



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΜΟΝΑΔΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ  
ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΙΩΣΙΜΗΣ  
ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΑΛΜΗΣ ΑΠΟ ΜΟΝΑΔΑ ΑΦΑΛΑΤΩΣΗΣ  
ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΗΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ**

**ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΠΡΩΤΟΠΑΠΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ  
ΜΙΡΤΑΤ ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ  
ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.**

**ΑΘΗΝΑ, 2025**

## Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας με τίτλο «Προσομοίωση και Τεχνοοικονομική Ανάλυση Βιώσιμης Αξιοποίησης της Άλμης από Μονάδα Αφαλάτωσης στα Πλαίσια της Κυκλικής Οικονομίας» πραγματοποιήθηκε στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας (UEST) της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2024-2025.

Πρωτίστως, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, κ. Μιρτάτ Μπουρουσιάν, Αν. Καθηγητή Ε.Μ.Π., για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση αυτού του θέματος, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές και την καθοδήγησή του κατά την εκπόνησή του.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Ομότιμη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. κα Μαρία Λοϊζίδου και τη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας για τη συνεργασία και παροχή των απαραίτητων δεδομένων, τα οποία αποτέλεσαν τη βάση για την ανάπτυξη και υλοποίηση της έρευνάς μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον ερευνητή Γιάννη Παχάκη, Χημικό Μηχανικό, για τη συνεχή στήριξη, τις συμβουλές και τις ουσιαστικές παρατηρήσεις που συνέβαλαν στην εμπάθυνση και την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη αδιάκοπη συμπαράσταση και την ενθάρρυνση που μου προσέφεραν καθ' όλη διάρκεια των σπουδών μου και ιδιαίτερα κατά την περίοδο συγγραφής της διπλωματικής μου εργασίας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αυξανόμενη ζήτηση για καθαρό νερό και οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής καθιστούν την αφαλάτωση θαλασσινού νερού κρίσιμη για την κάλυψη των υδατικών αναγκών σε άνυδρες και νησιωτικές περιοχές. Ωστόσο, η διεργασία αυτή συνοδεύεται από την παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων άλμης, η οποία επιφέρει σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά την ανεξέλεγκτη διάθεσή της, αναδεικνύοντας έτσι την επιτακτική ανάγκη για τη διαχείρισή της.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μοντελοποίηση και τεχνοοικονομική ανάλυση μιας ολοκληρωμένης μονάδας διαχείρισης της άλμης, με ταυτόχρονη δέσμευση και αξιοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα. Η μεθοδολογία περιλαμβάνει εκτενή βιβλιογραφική ανασκόπηση τεχνολογιών, καταλήγοντας στην επιλογή ηλεκτρόλυσης με τεχνολογία μεμβρανών για τη διαχείριση της άλμης και χημικής απορρόφησης για τη δέσμευση και αξιοποίηση του CO<sub>2</sub>. Ακολουθεί η προσομοίωση της διεργασίας στο Aspen Plus, επιλέγοντας ως μελέτη περίπτωσης τη μονάδα αφαλάτωσης Βασιλικού στην Κύπρο, η οποία επεξεργάζεται 40.000 m<sup>3</sup>/d παραγόμενης άλμης.

Στην προτεινόμενη διεργασία ενσωματώνεται η προεπεξεργασία της τροφοδοσίας που απαιτείται για την προστασία των μεμβρανών και την επίτευξη κορεσμένης τροφοδοσίας. Συγκεκριμένα, πραγματοποιείται χημική καταβύθιση των ιόντων σκληρότητας (Ca<sup>2+</sup> και Mg<sup>2+</sup>) και συμπύκνωση της τροφοδοσίας μέσω πολυβάθμιας εκτόνωσης (MSF), επιτρέποντας την παραγωγή προϊόντων και την ανάκτηση νερού. Στη συνέχεια, επιτυγχάνεται η αξιοποίηση της άλμης μέσω της ηλεκτρόλυσης, με παραγωγή αερίων Cl<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> υψηλής καθαρότητας (> 99,9%), καθώς και διαλύματος NaOH, το οποίο χρησιμοποιείται για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> στην διεργασία χημικής απορρόφησης προς παραγωγή διαλύματος Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Η προτεινόμενη λύση είναι πλήρως κυκλική καθώς όλες οι απαιτούμενες πρώτες ύλες παράγονται εντός του συστήματος και ανακυκλώνονται. Επιπλέον, παρουσιάζει συνολική ενεργειακή απαίτηση της τάξης των 180 MW. Για την περαιτέρω περιβαλλοντική βιωσιμότητα της διεργασίας ενσωματώνεται υβριδικό πάρκο ΑΠΕ δυναμικότητας 300 MW αιολικών και 225 MW φωτοβολταϊκών, για την κάλυψη του 62,56% των συνολικών ενεργειακών απαιτήσεων, επιτυγχάνοντας μηδενικό ισοζύγιο εκπομπών άνθρακα. Από τη συνολική διεργασία δεσμεύονται 42,3 tn/hr CO<sub>2</sub> και παράγονται 2,0 tn/hr Mg(OH)<sub>2</sub>, 2,1 tn/hr CaCO<sub>3</sub>, 979,0 tn/hr H<sub>2</sub>O, 68,8 tn/hr Cl<sub>2</sub>, 2,0 tn/hr H<sub>2</sub> και 96,9 tn/hr Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Η τεχνοοικονομική ανάλυση εκτιμά το συνολικό επενδυτικό κόστος (CAPEX) σε 1,48 δισ. €, το ετήσιο λειτουργικό κόστος (OPEX) σε 171,67 εκατ. € και τα ετήσια έσοδα (Revenues) σε 412,35 εκατ. €. Επιπλέον, η αξιολόγηση των οικονομικών δεικτών υπολογίζει καθαρή παρούσα αξία (NPV) σε βάθος 20 χρόνων 629,83 εκατ. €, με εσωτερικό συντελεστή απόδοσης (IRR) 11,17% και χρόνο αποπληρωμής 6,9 έτη, επιβεβαιώνοντας την οικονομική βιωσιμότητα της προτεινόμενης διεργασίας. Τέλος, η ανάλυση ευαισθησίας υπογραμμίζει την επίδραση του κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας από το δίκτυο για τη διατήρηση της κερδοφορίας του έργου, ενώ παράλληλα αναδεικνύει το αέριο χλώριο ως κρίσιμο προϊόν για την οικονομική ισορροπία της μονάδας.

Στην εργασία αυτή προτείνεται μια οικονομικά και περιβαλλοντικά βιώσιμη διεργασία αξιοποίησης της άλμης, συμβατή με τις αρχές κυκλικής διαχείρισης των αποβλήτων της βιομηχανικής αφαλάτωσης.

Λέξεις-κλειδιά: Αφαλάτωση, Άλμη, Κυκλική Οικονομία, Δέσμευση και Αξιοποίηση CO<sub>2</sub>, Ηλεκτρόλυση, Aspen Plus, Τεχνοοικονομική Ανάλυση, Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.

## ABSTRACT

The increasing demand for fresh water and the impacts of climate change make seawater desalination critical for meeting water needs in arid and island regions. However, this process generates significant amounts of brine, which, this process is accompanied by the production of significant quantities of brine, which causes severe environmental impacts when discharged uncontrolled, highlighting the urgent need for its management.

The purpose of this thesis is the modeling and techno-economic analysis of an integrated brine management unit, with simultaneous CO<sub>2</sub> capture and utilization. The methodology includes an extensive literature review of technologies, leading to the selection of membrane electrolysis for brine management and chemical absorption for CO<sub>2</sub> capture and utilization. This is followed by process simulation in Aspen Plus, using the Vasilikos desalination plant in Cyprus as a case study, which processes 40,000 m<sup>3</sup>/d of produced brine.

The proposed process incorporates feed pretreatment required for membrane protection and achieving saturated feed. Specifically, chemical precipitation of hardness ions (Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>) and feed concentration via Multi-Stage Flash (MSF) distillation are performed, enabling product generation and water recovery. Subsequently, brine valorization is achieved through electrolysis, producing high-purity Cl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> gases (> 99,9%), as well as NaOH solution, which is used for CO<sub>2</sub> capture in a chemical absorption process to produce Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. The proposed solution is fully circular, as all required raw materials are produced and recycled within the system. It presents a total energy requirement of approximately 180 MW. For further environmental sustainability, a hybrid renewable energy park with a capacity of 300 MW wind and 225 MW solar PV is integrated, covering 62,56% of the total energy demand and achieving net carbon zero emissions. The overall process captures 42,3 tn/hr of CO<sub>2</sub> and produces 2,0 tn/hr Mg(OH)<sub>2</sub>, 2,1 tn/hr CaCO<sub>3</sub>, 979,0 tn/hr H<sub>2</sub>O, 68,8 tn/hr Cl<sub>2</sub>, 2,0 tn/hr H<sub>2</sub> and 96,9 tn/hr Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

The techno-economic analysis estimates the total capital expenditure (CAPEX) at €1,48 billion, the annual operating cost (OPEX) at €171,67 million and annual revenues at €412,35 million. Additionally, the evaluation of financial indicators shows a net present value (NPV) over a 20-year horizon of €629,43 million, an internal rate of return (IRR) of 11,17% and a payback period of 6,9 years, confirming the economic viability of the proposed process. Finally, sensitivity analysis underscores the impact of grid electricity costs on maintaining project profitability, while simultaneously highlighting chlorine gas as a critical product for maintaining economic balance of the unit.

In this study, an economically and environmentally sustainable process for the utilization of brine is proposed, compatible with the principles of circular management of desalination industry waste.

Keywords: Desalination, Brine, Circular Economy, CO<sub>2</sub> Capture and Utilization, Electrolysis, Aspen Plus, Techno-Economic Analysis, Renewable Energy.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	1
1.1	ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΝΕΡΟΥ - ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΗΣ ΛΕΙΨΥΔΡΙΑΣ .....	1
1.2	ΑΦΑΛΑΤΩΣΗ.....	2
1.3	ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ CO <sub>2</sub> .....	3
1.4	ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΛΜΗΣ ΚΑΙ ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ.....	4
2	ΑΛΜΗ.....	5
2.1	ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΛΜΗΣ .....	5
2.2	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΑΛΜΗΣ.....	7
2.2.1	ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ .....	8
2.2.2	ΈΓΧΥΣΗ ΣΕ ΥΠΟΓΕΙΟΥΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΥΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥΣ.....	9
2.2.3	ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ.....	10
2.2.4	ΛΙΜΝΕΣ ΕΞΑΤΜΙΣΗΣ.....	11
2.2.5	ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΧΕΤΕΥΣΗΣ.....	12
2.3	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΛΜΗΣ .....	13
2.3.1	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΛΜΗΣ .....	13
2.3.2	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΛΜΗΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ..	14
2.3.3	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΛΜΗΣ ΜΕ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ .....	16
3	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΛΜΗΣ.....	19
3.1	ΚΛΑΣΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΧΛΩΡΙΟΥ-ΑΛΚΑΛΕΩΣ .....	19
3.1.1	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ NaCl .....	19
3.1.2	ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ.....	20
3.1.3	ΚΥΨΕΛΗ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ (MERCURY CELL) .....	22
3.1.4	ΚΥΨΕΛΗ ΔΙΑΦΡΑΓΜΑΤΟΣ (DIAPHRAGM CELL).....	23
3.1.5	ΚΥΨΕΛΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ (MEMBRANE CELL).....	24
3.2	ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ .....	26
3.2.1	ΑΜΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΣΥΝΘΕΣΗ (DIRECT ELECTROSYNTHESIS).....	26
3.2.2	ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΛΥΣΗ ΜΕ ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗ (BIPOLAR MEMBRANE ELECTRODIALYSIS - BMED).....	27
3.3	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ.....	29
4	ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ.....	32
4.1	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ.....	33
4.2	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΝΟΔΟΥ ΚΑΙ ΚΑΘΟΔΟΥ .....	34

4.3	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ.....	35
4.4	ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ.....	35
5	ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	36
5.1	ΡΥΠΑΝΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ.....	36
5.2	ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ.....	37
5.3	ΝΑΝΟΔΙΗΘΗΣΗ (NANOFILTRATION - NF).....	38
5.4	ΠΟΛΥΒΑΘΜΙΑ ΕΚΤΟΝΩΣΗ (MULTI-STAGE FLASH DISTILLATION - MSF).....	39
6	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ CCS ΚΑΙ CCU.....	41
6.1	ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	42
6.2	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ.....	44
6.2.1	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	44
6.2.2	ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ.....	44
6.2.3	ΚΡΥΟΓΕΝΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ.....	45
6.2.4	ΦΥΣΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ.....	45
6.2.5	ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ.....	46
6.3	ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	47
7	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ.....	48
7.1	ASPEN PLUS ΩΣ ΕΡΓΑΛΕΙΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ.....	49
7.2	ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ.....	50
7.3	ΕΠΙΛΟΓΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ.....	50
7.3.1	ELECNRTL.....	51
7.3.2	STEAMNBS.....	52
7.3.3	SOLIDS.....	53
8	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΟ ASPEN PLUS.....	54
8.1	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.....	57
8.2	CHEMISTRY.....	57
8.3	BLOCKS.....	58
8.4	ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	59
8.5	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ.....	63
8.6	ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ CO <sub>2</sub> .....	65
8.6.1	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	65
8.6.2	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ.....	66
8.6.3	ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ CO <sub>2</sub> ΣΤΟ ASPEN PLUS ...	69

8.6.4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	76
9	ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΜΕ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	77
9.1	ΗΛΙΑΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ .....	77
9.2	ΑΙΟΛΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ.....	78
9.3	ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ.....	78
9.4	ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΟΥ ΚΑΙ ΑΙΟΛΙΚΟΥ ΠΑΡΚΟΥ .....	79
10	ΤΕΧΝΙΚΟΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	81
10.1	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ (CAPEX) .....	81
10.2	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ (OPEX) .....	82
10.3	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΕΣΟΔΩΝ (REVENUES).....	83
10.4	ΕΠΙΛΟΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΑΠΕ ΚΑΙ ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ .....	83
10.5	ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ .....	85
10.6	ΑΠΟΓΡΑΦΗ ΡΟΩΝ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΤΗΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	86
10.7	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	87
10.7.1	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ CAPEX .....	87
10.7.2	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ OPEX .....	89
10.7.3	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΣΟΔΩΝ (REVENUES).....	91
10.7.4	ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΕΡΔΟΦΟΡΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑΣ .....	92
10.7.5	ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ.....	94
11	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	98
12	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	100
13	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	102

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Παγκόσμια κατανομή νερού <sup>9</sup> .....	1
Εικόνα 2: Βασική αρχή της αφαλάτωσης <sup>14</sup> .....	3
Εικόνα 3: Ο κύκλος δέσμευσης και αξιοποίησης CO <sub>2</sub> <sup>17</sup> .....	3
Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση γραμμικής και κυκλικής <sup>18</sup> οικονομίας. ....	4
Εικόνα 5: Τεχνικές διάθεσης άλμης και οι σχετιζόμενες περιβαλλοντικές προκλήσεις τους <sup>22</sup> ....	7
Εικόνα 6: Διάθεση άλμης σε επιφανειακά ύδατα <sup>30</sup> .....	8
Εικόνα 7: Έγχυση άλμης σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς <sup>30</sup> .....	9
Εικόνα 8: Διάθεση άλμης στο έδαφος <sup>31</sup> .....	10
Εικόνα 9: Διάθεση άλμης σε λίμνες εξάτμισης <sup>30</sup> .....	11
Εικόνα 10: Διάθεση άλμης σε συστήματα αποχέτευσης <sup>30</sup> .....	12
Εικόνα 11: Τεχνολογίες προεπεξεργασίας άλμης <sup>23</sup> .....	13
Εικόνα 12: Τεχνολογίες επεξεργασίας άλμης <sup>23</sup> .....	18
Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης υδραργύρου <sup>53</sup> .....	22
Εικόνα 14: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης διαφράγματος <sup>57</sup> .....	23
Εικόνα 15: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης μεμβράνης <sup>29,30</sup> .....	25
Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση κελιού άμεσης ηλεκτροσύνθεσης <sup>59</sup> .....	26
Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση κελιού BMED <sup>62</sup> .....	28
Εικόνα 18: Σχηματική αναπαράσταση τεχνολογιών, ημι-αντιδράσεων και ενεργειακών απαιτήσεων <sup>58</sup> .....	31
Εικόνα 19: Σχηματική αναπαράσταση μεμβράνης ιοντοεναλλαγής <sup>53</sup> .....	33
Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση επιλεγμένης τεχνολογίας με απαιτούμενες συγκεντρώσεις <sup>65</sup> .....	35
Εικόνα 21: Σχηματική αναπαράσταση τεχνολογίας NF. <sup>81</sup> .....	39
Εικόνα 22: Σχηματική αναπαράσταση τεχνολογίας MSF <sup>23</sup> .....	40
Εικόνα 23: Διαγράμματα ροής διαδικασιών προ-καύσης, μετά-καύσης και καύσης με οξυγόνο. <sup>110</sup> .....	43
Εικόνα 24: Δομή ενός προσομοιωτή διεργασιών. <sup>118</sup> .....	48
Εικόνα 25: Αλγόριθμος επιλογής θερμοδυναμικού μοντέλου. <sup>128</sup> .....	52
Εικόνα 26: Διάγραμμα ροής προεπεξεργασίας - Χημική Καταβύθιση και Νανοδιήθηση. ....	59
Εικόνα 27: Διάγραμμα ροής προεπεξεργασίας - Πολυβάθμια Εκτόνωση (MSF). ....	61
Εικόνα 28: Διάγραμμα ροής διεργασίας ηλεκτρόλυσης. ....	63
Εικόνα 29: Διάγραμμα ροής διεργασίας χημικής απορρόφησης. ....	65
Εικόνα 30: Σχηματική απεικόνιση ενός Rated-based σταδίου για την απορρόφηση <sup>166</sup> .....	70
Εικόνα 31: Μεικτό μοντέλο ροής <sup>157</sup> .....	71
Εικόνα 32: Μοντέλο αντίρροης ροής <sup>148</sup> .....	71
Εικόνα 33: Μοντέλο ροής VPlug <sup>157</sup> .....	72
Εικόνα 34: Μοντέλο ροής VPlugP <sup>157</sup> .....	72
Εικόνα 35: Μοντέλο ροής LPlugP <sup>148</sup> .....	72
Εικόνα 36: Υδραυλικό διάγραμμα πρώτου σταδίου της στήλη απορρόφησης ABSORBER. ....	75

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Μέσες συγκεντρώσεις δευτερευόντων στοιχείων σε άλμη <sup>20</sup> .....	6
Πίνακας 2: Συγκέντρωση κύριων ιόντων άλμης και ολικών διαλυμένων στερεών <sup>21</sup> .....	6
Πίνακας 3: Συγκριτική ανάλυση των τριών τεχνολογιών χλωρίου-αλκάλεως <sup>22</sup> .....	25
Πίνακας 4: Θεωρητικές και πρακτικές ενεργειακές απαιτήσεις τεχνολογιών και ενεργειακή αποδοτικότητα <sup>58,64,65</sup> .....	29
Πίνακας 5: Διαφορές θεωρητικής και πρακτικής ειδικής κατανάλωσης ενέργειας διεργασιών ηλεκτρόλυσης <sup>58</sup> .....	30
Πίνακας 6: Συστατικά προσομοίωσης .....	57
Πίνακας 7: Οι αντιδράσεις που περιλαμβάνονται στο Chemistry στο Aspen Plus. ....	58
Πίνακας 8: Τα blocks και η λειτουργία τους στον Aspen Plus.....	58
Πίνακας 9: Συστάσεις ρευμάτων για το μπλοκ MGOH2-R.....	60
Πίνακας 10: Συστάσεις ρευμάτων για το μπλοκ CACO3-R.....	60
Πίνακας 11: Συνθήκες και συστάσεις ρευμάτων στην διεργασία MSF.....	62
Πίνακας 12: Συνθήκες και συστάσεις ρευμάτων ανακυκλοφορίας στον αντιδραστήρα STACK. ....	65
Πίνακας 13: Συνθήκες και συστάσεις προϊόντων ηλεκτρόλυσης.....	65
Πίνακας 14: Παράμετροι θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων απορρόφησης CO <sub>2</sub> <sup>151,153,154</sup> .....	67
Πίνακας 15: Προσδιορισμός κινητικών σταθερών αντιδράσεων απορρόφησης CO <sub>2</sub> <sup>128</sup> .....	68
Πίνακας 16: Σύνολο αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία. ....	68
Πίνακας 17: Τεχνικά χαρακτηριστικά και παράμετροι μοντελοποίησης των πύργων απορρόφησης ABSORBER και ABSORBER2 στο Aspen Plus.....	76
Πίνακας 18: Μαζική ροή ρευμάτων στην στήλη απορρόφησης ABSORBER.....	77
Πίνακας 19: Καθορισμός ενεργειακών απαιτήσεων.....	80
Πίνακας 20: Επιλεγόμενα σενάρια παραγωγής ενέργειας χωρίς και με ενσωμάτωση συστήματος αποθήκευσης. ....	84
Πίνακας 21: Μοναδιαίο κόστος επένδυσης και λειτουργίας ανά τεχνολογία.....	84
Πίνακας 22: Οικονομική Ανάλυση Σεναρίου A (NO BESS) .....	84
Πίνακας 23: Οικονομική Ανάλυση Σεναρίου B (BESS 2,5 - 10 MW).....	85
Πίνακας 24: Μαζική ροή εισόδου και προϊόντων.....	86
Πίνακας 25: Ενεργειακές απαιτήσεις εγκατάστασης.....	87
Πίνακας 26: Κατανομή τροφοδότησης ηλεκτρικής ισχύος μεταξύ ΑΠΕ και δικτύου. <sup>178</sup> .....	87
Πίνακας 27: Χρονικά δεδομένα .....	88
Πίνακας 28: Μοναδιαία κόστη εξοπλισμού από βιβλιογραφία .....	88
Πίνακας 29: Υπολογισμός κεφαλαιούχου κόστους επένδυσης (CAPEX).....	88
Πίνακας 30: Ποσοστά κατανομής CAPEX.....	89
Πίνακας 31: Κόστος φυσικού αερίου και νερού ψύξης από την ΕΥΔΑΠ. <sup>181,182</sup> .....	90
Πίνακας 32: Υπολογισμός κόστους ηλεκτρικής ενέργειας από το δίκτυο. <sup>178</sup> .....	90
Πίνακας 33: Υπολογισμός ετήσιου λειτουργικού κόστους εγκατάστασης (OPEX). ....	90
Πίνακας 34: Ποσοστά κατανομής OPEX. ....	90
Πίνακας 35: Ετήσια έσοδα από τη λειτουργία της εγκατάστασης.....	91
Πίνακας 36: Ποσοστά κατανομής προϊόντων. ....	92
Πίνακας 37: Βασικές παράμετροι επένδυσης και οικονομικά στοιχεία του έργου. ....	93
Πίνακας 38: Ταμειακές Ροές Έργου (Cash Flows).....	93
Πίνακας 39: Αποτελέσματα Οικονομικών Δεικτών. ....	93

## **ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ**

Διάγραμμα 1: Παγκόσμια κατανομή δυναμικότητας μεταξύ τεχνολογιών χλωρίου-αλκαλίων..	33
Διάγραμμα 2: Μεταβολή NPV-Κόστη.....	94
Διάγραμμα 3: Μεταβολή IRR- Κόστη.....	95
Διάγραμμα 4: Μεταβολή NPV-Έσοδα.....	96
Διάγραμμα 5: Μεταβολή IRR-Έσοδα.....	96

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

Συντομογραφία	Πλήρης Όρος	Περιγραφή
CCU	Carbon Capture and Utilization	Δέσμευση και Αξιοποίηση CO <sub>2</sub>
TDS	Total Dissolved Solids	Ολικά Διαλυμένα Στερεά
SWRO	Seawater Reverse Osmosis	Αντίστροφη Ωσμωση Θαλασσινού Νερού
RO	Reverse Osmosis	Αντίστροφη Ωσμωση
HPRO	High-Pressure Reverse Osmosis	Αντίστροφη Ωσμωση Υψηλής Πίεσης
OARO	Osmotically Assisted Reverse Osmosis	Οσμωτικά Υποβοηθούμενη Αντίστροφη Ωσμωση
FO	Forward Osmosis	Φυσική Ωσμωση
MD	Membrane Distillation	Απόσταξη Μεμβρανών
MCr	Membrane Crystallization	Κρυστάλλωση με Μεμβράνες
ED	Electrodialysis	Ηλεκτροδιάλυση
EDR	Electrodialysis Reversal	Αντίστροφη Ηλεκτροδιάλυση
EDM	Electrodialysis Metathesis	Ηλεκτροδιάλυση Μετάθεση
MSF	Multi-Stage Flash Distillation	Πολυβάθμια Εκτόνωση
MED	Multi-Effect Distillation	Πολυβάθμια Εξάτμιση
BC	Brine Concentrator	Συμπυκνωτήρας Άλμης
BCr	Brine Crystallizer	Κρυσταλλωτήρας Άλμης
SD	Spray Dryer	Ξηραντήρας Ψεκάσμού
EFC	Eutectic Freeze Crystallization	Ευτηκτική Κρυστάλλωση
WAIV	Wind Aided Intensified eVaporation	Ενισχυμένη με Αιολική Ενέργεια Εξάτμιση
ZLD	Zero Liquid Discharge	Μηδενική Εκροή Υγρών Αποβλήτων
CIER	Chlorine Evolution Reaction	Αντίδραση Έκλυσης Χλωρίου
HER	Hydrogen Evolution Reaction	Αντίδραση Έκλυσης Υδρογόνου
OER	Oxygen Evolution Reaction	Αντίδραση Έκλυσης Οξυγόνου
IEM	Ion Exchange Membrane	Εκλεκτικές Μεμβράνες Ανταλλαγής Ιόντων
AEM	Anion Exchange Membrane	Ανιοντοανταλλακτική Μεμβράνη
CEM	Cation Exchange Membrane	Κατιοντοανταλλακτική Μεμβράνη
BMED	Bipolar Membrane Electrodialysis	Ηλεκτροδιάλυση με Διπολική Μεμβράνη
BPM	Bipolar Membrane	Διπολική Μεμβράνη
NF	Nanofiltration	Νανοδιήθηση
CCS	Carbon Capture and Storage	Δέσμευση και Αποθήκευση CO <sub>2</sub>

PSA	Pressure Swing Adsorption	Απορρόφηση με Εναλλαγή Πίεσης
TSA	Temperature Swing Adsorption	Απορρόφηση με Εναλλαγή Θερμοκρασίας
PV	Photovoltaic System	Φωτοβολταϊκό Σύστημα
LCOE	Levelized Cost of Energy	Εξομαλυσμένο Κόστος Ενέργειας
CAPEX	Capital Expenditures	Κεφαλαιουχικές Δαπάνες
OPEX	Operational Expenditures	Λειτουργικές Δαπάνες
BESS	Battery Energy Storage System	Σύστημα Αποθήκευσης Ενέργειας με Μπαταρίες
NPV	Net Present Value	Καθαρή Παρούσα Αξία
IRR	Internal Rate of Return	Εσωτερικός Βαθμός Απόδοσης
RoI	Return on Investment	Απόδοση Επένδυσης

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

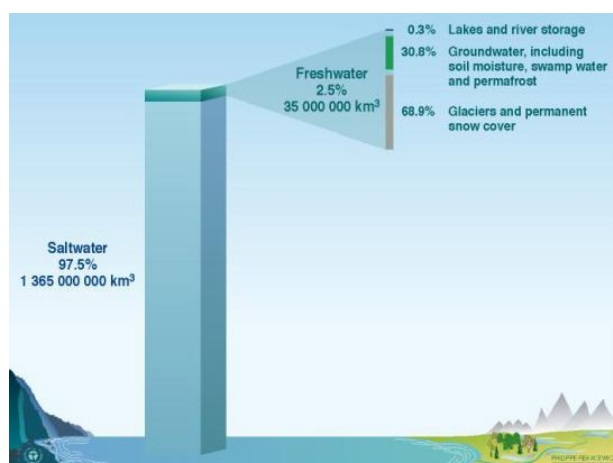
Σύμβολο	Περιγραφή
$E^{\circ}_{red}$	Πρότυπο δυναμικό αναγωγής
$E^{\circ}_{ox}$	Πρότυπο δυναμικό οξειδωσης
$E^{\circ}_{cell}$	Πρότυπο δυναμικό κελιού
$\eta_{kin}$	Πηγή υπερτάσης λόγω κινητικής αντίδρασης
$\eta_{ohm}$	Ωμικές απώλειες
$T$	Θερμοκρασία
$P$	Πίεση
$\gamma$	Συντελεστής ενεργότητας
$x$	Μολαρικό κλάσμα υγρής φάσης
$\nu$	Στοιχειομετρικός συντελεστής
$K_{eq}$	Σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης
$r$	Ρυθμός αντίδρασης
$k$	Προεκθετικός παράγοντας
$E$	Ενέργεια ενεργοποίησης
$R$	Παγκόσμια σταθερά των αερίων
$Q$	Απαιτούμενη θερμική ισχύς
$c_p$	Ειδική θερμοχωρητικότητα
$r$	Προεξοφλητικό επιτόκιο

# 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΝΕΡΟΥ - ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΗΣ ΛΕΙΨΥΔΡΙΑΣ

Το νερό αποτελεί έναν φαινομενικά ανεξάντλητο φυσικό πόρο, με συνολικό όγκο που φτάνει τα 1386 εκατομμύρια  $\text{km}^3$ , καλύπτοντας περίπου τα τρία τέταρτα της Γης.<sup>1</sup> Παρά την αφθονία του, η διαθέσιμη ποσότητα για την κάλυψη των ανθρώπινων αναγκών είναι εξαιρετικά περιορισμένη, καθώς μόνο το 2,5% του συνόλου αντιστοιχεί σε γλυκό νερό, ενώ το υπόλοιπο 97,5% αποτελεί μη πόσιμο θαλασσινό νερό.<sup>2</sup> Ακόμη, το γλυκό νερό κατανέμεται κυρίως σε παγόβουνα, παγετώνες και υπόγεια νερά, ενώ μόλις το 0,3% του αντιστοιχεί σε επιφανειακά νερά.<sup>3</sup> Η ποσότητα αυτή συναντάται κυρίως σε λίμνες, έλη και ποτάμια, τα οποία αποτελούν την κύρια πηγή άμεσης πρόσβασης σε νερό.<sup>4</sup>

Η περιορισμένη διαθεσιμότητα σε συνδυασμό με τη διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση, καθιστούν την κάλυψη των υδατικών αναγκών μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις του 21<sup>ου</sup> αιώνα. Αναλυτικότερα, ο παγκόσμιος πληθυσμός αυξάνεται με ετήσιο ρυθμό 0,9% (2023) και ανέρχεται πλέον σε 8,2 δισεκατομμύρια, εντείνοντας τις ανάγκες για ποιοτικό πόσιμο νερό.<sup>5,6</sup> Επιπλέον, οι συνεχώς εξελισσόμενοι ρυθμοί ζωής, η εντατικοποίηση των ανθρώπινων δραστηριοτήτων και η άνοδος του βιοτικού επιπέδου σε πολλές περιοχές του κόσμου συμβάλλουν στην αυξημένη κατά κεφαλή κατανάλωση νερού.<sup>7</sup> Ενδεικτικά, στις Η.Π.Α., η κατά κεφαλή κατανάλωση είναι περίπου οκταπλάσια του ελάχιστου απαιτούμενου για την ανθρώπινη υγεία.<sup>1</sup> Ως αποτέλεσμα, τα υδάτινα αποθέματα συχνά αδυνατούν να ανταποκριθούν στις αυξανόμενες απαιτήσεις, οδηγώντας σε φαινόμενα υδατικής ανεπάρκειας. Παράλληλα, η κλιματική αλλαγή και η άνιση κατανομή των φυσικών υδατικών πόρων, δημιουργούν πρόσθετες πιέσεις στα ήδη περιορισμένα υδατικά αποθέματα. Συγκεκριμένα, προκαλείται περαιτέρω επιδείνωση της κατάστασης λόγω των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής, όπως η μείωση των βροχοπτώσεων, η αύξηση της συχνότητας και έντασης των ξηρασιών και η διατάραξη των φυσικών κύκλων του νερού. Συγχρόνως, η ανομοιόμορφη γεωγραφική κατανομή των υδατικών αποθεμάτων επιβαρύνει σημαντικά περιοχές με άνυδρο κλίμα, όπως η Μέση Ανατολή και η Βόρεια Αφρική.<sup>1</sup> Οι παραπάνω παράγοντες διαμορφώνουν το πρόβλημα της λειψυδρίας, το οποίο πλήττει ολοένα και περισσότερο τον παγκόσμιο πληθυσμό, με το 26% (περίπου 2 δισεκατομμύρια ανθρώπους) να στερείται την πρόσβαση σε ασφαλές και καθαρό νερό.<sup>8</sup> Συνεπώς, η λειψυδρία συνιστά μια παγκόσμια πρόκληση, η οποία απαιτεί συστηματική διαχείριση και την υιοθέτηση βιώσιμων, εναλλακτικών λύσεων.



Εικόνα 1: Παγκόσμια κατανομή νερού <sup>9</sup>

## 1.2 ΑΦΑΛΑΤΩΣΗ

Η παγκόσμια υδατική κρίση καθιστά αναγκαία την αξιοποίηση μη συμβατικών πόρων για την κάλυψη των παγκόσμιων υδατικών αναγκών, καθώς οι συμβατικές πηγές είναι συχνά ανεπαρκείς. Στο πλαίσιο αυτό, η αφαλάτωση του θαλασσινού νερού αναδεικνύεται ως λύση ζωτικής σημασίας για την αντιμετώπιση της λειψυδρίας. Σε τεχνικούς όρους, η αφαλάτωση ορίζεται ως η διαδικασία αφαίρεσης αλάτων από το θαλασσινό ή υφάλμυρο νερό, προκειμένου να καταστεί κατάλληλο για ανθρώπινη κατανάλωση, γεωργική άρδευση ή βιομηχανική χρήση.<sup>4</sup> Η τεχνολογία αυτή παρουσιάζει ραγδαία εξάπλωση σε παγκόσμιο επίπεδο, με συνολική δυναμικότητα που προσεγγίζει τα 99,8 εκατομμύρια m<sup>3</sup> αφαλατωμένου νερού ημερησίως.<sup>9</sup> Εφαρμόζεται κυρίως σε άνυδρες και ημίξηρες περιοχές, όπως η Σαουδική Αραβία, τα Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα, το Κουβέιτ και το Κατάρ, τα οποία συγκεντρώνουν περίπου το 32% της παγκόσμιας παραγωγής νερού αφαλάτωσης.<sup>10</sup> Σημαντική παρουσία διαθέτουν επίσης οι Ηνωμένες Πολιτείες με μερίδιο 11,4%.<sup>7</sup> Στην περίπτωση της Ελλάδας, παρατηρείται έλλειμμα στο υδατικό της ισοζύγιο με κύρια εστία τα υδατικά διαμερίσματα των νησιών του Αιγαίου.<sup>11,12</sup> Στις περιοχές αυτές, η συμβατική υδροδότηση είναι ιδιαίτερα δαπανηρή, καθιστώντας επιτακτική τη στροφή προς την αφαλάτωση ως πιο βιώσιμη επιλογή.

Η μετατροπή του αλατούχου σε γλυκό νερό διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στην άμβλυνση της υδατικής κρίσης, καθώς αξιοποιεί έναν ουσιαστικά απεριόριστο πόρο όπως είναι η θάλασσα, προσφέροντας σταθερή παροχή γλυκού νερού.<sup>7</sup> Συγχρόνως, προάγει την ασφάλεια υδροδότησης και ενισχύει την κοινωνικοοικονομική ανάπτυξη περιοχών που πλήττονται από την περιορισμένη διαθεσιμότητα πόσιμου νερού.<sup>13</sup> Ωστόσο, η διαδικασία είναι ενεργοβόρα και οδηγεί σε υψηλό λειτουργικό κόστος και σημαντικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.<sup>4</sup> Επιπλέον, συνοδεύεται από την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων άλμης, ενός υψηλής περιεκτικότητας αλατούχου παραπροϊόντος, το οποίο προκαλεί σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά την ανεξέλεγκτη απόρριψή του στη θάλασσα, όπως τη διατάραξη της ισορροπίας της θαλάσσιας βιοποικιλότητας και την υποβάθμιση της ποιότητας του νερού.<sup>7</sup> Αυτές οι προκλήσεις υπογραμμίζουν την ανάγκη συνεχούς εξέλιξης της τεχνολογίας αφαλάτωσης, ώστε να καταστεί πιο αποτελεσματική, οικονομικά αποδοτική και φιλική προς το περιβάλλον. Επομένως, η στρατηγική αντιμετώπιση πρέπει να επικεντρώνεται στην ανάπτυξη καινοτόμων λύσεων, οι οποίες επιτρέπουν την αποτελεσματική διαχείριση των υποπροϊόντων της αφαλάτωσης, όπως η άλμη, μειώνοντας τις περιβαλλοντικές συνέπειες. Στο πλαίσιο αυτό, η ενσωμάτωση αρχών κυκλικής οικονομίας, η αξιοποίηση των παραπροϊόντων και η ανάπτυξη τεχνολογιών για τη δέσμευση CO<sub>2</sub>, μπορούν να προσφέρουν περιβαλλοντικά βιώσιμες λύσεις.

Συμπερασματικά, η αφαλάτωση αποτελεί λύση για την παγκόσμια κρίση του νερού, αλλά συνοδεύεται από συμβιβασμούς που απαιτούν στοχευμένη αναβάθμιση και ενσωμάτωση πιο βιώσιμων πρακτικών ώστε να εξασφαλιστεί η επάρκεια καθαρού νερού και να διαμορφωθεί ένα βιώσιμο μέλλον για τις επόμενες γενιές.



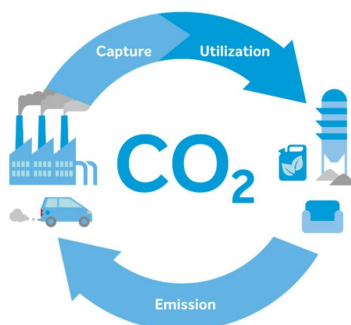
Εικόνα 2: Βασική αρχή της αφαλάτωσης <sup>14</sup>

Παρά τη σημαντική συμβολή της αφαλάτωσης στη διαχείριση της λειψυδρίας, εξακολουθεί να απαιτεί ουσιαστικές βελτιώσεις, δεδομένων των σοβαρών επιπτώσεων που επιφέρει η παραγωγή άλμης και η διαχείρισή της. Για το λόγο αυτό, η αξιοποίηση της συνδράμει καθοριστικά στη βιωσιμότητα των μονάδων αφαλάτωσης, προωθώντας τη μείωση του περιβαλλοντικού τους αποτυπώματος και την ενσωμάτωσή τους στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας. Πιο συγκεκριμένα, η άλμη μετατρέπεται από απόβλητο σε πολύτιμο πόρο, μέσα από την επανένταξη των αποβλήτων στην παραγωγική διαδικασία. Με τον τρόπο αυτό, ελαχιστοποιούνται τα απόβλητα και ενισχύεται η αποδοτικότητα των συστημάτων.

### 1.3 ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ CO<sub>2</sub>

Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από τη βιομηχανική δραστηριότητα συμβάλλουν καθοριστικά στην παγκόσμια κλιματική κρίση, εντείνοντας την υπερθέρμανση του πλανήτη. Σύμφωνα με τη Διεθνή Υπηρεσία Ενέργειας (IEA), οι άμεσες εκπομπές CO<sub>2</sub> από τον βιομηχανικό τομέα το 2022 ανήλθαν σε 9,0 Gtn, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 25% των συνολικών εκπομπών του ενεργειακού συστήματος παγκοσμίως.<sup>14</sup> Η τρέχουσα πορεία καθιστά ιδιαίτερα δυσχερή την επίτευξη του παγκόσμιου στόχου για περιορισμό της ανόδου της θερμοκρασίας κάτω από τους 2°C και ακόμη περισσότερο εντός του ορίου του 1,5°C.<sup>15,16</sup> Το γεγονός αυτό, καθιστά επιτακτική την ανάπτυξη τεχνολογιών δέσμευσης και αξιοποίησης CO<sub>2</sub> (Carbon Capture Utilization - CCU), οι οποίες συνδυάζουν τη μετατροπή του CO<sub>2</sub> από αέριο ρύπο σε χρήσιμο προϊόν με τη μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος της διεργασίας.

Ωστόσο, οι συμβατικές τεχνολογίες CCU συχνά απαιτούν υψηλό οικονομικό και ενεργειακό κόστος, περιορίζοντας την εφαρμογή τους σε ευρεία κλίμακα.<sup>17</sup> Η ενσωμάτωση της δέσμευσης CO<sub>2</sub> σε υφιστάμενες περιβαλλοντικά επιβαρυνμένες διεργασίες, όπως η διαχείριση των αποβλήτων της αφαλάτωσης, συνιστούν μια καινοτόμο προσέγγιση για την ενίσχυση της συνολικής περιβαλλοντικής απόδοσης.<sup>15</sup> Με τον τρόπο αυτό, επιτυγχάνεται η μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> και η συνεργιστική αξιοποίηση τους με την άλμη, προωθώντας τη μετάβαση προς ένα πιο βιώσιμο και κυκλικά οργανωμένο μοντέλο παραγωγής. Παράλληλα, η εν λόγω προσέγγιση δύναται να αναδειχθεί σε θεμελιώδη τεχνολογία για την επίτευξη ουδετερότητας ως προς τον άνθρακα, συμβάλλοντας στη διαμόρφωση ενός ενεργειακά ασφαλούς βιομηχανικού συστήματος με σημαντικά οικονομικά οφέλη.<sup>15</sup>



Εικόνα 3: Ο κύκλος δέσμευσης και αξιοποίησης CO<sub>2</sub> <sup>17</sup>

## 1.4 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΛΜΗΣ ΚΑΙ ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

Τα σύγχρονα περιβαλλοντικά και ενεργειακά προβλήματα απαιτούν λύσεις βασισμένες στις αρχές της βιωσιμότητας και της κυκλικής οικονομίας. Στο πλαίσιο αυτό, η παρούσα διπλωματική εργασία υιοθετεί μια καινοτόμο στρατηγική μελέτης περίπτωσης, αξιοποιώντας την άλμη ως δευτερογενή πρώτη ύλη και στοχεύοντας στην παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας με ελάχιστο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Αναλυτικότερα, η κυκλική οικονομία αποτελεί ένα σύγχρονο μοντέλο ανάπτυξης, το οποίο στοχεύει στην αντικατάσταση του παραδοσιακού γραμμικού μοντέλου της «παραγωγής - κατανάλωσης - απόρριψης», με έναν κύκλο συνεχούς επαναχρησιμοποίησης υλικών και ενέργειας. Κεντρική της αρχή αποτελεί η μετατροπή των αποβλήτων σε πόρους, μέσω της ανάκτησης πρώτων υλών, της ανακύκλωσης, της επαναχρησιμοποίησης και της αξιοποίησης παραπροϊόντων. Η προσέγγιση αυτή επιδιώκει τη διατήρηση της αξίας των πόρων για το μέγιστο δυνατό χρονικό διάστημα, ελαχιστοποιώντας την παραγωγή αποβλήτων (zero waste) και ενισχύοντας συγχρόνως την αποδοτικότητα συστημάτων. Παράλληλα, η ενσωμάτωση τεχνολογιών δέσμευσης και αξιοποίησης των παραγόμενων εκπομπών CO<sub>2</sub> ενισχύει τη μετάβαση προς καθαρές μηδενικές εκπομπές άνθρακα (net zero carbon emissions), συμβάλλοντας στην παραγωγή χρήσιμων προϊόντων. Επιπρόσθετα, η ανακύκλωση των παραγόμενων προϊόντων εντός της ίδιας παραγωγικής αλυσίδας εναρμονίζεται με την εδραίωση ενός ολοκληρωμένου κυκλικού μοντέλου, προωθώντας την πλήρη επαναχρησιμοποίηση υλικών (material reuse). Η μεθοδολογία αυτή προσδίδει ενεργειακή και περιβαλλοντική αυτάρκεια στις μονάδες αφαλάτωσης, προωθώντας την παραγωγή καθαρού νερού (freshwater production), σύμφωνα με τις σύγχρονες απαιτήσεις βιωσιμότητας και πράσινης καινοτομίας.

Η παρούσα μελέτη αποσκοπεί στην διεξοδική ανάλυση και προσομοίωση της διεργασίας με τη χρήση του λογισμικού Aspen Plus V11, με σκοπό την αξιολόγηση της αποδοτικότητας της διεργασίας, των ενεργειακών απαιτήσεων και της συνολικής βιωσιμότητάς της. Επιπλέον, εξετάζεται η τεchnικοοικονομική σκοπιμότητα της προτεινόμενης μεθόδου, καθώς και η δυνατότητα ενσωμάτωσής της σε μονάδες αφαλάτωσης, με στόχο τη βιώσιμη διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων.

