enhanced Gas Recovery)

Οι ταμιευτήρες φυσικού αερίου επωφελούνται από πολλά από τα χαρακτηριστικά που κάνουν τους ταμιευτήρες πετρελαίου τόσο ελκυστικούς ως αποθήκες CO₂ όπως είναι η αποδεδειγμένη παρουσία πετρώματος-κάλυμμα και τα γεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής. Αν και κατά την εκμετάλλευση ταμιευτήρα φυσικού αερίου μέχρι και το 95% του αρχικού αερίου (OGIP) μπορεί να ανακτηθεί, η παραγωγή μπορεί να αυξηθεί μέσω εισπίεσης CO₂ στο σχηματισμό. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης του ταμιευτήρα. Όμως, μέχρι στιγμής έχει εφαρμοστεί μόνο σε πιλοτική κλίμακα (Πρότζεκτ Gaz de France K12B, Ολλανδία) [19]. Επίσης, όταν το CO₂ αναμειγνύεται με το φυσικό αέριο προκαλείται αραίωση του με αποτέλεσμα μετά από ένα σημείο το κόστος διαχωρισμού του CO₂ από το φυσικό αέριο να είναι απαγορευτικό [53].

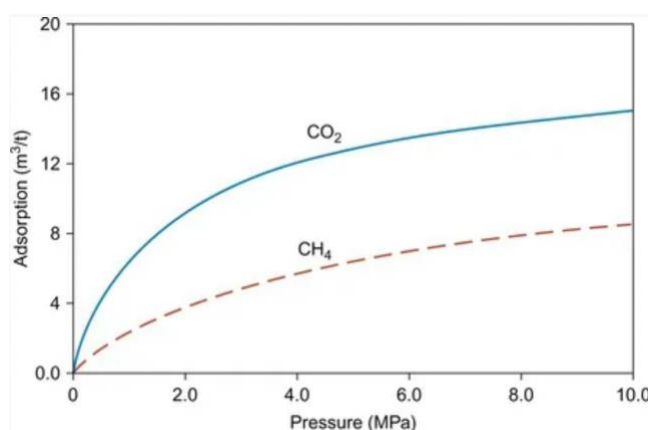
3.1.3 Μη εκμεταλλεύσιμα στρώματα γαιάνθρακα

Τα στρώματα γαιάνθρακα παρουσιάζουν ρωγματώσεις (cleats) γεγονός που τους καθιστά περατούς σχηματισμούς. Ανάμεσα στις ρωγματώσεις αυτές, ο γαιάνθρακας αποτελείται από ένα σύνολο πολλών μικροπόρων όπου τα μόρια αερίων που εισέρχονται μέσω των ρωγματώσεων προσροφώνται σε αυτόν. Η προσρόφηση πολλών διαφορετικών αερίων είναι φυσική ιδιότητα των γαιανθράκων και πιο συγκεκριμένα, η προσρόφηση μεθανίου μπορεί να φτάσει τα 25m³ ανά τόνο γαιάνθρακα (m³ σε συνθήκες 1atm και 0°C). Η ογκομετρική αναλογία του προσροφόμενου CO₂:CH₄ εξαρτάται από το είδος του γαιάνθρακα. Για παράδειγμα, στους ανθρακίτες η αναλογία είναι περίπου στο ένα ενώ στους λιγνίτες, που είναι νεότεροι γαιάνθρακες, η αναλογία μπορεί να είναι μεγαλύτερη ή ίση του 10. Συγκεκριμένα για το CO₂, καθώς αυτό εισπνέζεται στο σχηματισμό, κινείται ανάμεσα στις ρωγματώσεις, διαχέεται στη μήτρα του γαιάνθρακα και προσροφάται πάνω στην επιφάνεια των μικροπόρων. Ως αποτέλεσμα, αέρια που ήδη υπάρχουν στον γαιάνθρακα όπως το CH₄ απελευθερώνονται και αντικαθίστανται από άλλα με μεγαλύτερη συνάφεια προς το πέτρωμα όπως είναι το CO₂.

Κατά το στάδιο επιλογής αποθηκευτικού χώρου, η διαπερατότητα του κοιτάσματος είναι ένας από τους καθοριστικούς παράγοντες. Γενικότερα, η διαπερατότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη του βάθους καθώς όσο αυξάνεται το βάθος ασκείται όλο και μεγαλύτερη πίεση στις ρωγματώσεις με αποτέλεσμα να συμπιέζονται. Για το λόγο αυτό, τα περισσότερα έργα παραγωγής μεθανίου σε παγκόσμιο επίπεδο εκτελούνται σε βάθη μικρότερα των 1000 μέτρων. Σημαντικό ρόλο στο χρόνο που θα παραμείνει αποθηκευμένο το CO₂ στο σχηματισμό παίζει το αν ο γαιάνθρακας έχει υποστεί εκμετάλλευση ή όχι. Στην περίπτωση που ο γαιάνθρακας δεν έχει εξορυχθεί ή παρουσιάσει πτώση πίεσης τότε το CO₂ είναι πιθανό να παραμείνει σε αυτόν σε βάθος γεωλογικού χρόνου [19]. Τα ακόλουθα αποτελούν τα βασικά κριτήρια για την επιλογή της κατάλληλης περιοχής για έγχυση CO₂ με σκοπό την αυξημένη ανάκτηση μεθανίου (ECBM):

- Επαρκής διαπερατότητα
- Κατάλληλη γεωμετρία κοιτάσματος (δηλαδή λίγα στρώματα γαιανθράκων μεγάλου πάχους)
- Απλή δομή (ελάχιστα ρήγματα και πτυχώσεις)
- Ομογενή, περιορισμένα, πλευρικά συνεχή και κατακόρυφα απομονωμένα κοιτάσματα
- Επαρκές βάθος (έως 1500 μέτρα)
- Κατάλληλες συνθήκες κορεσμού αερίων
- Δυνατότητα αποστράγγισης του σχηματισμού από νερό

Η αποθήκευση CO₂ σε στρώματα γαιάνθρακα που πλέον δεν μπορούν να εξορυχθούν αποτελεί μια οικονομικά υποσχόμενη μέθοδο. Το αέριο εισέρχεται στη στοά μέσω γεώτρησης και προσροφάται από τον γαιάνθρακα. Παράλληλα, λαμβάνει χώρα η μέθοδος ECBM (Enhanced Coal Bed Methane) δηλαδή η εξώθηση του μεθανίου από τα στρώματα γαιάνθρακα με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού παραγωγής του [40]. Αυτό απεικονίζεται και από την εικόνα 3.2 όπου παρουσιάζονται οι ισόθερμες Langmuir για την προσρόφηση CH₄ και CO₂ στο γαιάνθρακα.



Εικόνα 3.2 Ισόθερμες Langmuir για την προσρόφηση CH₄ και CO₂ στο γαιάνθρακα [57]

Παραδείγματα τέτοιων έργων που έχουν πραγματοποιηθεί με επιτυχία είναι το πρόγραμμα Allison που βρίσκεται στο βόρειο τμήμα του Νέου Μεξικού στη λεκάνη San Juan. Συγκεκριμένα, με την έγχυση CO₂ η ανάκτηση CH₄ αυξήθηκε από 77% της αρχικής ποσότητας αερίου (OGIP) σε 95%.

Η δυνατότητα αποθήκευσης CO₂ σε παγκόσμιο επίπεδο με την χρήση της μεθόδου ECBM παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

| Χώρα | Δυνατότητα αποθήκευσης (Gt CO ₂) |
|---------------------|--|
| Η.Π.Α. | 35 |
| Αυστραλία | 30 |
| Ινδονησία | 24 |
| Ρωσία και Ουκρανία | 19 |
| Κίνα | 13 |
| Καναδάς | 12 |
| Ζιμπάμπουε | 5.1 |
| Ινδία | 5 |
| Γαλλία και Γερμανία | 1.9 |
| Νότια Αφρική | 1.7 |
| Πολωνία και Τσεχία | 1.6 |
| Συνολικά | 148.3 |

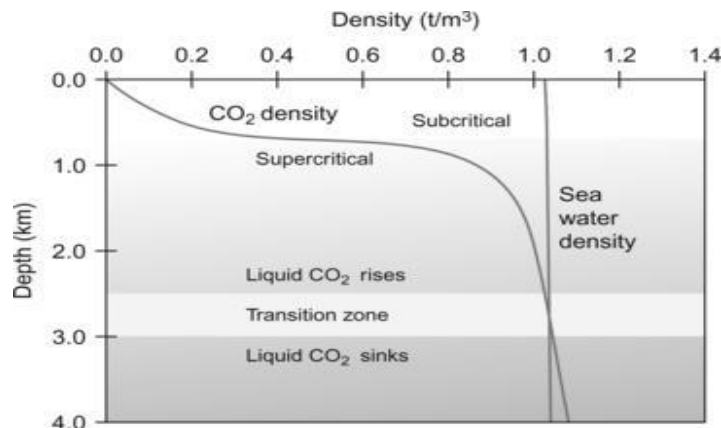
Πίνακας 3.4 Δυνατότητα αποθήκευσης CO₂ με τη μέθοδο ECBM σε παγκόσμιο επίπεδο [40]

3.1.4 Ωκεανοί

Η βασική ιδέα της αποθήκευσης CO₂ σε ωκεανούς είναι η απελευθέρωση ενός ρεύματος CO₂ που έχει συλλεχθεί, συμπιεστεί και μεταφερθεί στον πυθμένα του ωκεανού ή σε ανώτερα σημεία. Κατά την απελευθέρωση του θα διαλυθεί στο θαλασσινό νερό και θα αποτελέσει μέρος του κύκλου του άνθρακα στον ωκεανό. Η συμπεριφορά του CO₂ που απελευθερώνεται στη θάλασσα εξαρτάται από την πίεση και τη θερμοκρασία του θαλασσινού νερού στο οποίο απελευθερώνεται. Οι ιδιότητες που καθορίζουν τη συμπεριφορά του παρουσιάζονται παρακάτω [57]:

- Η πίεση που προκαλεί την υγροποίηση του CO₂ για μια δεδομένη θερμοκρασία.
- Η μεταβολή της πυκνότητας του υγρού CO₂ συναρτήσει της πίεσης που καθορίζει την ικανότητα του να επιπλέει σε σχέση με το θαλασσινό νερό.
- Οι τιμές βάθους και θερμοκρασίας στις οποίες σχηματίζονται υδρίτες CO₂.

Στην εικόνα 3.3 φαίνονται οι πυκνότητες του CO₂ και του θαλασσινού νερού σε συνάρτηση με το βάθος για διάφορες συνθήκες στον ωκεανό.



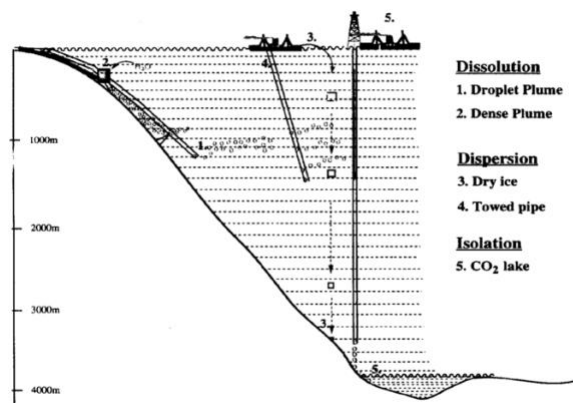
Εικόνα 3.3 Πυκνότητα CO₂ και θαλασσινού νερού σε σχέση με το βάθος [57]

Για παράδειγμα, για θερμοκρασίες μεταξύ 0 και 10°C και πιέσεις 4 έως 5MPa (αντίστοιχο βάθος ωκεανού 400 έως 500 μέτρα), το CO₂ υγροποιείται και παρουσιάζει πυκνότητα 860 kg/m³ σε θερμοκρασία 10°C και 920 kg/m³ στους 0°C. Αυτό σημαίνει ότι σε αυτό το βάθος, το υγροποιημένο CO₂ παρουσιάζει άνωση άρα τα σταγονίδια υγρού εξατμίζονται σε φυσαλίδες αερίου καθώς η πίεση μειώνεται.

