



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**«Τεχνολογίες δέσμευσης
διοξειδίου του άνθρακα από τα καυσαέρια»**

Διπλωματική Εργασία

Στουπάκης Στέφανος

Εξεταστική Επιτροπή

Πασαδάκης Νικόλαος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Γαγάνης Βασίλειος, Επ. Καθηγητής (ΕΜΠ)

Μαρινάκης Δημήτριος, Επ. Καθηγητής (ΠΔΜ)

Χανιά 2023

Απρίλιος, 2023

Περίληψη

Σε μια εποχή που τα ορυκτά καύσιμα παρέχουν πάνω από το 85% της παγκόσμιας ενέργειας, η καύση τους, σε συνδυασμό με άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, έχουν φέρει την ανθρωπότητα αντιμέτωπη με μια σημαντική απειλή που γίνεται πιο ορατή από ποτέ. Η απειλή αυτή δεν είναι άλλη από την περιβαλλοντική καταστροφή, η οποία παράλληλα με την συνεχή αύξηση των ενεργειακών αναγκών του ανθρώπου επιτάσσει μια ολιστική στροφή προς μεθόδους αειφόρου ανάπτυξης. Γίνεται λόγος για νέες τεχνολογίες παραγωγής, δέσμευσης και αποθήκευσης ενέργειας που θα βασίζονται πλέον σε ανεξάντλητους πόρους ενώ θα είναι και οικονομικότερες για το περιβάλλον. Η δέσμευση και αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα, CO₂ (το κύριο αέριο του φαινομένου του θερμοκηπίου), θα οδηγήσει στο δρόμο της κάλυψης των αναγκών του ανθρώπου χωρίς αυτό να γίνεται εις βάρος του περιβάλλοντος.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει καινοτόμες και αποδοτικές τεχνολογίες για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Επιπλέον αναλύει πως οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες επηρεάζουν την κλιματική κρίση ενώ ερευνά την επίδραση της πανδημίας COVID-19 σε αυτήν και παρουσιάζει την προσπάθεια αντιμετώπισης της κρίσης, ως Ευρωπαϊκή, αλλά και παγκόσμια πρωτοβουλία. Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως γίνεται αναφορά τόσο στην μεταφορά όσο και την αποθήκευση του CO₂.

Abstract

At a time when fossil fuels provide more than 85% of the world's energy their combustion in combination with other anthropogenic activities has brought humanity face to face with a major threat that is becoming more urgent than ever. This threat is none other than the infamous environmental disaster, which along with the continuous increase in human energy needs, mandates a holistic shift towards sustainable development methods. An effort is made to develop new-innovative technologies for producing, capturing and storing energy, based on inexhaustible resources which will be more environmentally friendly. Carbon capture and sequestration (Carbon dioxide is the main greenhouse gas), will lead the way to meet human needs without this being against the environment.

The current thesis examines innovative and efficient technologies for carbon dioxide capture. Additionally, it provides an analysis of the way anthropogenic activities affect the climate crisis while it investigates the impact of the pandemic COVID-19 on it. Furthermore, this study focuses on the effort to confront the climate crisis as both a European and Global initiative. Finally, it is important to mention that both transport and storage of CO₂ will be discussed as well.

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές μου αλλά και γενικότερα όλο το ανθρώπινο δυναμικό της σχολής, που ακόμα και χωρίς να το γνωρίζουν, έχουν συμβάλει με κάποιο τρόπο στην πορεία μου. Φυσικά, η προσπάθεια να καταφέρω το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα θα ήταν αρκετά πιο δύσκολη χωρίς τη βοήθεια του κύριου Νικόλαου Πασαδάκη, ο οποίος όλα αυτά τα χρόνια με εφοδίασε με τις απαραίτητες γνώσεις ενώ ήταν και εκείνος που επέπτενε τη διπλωματική μου εργασία πραγματοποιώντας εύστοχες παρατηρήσεις. Το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένειά μου χάρη στην οποία μου δίνεται η δυνατότητα να βρίσκομαι στην ευχάριστη θέση να παρουσιάζω την διπλωματική μου εργασία.

Σας ευχαριστώ όλους για την συμβολή σας σε αυτό το δύσκολο και παράλληλα όμορφο κεφάλαιο της ζωής μου.

Με εκτίμηση,

Στουπάκης Στέφανος,

Χανιά, Απρίλιος 2023

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	iii
Abstract.....	v
Ευχαριστίες.....	vii
Πίνακας Περιεχομένων	ix
Κατάλογος Εικόνων	xii
Κατάλογος Διαγραμμάτων	xv
Κατάλογος Πινάκων	xv
1. Εισαγωγή	17
Κεφάλαιο 2: Κλιματική Κρίση	19
2.1. Εισαγωγή	19
2.2. Διοξείδιο του άνθρακα	19
2.3. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου	21
2.3.1. Ένας κατοικήσιμος πλανήτης	21
2.3.2. Μηχανισμός του φαινομένου	21
2.3.3. Τα αέρια του θερμοκηπίου	22
2.3.4. Η ενοχοποίηση του φαινομένου.....	25
2.4. Κλιματική κρίση	26
2.4.1. Επίδραση της κρίσης COVID-19 στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.....	27
2.5. Τρόποι αντιμετώπισης της κλιματικής κρίσης-διεθνείς πολιτικές.....	29
2.5.1. Πρωτόκολλο του Κιότο στη Σύμβαση-πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών για τις κλιματικές μεταβολές.....	30
2.5.2. Συμφωνία των Παρισίων για την κλιματική αλλαγή.....	31
2.5.3. Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία	31
2.5.4. Το χρηματιστήριο των ρύπων.....	32
2.5.4.1. Διαρροή άνθρακα (Carbon Leakage)	33
2.5.5. Το μέλλον της ενέργειας μέχρι το 2050.....	33
Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα	37
Εισαγωγή	37
3.1. Δέσμευση CO ₂ πριν την διεργασία της καύσης (Pre-combustion CO ₂ Capture)	37
3.1.1. Τεχνολογίες δέσμευσης μέσω φυσικής απορρόφησης	39
3.1.1.1. Selexol.....	39
3.1.1.2. Rectisol	40
3.1.1.3. Fluor	41
3.1.1.4. Purisol	42

3.2. Δέσμευση μετά από καύση που λαμβάνει χώρα με παρουσία O_2 , απουσία αέρα (Oxy-fuel combustion)	44
3.2.1. Το μέλλον της μεθόδου	47
3.3. Δέσμευση με την χρήση οξειδίων μετάλλων	47
3.3.1. Chemical Looping Combustion (CLC)	47
3.3.2. Chemical Looping Reforming (CLR)	49
3.4. Δέσμευση διοξειδίου μετά από την καύση (Post-Combustion CO_2 capture)	50
3.4.1. Απορρόφηση	51
3.4.1.1. Χημική Απορρόφηση	52
3.4.1.1.1. Απορρόφηση με τη χρήση αμινών	54
3.4.1.1.2. Απορρόφηση με την χρήση υδατικού διαλύματος αμμωνίας	58
3.4.1.1.3. Διπλή απορρόφηση με τη χρήση αλκαλικών ενώσεων	60
3.4.1.1.4. Απορρόφηση με τη χρήση αιωρήματος ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3)	61
3.4.2. Κρυογενικές Μέθοδοι	63
3.4.3. Βιολογικές Διεργασίες σε φύκι	64
3.4.4. Χρήση Μεμβρανών	65
3.4.5. Προσρόφηση	71
3.4.5.1. Στάδια διεργασίας	73
3.4.5.2. Προσροφητικά μέσα	76
3.4.5.2.1. Ζεόλιθοι	76
3.4.5.2.2. Ενεργοποιημένος άνθρακας	79
3.4.5.2.3. Προσροφητικά υλικά με αμίνες	83
3.4.5.2.4. Μεταλλικά-Οργανικά Πλέγματα (MOFs)	86
3.4.5.3. Το μέλλον της δέσμευσης μετά την διεργασία της καύσης	88
3.5.6. Παρατηρήσεις	88
Κεφάλαιο 4: Μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα	93
Εισαγωγή	93
4.1. Μεταφορά μέσω αγωγών	93
4.1.1. Σύνθεση Ρευστού	95
4.1.2. Υλικό αγωγού	95
4.1.3. Εσωτερική Διάβρωση αγωγού	96
4.2. Δια θαλάσσης μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα	96
4.3. Μεταφορά μέσω φορητών	98
4.4. Κόστος μεταφοράς διοξειδίου του άνθρακα	98
4.4.1. Κόστος μεταφοράς μέσω αγωγών	98
4.4.2. Κόστος μεταφοράς μέσω πλοίων	101

4.4.3. Σύγκριση κόστους κατά τη μεταφορά δια θαλάσσης και μέσω αγωγών	101
4.5. Κίνδυνοι που απορρέουν από τη μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα	102
4.5.1. Συνέπειες αστοχίας.....	103
Κεφάλαιο 5: Αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα	105
5.1. Εισαγωγή	105
5.2. Μέθοδοι αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα.....	107
5.2.1. Γεωλογική αποθήκευση.....	107
5.2.1.1. Χαρακτηριστικά γεωλογικού σχηματισμού κατάλληλου για την αποθήκευση CO ₂	107
5.2.1.2. Αποθήκευση σε εξαντλημένα πεδία πετρελαίου/φυσικού αερίου	109
5.2.1.3. Αποθήκευση σε βαθείς υδροφορείς με υφάλμυρο νερό.....	109
5.2.1.4. Μειονεκτήματα μεθόδων.....	111
5.2.2. Βιολογική αποθήκευση	112
5.2.2.1. Δέσμευση άνθρακα στο έδαφος.....	112
5.2.2.2. Φυτοαποθήκευση	118
5.2.2.3. Η σημασία της βιολογικής αποθήκευσης.....	127
5.2.3. Αποθήκευση στους ωκεανούς.....	128
5.2.3.1. Φυσική διάλυση του διοξειδίου στους ωκεανούς.....	128
5.2.3.2. Απευθείας εισπίαση του διοξειδίου στους ωκεανούς.....	129
5.2.3.3. Αποθήκευση στον πυθμένα των ωκεανών.....	131
Συμπεράσματα - Συζήτηση	135
Βιβλιογραφικές Αναφορές.....	139

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Ο άνθρακας αποτελεί τόσο το θεμέλιο της ζωής στη Γη όσο και την κύρια πηγή κατανάλωσης ενέργειας από τον άνθρωπο (Riebeek, 2011).....	18
Εικόνα 2: Αναπαράσταση του μηχανισμού του φαινομένου του θερμοκηπίου (Brenner et al., 2001)	22
Εικόνα 3: Δυναμικό ακτινοβολίας το οποίο μετρίεται σε Watt ανά τετραγωνικό μέτρο (Nasa, 2009)	23
Εικόνα 4: Δυναμικό ακτινοβολίας αερίων του θερμοκηπίου από το 1979-2019 (EPA, 2021) ...	24
Εικόνα 5: Συνεισφορά διαφόρων συστατικών στην αύξηση/μείωση της θερμοκρασίας της Γης (EPA, 2021)	24
Εικόνα 6: Στο αριστερό μέρος παρουσιάζεται η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας με την πάροδο των χρόνων από το 1850-2019. Στην δεξιά πλευρά της σελίδας εμφανίζεται η διαφορά στην θερμοκρασία περιοχών της υδρογείου από το την μέση θερμοκρασία των περιοχών το 1951-1980 σε σχέση με το 2019 (EPA, 2021)	25
Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης του ιού COVID-19 στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (Abhinandan Kumar, 2022).....	28
Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση των ημερήσιων εκπομπών CO ₂ από το πρώτους μήνες του 2019 (διακεκομμένες γραμμές) σε σχέση με τους πρώτους μήνες του 2020 (συνεχείς γραμμές). Κοινό χρώμα χωρών αναπαριστά κοινές ηπείρους (Abhinandan Kumar, 2022).....	29
Εικόνα 9: Πρωτογενής παραγωγή ενέργειας ανά πρώτη ύλη από το 2010-2050 ,σε τετράκις εκατομμύρια βρετανικές θερμικές μονάδες (Bowman, 2021).....	34
Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση της δέσμευσης πριν από την καύση σε εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας	43
Εικόνα 11: Διάγραμμα ροής της διεργασίας δέσμευσης πριν από την καύση (Osman et al, 2020)	43
Εικόνα 12: Αποστακτική στήλη σε εγκαταστάσεις διαχωρισμού οξυγόνου μέσω κρυογενικής διεργασίας	45
Εικόνα 13: Τυπικό διάγραμμα ροής καύσης που λαμβάνει χώρα απουσία αέρα (Oxy-fuel Combustion) (Osman et al, 2020).....	46
Εικόνα 14: Διάγραμμα ροής της διεργασίας CLC	48
Εικόνα 15: Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας CLR (Ryden M. et al.).....	49
Εικόνα 16: Απλουστευμένα διάγραμμα ροής της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση (Spigarelli & Kawatra, 2013).....	50
Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση διεργασιών για τη δέσμευση του CO ₂ μετά την καύση (Mansour et al., 2016)	51
Εικόνα 18: Βασικό διάγραμμα ροής κατά τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση, μέσω της τεχνολογίας την απορρόφησης με χημικό διαλύτη (Spigarelli & Kawatra, 2013)	53
Εικόνα 19: Χημικές δομές διαφόρων αλκανολαμινών : (α) MEA, (b) AMP, (c) IPAE, (d) MDEA, (e) DMA2P και διαμίνης (f) PZ	55
Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση δέσμευσης του διοξειδίου μέσω κρυογενικών μεθόδων (Mansour et al., 2016)	63
Εικόνα 21: Διάγραμμα ροής της κρυογενικής απόσταξης του διοξειδίου του άνθρακα μέσω της διεργασίας των Clodic and Younes (Spigarelli & Kawatra, 2013).....	64
Εικόνα 22: Σχηματική αναπαράσταση δέσμευσης του διοξειδίου μέσω φωτοσυνθετικών διεργασιών σε φύκι και η εκ των υστέρων παραγωγή βιοκαυσίμων (Abdul Hai Alami et al, 2021).	65

Εικόνα 23: Βασικό διάγραμμα ροής κατά τη δέσμευση με τη χρήση μεμβρανών (Spigarelli & Kawatra, 2013).....	67
Εικόνα 24: Σχηματική αναπαράσταση δέσμευσης CO ₂ με τη χρήση μεμβρανών (Mansour et al., 2016)	68
Εικόνα 25: Διαχωρισμός CO ₂ με τη χρήση μεμβρανών σε πολλαπλά στάδια	69
Εικόνα 26: Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα μεθόδων δέσμευσης μεμβρανών.....	70
Εικόνα 27: Σχηματική σύγκριση διαπερατότητα/επιλεκτικότητας των τριών οικογενειών μεμβρανών ((Karanikolos et al., 2018)).....	71
Εικόνα 28: Σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς της προσροφημένης ουσίας διαμέσου των πόρων του προσροφητικού μέσου (Ανδρίτσος).....	72
Εικόνα 29: Σχηματική αναπαράσταση των σταδίων κατά την προσρόφηση στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (Ανδρίτσος).....	72
Εικόνα 30: Βασικό διάγραμμα ροής κατά τη δέσμευση μέσω προσρόφησης (Spigarelli & Kawatra, 2013).....	73
Εικόνα 31: Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών τρόπων εκρόφησης του διοξειδίου κατά την προσρόφηση. Στην αριστερή πλευρά φαίνεται η μέθοδος (TSA) ενώ δεξιά (b) η μέθοδος PSA (Sifat & Haseli, 2019).....	74
Εικόνα 32: Σχηματική αναπαράσταση διαφορετικών τύπων ζεόλιθων. Η διάμετρος των πόρων τους δίνεται σε Angstroms Å όπου 1 Å = 0.1 nm (Vila-Nadal & Cronin, 2017).....	77
Εικόνα 33: Σχηματική αναπαράσταση της προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα στους ζεόλιθους (TECHNOLOGY, 2012).....	78
Εικόνα 34: Σχηματική αναπαράσταση της πρώτης ύλης από την οποία τελικά προκύπτει ο ενεργοποιημένος άνθρακας στη συνέχεια μέσω χημικής ή φυσικής ενεργοποίησης του. (Rashidi & Yusup, 2016).....	79
Εικόνα 35: Η μορφολογία της επιφάνειας σε δύο διαφορετικούς τύπους ενεργοποιημένου άνθρακα μεγεθυμένοι 40,000 φορές (Rashidi & Yusup, 2016).....	80
Εικόνα 36: Σχηματική αναπαράσταση διαφόρων αμινών εμποτισμένων στους πόρους πυριτικού υποστρώματος (Darunte et al., 2016).....	83
Εικόνα 37: Προσρόφηση νερού στην δομή των μεταλλο-οργανικών δομών (Furukawa et al., 2014)	87
Εικόνα 38: Η δέσμευση του διοξειδίου απευθείας από την ατμόσφαιρα μέχρι το έτος 2030. Τα 19 εργοστάσια που υπάρχουν στον κόσμο αυτή τη στιγμή, δεσμεύουν 0.01 Mt CO ₂ /έτος , το 2030 υπολογίζεται ότι θα δεσμεύουν 85 Mt CO ₂ /έτος ενώ μέχρι το 2050 η δεσμευόμενη ποσότητα θα είναι 980 Mt CO ₂ /έτος (IEA, 2021).....	90
Εικόνα 39: Διάγραμμα φάσης διοξειδίου του άνθρακα. Το κρίσιμο σημείο βρίσκεται στους 31.1 °C και 7,38 MPa (al., 1997)	94
Εικόνα 40: Εγκατάσταση χερσαίου δικτύου αγωγών για την μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα στην τελική τοποθεσία αποθήκευσης του (INSTITUTE, n.d.).....	95
Εικόνα 41: Η Mitsui OSK Lines σε συνεργασία με τα ναυπηγεία Mitsubishi στην Ιαπωνία σχεδίασαν ένα πλοίο αποκλειστικά για την μεταφορά υγροποιημένου διοξειδίου του άνθρακα. (MOL, 2021)	97
Εικόνα 42: Το δεσμευμένο, υγροποιημένο διοξείδιο του άνθρακα οδηγείται μέσω πλοίων στο τελικό σημείο (γεωλογικής) αποθήκευσης (MOL, 2021)	97
Εικόνα 43: Φορτηγό μεταφοράς διοξειδίου του άνθρακα φορτώνει από την περιοχή ρύπανσης με σκοπό την τελική μεταφορά του σημείο αποθήκευσης του. (ACP, n.d.) ((IPCC), 2005)	98
Εικόνα 44: Έκρηξη αγωγού μεταφοράς διοξειδίου στη Σατάρτια στις ΗΠΑ (watch, 2021) ...	102
Εικόνα 45: Ατύχημα κατά τη μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα μέσω φορτηγού. Δεν αναφέρθηκαν τραυματισμοί ή κάποιος θάνατος (Dar, 2016)	103
Εικόνα 46: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνολογίας δέσμευσης και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα (CSS) (Hardin & Payne, 2009)	106

Εικόνα 47: Σχηματική αναπαράσταση της αλληλουχίας των πετρωμάτων κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. (Sheardown & Donev, 2019)	108
Εικόνα 48: Η πλατφόρμα στο Sleipner όπου γίνεται ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα από τους παραγόμενους υδρογονάνθρακες (Flowers, 2020)	110
Εικόνα 49: Το πεδίο εκμετάλλευσης Sleipner που περιλαμβάνει και τον υδροφορέα που εισπνέζεται το διοξείδιο του άνθρακα (Teslim et al., 2020).....	111
Εικόνα 50: Βιολογική αποθήκευση στα δάση (Interior, 2007)	112
Εικόνα 51: Οι σκούρες περιοχές εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις άνθρακα. Οι συγκεντρώσεις αυτές οφείλονται στην αφθονία ριζών των δέντρων και φυτών σε καλλιεργούμενη περιοχή. (Onti & Schulte , 2012)	113
Εικόνα 52: Θύλακες αέρα που δημιουργούνται με την άροση του εδάφους (Cooper et al., 2021)	114
Εικόνα 53: Οι βίο-καλλιέργειες καλαμποκιού συνεισφέρουν σημαντικά στην παραγωγή αιθανόλης (BL, 2021)	115
Εικόνα 54: Διαφορετικά είδη βίο-ενεργειακών καλλιεργειών.....	116
Εικόνα 55: Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής βίο-άνθρακα μέσω πυρόλυσης (Ahmed et al., 2021)	117
Εικόνα 56: Χαρακτηριστικό παράδειγμα τάφρου στην οποία θα μπορούσε να ενταφιαστεί ποσότητα 500 t άνθρακα, το οποίο βρίσκεται παγιδευμένο στο εσωτερικό ξύλου (Zeng, 2008)	117
Εικόνα 57: Σχηματική αναπαράσταση της ταφής και αποθήκευσης του ξύλου. (Zeng, 2008)	118
Εικόνα 58: Ο κύκλος του Calvin και τα επιμέρους στάδια του. Με γκρι χρώμα φαίνονται τα άτομα του άνθρακα . (Βιοεπιστημόνων, 2011).....	119
Εικόνα 59: Τρισδιάστατη αναπαράσταση του ενζύμου RuBisCO (Bhat et al., 2017)	120
Εικόνα 60: Ανατομία Kranz.....	121
Εικόνα 61: Οι διεργασίες της σκοτεινής φάσης για τα φυτά τύπου C4. Η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα λαμβάνει χώρα σε δύο διαφορετικά τμήματα του φυτού. (Βιοεπιστημόνων, 2011)	122
Εικόνα 62: Μικροφύκη του είδους Chlorella (Carole, 2022)	124
Εικόνα 63: Cylandrospermum sp, είδος κυανοβακτηρίων (Willem van Aken , 1993)	125
Εικόνα 64: Τεχνολογικό σχήμα παραγωγής βιοκαυσίμων από μαζική παραγωγή κυανοβακτηρίων (Singh et al., 2016).....	126
Εικόνα 65: Ο κύκλος του άνθρακα στο εσωτερικό των ωκεανών (Cappelle, et al., 2020).....	128
Εικόνα 66: Μεταβολές στο pH της θάλασσας από το φαινόμενο της οξίνισης των ωκεανών (1700 – 1990s) Global Ocean Data Analysis Project (GLODAP).....	129
Εικόνα 67: Το φαινόμενο έχει ήδη κάνει την εμφάνισή του σε είδη κοραλλιών, τα οποία και έχει καταστρέψει.....	130
Εικόνα 68: Η οξίνιση των ωκεανών θα έχει συντριπτικές συνέπειες για ζωτικούς οργανισμούς που σχηματίζουν σκελετούς από ανθρακικό ασβέστιο. Ιόντα υδρογόνου από τη διάλυση του διοξειδίου στο νερό θα αντιδράσουν με ανθρακικά ιόντα σχηματίζοντας όξινα ανθρακικά ιόντα. Λιγότερο ανθρακικό θα είναι διαθέσιμο για το σχηματισμό των σκελετών τους, με αποτέλεσμα να αρχίσουν να αποσυντίθενται .Ως η βάση της τροφικής αλυσίδας για άλλους οργανισμούς, θα υπάρχουν σοβαρές συνέπειες και σε πολλούς άλλους οργανισμούς.	130
Εικόνα 69: (Α) Η πίεση (MPa) συναρτήσει το χρόνου. (Β) Διαφορές στην μορφολογία των ιδρυτών. Με κόκκινα βέλη εμφανίζονται περιοχές σχηματισμού ιδρυτών.....	132
Εικόνα 70: Διαδρομή του CO ₂ μέχρι και την αποθήκευση του στο εσωτερικό ιζηματογενών σχηματισμών με τη μορφή υδριτών. Περιλαμβάνει τη δέσμευση, μεταφορά και στη συνέχεια την αποθήκευση του.....	133

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Διάγραμμα φάσεων διοξειδίου του άνθρακα (Βαλαβανίδης, 2014)	19
Διάγραμμα 2: Η εξέλιξη της τιμής του διοξειδίου του άνθρακα, σε ευρώ ανά τόνο, από το 2008 μέχρι και σήμερα (2022) (EPA, 2021)	33
Διάγραμμα 3: Η πρώτη ύλη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το 2010-2050 για μέλη του OECD (Dubin, 2021)	35
Διάγραμμα 4: Η πρώτη ύλη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το 2010-2050 για μέλη εκτός του OECD (Dubin, 2021)	35
Διάγραμμα 5: Μεταφορικά κόστη για υπεράκτιους και χερσαίους αγωγούς κάθε 250 χιλιόμετρα (Change I. P., 2005).	99
Διάγραμμα 6: Εκτίμηση κόστους επένδυσης για αγωγούς σύμφωνα με διαφορετικές πηγές. Τα κόστη δεν περιλαμβάνουν σταθμούς συμπίεσης (Change I. P., 2005)	100
Διάγραμμα 7: Εκτίμηση κόστους μεταφοράς για αγωγούς σύμφωνα με διαφορετικές πηγές. Τα κόστη δεν περιλαμβάνουν σταθμούς συμπίεσης (Change I. P., 2005).	100
Διάγραμμα 8: Κόστος μεταφοράς διαμέσου αγωγών/ πλοίων σε συνάρτηση με την απόσταση σε χιλιόμετρα. Τα κόστη περιλαμβάνουν ενδιάμεσους σταθμούς αποθήκευσης, κόστη λιμανιών, κόστος καυσίμων αλλά και κόστος φόρτωσης εκφόρτωσης. Τέλος περιλαμβάνονται τα επιπλέον κόστη της υδροποίησης, σε σχέση με την συμπίεση του διοξειδίου (Change I. P., 2005).	101

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Χημικές Ιδιότητες Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	20
Πίνακας 2: Φυσικές Ιδιότητες Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	20
Πίνακας 3: Σύνθεση της ατμόσφαιρας Αφροδίτης, Γης και Άρη	21
Πίνακας 4: Σύγκριση μεθόδων χημικής απορρόφησης για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (Spigarelli & Kawatra, 2013)	62
Πίνακας 5: Επιλεκτικότητα CO ₂ /N ₂ και άλλες σημαντικές παράμετροι διαφόρων πολυμερικών μεμβρανών (Spigarelli & Kawatra, 2013)	66
Πίνακας 6: Διαφορές Φυσικής χημικής ρόφησης (Spigarelli & Kawatra, 2013)	72
Πίνακας 7: Ανακεφαλαίωση της μεθόδου (Sifat & Haseli, 2019)	75
Πίνακας 8: Βασικές διαφορές απορρόφησης – προσρόφησης (ENVELab)	75
Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας συγκρίσεων προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα σε σχέση με τους ζεόλιθους.	81
Πίνακας 10: Σύγκριση ιδιοτήτων διαφόρων μεσοπορώδων πυριτικών υποστρωμάτων και τα δομικά τους πλεονεκτήματα (Verma et al., 2020)	85
Πίνακας 11: Επιπτώσεις εισπνοής διοξειδίου του άνθρακα (Curson, 2021)	104
Πίνακας 12: Ομοιότητες και διαφορές των φωτοσυνθετικών μηχανισμών C ₃ , C ₄ , CAM (University of Thessaly, 2018)	123
Πίνακας 13: Πλεονεκτήματα μικροφυκών και μακροφυκών για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα (Sueali & Sarbatly, 2012) (Hyun et al., 2009)	124

1. Εισαγωγή

Το σύμπαν, όπως το γνωρίζουμε, σύμφωνα με την επικρατέστερη θεωρία δημιουργίας γεννήθηκε από τη Μεγάλη Έκρηξη (The Big Bang) με την απελευθέρωση τρομακτικών ποσοτήτων ενέργειας. Από εκείνη τη μέρα και έπειτα, μέχρι και σήμερα, η ενέργεια σε κάθε της μορφή παραμένει το σημαντικότερο αγαθό για τη συνέχιση της ζωής, με την κύρια πηγή για τη διατήρηση της, να είναι ο Ήλιος.

Ακόμη και πριν από πολλά εκατομμύρια χρόνια, ήδη ο άνθρωπος είχε αντιληφθεί την αξία της ενέργειας μέσω της φωτιάς, η οποία αποτέλεσε το μέσο για να προστατευθεί από τους θηρευτές, να παραμείνει ζεστός, για να μαγειρέψει το φαγητό του, αλλά και ως μέσο επικοινωνίας. Με την πάροδο του χρόνου, ο άνθρωπος «τιθάσευσε» και άλλη μια μορφή ενέργειας, την αιολική, για να ξεκινήσει τα ταξίδια μέσω των υδάτινων δρόμων. Ταυτόχρονα είχε ήδη ξεκινήσει να κατανοεί και την καύση ορυκτών καυσίμων ως μέσο παραγωγής ενέργειας, από την αρχαία Κίνα, τη Ρωμαϊκή αυτοκρατορία αλλά και άλλες πρώιμες οικονομίες. Αυτή η μορφή παραγωγής ενέργειας ξεκίνησε να καταλαμβάνει σημαντικότερο ρόλο στην ζωή του στα τέλη του 17^{ου} αιώνα με την δημιουργία της πρώτης ατμομηχανής και κατά τη Βιομηχανική Επανάσταση όπου ξεκίνησε στη Βρετανία τον 18^ο αιώνα και κορυφώθηκε τον 19^ο.

Μέχρι και σήμερα τα ορυκτά καύσιμα αποτελούν τη βασικότερη και σημαντικότερη πηγή ενέργειας, ενώ παραμένουν από τα σημαντικότερα οικονομικά και πολιτικά σημεία τριβής μεταξύ των κρατών, καθώς τα αποθέματα τους δεν κατανέμονται με τον ίδιο τρόπο σε κάθε χώρα (ποσοτικά και ποιοτικά), ενώ επιπλέον δεν είναι ανεξάντλητά. Εκτός από τα παραπάνω, προκύπτει και ένα βασικότερο μειονέκτημα εξαιτίας της αλόγιστης καύσης τους, το περιβαλλοντικό αποτύπωμα που αφήνουν, επιβαρύνει σημαντικά τον πλανήτη.

Με τις ενεργειακές απαιτήσεις του ανθρώπου να αυξάνονται πλέον εκθετικά λόγω της αύξησης του πληθυσμού και της εξέλιξης της τεχνολογίας, γεννήθηκε η ανάγκη για την ανάπτυξη και άλλων μέσων παραγωγής ενέργειας με τις ανανεώσιμες πηγές (RES¹) να αναπτύσσονται πλέον ραγδαία. Τα βασικά πλεονεκτήματα τους σε σχέση με τις άλλες μεθόδους παραγωγής ενέργειας (π.χ. καύση ορυκτών καυσίμων, πυρηνική ενέργεια), είναι ότι τα «αποθέματα» είναι απεριόριστα (σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα), καθιστούν αυτάρκειες πολλές αναπτυσσόμενες χώρες που μέχρι σήμερα ήταν ενεργειακά – οικονομικά εξαρτημένες από άλλες, ενώ είναι ασφαλείς και δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον σε αντίθεση με την καύση ορυκτών καυσίμων, μέσω της οποίας εκλύονται στο περιβάλλον τεράστιες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Η ιδέα μιας οικονομίας που βασίζεται στην βιώσιμη ανάπτυξη κερδίζει συνεχώς έδαφος, με μεγάλο αριθμό κυβερνήσεων να υιοθετούν πολιτικές «πράσινης ενέργειας».

¹ RES: Renewable Energy Sources

Το CO₂ αποτελεί σημαντικό συστατικό της ατμόσφαιρας της Γης, ενώ σε αυτό οφείλεται και το ήπιο κλίμα του πλανήτη (σε συνδυασμό με το φαινόμενο του θερμοκηπίου). Όμως, με τις συγκεντρώσεις του να αυξάνονται σημαντικά από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, αποτελεί το βασικότερο «ένοχο» αέριο του θερμοκηπίου, στο οποίο οφείλεται σε μεγάλο βαθμό η υπερθέρμανση του πλανήτη.



Εικόνα 1: Ο άνθρακας αποτελεί τόσο το θεμέλιο της ζωής στη Γη όσο και την κύρια πηγή κατανάλωσης ενέργειας από τον άνθρωπο (Riebeek, 2011)

Με τις ανθρώπινες ενεργειακές ανάγκες να αυξάνονται συνεχώς, η στροφή στην πράσινη ενέργεια-ανάπτυξη είναι πλέον επιτακτική, με πρωτοπόρες μεθόδους δέσμευσης, αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα να αποτελούν τροχοπέδη στην επίτευξη των στόχων για την μείωση των ρύπων, που έχουν οριστεί στο πλαίσιο διακρατικών συμφωνιών- πρωτόκολλα (Κιότο, Παρίσι, Ευρωπαϊκή πράσινη Συμφωνία). Η πτυχιακή αυτή εργασία υπενθυμίζει την ανάγκη στροφής σε μεθόδους φιλικές για το περιβάλλον ενώ εξετάζει τις μεθόδους δέσμευσης, μεταφοράς αλλά και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα, που αποσκοπούν στην πολυπόθητη κλιματική ουδετερότητα.

Κεφάλαιο 2: Κλιματική Κρίση

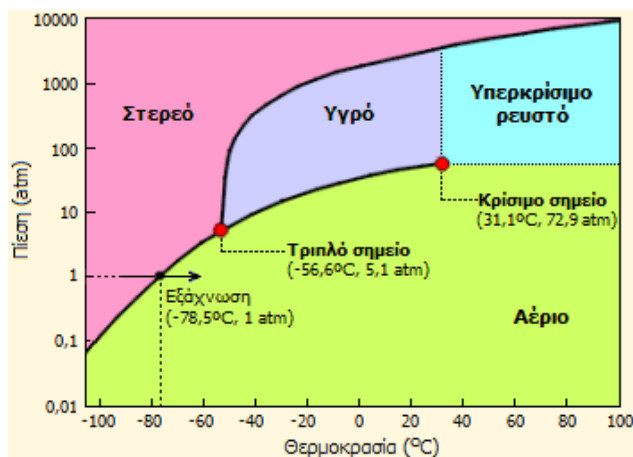
2.1. Εισαγωγή

Το κεφάλαιο αυτό πραγματεύεται τη μοριακή φύση του διοξειδίου του άνθρακα, αλλά και την επίδραση του στην διατήρηση της ζωής. Αναλύει το φαινόμενο του θερμοκηπίου και πως οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες, με βασικότερη την καύση ορυκτών καυσίμων, επηρεάζουν την κλιματική κρίση. Επιπλέον, ερευνά τις επιπτώσεις της πανδημίας COVID-19 σε αυτήν. Τέλος, παρουσιάζει την προσπάθεια αντιμετώπισης της κλιματικής κρίσης, ως Ευρωπαϊκή, αλλά και παγκόσμια πρωτοβουλία.

2.2. Διοξείδιο του άνθρακα

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) είναι ένα άχρωμο, άφλεκτο αλλά και άοσμο αέριο με μοριακή μάζα 44.010 g/mol. Αποτελείται από δύο άτομα οξυγόνου ενωμένα με ομοιοπολικό δεσμό με ένα άτομο άνθρακα. Η κατά βάρος περιεκτικότητα του είναι 27.3% άνθρακα (C) και 72.7% Οξυγόνο (O) ενώ αποτελεί ένα γραμμικό μόριο χωρίς να φέρει διπολική ροπή². Ο ρόλος του στη σύνθεση των οργανικών ενώσεων είναι εξαιρετικά σημαντικός, ενώ συνιστά βασικό συστατικό της ατμόσφαιρας της Γης³ στην οποία οφείλεται και το ήπιο κλίμα του πλανήτη.

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα φάσεων του CO_2 που παρουσιάζει τις περιοχές σταθερότητας του ως συνάρτηση διαφόρων παραμέτρων όπως η θερμοκρασία και η πίεση. Το διαγράμματα φάσεων αποτελεί μοναδικό χαρακτηριστικό κάθε καθαρής ουσίας ή μείγματος.



Διάγραμμα 1: Διάγραμμα φάσεων διοξειδίου του άνθρακα (Βαλαβανίδης, 2014)

² Διπολική ροπή: Εκφράζει το μέτρο της μοριακής πολικότητας. Μετρείται σε debyes (D), όπου $1\text{D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ Coulomb} \cdot \text{meters (C}\cdot\text{m)}$ στο SI.

³ Το CO_2 αποτελεί σημαντικό συστατικό της ατμόσφαιρας πολλών πλανητών.

Σημαντικά σημεία στο διάγραμμα φάσεως του διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί το τριπλό σημείο του, το οποίο βρίσκεται στους $-56,6^{\circ}\text{C}$ και σε πίεση 5,1 atm ενώ αντιστοίχως το κρίσιμο σημείο ορίζεται σε θερμοκρασία $31,1^{\circ}\text{C}$ και πίεση 72,9 atm. Στο τριπλό σημείο συνυπάρχουν οι τρεις φάσεις (στερεό, υγρό, αέριο). Ερμηνεύοντας το διάγραμμα παρατηρούμε ότι για θερμοκρασίες και πιέσεις μικρότερες από εκείνες του τριπλού σημείου το διοξείδιο δεν μπορεί να υπάρξει σε υγρή φάση. Σε υπερκρίσιμη κατάσταση (supercritical fluid), δηλαδή σε θερμοκρασίες και πιέσεις μεγαλύτερες από τις κρίσιμες, αποκτά χαρακτηριστικά τόσο της υγρής (χαλαρή συγκράτηση μορίων), όσο και της αέριας φάσης (π.χ ιξώδες).

Πίνακας 1: Χημικές Ιδιότητες Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)

Χημικές Ιδιότητες	
Μοριακή μάζα	44.010 g/mol, αέριο
Αριθμός CAS	124-38-9
SMILES	<chem>C(=O)=O</chem>
InChI	1/CO ₂ /c2-1-3
Αριθμός EINECS	204-696-9
Αριθμός RTECS	FF6400000
PubChem CID	280

Πίνακας 2: Φυσικές Ιδιότητες Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)

Φυσικές ιδιότητες	
Σημείο τήξης	-78°C (195K) (-109°F) εξαχνώνεται
Σημείο βρασμού	-57°C (216K) (-70°F) υπό πίεση
Πυκνότητα	<ul style="list-style-type: none"> 1,562 g/mL (στερεό 1 Atm, $-78,5^{\circ}\text{C}$) 0,770 g/mL (υγρό 56 Atm, 20°C) 1.977 g/L (αέριο 1 Atm, 0°C) 849,6 g/L (υπερκρίσιμο υγρό 150 Atm, 30°C)
Διαλυτότητα (στο νερό)	1,45 g/L
Ιξώδες	0.07 cP στους -78°C
Δείκτης διάθλασης, n_D	1,1120

2.3. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου

2.3.1. Ένας κατοικήσιμος πλανήτης

Ως φαινόμενο του θερμοκηπίου ορίζεται η διαδικασία σύμφωνα με την οποία η ατμόσφαιρα ενός πλανήτη, συγκρατώντας θερμότητα και μη επιτρέποντας της να διαφύγει, συμβάλει σημαντικά στην αύξηση της θερμοκρασίας της επιφάνειάς του. Ο μηχανισμός του φαινομένου του θερμοκηπίου, επιτρέπει στην Γη να είναι κατοικήσιμη. Χωρίς την παρουσία του CO₂, η μέση θερμοκρασία της γήινης επιφάνειας θα ήταν στους -23 °C, αντί για 15 °C. Εμφανίζεται σε όλους τους πλανήτες που διαθέτουν ατμόσφαιρα με το πιο εντυπωσιακό παράδειγμα να αποτελεί η Αφροδίτη.

Πίνακας 3: Σύνθεση της ατμόσφαιρας Αφροδίτης, Γης και Άρη

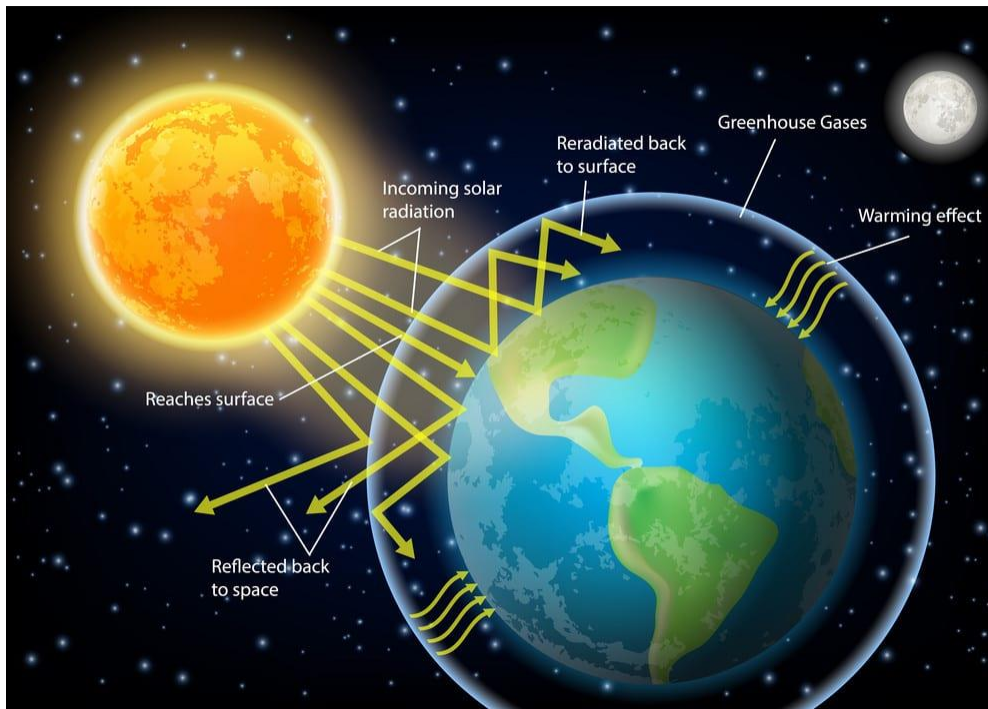
	Αφροδίτη (%)	Γη (%)	Άρης (%)
Αέριο			
CO ₂	96,5	0,04	95
N ₂	3,5	78	2,7
O ₂	ίχνη	21	0,13
Ar	0,007	0,9	1,6
CH ₄	0	0,002	0

2.3.2. Μηχανισμός του φαινομένου

Όπως είναι γνωστό, ο Ήλιος εκπέμπει ηλιακή ακτινοβολία. Μέρος αυτής, απορροφάται από τη Γη ενώ το υπόλοιπο διαφεύγει στο διάστημα. Συγκεκριμένα, το ποσοστό που διαφεύγει αντιστοιχεί στο 30% της εισερχόμενης αυτής ακτινοβολίας. Στη συνέχεια αυτό ανακλάται, σε ποσοστό 6% από την ατμόσφαιρα, 20% από τα νέφη και 4% από την επιφάνεια της Γης. Το υπόλοιπο 70% απορροφάται, σε ποσοστό 16% από την ατμόσφαιρα, 3% από τα νέφη, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό 51% απορροφάται από τους ωκεανούς.

Σύμφωνα με τους νόμους της ακτινοβολίας καθώς η Γη έχει θερμοκρασία υψηλότερη από το απόλυτο 0 (-273.15°K), εκπέμπει θερμική ακτινοβολία μεγάλων μηκών κύματος (υπέρυθρη), σε αντίθεση με την αντίστοιχη ακτινοβολία του Ηλίου που είναι μικρών μηκών κύματος (υπεριώδης). Λόγω της μεγάλης αδιαφάνειας της ατμόσφαιρας σε μεγάλου μήκους κύματος ακτινοβολία, απορροφά το μεγαλύτερο μέρος αυτής (≈71%). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ιδιότητα ορισμένων αερίων να απορροφούν μεγάλου μήκους κύματος ακτινοβολία, όπως τα αέρια του θερμοκηπίου αλλά και οι υδρατμοί (H₂O και νέφη).

Σε συνέχεια της απορρόφησης, η ατμόσφαιρα επανεκπέμπει ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος, μέρος της οποίας απορροφάται από την επιφάνεια της Γης αυξάνοντας την θερμοκρασία της.



Εικόνα 2: Αναπαράσταση του μηχανισμού του φαινομένου του θερμοκηπίου (Brenner et al., 2001)

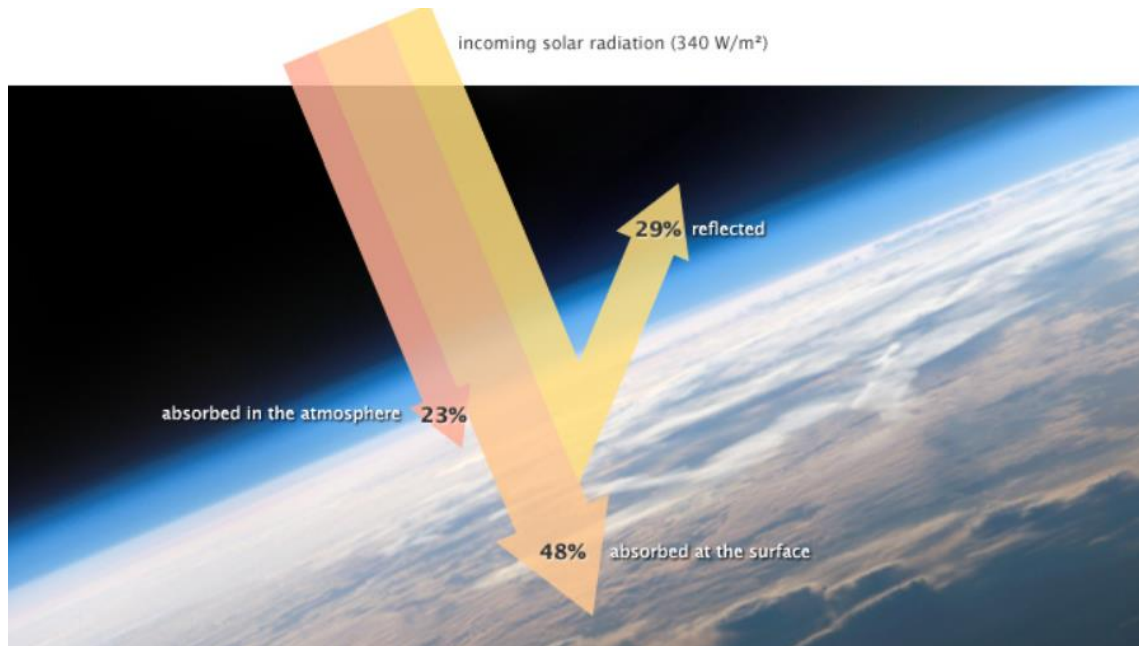
2.3.3. Τα αέρια του θερμοκηπίου

Ως αέρια του θερμοκηπίου ορίζονται αέρια τα οποία παρουσιάζουν ευθείς συνέπειες στην κλιματική αλλαγή. Τα αέρια αυτά είναι: Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), Μεθάνιο (CH_4), Υποξείδιο του Αζώτου (N_2O), Φθωροχλωράνθρακες (CFCs), Υδροφθωροχλωράνθρακες (HFCs), Υπερφθοράνθρακες (PFCs), Εξαφθοριούχο Θείο (SF_6), Τριφθοριούχο Άζωτο (NF_3) αλλά και το νεοπροσδιορισμένο SF_5CF_3 (Sturges, et al., 2012).

Η σημασία των αερίων αυτών μετράται ως προς το δυναμικό ακτινοβολίας (radiative forcing), δηλαδή την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας με μονάδα μέτρησης να ορίζεται το Watt ανά τετραγωνικό μέτρο (W/m^2). Δεν πρέπει να αγνοηθεί, το γεγονός ότι παρόλο που τα δευτερεύοντα αέρια του θερμοκηπίου μπορεί να βρίσκονται σε συγκεντρώσεις ppt⁴, σε μοριακή βάση είναι χιλιάδες φορές πιο αποτελεσματικά στην απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας σε σχέση με το διοξείδιό του άνθρακα.

⁴ ppt: parts per trillion (μέρη στο τρισεκατομμύριο)

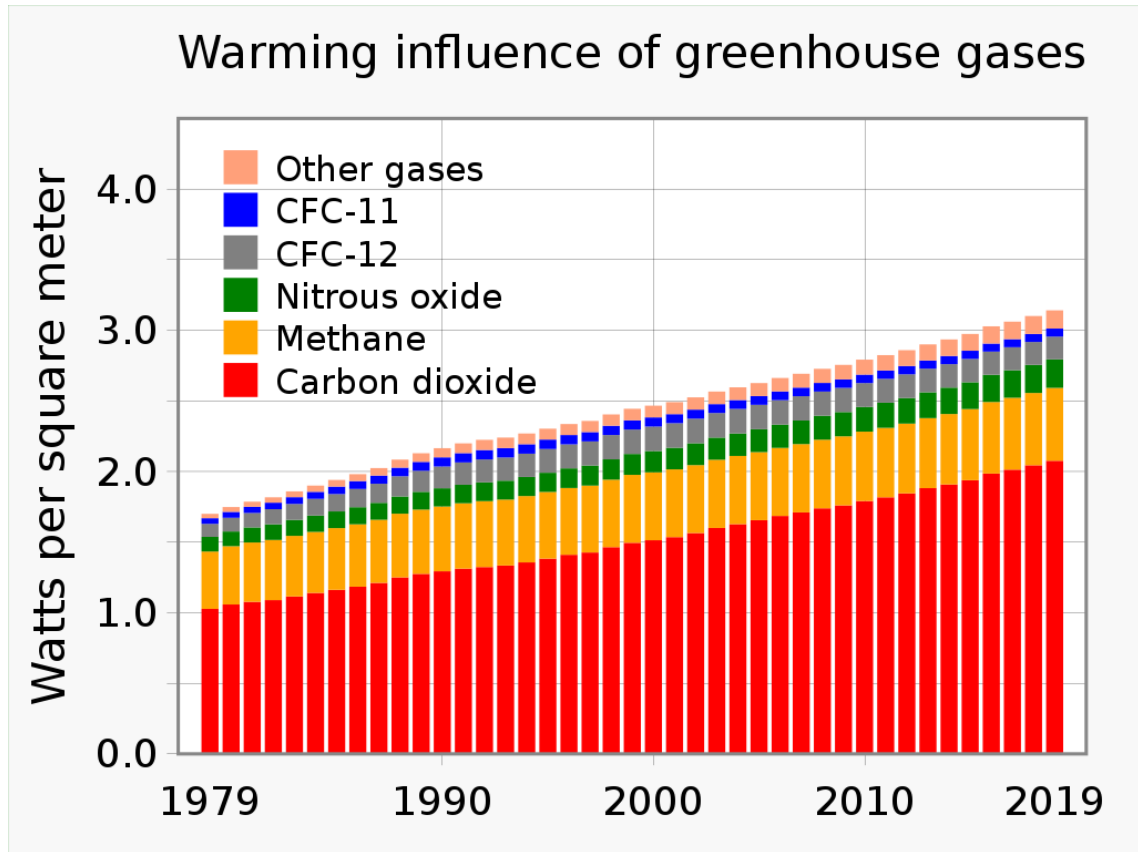
Το σημαντικότερο αέριο εκ των παραπάνω, του οποίου η αύξηση στη συγκέντρωση έχει συνεισφέρει σημαντικά στην αύξηση της θερμοκρασίας της Γης, είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Άλλοι δείκτες οι οποίοι ποσοτικοποιούν τη σχετική συμμετοχή των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου στο δυναμικό ακτινοβολίας είναι: το σχετικό στιγμιαίο δυναμικό ακτινοβολίας RIRF^5 και το παγκόσμιο δυναμικό θέρμανσης GWP^6 . Σαν τιμή αναφοράς και στους δύο δείκτες έχει οριστεί το 1, ως τιμή του διοξειδίου, ενώ όλα τα υπόλοιπα αέρια συγκρίνονται με αυτό (Eby, 2004).



Εικόνα 3: Δυναμικό ακτινοβολίας το οποίο μετρείται σε Watt ανά τετραγωνικό μέτρο (Nasa, 2009)

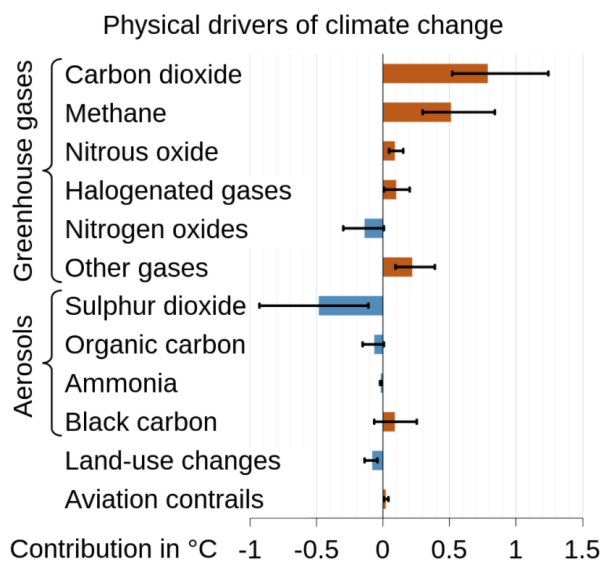
⁵ RIRF: relative instantaneous radiative forcing

⁶ GWP: global warming potential



Εικόνα 4: Δυναμικό ακτινοβολίας αερίων του θερμοκηπίου από το 1979-2019 (EPA, 2021)

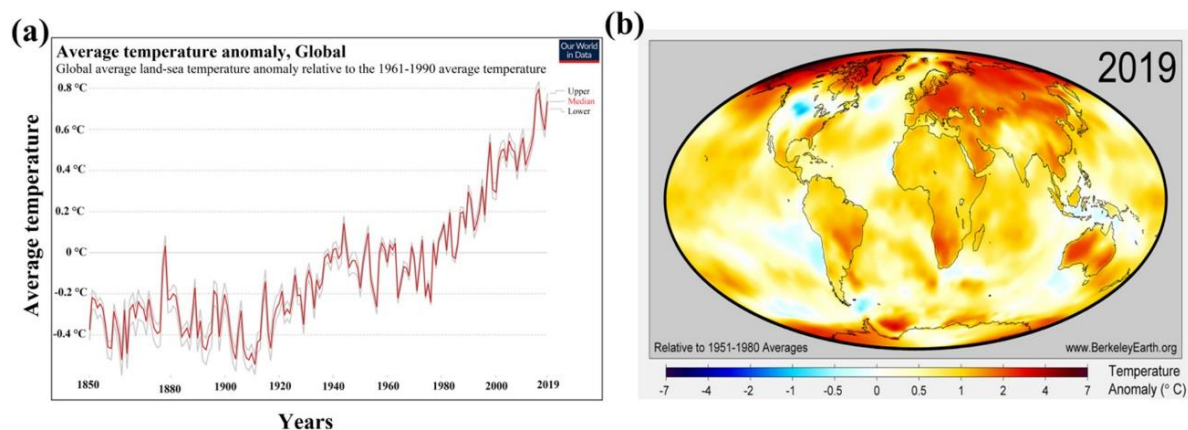
Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, το δυναμικό ακτινοβολίας αερίων του θερμοκηπίου έχει σχεδόν διπλασιαστεί από το 1979 έως το 2019.



Εικόνα 5: Συνεισφορά διαφόρων συστατικών στην αύξηση/μείωση της θερμοκρασίας της Γης (EPA, 2021)

2.3.4. Η ενοχοποίηση του φαινομένου

Η «ενοχοποίηση» του φαινομένου έχει ξεκινήσει τα τελευταία χρόνια ως αποτέλεσμα της έντονης «συνεισφοράς» του ανθρώπου. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες έχουν προκαλέσει την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη εξαιτίας των αυξημένων συγκεντρώσεων των αερίων του θερμοκηπίου. Οι αυξημένες αυτές συγκεντρώσεις στην περίπτωση του μεθανίου, προκύπτουν τόσο από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όσο και από τα ζώα, με τις ερυνγές τους.



Εικόνα 6: Στο αριστερό μέρος παρουσιάζεται η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας με την πάροδο των χρόνων από το 1850-2019. Στην δεξιά πλευρά της σελίδας εμφανίζεται η διαφορά στην θερμοκρασία περιοχών της υδρογείου από το την μέση θερμοκρασία των περιοχών το 1951-1980 σε σχέση με το 2019 (EPA, 2021)

Στις παραπάνω φωτογραφίες, παρουσιάζεται στο αριστερό μέρος η αύξηση της θερμοκρασίας της Γης από το 1850 μέχρι και το 2019 (μέχρι την πανδημία COVID-19). Η κόκκινη γραμμή του διαγράμματος αναπαριστά τη διακύμανση της μέσης ετήσιας θερμοκρασίας, ενώ η γκριζα γραμμή παρουσιάζει τα άνω και κάτω όρια εμπιστοσύνης. Είναι εμφανές ότι από το 1961 μέχρι το 1990 η θερμοκρασία έχει αυξηθεί ραγδαία, κατά $0,7^{\circ}\text{C}$. Αυτή η μικρή αύξηση μπορεί να έχει σημαντικές περιβαλλοντικές συνέπειες.

Στο διάγραμμα δεξιότερα, εμφανίζεται η θερμοκρασιακή ανωμαλία του 2019 σε σύγκριση με τη μέση θερμοκρασία περιοχών της υδρογείου από το 1951- 1980. Η μέση θερμοκρασία στις ηπειρωτικές περιοχές παρουσιάζει διπλή αύξηση με τη μέση αύξηση να αγγίζει $1,32 \pm 0,04^{\circ}\text{C}$. Αντίθετα πάνω από τους ωκεανούς η αύξηση είναι μόλις $0,59 \pm 0,06^{\circ}\text{C}$. Σε περιοχές με μεγάλα γεωγραφικά πλάτη κοντά στους πόλους, όπως παρατηρείται, οι θερμοκρασίες παρουσιάζουν αύξηση $3-5^{\circ}\text{C}$.

2.4. Κλιματική κρίση

Η κλιματική αλλαγή και η αύξηση της θερμοκρασίας της Γης, εξαιτίας της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου, είναι πλέον ο σημαντικότερος και αμεσότερος κίνδυνος που απειλεί την ανθρωπότητα χωρίς να κάνει οικονομικές διακρίσεις. Σε κάθε γεωγραφικό μήκος και πλάτος της Γης τα αποτελέσματα της είναι ήδη εμφανή. Έντονα, πρωτοφανή φαινόμενα έχουν ξεκινήσει να κάνουν την εμφάνισή τους όλο και συχνότερα.

Ο Ιούλιος του 2019 υπήρξε ο θερμότερος μήνας όλων των εποχών, κάτι το οποίο «στοίχισε» στη Γη 197 γιγατόνους (Gt) πάγου, μόνο εκείνο το μήνα. Η Σιβηρία έγινε το επίκεντρο πυρκαγιών πρωτοφανών διαστάσεων, οι οποίες εξαιτίας των πυκνών της δασών, αλλά και περιοχών πλουσίων σε τύρφη, συνέβαλλαν να κατακαούν μεγάλες εκτάσεις γης. Επιπροσθέτως, κύματα καύσωνα επηρέασαν μέχρι και τον Αρκτικό κύκλο. Η συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα ήταν η υψηλότερη που έχει καταγραφεί στην ανθρώπινη ιστορία και πιθανώς η υψηλότερη των τελευταίων 3 εκατομμυρίων ετών.