Η προτεινόμενη στρατηγική ευθυγραμμίζεται με τις αρχές της κυκλικής οικονομίας, επιδιώκοντας τη μετατροπή της άλμης, ενός κρίσιμου βιομηχανικού αποβλήτου, σε πολύτιμο προϊόν, ενώ ταυτόχρονα αντιμετωπίζει ένα από τα κρίσιμότερα περιβαλλοντικά ζητήματα, τη συσσώρευση CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα. Συγχρόνως, συμβάλλει στην αντιμετώπιση της υδατικής κρίσης και της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης που προκαλεί η διαχείριση της άλμης. Η εργασία στοχεύει στην ανάδειξη μιας πρακτικά εφαρμόσιμης και ενεργειακά αποδοτικής λύσης, ικανής να προωθήσει τη βιώσιμη ανάπτυξη και τη μετάβαση σε φιλικότερες προς το περιβάλλον βιομηχανικές διαδικασίες.



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση γραμμικής και κυκλικής <sup>18</sup>

## 2 ΑΛΜΗ

Η άλμη αποτελεί το εξαιρετικά συμπυκνωμένο αλατούχο παραπροϊόν της διαδικασίας αφαλάτωσης, με παγκόσμια παραγωγή που φτάνει τα 141,5 εκατομμύρια m<sup>3</sup> ημερησίως.<sup>7</sup> Χαρακτηρίζεται από σχεδόν διπλάσια αλατότητα από αυτή του θαλασσινού νερού, ανάλογα με τον συντελεστή ανάκτησης νερού. Ακόμη, περιέχει τα περισσότερα από τα διαλυμένα στερεά του νερού τροφοδοσίας, καθώς και ρυπογόνες χημικές ουσίες, όπως υπολειμματικές ποσότητες αντικαθαλατωτικών, πηκτικών, απολυμαντικών και θρομβωτικών που χρησιμοποιούνται κατά την προεπεξεργασία, αλλά και μικροβιακούς ρύπους.<sup>18</sup> Συνεπώς, η απόρριψη της άλμης εγκυμονεί σοβαρούς περιβαλλοντικούς και βιολογικούς κινδύνους, ιδίως όταν δεν προηγείται κατάλληλη επεξεργασία πριν την τελική διάθεση.

### 2.1 ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΛΜΗΣ

Η παραγόμενη ποσότητα και η ποιότητα της άλμης αφαλάτωσης μεταβάλλεται ανάλογα με την ποιότητα του νερού τροφοδοσίας, την προεπεξεργασία, τη διαδικασία αφαλάτωσης και το ποσοστό ανάκτησης νερού. Επιπλέον, η ποσότητα της παραγόμενης άλμης είναι συνάρτηση της δυναμικότητας της μονάδας αφαλάτωσης και του ποσοστού ανάκτησης νερού.

Οι εκροές άλμης από αφαλάτωση περιλαμβάνουν, εκτός από σημαντικές συγκεντρώσεις ιόντων αλατιού (Na<sup>+</sup> και Cl<sup>-</sup>) και άλλα ιόντα όπως Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> και SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, καθώς και υπολειμματικές ποσότητες χημικών ενώσεων που προστίθενται κατά τη διαδικασία αφαλάτωσης. Επομένως, η σύσταση της άλμης επηρεάζεται άμεσα από την ποιότητα του νερού τροφοδοσίας, η οποία έχει αντίκτυπο στην απόδοση και τις απαιτήσεις της μονάδας αφαλάτωσης. Συγκεκριμένα, νερό υψηλής ποιότητας οδηγεί σε μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης καθαρού νερού και μικρότερους όγκους άλμης με υψηλότερη αλατότητα και αντίστροφα. Επιπλέον, όσο αυξάνεται ο βαθμός ανάκτησης, τόσο συμπυκνώνεται η άλμη, με αποτέλεσμα την κατακρήμνιση λιγότερο διαλυτών αλάτων, όπως CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> και BaSO<sub>4</sub> και τελικά την απαίτηση περαιτέρω προεπεξεργασίας. Ομοίως, χαμηλής ποιότητας νερό τροφοδοσίας, χαρακτηρίζεται από αυξημένη συγκέντρωση αλάτων και παράγει άλμη υψηλότερης αλατότητας υπό σταθερό ποσοστό ανάκτησης, απαιτώντας επίσης περισσότερη προεπεξεργασία.<sup>9</sup>

Αναφορικά με την τεχνολογία αφαλάτωσης, παρατηρείται η επίδραση της σε ορισμένες φυσικοχημικές ιδιότητες της άλμης, όπως η θερμοκρασία και η αλατότητα. Ειδικότερα, η άλμη από μονάδες αντίστροφης ώσμωσης (RO) διατηρεί τη θερμοκρασία του νερού τροφοδοσίας (22°C), αλλά λόγω της χρήσης χημικών στα στάδια προεπεξεργασίας, παρουσιάζει σχεδόν διπλάσια αλατότητα (1.6-2 φορές) και διαφορετικό pH. Αντίθετα, η άλμη από μονάδες πολυβάθμιας εξάτμισης (MSF), προκύπτει μέσω εξάτμισης και συμπύκνωσης της τροφοδοσίας, επιτυγχάνοντας υψηλότερη θερμοκρασία (1.37-1.82 φορές) και περιεκτικότητα σε άλατα, αλλά συγκριτικά χαμηλότερη συγκέντρωση αλάτων από την άλμη RO.<sup>18</sup> Επιπρόσθετα, εντοπίζονται χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων, στις εκροές άλμης, όπως βαρέα μέταλλα, που πιθανόν προέρχονται από την διεργασία αφαλάτωσης.<sup>19</sup> Ενδεικτικά, η παρουσία χαλκού είναι συχνή στις

μονάδες MSF, καθώς μπορεί να οφείλεται στη διάβρωση των συστατικών του εξοπλισμού. Ακολούθως, παρατίθεται πίνακας με τις μέσες συγκεντρώσεις διαφόρων μετάλλων που πιθανόν να εμπεριέχονται στην άλμη αφαλάτωσης θαλασσινού νερού με αντίστροφη ώσμωση (SWRO).

**Πίνακας 1: Μέσες συγκεντρώσεις δευτερευόντων στοιχείων σε άλμη** <sup>19</sup>

Ένωση ή στοιχείο	Συγκέντρωση σε SWRO (mg/L)
Sr	~14,5
SiO <sub>2</sub>	~20,5
B	~4,45
Li	~0,27
Rb	~0,19
Ni	~0,01
Cs	~0,0008

Τέλος, παρουσιάζεται η χημική σύσταση της άλμης που προκύπτει από μονάδα αφαλάτωσης αντίστροφης ώσμωσης (SWRO), στο πλαίσιο του ευρωπαϊκού προγράμματος Walnut. <sup>20</sup>

**Πίνακας 2: Συγκέντρωση κύριων ιόντων άλμης και ολικών διαλυμένων στερεών** <sup>20</sup>

Ιόντα	Άλμη από αφαλάτωση RO (mg/L)
Na <sup>+</sup>	19.674
Cl <sup>-</sup>	35.400
Mg <sup>2+</sup>	2.735
Ca <sup>2+</sup>	1.552
K <sup>+</sup>	813
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	238
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.820
TDS	64.542

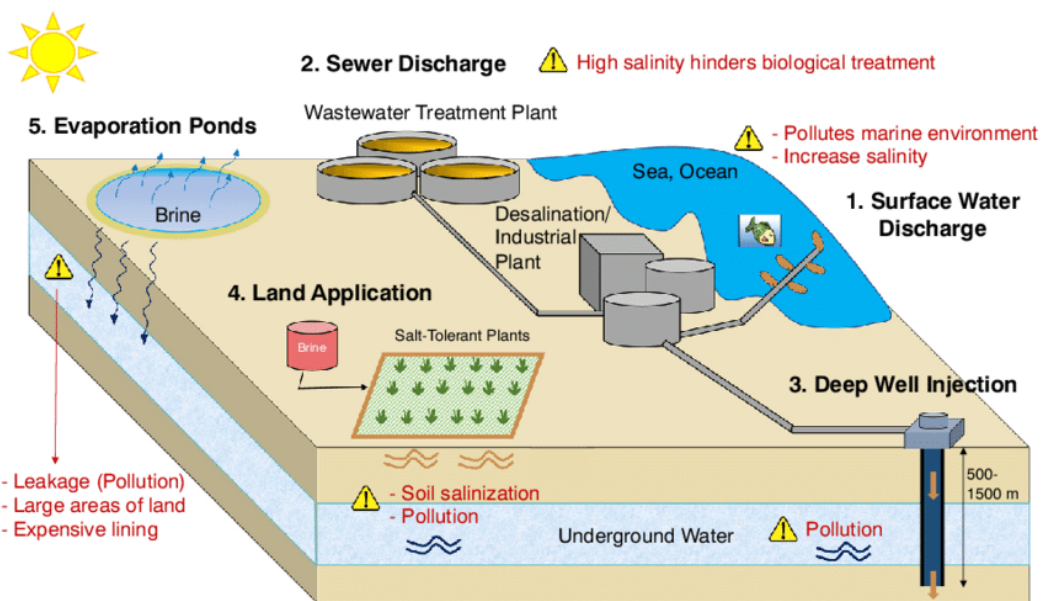
Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, η άλμη αφαλάτωσης θαλασσινού νερού εμφανίζει μεγάλη συγκέντρωση ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) και συνεπώς μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Όπως είναι αναμενόμενο, τα ιόντα που εμφανίζονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι τα Na<sup>+</sup> και Cl<sup>-</sup>. Επιπλέον, παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση θεικών ανιόντων (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), καθώς και ιόντων σκληρότητας στην άλμη, με τα ιόντα Mg<sup>2+</sup> να έχουν υψηλότερη συγκέντρωση από τα ιόντα Ca<sup>2+</sup>. Τέλος, τα ιόντα K<sup>+</sup> βρίσκονται σε υψηλότερη συγκέντρωση, ενώ τα διττανθρακικά ανιόντα (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) σε χαμηλότερη.

## 2.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΑΛΜΗΣ

Η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων άλμης από τη διαδικασία αφαλάτωσης έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη και εφαρμογή διαφόρων μεθόδων διάθεσής της. Οι περισσότερες από αυτές τις τεχνικές διαθέτουν την άλμη ανεπεξέργαστη στο φυσικό περιβάλλον και συνεπώς δεν εφαρμόζεται μία ολοκληρωμένη προσέγγιση που να επιτρέπει την ασφαλή και περιβαλλοντικά φιλική διαχείριση της άλμης.

Οι κυριότερες τεχνικές διάθεσης της παραγόμενης άλμης που εφαρμόζονται είναι οι ακόλουθες:

- Διάθεση σε επιφανειακά νερά (Surface Water Discharge)
- Έγχυση σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς (Deep-Well Injection)
- Διάθεση στο έδαφος (Άρδευση) (Land Application)
- Λίμνες εξάτμισης (Evaporation Ponds)
- Διάθεση σε συστήματα αποχέτευσης (Sewer Discharge)



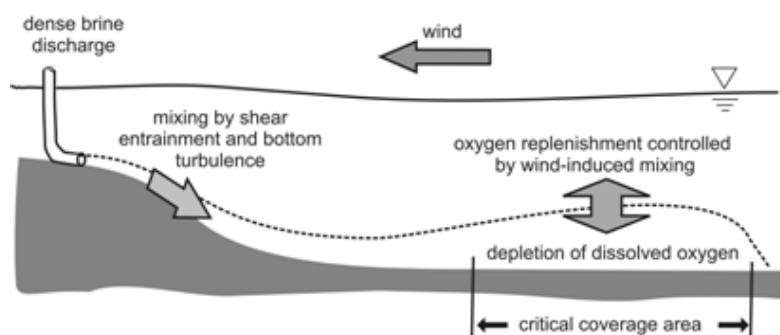
Εικόνα 5: Τεχνικές διάθεσης άλμης και οι σχετιζόμενες περιβαλλοντικές προκλήσεις τους<sup>21</sup>

Η επιλογή της μεθόδου απόρριψης της παραγόμενης άλμης αποτελεί συνάρτηση πολλών παραγόντων καθώς καμιά από τις μεθόδους διάθεσης δεν μπορεί να εφαρμοστεί ευρέως σε οποιονδήποτε τύπο και μέγεθος αφαλάτωσης. Οι κυριότεροι από αυτούς σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά της παραγόμενης άλμης (ποιότητα, ποσότητα και χημική σύσταση συμπυκνώματος), τα φυσικά και γεωγραφικά χαρακτηριστικά του αποδέκτη, την αποδοχή των τοπικών κοινωνιών, τις πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τη βιωσιμότητα της μεθόδου σε σχέση με το λειτουργικό και επενδυτικό κόστος διάθεσης.<sup>18</sup> Όσον αφορά το κόστος διάθεσης άλμης, κυμαίνεται από 5% έως 33% του συνολικού κόστους των διεργασιών και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και τον όγκο της άλμης, το επίπεδο προεπεξεργασίας, τα μέσα διάθεσης και τη φύση του περιβάλλοντος διάθεσης.<sup>22,23</sup>

### 2.2.1 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος διαχείρισης της άλμης για παράκτιες μονάδες αφαλάτωσης είναι η απόρριψή της σε υδάτινους αποδέκτες όπως είναι οι λίμνες, τα ποτάμια και η θάλασσα. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στην Ελλάδα σχεδόν κατά αποκλειστικότητα. Προτιμάται λόγω της απλότητας της εφαρμογής της για ποικίλες δυναμικότητες καθώς και της αποδοτικότητάς της, επιτυγχάνοντας υψηλό βαθμό αραίωσης της άλμης. Ωστόσο, η συμπυκνωμένη φύση της άλμης προκαλεί σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Συγκεκριμένα, η απόρριψη ανεπεξέργαστης άλμης σε επιφανειακά ύδατα οδηγεί σε αυξημένη συγκέντρωση αλάτων και κατ' επέκταση, σε μεταβολή της χημικής σύστασης του θαλασσινού νερού. Έτσι, δημιουργείται στρώμα νερού υψηλής αλατότητας, το οποίο λόγω αυξημένης πυκνότητας, καθιζάνει στον βυθό. Η αύξηση του επιπέδου αλατότητας έως και 50 ppt (μέρη ανά χιλιάδα), έχει αντίκτυπο στους θαλάσσιους οργανισμούς, με τους βενθικούς να επωμίζονται τις σοβαρότερες επιπτώσεις. Επιπλέον, η εκροή άλμης αυξημένης θερμοκρασίας προκαλεί τοπική άνοδο της θερμοκρασίας του υδάτινου αποδέκτη περίπου 60% (έως και τους 40°C), γεγονός που οδηγεί στη θερμική ρύπανση και τη θερμική στρωματοποίηση των υδάτων, διαταράσσοντας την ισορροπία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων. Παράλληλα, η παρουσία χημικών ουσιών και μετάλλων στην απορριπτόμενη άλμη δύναται να προκαλέσει χημική ρύπανση, καθώς και σχηματισμό τοξικών συμπλεγμάτων κατά την ανάμειξη με το θαλασσινό νερό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θολερότητας του νερού και κατά συνέπεια, τη μείωση της διείσδυση του ηλιακού φωτός, υποβαθμίζοντας αισθητικά το θαλάσσιο περιβάλλον. Η θερμική στρωματοποίηση, η αυξημένη αλατότητα και η κατανάλωση οξυγόνου από χημικές ουσίες έχουν ως απότοκο τη μείωση του διαλυμένου οξυγόνου και τη μετάβαση σε συνθήκες υποξίας, οι οποίες διαταράσσουν τις βιολογικές λειτουργίες των υδρόβιων οργανισμών και επηρεάζουν αρνητικά τη θαλάσσια βιοποικιλότητα. Ακόμη, παρατηρείται σημαντική μείωση της παραγωγικότητας του φυτοπλαγκτόν και των φυτών του εδάφους, γεγονός που επιδρά στην χλωρίδα και την πανίδα, αυξάνοντας τη θνησιμότητά τους. Για τους λόγους αυτούς, καθίσταται επιτακτική η ανάπτυξη στρατηγικών διαχείρισης της άλμης που να εναρμονίζονται με τις αρχές της κυκλικής οικονομίας, προκειμένου να μετατραπεί το απόβλητο σε πολύτιμο πόρο.<sup>9,18,22,24-27</sup>

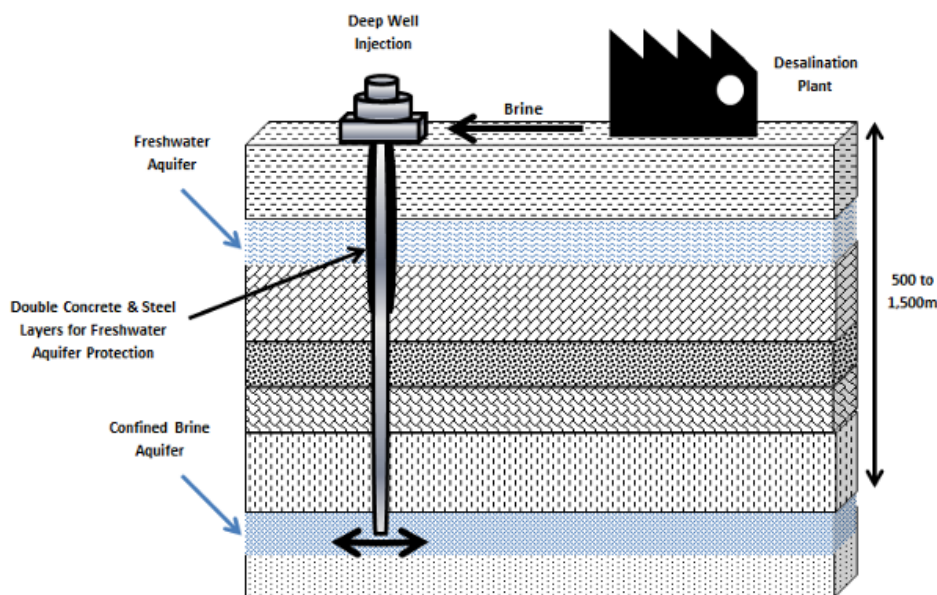
Ειδικότερα, η απόρριψη άλμης από μονάδες αφαλάτωσης συνιστά μία από τις σοβαρότερες απειλές για τα θαλάσσια οικοσυστήματα της Μεσογείου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα Λιβάδια Ποσειδωνίας, τα οποία αποτελούν θεμελιώδη στοιχεία της θαλάσσιας βιοποικιλότητας και της οικολογικής ισορροπίας της περιοχής και έχουν υποστεί σημαντική υποβάθμιση εξαιτίας της αυξημένης αλατότητας από την απορριπτόμενη άλμη. Αυτά τα οικοσυστήματα είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στις μεταβολές της αλατότητας του νερού, γεγονός που καθιστά την ανεξέλεγκτη απόρριψη άλμης ιδιαίτερα επιβλαβή για τη βιωσιμότητα της θαλάσσιας ζωής.<sup>22,25,28</sup>



Εικόνα 6: Διάθεση άλμης σε επιφανειακά ύδατα <sup>30</sup>

## 2.2.2 ΕΓΧΥΣΗ ΣΕ ΥΠΟΓΕΙΟΥΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΥΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥΣ

Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην έγχυση της άλμης σε έναν καθορισμένο βαθύ υπόγειο υδροφορέα, απομονωμένο από τους υδροφόρους ορίζοντες γλυκού νερού. Αποτελεί εναλλακτική μέθοδο αποθήκευσης σε στεγανούς και πορώδεις γεωλογικούς σχηματισμούς βάθους μεγαλύτερου από τους υπόγειους υδροφορείς, συνήθως μεταξύ 500 m και 1500 m, ανάλογα με τις γεωλογικές συνθήκες της περιοχής. Συγκεκριμένα, το συμπύκνωμα εγχέεται σε ένα φρεάτιο, το οποίο περιλαμβάνει την κεφαλή φρεατίου και έναν επενδεδυμένο άξονα φρεατίου με πολλαπλά στρώματα περιβλήματος και αρμολόγησης. Έπειτα, η συγκράτηση της άλμης επιτυγχάνεται μέσω πορώδων πετρωμάτων και η αποτροπή της ρύπανσης των υδροφορέων μέσω της χρήσης πηλού και άλλων αδιαπεράστων βραχώδων σχηματισμών. Η τεχνική αυτή θεωρείται αποτελεσματική και βιώσιμη, με εφαρμογές σε μονάδες αφαλάτωσης όλων των μεγεθών και κυρίως υφάλμυρου νερού. Επιπλέον, παρουσιάζει τη δυνατότητα αξιοποίησης εγκαταλελειμμένων ή ενεργών γεωτρήσεων πετρελαίου, εξαλείφοντας έτσι το κόστος γεώτρησης, ενώ αποφεύγει την απαίτηση εντατικής προεπεξεργασίας πριν την τελική διάθεση και τον κίνδυνο για τα υδάτινα οικοσυστήματα. Ωστόσο, αποτελεί μία από τις πιο δαπανηρές λύσεις με το κόστος επένδυσης να επηρεάζεται από την απόσταση από τη μονάδα αφαλάτωσης, καθώς και την αδειοδότηση, το βάθος ζώνης έγχυσης, τη διαπερατότητα γεωλογικών σχηματισμών και την ταξινόμηση διάταξης έγχυσης. Επιπρόσθετα, η εφαρμογή της περιορίζεται από τη συμβατότητα της άλμης, την κοινωνική αποδοχή και την καταλληλότητα του χώρου προς αποθήκευση, ο οποίος πρέπει να είναι μεγάλης αποθηκευτικής ικανότητας με καλή διαπερατότητα εδάφους. Η κύρια περιβαλλοντική ανησυχία αφορά τον κίνδυνο ρύπανσης των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, τα οποία αποτελούν πηγή πόσιμου νερού. Αναλυτικότερα, η έγχυση άλμης προκαλεί τοπική αύξηση της πίεσης του ρευστού και κατακόρυφη διαστολή του υδροφορέα με αποτέλεσμα την ενδεχόμενη πρόκληση σεισμικών δονήσεων και την επακόλουθη διαρροή της άλμης λόγω διάβρωσης ή φθοράς του φρεατίου. Επομένως, η πιο πάνω μέθοδος διάθεσης επιλέγεται συνήθως ελλείψει βιώσιμης εναλλακτικής λύσης.<sup>22,18,29,27,30,31,25</sup>



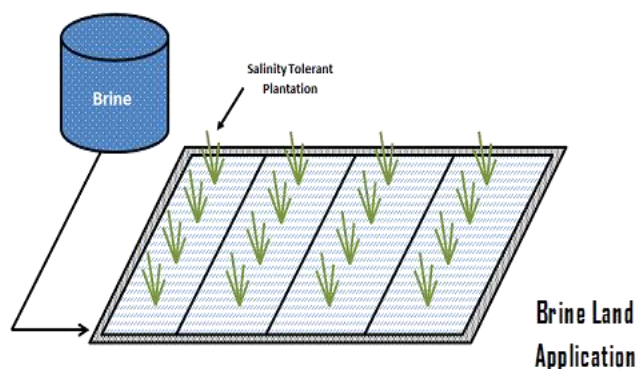
Εικόνα 7: Έγχυση άλμης σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς<sup>29</sup>

### 2.2.3 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Η διασπορά στο έδαφος είναι μια εφαρμόσιμη μέθοδος διάθεσης κυρίως για μικρούς όγκους άλμης από μονάδες αφαλάτωσης υφάλμυρου νερού, οι οποίες βρίσκονται κοντά σε αγροτικές περιοχές με κατάλληλες καλλιέργειες για νερό υψηλής αλατότητας. Η μέθοδος περιλαμβάνει την άρδευση άλμης με ψεκασμό σε φυτά ανθεκτικά στο αλάτι (γνωστά και ως «αλόφυτα») και την διήθηση του κάδου μέσω χωμάτινων λεκανών ταχείας διήθησης (RIBs). Κατά την τεχνική της άρδευσης, η άλμη διηθείται σε κανάλι το οποίο προορίζεται για άρδευση και αραιώνεται μέσω ανάμιξης με πόσιμο νερό προκειμένου να πληρούνται οι περιορισμοί ποιότητας και τα όρια ανοχής αλατότητας βλάστησης. Επιτυγχάνεται έτσι η μείωση του όγκου της άλμης μέσω του φαινομένου της εξατμισοδιαπνοής και η αξιοποίηση της. Παράλληλα, απαιτείται η συλλογή των στραγγισμάτων προς αποφυγή πιθανής επιμόλυνσης του υπόγειου υδροφορέα. Από την άλλη, η τεχνική των χωμάτινων λεκανών ταχείας διήθησης βασίζεται στη φυσική διήθηση και αποθήκευση του νερού μέσω των γεωλογικών σχηματισμών. Αναλυτικότερα, οι RIBs (Rapid Infiltration Basins) είναι ρηχές, ανοιχτές λεκάνες με διαπερατό έδαφος, όπου το υγρό απόβλητο διασκορπίζεται και αφήνεται να διηθηθεί σταδιακά στο έδαφος.

Η επιλογή αυτής της μεθόδου διάθεσης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το κλίμα, η διαθεσιμότητα και το κόστος της γης, το ποσοστό διήθησης, οι απαιτήσεις άρδευσης, η ποιότητα των υδάτων των υπόγειων υδροφορέων, η ανοχή αλατότητας της αρδευόμενης βλάστησης (TDS < 500 mg/L για όλα τα φυτά, TDS > 2000 mg/L για αλόφυτα) και η ικανότητα του συστήματος διασποράς να συμμορφώνεται με τις σχετικές κανονιστικές απαιτήσεις και τα πρότυπα ποιότητας των υπόγειων υδάτων. Ακόμη, ως προς τον τύπο εδάφους προτιμώνται τα ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη λόγω ελαχιστοποίησης της έκπλυσης ιχνομετάλλων, με τα αργιλώδη να θεωρούνται καταλληλότερα.

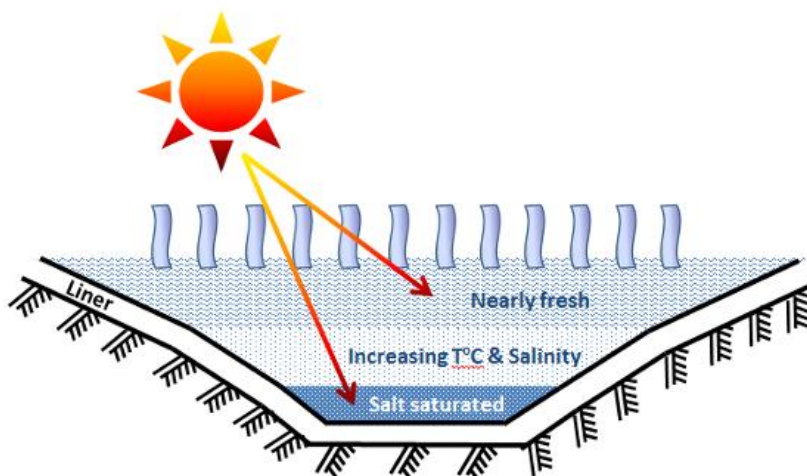
Η διάθεση στο έδαφος αποτελεί βιώσιμη μέθοδο για μονάδες αφαλάτωσης στην ενδοχώρα, σε άγονες και απομακρυσμένες περιοχές, με μηδενική επίδραση στα θαλάσσια οικοσυστήματα. Παρόλα αυτά, μπορεί να έχει αρνητικό αντίκτυπο στον υποκείμενο υδροφόρο ορίζοντα και στην χλωρίδα, εφόσον οι επιφανειακοί υδροφόροι ορίζοντες είναι ως επί το πλείστον χαμηλότερης αλατότητας. Επιπλέον, είναι πιθανή η ύπαρξη μολυσματικών παραγόντων όπως αρσενικό και νιτρικά στο συμπύκνωμα, με αποτέλεσμα την απορρόφηση τους από τα φυτά ή την έκπλυση τους στο έδαφος ή στα υπόγεια ύδατα. Τέλος, η τεχνική χαρακτηρίζεται από υψηλό κόστος συντήρησης και κατασκευής, ενώ η βιωσιμότητά της δεν έχει αποδειχθεί σε μεγάλη κλίμακα.<sup>22,18,29,27,30,31</sup>



Εικόνα 8: Διάθεση άλμης στο έδαφος<sup>31</sup>

## 2.2.4 ΛΙΜΝΕΣ ΕΞΑΤΜΙΣΗΣ

Οι λίμνες εξάτμισης αποτελούν ρηχές, επενδεδυμένες, χωμάτινες λεκάνες, στις οποίες η άλμη εξατμίζεται φυσικά μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας. Με την σταδιακή εξάτμιση του γλυκού νερού, τα ανόργανα άλατα στο συμπύκνωμα κατακρημνίζονται σε κρυστάλλους άλατος, οι οποίοι συλλέγονται περιοδικά και απορρίπτονται κατά κανόνα σε χώρους υγειονομικής ταφής. Οι δεξαμενές εξάτμισης ταξινομούνται σε συμβατικές δεξαμενές εξάτμισης, οι οποίες σχεδιάζονται αποκλειστικά για διάθεση άλμης και λίμνες εξάτμισης με βαθμίδα αλατότητας (ηλιακές λίμνες), οι οποίες αξιοποιούν συγχρόνως την ηλιακή ενέργεια για την παραγωγή θερμικής ή ηλεκτρικής ενέργειας. Έχουν υιοθετηθεί ευρέως για τη διάθεση άλμης σε πολλές ξηρές και ημίξηρες περιοχές ως μια αξιόπιστη λύση, απλής κατασκευής και εφαρμογής, με χαμηλές ανάγκες συντήρησης, η οποία δεν επηρεάζει τα υδάτινα οικοσυστήματα. Ωστόσο, η μέθοδος χαρακτηρίζεται από περιορισμένη δυναμικότητα, ευαισθησία στις κλιματολογικές συνθήκες, αρνητικές επιπτώσεις στην χλωρίδα και αυξημένες απαιτήσεις έκτασης γης, γεγονός που οδηγεί σε σημαντικά υψηλό κόστος επένδυσης. Επιπλέον, η απώλεια νερού μέσω εξάτμισης συνιστά σημαντικό μειονέκτημα, καθώς πρόκειται για βασικό φυσικό πόρο. Παράλληλα, ενέχει κινδύνους διαρροής συμπυκνώματος και επιμόλυνσης του υπόγειου υδροφορέα. Αναλυτικότερα, οι περιβαλλοντικοί κανονισμοί υποχρεώνουν τις δεξαμενές εξάτμισης να κατασκευάζονται με αδιαπέραστη επένδυση για την προστασία των υποκείμενων υδροφορέων, ενώ για άλμη υψηλού επιπέδου ιχνομετάλλων, απαιτείται διπλή επένδυση. Πιθανή απουσία ή φθορά ένδυσης, δημιουργεί τον κίνδυνο διείσδυσης άλμης στον υδροφόρο ορίζοντα κάτω από τη λίμνη και την υποβάθμιση της ποιότητας των υπόγειων υδάτων. <sup>22,18,29,27,30,31,25</sup>



Εικόνα 9: Διάθεση άλμης σε λίμνες εξάτμισης <sup>29</sup>

### 2.2.5 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΧΕΤΕΥΣΗΣ

Κατά την τεχνική αυτή, η άλμη απορρίπτεται σε σύστημα συλλογής υγρών αποβλήτων. Εφαρμόζεται σε μικρής κλίμακας μονάδες αφαλάτωσης και περιορίζεται κυρίως σε ρεύματα χαμηλής αλατότητας. Ο περιορισμός αυτός αποδίδεται στην υψηλή συγκέντρωση της άλμης σε ολικά διαλυμένα στερεά, η οποία ενδέχεται να προκαλέσει προβλήματα στο σύστημα επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, όπως τη διαδικασία βιολογικής επεξεργασίας, επηρεάζοντας την καταλληλότητα του παραγόμενου νερού για αρδευτική χρήση. Η μέθοδος πλεονεκτεί ως μια απλή, οικονομική και εύκολα αδειοδοτήσιμη τεχνική καθώς αξιοποιεί ήδη υπάρχουσες υποδομές. Επιπλέον, επιτυγχάνονται υψηλοί βαθμοί αραιώσης της άλμης, καθιστώντας την μέθοδο βιώσιμη και αποδοτική. Παρόλα αυτά, η περιορισμένη εφαρμογή της σε συστήματα χαμηλής αλατότητας και μικρού υδραυλικού φορτίου αποτελούν σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου.<sup>18,22,29</sup>



Εικόνα 10: Διάθεση άλμης σε συστήματα αποχέτευσης<sup>29</sup>

## 2.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΛΜΗΣ

Η απλή διάθεση της άλμης, δεν αποτελεί βιώσιμη ή ολοκληρωμένη λύση, καθώς μεταφέρει το πρόβλημα στο περιβάλλον χωρίς να το επιλύει. Επομένως, για την ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων, απαιτείται η επεξεργασία της. Οι τεχνολογίες επεξεργασίας της άλμης εστιάζουν στη μείωση του όγκου της, στην ανάκτηση υποπροϊόντων καθώς και μεγάλου ποσοστού νερού που χωρίς επεξεργασία διατίθεται ανεκμετάλλευτο στον τελικό αποδέκτη. Οι κύριες μέθοδοι διακρίνονται σε θερμικές και χρήσης μεμβρανών ενώ απαραίτητη είναι και η προεπεξεργασία για την αντιμετώπιση ζητημάτων ρύπανσης, καθώς μπορούν να έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στην απόδοση των τεχνολογιών επεξεργασίας άλμης.

### 2.3.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΛΜΗΣ

Οι κύριοι παράγοντες ρύπανσης είναι τα δυσθενή ιόντα που περιέχονται στην άλμη ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ ) τα οποία απομακρύνονται με τις μεθόδους προεπεξεργασίας, οι οποίες περιλαμβάνουν χημική καταβύθιση, χημική κροκίδωση, ηλεκτροκροκίδωση, ιοντοεναλλαγή και νανοδιήθηση. Για τα ιόντα σκληρότητας ( $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$ ) τα οποία παρατηρούνται σε υψηλά επίπεδα, χρησιμοποιείται συνήθως η χημική καθίζηση ως τεχνολογία προεπεξεργασίας καθώς επιτυγχάνει αποτελεσματική μείωση της σκληρότητας και ελαχιστοποίηση της έμφραξης μεμβρανών.



Εικόνα 11: Τεχνολογίες προεπεξεργασίας άλμης <sup>22</sup>

Στη συνέχεια, ακολουθούν οι μέθοδοι επεξεργασίας της άλμης πριν την τελική της διάθεση, στις οποίες εμπεριέχονται οι θερμικές τεχνολογίες και οι τεχνολογίες μεμβρανών. Αναλυτικότερα, οι θερμικές τεχνολογίες περιλαμβάνουν αλλαγή φάσης, ενώ οι τεχνολογίες μεμβρανών πραγματοποιούνται σε μια φάση, την υγρή. Οι θερμικές διεργασίες είναι ιδιαίτερα ενεργοβόρες και συνήθως παρουσιάζουν χαμηλή ενεργειακή αποδοτικότητα σε σχέση με το κόστος λειτουργίας τους. Οι τεχνικές χρήσης μεμβρανών παράγουν συνήθως μεγάλους όγκους αποβλήτων κατά την λειτουργία τους σε τυπικές ανακτήσεις της τάξεως του 50-80%. Παρόλα αυτά μερικές από αυτές τις μεθόδους, όπως FO και MD, λειτουργούν σε υψηλές αποδόσεις, επιτυγχάνοντας μηδενική απόρριψη υγρών αποβλήτων (ZLD). Στις επόμενες υποενότητες παρουσιάζονται οι τεχνολογίες επεξεργασίας και η κατάταξή τους στις παραπάνω κατηγορίες. <sup>22,32</sup>

## 2.3.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΛΜΗΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

### 2.3.2.1 Αντίστροφη Ώσμωση (Reverse Osmosis - RO) και Αντίστροφη Ώσμωση Υψηλής Πίεσης (High Pressure Reverse Osmosis - HPRO):

Η Αντίστροφη Ώσμωση (RO) αποτελεί την πιο διαδεδομένη τεχνολογία μεμβρανών, καθώς είναι κατάλληλη για ιόντα και για χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις ( $MW < 100 \text{ Da}$ ). Χρησιμοποιεί ημιπερατές μεμβράνες και βασίζεται στην αντιστροφή του φαινομένου της όσμωσης μέσω της εφαρμογής κατάλληλης πίεσης ( $P > P_{\text{οσμωτική}}$ ) για την απομάκρυνση διαλυμένων αλάτων και άλλων ρύπων.<sup>18</sup> Αντίστοιχα, η Αντίστροφη όσμωση υψηλής πίεσης (HPRO), εξειδικεύεται στην επεξεργασία άλμης πολύ υψηλής αλατότητας (hypersaline brine), καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλότερες πιέσεις λειτουργίας ( $P > 90 \text{ bar}$ ).<sup>33</sup> Ωστόσο, οι τεχνολογίες αυτές παρουσιάζουν αυξημένο κίνδυνο σχηματισμού επικαθίσεων και σημαντικές ενεργειακές απαιτήσεις, γεγονός που οδηγεί σε υψηλότερο λειτουργικό κόστος.<sup>34</sup>

### 2.3.2.2 Φυσική ή Εμπρόσθια Ώσμωση (Forward Osmosis - FO)

Στη διαδικασία εμπρόσθιας όσμωσης (FO), τα μόρια νερού από την άλμη τροφοδοσίας κατευθύνονται διαμέσου της ημιπερατής μεμβράνης, προς ένα πιο συμπυκνωμένο διάλυμα, γνωστό ως διάλυμα έλξης (draw solution).<sup>35</sup> Δεδομένου ότι αυτή η διαδικασία εκμεταλλεύεται το φαινόμενο της φυσικής όσμωσης, χαρακτηρίζεται από ελάχιστες ενεργειακές απαιτήσεις και κατά συνέπεια, χαμηλό κόστος σε σύγκριση με τις παραδοσιακές τεχνολογίες.<sup>36</sup> Επιπλέον, η υψηλή καθαρότητα της τροφοδοσίας δεν είναι απαραίτητη, καθώς η τεχνολογία παρουσιάζει μειωμένα προβλήματα ρύπανσης της μεμβράνης, λόγω της απουσίας εφαρμοζόμενης πίεσης. Ωστόσο, οι υλοποιήσεις σε πλήρη κλίμακα είναι περιορισμένες, ενώ η διαδικασία ανάκτησης του διαλύματος έλξης προσθέτει επιπλέον στάδιο στην διεργασία.<sup>37</sup>

### 2.3.2.3 Οσμωτικά Υποβοηθούμενη Αντίστροφη Ώσμωση (Osmotically Assisted Reverse Osmosis - OARO)

Η Οσμωτικά Υποβοηθούμενη Αντίστροφη Ώσμωση (OARO) αποτελεί υβριδική τεχνολογία, η οποία συνδυάζει τις αρχές της Εμπρόσθιας Ώσμωσης (FO) και της Αντίστροφης Ώσμωσης (RO), με στόχο την επεξεργασία άλμης υψηλής συγκέντρωσης αλάτων. Σε αντίθεση με την RO, όπου εφαρμόζεται υψηλή εξωτερική πίεση, και με την FO, η οποία βασίζεται αποκλειστικά στην οσμωτική κλίση, η OARO χρησιμοποιεί ένα στάδιο RO σε συνδυασμό με ένα διάλυμα έλξης, μειώνοντας την οσμωτική πίεση και επιτρέποντας τη λειτουργία σε χαμηλότερες πιέσεις. Το υβριδικό αυτό σύστημα επιτρέπει τη σταδιακή συμπύκνωση της άλμης, επιτυγχάνοντας υψηλότερη ανάκτηση νερού, καθώς και μειωμένη ενεργειακή κατανάλωση και λειτουργικό κόστος σε σύγκριση με την RO. Ωστόσο, η απαίτηση πρόσθετου σταδίου για την ανάκτηση του διαλύματος έλξης, εισάγει επιπλέον κόστος και πολυπλοκότητα στη διαδικασία.<sup>38</sup>

### 2.3.2.4 Απόσταξη με Μεμβράνες (Membrane Distillation - MD)

Η Απόσταξη με Μεμβράνες (MD) αποτελεί υβριδική διαδικασία, στην οποία ο διαχωρισμός αλάτων βασίζεται στην εφαρμογή υδρόφοβης μεμβράνης και την αξιοποίηση της θερμικής ενέργειας για την εξάτμιση του νερού.<sup>33,37</sup> Η μεμβράνη λειτουργεί ως φυσικό εμπόδιο, αποτρέποντας τη διέλευση των διαλυμένων ιόντων και επιτρέποντας αποκλειστικά τη διέλευση υδρατμών.<sup>10,18</sup> Η κινητήρια δύναμη είναι η διαφορά πίεσης ατμού εκατέρωθεν της μεμβράνης για την επίτευξη της ισορροπίας υγρού-ατμού και την συμπύκνωση των διαλυμένων αλάτων.<sup>18,37</sup> Η

τεχνική αυτή θεωρείται απλή και χαρακτηρίζεται από υψηλές αποδόσεις, χαμηλή πίεση λειτουργίας, ευελιξία στην ποιότητα τροφοδοσίας και δυνατότητα αξιοποίησης θερμικής ενέργειας χαμηλής ποιότητας ή ενσωμάτωσης ΑΠΕ, μειώνοντας σημαντικά το λειτουργικό της κόστος και την ενεργειακή της αποτύπωση.<sup>10</sup> Παρόλα αυτά, χαρακτηρίζεται από χαμηλή ροή διηθήματος και αντίστοιχα χαμηλή απόδοση σε σχέση με την RO, καθώς και από τον κίνδυνο απώλειας της υδροφοβικότητας της μεμβράνης.<sup>33,37</sup>

### **2.3.2.5 Κρυστάλλωση με Μεμβράνες (Membrane Crystallization - MCr)**

Η Κρυστάλλωση με Μεμβράνες (MCr) αποτελεί μια καινοτόμο επέκταση της απόσταξης με μεμβράνες (MD), η οποία συνδυάζεται με τη διαδικασία της ελεγχόμενης κρυστάλλωσης.<sup>39</sup> Αξιοποιεί θερμική ενέργεια για την παραγωγή υδρατμών, οι οποίοι διέρχονται μέσω της υδρόφιλης μεμβράνης, με αποτέλεσμα τον υπερκορεσμό του αλατούχου διαλύματος και τον σχηματισμό υψηλής ποιότητας κρυστάλλων. Η τεχνολογία αυτή επιτρέπει τη συμπύκνωση της άλμης έως και την πλήρη ανάκτηση στερεών αλάτων και νερού, προσφέροντας μια βιώσιμη λύση για διεργασίες μηδενικής εκροής υγρών αποβλήτων (ZLD). Επιπλέον, επιτυγχάνει υψηλή καθαρότητα παραγόμενου νερού, δυνατότητα ελέγχου του μεγέθους και της μορφολογίας των παραγόμενων κρυστάλλων, καθώς και χαμηλότερες απαιτήσεις λειτουργίας σε σχέση με τις κλασικές μεθόδους κρυστάλλωσης.<sup>38</sup> Επιπρόσθετα, μπορεί να αξιοποιήσει θερμική ενέργεια χαμηλής ποιότητας ή να συνδυαστεί με ΑΠΕ, μειώνοντας το ενεργειακό και περιβαλλοντικό της αποτύπωμα. Ωστόσο, η τεχνολογία αυτή συνοδεύεται από ορισμένες προκλήσεις, όπως ο σχηματισμός επικαθίσεων, η ανεπιθύμητη κρυστάλλωση στην επιφάνεια της μεμβράνης, η ανάγκη ελέγχου των παραμέτρων λειτουργίας για βέλτιστο σχηματισμό κρυστάλλων, καθώς και η περιορισμένη εφαρμογή της σε πιλοτικό και ερευνητικό στάδιο.

### **2.3.2.6 Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis - ED) και Αντίστροφη Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis Reversal - EDR)**

Η Ηλεκτροδιάλυση (ED) και η Αντίστροφη Ηλεκτροδιάλυση (EDR) αποτελούν ηλεκτροχημικές τεχνολογίες μεμβρανών, οι οποίες βασίζονται στην εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου για την απομάκρυνση των διαλυμένων ιόντων από την άλμη.<sup>36</sup> Η μετακίνησή τους γίνεται μέσω εναλλασσόμενων κατιοντοεναλλακτικών (CEM) και ανιοντοεναλλακτικών (AEM) μεμβρανών, με αποτέλεσμα την παραγωγή αραιωμένου και συμπυκνωμένου ρεύματος.<sup>18</sup> Συγκεκριμένα, η EDR αποτελεί παραλλαγή της ED, με βασική διαφορά την περιοδική αντιστροφή της πολικότητας των ηλεκτροδίων, ελαχιστοποιώντας τον κίνδυνο σχηματισμού επικαθίσεων στις μεμβράνες και αυξάνοντας τη σταθερότητα της διεργασίας.<sup>36</sup> Οι τεχνολογίες αυτές χαρακτηρίζονται από υψηλή ευελιξία, χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση και υψηλή αποτελεσματικότητα για την επεξεργασία άλμης χαμηλής έως μέτριας αλατότητας.<sup>33</sup> Επίσης, παρέχουν τη δυνατότητα επιλεκτικής ανάκτησης αλάτων και νερού, συμβάλλοντας καθοριστικά σε συστήματα μηδενικής εκροής υγρών αποβλήτων (ZLD). Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά, η εφαρμογή τους σε υψηλής αλατότητας άλμη εξακολουθεί να περιορίζεται, απαιτώντας προσεκτικό σχεδιασμό και έλεγχο των παραμέτρων λειτουργίας για αποφυγή της έμφραξης των μεμβρανών.<sup>37</sup> Τέλος, απαιτεί σημαντικό κεφάλαιο επένδυσης, λόγω του υψηλού κόστους των ιοντοεναλλακτικών μεμβρανών και των ηλεκτροδίων.