Διάφορες μέθοδοι έχουν προταθεί για την εισπύηση του στους ωκεανούς οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω:

- **Μέθοδος ξηρού πάγου (dry ice)** στην οποία το CO₂ ψύχεται με αποτέλεσμα να μετατραπεί σε μπλοκ ξηρού πάγου. Έχοντας πυκνότητα 1,5 t/m³ αυτά θα βυθίζονται γρήγορο στον πυθμένα της θάλασσας.
- **Μέθοδος συρόμενου αγωγού (towed pipe)** κατά την οποία το CO₂ απελευθερώνεται σε υγρή μορφή σε βάθη περίπου ενός χιλιομέτρου μέσω σωλήνα, που είναι τοποθετημένος πάνω σε πλοίο.
- **Μέθοδος νέφους σταγονιδίων (droplet plume)** κατά την οποία το υγρό CO₂ εισάγεται σε βάθη περίπου ενός χιλιομέτρου μέσω αγωγού σχηματίζοντας ένα αναδυόμενο νέφος σταγονιδίων.
- **Πυκνό μίγμα CO₂-θαλασσινού νερού (dense plume)** που σχηματίζεται σε βάθη μεταξύ 500 και 1000 μέτρων το οποίο βυθίζεται στον πυθμένα
- **Σχηματισμός λίμνης CO₂ (CO₂ lake)** κατά την οποία το υγροποιημένο CO₂ διαχέεται σε βάθη μεγαλύτερα των 3000 μέτρων καθώς από αυτό το βάθος το CO₂ είναι βαρύτερο του θαλασσινού νερού με αποτέλεσμα να βυθίζεται και να σχηματίζεται μια “λίμνη CO₂”.

Οι πρόσφατες έρευνες έχουν επικεντρωθεί σε αυτές τις πέντε μεθόδους με τη μέθοδο συρόμενου αγωγού και την μέθοδο νέφους σταγονιδίων να ξεχωρίζουν ως οι καλύτερες στρατηγικές για το εγγύς μέλλον [49]. Τα σενάρια παρουσιάζονται σχηματικά στην εικόνα 3.4

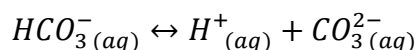
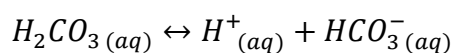
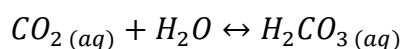


Εικόνα 3.4 Αναπαράσταση των μεθόδων εισπίεσης CO₂ στον ωκεανό [49]

Η αποθήκευση CO₂ σε ωκεανούς για μια μεγάλη χρονική περίοδο είναι απαραίτητο να γίνει κάτω από το θερμοκλινές (όριο μεταξύ του αναμειγμένου νερού κοντά στην επιφάνεια της θάλασσας και στα βαθύτερα, πιο κρύα στρώματα, όπου σημειώνεται μια χαρακτηριστική μείωση της θερμοκρασίας σε σχέση με το βάθος). Διαφορετικά, ο χρόνος παραμονής του CO₂ στα επιφανειακά νερά είναι μόλις περίπου 100 χρόνια. Για βάθη κάτω των 400 μέτρων μπορεί να παρατηρηθεί ο σχηματισμός υδριτών CO₂, εφόσον υπάρχει αρκετό CO₂, ενώ για θερμοκρασίες νερού που πλησιάζουν τους 0°C μπορούν να σχηματιστούν και σε βάθος 150 μέτρων. Η κρυσταλλική δομή που βρίσκεται το CO₂ έχει ως συνέπεια τον περιορισμό της διάλυσης του στο νερό και έχοντας πυκνότητα μεγαλύτερη από αυτή του θαλασσινού νερού (1,11*10³ kg/m³ σε σχέση με το θαλασσινό νερό που έχει πυκνότητα 1,03*10³ kg/m³) βυθίζεται στον ωκεανό [57]. Σε βάθος μεγαλύτερο από 2600 μέτρα, και με θερμοκρασία νερού περίπου 2°C, η πυκνότητα του υγρού CO₂ είναι μεγαλύτερη από αυτήν του θαλασσινού νερού οπότε το CO₂ βυθίζεται στον πυθμένα της θάλασσας. Όμως, καθώς το αντίκτυπο στην θαλάσσια ζωή δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητό, η διεργασία αυτή δεν θεωρείται αποδεκτή σύμφωνα με τις υπάρχουσες διεθνείς συμβάσεις [40]. Η άμεση έγχυση στον ωκεανό μπορεί να μειώσει τις ποσότητες CO₂ που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα για τους επόμενους αιώνες όμως δεν αποτελεί μια μόνιμη λύση καθώς σε βάθος χιλιετιών παρατηρείται εξισορρόπηση ανάμεσα στον ωκεανό και την ατμόσφαιρα. Δηλαδή, ένα μεγάλο μέρος του CO₂ που είχε εγχυθεί στον ωκεανό θα επιστραφεί στην ατμόσφαιρα.

Αντίκτυπο του CO₂ στο pH του νερού

Η διάλυση του CO₂ στο νερό, είτε αυτό είναι θαλασσινό είτε αλατούχο που βρίσκεται σε γεωλογικούς σχηματισμούς, περιλαμβάνει μια σειρά χημικών αντιδράσεων μεταξύ του αέριου και του διαλυμένου CO₂, ανθρακικού οξέος (H₂CO₃), καρβοξυλικών ιόντων (HCO₃⁻) και ανθρακικών ιόντων (CO₃²⁻). Οι αντιδράσεις αυτές παρουσιάζονται παρακάτω.



Κατά την προσθήκη CO₂ στο νερό αυξάνεται η ποσότητα του διαλυμένου CO₂ σε αυτό. Παράλληλα, σχηματίζεται ανθρακικό οξύ μέσω της αντίδρασης του διαλυμένου CO₂ με το νερό. Έπειτα, αυτό διασπάται δημιουργώντας καρβοξυλικά ιόντα τα οποία μπορούν να διαλυθούν περαιτέρω και να σχηματίσουν ανθρακικές ρίζες. Το τελικό αποτέλεσμα της διάλυσης του ανθρωπογενούς CO₂ στο νερό είναι η απομάκρυνση των ανθρακικών ιόντων και η δημιουργία καρβοξυλικών ιόντων. Τέλος, παρατηρείται και μείωση του pH του νερού. Οι τυπικές τιμές για το pH για την θάλασσα κυμαίνεται από 7,8 έως 8,1 στους 25°C και από 8,1 έως 8,4 για θερμοκρασία 0°C. Οι τιμές αυτές του pH εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την αναλογία καρβοξυλικών/ανθρακικών ιόντων [19].

3.1.5 Βασάλτες

Τα στρώματα βασαλτών απαντώνται σε ολόκληρο τον κόσμο και σε μεγάλους όγκους. Αυτό που τους χαρακτηρίζει είναι ότι συνήθως έχουν χαμηλό πορώδες και διαπερατότητα όπως και μικρή συνέχεια πόρων. Η διαπερατότητα τους, σε γενικές γραμμές, συνδέεται με τις ρωγμές στο εσωτερικό τους. Μέσω αυτών, το CO₂ μπορεί να διαρρεύσει στην περίπτωση που δεν υπάρχει ένα κατάλληλο υπερκείμενο πέτρωμα-κάλυμμα. Ωστόσο, οι βασάλτες ενδέχεται να προσφέρουν προοπτικές όσον αφορά την ορυκτή παγίδευση του CO₂, δεδομένου ότι το εγχυόμενο CO₂ μπορεί να αντιδράσει με πυριτικά ορυκτά του βασάλτη και να σχηματίσει ανθρακικά ορυκτά οδηγώντας σε μόνιμη δέσμευση. Απαιτείται περαιτέρω έρευνα αλλά οι βασάλτες πιθανώς να μην είναι ιδανικοί ως αποθήκες CO₂ [19].

3.1.6 Σχιστόλιθοι πλούσιοι σε πετρέλαιο ή αέριο

Πολλά σημεία του κόσμου διαθέτουν κοιτάσματα σχιστόλιθων, που είναι πλούσια σε πετρέλαιο ή φυσικό αέριο. Ο μηχανισμός παγίδευσης του πετρελαϊκού σχιστόλιθου είναι παρόμοιος με αυτόν των γαιανθράκων που σημαίνει ότι γίνεται προσρόφηση του CO₂ σε οργανικό υλικό. Παράλληλα, η ενισχυμένη με CO₂ παραγωγή σχιστολιθικού αερίου (όπως π.χ. η μέθοδος ECBM) έχει τη δυνατότητα να μειώσει το κόστος αποθήκευσης. Το δυναμικό αποθήκευσης CO₂ σε πετρελαϊκούς σχιστόλιθους είναι προς το παρόν σχετικά άγνωστο, όμως οι μεγάλοι όγκοι τους υποδηλώνουν σημαντική αποθηκευτική ικανότητα [19].

3.1.7 Εγκαταλελειμμένα ορυχεία

Βασικός παράγοντας για την αποθήκευση CO₂ σε εγκαταλελειμμένα ορυχεία αποτελεί η ικανότητα στεγανοποίησης του πετρώματος στο οποίο γίνεται η εξόρυξη. Για παράδειγμα, έντονα ρωγματοωμένα πετρώματα όπως τα πυριγενή και τα μεταμορφωμένα είναι δύσκολο να σφραγιστούν. Αντιθέτως, ορυχεία που βρίσκονται σε ιζηματογενή πετρώματα όπως είναι τα στρωματογραφικά κοιτάσματα μολύβδου και ψευδαργύρου εξασφαλίζουν αποθηκευτική ικανότητα. Επιπλέον, τα εγκαταλελειμμένα ορυχεία έχουν το πλεονέκτημα της προσρόφησης του CO₂ στον εναπομένοντα άνθρακα κάνοντας την αποθήκευση πιο ασφαλή. Παράδειγμα εφαρμογής βρίσκεται στην πολιτεία του Κολοράντο των Η.Π.Α. όπου έχει αναπτυχθεί μια μονάδα αποθήκευσης φυσικού αερίου σε εγκαταλελειμμένο ανθρακωρυχείο [19].

3.2 Μηχανισμοί παγίδευσης CO₂

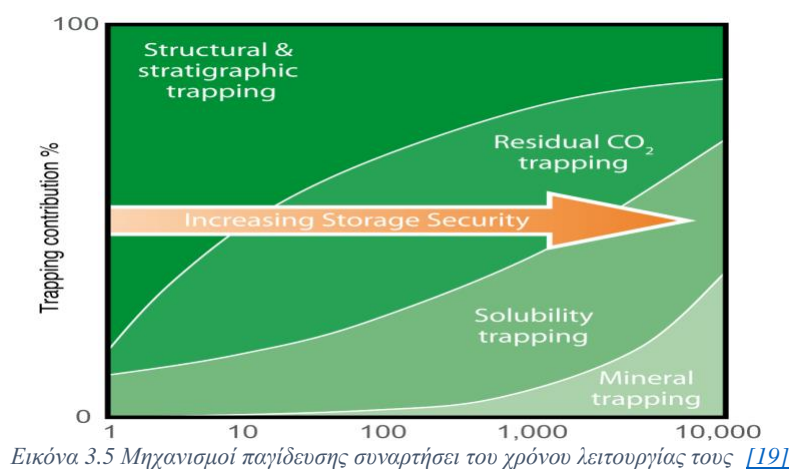
Αναλόγως τις συνθήκες που επικρατούν σε έναν ταμιευτήρα, το CO₂ μπορεί να αποθηκευτεί ως συμπιεσμένο αέριο, ως υγρό ή σε υπερκρίσιμη κατάσταση. Όμως, προκειμένου να εκμεταλλευτεί με τον καλύτερο δυνατό τρόπο ο χώρος των πόρων, το CO₂ εγχέεται σε υπερκρίσιμη κατάσταση.

Από τη στιγμή που το δεσμευμένο CO₂ εισπνέεται στο υπέδαφος λαμβάνουν χώρα διάφορα φυσικοχημικά φαινόμενα που εξασφαλίζουν τη μακροπρόθεσμη παραμονή του εκεί.