Είναι επιτακτική ανάγκη η κρίση αυτή να αναχαιτιστεί πρώτου κάνουν την εμφάνισή τους ακόμα σημαντικότερες συνέπειες με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Το μέγεθος της δυνητικής αύξησης και η επίδραση στο κλίμα της Γης, είναι ένα πολυσύνθετο πρόβλημα κυρίως λόγω της συνύπαρξης μιας σειράς αλληλένδετων μεταβλητών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της σημαντικής εξάρτησης των αλληλένδετων μεταβλητών επικυρώνεται, καθώς μια μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, θα έφερνε ντόμινο εξελίξεων. Συγκεκριμένα:

1. Μια αύξηση της θερμοκρασίας θα αύξανε την ποσότητα των υδρατμών στην ατμόσφαιρα (H_2O). Καθώς οι υδρατμοί αυτοί απορροφούν την υπέρυθη ακτινοβολία αυτό θα οδηγούσε σε αύξηση της μακροκυματικής ακτινοβολίας (θετική ανάδραση⁷)
2. Η επικείμενη αύξηση των υδρατμών θα προκαλούσε αύξηση της νεφοκάλυψης. Σε περίπτωση που η αύξηση της νεφοκάλυψης συνέβαινε σε υψηλά στρώματα της ατμόσφαιρας τότε μεγαλύτερο μέρος μακροκυματικής ακτινοβολίας θα ανακλώνταν πίσω στην επιφάνεια της Γης (θετική ανάδραση). Αντίθετα εάν η αύξηση αυτή συνέβαινε σε χαμηλά στρώματα, τότε το μεγαλύτερο ποσό της μικροκυματικής ακτινοβολίας θα ανακλώνταν πίσω στο διάστημα (αρνητική ανάδραση⁸)
3. Η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη θα μείωνε την κάλυψη του από χιόνι και πάγο, επομένως, θα προκαλούσε και μείωση της φωταύγειας της Γης (θετική ανάδραση)
4. Η αύξηση της θερμοκρασίας του εδάφους, στα μεγάλα γεωγραφικά πλάτη κατά κύριο λόγο (πόλους), θα επέφερε αύξηση μικροβιακής δραστηριότητας η οποία με τη σειρά της

⁷ Θετική Ανάδραση: Μηχανισμοί σε ένα κλιματικό σύστημα που προκαλούν την ενίσχυση μιας εκδηλούμενης μεταβολής του κλίματος (στη συγκεκριμένη περίπτωση να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας).

⁸ Αρνητική ανάδραση: Μηχανισμοί σε ένα κλιματικό σύστημα που τείνουν να ακυρώσουν μια εκδηλούμενη μεταβολή του κλίματος (μείωση της θέρμανσης) .

θα επέφερε αύξηση του εκκλύομενου διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (λόγω της αυξημένης διάσπασης βιολογικού υλικού – θετική ανάδραση)

5. Η αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα, παράλληλα με την αύξηση της θερμοκρασίας, θα προκαλούσε αύξηση της βιολογικής δραστηριότητας και αποθήκευσης διοξειδίου στη βιομάζα (αρνητική ανάδραση)

Όλες οι παραπάνω μεταβλητές αλλά και η σημαντική συσχέτιση τους λαμβάνονται υπ' όψιν από τα μοντέλα γενικής κυκλοφορίας (GCM⁹) με σκοπό τη επιτυχή πρόβλεψη μακροπρόθεσμων τάσεων, προκαλούμενες από την αυξημένη συγκέντρωση αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα.

Οι δυνητικές αυτές επιπτώσεις της θέρμανσης αποτελούν θέμα με μεγάλη αβεβαιότητα. Χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τις μεταβολές στο υδρολογικό κύκλο αλλά και μεταβολές στην επιφάνεια της θάλασσας. Επικείμενη αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη θα προκαλούσε τη αύξηση της ταχύτητας εξάτμισης του νερού, επομένως και την αύξηση των κατακρημνίσεων (επιτάχυνση του υδρολογικού κύκλου). Σύμφωνα όμως με τα προαναφερθέντα μοντέλα, προβλέπεται ότι μια τέτοια αύξηση θα ήταν ανισομερής. Σε ορισμένες περιοχές θα σήμαινε περισσότερες κατακρημνίσεις ενώ σε άλλες μειωμένες.

Όσον αφορά τις μεταβολές στην επιφάνεια της θάλασσας, η αύξηση της θερμοκρασίας της θα επέφερε και άνοδο της στάθμης της, εξαιτίας της μεταφοράς του νερού από τις ηπείρους στους ωκεανούς από το λιώσιμο των πάγων, αλλά και της αύξησης του όγκου της θάλασσας λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας ¹⁰του θαλάσσιου νερού. Όμως η αύξηση αυτή θα επέφερε αυξημένη εξάτμιση του νερού, επομένως και των κατακρημνίσεων πάνω από την Ανταρκτική, μια διαδικασία που τελικά θα χαμήλωνε το επίπεδο της επιφάνειας της θάλασσας. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, όλα τα παραπάνω αποτελούν χαρακτηριστικό παράδειγμα της σημαντικής εξάρτησης των αλληλένδετων μεταβλητών μεταξύ τους και αποδεικνύουν την μεγάλη πολυπλοκότητα στην επιτυχή πρόβλεψη των πραγματικών συνεπειών της κλιματικής κρίσης.

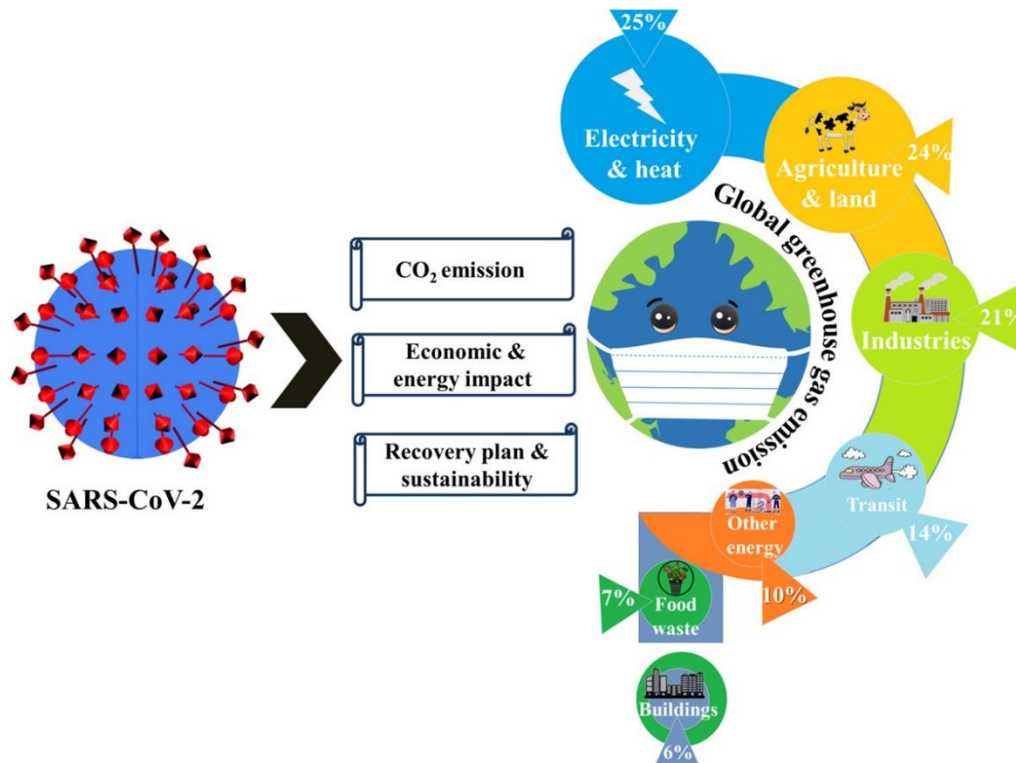
2.4.1. Επίδραση της κρίσης COVID-19 στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου

Το ξέσπασμα της πανδημίας το 2019 (COVID-19) έφερε την ανθρωπότητα αντιμέτωπη με θέματα που αφορούσαν την υγεία, το περιβάλλον, την ενέργεια αλλά και τις οικονομίες παγκοσμίως. Τα σκληρά μέτρα που απαιτήθηκαν για την αναχαίτηση της πανδημίας οδήγησαν στην επιβράδυνση οικονομικών δραστηριοτήτων, οι οποίες συσχετίζονταν άμεσα με το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Αποτέλεσμα ήταν οι συγκεντρώσεις αερίων το θερμοκηπίου με το πλέον «ένοχο» διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) να εμφανίζει σημαντική μείωση στα στρώματα της ατμόσφαιρας.

⁹ GCM: General Circulation Models

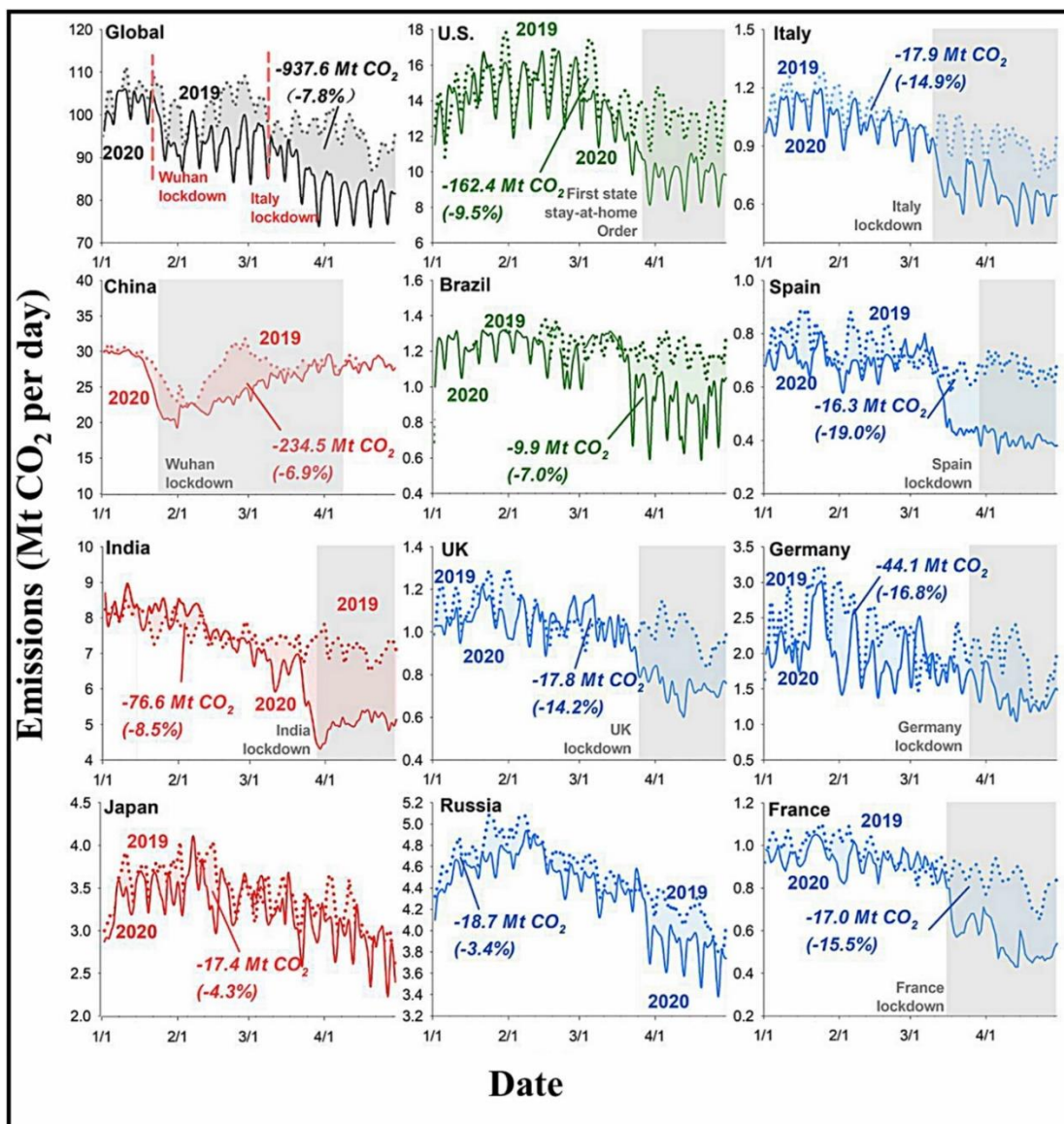
¹⁰ Η πυκνότητα στο θαλασσινό νερό μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Στην παρακάτω αναπαράσταση παρουσιάζεται η ποσοτική μείωση διαφόρων ρυπογόνων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων κατά την περίοδο της πανδημίας.



Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης του ιού COVID-19 στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (Abhinandan Kumar, 2022)

Είναι εμφανές ότι τα μέτρα για την αναχαίτηση της πανδημίας πέτυχαν να επιβραδύνουν και την περιβαλλοντική καταστροφή, με τα αποτελέσματα τους να παραμένουν αισθητά ακόμα και μετά το 2025. Στην παρακάτω εικόνα, παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση των ημερήσιων εκπομπών CO₂ από το πρώτους μήνες του 2019 (διακεκομμένες γραμμές) σε σχέση με τους πρώτους μήνες του 2020 (συνεχείς γραμμές). Κοινό χρώμα χωρών αναπαριστά κοινές ηπείρους (Abhinandan Kumar, 2022) .



Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση των ημερήσιων εκπομπών CO₂ από το πρώτους μήνες του 2019 (διακεκομμένες γραμμές) σε σχέση με τους πρώτους μήνες του 2020 (συνεχείς γραμμές). Κοινό χρώμα χωρών αναπαριστά κοινές ηπείρους (Abhinandan Kumar, 2022)

Η πανδημία έκτος από τον κώδωνα του κινδύνου για τη δημόσια υγεία έκρουσε και τον αντίστοιχο για το περιβάλλον, καθώς υπενθύμισε την ανάγκη για στροφή σε μεθόδους αειφόρου ανάπτυξης. Νέες τεχνολογίες παραγωγής και αποθήκευσης ενέργειας που θα βασίζονται πλέον σε ανεξάντλητους πόρους αλλά και θα είναι οικονομικότερες για το περιβάλλον χωρίς να καλείται εκείνο να πληρώσει το τίμημα.

2.5. Τρόποι αντιμετώπισης της κλιματικής κρίσης-διεθνείς πολιτικές

Η απειλή της κλιματικής αλλαγής και οι προσπάθειες αντιμετώπισης των επιπτώσεων της στον πλανήτη κρατά διαχρονικά τη θέση της στην κορυφή της παγκόσμιας ατζέντας. Οι προ-

σπάθειες περιορισμού και ελέγχου της κρίσης αυτής λειτουργούν διαχρονικά ως εφελτήριο θέτοντας την κλιματική αλλαγή στο επίκεντρο διεθνών διαπραγματεύσεων. Όπως είναι φυσικό, η διεθνής κοινότητα δεν θα μπορούσε να παραμείνει αμέτοχη μπροστά στη σύγχρονη πρόκληση υποβάθμισης του περιβάλλοντος. Παρακάτω αναλύονται κάποιες από τις πιο σημαντικές διεθνείς πρωτοβουλίες που δίνουν ώθηση προς μια σύγχρονη βιώσιμη κατεύθυνση.

2.5.1. Πρωτόκολλο του Κιότο στη Σύμβαση-πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών για τις κλιματικές μεταβολές

Το Πρωτόκολλο του Κιότο αποτελεί μια από τις πρώτες διεθνείς πρωτοβουλίες για την καταπολέμηση των κλιματικών μεταβολών, η οποία διαδέχεται τη Σύμβαση-πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών για τις Κλιματικές Αλλαγές το 1992. Υπογράφηκε τον Μάρτιο του 1998 και τέθηκε σε ισχύ 7 χρόνια μετά, το Φεβρουάριο του 2005.

Ο δεσμευτικός χαρακτήρας της συμφωνίας υποχρεώνει τις 141 χώρες που συμμετέχουν στην πρωτοβουλία αυτή, θέτοντας στο στόχαστρο κυρίως τις βιομηχανικές-ανεπτυγμένες χώρες, να μειώσουν την εκπομπή των πρωτευόντων αερίων του θερμοκηπίου που παράγονται από τις δραστηριότητες τους. Ιδιαίτερη μνεία γίνεται στον περιορισμό των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα σε ποσοστό 5,2% έως το 2012, χρονικό περιθώριο που αντικατοπτρίζει την πρώτη «περίοδο δέσμευσης» της συμφωνίας (2008-2012).

Στην περίπτωση που κάποιες χώρες αδυνατούν να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις του Πρωτοκόλλου, έχουν τη δυνατότητα να συμμετέχουν σε μια νέα ιδιότυπη χρηματιστηριακή αγορά, το χρηματιστήριο των ρύπων. Η διέξοδος αυτή δίνει τη δυνατότητα στις χώρες που περιορίζουν επιτυχώς τους ρύπους τους να πωλούν τα περιθώρια τους σε τρίτες, ενώ συγχρόνως, οι χώρες που ξεπερνούν τα επιτρεπόμενα όρια ρύπων μπορούν να αγοράζουν «δικαιώματα στη ρύπανση».

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, μια από τις μεγαλύτερες πηγές ρύπανσης διεθνώς, αποχώρησαν από το Πρωτόκολλο του Κιότο το 2001 με πρωτοβουλία του τότε Αμερικανού Προέδρου George W. Bush. Κύριος άξονας της κυβέρνησης Bush υπήρξε το επιχείρημα ότι η επικύρωση της συνθήκης του Κιότο θα προκαλούσε τεράστιες οικονομικές επιβαρύνσεις στην αμερικανική οικονομία, γεγονός που οδήγησε στην απόφαση αυτή.

Λίγα χρόνια αργότερα, τον Δεκέμβριο του 2010 ολοκληρώθηκε μια ακόμη σύνοδος για το κλίμα στο Κανκούν (Μεξικό) όπου 194 χώρες ήρθαν σε συμφωνία, ανοίγοντας το δρόμο για μια Παγκόσμια Συνθήκη για το κλίμα. Πιο συγκεκριμένα, η σύνοδος μεριμνά για την οικονομική και τεχνολογική υποστήριξη των ανεπτυγμένων χωρών προκειμένου να προσαρμοστούν σε μια πιο βιώσιμη πραγματικότητα επιτυγχάνοντας τον στόχο για τη μείωση των εκπομπών των επιβλαβών αερίων.

Επόμενο βήμα στη διατήρηση των συμφωνηθέντων αποτέλεσε έναν χρόνο μετά, τον Δεκέμβριο του 2011, η Διάσκεψη του ΟΗΕ στη Νότιο Αφρική. Οι παγκόσμιοι ηγέτες αποφάνθηκαν για την συνέχεια των δεσμεύσεων που προκύπτουν από το Πρωτόκολλο του Κιότο (1997), απαγγέλλοντας την έναρξη της δεύτερης «περιόδου δέσμευσης» που καλύπτει την περίοδο από το 2013 και ύστερα.

2.5.2. Συμφωνία των Παρισίων για την κλιματική αλλαγή

Στο πλαίσιο επέκτασης των μέτρων για την προστασία του πλανήτη η διεθνής κοινότητα έδωσε μια νέα ώθηση στην αντιμετώπιση της κλιματικής πρόκλησης.

Το Δεκέμβριο του 2015 στο Παρίσι της Γαλλίας εγκρίθηκε μια νέα, κοινή, αποτελεσματική στρατηγική προσέγγιση, η επονομαζόμενη Συμφωνία των Παρισίων για την κλιματική αλλαγή. Η υπογραφή της συμφωνίας ξεκίνησε τον Απρίλιο του 2016 με την συμμετοχή 175 κρατών, συμπεριλαμβανομένων της Ευρωπαϊκής Ένωσης, των ΗΠΑ και της Κίνας. Έως τον Μάιο του 2021 που ολοκληρώθηκε η διαδικασία τα κράτη που έχουν επίσημα συμφωνήσει ανέρχονται στα 196.

Όσον αφορά τις δεσμεύσεις της, από τους σημαντικότερους στόχους καθίστανται η σταθεροποίηση της μέσης παγκόσμιας θερμοκρασίας αρκετά κάτω από τους 2°C, θέτοντας ιδανικό όριο τους 1,5°C, πάνω από τα προβιομηχανικά επίπεδα. Η αποτελεσματική προσαρμογή στην νέα κλιματική πραγματικότητα και η μέριμνα για ανθεκτικότητα. Καθώς και η σημαντική μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου σε συνδυασμό με την ευθυγράμμιση των ροών χρηματοδότησης που αποσκοπούν στην επίτευξη του στόχου.

2.5.3. Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία

Η Ευρωπαϊκή Ένωση σε μια πολιτική πρωτοβουλία για την αντιμετώπιση της τρέχουσας κλιματικής πραγματικότητας εισέρχεται σε μια νέα τροχιά μετασχηματισμού και πρωτοστατεί στην εδραίωση μιας «πράσινης» οικονομίας. Πιο συγκεκριμένα, το Δεκέμβριο του 2019 παρουσιάστηκε για πρώτη φορά η «Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία», μια υπόσχεση για την επίτευξη κλιματικής ουδετερότητας έως το 2050. Η στροφή σε έναν πιο υγιεινό τρόπο ζωής θεωρείται το κλειδί για μια βιώσιμη και συγχρόνως οικονομικά ανταγωνιστική Ευρώπη που θα ηγηθεί αυτής της παγκόσμιας «πράσινης» μετάβασης.

Κύριο μέλημα της παγκόσμιας κοινότητας παραμένει η σταθεροποίηση της μέσης θερμοκρασίας κάτω των 2 °C. Για την επίτευξη του στόχου αυτού, κρίσιμη θεωρείται η σημαντική μείωση της εκπομπής τόσο του διοξειδίου του άνθρακα όσο και των λοιπών αερίων του θερμοκηπίου σε ποσοστό 80% ακόμη και 95% έως το 2050, με επίκεντρο τις ανεπτυγμένες χώρες οι οποίες οφείλονται ως επί το πλείστον στην υπέρμετρη παραγωγή τους. Με γνώμονα τα παραπάνω, η μείωση των εκπομπών αερίων κατά 55% έως το 2030 αποτελεί μια επιτακτική δέσμευση και ένα πολυπόθητο στοίχημα όλων των Ευρωπαίων ηγετών.

2.5.4. Το χρηματιστήριο των ρύπων

Μετά την έναρξή της ισχύος του Πρωτοκόλλου του Κιότο το 2005 αναδύθηκε μια νέα χρηματιστηριακή αγορά, επονομαζόμενη «χρηματιστήριο των ρύπων». Η συγκεκριμένη αγορά αποτελεί μια ιδιότυπη ρύθμιση-διέξοδο για πολλές ανεπτυγμένες χώρες με μεγάλη βιομηχανική παρουσία, οι οποίες φαίνεται να αδυνατούν να πετύχουν σημαντική μείωση της εκπομπής των ρυπογόνων αερίων που παράγουν. Προκειμένου να μην αθετήσουν τις δεσμεύσεις τους προς την διεθνή κοινότητα παραβιάζοντας το Πρωτόκολλο, τους δίνεται η δυνατότητα να συμμετέχουν στο χρηματιστήριο των ρύπων διεκδικώντας «δικαιώματα στη ρύπανση».

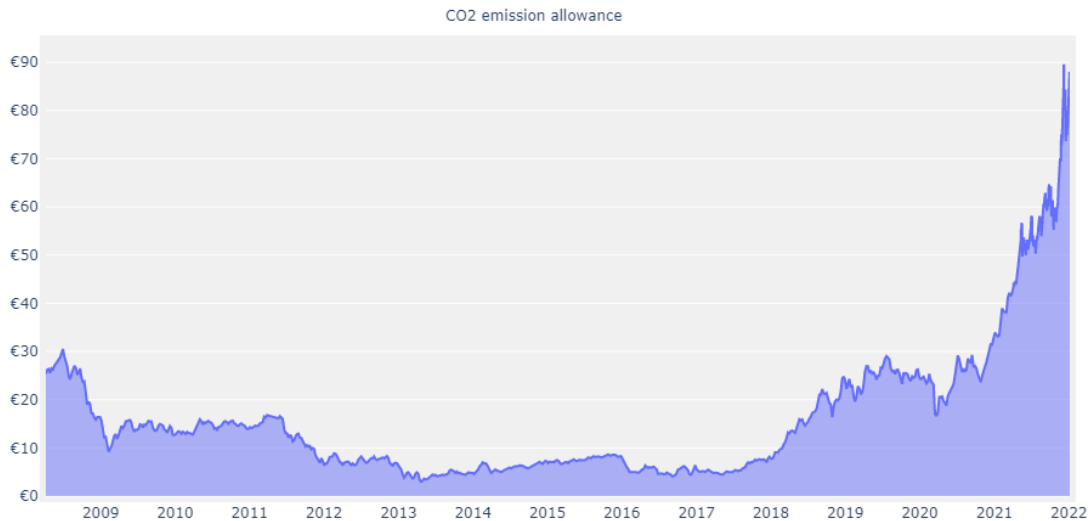
Πιο αναλυτικά, στο πλαίσιο του χρηματιστηριακού αυτού συστήματος, οι βιομηχανικές χώρες που επιτυγχάνουν να μειώσουν την παραγωγή ρύπων σε επίπεδα αρκετά χαμηλότερα του επιτρεπόμενου ορίου έχουν τη δυνατότητα να πουλήσουν τα περιθώρια τους σε τρίτες. Παράλληλα, βιομηχανικά κράτη που παράγουν μεγαλύτερα ποσοστά ρυπογόνων αερίων, ξεπερνώντας τα όρια «ρύπανσης» που τους αναλογούν, εξαγοράζουν τα περιθώρια των χωρών που έχουν επιτύχει τους στόχους τους. Όπως απορρέει από τα παραπάνω, η αγορά αυτή λειτουργεί με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως όλες οι αγορές που βασίζονται στον νόμο της ζήτησης και της προσφοράς.

Σύμφωνα με τη διεθνή κοινότητα, τα συστήματα εμπορίας εκπομπών μπορούν να διαδραματίσουν καθοριστικό ρόλο στην μείωση των παγκόσμιων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου με τον πιο οικονομικά αποδοτικό τρόπο. Για το λόγο αυτό, παρατηρείται έντονη δραστηριότητα ως προς τη δημιουργία τέτοιων συστημάτων τόσο στην Ευρώπη όσο και παγκοσμίως. Συγκεκριμένα, τέτοια συστήματα ήδη λειτουργούν ή αναπτύσσονται στον Καναδά, την Ιαπωνία, τις Ηνωμένες Πολιτείες, την Κίνα, τη Νότιο Κορέα και τη Νέα Ζηλανδία.

Σε Ευρωπαϊκό επίπεδο, το Σύστημα εμπορίας εκπομπών (EU ETS¹¹) αποτελεί κεντρικό πυλώνα της πολιτικής της ΕΕ για την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής. Το EU ETS βασίζεται στην αρχή του «ανώτατου ορίου και εμπορίου», η οποία θέτει τα όρια της συνολικής ποσότητας εκπομπών, ελέγχοντας ως ένα βαθμό τα δικαιώματα των συμμετεχόντων στην ρύπανση. Ο στόχος έγκειται στο γεγονός ότι, με την πάροδο του χρόνου, τα όρια αυτά σταδιακά μειώνονται με αποτέλεσμα σχεδόν αναλογικά να μειώνονται και οι συνολικές εκπομπές.

Η αποτελεσματικότητα της πρακτικής αυτής αποδεικνύεται έμπρακτα καθώς σε διάστημα 14 ετών (2005-2019) οι εγκαταστάσεις που συμμετέχουν στο EU ETS έχουν μειώσει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα σε ποσοστό 35%. Η επιτυχία των προηγούμενων ετών άνοιξαν το δρόμο ώστε να τεθούν ακόμη πιο φιλόδοξοι στόχοι με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή να αυξάνει το στόχο μείωσης εκπομπών, στο πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Πράσινης Συμφωνίας, σε ποσοστό 55% έως το 2030, επεκτείνοντας παράλληλα το πεδίο εφαρμογής του EU ETS.

¹¹ EU ETS: European Union Emissions Trading System



Διάγραμμα 2: Η εξέλιξη της τιμής του διοξειδίου του άνθρακα, σε ευρώ ανά τόνο, από το 2008 μέχρι και σήμερα (2022) (EPA, 2021)

Στο παραπάνω διάγραμμα, παρουσιάζεται η εξέλιξη της τιμής του διοξειδίου του άνθρακα, σε ευρώ ανά τόνο, από το 2008 μέχρι και σήμερα (2022). Όπως παρατηρείται, από το 2018 μέχρι και τις αρχές του 2022, παρουσιάζεται μια ραγδαία αύξηση στην τιμή αυτή, η οποία αγγίζει τα 90 €/tn, τον Ιανουάριο του 2022.

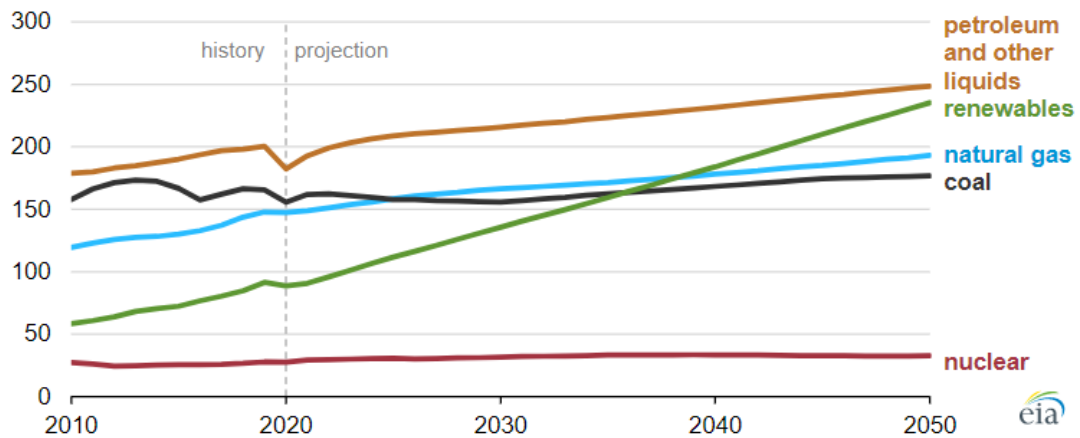
2.5.4.1. Διαρροή άνθρακα (Carbon Leakage)

Το φαινόμενο της διαρροής άνθρακα προκύπτει όταν για λόγους που αφορούν δικαιώματα στην παραγωγή ρύπων, μονάδες παραγωγής μεταφέρονται σε περιοχές στις οποίες οι νόμοι για τις εκπομπές είναι πιο ελαστικοί. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, οι μονάδες αυτές να μπορούν να εκπέμπουν περισσότερους ρύπους χωρίς να υπόκεινται σε επιπλέον φορολόγηση. Βέβαια θέτει εκτός ανταγωνισμού τα πιο ακριβά (λόγω ακριβότερης φορολόγησης των ρύπων) προϊόντα που παράγονται εντός χωρών που τα επιτρεπόμενα όρια εκπομπών είναι χαμηλότερα. Με σκοπό την καταπολέμηση του φαινομένου εντός του Ευρωπαϊκού ETS, η παραγωγή σε περιοχές που είναι εκτεθειμένες στο παραπάνω φαινόμενο λαμβάνει περισσότερα δωρεάν δικαιώματα εκπομπών ρύπων σε σχέση με άλλες περιοχές που δεν παρουσιάζουν κάποιο κίνδυνο.

2.5.5. Το μέλλον της ενέργειας μέχρι το 2050

Σύμφωνα με τις υπάρχουσες νομοθεσίες, η συνεχής οικονομική ανάπτυξη και η αύξηση του πληθυσμού θα οδηγήσουν και σε αυξημένες ενεργειακές ανάγκες – εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Όπως επισημαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα τις ανάγκες αυτές θα καλύψουν σε μεγάλο βαθμό ορυκτά καύσιμα αλλά και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Global primary energy consumption by source, IEO2021 Reference case (2010–2050)
quadrillion British thermal units



Εικόνα 9: Πρωτογενής παραγωγή ενέργειας ανά πρώτη ύλη από το 2010-2050 ,σε τετράκις εκατομμύρια βρετανικές θερμικές μονάδες (Bowman, 2021)

Σύμφωνα με τον φορέα EIA ¹²και έχοντας ως αναφορά το 2021 (νομοθεσίες) παρουσιάζονται παρακάτω οι υποθέσεις για την κατανομή και εξέλιξη των ενεργειακών απαιτήσεων-εκπομπών.

Την αύξηση αυτή θα οδηγούν οι τομείς της βιομηχανίας και των μεταφορών. Οι πωλήσεις ηλεκτρικών οχημάτων προβλέπεται ότι θα αυξηθούν καθώς οδεύουμε στο 2050, προκαλώντας την συνεχή μείωση του στόλου οχημάτων εσωτερικής καύσης από το 2023 και ύστερα, για χώρες μέλη του OECD ¹³, ενώ η μείωση αυτή θα φανεί για τις υπόλοιπες χώρες το 2038. Παρά την αύξηση των ηλεκτρικών οχημάτων, διαφαίνεται και αντίστοιχη αύξηση στις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) λόγω των αυξημένων ενεργειακών αναγκών που θα παρουσιαστούν στους τομείς της παραγωγής.

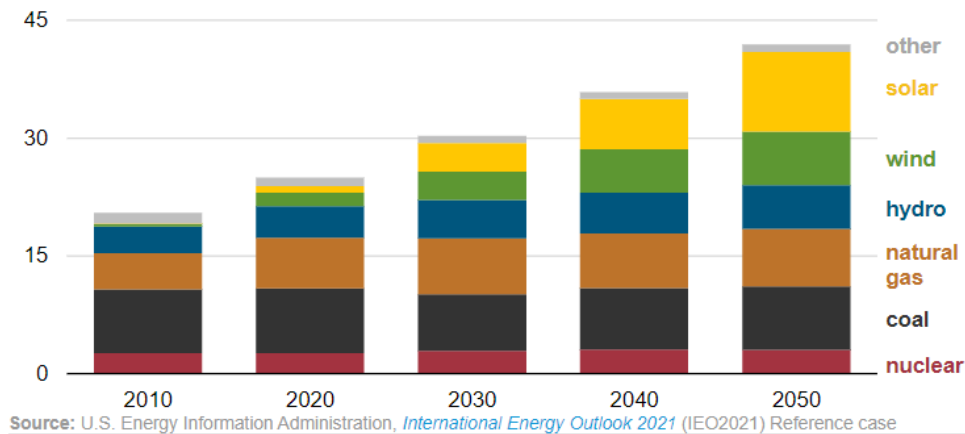
Όσον αφορά την παραγωγή ενέργειας, παρά το γεγονός ότι θα βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, θα απαιτηθεί και η συνέχιση καύσης ορυκτών καυσίμων αλλά και φυσικού αερίου για την σταθερότητα και αξιοπιστία του δικτύου.

Ο ηλεκτρικός εξοπλισμός σχεδόν θα διπλασιαστεί στις αναπτυσσόμενες χώρες μεταξύ 2020-2050 με τις ενεργειακές ανάγκες να αυξάνονται, αλλά να καλύπτονται σε μεγάλο βαθμό από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και να συμπληρώνονται από τις καύσεις ορυκτών καυσίμων αλλά και φυσικού αερίου.

¹² EIA: US Energy Information Administration

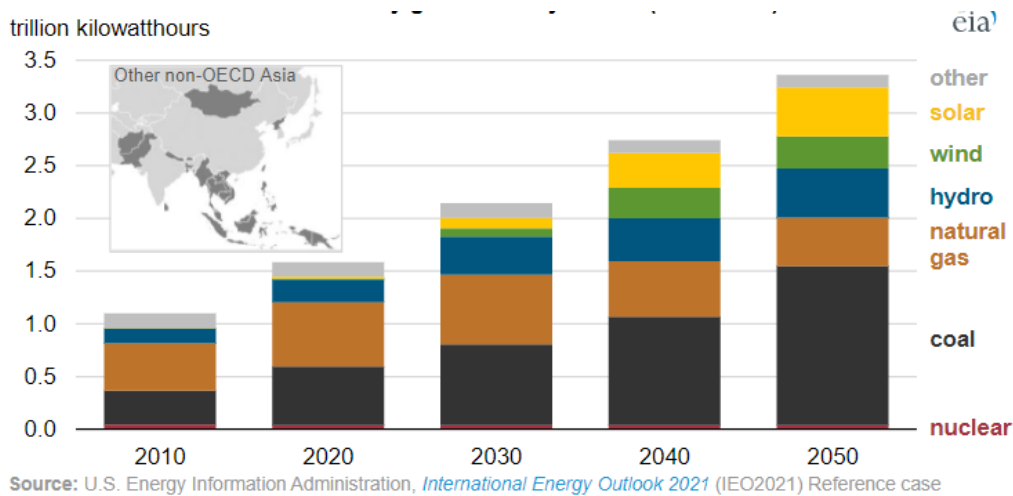
¹³ OECD: Organization for Economic Co-operation and Development

World net electricity generation by source (2010–2050)
trillion kilowatthours



Διάγραμμα 3: Η πρώτη ύλη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το 2010-2050 για μέλη του OECD (Dubin , 2021)

Όπως είναι λογικό, η παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου θα συνεχίσει να αυξάνεται, με σκοπό να καλύψει τις αυξήσεις στις ενεργειακές ανάγκες κυρίως στις αναπτυσσόμενες χώρες.



Διάγραμμα 4: Η πρώτη ύλη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το 2010-2050 για μέλη εκτός του OECD (Dubin , 2021)

Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα

Εισαγωγή

Η δέσμευση αποτελεί το πρώτο στάδιο της τεχνολογίας δέσμευσης και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα (CSS). Το στάδιο αυτό ακολουθεί η μεταφορά του CO₂ προς το σημείο τελικής αποθήκευσης του.

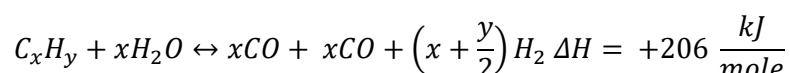
Στο κεφάλαιο που ακολουθεί, αναλύονται οι τεχνολογίες δέσμευσης του διοξειδίου οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον περιορισμό των εκπομπών του στην ατμόσφαιρα, ενώ ερευνώνται οι σημαντικότερες προκλήσεις που παρουσιάζονται με σκοπό την τελική εφαρμογή των τεχνολογιών αυτών σε βιομηχανική κλίμακα. Οι τεχνολογίες δέσμευσης καυσαερίων από την βιομηχανία μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες. Συγκεκριμένα:

- Δέσμευση του CO₂ πριν την διεργασία της καύσης
- Δέσμευση του CO₂ μετά από καύση που λαμβάνει χώρα παρουσία οξυγόνου /απουσία αέρα
- Δέσμευση του CO₂ με την χρήση οξειδίων μετάλλων
- Δέσμευση του CO₂ μετά την διεργασία της καύσης

Τέλος, γίνεται αναφορά στα πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα που παρουσιάζει η κάθε τεχνολογία.

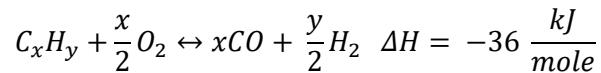
3.1. Δέσμευση CO₂ πριν την διεργασία της καύσης (Pre-combustion CO₂ Capture)

Η τεχνολογία δέσμευσης του CO₂ πριν από την καύση αποτελεί μια από τις διαθέσιμες τεχνολογίες δέσμευσης και αποσκοπεί στην αφαίρεση αυτού από το καύσιμο. Το πρώτο στάδιο της τεχνολογίας αυτής, ακολουθεί το στάδιο παραγωγής του αερίου σύνθεσης (syngas). Υπάρχουν δύο διαδρομές για την παραγωγή αυτού. Η πρώτη αφορά την προσθήκη ατμού (αναμόρφωση του καυσίμου με ατμούς) στο αρχικό καύσιμο όπως περιγράφεται από την παρακάτω ενδόθερμη αντίδραση (Jansen, Gazzani, Giampaolo, Van Dijk, & Carbo, 2015):

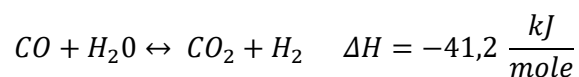


Όπου τα τυπικά προϊόντα της αναμόρφωσης είναι 43% H₂, 11% CO, 21% H₂O και 6% CO₂ (Osman et al., 2018).

Η δεύτερη διαδρομή αφορά την περίπτωση όπου προστίθεται οξυγόνο στο καύσιμο. Όταν αυτό είναι στερεό καύσιμο (π.χ. γαιάνθρακας), η διαδικασία ονομάζεται αεριοποίηση. Σε αντίθετη περίπτωση που το καύσιμο είναι αέριο ή υγρό (π.χ. φυσικό αέριο), το παραχθέν αέριο σύνθεσης παράγεται με μερική οξείδωση. Παρά τη διαφορετική φύση του καυσίμου, οι αρχές παραμένουν ίδιες κατά την παραγωγή του αερίου σύνθεσης με την προσθήκη οξυγόνου. Η εξώθερμη αντίδραση που περιγράφει τα προαναφερθέντα είναι (Jansen, Gazzani, Giampaolo, Van Dijk, & Carbo, 2015):



Το σύνθετο αέριο που παράγεται, αποτελείται κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογόνο (H₂), ενώ σε μικρότερες ποσότητες περιέχεται τόσο μεθάνιο όσο και άλλα αέρια. Μετά την παραγωγή του, ακολουθεί η αντίδραση μετατόπισης Νερού-Αερίου (WGS¹⁴) όπου το μονοξείδιό του άνθρακα αντιδρά με ατμό. Πριν από την εισαγωγή του αερίου σε καταλυτικό αντιδραστήρα, η θερμοκρασία του ελαττώνεται μέσω εναλλάκτη θερμότητας στους 400 °C καθώς η αντίδραση που θα ακολουθήσει είναι εξώθερμη και ευνοείται, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier από την χαμηλή θερμοκρασία. Με την μείωση της θερμοκρασίας ακολουθεί καθαρισμός του από προσμίξεις (υδρόθειο, υδροχλωρικό οξύ, υδράργυρος, θειούχο καρβονύλιο (Carbo et al, 2009)). Σε συνέχεια της υποβάθμισης της θερμοκρασίας, εισέρχεται στον αντιδραστήρα από τη μια είσοδο το σύνθετο αέριο ενώ από την άλλη εισέρχεται ατμός. Μέσω του ατμού που προστίθεται μετακινείται η θέση ισορροπίας της αντίδρασης προς τα δεξιά, δηλαδή προς τα προϊόντα. Με αυτό τον τρόπο καταναλώνεται CO και αυξάνεται ο λόγος $\frac{H_2}{CO}$. Η εξώθερμη αυτή διαδικασία περιγράφεται από την εξίσωση ((Idriss, Scott, & Subramani, 2015)



Η υψηλή πίεση του παραγόμενου αερίου (2 – 7 MPa) σε συνδυασμό με την υψηλή συγκέντρωση του CO₂ ευνοούν τη διεργασία της δέσμευσης πριν από την καύση. Ο λόγος εγκείται στο γεγονός ότι απαιτείται λιγότερη ενέργεια σε σχέση με τη δέσμευση του CO₂ μετά την καύση, όπου η συγκέντρωση και μερική του πίεση είναι σε χαμηλότερα επίπεδα (Gazzani, Macchi, & Manzolini, 2013).

Ο διαχωρισμός στη συνέχεια του αερίου μίγματος CO₂ - H₂, μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω φυσικής ή χημικής απορρόφησης χρησιμοποιώντας υγρό διαλύτη που απορροφά το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρόθειο. Ο πιο κοινός χημικός διαλύτης έχει βάση τις αμίνες, ενώ η ικανότητα απορρόφησης του είναι υψηλότερη σε χαμηλές μερικές πιέσεις CO₂, από τους διαλύτες

¹⁴ WGS: Water Gas Shift

που δεσμεύουν το CO₂ μέσω φυσικής ρόφησης. Αντίθετα, σε υψηλές μερικές πιέσεις και χαμηλότερες θερμοκρασίες, οι φυσικοί διαλύτες παρουσιάζουν υψηλή ικανότητα απορρόφησης. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι φυσικοί διαλύτες φέρουν σημαντικά μειονεκτήματα όπως, μειωμένη επιλεκτικότητα CO₂-H₂, υψηλό ιξώδες του διαλύτη, διαβρωτικότητα και τοξικότητα. (Ashkanani et al., 2020). Η χρήση τους και οι βασικοί μηχανισμοί τους επεξηγούνται στη συνέχεια του κεφαλαίου.

Οι φυσικοί διαλύτες επιλεκτικά δεσμεύουν το CO₂ χωρίς να λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις. Βασίζονται στην διαλυτότητα του CO₂ στο διάλυμα, ακολουθώντας το νόμο του Henry όπου ορίζει ότι η διαλυτότητα ενός αερίου είναι ανάλογη της μερικής του πίεσης. Αυτό σημαίνει πως οι υψηλές μερικές πιέσεις του CO₂ και οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν την απορρόφηση του μέσω φυσικών διαλυτών (Esaki et al., 2017). Σε συνέχεια της δέσμευσης του διοξειδίου, το πλούσιο σε H₂ σύνθετο αέριο καίγεται για την τελική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ενώ ο διαλύτης αναγεννιέται. Η αναγέννηση του διαλύτη μπορεί να πραγματοποιηθεί με δυο μεθόδους :

1. Στιγμιαία Εκρόφηση (flash desorption)
2. Απογύμνωση (stripping)

Κατά την στιγμιαία εκρόφηση, το CO₂ που έχει απορροφηθεί στον διαλύτη σε υψηλή πίεση, εκροφάται με σταδιακή εκτόνωση της πίεσης. Όταν η πίεση μειώνεται, το αέριο απελευθερώνεται από τον φυσικό διαλύτη, αναγεννώντας τον.

Κατά την απογύμνωση, το CO₂ που έχει απορροφηθεί στον διαλύτη σε υψηλή πίεση, εκτονώνεται με τον ίδιο τρόπο όπως και στην περίπτωση της στιγμιαίας εκρόφησης. Στη συνέχεια, ο διαλύτης «απογυμνώνεται» με τη βοήθεια ενός αδρανούς αερίου (όπως το N₂) με σκοπό την απομάκρυνση του εναπομείναντος CO₂ και την τελική του αναγέννηση.

3.1.1. Τεχνολογίες δέσμευσης μέσω φυσικής απορρόφησης

Οι τεχνολογίες δέσμευσης μέσω φυσικής απορρόφησης πριν από την καύση επεξηγούνται αναλυτικότερα και παρακάτω:

- Selexol
- Rectisol
- Fluor
- Purisol

3.1.1.1. Selexol

Η τεχνολογία Selexol χρησιμοποιείται από τις αρχές του 1960 στην βιομηχανία του φυσικού αερίου. Η διεργασία προσανατολίζεται για ρεύματα καυσαερίων με υψηλή μερική πίεση

CO₂ (420 psi – 28.58 atm) ενώ ταυτόχρονα μπορεί να πραγματοποιηθεί και η απομάκρυνση θειούχων ενώσεων χωρίς την αλλοίωση του διαλύτη. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται, ο οποίος δίνει και το όνομα του στην τεχνολογία (Selexol) παράγεται από την εταιρεία Union Carbide και αποτελεί ένα μείγμα πολυαιθέρων με χημικό τύπο CH₃O(C₂H₄O)_nCH₃ με το n να παίρνει τιμές από το 3-9 (Olajire, 2010).

Κατά τη διάρκεια της δέσμευσης με τη χρήση του διαλύτη Selexol, το ρεύμα των καυσαερίων αφυδατώνεται πριν έρθει σε επαφή με αυτόν. Σε συνέχεια της αφυδάτωσης, το ρεύμα των καυσαερίων έρχεται σε επαφή με τον διαλύτη σε μια στήλη απορρόφησης σε πίεση περίπου 450 psi (περίπου 51 atm) και θερμοκρασία 0-5 °C. Ο κορεσμένος διαλύτης αναγεννάται μέσω στιγμιαίας εκρόφησης ή με την διεργασία απογύμνωσης του. Το παραγόμενο ρεύμα καυσαερίων συμπίεζεται και στη συνέχεια αποθηκεύεται, ενώ ταυτόχρονα ο διαλύτης αναγεννάται και ανακυκλώνεται πίσω στην στήλη απορρόφησης. Παρακάτω παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου.

Πλεονεκτήματα

- Δεν λαμβάνει χώρα καμία χημική αντίδραση με αποτέλεσμα η αύξηση της θερμοκρασίας εντός της στήλης απορρόφησης να είναι ελάχιστη.
- Δεν απαιτείται θερμική αναγέννηση των διαλυτών.
- Ο εξοπλισμός μπορεί να κατασκευαστεί από μαύρο χάλυβα ο οποίος αποτελεί οικονομικότερο υλικό.

Μειονεκτήματα

- Η διεργασία είναι πιο αποτελεσματική σε υψηλές πιέσεις

3.1.1.2. Rectisol

Η τεχνολογία Rectisol χρησιμοποιείται σε ρεύματα καυσαερίων μέσης – χαμηλής μερικής πίεσης του CO₂. Ως διαλύτης για τη δέσμευση του CO₂, επιλέγεται η μεθανόλη. Λόγω της υψηλής πτητικότητας της, το στάδιο της απορρόφησης λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες (30 – 100 °C). Το ρεύμα του αερίου που εισέρχεται στην κλίνη απορρόφησης, έρχεται σε επαφή με τον ψυχρότερο διαλύτη μεθανόλης σε πίεση 700 psi και περιεκτικότητα σε CO₂ 35% ($P_{CO_2} = 250 \text{ psi}$). Σε συνέχεια της δέσμευσης του CO₂, το αρχικό διάλυμα αναγεννάται μέσω στιγμιαίας εκρόφησης. Το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται από τον κορεσμένο διαλύτη συμπίεζεται και αποθηκεύεται ενώ ο διαλύτης αναγεννάται και επιστρέφει πίσω στην στήλη απορρόφησης. Η διεργασία αυτή παράγει ρεύμα αερίου καθαρότητας 98.5% CO₂, η οποία δεν πληροί τις προδιαγραφές για χρησιμοποίηση στην βιομηχανία τροφίμων ή ποτών. Αντιθέτως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ουρίας. Παρακάτω παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου.

Πλεονεκτήματα

- Ο διαλύτης δεν δημιουργεί αφρό στην στήλη απορρόφησης και είναι εντελώς αναμείξιμος με το νερό (Olaire, 2010).
- Ο διαλύτης παρουσιάζει υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα.
- Δεν είναι διαβρωτικός, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί μαύρος χάλυβας για την κατασκευή του εξοπλισμού (χαμηλότερο κόστος).
- Δεν απαιτείται θερμική αναγέννηση των διαλυτών.

Μειονεκτήματα

- Το διάλυμα μπορεί να απορροφά μικρές συγκεντρώσεις μετάλλων, όπως ψευδάργυρος σχηματίζοντας αμαλγάματα¹⁵ σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Η ψύξη του διαλύτη έχει αποτέλεσμα υψηλό λειτουργικό κόστος
- Η πολυπλοκότητα του συστήματος λειτουργίας έχει ως αποτέλεσμα το υψηλό κόστος κεφαλαίου.
- Μεγάλη πτητικότητα, τοξικότητα και ευφλεκτικότητα του διαλύτη

3.1.1.3. Fluor

Η τεχνολογία φυσικής απορρόφησης Fluor, είναι μια από τις πιο υποσχόμενες, στην περίπτωση δέσμευσης CO₂ από ρεύματα αερίων στα οποία η μερική πίεση του διοξειδίου είναι υψηλή. Η διεργασία χρησιμοποιεί διαλύτη από ανθρακικό προπυλένιο με χημικό τύπο C₄H₆O₃. Αρχικά, από το ρεύμα καυσαερίων αφαιρούνται οι υδρατμοί για να αποφευχθεί η συσσώρευση νερού εντός του διαλύτη. Μετά την απομάκρυνση των υδρατμών, το ρεύμα των καυσαερίων εισέρχεται στην στήλη απορρόφησης και έρχεται σε επαφή με τον διαλύτη σε πίεση περίπου 400-1200 psi, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με την περιεκτικότητα του CO₂ να κυμαίνεται μεταξύ 30-70%. Η αναγέννηση του διαλύτη λαμβάνει χώρα με στιγμιαία εκρόφηση του διαλύματος Fluor. Ακολούθως, το ρεύμα CO₂ συμπιέζεται και αποθηκεύεται ενώ ο αναγεννημένος διαλύτης ανακυκλώνεται πίσω στην στήλη απορρόφησης. Παρακάτω παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου.

Πλεονεκτήματα

- Το διοξείδιο του άνθρακα είναι εξαιρετικά διαλυτό στο διάλυμα Fluor.
- Η διεργασία δεν εμφανίζει πολυπλοκότητα.
- Δεν απαιτείται θερμική αναγέννηση του διαλύτη.
- Ο διαλύτης παγώνει σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες.

¹⁵ Κράματα με βασικό συστατικό τον υδράργυρο. Εμφανίζουν υψηλή τοξικότητα.

Μειονεκτήματα

- Υψηλοί ρυθμοί κυκλοφορίας του διαλύτη, με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά το κόστος.
- Το κόστος του διαλύματος είναι μεγάλο.

3.1.1.4. Purisol

Η τεχνολογία δέσμευσης Purisol χρησιμοποιεί ως διαλύτη την N-μεθυλοπυρρολιδόνη. Προτιμάται σε ρεύματα καυσαερίων υψηλής μερικής πίεσης του CO₂ εξαιτίας του εξαιρετικά υψηλού σημείου βρασμού του διαλύτη. Η δέσμευση του CO₂ πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 15 °C και πίεση των καυσαερίων 1000 psi, ενώ η περιεκτικότητα τους σε διοξείδιο του άνθρακα είναι 35% ($P_{CO_2} = 350 \text{ psi}$). Η αναγέννηση του αρχικού διαλύτη επιτυγχάνεται μέσω απογύμνωσης του με αδρανές αέριο. Το πλούσιο σε CO₂ ρεύμα απομακρύνεται από τον κορεσμένο διαλύτη και συμπιέζεται ενώ ο διαλύτης ανακυκλώνεται πίσω στην στήλη απορρόφησης. Παρακάτω παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου.

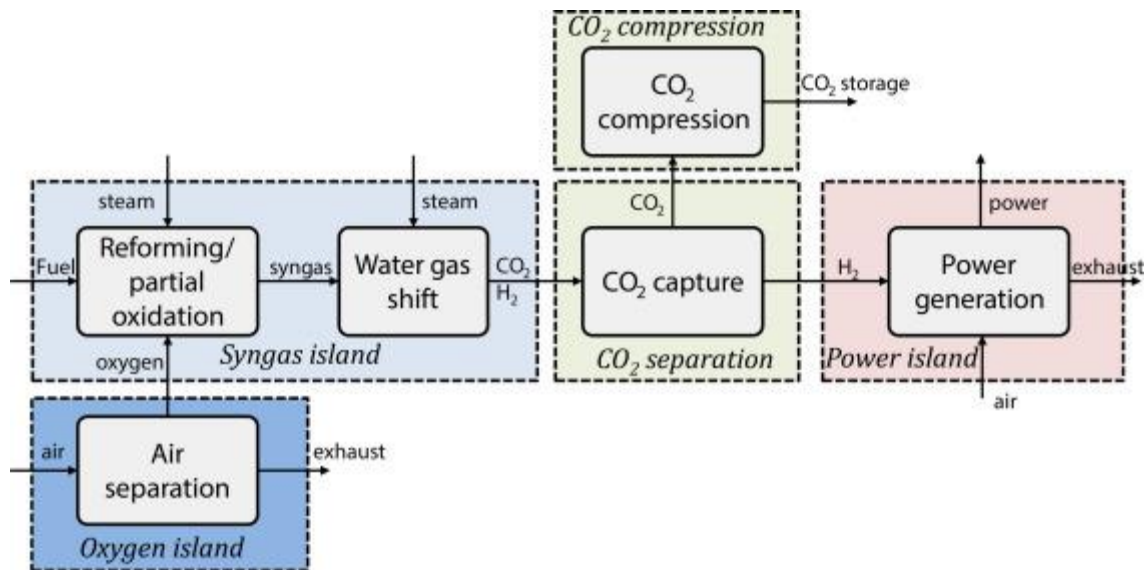
Πλεονεκτήματα

- Ο διαλύτης δεν δημιουργεί αφρό στην στήλη απορρόφησης και είναι εντελώς αναμείξιμος με το νερό (Olajire, 2010).
- Ο διαλύτης παρουσιάζει υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα.
- Δεν είναι διαβρωτικός με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί μαύρος χάλυβας για την κατασκευή του εξοπλισμού (χαμηλότερο κόστος).
- Ο διαλύτης παρουσιάζει χαμηλή πτητικότητα.

Μειονεκτήματα

- Απαιτείται πρόσθετη συμπίεση μετά την αντίδραση WGS αυξάνοντας σημαντικά το κόστος της διεργασίας.

Μετά το στάδιο του δέσμευσης του CO₂ από το αέριο μείγμα CO₂-H₂, ακολουθεί είτε το στάδιο της μεταφοράς του και εκ των υστέρων αποθήκευσης, είτε της απευθείας αποθήκευσης του.

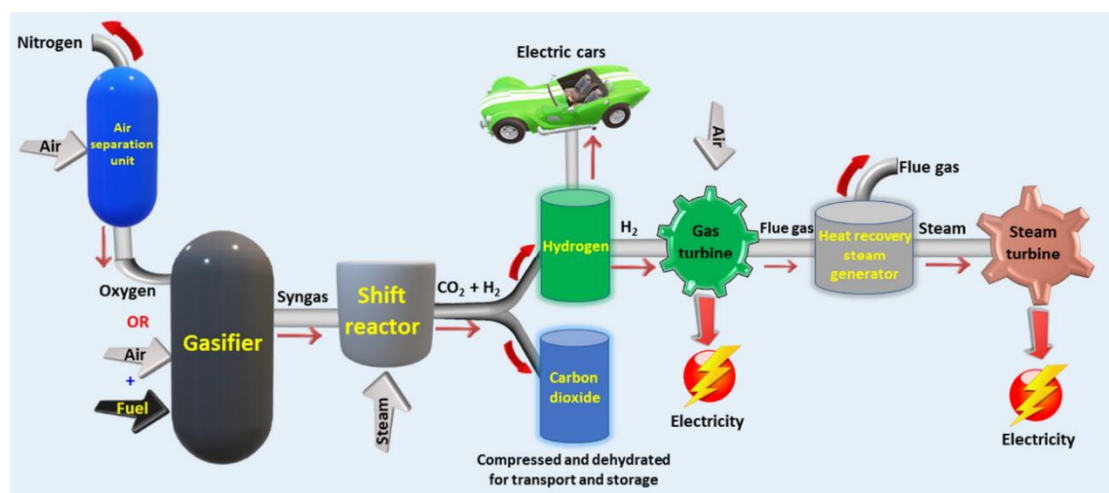


Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση της δέσμευσης πριν από την καύση σε εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας

Τα διαφορετικά στάδια κατά τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα πριν από την καύση είναι:

1. Διαχωρισμός CO₂ από H₂
2. Συμπίεση δεσμευμένου CO₂
3. Παραγωγή ισχύος με καύση καθαρού H₂

Το παραχθέν καθαρό υδρογόνο μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε ηλεκτρικά αυτοκίνητα, ή να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή ηλεκτρισμού με τη χρήση στροβίλου. Η διεργασία της δέσμευσης πριν από την καύση παρατίθεται σχηματικά στο παρακάτω διάγραμμα ροής.