### **2.3.2.7 Ηλεκτροδιάλυση Μετάθεση (Electrodialysis Metathesis - EDM)**

Η Ηλεκτροδιάλυση Μετάθεση (EDM) αποτελεί τροποποιημένη μορφή της συμβατικής ηλεκτροδιάλυσης (ED), σχεδιασμένη για την πρόληψη σχηματισμού κλίμακας κατά την επεξεργασία υψηλής αλατότητας άλμης.<sup>18</sup> Σε αντίθεση με την Ηλεκτροδιάλυση (ED), όπου η διαδικασία επικεντρώνεται στην απλή αφαίρεση ιόντων, η EDM χρησιμοποιεί τέσσερα διαμερίσματα, στα οποία λαμβάνει χώρα η επιλεκτική μετακίνηση των ιόντων διαμέσου των εναλλασσόμενων ιοντοεναλλακτικών μεμβρανών.<sup>37</sup> Με αυτό τον τρόπο, διευκολύνει την αναδιάταξη διαλυμένων αλάτων, με αποτέλεσμα την παραγωγή δύο ρευμάτων υψηλής καθαρότητας, κατάλληλων για επαναχρησιμοποίηση ή ανάκτηση αλάτων. Η EDM διατηρεί τα πλεονεκτήματα της ED και της EDR, ενώ παρουσιάζεται ιδιαίτερα αποτελεσματική για την επεξεργασία άλμης υψηλής αλατότητας, προωθώντας την οικονομική βιωσιμότητα εγκαταστάσεων μηδενικής εκροής υγρών αποβλήτων (ZLD).<sup>38</sup> Ωστόσο, απαιτεί έλεγχο για τη βέλτιστη λειτουργία και σημαντικά υψηλότερο αρχικό κόστος λόγω της πολυπλοκότητας της διαδικασίας και του αριθμού των μεμβρανών.<sup>46</sup>

## **2.3.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΛΜΗΣ ΜΕ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ**

### **2.3.3.1 Απόσταξη με Εκτόνωση (Multi-Stage Flash Distillation - MSF) και Απόσταξη με Πολλαπλές Βαθμίδες (Multi-Effect Distillation - MED)**

Η Απόσταξη με Εκτόνωση (MSF) και η Απόσταξη με Πολλαπλές Βαθμίδες (MED) αποτελούν τις πλέον καθιερωμένες θερμικές τεχνολογίες αφαλάτωσης, οι οποίες εφαρμόζονται ευρέως στη διαχείριση και περαιτέρω επεξεργασία άλμης υψηλής αλατότητας.<sup>18</sup> Η MSF βασίζεται στην ξαφνική εκτόνωση (flash evaporation) του προθερμασμένου νερού σε διαδοχικούς θαλάμους μειούμενης πίεσης για την παραγωγή ατμού, ο οποίος στη συνέχεια συμπυκνώνεται σε εναλλάκτες ανάκτησης θερμότητας.<sup>33</sup> Αντίθετα, η MED λειτουργεί με τη θέρμανση της τροφοδοσίας σε διαδοχικά δοχεία, όπου ο ατμός χρησιμοποιείται για να θερμάνει την επόμενη χαμηλότερης πίεσης και θερμοκρασίας βαθμίδα, επιτρέποντας την επαναλαμβανόμενη αξιοποίηση της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης.<sup>10,37</sup> Οι δύο τεχνολογίες είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές για μεγάλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας άλμης υψηλής αλατότητας, με ελάχιστο κίνδυνο επικαθίσεων σε σύγκριση με τις τεχνολογίες μεμβρανών.<sup>18</sup> Ωστόσο, χαρακτηρίζονται από υψηλή κατανάλωση θερμικής ενέργειας, με την MED να επιτυγχάνει καλύτερη ενεργειακή αξιοποίηση, λόγω της πολυβάθμιας χρήσης της θερμότητας.<sup>18</sup> Παρόλο που η αρχική επένδυση και το λειτουργικό κόστος παραμένουν υψηλά, λόγω της ανάγκης μεγάλης υποδομής, της τακτικής συντήρησης και των υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων, η αξιοποίηση θερμότητας ή ο συνδυασμός τους με ΑΠΕ μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την οικονομική τους βιωσιμότητα, ιδιαίτερα σε εφαρμογές ZLD.<sup>10,33</sup>

### **2.3.3.2 Συμπυκνωτήρες (Brine Concentrators - BC) και Κρυσταλλωτήρες Άλμης (Brine Crystallizers - BCr)**

Οι συμπυκνωτήρες και οι κρυσταλλωτήρες άλμης αποτελούν τις βασικές τεχνολογίες επεξεργασίας άλμης για την επίτευξη διεργασιών μηδενικής εκροής υγρών αποβλήτων (ZLD).<sup>18</sup> Εμπίπτουν στην κατηγορία των θερμικών τεχνολογιών και βασίζονται στη σταδιακή εξάτμιση του νερού από την άλμη, οδηγώντας στον υπερκορεσμό του διαλύματος και συνεπώς στην

κρυστάλλωση των διαλυμένων αλάτων. Συγκεκριμένα, οι συμπυκνωτήρες άλμης (BC) επιτυγχάνουν σταδιακή συμπύκνωση της άλμης με ελεγχόμενη χρήση θερμικής ενέργειας, μειώνοντας τον όγκο της άλμης και την ενεργειακή κατανάλωση της διεργασίας.<sup>33,37</sup> Η επακόλουθη κρυστάλλωση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε εντός των ίδιων των συμπυκνωτήρων, είτε σε ξεχωριστούς κρυσταλλωτήρες. Οι κρυσταλλωτήρες άλμης (BCr) προωθούν τον σχηματισμό και την ανάπτυξη κρυστάλλων από τα υπερκορεσμένα διαλύματα άλμης, εξασφαλίζοντας παράλληλα υψηλή καθαρότητα στερεών αλάτων και αποτελεσματική ανάκτηση νερού.<sup>37</sup> Ακόμη, οι τεχνολογίες αυτές προσφέρουν ευελιξία στην ποιότητα τροφοδοσίας και δυνατότητα αύξησης της ενεργειακής αποδοτικότητας μέσω ανάκτησης θερμότητας και ενσωμάτωσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η χρήση τους είναι ιδιαίτερα σημαντική για άλμη υψηλής αλατότητας, όπου οι συμβατικές τεχνολογίες μεμβρανών καθίστανται οικονομικά ή τεχνικά περιοριστικές. Ωστόσο, χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργειακή κατανάλωση λόγω της θερμικής φύσης των διεργασιών και της υψηλής λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης του νερού. Παράλληλα, ο κίνδυνος σχηματισμού κλίμακας στις επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας αυξάνει το λειτουργικό κόστος και απαιτεί τακτικό καθαρισμό.<sup>33</sup>

#### **2.3.3.3 Ξηραντήρας Ψεκασμού (Spray Dryer - SD)**

Οι Ξηραντήρες με Ψεκασμό (Spray Dryers - SD) αποτελούν εναλλακτική τεχνολογία έναντι των κρυσταλλωτήρων (BCr) για τη συμπύκνωση άλμης, μετατρέποντάς την σε ξηρή σκόνη αλάτων.<sup>18</sup> Η μέθοδος βασίζεται στον ψεκασμό της άλμης σε θάλαμο ξήρανσης, όπου θερμά αέρια ρεύματα προκαλούν ταχεία εξάτμιση του νερού, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό λεπτών σωματιδίων ξηρού αλατούχου υπολείμματος.<sup>37</sup> Χρησιμοποιείται κυρίως ως τελικό στάδιο σε συστήματα μηδενικής εκροής υγρών αποβλήτων (ZLD), προσφέροντας μια αποτελεσματική λύση για τη διαχείριση άλμης υψηλής αλατότητας.<sup>33</sup> Η τεχνολογία αυτή ξεχωρίζει για την απλότητα, την προσαρμοστικότητα σε διαφορετικούς όγκους άλμης και την ευελιξία στην πηγή θερμικής ενέργειας, μειώνοντας έτσι το λειτουργικό κόστος. Επιπλέον, προσφέρει υψηλή θερμική απόδοση λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας των σταγονιδίων, επιτρέποντας ταχεία εξάτμιση και δυνατότητα συμπύκνωσης σε ένα μόνο στάδιο. Η ανταγωνιστική υπεροχή της τεχνολογίας σε σχέση με τους κρυσταλλωτήρες έγκειται στη δυνατότητα ελέγχου των παραμέτρων ποιότητας των στερεών αλάτων, επιτυγχάνοντας την παραγωγή προϊόντων υψηλής καθαρότητας και ελεγχόμενων χαρακτηριστικών, κατάλληλων για επαναχρησιμοποίηση ή εμπορική αξιοποίηση.<sup>18</sup> Ωστόσο, η εφαρμογή της περιορίζεται από την υψηλή ενεργειακή κατανάλωση, τον κίνδυνο δημιουργίας επικαθίσεων και το σχετικά υψηλό κόστος κεφαλαιουχικού εξοπλισμού και συντήρησης.<sup>33</sup>

#### **2.3.3.4 Ευτηκτική Κρυστάλλωση (Eutectic Freeze Crystallization - EFC)**

Η Ευτηκτική Κρυστάλλωση (EFC) αποτελεί μια προηγμένη θερμική τεχνολογία για τη διαχείριση άλμης υψηλής αλατότητας, η οποία εκμεταλλεύεται το φαινόμενο του ευτηκτικού σημείου των διαλυμάτων.<sup>37</sup> Σε αντίθεση με τις συμβατικές μεθόδους εξάτμισης, λειτουργεί με τη ψύξη του υπερκορεσμένου διαλύματος, προκαλώντας ταυτόχρονη κρυστάλλωση του νερού και των διαλυμένων αλάτων του, κατά την πτώση της θερμοκρασίας του κάτω από το ευτηκτικό του σημείο.<sup>36,37</sup> Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται λόγω της διαφορετικής τους πυκνότητας, ενώ η επιλεκτικότητα εξασφαλίζεται μέσω της διαφορετικής θερμοκρασίας ευτηκτικού σημείου που

παρουσιάζει κάθε ένωση.<sup>18,33</sup> Δεδομένου ότι η λανθάνουσα θερμότητα πήξης του νερού είναι πολύ μικρότερη από αυτή της εξάτμισης, η EFC παρουσιάζει χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με την παραδοσιακή θερμική κρυστάλλωση, γεγονός που οδηγεί σε υψηλότερη ενεργειακή απόδοση και μειωμένο λειτουργικό κόστος.<sup>33</sup> Η διαδικασία αυτή χαρακτηρίζεται από υψηλή καθαρότητα παραγόμενου νερού και δυνατότητα ανάκτησης πολύτιμων αλάτων, προωθώντας την οικονομική αξία και την κυκλική οικονομία σε συστήματα μηδενικής εκροής υγρών αποβλήτων (ZLD). Παρά τα οφέλη, η εφαρμογή της τεχνολογίας σε βιομηχανική κλίμακα περιορίζεται από την πολυπλοκότητα του εξοπλισμού, το υψηλό κόστος επένδυσης, τις προκλήσεις κλίμακας σε άλμη υψηλής αλατότητας και τις απαιτήσεις προσεκτικού σχεδιασμού για τη βέλτιστη απόδοση των κρυστάλλων.<sup>33</sup>

### 2.3.3.5 Ενισχυμένη Εξάτμιση με Υποβοήθηση Ανέμου (Wind-Aided Intensified Evaporation - WAIV)

Η Ενισχυμένη Εξάτμιση με Υποβοήθηση Ανέμου (WAIV) αποτελεί μια καινοτόμο μέθοδο συμπύκνωσης άλμης, η οποία αξιοποιεί την αιολική ενέργεια για την επιτάχυνση της φυσικής εξάτμισης. Η διεργασία βασίζεται σε ειδικά σχεδιασμένες επιφάνειες, στις οποίες εκτίθεται η άλμη σε ρεύματα αέρα, αυξάνοντας την επιφανειακή επαφή και εντείνοντας το φαινόμενο αυτό υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες.<sup>52</sup> Έτσι, επιτυγχάνεται μείωση του όγκου της άλμης και παραγωγή συμπυκνωμένου διαλύματος υψηλής αλατότητας ή στερεών αλάτων, κατάλληλων για περαιτέρω επεξεργασία ή ανάκτηση.<sup>18,37</sup> Αποτελεί ενεργειακά αποδοτική και περιβαλλοντικά βιώσιμη τεχνολογία, καθώς παρουσιάζει χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση και συνεπώς λειτουργικό κόστος, λόγω της αξιοποίησης φυσικού ανέμου, μειώνοντας την τελική ανάγκη θερμικής ενέργειας.<sup>18,33</sup> Επιπρόσθετα, απαιτεί μικρότερη κατανάλωση γης σε σύγκριση με παραδοσιακές επιφανειακές μεθόδους εξάτμισης, όπως οι λίμνες εξάτμισης και παρουσιάζει δυνατότητα εφαρμογής σε μεγάλες κλίμακες.<sup>33,37</sup> Ωστόσο, η αποτελεσματικότητά της εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ένταση του ανέμου, ενώ η επίτευξη υψηλών ρυθμών εξάτμισης απαιτεί σχετικά μεγάλη επιφάνεια εγκατάστασης σε σύγκριση με τις συμβατικές θερμικές μεθόδους, γεγονός που αυξάνει την πολυπλοκότητα της εγκατάστασης και το αρχικό κόστος επένδυσης.



Εικόνα 12: Τεχνολογίες επεξεργασίας άλμης<sup>22</sup>

### 3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΛΜΗΣ

Η διαχείριση της άλμης που παράγεται από μονάδες αφαλάτωσης αποτελεί πρόκληση ως προς την περιβαλλοντική τους βιωσιμότητα, καθώς, μέσω των παραπάνω μεθόδων, η άλμη εξακολουθεί να αντιμετωπίζεται ως απόβλητο. Επομένως, αναπτύσσονται και εφαρμόζονται νέες τεχνολογίες που επιτρέπουν τόσο την ασφαλή επεξεργασία της, όσο και την αξιοποίησή της. Έτσι, σύμφωνα με το πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας, η αξιοποίηση της άλμης καθίσταται αναγκαία, προκειμένου να μετατραπεί από απόβλητο προς διάθεση σε πολύτιμο πόρο. Μια υποσχόμενη και καινοτόμος μέθοδος για την αξιοποίηση της άλμης είναι η χρήση της ως πρώτη ύλη είτε σε τεχνολογίες χλωρίου-αλκαλίου, είτε σε προηγμένες ηλεκτροχημικές τεχνολογίες, μέσω των οποίων είναι δυνατή η παραγωγή χρήσιμων και εμπορεύσιμων προϊόντων.<sup>40</sup>

#### 3.1 ΚΛΑΣΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΧΛΩΡΙΟΥ-ΑΛΚΑΛΕΩΣ

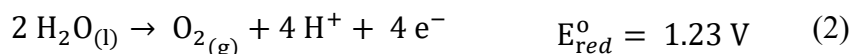
Οι τεχνολογίες χλωρίου-αλκαλίου (chlor-alkali technologies) αποτελούν εμπορικά ώριμες βιομηχανικές μεθόδους για την αξιοποίηση διαλύματος χλωριούχου νατρίου (άλμης), μέσω της ηλεκτρόλυσής του. Διακρίνεται σε τρεις βασικούς τύπους: τις κυψέλες υδραργύρου, τις κυψέλες διαφράγματος και τις κυψέλες μεμβράνης. Οι τεχνολογίες κατατάσσονται σύμφωνα με τον τύπο ηλεκτρολυτικού κελιού που χρησιμοποιείται και αναλύονται εκτενέστερα στις παρακάτω υποενότητες.

##### 3.1.1 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ NaCl

Η ηλεκτρόλυση χλωριούχου νατρίου (NaCl) σε υδατικό διάλυμα αποτελεί τη βασική αρχή λειτουργίας των τεχνολογιών χλωρίου-αλκαλίου. Κατά τη διεργασία αυτή, εφαρμόζεται ηλεκτρική τάση (DC) μεταξύ των ηλεκτροδίων, με σκοπό την πρόκληση μη αυθόρμητης χημικής αντίδρασης και τελικά την ηλεκτροχημική διάσπαση της άλμης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή χλωρίου (Cl<sub>2</sub>), υδρογόνου (H<sub>2</sub>) και υδροξειδίου του νατρίου (NaOH). Αναλυτικότερα, υπάρχει μεταφορά μεταξύ ηλεκτρονίων και ιόντων ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, κατά την οποία τα ανιόντα, δίνουν ηλεκτρόνια στην άνοδο (+) και τα κατιόντα δέχονται ηλεκτρόνια από την κάθοδο (-). Έτσι, στην άνοδο, λαμβάνει χώρα η αντίδραση έκλυσης χλωρίου (Cl<sub>2</sub>) όπου τα ιόντα χλωρίου (Cl<sup>-</sup>) οξειδώνονται προς αέριο χλώριο, ενώ στην κάθοδο η αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) όπου τα ιόντα υδρογόνου (H<sup>+</sup>) ανάγονται προς αέριο υδρογόνο. Παράλληλα, τα ιόντα νατρίου (Na<sup>+</sup>) συνδυάζονται με τα ιόντα υδροξυλίου (OH<sup>-</sup>) από την διάσπαση του νερού και σχηματίζουν καυστικό νάτριο στο διάλυμα.<sup>41-44</sup>

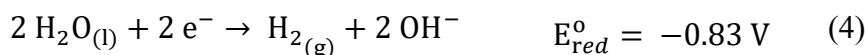
### 3.1.2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Σε αυτό το υποκεφάλαιο αναλύεται η θερμοδυναμική της ηλεκτρόλυσης διαλύματος χλωριούχου νατρίου για την κατανόηση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια. Συγκεκριμένα, στην άνοδο ενδέχεται να προκληθούν δύο θερμοδυναμικά πιθανές αντιδράσεις οξειδωσης, η αντίδραση έκλυσης χλωρίου (CIER) και η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER). Παρατίθενται οι ημι-αντιδράσεις με τα πρότυπα δυναμικά τους.



Τα πρότυπα δυναμικά (standard-state potentials) για αυτές τις ημι-αντιδράσεις είναι σχετικά κοντά, με την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου να παρουσιάζει ελαφρώς χαμηλότερο δυναμικό, καθιστώντας την αντίδραση θερμοδυναμικά ευνοούμενη στις πρότυπες συνθήκες. Ωστόσο, σε πραγματικές συνθήκες, η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου εμφανίζει υψηλή υπέρταση στην επιφάνεια των περισσότερων ηλεκτροδίων, αυξάνοντας σημαντικά το πραγματικό απαιτούμενο δυναμικό της αντίδρασης. Αντίθετα, η αντίδραση παραγωγής αερίου χλωρίου έχει χαμηλότερη υπέρταση με αποτέλεσμα να επικρατεί κινητικά. Επιπλέον, η αντίδραση έκλυσης χλωρίου μπορεί να κυριαρχήσει θερμοδυναμικά μέσω της αύξησης συγκέντρωσης ιόντων χλωρίου στην επιφάνεια της ανόδου, η οποία σύμφωνα με την εξίσωση Nernst, μειώνει το δυναμικό οξειδωσης της αντίδρασης. Στην πράξη, η άντληση κορεσμένου διαλύματος άλμης στο διαμέρισμα ανόδου διασφαλίζει την επικράτηση της αντίδρασης παραγωγής χλωρίου, ακόμη και χωρίς τον συνυπολογισμό της υπέρτασης. Συνοψίζοντας, σε πραγματικές συνθήκες, η αντίδραση έκλυσης χλωρίου υπερισχύει τόσο θερμοδυναμικά όσο και κινητικά.<sup>44-46</sup>

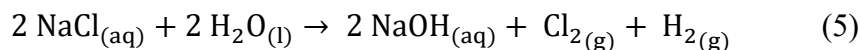
Στην κάθοδο, οι δύο πιθανές θερμοδυναμικές αντιδράσεις είναι η αναγωγή ιόντων νατρίου και η αναγωγή μορίων νερού, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω με τα αντίστοιχα πρότυπα δυναμικά τους.



Όπως είναι εμφανές, η αναγωγή του νερού είναι σαφώς πιο ευνοϊκή θερμοδυναμικά, καθώς παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερο δυναμικό και απαιτεί λιγότερη ενέργεια. Συνεπώς, σε υδατικά συστήματα, η αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) επικρατεί θερμοδυναμικά και πρακτικά στο διαμέρισμα καθόδου έναντι της αντίδρασης έκλυσης νατρίου (NaER), η οποία είναι ενεργειακά πιο απαιτητική.<sup>42,44</sup>

Ακολούθως, διαμορφώνεται η συνολική αντίδραση και οι ημι-αντιδράσεις ως εξής:

Συνολική αντίδραση:

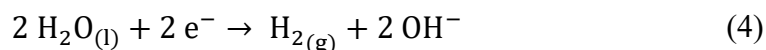


Ημι-αντιδράσεις:

Στην άνοδο (οξειδωση):

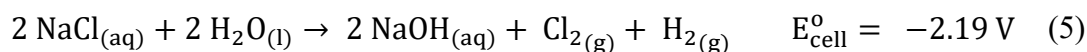


Στην κάθοδο (αναγωγή):



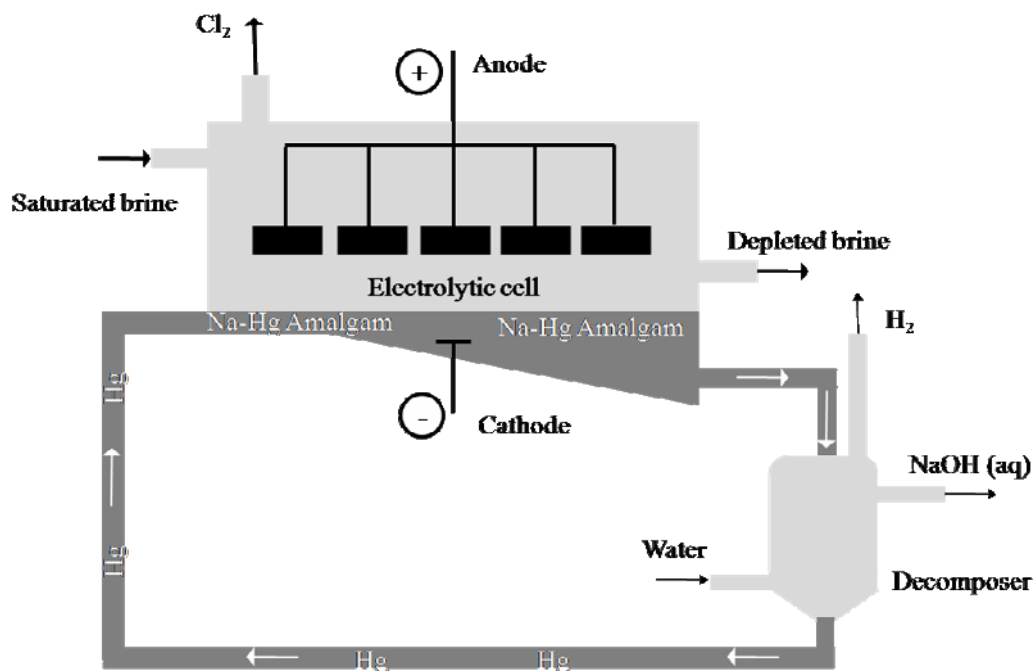
Επομένως, το θεωρητικό ελάχιστο δυναμικό που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση του διαλύματος NaCl είναι περίπου 2,19 V και υπολογίζεται μέσω της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ημι-αντιδράσεων. Αντιπροσωπεύει την ελάχιστη τάση που πρέπει να εφαρμοστεί στο κύκλωμα για να πραγματοποιηθεί η διάσπαση του διαλύματος. Σημειώνεται ότι το πρακτικό δυναμικό λειτουργίας είναι πάντα μεγαλύτερο από το ελάχιστο θεωρητικό, εξαιτίας των υπερτάσεων στα ηλεκτρόδια και της ωμικής αντίστασης του διαλύματος, γεγονός που εξασφαλίζει ικανοποιητική απόδοση και σταθερότητα στη διεργασία.<sup>41,42,47</sup>

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{red}_{\text{καθόδου}}}^{\circ} - E_{\text{red}_{\text{ανόδου}}}^{\circ} \quad (6)$$



### 3.1.3 ΚΥΨΕΛΗ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ (MERCURY CELL)

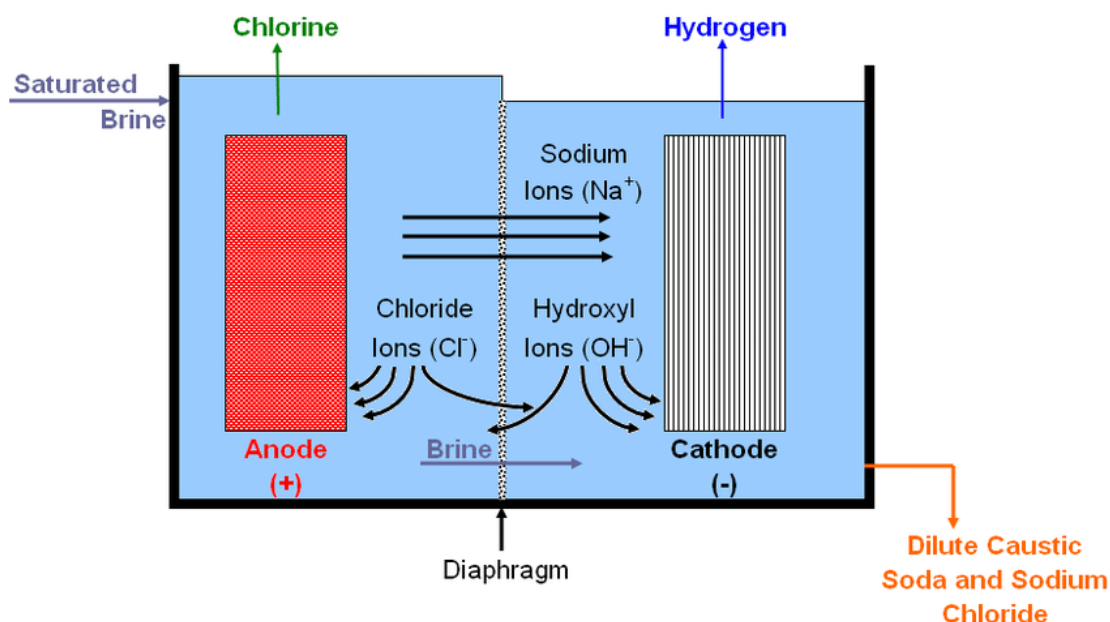
Η τεχνολογία κυψέλης υδραργύρου αποτελείται από δύο μονάδες, την κυψέλη ηλεκτρόλυσης και την κυψέλη αποσύνθεσης. Η άνοδος κατασκευάζεται από φύλλο τιτανίου επικαλυμμένο με οξείδιο του ρουθηνίου και οξείδιο του τιτανίου και η κάθοδος από υδράργυρο. Στον ηλεκτρολύτη λαμβάνει χώρα η ηλεκτρολυτική αποσύνθεση κορεσμένου διαλύματος άλμης (ηλεκτροδιάσπαση), η οποία οδηγεί στην παραγωγή χλωρίου στην άνοδο και αμαλγάματος νατρίου στην κάθοδο. Στη συνέχεια, το παραγόμενο κράμα νατρίου και υδραργύρου αποστέλλεται σε έναν δευτερεύοντα ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα στον οποίο το αμάλγαμα λειτουργεί ως κάθοδος και ο γραφίτης ως άνοδος. Εκεί, πραγματοποιείται η αποσύνθεση του αμαλγάματος με την χρήση νερού και κατ' επέκταση η παραγωγή υδροξειδίου του νατρίου, υδρογόνου καθώς και υδράργυρου, ο οποίος ανακτάται και ανακυκλώνεται εντός του συστήματος. Η μέθοδος χαρακτηρίζεται από την παραγωγή πολύ καθαρού και εξαιρετικά συμπυκνωμένου καυστικού διαλύματος (περίπου 50%), το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς περαιτέρω επεξεργασία στις περισσότερες εφαρμογές. Ωστόσο, απαιτεί τη χρήση καθαρού διαλύματος άλμης στην είσοδο και αυστηρών μέτρων ασφάλειας για την αποτροπή διαρροών. Η χρήση υδραργύρου ενέχει σοβαρούς περιβαλλοντικούς και υγειονομικούς κινδύνους, καθώς διασκορπίζεται μέσω των λυμάτων και εισέρχεται στην τροφική αλυσίδα, προκαλώντας δηλητηρίαση στους ανθρώπους. Η αυξανόμενη ανησυχία για τις τοξικολογικές επιπτώσεις του υδραργύρου οδηγεί στη σταδιακή κατάργηση της περιγραφόμενης τεχνολογίας και στην ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων.<sup>42,47-51</sup>



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης υδραργύρου <sup>52</sup>

### 3.1.4 ΚΥΨΕΛΗ ΔΙΑΦΡΑΓΜΑΤΟΣ (DIAPHRAGM CELL)

Η κυψέλη διαφράγματος χρησιμοποιεί ένα πορώδες διάφραγμα, το οποίο διαχωρίζει το διαμέρισμα ανόδου από εκείνο της καθόδου και αποτρέπει την ανεπιθύμητη ανάμειξη των παραγόμενων αερίων. Κατασκευάζεται από ίνες αμιάντου ή τροποποιημένα πολυμερή υλικά (συνήθως πολυτετραφθοροαιθυλένιο - PTFE) και επιτρέπει τη διέλευση ιόντων, κυρίως νατρίου, από την άνοδο προς την κάθοδο, περιορίζοντας συγχρόνως τη μεταφορά χλωρίου. Κατά την ηλεκτρόλυση, η άλμη εισέρχεται στο διαμέρισμα της ανόδου και ρέει μέσω του διαφράγματος προς την κάθοδο, όπου παράγεται διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου και αέριο υδρογόνο, ενώ στην άνοδο σχηματίζεται αέριο χλώριο. Σε αυτή την τεχνολογία, το παραγόμενο διάλυμα καυστικού νατρίου είναι σχετικά αραιό (10-15% w/w) και περιέχει σημαντική ποσότητα υπολείμματος NaCl, γεγονός που καθιστά αναγκαία την περαιτέρω κατεργασία του, για την επίτευξη της απαιτούμενης καθαρότητας για βιομηχανική χρήση. Το προϊόν υποβάλλεται συνήθως σε συμπύκνωση και διαχωρισμό του υπολειμματικού άλατος με αποτέλεσμα την παραλαβή διαλύματος NaOH 50% w/w με περιεκτικότητα NaCl περίπου 1% w/w. Η διαδικασία αυτή αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα της τεχνολογίας διαφράγματος, καθώς αυξάνει την πολυπλοκότητα του συστήματος, τις απαιτήσεις σε εξοπλισμό, το κόστος κεφαλαίου και την κατανάλωση ενέργειας. Τέλος, η παρουσία αμιάντου ως κύριο υλικό του διαφράγματος αποτελεί απειλή για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, λόγω της αποδεδειγμένα καρκινογόνου δράσης του, γεγονός που συμβάλει στην εγκατάλειψη της συγκεκριμένης τεχνολογίας και τη στροφή προς ασφαλέστερες τεχνολογίες.<sup>42,46,47,49,53-55</sup>



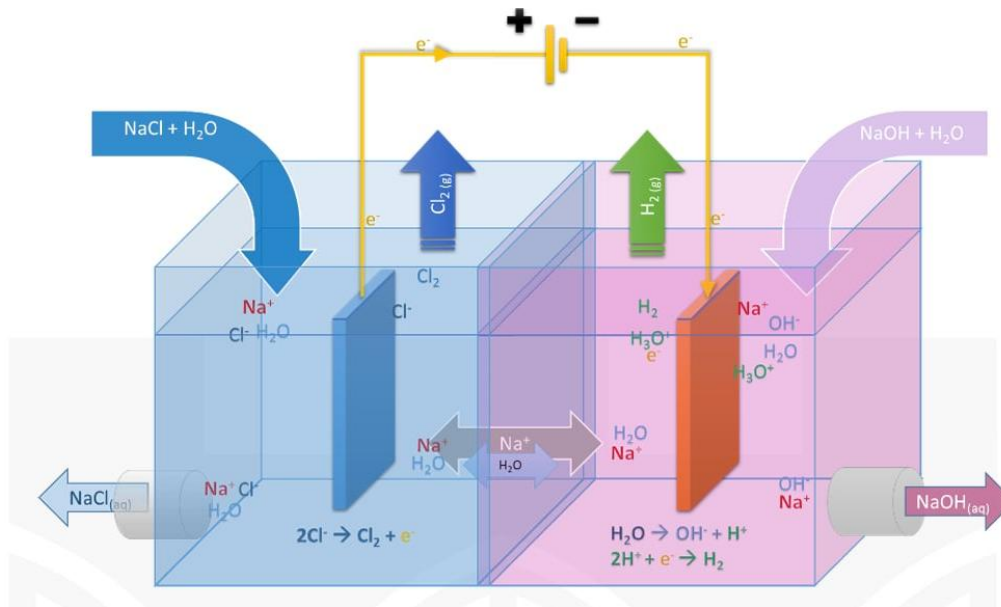
Εικόνα 14: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης διαφράγματος<sup>56</sup>

### 3.1.5 ΚΥΨΕΛΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ (MEMBRANE CELL)

Η τεχνολογία μεμβράνης αναδεικνύεται ως περιβαλλοντικά βιώσιμη εναλλακτική, αντικαθιστώντας σταδιακά τις δύο άλλες τεχνικές. Σε ένα κελί μεμβράνης, η άνοδος και η κάθοδος διαχωρίζονται από μια εκλεκτική μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων. Αρχικά, η άνοδος κατασκευαζόταν από άνθρακα, ο οποίος παρουσίαζε διάβρωση κατά την ηλεκτρόλυση, γεγονός που οδήγησε στην αντικατάστασή του από μεταλλικές ανόδους, συνήθως τιτάνιο επιστρωμένο με οξειδία ρουθηνίου και τιτανίου. Στην κάθοδο χρησιμοποιείται νικέλιο ή ανοξείδωτος χάλυβας, ο οποίος συχνά επικαλύπτεται με καταλυτικά υλικά όπως θείο, αλουμίνιο, οξείδιο του νικελίου ή μέταλλα πλατίνας με σκοπό την αύξηση επιφάνειας και τη μείωση του δυναμικού αναγωγής του νερού.<sup>52,55</sup>

Στην τεχνολογία μεμβράνης, κορεσμένο διάλυμα άλμης τροφοδοτείται στο ανοδικό διαμέρισμα, όπου λαμβάνει χώρα η οξείδωση χλωριούχων ιόντων προς αέριο χλώριο. Τα ιόντα νατρίου μεταναστεύουν μέσω της μεμβράνης στο διαμέρισμα καθόδου, όπου ρέει διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου. Εκεί, το νερό υδρολύεται και απελευθερώνει αέριο υδρογόνο και ιόντα υδροξειδίου. Ο συνδυασμός των ιόντων νατρίου και υδροξειδίου οδηγεί στο σχηματισμό NaOH στην κάθοδο, το οποίο φτάνει σε συγκέντρωση περίπου 30-33%. Η αποφορτισμένη άλμη (depleted brine) που εξέρχεται από το ανοδικό διαμέρισμα οδηγείται σε μονάδα συμπύκνωσης, ώστε το διάλυμα να επανέλθει σε κορεσμό και να επαναχρησιμοποιηθεί στην ηλεκτρόλυση. Ωστόσο, μικρές ποσότητες ιόντων χλωρίου ενδέχεται να μεταναστεύσουν στο καθοδικό διαμέρισμα, με αποτέλεσμα την παρουσία ιχθών χλωριούχου νατρίου στο τελικό διάλυμα NaOH. Ομοίως, η μεμβράνη επιτρέπει τη μετανάστευση ιχθών ιόντων υδροξειδίου (σε επίπεδα ppm) στην άνοδο, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις, όπως ο σχηματισμός οξυγόνου (O<sub>2</sub>), υποχλωριώδους (ClO<sup>-</sup>) και χλωρικού (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>).<sup>42</sup>

Η τεχνολογία μεμβράνης αποτελεί περιβαλλοντικά ασφαλή τεχνική καθώς αποφεύγει τη χρήση τοξικών υλικών όπως είναι ο αμίαντος και ο υδράργυρος και την ανάμιξη των προϊόντων της. Επιπλέον, χαρακτηρίζεται από χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και χαμηλό λειτουργικό και επενδυτικό κόστος. Παράγει προϊόντα υψηλής καθαρότητας, εκ των οποίων το H<sub>2</sub> παρουσιάζει την μεγαλύτερη καθαρότητα μεταξύ των τριών προϊόντων (έως και 99,95%). Ωστόσο, η μεμβράνη είναι σχετικά ακριβή και ευαίσθητη, γεγονός που απαιτεί υψηλής καθαρότητας άλμη για την αποφυγή της ρύπανσής της. Επιπρόσθετα, παρουσιάζει μικρή διάρκεια ζωής και χαμηλότερη συγκριτικά ανεκτικότητα στους ρύπους, με αποτέλεσμα την έκλυση μέτριας τοξικότητας ουσιών όπως το χλώριο και το χλωρικό οξύ. Τέλος, καθιστά αναγκαία τη δευτερεύουσα επεξεργασία των προϊόντων της, αυξάνοντας έτσι την πολυπλοκότητα του απαιτούμενου εξοπλισμού.<sup>47,49</sup>



Εικόνα 15: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης μεμβράνης<sup>29,30</sup>

Παρατίθεται συγκριτικός πίνακας των τριών κλασικών τεχνολογιών χλωρίου-αλκάλειας.

Πίνακας 3: Συγκριτική ανάλυση των τριών τεχνολογιών χλωρίου-αλκάλειας<sup>22</sup>

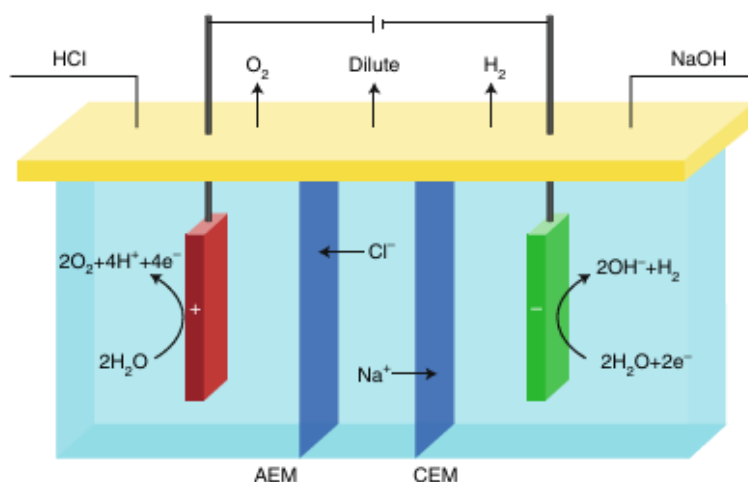
Parameters	Diaphragm	Mercury	Membrane
Anode	RuO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub> coating on Ti substrate	RuO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> coating on Ti substrate	RuO <sub>2</sub> + IrO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> coating on Ti substrate
Cathode	Steel (or steel coated with activated nickel)	Mercury	Nickel coated with high area nickel-based or noble metal-based coatings
Separator	Asbestos, polymer-modified asbestos, or non-asbestos diaphragm	None	Ion-exchange membrane
Brine quality requirement	Low quality	Low quality	Very high quality
Cell voltage	2.90–3.60 V	3.15–4.80 V	2.35–4.00 V
Current density	0.8–2.7 kA/m <sup>2</sup>	2.2–14.5 kA/m <sup>2</sup>	1.0–6.5 kA/m <sup>2</sup>
Power required/MT Cl <sub>2</sub> produce	3200–3800 kWh	3100–3400 kWh	2400–2900 kWh
Product NaOH concentration	12–15%	50%	30–32%
Product quality (50% NaOH)	Low quality	High quality Mercury levels: <1 ppm	High quality
NaCl content	High salt content~1.3%	<30 ppm	<50 ppm
NaClO <sub>3</sub> content	NaClO <sub>3</sub> content: 0.3%	<1 ppm	–
Chlorine quality (Oxygen content)	between 1.5–2.5%	<0.1%	between 0.5% and 2%
Air emission	Release asbestos	Release mercury vapor	–

## 3.2 ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

Παρόλο που οι τεχνολογίες χλωρίου-αλκαλίου αποτελούν ώριμες και ευρέως εφαρμοζόμενες λύσεις για την ηλεκτρολυτική αξιοποίηση της άλμης, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αυξημένο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον για εναλλακτικές ηλεκτροχημικές μεθόδους. Οι μέθοδοι αυτές στοχεύουν στην ανάκτηση διαφορετικών προϊόντων με αυξημένη επιλεκτικότητα και ενεργειακή αποδοτικότητα, μειώνοντας συγχρόνως το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της διεργασίας. Στο πλαίσιο αυτό, προηγμένες ηλεκτροχημικές τεχνολογίες όπως η άμεση ηλεκτροσύνθεση και η ηλεκτροδιάλυση με διπολική μεμβράνη (BMED) διακρίνονται ως υποσχόμενες προσεγγίσεις για τη βιώσιμη και αποδοτική αξιοποίηση της άλμης.