Προκειμένου να εξασφαλιστεί η παραμονή του CO₂ στο γεωλογικό σχηματισμό, απαιτείται να είναι δυνατή μια σειρά φυσικών και γεωχημικών μηχανισμών παγίδευσης. Οι πιο αποτελεσματικές τοποθεσίες για αποθήκευση είναι αυτές όπου το CO₂ παραμένει στο σχηματισμό για έναν από τους παρακάτω λόγους [19].

- Παγίδευση κάτω από ένα πέτρωμα μεγάλου πάχους
- Μετατροπή σε στερεά ορυκτά
- Προσρόφηση σε επιφάνειες μικροπόρων ορυκτού γαιάνθρακα
- Συνδυασμός φυσικών και γεωχημικών μηχανισμών παγίδευσης

Όπως φαίνεται και από την εικόνα 3.5 οι μηχανισμοί αυτοί δρουν σε διαφορετικούς χρόνους. Οι πρώτοι μηχανισμοί που δρουν είναι η δομική και η στρωματογραφική παγίδευση. Έπειτα, μετά από 10 έως 100 χρόνια λειτουργεί ο μηχανισμός της υπολειμματικής παγίδευσης και της παγίδευσης λόγω διαλυτότητας. Τέλος, στο διάστημα μεταξύ 1.000 και 10.000 ετών από την εισπίεση του CO₂, λαμβάνει χώρα η παγίδευση λόγω ορυκτοποίησης.



Εικόνα 3.5 Μηχανισμοί παγίδευσης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας τους [19]

Οι βασικοί μηχανισμοί παγίδευσης του CO₂ είναι τέσσερις και παρουσιάζονται παρακάτω.

3.2.1 Φυσική παγίδευση

Στρωματογραφική και δομική παγίδευση

Ο κύριος τρόπος αποθήκευσης CO₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς είναι η φυσική παγίδευση κάτω από μικρής διαπερατότητας σχηματισμούς καλύμματος όπως για παράδειγμα είναι τα πολύ χαμηλής διαπερατότητας στρώματα σχιστόλιθου ή άλατος. Επίσης, σε ορισμένες περιοχές υψηλού γεωγραφικού πλάτους οι υδρίτες αερίου μπορούν να λειτουργήσουν ως πέτρωμα καλύμματος. Στις ιζηματογενείς λεκάνες, όπου οι δομές ή παγίδες είναι κλειστά οριοθετημένες, καταλαμβάνονται κυρίως από αλμυρό νερό, πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Στις

δομικές παγίδες περιλαμβάνονται και αυτές που έχουν διαμορφωθεί από αναδιπλωμένα ή διαρρηγμένα πετρώματα. Επιπρόσθετα, τα ρήγματα σε ορισμένες περιπτώσεις μπορούν να λειτουργήσουν ως εμπόδια διαπερατότητας ενώ σε άλλες ως προτεινόμενες οδοί υγρών. Όσον αφορά τις στρωματογραφικές παγίδες, αυτές σχηματίζονται από εναλλαγές του είδους του πετρώματος κάτι που οφείλεται σε διαφορετικές συνθήκες ιζηματογένεσης. Οι δύο αυτοί τύποι παγίδων (στρωματογραφική και δομική) αποτελούν κατάλληλες θέσεις για αποθήκευση CO₂ [19].

Υδροδυναμική παγίδευση

Η υδροδυναμική παγίδευση πραγματοποιείται σε σχηματισμούς που περιέχουν υφάλμυρο νερό και οι οποίοι δεν βρίσκονται σε κλειστή δομή παγίδευσης. Το εισπνεζόμενο CO₂ εκτοπίζει το υφάλμυρο νερό και ακολουθεί ανοδική πορεία καθώς παρουσιάζει μικρότερη πυκνότητα από ότι το νερό του σχηματισμού. Φτάνοντας στην κορυφή του σχηματισμού, συνεχίζει την μετακίνηση μέχρι να εγκλωβιστεί σε δομικές ή στρωματογραφικές παγίδες [19].

3.2.2 Γεωχημική παγίδευση

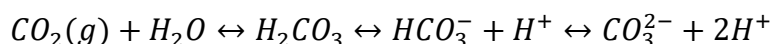
Παγίδευση λόγω διαλυτοποίησης

Στο CO₂ που εισπνέζεται στο υπέδαφος συμμετέχει σε μια σειρά γεωχημικών αντιδράσεων με το περιβάλλον πέτρωμα και το νερό σχηματισμού που συμβάλλει στην περαιτέρω αύξηση της χωρητικότητας αποθήκευσης. Λαμβάνει χώρα η διεργασία της παγίδευσης λόγω διαλυτοποίησης, η διάλυση δηλαδή του CO₂ στο νερό του σχηματισμού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το CO₂ να μην υφίσταται ως ξεχωριστή φάση και άρα να βυθίζεται λόγω διαφοράς πυκνότητας. Η διαλυτότητα του στο νερό εξαρτάται από την αλατότητα, την πίεση και την θερμοκρασία του νερού του σχηματισμού. Η διαλυτότητα του μειώνεται στην περίπτωση αύξησης της θερμοκρασίας και της αλατότητας ενώ η πλήρης διάλυση του αναμένεται να διαρκέσει εκατοντάδες έως χιλιάδες έτη.

Ορυκτή παγίδευση

Από το CO₂ που διαλύεται στο νερό παράγεται ανθρακικό οξύ το οποίο αντιδρά με τα ορυκτά του περιβάλλοντος πετρώματος δημιουργώντας έτσι ανθρακικά ορυκτά. Η μορφή αυτή παγίδευσης, που ονομάζεται ορυκτή παγίδευση, αποτελεί την πιο μόνιμη μορφή γεωλογικής παγίδευσης για μακροχρόνια αποθήκευση. Θεωρητικά όμως, είναι μια αργή διεργασία που μπορεί να διαρκέσει χιλιάδες χρόνια ή και περισσότερα [19].

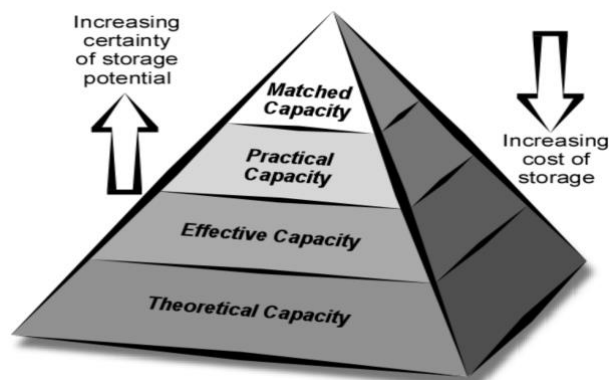
Η παρακάτω χημική αντίδραση εκφράζει την διάλυση του CO₂ στα νερά του σχηματισμού:



Η αντίδραση του διαλυμένου CO₂ με τα ορυκτά μπορεί να διαρκέσει μερικές ημέρες στην περίπτωση ορισμένων ανθρακικών ορυκτών, αλλά στην περίπτωση πυριτικών ορυκτών μπορεί να διαρκέσει εκατοντάδες έως χιλιάδες χρόνια.

3.3 Εκτίμηση της αποθηκευτικής ικανότητας

Η θεωρητική εκτίμηση της χωρητικότητας ενός όγκου γεωλογικού σχηματισμού σε σχέση με την πραγματική χωρητικότητα που είναι διαθέσιμη για αποθήκευση, έχοντας λάβει υπόψιν παράγοντες όπως είναι το τεχνικό, οικονομικό και νομικό κομμάτι, παρουσιάζει διαφορές στη χωρητικότητα, το κόστος και το βαθμό αβεβαιότητας. Αυτήν τη θεωρία απεικονίζει η τεχνικο-οικονομική πυραμίδα πόρων-αποθεμάτων της εικόνας 3.6



Εικόνα 3.6 Τεχνικο-οικονομική πυραμίδα πόρων-αποθεμάτων [47]

Πιο συγκεκριμένα, στην εικόνα 3.6 απεικονίζεται η θεωρητική, πραγματική, πρακτική και λειτουργική αποθηκευτική ικανότητα.

- **Θεωρητική αποθηκευτική ικανότητα (Theoretical Capacity)**, ορίζεται ως ο συνολικός όγκος των πόρων ενός γεωλογικού συστήματος και αποτελεί το φυσικό όριο του όγκου που μπορεί να δεχτεί. Γίνεται η υπόθεση ότι η συνολική ικανότητα του συστήματος να αποθηκεύει CO₂ στους χώρους των πόρων ή να διαλύεται στα ρευστά του σχηματισμού ή να προσροφάται από τη μάζα του γαιάνθρακα είναι προσβάσιμη και αξιοποιήσιμη στο μέγιστο. Όμως, το σενάριο αυτό δεν αντικατοπτρίζει την ρεαλιστική ποσότητα που πρόκειται να αποθηκευτεί καθώς πάντα θα υπάρχουν οικονομικοί, τεχνικοί κ.α. περιορισμοί.
- **Πραγματική αποθηκευτική ικανότητα (Effective Capacity)**, αποτελεί υποσύνολο της θεωρητικής αποθηκευτικής ικανότητας και ορίζεται ως ο φυσικά προσβάσιμος όγκος που πληροί μια σειρά από γεωλογικά και μηχανικά κριτήρια όπως είναι η διαπερατότητα.
- **Πρακτική αποθηκευτική ικανότητα (Practical Capacity)**, αποτελεί υποσύνολο της πραγματικής χωρητικότητας και προκειμένου να υπολογιστεί λαμβάνονται υπόψιν τεχνικά, οικονομικά, κανονιστικά και νομικά εμπόδια που μπορεί να προκύψουν.
- **Λειτουργική αποθηκευτική ικανότητα (Matched Capacity)**, αποτελεί υποσύνολο της πρακτικής αποθηκευτικής ικανότητας και ορίζεται ως η αντιστοίχιση των μεγάλων σταθερών πηγών CO₂ με τους κατάλληλους γεωλογικούς χώρους αποθήκευσης από άποψη χωρητικότητας, εισπιεσιμότητας και ρυθμού παροχής του ρεύματος CO₂ από τις πηγές αυτές [47].

Η αρχική εκτίμηση της αποθηκευτικής χωρητικότητας μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω τριών διαφορετικών μεθόδων διαφορετικής πολυπλοκότητας η κάθε μία. Αυτές είναι οι ογκομετρικές μέθοδοι, οι αναλυτικές ή ημι-αναλυτικές μέθοδοι και οι αριθμητικές μέθοδοι προσομοίωσης ταμειυτήρα. Στις ογκομετρικές μεθόδους εκτίμησης χωρητικότητας παρέχονται συντηρητικές

και αισιόδοξες εκτιμήσεις του χώρου των πόρων που μπορεί να γεμίσει με CO₂. Στις αναλυτικές ή ημι-αναλυτικές μεθόδους λαμβάνεται υπόψιν η μοντελοποίηση της κίνησης του CO₂ και η αποκατάσταση της αρχικής πίεσης (pressure build up). Τέλος, στις αριθμητικές μεθόδους προσομοίωσης του ταμιευτήρα εφαρμόζονται τρισδιάστατες προσομοιώσεις του ταμιευτήρα προκειμένου να υπολογιστεί η χωρητικότητα. Ο βαθμός αβεβαιότητας μπορεί να υπολογιστεί προσομοιώνοντας έναν περιορισμένο αριθμό σεναρίων, συμπεριλαμβάνοντας την καλύτερη και χειρότερη περίπτωση [48].

3.4 Υπολογισμός ικανότητας αποθήκευσης CO₂

Οι αβεβαιότητες κατά το στάδιο της αποθήκευσης CO₂ σε γεωλογικό μέσο είναι πολλαπλές. Ως συνέπεια, η εκτίμηση της αποθηκευτικής ικανότητας αποτελεί μια προσέγγιση. Το ποσοστό αυτής της αβεβαιότητας ποικίλλει αναλόγως τη μέθοδο που θα εφαρμοστεί και τα δεδομένα που θα είναι διαθέσιμα για τον κάθε σχηματισμό. Η μέθοδος που θα εφαρμοστεί επιλέγεται συναρτήσει του σχηματισμού που εξετάζεται (ταμιευτήρες πετρελαίου ή φυσικού αερίου, αλατούχος υδροφόρος ορίζοντας, κοιτάσματα γαιάνθρακα). Οι δύο κύριες προσεγγίσεις περιλαμβάνουν τη μεθοδολογία από το Department of Energy (DOE) of the USA και τη μεθοδολογία από το Carbon Dioxide Sequestration Leadership Forum (CSLF).