Εικόνα 11: Διάγραμμα ροής της διεργασίας δέσμευσης πριν από την καύση (Osman et al, 2020)

Η δέσμευση του CO₂ πριν από την καύση διαθέτει πλεονεκτήματα όπως η παραγωγή καυσίμου χωρίς άνθρακα (H₂ υπό πίεση) αλλά και την δυνατότητα παραγωγής CO₂ σε υψηλή

μερική πίεση, μειώνοντας την ενέργεια που απαιτείται για την συμπύκνωση του, αλλά και το κόστος μεταφοράς στο σημείο αποθήκευσης (Bracht, 1997) (IPCC, 2005). Επιπροσθέτως, μπορεί να συμβάλει στην ταχύτερη εισαγωγή του H_2 ως καύσιμο.

Ένα επιπλέον σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί η ευελιξία που επιτρέπει στην μονάδα παραγωγής ενέργειας, δηλαδή την ικανότητα εναλλαγής μεταξύ παραγωγής H_2 και ηλεκτρικής ενέργειας ανάλογα με την ζήτηση αυτών (Kaarstad & Audus, 1997). Βέβαια το απαιτούμενο κεφάλαιο για την παραγωγή αερίου σύνθεσης και η εκ των υστέρων παραγωγή του H_2 , καθιστά την δέσμευση πριν από την καύση από οικονομικής άποψης, σε εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας όπου το καύσιμο είναι φυσικό αέριο, λιγότερο συμφέρουσα σε σχέση με τη δέσμευση μετά την καύση. (Beavis, 2011), (IEA-GHGT, 2012).

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά το σχεδιασμό των εγκαταστάσεων, σε εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας, το κόστος παίζει πρωταρχικό ρόλο και όχι η καθαρότητα του παραγόμενου σύνθετου αερίου και υδρογόνου όπως συμβαίνει σε άλλες βιομηχανίες που απαιτούν υψηλότερη καθαρότητα (π.χ. χημική βιομηχανία, διυλιστήρια). Όπως φαίνεται, το κόστος δέσμευσης αλλά και η ποιότητα του διοξειδίου που παράγεται αποτελούν προτεραιότητα κατά το σχεδιασμό της διεργασίας (Jansen, Gazzani, Giampaolo, Van Dijk, & Carbo, 2015). Για το λόγο αυτό, ενώ θεωρητικά μοντέλα έχουν δείξει ότι η δέσμευση του CO_2 πριν από την καύση αποτελεί την οικονομικότερη λύση δέσμευσης (Herzog et al., 2009), συγκεκριμένα κατά 38-45% σε σχέση με την δέσμευση CO_2 μετά την καύση και 21-24% σε σχέση με μεθόδους δέσμευσης μετά την καύση με παρουσία οξυγόνου, το κόστος αλλά και η πολυπλοκότητα των εγκαταστάσεων που απαιτεί έχουν περιορίσει την αξιοποίηση της.

3.2. Δέσμευση μετά από καύση που λαμβάνει χώρα με παρουσία O_2 , απουσία αέρα (Oxy-fuel combustion)

Η καύση με οξυγόνο απουσία αέρα και στη συνέχεια η δέσμευση CO_2 , αποτελεί μια εναλλακτική διεργασία σε σχέση με την δέσμευση πριν ή μετά την καύση. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται παρουσία O_2 καθαρότητας 95-99% v/v % αλλά και ανακυκλωμένων καυσαερίων. Το τελικό προϊόν είναι αέριο υψηλής περιεκτικότητας σε CO_2 αλλά και υδρατμοί (H_2O).

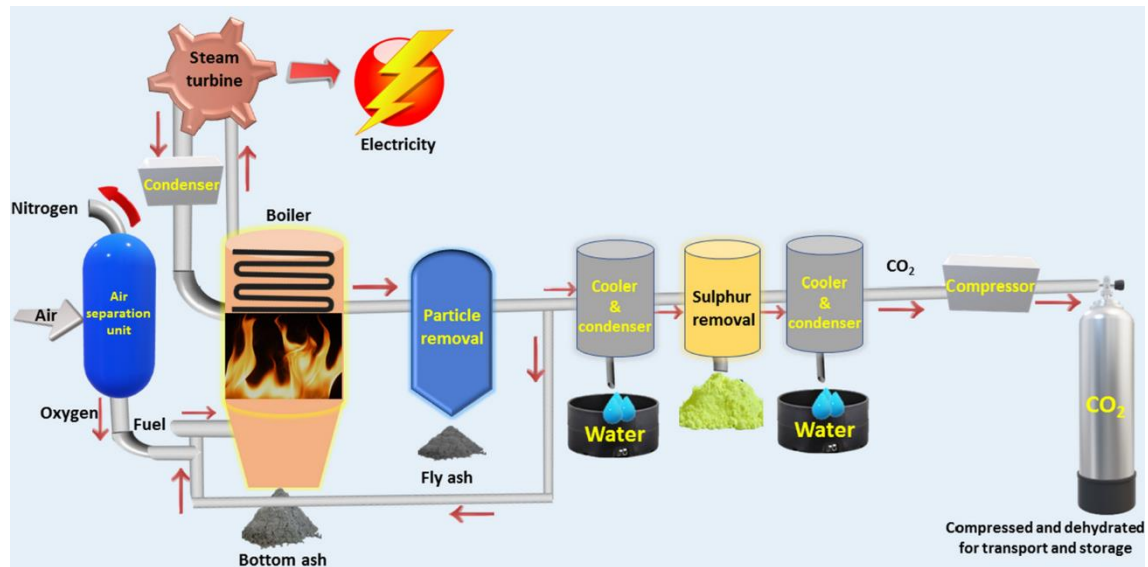


Εικόνα 12: Αποστακτική στήλη σε εγκαταστάσεις διαχωρισμού οξυγόνου μέσω κρυογενικής διεργασίας

Οι υψηλές ποσότητες οξυγόνου που απαιτούνται για τη διεργασία, παρέχονται μέσω κρυογενικών μεθόδων διαχωρισμού (ASUs). Τα αέρια αρχικά ψύχονται μέχρι την υγροποίηση τους ενώ στην συνέχεια με την διεργασία της απόσταξης διαχωρίζονται ανάλογα με τα διαφορετικά σημεία βρασμού τους με αποτέλεσμα τα αέρια προϊόντα να είναι υψηλής καθαρότητας. Ο διαχωρισμός του αέρα μέσω κρυογενικών μεθόδων αποτελεί μια εξαιρετικά ενεργοβόρα διεργασία. Σε αντίθεση, με άλλες μεθόδους δέσμευσης του αέρα, όπως με τη χρήση μεμβρανών, προσρόφηση με εναλλαγή πίεσης (PSA), προσρόφηση με εναλλαγή κενού (VPSA), αποτελεί την μοναδική «ώριμη» μέθοδο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανικό επίπεδο και να παρέχει τις υψηλές ποσότητες οξυγόνου που απαιτούνται (Chen et al., 2018).

Το οξυγόνο που διαχωρίζεται από τον αέρα μέσω των κρυογενικών μεθόδων, αναμιγνύεται με ψυχρά ανακυκλωμένα καυσάερια πριν τη διεργασία της καύσης. Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό είναι καθώς σε αντίθετη περίπτωση η καύση του άνθρακα σε καθαρό οξυγόνο θα πραγματοποιούνταν σε θερμοκρασίες περίπου 3500 °C, οι οποίες θα είχαν σημαντικές επιπτώσεις μέσω της δημιουργίας θερμών σημείων (hot spots) στην αντοχή των υλικών του λέβητα (boiler) που λαμβάνει χώρα η καύση. Το καυσάεριο, προϊόν της καύσης, όπως προαναφέρθηκε είναι υψηλής περιεκτικότητας σε υδρατμούς (H_2O) αλλά και CO_2 . Αρχικά απομακρύνεται η ιπτάμενη τέφρα και πραγματοποιείται αποθείωση. Οι υδρατμοί συμπυκνώνονται ενώ στην συνέχεια το CO_2 συμπιέζεται μέσω συμπιεστών (compressors). Το διοξείδιο το οποίο έχει διαχωριστεί είναι πλέον

έτοιμο για αποθήκευση (sequestration). Το τυπικό διάγραμμα ροής μονάδας, που χρησιμοποιεί την καύση απουσία αέρα, για την παραγωγή ενέργειας παρατίθεται παρακάτω.



Εικόνα 13: Τυπικό διάγραμμα ροής καύσης που λαμβάνει χώρα απουσία αέρα (Oxy-fuel Combustion) (Osman et al, 2020)

Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι τα καυσαέρια τα οποία παράγονται μετά την καύση αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του CO₂ αλλά και της εύκολης απομάκρυνσης του νερού, να μπορεί επιτευχθεί υψηλή απόδοση κατά τη δέσμευση η οποία αγγίζει το 90%. Βέβαια το ενεργειακό κόστος είναι μεγάλο και οφείλεται στον διαχωρισμό του οξυγόνου από τον αέρα μέσω κρυογενικών μεθόδων. Συγκεκριμένα το μεγαλύτερο μέρος των απωλειών ενέργειας οφείλεται στους συμπιεστές που χρησιμοποιούνται κατά το διαχωρισμό αυτό. Με τη πρόοδο της τεχνολογίας και τη χρήση συμπιεστών με μεγαλύτερη απόδοση οι απώλειες αυτές μπορούν να περιοριστούν κατά το ήμισυ. Παρά το υψηλό ενεργειακό τους κόστος, οι κρυογενικές μονάδες παραμένουν εξαιρετικά σχεδιασμένες από ενεργειακής άποψης και ακόμη και μετά από ενδεχόμενη μείωση της ενέργειας που καταναλώνεται, το επιπλέον περιθώριο βελτίωσης τους είναι μικρό (Cornelissen & Hirs, 1998) .

Επιπλέον ένα σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου, εμφανίζεται λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του οξυγόνου κατά την καύση. Εκτός από την εξαιρετικά υψηλή θερμοκρασία που πραγματοποιείται η καύση, προβλήματα διάβρωσης, υψηλό κόστος συντήρησης αλλά και πιθανές διαρροές εντός της εγκατάστασης, καθιστούν την ασφάλεια εντός των εγκαταστάσεων εξαιρετικά σημαντική. (Cong et al., 2021).

Από τις μεθόδους διαχωρισμού απουσίας αέρα, εκείνη που φαίνεται να παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον ως διάδοχος των κρυογενικών μεθόδων, είναι η χρήση μεμβρανών. Η

εισαγωγή της προαναφερθείσας τεχνολογίας μπορεί να προσφέρει εξοικονόμηση ενέργειας 19-50% σε σχέση με μεθόδους δέσμευσης μετά από την καύση (Carbo et al., 2009). Η τάση ανάπτυξης της συγκεκριμένης μεθόδου είναι εμφανής αν αναλογιστεί κανείς την δραματική αύξηση των δημοσιεύσεων που την αφορούν, από 30-50 το 1985, σε 200 το 2012 (Portillo et al., 2019).

Επιπλέον έχει ξεκινήσει η ανάπτυξη νέων μεθόδων καύσης. Αυτές οι μέθοδοι, αποσκοπούν σε εναλλακτικούς τρόπους δέσμευσης του οξυγόνου που απαιτείται για την καύση, σε σχέση με τις εξαιρετικά ενεργοβόρες, κρυογενικές μεθόδους και τις «ανώριμες» μεθόδους δέσμευσης μέσω μεμβρανών, προσρόφησης με εναλλαγή πίεσης ή κενού. Οι νέες αυτές μέθοδοι αναλύονται στη συνέχεια (Cuellar & Rosa, 2017):

3.2.1. Το μέλλον της μεθόδου

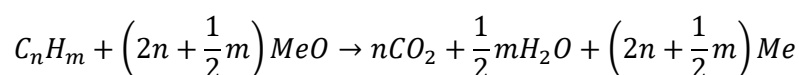
Τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη μεθόδων που βασίζονται στην δέσμευση του CO₂ μετά από καύση σε περιβάλλον, παρουσία μόνο O₂, κερδίζουν συνεχώς έδαφος σε αντίθεση με την δέσμευση πριν ή μετά την καύση, λόγω των υψηλότερων θερμοδυναμικών αποδόσεων τις οποίες προσφέρουν (Habib et al., 2010) (Yadav & Mondal, 2022). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χαρακτηριστούν ως οι πλέον υποσχόμενες μέθοδοι για τον περιορισμό των εκπομπών του CO₂. (Yadav & Mondal, 2022).

3.3. Δέσμευση με την χρήση οξειδίων μετάλλων

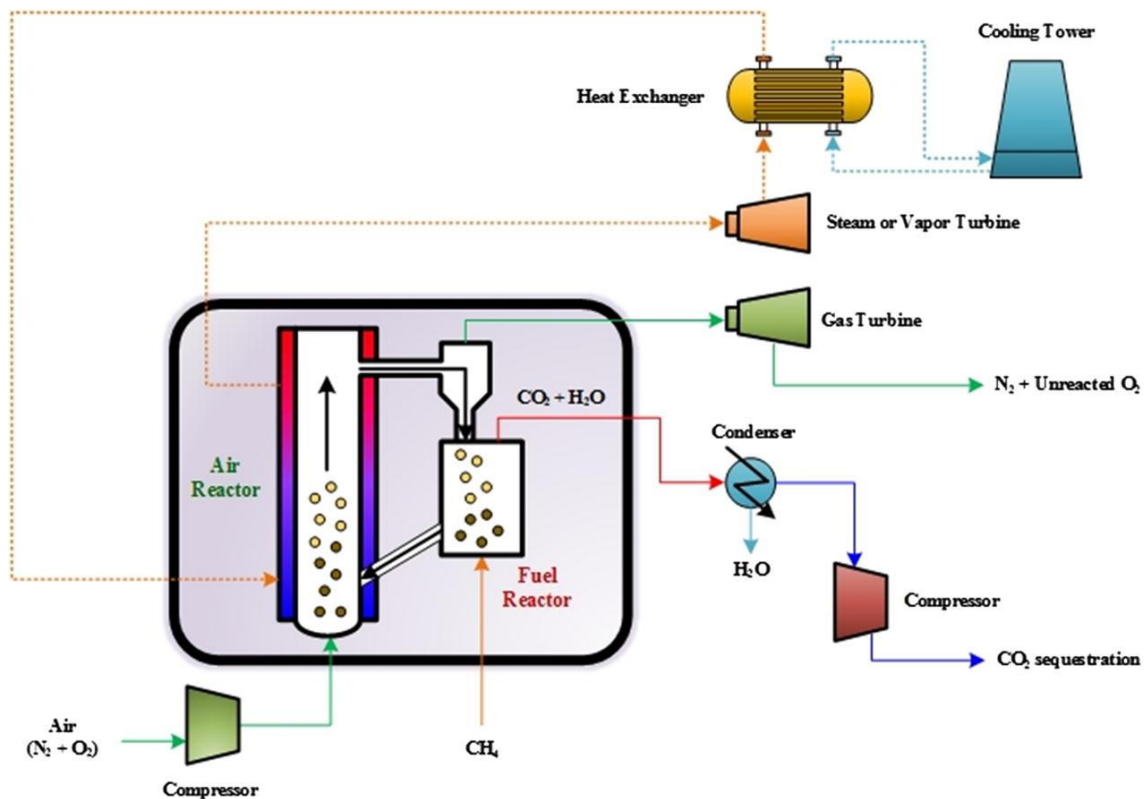
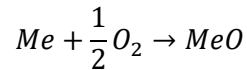
Η δέσμευση με την χρήση οξειδίων μετάλλων προτάθηκε πρώτη φορά το 1983, ως μια εναλλακτική προσέγγιση των τεχνολογιών δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα. Οι κυριότερες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται είναι η Chemical Looping Combustion (CLC) και η Chemical Looping Reforming (CLR) όπου και αναλύονται παρακάτω.

3.3.1. Chemical Looping Combustion (CLC)

Η διεργασία αυτή χρησιμοποιεί συνήθως ένα σύστημα διπλής ρευστοποιημένης κλίνης. Ένα οξείδιο μετάλλου χρησιμοποιείται ως το πληρωτικό υλικό της κλίνης που παρέχει το οξυγόνο στον αντιδραστήρα του καυσίμου. Μετά την αναγωγή του σύμφωνα με την αντίδραση:



το μέταλλο μεταφέρεται στην δεύτερη κλίνη και οξειδώνεται εκ νέου πρώτου εισαχθεί στον αντιδραστήρα του καυσίμου και ολοκληρώσει τον κύκλο αυτό. Η αντίδραση που περιγράφει την οξείδωση είναι:



Εικόνα 14: Διάγραμμα ροής της διεργασίας CLC

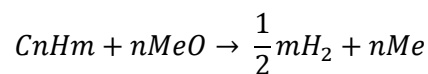
Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αφορά στο γεγονός ότι καθώς το μέσο για την οξείδωση είναι κάποιο οξείδιο μετάλλου, ενώ η καύση γίνεται δίχως φλόγα και σε μικρές θερμοκρασίες, δεν εκχύνονται οξείδια του αζώτου ενώ δεν απαιτείται κάποια κοστοβόρα μέθοδος για την απομόνωση οξυγόνου από τον αέρα (κρυογενική μέθοδος) (Ryden M. et al.). Επιπλέον το ρεύμα CO₂ το οποίο λαμβάνεται, μετά την συμπύκνωση του H₂O είναι υψηλής καθαρότητας πίεσης. Με τον τρόπο αυτό η μέθοδος προσφέρει, απαλλαγμένο από τα οξείδια του αζώτου, ρεύμα CO₂ έτοιμο για την αποθήκευση του. Τέλος, δίνει μεγάλη ευελιξία στην καύσιμη ύλη αρκεί αυτή να αντιδρά με το μέσο της οξείδωσης που χρησιμοποιείται (πληρωτικό υλικό ρευστοποιημένης κλίνης) (Mingchen T. et al, 2015).

Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου αφορά την επιλογή του πληρωτικού υλικού (οξειδωτικό μέσο) αλλά και της ποσότητας στερεών η οποία απαιτείται για την πλήρη μετατροπή του αερίου. Για τον παραπάνω λόγο, δίνεται σημαντική προσοχή κατά την μοντελοποίηση των αντιδραστήρων για την βελτιστοποίηση του αποθέματος των στερεών, συνεπώς και του κόστους. Επιπλέον, η τεχνολογία βρίσκεται σε πρώιμη φάση χωρίς να έχει εφαρμοστεί σε υφιστάμενες

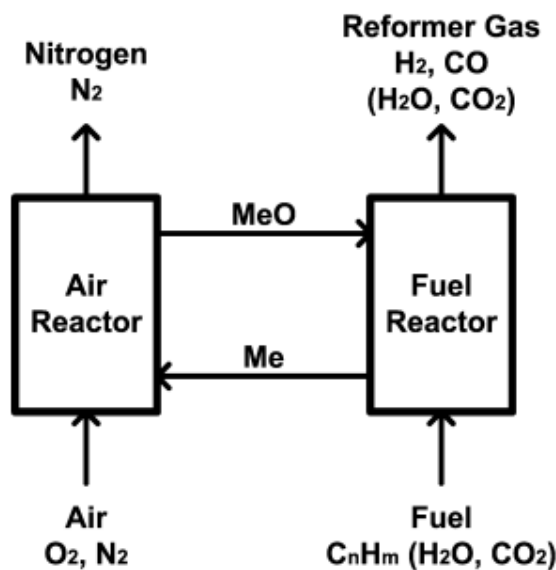
εγκαταστάσεις. Τέλος, είναι απαραίτητη η αποθείωση του καυσίμου, καθώς σε αντίθετη περίπτωση οι ενώσεις του θείου αντιδρούν, σχηματίζοντας σουλφίδια μετάλλων.

3.3.2. Chemical Looping Reforming (CLR)

Η διεργασία αυτή, λειτουργεί με βάση τις ίδιες αρχές όπως και η CLC. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι πραγματοποιείται μερική οξείδωση των καυσίμων σε αντίθεση με την CLC που η οξείδωση είναι πλήρης. Στον αντιδραστήρα του αέρα πραγματοποιείται αντίδραση όπως και στην CLC με τη διαφορά ότι το μεγαλύτερο μέρος του οξυγόνου καταναλώνεται, με τον αέρα που παραμένει να αποτελείται κυρίως από άζωτο. Στον αντιδραστήρα μέρος του καυσίμου οξειδώνεται πλήρως σε CO_2 και H_2O , ενώ το μεγαλύτερο μέρος του υπόκειται σε μερική οξείδωση, χρησιμοποιώντας το οξυγόνο του οξειδίου του μετάλλου ως το μέσο της οξείδωσης.



Όπως φαίνεται και από την παραπάνω αντίδραση, παράγεται σύνθετο αέριο (syngas) το οποίο είτε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για χημικές διεργασίες, είτε να ακολουθήσει η αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου (water-gas shift reaction) για την παραγωγή H_2 , το οποίο μπορεί χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε πολλές εφαρμογές.



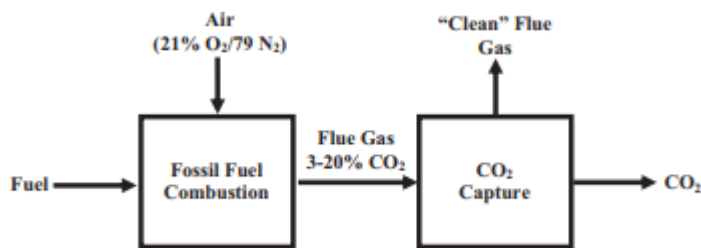
Εικόνα 15: Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας CLR (Ryden M. et al.)

Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν απαιτείται ανάγκη χρήσης μονάδας διαχωρισμού αέρα (ASU), επομένως δεν είναι αναγκαίο υψηλό κεφάλαιο, ενώ το παραχθέν σύνθετο αέριο έχει οικονομική σημασία. Το μειονέκτημα της μεθόδου όπως και της αντίστοιχης CLC αφορά την επιλογή αλλά και την ποσότητα των στερεών ή οποία απαιτείται. Επιπλέον, εμφανίζεται μια διαφορά σε σχέση με την CLC η οποία αφορά στην επιλογή του πληρωτικού υλικού

(μέσο οξείδωσης), το οποίο στην περίπτωση της CLR θα πρέπει να είναι ικανό να μετατρέψει το καύσιμο, σε CO και H₂, όταν η αναλογία αέρα προς καύσιμο μειώνεται, αντί να παράξει CO₂, H₂O.

3.4. Δέσμευση διοξειδίου μετά από την καύση (Post-Combustion CO₂ capture)

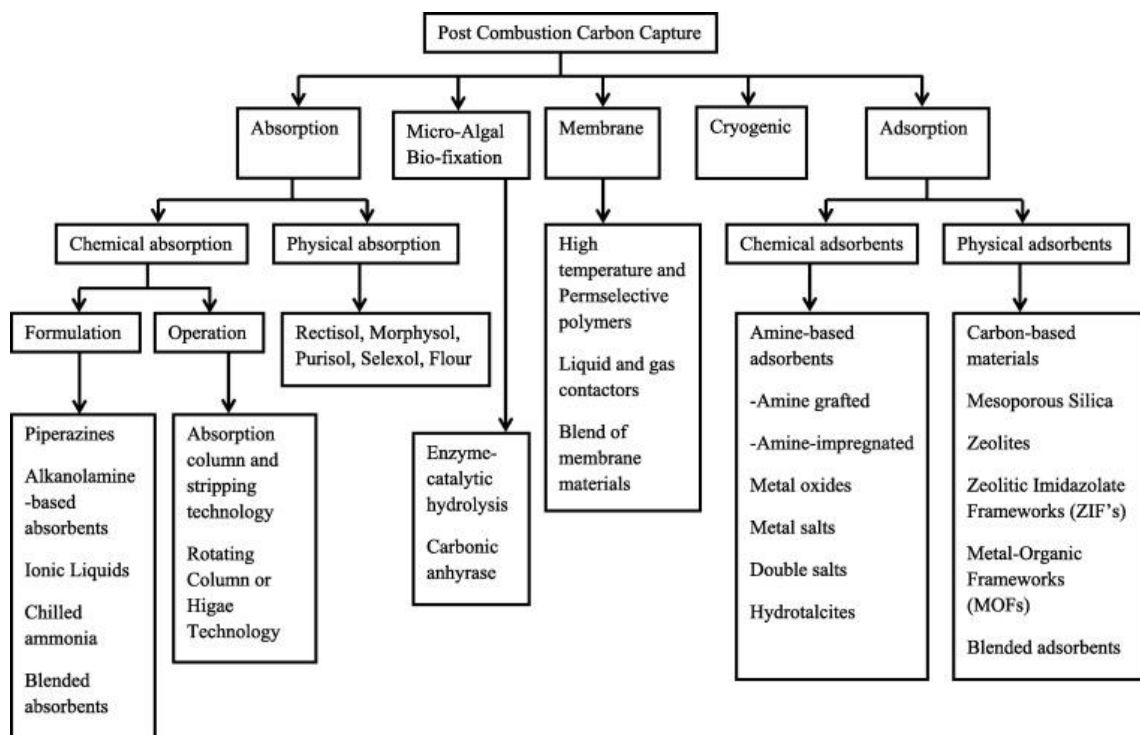
Η τεχνολογία δέσμευσης του CO₂ μετά από την καύση αποτελεί μια από τις διαθέσιμες τεχνολογίες δέσμευσης και αποσκοπεί στην αφαίρεση αυτού από το καύσιμο. Εκτιμάται ευρέως ότι οι τεχνολογίες για τη δέσμευση του διοξειδίου μετά από την καύση παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες βραχυπρόθεσμες δυνατότητες με σκοπό τη μείωση των εκπομπών του διοξειδίου, καθώς μπορούν να προσαρμοστούν σε υφιστάμενες μονάδες ηλεκτροπαραγωγής που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα αλλά και άλλες βιομηχανικές μονάδες όπως η τσιμεντοβιομηχανία και η βιομηχανία παραγωγής σιδήρου και χάλυβα.



Εικόνα 16: Απλουστευμένο διάγραμμα ροής της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση (Spigarelli & Kawatra, 2013)

Όπως μπορεί να φανεί και στο παραπάνω διάγραμμα ροής της μεθόδου, το διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται από ρεύμα χαμηλής πίεσης (1 bar) και χαμηλής περιεκτικότητας σε CO₂ (3-20%) συχνά σε θερμοκρασίες (120 – 180 °C) και υπό την παρουσία προσμίξεων οξειδίων του αζώτου, θείου και υδρατμών. Η παραγωγή τσιμέντου, σιδήρου και χάλυβα παράγει ρεύματα καυσαερίων πίεσης περίπου 1 bar με περιεκτικότητα σε CO₂ της τάξης 14-30%. Η υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή μερική πίεση του CO₂ που εμφανίζεται στα ρεύματα των καυσαερίων θέτει σημαντικές προκλήσεις στο σχεδιασμό, όπως ο εξαιρετικά ογκώδης εξοπλισμός και τα συστήματα ψύξης. Μέχρι σήμερα τα προαναφερθέντα προβλήματα έχουν αντιμετωπιστεί με τη χρήση χημικών διαλυτών οι οποίοι αντιδρούν με το CO₂ κατά τη διάρκεια της δέσμευσης. Οι τρέχουσες τεχνολογίες μετά την καύση χρησιμοποιούν μεθόδους όπως η προσρόφηση, η απορρόφηση, οι μεμβράνες διαχωρισμού αερίων, η κρυογενική απόσταξη και η χρήση φυκών. Σε γενικές γραμμές, κατά τη διερεύνηση των διαθέσιμων επιλογών για τη δέσμευση μετά την καύση είναι σημαντικό να μπορούν να απαντηθούν οι παρακάτω ερωτήσεις για την σωστή επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας:

- Μπορεί η τεχνολογία να διαχειριστεί τις προσμίξεις αζώτου, θείου αλλά και την παρουσία των υδρατμών που συχνά καθίστανται επιβλαβείς;
- Μπορεί το σύστημα να διαχειριστεί τον μεγάλο όγκο καυσαερίων ο οποίος παράγεται κατά την καύση;
- Ποια είναι η μερική πίεση του διοξειδίου στο ρεύμα των καυσαερίων;
- Ποια η θερμοκρασία του ρεύματος των καυσαερίων στην είσοδο;
- Ποια είναι η απαιτούμενη απόδοση δέσμησης του διοξειδίου;
- Ποια η προβλεπόμενη χρήση του διοξειδίου; Πρόκειται να ενταφιαστεί ή να χρησιμοποιηθεί σε κάποια άλλη βιομηχανία που απαιτεί υψηλή καθαρότητα;



Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση διεργασιών για τη δέσμηση του CO₂ μετά την καύση (Mansour et al., 2016)

3.4.1. Απορρόφηση

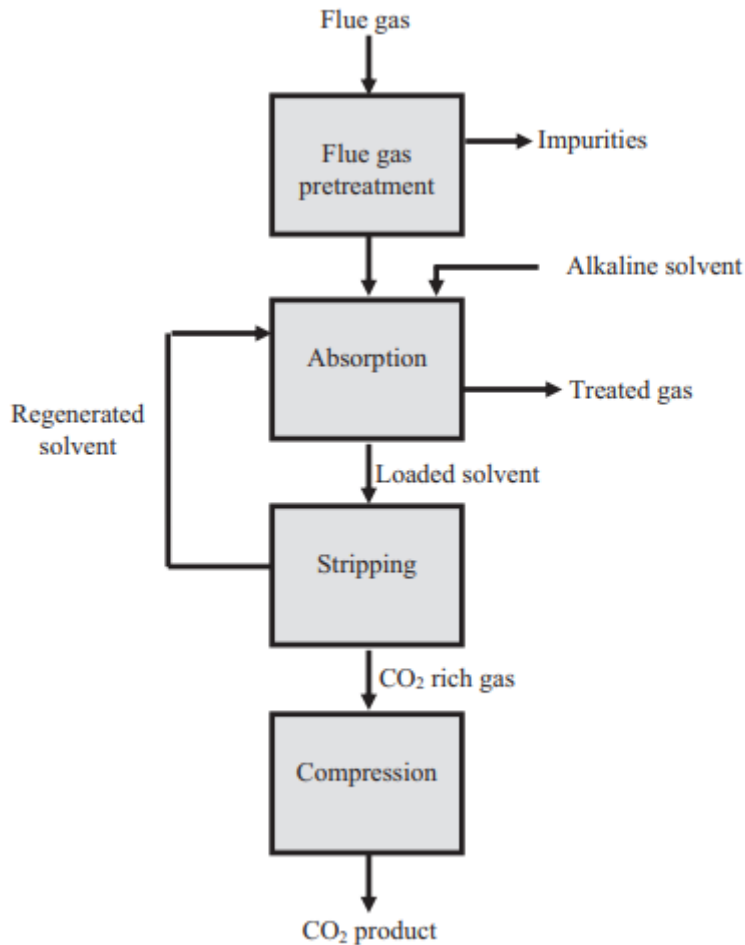
Η απορρόφηση (φυσική και χημική) του CO₂, αποτελεί μια διεργασία διαχωρισμού μείγματος αερίων μέσω επαφής τους, στην προκειμένη περίπτωση των καυσαερίων μετά από την καύση, με ένα υγρό διαλύτη ο οποίος διαλύει επιλεκτικά ένα ή και περισσότερα συστατικά του μίγματος (CO₂, H₂S) επιτρέποντας το υπόλοιπο αέριο να περάσει ανεμπόδιστα από την στήλη απορρόφησης. Στη συνέχεια το διάλυμα αναγεννάται με σκοπό την επαχρησιμοποίησή του.

3.4.1.1. Χημική Απορρόφηση

Η χημική απορρόφηση αποτελεί την προτιμώμενη μέθοδο για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από ρεύματα καυσαερίων μετά τη διεργασία της καύσης, τα οποία διαθέτουν χαμηλές – μέτριες μερικές πιέσεις CO_2 . Κατά τη διεργασία διαχωρισμού που βασίζεται στην απορρόφηση, ένα αέριο συστατικό διαχωρίζεται από ένα μίγμα αερίων με την χρήση ενός υγρού. Το αέριο συστατικό έρχεται σε επαφή με το υγρό και διαλύεται στην υγρή φάση. Το υγρό που χρησιμοποιείται για την απορρόφηση ονομάζεται διαλύτης. Σημαντικοί παράγοντες κατά την επιλογή του διαλύτη αφορούν:

- τη διαλυτότητα του αερίου συστατικού στο διαλύτη
- τις ιδιότητες του αερίου συστατικού και του διαλύτη.

Το CO_2 θεωρείται όξινο αέριο. Αυτό σημαίνει ότι σε περίπτωση απορρόφησης από υδατικό διάλυμα σχηματίζεται όξινο διάλυμα. Για τον παραπάνω λόγο, με σκοπό την απορρόφηση όξινων αερίων απαιτούνται αλκαλικοί διαλύτες. Τα αλκαλικά διαλύματα διαθέτουν βασικό pH το οποίο επιτρέπει την εξουδετέρωση οποιουδήποτε οξέος που σχηματίζεται κατά την απορρόφηση του αερίου με αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας του αερίου που μπορεί να απορροφηθεί για δεδομένο όγκο υγρού. Μια κοινώς διαδεδομένη διεργασία απορρόφησης αποτελεί η απομάκρυνση του διοξειδίου του θείου (SO_2) από το ρεύμα των καυσαερίων, η οποία ονομάζεται αποθείωση (FGD). Κατά τη διεργασία αυτή, το διοξείδιο του θείου απομακρύνεται από τα καυσαέρια μέσω επαφής του με κατάλληλο διαλύτη (αιώρημα ασβέστη) σε σταθερές κλίνες. Το αιώρημα του ασβέστη εξουδετερώνει οποιοδήποτε οξύ σχηματίζεται κατά την απορρόφηση του προαναφερθέντος αερίου.



Εικόνα 18: Βασικό διάγραμμα ροής κατά τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση, μέσω της τεχνολογίας την απορρόφησης με χημικό διαλύτη (Spigarelli & Kawatra, 2013)

Πριν τη διεργασία της απορρόφησης, το ρεύμα των καυσαερίων περνά από ένα πολύ σημαντικό στάδιο προεπεξεργασίας στο οποίο απομακρύνονται οι προσμίξεις οξειδίων του αζώτου (SO_x) και του θείου (NO_x) αλλά και σωματιδίων. Ο βαθμός απομάκρυνσης των παραπάνω μπορεί να διαφέρει σημαντικά ανά περίπτωση και εξαρτάται από το καύσιμο από το οποίο παράγονται τα καυσαέρια, το σχεδιασμό των διεργασιών, του εξοπλισμού της απορρόφησης αλλά και αλληλεπιδράσεων μεταξύ των προσμίξεων και των διαλυτών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το SO_2 το οποίο αντιδρά με ορισμένους διαλύτες σχηματίζοντας ανεπιθύμητα προϊόντα. Σε περίπτωση σημαντικών αλληλεπιδράσεων όπως αναφέρεται παραπάνω, τα επίπεδα το SO_2 απαιτείται να βρίσκονται στα ελάχιστα δυνατά επίπεδα. Ως ελάχιστο δυνατό επίπεδο ορίζεται το σημείο στο οποίο είναι λιγότερο δαπανηρό να επιτραπεί η αλλοίωση των διαλυτών και προσθήκη νέου όγκου εκ νέου, απ' ότι θα ήταν η προσθήκη επιπλέον μέτρων απομάκρυνσης του διοξειδίου του θείου. Μετά την προεπεξεργασία το αέριο ψύχεται και στην συνέχεια έρχεται σε επαφή με το διαλύτη σε απορροφητικές στήλες σχηματίζοντας ασθενείς ενδιάμεσες ενώσεις. Δεδομένου ότι το CO_2 είναι ένα όξινο αέριο, τα συστήματα χημικής απορρόφησης αξιοποιούν το φαινόμενο της εξουδετέρωσης οξέων – βάσεων, χρησιμοποιώντας αλκαλικούς διαλύτες για την εξουδετέρωση του

απορροφημένου διοξειδίου. Σε συνέχεια της επαφής του ρεύματος των καυσαερίων με τους διαλύτες, το πλούσιο σε διοξείδιο διάλυμα οδηγείται στην στήλη εκρόφησης όπου θερμαίνεται με σκοπό τη διάσπαση των ενδιάμεσων ενώσεων που είχαν σχηματιστεί. Η παραπάνω διεργασία οδηγεί στην αναγέννηση του διαλύτη και την εκπομπή ενός συμπυκνωμένου ρεύματος διοξειδίου το οποίο στη συνέχεια συμπιέζεται και οδηγείται στην τελική αποθήκευση του. Το φτωχό σε διοξείδιο διάλυμα ανακυκλώνεται στην στήλη απορρόφησης. Οι βασικές κατηγορίες χημικής απορρόφησης ανάλογα με το διάλυμα το οποίο χρησιμοποιείται είναι η :

- Απορρόφηση με τη χρήση αμινών
- Απορρόφηση με την χρήση αμμωνίας/νερού
- Διπλή-αλκαλική απορρόφηση
- Απορρόφηση με αιώρημα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3)

3.4.1.1.1. Απορρόφηση με τη χρήση αμινών

Η απορρόφηση με τη χρήση αμινών έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς τα τελευταία 60 χρόνια με σκοπό την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα και την μεταγενέστερη χρησιμοποίηση του στην βιομηχανία τροφίμων και ποτών. Οι αμίνες αποτελούν παράγωγα της αμμωνίας (NH_3) με μία ή παραπάνω από τις ομάδες υδρογόνου να έχουν αντικατασταθεί με μια λειτουργική ομάδα.

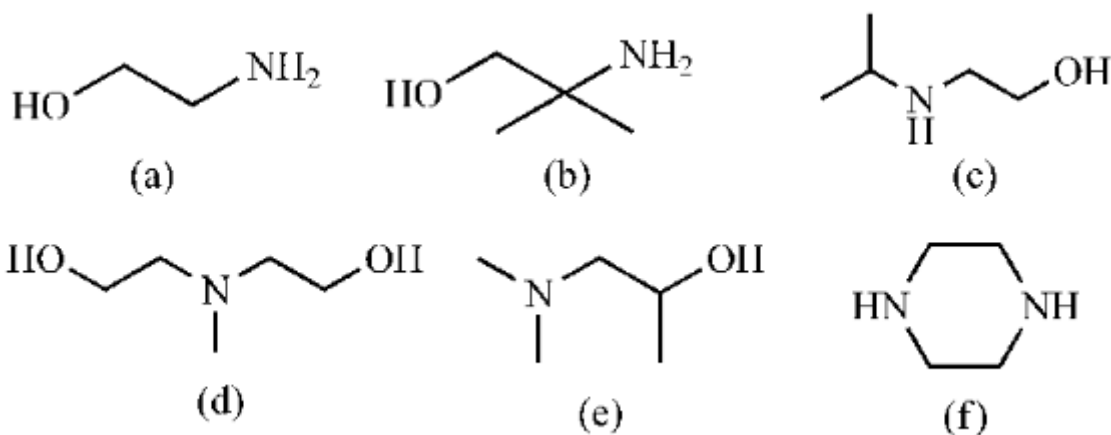
Κατά τη χημική απορρόφηση μέσω αμινών, το ρεύμα των καυσαερίων ψύχεται στους 40-60 °C και στην συνέχεια εισέρχεται από το χαμηλότερο σημείο της στήλης απορρόφησης και έρχεται σε επαφή με αντιστροφή με το διάλυμα των αμινών που ψεκάζεται από την κορυφή εντός της στήλης απορρόφησης όπου γίνεται η δέσμευση. Το αποτέλεσμα της διεργασίας αυτής, είναι από την κορυφή να εξέρχεται καθαρό καυσαέριο.

Οι πιο διαδεδομένες αμίνες που χρησιμοποιούνται στην προαναφερθείσα διεργασία είναι η μονοαιθανολαμίνη (MEA^{16}), η DEA^{17} και η MDEA^{18} , με την πιο διαδεδομένη να παραμένει η MEA λόγω του χαμηλού κόστους της. Καθώς παραμένει η πιο διαδεδομένη αμίνη που χρησιμοποιείται, παρακάτω περιγράφεται αναλυτικά η διεργασία της απορρόφησης με τη χρήση MEA ως διαλύτη.

¹⁶ MEA ή ETA (MonoEthanolAmine): Οργανική χημική ένωση με χημικό τύπο $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$. Αποτελεί πρωτοταγή αμίνη.

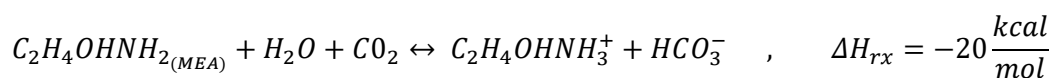
¹⁷ DEA ή DEOA (DiEthanolAmine): Οργανική χημική ένωση με χημικό τύπο $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Αποτελεί δευτεροταγή αμίνη.

¹⁸ MDEA (MethylDiEthanolAmine): Οργανική χημική ένωση με χημικό τύπο $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Αποτελεί τριτοταγή αμίνη.



Εικόνα 19: Χημικές δομές διαφόρων αλκανολαμινών : (α) MEA, (b) AMP, (c) IPAE, (d) MDEA, (e) DMA2P και διαμίνης (f) PZ

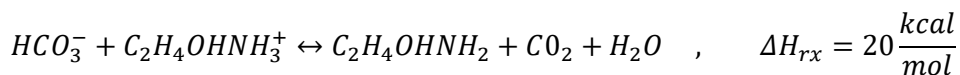
Το CO₂ απορροφάται και αντιδρά με την MEA όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση. Η κατ' όγκο περιεκτικότητα του διαλύματος MEA διαφέρει από 15-35% ανάλογα με τη διεργασία η οποία έχει επιλεγεί.



Το διάλυμα με περιεκτικότητα 35% κατ' όγκο εμφανίζει απορροφητική ικανότητα ίση με 0.40 kg CO₂/kg MEA σε ρεύμα αερίων απαλλαγμένο από τα οξείδια του θείου και αζώτου (Yeh & Bai, 1999). Σε περίπτωση ύπαρξης οξειδίων θείου και αζώτου στο ρεύμα απορροφώνται και αντιδρούν με την αμίνη σχηματίζοντας θερμικώς σταθερά άλατα (HSS¹⁹). Τα θερμικώς σταθερά άλατα μπορούν να προκαλέσουν απόφραξη του εξοπλισμού και να μειώσουν δραστικά την απορροφητική ικανότητα του διαλύτη. Για τον λόγο αυτό είναι απαραίτητη η ελαχιστοποίηση της περιεκτικότητας των προσμίξεων. Η μείωση της περιεκτικότητας των οξειδίων του αζώτου επιτυγχάνεται μέσω εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής ή εκλεκτικής μη καταλυτικής αναγωγής ενώ η μείωση των οξειδίων του θείου πραγματοποιείται με το σύστημα αποθείωσης του οποίου η λειτουργία περιεγράφηκε παραπάνω.

Σε συνέχεια της απορρόφησης, το διάλυμα της αμίνης το οποίο έχει κορεστεί σε CO₂ οδηγείται στην στήλη της εκρόφησης όπου θερμαίνεται με τη βοήθεια ατμών μεταξύ 100 - 200 °C με σκοπό την παραγωγή ρεύματος αερίου αποτελούμενο κατά 99% από CO₂ και την τελική αναγέννηση του διαλύτη MEA. Το ρεύμα του CO₂ στη συνέχεια συμπιέζεται και μεταφέρεται είτε προς γεωλογική αποθήκευση είτε για χρήση στη βιομηχανία τροφίμων ή ποτών. Η χημική αντίδραση της αναγέννησης παρατίθεται παρακάτω:

¹⁹ HSS: Heat Stable Salts



Το αναγεννημένο διάλυμα ψύχεται στη συνέχεια στους 40-60 °C και διέρχεται διαμέσου ενός σταδίου ανάκτησης με σκοπό την απομάκρυνση της αμμωνίας και των θερμικώς σταθερών αλάτων, προτού επιστρέψει στην στήλη απορρόφησης. Τα θερμικώς σταθερά άλατα στην μονάδα εκρόφησης αντιδρούν με καυστικές ενώσεις με σκοπό την περαιτέρω ανάκτηση διαλύματος MEA.

Οι κύριες εμπορικά διαθέσιμες τεχνολογίες απορρόφησης με τη χρήση αμινών είναι οι :

- Διεργασία KMALC²⁰
- Διεργασία EFG+²¹
- Διεργασία KM-CDR

Η διεργασία KMALC χρησιμοποιεί διάλυμα αμίνης με κατά βάρος περιεκτικότητα 15-20 (κβ %) για την δέσμευση του διοξειδίου. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το περιορισμένο κόστος της MEA καθώς και το γεγονός ότι επιτρέπει την προαιρετική αποθείωση του ρεύματος των καυσαερίων κάτω από συγκέντρωση 100 ppm. Κάτω από την προαναφερθείσα συγκέντρωση είναι φθηνότερο να επιτραπεί στα οξείδια του θείου να αλλοιώσουν την MEA και να προστεθεί επιπλέον όγκος της, παρά να εγκατασταθούν νέες στήλες απορρόφησης – εκρόφησης. Η μέθοδος KMALC εμφανίζει μέγιστη απορροφητική ικανότητα 800 $\frac{\text{τόνων}}{\text{ημέρα}}$ χρησιμοποιώντας δύο στήλες απορρόφησης τοποθετημένες παράλληλα μεταξύ τους. Η παραπάνω τιμή είναι σημαντικά μικρότερη από τους 8000 $\frac{\text{τόνους}}{\text{ημέρα}}$ που παράγονται κατά μέσο όρο, κατά την καύση ορυκτών καυσίμων.

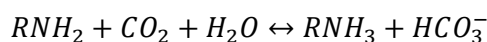
Η διεργασία EFG+ χρησιμοποιεί διάλυμα αμίνης με κατά βάρος περιεκτικότητα 35 (κβ %) αναμεμιγμένο με κάποιον αναστολέα για την απορρόφηση του CO₂. Η αύξηση στη συγκέντρωση, σε αντίθεση με την διεργασία KMALC, μειώνει την αλλοίωση του διαλύτη από την επαφή με το O₂. Η EFG+ έχει προσαρμοστεί για να διαχειρίζεται ρεύματα αερίων που περιέχουν 1-15% O₂. Ο αναστολέας μειώνει την διαβρωτική φύση του διαλύτη MEA. Το γεγονός αυτό επιτρέπει στην πλειονότητα του εξοπλισμού να κατασκευαστεί από μαύρο ανθρακούχο χάλυβα, μειώνοντας το κόστος κεφαλαίου. Ωστόσο, η προσθήκη του αναστολέα αυξάνει το κόστος διαλύτη, απαιτώντας την απομάκρυνση του SO₂ σε επίπεδα κάτω των 10 ppm για την αποφυγή του υπερβολικού κόστους αναπλήρωσης του διαλύτη. Η τεχνολογία της EFG+ έχει χρησιμοποιηθεί σε περισσότερες από 25 διαφορετικές χώρες με κύριο σκοπό την παραγωγή ουρίας. Παραμένει μέχρι και σήμερα η μοναδική τεχνολογία απορρόφησης που μπορεί να διαχειριστεί ρεύμα αερίων

²⁰ KMALC: Διεργασία Kerr-McGee/AGG Lummus Crest

²¹ EFG+: Fluor Econamine FG PlusSM

με 3.5% περιεκτικότητα σε CO₂ και 13% σε O₂. Η μέγιστη ικανότητα απορρόφησης της μεθόδου που έχει εμφανιστεί μέχρι σήμερα είναι 320 $\frac{\text{τόνοι}}{\text{ημέρα}}$.

Η διεργασία KM-CDR χρησιμοποιείται από την Mitsubishi Heavy Industries. Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιεί μια σειρά ειδικά διαμορφωμένων αμινών για την απορρόφηση του CO₂. Οι αμίνες αυτές διαθέτουν μια ομάδα υποκατάστατη (R) συνδεδεμένη με το άζωτο όπως μπορεί να φανεί και παρακάτω:



Οι αμίνες αυτές, διαθέτουν μικρό διαβρωτικό χαρακτήρα και μικρότερη αλλοίωση από το O₂ σε σύγκριση με την MEA. Η μέγιστη απορροφητική ικανότητα της μεθόδου μέχρι σήμερα είναι 500 $\frac{\text{τόνοι}}{\text{ημέρα}}$.

Παρακάτω παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων χημικής απορρόφησης μετά τη διεργασία της καύσης.

Πλεονεκτήματα

- Καθώς το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά χημικά με τις αμίνες, η διεργασία μπορεί να διαχειριστεί ρεύμα καυσαερίων χαμηλής μερικής πίεσης (3-20%).
- Η διεργασία είναι αρκετά ώριμη. Τρεις διαθέσιμες τεχνολογίες απορρόφησης με αμίνες είναι διαθέσιμες.

Μειονεκτήματα

- Μικρή απορροφητική ικανότητα του διαλύτη (0.40 kg CO₂/kg MEA).
- Ο διαλύτης δεν μπορεί να αναγεννηθεί πλήρως.
- Οι σημερινές τεχνολογίες έχουν απορροφητική ικανότητα 320-800 $\frac{\text{τόνους}}{\text{ημέρα}}$, όμως ένας σταθμός ηλεκτροπαραγωγής 500 MW εκπέμπει περίπου 8000 $\frac{\text{τόνους}}{\text{ημέρα}}$. Αυτό σημαίνει ότι ο εξοπλισμός θα πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο που χρησιμοποιείται.
- Διάβρωση του εξοπλισμού. Οι αμίνες προκαλούν την διάβρωση της στήλης απορρόφησης και της στήλης εκρόφησης.
- Μεγάλη κατανάλωση ενέργειας κατά τη διάρκεια της εκρόφησης/αναγέννησης του διαλύτη (Περίπου 1/4 με 1/3 της παραγωγής ενέργειας του εργοστασίου)
- Το στάδιο της ανάκτησης είναι εξαιρετικά ενεργοβόρο και το ρεύμα των αποβλήτων μπορεί να είναι επικίνδυνο.
- Φυσική και χημική κατανάλωση αμίνης: Παρά τη συνεχή ανακύκλωση της αμίνης απαιτείται συνεχής τροφοδοσία του συστήματος με νέες ποσότητες αμινών λόγω η φυσικής και χημικής κατανάλωσης της. Η φυσική της κατανάλωση οφείλεται στην εξάτμιση της

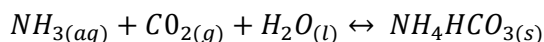
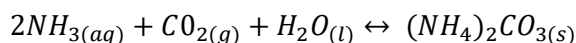
αλλά και πιθανή διαρροή. Αντιθέτως η χημική κατανάλωση οφείλεται σε οξειδωτική και θερμική αποικοδόμηση ή χημική αντίδραση με οξείδια του NO_x, SO_x .

Για την αντιμετώπιση πολλών μειονεκτημάτων που σχετίζονται με τη χρήση της MEA ως μέσο απορρόφησης, άλλες αμίνες όπως η DEA και η MDEA χρησιμοποιούνται. Σε πολλές περιπτώσεις αναμεμειγμένα διαλύματα αμινών παρέχουν μειωμένους ρυθμούς κυκλοφορίας των διαλυτών και μικρότερες θερμότητες κατά το στάδιο της εκρόφησης. Έρευνες έχουν δείξει ότι το μείγμα MEA/MDEA εμφανίζει μέτρια μείωση στους ρυθμούς κυκλοφορίας των διαλυτών ενώ για το στάδιο της εκρόφησης απαιτείται σημαντικά λιγότερη ενέργεια σε σχέση με την χρήση μόνο του διαλύτη MEA.

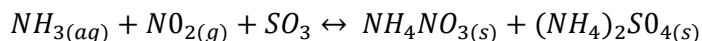
Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια έχει μελετηθεί εκτενώς μια αμίνη η οποία ανήκει στην κατηγορία των πολυαμινών. Η (PZ) διαθέτει μεγαλύτερη απορροφητική ικανότητα από την MEA, ενώ είναι και θερμικά σταθερότερη σε υψηλές θερμοκρασίες. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, μπορεί να αναμειχθεί με άλλες αμίνες, με σκοπό την περαιτέρω αύξηση της απορροφητικής της ικανότητας και της θερμικής της σταθερότητας.

3.4.1.1.2. Απορρόφηση με την χρήση υδατικού διαλύματος αμμωνίας

Η διεργασία έχει συγκεντρώσει πολύ ενδιαφέρον λόγω εικασιών ότι θα μπορούσε να απομακρύνει ταυτόχρονα οξείδια του αζώτου και του θείου μαζί με το CO_2 από το ρεύμα των καυσαερίων (Yincheng et al., 2011). Ξεκινά με την ψύξη του ρεύματος των καυσαερίων σε θερμοκρασία 15-27 °C (λόγω της πτητικότητας της αμμωνίας). Στη συνέχεια το ρεύμα έρχεται σε επαφή με διάλυμα αμμωνίας σε μια σταθερή κλίνη απορρόφησης για τη δέσμευση του CO_2 και ενδεχομένως των NO_2 και SO_3 . Οι μηχανισμοί της αντίδρασης για την δέσμευση του διοξειδίου CO_2 σε διάλυμα αμμωνίας παρατίθενται παρακάτω:

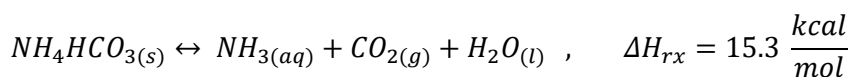
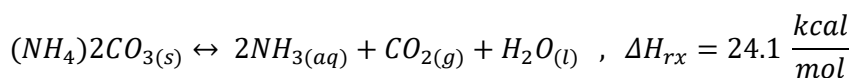


Πιθανά προϊόντα που σχηματίζονται κατά τη δέσμευση χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα αμμωνίας περιλαμβάνουν στερεό ανθρακικό αμμώνιο και όξινο ανθρακικό αμμώνιο. Έρευνες διαπίστωσαν ότι το προαναφερθέν διάλυμα παρουσιάζει απορροφητική ικανότητα 1.20 kg CO_2 / kg NH_3 σε καθαρό ρεύμα αερίου (CO_2 / N_2) (Yeh & Bai, 1999). Σε περίπτωση ύπαρξης προσμίξεων NO_x, SO_x στο καυσαέριο μπορεί να είναι επωφελές η δέσμευσή τους να γίνει ταυτόχρονα με την δέσμευση του CO_2 . Για την ταυτόχρονη δέσμευσή τους απαιτείται προεπεξεργασία η οποία περιλαμβάνει ένα στάδιο οξείδωσης στο οποίο τα οξείδια NO_x και SO_x οξειδώνονται σε NO_2 και SO_3 . Τα διαλύματα αμμωνίας μπορούν μόνο να απορροφήσουν το διοξείδιο του αζώτου και το τριοξείδιο του θείου (NO_2 και SO_3). Η παρακάτω εξίσωση δείχνει την χημική αντίδραση μεταξύ του διαλύματος αμμωνίας και των NO_2 και SO_3 .



Τα προϊόντα της παραπάνω αντίδρασης είναι συχνά χρησιμοποιούμενα λιπάσματα επομένως θα μπορούσαν να πουληθούν με σκοπό τη παραγωγή κάποιων εσόδων.

Σε συνέχεια της δέσμευσης, το κορεσμένο σε CO_2 διάλυμα οδηγείται στην στήλη εκρόφησης όπου θερμένεται μεταξύ $27 - 92^\circ C$. Το ανθρακικό αμμώνιο και το όξινο ανθρακικό αμμώνιο αποσυντίθεται θερμικά στις παραπάνω θερμοκρασίες απελευθερώνοντας CO_2 και αναγεννώντας τον αρχικό διαλύτη (αμμωνία). Το ρεύμα CO_2 στη συνέχεια συμπιέζεται και οδηγείται είτε προς γεωλογική αποθήκευση είτε για την αξιοποίηση του στην βιομηχανία τροφίμων. Οι μηχανισμοί της αναγέννησης παρατίθενται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Παρατηρώντας τις ενθαλπίες των αντιδράσεων (ενδόθερμη αντίδραση $\Delta H_{rx} > 0$) απαιτείται περισσότερη ενέργεια για την αποσύνθεση των ανθρακικών προϊόντων σε αντίθεση με τα όξινα ανθρακικά. Υπό την έννοια αυτή, είναι επιθυμητός ο σχηματισμός του όξινου ανθρακικού αμμωνίου περισσότερο από το ανθρακικό αμμώνιο. Ο σχηματισμός καθενός εκ των προϊόντων μπορεί προσεκτικά να ελεγχθεί παρακολουθώντας το pH του διαλύματος, καθώς υψηλότερη τιμή του pH ευνοεί τον σχηματισμό ανθρακικού αμμωνίου ενώ χαμηλότερη τιμή του ευνοεί τον σχηματισμό όξινου ανθρακικού αμμωνίου. Η απώλεια στην απορροφητική ικανότητα πιστεύεται ότι οφείλεται στις μεγάλες απώλειες NH_3 κατά την εκρόφηση της (Yeh & Bai, 1999) (Yeh et al., 2005) (Yincheng et al., 2011) (Pelkie et al., 1992).

Παρακάτω παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου.

Πλεονεκτήματα

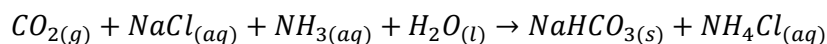
- Υψηλή απορροφητική ικανότητα σε σχέση με άλλες μεθόδους απορρόφησης ($1.20 \text{ kg } CO_2/\text{kg } NH_3$)
- Πιθανό σύστημα ταυτόχρονου ελέγχου πολλαπλών ρύπων (NO_2, SO_3, CO_2) με την προσθήκη ενός επιπλέον σταδίου οξείδωσης.
- Δεν εμφανίζονται προβλήματα διάβρωσης του εξοπλισμού.
- Δεν εμφανίζεται καμία υποβάθμιση στην απορροφητική ικανότητα του υλικού λόγω της παρουσίας οξυγόνου.
- Το προϊόντα κατά την ταυτόχρονη δέσμευση των ρύπων ($NH_4NO_{3(s)}, (NH_4)_2SO_{4(s)}$) μπορούν να πωληθούν ως λίπασμα.