### 3.2.1 ΑΜΕΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΣΥΝΘΕΣΗ (DIRECT ELECTROSYNTHESIS)

Η τεχνολογία της άμεσης ηλεκτροσύνθεσης επιτρέπει την αξιοποίηση άλμης, μέσω της άμεσης ηλεκτροχημικής μετατροπής των συστατικών της σε στοχευμένα χημικά προϊόντα, με την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος και χωρίς την ανάγκη ενδιάμεσων σταδίων διαχωρισμού ή μετατροπής. Η σύνθεση των προϊόντων πραγματοποιείται σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, το οποίο διαχωρίζεται από εκλεκτικές μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων (IEM), επιτρέποντας την εκλεκτική μεταφορά των ιόντων άλμης στα κατάλληλα διαμερίσματα. Κατά την ηλεκτρόλυση άλμης, το κελί διαχωρίζεται συνήθως σε τρεις θαλάμους: έναν ανοδικό για την παραγωγή HCl, έναν καθοδικό για την παραγωγή NaOH και έναν ενδιάμεσο για την κυκλοφορία του διαλύματος NaCl. Αναλυτικότερα, στην άνοδο τροφοδοτείται καθαρό νερό και λαμβάνει χώρα η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER). Τα ιόντα χλωρίου ( $\text{Cl}^-$ ) της άλμης μεταναστεύουν μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων (AEM) προς τον ανοδικό θάλαμο και αντιδρούν με τα παραγόμενα ιόντα  $\text{H}^+$ , σχηματίζοντας HCl. Παράλληλα, στο καθοδικό διαμέρισμα, πραγματοποιείται η αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) κατά την οποία παράγονται ιόντα υδροξειδίου. Συγχρόνως, τα ιόντα νατρίου ( $\text{Na}^+$ ) της άλμης μεταναστεύουν προς την κάθοδο μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής κατιόντων (CEM) και αντιδρούν με τα παραγόμενα  $\text{OH}^-$ , οδηγώντας στο σχηματισμό υδροξειδίου του νατρίου (NaOH). Η συνολική διαδικασία οδηγεί στην ταυτόχρονη παραγωγή HCl και NaOH, ενώ παράγονται επίσης τα αέρια υποπροϊόντα υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ) και οξυγόνου ( $\text{O}_2$ ). Παρακάτω απεικονίζεται η περιγραφόμενη τεχνολογία.<sup>57</sup>

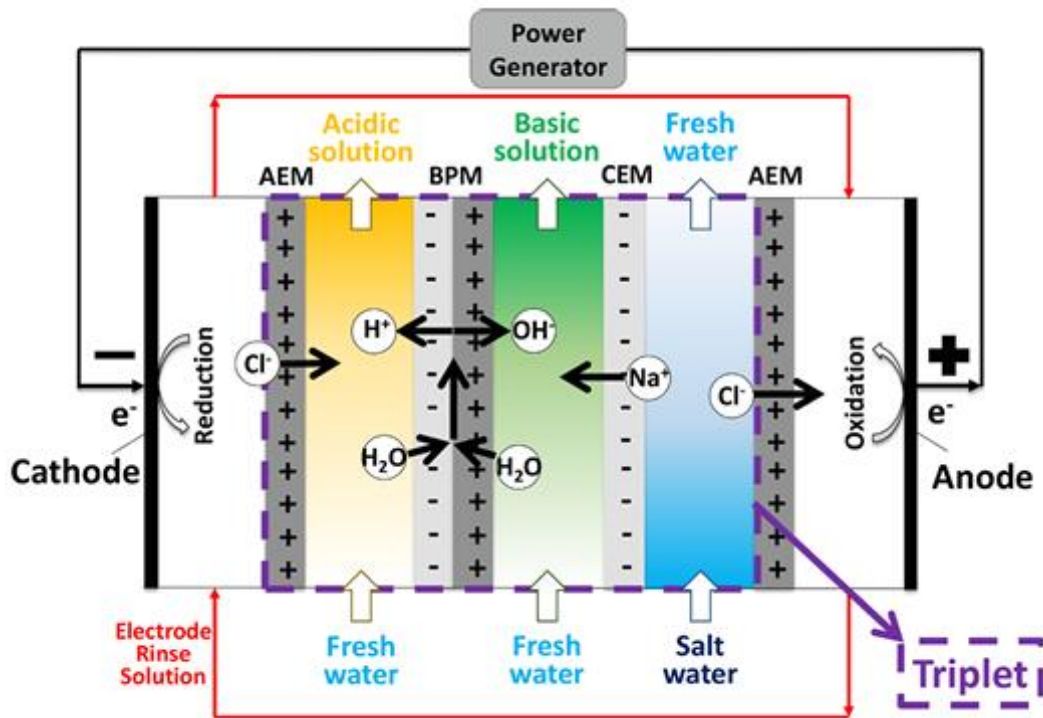


Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση κελιού άμεσης ηλεκτροσύνθεσης<sup>58</sup>

Η τεχνολογία της άμεσης ηλεκτροσύνθεσης παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα καθώς προσφέρει τη δυνατότητα επιλεκτικής σύνθεσης στοχευμένων προϊόντων από την άλυτη αφαλάτωση, με σχετικά χαμηλή θεωρητική κατανάλωση ενέργειας. Η αποφυγή χρήσης επιπρόσθετων χημικών, η απουσία διπολικής μεμβράνης και η μείωση των απαιτούμενων σταδίων κατεργασίας συμβάλλουν στην απλοποίηση και τη βιωσιμότητα της διεργασίας. Επιπρόσθετα, αποτελεί ιδιαίτερα ευέλικτη τεχνολογία με δυνατότητα προσαρμογής είτε σε καθαρά ηλεκτροχημικά συστήματα είτε σε συνδυασμό με μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων, για την επίτευξη υψηλής επιλεκτικότητας και αποτελεσματικού διαχωρισμού προϊόντων. Παρόλα αυτά, στη συγκεκριμένη τεχνολογία, η επιθυμητή αντίδραση ανόδου OER, παρεμποδίζεται κινητικά σε όξινα μέσα, καθώς περιλαμβάνει τη μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να επικρατεί η παράπλευρη αντίδραση έκλυσης χλωρίου (CIER). Επομένως, απαιτείται η χρήση καταλυτών υψηλής επιλεκτικότητας ως προς την OER, οι οποίοι ενδέχεται να εμφανίζουν φαινόμενα διάβρωσης. Επιπλέον, η λειτουργία του συστήματος προϋποθέτει αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες, ώστε να διασφαλίζεται η σταθερότητα και η αποδοτικότητα της διεργασίας. Τέλος, η τεχνολογία βρίσκεται ακόμη σε στάδιο πιλοτικής ανάπτυξης και απαιτεί περαιτέρω βελτιστοποίηση ως προς την ενεργειακή αποδοτικότητα, καθώς παρουσιάζει αυξημένη κατανάλωση κατά την παραγωγή πολύπλοκων προϊόντων.<sup>58,59</sup>

### **3.2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΛΥΣΗ ΜΕ ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗ (BIPOLAR MEMBRANE ELECTRODIALYSIS - BMED)**

Η ηλεκτροδιάλυση με διπολική μεμβράνη (BMED) αποτελεί προηγμένη μεμβρανική τεχνολογία διαχωρισμού, κατά την οποία συνδυάζεται η συμβατική ηλεκτροδιαπίδυση με τη διάσπαση του νερού υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Σε αυτή την τεχνολογία, κάθε κελί BMED (γνωστό και ως «τριάδα») αποτελείται από τρία κανάλια: ένα όξινο, ένα βασικό και ένα αλμυρό, καθώς και τρεις διαφορετικούς τύπους μεμβρανών ανταλλαγής ιόντων (Ion Exchange Membranes - IEMs): μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων (AEM), μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων (CEM) και διπολική μεμβράνη (BPM). Η διπολική μεμβράνη περιλαμβάνει ένα στρώμα ανταλλαγής κατιόντων (CEL) και ένα στρώμα ανταλλαγής ανιόντων (AEL). Πιο συγκεκριμένα, στα κανάλια οξέος και βάσης εισέρχεται γλυκό νερό, το οποίο διασπάται στην ενδιάμεση στιβάδα της διπολικής μεμβράνης, χάρη στην εφαρμοσμένη τάση. Έτσι, παράγονται ιόντα πρωτονίων και ιόντα υδροξειδίου, τα οποία κατευθύνονται προς αντίθετες κατευθύνσεις μέσω των γειτονικών μεμβρανών CEM και AEM, εμπλουτίζοντας τα αντίστοιχα κανάλια. Παράλληλα, στο αλμυρό κανάλι ρέει διάλυμα άλατος, με τα ιόντα να μετακινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις, ανάλογα με το φορτίο τους. Η περιγραφόμενη διαδικασία ιοντικής μεταφοράς μέσω μεμβρανών οδηγεί στην παραγωγή διαλυμάτων οξέων και βάσεων από ένα αρχικά ουδέτερο ή αλμυρό ρεύμα, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.<sup>60,61</sup>



Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση κελιού BMED <sup>61</sup>

Αποτελεί ιδιαίτερα ευέλικτη τεχνολογία, καθώς μπορεί να προσαρμοστεί για την παραγωγή οξέων και βάσεων εμπορικού ενδιαφέροντος, βρίσκοντας αποτελεσματική εφαρμογή στη βιομηχανία αφαλάτωσης, μέσω της μετατροπής της άλμης σε διαλύματα υδροχλωρικού οξέος και υδροξειδίου του νατρίου. Η απουσία ηλεκτροχημικών αντιδράσεων αποτρέπει την παραγωγή αερίων παραπροϊόντων, καθιστώντας τη διεργασία πιο καθαρή και ασφαλή. Παρόλα αυτά, οι μεμβράνες είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στη ρύπανση και την απολέπιση, γεγονός που καθιστά αναγκαία την προεπεξεργασία του διαλύματος τροφοδοσίας. Σε αντίθεση με τις παραδοσιακές τεχνολογίες χλωρίου-αλκαλίου, οι οποίες βασίζονται στην ηλεκτρόλυση της άλμης, η τεχνολογία BMED στηρίζεται στην επιλεκτική ηλεκτρομεταφορά των ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Ως εκ τούτου, χαρακτηρίζεται ως πράσινη και αποδοτική τεχνολογία, με σημαντικά πλεονεκτήματα για εφαρμογές κυκλικής οικονομίας και ανακύκλωσης βιομηχανικών αποβλήτων.<sup>40,62</sup>

### 3.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ

Οι τεχνολογίες χλωρίου-αλκάλειας και οι προηγμένες ηλεκτροχημικές τεχνολογίες που αναλύονται παραπάνω, παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς τα παραγόμενα προϊόντα και την ενεργειακή τους αποδοτικότητα. Οι κλασσικές τεχνολογίες χλωρίου αλκάλειας επικεντρώνονται στην παραγωγή NaOH, H<sub>2</sub> και Cl<sub>2</sub>, θέτοντας ως κύρια αντίδραση ανόδου την αντίδραση έκλυσης χλωρίου (CIER), η οποία ευνοείται λόγω της υψηλής συγκέντρωσης ιόντων Cl<sup>-</sup> και της υψηλής ηλεκτροχημικής δραστηρότητάς της. Αντιθέτως, οι προηγμένες ηλεκτροχημικές τεχνολογίες προωθούν την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER) για την παραγωγή NaOH, HCl, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, γεγονός που επιτυγχάνεται μέσω της χρήση καταλυτών υψηλής επιλεκτικότητας OER, οι οποίοι είτε διαθέτουν επιλεκτικές ενεργές θέσεις για την OER είτε φέρουν επιστρώσεις αποκλεισμού ιόντων χλωρίου, για την αποτροπή έκλυσης του χλωρίου. Όσον αφορά τις παραδοσιακές τεχνολογίες, η τεχνολογία υδραργύρου, έχει καταργηθεί λόγω των σοβαρών περιβαλλοντικών κινδύνων που ενέχει η χρήση υδραργύρου. Οι υπόλοιπες τεχνολογίες εξετάζονται εκτενέστερα ως προς την ενεργειακή τους αποδοτικότητα.<sup>50,51</sup>

Συγκεκριμένα, οι προηγμένες ηλεκτροχημικές μέθοδοι έχουν θεωρητικά χαμηλότερες απαιτήσεις ενέργειας, με την BMED να απαιτεί 0.65-0.81 kWh/kg NaOH και την άμεση ηλεκτροσύνθεση περίπου 1.38 kWh/kg NaOH, σε σύγκριση με τις διαδικασίες χλωρίου-αλκάλειας οι οποίες καταναλώνουν 1.56-1.64 kWh/kg NaOH. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ενδεικτικά οι θεωρητικές και πρακτικές ενεργειακές απαιτήσεις των βασικών τεχνολογιών, λαμβάνοντας υπόψη κυρίως την ηλεκτρική ενέργεια, δεδομένου ότι η θερμική είναι χαμηλότερης θερμοδυναμικής ποιότητας και οικονομικά φθηνότερη.

**Πίνακας 4: Θεωρητικές και πρακτικές ενεργειακές απαιτήσεις τεχνολογιών και ενεργειακή αποδοτικότητα**<sup>57,63,64</sup>

Τεχνολογία	Χλωρίου-Αλκάλειας		Προηγμένες Ηλεκτροχημικές	
	Μεμβράνη	Διάφραγμα	BMED	Άμεση Ηλεκτροσύνθεση
Θεωρητική Κατανάλωση (kWh/kg NaOH)	1.56 - 1.64		0.65 - 0.81	~1.38
Πρακτική Ηλεκτρική (kWh <sub>e</sub> /kg)	2.10 - 2.15	1.94 - 2.51	1.80 - 3.60	Άγνωστη
Πρακτική Θερμική (kWh <sub>t</sub> /kg)	0.128 - 0.196	0.038 - 0.047	0	-
Απόδοση (%)	~75%		~40%	-

Πρακτικά, η τεχνολογία μεμβράνης χλωρίου-αλκάλειας καταναλώνει 2.10-2.15 kWh<sub>e</sub>/kg NaOH ηλεκτρικής ενέργειας και 0.128-0.196 kWh<sub>t</sub>/kg NaOH θερμικής ενέργειας. Αντίστοιχα, η τεχνολογία διάφραγματος παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, της τάξης των 1.94-2.51 kWh<sub>e</sub>/kg NaOH και λιγότερη θερμική ενέργεια (0.038-0.047 kWh<sub>t</sub>/kg). Κατά συνέπεια, η ενεργειακή απόδοση των συμβατικών διαδικασιών χλωρίου-αλκαλίου ανέρχεται σε περίπου 75%.

Η καινοτόμος τεχνολογία BMED καταναλώνει ελαφρώς λιγότερη ηλεκτρική ενέργεια στην κλίμακα των 1,8-3,6 kWh<sub>e</sub>/kg NaOH και καθόλου θερμική. Παρόλα αυτά, είναι προφανές ότι η πραγματική ενεργειακή κατανάλωση υπερβαίνει τη θεωρητικά απαιτούμενη, δεδομένου ότι η ενεργειακή της απόδοση ανέρχεται μόλις στο 40%, γεγονός που καθιστά αναγκαία την περαιτέρω έρευνα για τη βελτίωσή της.

Η μέθοδος άμεσης ηλεκτροσύνθεσης εμφανίζει θεωρητικά χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας σε σύγκριση με τις κλασσικές τεχνολογίες χλωρίου αλκάλεως, άλλα υψηλότερη από την BMED, εξαιτίας της μεγαλύτερης ποσότητας διάσπασης νερού που απαιτείται. Επιπρόσθετα, η έλλειψη δεδομένων σχετικά με τις πρακτικές ενεργειακές απαιτήσεις της, καθιστά επιτακτική την ανάγκη για περαιτέρω διερεύνησή της.

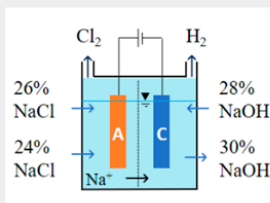
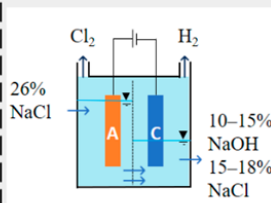
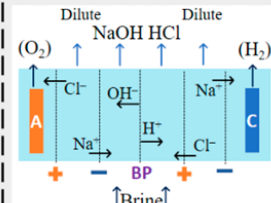
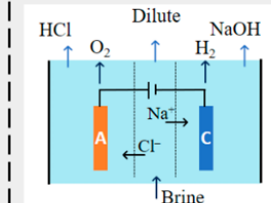
Στη συνέχεια, εξετάζονται οι ενεργειακές αναποτελεσματικότητες που οδηγούν στην πρόσθετη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με το θερμοδυναμικό όριο, εστιάζοντας στην απόδοση ρεύματος και την αποτελεσματικότητα τάσης. Πιο συγκεκριμένα, η αποτελεσματικότητα τάσης εκφράζεται ως η πρόσθετη τάση που χρειάζεται πέρα από την θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη  $U_{min}$  και προέρχεται κυρίως από διάφορες πηγές υπερτάσης ( $\sum \eta_{kin}$ ) καθώς και από ωμικές απώλειες εντός του ηλεκτρολυτικού κελιού ( $\sum \eta_{ohm}$ ). Στην περίπτωση της διαδικασίας BMED, μία από τις κύριες απώλειες τάσης σχετίζεται με το ενεργειακό φράγμα της διάσπασης του νερού μέσα στη διπολική μεμβράνη, ενώ στη διαδικασία της άμεσης ηλεκτροσύνθεσης, από την ισχυρά περιορισμένη κινητικά αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER) στην άνοδο. Από την άλλη, η απόδοση ρεύματος περιγράφει την επιπλέον ηλεκτρική φόρτιση που απαιτείται σε σχέση με τη στοιχειομετρική που προβλέπεται από τον νόμο του Faraday. Στις τεχνολογίες χλωρίου-αλκάλεως, οι απώλειες ρεύματος προκαλούνται κυρίως από την παράπλευρη αντίδραση OER, τη διάλυση του παραγόμενου χλωρίου στην άνοδο και τη μεταφορά των ιόντων OH<sup>-</sup> μέσω της μεμβράνης. Στην περίπτωση της άμεσης ηλεκτροσύνθεσης, η παράπλευρη αντίδραση έκλυσης χλωρίου (CIER) ανταγωνίζεται την επιθυμητή αντίδραση OER στην άνοδο, συμβάλλοντας στην αναποτελεσματικότητα του ρεύματος. Η ενεργειακή αποδοτικότητα των τεχνολογιών αυτών μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά με τη μείωση των ωμικών αντιστάσεων (μεμβράνης και ηλεκτρολύτη) και με τη βελτιστοποίηση των ηλεκτροδίων, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι υπερτάσεις και να αυξηθεί η επιλεκτικότητά τους. Παρακάτω παρατίθεται συγκριτικός πίνακας της θεωρητικής και πρακτικής ειδικής κατανάλωσης ενέργειας για τις διεργασίες ηλεκτρόλυσης, με έμφαση στις κύριες πηγές ενεργειακών απωλειών.<sup>65</sup>

**Πίνακας 5: Διαφορές θεωρητικής και πρακτικής ειδικής κατανάλωσης ενέργειας διεργασιών ηλεκτρόλυσης**<sup>57</sup>

		$E_{spec} [J/kg] = U \cdot \frac{Q}{n \cdot M}$	
		voltage $U$	charge $Q$
theoretical	$U_{min}$		$Q = n \cdot F$ by Faraday's law
practical	$U_{min} + \sum \eta_{kin} + \sum \eta_{ohm} + \dots$ due to loss terms, e.g., overpotentials of OER or ohmic resistances in the system		$Q > n \cdot F$ due to side reactions, e.g., competing reactions of CIER and OER

Τέλος, η προεπεξεργασία των ρευμάτων τροφοδοσίας αυξάνει τις ενεργειακές απαιτήσεις της κάθε τεχνολογίας. Ειδικότερα, οι προηγμένες τεχνολογίες απαιτούν λιγότερη προεπεξεργασία σε σύγκριση με τις συμβατικές, μειώνοντας την κατανάλωση ενέργειας για τη συνολική διαδικασία.<sup>57,63,64</sup>

Συνοψίζονται οι τέσσερις τεχνολογίες στην παρακάτω εικόνα, όπου περιλαμβάνεται η σχηματική αναπαράσταση της κάθε τεχνολογίας με τις ημι-αντιδράσεις και ενεργειακές απαιτήσεις που την χαρακτηρίζουν.

Process	Chlor-alkali membrane	Chlor-alkali diaphragm	Bipolar membrane electro dialysis	Direct electrosynthesis
				
Reaction	<p>Anode: <math>2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-</math> (ca. 1.21 V vs. SHE at 90 °C)</p> <p>Cathode: <math>2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-</math> (ca. -0.99 V vs. SHE at 90 °C)</p> <p>Overall: <math>2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{NaOH}</math> ca. 2.20 V at 90 °C</p>	<p>Anode: <math>2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-</math> (ca. 1.21 V vs. SHE at 90 °C)</p> <p>Cathode: <math>2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-</math> (ca. -1.02 V vs. SHE at 90 °C)</p> <p>Overall: <math>2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{NaOH}</math> ca. 2.23 V at 90 °C</p>	<p>Anode: <math>2\text{OH}^- \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-</math> (0.40 V vs. SHE at 25 °C &amp; pH 14)</p> <p>Cathode: <math>2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2</math> (0.00 V vs. SHE at 25 °C &amp; pH 0)</p> <p>BP: <math>2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^-</math> (0.83 V at 25 °C)</p> <p>Overall: <math>2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + 2\text{NaOH}</math> 1.23 V at 25 °C</p>	<p>Anode: <math>\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-</math> (1.23 V vs. SHE at 25 °C &amp; pH 0)</p> <p>Cathode: <math>2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-</math> (-0.83 V vs. SHE at 25 °C &amp; pH 14)</p> <p>Overall: <math>2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + 2\text{NaOH}</math> (Side: <math>\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2</math>) 2.06 V at 25 °C</p>

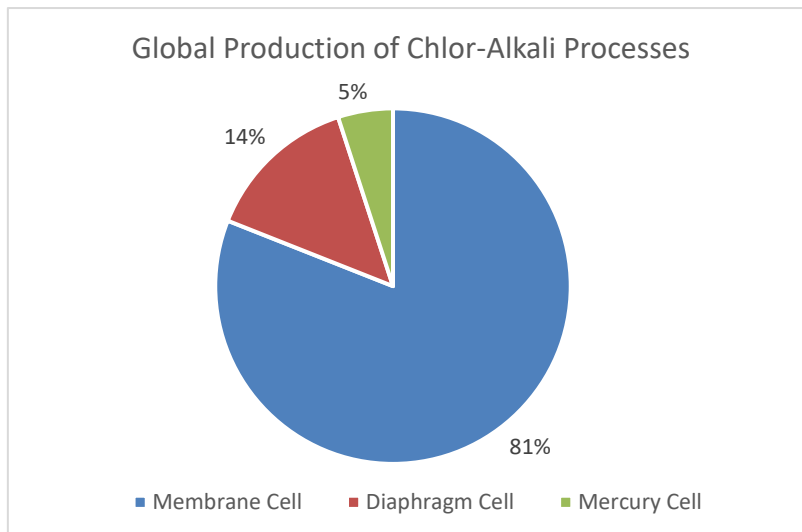
Εικόνα 18: Σχηματική αναπαράσταση τεχνολογιών, ημι-αντιδράσεων και ενεργειακών απαιτήσεων<sup>57</sup>

## 4 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Αρχικά, η επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας βασίζεται στη σύγκριση μεταξύ προηγμένων και κλασσικών τεχνολογιών. Οι προηγμένες ηλεκτροχημικές τεχνολογίες βρίσκονται ακόμη σε στάδιο ανάπτυξης ή περιορισμένων εφαρμογών. Ειδικότερα, δεν έχουν υιοθετηθεί σε βιομηχανική κλίμακα, παρά μόνο σε πιλοτικό ή ημιβιομηχανικό επίπεδο. Παραμένουν τεχνολογίες με ανοιχτά ζητήματα όσον αφορά την ενεργειακή κατανάλωση, τη μακροχρόνια σταθερότητα των μεμβρανών και το κόστος κεφαλαίου. Επιπλέον, προωθούν την παραγωγή HCl, αποφεύγοντας την παραγωγή του επιθυμητού αερίου χλωρίου. Αντίθετα, οι κλασσικές τεχνολογίες χλωρίου-αλκάλεως χαρακτηρίζονται από τεχνολογική ωριμότητα και υψηλή απόδοση παραγόμενων προϊόντων σε βιομηχανική κλίμακα. Συνεπώς, παρόλο που οι τεχνολογίες άμεσης ηλεκτροσύνθεσης και BMED προσφέρουν σημαντικές προοπτικές για μια βιώσιμη και αποδοτική διαχείριση της άλμης, η κλασσική ηλεκτρόλυση εξακολουθεί να αποτελεί κυρίαρχη επιλογή, λόγω της αξιοπιστίας και της δυνατότητας εφαρμογής της σε μεγάλη κλίμακα.

Στη συνέχεια, η τελική επιλογή επικεντρώνεται στη σύγκριση μεταξύ των κλασσικών τεχνολογιών χλωρίου-αλκάλεως, δηλαδή της κυψέλης μεμβράνης και της κυψέλης διαφράγματος. Η τεχνολογία μεμβρανών παρουσιάζει υψηλή καθαρότητα παραγόμενων προϊόντων, υψηλή ενεργειακή απόδοση και μεγαλύτερη ασφάλεια καθώς αποτρέπει την ανάμιξη των προϊόντων της ηλεκτρόλυσης. Επιπλέον, θεωρείται περιβαλλοντικά φιλική μέθοδος, καθώς βασίζεται σε καθαρές πρώτες ύλες και παράγει μικρότερες ποσότητες αποβλήτων. Εντούτοις, μειονεκτεί ως προς τη διάρκεια ζωής των μεμβρανών, ενώ απαιτείται κατάλληλη προεπεξεργασία της τροφοδοσίας λόγω της ευαισθησίας τους σε ακαθαρσίες. Από την άλλη, η τεχνολογία διαφράγματος παρουσιάζει χαμηλότερο αρχικό κόστος και μπορεί να λειτουργήσει με τροφοδοσία χαμηλότερης καθαρότητας. Ωστόσο, χαρακτηρίζεται από υψηλό λειτουργικό κόστος, χρήση καρκινογόνου αμιάντου, μειωμένη καθαρότητα καυστικού νατρίου και αυξημένη παραγωγή αποβλήτων. Η τεχνολογία διαφράγματος τείνει να εγκαταλειφθεί λόγω της τοξικότητας του αμιάντου, με αποτέλεσμα να προτιμάται η τεχνολογία μεμβρανών ως βέλτιστη επιλογή ως προς την απόδοση, την ασφάλεια και την περιβαλλοντική βιωσιμότητα.<sup>47,49,52</sup>

Τέλος, σύμφωνα με πρόσφατα δεδομένα, η τεχνολογία μεμβρανών κυριαρχεί παγκοσμίως στην παραγωγή χλωρίου-αλκάλεως, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 81% της συνολικής παραγωγής το 2019. Η τεχνολογία διαφράγματος καλύπτει περίπου το 14%, ενώ η τεχνολογία υδραργύρου έχει περιοριστεί σε λιγότερο από 5% και αναμένεται να εξαλειφθεί πλήρως στην Ευρωπαϊκή Ένωση, σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΕ) 2017/852.<sup>50,51,66</sup>

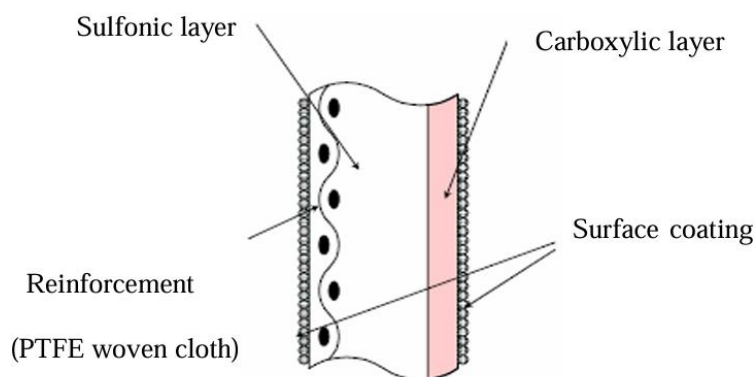


Διάγραμμα 1: Παγκόσμια κατανομή δυναμικότητας μεταξύ τεχνολογιών χλωρίου-αλκαλίων

Ακολουθεί η επιλογή των επιμέρους χαρακτηριστικών της τεχνολογίας.

#### 4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ

Η μεμβράνη λειτουργεί ως φράγμα στην ελεύθερη ροή του διαλύματος τροφοδοσίας, με το υλικό και τον σχεδιασμό της να καθορίζουν την ορθή λειτουργία του κελιού. Χαρακτηρίζεται από υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, υψηλή επιλεκτικότητα ως προς τα αντίθετα ιόντα και χαμηλή διαπερατότητα σε  $H_2$ ,  $Cl_2$  και  $O_2$  για την αποτροπή σχηματισμού του επικίνδунου μείγματός τους και την παραγωγή αερίων υψηλής καθαρότητας. Ακόμη, παρουσιάζει υψηλή χημική και μηχανική αντοχή, καθώς και σταθερότητα μορφής σε ένα ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον. Για την επίτευξη υψηλότερης απόδοσης και χαμηλότερου δυναμικού λειτουργίας, γίνεται χρήση πολυστρωματικών μεμβρανών με δύο διαφορετικές λειτουργικές ομάδες. Οι πιο διαδεδομένες εμπορικά είναι οι μεμβράνες διπλής στιβάδας με πολυμερή μήτρα πολυτετραφθοροαιθυλένιου (PTFE), στις οποίες προστίθενται σουλφονικές ομάδες ως σταθερές ιοντικές ομάδες στην πλευρά της ανόδου και καρβοξυλικές ομάδες στην πλευρά της καθόδου, για την ενίσχυση της επιλεκτικότητας της μεμβράνης.<sup>42,47,52,55</sup>



Εικόνα 19: Σχηματική αναπαράσταση μεμβράνης ιοντοεναλλαγής<sup>52</sup>

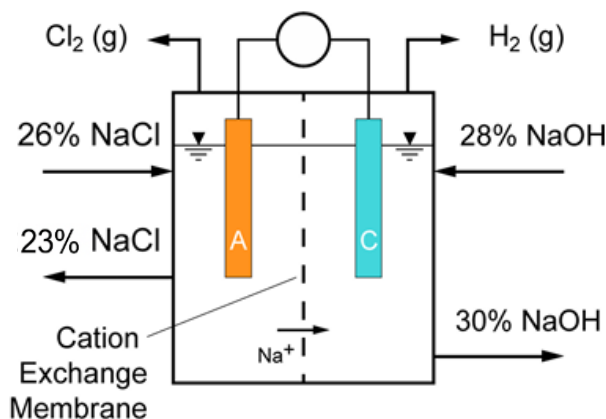
## 4.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΝΟΔΟΥ ΚΑΙ ΚΑΘΟΔΟΥ

Στην τεχνολογία μεμβράνης, η άνοδος υπόκειται σε ιδιαίτερα απαιτητικές συνθήκες, λόγω του έντονα διαβρωτικού περιβάλλοντος και της παρουσίας ισχυρών οξειδωτικών. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα, καθώς συνυπάρχουν με διαβρωτικούς παράγοντες όπως το NaCl, το HCl, το Cl<sub>2</sub>, το HOCl, το ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> και το O<sub>2</sub>. Επιπλέον, απαιτούνται υλικά υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και υψηλής ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας για την αντίδραση έκλυσης χλωρίου, προκειμένου να επιτυγχάνεται χαμηλή υπέρταση και υψηλή ενεργειακή απόδοση. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιούνται τα ευρέως διαδεδομένα σύνθετα ηλεκτρόδια τιτανίου με επιστρώσεις ευγενών μεταλλικών οξειδίων (DSA - Dimensionally Stable Anodes), όπως Ti/RuO<sub>2</sub> και Ti/IrO<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα, το Ti/RuO<sub>2</sub> (διοξείδιο του ρουθηνίου επί τιτανίου) προσφέρει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα για την CIER, με καλή σταθερότητα και αποδεκτό κόστος, ενώ το Ti/IrO<sub>2</sub> (διοξείδιο του ιριδίου επί τιτανίου) προσφέρει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση, αλλά με αυξημένο κόστος. Στην περίπτωση μας, επιλέγονται άνοδοι τιτανίου επικαλυμμένοι με στρώμα διοξειδίου ρουθηνίου, τα οποία διαθέτουν τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά και εξασφαλίζουν υψηλή σταθερότητα για μεγάλο χρονικό διάστημα (περίπου 8 χρόνια).<sup>42,52,55,65</sup>

Όσον αφορά την κάθοδο, τα υλικά πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, υψηλή αντοχή στη διάβρωση σε συμπυκνωμένα αλκαλικά διαλύματα και υψηλή ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα για την αντίδραση έκλυσης του υδρογόνου (HER). Συνήθως χρησιμοποιούνται ως υλικά καθόδου ο ανοξειδωτός χάλυβας και το νικέλιο, τα οποία σχηματίζουν επιφανειακά οξείδια σε αλκαλικά μέσα. Αυτά επικαλύπτονται με καταλύτες όπως οξείδια νικελίου και μέταλλα της ομάδας της πλατίνας, ώστε να αυξήσουν την ενεργή επιφάνεια και να μειώσουν το δυναμικό έκλυσης του υδρογόνου. Ακόμη, το νικέλιο αποτελεί το πιο δραστικό μη πολύτιμο μέταλλο και παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα σε υψηλό pH. Επομένως, στην περίπτωσή μας επιλέγονται κάθοδοι νικελίου τύπου Ni-Al Raney, οι οποίες είναι επενδεδυμένες με καταλυτικά μέταλλα που προσδίδουν αυξημένη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα για την HER.<sup>42,52,55,65</sup>

### 4.3 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Η θερμοκρασία λειτουργίας του ηλεκτρολύτη κυμαίνεται μεταξύ 70 και 90°C υπό ατμοσφαιρική πίεση και κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας 2.10-2.15 kWh/kg NaOH. Η άνοδος απαιτεί κορεσμένη άλμη υψηλής καθαρότητας στην τροφοδοσία, για αποτροπή ρύπανσης των μεμβρανών και προώθηση της αντίδρασης έκλυσης χλωρίου. Επιπλέον, παράγει διάλυμα καυστικού νατρίου συγκέντρωσης 30-33% w/w στο καθοδικό διαμέρισμα και αέρια προϊόντα υψηλής καθαρότητας (> 99,9%).<sup>55,57,64,67,68</sup>



Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση επιλεγμένης τεχνολογίας με απαιτούμενες συγκεντρώσεις<sup>64</sup>

### 4.4 ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ

Για την επεξεργασία άλμης, προτείνεται η χρήση του εμπορικά διαθέσιμου συστήματος τύπου Azec-B1 της εταιρείας Asahi Glass Co. (AGC). Πρόκειται για έναν προηγμένο βιομηχανικό ηλεκτρολύτη τεχνολογίας μεμβράνης, σχεδιασμένο για τη διαδικασία χλωρίου-αλκαλίου, ο οποίος χρησιμοποιεί μεμβράνες Flemion (όπως οι F-893 και Fx-8964). Οι μεμβράνες κατασκευάζονται από πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) με ενσωματωμένες σουλφονικές και καρβοξυλικές λειτουργικές ομάδες. Χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργειακή απόδοση, ιοντική αγωγιμότητα, επιλεκτικότητα, χημική και μηχανική αντοχή καθώς και μακροχρόνια σταθερότητα λειτουργίας. Το σύστημα περιλαμβάνει ανόδους τύπου DSA και καθόδους Ni-Al Raney, βελτιστοποιημένους για τις CIER και HER αντίστοιχα, προσφέροντας μεγάλη διάρκεια ζωής και υψηλή απόδοση. Η κυψέλη διαθέτει διπολικό σχεδιασμό τύπου filter-press, ο οποίος εξασφαλίζει συμπαγή κατασκευή, εύκολη συντήρηση, ασφάλεια και αξιοπιστία. Ο ηλεκτρολύτης Azec-B1 χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις διαχείρισης άλμης για την παραγωγή υψηλής καθαρότητας προϊόντων, ενισχύοντας το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας και την περιβαλλοντική βιωσιμότητα, καθιστώντας τον ιδανική επιλογή για την προτεινόμενη διεργασία.<sup>52,69-71</sup>

## 5 ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Η τεχνολογία μεμβράνης επιβάλλει αυστηρές προδιαγραφές ως προς τα χαρακτηριστικά λειτουργίας και την ποιότητα τροφοδοσίας. Σύμφωνα με το υποκεφάλαιο 4.3, η λειτουργία ενός κελιού μεμβράνης προϋποθέτει τη χρήση κορεσμένου διαλύματος NaCl, υψηλής καθαρότητας, για την αποτροπή της ρύπανσης των μεμβρανών. Με αυτόν τον τρόπο, εξασφαλίζεται η μακροχρόνια σταθερότητα της μεμβράνης καθώς και η αποδοτική λειτουργία της μέσω της παραγωγής υψηλής ποιότητας προϊόντων (NaOH, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>).

Ως εκ τούτου, κρίνεται αναγκαία η υποβολή του ρεύματος τροφοδοσίας σε κατάλληλη προεπεξεργασία για τη διασφάλιση της βιώσιμης λειτουργίας των μεμβρανών. Η προτεινόμενη προσέγγιση περιλαμβάνει δύο κύριες διεργασίες, αφενός τη χημική επεξεργασία για την απομάκρυνση ρυπαντών, αποτρέποντας τα φαινόμενα ρύπανσης και φθοράς της μεμβράνης και αφετέρου τη συμπύκνωση της προεπεξεργασμένης άλμης μέσω τεχνολογίας MSF (Multi-Stage Flash) για τη δημιουργία ενός πλήρως κορεσμένου, σταθερού διαλύματος.

### 5.1 ΡΥΠΑΝΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Η ρύπανση μεμβρανών επηρεάζει καθοριστικά τη διαπερατότητα, την επιλεκτικότητα και τη διάρκεια ζωής της. Αποτελεί πολυπαραγοντικό φαινόμενο, το οποίο οφείλεται σε ποικίλους φυσικοχημικούς και μικροβιολογικούς μηχανισμούς. Οι κυριότερες μορφές ρύπανσης περιλαμβάνουν τη βιολογική ρύπανση (biofouling) λόγω της ανάπτυξης μικροοργανισμών και του σχηματισμού βιοφίλμ, την οργανική ρύπανση (organic fouling) λόγω προσρόφησης οργανικών ενώσεων, τη σωματιδιακή ή κολλοειδή ρύπανση (particulate/colloidal fouling) λόγω εναπόθεσης αιωρούμενων στερεών ή κολλοειδών σωματιδίων και τη ρύπανση λόγω κλίμακας (scaling/inorganic fouling) όπου λαμβάνει χώρα η καθίζηση ανόργανων αδιάλυτων αλάτων, κυρίως λόγω υπερκορεσμού ή αύξησης του pH.<sup>72</sup>

Κάθε τύπος ρύπανσης απαιτεί την εφαρμογή διαφορετικών στρατηγικών πρόληψης. Η βιορύπανση αντιμετωπίζεται είτε μέσω χημικής απολύμανσης με χρήση βιοκτόνων, είτε μέσω φυσικής αποστείρωσης με υπεριώδη ακτινοβολία. Η οργανική ρύπανση προλαμβάνεται κυρίως μέσω χημικής προσρόφησης με ενεργό άνθρακα, ενώ η κολλοειδής και σωματιδιακή ρύπανση μέσω φιλτραρίσματος και καθίζησης. Οι ανόργανες επικαθίσεις αντιμετωπίζονται με αποσκλήρυνση, χρήση αντικαθαλωτικών (antiscalants), ρύθμιση pH ή χημική κατακρήμνιση.<sup>30,31</sup>

Όπως αναφέρεται στο υποκεφάλαιο 2.1, η άλμη τροφοδοσίας περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις θεικών ιόντων και ιόντων σκληρότητας, η παρουσία των οποίων καθιστά τη ρύπανση κλίμακας την κυριότερη μορφή ρύπανσης που πρέπει να αντιμετωπιστεί. Συγκεκριμένα, το φαινόμενο εντείνεται, καθώς οι επικαθίσεις δεν επιβαρύνουν μόνο τις μεμβράνες, αλλά και τις θερμικές διεργασίες. Κατά το στάδιο πολυβάθμιας εκτόνωσης (MSF), η αύξηση της

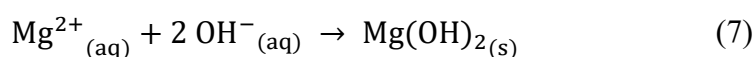
συγκέντρωσης αλάτων, σε συνδυασμό με την τοπική άνοδο της θερμοκρασίας, μειώνει δραστικά τη διαλυτότητά τους, ευνοώντας τον υπερκορεσμό και την καθίζηση ανόργανων ενώσεων. Η απόθεση αλάτων σε επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας, σωληνώσεις ή θαλάμους εξάτμισης μειώνει τη θερμική αγωγιμότητα, υποβαθμίζει την απόδοση της μονάδας και αυξάνει το ενεργειακό κόστος. Συνεπώς, η πρόληψη αυτής της μορφής ρύπανσης είναι κρίσιμη για τη διατήρηση της ενεργειακής αποδοτικότητας και της ομαλής λειτουργίας του συστήματος, προστατεύοντας τις επερχόμενες διεργασίες.<sup>18,73</sup>

Η πρόληψη της κλίμακας είναι εφικτή μέσω της αποτελεσματικής αφαίρεσης των ανεπιθύμητων ιόντων από την τροφοδοσία. Ωστόσο, η προεπεξεργασία επικεντρώνεται μόνο στα ιόντα που προκαλούν σοβαρή κλιμάκωση. Παρά την αυξημένη συγκέντρωσή τους στην άλμη, τα θειικά ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), δεν αποτελούν κρίσιμο παράγοντα επικαθίσεων υπό τις επικρατούσες συνθήκες λειτουργίας, καθιστώντας την απομάκρυνσή τους περιττή. Αναλυτικότερα, η καθίζηση θειικού ασβεστίου ( $\text{CaSO}_4$ ) προϋποθέτει την παρουσία ελεύθερων ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$ , τα οποία αφαιρούνται στο πρώτο στάδιο προεπεξεργασίας μέσω χημικής κατακρήμνισης με τη μορφή  $\text{CaCO}_3$ . Αντίστοιχα, το θειικό μαγνήσιο ( $\text{MgSO}_4$ ) παραμένει διαλυτό σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, χωρίς να συνεισφέρει στον σχηματισμό κλίμακας στις εφαρμοζόμενες θερμοκρασίες. Επιπλέον, η ανιοντική τους φύση εμποδίζει τη διέλευση μέσω της κατιοντοεναλλακτικής μεμβράνης κατά την ηλεκτρόλυση, με αποτέλεσμα την παραμονή τους στο ανοδικό διαμέρισμα, όπου η ανάπτυξη επικαθίσεων αποτρέπεται λόγω της απουσίας  $\text{Ca}^{2+}$  και της υψηλής διαλυτότητάς τους. Τέλος, η καθαρότητα του παραγόμενου  $\text{NaOH}$  παραμένει ανεπηρέαστη και η κάθοδος δεν παρουσιάζει ρύπανση. Συνοψίζοντας, η απομάκρυνση των θειικών ιόντων δεν αποτελεί απαραίτητο στάδιο προεπεξεργασίας στην παρούσα διεργασία, σε αντίθεση με τα ιόντα σκληρότητας, τα οποία επιφέρουν δυσμενείς λειτουργικές επιπτώσεις και αντιμετωπίζονται κατά προτεραιότητα.<sup>32</sup>

## 5.2 ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ

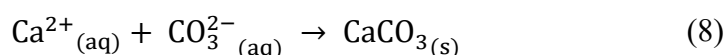
Ως πρώτο βήμα προεπεξεργασίας ορίζεται η απομάκρυνση των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου από την άλμη τροφοδοσίας, τα οποία ευθύνονται για τον σχηματισμό αδιάλυτων ανόργανων επικαθίσεων. Η πλέον αξιόπιστη και εφαρμόσιμη μέθοδος είναι η αποσκλήρυνση μέσω χημικής κατακρήμνισης. Πρόκειται για μια κλασική μέθοδο, η οποία αξιοποιεί τη θερμοδυναμική αστάθεια των συγκεκριμένων ιόντων σε αλκαλικό περιβάλλον, προκαλώντας την επιλεκτική καθίζηση αδιάλυτων ενώσεων μέσω ελεγχόμενης προσθήκης αλκαλικών αντιδραστηρίων και στη συνέχεια την απομάκρυνσή τους ως ίζημα. Στην παρούσα διεργασία, η κατακρήμνιση πραγματοποιείται σε δύο διαδοχικά στάδια, ως εξής:

Στο πρώτο στάδιο, προστίθεται διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ( $\text{NaOH}$ ), το οποίο παράγεται από την ίδια την ηλεκτρόλυση, με αποτέλεσμα την αύξηση του pH και την καταβύθιση των ιόντων μαγνησίου υπό μορφή υδροξειδίου του μαγνησίου, σύμφωνα με την εξίσωση:



Το  $Mg(OH)_2$  παρουσιάζει εξαιρετικά χαμηλή διαλυτότητα ( $K_{sp} \approx 5.6 \times 10^{-12}$  στους  $25^\circ C$ ), με αποτέλεσμα να καθιζάνει σχεδόν ποσοτικά για  $pH > 10$ . Παράλληλα, ενδέχεται να σχηματιστεί μικρή ποσότητα  $Ca(OH)_2$ , η οποία όμως είναι περιορισμένη λόγω της σημαντικά υψηλότερης διαλυτότητας της ( $K_{sp} \approx 5.5 \times 10^{-6}$ ).

Στο δεύτερο στάδιο, το προεπεξεργασμένο ρεύμα εμπλουτίζεται με διάλυμα ανθρακικού νατρίου ( $Na_2CO_3$ ), το οποίο οδηγεί στην απομάκρυνση ιόντων ασβεστίου και την κατακρήμνισή τους ως ανθρακικό ασβέστιο ( $CaCO_3$ ):



Το  $CaCO_3$  χαρακτηρίζεται επίσης από χαμηλή διαλυτότητα ( $K_{sp} \approx 3.3 \times 10^{-9}$ ) και καταβυθίζεται αποτελεσματικά σε ελαφρώς βασικό έως ουδέτερο περιβάλλον. Ακόμη, είναι δυνατή η καθίζηση μικρών ποσοτήτων  $MgCO_3$  ( $K_{sp} \approx 6.8 \times 10^{-6}$ ), λόγω της παρουσίας ίχων μαγνησίου.<sup>74-76</sup>

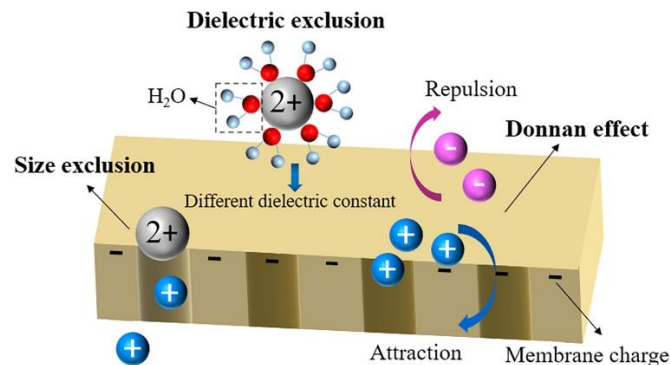
Η χρήση διαδοχικών σταδίων επιτρέπει τον βέλτιστο έλεγχο του pH και τη στοχευμένη απομάκρυνση κάθε ιόντος ξεχωριστά, προωθώντας την ανάκτηση στερεών προϊόντων υψηλής καθαρότητας και τη δυνατότητα εμπορικής αξιοποίησής τους. Αντίθετα, η συγκαταβύθιση των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου σε ένα στάδιο οδηγεί συχνά στον σχηματισμό μικτών αλάτων, τα οποία εμφανίζουν αυξημένη διαλυτότητα και δυσχεραίνουν τη μετέπειτα διαχείρισή τους.<sup>77</sup>

Εν κατακλείδι, η χημική κατακρήμνιση συνιστά μια αποτελεσματική και τεχνικοοικονομικά συμφέρουσα μέθοδο, η οποία ενσωματώνει τη φιλοσοφία της κυκλικής οικονομίας, καθώς τόσο το  $NaOH$  όσο και το  $Na_2CO_3$  παράγονται *in situ* από τη συνολική διεργασία και συμβάλλουν στην εσωτερική ανακύκλωση και αξιοποίηση των παραγόμενων αντιδραστηρίων. Η στρατηγική αυτή εξασφαλίζει την ανάκτηση εμπορεύσιμων προϊόντων, την αποτροπή σχηματισμού ανεπιθύμητων επικαθίσεων και τον περιορισμό των αποβλήτων, ενισχύοντας τη βιωσιμότητα της συνολικής διεργασίας.