3.4.1 Ταμιευτήρες πετρελαίου και φυσικού αερίου

Η υπόθεση που γίνεται στους ταμιευτήρες πετρελαίου και φυσικού αερίου είναι ότι ο όγκος που προηγουμένως καταλαμβάνόταν από τους υδρογονάνθρακες είναι σε μεγάλο βαθμό διαθέσιμος για την αποθήκευση CO₂. Η υπόθεση αυτή ισχύει για τους ταμιευτήρες που δεν έχουν έρθει σε επαφή με υδροφόρο ορίζοντα ή που δεν έχουν πλημμυρήσει κατά τη δευτερογενή ή τριτογενή ανάκτηση πετρελαίου. Στην περίπτωση που έχουν πλημμυρήσει τότε ο διαθέσιμος χώρος για αποθήκευση μειώνεται. Η χρήση εξαντλημένων ταμιευτήρων πετρελαίου και φυσικού αερίου είναι μια ελκυστική πρόταση καθώς η γνώση όσον αφορά την γεωλογία της περιοχής, που είναι λεπτομερής λόγω της εξερεύνησης και παραγωγής υδρογονανθράκων, σε συνδυασμό με την ύπαρξη γεωλογικού καλύμματος εμπνέει εμπιστοσύνη στη χρήση τους ως αποθήκες CO₂. Οι ευνοϊκές συνθήκες παγίδευσης πετρελαίου και φυσικού αερίου αποτελούν επίσης ευνοϊκές συνθήκες για την μακροπρόθεσμη αποθήκευση CO₂.

Η έγχυση του CO₂ πραγματοποιείται σε υψηλή πίεση μέσω γεώτρησης και πιο συγκεκριμένα σε πίεση μεγαλύτερη από εκείνη του ταμιευτήρα προκειμένου να δημιουργηθεί ροή του ρευστού. Ταυτόχρονα όμως η πίεση του ρευστού δεν θα πρέπει να ξεπερνάει την τάση διάρρηξης του πετρώματος του ταμιευτήρα δημιουργώντας ρωγματώσεις και διαρροές.

Η US-DOE (United States Department of Energy) προτείνει μια ογκομετρική μεθοδολογία για τον υπολογισμό της μάζας του CO₂ που πρόκειται να αποθηκευτεί σε έναν ταμιευτήρα πετρελαίου ή φυσικού αερίου. Η μέθοδος αυτή αποτελεί την πρότυπη προσέγγιση για τον υπολογισμό των OGIP (Original Gas In Place) και OOIP (Original Oil In Place) [42]. Η γενική μορφή της εξίσωσης του ογκομετρικού υπολογισμού CO₂ στους ταμιευτήρες αυτούς είναι η παρακάτω:

$$G_{CO_2} = A \times h_n \times \Phi_e \times (1 - S_{wi}) \times B \times \rho_{CO_2std} \times E_{oil/gas}$$

Όπου,

G_{CO_2} (μάζα) → Η εκτιμώμενη αποθηκευτική ικανότητα CO_2 στον ταμιευτήρα

A (επιφάνεια) → Η περιοχή που ορίζει τον ταμιευτήρα που εξετάζεται για αποθήκευση

h_n (μήκος) → Καθαρό ύψος της στήλης πετρελαίου και φυσικού αερίου στον ταμιευτήρα

ϕ_e (αδιάστατο μέγεθος) → Μέση τιμή ενεργού πορώδους επί του όγκου που ορίζεται από το καθαρό πάχος

S_{wi} (αδιάστατο μέγεθος) → Μέση τιμή κορεσμού σε νερό εντός της συνολικής επιφάνειας (A) και του καθαρού πάχους (h_n)

B (αδιάστατο μέγεθος) → Συντελεστής όγκου σχηματισμού ρευστού. Μετατρέπει τον όγκο του πετρελαίου ή του αερίου σε όγκο υπό συνθήκες ταμιευτήρα

$\rho_{CO_2, std}$ (μάζα/μήκος στον κύβο) → Πυκνότητα CO_2 σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης

$E_{oil/gas}$ (αδιάστατο μέγεθος) → Συντελεστής απόδοσης αποθήκευσης CO_2 . Ο όγκος του CO_2 που αποθηκεύεται σε ταμιευτήρα πετρελαίου ή φυσικού αερίου ανά μονάδα όγκου της αρχικής ποσότητας πετρελαίου (OOIP, Original Oil In Place) ή φυσικού αερίου (OGIP, Original Gas In Place). Οι τιμές κυμαίνονται από 0 έως 1 και αντιπροσωπεύουν μια ποσοστιαία μείωση του όγκου αποθήκευσης που προκαλείται από ένα συνδυασμό πρακτικών και φυσικών περιορισμών.

Το IEA Greenhouse Gas R & D program (IEA-GHG) πρότεινε ένα μοντέλο για την εκτίμηση της χωρητικότητας αποθήκευσης κάνοντας την υπόθεση ότι ο ταμιευτήρας μπορεί να ξαναγεμίσει με CO_2 μέχρι ο σχηματισμός να επιστρέψει στην αρχική του πίεση, δηλαδή πριν την έναρξη της εκμετάλλευσης του [43]. Η μέθοδος περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση.

$$G_e = \rho_{CO_2, r} \times UPR_{g, stp} \times B \times E_{gas}$$

Όπου,

$\rho_{CO_2, r}$ → Η πυκνότητα του CO_2 σε συνθήκες ταμιευτήρα

$UPR_{g, stp}$ → Τα ανακτήσιμα αποθέματα αερίου σε συνθήκες κανονικής πίεσης και θερμοκρασίας

3.4.2 Κοιτάσματα γαιάνθρακα

Η εξίσωση που χρησιμοποιείται από το US-DOE είναι η ακόλουθη:

$$G_{CO_2} = A \times h_g \times C_{s, max} \times \rho_{CO_2, std} \times E_{coal}$$

Όπου,

A (επιφάνεια) → Η γεωγραφική περιοχή της λεκάνης του άνθρακα που εξετάζεται ως αποθήκη

h_g (μήκος) → Το συνολικό πάχος των στρωμάτων γαιάνθρακα για τα οποία γίνεται η εκτίμηση της αποθηκευτικής χωρητικότητας και βρίσκεται εντός της περιοχής A

$C_{s,max}$ (ποσοστό) → Ο μέγιστος προσροφημένος όγκος CO_2 σε κανονικές συνθήκες

ρ_{CO2std} (μάζα/μήκος στον κύβο) → Πυκνότητα CO_2 σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης

E_{coal} (ποσοστό) → Ορίζεται ως ο συντελεστής απόδοσης αποθήκευσης CO_2 και αντιπροσωπεύει το συνολικό όγκο του άνθρακα που έρχεται σε επαφή με το CO_2 που εγχέεται.

3.4.3 Αλατούχοι υδροφόροι σχηματισμοί

Οι αλατούχοι σχηματισμοί που εξετάζονται ως αποθήκες CO_2 ορίζονται ως ένα πορώδες και διαπερατό πέτρωμα το οποίο περιέχει νερό με τιμή ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) μεγαλύτερη από 10.000 ppm. Οι αλατούχοι σχηματισμοί που εξετάζονται ως αποθήκες CO_2 πρέπει να πληρούν τα ακόλουθα κριτήρια:

- Οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας μέσα στο σχηματισμό πρέπει να επαρκεί προκειμένου το CO_2 να διατηρηθεί σε υγρή ή υπερκρίσιμη κατάσταση.
- Είναι απαραίτητη η παρουσία ενός κατάλληλου πετρώματος-κάλυμμα που να αποτρέπει την άνοδο του CO_2 προς την επιφάνεια.

Η αποθήκευση σε αλατούχους σχηματισμούς περιορίζεται σε ιζηματογενείς λεκάνες παρουσία πετρώματος-κάλυμμα χαμηλής διαπερατότητας όπως οι σχιστόλιθοι, οι ανυδρίτες και οι εβαπορίτες. Το βάθος αποθήκευσης πρέπει να υπερβαίνει τα 800 μέτρα καθώς σε αυτό το βάθος οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν εξασφαλίζουν υγρό ή υπερκρίσιμο CO_2 . Η εξίσωση ογκομετρικού υπολογισμού της εκτιμώμενης μάζας των πόρων διαθέσιμη για αποθήκευση CO_2 σε αλατούχους σχηματισμούς είναι η εξής:

$$G_{CO2} = A_t \times h_g \times \varphi_{tot} \times \rho \times E_{saline}$$

Όπου,

A_t (επιφάνεια) → Γεωγραφική περιοχή που ορίζει τη λεκάνη ή την περιοχή που αξιολογείται για την αποθήκευση του CO_2

h_g (μήκος) → Συνολικό πάχος του αλατούχου σχηματισμού για τον οποίο εκτιμάται η αποθήκευση CO_2 εντός της λεκάνης ή περιοχής που ορίζεται από την επιφάνεια A_t .

φ_{tot} (αδιάστατο) → Πορώδες που ορίζεται από το καθαρό πάχος

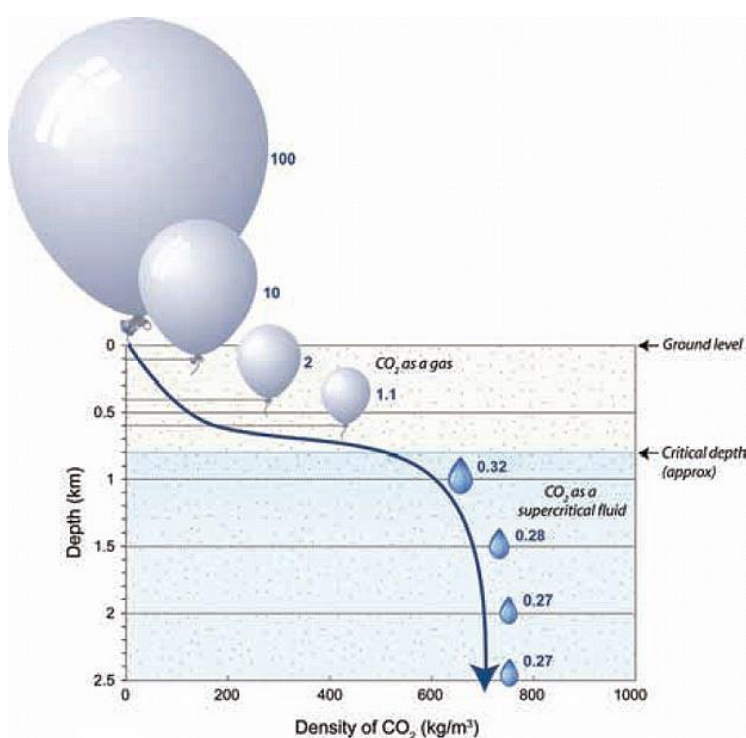
ρ (πυκνότητα) → Πυκνότητα του CO_2 σε τιμές πίεσης και θερμοκρασίας που αντιπροσωπεύουν τις συνθήκες αποθήκευσης για τον συγκεκριμένο γεωλογικό σχηματισμό

E_{saline} (αδιάστατο) \rightarrow Συντελεστής απόδοσης αποθήκευσης CO_2 που αποτυπώνει το κλάσμα του συνολικού όγκου πόρων που πληρούνται από CO_2

Κεφάλαιο 4: Περιοχή μελέτης και υπολογισμοί

4.1 Εισαγωγή

Ο μηχανισμός της αποθήκευσης CO₂ σε ταμιευτήρα φυσικού αερίου μπορεί να θεωρηθεί ως η απλή αντικατάσταση του όγκου των αερίων και των ρευστών που παράγονται από τον ταμιευτήρα με CO₂ που βρίσκεται σε υπερκρίσιμη κατάσταση. Επίσης, η πίεση του εξαντλημένου ταμιευτήρα, η οποία έχει μειωθεί λόγω της εκμετάλλευσης του, επανέρχεται στην αρχική του πίεση με την εισπίεση του υπερκρίσιμου CO₂. Επομένως, το ποσό (ως όγκος) της εκμετάλλευσης αποτελεί ένα έμμεσο προσεγγιστικό μέτρο θεωρητικού υπολογισμού της χωρητικότητας του ταμιευτήρα. Το CO₂ εισπίζεται στον ταμιευτήρα όχι ως αέριο, αλλά ως υπερκρίσιμο ρευστό καθώς υπερβαίνει την κρίσιμη πίεση και θερμοκρασία που είναι 73,8 bar και 30,98 °C αντίστοιχα. Σε αυτές τις συνθήκες, το CO₂ παρουσιάζει πυκνότητα που είναι παρόμοια με υγρό, αλλά κινείται σαν αέριο. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η σημαντική μείωση που υφίσταται ο όγκος του CO₂ καθώς αυτό εκτίθεται σε υψηλότερες πιέσεις και βάθη. Για παράδειγμα, ένας συγκεκριμένος όγκος CO₂ σε ατμοσφαιρικές συνθήκες θα μειωθεί κατά περίπου 370 φορές σε βάθος δύο χιλιομέτρων.