Μειονεκτήματα

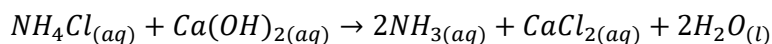
- Το ρεύμα των καυσαερίων πρέπει να ψυχθεί στους 15-27 °C λόγω της πτητικότητας της αμμωνίας.
- Μπορεί να δημιουργηθεί απόφραξη του εξοπλισμού λόγω του σχηματισμού στερεών κατά τη δέσμευση.
- Σημαντικές απώλειες του διαλύτη κατά τη διάρκεια της εκρόφησης.

3.4.1.1.3. Διπλή απορρόφηση με τη χρήση αλκαλικών ενώσεων

Η τεχνολογία της διπλής απορρόφησης με τη χρήση αλκαλικών ενώσεων αποτελεί τροποποίηση της διεργασίας Solvay. Η διεργασία Solvay αποτελείται από δύο βήματα μετατρέποντας τελικά το CO₂ σε Na₂CO₃ για εμπορική χρήση. Στο πρώτο βήμα της διεργασίας, το CO₂ αντιδρά με χλωριούχο νάτριο (NaCl), αμμωνία (NH₃) και νερό (H₂O) με σκοπό την παραγωγή όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO₃) και χλωριούχου αμμωνίου (NH₄Cl) όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:



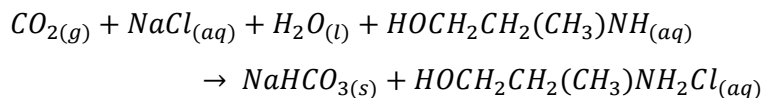
Η αμμωνία καταλύει την απορρόφηση του CO₂ ενώ το NaCl προστίθεται για την αύξηση της συγκέντρωσης του Na στο διάλυμα, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την καταβύθιση του NaHCO₃. Στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας Solvay, το στερεό NaHCO₃ φιλτράρεται από το διάλυμα και στη συνέχεια θερμαίνεται για να παραχθεί εμπορικής ποιότητας Na₂CO₃. Στην συνέχεια το διάλυμα NH₄Cl αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)₂ για την αναγέννηση της αμμωνίας (NH₃), όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:



Ο κύριος λόγος για τον οποίο η διεργασία Solvay δεν είναι εφαρμόσιμη για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση, αποτελεί το γεγονός ότι το υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)₂ χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία της αναγέννησης. Το υδροξείδιο του ασβεστίου παράγεται από ασβέτη. Η υψηλή ενεργειακή απαίτηση της παραπάνω διεργασίας καθιστούν τη διαδικασία ανεπιθύμητη για δέσμευση CO₂ σε μεγάλη κλίμακα.

Η τεχνολογία της διπλής-αλκαλικής απορρόφησης, αποσκοπεί στην αντικατάσταση και των δύο αλκαλικών χημικών ουσιών με σκοπό να καταστήσει τη διεργασία Solvay εφαρμόσιμη σε μεγάλη κλίμακα, εξαλείφοντας την ανάγκη χρήσης υδροξειδίου του ασβεστίου (Ca(OH)₂) (Huang et al., 2001). Στην τεχνολογία αυτή, το πρώτο αλκάλιο αντικαθίσταται από την μεθυλομινοαιθανόλη (MAE). Με την MAE ως διαλύτη, το ρεύμα των καυσαερίων προεπεξεργάζεται για την απομάκρυνση προσμίξεων NO_x, SO_x. Το ρεύμα αερίου ψύχεται στους 25 °C για να περάσει από το στάδιο της προεπεξεργασίας των προσμίξεων. Το στάδιο αυτό είναι εξαιρετικά σημαντικό καθώς τα άλατα που σχηματίζονται από την αντίδραση των προσμίξεων NO_x, SO_x με την

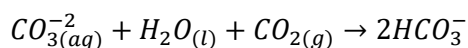
ΜΑΕ υποβαθμίζουν την απόδοση του συστήματος. Μετά την προεπεξεργασία του ρεύματος καυσαερίων, αυτό αντιδρά με την ΜΑΕ όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:

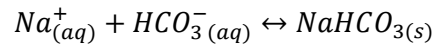


Έχει αποδειχθεί ότι το διάλυμα με περιεκτικότητα ΜΑΕ 30% κατά βάρος, αναμεμειγμένο με το 1.2 μοριακό NaCl εμφανίζει τα καλύτερα αποτελέσματα με απορροφητική ικανότητα 0.54 kg CO₂/kg ΜΑΕ (Huang et al., 2001). Παρόλο που το πρωτεύον αλκάλιο έχει προσδιοριστεί, δεν έχει προσδιοριστεί ακόμα το αλκάλιο για την αναγέννηση του αρχικού διαλύτη ΜΑΕ. Επομένως σε περίπτωση που προσδιοριστεί, τότε η τεχνολογία αυτή θα είχε το σημαντικό πλεονέκτημα της δυνατότητας δέσμευσης του CO₂ και παραγωγής εμπορικής σημασίας Na₂CO₃. Το προφανές μειονέκτημα της μεθόδου, αποτελεί η μέχρι στιγμής αδυναμία να προσδιοριστεί το δεύτερο αλκάλιο για την αναγέννηση του διαλύτη ΜΑΕ.

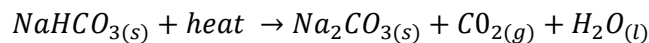
3.4.1.1.4. Απορρόφηση με τη χρήση αιωρήματος ανθρακικού νατρίου (Na₂CO₃)

Την πρώτη δεκαετία του 20^{ου} αιώνα χρησιμοποιώντας διαλύματα ανθρακικού νατρίου (Na₂CO₃) δεσμεύτηκε το CO₂ με σκοπό την παραγωγή ξηρού πάγου. Σε συνέχεια της αρχικής προσπάθειας, ο Knuutila και οι συνεργάτες του (Knuutila et al., 2009) προχώρησαν στη διεξαγωγή προσομοιώσεων στον υπολογιστή για να εξετάσουν την χρήση αιωρήματος ανθρακικού νατρίου για την δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα. Τόσο τα δεδομένα όσο και τα αποτελέσματα που προέκυψαν με τη χρήση του CHEMCAD στον υπολογιστή. Στις προσομοιώσεις τα δεδομένα όπως η % κβ του Na₂CO₃ (10-30%), η θερμοκρασία του υγρού (45-70 °C), η θερμοκρασία του ρεύματος των καυσαερίων (45-70 °C), ο λόγος (2.1 – 5.5) του υγρού προς το αέριο (L/G) και η πίεση κατά την εκρόφιση (1-2 bar) διέφεραν σημαντικά. Ο σκοπός των προσομοιώσεων ήταν να προσδιορίσει τη βέλτιστη απόδοση δέσμευσης αλλά και την ενέργεια που απαιτείται για την διεργασία της εκρόφισης του διαλύτη. Τελικά, προέκυψαν οι βέλτιστες συνθήκες για 30% κβ Na₂CO₃, με την θερμοκρασία του υγρού 60 °C, την θερμοκρασία του αερίου 70 °C, το λόγο υγρού προς το αέριο 2.3 και την πίεση κατά την εκρόφιση ίση με 2 bar. Στις συνθήκες αυτές, η προσομοίωση προέβλεψε απόδοση της διεργασίας 90% και απαίτηση σε ενέργεια ίση με 3.2 MJ/kg CO₂ με το ρεύμα των καυσαερίων να αποτελείται από CO₂/NO₂ αλλά και υδρατμούς. Οι προαναφερθείσες συνθήκες δημιουργούν ένα περιβάλλον στο οποίο το όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO₃) κατακρημνίζεται από το διάλυμα επιτρέποντας σε περισσότερο ανθρακικό νάτριο (Na₂CO₃) να διαλυθεί στο διάλυμα, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την ικανότητα απορρόφησης CO₂ του διαλύματος. Η δέσμευση του CO₂ και η κατακρήμνιση του όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO₃) παρατίθεται στις παρακάτω χημικές αντιδράσεις (Knuutila et al., 2010):





Στην έρευνα του Knuutila και των συνεργατών του, δεν υπήρξε καμία αναφορά στην ικανότητα απορρόφησης του αιωρήματος. Ωστόσο με έναν γρήγορο υπολογισμό με βάση τις προαναφερθείσες εξισώσεις προκύπτει θεωρητική απορροφητική ικανότητα $0.73 \text{ kg CO}_2/\text{kg CO}_3^{2-}$, τιμή υψηλότερη σε σχέση με τη MEA ($0.40 \text{ kg CO}_2/\text{kg MEA}$). Στην περίπτωση παρουσίας προσμίξεων είναι πιθανόν η θεωρητική τιμή που υπολογίστηκε να υποβαθμιστεί. Για παράδειγμα σε περίπτωση που υπάρχει SO_2 στο ρεύμα των καυσαερίων τότε θα μπορούσε να απορροφηθεί από το διάλυμα σχηματίζοντας προϊόντα όπως θειώδες νάτριο (Na_2SO_3) αλλά και όξινο θειώδες νάτριο (Na_2HSO_3). Με τη σειρά τους, αυτά θα μείωναν την απορροφητική ικανότητα του διαλύματος. Η προεπεξεργασία του ρεύματος των καυσαερίων δεν είναι υποχρεωτική στην περίπτωση χρήσης αιωρήματος ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3). Σε συνέχεια της δέσμευσης, το κορεσμένο σε CO_2 αιώρημα οδηγείται στην στήλη εκρόφησης όπου θερμαίνεται σε θερμοκρασία 121°C σε πίεση 2 bar με σκοπό την απομάκρυνση του διοξειδίου και την απομόνωση στερεού Na_2CO_3 . Η διεργασία της εκρόφησης παρατίθεται στην παρακάτω εξίσωση:



Παρακάτω παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου.

Πλεονεκτήματα

- Πιθανό σύστημα δέσμευσης πολλών ρύπων (CO_2 , SO_x , NO_x)
- Ο διαλύτης Na_2CO_3 είναι ακίνδυνος, μη διαβρωτικός και μη πτητικός.

Μειονεκτήματα

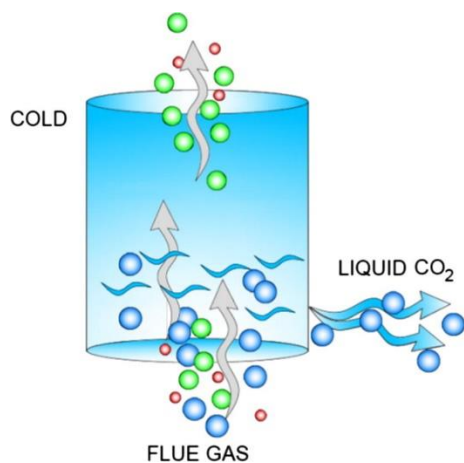
Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ο μικρότερος ρυθμός απορρόφησης του CO_2 σε σύγκριση με την απορρόφηση με τη χρήση αμινών, αποτέλεσμα που οδηγεί στην διόγκωση του εξοπλισμού (ψηλότερες στήλες απορρόφησης). Για τον λόγο αυτό πολλές έρευνες έχουν εστιάσει στην προσθήκη προσθετικών με σκοπό την αύξηση του ρυθμού της απορρόφησης. Σαν προσθετικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν το αρσενικό οξύ, φορμαλδεΰδη, φαινόλες, DEA, MEA (Knuutila et al., 2009) (Cullinane & Rochelle, 2004) (Tseng et al., 1988). Τα περισσότερα από αυτά όμως έχει αποδειχθεί ότι αυξάνουν επίσης την ενέργεια που απαιτείται για την αναγέννηση του διαλύτη στην στήλη εκρόφησης.

Πίνακας 4: Σύγκριση μεθόδων χημικής απορρόφησης για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (Spigarelli & Kawatra, 2013)

Technology	Chemical absorption process stage		
	Pretreatment	Capture	Regeneration
Amine	Gas cooled (4–60 °C) De-NO _x -SO _x required	CO ₂ content 3–20% Carrying capacity: 0.40 kg CO ₂ /kg MEA	Stripping at 100–200 °C Regeneration carrying capacity: 0.036 kg CO ₂ /kg solution
Ammonia	Gas cooled (15–27 °C) NO _x -SO _x must be oxidized	CO ₂ content 3–20% Carrying capacity: 1.20 kg CO ₂ /kg NH ₃	Stripping at 27–92 °C Regeneration carrying capacity: 0.07 kg CO ₂ /kg solution
Dual alkali	Gas cooled (25 °C) De-NO _x -SO _x required	CO ₂ content 3–20% 0.54 kg CO ₂ /kg MAE	No regeneration has been accomplished
Carbonate	Gas cooled (45–70 °C) De-NO _x -SO _x not required	CO ₂ content 3–20% Carrying capacity: 0.73 kg CO ₂ /kg CO ₃ ²⁻	Stripping at 104–121 °C No mention to regeneration carrying capacity

3.4.2. Κρυογενικές Μέθοδοι

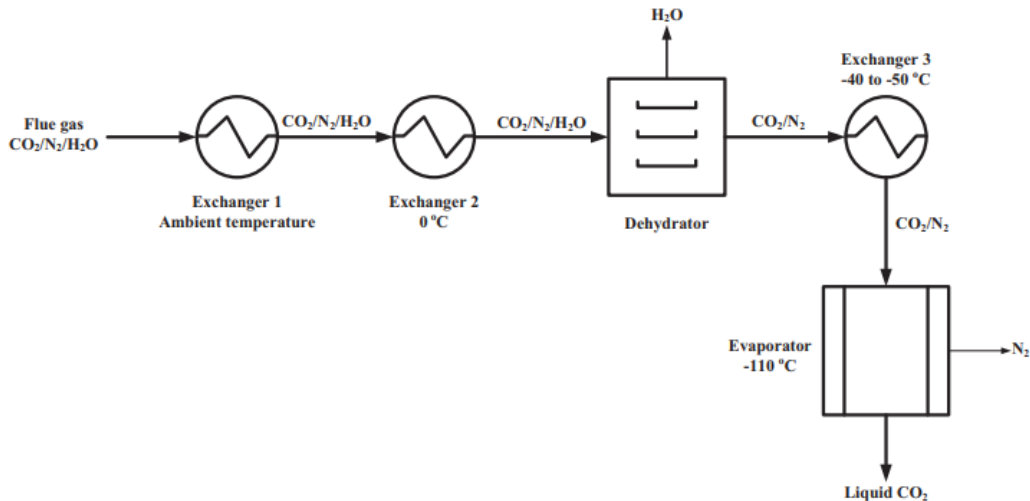
Ο κρυογενικός διαχωρισμός του CO₂, αποτελεί διεργασία φυσικού διαχωρισμού η οποία βασίζεται στις διαφορές των σημείων βρασμού αλλά και των μερικών πιέσεων των συστατικών των καυσαερίων. Στην διάρκεια της διεργασίας, το CO₂ ψύχεται και συμπυκνώνεται με αποτέλεσμα να απομακρύνεται από το ρεύμα των καυσαερίων.



Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση δέσμευσης του διοξειδίου μέσω κρυογενικών μεθόδων (Mansour et al., 2016)

Αρχικά το ρεύμα καυσαερίων ψύχεται μέσω εναλλάκτη θερμότητας κοντά στις συνθήκες περιβάλλοντος με τη βοήθεια του περιβάλλοντος αέρα και νερού. Το νερό βοηθά στην απομάκρυνση υπολειπόμενων σωματιδίων από το ρεύμα των καυσαερίων. Στη συνέχεια αυτό εισέρχεται σε δεύτερο εναλλάκτη θερμότητας όπου η θερμοκρασία μειώνεται λίγο πάνω από τους 0 °C για την απομάκρυνση των υδρατμών. Έπειτα τα καυσαέρια διέρχονται από αφυγραντήρα για την απομάκρυνση τυχόν ιχνοστοιχείων νερού. Το παραπάνω βήμα είναι εξαιρετικά σημαντικό καθώς η θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος είναι κάτω από το σημείο πήξης του νερού επομένως είναι απαραίτητη η απομάκρυνση όλης της ποσότητας των υδρατμών από τα αέρια, καθώς σε διαφορετική περίπτωση θα υπάρξει σχηματισμός υδριτών (Gupta et al., 2003). Μετά την απομάκρυνση του συνόλου του νερού, το ρεύμα των καυσαερίων εισέρχεται σε έναν τρίτο εναλλάκτη θερμότητας για να μειωθεί η θερμοκρασία των καυσαερίων μεταξύ -40 - -50 °C. Το στάδιο αυτό χρησιμοποιείται για την συμπύκνωση ιχόνων αερίων ή άκαυστων υδρογονανθράκων που εξακο-

λουθούν να υπάρχουν. Το ρεύμα των καυσαερίων που πλέον αποτελείται από CO_2/N_2 αποστέλλεται στον εξατμιστή που λειτουργεί σε μέση θερμοκρασία -110°C . Το CO_2 εξατμίζεται πάνω στην ψυχρή επιφάνεια του εξατμιστή ενώ το N_2 περνά ανεπηρέαστο. Το στερεό CO_2 ανακτάται στη συνέχεια σε υγρή μορφή μετά από την τελική θέρμανση του συστήματος σε θερμοκρασία 56°C και πίεση 5 atm .



Εικόνα 21: Διάγραμμα ροής της κρυογενικής απόσταξης του διοξειδίου του άνθρακα μέσω της διεργασίας των Clodic and Younes (Spigarelli & Kawatra, 2013)

Ο διαχωρισμός αυτός είναι οικονομικά συμφέρων, σε υψηλές συγκεντρώσεις του CO_2 (Abu-Zahra, 2016), ενώ προσφέρει υψηλά ποσοστά καθαρότητας και δέσμευσης του διοξειδίου. Επιπλέον δεν απαιτεί κάποιο προσροφητικό μέσο και λαμβάνει χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση. Για τους παραπάνω λόγους, τα τελευταία χρόνια η τεχνολογία αυτή κερδίζει συνεχώς έδαφος (Font-Palma et al., 2021). Η διεργασία παρουσιάζει και κάποια σημαντικά μειονεκτήματα τα οποία πρέπει να εξεταστούν ενδελεχώς για την περαιτέρω ανάπτυξη της. Μερικά από αυτά είναι:

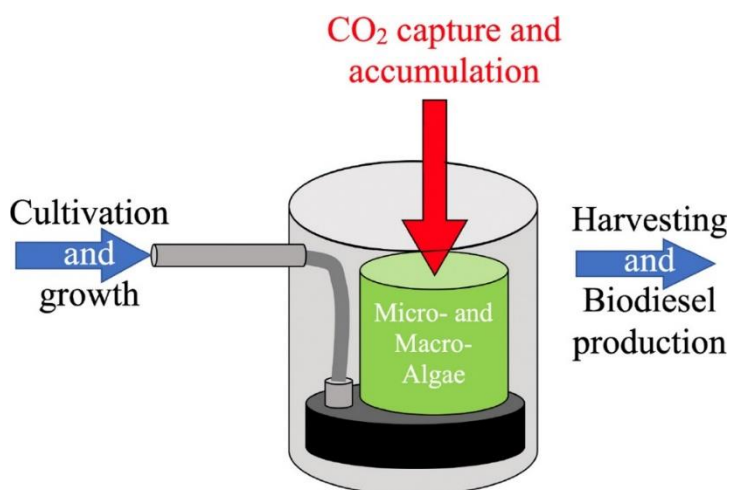
- Το περιεχόμενο σε υγρασία στο ρεύμα των καυσαερίων πρέπει να απομακρυνθεί καθώς σε διαφορετική περίπτωση θα υπάρξει σχηματισμός υδριτών.
- Η συσσώρευση στερεού CO_2 μειώνει την απόδοση του εξατμιστή με την πάροδο του χρόνου.
- Υψηλό κόστος απαιτούμενου κεφαλαίου.
- Υψηλό κόστος ψυκτικού υγρού το οποίο χρησιμοποιείται για την ψύξη του συστήματος

3.4.3. Βιολογικές Διεργασίες σε φύκι

Η απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα μέσω φυσικών διεργασιών σε φύκι, βασίζεται στη φωτοσύνθεση κατά την οποία τα φυτά μετατρέπουν το CO_2 της ατμόσφαιρας σε γλυκόζη για

την εξυπηρέτηση των λειτουργιών τους. Τα υδρόβια μικροφύκη εμφανίζουν υψηλότερους ρυθμούς απορρόφησης διοξειδίου σε σχέση με τα χερσαία. Η καλλιέργεια αυτών σε μεγάλους φωτοβιοαντιδραστήρες τροφοδοτούμενους από CO₂, αποτελεί μέχρι και σήμερα το βασικότερο εμπόδιο ανάπτυξης της μεθόδου λόγω του εξαιρετικά υψηλού της κόστους ενώ δεν έχει βρεθεί και το κατάλληλο στέλεχος φυκών και οι συνθήκες καλλιέργειας του. Επιπλέον η ανάγκη παρουσίας φωτός μπορεί να περιορίσει την εφαρμογή τους σε συγκεκριμένες περιοχές, ενώ ο ρυθμός ανάπτυξης τους μπορεί να επηρεαστεί μεταξύ των εποχών. Η χρήση επιπλέον φωτισμού²² παρόλο που θα ενίσχυε τους ρυθμούς ανάπτυξης τους, θα ανέβαζε επίσης και το κόστος σημαντικά. Τα τελευταία όμως χρόνια, σημαντικά οικονομικά εκμεταλλεύσιμα ενδιάμεσα προϊόντα της διεργασίας αυτής έχουν ανακαλυφθεί, κεντρίζοντας εκ νέου το ενδιαφέρον των επιστημών για περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής. Μερικά από τα προϊόντα που μπορούν να παραχθούν από την βιομάζα μικροφυκών αποτελούν:

- Η παραγωγή βιοκαυσίμων (βιοντίζελ)
- Παραγωγή τροφίμων (ζωικές τροφές και συμπληρώματα διατροφής όπως η Spirulina)
- Παραγωγή διαφόρων χημικών (όπως χρωστικά και άλλα προϊόντα αντιγήρανσης)



Εικόνα 22: Σχηματική αναπαράσταση δέσμευσης του διοξειδίου μέσω φωτοσυνθετικών διεργασιών σε φύκι και η εκ των υστέρων παραγωγή βιοκαυσίμων (Abdul Hai Alami et al, 2021).

3.4.4. Χρήση Μεμβρανών

Μια νέα, ταχέως αναπτυσσόμενη μέθοδος που αποσκοπεί στην δέσμευση του CO₂ από τα καυσάερια είναι μέσω χρήσης ειδικών ημιπερατών μεμβρανών από πολυμερή/κεραμικά υλικά.

²² Εκτός από τον φωτισμό και το χρώμα οδηγεί στην ανάπτυξη καλλιεργειών πλούσιων σε διαφορετικά συστατικά. Με τη χρήση συνδυαστικού μπλε/κόκκινου φωτός, οι καλλιέργειες παρήγαγαν μεγαλύτερες ποσότητες βιομάζας, ενώ η χρήση κόκκινου φωτός οδήγησε στον διπλασιασμό του ποσοστού των λιπιδίων στην παραγόμενη βιομάζα.

Οι (Bounaceur et al., 2006) , λαμβάνοντας υπ' όψιν πολλούς παράγοντες, υποστήριξαν ότι η τεχνολογία αυτή είναι ικανή να μειώσει σημαντικά το ενεργειακό κόστος περισσότερο από τις τεχνολογίες της προσρόφησης και της χημικής απορρόφησης.

Τα καυσάερια αποτελούνται κυρίως από διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμούς αλλά και άζωτο. Οι υδρατμοί μπορούν εύκολα να απομονωθούν μέσω συμπύκνωσης. Ο δυσκολότερος διαχωρισμός είναι αυτός του αζώτου με το διοξείδιο του άνθρακα πριν ακολουθήσει η διαδικασία της συμπίεσης του αερίου.

Οι μεμβράνες σχεδιάζονται έτσι ώστε να εμφανίζουν επιλεκτικότητα στην διαπέραση του CO₂ έναντι του N₂ (εκλεκτικότητα διαχωρισμού CO₂/N₂) για τη δέσμευση του CO₂, υψηλή διαπερατότητα, υψηλή θερμική/χημική σταθερότητα αλλά και αποδεκτό κόστος. Για θερμοκρασίες υψηλότερες από 100 °C χρησιμοποιούνται κεραμικές μεμβράνες, αντιθέτως για μικρότερες θερμοκρασίες από 100 °C επιλέγονται μεμβράνες από πολυμερή. Μέχρι και σήμερα, οι πολυμερικές μεμβράνες είναι οι μοναδικοί, εμπορικά βιώσιμος τύπος για την απομάκρυνση του διοξειδίου μετά την καύση. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει διάφορες πολυμερικές μεμβράνες αλλά και σημαντικές παραμέτρους λειτουργίας τους.

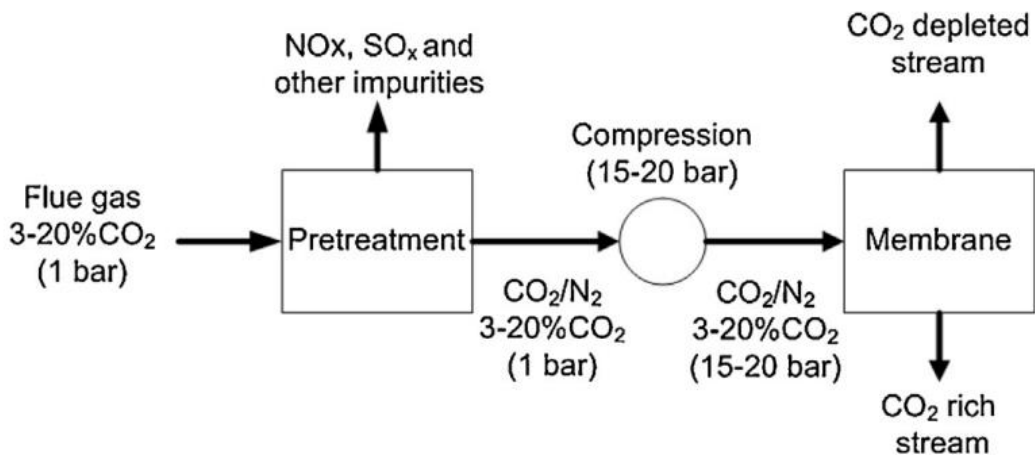
Πίνακας 5: Επιλεκτικότητα CO₂ /N₂ και άλλες σημαντικές παράμετροι διαφόρων πολυμερικών μεμβρανών (Spigarelli & Kawatra, 2013)

Membrane	Permeance ^a (mol s ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻¹) or Permeability ^b (mol s ⁻¹ m ⁻¹ Pa ⁻¹)	CO ₂ /N ₂ selectivity	Temperature (°C)	Reference
Cellulose acetate	2.48 × 10 ^{-7a}	40.17	Not reported	[60]
Polymides-TMeCat	6.30 × 10 ^{-10b}	25	30	[61]
Polymides-TMMPD	1.89 × 10 ^{-6b}	17.1	Not reported	[62]
Polymides-IMDDM	6.17 × 10 ^{-10b}	18.1	Not reported	[62]
Polysulfone-HFPSF-o-HBTMS	3.31 × 10 ^{-10b}	18.6	35	[63]
Polysulfone-HFPSF-TMS	3.47 × 10 ^{-10b}	18	35	[64]
PolysulfoneTMPSF-HBTMS	2.27 × 10 ^{-10b}	21.4	35	[65]
Polycarbonates-TMHFPC	3.50 × 10 ^{-10b}	15	35	[66]
Polycarbonates-FBPC	4.76 × 10 ^{-11b}	25.5	35	[67]

^aPermeance.

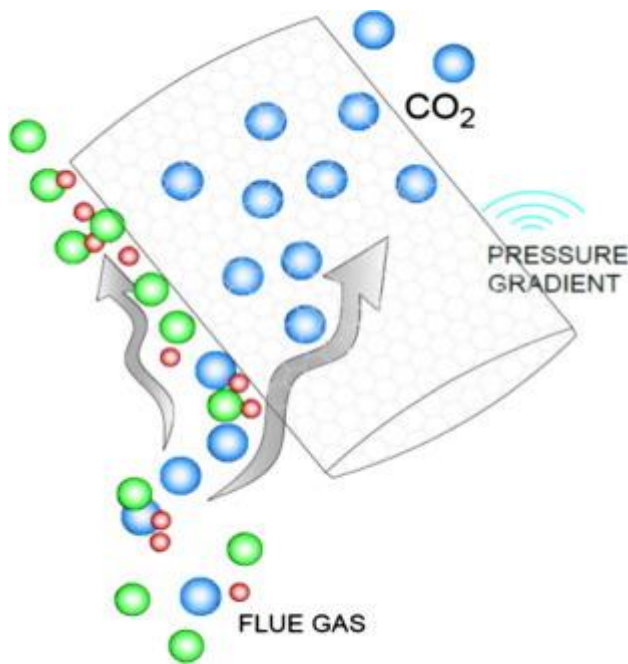
^bPermeability.

Επιλεκτικότητα μεγαλύτερη από 20, παρατηρήθηκε για όλες τις πολυμερικές μεμβράνες με καλή διαπερατότητα. Η υψηλή διαλυτότητα του διοξειδίου στα πολυμερή εξασφαλίζει επαρκή επιλεκτικότητα ανάμεσα στο διοξείδιο αλλά και το άζωτο.



Εικόνα 23: Βασικό διάγραμμα ροής κατά τη δέσμευση με τη χρήση μεμβρανών (Spigarelli & Kawatra, 2013)

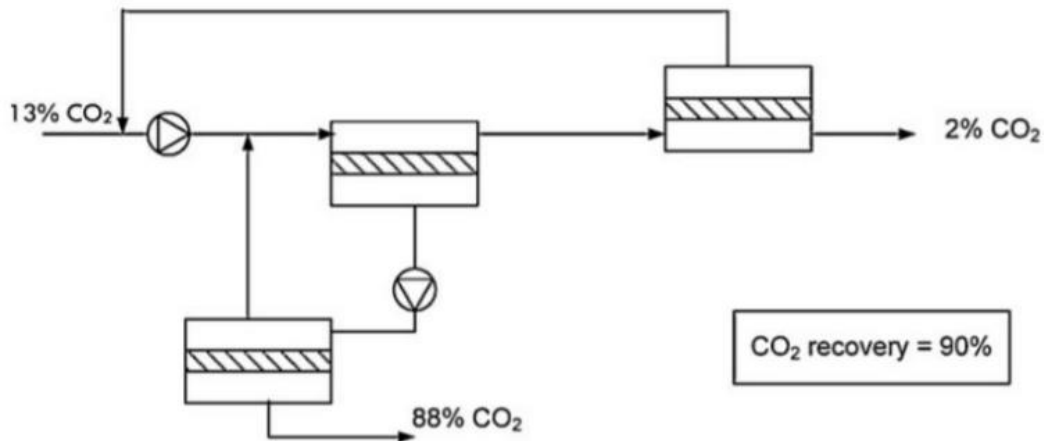
Οι μεμβράνες λειτουργούν ως φίλτρα, επιτρέποντας επιλεκτικά, σε συγκεκριμένα μόρια να τις διαπερνούν με συγκεκριμένο ρυθμό, ενώ επιτρέπουν σε άλλα την διέλευση τους με διαφορετικούς, μικρότερους ρυθμούς ή μπορεί ακόμα και να μπλοκάρουν τη διέλευση τους. Για να επιτευχθεί με ευκολία η ροή, το αέριο της τροφοδοσίας συμπιέζεται ενώ το αέριο που κινείται διαμέσου των μεμβρανών βρίσκεται υπό ατμοσφαιρική πίεση ή κενό με σκοπό την επίτευξη υψηλότερης διαφοράς πίεσης, η οποία αποτελεί και την κινητήρια δύναμη των αερίων. Η απόδοση των μεμβρανών εξαρτάται από την διαπερατότητα αλλά και την επιλεκτικότητα που παρουσιάζουν, ενώ άλλοι παράγοντες όπως η θερμοκρασία, διαφορά πίεσης, κλπ παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση της διεργασίας. Η διαπερατότητα μιας μεμβράνης ορίζεται ως η ευκολία κατά την οποία ένα ρευστό μπορεί να διαρρεύσει μέσα από αυτήν. Η μονάδα μέτρησης της, 1 Darcy ορίζεται ως η ικανότητα μεταφοράς $1 \text{ cm}^3/\text{s}$ ρευστού, με ιξώδες 1 (mPa) υπό 1 atm/cm για να διασχίζει περιοχή 1 cm^2 . Αντίθετα η επιλεκτικότητα ορίζεται ως ο βαθμός διαχωρισμού της τροφοδοσίας.



Εικόνα 24: Σχηματική αναπαράσταση δέσμευσης CO_2 με τη χρήση μεμβρανών (Mansour et al., 2016)

Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αφορά την σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας που προσφέρουν, καθώς κατά το διαχωρισμό, δεν λαμβάνει χώρα αλλαγή φάσης. Επιπλέον :

- Χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργικό κόστος. Η κύρια δαπάνη κατά τη χρήση της μεθόδου αυτής αφορά την αντικατάσταση των μεμβρανών.
- Μεγάλη κλιμακωσιμότητα, με δυνατότητα διαχείρισης μεγαλύτερου φόρτου με την προσθήκη νέων πόρων.
- Συμπαγής κατασκευή μικρών διαστάσεων και μάζας, που μπορεί να τοποθετηθεί με οριζόντια ή κάθετη φορά, γεγονός εξαιρετικά σημαντικό όταν αφορά την προσθήκη του συστήματος διαχωρισμού σε υπάρχοντες σταθμούς.
- Αποφυγή συχνών λειτουργικών προβλημάτων τα οποία προκύπτουν κατά τη διάρκεια της απορρόφησης.
- Η μέθοδος μπορεί να βελτιστοποιηθεί με την αύξηση του αριθμού των επιμέρους σταδίων διαχωρισμού. Στα στάδια αυτά μπορεί να συνδυαστούν διαφορετικά είδη μεμβρανών. Βέβαια με την αύξηση των σταδίων αυξάνεται η πολυπλοκότητα και το κόστος της μεθόδου.
- Λόγω της απουσίας κινούμενων εξαρτημάτων, οι απαιτήσεις της μεθόδου διαχωρισμού σε έξοδα συντήρησης είναι μικρές.
- Απουσία της διεργασίας της αναγέννησης, αιτία κατανάλωσης σημαντικών πόρων κατά τη διεργασίες δέσμευσης μετά την καύση.



Εικόνα 25: Διαχωρισμός CO₂ με τη χρήση μεμβρανών σε πολλαπλά στάδια

Παρά τα πολλά πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν, οι μεμβράνες από πολυμερή παρουσιάζουν έναν πολύ σημαντικό περιορισμό, το όριο Robeson (Rose et al., 2019). Σύμφωνα με αυτό, η διαπερατότητα θυσιάζεται σε βάρος της επιλεκτικότητας και αντιστρόφως. Το όριο αυτό επηρεάζει την χρήση πολυμερικών μεμβρανών για το διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα από ρεύματα καυσαερίων, καθώς η μεταφορά μάζας περιορίζεται και ο διαχωρισμός του CO₂ γίνεται οικονομικά ασύμφορος λόγω των χαμηλών διαπερατοτήτων.

Επιπλέον μειονεκτήματα, κατά την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου σε μεγάλη κλίμακα είναι:

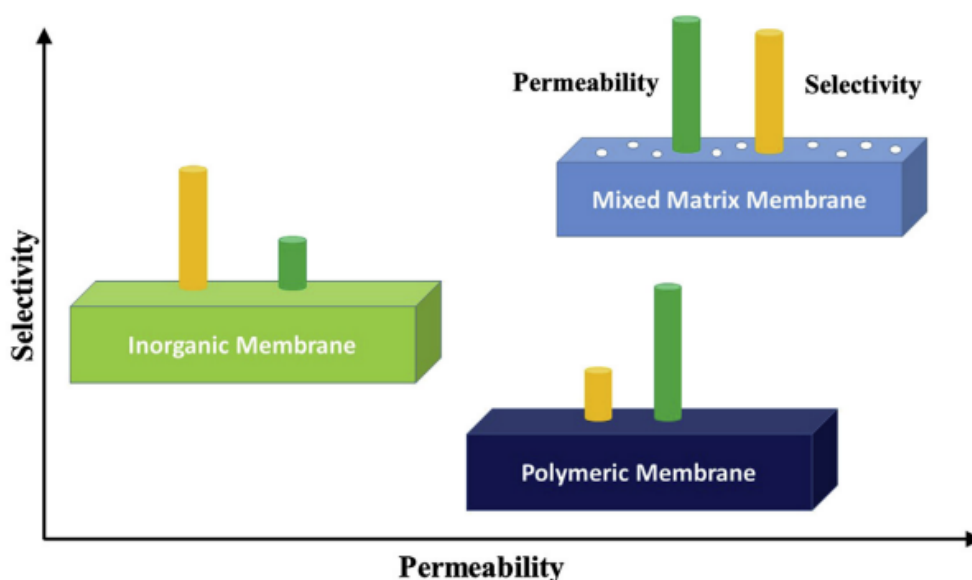
- Οι μεμβράνες (περιορισμός στις παραμέτρους λειτουργίας τους), ώστε να μπορούν να λειτουργούν το ίδιο αποτελεσματικά και σε υψηλές θερμοκρασίες και υπό την παρουσία ακαθαρσιών στα καυσαέρια όπως (NO_x, SO_x)
- Συστήματα διαχωρισμού ενός σταδίου δεν προσφέρουν ικανοποιητικό διαχωρισμό με αποτέλεσμα να απαιτείται και δεύτερο στάδιο.
- Η αρχική πίεση των καυσαερίων είναι μικρή (1 bar) με αποτέλεσμα και η κινητήρια δύναμη για το διαχωρισμό με τη χρήση μεμβρανών να είναι μικρή. Για το λόγο αυτό τα καυσαέρια είναι απαραίτητο να συμπιεστούν σε πιέσεις (15-20 bar) με σκοπό την επίτευξη ικανοποιητικού διαχωρισμού.

Πολλές μελέτες έχουν ξεκινήσει για την ανάπτυξη μεμβρανών που θα διαθέτουν ενισχυμένες ιδιότητες. Οι μεμβράνες μικτής μήτρας αποτελούν μια νέα επιλογή η οποία θα μπορούσε να ενισχύσει τις ιδιότητες των πολυμερικών μεμβρανών. Η μικροδομή αποτελείται από ανόργανο υλικό υπό τη μορφή μικρό – νανοσωματιδίων σε διακριτή φάση το οποίο ενσωματώνεται σε μια συνεχή πολυμερική μήτρα. Η προσθήκη υλικών ανόργανης φύσεως, αυξάνει τη διαπερατότητα

ορισμένων αερίων ή την εκλεκτικότητα διαχωρισμού τους από άλλα αέρια συστατικά, ενώ προσφέρει ενισχυμένες θερμικές, μηχανικές ιδιότητες και σταθεροποιεί τις πολυμερικές μεμβράνες ενάντια σε αλλαγές. Τα κυριότερα μειονεκτήματα των μεμβρανών μεικτής μήτρας που εμποδίζουν την καθιέρωση τους σε εμπορική κλίμακα είναι η ευθραυστότητα τους αλλά και το υψηλότερο κατά 1-3 φορές κόστος τους, σε σχέση με τις πολυμερικές μεμβράνες. Εκτός από την περαιτέρω ανάπτυξη των μεμβρανών, μπορεί να πραγματοποιηθεί συνδυαστική χρήση υγρών διαλυτών για επιπλέον απορρόφηση του CO₂, όπου το υγρό και το αέριο έρχονται σε επαφή μεταξύ τους, χωρίς όμως να διαλύονται η μια φάση στην άλλη (Brunetti et al., 2005).

Membrane type	Application	Advantages	Disadvantages
Metal membrane	Pre-combustion	Infinite H ₂ /CO ₂ selectivity	High cost; poisoning; low driving force
Carbon membrane	Pre-combustion	Size sieving effect; high H ₂ /CO ₂ selectivity	High cost; susceptible to oxygen; brittleness
Alumina membrane	Pre-combustion	Low cost; chemical and physical stability	Low H ₂ /CO ₂ selectivity
Zeolite membrane	Pre-combustion and post-combustion	Low cost; chemical and physical stability	Low H ₂ /CO ₂ selectivity
MOF membrane	Pre-combustion and post-combustion	Large pore volume and surface area	High cost
Silica membrane	Pre-combustion	Proper pore size; low cost; high thermal stability	Poor hydrothermal stability
Polymeric membrane	Post-combustion	Low cost; high CO ₂ /N ₂ selectivity	Low chemical and physical stability; too thick
Fluorite membrane	Oxy-fuel combustion	High O ₂ /N ₂ selectivity	Energy intensive; hard to seal
Perovskite membrane	Oxy-fuel combustion	High O ₂ /N ₂ selectivity	Energy intensive; hard to seal; poisoning

Εικόνα 26: Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα μεθόδων δέσμησης μεμβρανών



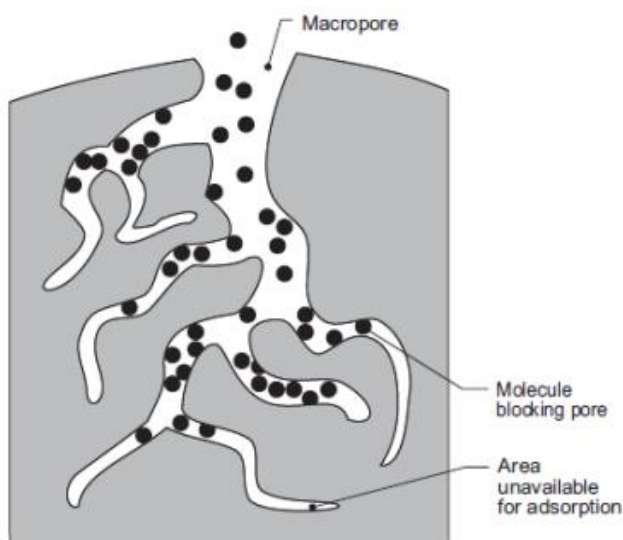
Εικόνα 27: Σχηματική σύγκριση διαπερατότητα/επιλεκτικότητας των τριών οικογενειών μεμβρανών (Karanikolos et al., 2018)

3.4.5. Προσρόφηση

Η προσρόφηση αποτελεί διεργασία διαχωρισμού, κυρίως αραιών μειγμάτων βασιζόμενη στην ιδιότητα ορισμένων πορώδων στερεών σωμάτων (προσροφητές) να προσροφούν εκλεκτικά στην επιφάνεια τους (φυσικά ή χημικά) διάφορα συστατικά του μείγματος. Το στερεό υπόστρωμα πάνω στο οποίο επιτελείται η προσρόφηση καλείται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής. Το διοξείδιο έχει ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό σε σύγκριση με άλλα αέρια, διότι διαθέτει εξαιρετικά υψηλή ικανότητα προσρόφησης σε πολλά στερεά που έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια όπως οι ζεόλιθοι και ο ενεργοποιημένος άνθρακας. Παράγοντες που επηρεάζουν την χωρητικότητα²³ ενός προσροφητή σε δεδομένη θερμοκρασία αποτελούν η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των πόρων αλλά και η πολικότητα. Η ρόφηση γενικά διακρίνεται σε φυσική ή χημική ανάλογα με το αν σχηματίζεται ή όχι χημικός δεσμός με τα μόρια του ροφήμενου μορίου και την επιφάνεια του προσροφητικού στερεού. Συγκεκριμένα:

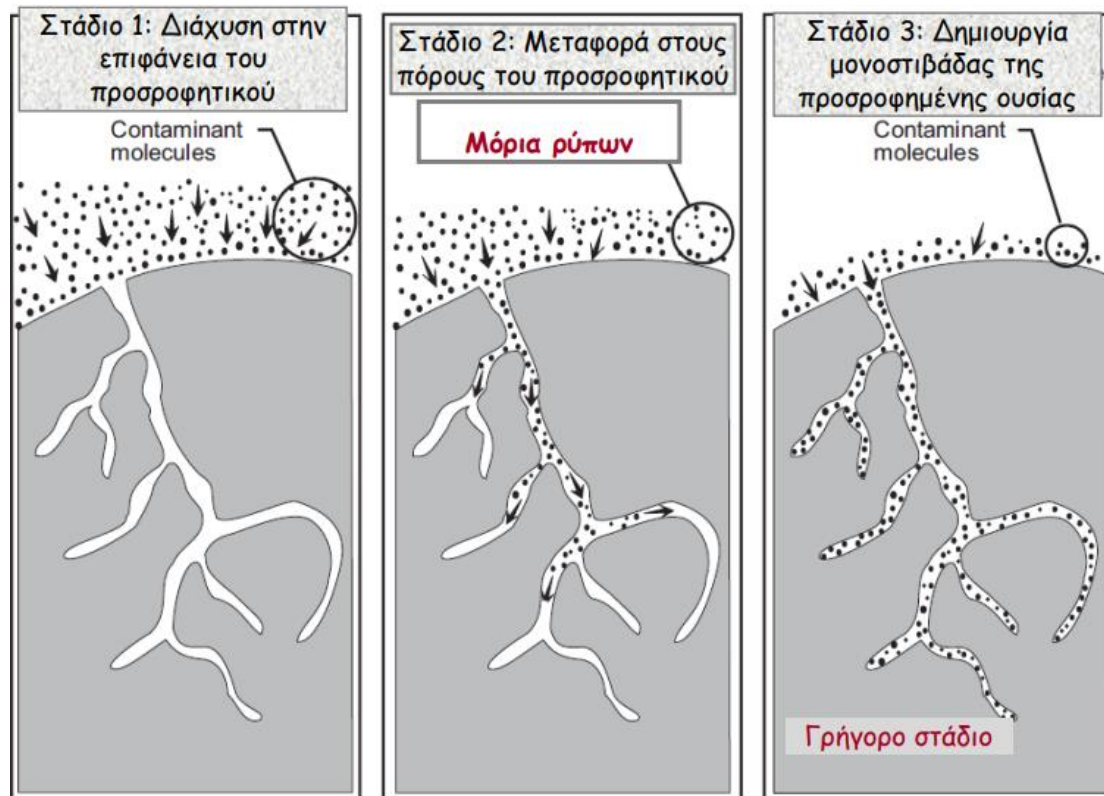
Φυσική ρόφηση ή προσρόφηση: Τα μόρια του ροφήμενου μορίου αναπτύσσουν με την επιφάνεια του στερεού ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις συγκράτησης. Δεν συνίσταται εάν το αέριο προς επεξεργασία περιέχει μεγάλες ποσότητες σωματιδίων ή άλλων υλικών που μπορούν να φράξουν τους πόρους του προσροφητικού υλικού.

Χημική ρόφηση ή χημειορόφηση: Οι δυνάμεις που συγκρατούν τα προσροφημένα μόρια πάνω στην επιφάνεια του στερεού έχουν χημικούς δεσμούς.



²³ Ως χωρητικότητα ενός προσροφητή ορίζεται η ποσότητα (mg) προσροφητικού που μπορεί να προσκολληθεί ανά g προσροφητικού υλικού.

Εικόνα 28: Σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς της προσροφημένης ουσίας διαμέσου των πόρων του προσροφητικού μέσου (Ανδρίτσος)



Εικόνα 29: Σχηματική αναπαράσταση των σταδίων κατά την προσρόφηση στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (Ανδρίτσος)

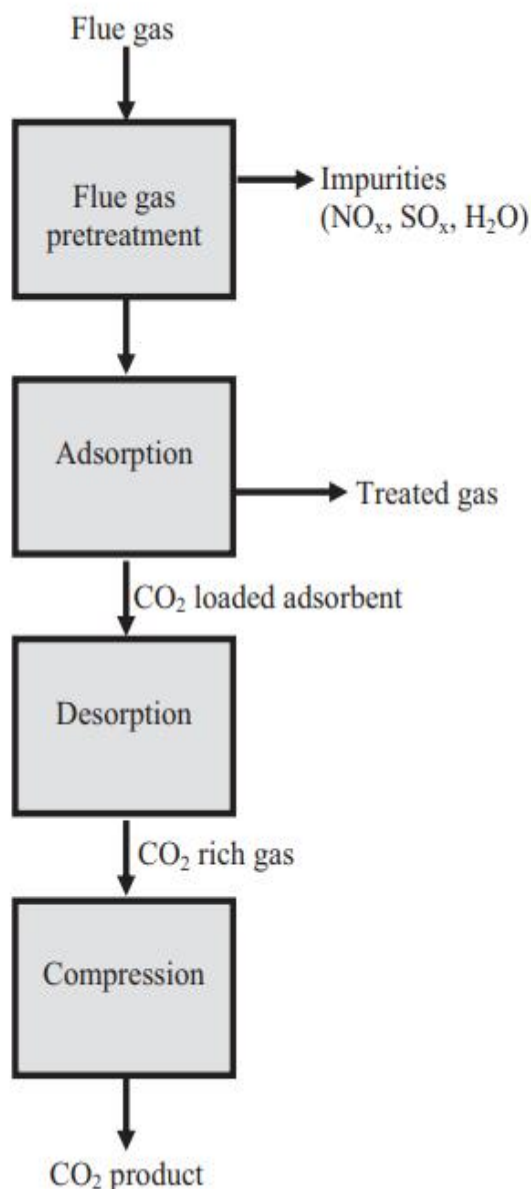
Παρακάτω παρουσιάζονται οι βασικές διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής ρόφησης:

Πίνακας 6: Διαφορές Φυσικής χημικής ρόφησης (Spigarelli & Kawatra, 2013)

Παράμετρος	Φυσική ρόφηση ή Προσρόφηση	Χημική Ρόφηση ή Χημειορόφηση
Είδος στερεού	Σε όλα τα στερεά	Σε μερικά στερεά
Είδος προσροφημένου	Όλα τα αέρια κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία T_c	Μερικά χημικώς ενεργά αέρια
Θερμοκρασία	Χαμηλή	Συνήθως υψηλή
Ενθαλπία	$<5 \text{ kcal/mol}$	$10-100 \text{ kcal/mol}$
Ρυθμός Ρόφησης	Υψηλός	Ποικίλει ανάλογα με την ενέργεια ενεργοποίησης
Ενέργεια Ενεργοποίησης	Συνήθως μηδαμινή (0.5 kcal/mol)	
Κάλυψη επιφάνειας	Πολυστιβαδική	Μονοστιβαδική
Αντιστρεπτότητα	Πάντα αντιστρεπτή διεργασία	Συχνά αντιστρεπτή διεργασία

3.4.5.1. Στάδια διεργασίας

Πριν το στάδιο της προσρόφησης το ρεύμα των καυσαερίων αρχικά περνάει από ένα στάδιο προεπεξεργασίας το οποίο αποσκοπεί στην μείωση της συγκέντρωσης ακαθαρσιών όπως οξείδια του αζώτου (NO_x), οξείδια του θείου (SO_x) και των υδρατμών (H_2O). Τα προαναφερθέντα αέρια ανταγωνίζονται με τα μόρια του διοξειδίου στην κατάληψη των θέσεων της προσρόφησης, εντός των πόρων του στερεού προσροφητικού μέσου με αποτέλεσμα τη μείωση της από-



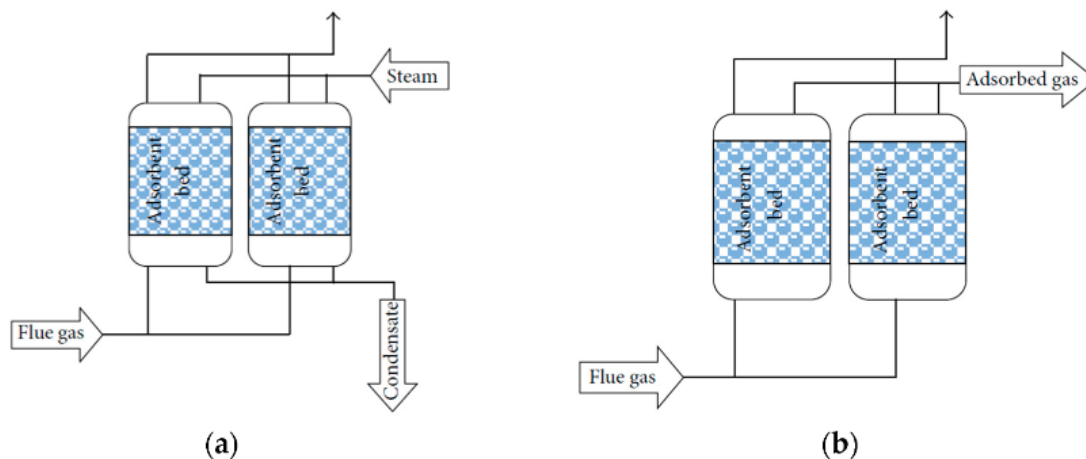
δοσης της διεργασίας. Μέσω ξήρανσης γίνεται και η απομάκρυνση των υδρατμών οι οποίοι όχι μόνο ανταγωνίζονται το διοξείδιο για τις θέσεις προσρόφησης εντός του στερεού, αλλά υποβαθμίζουν και την κρυσταλλική δομή ορισμένων προσροφητικών στερεών. Σε συνέχεια της προεπεξεργασίας, το αέριο ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν το στάδιο της προσρόφησης. Αυτό συμβαίνει καθώς τα περισσότερα προσροφητικά μέσα παρουσιάζουν σημαντική μείωση στην προσροφητική ικανότητα τους σε θερμοκρασίες κοντά στους $100\text{ }^\circ\text{C}$. Αναλόγως τη φύση της προσρόφησης (φυσική ή χημική) τα μόρια του διοξειδίου προσκολλώνται στην επιφάνεια του στερεού είτε με ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις και αλληλεπιδράσεις Van der Waals είτε σχηματίζοντας σταθερούς χημικούς δεσμούς συγκράτησης κατά την χημειορόφηση.

Όπως είναι λογικό, οι ισχυρότεροι δεσμοί που σχηματίζονται κατά την χημική προσρόφηση είναι

Εικόνα 30: Βασικό διάγραμμα ροής κατά τη δέσμευση μέσω προσρόφησης (Spigarelli & Kawatra, 2013)

δυσκολότερο να «σπάσουν» κατά το μεταγενέστερο στάδιο της εκρόφησης (desorption), απαιτώντας μεγαλύτερες ποσότητες ενέργειας για να γίνει αυτό και καθιστώντας το στάδιο αυτό πιο ενεργοβόρο. Στο στάδιο της εκρόφησης, το οποίο ακολουθεί την προσρόφηση, το διοξείδιο το

οποίο έχει παγιδευτεί εντός των στερεών προσροφητών απομακρύνεται και ακολουθεί η διαδικασία της αναγέννησης του. Οι δύο συνηθέστερες μέθοδοι που ακολουθούνται στο στάδιο της εκρόφησης είναι μέσω αναγέννησης με συστήματα εναλλαγής πίεσης (PSA²⁴) (pressure swing) ή μέσω συστημάτων με εναλλαγή θερμοκρασίας (TSA²⁵) (temperature swing). Οι διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε κλίνες.



Εικόνα 31: Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών τρόπων εκρόφησης του διοξειδίου κατά την προσρόφηση. Στην αριστερή πλευρά φαίνεται η μέθοδος (TSA) ενώ δεξιά (b) η μέθοδος PSA (Sifat & Haseli, 2019)

Στα συστήματα εναλλαγής πίεσης (PSA), το στάδιο της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε κλιμακωτή πίεση. Όταν επέλθει κορεσμός στην κλίνη που εμπεριέχεται ο στερεός προσροφητής, η ροή των εισερχόμενων καυσαερίων μετατοπίζεται σε άλλη μονάδα. Η πίεση της κορεσμένης μονάδας υποβιβάζεται κοντά στην ατμοσφαιρική και με τον τρόπο αυτό απελευθερώνεται το μεγαλύτερο μέρος του περιεχόμενου διοξειδίου και η μονάδα είναι εκ νέου έτοιμη για προσρόφηση. Το πλεονέκτημα του παραπάνω συστήματος αφορά το γεγονός ότι το προσροφητικό μέσο μπορεί να αναγεννιέται, διατηρώντας ταυτόχρονα υψηλή την μερική πίεση του διοξειδίου. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται το κόστος που θα χρειαζόταν για την επανασυμπίεση του διοξειδίου όπως θα χρειαζόταν στην περίπτωση της αναγέννησης μέσω συστήματος με εναλλαγή θερμοκρασίας. Στα συστήματα εναλλαγής πίεσης, η αναγέννηση λαμβάνει χώρα σε μερικά δευτερόλεπτα ενώ αντιθέτως χρειάζονται μερικές ώρες για την αντίστοιχη διεργασία μέσω συστημάτων εναλλαγής θερμοκρασίας. Σημαντικότερο μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί ότι με την αύξηση της πίεσης κατά τη διεργασία, μειώνεται η επιλεκτικότητα του προσροφητικού υλικού στο CO₂, καθιστώντας έτσι πιο δύσκολη την επίτευξη CO₂ υψηλής καθαρότητας στο αέριο εκρόφησης.

²⁴ PSA: Pressure swing adsorption

²⁵ TSA: Temperature swing adsorption

Στα συστήματα εναλλαγής θερμοκρασίας (TSA), το στάδιο της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (περίπου 50-60 °C) όπου τα στερεά απορροφούν μεγάλο όγκο του διοξειδίου. Η αναγέννηση του προσροφητικού μέσου και η απελευθέρωση του διοξειδίου γίνεται σε υψηλότερη θερμοκρασία (περίπου 150-200 °C). Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελούν οι υψηλότερες τιμές καθαρότητας και ανάκτησης CO₂ αποτέλεσμα των υψηλότερων θερμοκρασιών σε σχέση με την PSA. Αντιθέτως σημαντικότερα μειονεκτήματα της αποτελεί ο σημαντικά περισσότερος χρόνος και ενέργεια που απαιτείται για την διεργασία της αναγέννησης.