### 5.3 ΝΑΝΟΔΙΗΘΗΣΗ (NANOFILTRATION - NF)

Η νανοδιήθηση (Nanofiltration - NF) αποτελεί προηγμένη τεχνολογία μεμβράνης, η οποία εφαρμόζεται ευρέως στην προεπεξεργασία άλμης, με στόχο την απομάκρυνση δισθενών ιόντων και οργανικών ενώσεων. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης χαρακτηρίζονται από τυπικό μέγεθος πόρων 2 nm και επιτρέπουν τη διέλευση μονοθενών ιόντων, όπως το  $NaCl$ .<sup>78</sup> Ο εκλεκτικός αυτός διαχωρισμός πραγματοποιείται κυρίως λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων όπου απορρίπτονται τα πολυσθενή άλατα με το μηχανισμό ηλεκτροστατικής άπωσης (Donnan exclusion) και λόγω μεγεθών όπου απορρίπτονται τα ουδέτερα μόρια με  $MW > 200$  Da με τον μηχανισμό κοσκίνισματος (size exclusion).<sup>79,80</sup> Πιο συγκεκριμένα, η ενσωμάτωσή της ως στάδιο προεπεξεργασίας περιορίζει τον σχηματισμό επικαθίσεων (scaling), βελτιώνοντας την ποιότητα

της τροφοδοσίας και αυξάνοντας τη διάρκεια ζωής των επόμενων σταδίων της διεργασίας.<sup>81</sup> Παρόλο που παρουσιάζει σχετικά υψηλό κόστος εγκατάστασης, αναδεικνύεται λόγω της ενεργειακής αποδοτικότητας της, καθώς λειτουργεί σε χαμηλότερες πιέσεις από την αντίστροφη όσμωση (RO), προσφέροντας ικανοποιητικό διαχωρισμό και ενισχύοντας την συνολική βιωσιμότητα της διεργασίας.<sup>82</sup>



Εικόνα 21: Σχηματική αναπαράσταση τεχνολογίας NF.<sup>80</sup>

#### 5.4 ΠΟΛΥΒΑΘΜΙΑ ΕΚΤΟΝΩΣΗ (MULTI-STAGE FLASH DISTILLATION - MSF)

Η τεχνολογία πολυβάθμιας εκτόνωσης (Multi-Stage Flash Distillation) αποτελεί μια από τις πιο διαδομένες εμπορικά θερμικές διεργασίες και εφαρμόζεται ως δεύτερο στάδιο προεπεξεργασίας, με σκοπό τη θερμική συμπύκνωση της άλμης έως την επίτευξη κορεσμένου διαλύματος NaCl, κατάλληλου για την τροφοδοσία της κυψέλης μεμβράνης.<sup>22,83</sup>

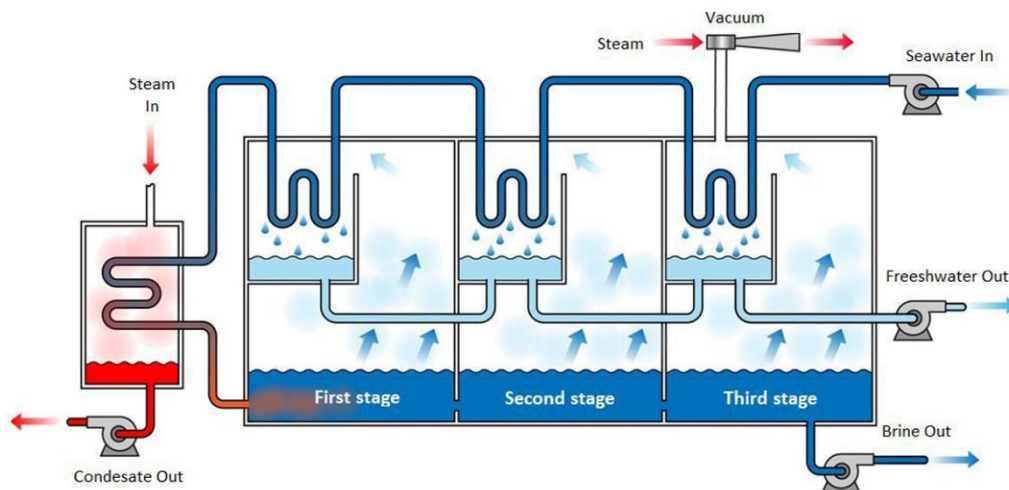
Αρχικά, το εισερχόμενο ρεύμα άλμης θερμαίνεται στον θερμαντήρα άλμης σε θερμοκρασία μικρότερη του σημείου βρασμού της και διοχετεύεται στην πρώτη βαθμίδα, όπου επικρατεί πίεση χαμηλότερη από την αντίστοιχη πίεση κορεσμού.<sup>84-86</sup> Η απότομη πτώση πίεσης οδηγεί στο φαινόμενο της αστραπιαίας εξάτμισης (flashing), με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ατμών και την ταυτόχρονη ψύξη του υπολοίπου διαλύματος, χωρίς επιπρόσθετη παροχή θερμότητας.<sup>27,32,87</sup> Κατά κανόνα, μόνο ένα μέρος του διαλύματος μετατρέπεται σε ατμώδη φάση, σύμφωνα με τις συνθήκες ισορροπίας.<sup>84</sup> Οι παραγόμενοι ατμοί έρχονται σε επαφή με εναλλάκτες θερμότητας στην κορυφή της βαθμίδας, στους οποίους διέρχεται η ψυχρή άλμη τροφοδοσίας.<sup>88-90</sup> Κατά την επαφή, οι ατμοί συμπυκνώνονται και συλλέγονται ως καθαρό νερό, απελευθερώνοντας θερμότητα, η οποία συμβάλλει στην προθέρμανση της τροφοδοσίας και στην ανάκτηση ενέργειας.<sup>84,88</sup> Στη συνέχεια, το υπόλοιπο, πλέον πυκνότερο διάλυμα, εισρέει στην επόμενη βαθμίδα όπου η πίεση βαίνει μειούμενη και το φαινόμενο επαναλαμβάνεται, μειώνοντας παράλληλα τη θερμοκρασία της άλμης.<sup>83,84,86,88,91</sup>

Η διαδικασία περιλαμβάνει 4 έως και 40 στάδια, με τη συνήθη διάταξη να φτάνει έως τις 20 βαθμίδες.<sup>22,30,91</sup> Ακόμη, διακρίνεται σε δύο βασικές διαμορφώσεις, τη διάταξη απλής ροής (Multi-Stage Flash - Once Through - MSF-OT), όπου η άλμη απορρίπτεται μετά τη διέλευση από

τις βαθμίδες και τη διάταξη επανακυκλοφορίας της άλμης (Multi-Stage Flash – Brine Recirculation - MSF-BR), στην οποία η άλμη επανεισάγεται στο σύστημα μέσω του τελευταίου σταδίου. Η ανακύκλωση της εξερχόμενης θερμής άλμης συμβάλλει στην προθέρμανση της εισερχόμενης τροφοδοσίας, ενισχύοντας την ενεργειακή αποδοτικότητα του συστήματος και μειώνοντας το λειτουργικό κόστος.<sup>83,84,87</sup> Επίσης, επιτυγχάνεται υψηλότερος λόγος ανάκτησης και αποτελεσματικότερος έλεγχος της διεργασίας.<sup>30</sup> Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά, η μονάδα γίνεται πολυπλοκότερη και παρουσιάζει αυξημένες ανάγκες άντλησης, γεγονός που συνεπάγεται υψηλότερο κόστος κατασκευής και μεγαλύτερες απαιτήσεις σε ηλεκτρική ενέργεια.<sup>30,87</sup>

Γενικότερα, η τεχνολογία απόσταξης με εκτόνωση (MSF) διακρίνεται για τη λειτουργική της απλότητα και την αξιόπιστη αποδοτικότητά της, ακόμα και σε ρεύματα υψηλής αλατότητας.<sup>92</sup> Χρησιμοποιείται ευρέως σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας, οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλο χρόνο ζωής και υψηλή παραγωγικότητα γλυκού νερού και κορεσμένου διαλύματος NaCl, χωρίς ανάγκη εισαγωγής εξωτερικού στερεού άλατος.<sup>26,90</sup> Παρόλα αυτά, χαρακτηρίζεται από υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις (συνήθως 4-12 kWh θερμικής ενέργειας και 2-4 kWh ηλεκτρικής ενέργειας ανά m<sup>3</sup> παραγόμενου νερού), γεγονός που αυξάνει σημαντικά το κόστος.<sup>86,89,93</sup>

Επιπλέον, για την αύξηση της απόδοσης απαιτείται αύξηση του αριθμού βαθμίδων και συνεπώς του κόστους εγκατάστασης.<sup>90</sup> Ακόμη, η αυξημένη θερμοκρασία σε συνδυασμό με την υψηλή συγκέντρωση αλάτων καθιστούν την MSF επιρρεπή σε επικαθίσεις κλίμακας.<sup>26,88</sup> Συγκεκριμένα, οι ενώσεις CaCO<sub>3</sub> και Mg(OH)<sub>2</sub>, παρουσιάζουν αντίστροφη συμπεριφορά διαλυτότητας, κατά την οποία η διαλυτότητα τους μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να καταβυθίζονται στην επιφάνεια ανταλλαγής θερμότητας όταν το διάλυμα γίνεται υπερκορεσμένο.<sup>26,75</sup> Η συσσώρευση κλίμακας οδηγεί σε αυξημένη αντίσταση μεταφοράς θερμότητας, μειώνοντας την αποδοτικότητα του εξοπλισμού, με συνεπακόλουθη την αύξηση του λειτουργικού κόστους και την τακτική απαίτηση συντήρησης της μονάδας.<sup>73,75,86</sup> Επομένως, καθίσταται απαραίτητη η προεπεξεργασία της τροφοδοσίας, μέσω απομάκρυνσης των ιόντων που ευνοούν τον σχηματισμό επικαθίσεων, για τη διασφάλιση της αποδοτικής λειτουργίας της θερμικής διεργασίας.<sup>75</sup>



Εικόνα 22: Σχηματική αναπαράσταση τεχνολογίας MSF <sup>22</sup>

## 6 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ CCS ΚΑΙ CCU

Η συνεχώς αυξανόμενη συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, οφείλεται κυρίως στην καύση ορυκτών καυσίμων από μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, καθώς και στην έκλυση μεγάλων ποσοτήτων CO<sub>2</sub> από τσιμεντοβιομηχανίες, διυλιστήρια πετρελαίου, χαλυβουργίες, πετροχημικά συγκροτήματα και άλλους βιομηχανικούς τομείς.<sup>94</sup> Επομένως, καθίσταται επιτακτική η ανάγκη υιοθέτησης τεχνολογιών περιορισμού των εκπομπών καυσαερίων, με σκοπό τον μετριασμό της παγκόσμιας θέρμανσης.<sup>95,96</sup> Μεταξύ αυτών, ιδιαίτερη σημασία αποκτούν οι τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα (Carbon Capture and Storage - CCS) και δέσμευσης και αξιοποίησης διοξειδίου του άνθρακα (Carbon Capture and Utilization - CCU). Οι δύο αυτές προσεγγίσεις, αν και συγκλίνουν στον στόχο της απομάκρυνσης του CO<sub>2</sub> από την ατμόσφαιρα, διαφέρουν ουσιαστικά ως προς τη διαχείρισή του μετά τη δέσμευση.

Η τεχνολογία CCS περιλαμβάνει τη διαδικασία δέσμευσης του CO<sub>2</sub> από πηγές εκπομπής και την επακόλουθη μεταφορά και αποθήκευσή του, με στόχο τη μόνιμη απομόνωσή του από την ατμόσφαιρα. Η πιο υποσχόμενη τεχνολογία αποθήκευσης είναι η έγχυση CO<sub>2</sub> σε γεωλογικούς σχηματισμούς λόγω της τεχνικής ωριμότητας και της ασφάλειας που προσφέρει κατά την εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα. Η αποθήκευση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου ή φυσικού αερίου, όπου το CO<sub>2</sub> παραμένει σταθερά παγιδευμένο, ενώ παράλληλα επιτρέπει την εξαγωγή του υπολειπόμενου αποθέματος μέσω της μεθόδου ενισχυμένης ανάκτησης πετρελαίου (Enhanced Oil Recovery - EOR).<sup>97,98</sup> Επιπλέον, είναι δυνατή η αποθήκευση σε βαθιούς υφάλμυρους ταμιευτήρες, οι οποίοι παρουσιάζουν ευρεία γεωγραφική διασπορά και μεγάλο δυναμικό αποθήκευσης, καθώς και σε μη εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα άνθρακα (Enhanced Coal Bed Methane - ECBM), όπου λαμβάνει χώρα η προσρόφιση του CO<sub>2</sub> στην επιφάνεια του πετρώματος, με αποτέλεσμα την εκτόπιση και ανάκτηση του ήδη προσροφημένου μεθανίου.<sup>99,100</sup> Πέρα από τις γεωλογικές εφαρμογές, έχουν διερευνηθεί επίσης καινοτόμες προσεγγίσεις όπως η αποθήκευση στους ωκεανούς σε βάθη μεγαλύτερα των 3 km, όπου το CO<sub>2</sub> παρουσιάζει μεγαλύτερη πυκνότητα από το θαλασσινό νερό. Παρόλο που η μέθοδος προσφέρει υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης, ενέχει σημαντικές περιβαλλοντικές ανησυχίες σχετικά με τις πιθανές επιπτώσεις στο θαλάσσιο οικοσύστημα.<sup>101,102</sup> Μια άλλη πειραματική προσέγγιση αποτελεί η αποθήκευση με ορυκτοποίηση, στην οποία το CO<sub>2</sub> μετατρέπεται σε στερεά ανθρακικά άλατα μέσω χημικής αντίδρασης με μεταλλικά πετρώματα.<sup>103</sup> Ωστόσο, οι προσεγγίσεις αυτές είναι ακόμη υπό έρευνα και ανάπτυξη. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου αποθήκευσης εξαρτάται από την γεωλογική καταλληλότητα, την τοποθεσία της πηγής εκπομπών, το κόστος μεταφοράς και διαχείρισης καθώς και την ασφάλεια παγίδευσης του CO<sub>2</sub>, με σκοπό τη μακροχρόνια και σταθερή αποθήκευσή του.<sup>104</sup>

Από την άλλη πλευρά, η τεχνολογία CCU ενσωματώνει μια κυκλικότερη προσέγγιση στη διαχείριση του άνθρακα, καθώς δεν περιορίζεται μόνο στη δέσμευση του CO<sub>2</sub>, αλλά προωθεί την περαιτέρω μετατροπή του σε προϊόντα με εμπορική ή βιομηχανική αξία. Το δεσμευμένο CO<sub>2</sub> αξιοποιείται για την παραγωγή χημικών ενώσεων (π.χ. μεθανόλης, ουρίας, πολυμερών),

συνθετικών καυσίμων, ανθρακικών αλάτων, δομικών υλικών.<sup>105-107</sup> Επιπλέον, είναι δυνατή η απευθείας χρήση του σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η πλήρωση πυροσβεστήρων και η ανθράκωση ποτών.<sup>108</sup> Η CCU συνδέεται άμεσα με την έννοια της κυκλικής οικονομίας, καθώς μειώνει την ανάγκη για πρωτογενείς πρώτες ύλες και περιορίζει το περιβαλλοντικό αποτύπωμα, ενισχύοντας παράλληλα τη βιωσιμότητα των βιομηχανικών αλυσίδων αξίας.<sup>109</sup>

Εν ολίγοις, ενώ η CCS αντιμετωπίζει το CO<sub>2</sub> ως απόβλητο προς απομόνωση, η CCU το επανεντάσσει ως πόρο. Η εφαρμογή των ανωτέρω τεχνολογιών σχετίζεται με τεχνικούς, ενεργειακούς, οικονομικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες. Επιπρόσθετα, η επιλογή κατάλληλης προσέγγισης αποτελεί συνάρτηση της διαθεσιμότητας αγορών για τα παραγόμενα προϊόντα, της δυνατότητας ενσωμάτωσης των τεχνολογιών αυτών σε υφιστάμενες εγκαταστάσεις καθώς και της ύπαρξης κατάλληλων αποθηκευτικών χώρων.

## 6.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

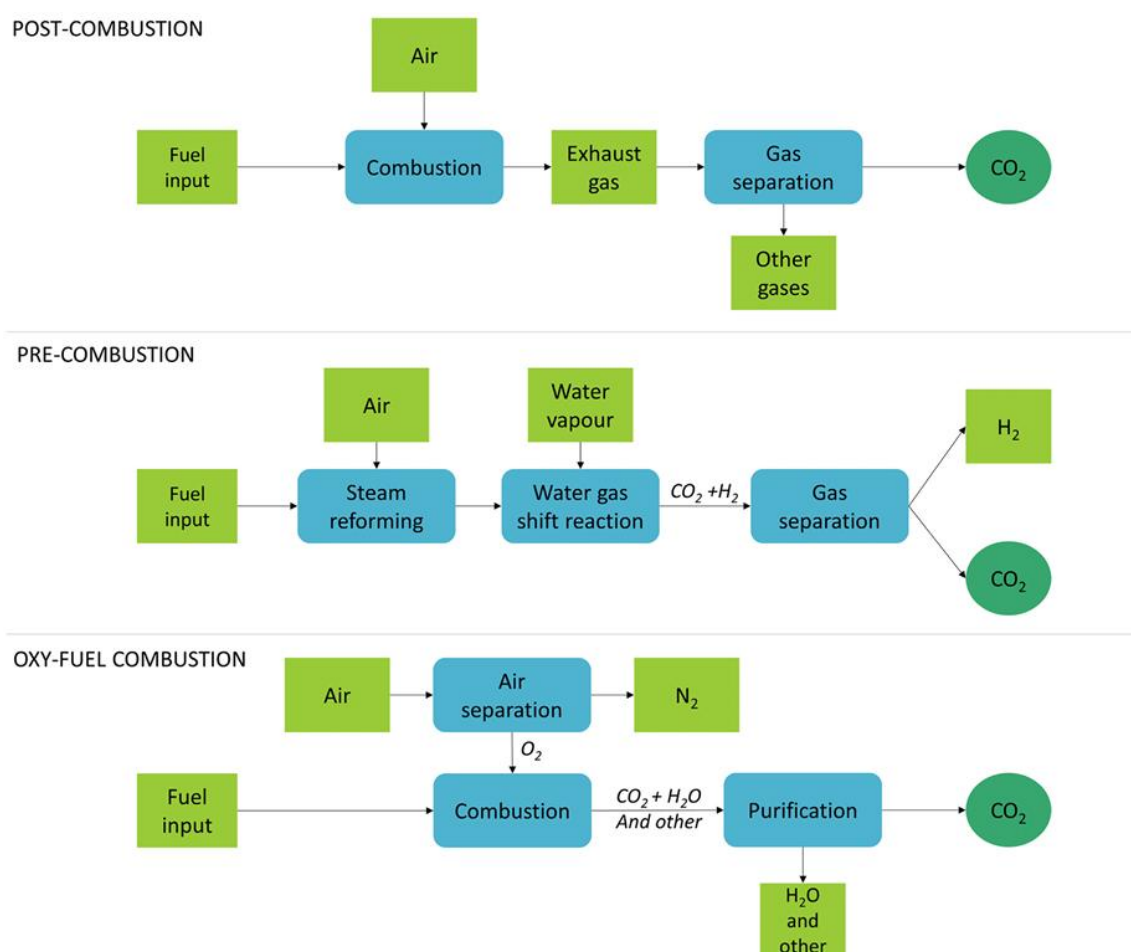
Γενικότερα, οι μέθοδοι δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη χρονική στιγμή της δέσμευσης και τον τύπο καύσης σε τεχνολογίες δέσμευσης πριν την καύση (pre-combustion), μετά την καύση (post-combustion) και σε καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου (oxy-fuel combustion), όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 22.

Στη δέσμευση CO<sub>2</sub> πριν την καύση, το καύσιμο υφίσταται μερική οξείδωση μέσω αεριοποίησης ή αναμόρφωσης, με στόχο την παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas), πλούσιου σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Ακολουθεί η αντίδραση water-gas shift, κατά την οποία το CO μετατρέπεται σε CO<sub>2</sub> και επιπλέον H<sub>2</sub>.<sup>109</sup> Μετά τον διαχωρισμό των προϊόντων μέσω χημικής ή φυσικής απορρόφησης, το παραγόμενο CO<sub>2</sub> συμπιέζεται και προωθείται για αποθήκευση ή αξιοποίηση, ενώ το H<sub>2</sub> χρησιμοποιείται ως καθαρό καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας.<sup>95,110</sup>

Στην τεχνική καύσης με οξυγόνο, ως κύριο οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο αντί για ατμοσφαιρικό αέρα. Η διαδικασία απαιτεί την απομάκρυνση του αζώτου από τον εισερχόμενο αέρα για την παραλαβή εμπλουτισμένου ρεύματος οξυγόνου με συγκέντρωση έως και 95%.<sup>107</sup> Παρότι ο διαχωρισμός του αέρα συμβάλλει στη μείωση της κατανάλωσης καυσίμου και στον περιορισμό των εκπομπών NO<sub>x</sub>, προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας φλόγας σε σύγκριση με την καύση σε αέρα, με αποτέλεσμα την αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων και του κόστους λειτουργίας.<sup>95</sup> Για τον λόγο αυτό, εφαρμόζεται μερική ανακύκλωση καυσαερίων στην τροφοδοσία.<sup>110</sup> Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης τεχνικής, λαμβάνει χώρα η παραγωγή ρεύματος CO<sub>2</sub> υψηλής καθαρότητας με υδρατμούς, το οποίο διαχωρίζεται εύκολα μέσω αφυδάτωσης και αποστέλλεται προς συμπίεση και αποθήκευση ή αξιοποίηση.<sup>109</sup>

Η δέσμευση μετά την καύση αναφέρεται στην απομάκρυνση CO<sub>2</sub> από τα καυσαέρια των βιομηχανικών μονάδων ηλεκτροπαραγωγής, τα οποία χαρακτηρίζονται από σχετικά χαμηλή συγκέντρωση CO<sub>2</sub>, καθώς περιλαμβάνουν επίσης άζωτο, οξυγόνο και υδρατμούς.<sup>107,109</sup> Η παραγωγή CO<sub>2</sub> υψηλής καθαρότητας επιτυγχάνεται μέσω τεχνικών διαχωρισμού, όπως η φυσική ή χημική απορρόφηση, η προσρόφηση, η χρήση μεμβρανών και ο κρυογενικός διαχωρισμός. Η μέθοδος αυτή αποτελεί προτιμώμενη επιλογή, λόγω της τεχνολογικής της ωριμότητας και της δυνατότητας άμεσης εφαρμογής σε υφιστάμενες εγκαταστάσεις, χωρίς την απαίτηση σημαντικής τροποποίησης της διάταξης.

Στη συνέχεια, αναλύονται οι τεχνολογίες δέσμευσης.



Εικόνα 23: Διαγράμματα ροής διαδικασιών προ-καύσης, μετά-καύσης και καύσης με οξυγόνο.<sup>109</sup>

## 6.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ

### 6.2.1 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Κατά την προσρόφηση, τα μόρια CO<sub>2</sub> συγκρατούνται στην επιφάνεια στέρεου προσροφητικού υλικού ή στο δίκτυο των εσωτερικών του πόρων. Τα προσροφητικά μέσα είναι συνήθως πορώδη υλικά, τα οποία ευνοούν την επιλεκτική προσρόφηση και εκρόφηση αερίων, σύμφωνα με τις συνθήκες λειτουργίας. Τυπικά προσροφητικά υλικά αποτελούν ο ενεργός άνθρακας, το silica gel, η ενεργοποιημένη αλουμίνα, διάφοροι τύποι ζεόλιθων (π.χ. μοριακά κόσκινα) και οι μεταλλικές οργανικές δομές (MOFs).<sup>111</sup> Επιπρόσθετα, η προσρόφηση διακρίνεται σε φυσική προσρόφηση, όπου η συγκράτηση των μορίων επιτυγχάνεται μέσω ασθενών δυνάμεων και είναι αναστρέψιμη και σε χημική προσρόφηση, όπου αναπτύσσονται ισχυρότεροι χημικοί δεσμοί, οι οποίοι καθιστούν τη διεργασία λιγότερο αναστρεπτή και συχνά μη βιώσιμη για επαναλαμβανόμενη χρήση.<sup>95</sup> Ακόμη, ο διαχωρισμός ολοκληρώνεται μέσω της αναγέννησης του στερεού υλικού και της εκρόφησης του προσροφημένου συστατικού, διαδικασία η οποία πραγματοποιείται είτε με τη μέθοδο εναλλαγής πίεσης (Pressure Swing Adsorption - PSA), είτε με τη μέθοδο εναλλαγής θερμοκρασίας (Temperature Swing Adsorption - TSA), κατά τις οποίες η εκρόφηση επιτυγχάνεται με μείωση της πίεσης και αύξηση της θερμοκρασίας, αντίστοιχα.<sup>109,112</sup> Τέλος, η διαδικασία χαρακτηρίζεται από χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις και μικρό επενδυτικό κόστος σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες, αλλά παρουσιάζει περιορισμούς σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, κυρίως κατά την αναγέννηση του προσροφητικού υλικού.<sup>107</sup>

### 6.2.2 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ MEMBRANES

Μια άλλη στρατηγική διαχωρισμού του CO<sub>2</sub> από τα καυσαέρια είναι η χρήση επιλεκτικών μεμβρανών. Οι μεμβράνες κατασκευάζονται συνήθως από πολυμερή ή κεραμικά υλικά και λειτουργούν ως ημιδιαπερατά φράγματα, τα οποία επιτρέπουν τη διέλευση συγκεκριμένων μορίων, όπως το CO<sub>2</sub>, με μεγαλύτερη ευκολία από άλλα.<sup>112</sup> Η επιλεκτική απομάκρυνση βασίζεται κυρίως στη διαφορά πίεσης και στη διαπερατότητα των επιλεγμένων υλικών.<sup>95</sup> Εφαρμόζεται κυρίως σε ρεύματα υψηλής περιεκτικότητας σε CO<sub>2</sub>, όπως αυτά των μονάδων παραγωγής τσιμέντου και σιδήρου.<sup>109</sup> Αντιθέτως, για συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> χαμηλότερες του 20%, η αποτελεσματικότητα της διεργασίας μειώνεται σημαντικά λόγω της περιορισμένης κινητήριας δύναμης, με συνεπακόλουθη μείωση στην απορρόφηση του CO<sub>2</sub> και στην καθαρότητα του προϊόντος. Παρόλα αυτά, η απόδοση της μεμβράνης εξαρτάται από τη διαπερατότητα και την επιλεκτικότητα που παρουσιάζει, παράμετροι οι οποίοι μπορούν να βελτιωθούν με την ανάπτυξη νέων σύνθετων υλικών μεμβράνης, όπως είναι οι μικτές μεμβράνες (MMMs) και οι μεμβράνες διευκολυνόμενης μεταφοράς.<sup>107,112</sup> Επιπλέον, είναι δυνατή η συνολική αύξηση της αποδοτικότητας της τεχνολογίας, κατά τον συνδυασμό της με άλλες υπάρχουσες μεθόδους, όπως η απορρόφηση και ο κρυογενικός διαχωρισμός.<sup>112</sup> Συνοψίζοντας, η τεχνολογία μεμβρανών χαρακτηρίζεται από ευελιξία, ευκολία κλιμάκωσης και δυνατότητα ενσωμάτωσης σε υφιστάμενες μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, συμβάλλοντας στην επίτευξη χαμηλού ανθρακικού αποτυπώματος, καθώς και σχετικά μειωμένης κατανάλωσης ενέργειας και λειτουργικού κόστους.<sup>107,109</sup> Ωστόσο, η ευαισθησία σε προσμίξεις, η περιορισμένη επιλεκτικότητα των μεμβρανών και η ανάγκη για υψηλές πιέσεις λειτουργίας δυσχεραίνουν την επίτευξη υψηλής καθαρότητας προϊόντος και αποτελεσματικού διαχωρισμού. Ως εκ τούτου, απαιτούνται

πολλαπλά στάδια επεξεργασίας και ανακύκλωσης, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση του κόστους και της πολυπλοκότητας της εφαρμογής σε βιομηχανική κλίμακα.<sup>112</sup>

### 6.2.3 ΚΡΥΟΓΕΝΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ

Ο κρυογενικός διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> είναι μία φυσικοχημική διεργασία η οποία βασίζεται στη διαφορά των σημείων συμπίκνωσης των συστατικών ενός αερίου μίγματος και εφαρμόζεται κυρίως για την απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> από ρεύματα με υψηλή συγκέντρωση (συνήθως πάνω από 50%).<sup>112</sup> Η διαδικασία περιλαμβάνει διαδοχικά στάδια συμπίεσης και ψύξης του ρεύματος καυσαερίων, με στόχο την επίτευξη των κατάλληλων συνθηκών για την πρόκληση αλλαγής φάσης του CO<sub>2</sub> και την μετατροπή του σε υγρή ή στερεή μορφή. Ειδικότερα, σε συνθήκες άνω του τριπλού σημείου (-56,6 °C και 7,4 atm), το CO<sub>2</sub> συμπυκνώνεται, ενώ τα υπόλοιπα συστατικά του καυσαερίου παραμένουν στην αέρια φάση. Ακόμη, σε περίπτωση που απαιτείται υψηλή καθαρότητα στο παραγόμενο ρεύμα CO<sub>2</sub>, λαμβάνει χώρα η εφαρμογή επιπλέον σταδίου απόσταξης σε υψηλή πίεση. Η κρυογενική μέθοδος πλεονεκτεί ως προς την παραγωγή υγρού CO<sub>2</sub> ως τελικό προϊόν, έτοιμο για αποθήκευση ή μεταφορά, την δυνατότητα λειτουργίας υπό ατμοσφαιρική πίεση και την αποφυγή χρήσης χημικών απορροφητικών μέσων.<sup>112</sup> Παρόλα αυτά, η απαίτηση πολλαπλών σταδίων συμπίεσης και ψύξης καθιστά τη μέθοδο ιδιαίτερα ενεργοβόρα και συνεπώς, οικονομικά ασύμφορη για αραιά ρεύματα CO<sub>2</sub> και εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Επιπλέον, η παρουσία υγρασίας στο ρεύμα τροφοδοσίας ενέχει κινδύνους σχηματισμού πάγου ή στερεών εγκλεισμάτων CO<sub>2</sub>, τα οποία προκαλούν αποφράξεις στους εναλλάκτες θερμότητας και μείωση της απόδοσης της διαδικασίας. Επομένως, απαιτείται προκαταρκτικός καθαρισμός και πλήρης αφυδάτωση του ρεύματος, αυξάνοντας περαιτέρω την πολυπλοκότητα και το κόστος της διεργασίας.<sup>107</sup>

### 6.2.4 ΦΥΣΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ

Ο διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> με τη μέθοδο της φυσικής απορρόφησης βασίζεται στη διαλυτότητά του σε κατάλληλους διαλύτες, σύμφωνα με τον νόμο του Henry. Για τον λόγο αυτό, η επίτευξη υψηλού βαθμού απορρόφησης προϋποθέτει την αύξηση της μερικής πίεσης και τη μείωση της θερμοκρασίας του αερίου τροφοδοσίας.<sup>107</sup> Με το πέρας της απορρόφησης, οι διαλύτες αναγεννώνται είτε μέσω θέρμανσης είτε με αποσυμπίεση. Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι φυσικοί διαλύτες περιλαμβάνουν οργανικές ενώσεις όπως η μεθανόλη (διαδικασία Rectisol), ο διμεθυλαιθέρας (διαδικασία Selexol) και το ανθρακικό προπυλένιο.<sup>113</sup> Η διεργασία ενδείκνυται για αέρια ρεύματα υψηλής πίεσης και χαρακτηρίζεται από υψηλή αποδοτικότητα, χαμηλή διαβρωτικότητα και ευκολία στην αναγέννηση του διαλύτη.<sup>100</sup> Παρόλα αυτά, αποτελεί ιδιαίτερα δαπανηρή μέθοδο λόγω των αυξημένων ενεργειακών απαιτήσεων για τη συμπίεση και ψύξη των καυσαερίων, καθώς και της ανάγκης χρήσης εξοπλισμού ανθεκτικού σε μεγάλες πιέσεις.

## 6.2.5 ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ

Η χημική απορρόφηση αποτελεί μια από τις πλέον διαδεδομένες τεχνολογίες διαχωρισμού, καθώς συνδυάζει φαινόμενα μεταφοράς μάζας με χημικές αντιδράσεις μεταξύ του CO<sub>2</sub> και του διαλύτη. Κατά τη διαδικασία, ο διαλύτης δεσμεύει το CO<sub>2</sub> στη στήλη απορρόφησης, σχηματίζοντας μια ενδιάμεση χημική ένωση. Στη συνέχεια, οδηγείται στην στήλη αναγέννησης, όπου υποβάλλεται σε θερμική αποδόμηση, επιτρέποντας την αναγέννηση του διαλύτη και την απελευθέρωση καθαρού CO<sub>2</sub>, έτοιμου για αποθήκευση ή επαναχρησιμοποίηση.<sup>95,114</sup> Δεδομένου ότι το CO<sub>2</sub> αποτελεί όξινο αέριο, η δέσμευση πραγματοποιείται με την προσθήκη είτε ασθενούς βάσης, όπως οι αμίνες και τα ανθρακικά άλατα, είτε ισχυρής βάσης όπως τα υδροξείδια. Οι χημικοί αυτοί διαλύτες παρέχουν ταχύτατες κινητικές ώστε να είναι δυνατή η απομόνωση του διοξειδίου από αέρια ρεύματα με χαμηλή μερική πίεση CO<sub>2</sub>.<sup>109,112</sup> Επιπροσθέτως, η υγρή φύση τους διευκολύνει τη θερμοκρασιακή προσαρμογή του συστήματος, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό για εξώθερμες αντιδράσεις απορρόφησης. Η πιο μελετημένη κατηγορία χημικών διαλυτών είναι οι αλκανολαμίνες, οι οποίες κατατάσσονται σε πρωτοταγείς (π.χ. MEA, DGA), δευτεροταγείς (π.χ. DEA, DIPA) και τριτοταγείς αμίνες (π.χ. TEA, MDEA).<sup>109,112,115</sup> Συγκεκριμένα, οι πρωτογενείς και δευτερογενείς αμίνες, ως ισχυρότερες βάσεις, αντιδρούν ταχύτερα με το CO<sub>2</sub>, αλλά απαιτούν περισσότερη ενέργεια για αναγέννηση, σε σύγκριση με τις τριτογενείς.<sup>112</sup> Μεταξύ των διαφόρων τύπων αμινών, η χρήση μονοαιθανολαμίνης (MEA) αποτελεί τη συνηθέστερη και τεχνολογικά ωριμότερη τεχνική, κυρίως λόγω της υψηλής επιλεκτικότητας και αποδοτικότητας που προσφέρει.<sup>107</sup> Ωστόσο, οι αναφερόμενοι διαλύτες συνοδεύονται από σημαντικές προκλήσεις, όπως η τοξικότητα της αμίνης, η διάβρωση εξοπλισμού και η εκπομπή δυσάρεστων οσμών.<sup>95,111</sup> Επίσης, η υψηλή πτητικότητα και η χημική αστάθεια, οδηγούν στην διάσπαση και απώλεια διαλύτη κατά την αναγέννηση, με αποτέλεσμα την ανάγκη συνεχούς ανατροφοδότησης.<sup>116</sup> Επομένως, απαιτείται μεγάλη ποσότητα θερμότητας, η οποία επιβαρύνει σημαντικά την ενεργειακή απόδοση της διεργασίας και αυξάνει το κόστος λειτουργίας της.<sup>95,107</sup> Για τον λόγο αυτό, προτείνεται η βελτίωση των υφιστάμενων διαλυτών μέσω της προσθήκης προωθητών, όπως η πιπεραζίνη (PZ), η οποία λειτουργεί ως ενεργοποιητής, ενισχύοντας σημαντικά την κινητική του αμινοσυστήματος.<sup>40,112</sup> Παρόλα αυτά, έχει περιορισμένη εφαρμογή εξαιτίας του υψηλού κόστους που σχετίζεται με την υψηλή της πτητικότητα. Επιπλέον, διερευνάται η χρήση εναλλακτικών διαλυτών όπως η αμινομεθυλοπροπανόλης (AMP), η οποία προσφέρει χημική σταθερότητα, υψηλή ικανότητα απορρόφησης και χαμηλή θερμότητα αναγέννησης και μειωμένη διάβρωση.<sup>40,112</sup> Ακόμη, η χρήση ανόργανων διαλυτών, όπως τα υδροξείδια και τα ανθρακικά άλατα, παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον λόγω του χαμηλού τους κόστους, της ισχυρής δέσμευσης που προσφέρουν, καθώς και της μη πτητικής και χημικά σταθερής φύσης τους.<sup>114</sup> Ωστόσο, τα ανθρακικά άλατα περιορίζονται από βραδεία κινητική απορρόφησης, ενώ τα υδροξείδια παρουσιάζουν ταχεία και πλήρη αντίδραση με αυξημένη ικανότητα δέσμευσης CO<sub>2</sub> ανά mol διαλύτη.<sup>40,114,116</sup> Παρόλα αυτά η χρήση υδροξειδίων, όπως νατρίου και καλίου, παρουσιάζει επίσης προκλήσεις, καθώς τα ανθρακικά άλατα που σχηματίζονται διαθέτουν υψηλή θερμοδυναμική σταθερότητα, καθιστώντας την αναγέννηση μέσω θερμότητας ιδιαίτερα ενεργοβόρα.<sup>116</sup>

### 6.3 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

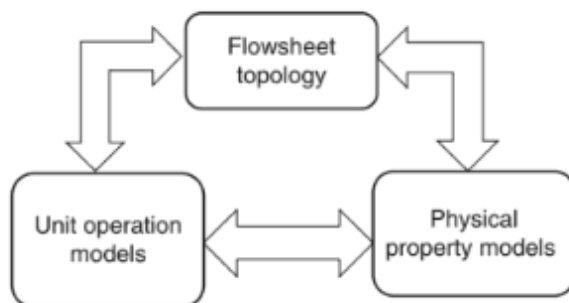
Στην παρούσα διεργασία πραγματοποιείται η δέσμευση CO<sub>2</sub> μετά την καύση (post-combustion capture) μέσω χημικής απορρόφησης. Η μέθοδος επιλέγεται λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει, ενώ η χημική απορρόφηση αναδεικνύεται ως η καταλληλότερη για ρεύματα χαμηλής συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> όπως αυτά των καυσαερίων.<sup>112,115</sup> Ωστόσο, η επιλογή κατάλληλου χημικού διαλύτη αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για την αποδοτικότητα και βιωσιμότητα της διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub>. Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 6.2.5, οι παραδοσιακοί διαλύτες, όπως οι αλκανολαμίνες, αν και εφαρμόζονται ευρέως στη βιομηχανία, εντούτοις συνοδεύονται από σημαντικούς περιορισμούς, καθιστώντας τη χρήση τους λιγότερο επιθυμητή. Στο πλαίσιο μίας ολοκληρωμένης, κυκλικής διεργασίας, προτιμάται η χρήση διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (NaOH), αξιοποιώντας την επιτόπου παραγωγή του κατά την ηλεκτρόλυση της άλμης.<sup>40,68,116</sup> Η ενσωμάτωση αυτή μειώνει την ανάγκη εξωτερικής προμήθειας χημικών και ενισχύει την αυτονομία της διεργασίας. Επιπλέον, η αδυναμία παραδοσιακής αναγέννησης του διαλύτη, λόγω της παραγωγής σταθερού άλατος, υπερβαίνεται μέσω της μετάβασης από τις συμβατικές τεχνολογίες CCS σε πιο ευέλικτες στρατηγικές CCU. Στο προτεινόμενο σύστημα, το σταθερό άλας αξιοποιείται είτε ως εμπορικά χρήσιμο προϊόν είτε μέσω επανακυκλοφορίας εντός της διεργασίας, μετατρέποντας τον αρχικό περιορισμό σε λειτουργικό πλεονέκτημα. Η προσέγγιση αυτή εντάσσεται πλήρως στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας, καθώς επιτυγχάνει πέρα από τη δέσμευση, την αξιοποίηση του CO<sub>2</sub> χωρίς την ανάγκη επακόλουθης αναγέννησης, με παράλληλη διαχείριση της άλμης. Κατά συνέπεια, αυξάνεται η αποδοτικότητα, μειώνεται το συνολικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα του συστήματος και ενισχύεται ο βιομηχανικός σχεδιασμός βιώσιμων μονάδων.

## 7 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

Γενικότερα, οι μηχανικοί χημικών διεργασιών ασχολούνται με συστήματα τα οποία ενδέχεται να είναι απλά ή ιδιαίτερα πολύπλοκα. Η επίλυση ορισμένων απλών προβλημάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί με χειροκίνητους υπολογισμούς, ενισχύοντας παράλληλα τη βαθύτερη κατανόηση του προβλήματος. Ωστόσο, σε πιο σύνθετες περιπτώσεις, απαιτείται η επίλυση χιλιάδων εξισώσεων, καθιστώντας τους χειροκίνητους υπολογισμούς σε πραγματικό χρόνο πρακτικά αδύνατους. Στις περιπτώσεις αυτές, οι προσομοιωτές διεργασιών αποτελούν αναντικατάστατο εργαλείο, διευκολύνοντας την ανάλυση, κατανόηση και βελτιστοποίηση σύνθετων συστημάτων.

Η προσομοίωση ορίζεται ως η μοντελοποίηση μιας φυσικής ή χημικής διεργασίας, κατά την οποία λαμβάνει χώρα ο σχεδιασμός του μοντέλου και η διεξαγωγή πειραμάτων με το μοντέλο με σκοπό είτε την κατανόηση της συμπεριφοράς του συστήματος, είτε την αξιολόγηση και βελτιστοποίηση του.

Οι προσομοιωτές οργανώνονται συνήθως σε ιεραρχία τριών επιπέδων σύμφωνα με την παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 24: Δομή ενός προσομοιωτή διεργασιών. <sup>118</sup>

- Το επίπεδο της τοπολογίας διαγράμματος ροής (Flowsheet Topology) αφορά τον ορισμό της διάταξης των μονάδων διεργασίας, την ταυτοποίηση των ρευμάτων και των βρόχων ανακύκλωσης, καθώς και τη σύγκλιση της συνολικής διεργασίας μέσω ισοζυγίων μάζας και ενέργειας.
- Το επίπεδο των μοντέλων μονάδων διεργασιών (Unit Operation Models) περιλαμβάνει την επίλυση εξισώσεων με χρήση δεδομένων από την τοπολογία, τη μεταφορά των πληροφοριών για ανατροφοδότηση και έπειτα τη μεταφορά προς την τοπολογία για υπολογισμό νέας κατανομής ροών.
- Στο επίπεδο των μοντέλων φυσικών ιδιοτήτων (Physicals Property Models) περιλαμβάνονται οι υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων, ενθαλπίας, εντροπίας και άλλων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων συστατικών και ρευμάτων.