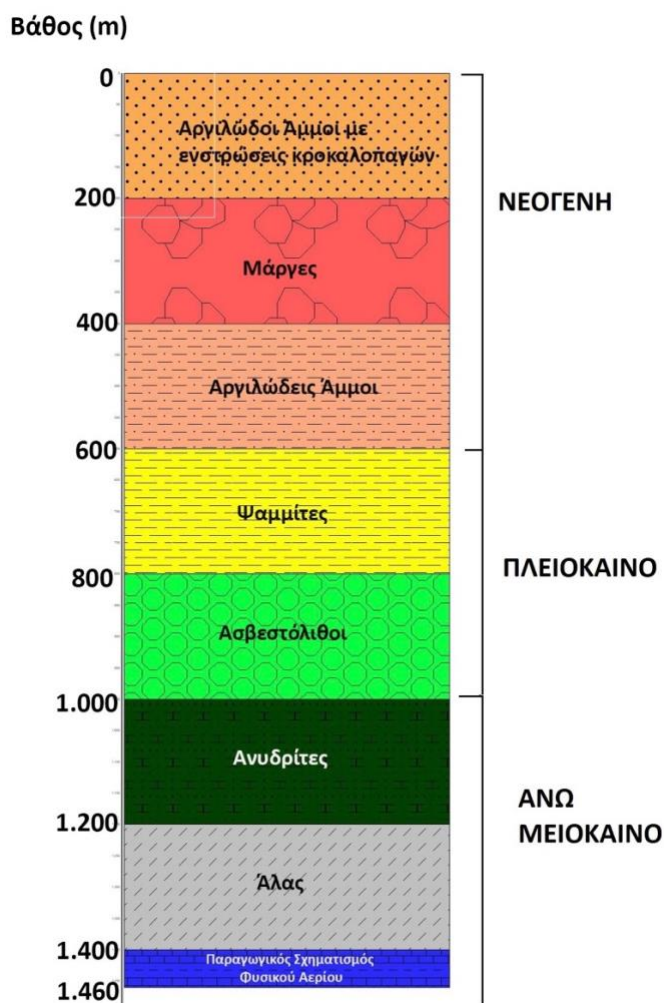


Εικόνα 4.1 Σχετικός όγκος CO₂ που αποθηκεύεται στο υπέδαφος συναρτήσει του βάθους. [43]

Ουσιαστικά, αυτό σημαίνει ότι μπορεί να αποθηκευτεί μεγαλύτερη ποσότητα CO₂ όταν αυτό βρίσκεται σε υπερκρίσιμη μορφή. Παράλληλα, η πυκνότητα του είναι μικρότερη από του νερού με αποτέλεσμα να οδηγείται πάνω από το υπάρχον νερό του σχηματισμού, που υπάρχει σε κάθε εξαντλημένο ή μη ταμιευτήρα.

4.2 Χαρακτηριστικά ταμιευτήρα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται το σενάριο ο ταμιευτήρας φυσικού αερίου που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως αποθήκη CO₂ να είναι ένα εξαντλημένο κοίτασμα φυσικού αερίου το οποίο, όπως είναι και το πιο σύνηθες, αναπτύσσεται σε κάποια αντικλινική γεωλογική δομή. Δίνεται το βάθος του ταμιευτήρα στα 1400 μέτρα, μια αρχική θερμοκρασία του ταμιευτήρα στους 100 °C, ενώ η αρχική του πίεση στα 2500 psia (psia = psi+14,7) ή 170 atm. Ο μελετώμενος ταμιευτήρας φυσικού αερίου είναι ένας ταμιευτήρας σχετικά ξηρού, μη όξινου αερίου που περιείχε αρχικά 1000×10⁶ Sm³. Στην εικόνα 4.2 απεικονίζονται όλα τα πετρώματα μαζί με την ηλικία και το πάχος τους μέχρι και τον παραγωγικό σχηματισμό φυσικού αερίου.



Εικόνα 4.2 Στρωματογραφία του κοιτάσματος φυσικού αερίου

Επίσης, ένα μέσο πορώδες εξετάστηκε σε τρία σενάρια προκειμένου να διευκρινιστεί ο βαθμός συνεισφοράς του στην αποθηκευτική χωρητικότητα. Παρακάτω παρουσιάζονται οι τιμές του πορώδους.

1. 16% πορώδες
2. 17% πορώδες
3. 18% πορώδες

4.3 Κόστος μεταφοράς και εισπίεσης CO₂

Το κόστος αποθήκευσης υπολογίζεται σε €/tonne CO₂ και καθορίζεται από το κόστος δέσμευσης του CO₂, από την πηγή όπου εκπέμπεται, το κόστος μεταφοράς στην περιοχή όπου θα αποθηκευτεί και τέλος από το κόστος αποθήκευσης στον εν λόγω ταμειυτήρα φυσικού αερίου. Στο σενάριο της παρούσας διπλωματικής εργασίας υποθέτουμε ότι οι εκπομπές CO₂ θα συγκεντρώνονται και θα συμπιέζονται στην τοποθεσία όπου εκπέμπονται, στην περίπτωση αυτή είναι το διυλιστήριο, ώστε έπειτα να μεταφέρονται μέσω χερσαίων αγωγών και να διοχετεύονται στον υπόγειο ταμειυτήρα φυσικού αερίου. Γίνεται η υπόθεση ότι η ξήρανση και ο καθαρισμός του ρεύματος CO₂ έχει επίσης λάβει χώρα στην τοποθεσία όπου εκπέμπεται και συλλέγεται το CO₂. Η μεταφορά μέσω αγωγών στη στεριά πραγματοποιείται σε εύρος πιέσεων 85-150 bar (ανάλογα με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση άλλων αερίων) καθώς σε αυτό το εύρος πιέσεων το CO₂ παρουσιάζει την πυκνότητα ενός υγρού, αλλά το ιξώδες και τη συμπιεστότητα ενός αερίου [58]. Όσον αφορά το κόστος μεταφοράς μέσω αγωγού, αυτό είναι εξαιρετικά ευμετάβλητο και διαμορφώνεται από το μήκος και τη διάμετρο του αγωγού, το γεωγραφικό ανάγλυφο (terrain) και τη διαδρομή. Η χερσαία εγκατάσταση έγχυσης όπου βρίσκεται και ο ταμειυτήρας πρέπει να αποτελείται από τα εξής τμήματα:

- Έναν αριθμό θέσεων γεωτρήσεων
- Ένα δίκτυο αγωγών το οποίο διανέμει το CO₂ προς τα σημεία των γεωτρήσεων
- Έναν κατανεμητή και βαλβίδες ελέγχου που συνδέουν τον εισερχόμενο αγωγό μεταφοράς CO₂ με τους αγωγούς κατανομής του CO₂ υπογείως (distributing flowlines)
- Ενισχυτικές αντλίες (Booster pumps)
- Συστήματα ελέγχου
- Γεννήτριες ηλεκτρικής ενέργειας
- Αίθουσα ελέγχου και συναφή κτήρια όπως εργαστήρια, γραφεία και αποθήκες [58]

Ο τελικός στόχος είναι να εκτιμηθεί το κόστος μεταφοράς και εισπίεσης CO₂ σε €/tonne. Όπως γίνεται αντιληπτό το κόστος αυτό έχει να κάνει με παράγοντες που ορίστηκαν κατά το μεγαλύτερο βαθμό υποθετικά και αναφέρονται πιο αναλυτικά παρακάτω:

- Συνολικό βάρος (tonnes) CO₂ προς μεταφορά/εισπίεση
- Απαιτούμενος/επιθυμητός χρόνος διεκπεραίωσης
- Απόσταση μεταφοράς από το σημείο παραγωγής αποθήκευσης στο χώρο κατασκευής της γεώτρησης εισπίεσης
- Γεωλογικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ταμειυτήρα αποθήκευσης
- Τελικός σχεδιασμός και εξοπλισμός γεώτρησης εισπίεσης

4.4 Γεώτρηση εισπίεσης CO₂

Οι γεωτρήσεις εισπίεσης CO₂ κατασκευάζονται για να χρησιμοποιηθούν στη διαδικασία εισπίεσης CO₂ σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς, σε υπερκρίσιμη μορφή, δηλαδή σε πίεση και θερμοκρασία μεγαλύτερη των κρίσιμων συνθηκών του CO₂ (73,8 bar & 31 °C). Βασική προϋπόθεση των γεωτρήσεων αυτών είναι η στεγανοποίηση και η τσιμέντωση τους προκειμένου να αποτραπεί η μετανάστευση των ρευστών. Οι παράγοντες που καθορίζουν τις προδιαγραφές για την τσιμέντωση και τις σωληνώσεις είναι οι ακόλουθες [59]:

- Βάθος μέχρι την περιοχή έγχυσης
- Απαραίτητη πίεση για την έγχυση και αξονική φόρτιση

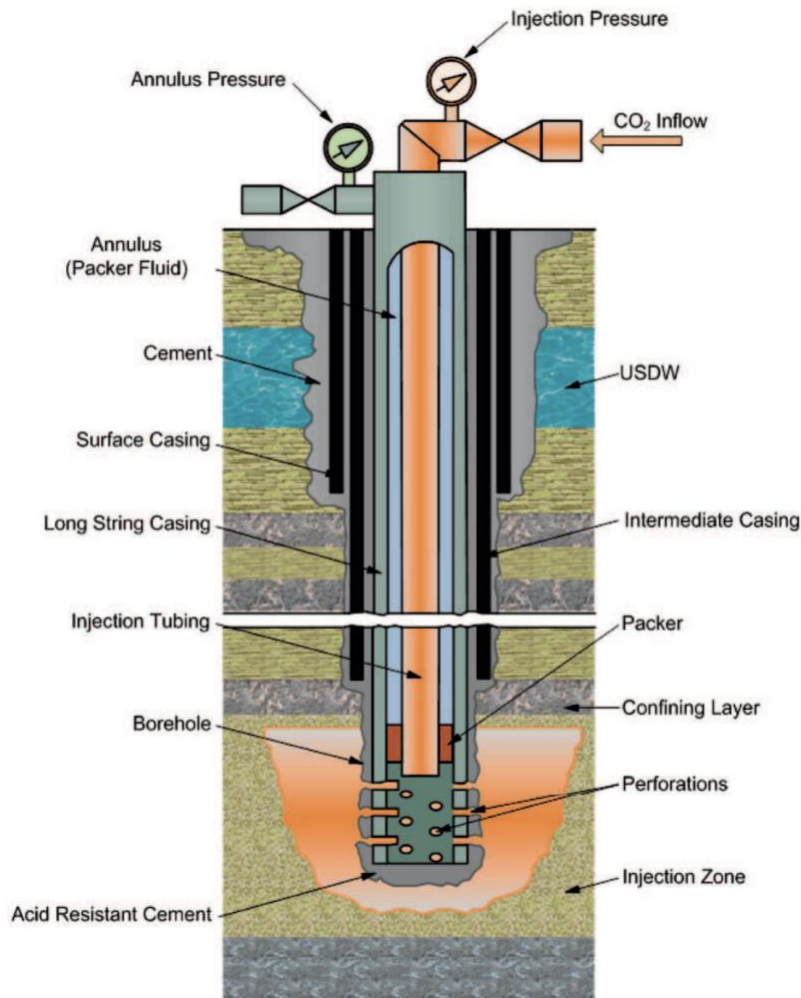
- Μέγεθος της διάνοιξης (hole)
- Προδιαγραφές όλων των περιβλημάτων (casing strings) όπως είναι το πάχος του τοιχώματος, η διάμετρος, το ονομαστικό βάρος, το μήκος και οι προδιαγραφές των αρθρώσεων (joint specifications)
- Κατασκευαστικό υλικό
- Διαβρωτικότητα των εγχυμένων ρευστών αλλά και των ρευστών του σχηματισμού
- Λιθολογία των ζωνών έγχυσης και περιορισμού
- Τύπος τσιμέντου

