



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ CO₂ ΚΑΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Συγγραφή:

ΚΟΜΝΟΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

Επιβλέπων καθηγητής: Κορωνάκη Ειρήνη

ΑΘΗΝΑ (Φεβρουάριος 2019)

Περίληψη:

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη και η βιβλιογραφική ανασκόπηση των προβλημάτων τα οποία δημιουργούνται κατά την διαδικασία της χημικής δέσμευσης CO₂ με χρήση διαλύματος ΜΕΑ και συγκεκριμένα γίνεται αναφορά στα προβλήματα που αφορούν την διάβρωση του εξοπλισμού λόγω της χημικής διαδικασίας της δέσμευσης. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά σε γενικά στοιχεία που αφορούν, το διοξείδιο του άνθρακα (πηγές εκπομπής, στατιστικά στοιχεία), το φαινόμενο του θερμοκηπίου αλλά και τους υφιστάμενους τρόπους δέσμευσης του CO₂ που υπάρχουν σήμερα. Ακολούθως στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύεται η μέθοδος δέσμευσης με χρήση διαλύματος ΜΕΑ καθώς επίσης και οι μηχανισμοί οι οποίοι δημιουργούν τα προβλήματα της διάβρωσης. Επίσης γίνεται αναφορά και σε πειραματικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας τα οποία δείχνουν τον τρόπο με τον οποίο συγκεκριμένοι παράγοντες επηρεάζουν τον ρυθμό διάβρωσης. Στην συνέχεια στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται αξιολόγηση του κινδύνου της διάβρωσης για διάφορα μέρη της εγκατάστασης δέσμευσης CO₂ και αναλύονται όλες οι παράμετροι οι οποίες πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την δημιουργία μιας νέας εγκατάστασης δέσμευσης CO₂ αυτού του είδους. Τέλος στο τελευταίο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στους εμπλεκόμενους φορείς και επενδυτές και στα ζητήματα τα οποία τους απασχολούν και έχουν να κάνουν με την διαδικασία της δέσμευσης αποθήκευσης και μεταφοράς του CO₂.

Abstract:

The aim of this bachelor's thesis is the study and the bibliographic review of the problems that arise during the process of chemical CO₂ capture with the use of an MEA solution and in particular the problems related to the corrosion of the equipment due to the chemical process of the capture. In the first chapter, reference is made to general data on carbon dioxide (emission sources, statistics), the greenhouse effect and current existing methods of CO₂ capture. Subsequently, the second chapter analyzes the capture method using an MEA solution as well as the mechanisms that create the corrosion problems. Reference is also made to experimental literature results showing how specific factors influence the rate of corrosion. Following, the third chapter assesses the risk of corrosion for various parts of the CO₂ capture facility and analyzes all the parameters to be taken into account when creating a new CO₂ capture facility of this kind. Finally, in the last chapter, reference is made to stakeholders and investors and to the issues that concern them about the process of capturing and transporting CO₂.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	6
1.1 Γενικά στοιχεία.....	6
1.2 Κύριοι παράγοντες εκπομπής CO ₂	9
1.2.1 Ανθρώπινες Πηγές.....	9
1.2.2 Καύση / χρήση ορυκτών καυσίμων	10
1.2.3 Τομέας ηλεκτρισμού / θερμότητας	10
1.2.4 Τομέας μεταφορών.....	12
1.2.5 Βιομηχανικός τομέας	13
1.2.6 Μεταβολή χρήσης της γης.....	13
1.2.7 Βιομηχανικές διαδικασίες	14
1.2.8 Φυσικές πηγές	15
1.2.8.1 Ανταλλαγή μεταξύ ωκεανών και ατμόσφαιρας.....	16
1.2.8.2 Αναπνοή φυτών και ζώων	16
1.3 Φαινόμενο του θερμοκηπίου	16
1.3.1 Αέρια του Θερμοκηπίου	17
1.3.2 Προβλήματα από το φαινόμενο του θερμοκηπίου.....	18
1.3.3 Κοινωνικές συνέπειες κλιματικών αλλαγών.....	19
1.4 Φυσικοί τρόποι αποθήκευσης και δέσμευσης Co ₂	20
1.5 Τεχνικές δέσμευσης CO ₂	20
1.5.1 Δέσμευση CO ₂ μετά καύση.....	21
1.5.2 Δέσμευση CO ₂ πριν την καύση.....	22
1.5.3 Καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου (Oxyfuel Combustion)	22
1.6 Σύγκριση διαφορετικών τεχνολογιών καύσης για τη δέσμευση CO ₂	24
1.7 Τεχνολογίες διαχωρισμού CO ₂	26
1.7.1 Προσρόφηση με υγρό απορροφητή	27
1.7.2 Προσρόφηση με στερεό απορροφητή.....	27
1.7.3 Χημική καύση βρόγχου	28
1.7.4 Διαχωρισμός με χρήση μεμβρανών.....	28
1.7.5 Ένυδρος Διαχωρισμός	29
1.7.6 Κρυογονική απόσταξη	29
1.8 Χρήση του CO ₂	30
1.8.1 Αποθήκευση CO ₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς	30

1.8.2 Ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου (Enhanced oil recovery EOR).	31
1.8.3 Αποθήκευση σε μη εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα άνθρακα	33
1.8.4 Αποθήκευση σε αλατούχους υδροφόρους ταμιευτήρες	34
1.8.5 Αποθήκευση στους ωκεανούς	36
1.8.6 Επί τόπου ενανθράκωση	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο	38
2.1 Διαδικασία δέσμευσης CO ₂ με χρήση διαλύματος με βάση τις αμίνες	38
2.2 Περιγραφή διαδικασίας	38
2.2.1 Ψύξη και συμπίεση καυσαερίων	39
2.2.2 Απορρόφηση CO ₂ και αναγέννηση του διαλύτη	39
2.2.3 Ανάκτηση του διαλύτη	41
2.2.4 Συμπύεση CO ₂	41
2.3 Χημική ανάλυση του συστήματος ΜΕΑ	41
2.4 Χημική αποικοδόμηση αμινών (amine degradation)	42
2.4.1 Καρβαμιδικός πολυμερισμός	42
2.4.2 Οξειδωτική αποικοδόμηση	43
2.5 Διάβρωση του εξοπλισμού	43
2.6 Επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας στην διάβρωση	44
2.6.1 Συγκέντρωση οξυγόνου	44
2.6.2 Συγκέντρωση διοξειδίου του θείου	44
2.6.3 Φορτίο CO ₂	45
2.6.4 Συγκέντρωση ΜΕΑ	46
2.6.5 Θερμοκρασία λειτουργίας	46
2.7 Συσχέτιση ρυθμού διάβρωσης	46
2.8 Αναστολείς διάβρωσης	47
2.8.1 Αναστολέας τύπου Α	47
2.8.2 Αναστολέας τύπου Β	47
2.8.3 Αναστολέας τύπου C	48
2.8.4 Αναστολέας τύπου D	48
2.8.5 Αναστολέας τύπου E	48
2.8.6 Μείξη αναστολέων Α,Β,С και D	48
2.9 Συστήματα μείγματος διαλυτών για βελτίωση διαδικασίας	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο	52
3.1 Αιτίες διάβρωσης σε εγκαταστάσεις δέσμευσης με βάση διάλυμα ΜΕΑ	53

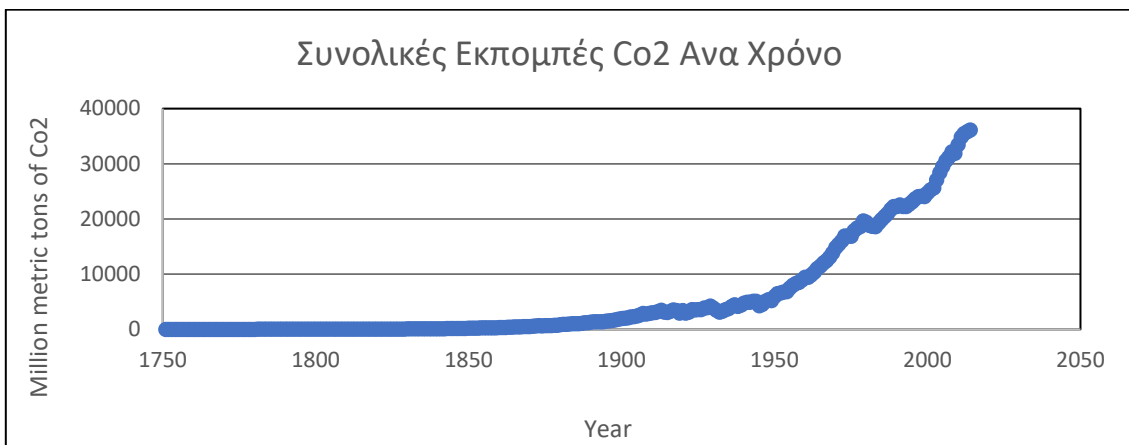
3.2 Αξιολόγηση κινδύνου για τη διαδικασία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση.....	56
3.3 Προσέγγιση της αξιολόγησης κινδύνου.....	57
3.4 Αποτελέσματα και συζήτηση	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο	68
4.1 Ενδιαφέρον από εμπλεκόμενους φορείς	68
4.2 Το ευρύ κοινό.....	69
4.3 Τοπικές κοινότητες	69
4.4 Μη κυβερνητικές οργανώσεις (ΜΚΟ)	70
4.5 Πολιτικοί και υπεύθυνοι χάραξης πολιτικής.....	71
4.6 Ρυθμιστικές αρχές.....	71
4.7 Επενδυτές.....	72
4.8 Διαφορές ανά περιοχή.....	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο	74
5.1 Συμπεράσματα.....	74
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	76

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

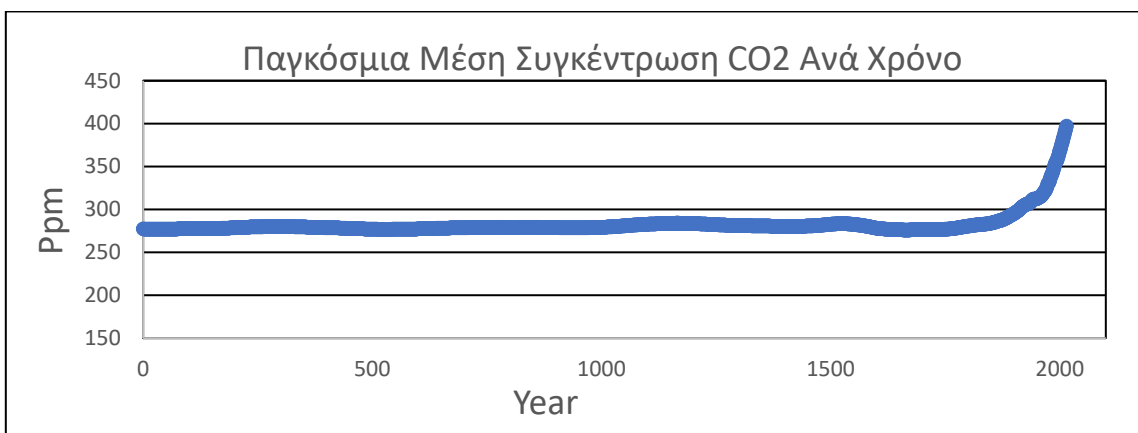
1.1 Γενικά στοιχεία

Από την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης του 1760 μέχρι και σήμερα έχει παρατηρηθεί αλματώδης αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ (σε ποσοστό περίπου 0,17% ετησίως), κυρίως λόγω της καύσης ορυκτών καυσίμων αλλά και της αποψίλωσης των τροπικών δασών σε μεγάλη κλίμακα. Το 2015, η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα ξεπέρασε τα 400 ppm, ποσοστό κατά 40% μεγαλύτερο από το αντίστοιχο ποσοστό που υπήρχε στην ατμόσφαιρα πριν την βιομηχανική επανάσταση (το οποίο ήταν 280 ppm).

Συγκεκριμένα κάτωθι παρουσιάζονται τα διαγράμματα στα οποία φαίνεται η αύξηση της συγκέντρωσης παγκοσμίως του διοξειδίου του άνθρακα καθώς επίσης και οι συνολικές εκπομπές αυτού στο πέρασμα του χρόνου.



Εικ. 1 Συνολικές εκπομπές CO₂ παγκόσμια.



Εικ. 2 Παγκόσμια μέση συγκέντρωση CO₂ ανά χρόνο

Το 2007, η Διακυβερνητική Επιτροπή για την Αλλαγή του Κλίματος (IPCC, 2007) ανέφερε ότι οι επιστήμονες ήταν αρκετά σίγουροι ότι η υπερθέρμανση του πλανήτη προκαλείται κυρίως από τις αυξανόμενες συγκεντρώσεις των αερίων του θερμοκηπίου που παράγονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες και ότι ο μεγαλύτερος παράγοντας της υπερθέρμανσης είναι οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), από την καύση ορυκτών καυσίμων, την παραγωγή τσιμέντου και τις αλλαγές στην χρήση της γης, όπως η αποψίλωση των δασών.

Επιπλέον, ο Οργανισμός Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (Organization for Economic Co-operation and Development (OECD), 2012) ανέφερε το 2013 ότι οι παγκόσμιες εκπομπές CO₂ που σχετίζονται με την ενέργεια αντιπροσώπευαν περίπου το 75% των παγκόσμιων εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, ενώ η καύση ορυκτών καυσίμων αντιπροσωπεύει τα δύο τρίτα των παγκόσμιων εκπομπών CO₂ το 2010.

Δεδομένου ότι το CO₂ αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο ποσοστό αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου, η μείωση των εκπομπών του έχει καταστεί μία από τις σημαντικότερες ανησυχίες όσον αφορά τη χάραξη εθνικών οικονομικών και ενεργειακών πολιτικών για τις χώρες σε όλο τον κόσμο. Καθώς οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου έχουν οδηγήσει σε αλλαγές στο παγκόσμιο κλίμα, η ανησυχία έχει όλο ένα και περισσότερο στραφεί προς τα ζητήματα της χρήσης ενέργειας και των επιδόσεων των εκπομπών CO₂ των χωρών παγκοσμίως.

Οι παγκόσμιες εκπομπές CO₂ από την καύση ορυκτών καυσίμων και τις βιομηχανικές διεργασίες έχουν διπλασιαστεί τα τελευταία 40 χρόνια, (από 16,9 gigatonnes (Gt) το 1974 σε 35,5 Gt το 2014, με ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 1,8%) [3]. Παρά τις εκτεταμένες συζητήσεις σχετικά με τον μετριασμό της παγκόσμιας αλλαγής του κλίματος τα τελευταία χρόνια, ο ρυθμός αύξησης των εκπομπών CO₂ επιταχύνθηκε από 1,0% ετησίως, για την περίοδο 1990-1999, σε 2,4% ετησίως για την περίοδο 2000-2014 (βλ. Επίσης [4,5]). Τόσο οι ανεπτυγμένες χώρες όσο και οι αναπτυσσόμενες χώρες έχουν σημειώσει συνεχή αύξηση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στην παραγωγή τους, ενώ οι αναπτυσσόμενες χώρες έχουν ετήσιο ρυθμό 3,2% για την περίοδο 1990-2014, μεγαλύτερο από αυτό των ανεπτυγμένων χωρών, 0,4% [3].

Σύμφωνα με την ταυτότητα Kaya, η αύξηση των παγκόσμιων εκπομπών CO₂ οφείλεται σε τέσσερις παράγοντες:

$$Ca = \frac{Ca}{E} \cdot \frac{E}{GDP} \cdot \frac{GDP}{P} \cdot P$$

όπου το Ca είναι οι εκπομπές του CO₂, το P είναι ο πληθυσμός, το GDP / P είναι το ακαθάριστο εγχώριο προϊόν (ΑΕΠ) κατά κεφαλή, το E / GDP είναι η ενεργειακή ένταση του ΑΕΠ και το Ca / E είναι η ένταση σε άνθρακα της ενέργειας (εκπομπές / ενέργεια).

Οι Gerland et al. [6] προβλέπουν ότι ο παγκόσμιος πληθυσμός θα συνεχίσει να αυξάνεται μέσα σε αυτόν τον αιώνα, με 95% πιθανότητα να αυξηθεί από 6,1 δισ. το 2000 σε 9,0 - 13,2 δισ. μέχρι το έτος 2100. Επίσης οι Baksí και Green [7] διαπιστώνουν ότι η μακροπρόθεσμη μέση ετήσια μείωση της παγκόσμιας ενεργειακής έντασης, είναι απίθανο να μειωθεί πάνω από το 1,1%.

Δεδομένου ότι η αύξηση του κατά κεφαλή ΑΕΠ είναι πολύ σημαντική για τη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου στις αναπτυσσόμενες χώρες, ένας από τους σημαντικότερους τρόπους

περιορισμού της αύξησης των εκπομπών CO₂ σε αυτές είναι η μείωση του ποσοστού της ενέργειας που βασίζεται στον άνθρακα (βλ. επίσης, [8-13])

Ωστόσο, το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην παγκόσμια κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας ως σύνολο δεν παρουσιάζει σημάδια αύξησης, ιδίως στις αναπτυσσόμενες χώρες. Αντίθετα, παρέμεινε σχετικά σταθερή σε περίπου 13% από το 1990. Αυτή η σταθερότητα μπορεί επίσης να είναι ο λόγος για τον οποίο παρατηρούμε την επιτάχυνση της παγκόσμιας αύξησης των εκπομπών CO₂ (βλ. Επίσης [4,5]). Παρά το γεγονός ότι το μερίδιο των ηλιακών, αιολικών και βιο-ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αυξήθηκε από 0,35% το 1990 σε 2,45% το 2014, η αύξηση αυτή αντισταθμίστηκε σε μεγάλο βαθμό από τη μείωση κατά 1,1 εκατοστιαίες μονάδες του μεριδίου της πυρηνικής ενέργειας (βλ. επίσης [14]). Όσον αφορά τις χώρες, οι επιδόσεις των ανεπτυγμένων χωρών όσον αφορά τη χρήση ανανεώσιμης ενέργειας είναι ελαφρώς καλύτερες από εκείνες των αναπτυσσόμενων χωρών.

Το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας χωρίς άνθρακα στη συνολική κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας στις αναπτυσσόμενες χώρες παρέμεινε σταθερό στο 9% κατά την περίοδο 1990-2010 και το 2014 αυξήθηκε σε 10%, ενώ το ποσοστό των ανεπτυγμένων χωρών αυξήθηκε βραδεία από 13,3% το 1990 σε 15,6% το 2000 και 17,9% το 2014. Το σταθερό μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας χωρίς άνθρακα συνεπάγεται ότι το συνολικό μερίδιο των ορυκτών καυσίμων στην παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας παρέμεινε σχετικά σταθερό.. Οι αναπτυγμένες χώρες σημείωσαν αύξηση του μεριδίου του φυσικού αερίου κατά 5,0 εκατοστιαίες μονάδες από το 1990 έως το 2014 και μείωσαν τα μερίδια άνθρακα και πετρελαίου κατά 5,5 και 4,1 ποσοστιαίες μονάδες αντίστοιχα.

Εν τω μεταξύ, οι αναπτυσσόμενες χώρες σημείωσαν πτώση του μεριδίου του πετρελαίου κατά 9,2 εκατοστιαίες μονάδες και αύξηση των μεριδίων του άνθρακα και του φυσικού αερίου κατά 3,4 και 4,2 ποσοστιαίες μονάδες αντίστοιχα. Κατά μέσο όρο, ο άνθρακας και το πετρέλαιο έχουν υψηλότερες περιεκτικότητες σε άνθρακα από το αέριο όταν παράγουν την ίδια ποσότητα θερμότητας [4]. Η μεταβολή του σχετικού μεριδίου των διαφόρων ορυκτών καυσίμων μπορεί να οδηγήσει σε μεταβολές στις συνολικές εκπομπές CO₂ για μια οικονομία ακόμα και όταν η συνολική πρωτογενής ενέργεια η κατανάλωση παραμένει η ίδια. Όπως υποδεικνύεται, οι εκπομπές CO₂ από τη χρήση φυσικού αερίου αυξήθηκαν σημαντικά με την πάροδο του χρόνου στις ανεπτυγμένες χώρες, ενώ οι εκπομπές CO₂ από τη χρήση άνθρακα αυξήθηκαν σημαντικά στις αναπτυσσόμενες χώρες.

Λόγω του διαχωρισμού των εκπομπών που προκαλείται από το διεθνές εμπόριο, η αυξανόμενη προσοχή στις παγκόσμιες εκπομπές CO₂ μετατοπίστηκε από την προοπτική που βασίζεται στην παραγωγή σε μια προοπτική που βασίζεται στην κατανάλωση (βλ. Π.χ. [15-19]). Δηλαδή, η ανησυχία έχει μετατοπιστεί από την απάντηση στην ερώτηση «Ποιος εκπέμπει;» στην απάντηση της ερώτησης «Για ποιον εκπέμπεται;».

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι, μεταξύ των τριών ορυκτών καυσίμων, οι εκπομπές CO₂ από τη χρήση άνθρακα αυξήθηκαν ταχύτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες, κατά 3,76 Gt την περίοδο 1995-2009. Αντίθετα, οι εκπομπές CO₂ από τη χρήση φυσικού αερίου αυξήθηκαν ταχύτερα στις αναπτυγμένες χώρες, κατά 470 Mt την περίοδο 1995-2009. Οι περαιτέρω αναλύσεις δείχνουν ότι παρά τις βελτιώσεις στην ενεργειακή απόδοση, οι αναβαθμίσεις των υποδομών και οι αλλαγές στις απαιτήσεις ηλεκτρικής ενέργειας στις αναπτυσσόμενες χώρες οδήγησαν σε σημαντική αύξηση των εκπομπών CO₂ από τη χρήση άνθρακα. Μεταξύ αυτών των χωρών, η Κίνα αντιπροσωπεύει υψηλή συνεισφορά, προκαλώντας αύξηση εκπομπών CO₂ που σχετίζεται με τη χρήση άνθρακα έως και 2,79 Gt την περίοδο 1995-2009. Αντίθετα, η κατανάλωση από τις δημόσιες και κοινωνικές υπηρεσίες καθώς και τα χημικά προϊόντα είναι

η κυρίαρχη δύναμη που οδηγεί στην αύξηση των εκπομπών CO₂ από το φυσικό αέριο στις ανεπτυγμένες χώρες. οι ΗΠΑ παρουσιάζουν πολύ μεγάλη συμβολή, προκαλώντας αύξηση εκπομπών CO₂ που σχετίζεται με τη χρήση φυσικού αερίου έως και 100 εκατ. τόνους και βιομηχανική ομάδα

1.2 Κύριοι παράγοντες εκπομπής CO₂

Υπάρχουν τόσο φυσικές όσο και ανθρώπινες πηγές εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Οι φυσικές πηγές περιλαμβάνουν την αποσύνθεση, την απελευθέρωση διοξειδίου από τους ωκεανούς και την αναπνοή. Οι ανθρώπινες πηγές προέρχονται από δραστηριότητες όπως η παραγωγή τσιμέντου, η αποψίλωση των δασών καθώς επίσης και η καύση ορυκτών καυσίμων όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο.

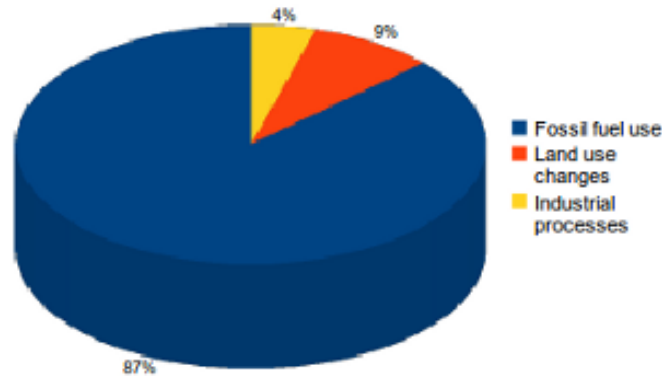
Λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, η ατμοσφαιρική συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα αυξάνεται εκτεταμένα από τη Βιομηχανική Επανάσταση και έπειτα, και έχει φτάσει πλέον σε επικίνδυνα επίπεδα τα οποία δεν είχαν προηγουμένως παρατηρηθεί τα τελευταία 3 εκατομμύρια χρόνια.[20,21,22] Οι ανθρώπινες πηγές εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα είναι πολύ μικρότερες από τις φυσικές εκπομπές αλλά έχουν επιφέρει μεταβολή στην φυσική ισορροπία που υπήρχε για πολλές χιλιάδες χρόνια πριν από την επιρροή των ανθρώπων.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι φυσικοί ταμειυτήρες διοξειδίου του άνθρακα αφαιρούν περίπου την ίδια ποσότητα από την ατμόσφαιρα σε σχέση με ότι προσφέρεται σε αυτήν από τις φυσικές πηγές. [24]. Το γεγονός αυτό είχε διατηρήσει τα επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα ισορροπημένα και σε ασφαλή κλίμακα. Αλλά οι ανθρώπινες πηγές εκπομπών έχουν αναστατώσει τη φυσική ισορροπία προσθέτοντας επιπλέον διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα χωρίς να αφαιρούν καθόλου.

1.2.1 Ανθρώπινες Πηγές

Από τη Βιομηχανική Επανάσταση, οι ανθρώπινες πηγές εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα αυξάνονται. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες όπως η καύση του πετρελαίου, του άνθρακα και του φυσικού αερίου, καθώς και η αποψίλωση των δασών αποτελούν την κύρια αιτία των αυξημένων συγκεντρώσεων διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.

Το 87% όλων των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που παράγονται από τον άνθρωπο προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων όπως ο άνθρακας, το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο. Το υπόλοιπο προκύπτει από την αποψίλωση των δασών και άλλων αλλαγών στη χρήση γης (9%), καθώς επίσης και από ορισμένες βιομηχανικές διεργασίες όπως η παραγωγή τσιμέντου (4%). (Εικ. 3)



Εικ 3: Πηγές εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα από ανθρώπινες δραστηριότητες [Le Quéré, C. et al. (2013). *The global carbon budget 1959-2011*].

1.2.2 Καύση / χρήση ορυκτών καυσίμων

Η μεγαλύτερη ανθρώπινη πηγή εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων. Αυτό παράγει το 87% των ανθρώπινων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Η καύση αυτών των καυσίμων απελευθερώνει ενέργεια η οποία μετατρέπεται συνήθως σε θερμότητα, ηλεκτρισμό ή ενέργεια για μεταφορά. Μερικά παραδείγματα για το πού χρησιμοποιούνται είναι: σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, αυτοκίνητα, αεροπλάνα και βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Το 2011, η χρήση ορυκτών καυσίμων δημιούργησε 33,2 δισεκατομμύρια τόνους εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα παγκοσμίως (20)

Οι τρεις τύποι ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι ο άνθρακας, το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο. Ο άνθρακας είναι υπεύθυνος για το 43% των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από την καύση καυσίμων, το 36% παράγεται από το πετρέλαιο και το 20% από το φυσικό αέριο. [25]

Για κάθε τόνο καύσης άνθρακα, παράγονται περίπου 2,5 τόνοι CO₂ [26]. Από τους διάφορους τύπους ορυκτών καυσίμων, ο άνθρακας παράγει το μεγαλύτερο μέρος του διοξειδίου του άνθρακα. Εξαιτίας αυτού, και του υψηλού ποσοστού χρήσης, ο άνθρακας είναι η μεγαλύτερη πηγή εκπομπής διοξειδίου από τα υπόλοιπα ορυκτά καύσιμα. Ο άνθρακας αντιπροσωπεύει το ένα τρίτο του μεριδίου των ορυκτών καυσίμων στον παγκόσμιο πρωτογενή ενεργειακό εφοδιασμό, αλλά είναι υπεύθυνο για το 43% των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.

Οι τρεις βασικοί οικονομικοί τομείς που χρησιμοποιούν τα ορυκτά καύσιμα είναι: ηλεκτρισμός / θερμότητα, μεταφορές και βιομηχανία. Οι δύο πρώτοι τομείς, η ηλεκτρική ενέργεια / θερμότητα και οι μεταφορές, παρήγαγαν σχεδόν τα δύο τρίτα των παγκόσμιων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα το 2010. [25]

1.2.3 Τομέας ηλεκτρισμού / θερμότητας

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας είναι ο οικονομικός τομέας που παράγει τη μεγαλύτερη ποσότητα ανθρωπογενών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Ο κλάδος αυτός δημιούργησε το 2010 το 41% των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που σχετίζονται με

ορυκτά καύσιμα. Σε όλο τον κόσμο, ο τομέας αυτός εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον άνθρακα [25].

Σχεδόν όλες οι βιομηχανικές χώρες λαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της ηλεκτρικής τους ενέργειας από την καύση ορυκτών καυσίμων (περίπου 60-90%). Μόνο ο Καναδάς και η Γαλλία αποτελούν την εξαίρεση [119].

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας (Πίνακας 1) για το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από την καύση ορυκτών καυσίμων για τα μεγάλα βιομηχανικά έθνη.

Πίνακας 1: Ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από την καύση ορυκτών καυσίμων για τα μεγάλα βιομηχανικά έθνη.

Ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από καύση ορυκτών καυσίμων			
Κράτος	Καύση ορυκτών καυσίμων (Billion Kilowatthours)	Σύνολο	%
Καναδάς	136.31	622.98	21.9%
Γαλλία	44.65	532.57	8.4%
Γερμανία	340.38	567.33	60.0%
Ιταλία	286.35	201.7	70.4%
Ιαπωνία	759.93	1031.22	73.7%
Ρωσία	668.26	996.82	67.0%
Ηνωμένο Βασίλειο	244.5	342.48	71.4%
Ηνωμένες Πολιτείες	2,788.87	4,100.14	68.0%

Οι βιομηχανικοί, οικιστικοί και εμπορικοί τομείς είναι οι κύριοι χρήστες ηλεκτρικής ενέργειας και καλύπτουν το 92% της χρήσης. Η βιομηχανία είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής εκ των τριών, διότι ορισμένες διαδικασίες παραγωγής είναι πολύ ενεργοβόρες. Συγκεκριμένα, η παραγωγή χημικών ουσιών, σιδήρου / χάλυβα, τσιμέντου, αλουμινίου καθώς και χαρτοπολτού και χαρτιού αντιπροσωπεύει τη μεγάλη πλειοψηφία της βιομηχανικής χρήσης ηλεκτρικής ενέργειας. Ο οικιακός και ο εμπορικός τομέας εξαρτώνται επίσης σε μεγάλο βαθμό από τον ηλεκτρισμό για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών τους, ιδίως για τον φωτισμό, τη θέρμανση, τον κλιματισμό και τις συσκευές.

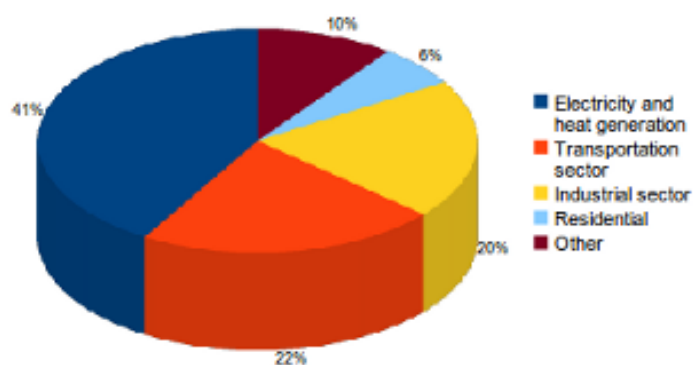
1.2.4 Τομέας μεταφορών

Ο τομέας των μεταφορών είναι η δεύτερη μεγαλύτερη πηγή ανθρωπογενών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Η μεταφορά αγαθών και ανθρώπων σε όλο τον κόσμο παρήγαγε το 2010 το 22% των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που σχετίζονται με τα ορυκτά καύσιμα [25]. Ο τομέας αυτός έχει μεγάλες απαιτήσεις σε ενέργεια και χρησιμοποιεί σχεδόν αποκλειστικά για να καλύψει αυτές τις ανάγκες καύσιμα με βάση το πετρέλαιο (βενζίνη, ντίζελ, κηροζίνη κ.λπ.). Από τη δεκαετία του 1990, οι εκπομπές που σχετίζονται με τις μεταφορές έχουν αυξηθεί ραγδαία, σε ποσοστό μέχρι και 45% σε λιγότερο από 2 δεκαετίες. [120].

Οι οδικές μεταφορές αντιπροσωπεύουν το 72% των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα αυτού του τομέα. [25] Τα αυτοκίνητα, τα εμπορεύματα και τα ελαφρά φορτηγά είναι οι κύριες πηγές εκπομπών για ολόκληρο τον τομέα των μεταφορών, και οι εκπομπές από αυτές τις τρεις πηγές αυξάνονται σταθερά από το 1990. Εκτός από τα οδικά οχήματα άλλες σημαντικές πηγές εκπομπών για τον τομέα αυτό είναι η θαλάσσια ναυτιλία και η παγκόσμια αεροπορία.

Η ναυτιλία παράγει το 14% όλων των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στον τομέα των μεταφορών. Ενώ υπάρχουν πολύ λιγότερα πλοία από τα οδικά οχήματα που χρησιμοποιούνται στον τομέα των μεταφορών, τα πλοία χρησιμοποιούν χειρότερης ποιότητας καύσιμο. Εξαιτίας αυτού, η θαλάσσια ναυτιλία είναι υπεύθυνη για πάνω από 1 δισεκατομμύριο τόνους εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. [121] Αυτό είναι περισσότερο από τις ετήσιες εκπομπές αρκετών βιομηχανικών χωρών (Γερμανία, Νότια Κορέα, Καναδάς, Ηνωμένο Βασίλειο κλπ.) και ο τομέας αυτός συνεχίζει να αναπτύσσεται ταχύτατα.

Η παγκόσμια αεροπορία αντιπροσωπεύει το 11% όλων των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στον τομέα των μεταφορών. Οι διεθνείς πτήσεις δημιουργούν περίπου το 62% αυτών των εκπομπών, ενώ οι εσωτερικές πτήσεις αντιπροσωπεύουν το υπόλοιπο 38% . [122] Τα τελευταία δέκα χρόνια, η αεροπορία υπήρξε μία από τις ταχύτερα αναπτυσσόμενες πηγές εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. [123]



Εικ 4: Εκπομπές CO₂ από την καύση ορυκτών καυσίμων [(2012), Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας].

Η εικόνα 4 υποδεικνύει μία από τις πιο ανησυχητικές τάσεις στη σημερινή σύγχρονη οικονομία. Οι εκπομπές που προκαλούνται από τη μεταφορά ανθρώπων και αγαθών έχουν αυξηθεί τόσο γρήγορα που ξεπέρασαν τις εκπομπές από τον βιομηχανικό τομέα, ο οποίος είχε

τεράστιο αντίκτυπο στην αλλαγή του κλίματος. Αυτή η τάση ξεκίνησε τη δεκαετία του 1990 και συνεχίστηκε προκαλώντας από τότε αύξηση των έμμεσων εκπομπών.

Οι εκπομπές που προκαλούνται από τη μεταφορά αγαθών αποτελούν παραδείγματα έμμεσων εκπομπών, δεδομένου ότι ο καταναλωτής δεν έχει άμεσο έλεγχο της απόστασης μεταξύ του εργοστασίου και του καταστήματος. Οι εκπομπές που προκαλούνται από άτομα που ταξιδεύουν (με αυτοκίνητο, αεροπλάνο, τρένο κ.λπ.) αποτελούν παραδείγματα άμεσων εκπομπών, δεδομένου ότι οι άνθρωποι μπορούν να επιλέξουν το σημείο στο οποίο κινούνται και με ποια μέθοδο.

Δεδομένου ότι η απόσταση που διανύεται για την μεταφορά των αγαθών κατά τη διάρκεια της παραγωγής συνεχίζει να αυξάνεται, ασκείται μεγαλύτερη πίεση στον κλάδο των μεταφορών ο οποίος καλείται να γεφυρώσει το χάσμα και καταλήγει στη δημιουργία περισσότερων έμμεσων εκπομπών. Το χειρότερο είναι ότι το 99% των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που προκαλούνται από τη μεταφορά ανθρώπων και αγαθών σε όλο τον κόσμο προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων.

1.2.5 Βιομηχανικός τομέας

Ο βιομηχανικός τομέας είναι η τρίτη μεγαλύτερη πηγή ανθρωπογενών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Ο τομέας αυτός παρήγαγε το 2010 το 20% των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που σχετίζονται με ορυκτά καύσιμα [25]. Ο βιομηχανικός τομέας αποτελείται από την μεταποιητική βιομηχανία, τις κατασκευές, τα μεταλλεία και την γεωργία. Η μεταποίηση είναι η μεγαλύτερη από τις τέσσερις και μπορεί να αναλυθεί σε πέντε κύριες κατηγορίες: χαρτί, τρόφιμα, διυλιστήρια πετρελαίου, χημικά προϊόντα και μεταλλικά / ορυκτά προϊόντα. Αυτές οι κατηγορίες αντιπροσωπεύουν τη συντριπτική πλειοψηφία της χρήσης ορυκτών καυσίμων και εκπομπών CO₂ από τον τομέα αυτό.

Οι κατασκευαστικές και βιομηχανικές διεργασίες συνδυάζονται για να παράγουν μεγάλες ποσότητες κάθε τύπου αερίου του θερμοκηπίου, αλλά συγκεκριμένα μεγάλες ποσότητες CO₂. Αυτό συμβαίνει επειδή πολλές μονάδες παραγωγής χρησιμοποιούν άμεσα ορυκτά καύσιμα για τη δημιουργία θερμότητας και ατμού που απαιτούνται σε διάφορα στάδια παραγωγής. Για παράδειγμα, τα εργοστάσια στη βιομηχανία τσιμέντου πρέπει να ζεσταίνουν τον ασβεστόλιθο στους 1450 ° C για να το μετατρέψουν σε τσιμέντο, πράγμα που γίνεται με την καύση ορυκτών καυσίμων για τη δημιουργία της απαιτούμενης θερμότητας.

1.2.6 Μεταβολή χρήσης της γης

Οι μεταβολές της χρήσης γης αποτελούν σημαντική πηγή εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα σε παγκόσμιο επίπεδο, αντιπροσωπεύοντας το 9% των ανθρωπογενών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και συνέβαλαν με 3,3 δισεκατομμύρια τόνους εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα το 2011. [20]. Με τον όρο αλλαγές στη χρήση γης ορίζεται η μετατροπή του φυσικού περιβάλλοντος σε περιοχές ανθρώπινης χρήσης, γης ή οικισμών. Από το 1850 έως το 2000, η χρήση γης και η αλλαγή χρήσης γης απελευθέρωσαν περίπου 396-690 δισεκατομμύρια τόνους διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα ή περίπου 28-40% των συνολικών ανθρωπογενών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα [123].

Η αποψίλωση των δασών είναι υπεύθυνη για τη μεγάλη πλειοψηφία αυτών των εκπομπών. Η αποψίλωση των δασών είναι η οριστική απομάκρυνση των δασών και είναι ο σημαντικότερος τύπος αλλαγής της χρήσης γης λόγω του αντικτύπου της στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Τα δάση σε πολλές περιοχές έχουν αποψιλωθεί για ξυλεία ή έχουν καεί για μετατροπή σε αγροκτήματα και βοσκοτόπους. Όταν εκκαθαρίζονται οι δασικές εκτάσεις, απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες αερίων θερμοκηπίου και αυτό καταλήγει σε αυξανόμενα επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα με τρεις διαφορετικούς τρόπους.

Τα δέντρα λειτουργούν ως ταμειυτήρες άνθρακα. Αφαιρούν το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης. Όταν τα δάση καταστρέφονται για τη δημιουργία αγροκτημάτων ή βοσκοτόπων, τα δένδρα κόβονται και είτε καίγονται είτε τα αφήνουν να σαπίσουν, γεγονός που προσθέτει διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.