Σε κάθε επίπεδο, η επίλυση εξισώσεων γίνεται με χρήση μεθόδων επαναλήψεων και αλληλεπιδραστικών αριθμητικών τεχνικών, σύμφωνα με την επιλεγόμενη προσέγγιση προσομοίωσης.<sup>117</sup>

## 7.1 ASPEN PLUS ΩΣ ΕΡΓΑΛΕΙΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

Το Aspen Plus® αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα εμπορικά προγράμματα προσομοίωσης διεργασιών στον τομέα της μηχανικής διεργασιών. Αναπτύχθηκε από την εταιρεία AspenTech και χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία και στην ακαδημαϊκή έρευνα για τη μοντελοποίηση, ανάλυση και βελτιστοποίηση χημικών και φυσικών διεργασιών.

Το συγκεκριμένο πρόγραμμα, διαθέτει ένα μεγάλο σύνολο μοντέλων και φυσικών ιδιοτήτων στη βάση δεδομένων του, ενώ παρέχει τη δυνατότητα μοντελοποίησης ενός ευρέος φάσματος διαδικασιών, από στήλες διαχωρισμού έως διάφορους αντιδραστήρες. Επίσης, περιλαμβάνει όλο τον βοηθητικό (auxiliary) εξοπλισμό που χρησιμοποιείται συνήθως σε ένα χημικό εργοστάσιο, όπως θερμοαντλίες, ψυκτές, εναλλάκτες θερμότητας, μίξερ, βαλβίδες, αντλίες, συμπιεστές και αγωγούς.<sup>118</sup>

Στο Aspen Plus, η μοντελοποίηση των διαφόρων τύπων εξοπλισμού γίνεται με τη χρήση μονάδων μπλοκ (blocks) στα προγράμματα προσομοίωσης. Μερικές φορές το διάγραμμα προσομοίωσης διαφέρει από το πραγματικό διάγραμμα ροής, λόγω της δυνατότητας μοντελοποίησης του πραγματικού εξοπλισμού από περισσότερα μπλοκ λειτουργίας μονάδας ή αντίστροφα, της χρήσης ενός μπλοκ λειτουργίας το οποίο αντιπροσωπεύει περισσότερα από ένα πραγματικά κομμάτια εξοπλισμού. Κάθε μπλοκ περιλαμβάνει τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας, τα οποία είναι υπεύθυνα για τον υπολογισμό και την παρακολούθηση της ροής σε κάθε μονάδα. Τα ισοζύγια αυτά αποτελούν τη βάση για την ακριβή και αξιόπιστη λειτουργία του μοντέλου.<sup>118</sup>

Η χρήση των προαναφερόμενων μπλοκ και ισοζυγίων διευκολύνει την αξιολόγηση εναλλακτικών σεναρίων λειτουργίας, τον ενεργειακό έλεγχο, την ανάλυση αποδοτικότητας και την πρόβλεψη της συμπεριφοράς ενός συστήματος υπό διαφορετικές συνθήκες. Ακόμη, επιτυγχάνεται η απεικόνιση των αποτελεσμάτων σε πιο άμεση και συμπυκνωμένη μορφή, καθώς και η παρουσίαση ενδιάμεσων σταδίων, τα οποία είναι κρίσιμα για την κατανόηση και βελτιστοποίηση της διεργασίας. Τέλος, η ευελιξία και η αξιοπιστία του το καθιστούν ιδανικό εργαλείο για το σχεδιασμό, τη βελτιστοποίηση και τη λήψη τεχνοοικονομικών αποφάσεων.<sup>119,120</sup>

## 7.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

Γενικά, στο Aspen Plus υπάρχουν δύο διαφορετικές προσεγγίσεις για την προσομοίωση ενός συστήματος:

- Η αρθρωτή προσέγγιση σε ακολουθία (Sequential Modular Approach), η οποία διαιρεί το σύστημα σε επιμέρους μονάδες και επιλύει κάθε μονάδα διαδοχικά.
- Η προσανατολισμένη στις εξισώσεις προσέγγιση (Equation-Oriented Approach), η οποία διαμορφώνει ένα ενιαίο σύνολο μη γραμμικών εξισώσεων που αντιπροσωπεύουν το μαθηματικό μοντέλο ολόκληρου του συστήματος και το επιλύει ταυτόχρονα.

Η πρώτη προσέγγιση είναι πιο εύκολη, ευέλικτη και εύχρηστη για στατική προσομοίωση, ιδίως σε σύνθετα συστήματα με πολλές ροές και φάσεις. Ωστόσο, η διαδοχική αρθρωτή προσέγγιση μειονεκτεί σε διεργασίες με μεγάλο αριθμό βρόχων ανακύκλωσης, εφόσον καθίσταται δύσκολη η σύγκλιση των βρόγχων ανακύκλωσης. Παρόλα αυτά, η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως από τους προσομοιωτές διεργασιών και συνιστά συνήθως τη κύρια μέθοδο προεπιλογής. Η δεύτερη προσέγγιση προσφέρει μεγαλύτερη ακρίβεια και ευελιξία σε σύνθετες δυναμικές προσομοιώσεις, ωστόσο είναι αρκετά πολύπλοκη και απαιτεί μεγαλύτερη υπολογιστική ισχύ. Επομένως, σε αυτή την μελέτη χρησιμοποιείται η διαδοχική αρθρωτή προσέγγιση.<sup>117</sup>

## 7.3 ΕΠΙΛΟΓΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Η επιλογή του κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου, αποτελεί κομβικό σημείο για την περιγραφή και την προσομοίωση μιας διεργασίας. Η επιλογή βασίζεται στο είδος του συστήματος και τις συνθήκες λειτουργίας. Τα πιο συνηθισμένα θερμοδυναμικά πακέτα περιλαμβάνουν μοντέλα κατανομής φάσεων, όπως τα μοντέλα εξισώσεων κατάστασης (π.χ. Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong) και τα μοντέλα περίσσειας ενέργειας (π.χ. NRTL, UNIQUAC), ενώ υπάρχουν και πιο εξειδικευμένα μοντέλα. Η σωστή χρήση των μοντέλων αυτών απαιτεί γνώση των θεωρητικών αρχών που τα διέπουν και εμπειρία στην εφαρμογή τους. Ωστόσο, η αξιοπιστία μιας προσομοίωσης που λειτουργεί μόνο με μία μέθοδο υπολογισμού θερμοδυναμικών ιδιοτήτων είναι αμφισβητήσιμη, καθώς τα θερμοδυναμικά πακέτα παρέχουν ουσιαστικά εκτιμήσεις των τιμών. Για το λόγο αυτό, συνιστάται η χρήση πολλών θερμοδυναμικών μοντέλων, με σκοπό την επίτευξη ενός πιο «συμπαγούς» και ρεαλιστικού σχεδιασμού, προσφέροντας συγχρόνως μεγαλύτερη ευελιξία και αποδοχή, χωρίς να απαιτείται σημαντική επιπλέον προσπάθεια.<sup>121</sup>

Σε αυτό το υποκεφάλαιο περιγράφονται τα θερμοδυναμικά μοντέλα ELEC-NRTL, SOLIDS και STEAM-NBS του λογισμικού Aspen Plus, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί κατά την προσομοίωση.

### 7.3.1 ELECNRTL

Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων γίνεται σύμφωνα με το μοντέλο ELECNRTL (Electrolyte Non-Random Two Liquid), το οποίο αποτελεί επέκταση του κλασικού μοντέλου NRTL. Είναι ένα ημιεμπειρικό μοντέλο τοπικής σύστασης, το οποίο υπολογίζει την περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος υποθέτοντάς ότι είναι το άθροισμα δύο συνεισφορών<sup>120,122,123</sup>:

- Δυνάμεις μικρού εύρους (short-range forces), δηλαδή διαμοριακές δυνάμεις.
- Δυνάμεις μεγάλου εύρους (long-range forces), δηλαδή ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος.

Ακόμη, βασίζεται σε δύο σημαντικές παραδοχές:

- Παραδοχή άπωσης όμοιων ιόντων

Η τοπική σύσταση των κατιόντων που βρίσκονται ανάμεσα σε κατιόντα είναι μηδενική, λόγω των ισχυρών απωστικών δυνάμεων μεταξύ των ιόντων ίδιου φορτίου. Το ίδιο ισχύει και για την περίπτωση των ανιόντων.

- Παραδοχή τοπικής ηλεκτροουδετερότητας

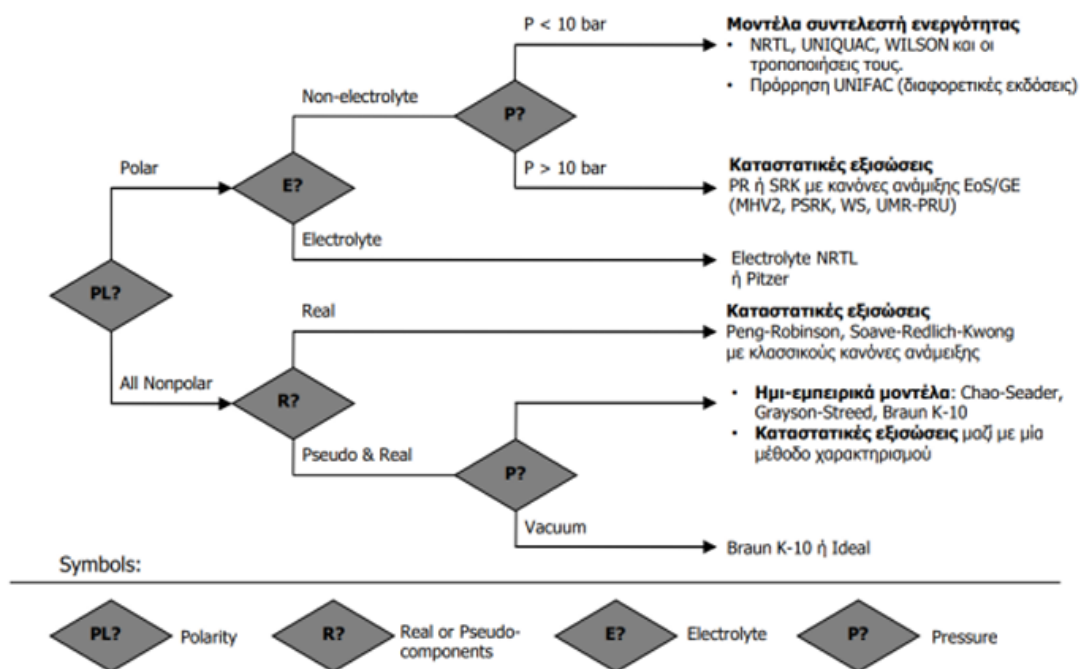
Η κατανομή κατιόντων και ανιόντων γύρω από ένα κεντρικό μόριο διαλύτη είναι τέτοια ώστε το συνολικό τοπικό φορτίο των ιόντων να είναι μηδενικό.

Το ELECNRTL έχει σχεδιαστεί για την αντιμετώπιση ισχυρά μη ιδανικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων με βάση τη θεωρία τοπικής σύστασης και το μοντέλο NRTL. Ενσωματώνει διορθώσεις για μακράς εμβέλειας ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μέσω της εξίσωσης Debye-Hückel και προβλέπει τη χημική ισορροπία πολλαπλών ιοντικών και μοριακών μορφών καθώς και την ισορροπία φάσεων.<sup>119,124-126</sup>

Στα μίγματα των μορίων των συστατικών που εμπεριέχονται στο σύστημα, αναπτύσσονται εκτός από διαμοριακές δυνάμεις και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, λόγω της πολικότητας των μορίων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές επηρεάζουν την συμπεριφορά των μορίων, οδηγώντας σε αποκλίσεις από την ιδανικότητα στην υγρή φάση. Ακόμη, τα διαλύματα αυτά ορίζονται ως ηλεκτρολυτικά, λόγω της δημιουργίας ιόντων, η οποία ενισχύει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και συνεισφέρει στην απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά.

Έτσι, για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων της υγρής φάσης χρησιμοποιείται το μοντέλο ELECNRTL, ενώ για την ατμώδη φάση η καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong. Η επιλογή βασίζεται στη σύσταση του συστήματος, το οποίο περιλαμβάνει πληθώρα ισχυρών ηλεκτρολυτών όπως NaCl, NaOH, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ιοντικές αντιδράσεις και αντιδράσεις ισορροπίας. Παράλληλα, η διεργασία διεξάγεται σε υδατικό περιβάλλον, υπό σχετικά χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, γεγονός το οποίο καθιστά το ELECNRTL κατάλληλη επιλογή. Ακόμη, αποτελεί ευέλικτο μοντέλο, χάρη στη δυνατότητα διαχείρισης διαφόρων συγκεντρώσεων συστημάτων.

Επιπλέον, γίνεται χρήση του στις περισσότερες μελέτες της βιβλιογραφίας, λόγω της υψηλής του ακρίβειας στην πειραματική επικύρωση, ενώ η επιλογή του επιβεβαιώνεται και από τον προτεινόμενο αλγόριθμο του Aspen Plus για την επιλογή θερμοδυναμικού μοντέλου.<sup>127</sup> Συνεπώς, το θερμοδυναμικό μοντέλο Electrolyte NRTL θεωρείται μια επιστημονικά τεκμηριωμένη επιλογή για την προσομοίωση συστημάτων επεξεργασίας άλμης, όπου περιλαμβάνονται αντιδράσεις χημικής ισορροπίας, καταβύθισης και απορρόφησης του CO<sub>2</sub>.<sup>128–133</sup>



Εικόνα 25: Αλγόριθμος επιλογής θερμοδυναμικού μοντέλου.<sup>127</sup>

### 7.3.2 STEAMNBS

Η μέθοδος ιδιοτήτων STEAM-NBS (National Bureau of Standards Steam Tables) εφαρμόζεται για την ακριβή περιγραφή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του καθαρού νερού, του υδρατμού και της φάσης ελεύθερου νερού σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και πιέσεων. Βασίζεται σε συσχετίσεις από τους πίνακες ατμού του National Bureau of Standards (NBS) για θερμοδυναμικές ιδιότητες και διεθνείς συσχετίσεις ιδιοτήτων ατμού (IAPS) για ιδιότητες μεταφοράς, ενσωματώνοντας συγχρόνως την σχετική εξίσωση κατάστασης του νερού.<sup>134</sup> Οι συσχετίσεις αυτές, ελαχιστοποιούν τα προβλήματα συνέχειας που εμφανίζονται στις μεταβατικές περιοχές του χώρου πίεσης - θερμοκρασίας και ενδέχεται να προκαλούν προβλήματα σύγκλισης στα μοντέλα, εξασφαλίζοντας έτσι, μια αξιόπιστη πρόβλεψη των κρίσιμων θερμοδυναμικών μεγεθών.<sup>135–139</sup>

Η χρήση του μοντέλου STEAMNBS καθίσταται αναγκαία στα στάδια θερμικής επεξεργασίας με ατμό, όπως στη μονάδα Πολυβάθμιας Εκτόνωσης (MSF), η οποία βασίζεται στη θερμική ενέργεια του ατμού για τη συμπύκνωση του εισερχόμενου ρεύματος. Η μέθοδος ιδιοτήτων του πίνακα ατμού προσφέρει υψηλή ακρίβεια στους ενεργειακούς υπολογισμούς του ατμού και συνεπώς, στη συνολική απόδοση της διεργασίας.<sup>134,140</sup>

### 7.3.3 SOLIDS

Η μέθοδος ιδιοτήτων SOLIDS χρησιμοποιείται ως βάση δεδομένων για την ακριβή περιγραφή της στερεής φάσης στο θερμοδυναμικό σύστημα, καθώς οι ιδιότητες των στερεών απαιτούν διαφορετικού τύπου μοντέλα. Επιτρέπει τον υπολογισμό της ισορροπίας φάσεων μεταξύ υγρού και στερεού, των θερμοδυναμικών τους ιδιοτήτων και της παρουσίας και σύστασης της στερεάς φάσης στο σύστημα.

Στη παρούσα μελέτη, η μέθοδος εφαρμόζεται για την προσομοίωση της χημικής καταβύθισης αδιάλυτων ενώσεων όπως το  $\text{CaCO}_3$  και το  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , οι οποίες απομακρύνονται από το σύστημα. Η ενσωμάτωσή της είναι κρίσιμη σε διεργασίες που περιλαμβάνουν αντιδράσεις κατακρήμνισης, καθώς η απουσία θερμοδυναμικής περιγραφής της στερεής φάσης οδηγεί σε ελλιπή αποτύπωση των μη ιδανικών χαρακτηριστικών της φάσης αυτής.<sup>135,141,142,140</sup>

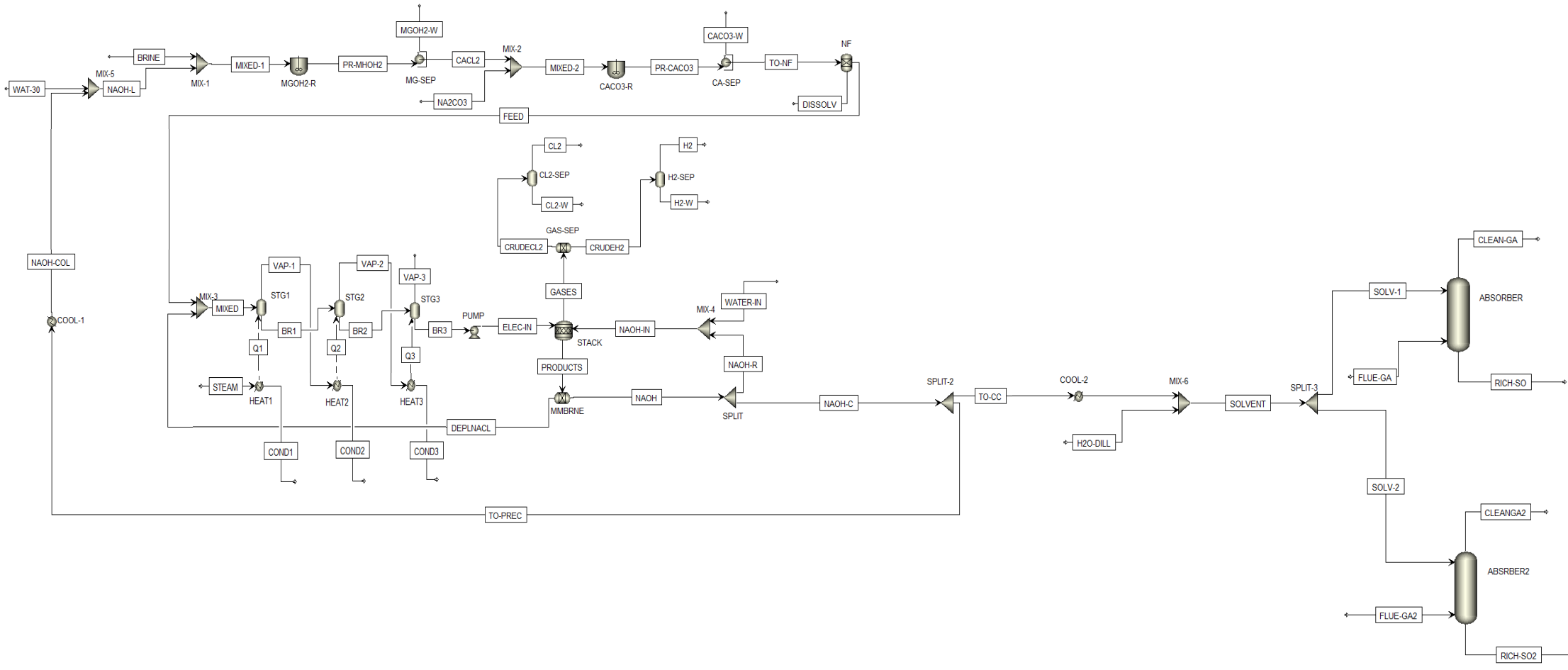
## 8 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΟ ASPEN PLUS

Η αντιμετώπιση του προβλήματος της λειψυδρίας αποτελεί κρίσιμο ζήτημα για νησιωτικές και άνυδρες περιοχές. Στην Κύπρο, η παρατεταμένη ανομβρία τις τελευταίες δεκαετίες κατέδειξε την ανάγκη για ανάπτυξη ανεξάρτητων πηγών πόσιμου νερού, ώστε η υδροδότηση να μην εξαρτάται αποκλειστικά από τα φράγματα. Οι μονάδες αφαλάτωσης θαλασσινού νερού υιοθετήθηκαν ως λύση για την κάλυψη των υδρευτικών αναγκών, ιδίως των σημαντικών αστικών και τουριστικών κέντρων.

Οι μονάδες αφαλάτωσης που λειτουργούν στην Κύπρο αποτελούν στρατηγικής σημασίας υποδομές. Η μονάδα Δεκέλειας υπήρξε η πρώτη που τέθηκε σε λειτουργία το 1997 με αρχική δυναμικότητα 40.000 m<sup>3</sup>/ημέρα και σήμερα έχει επεκταθεί στα 60.000 m<sup>3</sup>/ημέρα, καλύπτοντας τις ανάγκες της επαρχίας Αμμοχώστου και τμήματος της Λάρνακας. Η μονάδα Λεμεσού στην Επισκοπή ξεκίνησε τη λειτουργία της το 2012 με δυναμικότητα 40.000 m<sup>3</sup>/ημέρα και δυνατότητα επέκτασης στα 60.000 m<sup>3</sup>/ημέρα, εξυπηρετώντας την επαρχία Λεμεσού. Στον Βασιλικό λειτούργησε το 2013 μονάδα αφαλάτωσης δυναμικότητας 60.000 m<sup>3</sup>/ημέρα, η οποία συνδέθηκε με το υδατικό δίκτυο μέσω της δεξαμενής του διωλιστηρίου Χοιροκοιτίας, ώστε να τροφοδοτείται και η επαρχία Αμμοχώστου. Η μονάδα Λάρνακας, που τέθηκε σε λειτουργία το 2001, έχει δυναμικότητα 62.000 m<sup>3</sup>/ημέρα και καλύπτει κυρίως τις ανάγκες της Λάρνακας και της Λευκωσίας. Τέλος, η μονάδα Πάφου, με σχεδιαζόμενη δυναμικότητα 15.000 m<sup>3</sup>/ημέρα, προγραμματίστηκε ώστε να καλύψει τις ανάγκες της επαρχίας Πάφου.<sup>143</sup>

Η εργασία εστιάζει στην ενσωμάτωση της προτεινόμενης διεργασίας σε μονάδα αφαλάτωσης μεγάλης κλίμακας, επιλέγοντας τη μονάδα αφαλάτωσης στο Βασιλικό της Κύπρου ως μελέτη περίπτωσης για την προσομοίωση. Η προτίμηση της συγκεκριμένης εγκατάστασης οφείλεται στη δυναμικότητα των 60.000 m<sup>3</sup>/d και στη σημασία της για την υδροδότηση μεγάλου τμήματος της Κύπρου. Συγκεκριμένα, μπορεί να καλύψει τις υδρευτικές ανάγκες των κοινοτήτων της Επαρχίας Λεμεσού, ενώ τροφοδοτεί τον αγωγό Χοιροκοιτίας - Αμμοχώστου μέσω της Δεξαμενής επεξεργασμένου νερού του Διωλιστηρίου Χοιροκοιτίας. Σε αυτό το πλαίσιο, η μοντελοποίηση στο Aspen Plus στηρίζεται στα πραγματικά δεδομένα λειτουργίας της μονάδας, καθορίζοντας ως παραμέτρους εισόδου τη σύσταση άλμης και τη παροχή τροφοδοσίας. Με βάση τα παραπάνω στοιχεία προκύπτει ημερήσια παραγωγή άλμης δυναμικότητας 40.000 m<sup>3</sup> με συγκέντρωση περίπου 6,5% σε NaCl.

Στη συνέχεια, αναπτύσσεται το διάγραμμα ροής της συνολικής διεργασίας, το οποίο παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα. Μέσω αυτού καθορίστηκαν οι λειτουργίες και η ισορροπία ολόκληρης της ηλεκτρολυτικής εγκατάστασης (Balance of Plant - BoP), συμπεριλαμβανομένων των διεργασιών προεπεξεργασίας, εξάτμισης, καθαρισμού αερίων και χημικής απορρόφησης.



Η πολυπλοκότητα του προβλήματος, η αναγκαία συνεργασία όλων των εξαρτημάτων της εγκατάστασης με άριστο συγχρονισμό, καθώς και η σπανιότητα επιστημονικά τεκμηριωμένου βιβλιογραφικού υλικού επί του θέματος αυτού, καθιστά την μοντελοποίηση της διεργασίας δύσκολο εγχείρημα.

Για την επιτυχή προσομοίωση του μοντέλου λαμβάνονται υπόψη ορισμένες παραδοχές προκειμένου να απλοποιηθεί η διαδικασία προσομοίωσης:<sup>119,144</sup>

- Όλες οι διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε μόνιμη κατάσταση και σταθερές συνθήκες λειτουργίας.<sup>119</sup>
- Η άλμη εισέρχεται στους 25°C σε ατμοσφαιρική πίεση.
- Η άλμη έχει περιεκτικότητα 6,5% NaCl, 0,2% MgCl<sub>2</sub> και 0,15% CaCl<sub>2</sub>.
- Θεωρείται ότι τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου βρίσκονται σε μορφή χλωριούχων αλάτων.
- Η απομάκρυνση των θεικών ιόντων δεν λαμβάνεται υπόψη, καθώς πραγματοποιείται μέσω της μεμβράνης NF.
- Η αλκαλική ηλεκτρολυτική διαδικασία μοντελοποιείται με έμμεσο τρόπο, μέσω της χρήσης block, εφόσον η άμεση μοντελοποίηση των διεργασιών ηλεκτρόλυσης δεν διατίθεται στο λογισμικό.<sup>144</sup>
- Το ρεύμα καυσαερίου αποτελείται από CO<sub>2</sub>, υδρατμούς και αέρα και εισέρχεται σε συνθήκες περιβάλλοντος, απαλλαγμένο από ρύπους όπως NO<sub>x</sub> και SO<sub>x</sub>.
- Το ρεύμα αέρα αποτελείται αποκλειστικά από N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>.
- Οι απώλειες θερμότητας είναι αμελητέες.
- Οι απώλειες τάσης στην ηλεκτρολυτική μονάδα και οι διάφορες βοηθητικές διεργασίες συντελούν σε κατανάλωση της τάξης του 10%.
- Κατά την απορρόφηση, όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στο υγρό φιλμ, ενώ ο κύριος όγκος του υγρού διαλύματος παραμένει σε χημική ισορροπία.
- Η θερμοκρασία στην διεπιφάνεια του υγρού είναι ίση με τη θερμοκρασία στον υπόλοιπο όγκο του υγρού.<sup>145</sup>
- Η επιφάνεια διεπαφής των ρευστών είναι η ίδια τόσο για την μεταφορά μάζας και όσο και θερμότητας καθώς η στήλη θεωρείται ότι βρέχεται επαρκώς.<sup>145</sup>

Πρώτο βήμα της προσομοίωσης αποτελεί ο ορισμός των συστατικών της διεργασίας και στη συνέχεια η επιλογή των κατάλληλων θερμοδυναμικών μοντέλων. Κατόπιν, μέσω του Electrolyte Wizard καθορίζονται οι ηλεκτρολύτες και τα αντίστοιχα ιοντικά τους είδη, βάσει των ηλεκτρολυτικών ισορροπιών. Παράλληλα, επιλέγεται η προσέγγιση των αληθινών συστατικών (true components), η οποία βασίζεται στη διάσπαση των ενώσεων σε ιόντα στην υγρή φάση, με σκοπό την επίτευξη όσο το δυνατόν ρεαλιστικότερης προσομοίωσης του συστήματος. Έπειτα, ορίζεται το Chemistry το οποίο περιλαμβάνει τις αντιδράσεις ισορροπίας και διάστασης, επιτρέποντας τον υπολογισμό της σύστασης του συστήματος. Στη συνέχεια, γίνεται η μετάβαση στο περιβάλλον "προσομοίωσης" (Simulation) όπου τα ρεύματα, ο εξοπλισμός και οι κύριες παράμετροι του μοντέλου τοποθετούνται αντιπροσωπευτικά σε ένα φύλλο ροής. Ο εξοπλισμός και όλες οι ροές επιλέγονται από την παλέτα μοντέλων (Model Palette).

## 8.1 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Στον κάτωθι πίνακα παρουσιάζονται όλα τα επιμέρους συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση όπως ακριβώς παρουσιάζονται και στο ίδιο το πρόγραμμα.

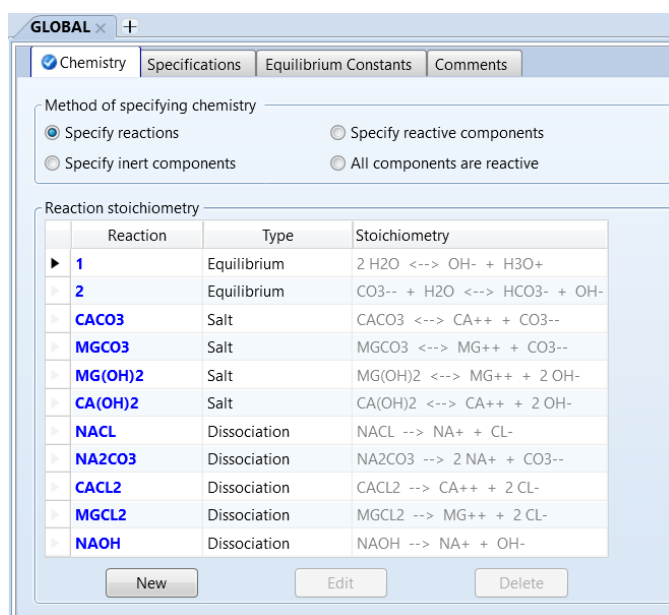
Πίνακας 6: Συστατικά προσομοίωσης

Component ID	Type	Component name	Alias
H2O	Conventional	WATER	H2O
CL-	Conventional	CL-	CL-
OH-	Conventional	OH-	OH-
NA+	Conventional	NA+	NA+
MG++	Conventional	MG++	MG+2
CA++	Conventional	CA++	CA+2
CL2	Conventional	CHLORINE	CL2
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
H3O+	Conventional	H3O+	H3O+
HCO3-	Conventional	HCO3-	HCO3-
CO3--	Conventional	CO3--	CO3-2
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
NACL	Solid	SODIUM-CHLORIDE	NACL
MGCL2	Solid	MAGNESIUM-CHLORIDE	MGCL2
CACL2	Solid	CALCIUM-CHLORIDE	CACL2
NAOH	Solid	SODIUM-HYDROXIDE	NAOH
MG(OH)2	Solid	MAGNESIUM-HYDROXIDE	MG(OH)2
CA(OH)2	Solid	CALCIUM-HYDROXIDE	CA(OH)2
NA2CO3	Solid	SODIUM-CARBONATE	NA2CO3
CACO3	Solid	CALCIUM-CARBONATE-CALCITE	CACO3
MGCO3	Solid	MAGNESIUM-CARBONATE	MGCO3
H+	Conventional	H+	H+
N2	Conventional	NITROGEN	N2
O2	Conventional	OXYGEN	O2

## 8.2 CHEMISTRY

Για τη σωστή αναπαράσταση της χημικής συμπεριφοράς του συστήματος στην προσομοίωση, ορίζονται στο Aspen Plus οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία της άλμης, την ηλεκτρόλυση και τη δέσμευση CO<sub>2</sub>. Οι αντιδράσεις διακρίνονται σε αντιδράσεις ιοντικής ισορροπίας στο νερό (Equilibrium), οι οποίες επηρεάζουν το pH και την κατανομή των ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα, σε αντιδράσεις Salt, που σχετίζονται με φαινόμενα καταβύθισης και διάλυσης στερεών φάσεων, επιτρέποντας τον υπολογισμό του σχηματισμού στερεών βάσει του ορίου κορεσμού (K<sub>sp</sub>), καθώς και σε αντιδράσεις Dissociation, μέσω των οποίων περιγράφεται η πλήρης διάσπαση ισχυρών ηλεκτρολυτών στο νερό.

**Πίνακας 7: Οι αντιδράσεις που περιλαμβάνονται στο Chemistry στο Aspen Plus.**



### 8.3 BLOCKS

Τα χρησιμοποιούμενα blocks και η λειτουργία τους στο Aspen Plus παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 8: Τα blocks και η λειτουργία τους στον Aspen Plus.**

Name	Type
ABSORBER	RadFrac
ABSRBER2	RadFrac
CA-SEP	Filter
CACO3-R	RCSTR
CL2-SEP	Flash2
COOL-1	Heater
COOL-2	Heater
GAS-SEP	Sep
H2-SEP	Flash2
HEAT1	Heater
HEAT2	Heater
HEAT3	Heater
MG-SEP	Filter
MGOH2-R	RCSTR
MIX-1	Mixer
MIX-2	Mixer
MIX-3	Mixer
MIX-4	Mixer
MIX-5	Mixer
MIX-6	Mixer

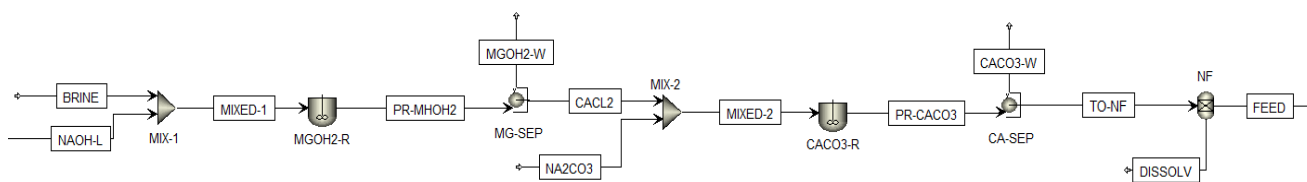
MMBRNE	Sep
PUMP	Pump
RO	Sep
SPLIT	FSplit
SPLIT-2	FSplit
SPLIT-3	FSplit
STACK	RStoic
STG1	Flash2
STG2	Flash2
STG3	Flash2

Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή της κάθε διεργασίας.

## 8.4 ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Η εφαρμογή τεχνολογίας μεμβρανών στην ηλεκτρόλυση απαιτεί τη χρήση κορεσμένου ρεύματος άλμης υψηλής καθαρότητας, για την αποτροπή της ρύπανσης των μεμβρανών. Ως εκ τούτου, η τροφοδοσία υποβάλλεται σε προεπεξεργασία μέσω χημικής καταβύθισης και συμπύκνωσης, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 5. Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην προεπεξεργασία των ιόντων σκληρότητας ( $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$ ), καθώς και των θειικών ανιόντων.

Αρχικά, πραγματοποιείται η χημική κατακρήμνιση των ιόντων σκληρότητας μέσω της προσθήκης διαλυμάτων  $\text{NaOH}$  και  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , τα οποία προέρχονται από την ανακύκλωση των προϊόντων της μετέπειτα διεργασίας. Η καταβύθιση λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια και μοντελοποιείται μέσω διαδοχικών αντιδραστήρων CSTR. Τους αντιδραστήρες διαδέχονται separators, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τον διαχωρισμό των σχηματιζόμενων στερεών αλάτων από το διάλυμα τροφοδοσίας. Για σχεδιαστικούς λόγους, τα ιόντα  $\text{Ca}$  και  $\text{Mg}$  εισάγονται ως χλωριούχα άλατα. Η διεργασία απομάκρυνσης των εν λόγω ιόντων στο Aspen Plus παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.

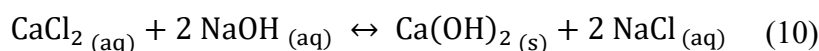
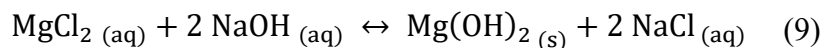


Εικόνα 26: Διάγραμμα ροής προεπεξεργασίας - Χημική Καταβύθιση και Νανοδιήθηση.

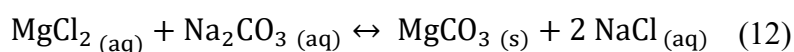
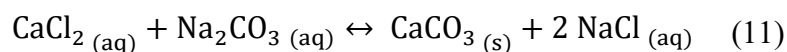
Στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η καταβύθιση των ιόντων μαγνησίου μέσω διαλύματος  $\text{NaOH}$ , κατά την οποία απομακρύνεται επίσης μικρή ποσότητα ιόντων ασβεστίου. Στη συνέχεια, προστίθεται διάλυμα  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  στο δεύτερο στάδιο για την κατακρήμνιση των ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$ , καθώς και μικρής ποσότητας  $\text{Mg}^{2+}$  που τυχόν δεν απομακρύνθηκε στο πρώτο στάδιο.

Πιο συγκεκριμένα, η χημική κατακρήμνιση μοντελοποιείται μέσω αντιδράσεων ισορροπίας, καθώς οι ρυθμοί καθίζησης και κρυστάλλωσης δεν προσομοιώνονται με ακρίβεια στο Aspen Plus. Οι αντιδράσεις που εισάγονται στους αντιδραστήρες CSTR είναι οι εξής:

Στο πρώτο στάδιο:



Στο δεύτερο στάδιο:



Οι αντιδράσεις αυτές ορίζονται ως τύπου Power Law και εξελίσσονται σε συνθήκες περιβάλλοντος (25°C και 1 bar). Ακόμη, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της Μονάδας Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας του ΕΜΠ (ΜΠΕΤ), ορίζεται ο χρόνος παραμονής των τεσσάρων ωρών ως επαρκής για την επίτευξη της χημικής ισορροπίας και την καθίζηση των σχηματιζόμενων στερεών. Η αποδοτικότητα της καταβύθισης επιβεβαιώνεται από τις συστάσεις των ρευμάτων, οι οποίες καταγράφονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 9: Συστάσεις ρευμάτων για το μπλοκ MGOH2-R.**

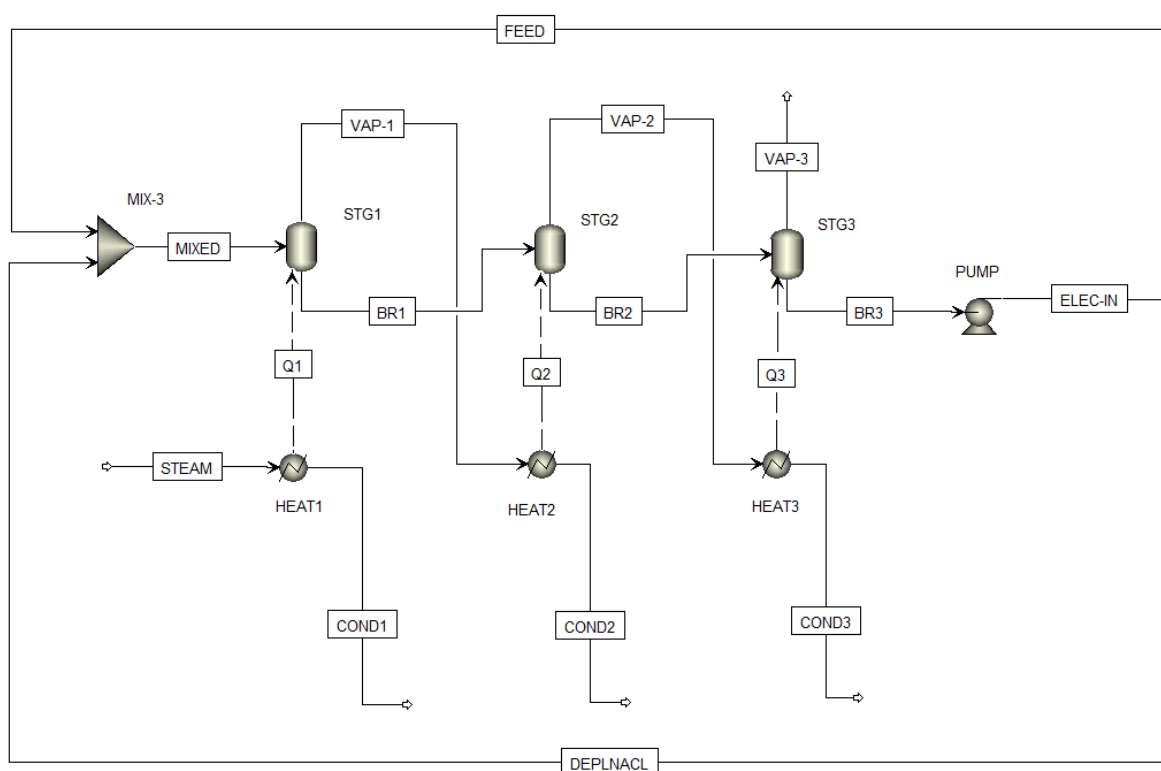
PRECIPITATION - MGOH2-R			
Streams	BRINE	NAOH-L	PR-MGOH2
Mass Flows (tonne/hr)	1741,19	9,35	1750,54
NAOH	0	2,81	0,04
NACL	108,33	0	113,19
CACL2	1,70	0	1,70
MGCL2	2,09	0	0,02
MG(OH)2	0	0	2,02

**Πίνακας 10: Συστάσεις ρευμάτων για το μπλοκ CACO3-R.**

PRECIPITATION - CACO3-R			
Streams	CACL2	NA2CO3	PR-CACO3
Mass Flows (tonne/hr)	1747,51	13,45	1760,96
NA2CO3	0	2,363	0,12
NACL	112,42	0	115,04
CACL2	1,70	0	0,14
CACO3	0	0	2,12

Η απομάκρυνση των εναπομεινάντων διασθενών ιόντων πραγματοποιείται μέσω νανοδιήθησης προκειμένου να επιτευχθεί η απαιτούμενη καθαρότητα για την διεργασία της ηλεκτρόλυσης. Ωστόσο, η μοντελοποίηση της μεμβράνης δεν υποστηρίζεται από το Aspen Plus, επομένως προστίθεται ένας Separator (NF) για την έμμεση προσομοίωση της διεργασίας αυτής, όπως φαίνεται στην πιο πάνω Εικόνα 26.

Ακολουθεί η διαδικασία συμπύκνωσης της τροφοδοσίας έως τον κορεσμό, αξιοποιώντας την τεχνολογία πολυβάθμιας εκτόνωσης (MSF), η οποία αναλύεται εκτενώς στο υποκεφάλαιο 5.4. Η διεργασία προσομοιώνεται στο Aspen Plus ως μια απλοποιημένη μοντελοποίηση της MSF, όπως αποτυπώνεται στην παρακάτω διάταξη.



Εικόνα 27: Διάγραμμα ροής προεπεξεργασίας - Πολυβάθμια Εκτόνωση (MSF).

Αρχικά, λαμβάνει χώρα η ανάμειξη του εισερχόμενου ρεύματος προεπεξεργασίας, με συγκέντρωση NaCl 6,9% w/w και ενός ανακυκλούμενου ρεύματος από τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης, με περιεκτικότητα NaCl 23% w/w, με αποτέλεσμα την δημιουργία του ρεύματος MIXED με συγκέντρωση 16,3% w/w NaCl. Το ρεύμα αυτό τροφοδοτείται στη μονάδα MSF και υφίσταται σταδιακή συμπύκνωση μέσω τριών διαδοχικών σταδίων εξάτμισης (STG1, STG2, STG3), κατά τα οποία η πίεση μειώνεται διαδοχικά σε 0,18 bar, 0,12 bar και 0,08 bar. Σε κάθε βαθμίδα, το τροφοδοτούμενο διάλυμα θερμαίνεται μέσω εναλλακτών θερμότητας (HEAT1, HEAT2, HEAT3), αξιοποιώντας ατμό στην πρώτη βαθμίδα και ανακτώμενη θερμότητα στις επόμενες. Κατά τη θέρμανση, προκαλείται εξάτμιση μέρους του διαλύτη ως ατμός (VAP-1, VAP-2, VAP-3), με αποτέλεσμα την σταδιακή συμπύκνωση της άλμης, σχηματίζοντας τα αντίστοιχα ρεύματα BR1, BR2 και BR3. Τα παραγόμενα ρεύματα ατμού οδηγούνται σε συμπυκνωτές (COND1, COND2, COND3) για ανάκτηση νερού και θερμότητας. Παράλληλα, η προοδευτική

μείωση της πίεσης, ενισχύει περαιτέρω την εξάτμιση, οδηγώντας τελικά στην παραγωγή κορεσμένου ρεύματος με συγκέντρωση NaCl 26% w/w, κατάλληλου για την επακόλουθη ηλεκτρολυτική διεργασία.

Η μαζική παροχή ατμού στον πρώτο εναλλάκτη καθορίζεται μέσω σχεδιαστικής παραμέτρου (Design Spec), ούτως ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή περιεκτικότητα 26% w/w σε NaCl στο ρεύμα εισόδου της ηλεκτρόλυσης. Έτσι, παράγονται 979 tonnes/hr συμπυκνωμένου νερού, ενώ συνολικά απαιτούνται 58,1 tonnes/hr ατμού για την παροχή της απαιτούμενης θερμότητας στην πρώτη βαθμίδα. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι συνθήκες και η συμπύκνωση των επιμέρους ρευμάτων κατά την παραπάνω διεργασία.