Η μηχανική ακεραιότητα της γεώτρησης επιτυγχάνεται εξασφαλίζοντας ότι τα εξαρτήματα κατασκευής αποτελούνται από τα κατάλληλα υλικά. Χαρακτηριστικά υλικά τα οποία είναι ανθεκτικά στη διάβρωση και χρησιμοποιούνται για τις σωληνώσεις περιλαμβάνουν ανοξείδωτο χάλυβα 316, υαλοβάμβακα (fiberglass) ή ενισχυμένο ανθρακούχο χάλυβα (lined carbon steel). Για την επιπλέον επένδυση τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί γυαλί ενισχυμένο με εποξειδικό υλικό, πλαστικό ή τσιμέντο. Μεταλλικά μέρη όπως απομονωτές (packers) και βαλβίδες μπορούν να είναι επινικελωμένα ή από άλλα κράματα υψηλής περιεκτικότητας σε νικέλιο [58]. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αναλυτικότερα τα υλικά κατασκευής μιας γεώτρησης εισπίεσης CO₂.

| Εξαρτήματα | Υλικά Κατασκευής |
|---|--|
| Upstream Metering and Piping Runs | Σωλήνας SS 316 από ανοξείδωτο χάλυβα, Υαλοβάμβακας |
| Christmas Tree | Σωλήνας SS 316 από ανοξείδωτο χάλυβα, νικέλιο, Κράματα νικελίου-χαλκού (Ni-Cu) ή Monel |
| Βαλβίδες απομόνωσης και σφραγιστικά (Valve Packing and Seals) | Τεφλόν, Νάυλον |
| Κεφαλές επιφάνειας (Wellhead) | Σωλήνας SS 316 από ανοξείδωτο χάλυβα, Νικέλιο, Κράματα νικελίου-χαλκού (Ni-Cu) ή Monel |
| Tubing Hanger | Σωλήνας SS 316 από ανοξείδωτο χάλυβα, Κράματα Incoloy |
| Σωληνώσεις (Tubing) | GRE lined carbon steel. IPC carbon steel, CRA |
| Σύνδεσμοι σωληνώσεων (Tubing Joint Seals) | Seal ring (GRE), Coated threads and collars (IPC) |
| ON/OFF Tool, Profile Nipple | Επικαλυμμένο με νικέλιο, 316 SS |
| Packers | Εσωτερικά καλυμμένο με σκληρό καουτσούκ, επικαλυμμένο με νικέλιο |

Πίνακας 4.1 Προδιαγραφές υλικών & εξοπλισμού γεωτρήσεων εισπίεσης CO₂ [59]

Στην εικόνα 4.3 παρουσιάζονται τα βασικά στοιχεία μιας γεώτρησης εισπίεσης CO₂



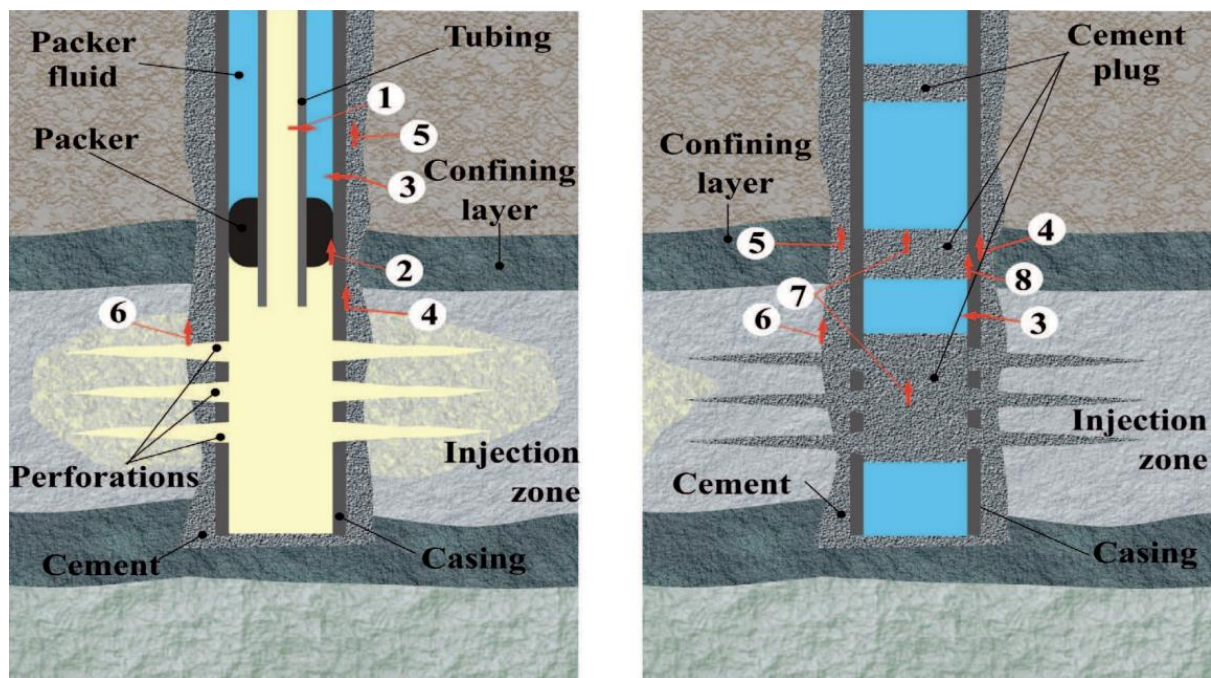
Εικόνα 4.3 Σχηματική απεικόνιση γεώτρησης εισπίεσης CO₂ [59]

Παράλληλα, κατά το στάδιο της κατασκευής αλλά και κατά τη διάρκεια της γεώτρησης, είναι απαραίτητες οι διαγραφίες (logging) και άλλες δοκιμές στεγανότητας και αξιολόγησης.

Η μηχανολογική στεγανότητα της γεώτρησης εισπίεσης CO₂ χωρίζεται σε εσωτερική και εξωτερική ενώ η αποφυγή τυχόν διαρροών μπορεί να διαπιστωθεί μέσα από δοκιμές διαφορετικών βαθμών ακρίβειας.

Η εσωτερική μηχανολογική στεγανότητα αποτρέπει τη διαρροή στις σωληνώσεις και στον απομονωτή (packer), δηλαδή την επαφή του ρεύματος CO₂ με τους περιβάλλον γεωλογικούς σχηματισμούς. Επομένως, η σωστή επιλογή των υλικών αυτών είναι υψίστης σημασίας καθώς πρέπει να παραμείνουν άθικτα κατά την έκθεσή τους σε καταπονήσεις, διαβρωτικές και άλλες συνθήκες. Οι δοκιμές που εξετάζουν την ακεραιότητα αυτή είναι οι εξής: SART (Standard Annulus Pressure Test), SAMT (Standard Annulus Monitoring Test) και RTS (Radioactive Tracer Survey). Αντίθετα, στην εξωτερική μηχανολογική ακεραιότητα σκοπός είναι να αποτραπεί η διαρροή έξω από τις σωληνώσεις. Πιο συγκεκριμένα, εξασφαλίζεται η απομόνωση του CO₂ σε μια συγκεκριμένη ζώνη εισπίεσης. Αυτό αποτελεί πρόκληση καθώς το CO₂, που συνήθως είναι πιο ελαφρύ σε σχέση με τα ρευστά του σχηματισμού, τείνει να μεταναστεύει προς τα πάνω. Η απομόνωση επιτυγχάνεται με τη χρήση τσιμέντου ανθεκτικού στα οξέα σφραγίζοντας τον κενό χώρο μεταξύ των σωληνώσεων και του σχηματισμού, προστατεύοντας ταυτόχρονα τις κύριες σωληνώσεις εκμετάλλευσης (well casing) από την

καταπόνηση και τη διάβρωση [59]. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζονται όλοι οι πιθανοί τρόποι διαρροής του CO₂ για ένα ενεργό και για ένα σφραγισμένο πηγάδι.



Εικόνα 4.4 Πιθανές δίοδοι διαρροής CO₂ σε ενεργό και σφραγισμένο πηγάδι [59]

Ένας σημαντικός παράγοντας που παρατηρείται στην κεφαλή της γεώτρησης στις γεωτρήσεις εισπίεσης CO₂ είναι το φαινόμενο ψύξης Joule – Thomson. Ρέοντας διά μέσου των βαννών και των βαλβίδων της κεφαλής της γεώτρησης (Wellhead) το CO₂ διαστέλλεται δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό χαμηλές θερμοκρασίες στην περιοχή της κεφαλής της γεώτρησης με αποτέλεσμα τη μη σωστή λειτουργία της. Για να αποφευχθούν παρόμοια φαινόμενα πρέπει να ληφθούν μέτρα αφυδάτωσης (dehydrate).

Γενική παραδοχή στην κατασκευή γεώτρησης εισπίεσης CO₂ είναι ότι θα πρέπει η θέση της να είναι στην πλευρά του γεωλογικού αντίκλινου αποθήκευσης. Ταυτόχρονα, το CO₂ θα πρέπει να εισπίζεται σε βάθη ταμιευτήρων μεγαλύτερων των 800m διασφαλίζοντας έτσι ότι θα παραμένει σε υπερκρίσιμη μορφή (ώστε να τηρούνται τόσο οι πιέσεις όσο και οι θερμοκρασίες που προαναφέρθηκαν). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τεχνικές προδιαγραφές των πηγαδιών αποθήκευσης CO₂.

| | | |
|---|---------------------------|--|
| 1 | Επιλογή τοποθεσίας | Απαιτούνται: Εκτεταμένη πληροφόρηση για την επιλογή της τοποθεσίας που θα περιλαμβάνει γεωλογικές πληροφορίες (τομές), γεωλογικούς χάρτες, υδρογεωλογικά στοιχεία, βάθη υδροφόρων, πορώδη σχηματισμών, σεισμικά δεδομένα και ρήγματα |
|---|---------------------------|--|

| | | |
|----|---|---|
| 2 | Γεωμετρικά χαρακτηριστικά περιοχής | Επιφάνεια περιοχής εκτέλεσης (km ²) , επανεκτίμηση κατά την διάρκεια εκτέλεσης του έργου. |
| 3. | Κατασκευή | Απαιτούνται: Προστατευτικές σωληνώσεις, casing και τσιμεντώσεις προκειμένου να μην επηρεαστούν / μολυνθούν οι υπόγειοι υδροφόροι ορίζοντες. Οι τσιμεντώσεις να εναρμονίζονται με τα χαρακτηριστικά των γεωλογικών σχηματισμών που καλούνται να απομονώσουν. |
| 4. | Λειτουργία | Η εφαρμοζόμενη πίεση CO ₂ να μην δημιουργεί ρωγμές στην περιορισμένη ζώνη ή διαρροή στον υδροφόρο ορίζοντα. Απαιτούνται καταγραφές / αναφορές και έλεγχοι των ρευστών εισπίεσης και της συμπεριφοράς του υδροφόρου ορίζοντα στην περιοχή εκτέλεσης του έργου. Αναφορές αλλαγών στο σχεδιασμό και στην καταγραφή προόδου του έργου καθώς και ζημιές εξοπλισμού και υλικών. Εφαρμογή προ απαιτούμενων αδειοδότησης εισπίεσης (συνήθως η άδεια έχει ισχύ για 10 χρόνια) |
| 5. | Δοκιμές μηχανολογικής επάρκειας γεώτρησης εισπίεσης | Εσωτερικοί έλεγχοι ακεραιότητας γεώτρησης, σωληνώσεων, τσιμεντώσεων με την χρήση well logging (διαγραφίες). Ετήσιοι έλεγχοι Υλικών και εξοπλισμού επιφάνειας. |
| 6. | Παρακολούθηση λειτουργίας | Αναλύσεις εισπνεζόμενου ρευστού. Μετρήσεις P (πίεσης) & T (θερμοκρασίας) στο γεωλογικό στόχο (σχηματισμός εισπίεσης) |
| 7. | Εγκατάλειψη φραγή γεώτρησης | Απαιτείται ενημέρωση 50 ημερών πριν την εγκατάλειψη και φραγή (σφράγισμα / απομόνωση) γεώτρησης και γεωλογικών σχηματισμών προκειμένου να προστατευθεί από μόλυνση ο υπόγειος υδροφόρος ορίζοντας. |
| 8. | Ενέργειες που ακολουθούν την εγκατάλειψη σφράγισμα της γεώτρησης | Μέριμνα για περίοδο 50 χρόνων μετά τις εργασίες σφράγισης της γεώτρησης εισπίεσης με στόχο την προστασία του υδροφόρου ορίζοντα. Τα ρευστά (CO ₂) παραμένουν στη γεωλογική ζώνη εισπίεσης για περίοδο 10.000 χρόνων |
| 9. | Οικονομικά στοιχεία | Περιοδική ενημέρωση εκτίμησης κόστους σφραγίσματος γεώτρησης και περιόδου αποκατάστασης της περιοχής καθώς και ενδεχόμενων διορθωτικών ενεργειών που δεν είχαν προβλεφθεί αρχικά. |