Δεδομένου ότι η αποψίλωση των δασών μειώνει την ποσότητα των δένδρων, αυτό μειώνει επίσης το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα που μπορεί να απομακρυνθεί από τα δάση της Γης. Όταν η αποψίλωση των δασών γίνεται για τη δημιουργία νέας γεωργικής γης, οι καλλιέργειες που αντικαθιστούν τα δέντρα λειτουργούν επίσης ως ταμειυτήρες άνθρακα, αλλά δεν είναι τόσο αποτελεσματικοί όσο τα δάση. Όταν τα δέντρα κόβονται για ξυλεία, διατηρείται το ξύλο το οποίο κλειδώνει τον άνθρακα σε αυτό, αλλά ο ταμειυτήρας άνθρακα που παρέχεται από τα δάση μειώνεται εξαιτίας της απώλειας δέντρων.

Η καταστροφή των δασών προκαλεί επίσης σοβαρές αλλαγές στον τρόπο αποθήκευσης του άνθρακα στο έδαφος. Όταν εκκαθαρίζονται οι δασικές εκτάσεις, οι διαταραχές του εδάφους και οι αυξημένοι ρυθμοί αποσύνθεσης στο έδαφος δημιουργούν εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Αυτό επίσης αυξάνει τη διάβρωση του εδάφους και την αδυναμία συγκράτηση θρεπτικών συστατικών, γεγονός που μειώνει περαιτέρω την ικανότητα της περιοχής να λειτουργεί ως ταμειυτήρας άνθρακα.

1.2.7 Βιομηχανικές διαδικασίες

Υπάρχουν πολλές βιομηχανικές διεργασίες που παράγουν σημαντικές ποσότητες εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα ως προϊόν των χημικών αντιδράσεων που απαιτούνται κατά την παραγωγική τους διαδικασία. Οι βιομηχανικές διαδικασίες αντιπροσωπεύουν το 4% των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στον άνθρωπο και συνεισέφεραν 1,7 δισεκατομμύρια τόνους εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα το 2011.

Πολλές βιομηχανικές διεργασίες εκπέμπουν διοξείδιο του άνθρακα απευθείας μέσω καύσης ορυκτών καυσίμων και έμμεσα μέσω της χρήσης ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται με χρήση ορυκτών καυσίμων. Υπάρχουν όμως τέσσερις κύριοι τύποι βιομηχανικών διεργασιών που αποτελούν σημαντική πηγή εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα: παραγωγή και κατανάλωση ορυκτών προϊόντων όπως τσιμέντο, παραγωγή μετάλλων όπως ο σίδηρος και ο χάλυβας, καθώς και η παραγωγή χημικών και πετροχημικών προϊόντων .

Η παραγωγή τσιμέντου παράγει την μεγαλύτερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα μεταξύ όλων των βιομηχανικών διεργασιών. Για να δημιουργηθεί το κύριο συστατικό του τσιμέντου, το οξείδιο του ασβεστίου, ο ασβεστόλιθος μετατρέπεται χημικά με θέρμανση σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η διαδικασία παράγει μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα ως υποπροϊόν της χημικής αντίδρασης. Τόσο πολύ ώστε η παραγωγή 1000 κιλών τσιμέντου να παράγει σχεδόν 900 κιλά διοξειδίου του άνθρακα. [124].

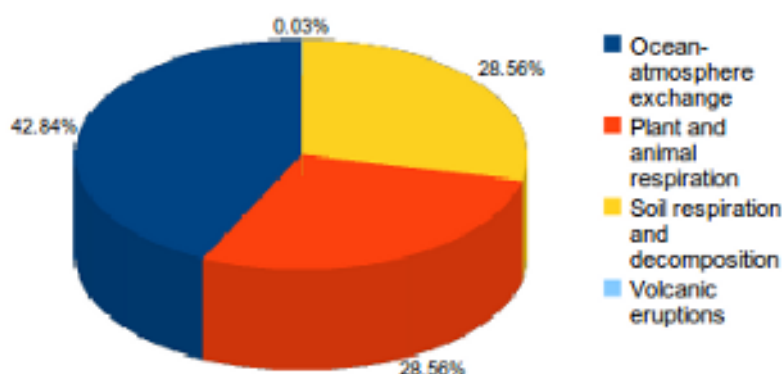
Η παραγωγή χάλυβα είναι μια άλλη βιομηχανική διαδικασία που αποτελεί σημαντική πηγή εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Για να δημιουργηθεί χάλυβας, ο σίδηρος τήκεται και καθαρίζεται για να μειώσει την περιεκτικότητά του σε άνθρακα. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιεί οξυγόνο για να συνδυαστεί με τον άνθρακα σε σίδηρο που δημιουργεί διοξείδιο του άνθρακα. Κατά μέσο όρο, εκπέμπονται 1,9 τόνοι CO₂ για κάθε τόνο παραγόμενου χάλυβα. [125]

Τα ορυκτά καύσιμα χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία χημικών και πετροχημικών προϊόντων που οδηγούν σε εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Η βιομηχανική παραγωγή αμμωνίας και υδρογόνου χρησιμοποιεί συχνότερα φυσικό αέριο ή άλλα ορυκτά καύσιμα ως βάση εκκίνησης, δημιουργώντας έτσι διοξείδιο του άνθρακα. Τα πετροχημικά προϊόντα όπως τα πλαστικά, οι διαλύτες και τα λιπαντικά δημιουργούνται με πετρέλαιο. Τα προϊόντα αυτά εξατμίζονται, διαλύονται ή φθείρονται με την πάροδο του χρόνου, απελευθερώνοντας ακόμη περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διάρκεια ζωής του προϊόντος.

1.2.8 Φυσικές πηγές

Εκτός από το γεγονός ότι δημιουργείται από ανθρώπινες δραστηριότητες, το διοξείδιο του άνθρακα απελευθερώνεται επίσης στην ατμόσφαιρα από φυσικές διεργασίες. Οι ωκεανοί, το έδαφος, τα φυτά, τα ζώα και τα ηφαίστεια της Γης αποτελούν φυσικές πηγές εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Οι ανθρώπινες πηγές διοξειδίου του άνθρακα είναι πολύ μικρότερες από τις φυσικές εκπομπές, αλλά αναστατώνουν την ισορροπία στον κύκλο άνθρακα που υπήρχε πριν από τη Βιομηχανική Επανάσταση. Η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από φυσικές πηγές αντισταθμίζεται πλήρως από τους φυσικούς ταμιευτήρες άνθρακα και αυτό συνέβαινε για χιλιάδες χρόνια. Πριν από την επιρροή των ανθρώπων, τα επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα ήταν αρκετά σταθερά λόγω αυτής της φυσικής ισορροπίας

Το 42,84% όλων των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που παράγονται φυσιολογικά προέρχεται από την ανταλλαγή ωκεανών-ατμόσφαιρας. Άλλες σημαντικές φυσικές πηγές είναι η αναπνοή των φυτών και των ζώων (28,56%) καθώς και η αναπνοή και η αποσύνθεση του εδάφους (28,56%) [119] [126] Μικρή ποσότητα δημιουργείται επίσης από ηφαιστειακές εκρήξεις (0,03%).[127][128] (Εικ.5)



Εικ 5 Φυσικές πηγές εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα

1.2.8.1 Ανταλλαγή μεταξύ ωκεανών και ατμόσφαιρας

Η μεγαλύτερη φυσική πηγή εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα προέρχεται από την ανταλλαγή ωκεανών-ατμόσφαιρας. Αυτό παράγει το 42,84% των φυσικών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Οι ωκεανοί περιέχουν διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο απελευθερώνεται στον αέρα στην επιφάνεια της θάλασσας. Κάθε χρόνο, η διαδικασία αυτή δημιουργεί περίπου 330 δισεκατομμύρια τόνους εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα [126].

Πολλά μόρια κινούνται μεταξύ του ωκεανού και της ατμόσφαιρας μέσω της διαδικασίας διάχυσης, το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα από αυτά. Αυτή η κίνηση είναι και στις δύο κατευθύνσεις, έτσι οι ωκεανοί απελευθερώνουν διοξείδιο του άνθρακα αλλά και το απορροφούν. Τα αποτελέσματα αυτής της κίνησης μπορούν να φανούν αρκετά εύκολα, όταν αφήνεται νερό να καθίσει σε ένα ποτήρι για αρκετό καιρό, τα αέρια θα απελευθερωθούν και θα δημιουργήσουν φυσαλίδες αέρα. Διοξείδιο του άνθρακα είναι μεταξύ των αερίων που βρίσκονται στις φυσαλίδες αέρα.

1.2.8.2 Αναπνοή φυτών και ζώων

Σημαντική φυσική πηγή διοξειδίου του άνθρακα είναι και η αναπνοή των φυτών και των ζώων, η οποία αντιπροσωπεύει το 28,56% των φυσικών εκπομπών. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα υποπροϊόν της χημικής αντίδρασης που χρησιμοποιούν τα φυτά και τα ζώα για να παράγουν την ενέργεια που χρειάζονται. Κάθε χρόνο αυτή η διαδικασία δημιουργεί περίπου 220 δισεκατομμύρια τόνους εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.[119] [126]

Τα φυτά και τα ζώα χρησιμοποιούν την αναπνοή για να παράγουν ενέργεια, η οποία χρησιμοποιείται για την επίτευξη βασικών δραστηριοτήτων όπως η κίνηση και η ανάπτυξη. Η διαδικασία χρησιμοποιεί οξυγόνο για να διασπά τα θρεπτικά συστατικά όπως τα σάκχαρα, οι πρωτεΐνες και τα λίπη. Αυτό απελευθερώνει ενέργεια που μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τον οργανισμό αλλά δημιουργεί επίσης νερό και διοξείδιο του άνθρακα ως υποπροϊόντα.

1.3 Φαινόμενο του θερμοκηπίου

Βασική αιτία εμφάνισης της κλιματικής αλλαγής αποτελεί το «Φαινόμενο του Θερμοκηπίου». Ως φαινόμενο αποτελεί μια φυσική διαδικασία με την οποία η γη διατηρείται ζεστή με μέση θερμοκρασία στο επίπεδο των 15 0C. Σήμερα, όμως η έννοια του φαινομένου δεν αναφέρεται στη φυσική διεργασία αλλά στην έξαρση αυτής λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπου η ανάπτυξη ρυπαντών σχηματίζουν ένα είδος φράγματος που καλύπτει τη Γη και λειτουργεί σαν τη γυάλινη οροφή ενός θερμοκηπίου.

Το φράγμα αυτό επιτρέπει την είσοδο της ηλιακής ακτινοβολίας, αλλά αποτρέπει τη διαφυγή θερμικής ακτινοβολίας προς το διάστημα, με αποτέλεσμα να συντελείται αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας. Η γη δέχεται συνολικά ηλιακή ακτινοβολία που αντιστοιχεί σε 1966 w/m² στο όριο της ατμόσφαιρας. Το 70% της ηλιακής ακτινοβολίας απορροφάται, κατά 16% από την ατμόσφαιρα, 3% από τα νέφη και 51% από την επιφάνεια και τους ωκεανούς.

Πριν τη βιομηχανική επανάσταση, η συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα ήταν λίγο κάτω από 280 ppm (parts per million). Σήμερα λόγω της βιομηχανικής ανάπτυξης και της καύσης

ορυκτών καυσίμων η συγκέντρωση αγγίζει τα 400 ppm. Το ζητούμενο της διεθνής κοινότητας είναι η συγκέντρωση CO₂ και η θερμοκρασία να μην ξεπεράσουν τα 500 ppm και τους 20C αντίστοιχα. Η παγκόσμια θερμοκρασία έχει αυξηθεί κατά περίπου 0,80C τα τελευταία 150 χρόνια και αναμένεται να αυξηθεί περαιτέρω. Αν η θερμοκρασία της γης αυξηθεί περισσότερο από 20C σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδα, θα αυξηθεί ο κίνδυνος σε παγκόσμια ανθρώπινα και φυσικά συστήματα.

Οι παγκόσμιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου πρέπει να σταθεροποιηθούν σε αυτήν τη δεκαετία και να μειωθούν κατά 50%, συγκριτικά με τα επίπεδα του 1990, έως το 2050. Λαμβάνοντας υπόψη τις απαραίτητες προσπάθειες που καταβάλλουν οι αναπτυσσόμενες χώρες μακροχρόνια, οι ετήσιες παγκόσμιες εκπομπές αερίων θα χρειαστεί να μειωθούν κάτω από τους 5 GtCO₂ (giga-tones), που είναι τα επίπεδα που η Γη μπορεί να απορροφήσει χωρίς να αυξηθεί η συγκέντρωση αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα.

Η ΕΕ υποστηρίζει τον στόχο για μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου κατά 80% από το απόλυτο επίπεδο για το 2020 και 95% έως το 2050.

1.3.1 Αέρια του Θερμοκηπίου

Στοιχεία από τις δεκαετίες του 1960 και 1970 έδειχναν ότι οι συγκεντρώσεις CO₂ στην ατμόσφαιρα αυξάνονταν σημαντικά, γεγονός που οδήγησε επιστήμονες να πιέσουν για δράση. Τα συμπεράσματα της διακυβερνητικής επιτροπής ,που δημιουργήθηκε από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Μετεωρολογίας κ το Διακυβερνητικό Πάνελ για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC), ώθησαν τις κυβερνήσεις να δημιουργήσουν τη Σύμβαση-Πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών για τις Κλιματικές Μεταβολές (UNFCCC). Η διαπραγμάτευση της Σύμβασης υπογράφηκε στην Συνάντηση κορυφής για την προστασία της Γης το 1992.

Τα κυριότερα αέρια του θερμοκηπίου και η αντίστοιχη συμβολή τους στο φαινόμενο είναι :

- οι υδρατμοί (36-70%)
- το διοξείδιο του άνθρακα (9-26%)
- το μεθάνιο (4-9%)
- το όζον (3-7%).

Άλλα αέρια του θερμοκηπίου με μικρότερη επιρροή είναι το μονοξείδιο του αζώτου, οι υδροχλωροφθοράνθρακες, οι υπερφθοράνθρακες, οι υδροφθοράνθρακες και το εξαφθοριούχο θείο.

Πίνακας 2 : Ποσοστιαία συγκέντρωση αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα

Αέρια Θερμοκηπίου	Συγκέντρωση το 1750	Συγκέντρωση σήμερα	Ποσοστό μεταβολής	Προέλευση
Διοξείδιο του άνθρακα	280 ppm	380 ppm	29%	Οργανική αποσύνθεση, Πυρκαγιές δασών, Ηφαίστεια, Καύσιμα Αναδασώσεις, κ.λ.π.
Μεθάνιο	0.70 ppm	1.70 ppm	143%	Υγρότοποι, Οργανική αποσύνθεση, Τερμίτες, Φυσικό αέριο – πετρελαιοπηγές, Καύση βιομάζας, Ρυζοκαλλιέργειες, Σκουπιδότοποι
Οξείδια αζώτου	280 ppb	310 ppb	11%	Δάση, Λιβάδια, Ωκεανοί, Απορρίμματα, Καλλιέργειες, Λιπάσματα; Καύση Βιομάζας, Καύσιμα
Χλωροφθοράνθρακες (CFCs)	0	900 ppt	-	Ψυγεία, Ψεκασμοί, Αεριοθούμενα, Απορρυπαντικά
Όζον	Άγνωστο	Ποικίλει	-	Δράση ηλιακής ακτινοβολίας επί μορίων Οξυγόνου και τεχνητή παραγωγή διά μέσου της φωτοχημικής αιθαλομίχλης

Αντιλαμβανόμαστε πως στα αέρια του θερμοκηπίου με ανθρωπογενή προέλευση το διοξείδιο του άνθρακα παίζει τον πιο σημαντικό ρόλο στην υπερθέρμανση του πλανήτη με ποσοστό 60%. Η αυξανόμενη χρήση των ορυκτών καυσίμων που άρχισαν στο τελευταίο μισό του δέκατου όγδοου αιώνα με την εκβιομηχάνιση έχει οδηγήσει σε υψηλές συγκεντρώσεις του CO₂ στην ατμόσφαιρα.

1.3.2 Προβλήματα από το φαινόμενο του θερμοκηπίου

Ο υπολογισμός του οικονομικού κόστους της κλιματικής αλλαγής αποτελεί αναμφίβολα πρόκληση. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι και προσεγγίσεις που μας επιτρέπουν να εκτιμήσουμε το μέγεθος των σχετικών κινδύνων και να το συγκρίνουμε με τα κόστη, τις φυσικές συνέπειες στην οικονομική δραστηριότητα, στην ανθρώπινη ζωή και στο περιβάλλον .

Με τις σημερινές τάσεις, οι μέσες παγκόσμιες θερμοκρασίες θα αυξηθούν κατά περίπου 2oC τα επόμενα 50 χρόνια. Οι επιπτώσεις στον πλανήτη θα είναι σοβαρές :

- Οι μειούμενες σοδειές, ιδίως στην Αφρική, μπορεί να αφήσουν εκατοντάδες εκατομμύρια ανθρώπους χωρίς την ικανότητα παραγωγής ή αγοράς της αναγκαίας για την επιβίωσή τους ποσότητας τροφίμων.

- Το λιώσιμο των παγετώνων αρχικά θα αυξήσει τον κίνδυνο πλημμυρών και κατόπιν θα μειώσει σημαντικά τα αποθέματα νερού. Σταδιακά, το 1/6 του παγκόσμιου πληθυσμού κυρίως στην ινδική χερσόνησο, σε τμήματα της Κίνας και στις Άνδεις της Νότιας Αμερικής, θα βρεθεί σε κίνδυνο.
- Στα μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη, οι σχετιζόμενοι με το κρύο θάνατοι θα μειωθούν. Αλλά η κλιματική αλλαγή θα αυξήσει τους θανάτους παγκοσμίως από τον υποσιτισμό και το θερμικό στρες. Αν δεν ληφθούν αποτελεσματικά μέτρα ελέγχου, οι μεταδιδόμενες μέσω ενδιάμεσων ξενιστών λοιμώδεις νόσοι, όπως η ελονοσία και ο δάγκειος πυρετός, μπορεί να εξαπλωθούν.
- Η άνοδος της στάθμης της θάλασσας με μια αύξηση της θερμοκρασίας κατά 3 με 4⁰ C θα αυξήσει τον αριθμό των ανθρώπων που πλήττονται από πλημμύρες κάθε χρόνο κατά δεκάδες ή και εκατοντάδες εκατομμύρια. Σοβαροί κίνδυνοι θα αυξήσουν τις πιέσεις για προστασία των παράκτιων περιοχών στη Νοτιοανατολική Ασία (Μπαγκλαντές και Βιετνάμ), στα μικρά νησιά της Καραϊβικής και του Ειρηνικού και σε μεγάλες παραλιακές πόλεις, όπως το Τόκιο, η Νέα Υόρκη, το Κάιρο και το Λονδίνο. Σύμφωνα με μια εκτίμηση, στα μέσα του αιώνα, 200 εκατομμύρια άνθρωποι μπορεί να αναγκασθούν να μετακινηθούν λόγω της ανόδου της στάθμης της θάλασσας και της εντονότερης ξηρασίας.
- Τα οικοσυστήματα θα είναι ιδιαίτερα τρωτά στην κλιματική αλλαγή, με περίπου 15-40% των ειδών, δυνητικά να απειληθούν με αφανισμό με μια αύξηση της θερμοκρασίας μόλις κατά 2°C.

1.3.3 Κοινωνικές συνέπειες κλιματικών αλλαγών

Η κλιματική αλλαγή είναι μια σοβαρή απειλή για τον αναπτυσσόμενο κόσμο κι ένα μεγάλο εμπόδιο στην αντιμετώπιση των πολυδιάστατων μορφών της φτώχειας.

- Οι λιγότερο αναπτυγμένες περιφέρειες αντιμετωπίζουν ένα γεωγραφικό μειονέκτημα: είναι ήδη, κατά μέσο όρο, θερμότερες από τις αναπτυγμένες περιοχές, κι επίσης υποφέρουν από μεγάλη μεταβλητότητα στις βροχοπτώσεις. Κατά συνέπεια, η περαιτέρω θέρμανση θα φέρει στις φτωχότερες χώρες υψηλότερα κόστη και λιγότερες ωφέλειες.
- Οι λιγότερο αναπτυγμένες χώρες είναι πολύ εξαρτημένες από τη γεωργία, τον πιο ευαίσθητο στο κλίμα από όλους τους οικονομικούς τομείς, και υποφέρουν από ανεπαρκή υγειονομική πρόνοια και χαμηλής ποιότητας δημόσιες υπηρεσίες.
- Το χαμηλό κατά κεφαλήν εισόδημα και η τρωτότητα τους κάνουν την προσαρμογή στην κλιματική αλλαγή ιδιαίτερα δύσκολη.

Λόγω αυτών των παραγόντων, η κλιματική αλλαγή είναι πιθανό να μειώσει ακόμη περισσότερο τα ήδη χαμηλά εισοδήματα και να αυξήσει τα ποσοστά των ασθενειών και των θανάτων στις λιγότερο αναπτυγμένες χώρες. Η μείωση των αγροτικών εισοδημάτων θα αυξήσει τη φτώχεια και θα μειώσει την ικανότητα των νοικοκυριών να επενδύουν σ' ένα καλύτερο μέλλον.

Σε εθνικό επίπεδο, η κλιματική αλλαγή θα μειώσει τα έσοδα και θα αυξήσει τις ανάγκες για πρόσθετες δαπάνες, επιδεινώνοντας τη δημόσια οικονομία. Πολλές από τις λιγότερο αναπτυγμένες χώρες ήδη αγωνίζονται να ανταπεξέλθουν στις τρέχουσες κλιματικές συνθήκες. Σήμερα, με αυξήσεις της θερμοκρασίας μικρότερες από 10C, τα ακραία καιρικά φαινόμενα προκαλούν οπισθοδρόμηση στους οικονομικούς και κοινωνικούς δείκτες τους. Οι επιπτώσεις της αμειώτης κλιματικής αλλαγής θα αυξήσουν κατά πολύ τους κινδύνους και τα κόστη αυτών των φαινομένων.

Η άνοδος της στάθμης της θάλασσας και άλλες αλλαγές που συνδέονται με το κλίμα μπορούν να ωθήσουν εκατομμύρια ανθρώπους στη μετανάστευση. Περισσότερο από το 1/5 του Μπαγκλαντές μπορεί να βρεθεί κάτω από το νερό με μια άνοδο της στάθμης της θάλασσας κατά 1 μέτρο, κάτι που είναι πιθανό να συμβεί προς τα τέλη του αιώνα. Οι ακραίες καιρικές μεταβολές έχουν πυροδοτήσει βίαιες συγκρούσεις στο παρελθόν και είναι πολύ πιθανή η μελλοντική τους εκδήλωση σε περιοχές όπως η Δυτική Αφρική, η λεκάνη του Νείλου και η Κεντρική Ασία.

1.4 Φυσικοί τρόποι αποθήκευσης και δέσμευσης CO₂.

Παρατηρώντας τα δεδομένα που αφορούν την ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που απελευθερώνεται συνολικά στο περιβάλλον γεννάται το ερώτημα για το που καταλήγει τελικά όλη αυτή η ποσότητα; Οι κύριες φυσικές δεξαμενές αποθήκευσης άνθρακα και κατά συνέπεια διοξειδίου του άνθρακα, είναι τα φυτά, οι ωκεανοί και το έδαφος. Τα φυτά δεσμεύουν το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα καθώς είναι απαραίτητο για την διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Ακολουθώς ποσοστό από το διοξείδιο που δεσμεύεται μεταφέρεται στο έδαφος καθώς τα φυτά πεθαίνουν και αποσυντίθενται.

Ακολουθώς οι ωκεανοί είναι ένα τεράστιο σύστημα αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα καθώς η θαλάσσια βιομάζα απορροφά επίσης το διοξείδιο για φωτοσύνθεση, ενώ επίσης κάποιο ποσοστό διαλύεται απλά στο θαλασσινό νερό.

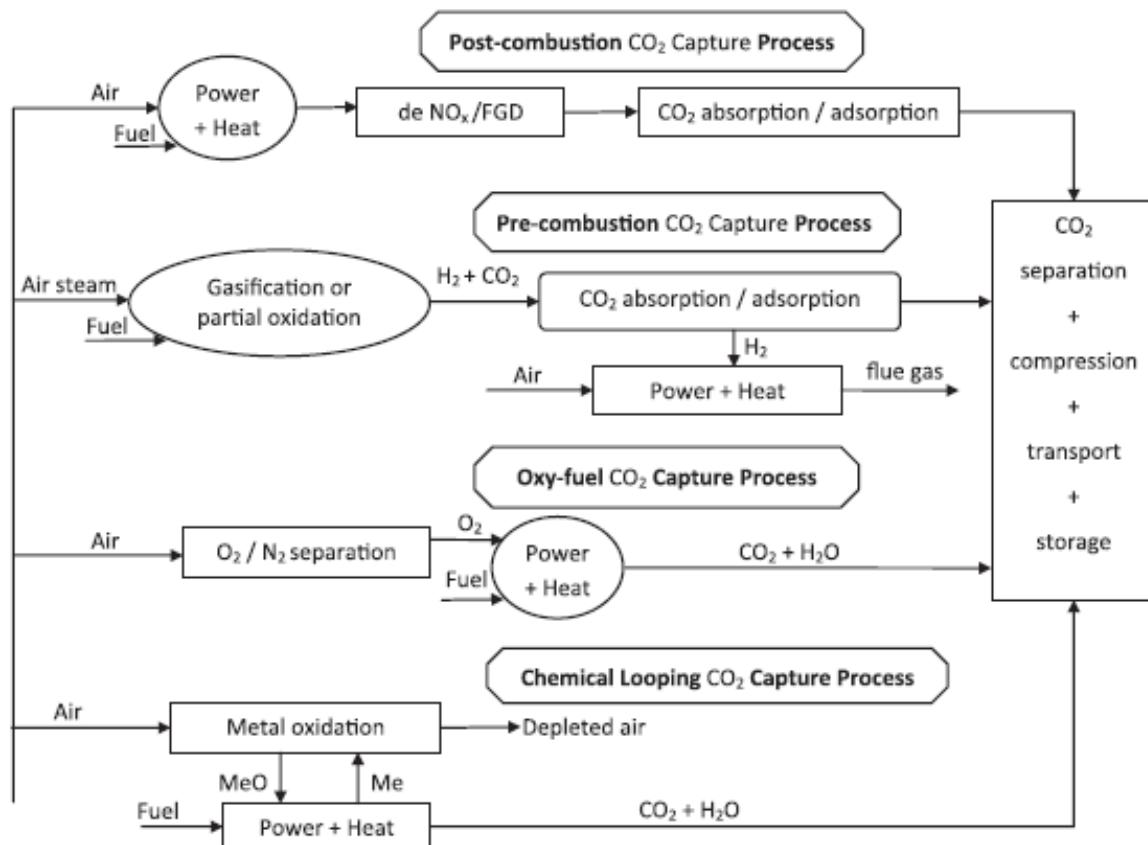
Από το 1870 έως και το 2014, οι σωρευτικές εκπομπές άνθρακα ανήλθαν σε περίπου 545 GtC. Οι εκπομπές κατανεμήθηκαν μεταξύ της ατμόσφαιρας (περίπου 230 GtC ή 42%), των ωκεανών (περίπου 155 GtC ή 28%) και της γης (περίπου 160 GtC ή 29%).

1.5 Τεχνικές δέσμευσης CO₂.

Το CO₂ σχηματίζεται κατά την διαδικασία της καύσης και ο τύπος της καύσης επηρεάζει άμεσα την επιλογή μιας κατάλληλης διαδικασίας για την δέσμευση του. Οι τεχνολογίες δέσμευσης CO₂ διατίθενται στην αγορά, αλλά είναι γενικά δαπανηρές και κοστίζουν το 70-80% περίπου του συνολικού κόστους ενός πλήρους συστήματος CCS, το οποίο περιλαμβάνει

τη δέσμευση, την μεταφορά και την αποθήκευση του CO₂ [1]. Συνεπώς, σημαντικές προσπάθειες έρευνας και ανάπτυξης επικεντρώνονται στη μείωση του λειτουργικού και του ενεργειακού κόστους.

Υπάρχουν τρία κύρια συστήματα δέσμευσης CO₂ που μπορούν να εκτελεστούν ανάλογα με την διεργασία της καύσης. Συγκεκριμένα, είναι τα συστήματα που λειτουργούν μετά την καύση, πριν την καύση και την καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου. Αυτές οι τρεις τεχνολογίες παρουσιάζονται στην Εικ.6 και συζητούνται στις επόμενες ενότητες.



Εικ.6 Τεχνολογίες δέσμευσης CO₂

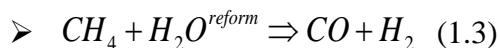
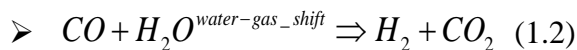
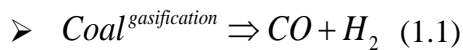
1.5.1 Δέσμευση CO₂ μετά καύση.

Αυτή η διαδικασία απομακρύνει το CO₂ από το αέριο μετά την καύση. Οι τεχνολογία αυτή είναι η προτιμώμενη επιλογή για την προσαρμογή των υφιστάμενων σταθμών ηλεκτροπαραγωγής σε αυτή. Η τεχνολογία έχει δοκιμαστεί σε μικρές κλίμακες παρέχοντας ανάκτηση CO₂ με ρυθμό μέχρι 800 τόνους / ημέρα [2]. Ωστόσο, η μεγάλη πρόκληση για τη τεχνολογία αυτή είναι οι δοκιμές και η απόδοση σε μεγάλη κλίμακα. Δεδομένου ότι τα επίπεδα του CO₂ στα καυσαέρια είναι κανονικά αρκετά χαμηλά (δηλαδή 7-14% για άνθρακα και 4% για καύσιμο αερίου), η ενέργεια που απαιτείται και το συναφές κόστος για τη μονάδα δέσμευσης είναι αυξημένα ώστε να φθάσει η συγκέντρωση του CO₂ άνω του 95,5% που απαιτείται για τη μεταφορά και την αποθήκευση [26-28]. Το εθνικό εργαστήριο ενεργειακών τεχνολογιών των Ηνωμένων Εθνών εκτιμά ότι η δέσμευση CO₂ μετά την καύση θα αυξήσει το κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κατά 70% [29]. Μια πρόσφατη μελέτη ανέφερε

ότι το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας θα αυξανόταν κατά 32% και 65% για την μετά την καύση δέσμευση σε φυσικό αέριο και άνθρακα αντίστοιχα [30]. Έχει διαπιστωθεί ότι δεκαέξι μεγάλης κλίμακας ολοκληρωμένα έργα CCS λειτουργούν ή βρίσκονται υπό κατασκευή, αλλά μόνο δύο από αυτά είναι της ανωτέρω τεχνολογίας [31].

1.5.2 Δέσμευση CO₂ πριν την καύση.

Σε αυτή τη διαδικασία, το καύσιμο (συνήθως άνθρακας ή φυσικό αέριο) προ-επεξεργάζεται πριν από την καύση. Για τον άνθρακα, η επεξεργασία περιλαμβάνει μια διαδικασία αεριοποίησης που διεξάγεται σε ένα αεροποιητή με χαμηλή στάθμη οξυγόνου, σχηματίζοντας ένα αέριο (syngas) που αποτελείται κυρίως από CO και H₂ και είναι σε μεγάλο βαθμό απαλλαγμένο από άλλα αέρια ρύπανσης (Εξ. 1.1). Στη συνέχεια, το syngas υποβάλλεται σε μια αντίδραση με ατμό όπου θα εκεί σχηματίζεται περισσότερο H₂ ενώ το αέριο CO μετατρέπεται σε CO₂ (Εξ. 1.2):



Η υψηλή συγκέντρωση CO₂ (> 20%) στο μίγμα αερίων καυσίμου H₂ / CO₂ διευκολύνει τον διαχωρισμό του CO₂ [28]. Στη συνέχεια, το H₂ καίγεται στον αέρα που παράγει κυρίως N₂ και υδρατμούς. Η δέσμευση πριν από την καύση μπορεί να εφαρμοστεί στις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας συνδυασμένου κύκλου (IGCC) που χρησιμοποιούν άνθρακα ως καύσιμο, αλλά αυτό θα επιφέρει απώλεια αποτελεσματικότητας της τάξης των 7-8% [15,22].

Το φυσικό αέριο, καθώς περιέχει κυρίως CH₄, μπορεί να μετατραπεί σε syngas που περιέχει H₂ και CO (Εξ. 1.3). Η περιεκτικότητα σε H₂ μπορεί να αυξηθεί με την αντίδραση μετατόπισης αερίου νερού και η υπόλοιπη διαδικασία είναι παρόμοια με εκείνη που περιεγράφηκε παραπάνω για τον άνθρακα [22]. Οι Hoffmann et al. [23] διενήργησαν μια ανάλυση επιδόσεων και κόστους σε προηγμένες μονάδες αεροστροβίλων συνδυασμένου κύκλου που λειτουργούν με φυσικό αέριο με ένα σύστημα δέσμευσης CO₂ πριν την καύση και παρατήρησαν αποτελεσματικότητα δέσμευσης CO₂ της τάξης του 80%, το οποίο επέφερε μείωση του κόστους που αφορά το CO₂ έως και \$ 29 / tn CO₂.

1.5.3 Καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου (Oxyfuel Combustion)

Στην καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου, το οξυγόνο, αντί του αέρα, χρησιμοποιείται για να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της καύσης. Αυτό μειώνει την ποσότητα του αζώτου που υπάρχει στα καυσαέρια που επηρεάζει την επακόλουθη διαδικασία του διαχωρισμού και της δέσμευσης. Η ουσιαστική μείωση των θερμικών NO_x είναι ένα άλλο πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας [32]. Με τη χρήση καθαρού οξυγόνου για την καύση, η κύρια σύνθεση των καυσαερίων είναι το CO₂, το νερό, τα σωματίδια και το SO₂. Τα σωματίδια και το SO₂

μπορούν να απομακρυνθούν με συμβατικές μεθόδους ηλεκτροστατικού κατακρημνιστή και αποθείωσης αερίων, αντίστοιχα.

Τα υπόλοιπα αέρια, που περιέχουν υψηλή συγκέντρωση CO₂ (80-98% ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο καύσιμο [33]), μπορούν να συμπιεστούν, να μεταφερθούν και να αποθηκευτούν. Αυτή η διαδικασία είναι τεχνικά εφικτή [32], αλλά καταναλώνει μεγάλες ποσότητες οξυγόνου που προέρχονται από μια ενδιάμεση μονάδα διαχωρισμού αέρα [34]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα υψηλό κόστος δαπανών και ενεργειακό κόστος πάνω από 7% σε σύγκριση με ένα εργοστάσιο χωρίς CCS [35,36]. Επίσης, η υψηλή συγκέντρωση SO₂ στο αέριο μπορεί να εντείνει τα προβλήματα διάβρωσης του συστήματος. Επί του παρόντος, δεν υπάρχουν εφαρμογές πλήρους κλίμακας στην περιοχή των 1000-2000 MWth υπό ανάπτυξη, αλλά σε εξέλιξη βρίσκονται διάφορες εμπορικές εγκαταστάσεις σε μικρότερες κλίμακες, όπως οι μονάδες που έχουν παρουσιαστεί των 25 MWe και 250 MWe από την CS Energy και την Vattenfall, αντίστοιχα [36].

Πίνακας 3 - Περίληψη των στρατηγικών μείωσης του CO₂.

Στρατηγική	Περιοχή εφαρμογής / τομέας	Πλεονεκτήματα	Περιορισμοί
Ενίσχυση της ενεργειακής απόδοσης και εξοικονόμησης ενέργειας	Εφαρμόζεται κυρίως σε εμπορικά και βιομηχανικά κτίρια.	Εξοικονόμηση ενέργειας από 10% έως 20% εύκολα επιτεύξιμη.	Μπορεί να περιλαμβάνει εκτεταμένες επενδύσεις κεφαλαίου για την εγκατάσταση συσκευής εξοικονόμησης ενέργειας.
Αύξηση της χρήσης καθαρών καυσίμων.	Αντικατάσταση άνθρακα από φυσικό αέριο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.	Το φυσικό αέριο εκπέμπει 40-50% λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα από τον άνθρακα λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητάς του σε άνθρακα και της υψηλότερης αποτελεσματικότητας της καύσης. καθαρότερα καυσαέρια (χαμηλότερες εκπομπές σωματιδίων και διοξειδίου του θείου).	Υψηλότερο κόστος καυσίμων για συμβατικό φυσικό αέριο.
Υιοθέτηση τεχνολογιών καθαρού άνθρακα	Συνδυασμένος κύκλος αεριοποίησης (IGCC), pressurized fluidized bed combustor (PFBC) κλπ. Για να αντικατασταθεί η συμβατική καύση.	Επιτρέψτε τη χρήση άνθρακα με χαμηλότερες εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων.	Σημαντικές επενδύσεις που απαιτούνται για την ευρεία εφαρμογή των τεχνολογιών.
Χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.	Η υδροηλεκτρική, η ηλιακή (θερμική), η αιολική ενέργεια και τα βιοκαύσιμα έχουν αναπτυχθεί πολύ.	Χρήση των τοπικών φυσικών πόρων. χωρίς ή με χαμηλές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και τοξικών αερίων.	Η εφαρμογή μπορεί να εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα και το κόστος των τοπικών πόρων. Η ισχύς από πηγές όπως η ηλιακή, η αιολική, η θαλάσσια κλπ. Δεν είναι συνεχής και οι

			σχετικές τεχνολογίες δεν είναι ώριμες. οι περισσότερες τρέχουσες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι πιο δαπανηρές από τη συμβατική ενέργεια.
Ανάπτυξη της πυρηνικής ενέργειας	Η πυρηνική ενέργεια υιοθετήθηκε κυρίως στις ΗΠΑ, τη Γαλλία, την Ιαπωνία, τη Ρωσία και την Κίνα. Η πυρηνική σύντηξη εξακολουθεί να βρίσκεται στη φάση της έρευνας και της ανάπτυξης.	Δεν υπάρχουν ατμοσφαιρικοί ρύποι και εκπομπές αερίων θερμοκηπίου.	Η χρήση είναι αμφιλεγόμενη. η ανάπτυξη της πυρηνικής ενέργειας στον κόσμο παρεμποδίζεται λόγω του πυρηνικού ατυχήματος της Φουκουσίμα το 2011, π.χ. Η Γερμανία θα καταργήσει σταδιακά όλη της την πυρηνική ενέργεια έως το 2022.
Αναδάσωση	Εφαρμόζεται σε όλες τις χώρες.	Απλή προσέγγιση για τη δημιουργία φυσικών και βιώσιμων ταμιευτήρων CO ₂ .	Περιορίζει / αποτρέπει τη χρήση της γης για άλλες εφαρμογές..
Δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα	Ισχύει για πηγές εκπομπών μεγάλων ποσοτήτων CO ₂ .	Μπορεί να μειώσει την μεγάλη ποσότητα CO ₂ με απόδοση > 80%.	Οι τεχνολογίες πλήρους αλυσίδας CCS δεν έχουν αποδειχθεί σε πλήρη εμπορική κλίμακα.