**Πίνακας 11: Συνθήκες και συστάσεις ρευμάτων στην διεργασία MSF.**

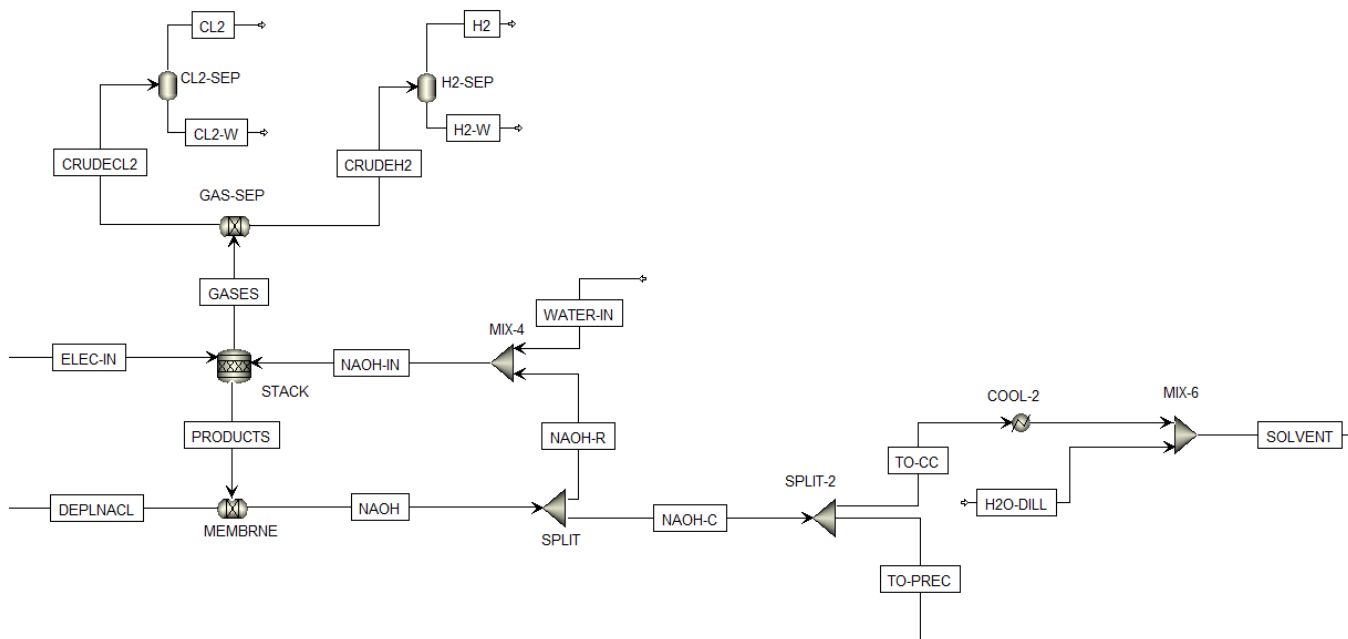
	MSF					
	FEED	DEPLNACL	MIXED	BR1	BR2	BR3
T (°C)	25,0	73,3	51,5	61,1	53,4	46,5
P (bar)	1	1	1	0,18	0,12	0,08
NaCl (% w/w)	6,9%	23,0%	16,3%	18,5%	21,5%	26,0%
NaCl (tonne/hr)	114,96	551,98	666,94	666,94	666,94	666,94

Η παρούσα μοντελοποίηση, παρότι απλουστευμένη, αναπαριστά τις βασικές αρχές λειτουργίας μιας εγκατάστασης MSF, εξυπηρετώντας τον σχεδιαστικό στόχο της συμπύκνωσης της άλμης. Η προσέγγιση αυτή επιβεβαιώνεται από τη βιβλιογραφία, όπου αναφέρονται ενδεικτικές τιμές ανάκτησης ατμού της τάξης του 90% και απαίτηση θερμότητας περίπου 4-12 kWh/m<sup>3</sup> παραγόμενου νερού, οι οποίες βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης στο Aspen Plus.<sup>86,93,146</sup>

Τέλος, η πίεση στο συμπυκνωμένο ρεύμα BR3 επαναφέρεται στο 1 bar μέσω της αντλίας (PUMP), προκειμένου να εισέλθει ως τροφοδοσία στη διεργασία της ηλεκτρόλυσης.

## 8.5 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

Στη συνέχεια, το χλωριούχο νάτριο υπόκειται σε ηλεκτρόλυση προς παραγωγή NaOH, Cl<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>, μέσω τεχνολογίας μεμβρανικής κυψέλης χλωρίου-αλκαλίων, η οποία αναλύεται ενδελεχώς στο υποκεφάλαιο 3.1.5. Δεδομένου ότι το λογισμικό δεν διαθέτει ενσωματωμένη δυνατότητα προσομοίωσης ηλεκτρολυτικών κελιών, η διεργασία προσεγγίζεται έμμεσα μέσω κατάλληλων μονάδων και σχεδιαστικών παραμέτρων, όπως απεικονίζεται παρακάτω.



Εικόνα 28: Διάγραμμα ροής διεργασίας ηλεκτρόλυσης.

Κατά την προσομοίωση, γίνεται χρήση της μονάδας RSTOIC (STACK), στην οποία εισάγεται η παρακάτω στοιχειομετρική αντίδραση ηλεκτρόλυσης. Ο διαχωρισμός των προϊόντων στα διαμερίσματα ανόδου και καθόδου προσομοιώνεται μέσω separators (GAS-SEP και MEMBRNE).



Συγκεκριμένα, το συμπυκνωμένο ρεύμα άλμης ELEC-IN (26% w/w) ηλεκτρολύεται μερικώς προς NaOH συγκέντρωσης 30,1% w/w, ενώ το εξαντλημένο NaCl (DEPLNACL) περιεκτικότητας 23% w/w, ανακυκλοφορεί στην άνοδο. Έπειτα, μέρος του παραγόμενου NaOH αραιώνεται σε 28% w/w και ανακυκλώνεται στην κάθοδο του αντιδραστήρα. Το υπόλοιπο διαχωρίζεται σε δύο ρεύματα, εκ των οποίων το ένα ψύχεται και αραιώνεται ώστε να τροφοδοτήσει τη διεργασία απορρόφησης CO<sub>2</sub> (TO-CC), ενώ το άλλο ανακυκλοφορεί και οδηγείται στο πρώτο στάδιο προεπεξεργασίας, όπου πραγματοποιείται η απομάκρυνση των ιόντων μαγνησίου (TO-PREC). Τα παραγόμενα αέρια διαχωρίζονται αρχικά στον GAS-SEP και στη συνέχεια οδηγούνται προς καθαρισμό στις επιμέρους μονάδες FLASH (CL2-SEP, H2-SEP), οι οποίες λειτουργούν σε συνθήκες 10°C και 30 bar, εξασφαλίζοντας καθαρότητα >99,9%.

Ωστόσο, για την αποτελεσματική προσομοίωση της διεργασίας, απαιτείται η εφαρμογή σχεδιαστικών παραμέτρων (Design Spec). Αρχικά, καθορίζεται η κλασματική μετατροπή της προαναφερθείσας ηλεκτρολυτικής αντίδρασης ως προς το NaCl στον αντιδραστήρα STACK, ώστε η συγκέντρωση του εξερχόμενου ρεύματος NaCl να διαμορφώνεται στο 23% w/w. Επιπλέον, λόγω της εφαρμογής true approach, προσδιορίζεται το split fraction των ιόντων νατρίου στον διαχωριστή MEMBRNE, ούτως ώστε να εξισώνονται τα ιόντα νατρίου και χλωρίου στο ρεύμα DEPLNACL. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η επιθυμητή σύσταση του ρεύματος NaOH, επιβεβαιώνοντας την ορθή λειτουργία του μπλοκ MEMBRNE και τον επιτυχή διαχωρισμό των διαλυμάτων ανόδου και καθόδου. Έπειτα, εξασφαλίζεται η ισοδύναμη παροχή των ανακυκλώσιμων ρευμάτων ELEC-IN και NAOH-IN στον αντιδραστήρα μέσω ρύθμισης του split fraction στο block SPLIT, προκειμένου να διατηρηθεί η ισορροπία της διεργασίας. Ακόμη, προσδιορίζεται η απαιτούμενη παροχή νερού (WATER-IN) για την αραιώση του ρεύματος NaOH προς επίτευξη της επιθυμητής συγκέντρωσης 28% w/w στο ρεύμα NAOH-IN. Τέλος, η ηλεκτρική ισχύς του αντιδραστήρα STACK υπολογίζεται βάσει της ειδικής ενεργειακής κατανάλωσης 2,1 kWh/kg NaOH που προκύπτει από τη βιβλιογραφία και της στοιχειομετρίας της αντίδρασης, οδηγώντας σε αναλογία 2,25 MW ανά tonne/h παραγόμενου Cl<sub>2</sub>.<sup>57</sup> Η τιμή αυτή ενσωματώνεται ως σχεδιαστική παράμετρος, επιτρέποντας την προσαρμογή της ηλεκτρικής ισχύος του αντιδραστήρα (DUTY) ανάλογα με τον ρυθμό παραγωγής αέριου χλωρίου, με απότοκο την απαίτηση 155,7 MW υπό τις παρούσες συνθήκες λειτουργίας. Επομένως, εισάγεται η υπολογισθείσα ηλεκτρική ισχύς και η πίεση λειτουργίας 1 bar στον αντιδραστήρα RSTOIC (STACK), με αποτέλεσμα να προκύπτει θερμοκρασία λειτουργίας 73,3°C. Η τιμή αυτή εμπίπτει στο βιβλιογραφικό εύρος λειτουργίας των 70-90°C για τεχνολογίες μεμβράνης, επιβεβαιώνοντας έτσι τη συμβατότητα και αξιοπιστία του μοντέλου.

Επιπλέον, η χρήση πληθώρας σχεδιαστικών παραμέτρων (Design Specs) σε συνδυασμό με τον μεγάλο αριθμό ανακυκλώσεων καθιστούν δύσκολη τη συνολική σύγκλιση της προσομοίωσης. Συγκεκριμένα, απαιτείται η ταυτόχρονη χρήση περισσότερων επιλυτών (solvers) από το Aspen Plus, δημιουργώντας μία σειρά από σύνθετους επαναληπτικούς βρόχους. Επομένως, για τη μείωση του υπολογιστικού χρόνου, η προσομοίωση εκτελείται αρχικά χωρίς τη σύνδεση ανακύκλωσης, ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές τιμές από τις σχεδιαστικές παραμέτρους. Έπειτα εφαρμόζεται η λειτουργία Reconcile, στην οποία οι προκύπτουσες τιμές ορίζονται ως αρχικές συνθήκες εισόδου. Στη συνέχεια, τα ρεύματα ανακύκλωσης συνδέονται στο διάγραμμα ροής και η προσομοίωση επιλύεται εκ νέου. Η στρατηγική αυτή εξασφαλίζει τη σταθερότητα και τη γρήγορη σύγκλιση του μοντέλου, διατηρώντας παράλληλα την ακρίβεια των τελικών αποτελεσμάτων.

Συνολικά, η εφαρμογή της ανωτέρω στρατηγικής οδηγεί στην επιτυχή προσομοίωση της ηλεκτρολυτικής καθώς και της συνολικής διεργασίας, με τα σχετικά αποτελέσματα να συνοψίζονται στους επόμενους πίνακες.

Πίνακας 12: Συνθήκες και συστάσεις ρευμάτων ανακυκλοφορίας στον αντιδραστήρα STACK.

	STACK			
	ELEC-IN	NAOH-IN	DEPLNACL	NAOH
T (°C)	46,5	71,6	73,3	73,3
P (bar)	1	1	1	1
Mass Flow (tonne/hr)	2565,6	2565,2	2402,4	2646,8
Mass Fraction (% w/w)	26%	28%	23%	30,1%

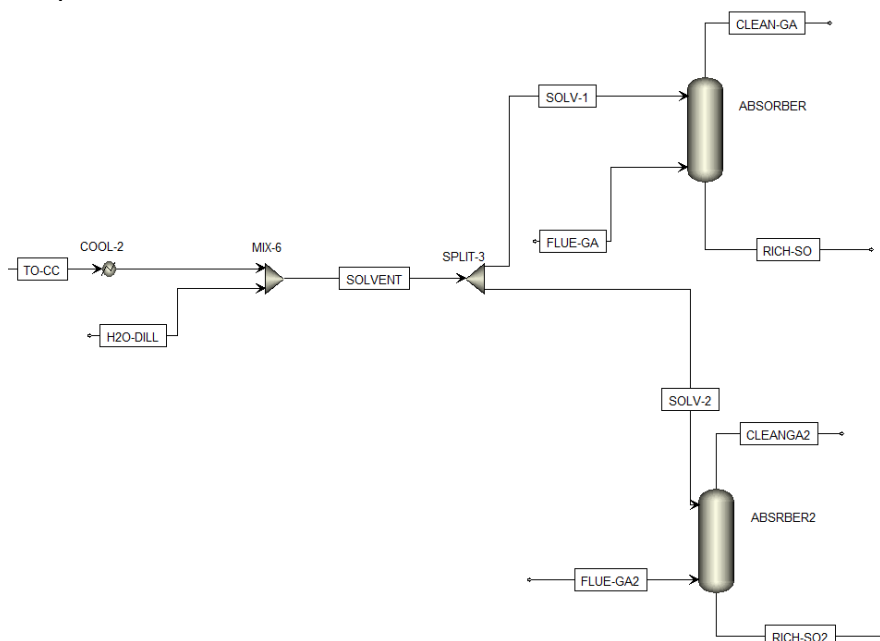
Πίνακας 13: Συνθήκες και συστάσεις προϊόντων ηλεκτρόλυσης.

	PRODUCTS		
	NAOH-C	CL2	H2
T (°C)	73,3	10,0	10,0
P (bar)	1	30	30
Mass Flow (tonne/hr)	261,31	68,81	1,99
Fraction	30,1% w/w	99,94% mol	99,95% mol

## 8.6 ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ CO<sub>2</sub>

### 8.6.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το παραγόμενο από την ηλεκτρόλυση υδατικό διάλυμα NaOH δεσμεύει το διοξείδιο του άνθρακα από ρεύμα καυσαερίων μέσω χημικής απορρόφησης όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Η διεργασία πραγματοποιείται σε στήλη απορρόφησης, στην οποία το καυσαέριο, με περιεκτικότητα 15,5 % σε CO<sub>2</sub>, εισάγεται στον πυθμένα, ενώ το διάλυμα NaOH εισέρχεται στην κορυφή και ρέει κατά αντιστροφή. Στον απορροφητή λαμβάνει χώρα η χημική αντίδραση με αποτέλεσμα την παραγωγή πλούσιου ρεύματος διαλύτη στο πυθμένα και καθαρού από CO<sub>2</sub> αερίου στην κορυφή. Συγκεκριμένα, το ρεύμα διαλύματος NaOH εμπλουτίζεται με CO<sub>2</sub>, παράγοντας διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) σύμφωνα με τις αντιδράσεις που αναλύονται στο επόμενο υποκεφάλαιο 8.6.2. Η διεργασία προσομοιώνεται στο Aspen Plus ως μια τυπική, απλοποιημένη μονάδα χημικής απορρόφησης CO<sub>2</sub> με τη χρήση υδατικού διαλύματος NaOH, όπως φαίνεται παρακάτω.

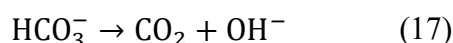
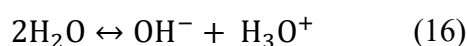


Εικόνα 29: Διάγραμμα ροής διεργασίας χημικής απορρόφησης.

### 8.6.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ

Κατά τη διαδικασία της απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικό διάλυμα NaOH, αναπτύσσονται χημικές αντιδράσεις στην υγρή φάση, οι οποίες πρέπει να οριστούν στο στάδιο της προσομοίωσης μέσω του Aspen Plus.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την χημική απορρόφηση είναι οι ακόλουθες <sup>147,148</sup>:



Η απορρόφηση του CO<sub>2</sub> σε υδατικά αλκαλικά διαλύματα μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μέσω υδρόλυσης με το νερό είτε μέσω άμεσης αντίδρασης με ιόντα υδροξειδίου, ανάλογα με τις συνθήκες του συστήματος. Η σχετική συμβολή κάθε μηχανισμού εξαρτάται από το pH του διαλύματος και συνεπώς από την ιοντική του ισχύ.<sup>40</sup> Σε χαμηλές τιμές pH, η απορρόφηση μέσω υδρόλυσης είναι σημαντική, ενώ για pH > 10, όπου η συγκέντρωση των OH<sup>-</sup> είναι αυξημένη, κυριαρχεί η άμεση χημική απορρόφηση μέσω αντίδρασης με OH<sup>-</sup>.<sup>116,149,150</sup>

Δεδομένου ότι οι αντιδράσεις 14 - 16 είναι ταχύτατες, γίνεται η υπόθεση ότι φτάνουν σε χημική ισορροπία και εισάγονται στο μοντέλο ως αντιδράσεις ισορροπίας. Ωστόσο, σύμφωνα με τη μελέτη του Kern, η ενυδάτωση του CO<sub>2</sub> μέσω της ισορροπίας 15 μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα για pH > 10, καθώς το CO<sub>2</sub> δεν δεσμεύεται ουσιαστικά από το νερό λόγω της ασθενούς ισορροπίας που εμφανίζει.<sup>150,151</sup> Στην περίπτωση αυτή, κυριαρχούν οι κινητικές αντιδράσεις 17 και 18, οι οποίες περιγράφουν την άμεση αντίδραση του CO<sub>2</sub> με τα ιόντα OH<sup>-</sup> και αναλύονται στη συνέχεια.

### 9.6.2.1 Αντιδράσεις Ισορροπίας

Για τον υπολογισμό της σύστασης του διαλύματος, καθορίζονται οι ηλεκτρολυτικές αντιδράσεις ισορροπίας, καθώς και οι αντίστοιχες θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας. Στη συγκεκριμένη εργασία, οι θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας υπολογίζονται με βάση το γινόμενο των κλασμάτων mole (mole fractions) και των συντελεστών δραστηριότητας ( $\gamma$ ) των χημικών ειδών  $i$  στην αντίδραση  $j$  (Mole gamma).

Κάθε αντίδραση ισορροπίας συνοδεύεται από την αντίστοιχη σταθερά ισορροπίας, η οποία συσχετίζει τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων σύμφωνα με τον πιο κάτω τύπο<sup>152</sup>:

$$K_j^{eq} = \frac{\prod_{i=1}^{prod} (\gamma_i x_i)^{v_i}}{\prod_{i=1}^{react} (\gamma_i x_i)^{v_i}} \quad (19)$$

όπου  $\gamma_i$  ο συντελεστής ενεργότητας,  $x_i$  το μολαρικό κλάσμα υγρής φάσης και  $v_i$  ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού  $i$  στην  $j$  αντίδραση.

Στο Aspen Plus οι θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας αποτελούν συνάρτηση της θερμοκρασίας και προσεγγίζονται μέσω πολυωνυμικών εξισώσεων, με την εισαγωγή κατάλληλων εμπειρικών παραμέτρων. Η συσχέτιση που χρησιμοποιείται είναι η ακόλουθη<sup>153,154</sup>:

$$\ln(K_{eq}) = A + \frac{B}{T} + C * \ln(T) + D * T \quad (20)$$

όπου  $K_{eq}$  σε μονάδες μολαρικού κλάσματος και  $T$  σε Kelvin.

Οι τιμές των παραμέτρων που ορίστηκαν για κάθε αντίδραση φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 14: Παράμετροι θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων απορρόφησης CO<sub>2</sub> <sup>151,153,154</sup>

Αντίδραση	A	B	C	D
14	216,049	-12431,7	-35,4819	0
16	132,899	-13445,9	-22,4773	0

Τέλος, είναι δυνατή η επαλήθευση των παραμέτρων μέσω του υπολογισμού της σταθεράς ισορροπίας ( $K_{eq}$ ) από το Aspen Plus βάσει της ελεύθερης ενέργειας Gibbs.

### 9.6.2.2 Κινητική Αντιδράσεων

Οι αντιδράσεις 17, 18 είναι αυτές που καθορίζουν την κινητική της δέσμευσης και ενσωματώνονται στο μοντέλο με πεπερασμένους ρυθμούς. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η υψηλή αλκαλικότητα του διαλύματος, συνεισφέρει σημαντικά στην κινητική της διαδικασίας, με την αντίδραση 18 να αποτελεί τον κύριο μηχανισμό απορρόφησης του διοξειδίου. Αντίθετα, η αντίδραση 17 έχει μικρότερη επίδραση στον ρυθμό απορρόφησης, ωστόσο λαμβάνεται υπόψη για τη διατήρηση της ισορροπίας και την κατανομή των μορφών του CO<sub>2</sub> στο διάλυμα.

Το Aspen υπολογίζει τους ρυθμούς των αντιδράσεων με κινητικές εκφράσεις τύπου Power Law, δηλαδή της μορφής  $r = k * C$ , όπου το  $k$  υπολογίζεται από την εξίσωση Arrhenius. Η πλήρης μορφή του ρυθμού είναι <sup>127</sup>:

$$r = k * \left(\frac{T}{T_0}\right)^n * e^{-\frac{E}{RT} - \frac{E}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} * \prod_{i=1}^{react} C_i^{v_i} \quad (21)$$

Στην περίπτωση που δεν οριστεί  $T_0$  και  $n=0$ , η εξίσωση του ρυθμού παίρνει τη μορφή:

$$r = k * e^{-\frac{E}{RT}} * \prod_{i=1}^{react} C_i^{v_i} \quad (22)$$

Η παρούσα εργασία υιοθετεί την απλοποιημένη αυτή έκφραση του ρυθμού, η οποία υπολογίζεται βάσει της μοριακής συγκέντρωσης (Molarity).

Οι κινητικές παράμετροι για την αντίδραση (18) λαμβάνονται από τη δουλειά των Pinsent et al. και οι κινητικές παράμετροι για την αντίδραση (17) υπολογίζονται χρησιμοποιώντας τις κινητικές παραμέτρους της αντίδρασης (18) και τις σταθερές ισορροπίας των αναστρέψιμων αντιδράσεων (17) και (18).<sup>148</sup> Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται ο προεκθετικός παράγοντας και η ενέργεια ενεργοποίησης της κάθε αντίδρασης.<sup>127,155</sup>

**Πίνακας 15: Προσδιορισμός κινητικών σταθερών αντιδράσεων απορρόφησης CO<sub>2</sub>** <sup>127</sup>

Αντίδραση	K	E (cal/mol)
17	2,83E+17	29451
18	4,32E+13	13249

Συνολικά, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη στήλη απορρόφησης είναι οι αντιδράσεις ισορροπίας (14), (16) και οι κινητικές αντιδράσεις (17), (18). Οι τιμές των παραμέτρων των αντιδράσεων παρουσιάζονται στους Πίνακες 14 και 15 και εισάγονται στις αντίστοιχες φόρμες Equilibrium και Kinetic του Aspen Plus.<sup>127</sup>

**Πίνακας 16: Σύνολο αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία.**

	Rxn No.	Reaction type	Stoichiometry	Delete
▶	1	EQUIL	2 H2O <--> OH- + H3O+	✗
▶	3	KINETIC	HCO3- --> CO2 + OH-	✗
▶	4	KINETIC	CO2 + OH- --> HCO3-	✗
▶	2	EQUIL	CO3-- + H2O <--> HCO3- + OH-	✗

### 8.6.3 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ CO<sub>2</sub> ΣΤΟ ASPEN PLUS

Η διεργασία μοντελοποιείται με την χρήση Rad-Frac, στην οποία εφαρμόζονται δύο βασικές μέθοδοι επίλυσης, η προσέγγιση ισορροπίας (Equilibrium Model) και η προσέγγιση ρυθμού (Rate-Based Model).

#### 9.6.3.1 Μοντέλο Ισορροπίας (Equilibrium Stage Model)

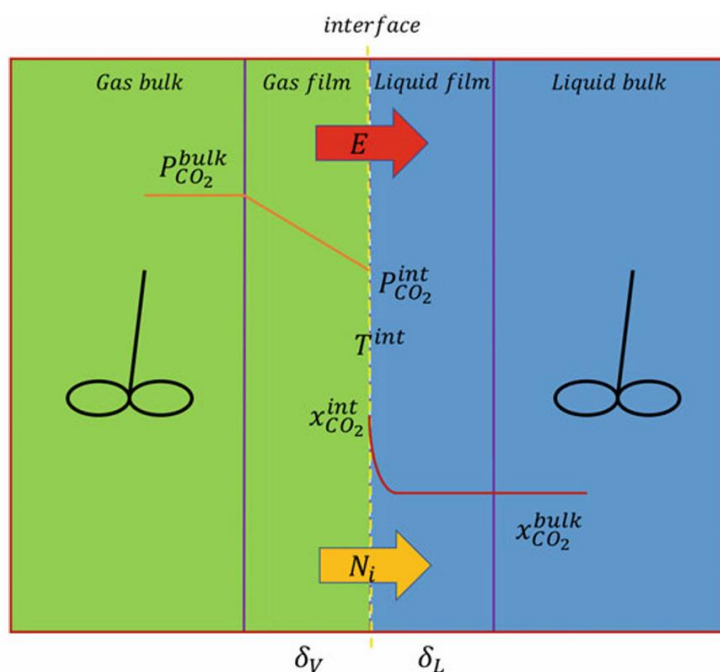
Το μοντέλο ισορροπίας αποτελεί κλασική προσέγγιση μοντελοποίησης στηλών απορρόφησης, κατά την οποία η στήλη διαχωρίζεται σε θεωρητικά στάδια (βαθμίδες).<sup>156</sup> Βασική παραδοχή είναι ότι διατίθεται αρκετός χρόνος επαφής, ώστε να επιτυγχάνεται θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ των ρευμάτων ατμού και υγρού που εξέρχονται από κάθε βαθμίδα. Επομένως, θεωρείται ότι η μεταφορά μάζας είναι γρήγορη και πλήρης, γεγονός που καθιστά το μοντέλο ιδιαίτερα κατάλληλο σε συστήματα με ταχείες αντιδράσεις. Σε κάθε βαθμίδα επιλύονται μη γραμμικές εξισώσεις ισοζυγίων μάζας και ενέργειας, εξισώσεων ισορροπίας και συνθήκες αθροίσματος μοριακών κλασμάτων, γνωστές ως εξισώσεις MESH (Material balance, Equilibrium relations, Summation equations, Heat balance).<sup>156</sup> Πρόκειται για ένα εξειδικευμένο μοντέλο που προσφέρει ταχεία υπολογιστική σύγκλιση, αλλά εμφανίζει σημαντικές αποκλίσεις από την πραγματικότητα, καθώς σε ορισμένες διεργασίες η θερμοδυναμική ισορροπία δεν επιτυγχάνεται γρήγορα.<sup>157</sup> Η παραδοχή αυτή περιορίζει την ακρίβεια του μοντέλου σε περιπτώσεις έντονης μεταφοράς μάζας και ταυτόχρονων χημικών αντιδράσεων, όπως στην απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα με NaOH. Επομένως, σε συστήματα όπου οι μηχανισμοί μεταφοράς μάζας είναι καθοριστικοί, καθίσταται αναγκαία η μοντελοποίηση βάσει ρυθμού.

#### 9.6.3.2 Μοντέλο βάσει ρυθμού (Rate-Based Model)

Το μοντέλο βάσει ρυθμού (rate-based model) αποτελεί μια πιο ρεαλιστική και λεπτομερή προσέγγιση για την προσομοίωση διεργασιών, ιδίως σε σύνθετες αντιδραστικές περιπτώσεις που βρίσκονται μακριά από την ισορροπία.<sup>157,158</sup> Το συγκεκριμένο μοντέλο λαμβάνει υπόψη τους περιορισμούς μεταφοράς μάζας και την κινητική των χημικών αντιδράσεων, οδηγώντας σε πιο σωστό σχεδιασμό και προσομοίωση της λειτουργίας των στηλών.<sup>159</sup> Η επίλυση γίνεται μέσω μη γραμμικών εξισώσεων ισοζυγίων μάζας και ενέργειας, μεταφοράς μάζας και θερμότητας, εξισώσεων υδραυλικής και ισορροπίας καθώς και συνθήκες αθροίσματος μοριακών κλασμάτων, οι οποίες ονομάζονται εξισώσεις MERSHQ (Material balance, Energy balance, Rate equations, Summation equations, Hydraulic equations, phase eQuilibrium relations).<sup>156</sup> Για την επίλυσή τους, απαιτείται ο καθορισμός των απαραίτητων παραμέτρων μεταφοράς και φυσικών ιδιοτήτων του συστήματος. Ειδικότερα, στο Aspen Plus, οι συντελεστές μεταφοράς μάζας και η επιφάνεια συναλλαγής υπολογίζονται από τις εμπειρικές σχέσεις του Onda, ενώ ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας προσδιορίζεται βάσει της αναλογίας Chilton και Colburn.<sup>156,158,160,161</sup> Επιπλέον, το υγρό παρακράτημα (liquid hold-up) υπολογίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο Stichlmair.<sup>162</sup> Στο πλαίσιο αυτό, το μοντέλο βασίζεται στην θεωρία των δύο φιλμ (two-film theory) των Lewis & Whitman, η οποία χρησιμοποιείται για την περιγραφή της μεταφοράς μάζας των συστατικών μεταξύ υγρής και αέριας φάσης.<sup>156,163</sup> Συγκεκριμένα, ένα λεπτό στρώμα της κάθε φάσης (φίλμ) αναπτύσσεται εκατέρωθεν της διεπιφάνειας κατά την επαφή δύο φάσεων, διαχωρίζοντας τη ζώνη φίλμ από τη ζώνη κύριου όγκου του ρευστού (bulk), όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.<sup>164</sup> Τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας επιλύονται ξεχωριστά για κάθε φάση και στη διεπιφάνεια, ενώ για

την μεταφορά μάζας χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις Maxwell-Stefan πολλαπλών συστατικών.<sup>157,165</sup> Οι αντιδράσεις θεωρείται ότι βρίσκονται σε ισορροπία στον κύριο όγκο του ρευστού (bulk), ενώ στο φιλμ είναι κινητικά ελεγχόμενες.<sup>166</sup> Δεδομένου ότι πρόκειται για ταχείες αντιδράσεις, γίνεται η παραδοχή ότι λαμβάνουν χώρα κυρίως στο υγρό φιλμ, το οποίο διακριτοποιείται για την καλύτερη περιγραφή του μέσω της ανάπτυξης προφίλ συγκέντρωσης κατά μήκος της στήλης.<sup>156,157</sup>

Για την προσομοίωση επιλέγεται η δεύτερη προσέγγιση (rate-based), η οποία είναι απαραίτητη για την ακριβή μοντελοποίηση των διεργασιών δέσμευσης CO<sub>2</sub>, λόγω της πολυπλοκότητάς τους και των πολλών φαινομένων μεταφοράς που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα.<sup>159</sup> Η περιγραφή των φαινομένων στις δύο φάσεις είναι δυνατή μέσω του ορισμού του μοντέλου ροής και των αντιδράσεων στο φιλμ.



Εικόνα 30: Σχηματική απεικόνιση ενός Rate-based σταδίου για την απορρόφηση<sup>166</sup>

### 9.6.3.3 Μοντέλα ροής

Το Aspen περιλαμβάνει διάφορα μοντέλα ροής για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του κύριου όγκου των ρευστών (bulk properties) όπως<sup>155,157,167</sup> :

- **Μεικτό μοντέλο ροής (Mixed Flow)**

Στο μεικτό μοντέλο ροής, οι μαζικές ιδιότητες για κάθε φάση θεωρούνται ίδιες με τις συνθήκες εξόδου της αντίστοιχης φάσης από τη βαθμίδα. Το Aspen το χρησιμοποιεί ως προεπιλεγμένο μοντέλο ροής χάρη στην απλότητα και την αξιοπιστία που προσφέρει στην προσομοίωση.

$x_{i,j}$			$y_{i,j}$
$T_j^L$	$x_{i,j}^L$	$y_{i,j}^V$	$T_j^V$
$P_j$	$T_j^L$	$T_j^V$	$P_j$
$L_j$			$V_j$
<b>bulk liquid</b>	liquid film	vapor film	<b>bulk vapor</b>

Εικόνα 31: Μεικτό μοντέλο ροής<sup>157</sup>

- **Μοντέλο αντίρροπης ροής (Countercurrent Flow)**

Στο μοντέλο αντίρροπης, οι μαζικές ιδιότητες για κάθε φάση υπολογίζονται ως ο μέσος όρος των ιδιοτήτων εισόδου και εξόδου. Αυτή η μέθοδος δίνει ακριβέστερα αποτελέσματα για στήλες με πληρωτικό υλικό (packing), αλλά είναι υπολογιστικά απαιτητική. Συγκεκριμένα, όταν οι διαστάσεις των τμημάτων του πληρωτικού υλικού είναι πολύ μεγάλες, το μοντέλο αυτό μπορεί να υπερεκτιμήσει τους ρυθμούς μεταφοράς μάζας, οδηγώντας σε προβλήματα σύγκλισης.<sup>168</sup>

$x_{i,avg}$			$y_{i,avg}$
$T_{avg}^L$	$x_{i,j}^L$	$y_{i,j}^V$	$T_{avg}^V$
$P_{avg}$	$T_j^L$	$T_j^V$	$P_{avg}$
$L_{avg}$			$V_{avg}$
<b>bulk liquid</b>	liquid film	vapor film	<b>bulk vapor</b>

Εικόνα 32: Μοντέλο αντίρροπης ροής<sup>148</sup>

- **Μοντέλο ροής VPlug**

Στο μοντέλο ροής VPlug, χρησιμοποιούνται οι συνθήκες εξόδου για το υγρό και ο μέσος όρος των συνθηκών εισόδου-εξόδου για τον ατμό, όπως το μοντέλο αντίρροπης ροής. Η πίεση θεωρείται ότι είναι ίδια με την πίεση εξόδου. Αυτό το μοντέλο συνιστάται τόσο για αποστακτικές στήλες με δίσκους όσο και για στήλες με πληρωτικό υλικό, ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να εμφανιστούν τα ίδια προβλήματα που παρατηρούνται και στο μοντέλο Countercurrent Flow.

$x_{i,j}$			$y_{i,avg}$
$T_j^L$	$x_{i,j}^I$	$y_{i,j}^I$	$T_{avg}^V$
$P_j$	$T_j^I$	$T_j^I$	$P_j$
$L_j$			$V_{avg}$
<b>bulk</b> <b>liquid</b>	liquid film	vapor film	<b>bulk</b> <b>vapor</b>

Εικόνα 33: Μοντέλο ροής VPlug<sup>157</sup>

- **Μοντέλο ροής VPlugP**

Το μοντέλο ροής VPlugP είναι ταυτόσημο με το μοντέλο VPlug με την διαφορά ότι χρησιμοποιείται η μέση πίεση αντί για την πίεση εξόδου. Όπως και στο VPlug, ενδέχεται να εμφανιστούν τα ίδια προβλήματα σύγκλισης με το Countercurrent Flow.

$x_{i,j}$			$y_{i,avg}$
$T_j^L$	$x_{i,j}^I$	$y_{i,j}^I$	$T_{avg}^V$
$P_{avg}$	$T_j^I$	$T_j^I$	$P_{avg}$
$L_j$			$V_{avg}$
<b>bulk</b> <b>liquid</b>	liquid film	vapor film	<b>bulk</b> <b>vapor</b>

Εικόνα 34: Μοντέλο ροής VPlugP<sup>157</sup>

- **Μοντέλο ροής LPlugP**

Στο μοντέλο ροής LPlug, χρησιμοποιούνται οι συνθήκες εξόδου για τον ατμό και οι μέσες τιμές των συνθηκών για το υγρό. Επίσης, χρησιμοποιείται η πίεση εξόδου για τους υπολογισμούς, ενώ δύναται να εμφανιστούν τα ίδια προβλήματα με το Countercurrent Flow.

$x_{i,avg}$			$y_{i,j}$
$T_{avg}^L$	$x_{i,j}^I$	$y_{i,j}^I$	$T_j^V$
$P_j$	$T_j^I$	$T_j^I$	$P_j$
$L_{avg}$			$V_j$
<b>bulk</b> <b>liquid</b>	liquid film	vapor film	<b>bulk</b> <b>vapor</b>

Εικόνα 35: Μοντέλο ροής LPlugP<sup>148</sup>

Ως μοντέλο ροής στις στήλες μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτό της αντιροής (Countercurrent), καθώς ανταποκρίνεται πλήρως στην πραγματικότητα, εφόσον η αέρια τροφοδοσία και ο διαλύτης βρίσκονται σε αντιροή. Ωστόσο, το συγκεκριμένο μοντέλο εμφανίζει συχνά προβλήματα σύγκλισης, σύμφωνα με την προηγούμενη ανάλυση, με αποτέλεσμα την υιοθέτηση του μοντέλου μικτής ροής (Mixed Flow).

#### 9.6.3.4 Αντιδράσεις φιλμ (Film Reactions)

Βάσει της θεωρίας των δύο φιλμ, το υγρό και το αέριο φιλμ αντιμετωπίζονται ως διακριτές ζώνες με διαφορετικές φυσικοχημικές συμπεριφορές. Στην αέρια φάση παρατηρείται γραμμικό προφίλ συγκέντρωσης λόγω της απουσίας αντιδράσεων, ενώ μετά την απορρόφηση του CO<sub>2</sub> στο υγρό, παρατηρείται πολύ γρήγορη αντίδραση με τον διαλύτη, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη έντονα μη γραμμικού προφίλ στο υγρό φιλμ.<sup>152</sup> Για να εκφραστούν αποτελεσματικά οι διαφορετικές αυτές συμπεριφορές των δύο φιλμ, υπάρχουν διάφορες επιλογές διαθέσιμες στο Aspen Plus, προκειμένου να ληφθούν υπόψη οι ειδικές αντιστάσεις του φιλμ της κάθε φάσης<sup>157</sup> :

- **Ignore film:** Θεωρείται πως δεν υπάρχει αντίσταση λόγω φιλμ και άρα πραγματοποιεί υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων.
- **Consider film:** Σε αυτή την περίπτωση λαμβάνεται υπόψη μόνο η διάχυση των συστατικών και όχι οι αντιδράσεις.
- **Film reactions:** Θεωρείται πως λαμβάνουν χώρα και αντιδράσεις στο φιλμ και ο ρυθμός της αντίδρασης υπολογίζεται μέσω μίας παραμέτρου, του συντελεστή συνθηκών αντίδρασης (RCF).
- **Discretize film:** Αποτελεί την πιο αξιόπιστη επιλογή για γρήγορες αντιδράσεις στο φιλμ. Σε αυτή την περίπτωση, το Aspen επιτρέπει τη διακριτοποίηση του φιλμ σε διακριτά τμήματα και υπολογίζει τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών σε κάθε σημείο, διαμορφώνοντας έτσι ένα ακριβές προφίλ συγκέντρωσης.

Έχοντας αναλύσει τις πιθανές επιλογές, για τις προσομοιώσεις επιλέγονται τα εξής<sup>155</sup> :

- Η επιλογή Consider Film εφαρμόζεται στην αέρια φάση, καθώς σε αυτήν δεν συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις.<sup>152,164</sup>
- Η επιλογή Discretize film χρησιμοποιείται στην περίπτωση του υγρού φιλμ. Εξαιτίας της παρουσίας ταχέων αντιδράσεων, το φιλμ πρέπει να διακριτοποιηθεί και να οριστούν διάφοροι παράμετροι, ώστε να περιγραφεί σωστά η απότομη μεταβολή των προφίλ.<sup>167</sup>

#### 9.6.3.5 Διακριτοποίηση Φιλμ

Η διακριτοποίηση του φιλμ αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για την ακριβή μοντελοποίηση της απόδοσης του συστήματος, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις ταχύτατων αντιδράσεων όπως η δέσμευση CO<sub>2</sub>. Ο αριθμός των σημείων διακριτοποίησης καθώς και η σωστή τοποθέτηση των σημείων είναι σημαντικοί για τον υπολογισμό ενός αντιπροσωπευτικού ρυθμού αντίδρασης εντός του φιλμ.<sup>168</sup> Καθώς η κινητική στο υγρό φιλμ είναι ταχεία, είναι απαραίτητη η χρήση περισσότερων σημείων διακριτοποίησης κοντά στη διεπιφάνεια, όπου παρουσιάζεται έντονη μεταβολή στο προφίλ συγκέντρωσης. Ωστόσο, η υπερβολική αύξηση του αριθμού των σημείων συνεπάγεται αυξημένο υπολογιστικό κόστος, χωρίς να προσφέρεται η αντίστοιχη βελτίωση στην ακρίβεια της λύσης.<sup>157</sup> Επομένως, προτιμάται η χρήση μικρού αριθμού σημείων με πυκνότερη κατανομή στα άκρα του φιλμ, γεγονός που επιτυγχάνεται μέσω της γεωμετρικής διακριτοποίησης (geometric discretization).<sup>167</sup>

Για τη σωστή εφαρμογή της διακριτοποίησης, απαιτείται ο καθορισμός τριών παραμέτρων:

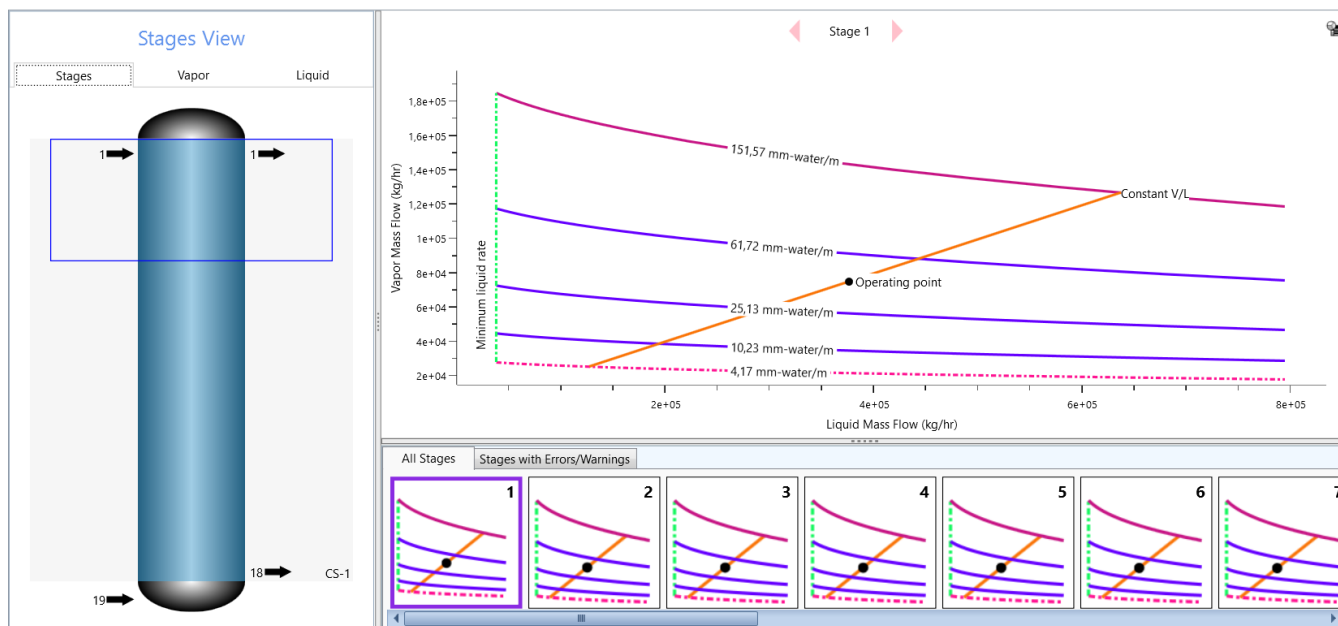
- **Συντελεστής συνθηκών αντίδρασης (Reaction Condition Factor - RCF)**  
Ο συντελεστής RCF λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και 1 και καθορίζει τον βαθμό επιρροής των τοπικών συνθηκών στη διεπιφάνεια σε σχέση με τις μακροσκοπικές συνθήκες στον κύριο όγκο των ρευστών (bulk) κατά τον υπολογισμό του ρυθμού αντίδρασης εντός του φιλμ. Σε περιπτώσεις ταχύτατων αντιδράσεων, όπως στην παρούσα προσομοίωση, επιλέγεται υψηλή τιμή RCF (RCF = 0,8), ώστε να δίνεται μεγαλύτερη βαρύτητα στις μακροσκοπικές συνθήκες του bulk.<sup>155,157,167</sup>
- **Αριθμός σημείων διακριτοποίησης στη μεμβράνη (Number of Discretization Points)**  
Μέσα από την βιβλιογραφία, διαπιστώνεται ότι η χρήση 5 μη ισαπέχοντων σημείων διακριτοποίησης στο υγρό φιλμ είναι επαρκής για την ακριβή περιγραφή των προφίλ συγκέντρωσης.<sup>152,155,157</sup>
- **Λόγος διακριτοποίησης του φιλμ (Film Discretization Ratio - FDR)**  
Αυτή η παράμετρος καθορίζει το πλάτος των διακριτοποιημένων τμημάτων στο υγρό φιλμ. Για τιμές μεγαλύτερες από 1, τα τμήματα γίνονται μικρότερα καθώς πλησιάζουν τη διεπιφάνεια, με αποτέλεσμα τη συγκέντρωσή τους στην περιοχή αυτή. Παρόλα αυτά, πολύ υψηλές τιμές FDR ενδέχεται να προκαλέσουν αριθμητικά προβλήματα, λόγω των πολύ μικρών βημάτων διακριτοποίησης κοντά στη διεπιφάνεια.<sup>152,155</sup> Επομένως, ο λόγος διακριτοποίησης του φιλμ (FDR) ορίζεται σε 4, αποτελώντας έναν ικανοποιητικό συμβιβασμό μεταξύ ακρίβειας και υπολογιστικού κόστους.<sup>157,167</sup>

### 9.6.3.6 Σχεδιασμός στήλης απορρόφησης

Κατά τη μοντελοποίηση της στήλης απορρόφησης μέσω του RadFrac, οι τύποι του συμπυκνωτή και του αναβραστήρα ορίζονται ως «None», ενώ ο τρόπος επίλυσης επιλέγεται ως Rate-Based, για τους λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Επιπλέον, ορίζονται 18 βαθμίδες σε μία στήλη με πληρωτικό υλικό και πίεση λειτουργίας 1 bar. Στο rate-based μοντέλο με packed column, ο αριθμός των βαθμίδων είναι «εικονικός» και αντιπροσωπεύει τον αριθμό των διακριτοποιήσεων κατά το ύψος της στήλης. Συνήθως, αριθμοί βαθμίδων κάτω από 10 θεωρούνται προσεγγιστικοί, ενώ αριθμοί άνω των 20 δεν βελτιώνουν σημαντικά την ακρίβεια, αλλά προσθέτουν επιπλέον υπολογιστικό χρόνο στη διαδικασία.<sup>158</sup>

Μετά από τον πλήρη ορισμό των ρευμάτων, των χημικών αντιδράσεων, των παραμέτρων για το rate-based μοντέλο και των σχεδιαστικών παραμέτρων, ορίζεται το πληρωτικό υλικό της στήλης και οι διαστάσεις της. Το πληρωτικό υλικό αποτελείται από ειδικά διαμορφωμένα σωματίδια από μέταλλο, πλαστικό ή κεραμικό υλικό, τα οποία αυξάνουν την επιφάνεια επαφής μεταξύ των δύο φάσεων, επιτρέποντας την ελεύθερη διέλευση του αερίου μέσα στη στήλη και διευκολύνουν την ομοιόμορφη κατανομή του υγρού, μειώνοντας παράλληλα την πτώση πίεσης κατά μήκος του πύργου.<sup>169</sup> Συγκεκριμένα, επιλέγεται πληρωτικό υλικό τύπου BERL, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στη βιβλιογραφία, είναι χημικά αδρανές και δεν συμμετέχει στις αντιδράσεις.<sup>127,161,170</sup> Ακολούθως, σχεδιάζεται στήλη ικανή να εξυπηρετήσει την συγκεκριμένη απορρόφηση CO<sub>2</sub>, λαμβάνοντας ως βασική παράμετρο σχεδίασης τη προσέγγιση πλημμυρίδας,

ενώ ελέγχονται συγχρόνως και τα υδραυλικά διαγράμματα (hydraulic plots). Στη συνέχεια παρατίθενται τα υδραυλικά διαγράμματα του ABSORBER και συγκεκριμένα αυτό του πρώτου σταδίου, το οποίο συμβάλλει στην αξιολόγηση της κατανομή ροής και της πτώση πίεσης εντός της μονάδας, καθώς και στον εντοπισμό ενδεχόμενων φαινομένων όπως flooding ή weeping, τα οποία επηρεάζουν την αποδοτικότητα της διεργασίας.