Πίνακας 4.2 Τεχνικά προαπαιτούμενα κατασκευής & λειτουργίας γεωτρήσεων εισπίεσης CO₂ [59]

4.4.1 Διαβρωτική ικανότητα CO₂

Η μεγάλη διαβρωτικότητα του CO₂ είναι και το μεγαλύτερο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι γεωτρήσεις εισπίεσης. Γαλβανική διάβρωση, δημιουργία οπών (pitting corrosion) και διάβρωση λόγω δημιουργίας ρωγμών είναι οι τύποι διάβρωσης που συναντώνται στις σωληνώσεις των γεωτρήσεων εισπίεσης CO₂ καθώς και στο μηχανολογικό εξοπλισμό που χρησιμοποιείται. Το CO₂ επιτίθεται επίσης διαβρωτικά και στα υλικά των τσιμεντώσεων

απομόνωσης τμημάτων των γεωτρήσεων εισπίεσης δημιουργώντας επιπλέον προβλήματα στην κατασκευή και χρήση των σχετικών γεωτρήσεων. Διαβαθμισμένοι από το API (American Petroleum Institute) υπάρχουν οκτώ (8) διαφορετικοί τύποι τσιμέντων (από το A στο H) που είναι κατάλληλοι για διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις. Κάποιοι τύποι τσιμέντων είναι πιο κατάλληλοι για χρήση σε περιβάλλον CO₂ όπως τα CPC (Calcium Phosphate Cement) τα οποία δεν αντιδρούν με το CO₂. Γενικά, προκειμένου να μειωθεί η διαπερατότητα της τσιμέντωσης, πρέπει να μειωθεί ο λόγος νερού – τσιμέντου και να μειωθεί ο αριθμός των στοιχείων που μπορούν να αντιδράσουν με τα εισπνεζόμενα ρευστά, να επιλεγθούν κατάλληλα τσιμέντα διασφαλίζοντας τις κατάλληλες ιδιότητες όπως αντοχής (MPa), συνοχής (MPa), πυκνότητας εσωτερικής τριβής, συντελεστής όγκου (MPa), αναλογίας Poisson και θερμοκρασιακής συμπεριφοράς. Για τους λόγους αυτούς προκειμένου να πετύχουμε στην κατασκευή μιας πετυχημένης, οικονομικά και τεχνικά, γεώτρησης εισπίεσης CO₂ που θα έχει τον μέγιστο χρόνο “ζωής” θα πρέπει να γίνει η σωστή και ενδεδειγμένη επιλογή υλικών και εξοπλισμού.



Εικόνα 4.5 Παραδείγματα διαβρώσεων (pitting corrosion)

Πηγή: <https://amarineblog.com/2020/11/02/what-is-pitting-mechanism-and-prevention/>

4.5 Υπολογισμοί

Εξετάζοντας τα τρία σενάρια που αφορούν τις τιμές του πορώδους του ταμιευτήρα προκύπτουν οι παρακάτω τιμές CO₂:

- Θεωρητικός αποθηκευτικός χώρος για πορώδες ίσο με 16%

$$\begin{aligned} VC_{O2,DOEt} &= A * h * \Phi = 4 * 10^6 \text{ m}^2 * 10 \text{ m} * 0,16 = 6.400.000 \text{ m}^3 \\ &= 4.352.000 \text{ tonnes of CO}_2 \end{aligned}$$

- Θεωρητικός αποθηκευτικός χώρος για πορώδες ίσο με 17%

$$\begin{aligned} VC_{O2,DOEt} &= A * h * \Phi = 4 * 10^6 \text{ m}^2 * 10 \text{ m} * 0,17 = 6.800.000 \text{ m}^3 \\ &= 4.624.000 \text{ tonnes of CO}_2 \end{aligned}$$

- Θεωρητικός αποθηκευτικός χώρος για πορώδες ίσο με 18%

$$VCO_2,DOEt = A * h * \Phi = 4 * 10^6 m^2 * 10 m * 0,18 = 7.200.000 m^3$$

$$= 4.896.000 \text{ tonnes of } CO_2$$

Από τα παραπάνω αποτελέσματα γίνεται αντιληπτό ότι για την περίπτωση ενός διυλιστηρίου το οποίο εκπέμπει 1.000.000 τόνους CO₂ οι εκπομπές αυτές θα μπορούν να αποθηκευτούν σε υπόγειο ταμιευτήρα για περίπου 5 χρόνια. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα αυτών των υπολογισμών και το κόστος ενός τέτοιου έργου γίνεται φανερό ότι η δημιουργία συστήματος CCS για τον συγκεκριμένο ταμιευτήρα και συγκεκριμένη ποσότητα CO₂ που λαμβάνεται από το διυλιστήριο δεν θεωρείται μια οικονομικά βιώσιμη λύση για την καταπολέμηση των εκπομπών CO₂.

5. Σύνοψη και συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η περίπτωση της δέσμευσης CO₂ από ένα διυλιστήριο, η μεταφορά του με χερσαίο αγωγό και τέλος η αποθήκευση του σε υπόγειο εξαντλημένο ταμιευτήρα φυσικού αερίου. Παρά τις σημαντικές επενδύσεις σε ΑΠΕ τα τελευταία έτη, τα ορυκτά καύσιμα καλύπτουν το μεγαλύτερο ποσοστό της παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης και για τα χρόνια που θα ακολουθήσουν, θα συνεχίσουν να κυριαρχούν στο ενεργειακό ισοζύγιο. Η επίτευξη του μηδενικού ισοζυγίου άνθρακα μέχρι το 2050 θα πρέπει να υλοποιηθεί υποχρεωτικά σε συνεργασία με τα ορυκτά καύσιμα επομένως ασκείται ολοένα και αυξανόμενη πίεση σε τομείς όπως αυτόν της διύλισης του πετρελαίου για μείωση των εκπομπών CO₂. Η τεχνολογία CCS αποτελεί έναν από τους πιο αποτελεσματικούς τρόπους επίτευξης αυτού του στόχου. Το βασικό εμπόδιο που συναντά κατά την υλοποίηση της είναι το πολύ υψηλό της κόστος. Εκτιμάται ότι κυμαίνεται από 30\$-70\$/tonne CO₂ και αυτό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τεχνολογία συλλογής και τη συγκέντρωση του CO₂ από το ρεύμα από το οποίο συλλέγεται. Πιο συγκεκριμένα, το κομμάτι του διαχωρισμού και της συμπίεσης συνήθως αντιπροσωπεύει ποσοστό μεγαλύτερο του 75% του συνολικού κόστους της τεχνολογίας CCS. Η μεταφορά του δεσμευμένου άνθρακα γίνεται κυρίως με αγωγούς και πλοία. Η επιλογή γίνεται λαμβάνοντας υπόψη την απόσταση και την ποσότητα που πρέπει να μεταφερθεί ενώ το κόστος διαμορφώνεται και από τις προδιαγραφές του ρεύματος σε συνδυασμό με τις συνθήκες μεταφοράς του, που πρέπει να είναι κατάλληλες για να διατηρείται σε υπερκρίσιμη κατάσταση. Όσον αφορά το κόστος της υπόγειας αποθήκευσης αυτό υπολογίζεται στα 3\$-10\$/tonne CO₂ [60]. Η τεχνολογία δέσμευσης που προτιμάται είναι αυτή της δέσμευσης μετά την καύση και πιο συγκεκριμένα της χημικής απορρόφησης με χρήση MEA ως τον χημικό διαλύτη.

Το CO₂ αποτελεί και θα συνεχίσει να αποτελεί ένα από τα πιο επικίνδυνα αέρια του θερμοκηπίου, το οποίο συμβάλλει στην κλιματική αλλαγή. Η τεχνολογία CCS αποτελεί τεχνολογία μετάβασης, η οποία συνεισφέρει στο μετριασμό της κλιματικής αλλαγής. Όμως, προκειμένου να κατασκευαστεί μια ασφαλής υπόγεια γεώτρηση εισπίεσης πρέπει πρώτα να διασφαλιστεί η μηχανολογική της επάρκεια για το χρόνο λειτουργίας της σε όλες τις φάσεις (Σχεδιασμός, Διάτρηση/Κατασκευή, Εισπίεση, Συντήρηση και επισκευή και τέλος Εγκατάλειψη). Νέες αλλά και υπάρχουσες γεωτρήσεις πρέπει να αξιολογούνται και να δοκιμάζονται καθώς υπάρχουν διάφορες δυνατοί “οδοί” διαφυγής του αποθηκευμένου CO₂ από τον υπόγειο σχηματισμό. Η επιλογή των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή του συστήματος συλλογής-μεταφοράς-αποθήκευσης του CO₂ είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το τελικό κόστος του έργου. Η γεωλογική πληροφορία είναι επίσης πολύ σημαντική για την τελική επιλογή της περιοχής και του υπόγειου σχηματισμού που θα χρησιμοποιηθεί ως αποθήκη CO₂. Για το λόγο αυτόν προτιμώνται τα παλιά εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου για τα οποία υπάρχει η δυνατότητα ασφαλούς γεωλογικής αποθήκευσης και λειτουργίας καθώς είναι διαθέσιμα πολλά γεωλογικά δεδομένα και πλούσιο γεωλογικό και μηχανολογικό ιστορικό σχεδιασμού και λειτουργίας. Επομένως το συνολικό κόστος αποτελείται από:

- [1]. Κόστος συλλογής CO₂ (Η μέθοδος που εφαρμόζεται)
- [2]. Κόστος μεταφοράς CO₂ (Η απόσταση από τον τόπο συλλογής στον τόπο εισπίεσης)
- [3]. Κόστος γεώτρησης (Το βάθος, τα χαρακτηριστικά υλικά της γεώτρησης κ.α.)