1.6 Σύγκριση διαφορετικών τεχνολογιών καύσης για τη δέσμευση CO₂

Ο Πίνακας 4 συγκρίνει τις τρεις τεχνολογίες δέσμευσης CO₂ που περιεγράφηκαν παραπάνω. Η δέσμευση πριν την καύση εφαρμόζεται κυρίως σε μονάδες αεριοποίησης άνθρακα, ενώ η δέσμευση μετά την καύση και η καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου μπορεί να εφαρμοστεί τόσο στα εργοστάσια που χρησιμοποιούν άνθρακα ως καύσιμο όσο και σε αυτά που χρησιμοποιούν φυσικό αέριο. Η τεχνολογία δέσμευση μετά την καύση είναι σήμερα η πιο ώριμη διαδικασία για τη δέσμευση CO₂ [33,37]. Από πλευράς κόστους, οι Gibbins και Chalmers [38] συνέκριναν τις τρεις τεχνολογίες τόσο στα εργοστάσια που χρησιμοποιούν άνθρακα ως καύσιμο όσο και σε αυτά που χρησιμοποιούν φυσικό αέριο (Πίνακας 5). Ανέφεραν ότι για τις εγκαταστάσεις με άνθρακα η τεχνολογία προ-καύσης παρουσίαζε το χαμηλότερο κόστος ανά τόνο CO₂ που αποφεύχθηκε, ενώ οι άλλες δυο τεχνολογίες έχουν παρόμοιο κόστος.

Πίνακας 4 - Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των διαφορετικών τεχνολογιών δέσμευσης CO₂.

Διαδικασία δέσμευσης	Περιοχή εφαρμογής	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Μετά την καύση	Εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν άνθρακα και φυσικό αέριο ως καύσιμο	Τεχνολογία πιο ώριμη από άλλες εναλλακτικές λύσεις. Μπορούν εύκολα να εγκατασταθούν σε υπάρχουσες εγκαταστάσεις.	Η χαμηλή συγκέντρωση CO ₂ επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της δέσμευσης
Πριν την καύση	Εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν άνθρακα ως καύσιμο	Η υψηλή συγκέντρωση CO ₂ ενισχύει την απορροφητική αποτελεσματικότητα. Πλήρως ανεπτυγμένη τεχνολογία, που αναπτύσσεται εμπορικά στην απαιτούμενη κλίμακα σε ορισμένους βιομηχανικούς τομείς. Δυνατότητα ανανέωσης της υφιστάμενης εγκατάστασης.	Προβλήματα που συνδέονται με τη μεταφορά θερμότητας και τη θερμοκρασία και επίσης προβλήματα που αφορούν την φθορά και την απόδοση. Ανεπαρκής εμπειρία λόγω λίγων μονάδων αεριοποίησης που λειτουργούν επί του παρόντος στην αγορά. Υψηλό κόστος κεφαλαίου και λειτουργίας για τρέχοντα συστήματα απορρόφησης.
Oxyfuel καύση	Εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν άνθρακα και φυσικό αέριο ως καύσιμο	Πολύ υψηλή συγκέντρωση CO ₂ που ενισχύει την απορροφητική αποτελεσματικότητα. Ύπαρξη ώριμων διαθέσιμων τεχνολογιών διαχωρισμού αέρα. Μειωμένος όγκος αερίου που πρέπει να επεξεργαστεί, συνεπώς απαιτείται μικρότερος λέβητα και εξοπλισμός.	Υψηλή πτώση απόδοσης και μεγάλο ενεργειακό κόστος. Η κρυογονική παραγωγή O ₂ είναι δαπανηρή. Μπορεί να προκύψει πρόβλημα διάβρωσης.

Πίνακας 5 - Σύγκριση κόστους για διαφορετικές διεργασίες δέσμευσης [39]. Τα κόστη περιλαμβάνουν συμπίεση CO₂ έως 110 bar, αλλά εξαιρούνται τα έξοδα αποθήκευσης και μεταφοράς.

Τύπος καυσίμου	Παράμετρος	Τεχνολογία δέσμευσης			
		Χωρίς δέσμευση	Δέσμευση μετά την καύση	Δέσμευση πριν την καύση	Oxy-fuel
Εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν άνθρακα ως καύσιμο	Θερμική αποδοτικότητα (% LHV)	44.0	34.8	31.5	35.4
	Κόστος κεφαλαίου (\$/kW)	1410	1980	1820	2210
	Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας (c/kWh)	5.4	7.5	6.9	7.8
	Κόστος για το CO ₂ που αποφεύχθηκε (\$/t CO ₂)	–	34	23	36

Εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν φυσικό αέριο ως καύσιμο	Θερμική αποδοτικότητα (% LHV)	55.6	47.4	41.5	44.7
	Κόστος κεφαλαίου (\$/kW)	500	870	1180	1530
	Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας (c/kWh)	6.2	8.0	9.7	10.0
	Κόστος για το CO ₂ που αποφεύχθηκε (\$/t CO ₂)	–	58	112	102

Ωστόσο, για τις εγκαταστάσεις με αέριου, το κόστος ανά τόνο CO₂ που αποφεύχθηκε για τη δέσμευση μετά την καύση ήταν σχεδόν 50% χαμηλότερο από τις άλλες δύο τεχνολογίες δέσμευσης. Επιπλέον, η δέσμευση CO₂ μετά την καύση είναι συνήθως η λιγότερο αποτελεσματική επιλογή, με ενεργειακή ποινή περίπου 8% και 6% για τον άνθρακα και το φυσικό αέριο, αντίστοιχα [40].

1.7 Τεχνολογίες διαχωρισμού CO₂

Αυτή η ενότητα περιγράφει τις κύριες τεχνολογίες διαχωρισμού CO₂ που μπορούν να εφαρμοστούν για την απομόνωση του CO₂ από το ρεύμα καυσαερίου πριν από τη μεταφορά. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες προηγμένες τεχνολογίες, οι οποίες συγκρίνονται στον Πίνακα 6 και συζητούνται παρακάτω.

Πίνακας 6 - Σύγκριση διαφορετικών τεχνολογιών διαχωρισμού.

Τεχνολογία	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Προσρόφηση με υγρό απορροφητή	Υψηλή απορροφητική αποδοτικότητα (>90%).	Η αποτελεσματικότητα της απορρόφησης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του CO ₂ .
	Τα απορροφητικά μπορούν να αναγεννηθούν με θέρμανση και / ή αποσυμπίεση.	Απαιτούνται σημαντικές ποσότητες θερμότητας για την αναγέννηση.
	Η πιο ώριμη διαδικασία για τον διαχωρισμό του CO ₂	Πρέπει να κατανοηθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις.
Προσρόφηση με στερεό απορροφητή	Η διαδικασία είναι αναστρέψιμη και το απορροφητικό μπορεί να ανακυκλωθεί.	Απαιτείται προσροφητικό μέσο υψηλής θερμοκρασίας.
	Είναι εφικτή υψηλή αποδοτικότητα απορρόφησης (>85%).	Απαιτείται υψηλή ενέργεια για την εκρόφηση του CO ₂ .
Χημική καύση βρόγχου	Το CO ₂ είναι το κύριο προϊόν καύσης, το οποίο παραμένει μη αναμειγμένο με το N ₂ , αποφεύγοντας τον ενεργογόρο διαχωρισμό μετέπειτα	Η διαδικασία βρίσκεται ακόμη υπό εξέλιξη και δεν υπάρχει εμπειρία μεγάλης κλίμακας σε λειτουργία.
Διαχωρισμός με χρήση μεμβρανών	Έχει υιοθετηθεί διαδικασία για τον διαχωρισμό άλλων αερίων.	Λειτουργικά προβλήματα τα οποία περιλαμβάνουν χαμηλές ροές και ρύπανση.
	Είναι εφικτή υψηλή αποτελεσματικότητα διαχωρισμού (80%).	

Ένυδρος Διαχωρισμός	Μικρή ποινή ενέργειας	Απαιτείται νέα τεχνολογία και περισσότερη έρευνα και ανάπτυξη.
Κρυογονική απόσταξη	Ωριμη τεχνολογία.	Μόνο βιώσιμη για πολύ υψηλή συγκέντρωση CO ₂ >90% v/v.
	Έχει υιοθετηθεί εδώ και πολλά χρόνια στη βιομηχανία για την ανάκτηση του CO ₂	Θα πρέπει να διεξάγεται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία.
		Η διαδικασία είναι πολύ ενεργοβόρα.

1.7.1 Προσρόφηση με υγρό απορροφητή

Σε αυτή την μέθοδο χρησιμοποιείται ένα υγρό απορροφητικό υλικό για τον διαχωρισμό του CO₂ από το αέριο. Το υλικό μπορεί να αναγεννηθεί μέσω διαδικασίας απογύμνωσης ή αναγέννησης με θέρμανση ή / και αποσυμπίεση. Αυτή η διαδικασία είναι η πλέον ώριμη μέθοδος για τον διαχωρισμό του CO₂ [30]. Τυπικά απορροφητικά υλικά είναι η μονοαιθανολαμίνη (MEA), η διαιθανολαμίνη (DEA) και το ανθρακικό κάλιο [41]. Μεταξύ των διαφόρων υδατικών αλκανολαμινών, όπως οι MEA και DEA, οι Veawab et al. [42] διαπίστωσαν ότι η MEA είναι το πιο αποτελεσματικό για την απορρόφηση CO₂ με απόδοση άνω του 90%.

Στη συνέχεια, οι Aaron et al. [43] διεξήγαγαν επισκόπηση των διαφόρων τεχνολογιών δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η πιο ελπιδοφόρα μέθοδος για τη δέσμευση CO₂ για την CCS είναι η απορρόφηση με χρήση της MEA. Μια πιλοτική μονάδα απορρόφησης με 1 t CO₂ / h κατασκευάστηκε και δοκιμάστηκε επιτυχώς μαζί με την τεχνολογία δέσμευσης μετά την καύση για ένα σταθμό παραγωγής ενέργειας ο οποίος χρησιμοποιούσε άνθρακα ως καύσιμα. Σε αυτή την διάταξη χρησιμοποιήθηκε διαλύτης που περιείχε 30% MEA [44]. Ορισμένα άλλα απορροφητικά μέσα, όπως η πιπεραζίνη έχουν επίσης λάβει την προσοχή τα τελευταία χρόνια [45]. Η πιπεραζίνη έχει βρεθεί ότι αντιδρά πολύ ταχύτερα από την MEA, αλλά επειδή έχει μεγαλύτερη πτητικότητα από την MEA, η εφαρμογή της στην απορρόφηση CO₂ είναι ακριβότερη και βρίσκεται ακόμη σε εξέλιξη [46].

Μια σημαντική πρόκληση για τη ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας σε μεγάλη κλίμακα, για την CCS, είναι η ενδεχόμενη αποικοδόμηση της αμινών, με αποτέλεσμα την απώλεια διαλυτών, τη διάβρωση του εξοπλισμού και την παραγωγή βλαβερών πτητικών ενώσεων [47,48]. Επιπλέον, οι εκπομπές αμίνης μπορούν να αποικοδομηθούν σε νιτροζαμίνες και νιτραμίνες [49], οι οποίες είναι δυνητικά επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.

1.7.2 Προσρόφηση με στερεό απορροφητή

Σε αντίθεση με τις διεργασίες απορρόφησης που χρησιμοποιούν υγρό προσροφητικό μέσο, σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται στερεό προσροφητικό για να δεσμεύει το CO₂ στις επιφάνειές του. Οι μεγάλες ειδικές επιφάνειες, η υψηλή εκλεκτικότητα και η υψηλή ικανότητα αναγέννησης είναι τα βασικά κριτήρια για την επιλογή του προσροφητικού. Τυπικοί προσροφητικοί παράγοντες περιλαμβάνουν μοριακά κόσκινα, ενεργό άνθρακα, ζεόλιθους, οξείδια ασβεστίου, υδρο-ταλκίτες και ζirkονικό λίθιο. Το προσροφημένο CO₂ μπορεί να ανακτηθεί με ταλάντωση της πίεσης (PSA) ή της θερμοκρασίας (TSA) του συστήματος που περιέχει το κορεσμένο με CO₂ προσροφητικό.

Η PSA είναι μια εμπορική διαθέσιμη τεχνολογία για την ανάκτηση CO₂ από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής η οποία μπορεί να έχει απόδοση μεγαλύτερη από 85% [50,51]. Σε αυτή τη διαδικασία, το διοξείδιο του άνθρακα απορροφάται στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητή υπό υψηλή πίεση, η οποία θα μεταβάλλεται σε χαμηλή πίεση (συνήθως ατμοσφαιρική πίεση) για να να απελευθερώσει το CO₂ για μετέπειτα μεταφορά.

Στην μέθοδο TSA, το απορροφημένο CO₂ θα απελευθερωθεί αυξάνοντας τη θερμοκρασία του συστήματος με χρήση έγχυσης θερμού αέρα ή ατμού. Ο χρόνος αναγέννησης είναι κανονικά μεγαλύτερος από αυτή της PSA, αλλά μπορεί να επιτευχθεί καθαρότητα του CO₂ υψηλότερη από 95%, και ανάκτηση μεγαλύτερη από 80% [52]. Το λειτουργικό κόστος μιας συγκεκριμένης διαδικασίας TSA εκτιμάται ότι είναι της τάξης των 80-150 US \$ / τόνο CO₂ που συλλέγεται [53]. Τέλος, η χρήση καταλοίπων από βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες για την ανάπτυξη απορροφητικών ουσιών για τη δέσμευση CO₂ έχει προσελκύσει σημαντική προσοχή για να μειωθεί το συνολικό κόστους της δέσμευσης [54-57].

1.7.3 Χημική καύση βρόγχου

Σε αυτή την μέθοδο ένα οξειδίο μετάλλου χρησιμοποιείται ως φορέας οξυγόνου αντί να χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο απευθείας για την καύση όπως στην περίπτωση της καύσης oxyfuel. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, το οξειδίο του μετάλλου μειώνεται στο μέταλλο ενώ το καύσιμο οξειδώνεται σε CO₂ και νερό. Το μέταλλο στη συνέχεια οξειδώνεται σε ένα άλλο στάδιο και ανακυκλώνεται κατά την διάρκεια της διαδικασίας. Το νερό, το υποπροϊόν της διαδικασίας, μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί με συμπύκνωση, ενώ καθαρό CO₂ μπορεί να ληφθεί χωρίς κατανάλωση ενέργειας για διαχωρισμό. Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία μεταλλικών οξειδίων που είναι χαμηλού κόστους και είναι κατάλληλα για αυτή τη διαδικασία, συμπεριλαμβανομένων των Fe₂O₃, NiO, CuO και MnO.

Η αποτελεσματικότητα των διαφόρων οξειδίων των μετάλλων σε αυτή τη διαδικασία έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές [58-63]. Οι Adánez et al. [61] διαπίστωσαν ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδρανή υλικά υποστήριξης, για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης των μεταλλικών οξειδίων, αλλά η επιλογή του αδρανούς υλικού εξαρτάται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου οξειδίου μετάλλου. Οι Erlach et al. [64] συνέκριναν τον διαχωρισμό του CO₂ από μια εγκατάσταση IGCC η οποία χρησιμοποιεί δέσμευση CO₂ προ-καύσης με την χημική καύση βρόγχου και διαπίστωσαν ότι η καθαρή απόδοση του εργοστασίου του τελευταίου είναι 2,8% υψηλότερη από την προηγούμενη περίπτωση.

1.7.4 Διαχωρισμός με χρήση μεμβρανών

Οι μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να επιτρέψουν τη διέλευση μόνο του CO₂, αποκλείοντας παράλληλα άλλα συστατικά από τα καυσαέρια μια εγκατάστασης. Το σημαντικότερο μέρος αυτής της διαδικασίας είναι η μεμβράνη η οποία είναι κατασκευασμένη από σύνθετο πολυμερές, από το οποίο ένα λεπτό επιλεκτικό στρώμα συνδέεται με ένα παχύτερο, μη επιλεκτικό και χαμηλού κόστους στρώμα που παρέχει μηχανική στήριξη στη μεμβράνη [65].

Αυτή η μέθοδος έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό άλλων αερίων όπως το O₂ από το N₂ και το CO₂ από το φυσικό αέριο. Μέσω της ανάπτυξης υψηλών επιδόσεων μεμβρανών, οι Audus [66] και Gielen [67] πέτυχαν αποτελεσματικότητα διαχωρισμού CO₂

από 82% έως 88%. Η ανάπτυξη κεραμικών και μεταλλικών μεμβρανών [43] και πολυμερών μεμβρανών [68] θα μπορούσε να παράγει μεμβράνες σημαντικά πιο αποτελεσματικές για τον διαχωρισμό του CO₂ από τις διεργασίες απορρόφησης με χρήση υγρού προσροφητή. Οι Brunetti et al. [69] διεξήγαγαν μια γενική επισκόπηση της τρέχουσας τεχνολογίας διαχωρισμού CO₂ χρησιμοποιώντας μεμβράνες και σύγκριναν με άλλες τεχνολογίες διαχωρισμού, όπως η προσρόφηση και η κρυογονική. Επισημάναν ότι η απόδοση ενός συστήματος μεμβράνης επηρεάζεται έντονα από τις συνθήκες αερίου, όπως η χαμηλή συγκέντρωση και πίεση του CO₂, τα οποία αποτελούν τα κύρια εμπόδια στην εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας. Περαιτέρω, οι Bernardo et al. [70] αποκάλυψαν ότι παρόλο που υπάρχουν σημαντικές εξελίξεις στα συστήματα μεμβράνης διαχωρισμού αερίων, είναι ακόμη πολύ μακριά από το να χρησιμοποιηθεί αυτή η τεχνολογία σε ευρεία κλίμακα.

1.7.5 Ένυδρος Διαχωρισμός

Η δέσμευση του CO₂ που βασίζεται σε ένυδρο διαχωρισμό είναι μια νέα τεχνολογία με την οποία το καυσαέριο που περιέχει CO₂ εκτίθεται σε ύδωρ υπό υψηλή πίεση το οποίο σχηματίζει ένυδρες ουσίες. Το CO₂ στα καυσαέρια εμπλέκεται με τους κλωβούς των ένυδρων σχηματισμών και διαχωρίζεται από τα άλλα αέρια. Ο μηχανισμός βασίζεται στις διαφορές της ισορροπίας φάσης του CO₂ με τα άλλα αέρια, καθώς το CO₂ μπορεί να σχηματίσει ένυδρους δεσμούς ευκολότερα από άλλα αέρια όπως π.χ το N₂ [71].

Αυτή η τεχνολογία έχει το πλεονέκτημα της μικρής ενεργειακής ποινής (6-8%) [29] και η κατανάλωση ενέργειας της δέσμευσης CO₂ μέσω ένυδρων ουσιών μπορεί να φθάσει τα 0,57 kWh / kg CO₂ [71]. Η βελτίωση του ρυθμού σχηματισμού των ένυδρων ουσιών και η μείωση της πίεσης μπορεί να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα της δέσμευσης του CO₂ [71]. Το τετραϋδροφουράνιο (THF) είναι ένας αναμιξιμος με το νερό διαλύτης, ο οποίος μπορεί να σχηματίσει στερεές ένυδρες ενώσεις με το νερό σε χαμηλές θερμοκρασίες. Έτσι, η παρουσία του THF διευκολύνει το σχηματισμό των ουσιών και χρησιμοποιείται συχνά ως ένας θερμοδυναμικός καταλύτης για τον σχηματισμό τους. Οι Englezos et al. [72] διαπίστωσαν ότι η παρουσία μικρής ποσότητας THF μειώνει ουσιαστικά την πίεση σχηματισμού των ένυδρων ουσιών από ένα μίγμα καυσαερίων (CO₂ / N₂) και προσφέρει τη δυνατότητα δέσμευσης του CO₂ σε μεσαίες πιέσεις. Η εταιρία US DOE θεωρεί ότι αυτή η τεχνολογία αποτελεί την πλέον ελπιδοφόρα μακροπρόθεσμη τεχνολογία διαχωρισμού CO₂ που αναγνωρίζεται σήμερα και βρίσκεται αυτή τη στιγμή στη φάση έρευνας και ανάπτυξης [29,73,74].

1.7.6 Κρυογονική απόσταξη

Η κρυογονική απόσταξη είναι μια διαδικασία διαχωρισμού αερίων που χρησιμοποιεί την μέθοδο της απόσταξη σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση, η οποία είναι παρόμοια με άλλες συμβατικές διεργασίες απόσταξης εκτός από το ότι χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει τα συστατικά του αεριώδους μείγματος (λόγω των διαφορετικών σημείων βρασμού τους) αντί για κάποιο υγρό.

Για τον διαχωρισμό του CO₂, το αέριο που περιέχει διοξείδιο του άνθρακα ψύχεται σε θερμοκρασία απόθεσης (-100 έως -135 ° C) και στη συνέχεια το στερεό διοξείδιο του άνθρακα διαχωρίζεται από άλλα ελαφρά αέρια και συμπιέζεται σε υψηλή πίεση 100-200 atm. Η ποσότητα του ανακτηθέντος CO₂ μπορεί να φθάσει το 90-95% του αερίου. Δεδομένου ότι η απόσταξη διεξάγεται σε εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση, πρόκειται για μια

ενεργοβόρα διαδικασία που υπολογίζεται ότι είναι 600-660 kWh ανά τόνο ανακτηθέντος CO₂ σε υγρή μορφή [75]. Έχουν αναπτυχθεί αρκετές κατοχυρωμένες με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας διαδικασίες και η έρευνα εστιάζεται κυρίως στη βελτιστοποίηση του κόστους [76,77]

1.8 Χρήση του CO₂

Μετά τη δέσμευση, το ρεύμα υψηλής περιεκτικότητας σε CO₂ μπορεί να μεταφερθεί για γεωλογική αποθήκευση ή για χρήση. Ο Kikuchi [78] αξιολόγησε τις οικονομικές και τεχνικές πτυχές της ανακύκλωσης του CO₂ σε μεγάλη κλίμακα και πρότεινε ένα ολοκληρωμένο σχέδιο για την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του CO₂ στη βιομηχανία, τη γεωργία και την παραγωγή ενέργειας. Το CO₂ μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και σε άλλες εφαρμογές, όπως η τεχνολογία ποτών και τροφίμων, τα ψυκτικά μέσα και τα αέρια εξαέρωσης. Επίσης η ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου (EOR) η οποία χρησιμοποιεί το CO₂ από τις διαδικασίες δέσμευσης, μπορεί να αυξήσει σημαντικά τη χρήση του CO₂ [79]. Άλλοι σχετικοί νέοι τομείς περιλαμβάνουν τη χρήση του CO₂ ως αερίου μαζικής αποθήκευσης για την αποθήκευση ενέργειας [80].

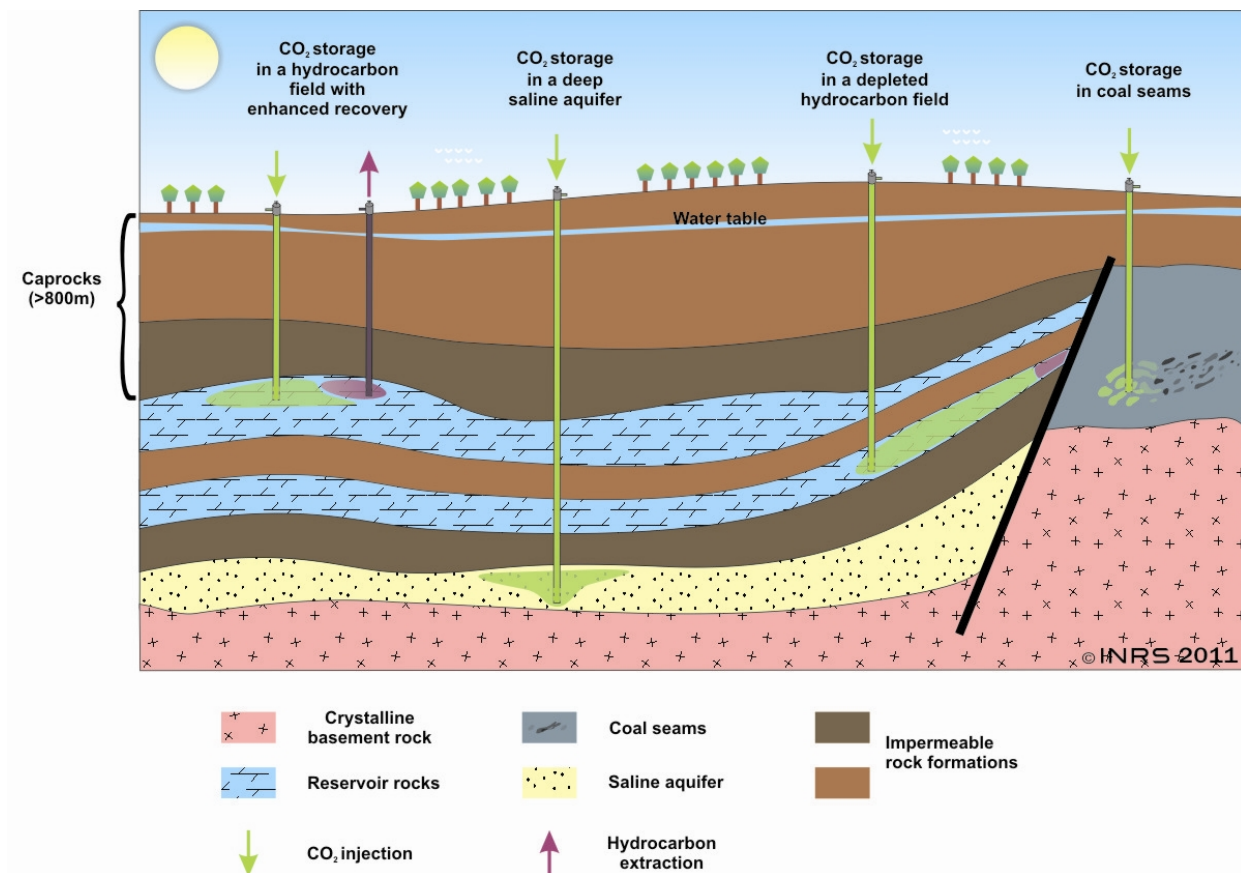
1.8.1 Αποθήκευση CO₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς

Το CO₂ μπορεί να αποθηκευτεί σε γεωλογικούς σχηματισμούς, όπως βαθιούς υδροφόρους ορίζοντες οι οποίοι δεν έχουν άλλη πρακτική χρήση αλλά και σε παλαιές δεξαμενές πετρελαίου ή αερίου. Η γεωλογική αποθήκευση θεωρείται αυτή τη στιγμή ως η πιο βιώσιμη επιλογή για την αποθήκευση των μεγάλων ποσοτήτων CO₂ που απαιτούνται για την αποτελεσματική μείωση της υπερθέρμανσης του πλανήτη και των συναφών κλιματικών αλλαγών [81-84]. Ένας τυπικός γεωλογικός χώρος αποθήκευσης μπορεί να περιέχει αρκετές δεκάδες εκατομμύρια τόνους CO₂ παγιδευμένους από διαφορετικούς φυσικούς και χημικούς μηχανισμούς [85]. Οι κατάλληλοι γεωλογικοί χώροι αποθήκευσης CO₂ πρέπει να επιλέγονται προσεκτικά. Οι γενικές απαιτήσεις για την αποθήκευση του CO₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς περιλαμβάνουν το κατάλληλο πορώδες, το πάχος και τη διαπερατότητα του βράχου της δεξαμενής, ένα πέτρωμα στην οροφή με καλή ικανότητα σφράγισης και ένα σταθερό γεωλογικό περιβάλλον [86]. Απαιτήσεις όπως η απόσταση από την πηγή CO₂, η αποτελεσματική χωρητικότητα αποθήκευσης, οι οδοί πιθανής διαρροής και οι γενικοί οικονομικοί περιορισμοί ενδέχεται να περιορίσουν τη σκοπιμότητα να αποτελέσει ένα μέρος τόπο αποθήκευσης. Ο Bachu [87] περιγράφει τα κριτήρια και τις προσεγγίσεις για την επιλογή κατάλληλων γεωλογικών τοποθεσιών αποθήκευσης CO₂, συμπεριλαμβανομένου του τεκτονικού ρυθμού και της γεωλογίας της λεκάνης απορροής, του γεωθερμικού καθεστώτος, της υδρολογίας των σχηματισμένων υδάτων, του δυναμικού υδρογονανθράκων και της ωριμότητας της λεκάνης. Επιπλέον, οι οικονομικές πτυχές που σχετίζονται με την υποδομή και τις κοινωνικοπολιτικές συνθήκες θα επηρεάσουν επίσης την επιλογή του χώρου.

Ακόμα, παρόλο που οι τεχνικές αποθήκευσης σε γεωλογικούς σχηματισμούς μπορούν να προέρχονται από υπάρχουσες διεργασίες, (κυρίως βελτιωμένα έργα ανάκτησης πετρελαίου (EOR)), δεν υπάρχει ακόμη πραγματική εμπειρία σε εμπορική κλίμακα και οι πιθανές μακροπρόθεσμες περιβαλλοντικές επιπτώσεις μεγάλων ποσοτήτων αποθηκευμένου CO₂ δεν είναι ακόμα γνωστές.

Τρεις διαφορετικοί γεωλογικοί σχηματισμοί θεωρούνται συνήθως κατάλληλοι για αποθήκευση CO₂: εξαντλημένες (ή σχεδόν εξαντλημένες) δεξαμενές πετρελαίου και φυσικού

αερίου, μη αξιοποιήσιμα κοιτάσματα άνθρακα και αλατούχα υδροφόρα στρώματα. Η αποθήκευση σε ωκεανούς αποτελεί επίσης μια εφικτή λύση για την αποθήκευση CO₂, αν και οι περιβαλλοντικές ανησυχίες (όπως η όξυνση των ωκεανών και ο ευτροφισμός) πιθανόν θα περιορίσουν την εφαρμογή της. Έχει αποδειχθεί ότι το δυναμικό αποθήκευσης CO₂ μπορεί να φθάσει τα 400-10.000 GT για βαθιούς υδροφόρους ορίζοντες σε σύγκριση με μόνο 920 GT για εξαντλημένες δεξαμενές πετρελαίου και φυσικού αερίου και μόνο 415 GT σε μη εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα άνθρακα [88].



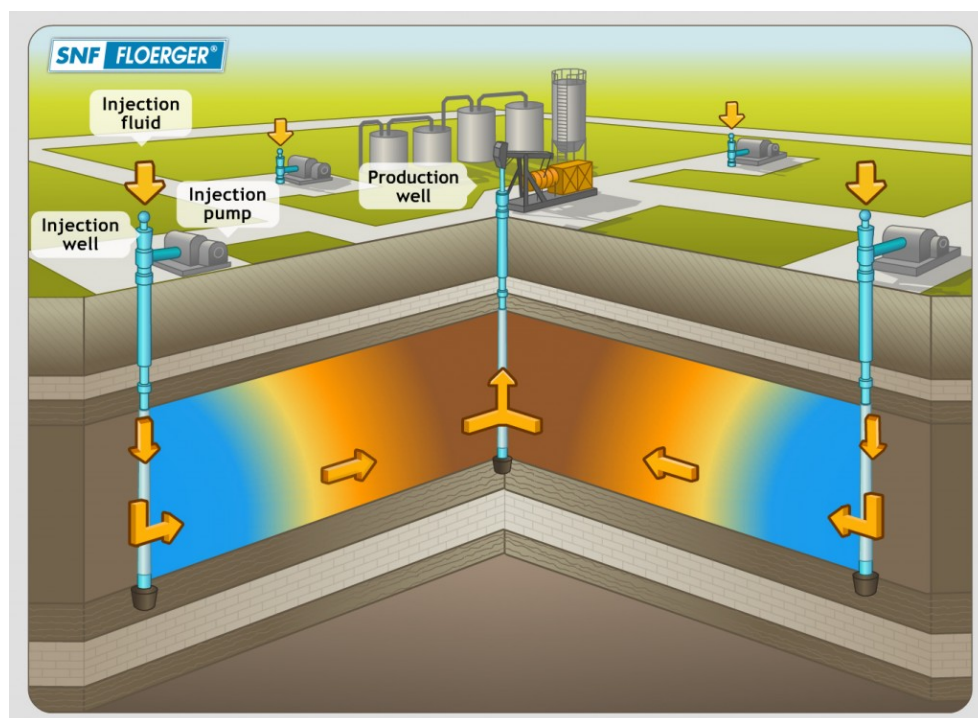
Εικ 7 Αποθήκευση CO₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς

1.8.2 Ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου (Enhanced oil recovery EOR).

Το CO₂ μπορεί να εγχυθεί σε εξαντλημένες (ή σχεδόν εξαντλημένες) δεξαμενές πετρελαίου / φυσικού αερίου για να αυξηθεί η πίεση τους και να παράσχει την κινητήρια δύναμη για την εξαγωγή του υπολειπόμενου κοιτάσματος, ενώ παράλληλα το εγχυμένο CO₂ παραμένει αποθηκευμένο εκεί μόνιμα. Μέχρι και 40% του εναπομένοντος κοιτάσματος που έχει απομείνει σε μια ενεργό δεξαμενή μπορεί να εξαχθεί μετά την πρωτογενή παραγωγή με την παραπάνω μέθοδο [89]. Στην πραγματικότητα, μέθοδοι έγχυσης έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη βιομηχανία εξαγωγής πετρελαίου και αερίου για δεκαετίες για να ενισχυθεί η ανάκτηση του υπολειμματικού πετρελαίου και αερίων. Συνεπώς, υπάρχει ένα οικονομικό κίνητρο για την έγχυση CO₂ (που ανακτάται από μια συσχετισμένη διαδικασία δέσμευσης) σε δεξαμενές εξαντλημένου πετρελαίου και αερίου, προκειμένου να αντισταθμιστεί το υψηλό κόστος της CCS που συνήθως εμπλέκεται στη διαδικασία. Οι τεχνολογίες για την έγχυση CO₂ σε EOR

είναι ώριμες και υπάρχουν μελέτες για διάφορες πτυχές της EOR, όπως η προσομοίωση ροής [90,91], η γεωχημική μοντελοποίηση [92,93] και η αξιολόγηση διαρροών / κινδύνου [94].

Αρκετά έργα EOR για την αποθήκευση CO₂ είναι σε εξέλιξη, όπως φαίνεται στον Πίνακα 7. Το μεγαλύτερο είναι το έργο Weyburn που ξεκίνησε το 2000 στη δεξαμενή πετρελαίου Weyburn στο Saskatchewan του Καναδά. Αν και ο στόχος του σχεδίου δεν είναι να διερευνήσει τις δυνατότητες αποθήκευσης CO₂, εκτιμάται ότι η δεξαμενή θα μπορεί να αποθηκεύσει πάνω από 30 εκατομμύρια τόνους CO₂ που συλλέγονται από ένα εργοστάσιο αεριοποίησης στη Βόρεια Ντακότα, ΗΠΑ και θα μεταφερθεί στον τόπο μέσω ενός δικτύου αγωγών μήκους 320 km. Έχουν προγραμματιστεί αρκετά μεγάλα έργα EOR με πολύ μεγαλύτερη χωρητικότητα αποθήκευσης (όπως η Hatfield και η Καλιφόρνια DF2) και θα τεθούν σε λειτουργία τα επόμενα χρόνια. Αυτό θα ενισχύσει την εμπιστοσύνη των φορέων εκμετάλλευσης για τη σκοπιμότητα των μεγαλύτερων έργων επίδειξης αποθήκευσης CO₂.



Εικ 8 . Ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου

Πίνακας 7 Κατάλογος υφιστάμενων και προγραμματισμένων έργων EOR.

Όνομα έργου	Τοποθεσία	Έτος έναρξης λειτουργίας	Μέγιστη ρυθμός έγχυσης CO ₂ [Mt / έτος]	Αναφορά
Jilin oil field	Jilin, China		0,1	[95,96]
Weyburn-Midale	Saskatchewan, Canada	2000	2,2	[97-99]
Paradox Basin	Utah, USA	2005	0,14	[100,101]
Salt Creek	Wyoming, USA	2006	2,2	[102]
Williston Basin	North Dakota, USA	2011	1	[103]
South Heart	North Dakota, USA	2012	0,6	[102]
Oologah	Oklahoma, USA	2012	1,5	[104]
Masdar	Abu Dhabi, United Arab Emirates	2012	1,7	[105,106]
Hatfield	Hatfield, U.K.	2013	6,5	[102]
California (DF2)	California, USA	2014	5	[107]
Mongstad	Mongstad, Norway	2014	1,5	[102]
Trailblazer	Texas, USA	2014	4,3	[102,108]
Greengen	China	2015	0,7	[102]
Genesee	Alberta, Canada	2015	3,6	[102,109]

1.8.3 Αποθήκευση σε μη εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα άνθρακα

Το CO₂ μπορεί να εγχυθεί σε βαθιές κοιλάτητες άνθρακα για να γίνει ανάκτηση του μεθανίου που παγιδεύεται στην πορώδη δομή του άνθρακα. Αυτή η διαδικασία, που ονομάζεται CO₂ enhanced coal bed methane (CO₂-ECBM), επιτρέπει την αποθήκευση του CO₂ στην θέση του εξαγόμενου μεθανίου. Η εξόρυξη του μεθανίου από άνθρακα (CBM) έχει υιοθετηθεί σε κοιτάσματα άνθρακα εδώ και πολλά χρόνια και υπάρχουν αρκετές εμπορικές τοποθεσίες εξόρυξης CBM στον κόσμο, κυρίως στις ΗΠΑ (Πίνακας 8). Οι White et al. [110] διεξήγαγαν μια πολύ περιεκτική επισκόπηση σχετικά με την μέθοδο που αναφέρθηκε ανωτέρω. Ορισμένα βασικά ζητήματα, όπως η εκτίμηση της δυναμικής χωρητικότητας αποθήκευσης, η ακεραιότητα αποθήκευσης, οι φυσικές και χημικές διεργασίες, η υγεία και η ασφάλεια του περιβάλλοντος κ.λπ., υπογραμμίστηκαν στη μελέτη τους.

Η μέθοδος διεξήχθη με επιτυχία σε πολλές τοποθεσίες άνθρακα, όπως στο Νέο Μεξικό, ΗΠΑ [111] και Alberta, Καναδάς [112]. Ένας κατάλογος των έργων CO₂-ECMB που διεξάγονται ή σχεδιάζονται σε παγκόσμιο επίπεδο παρουσιάζεται στον Πίνακα 8. Η τεχνολογία για το CO₂-ECBM έχει πρόσθετα οικονομικά κίνητρα και υπάρχουν μεγάλοι ανθρακούχοι πόροι μεθανίου

παγκοσμίως, συμπεριλαμβανομένης της Κίνας, της Αυστραλίας και των ΗΠΑ [113]. Ωστόσο, πολλά από τα κοιτάσματα του άνθρακα (όπως αυτά της Κίνας και της Δυτικής Ευρώπης) έχουν χαμηλή διαπερατότητα που θα καθιστούσε τη διαδικασία αυτή μη εφαρμόσιμη [111]. Μια πιλοτική δοκιμή που διεξήχθη στην Yubari στην Ιαπωνία κατά την περίοδο 2002-2007 έδειξε ότι η μείωση της διαπερατότητας είναι ένα από τα κύρια τεχνικά ζητήματα που πρέπει να επιλυθεί προκειμένου να καταστεί οικονομικά βιώσιμη η μέθοδος αυτή σε μεγάλη κλίμακα [114].

Πίνακας 8 Κατάλογος των υφιστάμενων και προγραμματισμένων έργων CO₂-ECBM.

Όνομα έργου	Τοποθεσία	Έτος έναρξης λειτουργίας	Μέγιστη ρυθμός έγχυσης CO ₂ [Mt / έτος]	Αναφορά
San Juan Basin	New Mexico, USA	1996	0.1	[111,115,116]
Fenn Big Valley	Alberta, Canada	1998	0.02	[112,117]
Recopol	Poland	2003	400 t/year	[102]
Qinshui Basin	China	2003	0.01	[102]
Yubari	Japan	2004	0.004	[102]
Permian Basin	Texas, USA	2005	0.3	[100,101,118]
Farnham Dome/Uinta Basin	Utah, USA	2005	0.9	[97,119]
Hokkaido	Japan	2015	0.01	[102]

1.8.4 Αποθήκευση σε αλατούχους υδροφόρους ταμιευτήρες

Οι βαθιοί υδροφόροι ταμιευτήρες που βρίσκονται σε βάθος 700-1000 m κάτω από το έδαφος συχνά φιλοξενούν σχηματισμούς με υψηλή περιεκτικότητα σε άλας [120]. Αυτοί οι υδροφόροι ορίζοντες δεν έχουν εμπορική αξία αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση εγχόμενου CO₂ που συλλέγεται από τη μέθοδο CCS. Αυτοί οι ταμιευτήρες μπορούν να βρεθούν σε εκτεταμένες περιοχές τόσο στην ξηρά όσο και στην ανοικτή θάλασσα και θεωρείται ότι έχουν τεράστιες δυνατότητες αποθήκευσης CO₂ [121]. Παρά τις υψηλές δυνατότητες αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα, υπάρχουν σχετικά λιγότερες γνώσεις σε σύγκριση με άλλες γεωλογικές τοποθεσίες, όπως τα κοιτάσματα άνθρακα και οι πετρελαϊκές περιοχές.