Πίνακας 7: Ανακεφαλαίωση της μεθόδου (Sifat & Haseli, 2019)

Ιδιότητα	Σύνοψη
Εξέλιξη τεχνολογίας	Οι τεχνολογίες PSA, TSA είναι ώριμες και καθιερωμένες για την παραγωγή H ₂ και O ₂ αλλά και την απομάκρυνση CO ₂ από το φυσικό αέριο. Έχουν αναπτυχθεί εκτενώς από το 1950 και εκ των υστέρων. Η VSA θεωρείται ως η πιο αποτελεσματική οδός για την απομάκρυνση του CO ₂ με την χρήση ζεόλιθων ως προσροφητικό μέσο.
Δυνατότητα επέκτασης	Εύκολη επέκταση με την χρήση πολλαπλών κλινών παράλληλα.
Τεχνολογικό χάσμα	Απαιτείται η ανάπτυξη προσροφητικών υλικών να απορροφούν CO ₂ σε υψηλές θερμοκρασίες χωρίς σημαντικές απώλειες στην απόδοση της διεργασίας.
Απώλειες Προσροφητικής ικανότητας	Μερικά προσροφητικά μέσα παρουσιάζουν σημαντική υποβάθμιση της προσροφητικής τους ικανότητας σε ύπαρξης στα καυσαέρια συγκεκριμένων μορίων (NO _x , SO _x , H ₂ O)
Κόστος σε ενέργεια	Στην περίπτωση της VSA ²⁶ απαιτούνται αντλίες κενού, με αποτέλεσμα την υψηλή απαίτηση σε ενέργεια περίπου 2.52 MJ/kg-CO ₂
Σημαντικοί προσροφητές	Ζεόλιθοι, ενεργοποιημένος άνθρακας, οξείδια μαγνησίου, LDHs

Πίνακας 8: Βασικές διαφορές απορρόφησης – προσρόφησης (ENVELab)

	Απορρόφηση	Προσρόφηση
--	------------	------------

²⁶ VSA: Vacuum Swing Adsorption: Μοιάζει πολύ με την μέθοδο PSA με την σημαντικότερη διαφορά να αποτελεί ότι λαμβάνει χώρα σε πίεση χαμηλότερη της ατμοσφαιρικής.

Ορισμός	Η αφομοίωση μοριακών ειδών σε ολόκληρο τον όγκο του στερεού ή υγρού	Η συσσώρευση των μοριακών ειδών στην επιφάνεια και όχι στον όγκο του στερεού
Φαινόμενο	Φαινόμενο σε όλο τον όγκο	Επιφανειακό φαινόμενο
Ενθαλπία φαινομένου	Ενδόθερμη διεργασία	Εξώθερμη διεργασία
Θερμοκρασία	Δεν επηρεάζεται	Προτιμάται η χαμηλή θερμοκρασία
Ρυθμός αντίδρασης	Εμφανίζεται με ενιαίο ρυθμό	Αυξάνει σταθερά και φτάνει σε ισορροπία
Συγκέντρωση	Ίδια σε όλο το υλικό	Διαφέρει επιφανειακά σε αντίθεση με το σύνολο του όγκου.

3.4.5.2. Προσροφητικά μέσα

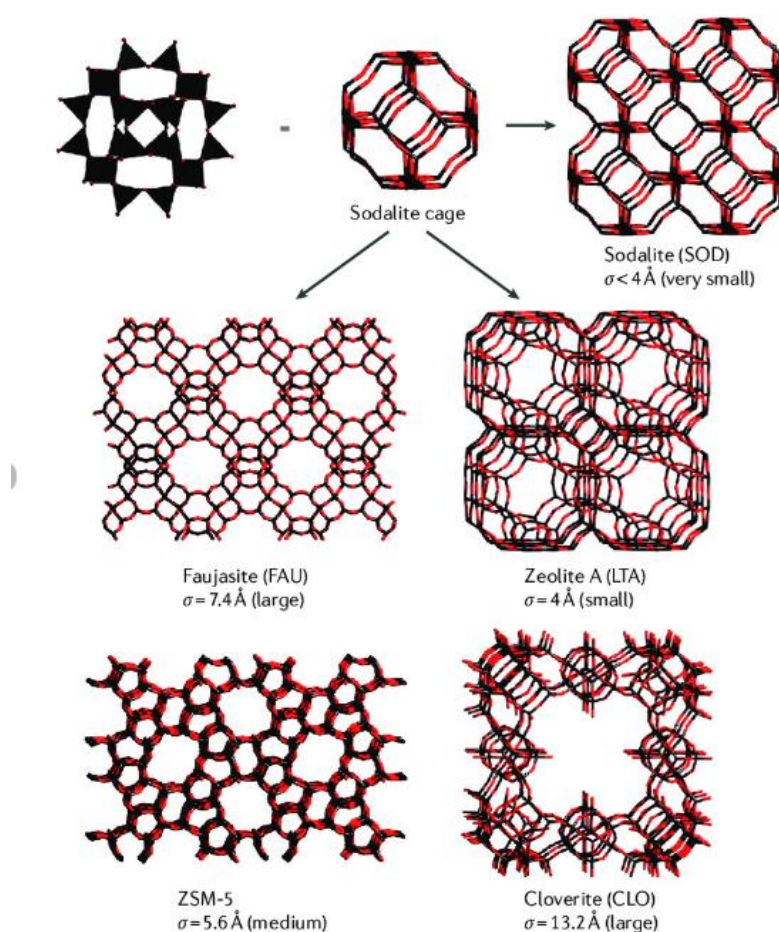
3.4.5.2.1. Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη αργυλοπυριτικά ορυκτά. Δομούνται από επαναλαμβανόμενες ομάδες πυριτίου περιβαλλόμενες από τέσσερα άτομα οξυγόνου, ενώ σε κάποιες ομάδες από αυτές το οξυγόνο αντικαθίσταται από άτομα αργιλίου. Ο μηχανισμός που χρησιμοποιείται κατά την αξιοποίηση των ζεόλιθων ως προσροφητικά υλικά είναι μέσω φυσικής προσρόφησης. Η ικανότητα προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα βασίζεται στην ύπαρξη ατόμων αργιλίου (Al) στην πυριτική τους δομή. Η ύπαρξη τους φορτίζει αρνητικά το ορυκτό το οποίο για να εξισορροπηθεί χρειάζονται ανταλλάξιμα κατιόντα ανάμεσα στους πόρους τους. Αυτά τα κατιόντα επιτρέπουν από τους ζεόλιθους να προσροφούν όξινα αέρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα. Ιδανικά, ενδείκνυται ο λόγος πυριτίου προς το αργίλιο να όσο το δυνατόν μικρότερος για την προώθηση περισσότερων κατιόντων.

Πριν τη διεργασία της προσρόφησης τα καυσαέρια ψύχονται ανάμεσα στους 0 -100 °C και μειώνεται η συγκέντρωση ακαθαρσιών όπως τα οξείδια του αζώτου (NO_x), οξείδια του θείου (SO_x) και των υδρατμών (H₂O). Οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν σημαντική ευαισθησία στην ύπαρξη μορίων νερού σε σχέση με τα όξινα αέρια λόγω της υδρόφιλης φύσης τους. Για το λόγο αυτό, τα πολικά μόρια νερού προσροφώνται στις θέσεις προσρόφησης που προορίζονται για τα μόρια του διοξειδίου.

Μετά τη προεργασία, τα καυσαέρια έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια των ζεόλιθων με σκοπό την απομάκρυνση του διοξειδίου. Λόγο της εξαιρετικά ευνοϊκής κινητικής κατά την απορρόφηση στις περισσότερες περιπτώσεις η πλήρωση της χωρητικότητας τους επιτυγχάνεται σε λίγα λεπτά. Οι ζεόλιθοι διαθέτουν σχετικά υψηλές προσροφητικές ικανότητες σε ήπιες συνθήκες λειτουργίας (0- 100 °C, 0.1 – 1 bar CO₂) αλλά παρουσιάζουν σημαντικές μειώσεις στην

προσοροφητική τους ικανότητα με την αύξηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας. Συγκεκριμένα, η προσροφητική τους ικανότητα υπό ήπιες συνθήκες κυμαίνεται από 0.004 – 0.216 g CO₂/g ζεόλιθου. Παρόλο που η προσρόφηση με τη χρήση ζεόλιθων ταξινομείται ως φυσική προσρόφηση, μελέτες έχουν δείξει ότι μέρος του διοξειδίου πραγματοποιεί μη αναστρέψιμη χημική προσρόφηση με την μορφή ανθρακικών και καρβοξυλικών αλάτων. Στην περίπτωση αυτή, που η εκρόφηση πραγματοποιηθεί με την διεργασία της εναλλαγής της πίεσης PSA, αυτά τα μόρια δεν θα μπορέσουν να απελευθερωθούν από την επιφάνεια του ζεόλιθου. Για το λόγο αυτό, εμφανίζεται μειωμένη προσροφητική ικανότητα που κυμαίνεται από 0.022 g CO₂/g ζεόλιθου. Αντιθέτως, στην περίπτωση χρήσης της TSA έχει αποδειχθεί ότι επιτυγχάνεται πλήρης αναγέννηση των προσροφητικών μέσων σε θερμοκρασίες 350 °C.

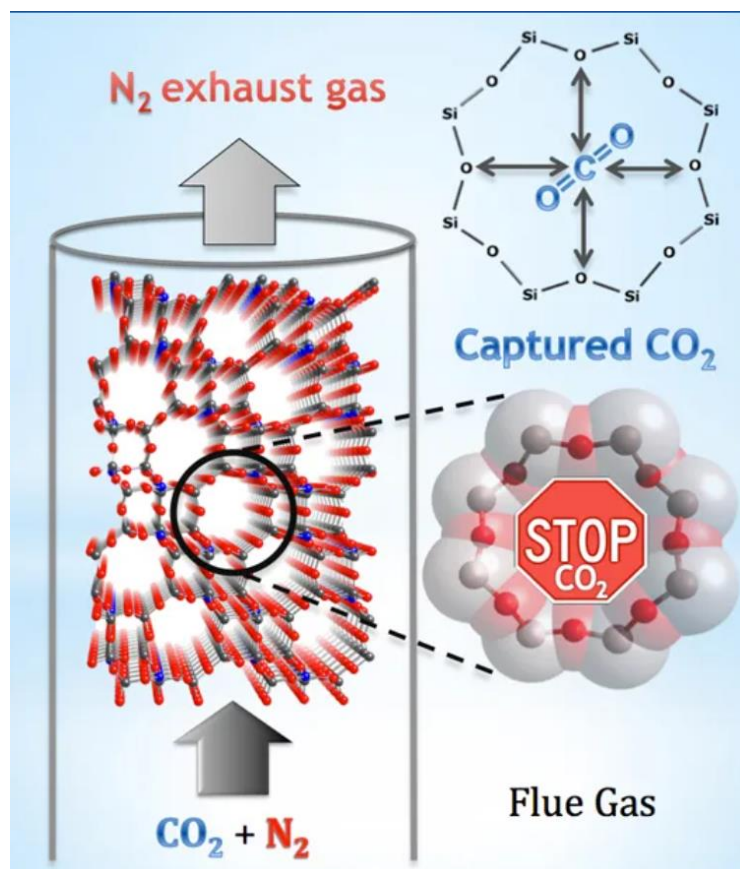


Εικόνα 32: Σχηματική αναπαράσταση διαφορετικών τύπων ζεόλιθων. Η διάμετρος των πόρων τους δίνεται σε Angstroms Å όπου $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ (Vila-Nadal & Cronin, 2017)

Συνοψίζοντας, η προσρόφηση διοξειδίου μέσω ζεόλιθων είναι κατάλληλη σε περίπτωση δέσμευσης καυσαερίων μετά τη διεργασία της καύσης εξαιτίας της ευνοϊκής κινητικής που παρουσιάζουν αλλά και της ικανότητας τους να λειτουργούν αποτελεσματικά υπό ήπιες συνθήκες λειτουργίας. Για την επίτευξη βέλτιστης προσρόφησης απαιτείται σχολαστικός καθαρισμός των

καυσαερίων από ακαθαρσίες (SO_x , NO_x , H_2O) πριν από την τελική τους προσρόφηση στην επιφάνεια των ζεόλιθων. Με σκοπό την πλήρη ανάκτηση της προσροφητικής ικανότητας των ζεόλιθων, προτείνεται εκρόφιση μέσω συστημάτων με εναλλαγή θερμοκρασίας (TSA) η οποία θα απομακρύνει το σύνολο των μορίων CO_2 ακόμα και στην περίπτωση της χημικής προσρόφησης τους.

Παρακάτω παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χρήσης ζεολίθων ως προσροφητικό μέσο.



Εικόνα 33: Σχηματική αναπαράσταση της προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα στους ζεόλιθους (TECHNOLOGY, 2012)

Πλεονεκτήματα

- Ευνοϊκή κινητική κατά τη διεργασία της προσρόφησης
- Υψηλή προσροφητική ικανότητα σε ήπιες συνθήκες (0- 100 °C, 0.1 – 1 bar CO_2) κατάλληλη για δέσμευση ρευμάτων καυσαερίων μετά τη διεργασία της καύσης.

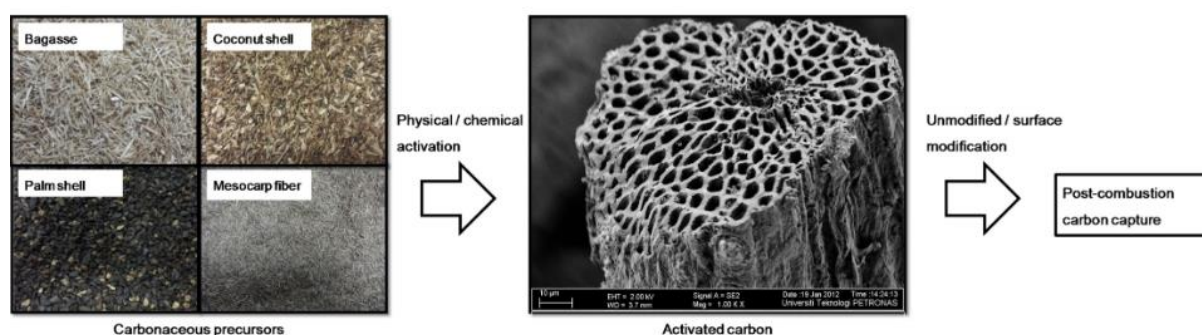
Μειονεκτήματα

- Η παρουσία ακαθαρσιών (SO_x , NO_x , H_2O) επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της διεργασίας.

- Το διοξείδιο σε ορισμένες περιπτώσεις, προσροφάτε χημικώς στην επιφάνεια των ζεόλιθων. Για την ολοκληρωτική αναγέννηση, η ενεργοβόρα και χρονοβόρα εκρόφιση μέσω συστημάτων με εναλλαγή θερμοκρασίας (TSA) είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί.

3.4.5.2.2. Ενεργοποιημένος άνθρακας

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας διαθέτει ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα έναντι άλλων προσροφητικών υλικών λόγω της υψηλής θερμικής σταθερότητας που εμφανίζει και του εξαιρετικά χαμηλού κόστους του υλικού. Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες σχηματίζονται από πληθώρα υλικών, όπως κάρβουνο, βιομηχανικά παραπροϊόντα, προϊόντα ξυλείας αλλά και άλλες πηγές βιομάζας.

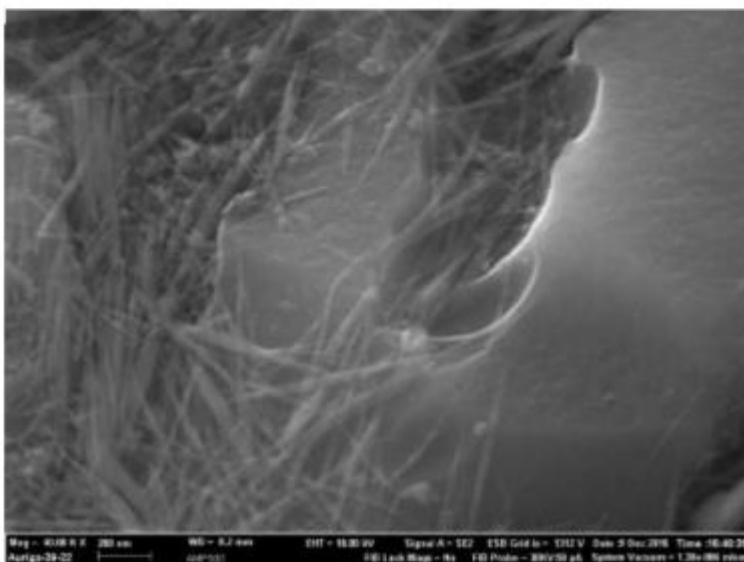
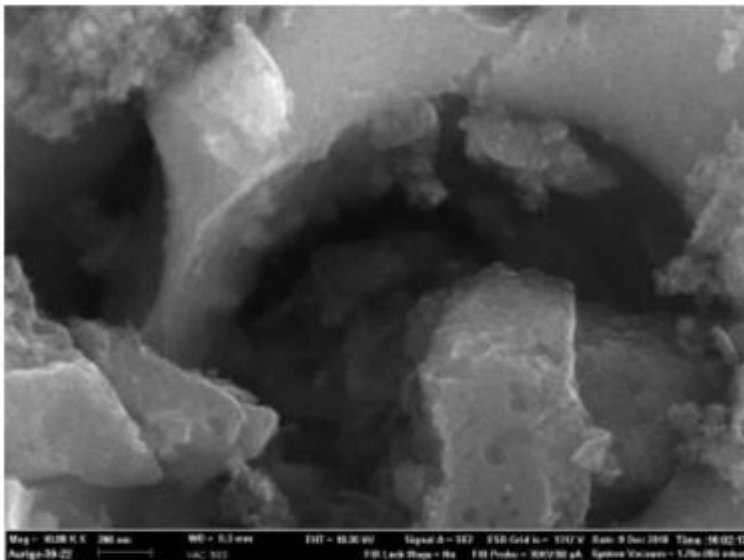


Εικόνα 34: Σχηματική αναπαράσταση της πρώτης ύλης από την οποία τελικά προκύπτει ο ενεργοποιημένος άνθρακας στη συνέχεια μέσω χημικής ή φυσικής ενεργοποίησης του. (Rashidi & Yusup, 2016)

Οι ποικίλες πηγές από τις οποίες μπορεί να προέρχεται προσφέρουν και διαφορετικές διακυμάνσεις στα χαρακτηριστικά τους (μέγεθος/δομή/κατανομή πόρων). Το παραπάνω γεγονός οδηγεί συχνά σε μεγάλες διακυμάνσεις στην απόδοση των προσροφητικών υλικών. Σε αυτή την παράγραφο αναλύονται οι ενεργοί άνθρακες ως προσροφητικά υλικά και όχι κάποια νεότερα προσροφητικά υλικά άνθρακα όπως τα μοριακά κόσκινα άνθρακα²⁷ και οι ανθρακικοί νανοσωλήνες²⁸.

²⁷ Molecular carbon sieves: Διαφέρουν από τον ενεργοποιημένο άνθρακα στην κατανομή του μεγέθους των πόρων αλλά και την επιφάνεια ($200 - 1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)

²⁸ Carbon nanotubes (CNT): Αποτελούνται από ομόκεντρους κυλίνδρους γραφίτη με διάμετρο τάξης μερικών nm. Διαθέτουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, θερμική/ ηλεκτρική αγωγιμότητα.



Εικόνα 35: Η μορφολογία της επιφάνειας σε δύο διαφορετικούς τύπους ενεργοποιημένου άνθρακα μεγεθυμένοι 40,000 φορές (Rashidi & Yusup, 2016)

Πριν τη δέσμευση χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο ενεργό άνθρακα, το ρεύμα των καυσαερίων ψύχεται σε θερμοκρασία 25 – 75 °C και απομακρύνονται οι ακαθαρσίες SO_x, NO_x, H₂O. Όπως έχει προαναφερθεί, τα παραπάνω μόρια ανταγωνίζονται τα αντίστοιχα μόρια του CO₂ στην κατάληψη των διαθέσιμων προς προσρόφιση θέσεων. Όπως και στην περίπτωση των ζεόλιθων, ο ενεργοποιημένος άνθρακας παρουσιάζει αντίστοιχη ευαισθησία στα μόρια του νερού (παρά του γεγονότος ότι στη φύση είναι υδροφοβικοί). Μια μελέτη που επιβεβαιώνει τα παραπάνω έδειξε ότι ενεργοποιημένος άνθρακας από πρώτη ύλη ξύλο bamboo με ρεύμα καυσαερίων σε θερμοκρασία 0 °C και πίεση 1 bar, έδειξε μείωση της προσροφητικής ικανότητας 75% με την παρουσία νερού (Suncho Choi et al., 2009).

Μετά την απομάκρυνση των ακαθαρσιών, το ρεύμα των καυσαερίων έρχεται σε επαφή με τον ενεργοποιημένο άνθρακα για την δέσμευση του CO₂. Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα φυσικώς. Η κινητική της προσρόφησης όπως και στην περίπτωση των ζεόλιθων είναι παρόμοια με αποτέλεσμα η πλήρωση της χωρητικότητας τους να επιτυγχάνεται εντός μερικών λεπτών. Επίσης παρόμοια συμπεριφορά με τους ζεόλιθους εμφανίζεται και στην περίπτωση αύξησης της θερμοκρασίας του συστήματος, καθώς η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα μειώνεται. Οι ενεργοί άνθρακες παρουσιάζουν υψηλή απόδοση σε θερμοκρασία δωματίου ενώ σε ήπια θερμοκρασία και πίεση (0.1 – 1 bar CO₂ , 25 – 75 °C) παρουσιάζουν ελαφρώς χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα στις ίδιες συνθήκες που κυμαίνεται μεταξύ 0.003 – 0.154 g CO₂/g σε σχέση με το ζεόλιθο με προσροφητική ικανότητα μεταξύ 0.004 – 0.216 g CO₂/g . Αντιθέτως, μελέτες έχουν δείξει ότι αυξάνοντας την πίεση οι ενεργοί άνθρακες εμφανίζουν υψηλότερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τους ζεόλιθους. Συγκεκριμένα, συγκρίνοντας τον ενεργό άνθρακα PX21 με το ζεόλιθο 5A²⁹ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεση CO₂ 10 bar, προέκυψε ότι ο ενεργός άνθρακας εμφάνιζε προσροφητική ικανότητα 0.44 g CO₂/g σε αντίθεση με τον ζεόλιθο που εμφάνισε χαμηλότερη τιμή κατά το ήμισυ, 0.22 g CO₂/g (Wang et al., Modeling the Adsorption Kinetics of Activated Carbon for Oil Vapor Recovery and Applications, 2016). Περαιτέρω μελέτες συγκρίνοντας τον ενεργό άνθρακα G-32H σε σχέση με τους ζεόλιθους 4A,13X έδειξε ότι ο ενεργός άνθρακας εμφάνισε χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα σε πιέσεις κάτω από τα 1.7 bar CO₂. Σε πιέσεις άνω των 1.7 bar CO₂ ο ενεργός άνθρακας παρουσιάζει υψηλότερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τους ζεόλιθους (Siriwardane et al., 2001). Τέλος σε άλλη έρευνα, ο ενεργός άνθρακα MAXSORB³⁰, έδειξε προσροφητική ικανότητα 1.13 g CO₂/g σε πίεση 35 bar CO₂ και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι αυξημένες προσροφητικές ικανότητες στις αυξανόμενες πιέσεις δείχνουν ότι οι ενεργοί άνθρακες θα ήταν κατάλληλοι για δέσμευση του διοξειδίου από τα καυσαέρια πριν τη διεργασία της καύσης σε σχέση με τη δέσμευση μετά την καύση.

Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας συγκρίσεων προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα σε σχέση με τους ζεόλιθους.

Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)	Ενεργός άνθρακας Προσροφητική ικανότητα (g CO ₂ /g)	Ζεόλιθος Προσροφητική ικανότητα (g CO ₂ /g)
25-75	0.1 – 1	0.003 – 0.154	0.004 – 0.216
20	<1.7	Χαμηλότερη τιμή ενεργού άνθρακα σε σχέση με ζεόλιθους	
20	10	0.44	0.22
20	35	1.13	<1.13

²⁹ Συνθετικός τύπος ζεολιθών που ανήκουν στην κατηγορία A.

³⁰ Συνθετικός τύπος ενεργοποιημένου άνθρακα.

Οι ενεργοί άνθρακες παρουσιάζουν μικρότερες τιμές ενθαλπίας προσρόφησης³¹ σε σχέση με τους ζεόλιθους. Λόγω της διαφοράς αυτής, οι ενεργοί άνθρακες μπορούν με ευκολία αναγεννηθούν μέσω της διεργασίας συστημάτων με εναλλαγή πίεση (PSA) αντί της ενεργοβόρας, χρονοβόρας διεργασίας συστημάτων με εναλλαγή θερμοκρασίας (TSA) που απαιτείται για την αναγέννηση των ζεόλιθων.

Συνοψίζοντας, ο ενεργός άνθρακας θα παραμείνει ανταγωνιστικό προσροφητικό υλικό στο μέλλον, κυρίως λόγω των χαμηλού κόστους ως υλικό αλλά και της μειωμένης ενέργειας που απαιτείται κατά την αναγέννηση του. Όπως και στην περίπτωση των ζεόλιθων, προεπεξεργασία του ρεύματος των καυσαερίων είναι απαραίτητη για την αύξηση της απόδοσης της διεργασίας. Εκτεταμένες μελέτες σε κλιμακωτές πιέσεις και ήπιες θερμοκρασίες έδειξαν την αυξημένη προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα. Αυτό υποδηλώνει την καταλληλότητα χρήσης της μεθόδου για δέσμευση ρευμάτων αερίου πριν την διεργασία της καύσης, όπου η πίεση τους είναι υψηλότερη σε αντίθεση με τα αντίστοιχα ρεύματα μετά τη διεργασία της καύσης.

Παρακάτω παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χρήσης ενεργού άνθρακα ως προσροφητικό μέσο.

Πλεονεκτήματα

- Υψηλή θερμική σταθερότητα
- Ευνοϊκή κινητική κατά τη διεργασία της προσρόφησης σε συγκεκριμένα είδη ενεργών ανθράκων. Παράγοντες όπως το μέσο εύρος των πόρων και το μικροπορώδες καθορίζουν την συγκεκριμένη παράμετρο.
- Μεγάλη ποικιλία υλικών από τα οποία προκύπτει ο ενεργός άνθρακας που οδηγεί σε μικρότερο κόστος του υλικού.
- Υψηλή προσροφητική ικανότητα σε υψηλές πιέσεις.
- Η εκρόφιση μπορεί να επιτευχθεί μέσω τη διεργασίας συστημάτων με εναλλαγή πίεσης (PSA) .

Μειονεκτήματα

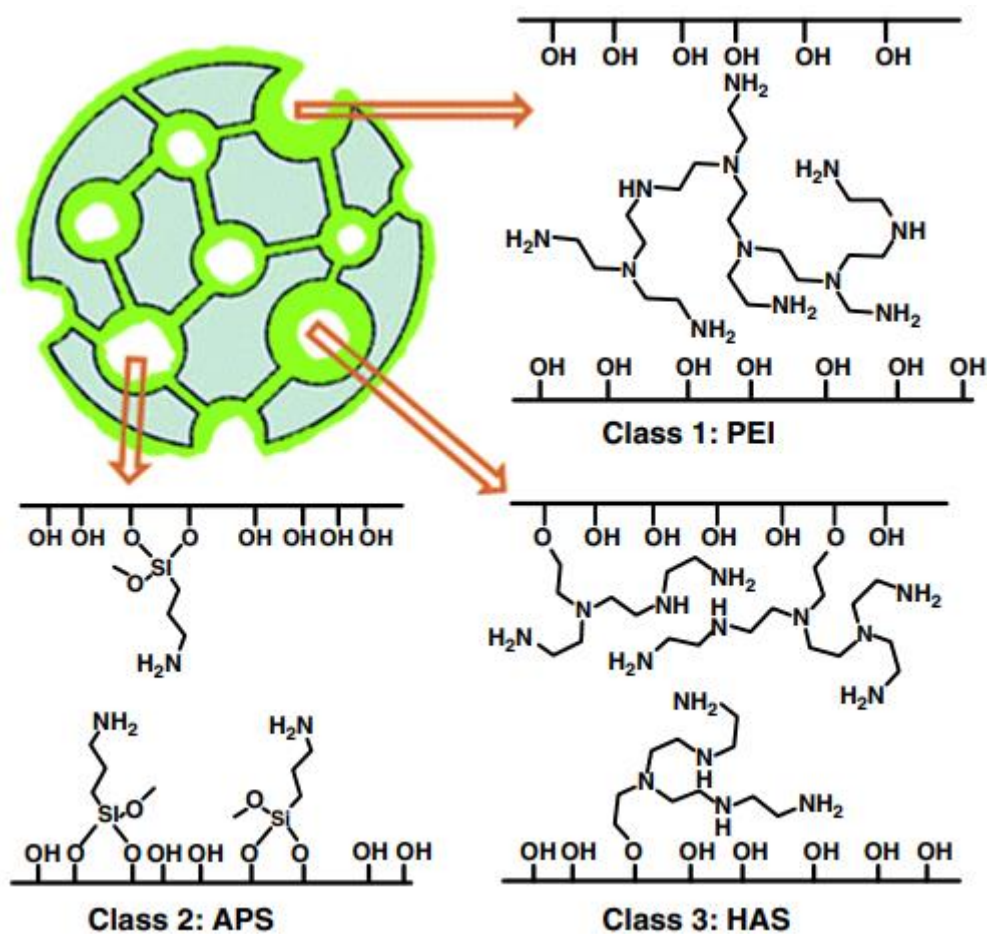
- Η παρουσία ακαθαρσιών (SO_x , NO_x , H_2O) επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της διεργασίας.
- Η μεγάλη ποικιλία των υλικών οδηγεί σε διαφορές στα χαρακτηριστικά των πόρων του υλικού (λόγω της διαφορετικής προέλευσης του πρωτογενούς υλικού).

³¹ Η θερμότητα κατά την προσρόφιση αποτελεί ένδειξη της ισχύος της αλληλεπίδρασης μεταξύ του προσροφητικού υλικού και της προσροφημένης ουσίας. Η θερμότητα μπορεί να προσδιοριστεί σε θερμιδομετρικές δοκιμές κατά τη διάρκεια της προσρόφησης σε διάφορες θερμοκρασίες.

3.4.5.2.3. Προσροφητικά υλικά με αμίνες

Τα προσροφητικά υλικά με αμίνες αποτελούνται από μια ακινητοποιημένη αμίνη σε στερεά υποστρώματα πυριτίου. Οι επιστήμονες προχώρησαν στην ακινητοποίηση των αμινών προκειμένου να αντιμετωπίσουν σημαντικά προβλήματα τα οποία προκύπτουν από την δέσμευση διοξειδίου μέσω απορρόφησης όπως:

- Υψηλό κόστος αναγέννησης (λόγω του μεγάλου όγκου υγρού που σχετίζεται με την απορρόφηση)
- Διάβρωση του εξοπλισμού
- Απώλειες αμινών λόγω εξάτμισης



Εικόνα 36: Σχηματική αναπαράσταση διαφόρων αμινών εμποτισμένων στους πόρους πυριτικού υποστρώματος (Darunte et al., 2016)

Ο εμποτισμός των υποστρωμάτων πυριτίου με αμίνη πραγματοποιείται το ίδιο εύκολα όπως η ανάμειξη των δυο υλικών. Σημαντικός παράγοντας αποτελεί ο χρόνος ανάμειξης ο οποίος απαιτείται με σκοπό την τελική διάλυση μέσα στους πόρους του πυριτίου δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο ενεργά κέντρα στα οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η προσρόφηση. Η πιο κοινώς

χρησιμοποιούμενη αμίνη για τον προαναφερθέντα εμποτισμό είναι η πολυαιθυλενιμίνη λόγω της υψηλής συγκέντρωσης αμινών, με περιεκτικότητα 33% άζωτο κατά βάρος.

Πριν την διεργασία της προσρόφησης το ρεύμα των καυσαερίων ψύχεται σε θερμοκρασία μεταξύ 50-75 °C και απομακρύνονται ακαθαρσίες όπως τα οξείδια του αζώτου (NO_x) και τα αντίστοιχα του οξείδια του θείου (SO_x) καθώς προκαλούν σημαντικά προβλήματα λόγω της φύσης της προσρόφησης η οποία γίνεται χημικώς. Επομένως κατά τη διάρκεια της χημικής προσρόφησης λαμβάνουν χώρα παρόμοιες χημικές αντιδράσεις με την διεργασία της απορρόφησης. Είναι γνωστό ότι τόσο τα οξείδια του θείου και του αζώτου αντιδρούν μη αντιστρεπτά με τις αμίνες σχηματίζοντας μη επιθυμητά παραπροϊόντα, μειώνοντας σημαντικά την προσροφητική ικανότητα. Σε αντίθεση με άλλα προσροφητικά υλικά, κατά την προσρόφηση με αμίνες δεν είναι απαραίτητη η απομάκρυνση της υγρασίας από το ρεύμα των καυσαερίων. Πιο συγκεκριμένα, η ύπαρξη του μορίου του νερού, αυξάνει την απόδοση της προσρόφησης παρέχοντας ένα μονοπάτι για τον σχηματισμό διττανθρακικών χημικών ενώσεων. Μελέτες οι οποίες εξέτασαν τη πυριτική δομή SBA-15 ³²εμποτισμένη με τις αμίνες TEPA ³³και DEA³⁴ έδειξαν περίπου 20% αύξηση στην απόδοση της προσρόφησης κάτω από συνθήκες ύπαρξης υγρασίας. Η ιδανική μοριακή αναλογία των του H_2O με το CO_2 πρέπει να είναι 1:1 για βέλτιστη απόδοση (Unveren et al., 2017). Σημειώνεται ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία η προσρόφηση με αμίνες εμφανίζει σημαντικά μειωμένη προσροφητική ικανότητα (Suncho Choi et al., 2009). Η προσρόφηση επηρεάζεται επίσης σημαντικά από το πυριτικό υπόστρωμα στο οποίο εμποτίζεται η αμίνη. Τα άμορφα πυριτικά υποστρώματα εμφανίζουν τυχαία διάταξη μεγέθους και σχήματος πόρων η οποία οδηγεί σε κακή κατανομή της αμίνης στους πόρους των πυριτικών δομών. Για τον λόγο αυτό μεσοπορώδη³⁵ πυριτικά υποστρώματα προτιμώνται λόγω της ομοιόμορφης κατανομής του μεγέθους των πόρων που παρουσιάζουν. Ενδιαφέρον εμφανίζει το γεγονός ότι η μερική πίεση του διοξειδίου παρουσιάζει ελάχιστη επίδραση στην ικανότητα προσρόφησης, σε αντίθεση με τους ξεόλιθους και τους ενεργούς άνθρακες. Συγκεκριμένα όταν η μερική πίεση του διοξειδίου μειώθηκε από 100 στο 5% παρουσιάστηκε ελάχιστη μείωση στην προσροφητική ικανότητα. Αυτό υποδηλώνει ότι η προσρόφηση με αμίνες λειτουργεί καλά για τη δέσμευση διοξειδίου από ρεύμα καυσαερίων χαμηλής πίεσης, όπως ακριβώς τα ρεύματα αερίων μετά την καύση. Οι προσροφητικές ικανότητες των αμινικών προσροφητών σε ήπιες συνθήκες (0.05 – 1 bar CO_2 και 25 -75 °C) κυμαίνονται από 0.089 έως 0.22 g CO_2 /g (Suncho Choi et al., 2009). Καθώς η προσρόφηση με την χρήση αμινών λαμβάνει χώρα μέσω χημικής ρόφησης, η μέθοδος εκρόφησης που απαιτείται να χρησιμοποιηθεί είναι μέσω της διεργασίας συστημάτων με εναλλαγή θερμοκρασίας (TSA) . Έρευνες έχουν δείξει

³² Τύπος άμορφου μεσοπορώδους υλικού (Santa Barbara Amorphous type 15)

³³ Οργανική ένωση που ανήκει στις αιθυλενοαμίνες με χημικό τύπο $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{N}_5$

³⁴ Οργανική ένωση που ανήκει με χημικό τύπο $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$. Εμφανίζεται και με την ονομασία MEA.

³⁵ Τα μεσοπορώδη υλικά αποτελούν υλικά με διάμετρο πόρων μεταξύ 2 – 50 nm σύμφωνα με την IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

η αμίνη TEPA εμποτισμένη στις πυριτικές δομές MCM-41 SBA-15 εμφανίζει απώλειες 4-9% στην προσροφητική της ικανότητα εξαιτίας απωλειών από την εξάτμιση της αμίνης (Unveren et al., 2017).

Πίνακας 10: Σύγκριση ιδιοτήτων διαφόρων μεσοπορώδων πυριτικών υποστρωμάτων και τα δομικά τους πλεονεκτήματα (Verma et al., 2020)

Properties	Different types mesoporous silica support materials				
	SBA-15	SBA-16	MCM-41	MCM-48	HMS
Full-name	Santa Barbara Amorphous Type 15	Santa Barbara Amorphous Type 16	Mobil Composition of Matter No. 41	Mobil Composition of Matter No. 48	Hexagonal Mesoporous Silica
Structure directing agent	Pluronic 123 (non-ionic)	Pluronic F127 (non-ionic)	CTAB (cationic)	CTAB (cationic)	Amines (non-ionic)
Synthesis medium	Acidic (pH~1)	Acidic (pH~1)	Basic (pH~ 11-13)	Basic (pH~ 11-13)	Basic (pH~9)
Structural details	Hexagonal pores, 2D array, $p6mm$ symmetry, channels interconnected by small micropores	3D cubic arrangement connected by spherical cavities, $Im\bar{3}m$ space symmetry	1D mesopores, $p6mm$ hexagonal, absence of interconnected pores	$la3d$, 3D cubic continuous pore arrangement	Sponge-like particles, worm-hole mesostructured framework
Pore diameter	Uniform and larger pore diameter (4-30 nm) facilitating easy diffusion	Similar pore diameter values but non-uniform mesopores	Smaller pore diameter 1.5-10 nm hindering the diffusion of substrates	Smaller pore diameter (2-3 nm) hindering diffusion of substrates	Smaller pore diameter than SBA-15 (2-10 nm)
Surface area	Higher surface area (~1000 m ² /g), high surface area to volume ratio	Comparable surface area values to SBA-15	Lower surface area (~800 m ² /g)	Higher surface area (~1100 m ² /g)	Surface area (800-1000m ² /g)
Stability	Thick walls (up to 9 nm) and hence more thermally stable	Thick walls comparable to SBA-15	Thin walls (0.5 nm) and hence poor hydrothermal stability	Thin walls and hence comparatively less thermally stable	Less ordered structure but comparable stability

Συνοψίζοντας, η χημική προσρόφηση μέσω αμινών επηρεάζεται σε μικρό βαθμό από την μερική πίεση του διοξειδίου στο ρεύμα των καυσαερίων. Για το λόγο αυτό, η διεργασία της προσρόφησης με τη χρήση αμινών είναι κατάλληλη για την διεργασία της δέσμευσης του διοξειδίου μετά την καύση. Ένα από τα σημαντικότερα θέματα τα οποία χρειάζεται να διευθετηθούν για την περαιτέρω ανάπτυξη της μεθόδου αφορά το γεγονός της χρήσης της μεθόδου εκρόφησης μέσω συστημάτων με εναλλαγή θερμοκρασίας (TSA), η οποία αποτελεί ενεργοβόρα αλλά και χρονοβόρα διαδικασία.

Παρακάτω παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των προσροφητικών υλικών με αμίνες (πυριτικό υπόστρωμα εμποτισμένο με αμίνες)

Πλεονεκτήματα

- Η προσροφητική ικανότητα επηρεάζεται ελάχιστα από την μείωση της μερικής πίεσης του CO₂ στο ρεύμα των καυσαερίων.

- Η ύπαρξη υγρασίας βελτιώνει την απόδοση της προσρόφησης.
- Ευνοϊκή κινητική κατά τη διεργασία της προσρόφησης

Μειονεκτήματα

- Οι αμίνες αλλοιώνονται σε θερμοκρασίες κοντά στους 100 °C.
- Οι ακαθαρσίες SO_x, NO_x αντιδρούν με τις αμίνες σχηματίζοντας παραπροϊόντα.
- Είναι απαραίτητη η μέθοδος εκρόφησης μέσω συστημάτων με εναλλαγή θερμοκρασίας (TSA). Η χρήση της μεθόδου αυτής αυξάνει το ενεργειακό κόστος αλλά και το χρόνο που απαιτείται για την επίτευξη της αναγέννησης. Επιπλέον, εμφανίζονται απώλειες 4-9% στην προσροφητική ικανότητα των αμινών μετά την εκρόφηση.

3.4.5.2.4. Μεταλλικά-Οργανικά Πλέγματα (MOFs)

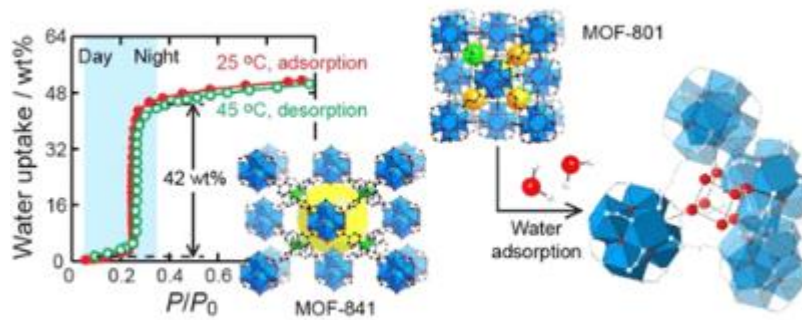
Τα μεταλλικά οργανικά πλέγματα αποτελούν μια αναδυόμενη κατηγορία μικροπορώδων ³⁶κρυσταλλικών δομών που αποτελούνται από κεντρικά μόρια κατιόντων τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με οργανικούς συνδέσμους ³⁷για να σχηματίσουν τρισδιάστατη δομή. Τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί σημαντικά η δημοτικότητα τους λόγω της δυνατότητας χρήσης τους σε πληθώρα εφαρμογών όπως σε διαχωρισμούς, κατάλυση, μη γραμμική οπτική ³⁸, αποθήκευση αερίων. Τα MOFs παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως προσροφητικά μέσα, λόγω της δυνατότητας ρύθμισης σημαντικών παραμέτρων όπως το μέγεθος των πόρων και της τοπογραφία τους.

Πριν τη δέσμευση χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό τα MOFs, το ρεύμα των καυσαερίων ψύχεται σε θερμοκρασία περίπου 25 °C και απομακρύνονται οι ακαθαρσίες SO_x, NO_x, H₂O. Όπως και στην περίπτωση των ζεόλιθων, ενεργού άνθρακα, έτσι και στην περίπτωση των MOFs τα μόρια των ακαθαρσιών ανταγωνίζονται τα αντίστοιχα μόρια του διοξειδίου κατά την προσρόφηση με αποτέλεσμα την κατάληψη των διαθέσιμων προς προσρόφηση θέσεων. Οι επιπτώσεις μη απομάκρυνσης το νερού, υπό τη μορφή υδρατμών, από το ρεύμα των καυσαερίων είναι εξίσου σημαντικές. Τα μόρια του νερού εκτοπίζουν τους δομικούς συνδέσμους των MOFs σχηματίζοντας δομικές ατέλειες στο κρυσταλλικό τους πλέγμα.

³⁶ Τα μικροπορώδη υλικά αποτελούν υλικά με διάμετρο συνδεδεμένων μεταξύ τους πόρων μικρότερη από 2 nm σύμφωνα με την IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

³⁷ Ligands

³⁸ Κλάδος της οπτικής που περιγράφει την συμπεριφορά του φωτός σε μη γραμμικά μέσα



Εικόνα 37: Προσρόφηση νερού στην δομή των μεταλλο-οργανικών δομών (Furukawa et al., 2014)

Έρευνες έχουν δείξει ότι η προσροφητική ικανότητα των MOFs φθίνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον η προσροφητική τους ικανότητα μειώνεται σημαντικά σε χαμηλές μερικές πιέσεις σε αντίθεση με τους ζεόλιθους αλλά και τους ενεργοποιημένους άνθρακες. Αυξάνοντας την μερική πίεση του διοξειδίου στο ρεύμα των καυσαερίων, η προσροφητική τους ικανότητα αυξάνεται σε αντίθεση με τους ζεόλιθους και τους ενεργοποιημένους άνθρακες. Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεση 35 bar CO_2 υπολόγισαν προσροφητική ικανότητα 1.47 g CO_2 /g MOF (Millward & Yaghi, 2005) σε αντίθεση με τον ενεργοποιημένο άνθρακα MAXSORB ο οποίος σε αντίστοιχες συνθήκες έχει προσροφητική ικανότητα ίση με 1.13 g CO_2 /g (Himeno et al., 2005) ενώ ο ζεόλιθος-13X εμφανίζει ακόμα εμφανίζει ακόμα μικρότερη προσροφητική ικανότητα για πίεση 32 bar CO_2 (Sarket et al., 2017). Οι παραπάνω έρευνες έδειξαν και τις τεράστιες δυνατότητες που παρουσιάζει η δέσμευση με τη χρήση MOF ως προσροφητικό μέσο, από ρεύματα καυσαερίων υψηλής πίεσης δηλαδή ρεύματα πριν από τη διεργασία της καύσης. Το στάδιο της εκρόφησης τους δεν έχει μελετηθεί επαρκώς για την διατύπωση συμπερασμάτων σχετικά με το ποια από τις δύο μεθόδους εκ των συστημάτων με εναλλαγή θερμοκρασίας (TSA) ή των αντίστοιχων συστημάτων με εναλλαγή πίεσης (PSA) είναι πιο αποτελεσματική για την αναγέννηση τους.

Συμπερασματικά, τα μεταλλικά – οργανικά πλέγματα εμφανίζουν μεγάλες δυνατότητες για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, όμως κάποιες σημαντικές προκλήσεις εμποδίζουν προς το παρόν την καθιέρωση και εκτεταμένη χρήση τους. Οι προκλήσεις αυτές ξεκινούν με το υψηλό κόστος του υλικού, την έλλειψη πειραματικών δεδομένων που εξετάζουν την επίδραση πολλαπλών κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης στην απόδοση του υλικού αλλά και η έλλειψη πειραματικών δεδομένων που να περιγράφουν την επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στην αναγέννηση των MOF.

Παρακάτω παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χρήσης MOFs ως προσροφητικό μέσο.

Πλεονεκτήματα

- Υψηλή θερμική σταθερότητα
- Εξαιρετικά υψηλό πορώδες
- Υψηλή ικανότητα προσρόφησης σε υψηλές πιέσεις
- Εύκολα ρυθμιζόμενα χαρακτηριστικά των πόρων
- Ρυθμιζόμενη χημική λειτουργικότητα

Μειονεκτήματα

- Χαμηλή επιλεκτικότητα CO_2 σε ρεύματα αερίων CO_2/N_2
- Η παρουσία ακαθαρσιών SO_x , NO_x επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της διεργασίας ενώ η ύπαρξη υδρατμών (H_2O) αλλοιώνει την δομή τους.
- Έλλειψη πειραματικών δεδομένων σχετικά με την επίδραση πολλαπλών κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης στην απόδοση του υλικού
- Έλλειψη πειραματικών δεδομένων που να περιγράφουν την επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στην αναγέννηση των MOF.

3.4.5.3. Το μέλλον της δέσμευσης μετά την διεργασία της καύσης

Πολλές μελέτες τα τελευταία χρόνια έχουν επιφέρει σημαντικές ανακαλύψεις όσον αφορά τους μηχανισμούς της διεργασίας, νέα προσροφητικά υλικά αλλά και μειωμένο συνολικό κόστος της δέσμευσης. Μελέτες όπως των (Minh T. et al., 2008) διατυπώνουν ότι σημαντικές παράμετροι όπως το κόστος των υφιστάμενων μεθόδων δέσμευσης μπορεί να περιοριστεί σε μεγάλο βαθμό σε περίπτωση χρήσης της μεθόδου της προσρόφησης.

3.5.6. Παρατηρήσεις

Συνοψίζοντας, ανάμεσα στις διαθέσιμες διεργασίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση, η δέσμευση μέσω απορρόφησης με τη χρήση αμινών είναι η πιο ώριμη τεχνολογία στην αγορά. Βέβαια, καμία από τις τεχνολογίες που αναφέρθηκαν παραπάνω δεν βρίσκεται ακόμα στο στάδιο της εφαρμογής σε βιομηχανική κλίμακα, σε εργοστάσια καύσης ορυκτών καυσίμων.

Είναι σημαντικό να επισημανθεί πως κάθε διεργασία δέσμευσης μετά την καύση παρουσιάζει τα ίδια σχεδιαστική πρόκληση, η οποία δεν είναι άλλη από τον αποτελεσματικό τρόπο διαχείρισης του τεράστιου όγκου των καυσαερίων που παράγονται από την καύση ορυκτών καυσίμων. Επιπλέον είναι σημαντικό κατά το σχεδιασμό να ληφθούν υπ' όψιν οι παρακάτω παράγοντες:

- Η συγκέντρωση των προσμίξεων στο ρεύμα των καυσαερίων (NO_x , SO_x , H_2O) που είναι σημαντικό να είναι η ελάχιστη δυνατή.
- Η ογκομετρική ροή των καυσαερίων η οποία θα καθορίσει τον απαιτούμενο εξοπλισμό.
- Η μερική πίεση του CO_2 στα καυσαέρια.
- Η θερμοκρασία του ρεύματος καυσαερίων (Τα καυσαέρια πρέπει να ψυχθούν).
- Η απαιτούμενη απόδοση κατά την διεργασία της δέσμευσης.
- Η προβλεπόμενη χρήση του δεσμευθέντος CO_2 . Σε περίπτωση της εκ των υστέρων χρήσης στην βιομηχανία τροφίμων ή ποτών, το διοξείδιο απαιτείται να είναι υψηλής καθαρότητας. Σε αντίθετη περίπτωση, γεωλογικής αποθήκευσης, ο βαθμός καθαρότητας του απαιτείται είναι μικρότερος.

Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της δέσμευσης του διοξειδίου μετά την καύση παρατίθενται παρακάτω:

Πλεονεκτήματα

- Αποτελεί την πιο ώριμη τεχνολογία δέσμευσης του CO_2 .
- Μπορεί να εφαρμοστεί σε υπάρχουσες μονάδες χωρίς ανάγκη παρέμβασης στον εξοπλισμό (Σημαντικά μικρότερο κόστος κεφαλαίου).
- Η συντήρηση του εξοπλισμού δεν οδηγεί σε διακοπή της λειτουργίας του εργοστασίου.
- Παρέχει τον υψηλότερο βαθμό μετατροπής της θερμικής ενέργειας σε ηλεκτρική σε σύγκριση με τις υπόλοιπες τεχνολογίες.

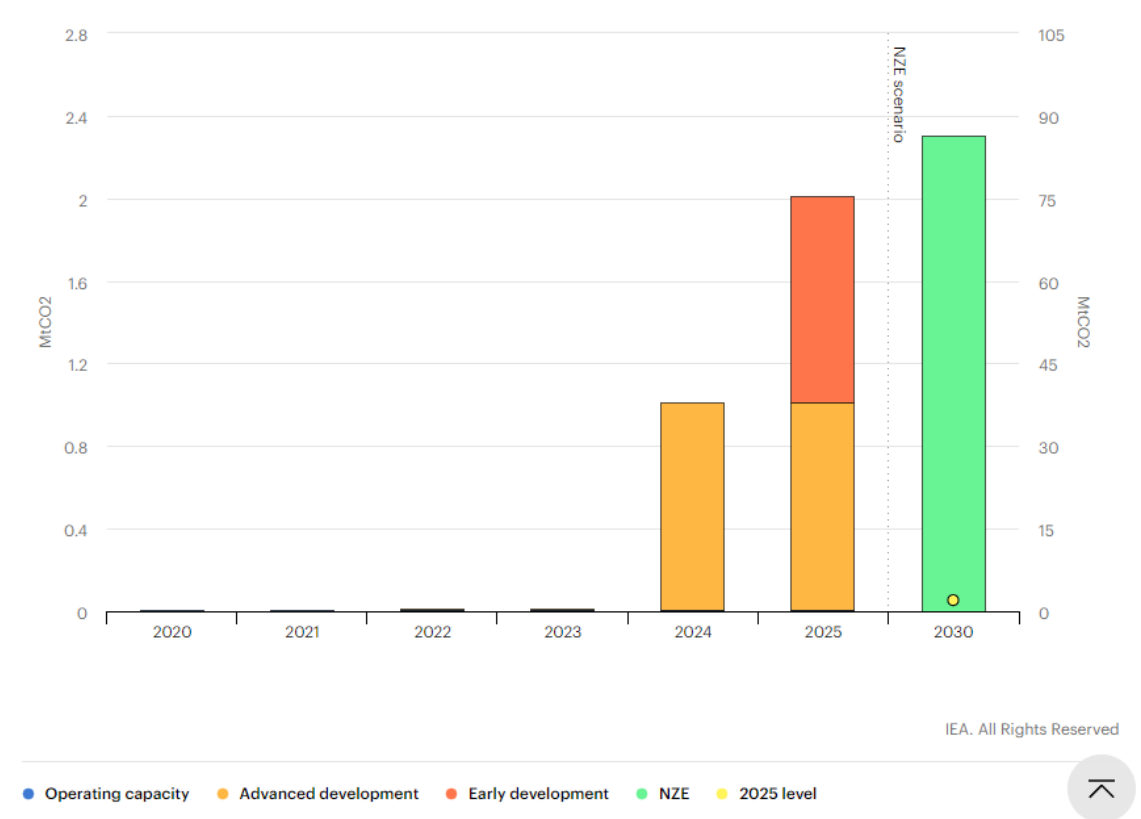
Λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει η τεχνολογία, οι (Wang et al., 2011) διατύπωσαν ότι η δέσμευση μετά από την καύση πιθανόν να είναι και η πρώτη από τις προαναφερθείσες τεχνολογίες η οποία θα αναπτυχθεί σε βάθος.

Μειονεκτήματα

- Ανάγκη ανάπτυξης νέων υλικών προσρόφησης
- Η μερική πίεση του CO_2 στο ρεύμα των καυσαερίων είναι χαμηλή με αποτέλεσμα να πρέπει να πραγματοποιηθούν περαιτέρω διεργασίες (όπως συμπίεση) αυξάνοντας σημαντικά το κόστος.
- Μείωση της απόδοσης της μονάδας κατά 20-30% καθώς μεγάλα ποσά ενέργειας καταναλώνονται για την κάλυψη των αναγκών της διεργασίας.
- Η παρουσία προσμίξεων περιορίζει σημαντικά τη διεργασία της δέσμευσης, καθιστώντας αναγκαία την προεπεξεργασία του καυσαερίου.

Νέες, καινοτόμες τεχνολογίες αναπτύσσονται συνεχώς, κάνοντας ένα επιπλέον βήμα από τις συμβατικές μεθόδους δέσμευσης του CO₂. Οι επιστήμονες σε άλλη μέθοδο κατασκευάζουν μηχανικά μόρια τα οποία μπορούν να αλλάξουν σχήμα δημιουργώντας νέες ενώσεις ικανές να ξεχωρίζουν και να δεσμεύουν απευθείας το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα. Τα κατασκευασμένα μόρια λειτουργούν ως φίλτρο προσελκύοντας το στοιχείο που σχεδιάστηκαν να αναζητήσουν.

Τέλος, τεχνολογικά προηγμένες μονάδες που δεσμεύουν απευθείας τον αέρα (DAC³⁹) έχουν αρχίσει να κατασκευάζονται. Παρ' όλα αυτά ακόμα αποτελούν μια εξαιρετικά δαπανηρή μέθοδο με το κόστος να ανέρχεται σε 500-800 δολάρια ανά τόνο που δεσμεύεται από τον αέρα. Αυτή τη στιγμή υπάρχουν 19 εργοστάσια απευθείας δέσμευσης αέρα παγκοσμίως, δεσμεύοντας πάνω από 9000 τόνους CO₂ το χρόνο. Η μεγαλύτερη από αυτές λειτουργεί στην Ισλανδία όπου αφού δεσμεύει το διοξείδιο από τον αέρα, το εναποθέτει απευθείας στο έδαφος εκμηδενίζοντας ενδεχόμενο κόστος μεταφοράς του.



Εικόνα 38: Η δέσμευση του διοξειδίου απευθείας από την ατμόσφαιρα μέχρι το έτος 2030. Τα 19 εργοστάσια που υπάρχουν στον κόσμο αυτή τη στιγμή, δεσμεύουν 0.01 Mt CO₂/έτος, το 2030 υπολογίζεται ότι θα δεσμεύουν 85 Mt CO₂/έτος ενώ μέχρι το 2050 η δεσμευόμενη ποσότητα θα είναι 980 Mt CO₂/έτος (IEA, 2021)

³⁹ DAC: Direct Air capture

Η εξέλιξη της επιστήμης δεν αφορά μόνο την εύρεση νέων μεθόδων δέσμευσης ή αποθήκευσης του CO_2 . Αφορά και την ικανότητα νέες αλλά και υπάρχουσες μέθοδοι να λειτουργήσουν σε μεταξύ τους αρμονικά και με υψηλή απόδοση.

Κεφάλαιο 4: Μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα

Εισαγωγή

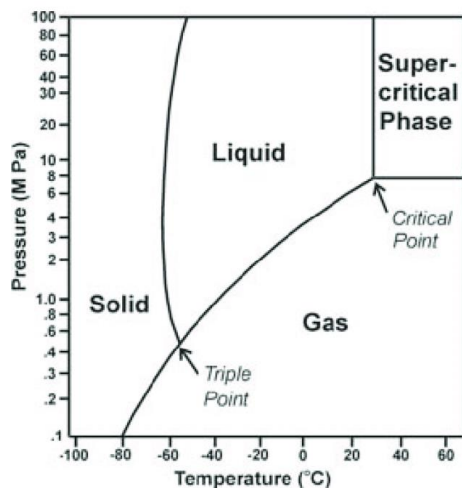
Το κεφάλαιο παρουσιάζει τη μεταφορά του διοξειδίου του άνθρακα με σκοπό την τελική αποθήκευση του. Η μεταφορά ακολουθεί την αρχική του δέσμευση και μπορεί να πραγματοποιηθεί όντας το διοξείδιο σε οποιαδήποτε από τις τρεις φάσεις της ύλης δηλαδή την στερεή, υγρή αλλά και την αέρια φάση. Η μεταφορά χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέσο μεταφοράς το οποίο χρησιμοποιείται. Οι μέθοδοι αυτές θα αναλυθούν στη συνέχεια.

1. Μεταφορά μέσω αγωγών
2. Μεταφορά μέσω πλοίων
3. Μεταφορά μέσω φορτηγών

4.1. Μεταφορά μέσω αγωγών

Η επικρατούσα μέθοδος και ενδεχομένως εκείνη που θα συνεχίσει να επικρατεί και στο μέλλον είναι η μεταφορά του διοξειδίου του άνθρακα μέσω αγωγών. Μέσω της μεθόδου αυτής τεράστιες ποσότητες διοξειδίου μεταφέρονται μέσω δικτύου αγωγών χιλιάδων χιλιομέτρων. Σημαντικός παράγοντας κατά την μεταφορά του διοξειδίου μέσω αγωγών αποτελούν οι φυσικοχημικές του ιδιότητες και παράγοντες όπως η διαφορά πίεσης. Το αέριο κατά τη μεταφορά του σε πιέσεις κοντά στην ατμοσφαιρική καταλαμβάνει μεγάλο όγκο με αποτέλεσμα να απαιτούνται πολύ μεγάλες εγκαταστάσεις για την μεταφορά πολύ μικρών ποσοτήτων. Μόνο σε περίπτωση μεταφοράς σε μικρές αποστάσεις, η μικρότερη πυκνότητα του αερίου δεν θα δημιουργούσε σημαντικά προβλήματα σε αγωγούς μικρών διαμέτρων.