[4]. Κόστος λειτουργίας/ελέγχου

Ελληνική βιβλιογραφία

- [1]. *Σχετικά με την αλλαγή του κλίματος*. (2016, June). Ανάκτηση October 2021, από <https://www.eea.europa.eu/el/themes/climate/about-climate-change>
- [2]. *Επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής*. (χ.χ.). Ανάκτηση October 2021, από https://ec.europa.eu/clima/climate-change/climate-change-consequences_el
- [3]. Κατσαφάδος, Π., & Μαυροματίδης, Η. (2021). *Κλιματική αλλαγή*, [Lecture] Αθήνα: Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο Τμήμα Γεωγραφίας.
- [4]. Καψωμενάκης Ι., Δουβής Κ., Γιαννακόπουλος Χ., Ζάνης Π., Τσελιούδης Γ., Ρεπαπής Χ., Ζερεφός Χ., 2011. Σενάρια Ανθρωπογενούς Παρέμβασης στην Κλιματική Αλλαγή και τα Προγράμματα Prudence και Ensembles. Επιτροπή Μελέτης Επιπτώσεων Κλιματικής Αλλαγής, Τράπεζα της Ελλάδος, Αθήνα
- [5]. Βορριάς, Η. (2014). *Προηγμένα Συστήματα Δέσμευσης του CO₂*. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ). Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών. Τομέας Θερμότητας.
- [6]. Ζυγουράκης, Ν. (2016). *Ανάπτυξη μοντέλου χημικής απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου σε στήλη απορρόφησης με πληρωτικό υλικό*. Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [7]. Ηλίας, Ι. (2020). *Συγκριτική Αξιολόγηση Τεχνολογιών Δέσμευσης Άνθρακα*. Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας
- [8]. Πέτρου, Η. (2011). *Εξέλιξη της παγκόσμιας θερμοκρασίας και του επιπέδου της θάλασσας στον 21ο αιώνα με τη χρήση ενός απλού μοντέλου* (No. GRI-2011-7134). Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής
- [9]. Βουδρισλής, Ν. Γ. (2007). *Η παγκόσμια άνοδος του επιπέδου της θάλασσας ως αποτέλεσμα του φαινομένου του θερμοκηπίου. Μια διδακτική προσέγγιση μέσα από χάρτες* (No. GRI-2008-1178). Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
- [10]. Μελάς, Δ., Ασωνίτης, Γ., Αμοιρίδης, Β, 2000. *Κλιματική Αλλαγή* [Οδηγός εκπαιδευτικών]. Υπουργείο Εθνικής Παιδείας και Θρησκευμάτων, σελ. 1-41.
- [11]. Κακαράς, Ε., Δουκελάκης, Α., Γιαννακόπουλος, Δ., Κουμανάκος, Α. (2005). *Τεχνολογικές Δυνατότητες Μείωσης των Εκπομπών CO₂ Στον Τομέα της Παραγωγής Ηλεκτρικής Ενέργειας από Ορυκτά Καύσιμα*. Πρακτικά Επιστημονικού Συνεδρίου Heleco '05, ΤΕΕ, Αθήνα
- [12]. Κορδάρης, Ν. (2013). *Τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης CO₂ (CCS) και δυνατότητες συμβολής στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (GHG): η περίπτωση της Ελλάδας*. Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης & Τεχνολογίας, Πανεπιστήμιο Πειραιώς.

- [13]. Σταματάκη, Σ., Αυλωνίτης, Γ. (2004). “Μηχανική Πετρελαίων”. Σημειώσεις Πανεπιστημιακών Παραδόσεων Ε.Μ.Π., Αθήνα.
- [14]. Δόντης, Γ. Ν. (2017). Σχεδιασμός ολοκληρωμένων συστημάτων διεργασιών δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) από μονάδες ηλεκτροπαραγωγής και εισπίεσης σε ταμειυτήρα πετρελαίου (No. GRI-2017-19843). Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδικεύσης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- [15]. Κουμανάκος, Α. Κ. (2010). Θερμικά κυκλώματα με διατάξεις δέσμευσης του CO₂ για θερμοηλεκτρικούς σταθμούς που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [16]. Πρέντζα, Λ. (2019). Θερμοδυναμική ανάλυση συστημάτων δέσμευσης Διοξειδίου του Άνθρακα. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [17]. Απογραφικό Δελτίο Ευρωπαϊκού Μητρώου Έκλυσης και Μεταφοράς Ρύπων (E-PRTR) των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων της ΜΟΤΟΡ ΟΙΛ (ΕΛΛΑΣ) Διυλιστήρια Κορίνθου Α.Ε., του έτους 2019 κατ’ εφαρμογή του του Κανονισμού 166/2006/ΕΚ
<https://ypen.gov.gr/wp-content/uploads/2021/04/EPRTTR-2020.pdf>

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- [18]. United Nations., United Nations., & Canada. (1992). *United Nations Framework Convention on Climate Change*. New York: United Nations, General Assembly.
- [19]. Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H. C., Loos, M., & Meyer, L. (2005). *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [20]. *Global CCS Institute*. (n.d.). Retrieved from <https://www.globalccsinstitute.com/about/what-is-ccs/capture/>
- [21]. Zou, L., Sun, Y., Che, S., Yang, X., Wang, X., Bosch, M., ... & Zhou, H. C. (2017). *Porous organic polymers for post-combustion carbon capture*. *Advanced materials*, 29(37), 1700229.
- [22]. Duduku Krishnaiah, Awang Bono, S.M. Anisuzzaman, Collin Joseph and Teo Bee Khee, 2014. *Carbon Dioxide Removal by Adsorption*. *Journal of Applied Sciences*, 14: 3142-3148.
- [23]. Yu, C. H., Huang, C. H., & Tan, C. S. (2012). *A review of CO₂ capture by absorption and adsorption*. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5), 745-769.
- [24]. Gambhir, A., & Tavoni, M. (2019). *Direct air carbon capture and sequestration: how it works and how it could contribute to climate-change mitigation*. *One Earth*, 1(4), 405-409.
- [25]. United States Environmental Protection Agency. (χ.χ). *Global Greenhouse Gas Emissions Data*. Ημερομηνία ανάκτησης 3 Νοεμβρίου 2021, από <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>
- [26]. Nakicenovic, N., Alcamo, J., Grubler, A., Riahi, K., Roehrl, R. A., Rogner, H. H., & Victor, N. (2000). *Special Report on Emissions Scenarios (SRES)*, A Special Report of Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- [27]. United States Environmental Protection Agency. (χ.χ). *Learn About Heat Islands*. Ημερομηνία ανάκτησης 6 Νοεμβρίου 2021, από https://www.epa.gov/heatislands/learn-about-heat-islands#_ftn2
- [28]. IPCC, 2007: *Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Core Writing Team, Pachauri, R.K and Reisinger, A. (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 104 pp.
- [29]. IEA (2004), *Prospects for CO₂ Capture and Storage*, Energy Technology Analysis, OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264108820-en>.

- [30]. GHG IEA. (χ.χ.). Retrieved Νοέμβριος 2021, from https://ieaghg.org/docs/General_Docs/Publications/Information_Sheets_for_CCS_2.pdf
- [31]. Jenkins J 2015 Financing Mega-Scale Energy Projects: *A Case Study of the Petra Nova Carbon Capture Project* (Chicago, IL: Paulson Institute)
- [32]. Van Straelen, J., Geuzebroek, F., Goodchild, N., Protopapas, G., & Mahony, L. (2010). *CO₂ capture for refineries, a practical approach*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 4(2), 316-320.
- [33]. Meisen, A., & Shuai, X. (1997). *Research and development issues in CO₂ capture*. Energy Conversion and Management, 38, S37-S42.
- [34]. Gupta, M., Coyle, I., & Thambimuthu, K. (2003, September). *CO₂ capture technologies and opportunities in Canada*. In 1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop (Vol. 18, p. 19).
- [35]. Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., & Drioli, E. (2010). *Membrane technologies for CO₂ separation*. Journal of Membrane Science, 359(1-2), 115-125.
- [36]. IEA (2019), *CO₂ Emissions from Fuel Combustion 2019*, IEA, Paris, <https://doi.org/10.1787/2a701673-en>.
- [37]. Kanniche, M., Gros-Bonnivard, R., Jaud, P., Valle-Marcos, J., Amann, J. M., & Bouallou, C. (2010). *Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture*. Applied Thermal Engineering, 30(1), 53-62.
- [38]. Elwell, L. C., & Grant, W. S. (2006). *Technology options for capturing CO₂*. Power, 150(8), 60-65.
- [39]. Ji, G., & Zhao, M. (2017). Membrane separation technology in carbon capture. *Recent Advances in Carbon Capture and Storage (InTech)*, 59-90.
- [40]. VGB Powertech, *CO₂ Capture and Storage*, A VGB Report on the State of the Art, VGB Powertech, Essen, August 2004.
- [41]. IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG), “*CCS Site Characterisation Criteria*”, 2009/10, July 2009.
- [42]. Goodman, A., Hakala, A., Bromhal, G., Deel, D., Rodosta, T., Frailey, S., ... & Guthrie, G. (2011). *US DOE methodology for the development of geologic storage potential for carbon dioxide at the national and regional scale*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 5(4), 952-965.

- [43]. Aminu, M. D., Nabavi, S. A., Rochelle, C. A., & Manovic, V. (2017). *A review of developments in carbon dioxide storage*. Applied Energy, 208, 1389-1419.

- [44]. Det Norske Veritas (DNV), *Global Technology Roadmap for CCS in Industry Sectoral Assessment: Refineries*. Report No./DNV Reg No.: / 12P5TPP-9 (2008).

- [45]. Barthe, P., Chaugny, M., Roudier, S., & Delgado Sancho, L. (2015). *Best available techniques (BAT) reference document for the refining of mineral oil and gas*. European Commission, 754.

- [46]. Bachu, S. (2008). *CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment*. Progress in energy and combustion science, 34(2), 254-273.

- [47]. Bachu, S. (2008, April). *Comparison between methodologies recommended for estimation of CO₂ storage capacity in geological media*. In Carbon Sequestration Leadership Forum, Phase III Report.

- [48]. Veritas, D. N. (2012). Recommended Practice DNV-RP-J203: *Geological Storage of Carbon Dioxide*.

- [49]. Herzog, H., Drake, E., & Adams, E. (1997). *CO Capture, Reuse, and Storage Technologies*. Citeseer1997.

- [50]. Songolzadeh, M., Soleimani, M., Takht Ravanchi, M., & Songolzadeh, R. (2014). *Carbon dioxide separation from flue gases: a technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions*. The Scientific World Journal, 2014.

- [51]. Baxter, L., Baxter, A., & Burt, S. (2009, September). *Cryogenic CO₂ capture as a cost-effective CO₂ capture process*. In International Pittsburgh Coal Conference.

- [52]. EPA (2010), *Available and Emerging Technologies for Reducing Greenhouse Gas Emissions from the Petroleum Refining Industry*
- [53]. Reid, A. (2011). The potential for CO₂ capture and storage in EU refineries. Known technology but on a vast and untested scale. *CONCAWE Review*, 20.
- [54]. White, C. M., Strazisar, B. R., Granite, E. J., Hoffman, J. S., & Pennline, H. W. (2003). *Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations—coalbeds and deep saline aquifers*. Journal of the Air & Waste Management Association, 53(6), 645-715.
- [55]. Xi-Liu, Y. U. E., & Qing-Xian, G. A. O. (2018). *Contributions of natural systems and human activity to greenhouse gas emissions*. Advances in Climate Change Research, 9(4), 243-252.
- [56]. Tzimas, E., & Peteves, S. (2003). *Controlling Carbon Emissions: The Option of Carbon Sequestration*. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.
- [57]. Rackley, S. A. (2009). *Carbon Capture and Storage*. Gulf Professional Publishing.
- [58]. IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG), “CO₂ storage in depleted gas fields”, 2009/01, June 2009.
- [59]. Gaurina-Međimurec, N., & Pasic, B. (2011). *Design and mechanical integrity of CO₂ injection wells/konstrukcija i mehanicka cjelovitost busotina za utiskivanje co₂*. Rudarsko-Geolosko-Naftni-Zbornik, 23(1),
- [60]. Benson, S.. (2005). *Carbon Dioxide Capture and Storage in Underground Geologic Formations*.
- [61]. Kuuskraa, V., (2009). *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geological Formations – results from the CO₂ Capture Project*, Volume 3, p9-14.
- [62]. De Mello, L., Pimenta, R., Moure, G., Pravia, O., Gearhart, L., Milios, P., & Melien, T. (2008). *A technical and economical evaluation of CO₂ capture from FCC units. Paper presented at Green House Gas Technologies 9*, Washington DC, USA. November 16-20 2008.
- [63]. Hurst, P. & Walker, G. (2005). *Post-Combustion Separation and Capture baseline studies for the CCP Industrial Scenarios*. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geological Formation, Volume 1, p117-131.