Διαφορετικοί μηχανισμοί παγίδευσης λαμβάνουν χώρα σε υδροφόρους ορίζοντες όταν εγχέεται CO₂. Τα κύρια χαρακτηριστικά αυτών των μηχανισμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 9 και επίσης έχει δημοσιευθεί λεπτομερής επισκόπηση [122]. Οι Yang et al. [83] διεξήγαγαν μια ανασκόπηση των χαρακτηριστικών της δέσμευσης του CO₂ στους υδροφόρους ορίζοντες, συμπεριλαμβανομένης της συμπεριφοράς φάσης του CO₂, της αλληλεπίδρασης CO₂-νερού-πετρώματος και των μηχανισμών παγίδευσης CO₂ που περιλαμβάνουν τη υδροδυναμική, την μελέτη υπολειμμάτων, τη διαλυτότητα και τη παγίδευση ορυκτών [65,112,123]. Οι παράμετροι που επηρεάζουν την παγίδευση ορυκτών της δέσμευσης του CO₂ σε άλμη έχουν διερευνηθεί εκτενώς [124-127]. Πρόσφατα, οι Szulczewski et al. [128] αξιολόγησαν τον τρόπο με τον οποίο αυξάνεται η πίεση κατά την έγχυση και το πως το CO₂ δεσμεύεται στο χώρο των

πόρων των αλατούχων υδροφόρων οριζόντων, που βοηθούν στην εκτίμηση της χωρητικότητας για την αποθήκευση του CO₂.

Πίνακας 9 Τύποι και μηχανισμοί δέσμευσης CO₂ σε αλατούχους σχηματισμούς [65,112,123].

Μηχανισμός παγίδευσης	Φάση παγίδευσης CO ₂	Περιγραφή του μηχανισμού
Υδροδυναμικός	Υπερκρίσιμο ρευστό	Το μη διαλελυμένο CO ₂ παγιδεύεται από υπερκείμενο στρώμα χαμηλής διαπερατότητας.
Υπολειμματικός	Φάση αερίου	Το CO ₂ ανέρχεται μέσω του κορεσμένου από νερό βράχου και μετατοπίζει το νερό από τον πόρο. ο συνολικός όγκος του βράχου διατηρεί υπολειμματικό κορεσμό του CO ₂ .
Διαλυτότητα	Φάση υγρού διαλύματος	Το CO ₂ διαλύεται στο νερό άλμης του σχηματισμού.
Ορυκτό	Στερεό	Το διαλυμένο CO ₂ αντιδρά με ανόργανα άλατα με βάση τα Ca, Fe ή Mg για να σχηματίσουν ιζήματα ανθρακικού άλατος.

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχουν δρομολογηθεί πολλά πιλοτικά και εμπορικά έργα αποθήκευσης CO₂ σε αλατούχους υδροφόρους ορίζοντες. Το έργο Statoil Sleipner στη Βόρεια Θάλασσα, στο πλαίσιο μιας εμπορικής λειτουργίας φυσικού αερίου, αποθηκεύει περίπου 1 Mt CO₂ / έτος σε έναν βαθύ αλατούχο σχηματισμό περίπου 1000 m κάτω από τη θάλασσα, με διαθέσιμο όγκο αποθήκευσης CO₂ της τάξεως των 6.6×10^8 m³ [129-131]. Το έργο ξεκίνησε το 1996 και είναι ένα από τα πρώτα έργα CCS. Άλλα τρέχοντα και εγκεκριμένα έργα διαφορετικών κλιμάκων (δηλ. Εμπορικά, πειραματικά και επίδειξης) μπορούν να βρεθούν στο Rai κ.ά. [102], Michael et al. [132] και του Παγκόσμιου Ινστιτούτου CCS [133] και συνοψίζονται στον Πίνακα 10.

Οι White et al. [110] διεξήγαγαν μια συνολική επανεξέταση σχετικά με την αποθήκευση του δεσμευμένου CO₂ σε βαθιούς υδροφόρους ορίζοντες και σχολίασαν ότι, με την πείρα που αποκτήθηκε σε πολλά παράλληλα έργα, η αποθήκευση CO₂ στις ανωτέρω περιοχές είναι τεχνικά εφικτή και μπορεί να έχει ελάχιστες ή καθόλου αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Οι Michael et al. [133] διεξήγαγαν παρόμοια μελέτη με βάση την εμπειρία από τα υπάρχοντα έργα αποθήκευσης και παρουσίασαν παρόμοια συμπεράσματα όπως και οι White et al. [110]. Αυτοί οι συγγραφείς συζήτησαν επίσης τη σημασία της παρακολούθησης και της επαλήθευσης και επεσήμαναν ότι υπάρχουν περιορισμένα προγράμματα παρακολούθησης για τα υπάρχοντα έργα, καθώς και περιορισμένα στοιχεία από την παρακολούθηση της συμπεριφοράς του CO₂ στη δεξαμενή αποθήκευσης μετά την έγχυση. Παρόλα αυτά, η πείρα που αποκτήθηκε σε αυτές τις επιχειρήσεις συμβάλλει στη διαμόρφωση οδηγιών βέλτιστης πρακτικής για μελλοντική αποθήκευση CO₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς.

Πίνακας 10 Τρέχοντα και προγραμματισμένα έργα αποθήκευσης CO₂ σε αλατούχους σχηματισμούς.

Όνομα Έργου	Τοποθεσία	Κλίμακα ^a	Έτος έναρξης έγχυσης	Μέγιστη ρυθμός έγχυσης CO ₂ [Mt / έτος]	Αναφορά
Alberta Basin	Alberta & B.C. Canada	C	1990	0.1	[134,135]
Sleipner	North sea, Norway	D	1996	1.0	[136,137,138]
Frio	USA	P	2004	0.1	[102]
In Salah	Krechba, Algeria	D	2004	1.3	[139]
SnØhvit	Barents Sea, Norway	D	2008	0.7	[140,141]
MRCSP-Michigan Basin	Gaylord, MI, USA	P	2008	0.2	[142,143]
MRCSP-Cincinnati Arch	Kentucky, USA	P	2009	0.2	[144,145]
SECARB Early	Cranfield, MS, USA	D	2009	1.0	[146,147]
Mountaineer	West Virginia, USA	C	2009	0.1	[102,148]
MGSC Decatur	Decatur, IL, USA	D	2010	0.4	[149–151]
ZeroGen	Queensland, Australia	P	2012	0.7	[102,152]
Brindisi	Italy	P	2012	1.2	[102,153]
Gorgon	Barrow Island, WA, Australia	D	2014	4.5	[154,155]
Latrobe Valley	Victoria, Australia	C	2015	13	[102,156]
Nagaoka	Japan	P	2015	0.007	[133]
Edwardsport	Indiana, USA	P	2015	1.0	[157]

^a C: Εμπορικό (commercial); P: Πιλοτική εφαρμογή (pilot); D: Επίδειξη (demonstration).

1.8.5 Αποθήκευση στους ωκεανούς

Οι ωκεανοί καλύπτουν περισσότερο από το 70% της επιφάνειας της Γης και αποτελούν το μεγαλύτερο φυσικό ταμειυτήρα CO₂. Υπολογίζεται ότι οι ωκεανοί περιέχουν περίπου 38.000 Gt άνθρακα και απορροφούν διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα με ρυθμό περίπου 1,7 Gt ετησίως. Ταυτόχρονα, οι ωκεανοί παράγουν 50-100 Gt άνθρακα (με τη μορφή φυτοπλαγκτόν) ετησίως, κάτι που είναι μεγαλύτερο από την πρόσληψη από την χερσαία βλάστηση [158]. Το απόθεμα άνθρακα στον ωκεανό είναι τεράστιο σε περίπου 50 φορές μεγαλύτερο από αυτό της ατμόσφαιράς μας [65]. Σε βάθη μεγαλύτερα των 3 χλμ., Το CO₂ υγροποιείται και θα βυθίζεται στον πυθμένα λόγω της υψηλότερης πυκνότητάς του από ό, τι το νερό [89,159]. Τα μαθηματικά μοντέλα υποδηλώνουν ότι το CO₂ που ενδεχόμενος μπορεί να εγχυθεί κατ'αυτόν τον τρόπο θα μπορούσε να διατηρηθεί για αρκετές εκατοντάδες χρόνια [160]. Οι House et al. [159] έδειξαν περαιτέρω, ότι η έγχυση CO₂ σε ιζήματα βαθέων υδάτων

σε βάθος μεγαλύτερο από 3 χλμ. μπορεί να εξασφαλίσει μόνιμη γεωλογική αποθήκευση CO₂ ακόμη και με μεγάλες γεωμηχανικές διαταραχές. Επομένως, η βαθιά αποθήκευση των ωκεανών μπορεί να αποτελέσει ένα πιθανό ταμειυτήρα για μεγάλες ποσότητες CO₂ το οποίο παράγεται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Ωστόσο, αυτή η προσέγγιση είναι πιο αμφιλεγόμενη από άλλες μεθόδους γεωλογικής αποθήκευσης. Η έγχυση μεγάλων ποσοτήτων CO₂ απευθείας στους ωκεανούς μας μπορεί να επηρεάσει τη χημεία του θαλάσσιου ύδατος (όπως μείωση του pH του) προκαλώντας όξυνση των ωκεανών, η οποία μπορεί να έχει καταστροφικές συνέπειες για το θαλάσσιο οικοσύστημα [161]. Έχουν διεξαχθεί συγκριτικά λιγότερες μελέτες στον τομέα αυτό, ιδίως όσον αφορά τις επιπτώσεις στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Οι Hall-Spencer et al. [162] μελέτησαν την επίδραση διοξειδίου του άνθρακα στην όξυνση των ωκεανών σε ένα οικοσύστημα κοντά σε ηφαιστειακές οπές και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το ανώτερο θα μειώσει πιθανώς τη βιοποικιλότητα και θα μεταβάλει σε μεγάλη έκταση τα οικοσυστήματα.

Παρόλο που ο IPCC έχει αναγνωρίσει τις δυνατότητες αποθήκευσης CO₂ σε ωκεανούς, σημειώνει επίσης και τους τοπικούς κινδύνους που μπορεί να προκύψουν όπως προαναφέρθηκε [121]. Με τις προαναφερθείσες οικολογικές και περιβαλλοντικές ανησυχίες, πρέπει να διεξαχθούν περισσότερες μελέτες στον τομέα αυτό για να τεκμηριωθεί η σκοπιμότητα και η μακροπρόθεσμη επίδρασή τους στο θαλάσσιο οικοσύστημα προτού μπορέσει να εφαρμοστεί πλήρως.

1.8.6 Επί τόπου ενανθράκωση

Το CO₂ το οποίο εγχέεται αντιδρά με το περιβάλλον πέτρωμα ξενιστή και, παρουσία ειδικών ορυκτών, μπορεί να δημιουργήσει ανθρακικά άλατα [163]. Αυτή η διαδικασία μπορεί να συμβεί μέσα σε πετρώματα όπως ο βασάλτης και ο οφιόλιθος [164]. Ο βασάλτης είναι το πιο διαδεδομένο πέτρωμα στον πλανήτη που καλύπτει μεγάλες περιοχές των ηπείρων και της θάλασσας των ωκεανών. Οι δυνατότητα του για αποθήκευση CO₂ είναι συνεπώς πολύ υψηλές, ακόμη και αν τα τεχνικά ζητήματα και η περιορισμένη γνώση της στρωματογραφικής δομής του στο επίπεδο των λεπτομερειών που απαιτούνται για τον εντοπισμό των δυνητικών περιοχών έγχυσης και η αποτελεσματική αντιδραστικότητα τους με το CO₂ εξακολουθούν να περιορίζουν τη χρήση τους [165,37].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2.1 Διαδικασία δέσμησης CO₂ με χρήση διαλύματος με βάση τις αμίνες

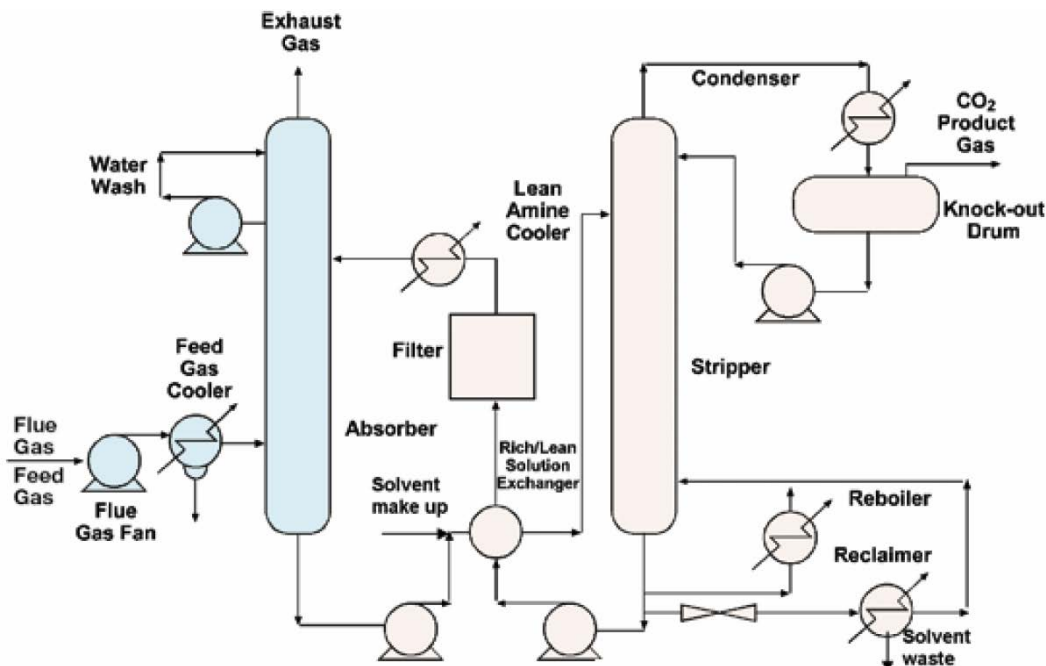
Η χρήση υδατικής μονοαιθανολαμίνης (MEA) για την απομάκρυνση του CO₂ από τα καυσαέρια είναι μια διαθέσιμη τεχνολογία και έχει εξεταστεί λεπτομερώς σε διάφορες πηγές [168-170]. Η MEA έχει χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης για μη επιλεκτική απομάκρυνση όξινων αερίων για τα τελευταία 60 χρόνια [170]. Επί του παρόντος, η εταιρία Fluor προσπαθεί ενεργά να εμπορευματοποιήσει τεχνολογίες δέσμησης διοξειδίου του άνθρακα με βάση τη MEA ως διαλύτη [171]. Η διαδικασία που χρησιμοποιεί περιλαμβάνει έναν διαλύτη MEA 30% κατά βάρος με αναστολείς (inhibitors) για την πρόληψη της υποβάθμισης και της διάβρωσης του εξοπλισμού. Αυτή η διαδικασία έχει μέχρι τώρα χρησιμοποιηθεί κυρίως σε καυσαέρια που παράγονται εργοστάσια που χρησιμοποιούν ως καύσιμο το φυσικό αέριο. Γενικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν συγκεντρώσεις αμίνης μέχρι 32% κ.β. υπό την προϋπόθεση ότι το CO₂ είναι το μόνο όξινο αέριο που απορροφάται και ότι προστίθεται αναστολέας διάβρωσης [172].

2.2 Περιγραφή διαδικασίας

Η διαδικασία για τη δέσμηση CO₂ με τη χρήση του MEA μπορεί να χωριστεί σε τρία διαφορετικά τμήματα:

- Ψύξη και συμπίεση καυσαερίων
- Απορρόφηση του CO₂ και αναγέννηση του διαλύτη
- Συμπίεση CO₂

Μια σχηματική παράσταση της διαδικασίας παρουσιάζεται στην εικόνα. 9 [173]. Καθένα από αυτά τα βήματα εξετάζεται λεπτομερώς παρακάτω.



Εικ. 9: Σχηματική αναπαράσταση της δέσμησης CO₂ με χρήση διαλύτη MEA [173]

2.2.1 Ψύξη και συμπίεση καυσαερίων

Ο απορροφητής στο σύστημα ΜΕΑ λειτουργεί σε θερμοκρασία περίπου 40 ° C και επομένως η θερμοκρασία εισόδου των αερίων στο σύστημα απορρόφησης πρέπει να είναι περίπου 40-50 ° C. Στην περίπτωση εγκαταστάσεων συνδυασμένου κύκλου φυσικού αερίου (NGCC), η θερμοκρασία των καυσαερίων στην εξαγωγή της μονάδας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι περίπου 110-120 ° C και τα αέρια αυτά πρέπει να ψυχθούν πριν να τροφοδοτηθούν στο σύστημα απορρόφησης. Απαιτείται ψύξη και για τα καυσαέρια που προέρχονται από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα, εκτός εάν τα καυσαέρια έχουν διέλθει από σύστημα αποθείωσης καυσαερίων, οπότε μπορεί να έχουν ήδη ψυχθεί στην απαιτούμενη θερμοκρασία.

Το καυσαέριο ψύχεται τυπικά διερχόμενο μέσω ενός πύργου ψύξης άμεσης επαφής (DCC). Ο DCC είναι ένας στενός πύργος στον οποίο υπάρχει ροή νερού ψύξης και καυσαερίων. Τα καυσαέρια εισέρχονται στον πυθμένα του πύργου με το νερό ψύξης να εισέρχεται στην κορυφή. Στον πύργο, τα καυσαέρια ψύχονται με την εξάτμιση νερού και ως εκ τούτου, η περιεκτικότητα σε νερό των καυσαερίων μειώνεται στην έξοδο του πύργου. Το νερό ψύξης συλλέγεται στον πυθμένα του DCC και αποστέλλεται σε μια δεξαμενή νερού με χαμηλή θερμοκρασία προκειμένου να μειωθεί η θερμοκρασία του πριν να χρησιμοποιηθεί ξανά στο DCC.

Το καυσαέριο εξέρχεται στην κορυφή του DCC και αποστέλλεται σε ένα φουσητήρα όπου ελαφρώς συμπιέζεται. Επειδή το ρεύμα καυσαερίων πρέπει να ρέει προς τα άνω μέσω ενός απορροφητή, είναι απαραίτητο να αυξηθεί η πίεση του καυσαερίου πριν από την αποστολή του στον αποστραγγιστή. Αυτό συνοδεύεται επίσης από συνακόλουθη αύξηση της θερμοκρασίας.

Είναι απαραίτητο πριν από τη χημική απορρόφηση με ΜΕΑ, τα καυσαέρια να καθαρίζονται για να απομακρυνθούν τα NO_x, SO_x και παρόμοιες ακαθαρσίες. Η παρουσία NO_x και SO_x στα καυσαέρια είναι ανεπιθύμητη επειδή αντιδρούν μονόδρομα με τον διαλύτη αμίνης για να σχηματίσουν στερεά άλατα τα οποία δεν μπορούν να ανακτηθούν. Στα NO_x, είναι το NO₂ το οποίο είναι υπεύθυνο για την μη αναστρέψιμη αντίδραση. Συνιστάται επίπεδο NO₂ μικρότερο από 20 ppmv [174]. Τα περισσότερα σύγχρονα εργοστάσια παράγουν καυσαέριο με περιεχόμενο NO₂ χαμηλότερο από αυτό και ως εκ τούτου, αυτό δεν δημιουργεί υπερβολικό πρόβλημα. Για το SO_x, υπάρχει ένα εμπόριο μεταξύ του κόστους της αποθείωσης καυσαερίων και του κόστους του διαλύτη που απαιτείται για να αντισταθμιστεί η αλλοίωση του διαλύτη λόγω του SO_x. Για τη ΜΕΑ, ένα επίπεδο SO_x μικρότερο από 10 ppmv είναι επιθυμητό για τη διαδικασία της εταιρίας Fluor Daniel Econamine TM [174]. Το S03 μπορεί επίσης να σχηματίζει αέριο θειικού οξέος το οποίο είναι διαβρωτικό.

2.2.2 Απορρόφηση CO₂ και αναγέννηση του διαλύτη

Ο απορροφητής που χρησιμοποιείται είναι τυπικά μια στενή στήλη, η οποία παρέχει επαρκή επιφάνεια για την απορρόφηση του CO₂. Το καυσαέριο εισέρχεται στον πυθμένα του απορροφητήρα και το διάλυμα αμίνης εισέρχεται στην κορυφή του απορροφητήρα. Η αμίνη στην αρχή της διαδικασίας εισέρχεται σε φορτίο μεταξύ 0,2-0,3 και στο τέλος της διαδικασίας αυτό το φορτίο είναι 0,5. Σε ένα σύστημα ΜΕΑ, το φορτίο (Loading) ορίζεται σε γραμμομοριακή βάση όπως δίδεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{Loading} = \frac{\text{Moles_of_all_CO}_2\text{_carrying_species}}{\text{Moles_of_all_MEA_carrying_species}} \quad [2.1]$$

$$\text{Loading} = \frac{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{MEACOO}^-]}{[\text{MEA}] + [\text{MEA}^+] + [\text{MEACOO}^-]} \quad [2.2]$$

Στην περίπτωση αυτή, το πτωχό ρεύμα αμίνης αναφέρεται στο ρεύμα που εισέρχεται στην κορυφή του απορροφητή. Όταν το ρεύμα αμίνης εμπλουτίζεται με CO₂, όπως συμβαίνει με το ρεύμα που φεύγει από τον πυθμένα του απορροφητήρα, αναφέρεται ως πλούσιο ρεύμα αμίνης. Το ρεύμα της αμίνης εισάγεται συνήθως σε δεύτερο στάδιο από την κορυφή με το νερό να εισέρχεται πρώτο. Αυτό γίνεται καθώς έτσι στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται και ένα είδους «πλύσιμο» ώστε να απομακρυνθούν τυχόν παρασυρόμενα υπολείμματα MEA που μπορεί να παρασύρονται μαζί με το αέριο εξαέρωσης που απογυμνώνεται από το CO₂. Εξυπηρετεί επίσης για την ψύξης του αερίου προτού αυτό απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να είναι απαραίτητο να υπάρχει ξεχωριστός πύργος πλύσιματος με νερό μετά τον απορροφητή.

Το πλούσιο ρεύμα αμίνης φεύγει από τον πυθμένα του απορροφητήρα και από εκεί αποστέλλεται σε μια αντλία πριν να μεταφερθεί στον εναλλάκτη θερμότητας. Στον εγκάρσιο εναλλάκτη θερμότητας, το πλούσιο ρεύμα από τον απορροφητή ανταλλάσσει θερμότητα με το πτωχό ρεύμα από τον αποστραγγιστή. Αυτό επιτρέπει να θερμαίνεται το πλούσιο ρεύμα και να ψύχεται το πτωχό. Πριν προχωρήσουμε στον απορροφητή, το πτωχό ρεύμα ψύχεται περαιτέρω για να μειωθεί η θερμοκρασία του στους 40 ° C περίπου.

Το πλούσιο ρεύμα στην συνέχεια μεταφέρεται από τον εναλλάκτη θερμότητας προς τον αποστραγγιστή. Ο αποστραγγιστής είναι μια στενή στήλη που περιέχει έναν αναθερμαντήρα. Ο αποστραγγιστής τυπικά λειτουργεί σε ελαφρώς αυξημένες πιέσεις (~ 1,5-1,8 atm). Το πλούσιο ρεύμα αμίνης εισέρχεται στο δεύτερο στάδιο του αποστραγγιστή και ρέει προς τα κάτω στη στήλη, σε αντίθεση με την κατεύθυνση των ατμών από τον αναθερμαντήρα. Το ρεύμα από την κορυφή της στήλης στην συνέχεια μεταφέρεται σε έναν συμπυκνωτή ώστε να συμπυκνωθεί το νερό και να μειωθεί η θερμοκρασία.

Στη συνέχεια να γίνεται ο διαχωρισμός του CO₂ και του H₂O. Ένα μέρος της υγρού ρεύματος (καθαρό νερό) επιστρέφει στην κορυφή της στήλης εκροής ενώ ένα μέρος του ρεύματος που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό μεταφέρεται προς αποθήκευση. Όπως και στον απορροφητήρα, το πρώτο στάδιο στον απορροφητήρα δρα ως στάδιο πλύσης με νερό για να απομακρυνθούν τυχόν παρασυρόμενα υπολείμματα MEA στον ατμό που φεύγει από την κορυφή του αποστραγγιστή. Στον καυστήρα του αποστραγγιστή, ο ατμός από τον σταθμό παραγωγής ενέργειας χρησιμοποιείται για την παραγωγή του θερμικού φορτίου που απαιτείται.

Η θερμική επιβάρυνση στον αποστραγγιστή προέρχεται από τρεις διαφορετικές απαιτήσεις:

- Ικανή θερμότητα για την αύξηση της θερμοκρασίας του πλούσιου ρεύματος σε εκείνη που απαιτείται κατά την αποστράγγιση.
- Θερμότητα για την αντιστροφή της αντίδρασης απορρόφησης και για την απελευθέρωση του CO₂

- Θερμότητα για να παραχθεί ατμός για την μετατροπή του CO₂ από την υγρή στην αέρια φάση.

2.2.3 Ανάκτηση του διαλύτη

Ιδιαίτερα στην περίπτωση των καυσαερίων από μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με άνθρακα, θα είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί ένα σύστημα ανάκτησης του διαλύματος ΜΕΑ για να γίνει επεξεργασία καθώς είναι έντονη η παρουσία στερεών αλάτων που οφείλονται στα NO_x και το SO_x.

Η συνεχής συσσώρευση αυτών των αλάτων στο ρεύμα αμίνης είναι ανεπιθύμητη, καθώς μειώνει την ικανότητα του διαλύτη για απορρόφηση CO₂. Ένα ρεύμα καθαρισμού του διαλύτη απομακρύνεται και μεταφέρεται σε μια εγκατάσταση όπου υπάρχει ενός ισχυρού αλκάλειου (όπως το NaOH) και με την εφαρμογή θερμότητας, μερικά από τα άλατα μπορούν να διαχωριστούν, με αποτέλεσμα την ανάκτηση μέρους του διαλύτη. Τα απόβλητα που παράγονται στην ανωτέρω εγκατάσταση αποστέλλονται για διάθεση σε χώρο υγειονομικής ταφής.

2.2.4 Συμπύεση CO₂

Το αέριο CO₂ που απελευθερώνεται από τον απορροφητήρα πρέπει να ξηραθεί και να συμπιεστεί πριν αποσταλεί για αποθήκευση. Η ξήρανση είναι ένα σημαντικό βήμα δεδομένου ότι η παρουσία υγρασίας στο ρεύμα μπορεί να προκαλέσει διάβρωση στους αγωγούς που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά του CO₂. Συνήθως χρησιμοποιείται ένας παλινδρομικός συμπιεστής 4 σταδίων με ψύξη μεταξύ των σταδίων. Ο συμπιεστής χρησιμοποιείται για να συμπιέσει το CO₂ σε 90 atm, πέρα από το οποίο το υπερκρίσιμο υγρό CO₂ μπορεί να αντληθεί στην πίεση εκκένωσης των 130 atm.

2.3 Χημική ανάλυση του συστήματος ΜΕΑ

Στο σύστημα ΜΕΑ, το CO₂ διαλυτοποιείται στην υγρή φάση είτε σε καρβαμική, ανθρακική ή διτανθρακική μορφή. Οι ακόλουθες αναστρέψιμες αντιδράσεις εμφανίζονται στο σύστημα ΜΕΑ:

- $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ [2.3]
- $CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow HCO_3^-$ [2.4]
- $MEA + HCO_3^- \leftrightarrow MEACOO^- + H_2O$ [2.5]
- $MEA + H_3O^+ \leftrightarrow MEA^+ + H_2O$ [2.6]
- $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$ [2.7]

Οι σταθερές ισορροπίας για την αντίδραση εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και ακολουθούν την εξάρτηση που δίνεται παρακάτω:

$$\ln K_x = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT \quad [2.8]$$

Στην περίπτωση αυτή, T είναι η θερμοκρασία σε ° K. Οι σταθερές A, B, C, D για τις διάφορες αντιδράσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 11 και αναφέρονται στο έργο του Augsten [175].

Πίνακας 11: Τιμές παραμέτρων που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία για την ισορροπία στο σύστημα ΜΕΑ:

Αντίδραση	A	B	C	D
(2.3)	132.89	-13445.9	-22.47	0
(2.4)	231.46	-12092.1	-36.78	0
(2.5)	-0,52	-2545.53	0	0
(2.6)	-3,038	-7008.3	0	-0.00313
(2.7)	216.05	-12431.7	-35.48	0

2.4 Χημική αποικοδόμηση αμινών (amine degradation)

Μία από τις ανησυχίες σχετικά με τη χρήση των συστημάτων που χρησιμοποιούν την ΜΕΑ ως διαλύτη είναι ότι αυτή είναι επιρρεπής σε αλλοίωση σε υψηλές θερμοκρασίες με έναν αριθμό μηχανισμών όπως περιγράφεται παρακάτω.

2.4.1 Καρβαμιδικός πολυμερισμός

Ο καρβαμιδικός πολυμερισμός είναι ο πιο κοινός μηχανισμός αποικοδόμησης των αμινών. Εμφανίζεται παρουσία CO₂ και υψηλής θερμοκρασίας [176]. Ο ρυθμός αλλοίωσης είναι μια συνάρτηση της μερικής πίεσης και θερμοκρασίας του CO₂ [177]. Ο καρβαμιδικός πολυμερισμός αρχίζει με το σχηματισμό μιας οξαζολιδιόνης. Αυτή σχηματίζεται από την εσωτερική αντίδραση μιας αλκοόλης και ενός καρβαμικού άλατος. Η αμίνη στην συνέχεια αντιδρά με την οξαζολιδιόνη για να παραχθεί μία αιθυλενοδιαμίνη. Το τελικό στάδιο στην αποικοδόμηση είναι η συμπύκνωση της αιθυλενοδιαμίνης σε μια πιπεραζίνη. Οι στερεοχημικώς παρεμποδιζόμενες αμίνες και οι τριτοταγείς αμίνες δεν έχουν ισχυρή τάση σχηματισμού καρβαμιδικού άλατος και επομένως δεν υποβάλλονται σε αυτή τη μορφή αποικοδόμησης.

Η αποικοδόμηση με καρβαμιδικό πολυμερισμό είναι αμελητέα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 100 ° C και ως εκ τούτου, θα λαμβάνει χώρα μόνο γύρω από τον απορροφητή και το φρεάτιο επανακυκλοφορίας. Δεδομένου ότι οι αντιδράσεις αποικοδόμησης ευνοούνται σε υψηλή φορτίο CO₂, η αποικοδόμηση είναι πιο πιθανή στο πλούσιο μέρος του απορροφητή. Επιπλέον, ο ρυθμός πολυμερισμού έχει υψηλή εξάρτηση από τη συγκέντρωση αμίνης και συνεπώς, οι διαλύτες που χρησιμοποιούν χαμηλότερη συγκέντρωση αμίνης θα έχουν

χαμηλότερο ρυθμό αποικοδόμησης. Ο πολυμερισμός με καρβαμιδικό άλας έχει μελετηθεί από πολλούς συγγραφείς [178-179]. Ωστόσο, δεν υπάρχει μεγάλη βιβλιογραφία σχετικά με την κινητική της αντίδρασης του καρβαμιδικού πολυμερισμού.

2.4.2 Οξειδωτική αποικοδόμηση

Η οξειδωτική αποικοδόμηση συμβαίνει λόγω της παρουσίας οξυγόνου στα καπναέρια. Δεν απαιτείται ούτε διοξείδιο του άνθρακα ούτε υψηλή θερμοκρασία για την εμφάνιση οξειδωτικής αποικοδόμησης. Τα προϊόντα οξειδωτικής αποικοδόμησης περιλαμβάνουν διάφορες αλδεϋδες, οργανικά οξέα όπως οξικό, μεθανικό, γλυκολικό, και οξαλικές αμίνες, NH₃ και νιτροζοαμίνες [180-181]. Τα προϊόντα αυτά μπορούν να έχουν σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις εάν απελευθερωθούν στο περιβάλλον. Οι νιτροζαμίνες είναι γνωστό ότι είναι καρκινογόνες.

Η οξειδωτική αποικοδόμηση έχει επίσης ως αποτέλεσμα, τον σχηματισμό αλάτων και την απώλεια του διαλύτη. Ο αποικοδομιμένος διαλύτης πρέπει να αντικατασταθεί και αυτό μπορεί να είναι ένα σημαντικό κόστος στη διαδικασία. Επιπλέον, οι αντιδράσεις αποικοδόμησης μπορούν να ενισχύσουν σημαντικά τη διάβρωση της στήλης και των εσωτερικών της [182-183]. Σε βιομηχανικές εφαρμογές, ο Fe και ο Cu είναι πιθανό να είναι καταλύτες που προάγουν την αποικοδόμηση της αμίνης.

Η οξειδωτική αποικοδόμηση είναι πιο πιθανόν να συμβεί σε σύντομο χρονικό διάστημα και σε χαμηλή θερμοκρασία κατά την διάρκεια επαφής με τον απορροφητή και σε μεγαλύτερους χρόνους και υψηλότερη θερμοκρασία στον απογυμνωτή [177]. Ένας αριθμός συγγραφέων έχει μελετήσει την οξειδωτική αποικοδόμηση της MEA [184-187]. Μια μελέτη στο Πανεπιστήμιο του Τέξας έχει εντοπίσει ότι η οξειδωτική υποβάθμιση της MEA υπό βιομηχανικές συνθήκες ελέγχεται με μεταφορά μάζας O₂ και ότι ο ρυθμός αποικοδόμησης είναι πιθανό να είναι 0,29-0,73 kg MEA / τόνο CO₂ [188]. Γενικά, αναστολές προστίθενται στο σύστημα για την πρόληψη της οξειδωτικής αποικοδόμησης της MEA.

2.5 Διάβρωση του εξοπλισμού

Η αποικοδόμηση του διαλύτη και η διάβρωση του εξοπλισμού αποτελούν δύο από τα κύρια προβλήματα στις διαδικασίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα. Εξ ορισμού, η αποικοδόμηση όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι ο μη αναστρέψιμος μετασχηματισμός ενός απορροφητικού διαλύματος σε άλλες ενώσεις. Αυτά τα υποπροϊόντα μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στο σύστημα, όπως διάβρωση του εξοπλισμού, απώλεια αμίνης, ρύπανση, αφρισμός (foaming) και μείωση της ικανότητας απορρόφησης του CO₂ [189].

Η εμπειρία δείχνει ότι τα προϊόντα αποικοδόμησης των αμινών συχνά επιδεινώνουν τη διάβρωση [189] και η διάβρωση με την αποικοδόμηση συνδέονται στενά, αφού τα παραπροϊόντα της αιθανολαμίνης (MEA) έχουν δείξει ότι αυξάνουν τα ποσοστά της διάβρωσης [190,191].

Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που μπορούν να ενισχύσουν τη διαβρωτικότητα στη δέσμευση CO₂ που βασίζεται σε MEA. Οι παράμετροι λειτουργίας (όπως συγκέντρωση αμίνης, θερμοκρασία επεξεργασίας, περιεκτικότητα σε CO₂ και O₂, HSS και ακαθαρσίες) καθορίζουν την έκταση της διάβρωσης στα εργοστάσια δέσμευσης CO₂ [198-199]. Γενικά,

μια αύξηση στη συγκέντρωση αμίνης, στο φορτίο CO₂, στη θερμοκρασία και στο O₂ θα αυξήσουν το ρυθμό διάβρωσης του ανθρακούχου χάλυβα [200].

Τον τελευταίο καιρό, ο ανοξειδωτός χάλυβας έχει γίνει πιο δημοφιλής στη συλλογή διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση (PCCC) ως το κυριότερο υλικό του εργοστασίου [201]. Από την ανασκόπηση των J. Kittel και S. Gonzalez [202], αναφέρεται ότι ο άνθρακας δεν πρέπει να είναι το υλικό επιλογής για το PCCC και ότι ο ανοξειδωτός χάλυβας 316L έχει πολύ υψηλότερη αντοχή στη διάβρωση. Η γνώση της διάβρωσης που προκαλείται από τα προϊόντα αποικοδόμησης είναι περιορισμένη στην περίπτωση ανοξειδωτού χάλυβα, η οποία έχει αναφερθεί ότι υφίσταται επιθετική διάβρωση λόγω της παρουσίας του μεθανικού οξέος στο εργοστάσιο MEA [203].

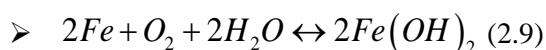
Σύμφωνα με τον Davis, οι ανοξειδωτοί χάλυβες δεν καταλύουν τη θερμική υποβάθμιση της MEA [204]. Υπάρχει έλλειψη στοιχείων όσον αφορά την επίδραση των προϊόντων αποικοδόμησης MEA στη διάβρωση.

2.6 Επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας στην διάβρωση

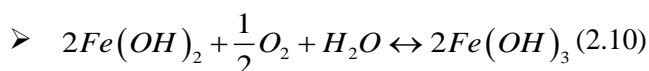
Παρακάτω παρατίθενται όλοι οι παράγοντες οι οποίοι μελετήθηκαν από τους Nattawan et al [245] για τον τρόπο με τον οποίο επιδρούν στο ρυθμό διάβρωσης, και αναλύονται ο καθένας ξεχωριστά.

2.6.1 Συγκέντρωση οξυγόνου

Ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση οξυγόνου. Αυτό συμβαίνει επειδή όσο υψηλότερες είναι οι συγκεντρώσεις οξυγόνου, τόσο υψηλότερο είναι το διαλυμένο οξυγόνο που υπάρχει στο εξεταζόμενο διάλυμα με αποτέλεσμα την αντίδραση με το σίδηρο. Η αντίδραση αναγωγής-οξειδωσίας μεταξύ του σιδήρου, του διαλυμένου οξυγόνου και του νερού συμβαίνει όπως στην κάτωθι αντίδραση [205].