Αντιθέτως, σε περίπτωση που συμπιεστεί, ο όγκος ο οποίος καταλαμβάνει μειώνεται σημαντικά με αποτέλεσμα η μεταφορά του να καθίσταται εφικτή και συμφέρουσα. Επιπλέον, η αύξηση της πίεσης του δρα και ως κινητήρια δύναμη, καθώς τα αέρια κινούνται από περιοχές υψηλής πίεσης προς τις αντίστοιχες χαμηλής πίεσης. Όσο μεγαλύτερη η διαφορά πίεσης μεταξύ δύο σημείων τόσο γρηγορότερα ρέει ένα ρευστό. Στην περίπτωση του διοξειδίου του άνθρακα, υψηλές απόλυτες πιέσεις οδηγούν στην κατάσταση του υπερκρίσιμου ρευστού (πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία 31,1 °C και την κρίσιμη πίεση 7.38 MPa), κατά την οποία το ρευστό διαθέτει τόσο ιδιότητες υγρού όσο και αερίου, με αποτέλεσμα να προκύπτει ρευστό με ιξώδες και συμπίεστικότητα αερίου αλλά πυκνότητα υγρού. Περαιτέρω μείωση του όγκου μπορεί να επιτευχθεί μέσω υγροποίησης, στερεοποίησης ή ενυδάτωσης.



Εικόνα 39: Διάγραμμα φάσης διοξειδίου του άνθρακα. Το κρίσιμο σημείο βρίσκεται στους 31.1 °C και 7,38 MPa (al., 1997)

Κατά τη μεταφορά του CO₂ μέσω αγωγών, το αέριο συμπιέζεται σε πιέσεις άνω των 8 MPa (ανάλογα με τις ακαθαρσίες που περιέχει αλλά και την καταστατική εξίσωση (EOS) που χρησιμοποιείται), με σκοπό την αποφυγή διαφασικής ροής αλλά και την αύξηση της πυκνότητας του, καθιστώντας ευκολότερη και οικονομικά συμφέρουσα την μεταφορά του. Σταθμοί συμπίεσης κατά μήκος των αγωγών βοηθούν στην διατήρηση της πίεσης σε υψηλά επίπεδα, ενώ σταθμοί μέτρησης της πίεσης ελέγχουν για τυχόν διαρροές. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι η υψηλότερη πίεση κατά τη μεταφορά του διοξειδίου σε σχέση με το φυσικό αέριο, απαιτεί αγωγούς με μεγαλύτερο πάχος.

Μεγάλα δίκτυα αγωγών, ικανά να μεταφέρουν διοξείδιο υπάρχουν σε όλα τα μήκη και πλάτη του κόσμου, τόσο υπεράκτια όσο και στον πυθμένα της θάλασσας. Μόνο στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, υπάρχουν περίπου 800.000 km τα οποία μεταφέρουν επικίνδυνα αέρια σε υγροποιημένη μορφή. Περίπου 6.500 χιλιόμετρα από αυτά χρησιμοποιούνται ενεργά για την ασφαλή μεταφορά διοξειδίου.

Το μέγεθος του δικτύου αγωγών που απαιτείται για να υποστηριχθεί η μεταφορά του διοξειδίου του άνθρακα στον κόσμο είναι τεράστιο. Μόνο στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, μέχρι το 2030 θα απαιτείται μήκος αγωγών μεταξύ 8.000 – 21.000 χιλιομέτρων, ενώ το 2050 η ανάγκη θα φτάσει σε 35.000 - 58.000 χιλιόμετρα. Στην Ευρώπη, το αντίστοιχο μήκος των αγωγών απαιτείται να φτάσει τα 22.000 χιλιόμετρα. Αναλογιζόμενοι τις τεράστιες υποδομές που έχουν στηθεί τα τελευταία χρόνια για την ταχεία και ασφαλή διανομή του διοξειδίου του άνθρακα, η επέκταση του δικτύου που απαιτείται να επιτευχθεί για την μεταφορά του διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί έναν εφικτό στόχο. Σημαντικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η δυνατότητα μεταφοράς μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου με χαμηλό κόστος ενώ σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί το τεράστιο κεφάλαιο που απαιτείται για την ανάπτυξη του δικτύου αγωγών.



Εικόνα 40: Εγκατάσταση χερσαίου δικτύου αγωγών για την μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα στην τελική τοποθεσία αποθήκευσης του (INSTITUTE, n.d.)

4.1.1. Σύνθεση Ρευστού

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες κατά την μεταφορά του διοξειδίου του άνθρακα, αποτελεί η σύνθεση του ρευστού και συγκεκριμένα η περιεκτικότητά του σε ακαθαρσίες. Δεδομένου ότι η τεχνολογία της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί νεοσύστατη τεχνολογία που αναπτύσσεται ταχέως τα τελευταία χρόνια, η σύνθεση του ρευστού, μπορεί να μην είναι καθορισμένη μέχρι και τα τελευταία στάδια σχεδιασμού. Παρά το παραπάνω γεγονός, τυπικές συνθέσεις για κάθε έναν από τον τύπο δέσμευσης είναι διαθέσιμες από την βιβλιογραφία, αν και εμφανίζονται διαφορές όσον αφορά την ποσότητα των προσμίξεων. Από άποψη ασφάλειας, το διοξείδιο του θείου (SO_2) αλλά και το υδρόθειο (H_2S) τα οποία παρουσιάζουν και την μεγαλύτερη τοξικότητα, χρίζουν και μεγαλύτερης προσοχής.

4.1.2. Υλικό αγωγού

Οι επιπτώσεις της μεταφοράς διοξειδίου μέσω χαλύβδινων αγωγών αποτελεί έναν σημαντικό τομέα έρευνας. Ένα από τα βασικά ζητήματα που εξετάζεται είναι η θραύση κατά τη λειτουργία τους. Αν και το φαινόμενο αυτό μπορεί να παρουσιαστεί και κατά την μεταφορά φυσικού αερίου, εμφανίζει ιδιαίτερη ανησυχία για τους αγωγούς διοξειδίου του άνθρακα λόγω των θερμοφυσικών ιδιοτήτων του. Για την αποφυγή του, θα πρέπει η ταχύτητα αποσυμπίεσης του ρευστού να είναι υψηλότερη από την ταχύτητα διάδοσης της θραύσης στο τοίχωμα του αγωγού. Έτσι, εάν η ταχύτητα αποσυμπίεσης ξεπεράσει την ταχύτητα διάδοσης της ρωγμής, η ρωγμή ανακόπτεται. Το πρόβλημα με το διοξείδιο είναι ότι η αλλαγή της ταχύτητας αποσυμπίεσης καθώς η πίεση μειώνεται στη γραμμή υγρού – ατμού. Αυτό έχει σημαντικό αντίκτυπο στη συμπεριφορά των ρωγμών, εγείροντας μεγαλύτερη ανησυχία σε σχέση με τους αγωγούς φυσικού αερίου. Έχει

αποδειχθεί ότι η παραδοσιακή μέθοδος των δύο καμπυλών, που χρησιμοποιείται κατά την κατασκευή αγωγών φυσικού αερίου, δεν βρίσκει απόλυτη εφαρμογή στους αγωγούς που προορίζονται για την μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα. Για τους παραπάνω λόγους, η βιομηχανία αναπτύσσεται συνεχώς στον τομέα αυτό, με την ανάπτυξη νέων μεθόδων, που χρησιμοποιούν αριθμητικές προσομοιώσεις για την καλύτερη πρόβλεψη της συμπεριφοράς, επομένως και της διασφάλισης της επάρκειας του τοιχώματος των αγωγών.

Όσον αφορά τα υλικά αλλά και την ποιότητα του χάλυβα, θα πρέπει να είναι συμβατά με όλες τις καταστάσεις της ύλης του διοξειδίου του άνθρακα, συμπεριλαμβανομένων των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών σε περίπτωση ταχείας αποσυμπίεσης. Το πυκνό διοξείδιο συμπεριφέρεται ως διαλύτης με ορισμένα υλικά (όπως τα πολυμερή). Αυτό αποτελεί μεγαλύτερη ανησυχία για τα υλικά των σωληνώσεων, όπως οι βαλβίδες, φλάντζες αλλά και άλλα εξαρτήματα.

4.1.3. Εσωτερική Διάβρωση αγωγού

Η εσωτερική διάβρωση αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στην περίπτωση παρουσίας υγρασίας στο διοξείδιο του άνθρακα. Το νερό αντιδράει με το διοξείδιο σχηματίζοντας ανθρακικό οξύ. Μέχρι σήμερα η αφυδάτωση του μείγματος διοξειδίου μπορεί να ελέγξει αποτελεσματικά το παραπάνω φαινόμενο. Σημαντικό κομμάτι του σχεδιασμού, αποτελεί η επιλογή των κατάλληλων εγκαταστάσεων αφυδάτωσης αλλά και η επιλογή του κατάλληλου υλικού που θα μετριάσει την διάβρωση του αγωγού και θα μειώσει την πιθανότητα αστοχίας του.

4.2. Δια θαλάσσης μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα

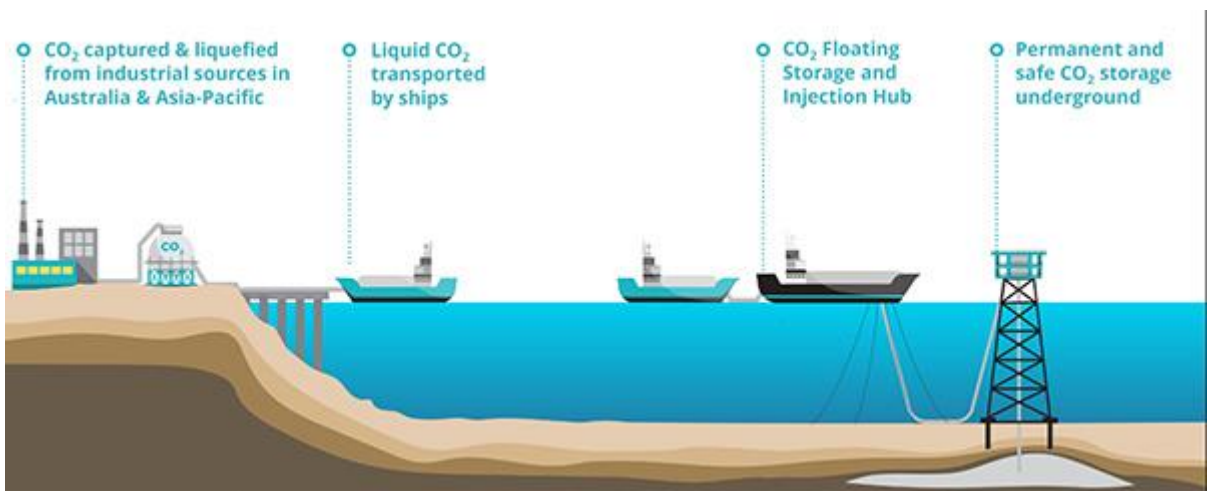
Η μεταφορά διοξειδίου μέσω πλοίων αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο μεταφοράς για συγκεκριμένες περιοχές στον κόσμο, στις οποίες μπορεί να είναι πιο οικονομικά συμφέρουσα, κυρίως σε περιπτώσεις μεταφοράς του διοξειδίου σε μεγάλες αποστάσεις όταν η μεταφορά μέσω δικτύου αγωγών δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί. Η μέθοδος έχει ξεκινήσει να αναπτύσσεται σε μικρή κλίμακα κυρίως στην Ευρώπη. Με την περαιτέρω ανάπτυξη της, η δυναμικότητα μπορεί να φτάσει τα 10.000 – 40.000 κυβικά ανά έτος. Η προοπτική μεταφοράς του διοξειδίου δια θαλάσσης είναι σημαντική, καθώς παρουσιάζει κοινά στοιχεία με την μεταφορά του υγροποιημένου φυσικού αερίου (LPG), του οποίου η ανάπτυξη τα τελευταία 70 χρόνια ήταν ραγδαία. Η μεταφορά του διοξειδίου λαμβάνει χώρα σε πίεση 0,7 MPa.

Μεγάλα ναυπηγεία έχουν ήδη ξεκινήσει το σχεδιασμό πλοίων ικανών να μεταφέρουν διοξείδιο του άνθρακα σε υγροποιημένη μορφή με συνολική μεταφορική ικανότητα, 50.000 m³.



Εικόνα 41: Η Mitsui OSK Lines σε συνεργασία με τα ναυπηγεία Mitsubishi στην Ιαπωνία σχεδίασαν ένα πλοίο αποκλειστικά για την μεταφορά υγροποιημένου διοξειδίου του άνθρακα. (MOL, 2021)

Η μεταφορά του διοξειδίου του άνθρακα δια της θαλάσσιας οδού, παρουσιάζει κοινούς κινδύνους όπως και στις περιπτώσεις υδρογονανθράκων. Διεθνή πρότυπα τα οποία αναπτύσσονται τα τελευταία χρόνια αποσκοπούν στην αύξηση της ασφάλειας και βελτιστοποίησης των διεργασιών μεταφοράς. Σημαντικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το κόστος μεταφοράς αλλά και το γεγονός ότι αποτελεί μέθοδο που βασίζεται σε τεχνολογία η οποία έχει πλέον ωριμάσει τα τελευταία χρόνια. Το σημαντικότερο μειονέκτημα αποτελούν οι απαιτήσεις διατήρησης σταθερής θερμοκρασίας, πίεσης κατά τη μεταφορά.



Εικόνα 42: Το δεσμευμένο, υγροποιημένο διοξείδιο του άνθρακα οδηγείται μέσω πλοίων στο τελικό σημείο (γεωλογικής) αποθήκευσης (MOL, 2021)

4.3. Μεταφορά μέσω φορτηγών

Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για την μεταφορά μικρών ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα σε θερμοκρασία $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ και πίεση 2 MPa. Σήμερα χρησιμοποιείται σε λίγα πεδία, μεταφέροντας το διοξείδιο από την περιοχή δέσμευσης του, μέχρι και το τελικό σημείο αποθήκευσης. Αναλογιζόμενοι τις τεράστιες ποσότητες που απαιτείται να μεταφέρονται καθημερινά, η συμβολή του συγκεκριμένου μέσου δύσκολα θα αποτελέσει βαρόμετρο και στο μέλλον. Σημαντικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η μικρή απαίτηση σε κεφάλαιο αλλά και η μη ύπαρξη περιορισμών από την περιοχή λήψης του αερίου από την πηγή δέσμευσης, έως την μεταφορά του στην περιοχή αποθήκευσης. Βασικότερο μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η χαμηλή δυναμική μεταφοράς, το υψηλό κόστος μεταφοράς, η έκθεση σε καιρικές συνθήκες αλλά και την κίνηση στους δρόμους και ο υψηλότερος κίνδυνος ατυχήματος.



Εικόνα 43: Φορτηγό μεταφοράς διοξειδίου του άνθρακα φορτώνει από την περιοχή ρύπανσης με σκοπό την τελική μεταφορά του σημείο αποθήκευσης του. (ACP, n.d.) ((IPCC), 2005)

4.4. Κόστος μεταφοράς διοξειδίου του άνθρακα

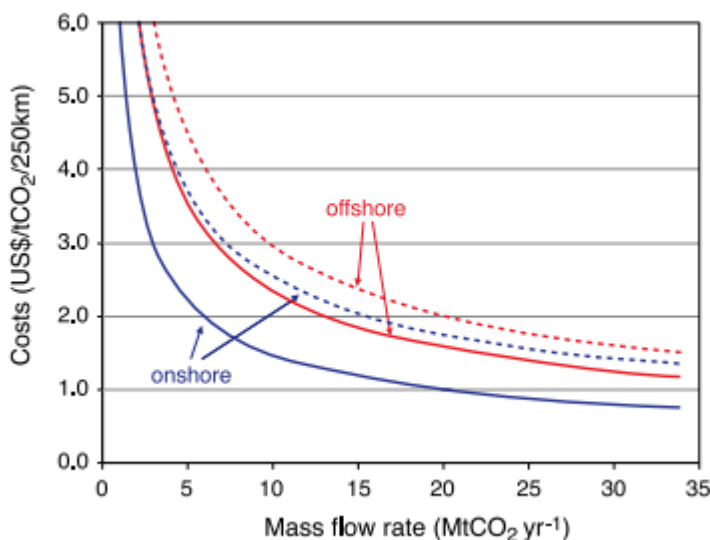
Το κόστος μεταφοράς αλλά και οι παράγοντες που το επηρεάζουν, αποτελούν πολύ σημαντικό παράγοντα κατά την επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου μεταφοράς.

4.4.1. Κόστος μεταφοράς μέσω αγωγών

Το κόστος για την μεταφορά του διοξειδίου χρησιμοποιώντας δίκτυο αγωγών μπορεί να χωριστεί σε τρία βασικά στοιχεία:

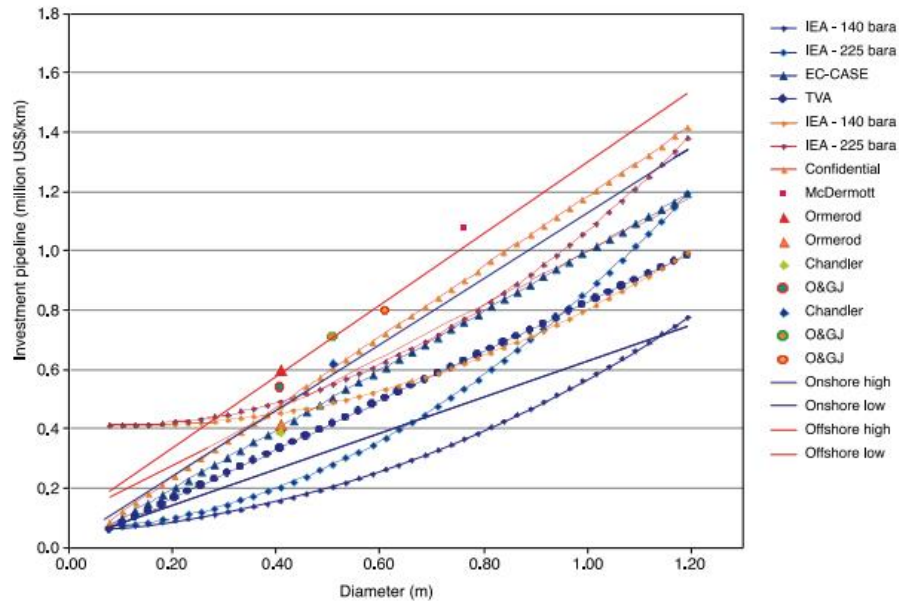
- *Κόστος κατασκευής:* Περιλαμβάνει το κόστος των υλικών αλλά και του εξοπλισμού (αγωγός, πάχος αγωγού και επίστρωση, σταθμοί συμπίεσης και ελέγχου για διαρροές, κ.α.) όπως και το κόστος εγκατάστασης.
- *Λειτουργικό κόστος και κόστος συντήρησης:* Περιλαμβάνει το κόστος λειτουργίας αλλά και συντήρησης των αγωγών και του εξοπλισμού. Επιπλέον καλύπτει και το ενεργειακό κόστος των εγκαταστάσεων.
- *Λοιπές δαπάνες:* Περιλαμβάνει δαπάνες που αφορούν τον σχεδιασμό, τη διαχείριση, το κόστος ασφάλισης, των δικαιωμάτων διέλευσης από περιοχές αλλά και τυχόν αποζημιώσεις που μπορεί να προκύψουν.

Το υλικό των αγωγών εξαρτάται από τη διάμετρο, την ποσότητα του διοξειδίου που πρόκειται να μεταφερθεί μέσω αυτού αλλά και την ποιότητα του (περιεκτικότητα σε ακαθαρσίες). Σημαντική αύξηση στο κόστος κατά το σχεδιασμό των εγκαταστάσεων αποτελεί η προσθήκη σταθμών συμπίεσης κατά μήκος των αγωγών με σκοπό την διατήρηση της πίεσης σε υψηλά επίπεδα είτε λόγω απωλειών, είτε κατά τη μεταφορά σε εδάφη που παρουσιάζουν μεγάλη κλίση. Οι σταθμοί συμπίεσης μπορούν να αποφεύγονται με την αύξηση της διαμέτρου του αγωγού και την μείωση της ταχύτητας ροής. Οι ταχύτητες μεταφοράς κυμαίνονται μεταξύ $1-5 \frac{m}{s}$. Επιπλέον, σημαντική αύξηση στο κόστος (αύξηση 50%-100%) εμφανίζεται όταν αγωγοί περνούν διαμέσου πυκνοκατοικημένων περιοχών ή από περιοχές όπως βουνά, ποτάμια, αυτοκινητόδρομους, προστατευόμενες περιοχές λόγω της προσβασιμότητας αλλά και των πρόσθετων μέτρων ασφαλείας που απαιτούνται.

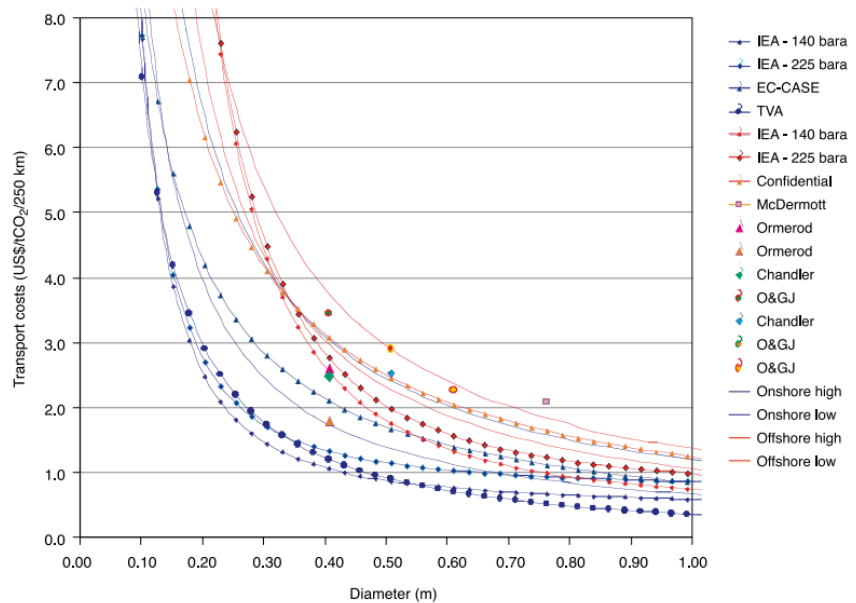


Διάγραμμα 5: Μεταφορικά κόστη για υπεράκτιους και χερσαίους αγωγούς κάθε 250 χιλιόμετρα (Change I. P., 2005).

Οι υπεράκτιοι αγωγοί λειτουργούν σε υψηλότερες πιέσεις και χαμηλότερες θερμοκρασίες απ' ότι οι χερσαίοι αγωγοί και είναι συχνά ακριβότεροι κατά 40 -70%. Επιπλέον είναι φθηνότερη η συλλογή διοξειδίου από διάφορες πηγές σε ένα ενιαίο αγωγό απ' ότι να μεταφέρονται ξεχωριστά μικρότερες ποσότητες.



Διάγραμμα 6: Εκτίμηση κόστους επένδυσης για αγωγούς σύμφωνα με διαφορετικές πηγές. Τα κόστη δεν περιλαμβάνουν σταθμούς συμπίεσης (Change I. P., 2005)



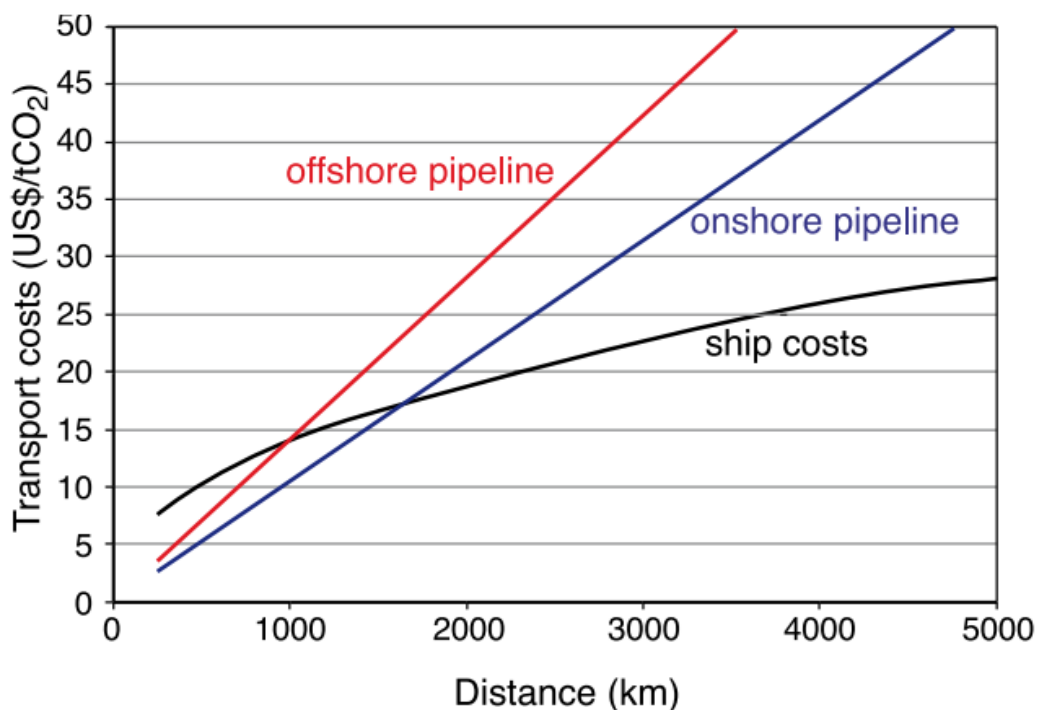
Διάγραμμα 7: Εκτίμηση κόστους μεταφοράς για αγωγούς σύμφωνα με διαφορετικές πηγές. Τα κόστη δεν περιλαμβάνουν σταθμούς συμπίεσης (Change I. P., 2005).

4.4.2. Κόστος μεταφοράς μέσω πλοίων

Το κόστος για την μεταφορά του διοξειδίου δια θαλάσσης περιλαμβάνει πολλούς παράγοντες. Εκτός από τις σημαντικές επενδύσεις σε στόλο πλοίων, επενδύσεις απαιτούνται τόσο για την φόρτωση - εκφόρτωση όσο και για εγκαταστάσεις προσωρινής αποθήκευσης και υγροποίησης. Επιπλέον, λειτουργικά κόστη και κόστη συντήρησης προστίθεται στα παραπάνω (όπως κόστος εργασίας, καύσιμα πλοίων, κόστος λιμανιών, κόστος ενέργειας).

Το τελικό κόστος της μεταφοράς δια θαλάσσης, δεν είναι γνωστό επί του παρόντος με λεπτομέρεια, καθώς σε κανένα πεδίο δεν έχει εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα (μεταφορά πολλών εκατομμυρίων τόνων ετησίως) η μεταφορά του διοξειδίου του άνθρακα μέσω πλοίων ενώ καμία εταιρεία παγκοσμίως μέχρι σήμερα, δεν διαθέτει τον απαραίτητο στόλο για να το πράξει άμεσα.

4.4.3. Σύγκριση κόστους κατά τη μεταφορά δια θαλάσσης και μέσω αγωγών



Διάγραμμα 8: Κόστος μεταφοράς διαμέσου αγωγών/ πλοίων σε συνάρτηση με την απόσταση σε χιλιόμετρα. Τα κόστη περιλαμβάνουν ενδιάμεσους σταθμούς αποθήκευσης, κόστη λιμανιών, κόστος καυσίμων αλλά και κόστος φόρτωσης εκφόρτωσης. Τέλος περιλαμβάνονται τα επιπλέον κόστη της υγροποίησης, σε σχέση με την συμπίεση του διοξειδίου (Change I. P., 2005).

Σε περίπτωση μεταφοράς 6 Mt ανά έτος, η απόσταση στη οποία το κόστος για την μεταφορά μέσω αγωγών και πλοίων είναι ίδιο, είναι περίπου 1000 km. Σε περίπτωση μεταφοράς μεγαλύτερου όγκου, η απόσταση που το κόστος θα είναι ίδιο θα αυξηθεί. Παρ' όλα αυτά το σημείο κατά το οποίο η μεταφορά μέσω πλοίων κρίνεται πιο οικονομικά συμφέρουσα σε σχέση με τους αγωγούς εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως ασφάλεια, διαφορετικά λειτουργικά κόστη σε

διαφορετικές τοποθεσίες, αλληλεπίδραση μεταξύ χερσαίων και θαλάσσιων διαδρομών μεταφοράς, κ.α.

4.5. Κίνδυνοι που απορρέουν από τη μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα

Όπως ακριβώς υφίστανται πρότυπα για το φυσικό αέριο το οποίο μεταφέρεται μέσω αγωγών, έτσι και για το διοξείδιο του άνθρακα πρέπει να προκύψουν ελάχιστα πρότυπα όσον αφορά την ποιότητα του αγωγού. Τα σημερινά πρότυπα, που έχουν αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό για να εξυπηρετούν αγωγούς σε εφαρμογές τριτογενούς παραγωγής πετρελαίου (EOR), διαφέρουν σημαντικά από τα αντίστοιχα που πρέπει να αναπτυχθούν για αγωγούς που θα εξυπηρετούν εφαρμογές δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα.

Ένας αγωγός σχεδιασμένος για εφαρμογές τριτογενούς παραγωγής, που περνάει από κατοικημένη περιοχή, απαιτείται να έχει χαμηλότερη επιτρεπτή περιεκτικότητα σε υδρόθειο ενώ η διαδρομή που ακολουθεί μελετάται προσεκτικά. Επιπλέον διαθέτει σημαντικά επίπεδα προστασίας από διαρροές αλλά και αύξησης της πίεσης. Ωστόσο, δεν προβλέπονται αντίστοιχα εμπόδια κατά το σχεδιασμό αγωγών για μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα κατά τη δέσμευση.

Το διοξείδιο, θα μπορούσε να διαρρεύσει στην ατμόσφαιρα κατά τη μεταφορά, αν και οι απώλειες κατά την μεταφορά με αγωγούς είναι πολύ μικρές. Στην περίπτωση υφιστάμενων αγωγών, οι οποίοι βρίσκονται σε περιοχές με χαμηλή πυκνότητα πληθυσμού, έχουν αναφερθεί λιγότερα από ένα περιστατικά ανά έτος, ενώ δεν υπήρξαν τραυματισμοί ή θάνατοι. Η πιθανότητα εμφάνισης βλάβης σε αγωγό περιορίζεται με την αύξηση της διαμέτρου ενός αγωγού, με αγωγούς άνω των 500 mm να παρουσιάζουν αισθητά μικρότερες πιθανότητες.



Εικόνα 44: Έκρηξη αγωγού μεταφοράς διοξειδίου στη Σατάρτια στις ΗΠΑ (watch, 2021)

Για τα πλοία οι συνολικές απώλειες σε διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα είναι μεταξύ 3-4% ανά 1000 km. Τα δεξαμενόπλοια είναι δυνητικά επικίνδυνα, αλλά ο κίνδυνος έχει οδηγήσει στην καθιέρωση προτύπων κατά τον σχεδιασμό, κατασκευή, λειτουργία τους, επομένως, σοβαρά περιστατικά είναι σπάνια.



Εικόνα 45: Ατύχημα κατά τη μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα μέσω φορτηγού. Δεν αναφέρθηκαν τραυματισμοί ή κάποιος θάνατος (Dar, 2016)

4.5.1. Συνέπειες αστοχίας

Σε περίπτωση αστοχίας αγωγού, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση διοξειδίου οι συνέπειες είναι δύσκολο να προβλεφθούν. Ο λόγος έχει να κάνει με το γεγονός ότι μεταφέρεται στην υπερκρίσιμη φάση του και οι αλλαγές φάσης από πιθανή αποσυμπίεση, δημιουργούν μεγάλη πολυπλοκότητα κατά την μοντελοποίηση πιθανών συνεπειών. Παρόλο που το διοξείδιο του άνθρακα δεν ταξινομείται ως τοξική ουσία, εξακολουθεί να αποτελεί σημαντική απειλή για τη ζωή. Μέχρι σήμερα, πολύ λίγα ατυχήματα έχουν δείξει την επικινδυνότητα του. Ένα από αυτά έλαβε χώρα στην λίμνη Nyos στο Καμερούν (1986), όπου απελευθερώθηκαν χιλιάδες τόνοι διοξειδίου, οι οποίοι κατέληξαν στα κοντινά χωριά, εκτοπίζοντας τον αέρα (είναι περίπου μιάμιση φορά πυκνότερο) και οδηγώντας σε ασφυξία μεγάλο αριθμό ανθρώπων. Όπως καταδεικνύεται και παρακάτω, η εισπνοή του διοξειδίου του άνθρακα, αποτελεί τον κύριο κίνδυνο και η σοβαρότητα της κατάστασης εξαρτάται από την συγκέντρωση αλλά και τον χρόνο έκθεσης.

Πίνακας 11: Επιπτώσης εισπνοής διοξειδίου του άνθρακα (Curson, 2021)

Περιεκτικότητα CO ₂ στον αέρα (% v/v)	Συνέπεια
1%	Ελαφριά αύξηση στον ρυθμό της αναπνοής
2%	Ο ρυθμός της αναπνοής αυξάνεται κατά 50% σε σχέση με τα φυσιολογικά επίπεδα. Εκτεταμένη έκθεση μπορεί να οδηγήσει σε πονοκεφάλους, κούραση.
3%	Ο ρυθμός της αναπνοής διπλασιάζεται σε σχέση με τα φυσιολογικά επίπεδα. Η αναπνοή πραγματοποιείται με δυσκολία ενώ εμφανίζεται ένα αίσθημα νάρκωσης. Η ακοή επιβαρύνεται, η πίεση και οι παλμοί της καρδιάς αυξάνονται ενώ πονοκέφαλοι κάνουν την εμφάνισή τους.
4-5%	Ο ρυθμός της αναπνοής αυξάνεται κατά 4-5 φορές σε σχέση με τον φυσιολογικό ρυθμό. Συμπτώματα δηλητηρίασης κάνουν την εμφάνισή τους μαζί με ένα αίσθημα ασφυξίας.
5-10%	Χαρακτηριστική δυσωδία του διοξειδίου. Η αναπνοή δυσκολεύει σημαντικά ενώ προκαλείται βλάβη στα οπτικά και ακουστικά όργανα. Οι πονοκέφαλοι επιδεινώνονται και η ικανότητα κρίσης μειώνεται με απώλειες της συνείδησης να κάνουν την εμφάνισή τους.
10-15%	Εντός μερικών λεπτών μετά την έκθεση κάνουν την εμφάνισή τους υπνηλία, μυϊκοί σπασμοί και μερική απώλεια συνείδησης.
17-30%	Εντός ενός λεπτού μετά την έκθεση, παρουσιάζεται ολική απώλεια συνείδησης, μυϊκοί σπασμοί, ενώ ακολουθεί κόμα και τελικά θάνατος.

Κεφάλαιο 5: Αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα

5.1. Εισαγωγή

Το κεφάλαιο αυτό περιγράφει την αποθήκευση CO₂, η οποία αποτελεί βασικό τμήμα της τεχνολογίας δέσμευσης και αποθήκευσης του διοξειδίου άνθρακα (CSS⁴⁰) και αποσκοπεί στην αντιμετώπιση της κλιματικής κρίσης. Ακολουθεί χρονικά τη μεταφορά του διοξειδίου από μια πηγή ρύπανσης με σκοπό την τελική αποθήκευση του. Χωρίζεται σε τρεις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με το μέσο αποθήκευσης το οποίο χρησιμοποιείται. Οι κατηγορίες αποθήκευσης, αλλά και οι μηχανισμοί τους αναλύονται στο παρακάτω κεφάλαιο. Οι κατηγορίες είναι:

1. Γεωλογική αποθήκευση
2. Βιολογική αποθήκευση
3. Αποθήκευσης στους ωκεανούς

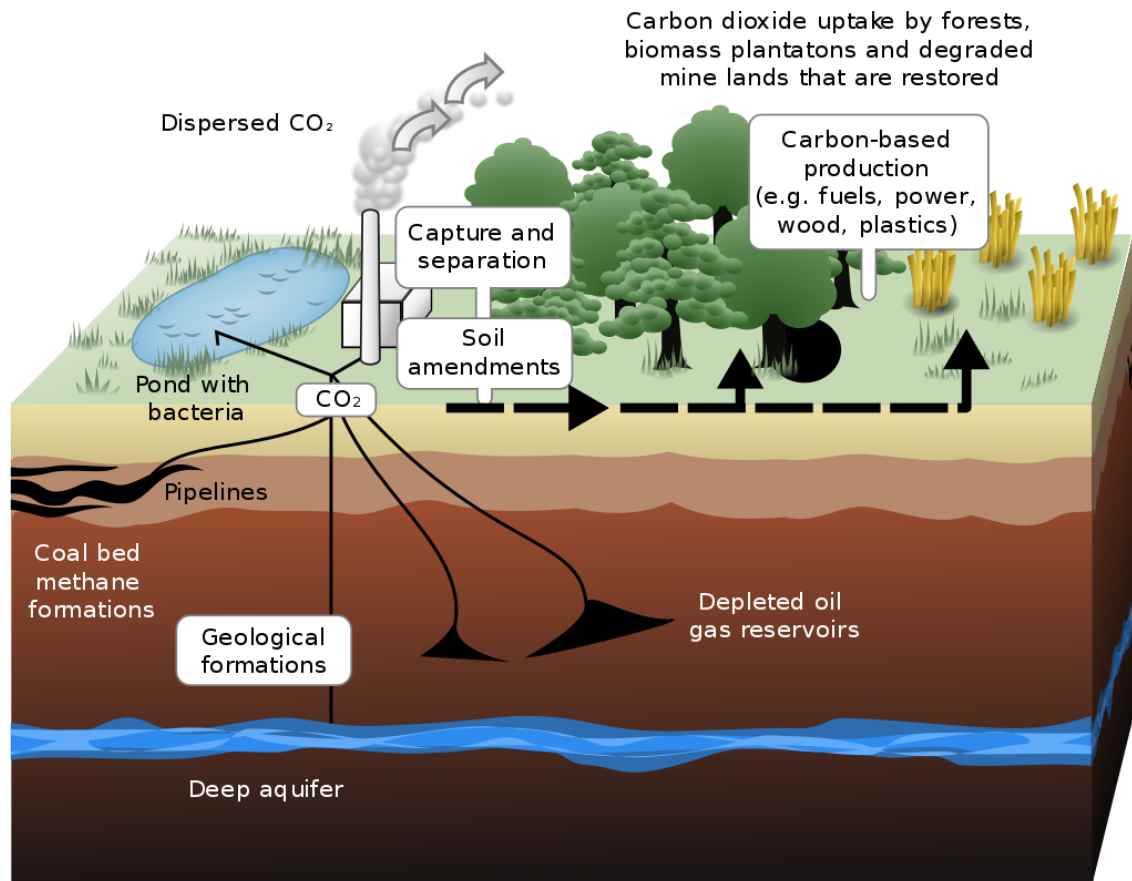
Η γεωλογική αποθήκευση μπορεί να λάβει χώρα υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις οι οποίες εξετάζονται στη συνέχεια. Επιλέγονται κυρίως εξαντλημένα πεδία φυσικού αερίου ή πετρελαίου, των οποίων είναι γνωστά σημαντικά χαρακτηριστικά του ταμιευτήρα (ενεργό πορώδες⁴¹, διαπερατότητα, αποθηκευτική ικανότητα ταμιευτήρα, βάθος ταμιευτήρα, κλπ). Επιπλέον, υδροφορείς που έχουν κριθεί ακατάλληλοι προς εκμετάλλευση αποτελούν ιδανική λύση για την αποθήκευση του διοξειδίου.

Η βιοαποθήκευση η οποία παρουσιάζεται και στη συνέχεια, βασίζεται στην αποθήκευση διοξειδίου στα εδάφη, βλάστηση, στα προϊόντα ξύλου αλλά και σε υγροτόπους. Είναι μια διεργασία βασισμένη σε βιολογικές διαδικασίες, όπως η φωτοσύνθεση. Αποτελεί μια πολύ ελπιδοφόρα μέθοδο αποθήκευσης για την αντιμετώπιση της κλιματικής κρίσης λόγω της μεγάλης αποτελεσματικότητας σε συνδυασμό με το μικρό της κόστος. Με τη χρήση του κατάλληλου μέσου, όπως συγκεκριμένα φύκη ή βακτηρίων, μπορεί να οδηγήσει και στην παραγωγή χρήσιμων προϊόντων όπως τα βίο-καύσιμα.

Τέλος, αναλύεται η αποθήκευση στους ωκεανούς η οποία βασίζεται στην ικανότητα του διοξειδίου να διαλύεται στο νερό του ωκεανού. Το φαινόμενο αυτό, όμως έχει επιφέρει σημαντικές επιπτώσεις μέσω μείωσης του pH του νερών του ωκεανών (Ocean acidification). Νέες συμβατικές μέθοδοι κάνουν πλέον την εμφάνιση τους και δίνουν μια νέα ελπίδα στην επίλυση της κλιματικής κρίσης.

⁴⁰ CSS: Carbon Capture and Storage

⁴¹ Ενεργό πορώδες: Σε αντίθεση με το πορώδες ενός πετρώματος, το ενεργό πορώδες αναφέρεται στον συνολικό όγκο των πόρων του πετρώματος οι οποίοι επικοινωνούν μεταξύ τους.



Εικόνα 46: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνολογίας δέσμευσης και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα (CSS) (Hardin & Payne, 2009)

5.2. Μέθοδοι αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα

5.2.1. Γεωλογική αποθήκευση

Η γεωλογική αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) αποτελεί μέθοδο, τμήμα της τεχνολογίας CSS⁴². Αρχικά το διοξείδιο που δεσμεύεται από πηγές ρύπανσης (εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, χάλυβα, τσιμέντου, κλπ) στη συνέχεια μεταφέρεται μέσω αγωγών, πλοίων, τρένων ή φορτηγών στο σημείο που θα γίνει η τελική αποθήκευση του μέσα σε κάποιον γεωλογικό σχηματισμό, όπως εξαντλημένα πεδία πετρελαίου/φυσικού αερίου ή κάποιον υδροφορέα υφάλμυρου νερού σε μεγάλο βάθος. Η γεωλογική αποθήκευση βασίζεται στην φυσική ικανότητα του σχηματισμού, να παγιδεύει το CO_2 το οποίο εγχέεται στο σχηματισμό αυτό.

5.2.1.1. Χαρακτηριστικά γεωλογικού σχηματισμού κατάλληλου για την αποθήκευση CO_2

Η αποτελεσματική αποθήκευση του CO_2 σε κάποιον γεωλογικό σχηματισμό του εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την γνώση σημαντικών χαρακτηριστικών του. Στην περίπτωση αποθήκευσης σε εξαντλημένα πεδία πετρελαίου/αερίου τα χαρακτηριστικά αυτά είναι συνήθως γνωστά ήδη από το στάδιο της εκμετάλλευσης. Στην πραγματικότητα ένας «καλός» ταμειυτήρας πετρελαίου/αερίου αποτελεί και καλή αποθήκη για το CO_2 . Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του ταμειυτήρα είναι:

Το ενεργό πορώδες: Πρακτικά εκφράζει την διαθέσιμη χωρητικότητα του ταμειυτήρα για την αποθήκευση ρευστών. Το πορώδες λαμβάνει τιμές μέχρι 30% ανάλογα με το πέτρωμα ταμειυτήρα. Οι τιμές των ασβεστόλιθων και δολομιτών παρουσιάζουν συνήθως μικρότερες τιμές πορώδους. Αναφέρεται στον όγκο των πόρων του ταμειυτήρα που επικοινωνούν μεταξύ τους προς το συνολικό όγκο του.

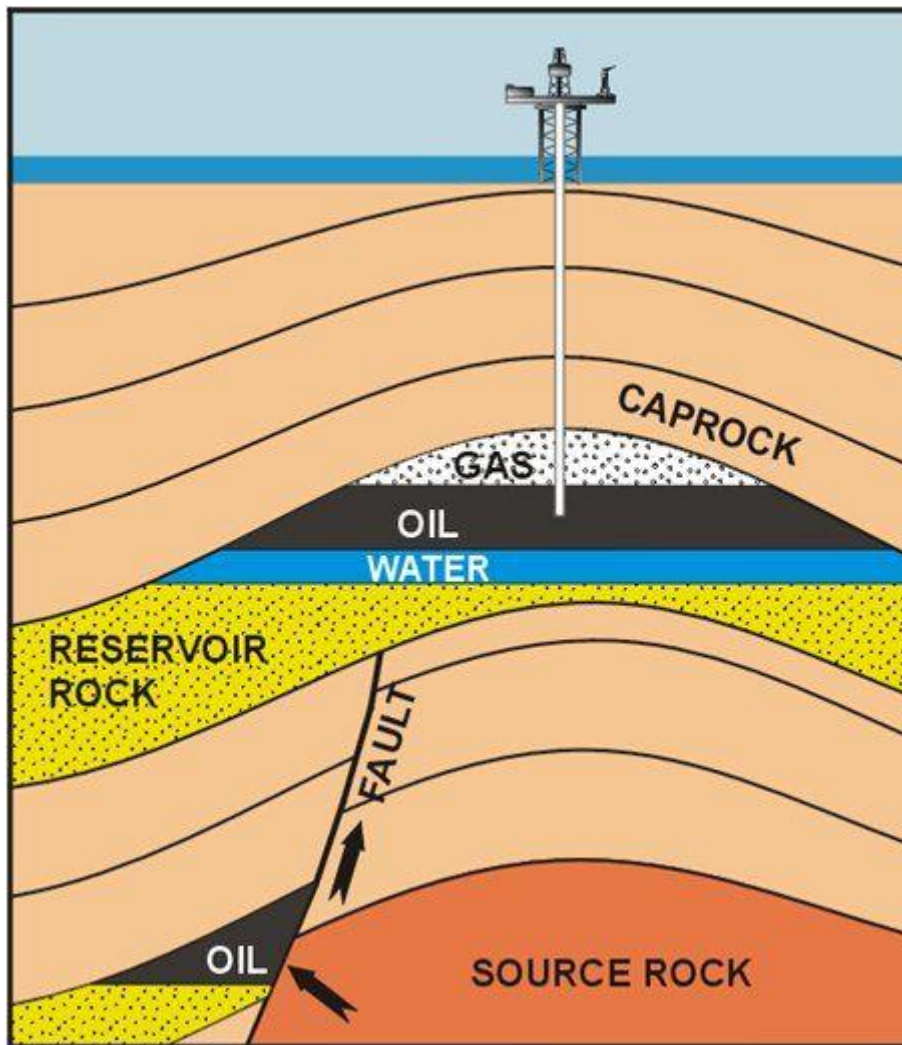
Απόλυτη διαπερατότητα: Η διαπερατότητα του πετρώματος αποτελεί μέγεθος που δείχνει την ευκολία την οποία ρευστά ρέουν διαμέσου του πετρώματος. Συμβολίζεται με το k και η συνηθέστερη μονάδα μέτρησης που χρησιμοποιείται είναι το Darcy. Στο εσωτερικό του ταμειυτήρα το εύρος των τιμών που μπορεί να λάβει η διαπερατότητα είναι μεγάλο και ποικίλλει ανάλογα με την κατεύθυνση. Ακόμα και σε περιπτώσεις μέτρησης της διαπερατότητας σε απόσταση μερικών εκατοστών μπορεί να παρουσιάζεται μεγάλη απόκλιση μεταξύ των ευρεθέντων τιμών.

Ενεργή Διαπερατότητα: Στην περίπτωση των ταμειυτήρων πετρελαίου, υπάρχει ροή παραπάνω από μίας φάσης ταυτόχρονα στο πέτρωμα. Ο όρος της ενεργού διαπερατότητας, χρησιμοποιείται για να εκφράσει την διαπερατότητα του πετρώματος σε μια συγκεκριμένη από τις φάσεις ρευστού

⁴² CSS: Carbon Capture and Storage CSS

οι οποίες υπάρχουν στο εσωτερικό του ταμιευτήρα για δεδομένο βαθμό κορεσμού. Συμβολίζεται με το k όπως και η διαπερατότητα με την διαφορά ότι προστίθεται σαν δείκτης, το αρχικό γράμμα της φάσης που αναφέρεται.

Ύπαρξη αδιαπέρατου πετρώματος (cap rock) : Ένα σχετικά αδιαπέρατο πέτρωμα το οποίο δεν επιτρέπει στα ρευστά από το εσωτερικό του ταμιευτήρα να απομακρυνθούν από αυτόν. Είναι συνήθως ψαμμιτικής, σχιστολιθικής σύστασης.



Εικόνα 47: Σχηματική αναπαράσταση της αλληλουχίας των πετρωμάτων κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. (Sheardown & Donev, 2019)

Βάθος μεγαλύτερο από 800 μέτρα : Όπου η πίεση αλλά και η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλές έτσι το CO_2 να παραμένει σε υπερκρίσιμες συνθήκες, στις οποίες το ρευστό φέρει χαρακτηριστικά, τόσο αερίου, όσο και υγρού.

Τεκτονική της περιοχής: Είναι σημαντικό οι χώροι αποθήκευσης να είναι όσο το δυνατόν τεκτονικά σταθεροί.

5.2.1.2. Αποθήκευση σε εξαντλημένα πεδία πετρελαίου/φυσικού αερίου

Η αποθήκευση μέσω εισπίεσης του διοξειδίου του άνθρακα σε εξαντλημένα πεδία πετρελαίου ή φυσικού αερίου αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιημένη μέθοδο. Καθώς είναι εξαιρετικά σημαντική η γνώση των προαναφερθέντων χαρακτηριστικών του σχηματισμού, στον οποίο πρόκειται να εκχυθεί το CO₂, προτιμώνται εξαντλημένα πεδία πετρελαίου ή φυσικού αερίου, στα οποία είναι γνωστά πολλά χαρακτηριστικά τους. Σημαντικό πλεονέκτημα μπορεί να αποτελέσει η πιθανή επαναχρησιμοποίηση των εγκαταστάσεων αλλά και του εξοπλισμού, που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της γεώτρησης.

5.2.1.3. Αποθήκευση σε βαθείς υδροφορείς με υφάλμυρο νερό

Υδροφορείς με μεγάλη αποθηκευτική ικανότητα, οι οποίοι περιέχουν νερό, ακατάλληλο για πόση, μπορούν να αποτελέσουν σημαντική αποθήκη για την εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα. Πολλές μεγάλης έκτασης μελέτες λαμβάνουν χώρα σε κάθε γωνία του πλανήτη οι οποίες αποσκοπούν να διασαφηνιστεί η δυνατότητα εισπίεσης διοξειδίου του άνθρακα σε βαθείς υδροφορείς υφάλμυρου νερού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, και ένα από τις πρώτες προσπάθειες αξιοποίησης των υδροφορέων, αποτελεί το πεδίο φυσικού αερίου στο Sleipner στη Βόρειας θάλασσας, βόρεια της Νορβηγίας. Το φυσικό αέριο το οποίο παράγεται από το πεδίο, περιέχει μέχρι και 9% CO₂. Η περιεκτικότητά αυτή δεν συμπίπτει με τις προδιαγραφές που απαιτούν συνεργαζόμενες εταιρίες με τη διαχειρίστριά εταιρία Statoil⁴³, με αποτέλεσμα να απαιτείται να μειωθεί σημαντικά μέχρι και κάτω από 2,5 %. Η διαδικασία που λαμβάνει χώρα για την μείωση της περιεκτικότητας του διοξειδίου, ξεκινάει με τη δέσμευση του από τους παραγόμενους υδρογονάνθρακες (με τη χρήση μεθόδου χημικής απορρόφησης μέσω αμινών) σε ειδικά σχεδιασμένη πλατφόρμα στη θάλασσα, ενώ στη συνέχεια οι «καθαροί» υδρογονάνθρακες μεταφέρονται μέσω αγωγών στην στεριά, ενώ το δεσμευμένο διοξείδιο εισπνέζεται σε υδροφορέα υφάλμυρου νερού ο οποίος βρίσκεται 1000 m κάτω από τον πυθμένα της θάλασσας.

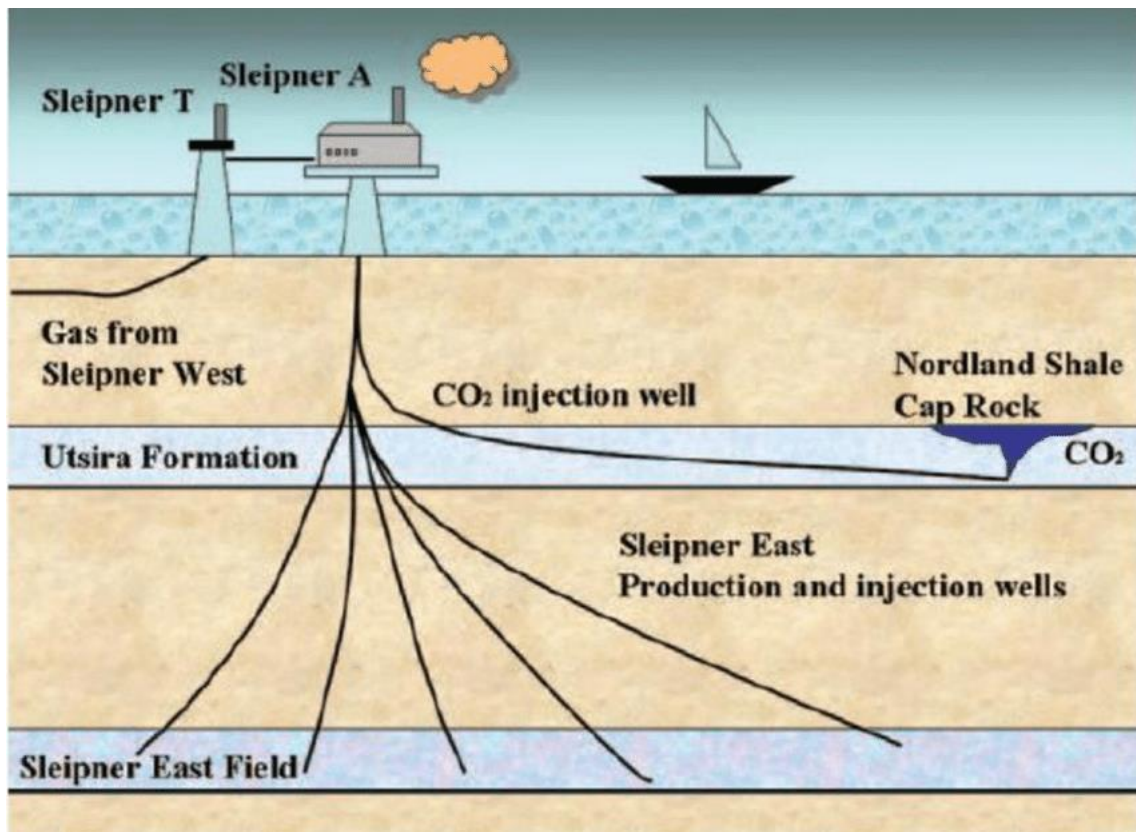
⁴³ Statoil: Αποτελεί Νορβηγική ενεργειακή εταιρία. Πλέον εμφανίζεται με την επωνυμία Equinor. Αποτελεί μια από τις πιο αποτελεσματικές εταιρίες στη διαχείριση των εκπομπών διοξειδίου κατά την παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου.



Εικόνα 48: Η πλατφόρμα στο Sleipner όπου γίνεται ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα από τους παραγόμενους υδρογονάνθρακες (Flowers, 2020)

Σε περίπτωση που το διοξείδιο του άνθρακα απελευθερωνόταν στην ατμόσφαιρα, υπολογίζεται ότι η εταιρία θα καλούνταν να πληρώσει 1.000.000 NOK⁴⁴ την ημέρα σε φόρους. Το ποσό αυτό αντιστοιχεί με τη σημερινή ισοτιμία σε 100.000 ευρώ ημερησίως. Μέχρι και τον Μάιο του 2008 η εταιρία είχε ήδη αποθηκεύσει, πάνω από 10 εκατομμύρια τόνους CO₂ ενώ μέχρι τον Ιούλιο του 2015 το ποσό αυτό άγγιζε τα τους 15,5 εκατομμύρια τόνους . Σημειώνεται ότι το κόστος της εισπίεσης είναι 17 δολάρια ανά τόνο CO₂. Μέχρι και σήμερα δεν έχει εμφανιστεί καμία ένδειξη διαρροής του διοξειδίου εκτός του υδροφορέα.

⁴⁴ NOK: Νορβηγικές κορώνες

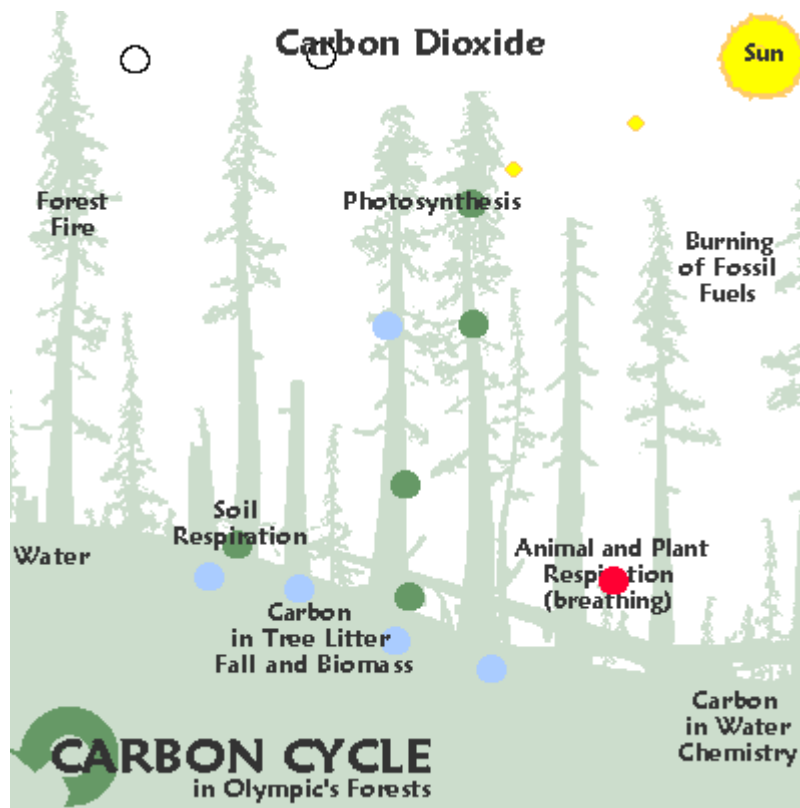


Εικόνα 49: Το πεδίο εκμετάλλευσης Sleipner που περιλαμβάνει και τον υδροφορέα που εισπνέζεται το διοξείδιο του άνθρακα (Teslim et al., 2020)

5.2.1.4. Μειονεκτήματα μεθόδων

Η μέθοδος αποθήκευσης σε ένα γεωλογικό σχηματισμό, εμφανίζει μεγάλο οικονομικό ρίσκο. Επιπλέον ο κίνδυνος διαρροής CO₂ είτε προς την επιφάνεια με απελευθέρωση του αερίου στην ατμόσφαιρα, είτε με πιθανή ρύπανση υδροφορέων πόσιμου νερού, αλλά και άλλων κοιτασμάτων που ενδέχεται να εκμεταλλευθούν στο μέλλον, θα είχε σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Καθώς ο μεγαλύτερος κίνδυνος αφορά πιθανές διαρροές, είναι απαραίτητο οι περιοχές που επιλέγονται να είναι όσο το δυνατόν τεκτονικά σταθερές, διότι ενδεχόμενη αστοχία του cap rock θα είχε σημαντικές επιπτώσεις όπως προαναφέρθηκε.