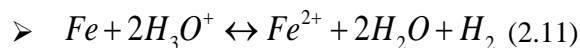


Το παραγόμενο υδροξείδιο του σιδήρου (Fe(OH)₂) είναι ασταθές σε συστήματα που περιέχουν οξυγόνο και έτσι οξειδώνεται στο άλας τρισθενούς σιδήρου (Fe(OH)₃) ή σε σκουριά [205] όπως κάτωθι:

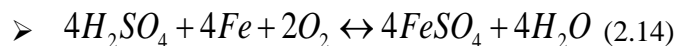
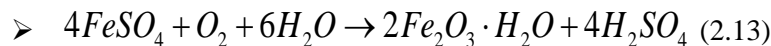
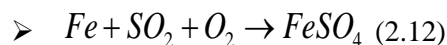


2.6.2 Συγκέντρωση διοξειδίου του θείου

Τα αποτελέσματα από την έρευνα δείχνουν ότι μια υψηλότερη συγκέντρωση διοξειδίου του θείου στο ρεύμα καυσαερίων προκαλεί μεγαλύτερη διαβρωτικότητα λόγω της αύξησης της διαλυτότητας του SO₂ και γενικά του σχηματισμού ιόντων υδρογόνου (H⁺) ή ιόντων υδροξόνιου (H₃O⁺). Στη συνέχεια, η οξείδωση-αναγωγή του σιδήρου και του ιόντος υδροξόνιου συμβαίνει όπως στην αντίδραση :

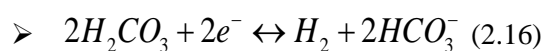
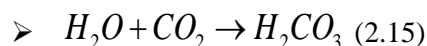


Το SO₂ μπορεί να αντιδράσει με νερό και οξυγόνο και στη συνέχεια να προκαλέσει τη διάβρωση του ανθρακούχου χάλυβα απευθείας όπως φαίνεται στις εξισώσεις: [207]

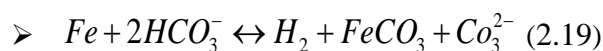
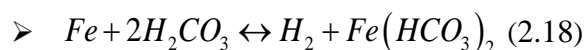


2.6.3 Φορτίο CO₂

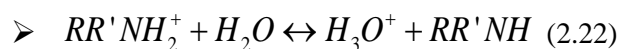
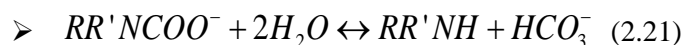
Ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται δραματικά με την αύξηση του φορτίου CO₂. Η επίδραση του φορτίου CO₂ στη διάβρωση οφείλεται σε αύξηση της συγκέντρωσης του ανθρακικού οξέος (H₂CO₃) και διττανθρακικού (HCO₃⁻) που μπορεί να προκαλέσει τη διάβρωση του σιδήρου. Ο σχηματισμός του ανθρακικού και όξινου ανθρακικού άλατος εξηγείται με βάση τις αντιδράσεις :



Η αναγωγή-οξειδωση του σιδήρου με ανθρακικό και όξινο ανθρακικό άλας δίδεται στις αντιδράσεις (2.18) και (2.19).



Βρέθηκε επίσης ότι οι ποσότητες ιόντων όξινου ανθρακικού και υδρογόνου γενικά αυξάνονται, όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις:



2.6.4 Συγκέντρωση ΜΕΑ

Ο ρυθμός διάβρωσης του συστήματος αυξάνεται έντονα με τη συγκέντρωση της ΜΕΑ. Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις, όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση ΜΕΑ, τόσο μεγαλύτερη είναι η συνολική ποσότητα CO₂ που απορροφάται στο διάλυμα αμίνης, με αποτέλεσμα μεγαλύτερες ποσότητες αναγωγίμων ιόντων, HCO₃⁻ και H₃O⁺. Αυτά τα ιόντα ενισχύουν τον ρυθμό μείωσης, ο οποίος προκαλεί μια πιο γρήγορη διαδικασία διάβρωσης. Τα αποτελέσματα δείχνουν αύξηση της ποσότητας ανθρακικών / διτανθρακικών ανιόντων με υψηλότερες συγκεντρώσεις ΜΕΑ.

Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί με βάση την αύξηση της ποσότητας του απορροφούμενου CO₂ με την αύξηση της συγκέντρωσης του ΜΕΑ. Η αύξηση της συγκέντρωσης ανιόντος ανθρακικού / όξινου ανθρακικού άλατος είναι υπεύθυνη για την αυξημένη διαβρωτικότητα αυτών των συστημάτων.

2.6.5 Θερμοκρασία λειτουργίας

Η μεγαλύτερη θερμοκρασία αυξάνει την ταχύτητα διάβρωσης του συστήματος. Ο λόγος για την αύξηση της διάβρωσης με τη θερμοκρασία λειτουργίας μπορεί να εξηγηθεί με βάση το ότι η θερμοκρασία γενικά επιταχύνει το ρυθμό οποιασδήποτε αντίδρασης [3]. Όλες οι αντιδράσεις που αναφέρονται στην προηγούμενη ενότητα μπορούν να γίνουν ταχύτερες. Το διαλυμένο οξυγόνο, H⁺ ή H₃O⁺, H₂CO₃ και HCO₃⁻ προλαμβάνει τον ρυθμό μείωσης και στη συνέχεια διαλύεται περισσότερο μέταλλο στο διάλυμα, οδηγώντας έτσι σε υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης. Επίσης, δεν παρατηρείται σημαντική ποσότητα ανθρακικών / διτανθρακικών ανιόντων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η ποσότητα του Fe στην επιφάνεια του δοκιμασμένου δείγματος μειώνεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται λόγω του υψηλότερου ποσοστού διάβρωσης. Τα O, C και S αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας που προκύπτει από τα προϊόντα διάβρωσης που καλύπτουν την επιφάνεια του δείγματος, συμπεριλαμβανομένων των Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, 2Fe₂O₃·H₂O, FeCO₃ και FeSO₄.

2.7 Συσχέτιση ρυθμού διάβρωσης

Ένα εμπειρικός τύπος για την υγρή φάση έχει χρησιμοποιηθεί για να συσχετίσει την ταχύτητα διάβρωσης με όλες τις παραμέτρους στο σύστημα των ΜΕΑ-H₂O-CO₂-O₂-SO₂.

$$\text{CR} = A e^{\frac{(-H_a)}{T}} [SO_2]^{a_2} [O_2]^{a_3} [CO_2]^{a_4} [MEA]^{a_5} \quad (2.23)$$

όπου :

- CR είναι ο ρυθμός διάβρωσης (mpy),
- A είναι η προ-εκθετική σταθερά
- Το H_a αντιπροσωπεύει την ευαισθησία θερμοκρασίας της ηλεκτροχημικής αντίδρασης (K-1),
- Το T είναι η θερμοκρασία λειτουργίας (K),

- Τα $[SO_2]$, $[O_2]$, $[CO_2]$ και $[MEA]$ δηλώνουν τις συγκεντρώσεις SO_2 , O_2 , CO_2 και MEA ($kmol / m^3$) στη φάση διαλύματος
- Τα a_2 , a_3 , a_4 και a_5 είναι οι μερικές δυνάμεις αντίδρασης σε σχέση με το SO_2 , O_2 , CO_2 και MEA , αντίστοιχα.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην αέρια φάση το "Ha" είναι ισοδύναμο προς E_a / R . Η συγκέντρωση του SO_2 στην υγρή φάση υπολογίστηκε από τη συγκέντρωση του SO_2 στην αέρια φάση με βάση τη διαλυτότητα του σε νερό σε διάφορες θερμοκρασίες. Οι συγκεντρώσεις O_2 στην αέρια φάση χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του διαλελυμένου οξυγόνου στην υγρή φάση σε δεδομένη πίεση και θερμοκρασία όπως φαίνεται στην κάτωθι εξίσωση:

$$\rightarrow [O_2] = -2.545 + 0,807 \times 10^{-2} T - 84.14 p + 2.096 \times 10^{-4} p T^2 + 2.322 \times 10^{-4} p / T + 1.027 p^2 - 3.911 \times 10^{-2} p^2 / T \quad (2.24)$$

όπου $[O_2]$ είναι συγκέντρωση οξυγόνου σε millimoles ανά λίτρο, T είναι η θερμοκρασία σε Kelvin, και p είναι πίεση σε megapascals.

Η τελική συσχέτιση του ρυθμού διάβρωσης μπορεί να ληφθεί ως:

$$CR = 1.77 \times 10^9 \left[\exp \frac{(-5.955)}{T} \times ([SO_2]^{0.0011} [O_2]^{0.0006} [CO_2]^{0.9} [MEA]^{0.0001}) \right] \quad (2.25)$$

2.8 Αναστολείς διάβρωσης

Πέντε αναστολείς διάβρωσης ερευνήθηκαν για την αποτελεσματικότητά τους. Αυτοί ήταν: οργανικές χημικές ουσίες (A, B και D), ανόργανες χημικές ουσίες (C) και ένας εμπορικής χρήσεως αναστολέας (E) ο οποίος έχει χρησιμοποιηθεί σε μία από τις πιλοτικές μονάδες δέσμευσης CO_2 του Διεθνούς Κέντρου Ελέγχου για τη δέσμευση CO_2 (ITC) στο Πανεπιστήμιο Regina.

2.8.1 Αναστολέας τύπου A

Παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός διάβρωσης μειώθηκε από 211 σε 61 mpy καθώς η συγκέντρωση του αναστολέα A αυξήθηκε από 0 έως 1000 ppm. Με την προσθήκη αναστολέα A πάνω από 1000 ppm μέχρι 5000 ppm, δεν υπήρξε σημαντική μεταβολή του ρυθμού διάβρωσης και συνέχισε να υπάρχει ένας μέσος ρυθμός διάβρωσης της τάξης των 61 mpy. Η βέλτιστη συγκέντρωση του αναστολέα A ήταν 1000 ppm και η απόδοση ήταν 71%.

2.8.2 Αναστολέας τύπου B

Ο αναστολέας B χρησιμοποιήθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις 5, 10 και 25 ppm. Λόγω του περιορισμού της διαλυτότητας του αναστολέα B, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του δεν μπορούσαν να πραγματοποιηθούν. Ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται στα 211, 74, 65 και 51 mpy

καθώς η συγκέντρωση του αναστολέα B αυξάνεται από 0 έως 5, 10 και 25 ppm, αντίστοιχα. Συγκρίνοντας τους ρυθμούς διάβρωσης των συστημάτων με και χωρίς τον αναστολέα B, οι αποτελεσματικότητες αναστολής του αναστολέα B βρέθηκαν να είναι 65, 69 και 76% για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις. Μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ο αναστολέας B με συγκέντρωση 25 ppm έδωσε τη μέγιστη αποτελεσματικότητα της τάξης του 76%.

2.8.3 Αναστολέας τύπου C

Ο ρυθμός διάβρωσης μειώθηκε από 211 σε 5 mpy με τη αύξηση της συγκέντρωσης του αναστολέα C από 0 έως 10.000 ppm. Η αποτελεσματικότητα αναστολής του αναστολέα C υπολογίστηκε και βρέθηκε να είναι στην περιοχή από 84-98% για αυξανόμενη συγκέντρωση στην περιοχή από 10-10.000 ppm. Για συγκέντρωση 1000 ppm, η απόδοσή του ήταν 95%. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις 5.000 και 10.000 ppm, η αποτελεσματικότητα αυξήθηκε ελαφρά μόνο στο 96% και 98%, αντίστοιχα. Λόγω του κόστους της χημικής ουσίας, το 1.000 ppm θεωρήθηκε ως η βέλτιστη συγκέντρωση.

2.8.4 Αναστολέας τύπου D

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του αναστολέα D από 0 έως 1.000 ppm, ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται από 211 σε 60 mpy και δεν υπάρχει σημαντική μεταβολή των ποσοστών διάβρωσης πάνω από 1.000 ppm. Στα 5.000 και 10.000 ppm τα ποσοστά διάβρωσης μειώθηκαν μόνο στα 59 mpy. Έτσι, θα μπορούσε να αναφερθεί ότι η βέλτιστη συγκέντρωση του αναστολέα D ήταν στα 1.000 ppm.

2.8.5 Αναστολέας τύπου E

Ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται από 211 σε 45 με την αύξηση της συγκέντρωσης του αναστολέα E από 0 έως 5.000 ppm και δεν υπάρχει σημαντική μεταβολή του ρυθμού διάβρωσης πάνω από 5.000 ppm. Στα 10.000 ppm, ο ρυθμός διάβρωσης αυτού του συστήματος είναι ακόμη 45 mpy. Οι αποτελεσματικότητες βρέθηκε να κυμαίνονται από 44 έως 79% κατά την αύξηση από 10 έως 1000 ppm. Συνεπώς, μια συγκέντρωση E αναστολέα 5000 ppm θεωρήθηκε ως η βέλτιστη συγκέντρωση που παρήγαγε την υψηλότερη αποτελεσματικότητα της τάξης του 79%.

2.8.6 Μείξη αναστολέων A,B,C και D

Ο συνδυασμός των τεσσάρων τύπων αναστολέων επιλέχθηκε με βάση την αρχική πρόταση ανασταλτικής συμπεριφοράς. Οι αναστολείς A, B και C λειτουργούν με αύξηση της αντοχής στη διάβρωση της μεταλλικής επιφάνειας, ενώ ο αναστολέας D λειτουργεί με τον έλεγχο των διαβρωτικών συστατικών στο διάλυμα. Η δράση των αναμεμιγμένων αναστολέων διερευνήθηκε χρησιμοποιώντας τις βέλτιστες συγκεντρώσεις τους. Ο αναστολέας D (1000 ppm) αναμιγνύεται με έκαστο εκ των A (1.000 ppm), B (25 ppm) και C (1.000 ppm).

Το μείγμα A / D μείωσε τον ρυθμό διάβρωσης σε 52 mpy που αντιστοιχεί σε αποτελεσματικότητα 75%, η οποία ήταν ελαφρώς πιο αποτελεσματική από μόνο τον αναστολέα A ή μόνο τον D. Ο αναμεμιγμένος αναστολέας B / D έδωσε ταχύτητα διάβρωσης

45 mpy και απόδοση 79%, με αποτέλεσμα να είναι πιο αποτελεσματική από τους αναστολείς B ή D ξεχωριστά. Τέλος, ένα μίγμα αναστολέα C / D και έδωσε το χαμηλότερο ποσοστό διάβρωσης των 7 mpy με αποτελεσματικότητα αναστολής 96% έναντι των μεμονωμένων αναστολέων.

2.9 Συστήματα μείγματος διαλυτών για βελτίωση διαδικασίας

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα με την χρήση διαλυμάτων αμίνης, παρατηρήθηκαν τα εξής:

- Τα απορροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται έχουν περιορισμένη ικανότητα απορρόφησης CO₂.
- Υφίστανται απώλειες του διαλύματος στη στήλη απογύμνωσης λόγω της μεγάλης πτητικότητας του.
- Απαιτείται υψηλή κατανάλωση ενέργειας στο στάδιο της αναγέννησης.
- Είναι διαβρωτικά.

Ως εκ τούτου, υπάρχει ένα κίνητρο για την εξεύρεση νέων εναλλακτικών απορροφητικών υλικών για τη βελτίωση της απόδοσης της διεργασίας της απορρόφησης (Zhu et al., 2012).

Μεγάλος αριθμός δοκιμών και πειραμάτων έχουν πραγματοποιηθεί και παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη διαφόρων συστατικών στο βασικό διάλυμα αμίνης που χρησιμοποιούταν μέχρι σήμερα προκύπτει ένα αποδοτικότερο απορροφητικό υλικό το οποίο μπορεί να φέρει τις ιδιότητες που επιθυμούμε (Kim et al., 2016). Αρα πλέον γίνεται προσπάθεια βελτιστοποίησης της μεθόδου δέσμευσης CO₂ με χρήση συστημάτων που βασίζονται σε μείγματα διαλυτών.

Η απλότητα, η δυνατότητα αναπαραγωγής, τα εμπορικά οφέλη, οι επιθυμητές ιδιότητες και η μείωση του κόστους είναι τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των συστημάτων τα οποία χρησιμοποιούν μείγματα διαλυτών (Aroonwilas and Veawab, 2004). Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για τη χρήση συστημάτων μείγματος διαλυτών για διαχωρισμό CO₂ από διάφορα ρεύματα αερίων με διαφορετικά ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Ενδεικτικά κάτωθι αναφέρονται κάποια από αυτά:

- (Ramazani et al., 2016a): Σε αυτή την μελέτη ελέγχθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες (όπως το ιξώδες, η πυκνότητα, η ταχύτητα διάβρωσης και η ικανότητα δέσμευσης CO₂) ενός μείγματος λυσινικού καλίου και MEA. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι με την αύξηση του γραμμομοριακού κλάσματος του λυσινικού καλίου στο διάλυμα, αυξάνεται η ικανότητα δέσμευσης και ο ρυθμός διάβρωσης του απορροφητικού, ενώ παράλληλα μειώνεται το ιξώδες.

- (Kim et al. (2012b)): Προστέθηκε 2-μεθυλπιπεραζίνη (2-MPZ) και πιπεραζίνη (PZ) σε διάλυμα ανθρακικού καλίου (K₂CO₃) σε θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από 313 έως 353 K. Βρέθηκε ότι ο ρυθμός απορρόφησης σε διάλυμα μείγματος K₂CO₃ + PZ και K₂CO₃ + 2-MPZ είναι υψηλότερος από αυτό του καθαρού K₂CO₃.

- (Mazinani et al. (2011)): Ελέγχθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες του μίγματος MEA με γλυκινικό νάτριο στους 298, 308 και 313 K και πιέσεις έως 35 kPa όπου και διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη γλυκινικού νατρίου σε διάλυμα MEA αυξάνει το ιξώδες, το ρυθμό διάβρωσης και τη διαλυτότητα του CO₂.

➤ (Balsora και Mondal (2011)): Διερευνήθηκε η ικανότητα δέσμευσης του CO₂ σε μείγμα διαλύματος διαιθανολαμίνης και φωσφορικού τρινατρίου σε θερμοκρασίες από 303 έως 333 K και μερικές πιέσεις CO₂ από 10 έως 20 kPa. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μίγμα έχει μεγάλη ικανότητα δέσμευσης και μπορεί να χρησιμεύσει ως διαλύτης για τη δέσμευση CO₂.

➤ (Paul et al. (2009)): Αξιολογήθηκαν τα μίγματα 2- (1-πιπεραζινυλ) -αιθυλαμίνης και μεθυλ-διαιθανολαμίνης στους 303, 313 και 323 K εστιάζοντας στην μεταβολή του ρυθμού απορρόφησης. Η μελέτη τους έδειξε ότι ο ρυθμός απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται σημαντικά καθώς η συγκέντρωση της 2- (1-πιπεραζινυλ) -θυλαμίνης αυξάνεται.

➤ (KumarDash et al. (2011)): Ελέγχθηκε η επίδραση της πιπεραζίνης επί του ρυθμού απορρόφησης του CO₂ σε διαλύματα 2-αμινο-2-μεθυλο-1-προπανόλης σε θερμοκρασίες 303, 313 και 323 K. Ανακαλύφθηκε ότι το μίκτο διάλυμα έχει πολύ μεγαλύτερη απορρόφηση CO₂ σε σχέση με την καθαρή 2-αμινο-2-μεθυλο-1-προπανόλη.

➤ (Muraleedharan et al. (2012)): Μετρήθηκε ο ρυθμός απορρόφησης του CO₂ στο διάλυμα μείγματος 2-αμινο-2-υδροξυμεθυλο-1,3-προπανοδιόλης (AHPD) και MEA στους 303, 313 και 323 K. Τα αποτελέσματά τους δείχνουν ότι η MEA μπορεί να αυξήσει το ρυθμό απορρόφησης του CO₂ σε διάλυμα AHPD.

➤ (Hamzehie και Najibi (2016)): Προσδιορίστηκε η ικανότητα δέσμευσης του CO₂ σε διαλύματα γλυκινικού καλίου και μίγματος πιπεραζίνης σε θερμοκρασίες μεταξύ 293-323 K και μερικές πιέσεις CO₂ μεταξύ 5-2508 kPa. Διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη γλυκινικού καλίου έχει αρνητική επίδραση στη διαλυτότητα του CO₂ σε διαλύματα μείγματος.

➤ (Balsora and Mondal, 2011) Λίγοι ανόργανοι διαλύτες αποδείχθηκε ότι έχουν καλές δυνατότητες απορρόφησης. Το φωσφορικό τρινάτριο ως ανόργανος διαλύτης έχει ορισμένα οφέλη: (χαμηλή πτητικότητα, υψηλή σταθερότητα έναντι του θερμικού εκφυλισμού και προκαλεί μικρής εκτάσεως διάβρωση). Λόγω αυτών των ευνοϊκών ιδιοτήτων μπορεί να αποτελέσει διαλύτη για απορρόφηση CO₂. Στην συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε μέτρηση της διαλυτότητας του CO₂ σε φωσφορικό τρινάτριο και αποδείχθηκε ότι το φωσφορικό τρινάτριο έχει υψηλή χωρητικότητα δέσμευσης του CO₂ και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα πολλά υποσχόμενο εναλλακτικό απορροφητικό για τη δέσμευση. Ωστόσο, η κύρια πρόκληση του φωσφορικού τρινατρίου είναι ο χαμηλός ρυθμός απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα. Ως εκ τούτου, διάφορες αμίνες προστέθηκαν ως πρόσθετο στο διάλυμα φωσφορικού τρινατρίου (TSP) προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση της διαδικασίας απορρόφησης CO₂. Μετά από προκαταρκτική εξέταση επιλέχθηκαν ως πρόσθετα η 2 - ((2-αμινοαιθυλ-αμινοαιθανόλη (AEEA), η μεθυλ-διαιθανολ-αμίνη (MDEA), το σαρκοσινικό κάλιο (K-Sar), η πιπεραζίνη (PZ) και το λυσινικό κάλιο (K-Lys). Ακολούθως, ο αντίκτυπος αυτών των πρόσθετων αξιολογήθηκαν όσον αφορά την ταχύτητα διάβρωσης, την ικανότητα δέσμευσης και το ποσοστό απορρόφησης σε σύγκριση με το MEA.

Για να διερευνηθεί και να συγκριθεί η απόδοση αυτών των αναμεμιγμένων διαλυμάτων, (ο ρυθμός διάβρωσης, ο ρυθμός απορρόφησης και η διαλυτότητα του CO₂), οι μετρήσεις έγιναν σε συνολική συγκέντρωση 2,5 kmol / m³ και σε μερική πίεση του CO₂ περίπου από 5 έως 50 kPa στους 313,15 K και όλα δεδομένα συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα στην περίπτωση της με μονοαιθανολαμίνης (MEA). Τα πειραματικά αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι η PZ ως πρόσθετο στο φωσφορικό τρινάτριο έχει τον υψηλότερο ρυθμό απορρόφησης, αλλά το διάλυμα μείγματος K-Lys + TSP έχει την υψηλότερη ικανότητα δέσμευσης σε σύγκριση με

άλλα πρόσθετα. Αντίθετα, η MDEA ως πρόσθετο έδειξε τη χαμηλότερη επίδραση επί του ρυθμού διάβρωσης, της διαλυτότητας του διοξειδίου και του ρυθμού απορρόφησης καθώς επίσης επέδειξε και το υψηλότερο ποσοστό διάβρωσης. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι τα ανωτέρω διαλύματα μείγματος έχουν συνολικά καλύτερη απόδοση από το διάλυμα καθαρής MEA. Συμπερασματικά, το λυσινικό κάλιο (K-Lys) είναι ένα από τα πιο ελπιδοφόρα πρόσθετα για το φωσφορικό τρινάτριο το οποίο μπορεί να βρει εφαρμογή στον διαχωρισμό του CO₂ από τα ρεύματα αερίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Σήμερα, τα επίπεδα ετοιμότητας της τεχνολογίας δέσμευσης του άνθρακα επιτρέπουν να δεσμεύεται περίπου το 90% του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) από τις μονάδες παραγωγής ενέργειας, παραγωγής χάλυβα, τσιμέντου και άλλων βιομηχανιών. Ανάμεσα στις πιο εμπορικές διαθέσιμες τεχνολογίες για τη χημική απορρόφηση του CO₂ πρέπει να αναφερθούν οι εξής πέντε:

- Fluor's Econamine FG Plus,
- Mitsubishi Heavy Industries KS solvent,
- Cansolv Technologies,
- Aker Clean Carbon
- Alstom's Chilled Ammonia Process (Global CCS Institute, 2005).

Όλα αυτά τα προγράμματα χρησιμοποιούν είτε υδατικές καθαρές αμίνες είτε μείγματα αμινών. Οι διαδικασίες χημικής απορρόφησης που βασίζονται σε οργανικούς διαλύτες όπως οι αμίνες είναι σήμερα η προτιμώμενη επιλογή για τη δέσμευση CO₂ μετά την καύση. Ο πιο ευρέως μελετημένος διαλύτης για τη δέσμευση CO₂ μετά τη καύση είναι ένα υδατικό διάλυμα μονοαιθανολαμίνης (MEA).

Οι αμίνες χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια για την αφαίρεση των όξινων αερίων στην επεξεργασία αερίων ή στα διυλιστήρια. Τουλάχιστον δώδεκα εμπορικές μονάδες δέσμευσης CO₂ υπάρχουν παγκοσμίως, κυμαινόμενες σε μέγεθος από 90 έως 1200 Mg / ημέρα CO₂ κατά τη διάρκεια του 1978-2000 [208]. Το πρώτο εργοστάσιο εμπορικής επεξεργασίας με δυναμικότητα ανάκτησης 90% CO₂ από καυσαέρια που περιέχουν 8% vol CO₂ κατασκευάστηκε στη Μαλαισία το 1999, από την Kansai Mitsubishi [208].

Υπάρχουν 22 μεγάλης κλίμακας ολοκληρωμένα έργα CCS (LSIPs) σε λειτουργία και υπό κατασκευή σε όλο τον κόσμο. Η συνολική χωρητικότητα δέσμευσης CO₂ των παγκόσμιων έργων CCS μεγάλης κλίμακας είναι περίπου 40 Tg ετησίως [209]. Θα πρέπει να τονιστεί ότι μόνο ένα από αυτά, το «Boundary Dam Integrated Carbon Capture and Storage Project» στο Καναδά, είναι ένα έργο εμπορικής κλίμακας και το πρώτο έργο πλήρους κλίμακας στον κόσμο. Ο κατάλογος των έργων CCS στο επιχειρησιακό στάδιο, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο συλλήψεως με βάση τις αμίνες, παρουσιάζεται στον πίνακα 12.

Πίνακας 12 Μεγάλα έργα CCS σε λειτουργία με χρήση μεθόδου συλλήψεως με βάση αμίνη [209].

Όνομα έργου	Τοποθεσία	Ημερομηνία λειτουργίας	Βιομηχανία	Τύπος δέσμευσης	Ικανότητα δέσμευσης (Tg ετησίως)	Μέθοδος δέσμευσης
Boundary Dam Integrated Carbon Capture and Sequestration Demonstration Project	Καναδάς	2014	Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας	Δέσμευση μετά την καύση	1.0	Δέσμευση πριν την καύση (φυσικό αέριο), Shell Global Cansolv technology

In Salah CO2 Storage	Αλγερία	2004	Επεξεργασία φυσικού αερίου	Δέσμευση πριν την καύση (φυσικό αέριο)	CO2 cont. από 1-10%, αφαιρείται από τα καυσαέρια	Χημική απορρόφηση με διαλύτη (αμίνη)
Sleipner CO2 Storage Project	Νορβηγία	1996	Επεξεργασία φυσικού αερίου	Δέσμευση πριν την καύση (φυσικό αέριο)	0.9	Χημική απορρόφηση με διαλύτη (αμίνη)
Snøhvit CO2 Storage Project	Νορβηγία	2008	Επεξεργασία φυσικού αερίου	Δέσμευση πριν την καύση (φυσικό αέριο)	0.7	Χημική απορρόφηση με διαλύτη (αμίνη)

Η διάβρωση θεωρείται ως ένα από τα βασικότερα προβλήματα στις μονάδες ηλεκτροπαραγωγής αλκανολαμίνης [210]. Τα αποτελέσματα της παγκόσμιας έρευνας δείχνουν ότι ο ρυθμός διάβρωσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία και την καθαρότητα των καυσαερίων, καθώς και από τον τύπο των υλικών που επιλέγονται για την κατασκευή της εγκατάστασης [211-215]

Ο κύριος στόχος αυτού του κεφαλαίου είναι να αναλυθούν οι μηχανισμοί που επηρεάζουν τη διαδικασία δέσμευσης άνθρακα με βάση την αμίνη και να εντοπιστούν πιθανές αποκλίσεις από την κανονική λειτουργία της εγκατάστασης πλήρους κλίμακας προκειμένου να περιοριστεί ή ακόμη και να αποφευχθεί ο κίνδυνος διάβρωσης. Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος, πρώτον, γίνεται αναφοράς στην βιβλιογραφία όπου αναλύεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την μέθοδο HAZOP που υιοθετήθηκε για την μελέτη του συστήματος, υποστηριζόμενη από την τεχνική Delphi, προκειμένου να εκτιμηθεί η κρισιμότητα των πιθανών αποκλίσεων από τις αναμενόμενες επιδόσεις του συστήματος. Η γνώση των ερευνητών και των επαγγελματιών που ασχολούνταν με τη διαδικασία δέσμευσης μετά την καύση, ήταν ζωτικής σημασίας για τον εντοπισμό τμημάτων της εγκατάστασης που επηρεάστηκαν πιθανότατα από την ίδια τη διαδικασία.

3.1 Αιτίες διάβρωσης σε εγκαταστάσεις δέσμευσης με βάση διάλυμα ΜΕΑ

Τα προβλήματα διάβρωσης στην παγκόσμια διαδικασία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα εμφανίζονται στις πιο συχνές αστοχίες της εγκατάστασης. Υπάρχει μεγάλη εμπειρία από άλλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις όπου χειρίζονται μεγάλες ποσότητες CO₂, για παράδειγμα στη βιομηχανία πετροχημικών ή τη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου. Ωστόσο, η διαδικασία δέσμευσης του άνθρακα διαφέρει σε μια σημαντική πτυχή. Δεν είναι μόνο η επίδραση του ίδιου του CO₂ στον εξοπλισμό, αλλά και η παρουσία των οξειδωτικών μέσων (NO_x και SO_x), που συμβάλλουν σημαντικά στην οξύτητα των καυσαερίων. Λόγω της παρουσίας ελεύθερου νερού, τα καυσαέρια καθίστανται διαβρωτικά στα περισσότερα μέρη του εξοπλισμού της εγκατάστασης. Στην περίπτωση των εγκαταστάσεων αλκανολαμίνης η σωστή επιλογή των υλικών που χρησιμοποιούνται για τη δέσμευση του άνθρακα εξαρτάται έντονα από τη χημεία του συστήματος αμίνης. Συνηθέστερα, θα χρησιμοποιείται ανθρακούχος χάλυβας, καθώς είναι μια οικονομική λύση. Ωστόσο, για ορισμένα τμήματα της μονάδας

πρέπει να ληφθούν υπόψη άλλοι τύποι υλικών, καθώς η αναμενόμενη διάρκεια ζωής της εγκατάστασης μπορεί να μην είναι επαρκής.

Σύμφωνα με τους Kohl και Nielsen [216], η διάβρωση του ανθρακούχου χάλυβα σε εγκαταστάσεις αλκανολαμίνης επηρεάζεται από τις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, τα πλούσια και πτωχά μείγματα αμίνης, την αναλογία CO₂ προς H₂S στο όξινο αέριο, μολυσματικά διαλύματα αμίνης που περιλαμβάνουν προϊόντα υποβαθμισμένης αμίνης. Δύο τύποι διάβρωσης που προκαλούνται από υγρό όξινο καυσαέριο και από διάλυμα αμίνης αναγνωρίστηκαν στη διαδικασία δέσμευσης μετά από καύση CO₂ με αλκανολαμίνες [217]. Ο βαθμός διάβρωσης εξαρτάται κυρίως από τον τύπο και την ποιότητα του υλικού εντός της εγκατάστασης και την οξύτητα του περιβάλλοντος.

Η διάβρωση από υγρά οξέα συναντάται σε όλα τα μέρη της εγκατάστασης τα οποία είναι φτιαγμένα από ανθρακούχο χάλυβα και τα οποία έρχονται σε επαφή με την υδατική φάση που περιέχει υψηλή συγκέντρωση διαλυμένων όξινων αερίων CO₂, H₂S καθώς και NH₃ και HCN [218-219]. Η ισχυρή όξινη διάβρωση περιλαμβάνει αντίδραση μεταξύ ιόντων σιδήρου και υδρογόνου και, ως εκ τούτου, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH [220].

Σε συνθήκες υγρού περιβάλλοντος, αυτά τα αέρια μετατρέπονται σε οξέα, γεγονός που οδηγεί σε διάτρηση διαφόρων μερών της εγκατάστασης. Τα ποσοστά διάβρωσης του ανθρακούχου χάλυβα σε υγρές συνθήκες μπορεί να κυμαίνονται από 1×10^{-3} m / έτος έως 18×10^{-3} m / έτος [220]. Αυτές οι διαφορές μπορούν να παρατηρηθούν ιδιαίτερα στην είσοδο των απορροφητών ή των ψυκτικών δοχείων σε συστήματα συμπίεσης CO₂. Για να μετριαστεί ο κίνδυνος διάβρωσης, συνιστάται εναλλακτικό υλικό για τον ανθρακούχο χάλυβα. Η ανασκόπηση των Kohl και Nielsen [216] συγκρίνει τα διάφορα είδη υλικών για την κατασκευή της αμινικής εγκατάστασης, δηλαδή: Monel (κράμα νικελίου-χαλκού), διαφορετικούς τύπους ανοξείδωτου χάλυβα και ανθρακούχο χάλυβα. Ο Πίνακας 13 παρουσιάζει δεδομένα από δύο εργαστηριακά πειράματα που διεξήχθησαν κατά τη διάρκεια 21 ημερών με συγκέντρωση MEA 20% κ.β. και θερμοκρασία 115 ° C.

Πίνακας 13 Ποσοστά διάβρωσης για διάφορα είδη υλικών [216].

Υλικό	Μονάδα	1 ^ο πείραμα 20% wt διάλυμα MEA	2 ^ο πείραμα 20% wt MEA με κορεσμένο διάλυμα CO ₂
Monel	[mm/year]	0.025	0.076
302 και 304 ανοξείδωτος χάλυβας.	[mm/year]	< 0.026	0
316 Ανοξείδωτος χάλυβας.	[mm/year]	0.027	<0.025
410 Ανοξείδωτος χάλυβας	[mm/year]	0.028	0
Χάλυβας	[mm/year]	0.029	3,302

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το καθαρό διάλυμα MEA χωρίς όξινα αέρια μπορεί να οδηγήσει σε ποσοστό διάβρωσης έως 0,025 mm ανά έτος για κάθε είδος κράματος. Παρόμοιες συνθήκες με αυτές που δοκιμάστηκαν κατά τη διάρκεια του 1ου πειράματος είναι παρούσες στη γραμμική πτωχού μείγματος αμίνης από τον απορροφητήρα στον εναλλάκτη θερμότητας. Κατά τη διάρκεια του δεύτερου πειράματος το διοξείδιο του άνθρακα διαβιβάστηκε μέσω του διαλύματος και παρατηρήθηκε σημαντικό επίπεδο διάβρωσης για τον ανθρακούχο χάλυβα. Η σειρά 300 από ανοξείδωτο χάλυβα, καθώς και το Monel, ήταν πιο ανθεκτικά στο διαβρωτικό περιβάλλον. Αυτές οι δοκιμασμένες συνθήκες μπορούν να βρεθούν στο πλούσιο διάλυμα αμίνης, δηλαδή στον αποστραγγιστή.

Έτσι η καλύτερη λύση φαίνεται να είναι η χρήση ανοξείδωτου χάλυβα, αλλά το κόστος αγοράς αυτού του υλικού είναι έως 6 φορές υψηλότερο από το κόστος του ανθρακούχου χάλυβα [221]. Επίσης, μπορεί να εφαρμοστεί σκυρόδεμα, ειδικά για την κατασκευή απορροφητή, αλλά πρέπει να είναι επενδυμένο για προστασία από τις επιθετικές περιβαλλοντικές συνθήκες [220]. Η πιο συνηθισμένη λύση είναι η χρήση επίστρωσης σε ανθρακούχο χάλυβα, η οποία δίνει σχετικά καλά αποτελέσματα, αλλά απαιτεί πρόσθετη επεξεργασία. Κάθε λύση έχει διαφορετικό ισοζύγιο αρχικού κόστους, διάρκεια ζωής, αναμενόμενη καθυστέρηση και εσωτερική συντήρηση. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η επιλογή του σωστού υλικού μπορεί να είναι πολύ περίπλοκη και πολλές εναλλακτικές λύσεις μπορούν να εφαρμοστούν σε ένα συγκεκριμένο έργο. Η διάβρωση μπορεί επίσης να προκληθεί από διάλυμα αμίνης το οποίο υποβαθμίζεται, παρουσία θερμοκρασιών άνω των 100 ° C, με ακαθαρσίες στα καυσαέρια, όπως O₂, SO_x, NO_x, HOI, ιπτάμενη τέφρα κλπ. ή στον ίδιο τον διαλύτη, όπως ιόντα βαρέων μετάλλων.

Η ίδια η διάβρωση μπορεί να προκαλέσει αποικοδόμηση αμίνης, αλλά όπως περιγράφηκε παραπάνω, ο μηχανισμός μπορεί να αντιστραφεί. Βασικά, τρεις διαφορετικοί τύποι υποβάθμισης της αμίνης είναι γνωστοί και μελετημένοι σε εγκαταστάσεις δέσμευσης CO₂ [222-224] οι οποίες είναι: καρβαμικός πολυμερισμός που μπορεί να συμβεί γύρω από τον αποστραγγιστή και τον αναθερμαντή με την παρουσία CO₂ και υψηλές θερμοκρασίες άνω των 100 C. Οξειδωτική αποικοδόμηση που εμφανίζεται στον απορροφητή όταν η συγκέντρωση του O₂ στα καυσαέρια υπερβαίνει το 5% ή ως αποτέλεσμα το σχηματισμό στερεών αλάτων. και η θερμική υποβάθμιση που λαμβάνει χώρα μόνο γύρω από τον αποστραγγιστή, τον εναλλάκτη θερμότητας ή τον αναθερμαντήρα, εάν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από τη συνιστώμενη μέγιστη τιμή των 120C [216]. Διαφορετικοί τύποι καταστροφών σωληνώσεων και οργάνων προκαλούνται από τα ισχυρά ανιόντα οργανικού οξέος (μυρμηκικό, οξικό, οξαλικό και άλλα) που σχηματίζονται κατά την αποικοδόμηση της αμίνης [225].

Τα όξινα ανιόντα είναι υπεύθυνα για τη διάβρωση και τη ρύπανση στις εγκαταστάσεις αλκανολαμίνης και οδηγούν στο σχηματισμό των θερμικά σταθερών αλάτων (HSS). Τα HSS είναι διαβρωτικά λόγω του γεγονότος ότι μειώνουν το pH του διαλύματος αμίνης και ακόμη και μια μικρή ποσότητα αυτών μπορεί να οδηγήσει σε αποικοδόμηση της αμίνης [217]. Σύμφωνα με την έρευνα [226], η συνολική συγκέντρωση HSS σε διάλυμα αμίνης δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,5%.

Προκειμένου να διασφαλιστεί η υψηλή απόδοση της διαδικασίας δέσμευσης, αναγνωρίζεται γενικά ότι τα καυσαέρια πρέπει να περιέχουν πολύ χαμηλά επίπεδα SO_x και NO_x. Σύμφωνα με την οδηγία για τα μεγάλα εργοστάσια καύσης (Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 2001) για σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα, οι εκπομπές SO_x, NO_x και σωματιδίων στον ατμοσφαιρικό αέρα περιορίζονται στα 200 ppmv. Το επίπεδο αυτό φαίνεται να είναι πολύ υψηλό, δεδομένου ότι οι μελέτες που αφορούν την αποικοδόμηση

των αμινών επιβεβαιώνουν ότι το SO_x ή το NO_x με συγκέντρωση μεγαλύτερη από 10 ppmv μπορεί να έχει σοβαρές συνέπειες για τη διαδικασία.