5.2.2. Βιολογική αποθήκευση



Εικόνα 50: Βιολογική αποθήκευση στα δάση (Interior, 2007)

Η βιολογική δέσμευση περιλαμβάνει την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα χρησιμοποιώντας βιο-αποθήκες όπως το έδαφος, η βλάστηση, παράγωγα ξύλο αλλά και υδροβιότοπους. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά στην αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής, ενώ αποτελεί έναν φυσικό τρόπο να περιοριστεί σημαντικά και οικονομικά η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μιας θεμελιώδους βιοχημικής διαδικασίας, της φωτοσύνθεσης, ενώ μπορεί να ενισχυθεί με την ανάπτυξη τεχνολογιών που αποσκοπούν στη βελτιστοποίηση της **δέσμευσης του άνθρακα στο έδαφος** αλλά και την **δέσμευση στα φυτά**. (Panchsheela et al., 2013)

5.2.2.1. Δέσμευση άνθρακα στο έδαφος

Μέσω της φωτοσύνθεσης, το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται από τα φυτά και στην συνέχεια μετατρέπεται σε οργανικό υλικό, ενώ μικρό ποσοστό μεταφέρεται μέσω του ριζικού συστήματος του φυτού στο έδαφος και αποθηκεύεται σε οργανικές αλλά και ανόργανες μορφές.

Η βιολογική αποθήκευση περιλαμβάνει την δέσμευση και αποθήκευση του CO₂ από την ατμόσφαιρα σε βιολογικές αποθήκες όπως το έδαφος, τη χλωρίδα, υδροβιότοπους. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής, όντας ένας φυ-

σικός, οικονομικός τρόπος για την μείωση της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα. Η αποτελεσματικότητα της δέσμευσης του CO₂ στο έδαφος εξαρτάται από παράγοντες όπως το κλίμα, θερμοκρασία, βροχοπτώσεις, περιεκτικότητα του εδάφους σε αλουμίνιο, υγρασία και ορυκτολογία του εδάφους. (Riebeek, 2011).

Με σκοπό την ενίσχυση της δέσμευσης του άνθρακα, απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί η σωστή διαχείριση των οικοσυστημάτων. Αυτή μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση προηγμένων πρακτικών διαχείρισης, όπως η **αποκατάσταση των εδαφών** η οποία αποσκοπεί στην αύξηση παραγωγής βιομάζας. Ορισμένοι τρόποι αύξησης του οργανικού άνθρακα στο έδαφος είναι: η καλλιέργεια χωρίς άροση, οι βίο-ενεργειακές καλλιέργειες, βίο-άνθρακας αλλά και η αποθήκευση ξύλου στο υπέδαφος.

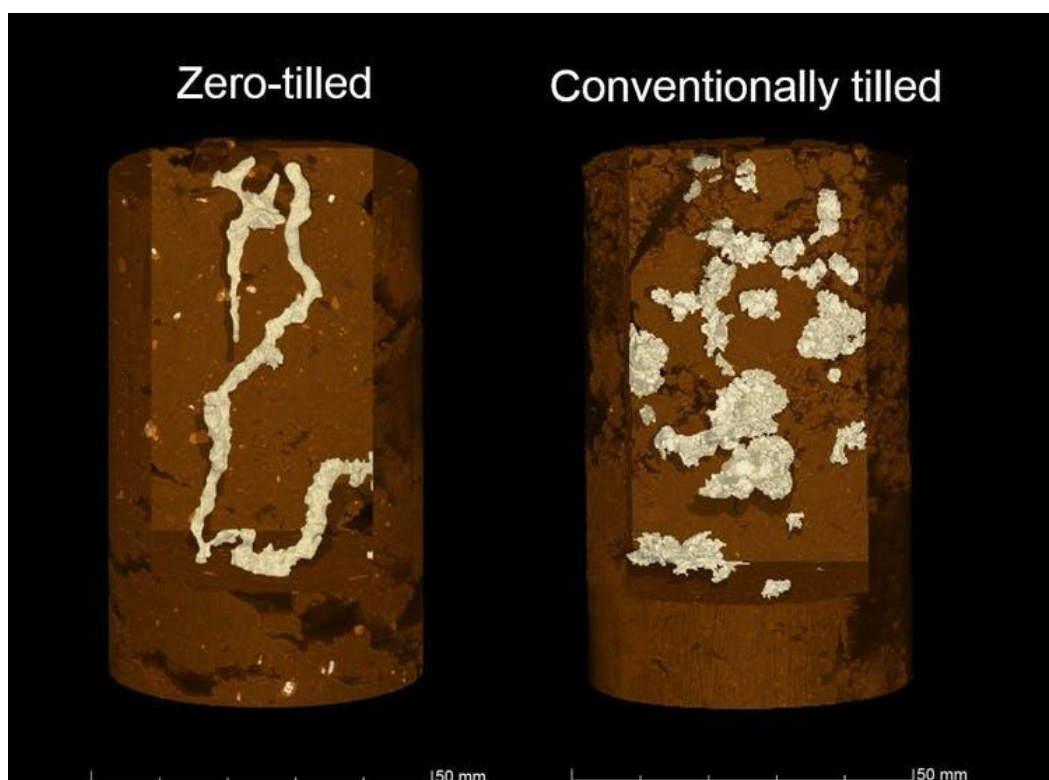


Εικόνα 51: Οι σκούρες περιοχές εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις άνθρακα. Οι συγκεντρώσεις αυτές οφείλονται στην αφθονία ριζών των δέντρων και φυτών σε καλλιεργούμενη περιοχή. (Onti & Schulte , 2012)

Καλλιέργεια χωρίς άροση

Το όργωμα του εδάφους αποτελεί μια από τις βασικότερες τεχνικές καλλιέργειας που χρησιμοποιούν οι αγρότες στην εποχή μας. Μέσω των διαταραχών που δημιουργούνται στο έδαφος, αυξάνεται και η αναπνοή του. Αποτέλεσμα των πρακτικών αυτών είναι η αύξηση της απόδοσης του εδάφους αλλά και η μείωση της περιεκτικότητας του σε άνθρακα. Βέβαια ο άνθρακας αυτός, απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα συμβάλλοντας στην αύξηση των συγκεντρώσεων του CO₂ στην ατμόσφαιρα.

Ο μηχανισμός της τεχνικής αυτής, βασίζεται στο γεγονός ότι η άροση του εδάφους δημιουργεί μεγάλους θύλακες αέρα οι οποίοι γεμίζουν με οξυγόνο, το οποίο στη συνέχεια με την βοήθεια μικροοργανισμών μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα, μέσω του άνθρακα που εμπεριέχεται στο έδαφος. Διατηρώντας το οξυγόνο της ατμόσφαιρας μακριά από το εσωτερικό του εδάφους και από τα μικρόβια που ζουν εκεί, η καλλιέργεια χωρίς άροση εξασφαλίζει την παγίωση του άνθρακα που συσσωρεύεται από τα φυτά που πεθαίνουν, στο υπέδαφος.



Εικόνα 52: Θύλακες αέρα που δημιουργούνται με την άροση του εδάφους (Cooper et al., 2021)

Για την αποφυγή απελευθέρωσης επιπλέον παγιδευμένου άνθρακα στο περιβάλλον απαιτούνται μέθοδοι οι οποίες δεν διαταράσσουν το έδαφος και επομένως διατηρούν τον άνθρακα παγιδευμένο στο εσωτερικό τους.

Αυτές οι μέθοδοι, μπορούν να ενισχύσουν την περιεκτικότητα του εδάφους σε άνθρακα, μειώνοντας τη διάβρωση του και αυξάνοντας την ικανότητα διατήρησης του νερού στο εσωτερικού του ενώ ταυτόχρονα μειώνουν το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της μεθόδου καλλιέργειας του εδάφους.

Επιπλέον απαιτείται πολύ μικρότερη προετοιμασία του εδάφους από τους αγρότες, ενώ σημαντικές είναι και οι μειώσεις στα καύσιμα που καταναλώνουν τα μηχανήματα, επομένως και των καυσαερίων που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα.

Βίο-Ενεργειακές Καλλιέργειες

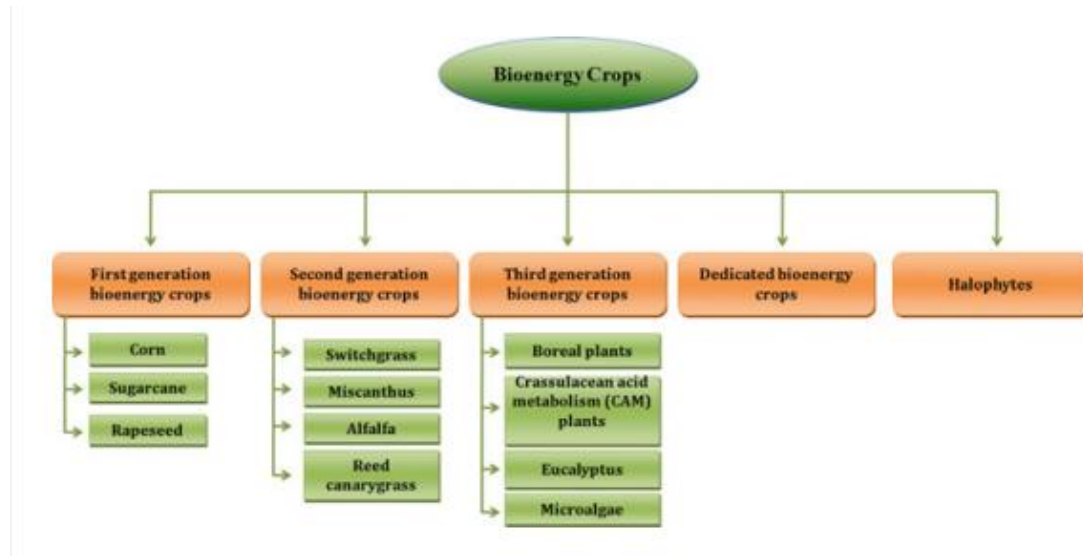
Αποτελούν καλλιέργειες φυτών οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η σχεδίαση τους αποσκοπεί στην αύξηση της παραγωγής βιομάζας που θα οδηγήσει στην αύξηση της παραγωγής βιοενέργειας. (Lemus & Lar, 2005).



Εικόνα 53: Οι βίο-καλλιέργειες καλαμποκιού συνεισφέρουν σημαντικά στην παραγωγή αιθανόλης (BL, 2021)

Με την μετατροπή της μονάδας καλλιέργειας σε βίο-ενεργειακή, μειώνονται οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από ορυκτά καύσιμα και βελτιώνεται η δέσμευση του άνθρακα από την οργανική ύλη του εδάφους. Οι καλλιέργειες αυτές έχουν τη δυνατότητα να δεσμεύουν έως και 317.5 Gt CO₂ ετησίως ενώ η δυναμικότητα και τα παράγωγα βιοκαύσιμα τους εξαρτώνται από το είδος των περιεχόμενων σε αυτές φυτών. (Afeefa et al., 2014). Αν και αποτελεί μια από τις πολλά υποσχόμενες μεθόδους μείωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα, σημαντικά προβλήματα όπως

η μεγάλες εκτάσεις Γης που απαιτούν σε συνάρτηση με το υψηλό κόστος παραγωγής δημιουργούν σημαντικά εμπόδια στην ανάπτυξη της.

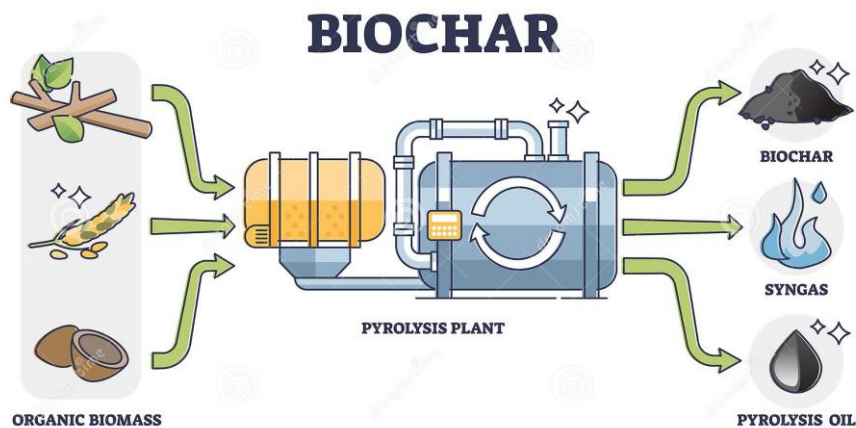


Εικόνα 54: Διαφορετικά είδη βίο-ενεργειακών καλλιεργειών

Βίο-άνθρακας

Αποτελεί οργανικό υλικό το οποίο προκύπτει από τη θέρμανση μεταξύ 250° – 500° σε κλιβάνους πυρόλυσεως. Είναι χημικά αδρανής και εμφανίζει μεγάλη αντίσταση στην μικροβιακή αποσύνθεση. Παρά τη μεγάλη εξωτερική ομοιότητα με το κάρβουνο, ο βίο-άνθρακας προκύπτει από πυρόλυση, δηλαδή ατελή καύση ξύλου και άλλων οργανικών υλικών σε συνθήκες σχεδόν απουσίας ή απουσίας οξυγόνου, ενώ αντίθετα το κάρβουνο από τη διεργασία της τέλει καύσης. Η παραγωγή του βίο-άνθρακα, σε συνδυασμό με την αποθήκευση του στα εδάφη αποτελεί στρατηγική απομάκρυνσης CO₂ από την ατμόσφαιρα, ενώ το περιβαλλοντικό αποτύπωμα που αφήνει είναι αρνητικό, δηλαδή όχι μόνο δεν αυξάνει το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας, αλλά το μειώνει. (Spears , 2018)

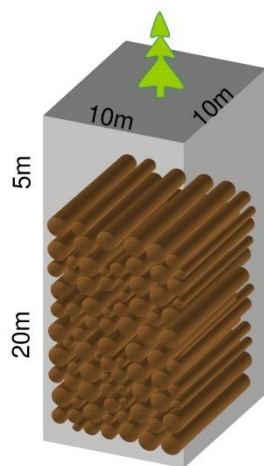
Συγκεκριμένα τα υπολείμματα οργανικού υλικού τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βίο-άνθρακα, θα απελευθέρωναν μεγαλύτερες ποσότητες CO₂ αν αφήνονταν να αποσυντεθούν φυσικά. Με την θέρμανση τους και τη μετατροπή σε πολύ πιο σταθερή δομή (βίο-άνθρακας) που δεν αντιδρά με το οξυγόνο, η τεχνολογία των βίο-ανθράκων αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο μείωσης του διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα.



Εικόνα 55: Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής βίο-άνθρακα μέσω πυρόλυσης (Ahmed et al., 2021)

Αποθήκευση ξύλου στο υπέδαφος

Αποτελεί μια διεργασία για τη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Βασίζεται στο γεγονός ότι συγκεκριμένα νεκρά ή ζωντανά δέντρα μετά τη συγκομιδή τους, ενταφιάζονται σε τάφρους αλλά και στο υπέδαφος. Οι εξαιρετικά αναερόβιες συνθήκες οι οποίες επικρατούν, εμποδίζουν την αποσύνθεση του ενταφιασμένου ξύλου με αποτέλεσμα να διακόπτεται η διαδρομή επιστροφής του CO₂ στην ατμόσφαιρα. Αν αναλογιστούμε τις ποσότητες CO₂ οι οποίες δεσμεύονται μέσω της φωτοσύνθεσης στα δάση του κόσμου, η συνεισφορά της μεθόδου σαν μια μακροχρόνια δεξαμενή άνθρακα θα μπορούσε να γίνει εξαιρετικά σημαντική.



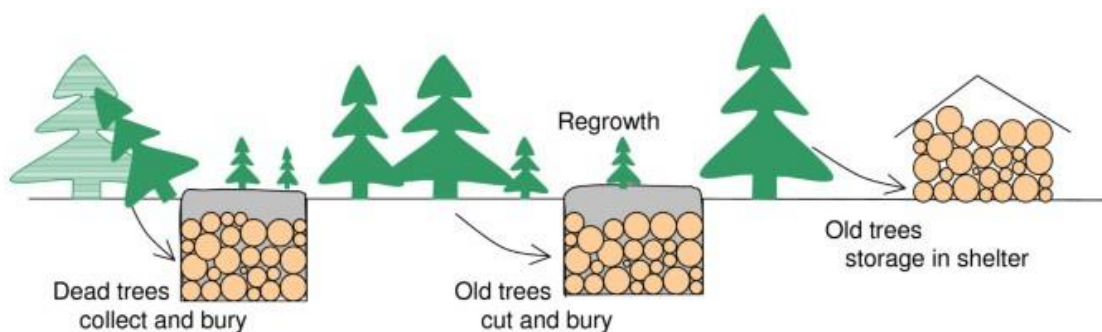
Εικόνα 56: Χαρακτηριστικό παράδειγμα τάφρου στην οποία θα μπορούσε να ενταφιαστεί ποσότητα 500 t άνθρακα, το οποίο βρίσκεται παγιδευμένο στο εσωτερικό ξύλου (Zeng, 2008)

Σύμφωνα με τις τελευταίες εκτιμήσεις των επιστημόνων, μακροπρόθεσμο δυναμικό δέσμευσης του άνθρακα, από την ταφή του ξύλου είναι 10 ± 5 Gt άνθρακα ανά έτος. Το μέγεθος αυτό διαφέρει ανά δάσος του κόσμου και είναι υψηλότερο στα τροπικά δάση (4.2 GtC ανά έτος) έναντι των αντίστοιχων εύκρατων (3.7 GtC ανά έτος) και βόρειων δασών (2.1) GtC ανά έτος). Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτή τη χρονική στιγμή μεγάλες ποσότητες, περίπου 65 Gt άνθρακα βρίσκονται στα δάση του κόσμου με τη μορφή χονδρόκοκκων υπολειμμάτων κατάλληλων για ταφή.

Ο ενταφιασμός του ξύλου παρουσιάζει οφέλη όπως ελαχιστοποίηση του CO₂ που εκλύεται από την αποψίλωση των δασών, την επιμήκυνση της διάρκειας ζωής των δεξαμενών του

άνθρακα αλλά και η σημαντική μείωση του κινδύνου πυρκαγιάς. Επιπλέον σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί το μικρό κόστος της διεργασίας, το οποίο υπολογίζεται στα 14\$ ανά τόνο CO₂, κόστος εξαιρετικά μικρότερο από την αντίστοιχη δέσμευση σε γεωλογικούς σχηματισμούς. Το χαμηλό κόστος οφείλεται στο γεγονός ότι το CO₂ απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα μέσω της φυσικής διεργασίας της φωτοσύνθεσης. Υπάρχουν όμως και πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όπως η δέσμευση θρεπτικών ουσιών, οι οποίες όμως δείχνει να είναι διαχειρίσιμη.

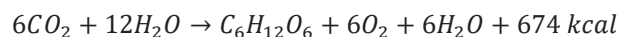
Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι αποτελεί μια τεχνική η οποία δεν απαιτεί σημαντικές τεχνολογικές καινοτομίες ενώ παραμένει ασφαλής και αναστρέψιμη, καθιστώντας την μια ελκυστική επιλογή για εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα με σκοπό την αποτελεσματική μείωση της συγκέντρωσης CO₂ στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα 57: Σχηματική αναπαράσταση της ταφής και αποθήκευσης του ξύλου. (Zeng, 2008)

5.2.2.2. Φυτοαποθήκευση

Η φωτοσύνθεση αποτελεί μια από τις σημαντικότερες βιοχημικές διεργασίες για τους φυτικούς οργανισμούς, κατά την οποία τα φυτά μετατρέπουν το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό, σε σάκχαρο πλούσια σε ενέργεια. Η χημική αντίδραση της φωτοσύνθεσης παρατίθεται παρακάτω:



Χωρίζεται στην φωτεινή φάση, δηλαδή τις αντιδράσεις που εξαρτώνται από το φως, αλλά και την σκοτεινή φάση, αντιδράσεις ανεξάρτητες από την ύπαρξη του φωτός.

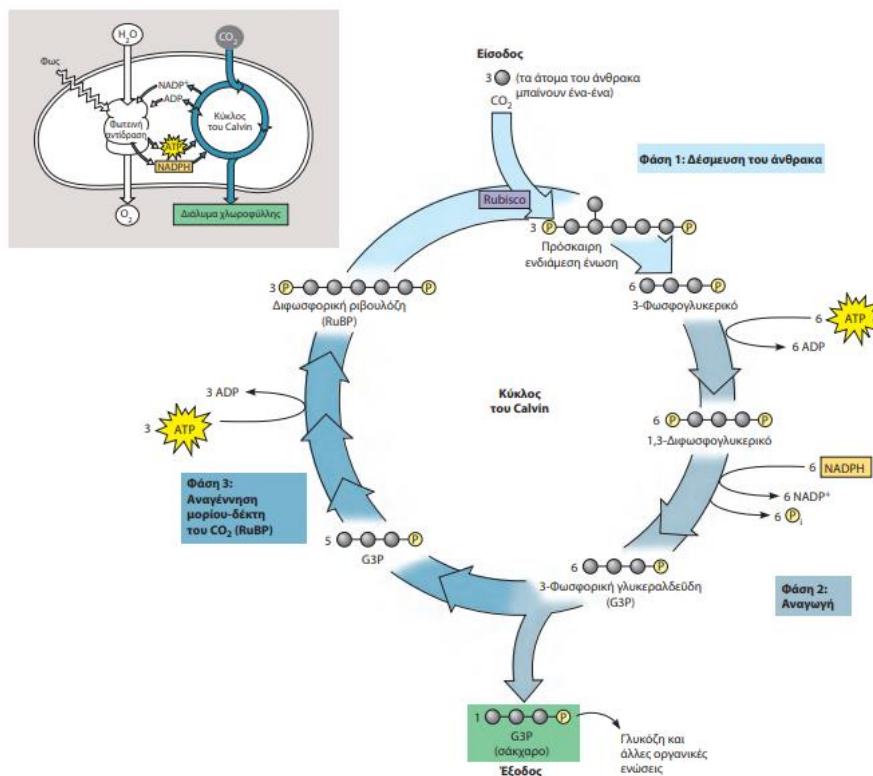
Στη διάρκεια της φωτεινής φάσης, στους χλωροπλάστες των φυτών, η φωτεινή ενέργεια χρησιμοποιείται για την σύνθεση μορίων ATP ενώ το οξυγόνο που παράγεται από τη φωτόλυση του νερού, ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Αντιθέτως το υδρογόνο που προκύπτει από τη φωτόλυση του νερού, δεσμεύεται από τα μόρια του συνένζυμου NADP και μετατρέπονται σε

NADPH. Το ATP αλλά και το NADPH τα οποία παράγονται στην φωτεινή φάση της φωτοσύνθεσης, χρησιμοποιούνται για τον τελικό σχηματισμό των προϊόντων της σκοτεινής φάσης, όπως παρουσιάζεται στην επόμενη παράγραφο.

Με την αύξηση της απόδοσης της διεργασίας αυτής, είτε με φυσικούς τρόπους είτε με επεμβατικές προσεγγίσεις μπορεί να μειωθεί σημαντικά η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα

Κύκλος του Calvin

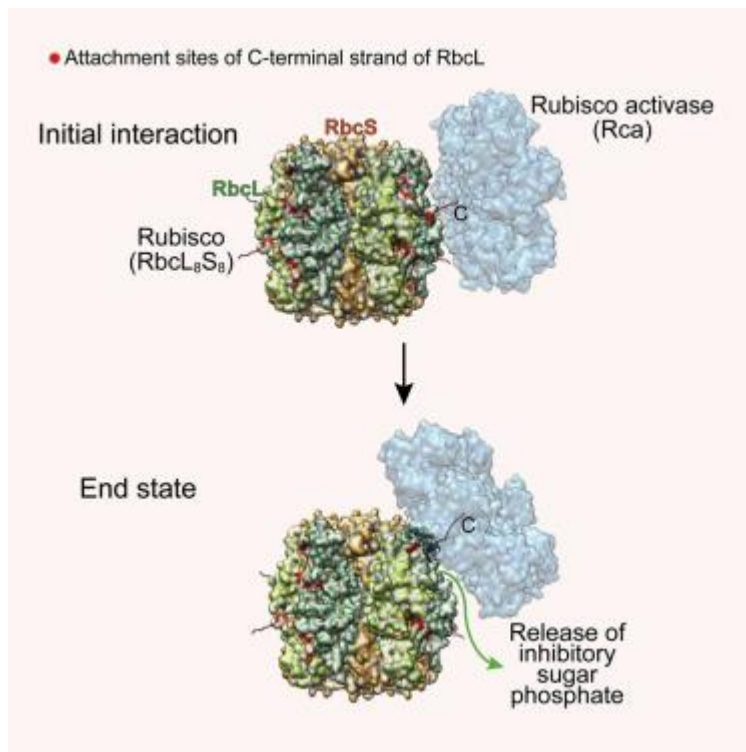
Ο κύκλος του Calvin αποτελεί αναβολικό κύκλο κατά τη διάρκεια της σκοτεινής φάσης της φωτοσύνθεσης, στον οποίο καταναλώνεται ενέργεια για να συντεθούν υδατάνθρακες από μικρότερα μόρια. Ο άνθρακας αρχικά εισέρχεται κατά το στάδιο της δέσμευσης στον κύκλο, ενώ αποχωρεί από τον κύκλο μετά την αναγωγή, υπό τη μορφή σακχάρου. Βασικό καύσιμο του κύκλου αποτελεί τόσο η ενέργεια της ATP, όσο και η αναγωγική ισχύς της NADPH. Σημειώνεται ότι για την παραγωγή του προϊόντος του κύκλου, G3P (3-φωσφορική γλυκεραλδεύδη) απαιτείται η δέσμευση τριών μορίων CO_2 , επομένως και επανάληψη του κύκλου τρεις φορές. Τα στάδια του κύκλου του Calvin εξηγούνται στη συνέχεια.



Εικόνα 58: Ο κύκλος του Calvin και τα επιμέρους στάδια του. Με γκρι χρώμα φαίνονται τα άτομα του άνθρακα. (Βιοεπιστημόνων, 2011)

Δέσμευση του άνθρακα

Ο κύκλος του Calvin ενσωματώνει ένα-ένα τα μόρια του διοξειδίου του άνθρακα. Συγκεκριμένα, κάθε μόριο προσδένεται σε ένα σάκχαρο πέντε ατόμων άνθρακα (RuBP) ενώ το ένζυμο που καταλύει το συγκεκριμένο βήμα είναι το RubisCO. Το προϊόν της αντίδρασης, όντας εξαιρετικά ασταθές, διασπάται σχηματίζοντας δύο μόρια 3-φωσφογλυκερικού οξέος για κάθε δεσμευμένο μόριο διοξειδίου.



Εικόνα 59: Τρισδιάστατη αναπαράσταση του ενζύμου RuBisCO (Bhat et al., 2017)

Αναγωγή

Η αξία των προϊόντων (ATP, NADPH) της φωτεινής φάσης της φωτοσύνθεσης, φαίνεται στο 2^ο στάδιο του κύκλου. Συγκριμένα κάθε μόριο 3-φωσφογλυκερικού οξέος αποκτά μία επιπλέον φωσφορική ομάδα από την ATP και μετατρέπεται σε 1,3-διφωσφογλυκερικό οξύ. Το NADPH στη συνέχεια το ανάγει σε G3P (και ταυτόχρονα χάνει μια φωσφορική ομάδα), ένα σημαντικό σάκχαρο (το οποίο προκύπτει και από την διάσπαση της γλυκόζης). Μόλις ένα , για κάθε έξι παραγόμενα μόρια, εγκαταλείπει τον κύκλο για να χρησιμοποιηθεί από το φυτικό κύτταρο για την παραγωγή διαφόρων οργανικών ενώσεων, όπως η γλυκόζη και άλλοι υδατάνθρακες.

Αναγέννηση μορίου δέκτη CO₂

Τα υπόλοιπα μόρια, επιστρέφουν στον κύκλο και υπόκεινται στις απαραίτητες μετατροπές για να αναγεννηθούν σε μόρια RuBP έτοιμα να δεσμεύσουν νέα μόρια CO₂.

Καμία από τις δυο φάσεις δεν μπορεί να λειτουργήσει αυτοτελώς για την παραγωγή σακχάρων από διοξείδιο του άνθρακα, επομένως τόσο ο ρόλος της φωτεινής φάσης (παραγωγή ATP, NADPH) όσο και της σκοτεινής φάσης (Κύκλος του Calvin) είναι απαραίτητες για την παραγωγή των απαραίτητων υδατανθράκων.

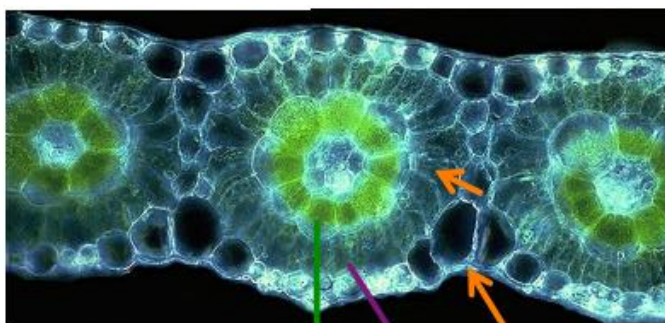
Φωτοσυνθετικές οδοί C₃,C₄,CAM

C₃

Στα περισσότερα είδη φυτών, η αρχική δέσμευση του άνθρακα γίνεται από το ένζυμο RuBisCo, το οποίο προσθέτει CO₂ στην RuBP. Τα πρώτο ενδιάμεσο σταθερό προϊόν είναι μια ένωση με τρία άτομα άνθρακα (σε αυτό οφείλει και το όνομα της), το 3-φωσφογλυκερικό οξύ. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι φυτά μεγάλης γεωργικής σημασίας όπως το ρύζι, σιτάρι και η σόγια. Σημαντική αδυναμία της συγκεκριμένης «οδού» φωτοσύνθεσης, εμφανίζεται τις θερμές – ξηρές μέρες, όταν και τα φυτά κλείνουν τα στόματα επομένως και η παραγωγή σακχάρων μειώνεται λόγω της αντίστοιχης μείωσης της τροφοδοσίας του κύκλου του Calvin. Το ένζυμο RuBisCo, δεσμεύει ολόένα και περισσότερο οξυγόνο αντί για διοξείδιο, στον κύκλο του Calvin. Το ενδιάμεσο προϊόν διασπάται γρήγορα, ενώ το τελικό είναι μια ένωση με δύο άτομα άνθρακα και διασπάται, απελευθερώνοντας CO₂. Η παραπάνω διεργασία, η φωτοαναπνοή, αντίθετα με την κυτταρική αναπνοή, όχι μόνο δεν παράγει αλλά καταναλώνει ATP, ενώ δεν παράγει καθόλου σάκχαρο. Συγκεκριμένα, η φωτοαναπνοή μειώνει τη φωτοσυνθετική απόδοση, καθώς αφαιρεί οργανική ύλη από τον Κύκλο του Calvin, διότι απελευθερώνει εκείνο το CO₂ το οποίο σε διαφορετική περίπτωση θα έπρεπε να δεσμεύει.

C₄

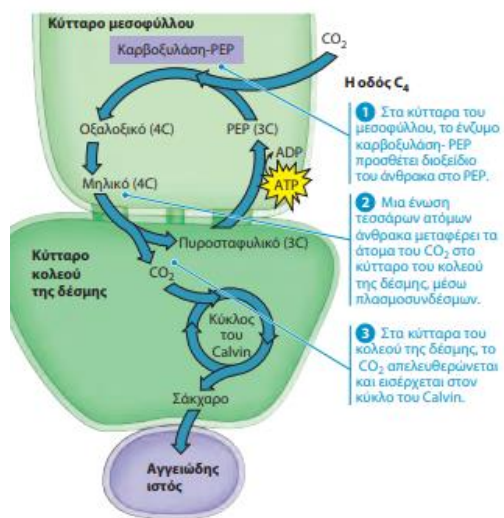
Τα φυτά που ακολουθούν την συγκεκριμένη «οδό» φωτοσύνθεσης, κατά την πρώτη αντίδραση του κύκλου του Calvin, ο άνθρακας δεσμεύεται σε μια ένωση με τέσσερα και όχι τρία άτομα, όπως στα φυτά C₃. Σημαντικά φυτά της συγκεκριμένης κατηγορίας αποτελούν το σακχαροκάλαμα αλλά και το καλαμπόκι. Ο μηχανισμός της φωτοσύνθεσης αυτής, συνοδεύεται από μια σημαντική ανατομική διαφορά στα φύλλα των φυτών (ανατομία Kranz).



Εικόνα 60: Ανατομία Kranz

Δυο τύποι φωτοσυνθετικών κυττάρων διακρίνονται, τα κύτταρα του κολεού της δέσμης, αλλά και τα κύτταρα του μεσοφύλλου. Ο κύκλος του Calvin λαμβάνει χώρο αποκλειστικά μόνο στους χλωροπλάστες των κυττάρων του κολεού της δέσμης. Πριν από το στάδιο αυτό, λαμβάνουν χώρα σημαντικές διεργασίες

στα κύτταρα του μεσοφύλλου, όπως η φάση της δέσμευσης και στην συνέχεια ενσωμάτωσης του CO_2 σε οργανικές ενώσεις. Το ένζυμο καρβοξυλάση-PEP το οποίο υπάρχει στα κύτταρα του μεσοφύλλου καταλύει την πρόσδεση διοξειδίου του άνθρακα στο φωσφοενολοπυροσταφυλικό οξύ (PEP) σχηματίζοντας ένα άτομο με τέσσερα άτομα άνθρακα, το οξαλοξικό οξύ. Σε σχέση με την RuBisCO, το ένζυμο καρβοξυλάση-PEP έχει πολύ μεγαλύτερη συγγένεια με το CO_2 και καθόλου με το οξυγόνο, επομένως τις θερμές-ξηρές μέρες, όπου τα στόματα των φυτών παραμένουν μισόκλειστα, η καρβοξυλάση-PEP είναι σημαντικά αποτελεσματικότερη. Μετά τη δέσμευση του άνθρακα, το προϊόν με τα τέσσερα άτομα άνθρακα, εξάγεται από τα κύτταρα του μεσοφύλλου προς εκείνα του κολεού της δέσμης. Σε συνέχεια της εισαγωγής της ένωσης στα κύτταρα του κολεού της δέσμης, το CO_2 απελευθερώνεται και ενσωματώνεται στο οργανικό υλικό από την RuBisCO και τον κύκλο του Calvin ενώ αναγεννάται το πυροσταφυλικό οξύ και μεταφέρεται εκ νέου στα κύτταρα του μεσοφύλλου, όπου δέχεται μια φωσφορική ομάδα ATP και μετατρέπεται εκ νέου σε PEP. Με τον τρόπο αυτό με την βοήθεια ATP μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκ νέου για την δέσμευση μορίων CO_2 . Είναι εξαιρετικά σημαντικό ότι κατά τη φωτοσύνθεση C_4 το φαινόμενο της φωτοαναπνοής ελαχιστοποιείται σημαντικά.



Εικόνα 61: Οι διεργασίες της σκοτεινής φάσης για τα φυτά τύπου C_4 . Η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα λαμβάνει χώρα σε δύο διαφορετικά τμήματα του φυτού. (Βιοεπιστημόνων, 2011)

CAM

Πολλά είδη φυτών τα οποία ζουν σε ξηρές περιοχές (π.χ. παχύφυτα, κακτοειδή, ανανάς, κ.λ.π) έχουν αναπτύξει διαφορετικό τρόπο φωτοσύνθεσης. Κατά τη διάρκεια της νύχτας ανοίγουν τα στόματα τους, ενώ τα κλείνουν την μέρα. Επομένως εμφανίζουν αντίστροφη συμπεριφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτά. Το γεγονός ότι κλείνουν τα στόματα κατά τη διάρκεια της μέρας βοηθά να διατηρηθεί το υδατικό περιεχόμενο των φυτών, ενώ εμποδίζει και την είσοδο CO_2 στα φύλλα. Τα φυτά αυτά προσλαμβάνουν διοξείδιο του άνθρακα κατά την διάρκεια της νύχτας,

όταν είναι ανοικτά και τα στόματα τους το ενσωματώνουν σε διάφορα οργανικά οξέα. Συγκεκριμένα, τα οργανικά οξέα που παράγονται στα φυτά CAM κατά τη διάρκεια της νύχτας αποθηκεύονται στα χυμοτόπια των κυττάρων του μεσοφύλλου, όπου και παραμένουν μέχρι το κλείσιμο των στομάτων κατά τη διάρκεια της μέρας. Με την έλευση της μέρας και την έναρξη των φωτεινών αντιδράσεων ξεκινάει η τροφοδοσία του κύκλου του Calvin με ATP και NADPH, το CO₂ απελευθερώνεται από τα οργανικά οξέα που δημιουργήθηκαν την προηγούμενη νύχτα και μεταφέρεται στους χλωροπλάστες, όπου ενσωματώνεται στα σάκχαρα.

Ομοιότητες και διαφορές των φωτοσυνθετικών μηχανισμών C₃, C₄, CAM

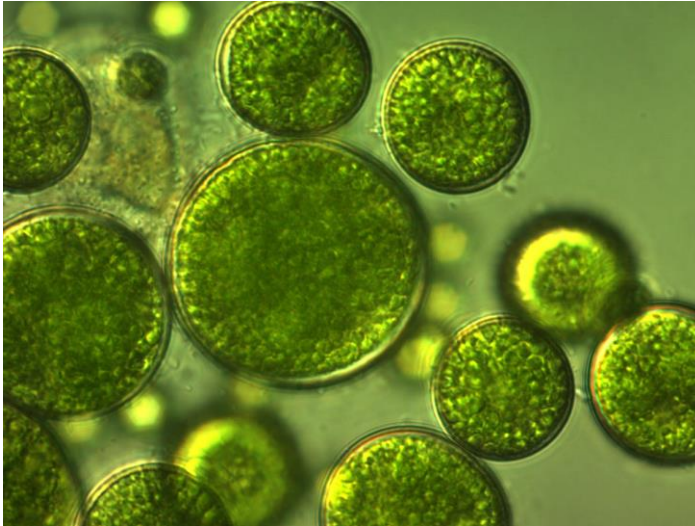
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι σημαντικότερες ομοιότητες και διαφορές των φωτοσυνθετικών μηχανισμών C₃, C₄, CAM.

Πίνακας 12: Ομοιότητες και διαφορές των φωτοσυνθετικών μηχανισμών C₃, C₄, CAM (University of Thessali, 2018)

Χαρακτηριστικά	C ₃	C ₄	CAM
Ανατομικά χαρακτηριστικά			
Ανατομία τύπου Kranz	όχι	ναι	όχι
χλωροπλάστες	ενός τύπου	δύο τύπων	ενός τύπου
Βιοχημικά χαρακτηριστικά			
Μόριο δέκτης του CO ₂	RuBP	PEP	PEP
Πρώτο προϊόν της δέσμευσης του CO ₂	3-PGA (C ₃)	OAA (C ₄)	OAA (C ₄)
Τύποι δέσμευσης CO ₂	μόνο ένας	δύο, η λειτουργία τους διαχωρίζεται τοπικά	δύο, η λειτουργία τους διαχωρίζεται χρονικά
Ενζυμο δέσμευσης του CO ₂	RubisCO	PEPCase RubisCO	PEPCase RubisCO
Δέσμευση CO ₂	στο φως	στο φως	στο φως μέσω της C ₃ οδού, στο σκοτάδι μέσω της C ₄ οδού
Σημείο αντιστάθμισης CO ₂	υψηλό (25-100 ppm)	χαμηλό (0-10 ppm)	χαμηλό (0-5 ppm)
Φωτονική ροή κορεσμού της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας	περίπου το 1/5 της ηλιακής	δεν παρατηρείται κορεσμός	δεν παρατηρείται κορεσμός
Χαρακτηριστικά διαχείρισης νερού			
Ανοιγμα στομάτων	ανοικτά την ημέρα	ανοικτά την ημέρα	ανοικτά τη νύχτα
Διαπνευστικό ηπλίκιο	υψηλό 450-950	χαμηλό 250-350	πολύ χαμηλό 50-125

Φύκη (algae)

Τα φύκη είναι μονοκύτταροι ή πολυκύτταροι οργανισμοί των οποίων η ανάπτυξη βασίζεται στον μηχανισμό της φωτοσύνθεσης.



Εικόνα 62: Μικροφύκη του είδους *Chlorella* (Carole, 2022)

Χρησιμοποιούν όπως και τα φυτά διοξείδιο του άνθρακα αλλά και την φωτεινή ενέργεια, με σκοπό την παραγωγή οξυγόνου και σακχάρων. Συναντώνται κυρίως στο νερό, ενώ αρκετοί υδρόβιοι οργανισμοί τα χρησιμοποιούν ως τροφή. Οι δύο βασικές κατηγορίες

φυκών είναι τα μικροφύκη (microalgae) αλλά και τα μακροφύκη (macroalgae). Από τις δύο κατηγορίες εκείνη των μικροφυκών βρίσκει εκτεταμένη χρήση στον τομέα της δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα. Τα πλεονεκτήματα των μικροφυκών αλλά και των μακροφυκών παρατίθενται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 13: Πλεονεκτήματα μικροφυκών και μακροφυκών για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα (Sueali & Sarbatly, 2012) (Hyun et al., 2009)

Microalgae	Macroalgae
Βιώσιμη διαδικασία που μειώνει το αποτύπωμα άνθρακα	Κοινή ικανότητα δέσμευσης διοξειδίου
Έχει υψηλή απόδοση μετατροπής	Βιοαποκατάσταση των ρύπων
Διαθέτει υψηλό ρυθμό φωτοσύνθεσης	Υψηλότερη Καθαρή παραγωγικότητα
Ταχύς ρυθμός ανάπτυξης	
Εξαιρετικά αποδοτική διαδικασία	
Μικρό κόστος λειτουργίας	
Ελάχιστες απώλειες άνθρακα	

Τα μικροφύκη εμφανίζουν μεγάλη δυναμική δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα, καθώς η καλλιέργεια μόλις 1 kg μπορεί να δεσμεύει περίπου 1.83 kg διοξειδίου από την ατμόσφαιρα (Cheah et al., 2015). Επιπλέον, οι καλλιέργειες μικροφυκών μπορούν να σχεδιάζονται κοντά σε πηγές υψηλών εκπομπών CO₂ όπως σταθμοί παραγωγής ενέργειας αλλά και εγκαταστάσεις διυλιστηρίων. Η ικανότητα δέσμευσης διοξειδίου, διαφέρει ανάλογα με το είδος των φυκών αλλά και τις επιπτώσεις φυσικοχημικών διεργασιών. Επομένως είναι σημαντική η επιλογή του κατάλληλου είδους να γίνει με βάση κριτήρια όπως, η υψηλή ικανότητα απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα, ανοχή σε υψηλές συγκεντρώσεις διοξειδίου, θερμοκρασία και pH που επικρατούν στην περιοχή αλλά και αντοχή σε συγκεκριμένους ρύπους. (Swastik et al., 2021)

Καλλιέργεια φυκών σε σχέση με χερσαίες καλλιέργειες

Η καλλιέργεια φυκών φέρει κάποια σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις χερσαίες καλλιέργειες λόγω των χαρακτηριστικών τους σε σχέση με τα αντίστοιχα χερσαία φυτά. Ο ρυθμός φωτοσύνθεσης των φυκών είναι 40 φορές υψηλότερος από αντίστοιχα τα χερσαία φυτά (Sueali & Sarbatly, 2012) ενώ σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί και ο ταχύς ρυθμούς ανάπτυξης αλλά και χαμηλότερο κόστος της καλλιέργειας. Μπορούν επιπλέον να καλλιεργηθούν χωρίς την χρήση συμβατικών μεθόδων, αλλά και κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες νερού (γλυκό νερό, αλμυρό νερό, ακόμη και μολυσμένο νερό). Δεν εμφανίζουν κάποιο πρόσθετο μειονέκτημα που να σχετίζεται με την επισιτιστική ασφάλεια, αλλά και τη χρήση της Γης ενώ δεν απαιτούν υψηλή καθαρότητα του διοξειδίου του άνθρακα για να αναπτυχθούν. Ακόμα και στην περίπτωση ύπαρξης προϊόντων καύσης, αυτά μπορούν να λειτουργήσουν ως θρεπτικά συστατικά για το σύστημα. Καθώς η στροφή στα βιο-ενέργεια είναι επιτακτική, τα υδρόβια μικροφύκη είναι ιδανικά για την παραγωγή υγρών καυσίμων, δεδομένου ότι μπορούν να καταναλωθούν ως βιόσιμα, φιλικά προς το περιβάλλον και με ουδέτερο αποτύπωμα άνθρακα, λόγω της ταχείας ανάπτυξης τους, των αυξημένων αποδόσεων βιομάζας αλλά και της εξαιρετικά εύκολης μεθοδολογίας συγκομιδής τους από λίμνες ή ακόμα και κλειστά συστήματα βιοαντιδραστήρων. (Gao et al., 2012) (Sing et al., 2011)

Κυανοβακτήρια

Τα βακτήρια είναι γρήγορα αναπτυσσόμενοι μονοκύτταροι οργανισμοί και σπάνια πολυκύτταροι, προκαρυωτικοί⁴⁵ που συναντώνται σε κάθε είδους βιότοπο και σε εξαιρετικά μεγάλους αριθμούς.

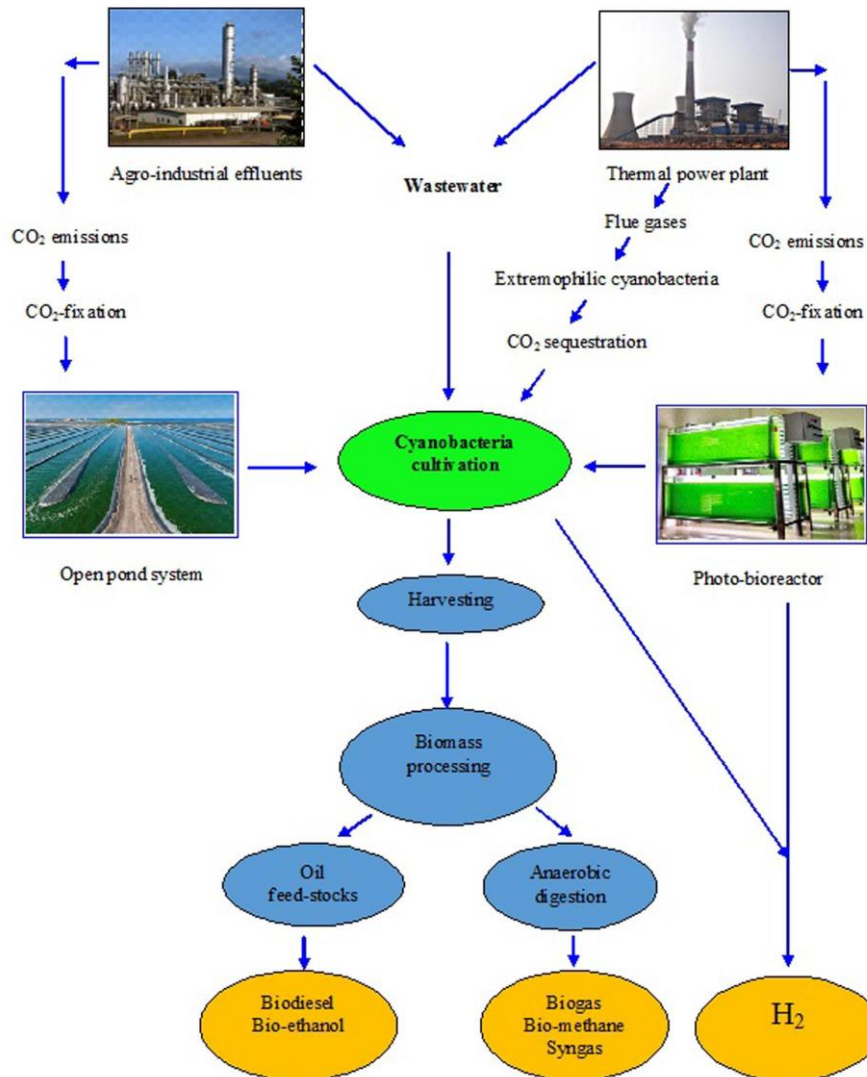


Εικόνα 63: *Cylindrospermum* sp., είδος κυανοβακτηρίων (Willem van Aken, 1993)

Τα κυανοβακτήρια, ανήκουν στην συνομοταξία των βακτηρίων. Αποτελούν φωτοσυνθετικούς οργανισμούς οι οποίοι αξιοποιούν το CO₂ ως τροφή, επομένως μπορούν να αξιοποιηθούν αποτελεσματικά για τη μείωση της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα. Αναπτύσσονται σε θερμοκρασίες μεταξύ 50 C° και 70 C° κάτω από αναερόβιες συνθήκες και απαιτούν την ύπαρξη φωτός αλλά και την απουσία αζώτου, για την αποτελεσματική παραγωγή υδρογόνου ως «παραπροϊόν» της ανάπτυξης τους. Το «παραπροϊόν» αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε ειδικά σχεδιασμένες κυψέλες μειώνοντας έτσι την καύση ορυκτών

⁴⁵ Προκαρυωτικοί οργανισμοί: Οργανισμοί που αποτελούνται από προκαρυωτικά κύτταρα, δηλαδή κύτταρα χωρίς σχηματισμένο πυρήνα

καυσίμων αλλά και παρέχοντας μια οικονομική μέθοδο παραγωγής υδρογόνου. (Stewart & Hesami, 2005).



Εικόνα 64: Τεχνολογικό σχήμα παραγωγής βιοκαυσίμων από μαζική παραγωγή κυανοβακτηρίων (Singh *et al.*, 2016)

Η βίο-δέσμευση του CO₂ από κυανοβακτήρια σε φωτοβιοαντιδραστήρες, θεωρείται μια βιώσιμη στρατηγική, καθώς το διοξείδιο μπορεί να ενσωματωθεί στη μοριακή δομή βακτηριακών κυττάρων υπό τη μορφή πρωτεϊνών, υδρογονανθράκων και λιπιδίων. Λιπάσες⁴⁶, όπως η τριακυγλυκερολική ακυλο-γλυδρολάση παράγονται και στη συνέχεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοντίζελ. Παρά τους ταχείς ρυθμούς ανάπτυξης και την υψηλή αποτελεσματικότητα κατά την παραγωγή λιπιδίων, η παραγωγή βιοντίζελ από βακτήρια σπάνια επιλέγεται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός της εκ των υστέρων απαίτησης σε εξευγενισμό αυτών. Επιπλέον κατά την παραγωγή λιπιδίων, παράγεται ταυτόχρονα και γλυκερόλη η οποία πρέπει να αφαιρεθεί καθώς

⁴⁶ Λιπάσες : Είδος ενζύμων που καταλύει την υδρόλυση των λιπών

απενεργοποιεί σημαντικά για την παραγωγή λιπιδίων ένζυμα. Άλλα παραπροϊόντα όπως χρωστικές μειώνουν περαιτέρω την ποιότητα του βιοντίζελ. Παρά το γεγονός ότι το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από βακτήρια, δεν θα μπορούσε από οικονομικής άποψης να χρησιμοποιηθεί για τον λόγο αυτό και μόνο καθώς η παραγωγή με αυτό τον τρόπο παραμένει εξαιρετικά δαπανηρή. Παρ' όλα αυτά, σε συνδυασμό με την δυνατότητα μείωσης του CO₂ από την ατμόσφαιρα αλλά και την ταυτόχρονη παραγωγή βιοκαυσίμων, η διεργασία αυτή θα μπορούσε να καταστεί οικονομικά συμφέρουσα (Akkerman et al., 2002).

5.2.2.3. Η σημασία της βιολογικής αποθήκευσης

Τα τελευταία χρόνια, η στρόφη προς την προστασία του περιβάλλοντος γίνεται όλο και πιο επιτακτική, καθώς τα αποτελέσματα της περιβαλλοντικής κρίσης είναι πιο ορατά από ποτέ. Κάθε διεργασία δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα, που αποτελεί το «ένοχο» αέριο του θερμοκηπίου είναι σημαντικό να ληφθεί υπ' όψιν και να συνεισφέρει στην προσπάθεια αυτή. Παρ' όλα αυτά μελέτες έχουν δείξει ότι η βιολογική αποθήκευση αποτελεί πιο συμφέρουσα μέθοδο αποθήκευσης σε σχέση με τη γεωλογική, καθώς για την εισπίαση του CO₂ σε έναν υδροφορέα, απαιτείται η αρχική του δέσμευση από τα καυσάερια, διεργασία εξαιρετικά κοστοβόρα, αλλά και χωρίς ουσιαστικό κέρδος, καθώς δεν υπάρχει παραγωγή κάποιο «χρήσιμου» παραπροϊόντος. Επιπλέον υπάρχει ο κίνδυνος πιθανών διαρροών σε βάθος χρόνου από τον ταμιετήρα ή τον υδροφορέα.

Οι έρευνες της επιστημονικής κοινότητας έχουν δείξει σημαντικά και ελπιδοφόρα ευρήματα για την χρήση της βιολογικής δέσμευσης με σκοπό την μείωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Μέθοδοι όπως η δέσμευση και αποθήκευση του διοξειδίου στο έδαφος και στα φυτά, ενταφιασμός υπολειμμάτων ξύλου αλλά και χρήση μεθόδων καλλιέργειας φιλικών προς το περιβάλλον μπορούν να αποτελέσουν όπλα φυσικά η τεχνητά για την αποτελεσματική μείωση που απαιτείται. Η αιχμή του δόρατος, δείχνει όμως να είναι η δέσμευση με τη χρήση μικροφυκών, καθώς διαθέτει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων μεθόδων (Gayathri et al., 2021). Συγκεκριμένα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υψηλής αξίας βιομάζας η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως στην παραγωγή ενέργειας αλλά και στη βιομηχανία τροφίμων.

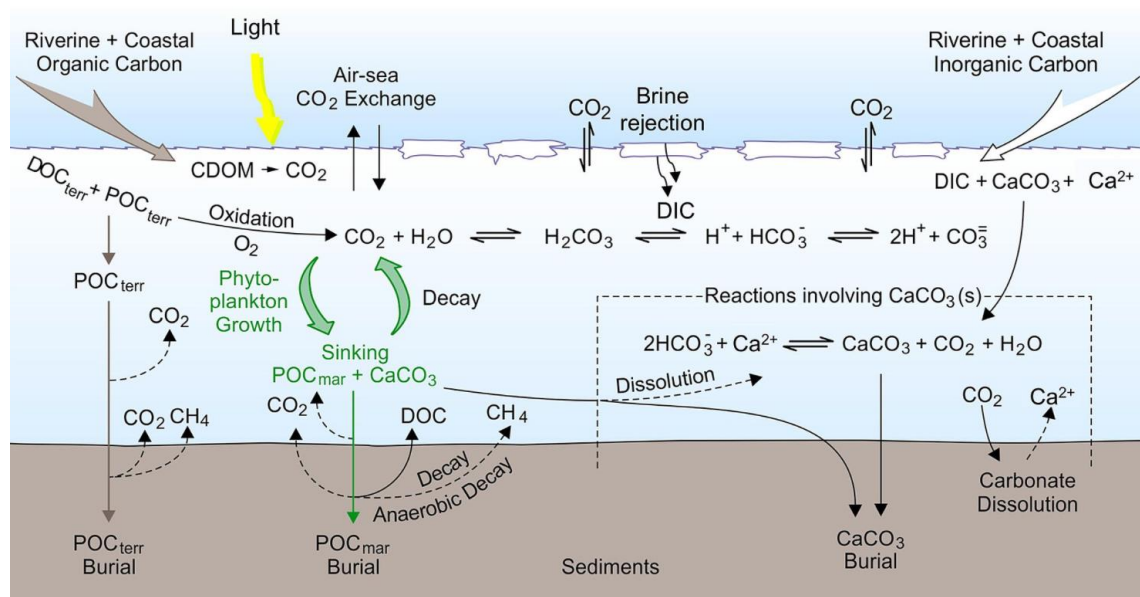
Τα μικροφύκη ως μέσα της βιολογικής αποθήκευσης, μπορούν να αξιοποιούν αποτελεσματικά την ηλιακή ενέργεια αξιοποιώντας την διεργασία της φωτοσύνθεσης, μετατρέποντας το διοξείδιο του άνθρακα σε οργανικό άνθρακα. Ακόμα και στην περίπτωση της χρήσης της παραγόμενης βιομάζας από αυτά, ως καύσιμο, σε μονάδα παραγωγής ενέργειας, οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα θα μειώνονταν σημαντικά, καθώς μέρος των εκπομπών αυτών, μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί από τα φύκι κατά την φωτοσύνθεση. Συμπερασματικά, υπάρχουν σημαντικά πλεονεκτήματα τόσο περιβαλλοντικά όσο και οικονομικά για την αξιοποίηση των μικροφυκών

ως «φυσικού» μέσου για την μείωση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. (Farrelly et al., 2013)

5.2.3. Αποθήκευση στους ωκεανούς

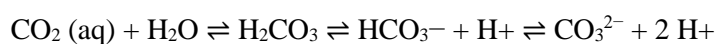
5.2.3.1. Φυσική διάλυση του διοξειδίου στους ωκεανούς

Οι ωκεανοί έχουν παίξει σημαντικό ρόλο στην αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα, καθώς τουλάχιστον το 25% της ετήσιας ανθρωπογενούς παραγωγής διοξειδίου καταλήγει σε αυτούς.