Για την επίτευξη αυτών των επιπέδων, απαιτείται μια επιπλέον διαδικασία μετά την καύση για τους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύσιμο τον άνθρακα για την απομάκρυνση SO_x και την αφαίρεση των NO_x [223]. Ο έλεγχος SO₂ παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία MEA καθώς η συγκέντρωσή του είναι υψηλότερη από οποιοδήποτε άλλο συστατικό αερίου οξέος στο καυσαέριο. Το SO₂ έχει πολύ υψηλή αντιδραστικότητα με τη MEA και όταν απορροφάται πλήρως οδηγεί στον σχηματισμό θεικών αλάτων. Τα NO_x έχουν λιγότερη αντιδραστικότητα με την MEA, αλλά οδηγούν επίσης σε σχηματισμό αλάτων [225]. Τα αποτελέσματα της έρευνας [227] έδειξαν ότι παρόλο που το SO₂ είναι παρόν σε μικρότερη ποσότητα από το SO₂, η συμβολή του στην τάση για αποικοδόμηση της αμίνης είναι υψηλότερη από αυτή του O₂. Αναγνωρίζεται επίσης ότι μικρές ποσότητες SO₂ μπορούν να διαλυθούν στο διάλυμα αμίνης και να μεταφερθούν στο τμήμα αναγέννησης της διαδικασίας δέσμευσης. Σε αυτές τις περιπτώσεις η υψηλή θερμοκρασία μπορεί να προκαλέσει σοβαρές αντιδράσεις αποικοδόμησης της MEA και να οδηγήσει σε διάβρωση της εγκατάστασης. Οι προαναφερθείσες συγκεντρώσεις SO₂ και NO_x, υψηλότερες από 10 ppmv, μπορεί να προκαλέσουν δυσκολίες στη λειτουργία των μονάδων αλκανολαμίνης, όπως: αφρισμός, διάβρωση, ρύπανση, προσκόλληση και ακόμη και απώλεια διαλύτη [228-229]. Η υπερβολική απώλεια διαλύτη είναι ιδιαίτερα ενοχλητική, καθώς το κόστος αντικατάστασης είναι πολύ υψηλό, ακόμα και στο 4% του συνολικού κόστους της απομόνωσης του CO₂ [228]. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο χρειάζεται ένα πρόσθετο υγρό σύστημα FGD για την απομάκρυνση του 80-95% του SO₂, καθώς η συγκέντρωση του SO₂ στα καυσαέρια των εργοστασίων που χρησιμοποιούν σαν καύσιμο τον άνθρακα είναι πολύ υψηλότερη από τα NO_x.

Η αποικοδόμηση της αμίνης μπορεί επίσης να προκληθεί και από ανόργανα οξείδια όπως τα SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O και P₂O₅ που περιλαμβάνονται στην ιπτάμενη τέφρα [230-227] αλλά και κάποια βαρέα μέταλλα. Στην ιπτάμενη τέφρα μπορεί να εμφανιστούν ίχνη βαρέων μετάλλων όπως ο χαλκός, ο υδράργυρος, ο ψευδάργυρος, το βανάδιο, το χρώμιο, το κάδμιο κλπ [231]. Τα βαρέα μέταλλα όπως ο σίδηρος και το νικέλιο είναι επίσης συστατικά του άνθρακα και του ανοξειδωτού χάλυβα [232]. Μπορούν να αντιδράσουν άμεσα με το οξυγόνο και να οδηγήσουν στην υποβάθμιση ενός συστήματος MEA.

3.2 Αξιολόγηση κινδύνου για τη διαδικασία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα μετά την καύση.

Η αξιολόγηση του κινδύνου είναι μια διαδικασία εντοπισμού, ανάλυσης και αξιολόγησης όλων των πιθανών αποκλίσεων στη λειτουργία του συστήματος, οι οποίες συνεπώς μπορούν να οδηγήσουν σε κίνδυνο. Είναι το πρώτο βήμα για την πρόληψη ατυχημάτων ή ζημιών σε οποιαδήποτε τεχνική διαδικασία. Η χρήση γενικής αξιολόγησης δεν θα δώσει απάντηση σχετικά με τον τρόπο βελτίωσης του συστήματος. Είναι ιδιαίτερα σημαντική όταν πρόκειται να υλοποιηθεί μια νέα εγκατάσταση. Η επιλογή της ορθής μεθόδου θα πρέπει να βασίζεται στην τοπική γνώση και εμπειρία, μαζί με την εξωτερική εμπειρογνωμοσύνη σε ένα φόρουμ όπου οι αρχές της συμμετοχής και της συναίνεσης χρησιμοποιούνται όχι μόνο για την επιλογή της τεχνικής αλλά και για τον εντοπισμό και την ιεράρχηση των κινδύνων.

Κατά την εκτέλεση της ανάλυσης, θα πρέπει να βρεθούν πιθανά προβλήματα λειτουργικότητας στο σύστημα. Αυτό απαιτεί την ενδελεχή προετοιμασία της μελέτης, συλλέγοντας όλες τις σχετικές πληροφορίες σχετικά με την εγκατάσταση, συμπεριλαμβανομένης της δημιουργίας αποκλίσεων από τις παραμέτρους της διαδικασίας και της ανάλυσης σχετικά με το αν οι εντοπισμένες αποκλίσεις από την πρόθεση σχεδιασμού μπορούν να έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην ασφάλεια της διαδικασίας.

Ο εντοπισμός, η ανάλυση και η αξιολόγηση του κινδύνου αποτελεί το πρώτο βήμα για τη διαχείριση του κινδύνου, προκειμένου να αποφασιστεί εάν ο κίνδυνος πρέπει να τροποποιηθεί, δηλαδή να μειωθεί, με πρόσθετους τρόπους, ώστε να πληρούνται συνεπώς τα κριτήρια κινδύνου που καθορίζει ο οργανισμός. Όταν διαπιστώνεται ότι οι κίνδυνοι είναι μη αποδεκτοί, πρέπει να εφαρμόζονται λύσεις είτε με θεμελιώδεις αλλαγές σχεδιασμού είτε με την παροχή μέτρων προστασίας.

3.3 Προσέγγιση της αξιολόγησης κινδύνου

Μια συνολική προσέγγιση για την αξιολόγηση του κινδύνου παρουσιάζεται στην Εικόνα 10. Αρχικά εφαρμόστηκε μια μελέτη επικινδυνότητας και λειτουργικότητας (HAZOP). Η HAZOP είναι μια λεπτομερής μέθοδος για τη συστηματική εξέταση μιας καλά καθορισμένης διαδικασίας ή λειτουργίας, είτε προγραμματισμένης είτε υπάρχουσας. Είναι η τεχνική επιλογής κατά το σχεδιασμό μιας νέας διαδικασίας, λειτουργίας ή εγκατάστασης. Αυτή η μέθοδος όχι μόνο προσδιορίζει τους κινδύνους για την ασφάλεια, την υγεία και το περιβάλλον, αλλά και τα δυνητικά προβλήματα λειτουργίας. Χρησιμοποιείται συχνά σε νέες εγκαταστάσεις, όπου πρέπει να εντοπίζονται όλοι οι κίνδυνοι πριν ξεκινήσει η διαδικασία με ασφαλή τρόπο.

Σε περιπτώσεις εγκατάστασης δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα το να πραγματοποιηθεί οποιαδήποτε μελέτη είναι δύσκολη, διότι θα πρέπει να διεξάγεται με επαρκείς τεχνικές λεπτομέρειες, ενώ προς το παρόν υπάρχει μόνο πρόσβαση σε δεδομένα σχετικά με τις πιλοτικές εγκαταστάσεις επίδειξης. Ορισμένες τεχνικές πτυχές των εγκαταστάσεων πλήρους κλίμακας μπορεί να αντιμετωπίσουν προβλήματα εξαιτίας της έλλειψης γνώσης σχετικά με τη συμπεριφορά τους όταν θα συνδεθούν με τον υπάρχοντα εξοπλισμό μιας μονάδας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Όλα αυτά πρέπει να οδηγήσουν όχι μόνο στον εντοπισμό των προβλημάτων κατά την κατασκευή και τη λειτουργία εγκαταστάσεων δέσμευσης άνθρακα, αλλά και στην εύρεση αξιόπιστων τρόπων με τους οποίους θα μπορούσαν να ξεπεραστούν.

Κατά τη διεξαγωγή μιας αξιολόγησης HAZOP το κύριο πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπιστεί είναι η ανάγκη να αποδειχθεί ότι η ικανότητα δέσμευσης CO₂ του συστήματος να είναι αρκετές φορές μεγαλύτερη από τις τρέχουσες βιομηχανικές εφαρμογές CCS. Στην περίπτωση αυτή, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ο δυνητικός κίνδυνος να εμποδιστεί η ικανότητα μιας μονάδας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας να παράγει ηλεκτρική ενέργεια σε περίπτωση ατυχήματος ή διακοπής λειτουργίας του συστήματος δέσμευσης CO₂.

Επίσης πρέπει να μελετηθούν οι κίνδυνοι για το κοινό από οποιαδήποτε έκλυση χημικών ουσιών στο περιβάλλον. Αυτοί οι κίνδυνοι καλύπτουν μια σειρά βιομηχανικών παραμέτρων όπως το ενδεχόμενο διαρροής, ευφλεκτότητας και χειρισμού χημικών όπως η ΜΕΑ και τα χημικά παραπροϊόντα ή τα απόβλητα τους.

Τα συστήματα δέσμευσης μετά την καύση με βάση την αμίνη ενδέχεται να εισάγουν ορισμένους περιβαλλοντικούς κινδύνους που πρέπει να αξιολογηθούν. Θα μπορούσαν να προκύψουν από τις εκπομπές των διαφόρων διεργασιών στον αέρα και στη γη, αλλά επίσης μπορεί να προκύψουν και από τις μεταβολές της ροής μάζας και ενέργειας σε όλο το σύστημα, όταν προστίθεται μια μονάδα συλλογής [233]. Η χαμμένη ισχύς εξόδου (που προκαλεί μείωση της καθαρής ισχύος) πρέπει να αντικατασταθεί από την παραγωγή άλλης μονάδας παραγωγής ενέργειας αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις αυτό δεν θα είναι εφικτό. Αυτό μπορεί να προκαλέσει πρόσθετα προβλήματα που σχετίζονται με τις τεχνικές αλλαγές που προκαλούνται από αυτήν την μετασκευή [234]. Επί του παρόντος, τέτοιες επιδράσεις είναι μεγαλύτερες για τη σύλληψη μετά την καύση επειδή η απαιτούμενη ενέργεια των σημερινών συστημάτων που βασίζονται σε αμίνες είναι σχεδόν διπλάσια από εκείνη της δέσμευσης προ-καύσης [235].

Παρακάτω φαίνεται ένα νέο κριτήριο για την πιθανότητα και τη σοβαρότητα κάθε προσδιορισμένου κινδύνου στο πλαίσιο της διαδικασίας δέσμευσης άνθρακα με βάση την αμίνη. Το επίπεδο κινδύνου υπολογίζεται βάσει ενός τύπου (1) και σύμφωνα με τα επίπεδα που καθορίζονται στους πίνακες 2 και 3.

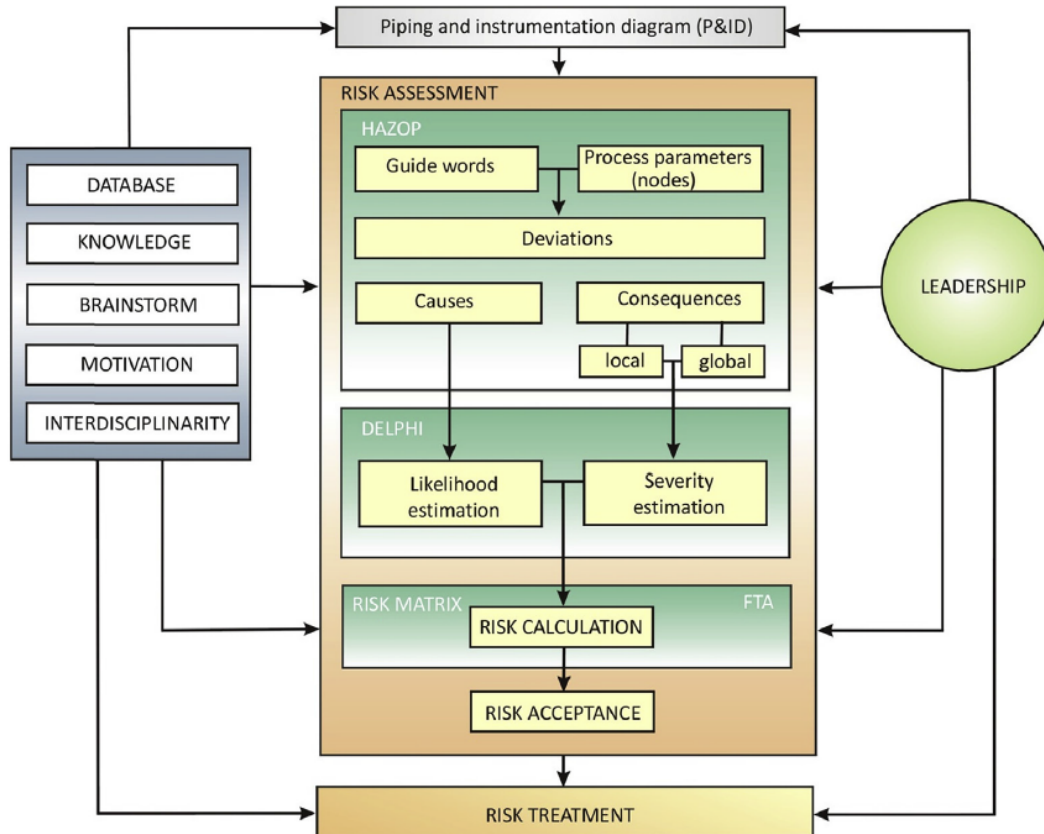
$$R = f(S, L, C) \quad (1)$$

Όπου :

S = το σενάριο αποτυχίας, συνήθως περιγράφεται ως μια σειρά διαδοχικών γεγονότων,

L = πιθανότητα ενός σεναρίου αποτυχίας S,

C = το επίπεδο επιπτώσεων (σοβαρότητα) που προκαλείται από το σενάριο αποτυχίας S



Εικ 10. Προσέγγιση της αξιολόγησης κινδύνου

Πίνακας 14 Επίπεδο σοβαρότητας

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΑΠΩΛΕΙΑΣ	Για το σύστημα	Για το περιβάλλον	Απόλεια υλικού
ΟΡΙΑΚΗ	Μικρή διαταραχή για το σύστημα, η επισκευή δεν απαιτεί διακοπή της διαδικασίας	Καμία επίδραση	Ελάχιστη
ΜΙΚΡΗ	Μερική αποτυχία του συστήματος, η διαδικασία επισκευής απαιτεί προσωρινή διακοπή της διαδικασίας	Καμία ή χαμηλή επίπτωση	Έως 100.000 \$
ΜΕΣΑΙΑ	Ζημιά σε τμήμα του συστήματος, διακοπή του συστήματος	Μεσαία επίδραση, απελευθέρωση εντός των ορίων της εγκατάστασης	Μέχρι 20 000 000 \$
ΜΕΓΑΛΗ	Βλάβη του συστήματος, διακοπή λειτουργίας του συστήματος	Μέση επίδραση εκτός του ορίου της εγκατάστασης	έως 310.000.000 \$
ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΙΚΗ	Μη αναστρέψιμη βλάβη στο σύστημα, π.χ. έκρηξη, φωτιά	Σημαντικό γεγονός	> 310 000 000 \$

Πίνακας 15 Μήτρα κινδύνου

	Περιοδικότητα	ΟΡΙΑΚΗ	ΜΙΚΡΗ	ΜΕΣΑΙΑ	ΜΕΓΑΛΗ	ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΙΚΗ
Πιθανότητα ενός σεναρίου αποτυχίας (Ανα έτη λειτουργίας της εγκατάστασης)	Πολύ συχνά (μερικές φορές το χρόνο)	T	C	UA	UA	UA
	Συχνά (μία φορά ανά έτος)	T	C	C	UA	UA
	Σπάνια (μία φορά ανά 2 - 10 χρόνια)	A	T	C	C	UA
	Πολύ σπάνιες (μία φορά ανά 11 έως 30 χρόνια)	A	A	T	C	C
	ΣΧΕΔΟΝ ΑΔΥΝΑΤΗ (όχι περισσότερο από μία φορά ανά 30 έτη)	A	A	A	T	T

A - αποδεκτός κίνδυνος, δεν απαιτεί πρόσθετα μέτρα ασφαλείας και ασφάλειας,
 T - ανεκτός κίνδυνος - να εξεταστεί η εφαρμογή πρόσθετων μέτρων ασφαλείας και προστασίας εάν είναι λογικά εφικτό (αρχή ALARP),

*C - Κίνδυνος υπό όρους - απαιτούνται πρόσθετες διασφαλίσεις και μέτρα ασφαλείας σε συγκεκριμένο χρόνο,
UA - μη αποδεκτός κίνδυνος - σταματήστε την εγκατάσταση και εισαγάγετε αμέσως πρόσθετη ασφάλεια και ασφάλεια*

Το βασικό ζήτημα στην αξιολόγηση κινδύνου είναι να υιοθετηθούν τα κατάλληλα δεδομένα σχετικά με την σημασία της βλάβης κατά την έναρξη ενός συμβάντος. Έχοντας αυτό υπόψη, οι βάσεις δεδομένων αξιοπιστίας μπορεί να είναι χρήσιμες. Σχετίζονται κυρίως με τις μέσες τεχνικές και λειτουργικές συνθήκες και δεν κάνουν διάκριση μεταξύ συγκεκριμένων βιομηχανιών. Το εξεταζόμενο σύστημα μπορεί να αντιπροσωπεύει σημαντικά χειρότερες συνθήκες από τα δεδομένα που υιοθετήθηκαν για το τεχνικό πρότυπο. Παρόλα αυτά, δεν είναι σωστό να χρησιμοποιηθούν υπερβολικά απαισιόδοξα δεδομένα, ειδικά για νέες εγκαταστάσεις.

Ομοίως, η μεταφορά δεδομένων αξιοπιστίας από τη μια βιομηχανία στην άλλη μπορεί επίσης να εγείρει ορισμένες ανησυχίες. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η μελέτη των διαθέσιμων δεδομένων και άρθρων σχετικά με τα δεδομένα αξιοπιστίας και τα περιστατικά που προέκυψαν σε διεργασίες που βασίζονται σε αμίνες ήταν η βάση για την δημιουργία των πινάκων 3 και 4.

Το κόστος εγκατάστασης για την τοποθέτηση των συστημάτων για την δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με τους Fisher et al., 2007 ανέρχεται σε περίπου 310 εκατομμύρια δολαρίων ΗΠΑ και στη συνέχεια εξετάστηκαν όλες οι πιθανές απώλειες υλικών για ένα συμβατικό εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με άνθρακα, με μικτή παραγωγή 500 MW. Ο στόχος της δέσμευσης του CO₂ ανερχόταν στο 90%. Ο Πίνακας 14 παρουσιάζει τα επίπεδα σοβαρότητας που χρησιμοποιούνται για την ιεράρχηση των κινδύνων. Με τον τρόπο αυτό αξιολογείται κάθε μεμονωμένο τμήμα της εγκατάστασης και εφαρμόζονται συγκεκριμένα αντίμετρα, τα οποία σχετίζονται με την πιθανότητα ενός σεναρίου αποτυχίας και τις πιθανές συνέπειες για το σύστημα. Προκειμένου να βελτιωθεί η ακρίβεια της ταυτοποίησης του κινδύνου και να εκτιμηθεί η πιθανότητα διάβρωσης σε μια εγκατάσταση δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με βάση την αμίνη, μια ομάδα εμπειρογνομόνων κλήθηκαν να συμμετάσχουν σε μια έρευνα βασισμένη στην εφαρμογή της τεχνικής Delphi.

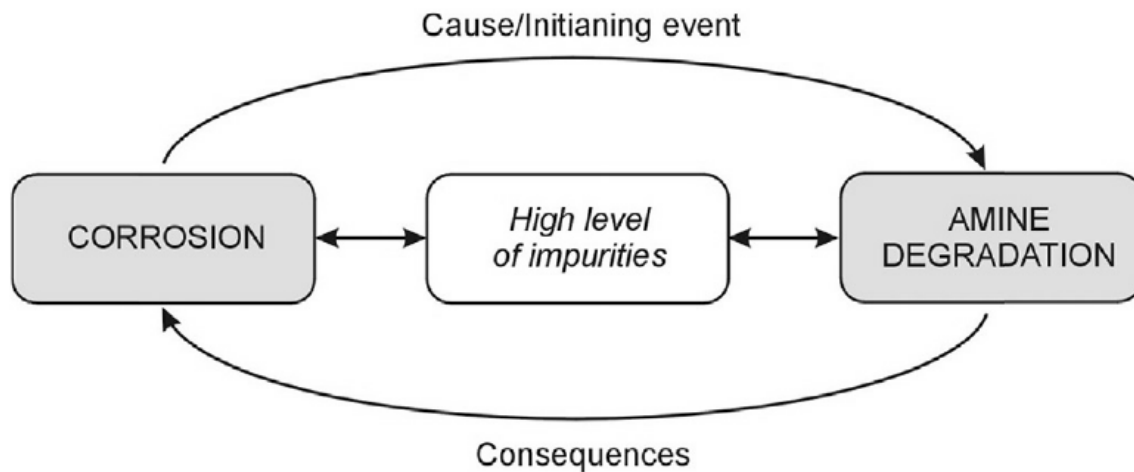
Αυτή η τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε στάδιο της διαδικασίας διαχείρισης κινδύνου ή σε οποιαδήποτε φάση του κύκλου ζωής ενός συστήματος, όταν απαιτείται συναίνεση απόψεων εμπειρογνομόνων (ISO / IEC_31010, 2010). Οι εμπειρογνώμονες δεν συναντήθηκαν έτσι οι απόψεις τους ήταν ανεξάρτητες και ανώνυμες. Στον δεύτερο γύρο των αιτήσεων της μεθόδου, οι συμμετέχοντες είχαν πρόσβαση στις απόψεις των άλλων εμπειρογνομόνων. Πριν από την προετοιμασία του ερωτηματολογίου εντοπίστηκαν οι κύριες αιτίες διάβρωσης με βάση την εμπειρία πολλών εμπειρογνομόνων στον τομέα και μια ανασκόπηση των αναφορών [216,217,219,228,236-241].

Η προσέγγιση αυτή ενίσχυσε την εγκυρότητα της συνολικής μεθοδολογίας και οδήγησε σε νέα ευρήματα σχετικά με την αξιολόγηση κινδύνου στις διαδικασίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα.

Τέλος εφαρμόστηκε η μέθοδος FTA για τον υπολογισμό του συνολικού κινδύνου διάβρωσης για κάθε περιοχή της εγκατάστασης χωριστά. Η FTA είναι μια τεχνική για την αναγνώριση και την ανάλυση παραγόντων που μπορούν να συμβάλουν σε ένα συγκεκριμένο ανεπιθύμητο γεγονός (αποκαλούμενο "κύριο συμβάν") (ISO / IEC_31010, 2010). Στην περίπτωση της

εγκατάστασης για την δέσμευση CO₂ παρασκευάστηκαν επτά δέντρα σφάλματος, για κάθε περιοχή αντίστοιχα, με τη χρήση του λογισμικού iQRAS. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας πιθανότητες διάβρωσης που ανακτήθηκαν από την τεχνική Delphi μαζί με την ανάλυση αξιοπιστίας των συστημάτων που εκτέθηκαν σε διάβρωση, υπολογίστηκε η πιθανότητα του να συμβεί το "κύριο συμβάν". Ο υπολογισμός πιθανότητας βασίστηκε στην εκτίμηση συχνότητας (αριθμός συμβάντων ανά ημέρα λειτουργίας της εγκατάστασης), δηλαδή:

- Ένα συμβάν ανά 1 μήνα - η αποτυχία λόγω διάβρωσης είναι πολύ πιθανή:
 $Q = 3 \times 10^{-2}$
- Ένα συμβάν ανά 1 χρόνο - είναι πιθανότητα για αποτυχία λόγω διάβρωσης είναι πιθανή:
 $Q = 3 \times 10^{-3}$
- Ένα συμβάν ανά 5 χρόνια - είναι δυνατή η αποτυχία λόγω διάβρωσης.
 $Q = 6 \times 10^{-4}$,
- Ένα συμβάν ανά 30 χρόνια - η αποτυχία λόγω διάβρωσης είναι απίθανη.
 $Q = 9 \times 10^{-5}$
- Ένα συμβάν ανά περισσότερο από 30 χρόνια - η αποτυχία λόγω διάβρωσης είναι εξαιρετικά απίθανη.
 $Q = 1 \times 10^{-6}$



Εικ 11. Αντιμετώπιση της διάβρωσης στην μελέτη ανάλυσης κινδύνου.

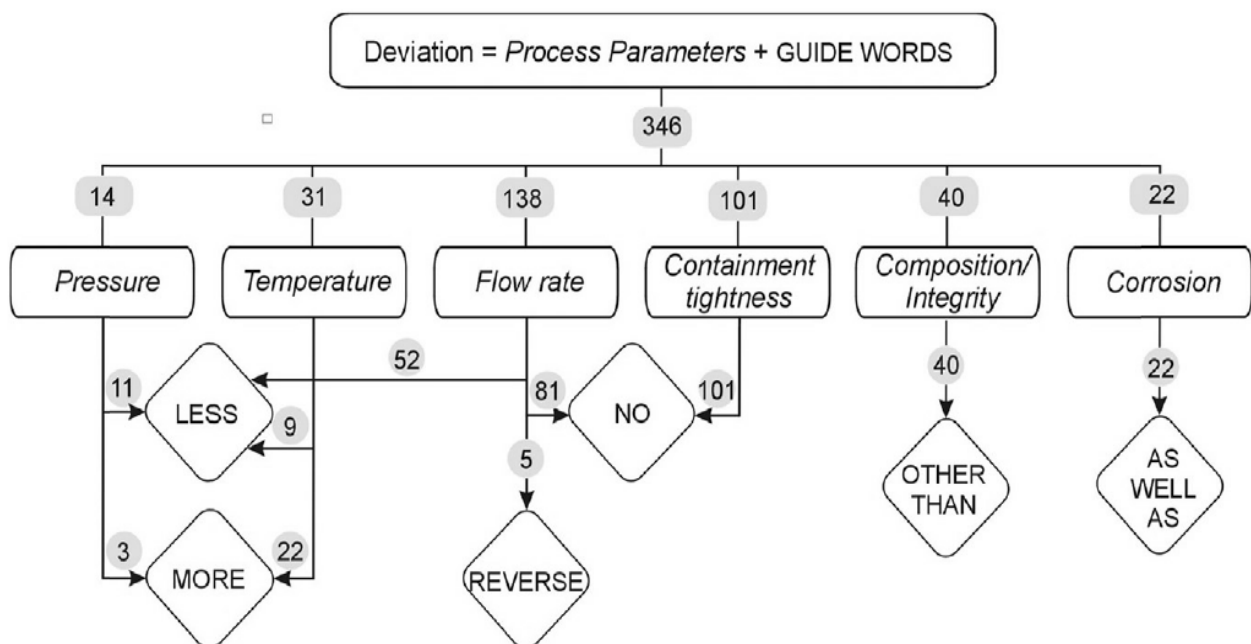
3.4 Αποτελέσματα και συζήτηση

Κατά τη διεξαγωγή της ανάλυσης HAZOP της εγκατάστασης για την δέσμευση CO₂ με βάση το διάλυμα αμίνης, εντοπίστηκαν 41 παράμετροι διεργασίας που περιγράφουν διαφορετικές συμπεριφορές εξοπλισμού / σωληνώσεων. Το αρχικό στάδιο της μελέτης παρουσιάστηκε στο [242]. Η συνολική ποσότητα των εντοπισμένων σεναρίων αποτυχίας ήταν 346, όπου σημειώθηκαν 70 φορές ανεπίτρεπτα επίπεδα κινδύνου. Όλες αυτές εξετάστηκαν με διαδοχική σειρά χρησιμοποιώντας ένα διάγραμμα σωληνώσεων και οργάνων (Piping and Instrumentation Diagram (P & ID)), ώστε να εντοπιστούν τυχόν προβλήματα με τον επιδιωκόμενο σχεδιασμό (συμπεριλαμβάνονται οι αστοχίες εξοπλισμού και οι κίνδυνοι ασφαλείας). Οι πιθανές παράμετροι και λέξεις-κλειδιά που λαμβάνονται υπόψη όταν αναλύονται από την ομάδα εμπειρογνομόνων παρουσιάζονται στη εικόνα 12. Η χρήση λέξεων-οδηγών και παραμέτρων διεργασίας επιτρέπει τον εντοπισμό πιθανών αποκλίσεων που αντιπροσωπεύουν:

- διάβρωση υλικού
- υποβάθμιση αμίνης
- απόφραξη αγωγών
- ανθρώπινα λάθη.

Το υψηλότερο επίπεδο κινδύνου αφορά:

- Τη διάβρωση των διαφόρων τμημάτων της εγκατάστασης
- Βλάβες και δυσλειτουργίες κατά την μακροχρόνια λειτουργία του συστήματος
- Λανθασμένα επιλεγμένο υλικό
- Αυξημένη θερμοκρασία και ακαθαρσίες που μπορεί να οδηγήσουν στην αποικοδόμηση της ΜΕΑ.



Εικ. 12. Το διάγραμμα με τις αποκλίσεις που ελήφθησαν υπόψη κατά τη διάρκεια της μελέτης HAZOP.

Τα κύρια προβλήματα που πρέπει να ξεπεραστούν είναι η διάβρωση και η αποικοδόμηση της αμίνης. Διάβρωση εντοπίστηκε σε 22 μέρη του εξοπλισμού και σωληνώσεις από τις 346 που εξετάστηκαν. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3, η διαδικασία διάβρωσης μπορεί να αντιμετωπιστεί ως μια από τις παραμέτρους μιας μελέτης HAZOP, τόσο ως ένα γεγονός εκκίνησης, όσο και ως συνέπεια της αποικοδόμησης της αμίνης [243].

Το επόμενο βήμα της εκτίμησης κινδύνου αφορούσε την εφαρμογή της τεχνικής Delphi. Μια ομάδα πολωνών και διεθνών εμπειρογνομόνων κλήθηκαν να συμμετάσχουν σε μια έρευνα τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 15. Τα συμπτώματα διάβρωσης εντοπίστηκαν σε διάφορα στοιχεία της εγκατάστασης, τα οποία χωρίστηκαν σε επτά περιοχές όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 15. Η ανάλυση έδειξε ότι η διάβρωση που προκαλείται από τα προϊόντα της αποικοδόμησης της αμίνης μπορεί να συμβεί στα 13 από τα 24 μέρη των εξαρτημάτων που αναφέρονται στον πίνακα 16.

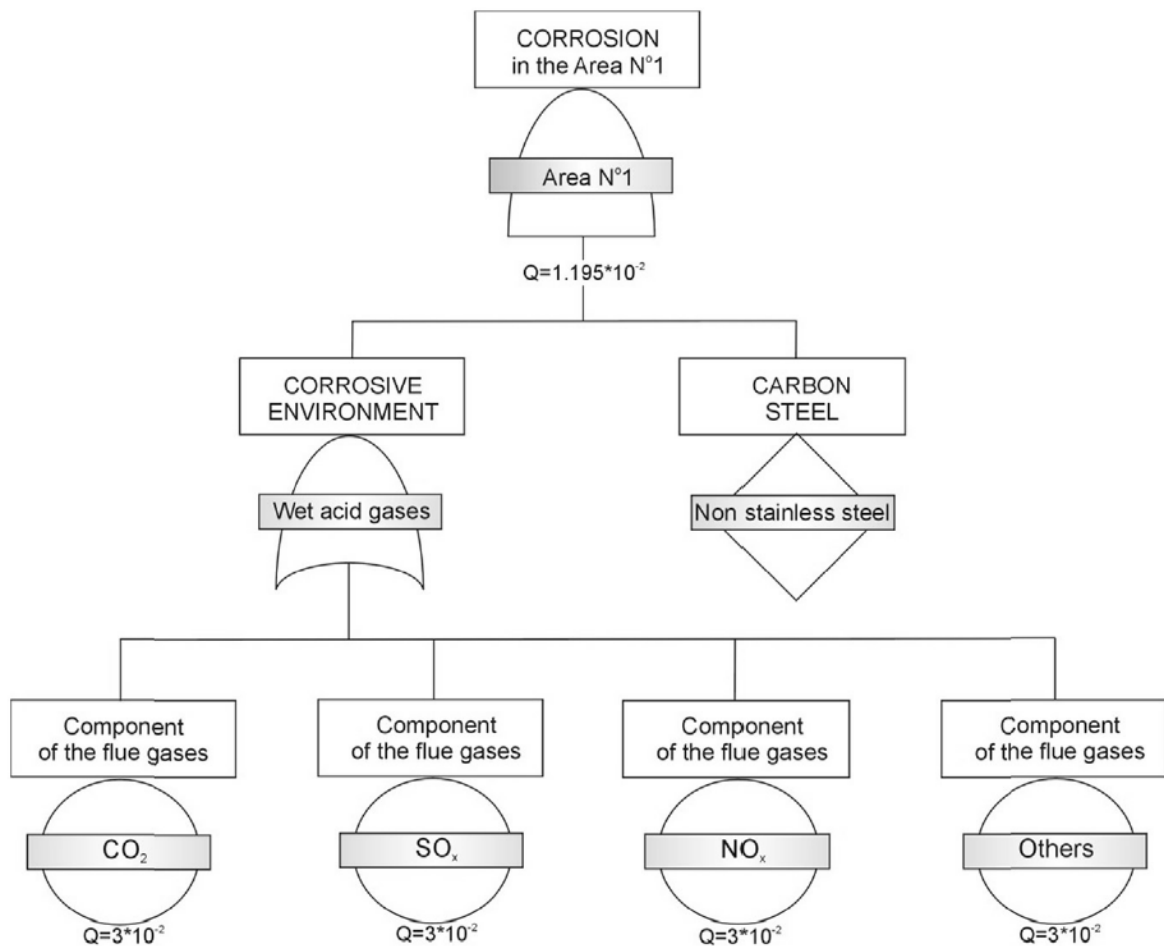
Ο πιο συχνός λόγος για την αποικοδόμηση των αμινών αναφέρθηκαν να είναι τα βαρέα μέταλλα στο διάλυμα αμίνης. Αυτός ο τύπος αποικοδόμησης ταυτοποιήθηκε τόσο για το πλούσιο όσο και για το πτωχό διάλυμα αμίνης. Η περιεκτικότητα σε ιόντα σιδήρου (Fe) στη ΜΕΑ προκαλεί τον σχηματισμό του συμπλέγματος που ονομάζεται τριαιθανολαμινικός-σίδηρος (tris(ethanolamino)-iron) [244] με αποτέλεσμα την αποικοδόμηση του διαλύτη και τον αποχρωματισμό του [222]. Ένας άλλος λόγος για την αποικοδόμηση αμίνης είναι η υψηλή θερμοκρασία που υπάρχει σε περιοχές πλούσιας διαλύματος αμίνης, δηλαδή στον πυθμένα του αποστραγγιστή, τον αναθερμαντή, τον εναλλάκτη θερμότητας και τους αγωγούς που συνδέουν αυτά τα στοιχεία. Ως αποτέλεσμα του αυξημένου επιπέδου O₂, CO₂, SO_x και NO_x στα καυσαέρια, σχηματίζονται θερμό σταθερά άλατα. ΗSS τα οποία προκαλούν τη διάβρωση του πλούσιου αγωγού και του εξοπλισμού από την έξοδο του απορροφητή στον εναλλάκτη θερμότητας.



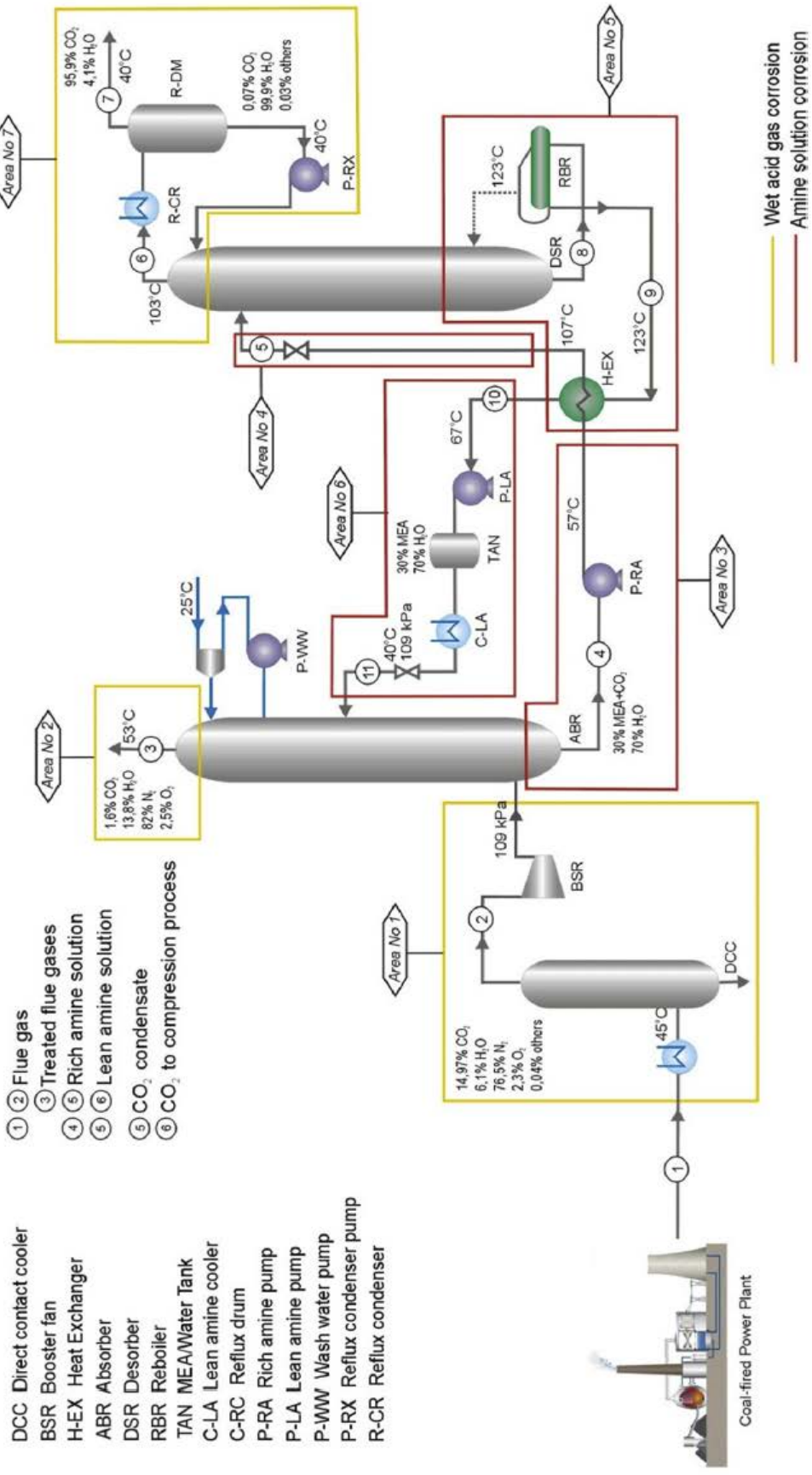
Εικ. 13. Διάβρωση ενός αγωγού πλούσιου διαλύματος αμίνης.

Η διάβρωση που προκύπτει από τα όξινα αέρια στα καυσαέρια μπορεί να υπάρχει σε 11 μέρη της κορυφής του απορροφητήρα, καθώς και στην κορυφή της στήλης απορρόφησης. Σε συνθήκες υγρού περιβάλλοντος, αέρια όπως το CO₂, το SO_x και το NO_x σχηματίζουν οξέα, γεγονός που οδηγεί σε διάτρηση διάφορων μερών της εγκατάστασης. Η εικόνα 13 παρουσιάζει διάβρωση ενός από τους σωλήνες της εγκατάστασης δέσμευσης άνθρακα, εντός της περιοχής 5, μετά από 2 χρόνια λειτουργίας. Αυτός ο αγωγός με πλούσιο διάλυμα αμίνης αποτελεί μέρος εργαστηριακής κλίμακος εγκατάστασης του Ινστιτούτου Χημικών Επεξεργασίας Άνθρακα προκειμένου να διεξαχθεί έρευνα για την επίδραση των αμινών σε διάφορα υλικά. Σε αντίθεση με άλλες σωληνώσεις, από την περιοχή 5, αυτή ήταν κατασκευασμένη από ανθρακούχο χάλυβα.

Τέλος, εφαρμόστηκε η μέθοδος FTA. Το δέντρο με την υψηλότερη πιθανότητα εμφάνισης παρουσιάζεται στην εικόνα 14, όπου η πιθανότητα εμφάνισης διάβρωσης εξαιτίας συστατικών όπως CO₂, SO_x και NO_x εκτιμάται για κάθε συστατικό της τάξης του 3×10^{-3} .



Εικ 14 Δέντρο δυσλειτουργιών για την περιοχή 1 της εγκατάστασης δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με βάση την αμίνη.



Εικ 15. Εγκατάσταση δέσμευσης άνθρακα απλοποιημένο διάγραμμα

Πίνακας 16 Οι κύριες αιτίες διάβρωσης σε εγκαταστάσεις με βάση την αμίνη και τα υλικά που συνιστώνται για χρήση.

A/A	Περιοχή	Εξοπλισμός / σωληνώσεις	Υλικά	Διαβρωτικό περιβάλλον				
				Υγρά όξινα αέρια	Διάβρωση διαλύματος αμίνης που προκαλείται από			
					Οξυγόνο πάνω από 5%	Αέρια οξέα	Βαρέα μέταλλα	Υψηλή θερμοκρασία
1	1	Αγωγοί καυσαερίων	Ανθρακούχος χάλυβας με επίστρωση (καουτσούκ, Νιφάδες γυαλιού)	X				
2		Ψύκτης άμεσης επαφής	Ανθρακούχος χάλυβας με επίστρωση (καουτσούκ, Νιφάδες γυαλιού)	X				
3		Βοηθητικός ανεμιστήρας	Ανοξειδωτο ατσάλι	X				
4	2	Κορυφή του απορροφητήρα	Τσιμέντο και πλακάκια	X				
5		Αγωγός με επεξεργασμένα καυσαέρια από απορροφητή στην ατμόσφαιρα	Ανθρακούχος χάλυβας με επίστρωση (καουτσούκ, Νιφάδες γυαλιού)	X				
6	3	Κάτω μέρος του απορροφητήρα	Τσιμέντο και πλακάκια		X	X	X	
7		Αγωγοί με πλούσιο διάλυμα αμίνης από απορροφητή σε εναλλάκτη θερμότητας	Ανοξειδωτο ατσάλι		X	X	X	
8		Αντλία πλούσιου διαλύματος αμίνης	Ανοξειδωτο ατσάλι		X	X	X	
9	4	Αγωγός με πλούσιο διάλυμα αμίνης από τον εναλλάκτη θερμότητας έως τον απορροφητήρα	Ανοξειδωτο ατσάλι				X	X
10	5	Κάτω μέρος του αποστραγγιστή	Ανοξειδωτο ατσάλι				X	X
11		Αγωγός με διάλυμα πτωχού διαλύματος αμίνης από	Ανθρακούχος χάλυβας				X	X

		αποστραγγιστή σε αναθερμαντή						
12		Αναθερμαντής	Ανοξείδωτο ατσάλι				X	X
13		Αγωγός με πτωχό διάλυμα αμίνης από τον αναθερμαντή προς τον εναλλάκτη θερμότητας	Ανθρακούχος χάλυβας				X	X
14		Εναλλάκτης θερμότητας	Ανοξείδωτο ατσάλι				X	X
15	6	Αγωγός με πτωχό διάλυμα αμίνης από εναλλάκτη θερμότητας σε απορροφητήρα	Ανθρακούχος χάλυβας				X	
16		Αντλία πτωχού διαλύματος αμίνης	Ανοξείδωτο ατσάλι				X	
17		Δεξαμενή της ΜΕΑ / Νερού	Ανθρακούχος χάλυβας				X	
18		Ψύκτης πτωχού διαλύματος αμίνης	Ανθρακούχος χάλυβας				X	
19		Κορυφή του αποστραγγιστή	Ανοξείδωτο ατσάλι				X	
20		Αγωγός με του διοξειδίου του άνθρακα που οδηγείται προς συμπίεση	Ανθρακούχος χάλυβας με επίστρωση (καουτσούκ, Νιφάδες γυαλιού)				X	
21		Σωληνώσεις με συμπυκνωτές από την κορυφή του αποστραγγιστή μέχρι το τύμπανο αναρροής	Ανθρακούχος χάλυβας με επίστρωση (καουτσούκ, Νιφάδες γυαλιού)				X	
22		7	Συμπυκνωτής αναρροής	Stainless steel	X			
23	Τύμπανο αναρροής		Ανθρακούχος χάλυβας με επίστρωση (καουτσούκ, Νιφάδες γυαλιού)	X				
24	Αντλία αναρροής		Stainless steel	X				

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4.1 Ενδιαφέρον από εμπλεκόμενους φορείς

Το 2011, το CO2 Capture Project (μια ομάδα μεγάλων ενεργειακών εταιρειών που συνεργάζονται για την προώθηση των τεχνολογιών που υποστηρίζουν την ανάπτυξη της δέσμευσης και αποθήκευσης CO2 σε βιομηχανική κλίμακα στη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου) συνεργάστηκε με τον συμβουλευτικό όμιλο ERM για να διεξάγουν μια έρευνα που αφορά τα ζητήματα που απασχολούν τους φορείς που εμπλέκονται με τις τεχνολογίες δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα. Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας έδειξαν πως το ενδιαφέρον του συνόλου των φορέων περιστρέφονται γύρω από δυο άξονες:

- Συζητήσεις τοπικού επιπέδου που σχετίζονται με τη διαχείριση των κοινωνικών, περιβαλλοντικών, υγειονομικών και προστατευτικών επιπτώσεων και την παροχή τοπικών οφελών
- Συζητήσεις σε παγκόσμιο επίπεδο σχετικά με την αλλαγή του κλίματος και τον ρόλο της CCS.

Ο παρακάτω πίνακας απεικονίζει τους κύριους τομείς ενδιαφέροντος για τις διάφορες ομάδες φορέων, επισημαίνοντας εκείνους που είναι το επίκεντρο της προσοχής τους, αλλά σημειώνοντας επίσης το πλήρες φάσμα των ζητημάτων που τέθηκαν στη μελέτη αυτή.

Πίνακας 17. Τομείς ανησυχίας για διάφορες ομάδες φορέων

	Επιπτώσεις στο περιβάλλον	Ευαισθητοποίηση και αποδοχή της CCS	Τεχνικές πτυχές	Εμπορικά και τοπικά οφέλη	Πολιτικά και νομικά ζητήματα	Εκτροπή από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	Θετικές επιπτώσεις στην αλλαγή του κλίματος
ΜΚΟ	✓	-	✓	-	✓	✓	✓
Ευρύ κοινό	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Πολιτικοί και υπεύθυνοι χάραξης πολιτικής	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Βιομηχανία	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓
Τοπική κοινωνία	✓	✓	✓	✓	✓	-	-
Ρυθμιστικές αρχές	✓	✓	✓		✓	-	-
Επενδυτές	✓	✓	✓	✓	✓	-	-
Μέσα ενημέρωσης	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

✓ **Εστίαση ενδιαφέροντος**

✓ Λήφθηκε υπόψη

Παρακάτω παρουσιάζεται μια συνοπτική επισκόπηση των κύριων ενδιαφερομένων που σχετίζονται με τα έργα CCS και τα θέματα και τις ανησυχίες που έχουν σχετικά με την CCS με βάση τα ευρήματα της ανωτέρω μελέτης.

4.2 Το ευρύ κοινό

Η αντίληψη του κοινού μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την επιτυχία ή την αποτυχία μεγάλων προγραμματισμένων σχεδίων που αφορούν νέες τεχνολογίες και δομές. Εάν το ευρύ κοινό δεν υποστηρίζει ή ακόμη και ενεργά αντιταχθεί σε μια νέα τεχνολογία, μπορεί να γίνει πολιτικά και / ή κοινωνικά μη αποδεκτό. Οι υπεύθυνοι για την ανάπτυξη των έργων οφείλουν επομένως να λάβουν υπόψη τη δυνητική δύναμη του ευρέως κοινού (και των μέσων ενημέρωσης, όπως αναφέρεται παρακάτω) για να δημιουργήσουν ή όχι μια νέα τεχνολογία (ανεξάρτητα από την επιστημονική βάση για να το πράξουν).

Υπάρχουν δύο συνθήκες που χρησιμεύουν για την υποστήριξη της αποδοχής της CCS. Πρώτον, η κλιματική αλλαγή πρέπει να αναγνωριστεί ως πρόβλημα. και δεύτερον, μια σημαντική μείωση του CO₂ πρέπει να αναγνωριστεί ως η μόνη λύση στο πρόβλημα. Η κατανόηση της αλλαγής του κλίματος και η συνακόλουθη ανάγκη για συντονισμένη δράση μπορούν να αποτελέσουν προϋπόθεση για την αποδοχή και υποστήριξη από τους ενδιαφερόμενους φορείς της CCS και άλλων εναλλακτικών λύσεων για την άμβλυση του κλίματος.

Η έλλειψη γνώσεων σχετικά με τη CCS στο ευρύ κοινό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχουν σχετικά λίγες πληροφορίες σχετικά με το CCS που προορίζονται για το κοινό και η CCS ως έννοια απαιτεί προσεκτική εξήγηση. Μπορεί επίσης να υπάρξει σύγχυση σχετικά με τη διαφορά μεταξύ CCS και της ευρύτερης κατηγορίας δέσμευσης άνθρακα.

Ένας λόγος για τον οποίο υπάρχει έλλειψη γενικών πληροφοριών σχετικά με την CCS και την επακόλουθη έλλειψη κατανόησης για αυτήν είναι ότι μέχρι σήμερα ελάχιστο ενδιαφέρον για το θέμα έχουν επιδείξει τα μέσα μαζικής ενημέρωσης στις περισσότερες χώρες.

Η έλλειψη γενικής κατανόησης της CCS και η αποδοχή της εφαρμογής της παραμένει μια ανησυχία για τα αναπτυσσόμενα έργα. Οι τρέχουσες αντιλήψεις μπορούν να περιλαμβάνουν ότι η CCS είναι δαπανηρή, επικίνδυνη και διαγωνίζει την εξάρτηση από ορυκτά καύσιμα.

Η δημόσια κατανόηση των τεχνικών πτυχών της CCS δεν είναι τόσο σημαντική όσο η εμπιστοσύνη σε εκείνους που παρέχουν πληροφορίες. Το κοινό συχνά θα εμπιστευτεί τα πανεπιστήμια και τα ερευνητικά ιδρύματα περισσότερο από την κυβέρνηση ή τη βιομηχανία.

4.3 Τοπικές κοινότητες

Οι τοπικές κοινότητες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την επιτυχία ή την αποτυχία των έργων.

Οι υπεύθυνοι για τη χάραξη πολιτικής, οι ρυθμιστικές αρχές, οι επενδυτές και η κοινωνία των πολιτών υποστηρίζουν όλο και περισσότερο τη διαβούλευση με τις τοπικές κοινότητες και την αξιολόγηση των επιπτώσεων στις κοινότητες από την ανάπτυξη μεγάλων έργων. Οι τοπικές κοινότητες μπορούν επίσης να δημιουργήσουν σημαντικές καθυστερήσεις στα έργα, όχι μόνο επηρεάζοντας τις διαδικασίες αδειοδότησης αλλά και περιορίζοντας φυσικά τις

δραστηριότητες με διαδηλώσεις ή αποκλεισμούς εάν υπάρχουν σημαντικά επίπεδα ανησυχίας για ένα έργο. Οι ντόπιοι μπορούν επίσης να έχουν άμεση πρόσβαση στα μέσα ενημέρωσης, δίνοντάς τους τη δυνατότητα να γνωστοποιούν τις ανησυχίες τους σε ένα ευρύ κοινό. Τα μέσα μαζικής ενημέρωσης καλύπτουν συχνά πτυχές υψηλού προφίλ της τεχνολογίας CCS, όπου ένα έργο δεν έχει λάβει άδεια οικοδόμησης εξαιτίας της τοπικής αντιπολίτευσης.

Μερικά σημεία κλειδιά είναι τα ακόλουθα:

- Οι ανησυχίες διαφέρουν από τόπο σε τόπο, αλλά συνήθως περιλαμβάνουν επιπτώσεις στην ασφάλεια και την οικονομία.
- Είναι δυνατόν να προσδιοριστούν κάποιες «πρώτες αρχές» εμπλοκής που θα βοηθήσουν στην επίλυση ορισμένων από αυτές τις ανησυχίες από την αρχή, όπως μεταξύ άλλων η ενσωμάτωση της δημόσιας προσέγγισης στη διαχείριση έργων, η διεξαγωγή και εφαρμογή κοινωνικού χαρακτηρισμού, η ανάπτυξη βασικών μηνυμάτων και υλικού προβολής προσαρμοσμένων στο κοινό. Η δέσμευση δεν θα οδηγήσει απαραίτητα στην αποδοχή της CCS.
- Η τοπική αντιπολίτευση αποτελεί ζήτημα της CCS όπως και άλλων μεγάλων έργων υποδομής.
- Η αντίληψη του κινδύνου μπορεί να μην ισοδυναμεί με πραγματικό τεχνικό κίνδυνο, αλλά εξακολουθεί να ισχύει.
- Η εμπιστοσύνη είναι καθοριστικός παράγοντας για την επιτυχία ενός έργου CCS;
- Η ιστορία μιας τοποθεσίας του έργου είναι καθοριστικός παράγοντας για την επιτυχία του έργου;
- Τα δημογραφικά χαρακτηριστικά είναι σημαντικοί παράγοντες για την αποδοχή της CCS.

Έχοντας μια πρόταση για την αξία του έργου για την τοπική κοινότητα από την αρχή του έργου είναι ζωτικής σημασίας. Η πρόταση για την αξία πρέπει να αναπτυχθεί ώστε να ανταποκρίνεται στο τοπικό πλαίσιο. Αυτό που λειτουργεί σε μια περιοχή μπορεί να μην είναι αποδεκτό σε άλλη. Η CCS μπορεί να αποφέρει οφέλη στις κοινότητες, π.χ. εάν τα έργα πληρώνουν για αποθηκευμένα CO₂ ή κάποια έσοδα από την ενίσχυση της ανάκτησης πετρελαίου επανεπενδύονται σε τοπικό επίπεδο.

4.4 Μη κυβερνητικές οργανώσεις (ΜΚΟ)

Πολλές ΜΚΟ αντιλαμβάνονται την CCS ως τεχνολογία γεφύρωσης και είναι ουδέτερες ή παρέχουν στήριξη υπό την προϋπόθεση ότι πρόκειται για ένα βήμα προς την κατεύθυνση μιας οικονομίας χαμηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Η υπό όρους υποστήριξη μπορεί να σημαίνει ότι οι ΜΚΟ μεταβάλλουν τη θέση τους από το έργο στο έργο, π.χ. υποστηρίζοντας την CCS όσον αφορά τους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με φυσικό αέριο, αλλά όχι όσον αφορά την αυξανόμενη εξάρτηση από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα. Άλλες ΜΚΟ εξακολουθούν να εξελίσσουν τις θέσεις τους για την CCS.

Τέσσερις κύριες θέσεις σχετικά με την CCS έχουν εντοπιστεί μεταξύ των ΜΚΟ:

- Θετική όσον αφορά την CCS και τη συμβολή της στην αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής
- Η CCS αποτελεί γέφυρα για ένα ανανεώσιμο μέλλον
- Η CCS μπορεί να βοηθήσει, αλλά είναι μια μη-αποδεδειγμένη τεχνολογία
- Η CCS ως τεχνολογία για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής

Οι βασικές ανησυχίες που εντοπίζονται μεταξύ των ΜΚΟ μπορούν να περιλαμβάνουν:

- Εκτροπή των προσπαθειών για χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.
- Επιπτώσεις στα οικοσυστήματα.
- Κόστος ανάπτυξης.
- Απειλή διαρροών.
- Μακροπρόθεσμες οικονομικές επιπτώσεις.
- Συνεχής χρήση ορυκτών καυσίμων. και
- Η κλίμακα ανάπτυξης των έργων.

Το ευρύ κοινό και οι τοπικές κοινότητες συχνά ταυτίζονται ή επηρεάζονται από τις απόψεις των ΜΚΟ σε συζητήσεις όπως αυτές που αφορούν τη CCS. Αυτό καθιστά τις ΜΚΟ δυνητικά ισχυρό λόμπι που μπορεί να είναι ένας δύσκολος αντίπαλος ή ένας χρήσιμος σύμμαχος στην έγκριση του σχεδίου.

4.5 Πολιτικοί και υπεύθυνοι χάραξης πολιτικής

Οι πολιτικοί σε όλα τα επίπεδα είναι σημαντικοί παράγοντες στη συζήτηση για την CCS. Η υποστήριξη τους για την τεχνολογία γενικά και για συγκεκριμένα έργα σε περιφερειακό ή τοπικό επίπεδο είναι κρίσιμη για την επιτυχία, ενώ η αντίθεση μπορεί να αποδειχθεί πολύ προβληματική. Ως υπεύθυνοι για τη χάραξη πολιτικής, οι πολιτικοί καθόρισαν τους όρους υπό τους οποίους πρέπει να λειτουργήσει η CCS και μπορούν να διευκολύνουν ή να εμποδίσουν την πρόοδό της ανάλογα.

Σε τοπικό επίπεδο, οι πολιτικοί μπορούν να αποστασιοποιηθούν από ένα προτεινόμενο έργο CCS εάν αισθάνονται την αντίθεση του κοινού, ακόμα και αν το κόμμα τους υποστηρίζει επίσημα την CCS σε εθνικό επίπεδο. Είναι σημαντικό να αναπτύξουμε καλές σχέσεις με τους τοπικούς πολιτικούς για να προσπαθήσουμε να κατανοήσουμε την άνεση τους ή τις ανησυχίες τους για την CCS και, ει δυνατόν, να αποφύγουμε την πολιτικοποίηση ενός έργου. Τα έργα χρειάζονται πολλά χρόνια για να αναπτυχθούν, οπότε οι υποστηρικτές θα πρέπει να εμπλέκουν νωρίς τους πολιτικούς και τους υπεύθυνους χάραξης πολιτικής για να βοηθήσουν στη διαχείριση των κινδύνων που συνδέονται με την έγκριση της κυβέρνησης.

4.6 Ρυθμιστικές αρχές

Οι κανονισμοί που αφορούν την CCS συχνά δεν είναι σαφείς. Ορισμένες δικαιοδοσίες έχουν θεσπίσει ή ασχολούνται με τη νομοθεσία προκειμένου να αποσαφηνίσουν τις πτυχές ιδιοκτησίας και διαχειριστικής υποστήριξης του υπόγειου χώρου πόρων για τους χώρους αποθήκευσης CO₂ και για τη μεταφορά / διαχείριση της μακροχρόνιας ευθύνης. Υπάρχουν και άλλα ρυθμιστικά ζητήματα πέρα από το χώρο των πόρων και την ευθύνη που πρέπει να αντιμετωπιστούν επίσης.

Σε περίπτωση έλλειψης κανονισμών, οι προσδοκίες μιας ρυθμιστικής αρχής μπορεί να είναι ασαφείς και απρόβλεπτες. Αυτό δημιουργεί αβεβαιότητα η οποία μπορεί να οδηγήσει σε καθυστερήσεις ή επιπλοκές. Το γεγονός ότι η νομοθεσία και οι κανονιστικές ρυθμίσεις που διέπουν την CCS εξακολουθούν να μην είναι σαφείς σε πολλά περιβάλλοντα και χώρες αποτελεί πρόβλημα για την ρυθμιστική αρχή που επιδιώκει τη διαχείριση σχεδίων στον τομέα αυτό.

Οι κυβερνήσεις πρέπει να αναπτύξουν περιεκτικά ρυθμιστικά πλαίσια για την CCS και πρέπει να στηρίζουν την ρυθμιστική αρχή για την ανάπτυξη της ικανότητας ρύθμισης της CCS.

4.7 Επενδυτές

Τα έργα CCS δεν πρέπει να παρουσιάζουν μεγαλύτερο ή μικρότερο κίνδυνο για τους επενδυτές από άλλα έργα υποδομής. Τυπικά θέματα της χρηματοοικονομικής κοινότητας θα περιλαμβάνουν:

- Η εμπορική βιωσιμότητα της CCS ως επένδυση και η πιθανή παροχή κινήτρων για τη βιομηχανική ανάπτυξη της CCS.
- Κίνδυνοι για τη φήμη όταν η CCS συνδέεται με σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα
- Η έκταση στην οποία η απασχόληση της CCS θα υποστηρίξει τις πολιτικές της τράπεζας για την κλιματική αλλαγή και την ενέργεια

Η αποδοχή ενός έργου που περιλαμβάνει στοιχεία CCS σε τοπικούς και άλλους ενδιαφερόμενους φορείς είναι σημαντική για τους επενδυτές που επιθυμούν να αποφύγουν τη χρηματοδότηση μιας τεχνολογίας που αποδεικνύεται κοινωνικά ή πολιτικά μη αποδεκτή.

Διαφορετικοί επενδυτές έχουν διαφορετικούς οδηγούς για επενδύσεις:

- Η κυβέρνηση είναι σημαντικός επενδυτής, καθώς η CCS συχνά δεν είναι εμπορικά βιώσιμη.
- Η προθυμία της κυβέρνησης συνδέεται με τη θέση των υπευθύνων χάραξης πολιτικής
- Οι τράπεζες και οι οργανισμοί εξαγωγικών πιστώσεων μπορούν να παρέχουν επενδύσεις ή να διευκολύνουν τη χρηματοδότηση σύμφωνα με τους στόχους της διεθνούς και της περιφερειακής πολιτικής.
- Οι εμπορικές τράπεζες θα επενδύσουν σε CCS όπου υποστηρίζουν τις εσωτερικές πολιτικές της τράπεζας;
- Η βιομηχανία θα επενδύσει για έρευνα και ανάπτυξη και όπου η CCS θα είναι εμπορικά βιώσιμη, για παράδειγμα όταν η CCS μπορεί να συνδεθεί με την ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου.

Όπου οι τράπεζες έχουν πολιτικές για την ενέργεια και την αλλαγή του κλίματος, μπορεί να δουν αξία σε:

- Χρηματοδότηση έργων για δραστηριότητες όπως η CCS που μειώνουν σημαντικά τις εκπομπές.
- Εταιρική χρηματοδότηση σε επιχειρήσεις που επιδεικνύουν προθυμία και δέσμευση στην εφαρμογή της CCS προκειμένου να μειωθούν οι εκπομπές CO₂.

4.8 Διαφορές ανά περιοχή

Η ανάλυση σε επίπεδο χώρας / περιφέρειας δεν φαίνεται να παρέχει ακριβή δείκτη για τις συνολικές απόψεις των ενδιαφερομένων σχετικά με την CCS και τη συναφή ευαισθησία. Η ευαισθησία θα είναι συγκεκριμένη στο πλαίσιο και τη θέση, γεγονός που θα αντικατοπτρίζει έναν αριθμό παραγόντων, μεταξύ των οποίων, μεταξύ άλλων, την τοποθεσία, την πληθυσμιακή πυκνότητα, τα ιστορικά θέματα / περιστάσεις. Υπό αυτή την έννοια, η μελέτη

αντικατοπτρίζει κοινά συμπεράσματα για τις ευρείες απόψεις των ενδιαφερομένων μερών, ωστόσο, αυτό δεν σημαίνει ότι όλες οι ομάδες ενδιαφερομένων σε όλο τον κόσμο θα διατηρήσουν τις ίδιες θέσεις που περιγράφονται στα επόμενα κεφάλαια.

Τέλος, αν και μεγάλο μέρος της βιβλιογραφίας αντανακλά τις αρνητικές εμπειρίες, πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχουν παραδείγματα πιο θετικών απαντήσεων των ενδιαφερομένων μερών στην CCS, ιδιαίτερα στην Αλμπέρτα του Καναδά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

5.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε αρχικά επισκόπηση της μεταβολής της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, στο πέρασμα των χρόνων, όπου και διαπιστώθηκε η αλματώδης αύξηση της από την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης και έπειτα. Επίσης στην συνέχεια έγινε ανάλυση των πηγών εκπομπής CO_2 , από την οποία προκύπτει, ότι ο κυριότερος λόγος αύξησης της συγκέντρωσης, είναι η ανθρώπινη δραστηριότητα η οποία επηρεάζει την φυσική ισορροπία που υπήρχε τόσα χρόνια, προσθέτοντας επιπλέον διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα χωρίς να αφαιρεί καθόλου. Στην συνέχεια έγινε βιβλιογραφική ανασκόπηση του συνόλου των μεθόδων οι οποίες υπάρχουν σήμερα και έχουν να κάνουν με την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα. Από την μελέτη και την υπάρχουσα βιβλιογραφία προκύπτει ότι με τα σημερινά δεδομένα, η επικρατέστερη και πιο εφαρμόσιμη μέθοδος δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα είναι αυτή που αφορά την δέσμευση «μετά την καύση» και συγκεκριμένα με την μέθοδο που περιλαμβάνει χημική δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα με χρήση διαλύματος ΜΕΑ. Ακολούθως γίνεται αναφορά στις χρήσεις στις οποίες μπορεί να έχει το δεσμευμένο διοξείδιο του άνθρακα. Εκτός από το προφανές πλεονέκτημα του ότι μετά την δέσμευση πλέον δεν απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, μια από τις σημαντικότερες χρήσεις του είναι στην ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου (EOR) η οποία αυξάνει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση και το οικονομικό όφελος ενός κοιτάσματος πετρελαίου.

Το θέμα το οποίο αποτέλεσε και τον κορμό αυτής της εργασίας είναι η διάβρωση του εξοπλισμού άλλα και η υποβάθμιση της αμίνης κατά την διαδικασία της δέσμευσης. Τα φαινόμενα αυτά αναλύθηκαν και προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Η ΜΕΑ είναι επιρρεπής σε αλλοίωση / αποικοδόμηση σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς λαμβάνουν χώρα δυο χημικοί μηχανισμοί: Ο Καρβαμιδικός Πολυμερισμός ο οποίος εμφανίζεται λόγω της παρουσίας του CO_2 και της υψηλής θερμοκρασίας και η Οξειδωτική αποικοδόμηση η οποία συμβαίνει λόγω της παρουσίας οξυγόνου στα καπναέρια.
- Η διάβρωση με την αποικοδόμηση συνδέονται στενά καθώς τα προϊόντα αποικοδόμησης των αμινών επιδεινώνουν και αυξάνουν τα ποσοστά της διάβρωσης.
- Ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση οξυγόνου.
- Η υψηλότερη συγκέντρωση διοξειδίου του θείου στο ρεύμα καυσαερίων προκαλεί μεγαλύτερη διαβρωτικότητα.
- Ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται δραματικά με την αύξηση του φορτίου CO_2 .
- Ο ρυθμός διάβρωσης του συστήματος αυξάνεται έντονα με τη συγκέντρωση της ΜΕΑ.
- Η μεγαλύτερη θερμοκρασία αυξάνει την ταχύτητα διάβρωσης του συστήματος.
- Είναι η εφικτή η χρήση αναστολέων διάβρωσης για τον περιορισμό αυτής.

Στην συνέχεια έγινε αξιολόγηση του κινδύνου (risk assessment) ενός έργου δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα όπου και διαπιστώθηκε ότι τα υψηλότερα επίπεδα κινδύνου αφορούν:

- Τη διάβρωση των διαφόρων τμημάτων της εγκατάστασης.
- Βλάβες και δυσλειτουργίες κατά την μακροχρόνια λειτουργία του συστήματος.
- Λανθασμένα επιλεγμένο υλικό.
- Αυξημένη θερμοκρασία και ακαθαρσίες που μπορεί να οδηγήσουν στην αποικοδόμηση της ΜΕΑ.

Έτσι το κύριο πρόβλημα που πρέπει να ξεπεραστεί είναι η διάβρωση και η αποικοδόμηση της αμίνης. Τα συμπτώματα διάβρωσης εντοπίστηκαν σε διάφορα στοιχεία της εγκατάστασης, τα οποία χωρίστηκαν σε επτά περιοχές όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 15. Η ανάλυση έδειξε ότι η διάβρωση που προκαλείται από τα προϊόντα της αποικοδόμησης της αμίνης μπορεί να συμβεί στα 13 από τα 24 μέρη των εξαρτημάτων που αναφέρονται στον πίνακα 16. Ο πιο συχνός λόγος για την αποικοδόμηση των αμινών συμπεραίνεται ότι είναι τα βαρέα μέταλλα στο διάλυμα αμίνης. Ένας άλλος λόγος για την αποικοδόμηση αμίνης είναι η υψηλή θερμοκρασία που υπάρχει σε περιοχές πλούσιου διαλύματος αμίνης, δηλαδή στον πυθμένα του αποστραγγιστή, στον αναθερμαντή, στον εναλλάκτη θερμότητας και στους αγωγούς που συνδέουν αυτά τα στοιχεία. Η διάβρωση που προκύπτει από τα όξινα αέρια στα καυσαέρια μπορεί να υπάρχει σε αρκετά υποσυστήματα της κορυφής του απορροφητήρα, καθώς και στην κορυφή της στήλης απορρόφησης.

Τέλος έγινε αναφορά στο ενδιαφέρον που παρουσιάζουν οι εμπλεκόμενοι φορείς με την διαδικασία της δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα όπου και διαπιστώθηκε ότι οι άξονες γύρω από τους οποίους περιστρέφεται το ενδιαφέρον των φορέων είναι οι κάτωθι:

- Επιπτώσεις στο περιβάλλον, την υγεία και την ασφάλεια
- Ευαισθητοποίηση και αποδοχή της δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα
- Τεχνικές πτυχές που σχετίζονται με την ανωτέρω πρακτική
- Εμπορικά και τοπικά οφέλη
- Πολιτικά και νομικά ζητήματα
- Εκτροπή πόρων μακριά από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας
- Οι θετικές επιπτώσεις στην αλλαγή του κλίματος
- Οι αρνητικές επιπτώσεις στην αλλαγή του κλίματος

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Blomen E, Hendriks C, Neele F. Capture technologies: improvements and promising developments. *Energy Procedia* 2009;1:1505–12.
- [2] Wall TF. Combustion processes for carbon capture. In: *Proceedings of the combustion institute*, vol. 31; 2007. p. 31–47.
- [3] BP, BP Statistical Review of World Energy 2015, 2015, BP press.
- [4] Raupach MR, Marland G, Ciais P, Le Quere C, Canadell JG, Klepper G, et al. Global and regional drivers of accelerating CO₂ emissions. *PNAS* 2007;104 (24):10288–93.
- [5] Peters GP, Marland G, Le Quéré C, Boden T, Canadell JG, Raupach MR. Rapid growth in CO₂ emissions after the 2008–2009 global financial crisis. *Nature Climate Change* 2012;2(1):2–4.
- [6] Gerland P, Raftery AE, Ševc'íková H, Li N, Gu D, et al. World population stabilization unlikely this century. *Science* 2014;346(6206):234–7.
- [7] Baksi S, Green C. Calculating economy-wide energy intensity decline rate: the role of sectoral output and energy shares. *Energy Policy* 2007;35:6457–66.
- [8] Wise M, Dooley J, Luckowa P, Calvina K, Kylea P. Agriculture, land use, energy and carbon emission impacts of global biofuel mandates to mid-century. *Appl Energy* 2014;114(3):763–73.
- [9] Cai Y, Newth D, Finnigan J, Gunasekera D. A hybrid energy-economy model for global integrated assessment of climate change, carbon mitigation and energy transformation. *Appl Energy* 2015;148(12):381–95.
- [10] Chowdhury R, Freire F. Bioenergy production from algae using dairy manure as a nutrient source: life cycle energy and greenhouse gas emission analysis. *Appl Energy* 2015;154(18):1112–21.
- [11] Hong S, Bradshaw CJA, Brook BW. Global zero-carbon energy pathways using viable mixes of nuclear and renewables. *Appl Energy* 2015;143(7):451–9.
- [12] Thangavelu SR, Khambadkone AM, Karimi IA. Long-term optimal energy mix planning towards high energy security and low GHG emission. *Appl Energy* 2015;154(18):959–69.
- [13] Tokimatsu K, Yasuoka R, Nishio M. Global zero emissions scenarios: the role of biomass energy with carbon capture and storage by forested land use. *Appl Energy* 2017;185:1899–906.
- [14] Green C. A 'fair and ambitious' climate agreement is not nearly enough: Paris 2015 take heed! *Environ Res Lett* 2015;10:101003.
- [15] Munksgaard J, Pedersen KA. CO₂ accounts for open economies: producer or consumer responsibility? *Energy Policy* 2001;29:327–34.
- [16] Gallego B, Lenzen M. A consistent input-output formulation of shared producer and consumer responsibility. *Econ Syst Res* 2005;17(4):365–91.
- [17] Lenzen M, Murray J, Sack F, Wiedmann T. Shared producer and consumer responsibility: theory and practice. *Ecol Econ* 2007;61(1):27–42.
- [18] Davis SJ, Caldeira K. Consumption-based accounting of CO₂ emissions. *PNAS* 2010;107(12):5687–92.
- [19] Arto I, Dietzenbacher E. Drivers of the growth in global greenhouse gas emissions. *Environ Sci Technol* 2014;48:5388–94.
- [20]. a. b. c. d. e. Le Quéré, C., A. K. Jain, M. R. Raupach, J. Schwinger, S. Sitch, B. D. Stocker, N. Viovy, S. Zaehle, C. Huntingford, P. Friedlingstein, R. J. Andres, T. Boden, C. Jourdain, T. Conway, R. A. Houghton, J. I. House, G. Marland, G. P. Peters, G. Van Der Werf, A. Ahlström, R. M. Andrew, L. Bopp, J. G. Canadell, E. Kato, P. Ciais, S. C. Doney, C. Enright, N. Zeng, R. F. Keeling, K. Klein Goldewijk, S. Levis, P. Levy, M. Lomas, and B. Poulter. "The global carbon budget 1959–2011." *Earth System Science Data Discussions* 5, no. 2 (2012): 1107-1157.
- [21]. "What Does 400 ppm Look Like?" Scripps Institution of Oceanography, UC San Diego. <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/2013/12/03/what-does-400-ppm-look-like> (accessed August 5, 2014).
- [22] Nord LO, Anantharaman R, Bolland O. Design and off-design analyses of a pre-combustion CO₂ capture process in a natural gas combined cycle power plant. *Int J Greenh Gas Control* 2009;3:385–92.
- [23] Hoffmann S, Bartlett M, Finkenrath M, Evulet A, Ursin TP. Performance and cost analysis of advanced combined cycles with precombustion CO₂ capture. *J Eng Gas Turbines Power* 2009;131 (021701-1 to 7).
- [24]. a. b. c. d. e. f. Denman, K.L., G. Brasseur, A. Chidthaisong, P. Ciais, P.M. Cox, R.E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U. Lohmann, S Ramachandran, P.L. da Silva Dias, S.C. Wofsy and X. Zhang. Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.
- [25]. a. b. c. d. e. f. International Energy Agency. CO₂ Emissions from Fuel Combustion 2012. Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development, 2012.

- [26] de Visser E, Hendricks C, Barrio M, Molnvik MJ, de Koeijer G, Liljemark S, et al. Dynamics CO₂ quality recommendations. *Int J Greenh Gas Control* 2008;2:478–84.
- [27] ICF. Developing a pipeline infrastructure for CO₂ capture and storage; issues and challenges. Technical report prepared for INGAA Foundation. 2009 (106 pp.).
- [28] Olajire AA. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe application – a review. *Energy* 2010;35:2610–28.
- [29] Elwell LC, Grant WS. Technology options for capturing CO₂ – special reports. *Power* 2006;150:60–5.
- [30] Bhowan AS, Freeman BC. Analysis and status of post-combustion carbon dioxide capture technologies. *Environ Sci Technol* 2011;45:8624–32.
- [31] Global CCS Institute. Global status of large scale integrated projects: June 2012 update. (<http://cdn.globalccsinstitute.com/sites/default/files/publications/41146/globalstatusoflargescaleintegratedprojectsjune2012update.pdf>); 2012a.
- [32] Buhre BJP, Elliott LK, Sheng CD, Gupta RP, Wall TF. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Prog Energy Combust Sci* 2005;31:283–307.
- [33] Zero, Zero Emissions Resource Organization, (<http://www.zeroCO2.no>); 2013.
- [34] Pfaff I, Kather A. Comparative thermodynamic analysis and integration issues of CCS steam power plants based on oxy-combustion with cryogenic or membrane based air separation. *Energy Procedia* 2009;1:495–502.
- [35] Burdyny T, Struchtrup H. Hybrid membrane/cryogenic separation of oxygen from air for use in the oxy-fuel process. *Energy* 2010;35:1884–97.
- [36] Global CCS Institute. CO₂ capture technologies: oxycombustion with CO₂ capture: January 2012. (<http://cdn.globalccsinstitute.com/sites/default/files/publications/29761/co2-capture-technologies-oxy-combustion.pdf>); 2012c.
- [37] Schaef HT, McGrail BP, Owen AT. Carbonate mineralization of volcanic province basalts. *Int J Greenh Gas Control* 2010;4:249–61.
- [38] Gibbins J, Chalmers H. Carbon capture and storage. *Energy Policy* 2008;36:4317–22.
- [39] International Energy Agency Report. CO₂ capture as a factor in power station investment decisions. Report No. 2006/8, May; 2006.
- [40] International Energy Agency Report. Capturing CO₂. IEA Greenhouse Gas R&D Programme 2007 isbn:978-1-898373-41-4; 2007.
- [41] Hendriks C. Energy conversion: CO₂ removal from coal-fired power plant. Netherlands: Kluwer Academic Publishers; 1995.
- [42] Veawab A, Aroonwilas A, Tontiwachwuthiku P. CO₂ absorption performance of aqueous alkanolamines in packed columns. *Fuel Chem Div P Repr* 2002;47:49–50.
- [43] Aaron D, Tsouris C. Separation of CO₂ from flue gas: a review. *Sep Sci Technol* 2005;40:321–48.
- [44] Knudsen JN, Jensen JN, Vilhelmsen PJ, Biede O. Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: testing of different amine solvents. *Energy Procedia* 2009;1:783–90.
- [45] Gurkan BE, de la Fuente FC, Mindrup EM, Ficke LE, Goodrich BF, Price EA, et al. *J Am Chem Soc* 2010;132:2116–7.
- [46] Bougie FF, Iliuta MC. CO₂ absorption in aqueous piperazine solutions: experimental study and modeling. *J Chem Eng Data* 2011;56:1547–54.
- [47] Rochelle GT. Thermal degradation of amines for CO₂ capture. *Curr Opin Chem Eng* 2012;1–2:183–90.
- [48] Fredriksen SB, Jens KJ. Oxidative degradation of aqueous amine solutions of MEA, AMP, MDEA, Pz; a review. *Energy Procedia* 2013;37:1770–7.
- [49] da Silva CF, Dias APB, Santana APR, Pizzo JS, de Souza FM, Lazzarin AM, et al. Intercalation of amines into layered calcium phosphate and their new behavior for copper retention from ethanolic solution. *Open J Synth Theory Appl* 2013;2:1–7.
- [50] Takamura Y, Narita S, Aoki J, Uchida S. Application of high-PSA process for improvement of CO₂ recovery system. *Can J Chem Eng* 2001;79:812–6.
- [51] McKee B. Solutions for the 21st Century: zero emissions technology for fossil fuels. France: IEA, Com. Energy Research and Technology. OECD/IEA; 2002.
- [52] Clause M, Merel J, Meunier F. Numerical parametric study on CO₂ capture by indirect thermal swing adsorption. *Int J Greenh Gas Control* 2011;5:1206–13.
- [53] Kulkarni AR, Sholl DS. Analysis of equilibrium-based TSA processes for direct capture of CO₂ from air. *Ind Eng Chem Res* 2012;51:8631–45.
- [54] Maroto-Valer MM, Lu Z, Zhang Y, Tang Z. Sorbents for CO₂ capture from high-carbon fly ashes. *Waste Manag* 2008;28:2320–8.
- [55] Olivares-Marín M, Maroto-Valer MM. Preparation of a highly microporous carbon from a carpet material and its application as CO₂ sorbent. *Fuel Process Technol* 2010;92:322–9.