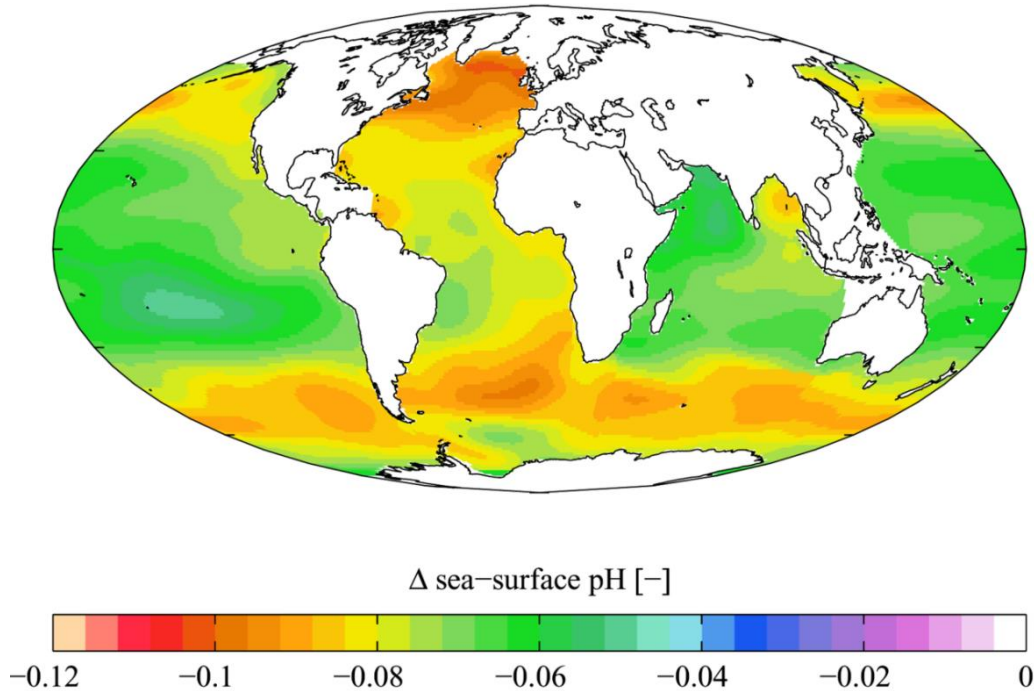
Εικόνα 65: Ο κύκλος του άνθρακα στο εσωτερικό των ωκεανών (Cappele, et al., 2020)

Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι από την αρχή της βιομηχανικής επανάστασης και μετά οι ωκεανοί έχουν απορροφήσει περίπου το 33% από το ανθρωπογενώς παραχθέν διοξείδιο. Ψυχρότερες και πλουσιότερες σε μικροοργανισμούς περιοχές του ωκεανού, έχουν την ικανότητα να απορροφούν μεγαλύτερες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα, σε αντίθεση με τις θερμότερες περιοχές του. Για το λόγο αυτό, οι πολικές περιοχές λειτουργούν ως αποθήκες διοξειδίου. Βέβαια η διάλυση του στο ωκεάνιο νερό άρα και η αποθήκευση του αυτή έχει σημαντικές επιπτώσεις στους ωκεανούς εξαιτίας του φαινομένου της οξίνισης τους (Ocean acidification). Το φαινόμενο ερμηνεύεται μέσω της παρακάτω αντίδρασης:



Όπως φαίνεται όταν το διοξείδιο του άνθρακα διαλυθεί στο νερό τότε σχηματίζεται ανθρακικό οξύ, το οποίο αποτελεί ασθενές οξύ. Με την απελευθέρωση οξονίων, μειώνεται το pH του ωκεανού το οποίο είναι ελαφρώς αλκαλικό, με τιμή 8,2 (±0.3 ανάλογα με τη περιοχή). Μέρος

αυτής της οξύτητας εξουδετερώνεται από τους ρυθμιστικούς μηχανισμούς των ωκεανών. Παρ' όλα αυτά, έχει υπολογιστεί ότι το μέσο pH τους έχει μειωθεί κατά περίπου 0,1 μονάδες. Μπορεί μια τέτοια μείωση να φαίνεται μικρή, αλλά αν σκεφτεί κάποιος ότι το pH αποτελεί λογαριθμική κλίμακα, η προαναφερθείσα αλλαγή αντικατοπτρίζει μείωση 30% στην οξύτητα των ωκεανών. Περαιτέρω μείωση αυτού θα είχε συντριπτικές συνέπειες σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς.



Εικόνα 66: Μεταβολές στο pH της θάλασσας από το φαινόμενο της οξίνισης των ωκεανών (1700 – 1990s)
Global Ocean Data Analysis Project (GLODAP)

5.2.3.2. Απευθείας εισπίεση του διοξειδίου στους ωκεανούς

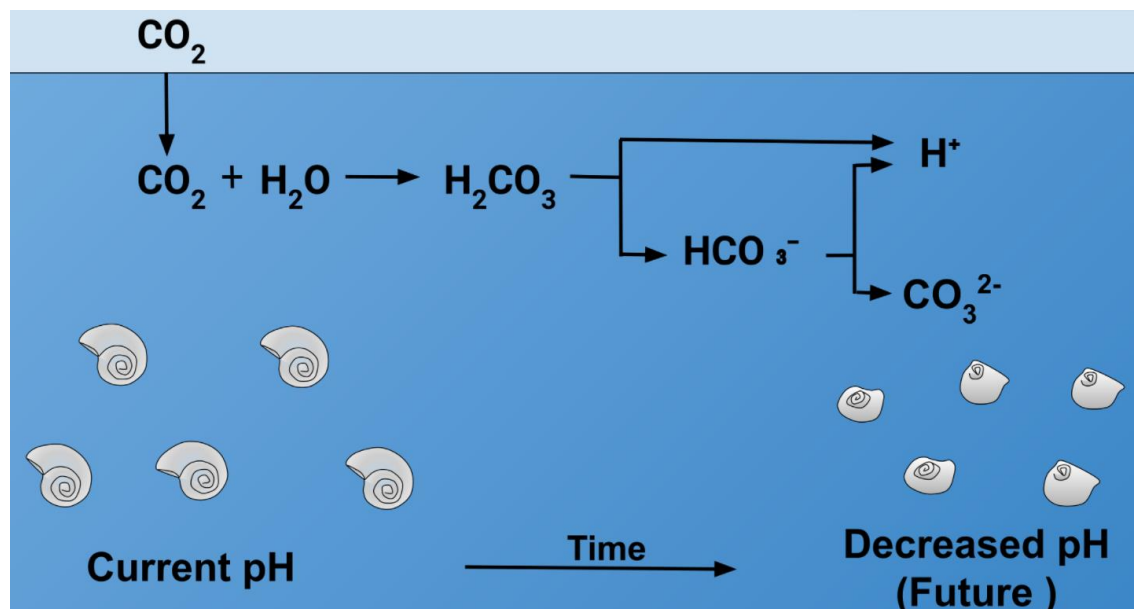
Κατά καιρούς έχει προταθεί και μελετάται η απευθείας εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα στους ωκεανούς. Μια τέτοια διαδικασία θα επιτάχυνε την αργή διεργασία φυσικής διάλυσης του διοξειδίου και θα μείωνε τη συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα. Θεωρείται ότι η εισπίεση 1000 Gt⁴⁷ διοξειδίου δεν θα επιβάρυνε τον φαινόμενο της οξίνισης των ωκεανών, ενώ θα κρατούσε το εισπνεζόμενο διοξείδιο, διαλυμένο, άρα και αποθηκευμένο για εκατοντάδες χρόνια. Παρόλο που θεωρητικές μελέτες μπορεί να υποστηρίζουν τη δυνατότητα πραγματοποίησης της εισπίεσης, η πειραματική διαδικασία θα επικύρωνε την δυνατότητα αυτή. Εκτός αυτού, μέχρι και σήμερα το ενδεχόμενο αυτό έρχεται σε αντίθεση με την κοινή γνώμη, η οποία μόνο από την φυσική διάλυση του διοξειδίου στους ωκεανούς, βλέπει το πρόβλημα της οξίνισης να κάνει την εμφάνισή του. Η

⁴⁷ Gt : γιγατόνος

επικινδυνότητα του φαινομένου, του έχει προσδώσει, σε συνδυασμό με το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής το χαρακτηρισμό «διαβολικό δίδυμο» (evil twin) (Chief, 2012) (Rogers, 2013)



Εικόνα 67: Το φαινόμενο έχει ήδη κάνει την εμφάνιση του σε είδη κοραλλιών, τα οποία και έχει καταστρέψει



Εικόνα 68: Η οξίνιση των ωκεανών θα έχει συντριπτικές συνέπειες για ζωτικούς οργανισμούς που σχηματίζουν σκελετούς από ανθρακικό ασβέστιο. Ιόντα υδρογόνου από τη διάλυση του διοξειδίου στο νερό θα αντιδράσουν με ανθρακικά ιόντα σχηματίζοντας όξινα ανθρακικά ιόντα. Λιγότερο ανθρακικό θα είναι διαθέσιμο

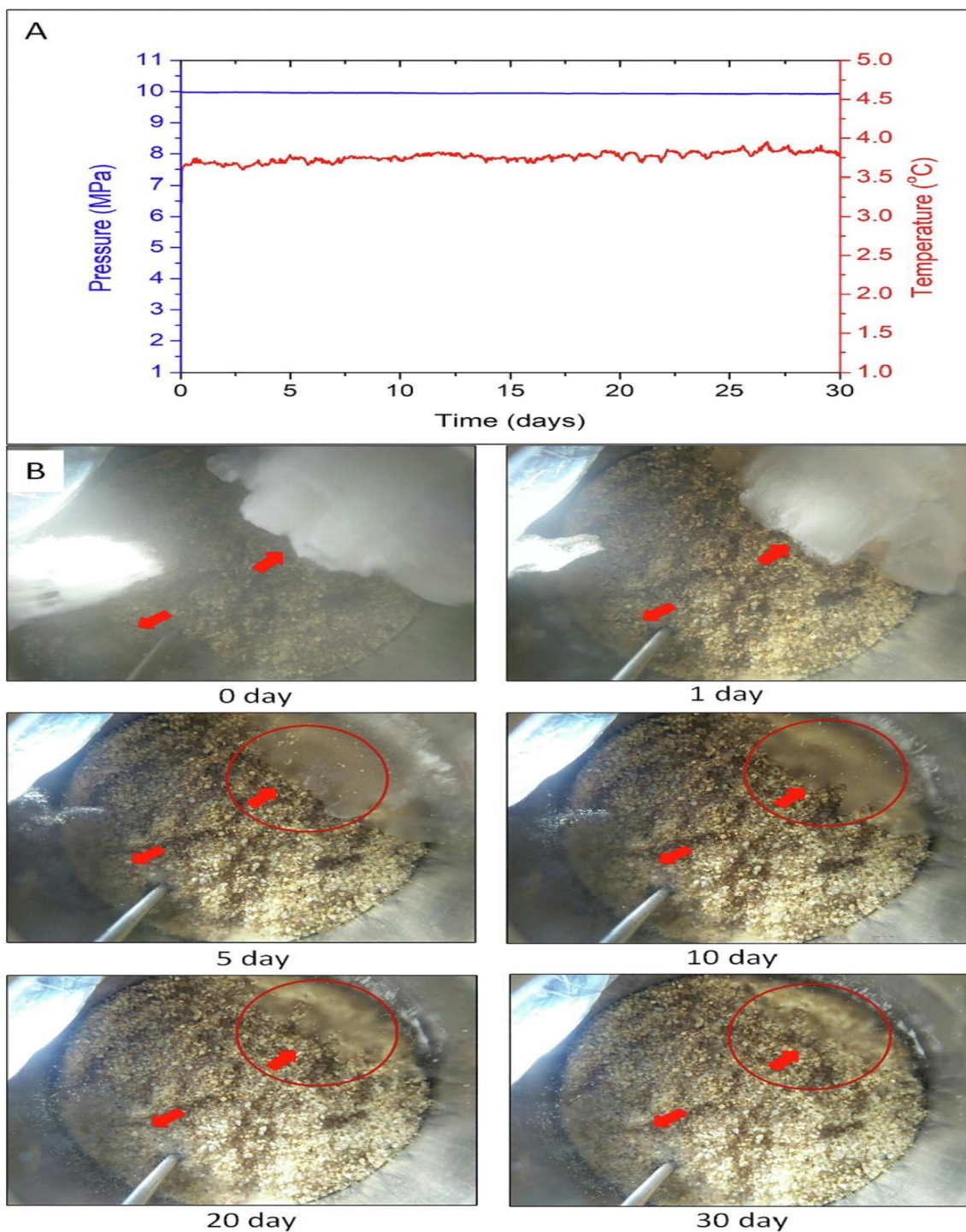
για το σχηματισμό των σκελετών τους, με αποτέλεσμα να αρχίσουν να αποσυντίθενται. Ως η βάση της τροφικής αλυσίδας για άλλους οργανισμούς, θα υπάρχουν σοβαρές συνέπειες και σε πολλούς άλλους οργανισμούς.

5.2.3.3. Αποθήκευση στον πυθμένα των ωκεανών

Για εκατοντάδες εκατομμύρια χρόνια, υδρίτες⁴⁸, στο εσωτερικό ωκεάνιων ιζημάτων, έχουν παραμείνει σταθεροί. Παρά την ενδελεχή μελέτη σε υδρίτες διοξειδίου του άνθρακα, σημαντικές παράμετροι όπως η σταθερότητα τους στις συνθήκες του ιζήματος-ταμιευτήρα παραμένουν αναπάντητες. Η μελέτη των M Fahed Qureshi et. al. του πανεπιστημίου της Σιγκαπούρης αλλά και εξεχόντων μελών στον τομέα της έρευνας της ExxonMobil (Qureshi, et al., 2021), δίνει σημαντικές ελπίδες στη δυνατότητα αποθήκευσης του διοξειδίου υπό την μορφή υδριτών, εντός ιζηματογενών πετρωμάτων στον πυθμένα της θάλασσας.

Συγκεκριμένα κατά τη διάρκεια της ερευνάς, πραγματοποιήθηκε πείραμα στο εργαστήριο, προσομοιάζοντας τις πιέσεις στο εσωτερικό των ιζημάτων, του πυθμένα της θάλασσας. Οι υδρίτες διοξειδίου του άνθρακα, οι οποίοι σχηματίστηκαν στα τοιχώματα του αντιδραστήρα αλλά στο εσωτερικό του ιζήματος, παρέμειναν σταθεροί καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (ένας μήνας).

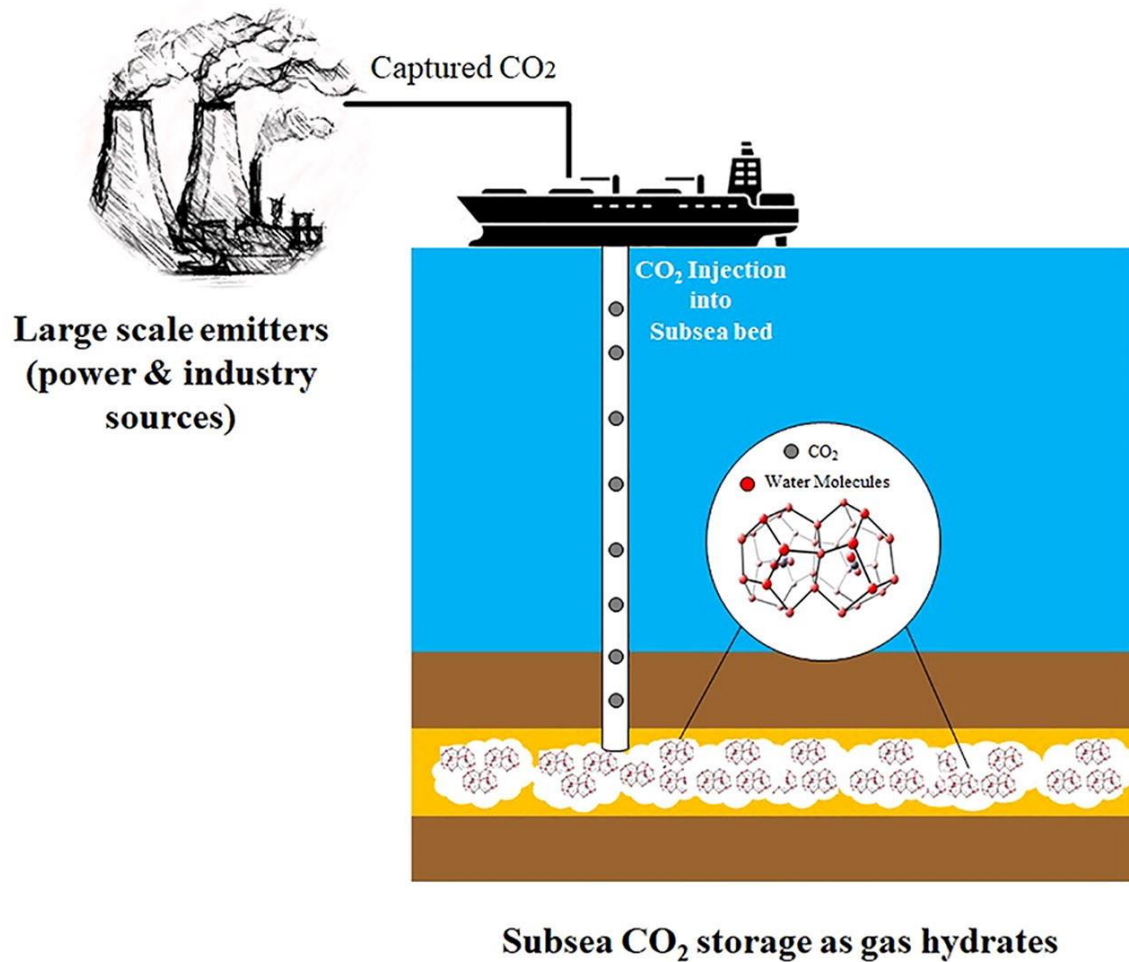
⁴⁸ Υδρίτες: «Ενώσεις εγκλεισμού ελαφρών υδρογονανθράκων (συνήθως μεθανίου) στο κρυσταλλικό πλέγμα του πάγου, οι οποίες δημιουργούνται σε υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες» (Πασαδάκης, 2015)



Εικόνα 69: (Α) Η πίεση (MPa) συναρτήσει το χρόνου. (Β) Διαφορές στην μορφολογία των ιδρυτών. Με κόκκινα βέλη εμφανίζονται περιοχές σχηματισμού ιδρυτών

Αυτή η νέα συμβατική μέθοδος αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα, δείχνει να διαθέτει σημαντικές προοπτικές, συμπληρώνοντας τις μέχρι πρότινος μεθόδους αποθήκευσης σε σχηματισμούς σε μεγάλα βάθη. Η συγκεκριμένη προσέγγιση μπορεί να αποτελεί την λύση, για περιοχές στις οποίες δεν υπάρχει πρόσβαση σε ιζηματογενή πετρώματα, ώστε να λειτουργήσουν

ως αποθήκες. Παρά το επιτυχημένο ξεκίνημα στις προσομοιώσεις, υπάρχουν ακόμα σημαντικές παράμετροι του ταμιευτήρα όπως η αλατότητα, η κινητικότητα ρευστών, το μέγεθος των πόρων, το ενεργό πορώδες, το είδος ιζήματος και η διαπερατότητα, καθεμιά από τις οποίες πρέπει να μελετηθεί αυτοτελώς αλλά και συνδυαστικά μεταξύ τους. Αν οι προσομοιώσεις κριθούν επιτυχείς, θα έχει γίνει ένα μεγάλο βήμα προς την επίλυση του προβλήματος της κλιματικής κρίσης.



Εικόνα 70: Διαδρομή του CO₂ μέχρι και την αποθήκευση του στο εσωτερικό ιζηματογενών σχηματισμών με τη μορφή υδριτών. Περιλαμβάνει τη δέσμευση, μεταφορά και στη συνέχεια την αποθήκευση του.

Συμπεράσματα - Συζήτηση

Το CO₂ αποτελεί σημαντικό συστατικό της ατμόσφαιρας της Γης, ενώ σε αυτό οφείλεται και το ήπιο κλίμα του πλανήτη. Ωστόσο, με τις συγκεντρώσεις του να αυξάνονται σημαντικά από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, αποτελεί το βασικότερο «ένοχο» αέριο του θερμοκηπίου, στο οποίο οφείλεται σε μεγάλο βαθμό η υπερθέρμανση του πλανήτη. Για το λόγο αυτό η στροφή στην πράσινη ανάπτυξη είναι πλέον επιτακτική μειώνοντας άμεσα και σημαντικά τις συγκεντρώσεις του «ένοχου» αυτού αερίου στα στρώματα της ατμόσφαιρας.

Η κρίση COVID-19 μπορεί να έφερε την ανθρωπότητα αντιμέτωπη με παγκόσμια «α-σφυζία» σε θέματα που αφορούσαν την υγεία, την οικονομία και την ενέργεια όμως στην πραγματικότητα, αποτέλεσε μια σημαντική ανάσα για το περιβάλλον καθώς μειώθηκαν σημαντικά οι συγκεντρώσεις του διοξειδίου του άνθρακα στα στρώματα της ατμόσφαιρας ως αποτέλεσμα της επιβράδυνσης των οικονομικών δραστηριοτήτων.

Δεδομένου ότι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες βρίσκονται και πάλι στο ζενίθ ύστερα από την κρίση αυτή, η στροφή προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι πλέον πιο επίκαιρη από ποτέ. Παρά την ραγδαία ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η εξάρτηση από την καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή αυτής με σκοπό την κάλυψη των αυξανόμενων ενεργειακών αναγκών θα παραμείνει για πολλά χρόνια ακόμα. Η αναμονή μέχρι την τελική «ωρίμανση» των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και την ολιστική στροφή προς τις πράσινες τεχνολογίες είναι σημαντικό να πραγματοποιηθεί αξιοποιώντας κατά τη διάρκεια αυτού του μεταβατικού σταδίου, τις τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης του διοξειδίου. Οι τεχνολογίες αυτές σε συνδυασμό με διακρατικές συμφωνίες-πρωτόκολλα (Κιότο, Παρίσι, Ευρωπαϊκή πράσινη Συμφωνία) στοχεύουν στην προστασία του περιβάλλοντος.

Η καθιέρωση της τεχνολογίας δέσμευσης και αποθήκευσης του διοξειδίου (CSS) στην βιομηχανία μπορεί να οδηγήσει στη μείωση των συνολικών εκπομπών κατά 20%. Η διττή φύση της τεχνολογίας αυτής, μέσω της μείωσης του περιβαλλοντικού αποτυπώματος αλλά και της διασφάλισης της ενεργειακής ασφάλειας τονίζει την σημασία της. Η απομάκρυνση του διοξειδίου από τον τομέα της ενέργειας μπορεί να πραγματοποιηθεί αξιοποιώντας την παραπάνω τεχνολογία, κυρίως σε περιοχές οι οποίες εξαρτώνται σημαντικά από την καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν τέσσερις τεχνολογίες δέσμευσης. Συγκεκριμένα αυτές ήταν η δέσμευση πριν την καύση, η δέσμευση μετά την καύση, η δέσμευση παρουσία οξυγόνου και απουσίας αέρα και τέλος η δέσμευση με τη χρήση οξειδίων μετάλλων. Επιπλέον, έγιναν αναφορές στο σύνολο της τεχνολογίας CSS η οποία περιλαμβάνει εκτός από την δέσμευση, την μεταφορά αλλά και τελική αποθήκευση του διοξειδίου.

Συμπερασματικά, η δέσμευση πριν από την καύση αποτελεί μια ελπιδοφόρα τεχνολογία, παρά τις σημαντικές προκλήσεις που απαιτείται να αντιμετωπιστούν με σκοπό τη βελτίωση της. Η συγκεκριμένη τεχνολογία οδηγεί στην παραγωγή υδρογόνου ως προϊόν το οποίο στη συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως καύσιμο είτε για την παράγωγή ηλεκτρισμού. Κατά τη δέσμευση πριν την καύση παράγεται ρεύμα καυσαερίων με υψηλή μερική πίεση του CO_2 μειώνοντας την ενέργεια που απαιτείται για την συμπίκνωση του, αλλά και το κόστος μεταφοράς στο σημείο αποθήκευσης. Βέβαια το απαιτούμενο κεφάλαιο αλλά και η πολυπλοκότητα των εγκαταστάσεων αποτελούν σημαντικό ανασταλτικό παράγοντα. Η περαιτέρω ανάπτυξη του υδρογόνου ως καύσιμο μπορεί να συμβάλει στην καθιέρωση της στα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας. Μέχρι τότε η έρευνα εστιάζει κυρίως στην ανάπτυξη νέων διαλυτών ή στην βελτιστοποίηση υπαρχόντων με σκοπό τη μείωση του κόστους και την αύξηση της απόδοσης της τεχνολογίας.

Η δέσμευση παρουσία οξυγόνου και απουσίας αέρα αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία προσφέροντας απόδοση στην δέσμευση πάνω από 90%. Αν και αποτελεί μια μέθοδο «ανώριμη» μέχρι και σήμερα, καθώς δεν έχει εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα, η τάση ανάπτυξης της συγκεκριμένης τεχνολογίας είναι εμφανής τα τελευταία χρόνια με το βασικότερο εμπόδιο που απαιτείται να αντιμετωπιστεί να είναι οι ιδιαίτερα δαπανηρές κρυογενικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό του οξυγόνου.

Η δέσμευση με τη χρήση οξειδίων μετάλλων αποτελεί μια επίσης υποσχόμενη μέθοδο. Βέβαια η ανάπτυξη της βρίσκεται σε αρκετά πρώιμο στάδιο χωρίς ακόμα να έχει εφαρμοστεί σε υφιστάμενες εγκαταστάσεις. Σημαντικά προβλήματα όπως η επιλογή του πληρωτικού υλικού της στήλης αλλά και της ποσότητας των στερεών καθυστερούν την πιθανή καθιέρωση της.

Η δέσμευση μετά την καύση αποτελεί την πιο ώριμη τεχνολογία δέσμευσης ενώ μπορεί να εφαρμοστεί σε υπάρχουσες μονάδες χωρίς την ανάγκη σημαντικής παρέμβασης στον εξοπλισμό όμως περιορίζεται από την χαμηλή μερική πίεση στο ρεύμα των καυσαερίων με αποτέλεσμα την ανάγκη επιπλέον συμπίεσης τους αυξάνοντας το τελικό κόστος και μειώνοντας την απόδοση της μονάδας κατά 20-30%. Επιπλέον, η ύπαρξη προσμίξεων καταστρέφει τον εξοπλισμό και μειώνει σημαντικά την απόδοση της διεργασίας. Η έρευνα, όπως προαναφέρθηκε, εστιάζει στην ανάπτυξη νέων διαλυτών ή στην βελτιστοποίηση των υπαρχόντων. Επιπλέον, αναπτύσσονται ραγδαία μέθοδοι όπως η δέσμευση μέσω προσρόφησης με τη βοήθεια νέων καινοτόμων προσροφητικών υλικών ή με τη χρήση μεμβρανών ή φυκών, που βασίζονται στην βιοχημική διεργασία της φωτοσύνθεσης.

Καμία από τις προαναφερθείσες τεχνολογίες δεν βρίσκεται ακόμα στο στάδιο της εφαρμογής σε βιομηχανική κλίμακα σε εργοστάσιο καύσης ορυκτών καυσίμων. Είναι σημαντικό να επισημανθεί πως κάθε διεργασία δέσμευσης παρουσιάζει την ίδια σχεδιαστική πρόκληση, η οποία δεν είναι άλλη από την μείωση του συνολικού κόστους της τεχνολογίας, την αύξηση της

απόδοσης, την εύρεση αποτελεσματικού τρόπου διαχείρισης του τεράστιου όγκου των καυσαερίων που παράγονται από την καύση ορυκτών καυσίμων αλλά και τη διαχείριση της συγκέντρωσης των προσμίξεων που δημιουργούν σημαντικά προβλήματα τόσο στην απόδοση των διεργασιών όσο και στο εξοπλισμό. Επί του παρόντος, η τεχνολογία μετά την καύση είναι η πιο ώριμη και ευρέως χρησιμοποιούμενη μεταξύ των τεσσάρων προαναφερθέντων τεχνολογιών.

Όσον αφορά την μεταφορά του διοξειδίου, προκύπτει πως η επικρατούσα μέθοδος μεταφοράς σήμερα αποτελεί η μεταφορά μέσω αγωγών, η οποία ενδέχεται να επικρατήσει και στο μέλλον κυρίως λόγω της ικανότητας να μεταφέρει τεράστιες ποσότητες διοξειδίου. Βέβαια θα πρέπει να εγκατασταθούν, μεγάλα δίκτυα αγωγών σε όλα τα μήκη και πλάτη του κόσμου αντίστοιχα με τα δίκτυα φυσικού αερίου. Καθώς τόσο η τεχνογνωσία από την ταχεία ανάπτυξη του δικτύου φυσικού αερίου είναι υπαρκτή όσο και η ύπαρξη υφιστάμενων αγωγών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν (από την τριτογενή παραγωγή πετρελαίου), η τεχνολογία αποτελεί την πλέον υποσχόμενη τεχνολογία μεταφοράς του διοξειδίου. Συμπληρωματικά μπορεί να λειτουργήσει και η μεταφορά δια της θαλάσσιας οδού σε περιπτώσεις που η μεταφορά μέσω αγωγών δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Σημαντικό πλεονέκτημα της αποτελεί το γεγονός ότι παρουσιάζει κοινά στοιχεία με την μεταφορά του υδροποιημένου φυσικού αερίου (LPG), η ανάπτυξη του οποίου ήταν ραγδαία τα τελευταία 70 χρόνια.

Το τελευταίο στάδιο της τεχνολογίας CSS αποτελεί η αποθήκευση του διοξειδίου. Από τις διαθέσιμες μεθόδους αποθήκευσης η πιο βιώσιμη επιλογή κατά την αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου αποτελεί η γεωλογική αποθήκευση, μέσω της οποίας μπορούν να «παγιδευτούν» δεκάδες εκατομμύρια τόνοι διοξειδίου στο υπέδαφος. Από το 1970 μέχρι και σήμερα αναπτύσσεται συνεχώς ενώ πολλά πιλοτικά έργα έχουν αποδείξει την βιωσιμότητα της. Η βιολογική αποθήκευση, αν και δεν αποτελεί μια ώριμη μέθοδο, μπορεί να συμβάλλει με φυσικό τρόπο στον περιορισμό της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα. Η εισπίεση διοξειδίου στους ωκεανούς δείχνει να αποτελεί μη βιώσιμη λύση καθώς διαφαίνεται σημαντική επιδείνωση του φαινομένου της οξίνισης των ήδη «επιβαρυσμένων» ωκεανών. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι από την αρχή της βιομηχανικής επανάστασης και μετά οι ωκεανοί έχουν απορροφήσει περίπου το 33% από το ανθρωπογενώς παραχθέν διοξείδιο. Τέλος η αποθήκευση του διοξειδίου στον πυθμένα των ωκεανών υπό τη μορφή υδριτών βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο και πρέπει να μελετηθεί ενδελεχώς πριν μπορέσει να χρησιμοποιηθεί.

Η εξέλιξη της επιστήμης δεν αφορά μόνο την εύρεση νέων μεθόδων δέσμευσης, μεταφοράς ή αποθήκευσης του CO_2 . Αφορά και την ικανότητα νέες αλλά και υπάρχουσες μέθοδοι να λειτουργήσουν μεταξύ τους αρμονικά και με υψηλή απόδοση με απώτερο και μοναδικό σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- (DOE), D. o. (n.d.). *Enhanced Oil Recovery* /. Ανάκτηση από www.energy.gov
- (IPCC), I. P. (2005). Carbon Dioxide Capture and Storage: Technical Summary. 29.
- Abdul Hai Alami et al. (2021, March 10). Investigating algae for CO₂ capture and accumulation and simultaneous production of biomass for biodiesel production. *Science of The Total Environment*, 759(SI: Sustainable Energy and Environmental Protection). doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143529>
- Abhinandan Kumar, P. S. (2022). Impact of Covid-19 on Greenhouse gases emissions: A critical Review. *Science of the Total Environment*.
- Abu-Zahra. (2016). *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide*. (P. H. Feron, Επιμ.) Elsevier Ltd. doi:10.1016/C2014-0-03382-5
- ACP. (n.d.). *CO₂ in bulk*. Ανάκτηση από <https://www.acpco2.com/en/co2-bulk>
- Adams, E. E., & Caldeira, K. (2019). Carbon Sequestration via Direct Injection into the Ocean. *Encyclopedia of Ocean Sciences (Third Edition)*, 5. Ανάκτηση από <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128130810007606>
- Afeefa et al. (2014). Terrestrial Carbon Sequestration as a Climate Change Mitigation Activity. (Gregory B Diette, Bingyun Li, & Ted Eckmann, Επιμ.) *Journal of Pollution Effects & Control*. doi:10.4172/jpe.1000110
- Agency, E. E. (2020). Climate change policies. Ανάκτηση από <https://www.eea.europa.eu/themes/climate/policy-context>
- Ahmed et al. (2021, March 11). Industrial biochar systems for atmospheric carbon removal: a review. *Environmental Chemistry Letters*. doi:10.1007/s10311-021-01210-1
- Akkerman et al. (2002). Photobiological hydrogen production: photochemical efficiency and bioreactor design. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- al., K. e. (1997). Geological and Mineral CO₂ Sequestration Options: A technical review.
- Ashkanani et al. (2020). Levelized cost of CO₂ captured using five physical solvents in pre-combustion applications. *Int J Greenh Gas Control*. doi:10.1016/j.ijggc.2020.103135
- B.P. Spigarelli, S. K. (2013). Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. σσ. 69-87. doi:10.1016/j.jcou.2013.03.002
- Bhat et al. (2017). Mechanism of Enzyme Repair by the AAA+ Chaperone Rubisco Activase. *Molecular Cell*, 67(5), 744-756. doi:10.1016/j.molcel.2017.07.004
- BL. (2021, December 6). *BL*.
- Bounaceur et al. (2006, November). Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study. *Energy*, 31(14), 2556-2570. doi:10.1016/j.energy.2005.10.038
- Bowman, M. (2021). *EIA projects accelerating renewable consumption and steady liquid fuels growth to 2050*. eia.

- Bracht, M. (1997). Water gas shift membrane reactor for CO₂ control in IGCC: techno-economic feasibility study. *Energy Convers*, 38, 46-52.
- Brenner et al., J. (2001, June). Phase I Progress Report: Quantifying the change in greenhouse gas emissions due to natural resource conservation practice application in Nebraska. *USDA*.
- Brunetti et al. (2005, August 6). Engineering Evaluations of a Catalytic Membrane Reactor for the Water Gas Shift Reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 7676-7683. doi:<https://doi.org/10.1021/ie050357h>
- Cappele, D. W., Kuzyk, Z. A., Papakyriakou, T., Guéguen, C., Miller, L. A., & Macdonaldac, R. W. (2020, June). Effect of terrestrial organic matter on ocean acidification and CO₂ flux in an Arctic shelf sea. *Progress in Oceanography*, 185. Ανάκτηση από <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079661120300586?via%3Dihub>
- Carbo et al. (2009). Opportunities for CO₂ capture through oxygen conducting membranes at medium-scale oxyfuel coal boilers. *Energy Procedia*. doi:doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.065
- Carbo et al. (2009). Opportunities for CO₂ capture through oxygen conducting membranes at medium-scale oxyfuel coal boilers. *Energy Procedia*, 487-494. doi:doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002
- Carole, A. (2022, March 15). *The Conversation*. Ανάκτηση από Microalgae is nature's 'green gold': our pioneering project to feed the world more sustainably: <https://theconversation.com/microalgae-is-natures-green-gold-our-pioneering-project-to-feed-the-world-more-sustainably-170158>
- Change, F. C. (2016). «Historic Paris Agreement on Climate Change - 195 Nations Set Path to Keep Temperature Rise Well Below 2 Degrees Celsius».
- Change, I. P. (2005). *CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STORAGE*. (B. Metz, O. Davidson, H. De Coninck, M. Loos, & L. Meyer, Επιμ.) New York: Cambridge University Press.
- Change, M. R. (2021, August). Policy Brief: EU emissions trading. Ανάκτηση από <https://www.mcc-berlin.net/en/research/policy-briefs/emissions-trading.html>
- Cheah et al. (2015). Biosequestration of atmospheric CO₂ and flue-gas containing CO₂ by microalgae. *Biosource TECHNOLOGY*, σσ. 190-201.
- Chen et al. (2018). Molecular simulation and experimental investigation of CO₂ capture in a polymetallic cation-exchanged 13X zeolite. doi:doi.org/10.1039/C8TA05647A
- Chief, N. O. (2012). *Ocean Acidification Is Climate Change's 'Equally Evil Twin*. Ανάκτηση από <https://www.noaa.gov/>
- Climate Change Policies. (2016, December 13). Ανάκτηση από <https://www.eea.europa.eu/themes/climate/policy-context>
- Commission, E. (n.d.). Carbon Leakage. Ανάκτηση από https://ec.europa.eu/clima/eu-action/eu-emissions-trading-system-eu-ets/free-allocation/carbon-leakage_en
- Commission, E. (n.d.). Climate Action. Ανάκτηση από https://ec.europa.eu/clima/eu-action/eu-emissions-trading-system-eu-ets/international-carbon-market_en

- Commission, E. (n.d.). EU Emissions Trading System (EU ETS). Ανάκτηση από https://ec.europa.eu/clima/eu-action/eu-emissions-trading-system-eu-ets_en
- Cong et al. (2021, March). Post-combustion carbon capture. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 138. doi:10.1016/j.rser.2020.110490 Get rights and content
- Cooper et al., H. V. (2021, April 27). To till or not to till in a temperate ecosystem? Implications for climate change mitigation. *Environmental Research Letters*, 16(5).
- Cornelissen, R. L., & Hirs, G. G. (1998, November 22). Exergy analysis of cryogenic air separation. *Energy Conversion and Management*, 39, 1821-1826. doi:10.1016/S0196-8904(98)00062-4
- Cuellar, F., & Rosa, M. (2017). Life Cycle Environmental Impacts of Carbon Capture, Storage, and Utilization. *Encyclopedia of Sustainable Technologies*, 447-459. doi:10.1016/B978-0-12-409548-9.10123-X
- Cullinane, T. J., & Rochelle, G. T. (2004). Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine. *Chemical Engineering Science*, 59(17), 3619-3630. doi:10.1016/j.ces.2004.03.029
- Curson, N. (2021, July 28). *PENSPEN*. Ανάκτηση από Assessing Safety Risks for CO2 Pipelines: <https://www.penspen.com/insights/assessing-safety-risks-for-co2-pipelines/>
- Dar, T. (2016, January 15). *Wonderful Engineering*. Ανάκτηση από <https://wonderfulengineering.com/clouds-of-carbon-dioxide-fill-a-german-city-after-a-truck-accident/>
- Darunte et al. (2016). CO2 capture via adsorption in amine-functionalized. (W. H. Winston, & K. Li, Επιμ.) *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2211-3398. doi:10.1016/j.coche.2016.03.002
- Dubin, K. (2021). *Renewables will account for most global generation increases, but coal use remains high*. eia. Ανάκτηση από <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=49976#>
- Eby, G. N. (2004). *Principles of Environmental Geochemistry*. Boston: Brooks/Cole.
- Eggleton, T. (2013). A short Introduction to Climate Change.
- ENVELab. (n.d.). *Environmental Engineering Laboratory*. Ανάκτηση από <https://www.enve-lab.eu/>: https://www.enve-lab.eu/wp-content/uploads/2018/12/%CE%9C%CE%AC%CE%B8%CE%B7%CE%BC%CE%B19_%CE%A0%CF%81%CE%BF%CF%83%CF%81%CF%8C%CF%86%CE%B7%CF%83%CE%B7.pdf
- EPA. (2021). *Climate Change Indicators: Climate Forcing*. Ανάκτηση από <https://www.epa.gov/climate-indicators>
- Equinor. (2020). Ανάκτηση από <https://www.equinor.com/en/where-we-are/norway.html>
- Esaki et al. (2017, April 30). Evaluation of Carbon Dioxide Absorption Characteristics Lithium Ortho-Silicate in Chemical Heat Storage. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 5(4), 9-20. doi:10.1016/S1750-5836(07)00094-1

- European Green Deal. (2019, December 11). Brussels, Belgium. Ανάκτηση από https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/el/ip_19_6691
- Farrelly et al. (2013). Carbon sequestration and the role of biological carbon mitigation: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. doi:10.1016/j.rser.2012.12.038
- Flowers, L. P. (2020, June 10). Equinor Proceeds With Powering Sleipner Field From the Norwegian Shore. Ανάκτηση από <https://jpt.spe.org/equinor-proceeds-powering-sleipner-field-norwegian-shore>
- Font-Palma et al. (2021). Review of Cryogenic Carbon Capture Innovations and Their Potential Applications. (S. O. García, Επιμ.) 7(Carbon Materials for Physical and Chemical Hydrogen Storage). doi: 10.3390/c7030058
- Furukawa et al. (2014, March 3). Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 4369-4381. doi:10.1021/ja500330a
- Gao et al. (2012, April 23). Algae biodiesel - a feasibility report. *Chemistry Central Journal*. doi:10.1186/1752-153X-6-S1-S1
- Gassman et al. (2015). Chapter 1 - Chemical thermodynamics and flame temperatures. *Combustion (Fifth Edition)*, 1-40.
- Gayathri et al. (2021, March). A review on biological carbon sequestration: A sustainable solution for a cleaner air environment, less pollution and lower health risks. *Journal of King Saud University - Science*, 33(2). doi:10.1016/j.jksus.2020.101282
- Gazzani, M., Macchi, E., & Manzolini, G. (2013). CO₂ capture in natural gas combined cycle with SEWGS. Part A: Thermodynamic performances. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12. doi:10.1016/j.ijggc.2012.06.010
- Green, D., & Willhite, G. (1998). Enhanced Oil Recovery. *SPE Textbook Series*, VI.
- Grubb., M. (2004). "Kyoto and the Future of International Climate Change Responses: From Here to Where?"
- Gupta et al. (2003). CO₂ capture technologies and opportunities in. *1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop*, (σ. 19).
- Gupta, S., & al., e. (2007). *Mitigation. Contribution of Working Group III*.
- Habib et al. (2010, December 13). A review of recent developments in carbon capture. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH*, 35, σσ. 741-764. doi:10.1002/er.1798
- Hardin, L., & Payne, J. (2009). Ανάκτηση από Oak Ridge National Laboratory: http://www.ornl.gov/info/ornlreview/v33_2_00/research.htm
- Herzog et al. (2009, April). Advanced post-combustion CO₂ capture.
- Himeno et al. (2005, January 25). High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 369–376. doi:10.1021/je049786x
- Huang et al. (2001). Dual Alkali Approaches for the Capture and Separation of CO₂. *Energy&Fuels*, 263–268. doi:10.1021/ef0002400

- Hyun et al. (2009, July 25). Optimization of the influential factors for the improvement of CO₂ utilization efficiency and CO₂ mass transfer rate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, σσ. 471-475. doi:10.1016/j.jiec.2008.12.012
- Idriss, H., Scott, M., & Subramani, V. (2015). 1 - Introduction to hydrogen and its properties. *Compendium of Hydrogen Energy*, σσ. 3-19. doi:10.1016/B978-1-78242-361-4.00001-7
- IEA. (2021, November). *Direct Air Capture*. Ανάκτηση από IEA: <https://www.iea.org/reports/direct-air-capture>
- INSTITUTE, G. C. (n.d.). *TRANSPORT OF CO₂*. Ανάκτηση από <https://www.globalCSSinstitute.com/archive/hub/publications/25906/transport-co2.pdf>
- Interior, U. D. (2007, June 11). Ανάκτηση από Biosequestration in Forests: <http://www.nps.gov/olym/hand/process/ccycle.htm>
- IPCC. (2005). *Ipcc Special Report On Carbon Dioxide Capture And Storage*. Cambridge (2005): Cambridge University Press.
- Jansen, D., Gazzani, M., Giampaolo, M., Van Dijk, E., & Carbo, M. (2015, February 5). Pre-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, σσ. 167-187. doi:doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.028
- Kaarstad, O., & Audus, H. (1997). Hydrogen and electricity from decarbonised fossil fuels. *Energy Conversion and Managemen*. doi:10.1016/S0196-8904(96)00306-8
- Karanikolos et al. (2018). Chapter 5 - CO₂/CH₄ Separation (Natural Gas Purification) by Using Mixed Matrix Membranes. *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, 155-181. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813645-4.00005-2
- Kaufman, D. G. (1996). *Biosphere 2000: Protecting our global enviroment*.
- Kearey, P. (2001). *Dictionary of Geology*. (2nd, Επμ.) Penguin Reference.
- Knutila et al. (2010). Kinetics of the reaction of carbon dioxide with aqueous sodium and potassium carbonate solutions. *Chemical Engineering Science*, 65(23), 6077-6088. doi:10.1016/j.ces.2010.07.018
- Knuutila et al. (2009). CO₂ capture from coal-fired power plants based on sodium carbonate slurry; a systems feasibility and sensitivity study. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 143-151. doi:10.1016/j.ijggc.2008.06.006
- Lemus, R., & Lar, R. (2005). Bioenergy Crops and Carbon Sequestration. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 1-21. doi:10.1080/07352680590910393
- Mansour et al. (2016). Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review. *Applied Energy*, 225-255. doi:doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011
- Millward, A. R., & Yaghi, O. M. (2005). Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 17998–17999. doi:doi.org/10.1021/ja0570032
- Mingchen T. et al. (2015). Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review. *Applied Energy*, 151, 143-156. doi:10.1016/j.apenergy.2015.04.017

- Minh T. et al. (2008, June 17). Reducing the Cost of CO₂ Capture from Flue Gases Using Pressure Swing Adsorption. *Ind. Eng. Chem.* , 4883-4890.
doi:<https://doi.org/10.1021/ie070831e>
- MOL. (2021, November 4). Ανάκτηση από Completion of Concept Study of Liquefied CO₂ Carrier: <https://www.mol.co.jp/en/pr/2021/21099.html>
- N., H., Fotiadi, A., Matsoukas, C., Drakakis, E., Pavlakis, K., Hatzidimitriou, D., & Vardavas, I. (2004). *Atmospheric Chemistry and Physics*.
- Nasa. (2009, January 14). *Earth Observatory*. Ανάκτηση από Earth's Energy Budget.
- NASA. (2021). Carbon Dioxide Concentration, Climate Change: Vital Signs of the Planet.
- Offshore Energy*. (2019, June 13). Ανάκτηση από Offshore Energy: <https://www.offshore-energy.biz/sleipner-a-workers-stressed-by-long-hours-and-increased-workload-audit-finds/>
- Olajire, A. A. (2010, June). CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. *Energy*, 35(6), 2610-2628. doi:10.1016/j.energy.2010.02.030
- Onti, T. A., & Schulte, L. A. (2012). *The nature education Knowledge Project*. Ανάκτηση από Soil carbon storage is a vital ecosystem service, resulting from interactions of ecological processes. Human activities affecting these processes can lead to carbon loss or improved storage.: <https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/soil-carbon-storage-84223790/>
- Osman et al, A. (2020). Recent advances in carbon capture storage and utilisation technologies: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 797-849. doi:doi.org/10.1007/s10311-020-01133-3
- Osman et al. (2018). A highly active and synergistic Pt/Mo₂C/Al₂O₃ catalyst for water-gas shift reaction. . doi:doi.org/10.1016/j.mcat.2018.05.025
- Panchsheela et al. (2013). Capturing atmospheric carbon: Biological and nonbiological methods. *International Journal of Low-Carbon Technologies*. doi:10.1093/ijlct/ctt077
- Parliament, E. (2019, October 14). Carbon neutrality. Belgium. Ανάκτηση από <https://www.europarl.europa.eu/news/el/headlines/society/20190926STO62270/ti-einai-i-oudeterotita-tou-anthraka-kai-pos-mporei-na-epiteuchthei-eos-to-2050>
- Pelkie et al. (1992). Product distributions in the carbon dioxide-ammonia-water system from liquid conductivity measurements. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2209–2215.
doi:10.1021/ie00009a018
- Policy, S. S. (2022, 1 6). CO₂ Emission Allowance. Ανάκτηση από <https://sandbag.be/index.php/carbon-price-viewer/>
- Portillo et al. (2019). Alternatives for oxygen-selective membrane systems and their integration into the oxy-fuel combustion process: a review. *Sep Purif Technol.*
doi:10.1016/j.seppur.2019.115708
- Priorities 2019-2024: European Green Deal. (n.d.). Brusells, Belgium. Ανάκτηση από https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_el
- Prof. Nelson, S. A. (2015, October 19). Energy Resources. New Orleans, Louisiana, USA. Ανάκτηση από <https://www.tulane.edu/~sanelson/eens1110/energy.htm>

- Qureshi, F. M., Zheng, J., Khandelwal, H., Venkataraman, P., Usadi, A., Barckholtz, T. A., . . . Linga, P. (2021, October 10). Laboratory Demonstration of the Stability of CO₂ Hydrates in Deep-oceanic Sediments. *Chemical Engineering Journal*. Ανάκτηση από <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894721058630#ab015>
- Rashidi, N. A., & Yusup, S. (2016). An overview of activated carbons utilization for the post-combustion. *Journal of CO₂ Utilization*, 1-16. doi:doi.org/10.1016/j.jcou.2015.11.002
- Riebeek, H. (2011, June 16). *Nasa* - . Ανάκτηση από The Carbon Cycle: <https://www.earthobservatory.nasa.gov/features/CarbonCycle>
- Rogers, A. (2013, October 9). Global warming's evil twin: ocean acidification. *The Conversation*. Ανάκτηση από <https://theconversation.com/global-warmings-evil-twin-ocean-acidification-19017>
- Roggkamp, M. M. (2020). The Law of the Seabed. Στο C. Banet (Επιμ.). Publications on Ocean Development. doi:10.1163/9789004391567_021
- Rose et al. (2019, November 23). Redefining the Robeson upper bounds for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity†. *Energy & Environmental Science*(9). doi:DOI <https://doi.org/10.1039/C9EE01384A>
- Rudd, K. (2015, May 25). Paris cant be Copenhagen. *New York times*.
- Ryden M. et al. (n.d.). Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *Energy & Fuels*. doi:10.1021/ef800065m
- Sarket et al. (2017, August 18). Equilibrium and Kinetic Behaviour of CO₂ Adsorption onto Zeolites, Carbon Molecular Sieve and Activated Carbons. *Energy Procedia*, 114, 2450-2459. doi:10.1016/j.egypro.2017.03.1394
- Schlosky, K. (1989). Supercritical phase transitions at very high pressure. doi:10.1021/ed066p989
- Schlumberger. (n.d.). Oil Glossary. Ανάκτηση από <https://glossary.oilfield.slb.com/>
- Sheardown, A., & Donev, J. (2019, January 4). Ανάκτηση από Energy Education: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Cap_rock
- Shishlov, I., Morel, R., & Bellassen, V. (2016). Compliance of the Parties to Kyoto Protocol in the First commitment period. doi:10.1080/14693062.2016.1164658
- Sifat, N., & Haseli, Y. (2019, October 30). A Critical Review of CO₂ Capture Technologies and Prospects for Clean Power Generation. *MDPI*, 12(21). doi:<https://doi.org/10.3390/en12214143>
- Simon, F. (2019). «EU Commission unveils 'European Green Deal': The key points». Ανάκτηση από www.euractiv.com
- Sing et al. (2011, April 26). Production of biofuels from microalgae. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change volume*. doi:10.1007/s11027-011-9294-x
- Singh et al. (2016, April 21). Cyanobacteria: A Precious Bio-resource in Agriculture, Ecosystem, and Environmental Sustainability. *Microbial Technologies for Bio-energy and Bio-product*. doi:10.3389/fmicb.2016.00529

- Siriwardane et al. (2001, February 7). Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy & Fuels*, 279–284. doi:10.1021/ef000241s
- Spears, S. (2018, May 16). *Regeneration International*. Ανάκτηση από What is Biochar?: <https://regenerationinternational.org/2018/05/16/what-is-biochar/>
- Spigarelli, B. P., & Kawatra, K. S. (2013). Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. *Journal of CO₂ Utilization*, 69-87. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.03.002
- Stewart, C., & Hesami, M. (2005). A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration—the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. *Energy Conversion and Management*, 403-420.
- Sturges, W., Oram, D., Laube, J., Reeves, C., Newland, M., Hogan, C., . . . Fraser, P. (2012). Emissions halted of the potent greenhouse gas SF₅CF₃.
- Sueali, E., & Sarbatly, R. (2012). Conversion of microalgae to biofuel. *Renew. Sustain. Energy*, σσ. 4316-4342. doi:10.1016/j.rser.2012.03.047
- Suncho Choi et al. (2009, September 14). Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem*, 2(9), 796-854. doi:https://doi.org/10.1002/cssc.200900036
- Sutter, J. D., & Berlinger, J. (2015, December 12). «Final draft of climate deal formally accepted in Paris».
- Swastik et al. (2021, December 30). Review on the recent structural advances in open and closed systems for carbon capture through algae. *Energy Nexus*, 4. doi:10.1016/j.nexus.2021.100032
- Tamma, P. S. (2019, December 11). «Europe's Green Deal plan unveiled».
- TECHNOLOGY, N. I. (2012, February 8). *Researchers Study Zeolite for Filtering Out Carbon Dioxide*. Ανάκτηση από SciTechDaily: <https://scitechdaily.com/researchers-study-zeolite-for-filtering-out-carbon-dioxide/>
- Teslim et al. (2020). Carbon dioxide sequestration in underground formations: review of experimental, modeling, and field studies. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. doi:10.1007/s13202-020-01028-7
- Tseng et al. (1988). Carbon dioxide absorption into promoted carbonate solutions. *AIChE Journal*, 34(6), 922-931. doi:10.1002/aic.690340604
- University of Thessaly. (2018). Εισαγωγή στην φωτοσύνθεση - Συστήματα δέσμευσης άνθρακα και φωτοαναπνοή.
- University, I. (2019). GEOLOGICAL SEQUESTRATION.
- Unveren et al. (2017, March). Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review. *Petroleum*, 37-50. doi:10.1016/j.petlm.2016.11.001
- Valluri et al. (n.d.). Opportunities and challenges in CO₂ utilization. σσ. 322-344. doi:10.1016/j.jes.2021.05.043
- Verma et al. (2020). Functionalized Mesoporous SBA-15 silica: Recent trends and. *Nanoscale*(21). doi:10.1039/x0xx00000x

- Vijeta, A., Rishabh , S. K., Raj, K., & Shashikant, Y. (2019). Separation and sequestration of CO₂ in geological formations. Στο *Materials Science for Energy Technologies*.
Ανάκτηση από <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589299119301004>
- Vila-Nadal, L., & Cronin, L. (2017, August). Design and synthesis of polyoxometalate-framework materials from cluster precursors. *Nature Reviews Materials*.
doi:10.1038/natrevmats.2017.54
- Wang et al. (2011). Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1609-1624.
doi:10.1016/j.cherd.2010.11.005
- Wang et al. (2016, April 27). Modeling the Adsorption Kinetics of Activated Carbon for Oil Vapor Recovery and Applications. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 6. doi:10.1016/0008-6223(95)00128-X
- watch, E. (2021, August 27). Ανάκτηση από <https://www.ecowatch.com/co2-pipeline-explosion-mississippi-2654814127.html>
- Willem van Aken . (1993). *Science Image*.
- Worphon Yamaka, R. P. (May 2021). Economic and energy impacts on greenhouse gas emissions: A casestudy of China and the USA.
- Wu F. et al. (2018, July). Progress in O₂ separation for oxy-fuel combustion—A promising way for cost-effective CO₂ capture: A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 67, 188-205. doi:10.1016/j.pecs.2018.01.004
- WWF. (2018). *ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ*. Ανάκτηση από <https://www.contentarchive.wwf.gr/images/pdfs/WWF-briefing%20IPCC2018.pdf>
- wwf. (n.d.). *Κλιματική Κρίση και Ενέργεια*. Ανάκτηση από https://www.wwf.gr/ti_kanoume/klimatiki_krisi_kai_energeia/
- Yadav, S., & Mondal, S. S. (2022, January 15). A review on the progress and prospects of oxy-fuel carbon capture and sequestration (CSS) technology. 308.
doi:doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122057
- Yeh et al. (2005). Semi-batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia. *Fuel Processing Technology*, 86(14-15), 1533-1546.
doi:https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.015
- Yeh, A., & Bai, H. (1999, April). Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO₂ greenhouse gas emissions. *Science of The Total Environment*, 228(2-3), 121-133. doi:https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00025-X
- Yincheng et al. (2011). Comparison of removal efficiencies of carbon dioxide between aqueous ammonia and NaOH solution in a fine spray column. *Energy Procedia*, 4, 512-518.
doi:10.1016/j.egypro.2011.01.082
- Zeng, N. (2008). Carbon sequestration via wood burial. *Carbon Balance Manage* 3.
doi:10.1186/1750-0680-3-1
- ΑΓΓΙΟΥΤΑΝΤΗΣ, Ζ., & ΜΕΡΤΙΚΑΣ, Σ. (2003). *Ένας πρακτικός οδηγός για τη Συγγραφή Τεχνικών Κειμένων*. Χανιά, Ελλάδα: Εκδόσεις Ίων.

- Ανδρίτσος, Ν. (n.d.). *3η ΕΝΟΤΗΤΑ, Μέρος 2. Ανάκτηση από ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΤΙΠΡΥΠΙΑΝΣΗΣ*:
http://archive.eclass.uth.gr/eclass/modules/document/file.php/MHXB119/%CE%98%CE%B5%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CE%95%CE%BD%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1%203/Unit_3_2_Adsorption_Absorption.pdf
- Βαλαβανίδης, Θ. (2014, May). Η χημική ένωση του μήνα. Ανάκτηση από
http://195.134.76.37/chemicals/chem_carbondioxide.htm
- Βαρότσης, Ν. (2017). *Εκμετάλλευση Ταμιευτήρων*. Χανιά: Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών Υπόγειων Ταμιευτήρων.
- Βιοεπιστημόνων, Π. Έ. (2011). Φωτοσύνθεση. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- Επιτροπή, Ε. (2020). Μια Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία.
- Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία. (2021, Νοεμβρίου 15). Ανάκτηση από
<https://www.consilium.europa.eu/el/policies/green-deal/>
- Πασαδάκης, Ν. (2015). Οι υδρίτες. Στο *Γεωχημεία Πετρελαίου* (σ. 117). Εκδόσεις Τζιόλα.
- Φωτιάδη, Α. (n.d.). Φαινόμενα του θερμοκηπίου και κλιματικές μεταβολές.
- Φωτιάδη, Α. (n.d.). Κλιματικά Μοντέλα - Μηχανισμοί ανατροφοδότησης (feedbacks) - Σενάρια για το μέλλον.
- Φωτιάδη, Α. (n.d.). *Το φαινόμενο του Θερμοκηπίου - Ενεργειακό ισοζύγιο του Πλανήτη*. Patra: University of Patras.