- [56] Olivares-Marín M, Drage TC, Maroto-Valer MM. Novel lithium-based sorbents from fly ashes for CO₂ capture at high temperatures. *Int J Greenh Gas Control* 2010;4(4):623–9.
- [57] Olivares-Marín M, Maroto-Valer MM. Development of adsorbents for CO₂ capture from waste materials: a review. *Greenh Gases Sci Technol* 2012;2:20–35.
- [58] Ishida M, Yamamoto M, Ohba T. Experimental results of chemical looping combustion with NiO/NiAl₂O₄ particle circulation at 1200 °C. *Energy Convers Manag* 2002;43:1469–78.
- [59] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Reactivity of iron oxide with methane in a laboratory fluidized bed – application of chemical-looping combustion. In: *Proceedings of the 7th international conference on circulating fluidised beds*. Niagara Falls, Ontario; May 5–7, 2002. p. 599–606.
- [60] Brandvoll Ø, Bolland O. Inherent CO₂ capture using chemical looping combustion in a natural gas fired power cycle. *ASME J Eng Gas Turbines Power* 2004;126:316–21.
- [61] Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Palacios JM. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy Fuels* 2004;18:371–7.
- [62] Zafar Q, Mattisson T, Gevert B. Integrated hydrogen and power production with CO₂ capture using chemical-looping reforming-redox reactivity of particles of CuO, Mn₂O₃, NiO, and Fe₂O₃ using SiO₂ as a support. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:3485–96.
- [63] Li F, Luo S, Sun Z, Bao X, Fan LS. Role of metal oxide support in redox reactions of iron oxide for chemical looping applications: experiments and density functional theory calculations. *Energy Environ Sci* 2011;4:3661–7.
- [64] Erlach B, Schmidt M, Tsatsaronis B. Comparison of carbon capture IGCC with pre-combustion decarbonisation and with chemical-looping combustion. *Energy* 2011;36:3804–15.
- [65] Rackley SA. *Carbon capture and storage*. Burlington, USA: Butterworth-Heinemann, Elsevier; 2010.
- [66] Audus H. Leading options for the capture of CO₂ at power stations. In: *Proceedings of the 5th international conference on greenhouse gas control technology*. Cairns, Australia; August 13–16, 2000.
- [67] Gielen D. Energy policy consequences of future CO₂ capture and sequestration technologies. In: *Proceedings of the 2nd annual conference on carbon sequestration*. Alexandria, VA; May 5–8, 2003.
- [68] Yave W, Car A, Funari SS, Nunes SP, Peinemann KV. CO₂-philic polymer membrane with extremely high separation performance. *Macromolecules* 2009;43:326–33.
- [69] Brunetti A, Scura F, Barbieri G, Drioli E. Membrane technologies for CO₂ separation. *J Membr Sci* 2010;359:115–25.
- [70] Bernardo P, Drioli E, Golemme G. Membrane gas separation: a review/state of the art. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:4638–63.
- [71] Fan S, Wang Y, Lang X. CO₂ capture in form of clathrate hydrate-problem and practice. In: *Proceedings of the 7th international conference on gas hydrates (ICGH 2011)*, UK; July 17–21, 2011.
- [72] Englezos P, Ripmeester JA, Kumar R, Linga P. Hydrate processes for CO₂ capture and scale up using a new apparatus. In: *Proceedings of the international conference on gas hydrates, ICGH*; 2008.
- [73] Babu P, Kumar R, Linga P. Progress on the hydrate based gas separation (HBGS) process for carbon dioxide capture. *AICHE annual meeting*. San Francisco, USA; 3–8 November 2013.
- [74] Sun D, Englezos P. Storage of CO₂ in a partially water saturated porous medium at gas hydrate formation conditions. *Int J Greenh Gas Control* 2014;25:1–8.
- [75] Gottlicher G, Pruschek R. Comparison of CO₂ removal systems for fossil fuelled power plants. *Energy Convers Manag* 1997;38:S173–8.
- [76] Burt SS, Baxter A, Bence C, Baxter LL. Cryogenic CO₂ capture for improved efficiency at reduced cost. In: *Proceedings of the AICHE 2010 annual meeting*; November 7–12, 2010.
- [77] Tuinier MJ, Annaland MVS, Kramer GJ, Kuipers JAM. Cryogenic CO₂ capture using dynamically operated packed beds. *Chem Eng Sci* 2010;65:114–9.
- [78] Kikuchi R. CO₂ recovery and reuse in the energy sector, energy resource development and others: economic and technical evaluation of large-scale CO₂ recycling. *Energy Environ* 2003;14:383–95.
- [79] Oldenburg CM. Why we need the and in CO₂ utilization and storage, greenhouse gases: science and technology, 2/1; 2013. p. 1–2.
- [80] Oldenburg CM. Carbon dioxide as cushion gas for natural gas storage. *Energy Fuels* 2003;17:240–6.
- [81] Celia MA, Nordbotten JM. Practical modeling approaches for geological storage of carbon dioxide. *Ground Water* 2009;47:627–38.
- [82] Van der Zwaan B, Smekens K. CO₂ capture and storage with leakage in an energy-climate model. *Environ Model Assess* 2009;14:135–48.
- [83] Yang F, Bai BJ, Tang DZ, Dunn-Norman S, Wronkiewicz D. Characteristics of CO₂ sequestration in saline aquifers. *Pet Sci* 2010;7:83–92.
- [84] Myer L. Global status of geologic CO₂ storage technology development. United States carbon sequestration council report July 2011. 2011.

- [85] Doughty C, Freifeld BM, Trautz RC. Site characterization for CO₂ geological storage and vice versa: the Frio brine pilot, Texas, USA as a case study. *Environ Geol* 2008;54:1635–56.
- [86] Solomon S, Carpenter M, Flach TA. Intermediate storage of carbon dioxide in geological formations: a technical perspective. *Int J Greenh Gas Control* 2008;2:502–10.
- [87] Bachu S. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Convers Manag* 2000;41:953–70.
- [88] International Energy Agency Report. Improvements in power generation with post-combustion capture of CO₂. IEA Greenhouse Gas R&D Programmes, PH4/33; 2004.
- [89] Blunt M, Fayers FJ, Orr FM. Carbon dioxide in enhanced oil recovery. *Energy Convers Manag* 1993;34:1197–204.
- [90] Vidiuk K, Cunha LB. A simulation study of effects of operational procedures in CO₂ flooding projects for EOR and sequestration. In: *Proceedings of the Canadian international petroleum conference*. Calgary, Alberta; June 12–14, 2007.
- [91] Chiamonte L, Zoback M, Friedmann J, Stamp V, Zahm C. Fracture characterization and fluid flow simulation with geomechanical constraints for a CO₂-EOR and sequestration project Teapot Dome Oil Field, Wyoming, USA. *Energy Procedia* 2011;4:3973–80.
- [92] Preston C, Moneab M, Jazrawib W, Brown K, Whittaker S, Whitee D, et al. IEA GHG Weyburn CO₂ monitoring and storage project. *Fuel Process* 2005;86:1547–68.
- [93] Cantucci B, Montegrossi G, Vaselli O, Tassi F, Quattrocchi F, Perkins EH. Geochemical modeling of CO₂ storage in deep reservoirs: the Weyburn Project (Canada) case study. *Chem Geol* 2009;265:181–97.
- [94] Klusman RW. Evaluation of leakage potential from a carbon dioxide EOR/ sequestration project. *Energy Convers Manag* 2003;44:1921–40.
- [95] Yun G, Liu D, Wu T, Wu J, Ji X, Zhuang L. CO₂ capture and utilization for enhanced oil recovery (EOR) and underground storage: a case study in Jilin Field, China. *Stud Surf Sci Catal* 1998;114:201–6.
- [96] Qu X, Liu L, Gao Y, Liu N, Li F, Liu H. Geology record of mantle-derived magmatogenic CO₂ gas in the northeastern China. *Acta Pet Sin* 2010;31:61–7.
- [97] ZERO website: (<http://www.zeroco2.no/projects/weyburn-midale-co2-project>).
- [98] Emberley S, Hutcheon I, Shevalier M, Durocher K, Mayer B, Gunter WD, et al. Monitoring of fluid-rock interaction and CO₂ storage through produced fluid sampling at the Weyburn CO₂-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. *Appl Geochem* 2005;20:1131–57.
- [99] White D. Monitoring CO₂ storage during EOR at the Weyburn-Midale Field. *Lead Edge* 2009;28:838–42.
- [100] Kane, B. (2010) CO₂ sequestration capability: where are we? An overview of the advances being made in CO₂ geologic storage by DOE/NETL's regional carbon sequestration partnership. US Carbon Sequestration Council. (http://www.uscsc.org/Files/Admin/Educational_Papers/8.%20CO2_Sequestration_Capability_-_Where_Are_We_31July10.pdf).
- [101] Esser R, Levey R, McPherson B, O'Dowd W, Litynski J, Plasynski S. (Geology conference series 2010). Preparing for a carbon constrained world; overview of the United States regional carbon sequestration partnerships programme and its Southwest
- [102] Rai V, Chung NC, Thurber MC, Victor DG. PESD carbon storage project database. Working paper#76, The program on energy and sustainable development, Stanford University, Available at SSRN: (<http://ssrn.com/abstract=1400118>)
- [103] Bachu S, Shaw J. CO₂ storage in oil and gas reservoirs in Western Canada: effect of aquifers, potential for CO₂-flood enhanced oil recovery. In: *Proceedings of the 7th international conference on greenhouse gas control technologies*; 2004.
- [104] Westermarck RE, Schmeling J, Dauben DL, Robinowitz S, Weyland HV. Application of horizontal waterflooding to improve oil recovery from old fields. In: *SPE/DOE symposium on improved oil recovery*. Oklahoma, USA; 22–26 April 2006. isbn:978-1-55563-157-4.
- [105] Nader S. Paths to a low-carbon economy –the Masdar example. *Energy Procedia* 2009;1:3951-8.
- [106] Kumar S, Zarzour O, Gupta A. Challenges in design of post combustion CO₂ capture facilities. In: *Proceedings of the Abu Dhabi international petroleum exhibition and conference*. Abu Dhabi, UAE; 1–4 November 2010. isbn:978-1-55563-315-8.
- [107] Friedmann SJ. Carbon capture and sequestration technologies: status and future deployment. UCRL-BOOK-235276, (<https://e-reports-ext.llnl.gov/pdf/353346.pdf>); 2007.
- [108] Lee ZH, Lee KT, Bhatia S, Mohamed AR. Post-combustion carbon dioxide capture: Evolution towards utilization of nanomaterials. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:2599–609.
- [109] From Hitachi Power Systems America, Ltd. website (http://www.hitachipowersystems/us/supportingdocs/forbus/hpsa/technical_papers/EP2005.pdf).
- [110] White CM, Strazisar BR, Granite EJ, Hoffman JS, Pennline HW. Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations—coalbeds and deep saline aquifers. *J AWMA* 2003;53:645–715.

- [111] Stenvens SH, Kuuskraa VA, Spector D, Riemer P. CO₂ sequestration in deep coal seams: pilot results and worldwide potential. In: Proceedings of the 4th international conference on greenhouse gas control technologies (GHGT). Inter-laken, Switzerland, August 30–September 2, 1998, Elsevier; 1999. p. 175–80.
- [112] Gunter WD. CO₂ sequestration in deep unmineable coal seams. In: Conference Proceedings; CAPP/CERI industry best practices conference; 2000. p. 1–19.
- [113] Kelafant JR, Stevens SH, Boyer II CM. Coalbed gas-2: vast resource potential exists in many countries. *Oil Gas J* 1992;90:80–5.
- [114] Fujioka M, Yamaguchi S, Nako M. CO₂-ECBM field tests in the Ishikari Coal Basin of Japan. *Int J Coal Geol* 2010;82:287–98.
- [115] Reeves S, Oudinot A. The Tiffany Unit N₂ – ECBM Pilot: a reservoir modeling study. U.S. Department of Energy Topical Report DE-FC26-0NT40924; 2004.
- [116] Cochrane T, Oudinot AY, Koperna JG, Philip ZG, Liu N, Heath JE, et al. CO₂ injection performance in the Fruitland Coal Fairway, San Juan Basin: results of a field pilot. In: Proceedings of the SPE international conference on CO₂ capture, storage, and utilization. San Diego, California, USA; 2–4 November 2009.
- [117] Wong S, Gunter WD. Testing CO₂-enhanced coalbed methane recovery. *Greenh Issues, IEA Greenhouse Gas R&D Program*, 45, November 1–3.
- [118] Smith DH, Bromhal G, Sams WN, Jikich S, Ertekin T. Simulating carbon dioxide sequestration/ECBM production in coal seams: effects of permeability anisotropies and the diffusion-time constant. *SPE Reserv Eval Eng* 2005;8: 156–163.
- [119]. "Electricity Generation Year: 2011." U.S. Energy Information Administration: International Energy Statistics Database.
<http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=2&pid=alltypes&aid=12&cid=regions&syid=2008&eyid=2011&unit=BKWH> (accessed August 6, 2014).
- [120]. International Transport Forum. Reducing Transport Greenhouse Gas Emissions: Trends & Data. Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development, 2010.
- [121]. Harrould-Kolieb, Ellycia and Jacqueline Savitz. Shipping Solutions: Technological And Operational Methods Available To Reduce CO₂. Washington, D.C.: Oceana, 2010.
- [122]. ICAO. ICAO Environment Report 2010: Aviation and Climate Change. Montréal: International Civil Aviation Organization, 2010.
- [123]. Smale, Robin, Max Krahe and Tim Johnson. Aviation report market based mechanisms to curb greenhouse gas emissions from international aviation. Gland, Switzerland: WWF International, 2012.
- [123]. Houghton, R. A.. "How well do we know the flux of CO₂ from land-use change?." *Tellus B* 62, no. 5 (2010): 337-351.
- [124]. Ba-Shammak, Mohammed, Hernane Caruso, Ali Elkamel, Eric Croiset, and Peter L. Douglas. "Analysis and Optimization of Carbon Dioxide Emission Mitigation Options in the Cement Industry." *American Journal of Environmental Sciences* 4, no. 5 (2008): 482-490.
- [125]. World Steel Association. Steel's contribution to a low carbon future: Worldsteel position paper.. Brussels, Belgium: World Steel Association, 2011.
- [126]. a. b. c. d. U.S. DOE. Carbon Cycling and Biosequestration: Integrating Biology and Climate Through Systems Science; Report from the March 2008 Workshop, DOE/SC-108. U.S. Department of Energy Office of Science, 2008.
- [127]. a. b. "Volcanic Gases and Climate Change Overview." U.S. Geological Survey.
<http://volcanoes.usgs.gov/hazards/gas/climate.php> (accessed August 2, 2014).
- [128]. a. b. Gerlach, Terry. "Volcanic versus anthropogenic carbon dioxide." *Eos, Transactions American Geophysical Union* 92, no. 24 (2011): 201.
- [129] Arts R, Zweigel P, Lothe A. Reservoir geology of the Utsira Sand in the Southern Viking Graben area – a site for potential CO₂ storage. In: 62nd EAGE meeting, paper B-20. Glasgow; 2000.
- [130] Korboel R, Kaddour A. Sleipner Vest CO₂ disposal— injection of removed CO₂ into the Utsira formation. *Energy Convers Manag* 1995;36:509–12.
- [131] Kongsjorden H, Karstad O, Torp TA. Saline aquifer storage of carbon dioxide in the Sleipner Project. *Waste Manag* 1997;17:303–8.
- [132] Michael K, Golab A, Shulakova V, Ennis-King J, Allinson G, Sharma S, et al. Geological storage of CO₂ in saline aquifers – a review of the experience from existing storage operations. *Int J Greenh Gas Control* 2010;4:659–67.
- [133] Rabimdran P, Cote H, Winning IG. Integrity management approach to reuse of oil and gas pipelines for CO₂ transportation. In: Proceedings of the 6th Pipeline Technology Conference. Hannover Messe, Hannover, Germany; 04– 05 April 2011.
- [134] Gunter WD, Bachu S, Law DHS. Technical and economic feasibility of CO₂ disposal in aquifers within the Alberta sedimentary basin, Canada. *Energy Convers Manag* 1996;37:1135–42.

- [135] Bachu S, Gunter WD. (Special Publications). Acid–gas injection in the Alberta basin, Canada: a CO₂-storage experience, vol. 233. London: Geological Society; 2004; 225–34.
- [136] Allen DJ, Brent GF. Sequestering CO₂ by mineral carbonation: stability against acid rain exposure. *Environ Sci Technol* 2010;44:2735–9.
- [137] Baklid A, Korbol R, Owren G. Sleipner West CO₂ disposal, CO₂ injection into a shallow underground aquifer. In: Proceedings of the 1996 SPE annual technical conference and exhibition. Denver, Colorado; 6–9 October 1996. Society of Petroleum Engineers Paper SPE 36600.
- [138] Hansen H, Eiken O, Aasum TO. Tracing the path of carbon dioxide from a gas- condensate reservoir, through the amine plant and back into a subsurface aquifer. Case study: the Sleipner area. Norwegian North Sea. SPE 96742 2005.
- [139] Riddiford F, Wright I, Bishop C, Espie T. Monitoring geological storage the in Salah gas CO₂ storage project. In: Proceedings of the 7th international conference on greenhouse gas control technologies. Vancouver, Canada; 5 September 2004
- [140] Maldal T, Tappel IM. CO₂ underground storage for Snøhvit gas field devel- opment. *Energy* 2004;29:1403–11.
- [141] Kaarstad, O. Presentation in IEA Asia Pacific Conference on Zero Emission Technologies. Queensland, Australia; 18 February 2004.
- [142] Barnes DA, Bacon DH, Kelley SR. Geological sequestration of carbon dioxide in the Cambrian Mount Simon Sandstone: regional storage capacity, site characterization, and large-scale injection feasibility, Michigan Basin. *Environ Geosci* 2009;16:163–83.
- [143] Barnes DA, Harrison WB III, Wahr, A. Assessment of regional geological carbon sequestration potential in upper Silurian to Middle Devonian Strata of the Michigan Basin. In: M. Grobe, J.C. Pashin and R.L. Dodge, (Eds.), Carbon dioxide sequestration in geological media-State of Science, AAPG Studies in Geology 59, 99-123.
- [144] Litynski J, Plasynski S, Spangler L, Finley R, Steadman E, Ball D, et al. U.S. department of energy's regional carbon sequestration. Partnership program: overview. *Energy Procedia* 2009;1:3959–67.
- [145] Rodosta T, Litynski J, Plasynski S, Spangler L, Finley R, Steadman E, et al. US Department of Energy's regional carbon sequestration partnership initiative: update on validation and development phases. *Energy Procedia* 2011;4:3457–64.
- [146] Hovorka SD, Meckel TA, Trevino RH, Lu J, Nicot JP, Choi JW, et al. Monitoring a large volume CO₂ injection: year two results from SECARB project at Denbury's Cranfield, Mississippi, USA. *Energy Procedia* 2011;4:3478–85.
- [147] Koperna G, Riestenberg D, Kuuskraa V, Rhudy R, Trautz R, Hill GR, et al. The SECARB anthropogenic test: a US integrated CO₂ capture, transportation and storage test. *Int J Clean Coal Energy* 2012;1:13–26.
- [148] Gupta, N. The Ohio river valley CO₂ storage project numerical simulation and risk assessment report. U.S. Department of Energy Report Project #: DE- AC26-98FT40418; 2008.
- [149] Finley R. An integrated carbon sequestration deployment test at Decatur, Illinois. 2009 Portland GSA annual meeting Paper No. 22-14; 18–21 October 2009.
- [150] Hnottavange-Telleen K, Krapac I, Vivalda C. Illinois Basin-Decatur Project: initial risk-assessment results and framework for evaluating site perfor- mance. *Energy Procedia* 2009;1:2431–8.
- [151] Leetaru HE, Couëslan M, McBride J. Seismic reflection data interpretation of the proposed Illinois Basin-Decatur carbon sequestration site topical report 1: an assessment of geological carbon sequestration options in the Illinois Basin: Phase III. Report submitted by Illinois State Geological Survey to US DOE; 2009.
- [152] Cook PJ. Demonstration and deployment of carbon dioxide capture and storage in Australia. *Energy Procedia* 2009;1:3859–66.
- [153] Boiardi, B. CO₂ capture and geological sequestration: the first Italian experience. 34th course of the international school of geophysics on densely populated settings: the challenge of siting geological facilities for deep geothermics, CO₂ and natural gas storage, and radioactive waste disposal. Erice; September 25–30, 2010.
- [154] Flett M, Beacher G, Brantjes J, Burt A, Dauth C, Koelmeyer F, et al. Gorgon project: subsurface evaluation of carbon dioxide disposal under Barrow Island. In: Proceedings of the SPE Asia Pacific oil and gas conference and exhibition. Perth, Australia; 20–22 October 2008. isbn:978-1-55563-202-1.
- [155] Flett M, Brantjes J, Gurton R, McKenna J, Tankersley T, Trupp M. Subsurface development of CO₂ disposal for the Gorgon Project. *Energy Procedia* 2009;1:3031–8.
- [156] Hooper BN. The Latrobe Valley post-combustion capture project. *Energy Procedia* 2009;1:1367–72.
- [157] Friedmann SJ. Emerging technical challenges of 5-million-ton/yr injections. In: Proceedings of the SPE international conference on CO₂ capture, storage, and utilization. San Diego, California, USA; 2–4 November 2009.
- [158] Yamasaki A. An overview of CO₂ mitigation options for global warming –emphasizing CO₂ sequestration options. *J Chem Eng Jpn* 2003;36:361–75.

- [159] House KZ, Schrag DP, Harvey CF, Lackner KS. Permanent carbon dioxide storage in deep-sea sediments. *Proc Natl Acad Sci USA* 2006;103:12291–5.
- [160] Adam EE, Caldeira K. Ocean storage of CO₂. *Elements* 2008;4:319–24.
- [161] Seibel BA, Walsh PJ. Potential impacts of CO₂ injection on deep-sea biota. *Science* 2001;294:319–20.
- [162] Hall-Spencer JM, Rodolfo-Metalpa R, Martin S, Ransome E, Fine M, Turner SM, et al. Volcanic carbon dioxide vents show ecosystem effects of ocean acidification. *Nature* 2008;45:96–9.
- [163] Oelkers EH, Gislason SR, Matter J. Mineral carbonation of CO₂. *Elements* 2008;4–5:333–7.
- [164] Matter JM, Kelemen PB. Permanent storage of carbon dioxide in geologic reservoirs by mineral carbonation. *Nat Geosci* 2009;2:837–41.
- [165] Goldberg DS, Kent DV, Olsen PE. Potential on-shore and off-shore reservoirs for CO₂ sequestration in Central Atlantic magmatic province basalts. *PNAS* 2010;107:1327–32.
- [166] Schaef HT, McGrail BP, Owen AT. Carbonate mineralization of volcanic province basalts. *Int J Greenh Gas Control* 2010;4:249–61.
- [167] Chapel, D. and Ernst J., Recovery of CO₂ from Flue Gases: Commercial Trends, in Canadian Society of Chemical Engineers Annual Meeting. 1999:Saskatchewan, Canada.
- [168] Reddy, S., D. Johnson, and J. Gilmartin, Fluor's Econamine FG PlusSM Technology for CO₂ Capture at Coal-fired Power Plants, in Power Plant Air Pollutant Control "Mega" Symposium. 2008: Baltimore, MD.
- [169] Reddy, S., J. Scherffius, S. Freguia, and R. C., Fluor's Econamine FG PlusSM Technology: An Enhanced Amine-Based CO₂ Capture Process, in Second National Conference on Carbon Sequestration. 2003: Alexandria, VA.
- [170] IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Improvement in power generation with post-combustion capture of CO₂. 2004.
- [171] Rao, A., E. Rubin, and M. Berkenpas, An Integrated Modeling Framework for Carbon Management Technologies - Volume 1 - Technical Documentation: Amine Based CO₂ Capture and Storage Systems for Fossil Fuel Power Plant, C.M.U. Department of Engineering and Public Policy, Editor. 2004.
- [172] Kohl, A.L. and F.C. Riesenfeld, Gas Purification. 5th edition ed, ed. A.L. Kohl and F.C. Riesenfeld. 1997, New York: Elsevier. 1439.
- [173] IPCC, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, B. Metz, et al., Editors. 2005.
- [174] VGB PowerTech, CO₂ Capture and Storage: VGB Report on the State of the Art. 2004.
- [175] Augsten, D.M., A model for vapor-liquid equilibria for acid gas-alkanolamine- H₂O systems, in Chemical Engineering. 1989, University of Texas at Austin: Austin.
- [176] Goff, G.S. and G.T. Rochelle, Oxidation inhibitors for copper and iron catalyzed degradation of monoethanolamine in CO₂ capture processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006. 45(8): p. 2513-2521.
- [177] Rochelle, G., S. Bishnoi, S. Chi, H. Dang, and J. Santos, Research Needs for CO₂ Capture from Flue Gas by Aqueous Absorption/Stripping. 2001, University of Texas at Austin: Austin.
- [178] Chakma, A. and A. Meisen, Degradation of Aqueous DEA Solutions in a Heat- Transfer Tube. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1987. 65(2): p. 264- 273.
- [179] Dawodu, O.F. and A. Meisen, Degradation of alkanolamine blends by carbon dioxide. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1996. 74(6): p. 960-966.
- [180] Goff, G.S., Oxidative degradation of aqueous monoethanolamine in CO₂ capture processes: iron and copper catalysis, inhibition and O₂ mass transfer, in Chemical Engineering. 2005, University of Texas: Austin.
- [181] Sexton, A. and G.T. Rochelle, Oxidation products of amines in CO₂ capture, in Eighth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. 2006: Trondheim, Norway.
- [182] Veawab, A. and A. Aroonwilas, Identification of oxidizing agents in aqueous amine-CO₂ systems using a mechanistic corrosion model. *Corrosion Science*, 2002. 44(5): p. 967-987.
- [183] Veawab, A., P. Tontiwachwuthikul, and A. Chakma, Corrosion behavior of carbon steel in the CO₂ absorption process using aqueous amine solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999. 38(10): p. 3917-3924.
- [184] Supap, T., R. Idem, A. Veawab, A. Aroonwilas, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma, and B.D. Kybett, Kinetics of the oxidative degradation of aqueous
- [185] Chi, S. and G.T. Rochelle, Oxidative degradation of monoethanolamine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002. 41(17): p. 4178-4186.
- [186] Bello, A. and R.O. Idem, Comprehensive study of the kinetics of the oxidative degradation of CO₂ loaded and concentrated aqueous monoethanolamine (MEA) with and without sodium metavanadate during CO₂ absorption from flue gases. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006. 45(8): p. 2569-2579.
- [187] Bello, A. and R.O. Idem, Pathways for the formation of products of the oxidative degradation of CO₂-loaded concentrated aqueous monoethanolamine solutions during CO₂ absorption from flue gases. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. 44(4): p. 945-969.

- [188] Goff, G.S. and G.T. Rochelle, Monoethanolamine degradation: O₂ mass transfer effects under CO₂ capture conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004. 43(20): p. 6400-6408.
- [189] Kohl, A.L. and R.B. Nielsen, Chapter 2 - Alkanolamines for Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide Removal, in *Gas Purification (Fifth Edition)*, A.L. Kohl and R.B. Nielsen, Editors. 1997, Gulf Professional Publishing: Houston. p. 40-186.
- [190] DuPart, M.S., T.R. Bacon, and D.J. Edwards, Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants: Part 1. *Journal Name: Hydrocarbon Processing; (United States); Journal Volume: 72:4, 1993: p. Medium: X; Size: Pages: 75-80.*
- [191] DeHart, T.R.H., D. A.; Mariz, C. L.; McCullough, J. G, Solving corrosion problems at the NEA Bellingham Massachusetts carbon dioxide recovery plant. . NACE International Conference Corrosion '99 San Antonio, USA, , 1999(paper No 264). 8. Vevelstad, S.J., Oxidative Degradation of MEA, 2013.
- [192] Vevelstad, S.J., Oxidative Degradation of MEA, 2013.
- [193] Lepaumier, H., et al., Comparison of MEA degradation in pilot-scale with lab-scale experiments. *Energy Procedia*, 2011. 4(0): p. 1652-1659.
- [194] Strazisar, B.R., R.R. Anderson, and C.M. White, Degradation Pathways for Monoethanolamine in a CO₂ Capture Facility. *Energy & Fuels*. 2003. 17(4): p. 1034-1039.
- [195] Sexton, A.J. and G.T. Rochelle, Catalysts and inhibitors for oxidative degradation of monoethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2009. 3(6): p. 704-711.
- [196] Voice, A.K. and G.T. Rochelle, Products and process variables in oxidation of monoethanolamine for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013. 12(0): p. 472-477.
- [197] Vevelstad, S.J., et al., Oxidative degradation of 2-ethanolamine: The effect of oxygen concentration and temperature on product formation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013. 18(0): p. 88-100.
- [198] Veawab, A., P. Tontiwachwuthikul, and A. Chakma, Corrosion Behavior of Carbon Steel in the CO₂ Absorption Process Using Aqueous Amine Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999. 38(10): p. 3917-3924.
- [199] Kladkaew, N., et al., Corrosion Behavior of Carbon Steel in the Monoethanolamine–H₂O–CO₂–O₂–SO₂ System: Products, Reaction Pathways, and Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009. 48(23): p. 10169-10179.
- [200] Saiwan, C., et al., Part 3: Corrosion and prevention in post-combustion CO₂ capture systems. *Carbon Management*, 2011. 2(6): p. 659-675.
- [201] Billingham, M.A., et al., Corrosion and materials selection issues in carbon capture plants. *Energy Procedia*, 2011. 4(0): p. 2020-2027. 47723. Kittel, J. and S. Gonzalez, Corrosion in CO₂ Post-Combustion Capture with Alkanolamines – A Review. *Oil & Gas Science and Technology - Revue IFP Energies nouvelles*, 2014. 69(5): p. 915 - 929.
- [202] Kittel, J. and S. Gonzalez, Corrosion in CO₂ Post-Combustion Capture with Alkanolamines – A Review. *Oil & Gas Science and Technology - Revue IFP Energies nouvelles*, 2014. 69(5): p. 915 - 929.
- [203] Fred Addington, D.E.H., P.E, AGGRESSIVE CORROSION OF 316 STAINLESS STEEL. NACE International Corrosion 2000 Paper No.00698, 2000.
- [204] Davis, J.D., Thermal Degradation of Aqueous Amines used for Carbon Dioxide Capture. Ph.D. Dissertation The University of Texas at Austin. 2009. 464
- [205] Fontana, M. G. Corrosion Engineering; 3rd ed.; McGraw-Hill, Inc.: New York, 1986.
- [207] Sastri, V. S. Corrosion Inhibitors; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, England, 2001.
- [208] Rameshni, M., 2009. Carbon Capture Overview. Worley Parsons Resources and Energy, pp. 1e16.
- [209] Global CCS Institute, 2014. The Global Status of CCS: 2014. Melbourne, Australia.
- [210] Mesgarian, R., 2014. Corrosion Management in Gas Treating Plants (GTP's): Comparison between Corrosion Rate of DEA and MDEA a Case Study in Sour Gas Refinery, pp. 196e203.
- [211] Kittel, J., Idem, R., Gelowitz, D., Tontiwachwuthikul, P., Parrain, G., Bonneau, a., 2009. Corrosion in MEA units for CO₂ capture: pilot plant studies. *Energy Procedia* 1 (1), 791e797. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.105>.
- [212] Wang, M., Lawal, a., Stephenson, P., Sidders, J., Ramshaw, C., 2011. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: a state-of-the-art review. *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (9), 1609e1624. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005>.
- [213] Kwak, N.S., Lee, J.H., Lee, I.Y., Jang, K.R., Shim, J.G., 2012. A study of the CO₂ capture pilot plant by amine absorption. *Energy* 47 (1), 41e46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.07.016>.
- [214] Cousins, A., Ilyushechkin, A., Pearson, P., Cottrell, A., Huang, S., Feron, P.H.M., 2013. Corrosion coupon evaluation under pilot-scale CO₂ capture conditions at an Australian coal-fired power station. *Greenh. Gases Sci. Technol.* 3 (3), 169e184. <http://dx.doi.org/10.1002/ghg.1341>.
- [215] Radgen, P., Rode, H., Reddy, S., Yonkoski, J., 2014. Lessons learned from the operation of a 70 tonne per day post combustion pilot plant at the coal fired power plant in Wilhelmshaven. *Energy Procedia* 63, 1585e1594. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.168>.

- [216] Kohl, A.L., Nielsen, R.B., 1997. Gas Purification, fifth ed. Gulf Publishing Company, Houston.
- [217] Nielsen, R.B., Lewis, K.R., McCullough, J.G., Hansen, D. a, 1995. Controlling corrosion in amine treating plants. In: Proceedings of the Laurence Reid Gas Conditioning Conference. Norman, Oklahoma.
- [218] Ropital, F., Jones, T., 2009. Corrosion and Degradation of Metallic Materials. Understanding of the Phenomena and Applications in Petroleum and Process Industry. Editions Technip.
- [219] Bosen, S.F., 2000. Causes of amine plant corrosion- design considerations. In: CORROSION 2000. Orlando, March 26-31.
- [220] IEAGHG, 2010. Corrosion and Selection of Materials for Carbon Capture and Storage. Retrieved from. www.ieaghg.org.
- [221] MEPS LTD, 2015. Steel Prices Online. Retrieved October 9, 2015, from. <http://www.meps.co.uk/world-price.htm#STEEL>.
- [222] Goff, G.S., Rochelle, G.T., 2004. Monoethanolamine degradation: O₂ mass transfer effects under CO₂ capture conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (20), 6400e6408. <http://dx.doi.org/10.1021/ie0400245>.
- [223] Davidson, R.M., 2007. Post-combustion Carbon Capture From Coal Fired Plants e Solvent Scrubbing, vol. CCC/125. IEA Clean Coal Centre. Retrieved from. www.ieagreen.org.uk.
- [224] Yu, C.-H., Huang, C.-H., Tan, C.-S., 2012. A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. *Aerosol Air Qual. Res.* 12, 745e769.
- [Aouini], I., Ledoux, A., Estel, L., Mary, S., Grimaud, J., Valognes, B., 2011. Study of carbon dioxide capture from industrial incinerator flue gas on a laboratory scale pilot. *Energy Procedia* 4, 1729e1736. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.047>.
- [226] Rooney, P.C., Bacon, T.R., DuPart, M.S., 1996. Effect of heat stable salts on MDEA solution corrosivity. *Hydrocarb. Process.* 75 (3), 95e104.
- [227] Supap, T., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P., Saiwan, C., 2009. Kinetics of sulfur dioxide- and oxygen-induced degradation of aqueous monoethanolamine solution during CO₂ absorption from power plant flue gas streams. *Int. J. Greenh. Gas Control* 3 (2), 133e142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.06.009>.
- [228] Islam, M.N.S., Yusoff, R., ALi, B.S., Chakrabarti, M.H., 2011. Degradation studies of amines and alkanolamines during sour gas treatment process. *Int. J. Phys. Sci.* 6 (25), 5883e5895. <http://dx.doi.org/10.5897/IJPS11.237>.
- [229] Rao, A.B., Rubin, E.S., 2002. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environ. Sci. Technol.* 36 (20), 4467e4475. <http://dx.doi.org/10.1021/es0158861>.
- [230] Adams, Deborah, 2010. Flue Gas Treatment for CO₂ Capture. IEA Clean Coal Centre.
- [231] Nikolic, H., Frimpong, R. a, Liu, K., 2015. Trace metals accumulation in a coal-fired post combustion CO₂ capture process with amine-based solvents. *Int. J.*
- [232] Wattanaphan, P., Sema, T., Idem, R., Liang, Z., Tontiwachwuthikul, P., 2013. Effects of flue gas composition on carbon steel (1020) corrosion in MEA-based CO₂ capture process. *Int. J. Greenh. Gas Control* 19 (0), 340e349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.08.021>.
- [233] IRGC, 2009. Power Plant CO₂ Capture Technologies. Risks and Risk Governance Deficits (Concept Note). International Risk Governance Council. Retrieved from. <http://www.irgc.org>.
- [234] IEAGHG, 2011. Retrofitting CO₂ Capture to Existing Power Plants, vol. 2011/02. The International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme. Retrieved from. <http://www.ieaghg.org>.
- [235] Rubin, E.S., Chen, C., Rao, A.B., 2007. Cost and performance of fossil fuel power plants with CO₂ capture and storage. *Energy Policy* 35 (9), 4444e4454. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2007.03.009>.
- [236] IEAGHG, 2012. CO₂ Capture at Gas Fired Power Plants, vol. 2012/08. The International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme. Retrieved from. <http://www.ieaghg.org>.
- [237] Davis, J., Rochelle, G., 2009. Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions. *Energy Procedia* 1 (1), 327e333. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.045>.
- [238] Kittel, J., Fleury, E., Vuillemin, B., Gonzalez, S., Ropital, F., Oltra, R., 2012. Corrosion in alkanolamine used for acid gas removal: from natural gas processing to CO₂ capture. *Mater. Corros.* 63 (3), 223e230. <http://dx.doi.org/10.1002/maco.201005847>.
- [239] Kothandaraman, A., 2010. Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: a Solvent Comparison Study. PhD thesis. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Ma, USA. Retrieved from. http://sequestration.mit.edu/pdf/Anusha_Kothandaraman_thesis_June2010.pdf.
- [240] Ramezan, M., Skone, T.J., Nsakala, N., Liljedahl, G., 2007. Carbon Dioxide Capture from Existing Coal-fired Power Plants (December 2006), 268. Retrieved from. [http://www.netl.doe.gov/FileLibrary/Research/EnergyAnalysis/Coal/CO₂-Retrofit-From-Existing-Plants-Revised-November-2007.pdf](http://www.netl.doe.gov/FileLibrary/Research/EnergyAnalysis/Coal/CO2-Retrofit-From-Existing-Plants-Revised-November-2007.pdf).
- [241] Kittel, J., Gonzalez, S., 2013. Corrosion in CO₂ post-combustion capture with alkanolamines - a review. *Oil Gas Sci. Technol. Rev. d'IFP Energies Nouv.* <http://dx.doi.org/10.2516/ogst/2013161>.
- [242] Krzemien, A., Wieckol-Ryk, A., Duda, A., Koterias, A., 2013. Risk assessment of a postcombustion and amine-based CO₂ capture ready process. *J. Sustain. Min.* 12 (4), 18e23.

- [243] Baybutt, P., 2015. A critique of the Hazard and Operability (HAZOP) study. *J. Loss Prev. Process Ind.* 33, 52e58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlp.2014.11.010>.
- [244] The Dow Chemical Company, 2003. Ethanolamines Storage and Handling. Directive 2001/80/EC of the European Parliament and the Council of the European Union of 23 October 2001 on the limitation of emissions of certain pollutants into the air from large combustion plants (OJ L 309, 27.11.2001, p.1).
- [245] Nattawan Kladkaewa, Raphael Idemb1*, Paitoon Tontiwachwuthikulb, Chintana Saiwana, *Studies on Corrosion and Corrosion Inhibitors for Amine Based Solvents for CO2 Absorption from Power Plant Flue Gases Containing CO2, O2 and SO2*, 2010 Elsevier Ltd.
- [246] Ioannis Chrysostomidisa, Shahila Perumalpillaia, Mark Bohmb, Mark Crombiec, Eric Beynond, and Arthur Lee, *CO2 Capture project's CCS stakeholder issues review and analysis*, aERM, London, UK; bSuncor, Calgary, Canada; cBP, Sunbury on Thames, UK; dICO2N, Toronto, Canada e*Chevron Services Company, 6001Bollinger Canyon, San Ramon, California 94583, USA