**Εικόνα 36: Υδραυλικό διάγραμμα πρώτου σταδίου της στήλης απορρόφησης ABSORBER.**

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, το ανώτερο όριο αντιστοιχεί στην καμπύλη μέγιστης επιτρεπόμενης πτώσης πίεσης. Στο σημείο αυτό, η ανοδική ροή του αερίου παρεμποδίζει την καθοδική ροή του υγρού, προκαλώντας συσσώρευση και περαιτέρω αύξηση της πτώσης πίεσης, με αποτέλεσμα την εμφάνιση του φαινομένου της πλημμυρίδας (flooding).<sup>169</sup> Η πλημμυρίδα εξαρτάται άμεσα από τη φαινομενική ταχύτητα των δύο ρευστών κατά μήκος της στήλης, η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου της. Σε περιπτώσεις πολύ υψηλών φαινομενικών ταχυτήτων, παρατηρούνται έντονες αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια, εντείνοντας τον κίνδυνο εμφάνισης πλημμυρίδας. Το κατώτερο όριο αντιστοιχεί στην καμπύλη ελάχιστης πτώσης πίεσης, όπου το αέριο ρέει ανεμπόδιστα χωρίς να έρχεται σε επαφή με το υγρό, προκαλώντας το φαινόμενο weeping.<sup>169</sup> Η επιτρεπόμενη περιοχή λειτουργίας της στήλης βρίσκεται μεταξύ των δύο αυτών ορίων, τα οποία αποτυπώνονται με συνεχή και διακεκομμένη κόκκινη γραμμή. Η πορτοκαλί γραμμή αποτελεί τον γεωμετρικό τόπο του σημείου λειτουργίας κατά τις μεταβολές της διαμέτρου και του ύψους.

Στην παρούσα εργασία, οι διαστάσεις της στήλης ορίζονται σε 27 m ύψος και 6 m διάμετρος, με αποτέλεσμα η προσέγγιση πλημμυρίδας να υπολογίζεται στο 67,4%, τιμή κάτω από το σχεδιαστικό όριο του 75%.<sup>169,170</sup> Τόσο η πρώτη θεωρητική βαθμίδα όσο και οι υπόλοιπες 17 βρίσκονται εντός της επιτρεπόμενης περιοχής λειτουργίας γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την απεικόνιση ολόκληρης της στήλης με μπλε αντί για κόκκινο χρώμα. Οι τιμές αυτές εξασφαλίζουν την ομαλή ροή των ρευστών και τον αποτελεσματικό διαχωρισμό εντός της στήλης.

Αντίστοιχη μεθοδολογία ακολουθείται και στον ABSORBER 2, ο οποίος αποτελεί ακριβές αντίγραφο του ABSORBER. Συγκεκριμένα, επιλέγεται η κατασκευή δύο παράλληλων πύργων, καθώς η κατασκευή ενός μεγαλύτερου είναι τεχνικά ασύμφορη, γεγονός που επιβεβαιώνεται βιβλιογραφικά, διασφαλίζοντας έτσι την πρακτική εφαρμοσιμότητα της διεργασίας στη βιομηχανία. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει αναλυτικά τα δεδομένα που εισάγονται στο Aspen Plus για τον τελικό σχεδιασμό των πύργων απορρόφησης.

**Πίνακας 17: Τεχνικά χαρακτηριστικά και παράμετροι μοντελοποίησης των πύργων απορρόφησης ABSORBER και ABSORBER2 στο Aspen Plus.**

Παράμετρος	Τιμή παραμέτρου
Τύπος υπολογισμού	Βασισμένος σε ρυθμούς (Rate-Based)
Αριθμός βαθμίδων	18
Πίεση λειτουργίας	1 bar
Αναβραστήρας	-
Συμπυκνωτής	-
Τύπος εσωτερικού	Πύργος με πληρωτικό υλικό
Τύπος πληρωτικού υλικού	Berl saddles, κεραμικά, 13 mm
Ύψος στήλης	27 m
Διάμετρος στήλης	6 m
Συντελεστής συνθηκών αντίδρασης	0.8
Επιλογή διακριτοποίησης φιλμ	Γεωμετρική
Λόγος διακριτοποίησης φιλμ	4
Μέθοδος συντελεστή μεταφοράς μάζας	Onda68
Μέθοδος υπολογισμού διεπιφανειακής περιοχής	Onda68
Συντελεστής διεπιφανειακής περιοχής	2
Μέθοδος συντελεστή μεταφοράς θερμότητας	Chilton and Colburn
Συσχέτιση παραμονής υγρού	Stichlmair89
Αντίσταση υγρού φιλμ	Διακριτοποίηση, 5 σημεία
Αντίσταση αερίου φιλμ	Συμπερίληψη φιλμ
Μοντέλο ροής	Μικτό

#### 8.6.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Παρατίθενται τα αποτελέσματα των ρευμάτων του ABSORBER στον παρακάτω πίνακα. Όπως είναι αναμενόμενο, παρατηρείται σημαντική μείωση του CO<sub>2</sub> από το εισερχόμενο ρεύμα καυσαερίου (FLUE-GA) στο ρεύμα κορυφής (CLEAN-GA), με το ποσοστό δέσμευσης το οποίο ξεπερνά το 99,9%. Κατά τη διεργασία απορρόφησης, το παραγόμενο NaOH στο ρεύμα SOLV-1 μετατρέπεται σε Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> στο ρεύμα που εξέρχεται από τον πυθμένα (RICH-SO), λόγω του υψηλού pH που παρουσιάζει το διάλυμα.<sup>96</sup> Παρόλο που η ροή εισόδου του CO<sub>2</sub> ορίζεται ώστε η αντίδραση να λαμβάνει χώρα σε στοιχειομετρικές αναλογίες, παρατηρείται ο σχηματισμός μικρής ποσότητας διαλύματος διτανθρακικού νατρίου (NaHCO<sub>3</sub>) ως δευτερεύον προϊόν από την αντίδραση ισορροπίας 14.<sup>116</sup> Τα ίδια αποτελέσματα καταγράφονται και στον ABSORBER 2, ο οποίος είναι ταυτόσημος και λειτουργεί παράλληλα με τον ABSORBER. Συνεπώς, η συνολική διεργασία απορρόφησης οδηγεί σε διπλάσια παροχή προϊόντων, ενισχύοντας την αποδοτικότητα της διαδικασίας.

**Πίνακας 18: Μαζική ροή ρευμάτων στην στήλη απορρόφησης ABSORBER.**

ABSORBER				
Mass Flows (tonne/hr)	FLUE-GA	SOLV-1	CLEAN-GA	RICH-SO
Total	95,64	375,99	74,28	397,35
NA <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	0	0	49,19
NAHCO <sub>3</sub>	0	0	0	1,38
NAOH	0	37,94	0	0,15
H <sub>2</sub> O	1,68	338,06	1,91	346,19
CO <sub>2</sub>	21,15	0	0	0
AIR	72,81	0	72,37	0,44

## 9 ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΜΕ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Οι μονάδες επεξεργασίας άλης απαιτούν σημαντικές ποσότητες ενέργειας για τη λειτουργία τους, καθιστώντας κρίσιμη την επιλογή της πηγής ενέργειας. Οι ανάγκες αυτές καλύπτονται κυρίως από την ηλεκτρική ενέργεια δικτύου, η οποία βασίζεται στην καύση ορυκτών καυσίμων, προκαλώντας αυξημένο λειτουργικό κόστος, σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και περιορισμένη δυνατότητα εφαρμογής σε απομακρυσμένες ή απομονωμένες περιοχές. Στο πλαίσιο της παγκόσμιας ενεργειακής μετάβασης προς ένα βιώσιμο και χαμηλών εκπομπών άνθρακα μέλλον, η αξιοποίηση Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) αναδεικνύεται ως ιδιαίτερα ελκυστική επιλογή. Σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, οι ΑΠΕ προσφέρουν ώριμες και αποδοτικές λύσεις για την παραγωγή καθαρής ενέργειας, ενώ ανανεώνονται φυσικά με ρυθμούς που υπερβαίνουν τον ρυθμό κατανάλωσής τους. Η ενσωμάτωσή τους σε διεργασίες επεξεργασίας άλης επιτρέπει τη μείωση του λειτουργικού κόστους και του περιβαλλοντικού αποτυπώματος, ενισχύοντας την ενεργειακή της αυτονομία. Ωστόσο η μεταβλητότητα στην παραγωγή ενέργειας από ΑΠΕ αποτελεί τεχνική πρόκληση, η οποία ενδέχεται να επηρεάσει τη σταθερή λειτουργία της μονάδας. Το ζήτημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με την εφαρμογή συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας για την εξασφάλιση σταθερής και αξιόπιστης παροχής. Τέλος, τις κύριες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελούν η ηλιακή, η αιολική και η γεωθερμική ενέργεια, οι οποίες παρουσιάζονται εκτενέστερα στη συνέχεια.

### 9.1 ΗΛΙΑΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Η ηλιακή ενέργεια προέρχεται από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που εκπέμπει ο Ήλιος στην επιφάνεια της Γης και αξιοποιείται για την παραγωγή θερμικής ή ηλεκτρικής ενέργειας.<sup>72</sup> Η εκμετάλλευση της ενέργειας αυτής πραγματοποιείται μέσω ηλιακών συλλεκτών για την παραγωγή θερμικής ενέργειας, ενώ για την ηλεκτρική γίνεται χρήση φωτοβολταϊκών συστημάτων (PV).<sup>171,172</sup> Ειδικότερα, ένα φωτοβολταϊκό σύστημα ηλεκτρικής ενέργειας περιλαμβάνει φωτοβολταϊκές συστοιχίες, μετατροπέα DC-AC και ενδεχομένως συστοιχία μπαταριών για αποθήκευση ενέργειας, εξασφαλίζοντας σταθερή παροχή ηλεκτρισμού. Επιπρόσθετα, οι τεχνολογίες φωτοβολταϊκών διακρίνονται σε μονοκρυσταλλικά πυριτίου (Mono-Si), πολυκρυσταλλικά πυριτίου (Poly-Si) και λεπτών υμενίων (Thin Film) πάνελ.<sup>173</sup> Χαρακτηρίζονται από διαφορετικά επίπεδα απόδοσης και κόστους, τα οποία εξαρτώνται από τις τοπικές κλιματικές συνθήκες, τη διαθέσιμη επιφάνεια και τον προϋπολογισμό της εγκατάστασης.

Στην περιοχή εφαρμογής, το υψηλό επίπεδο ηλιοφάνειας καθιστά την περιοχή ιδιαίτερα κατάλληλη για εκτεταμένες φωτοβολταϊκές εγκαταστάσεις. Τέλος, μπορεί να γίνει χρήση υβριδικών συστημάτων, όπου τα φωτοβολταϊκά πάνελ συνεργάζονται με ανεμογεννήτριες ή ηλεκτροπαραγωγή ζεύγη, επιτυγχάνοντας υψηλή αξιοπιστία και βέλτιστη απόδοση.

## 9.2 ΑΙΟΛΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Η αιολική ενέργεια αξιοποιεί την κινητική ενέργεια του ανέμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω ανεμογεννητριών. Η κίνηση των αέριων μαζών οφείλεται κυρίως στις διαφορές θερμοκρασίας και πίεσης στην ατμόσφαιρα, που προκαλούνται από την ηλιακή ακτινοβολία και την περιστροφή της Γης. Η εκμετάλλευση της ενέργειας αυτής πραγματοποιείται σε αιολικά πάρκα, τα οποία τοποθετούνται σε περιοχές με αυξημένο αιολικό δυναμικό όπως σε νησιά, σε παράκτιες ή ακόμα και σε υπεράκτιες περιοχές. Ακόμη, η λειτουργία μιας τέτοιας εγκατάστασης μπορεί να χρησιμεύσει και για την απευθείας παραγωγή μηχανικού έργου, διευκολύνοντας την κίνηση διάφορων μηχανικών μερών του συστήματος. Κεντρικό στοιχείο κάθε αιολικής εγκατάστασης είναι η ανεμογεννήτρια, η οποία περιλαμβάνει τον πύργο, την πτερωτή, το κιβώτιο ταχυτήτων και τη γεννήτρια. Η πτερωτή περιστρέφεται από τη ροή του ανέμου και μεταφέρει την κινητική ενέργεια μέσω του άξονα στο κιβώτιο ταχυτήτων, το οποίο αυξάνει τις στροφές ώστε να ενεργοποιηθεί η γεννήτρια και να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια.<sup>173</sup> Για την επίτευξη της μέγιστης δυνατής απόδοσης, η πτερωτή τοποθετείται στο ψηλότερο σημείο του πύργου, ούτως ώστε να εκμεταλλεύεται τους ισχυρότερους ανέμους. Επιπλέον, η απόδοση εξαρτάται από παράγοντες όπως η ένταση και η σταθερότητα του ανέμου, καθώς και τα χαρακτηριστικά της εγκατάστασης. Ειδικότερα, η διακύμανση της παροχής του ανέμου αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα, το οποίο μπορεί να αντιμετωπιστεί μέσω του συνδυασμού με το δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας ή μέσω της εγκατάστασης μπαταριών για την αποθήκευση ενέργειας.<sup>171</sup> Παρόλο που η περιοχή εφαρμογής διαθέτει μέτριο αιολικό δυναμικό, η παράκτια θέση της ευνοεί τη δημιουργία σταθερών ρευμάτων ανέμου, καθιστώντας την κατάλληλη για την αξιοποίηση αιολικής ενέργειας. Τέλος, η συνδυασμένη λειτουργία με φωτοβολταϊκά συστήματα σε υβριδικές διατάξεις μπορεί να εξασφαλίσει σταθερή και αξιόπιστη ενεργειακή κάλυψη, ενισχύοντας περαιτέρω τη βιωσιμότητα του ενεργειακού συστήματος.

## 9.3 ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Η γεωθερμική ενέργεια αποτελεί τη θερμική ενέργεια που πηγάζει από το υπέδαφος της Γης και αξιοποιεί τη θερμότητα που παράγεται φυσικά από τη ραδιενεργή διάσπαση στοιχείων, όπως το ουράνιο, το θόριο και το κάλιο, καθώς και από τη συσσώρευση θερμότητας κατά τις γεωλογικές διεργασίες.<sup>172</sup> Ειδικότερα, το ενεργειακό περιεχόμενο των γεωθερμικών ρευστών, τα οποία βρίσκονται σε βάθος έως 5 km και έχουν θερμοκρασία τουλάχιστον 60°C, μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για εφαρμογές θέρμανσης, ή έμμεσα, μέσω της μετατροπής της θερμικής σε ηλεκτρική ενέργεια. Σε γεωθερμικά πεδία θερμοκρασίας μικρότερης των 100°C προτιμάται κυρίως η άμεση χρήση της θερμότητας, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η εκμετάλλευση κατευθύνεται προς την ηλεκτροπαραγωγή. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ιδιότητα της θερμοκρασίας του εδάφους να παραμένει σχετικά σταθερή με την πάροδο του χρόνου κάτω από ένα συγκεκριμένο βάθος, προσφέροντας έτσι σταθερή και συνεχή παραγωγή ενέργειας, με χαμηλό κόστος λειτουργίας, ανεξαρτήτως των καιρικών συνθηκών. Παρόλα αυτά, η συγκέντρωση αλάτων στα γεωθερμικά ρευστά είναι αρκετά υψηλή και μπορεί να προκαλέσει

βλάβες στον εξοπλισμό, απαιτώντας κατάλληλα μέτρα προστασίας και συντήρησης. Παράλληλα, η εγκατάσταση γεωθερμικών σταθμών απαιτεί υψηλό αρχικό κόστος και κατάλληλες γεωλογικές συνθήκες, γεγονός που περιορίζει τη γεωγραφική εφαρμογή της. Τέλος, η γεωθερμία δύναται να συνδυαστεί με άλλες ανανεώσιμες πηγές, όπως η ηλιακή και η αιολική, σε υβριδικά συστήματα, ενισχύοντας τη σταθερότητα και τη βιωσιμότητα του ενεργειακού δικτύου.

Συνοψίζοντας, ο συνδυασμός των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με την επεξεργασία της άλμης προσφέρει πληθώρα πλεονεκτημάτων. Ωστόσο, η χρήση γεωθερμικής ενέργειας θεωρείται μη βιώσιμη για την περιοχή εφαρμογής, λόγω της απουσίας κατάλληλων γεωθερμικών κοιτασμάτων. Επομένως, η μελέτη επικεντρώνεται στην ηλιακή και αιολική ενέργεια, οι οποίες διαθέτουν ώριμη τεχνολογική υποδομή και ευρεία γεωγραφική εφαρμοσιμότητα. Η αξιολόγηση και η επιλογή του κατάλληλου ενεργειακού μίγματος λαμβάνει υπόψη οικονομικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες.

#### **9.4 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΟΥ ΚΑΙ ΑΙΟΛΙΚΟΥ ΠΑΡΚΟΥ**

Στην παρούσα εργασία υιοθετείται η στρατηγική καθαρών μηδενικών εκπομπών άνθρακα (Carbon Net Zero), η οποία στοχεύει στην κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων του συστήματος μέσω Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, ενώ συγχρόνως αντισταθμίζει τις εκπομπές CO<sub>2</sub> μέσω κατάλληλων δράσεων δέσμευσης άνθρακα, επιτυγχάνοντας πλήρη ουδετερότητα ως προς τον άνθρακα. Η προσέγγιση αυτή δεν περιορίζεται στη μείωση των εκπομπών, αλλά επιδιώκει ένα ισοζύγιο στο οποίο η διεργασία αξιοποιεί στο μέγιστο τους διαθέσιμους φυσικούς πόρους, μειώνει την εξάρτηση από ορυκτά καύσιμα και ενισχύει την περιβαλλοντική βιωσιμότητα.

Στο πλαίσιο της στρατηγικής αυτής, προτείνεται η ανάπτυξη ενός υβριδικού ενεργειακού πάρκου για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της υπό μελέτη διεργασίας. Η διαστασιολόγηση και ο σχεδιασμός του πάρκου γίνεται σύμφωνα με τη μεθοδολογική προσέγγιση που παρουσιάζεται στο άρθρο των Skordoulis et al. (2025) με τίτλο «RES-electrolyser coupling within TRIERES hydrogen valley - A flexible techno-economic assessment tool».<sup>174</sup> Η εν λόγω μελέτη παρουσιάζει ένα ευέλικτο τεχνοοικονομικό εργαλείο, το οποίο επιτρέπει την αξιολόγηση διαφόρων σεναρίων ανάπτυξης ηλιακού και αιολικού πάρκου, με στόχο την επιλογή της βέλτιστης λύσης σε όρους ενεργειακής απόδοσης, κόστους και περιβαλλοντικού οφέλους. Πιο συγκεκριμένα, περιλαμβάνει την ανάλυση πραγματικών δεδομένων ωριαίας διαθεσιμότητας των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, τη χρονική μεταβλητότητα της ζήτησης και την ενσωμάτωση παραμέτρων κόστους και τεχνικών χαρακτηριστικών εξοπλισμού. Ακολουθεί επαναληπτική διαδικασία βελτιστοποίησης, όπου για κάθε πιθανό ποσοστό συμμετοχής ηλιακής και αιολικής ισχύος στο ενεργειακό μείγμα (π.χ. από 0% - 100% σε βήματα), υπολογίζεται το Εξομαλυσμένο Κόστος Ενέργειας (Levelized Cost of Energy - LCOE), με παράλληλη διερεύνηση σεναρίων ενσωμάτωσης συστημάτων αποθήκευσης. Ο υπολογισμός λαμβάνει υπόψη το αρχικό επενδυτικό κόστος, τα ετήσια λειτουργικά έξοδα, την αναμενόμενη διάρκεια ζωής του έργου και την συνολική παραγόμενη ενέργεια, ενώ στην περίπτωση της αποθήκευσης ενσωματώνονται και οι απώλειες απόδοσης, καθώς και το πρόσθετο κεφαλαιουχικό κόστος.

Η συγκεκριμένη μεθοδολογία αξιοποιείται ως βάση, ενώ παράλληλα προσαρμόζεται στα δεδομένα και στις ιδιαιτερότητες της παρούσας μελέτης. Συγκεκριμένα, οι συνολικές ενεργειακές απαιτήσεις της εγκατάστασης ανέρχονται σε 180 MW, παράγοντας 112,82 τόνους CO<sub>2</sub> ανά ώρα, εξαιτίας του επιβαρυσμένου ηλεκτρικού δικτύου στην περιοχή εφαρμογής, με εκπομπές περίπου 0,62678 τόνων CO<sub>2</sub> ανά MWh.<sup>175</sup> Ωστόσο, το παραγόμενο NaOH μπορεί να δεσμεύσει 42,29 τόνους ανά ώρα από τους εκπεμπόμενους ρύπους κατά την διεργασία της χημικής απορρόφησης. Επομένως, οι υπόλοιποι 70,53 tn CO<sub>2</sub>/hr αποτελούν τις έμμεσες εκπομπές CO<sub>2</sub>, ισοδύναμες με 112,52 MW ισχύος από το δίκτυο του ρεύματος, που αντιστοιχούν στο 62,51% της συνολικής κατανάλωσης. Συνεπώς, για την επίτευξη μηδενικού ισοζυγίου εκπομπών, η ισχύς αυτή πρέπει να καλυφθεί πλήρως από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, εξαλείφοντας έτσι τις έμμεσες εκπομπές που θα προέκυπταν από το συμβατικό δίκτυο ηλεκτροδότησης. Η επιλογή του κατάλληλου ενεργειακού μίγματος διεξάγεται στο προσεχές κεφάλαιο 10.

**Πίνακας 19: Καθορισμός ενεργειακών απαιτήσεων.**

CO <sub>2</sub> Captured (tn/h)	42,29
Cyprus Emissions (kg CO <sub>2</sub> /KWh)	0,63
CO <sub>2</sub> Captured/Avoided Grid Emissions (MW)	67,48
Total Power Demand (MW)	180,00
RES Power Contribution (MW)	112,52
RES Share (%)	62,51%

## 10 ΤΕΧΝΙΚΟΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η τεchnοοικονομική ανάλυση αποτελεί βασικό εργαλείο αξιολόγησης κάθε προτεινόμενης διεργασίας, καθώς συνδυάζει τα τεχνικά δεδομένα με τις οικονομικές παραμέτρους, προκειμένου να προσδιοριστεί η συνολική της βιωσιμότητα. Συγκεκριμένα, εξετάζει τη δυνατότητα εφαρμογής μιας τεχνολογικής λύσης σε βιομηχανική κλίμακα με αποδεκτό κόστος και απόδοση, λαμβάνοντας υπόψη και τις περιβαλλοντικές της επιπτώσεις. Ο σκοπός της μελέτης επικεντρώνεται στη διερεύνηση της μονάδας σε επίπεδο εργοστασίου (gate to gate), εξετάζοντας αποκλειστικά τις διεργασίες εντός των καθορισμένων ορίων της εγκατάστασης, ώστε να αποτιμηθεί με ακρίβεια το ενεργειακό και οικονομικό ισοζύγιο, χωρίς να υπεισέρχονται παράγοντες εκτός του συστήματος. Με αυτόν τον τρόπο, η τεchnοοικονομική ανάλυση λειτουργεί ως εργαλείο λήψης αποφάσεων, καθιστώντας δυνατό τον εντοπισμό βασικών παραγόντων που επηρεάζουν το κόστος και την αποδοτικότητα, καθώς και σημείων που χρήζουν περαιτέρω βελτιστοποίησης. Στόχος της ανάλυσης είναι να αναδείξει εάν η προτεινόμενη διεργασία επεξεργασίας άλμης και δέσμευσης CO<sub>2</sub> είναι οικονομικά βιώσιμη υπό τις δεδομένες τεχνικές και ενεργειακές συνθήκες, ή εάν απαιτούνται πρόσθετες βελτιστοποιήσεις ώστε να καταστεί ανταγωνιστική και εφαρμόσιμη.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται μια προκαταρκτική τεchnοοικονομική εκτίμηση της συνολικής διεργασίας, η οποία περιλαμβάνει τη μονάδα προεπεξεργασίας, τη μονάδα συμπύκνωσης, τη μονάδα ηλεκτρόλυσης, τη μονάδα καθαρισμού αερίων, καθώς και τη μονάδα απορρόφησης CO<sub>2</sub>. Η ανάλυση επικεντρώνεται στα κύρια οικονομικά μεγέθη του έργου, τα οποία είναι το κεφαλαιουχικό κόστος (Capital Expenditures - CAPEX) και το κόστος λειτουργίας (Operating Expenditures - OPEX). Στο CAPEX περιλαμβάνεται το κόστος αγοράς και εγκατάστασης του εξοπλισμού, ενώ στο λειτουργικό εντάσσεται το κόστος των βοηθητικών παροχών, των πρώτων υλών και το σταθερό λειτουργικό κόστος. Τέλος, υπολογίζονται τα έσοδα (Revenues) από την πώληση των παραγόμενων προϊόντων, προκειμένου να εκτιμηθεί το καθαρό ετήσιο κόστος της διεργασίας, λαμβάνοντας υπόψη και άλλες οικονομικές παραμέτρους, όπως οι χρόνοι συντήρησης, με απότοκο την διαμόρφωση μιας ολοκληρωμένης εικόνας του συνολικού κόστους της διεργασίας.

### 10.1 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ (CAPEX)

Ο υπολογισμός του κεφαλαιουχικού κόστους (CAPEX) για τις εγκαταστάσεις χημικών διεργασιών βασίζεται κυρίως στην εκτίμηση του κόστους αγοράς του βασικού εξοπλισμού της μονάδας, ενώ τα υπόλοιπα κόστη υπολογίζονται ως ποσοστά του κόστους αυτού. Ο ακριβέστερος τρόπος προσδιορισμού του κόστους του εξοπλισμού είναι η λήψη προσφορών από προμηθευτές, η οποία δεν θεωρείται πρακτικά εφικτή σε κάθε μελέτη. Επομένως, η εκτίμηση στηρίζεται σε δεδομένα πραγματικών τιμών παρόμοιου εξοπλισμού από τη βιβλιογραφία.

Για τον υπολογισμό του κόστους εξοπλισμού, καταστρώνονται αρχικά τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας και δημιουργείται το διάγραμμα ροής της μονάδας, ώστε να γίνει η διαστασιολόγηση του εξοπλισμού. Σε περίπτωση που η κλίμακα του διαθέσιμου εξοπλισμού από τη βιβλιογραφία διαφέρει από τη δυναμικότητα της μονάδας που εξετάζεται, το κόστος αναπροσαρμόζεται με χρήση του τύπου κλίμακας:

$$\text{New Cost} = \text{Original Cost} * \left(\frac{\text{New Size}}{\text{Original Size}}\right)^n \quad (23)$$

όπου n: ο δείκτης κλίμακας

Η σχέση κόστους - δυναμικότητας είναι εκθετική, καθώς υφίστανται σημαντικές οικονομίες κλίμακας κατά την αύξηση της δυναμικότητας. Σύμφωνα με τον κανόνα των 2/3, ο εκθέτης λαμβάνει τιμή ίση με  $n = 0,67$  για συστήματα όπου η επίδραση των οικονομιών κλίμακας δεν είναι τεκμηριωμένη από τα διαθέσιμα δεδομένα.<sup>176</sup> Ως εκ τούτου, εξασφαλίζεται μια όσο το δυνατόν ρεαλιστικότερη προσέγγιση, λαμβάνοντας υπόψη τη δυναμικότητα της μονάδας.

## **10.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ (OPEX)**

Στο λειτουργικό κόστος (OPEX) μιας μονάδας εντάσσονται όλα τα έξοδα που σχετίζονται με τη λειτουργία της. Συγκεκριμένα, διακρίνεται σε μεταβλητό κόστος, το οποίο είναι άμεσα συνυφασμένο με τη δυναμικότητα της μονάδας και σε σταθερό, το οποίο παραμένει ανεξάρτητο από αυτή. Στην παρούσα μελέτη, το μεταβλητό κόστος αφορά κυρίως τις θερμικές και ηλεκτρικές απαιτήσεις καθώς και το κόστος των πρώτων υλών, ενώ το σταθερό περιλαμβάνει το εργατικό κόστος. Αναλυτικότερα, οι θερμικές απαιτήσεις αφορούν την παραγωγή ατμού για την λειτουργία την μονάδας MSF, μέσω της καύσης φυσικού αερίου σε ατμολέβητα (steam generator). Έτσι, το μεταβλητό κόστος προκύπτει από την απαιτούμενη παροχή θερμότητας και την αντίστοιχη τιμή του φυσικού αερίου, λαμβάνοντας υπόψη και την ανάκτηση θερμότητας από την MSF. Επιπλέον, συνυπολογίζονται οι απαιτήσεις ψύξης για τον καθαρισμό των παραγόμενων αερίων. Αντίστοιχα, οι ηλεκτρικές απαιτήσεις της διεργασίας είναι αποτέλεσμα των ενεργειακών αναγκών των επιμέρους μονάδων, οι οποίες υπολογίζονται απευθείας μέσω του λογισμικού προσομοίωσης Aspen Plus. Το κόστος τους υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τη συνολικά απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύ με την τιμή αγοράς της ηλεκτρικής ενέργειας από το δίκτυο. Παράλληλα, το κόστος αγοράς των πρώτων υλών θεωρείται μηδενικό, καθώς είτε αποτελούν απόβλητα, είτε παράγονται μέσα από τη διεργασία και αξιοποιούνται στο πλαίσιο μιας πλήρως κυκλικής διεργασίας. Τέλος, στο συνολικό λειτουργικό κόστος ενσωματώνονται οι δαπάνες εργατικού δυναμικού, εξασφαλίζοντας μια ολοκληρωμένη και ρεαλιστική εκτίμηση του ετήσιου κόστους λειτουργίας.

### **10.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΕΣΟΔΩΝ (REVENUES)**

Για τον υπολογισμό των εσόδων της διεργασίας (Revenues), εκτιμάται η αξία των παραγόμενων προϊόντων πολλαπλασιάζοντας την εκτιμώμενη τιμή πώλησης κάθε προϊόντος με τη μαζική του παροχή κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της μονάδας. Οι τιμές πώλησης προσδιορίζονται με βάση διαθέσιμα στοιχεία αγοράς και γραφήματα τιμών, λαμβάνοντας την πιο πρόσφατη διαθέσιμη τιμή, αντικατοπτρίζοντας ρεαλιστικότερα τις τρέχουσες οικονομικές συνθήκες. Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται η ποσοτικοποίηση των οικονομικών ωφελειών της διεργασίας, επιτρέποντας την ένταξή τους στην τεχνοοικονομική ανάλυση και την αξιολόγηση της συνολικής οικονομικής βιωσιμότητας της επένδυσης.

Ωστόσο, η υλοποίηση ενός φωτοβολταϊκού και αιολικού πάρκου για την επίτευξη μηδενικών ισοζυγίων άνθρακα, επιφέρει επιπρόσθετες δαπάνες τόσο στο κεφαλαιουχικό κόστος επένδυσης, όσο και στο λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης, οι οποίες πρέπει να συνυπολογίζονται για την ακριβή εκτίμηση της οικονομικής βιωσιμότητας της διεργασίας. Επιπλέον, η κατανομή μεταξύ φωτοβολταϊκών και αιολικών στο ενεργειακό μίγμα, επηρεάζει άμεσα την κάλυψη της απαιτούμενης ισχύος και το συνολικό κόστος. Για το λόγο αυτό, στην επόμενη υποενότητα πραγματοποιείται η οικονομική ανάλυση για την επιλογή του βέλτιστου ενεργειακού μείγματος ΑΠΕ, λαμβάνοντας υπόψη το συνολικό κόστος του κάθε σεναρίου.

### **10.4 ΕΠΙΛΟΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΑΠΕ ΚΑΙ ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ**

Σύμφωνα με το υποκεφάλαιο 9.4, απαιτείται η κάλυψη ισχύος της τάξης των 112,52 MW (62,51%), προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης ουδετερότητα ως προς τον άνθρακα. Με βάση τις απαιτήσεις αυτές, η διαδικασία βελτιστοποίησης εξετάζει διάφορα σενάρια παραγωγής και διαχείρισης ενέργειας, τα οποία διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, το σενάριο χωρίς σύστημα αποθήκευσης και τα σενάρια με διαφορετικές διαστασιολογήσεις συσσωρευτών (BESS - Battery Energy Storage System), όπως 2,5-10 MW, 10-40 MW, 25-100 MW και 50-200 MW. Στο σενάριο χωρίς αποθήκευση, η ενέργεια που παράγεται από ΑΠΕ χρησιμοποιείται απευθείας για την τροφοδοσία του ηλεκτρολύτη, με τυχόν πλεονάσματα να μην αξιοποιούνται. Στα σενάρια με αποθήκευση, τα πλεονάσματα χρησιμοποιούνται για τη φόρτιση του συστήματος αποθήκευσης, το οποίο μπορεί να αποδίδει ενέργεια για την κάλυψη ελλειμμάτων. Κάθε σενάριο επιλέγεται έτσι ώστε το ποσοστό κάλυψης στόχου (SF%) να προσεγγίζει την απαιτούμενη τιμή του 62,51%, με μικρή ανοχή υπέρβασης, εξασφαλίζοντας πλήρη κάλυψη της απαίτησης ενέργειας για τη λειτουργία της εγκατάστασης. Τα επιλεγμένα σενάρια παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

**Πίνακας 20: Επιλεγόμενα σενάρια παραγωγής ενέργειας χωρίς και με ενσωμάτωση συστήματος αποθήκευσης.**

NO BESS			
SF (%)	PV (MW)	WIND (MW)	LCOE (€/MWh)
62,56%	225	300	58,07

WITH BESS				
BESS Capacity (MW)	SF (%)	PV (MW)	WIND (MW)	LCOE (€/MWh)
2,5 - 10	62,53%	500	225	56,92
10 - 40	62,53%	325	250	61,90
25 - 100	62,55%	150	350	72,25
	62,55%	75	425	72,37

Κατά την αξιολόγηση, βασικό κριτήριο επιλογής αποτελεί η ελαχιστοποίηση του LCOE, ενώ λαμβάνονται επίσης υπόψη ο βαθμός κάλυψης (SF%), το OPEX και το CAPEX. Επιπλέον, επιδιώκεται η αποφυγή ακραίων τιμών φωτοβολταϊκής και αιολικής ισχύος, ώστε να εξασφαλιστεί η τεχνική βιωσιμότητα και η περιβαλλοντική αποδοχή του έργου. Με βάση αυτά, επιλέγονται τα δύο βέλτιστα σενάρια (με και χωρίς σύστημα αποθήκευσης) και ακολουθεί η σύγκριση του συνολικού κόστους τους για τον καθορισμό της τελικής επιλογής. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα μοναδιαία κόστη επένδυσης και λειτουργίας ανά τεχνολογία και η συνολική οικονομική ανάλυση των δύο βέλτιστων σεναρίων.

**Πίνακας 21: Μοναδιαίο κόστος επένδυσης και λειτουργίας ανά τεχνολογία.**

Solar Specific CAPEX (Euro/kW)	700
Solar Specific OPEX (Euro/kW/y)	15
Solar Specific Landlease (Euro/kW/y)	2,8
Wind Specific CAPEX (Euro/kW)	1.300
Wind Specific OPEX (Euro/kW/y)	31
Wind Specific Land Lease (Euro/kW/y)	0,4
BESS Specific CAPEX (Euro/kWh)	300
BESS Specific OPEX (Euro/kW/y)	7,5
BESS Specific Replacement Cost (Euro/kW)	240

**Πίνακας 22: Οικονομική Ανάλυση Σεναρίου Α (NO BESS)**

ΣΕΝΑΡΙΟ Α - NO BESS			
SF (%)	PV (MW)	WIND (MW)	LCOE (€/MWh)
62,56%	225	300	58,07

Solar Specific CAPEX (Euro)	157.500.000
Solar Specific OPEX (Euro/y)	3.375.000
Solar Specific Landlease (Euro/y)	630.000
Wind Specific CAPEX (Euro)	390.000.000
Wind Specific OPEX (Euro/y)	9.300.000
Wind Specific Land Lease (Euro/y)	120.000
SUM CAPEX (Euro)	547.500.000

**Πίνακας 23: Οικονομική Ανάλυση Σεναρίου Β (BESS 2,5 - 10 MW)**

ΣΕΝΑΡΙΟ Β - BESS 2,5 - 10 MW				
SF (%)	PV (MW)	WIND (MW)	LCOE (€/MWh)	BESS (MW)
62,53%	500	225	56,92	10

Solar Specific CAPEX (Euro)	350.000.000
Solar Specific OPEX (Euro/y)	7.500.000
Solar Specific Landlease (Euro/y)	1.400.000
Wind Specific CAPEX (Euro)	292.500.000
Wind Specific OPEX (Euro/y)	6.975.000
Wind Specific Land Lease (Euro/y)	90.000
BESS Specific CAPEX (Euro)	3.000.000
BESS Specific OPEX (Euro/y)	75.000
BESS Specific Replacement Cost (Euro)	2.400.000
<b>SUM CAPEX (Euro)</b>	<b>645.500.000</b>

Η οικονομική αποτίμηση περιλαμβάνει τα ετήσια CAPEX και OPEX, καθώς και τα κόστη μίσθωσης γης, αναδεικνύοντας τις ουσιαστικές διαφοροποιήσεις που προκύπτουν μεταξύ των δύο σεναρίων. Συγκεκριμένα, παρότι η ενσωμάτωση συστήματος αποθήκευσης (BESS 2,5-10 MW) προσφέρει ελαφρώς χαμηλότερο LCOE και αυξημένη ενεργειακή αυτονομία, η οικονομική της επιβάρυνση δεν αντισταθμίζεται από τα οφέλη της, υπό τις τρέχουσες συνθήκες κόστους τεχνολογίας. Το αυξημένο επενδυτικό κόστος οφείλεται κυρίως στην αυξημένη φωτοβολταϊκή ισχύ και στο πρόσθετο κόστος κεφαλαίου και αντικατάστασης του συστήματος αποθήκευσης. Επιπλέον, η μεγαλύτερη διείδυση φωτοβολταϊκών στο σενάριο με BESS συνεπάγεται υψηλότερες απαιτήσεις γης και αυξημένα ετήσια κόστη λειτουργίας και συντήρησης. Αντίθετα, η επιλογή συνδυασμού ηλιακής - αιολικής παραγωγής χωρίς αποθήκευση (NO BESS) χαρακτηρίζεται από πιο ισορροπημένη κατανομή ισχύος μεταξύ φωτοβολταϊκών και αιολικών σε αποδεκτά επίπεδα κόστους, γεγονός που την καθιστά ευνοϊκότερη από πλευράς τεχνικής και περιβαλλοντικής βιωσιμότητας.

Κατά συνέπεια, η τελική επιλογή για την υπό μελέτη εγκατάσταση είναι το σενάριο χωρίς αποθήκευση (NO BESS), με εγκατεστημένη ισχύ 225 MW φωτοβολταϊκών και 300 MW αιολικών, η οποία εξασφαλίζει το απαιτούμενο ποσοστό κάλυψης φορτίου (SF%  $\approx$  62,56%), το χαμηλότερο συνολικό κόστος και τεχνική ισορροπία στο ενεργειακό μείγμα. Η επιλογή αυτή συμμορφώνεται με τον στόχο του Carbon Net Zero, επιτυγχάνοντας πλήρη κάλυψη της εκπεμπόμενης ισχύος με ανανεώσιμες πηγές, χωρίς να επιβαρύνει υπερβολικά το οικονομικό αποτύπωμα του έργου.

## 10.5 ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Η οικονομική ανάλυση της μονάδας πραγματοποιείται για άλμη δυναμικότητας 40.000 m<sup>3</sup>/d, θεωρώντας τις ακόλουθες παραδοχές:

- Δεν λαμβάνονται υπόψη παράμετροι όπως η περιοχή εγκατάστασης της μονάδας, η μορφολογία του εδάφους, καθώς ο σχεδιασμός είναι προκαταρκτικού επιπέδου και όχι αναλυτικού.

- Η μονάδα λειτουργεί 7920 ώρες ετησίως, συμπεριλαμβάνοντας χρόνο συντήρησης 35 ημερών.
- Για τους επιμέρους υπολογισμούς χρησιμοποιείται επιτόκιο προεξόφλησης 7% για συνολική διάρκεια ζωής έργου 20 ετών και περίοδο κατασκευής 2 ετών.
- Χρησιμοποιείται το ευρώ σαν βασικό νόμισμα με συναλλαγματική ισοτιμία 1 USD = 0,8584 EUR<sup>177</sup>
- Το κόστος εγκατάστασης θεωρείται ίσο με το 20% του συνολικού κόστους αγοράς βασικού εξοπλισμού της διεργασίας.
- Οι βοηθητικές παροχές (Auxiliary) θεωρούνται ίσες με το 2% της συνολικά απαιτούμενης ηλεκτρικής ισχύς.
- Απασχολούνται 2000 εργαζόμενοι με ετήσιο μισθό 50.000 €.

## 10.6 ΑΠΟΓΡΑΦΗ ΡΟΩΝ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΤΗΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Στο υποκεφάλαιο αυτό, λαμβάνει χώρα η απογραφή των ροών μάζας και ενέργειας, όπως προκύπτουν από το λογισμικό Aspen Plus. Συγκεκριμένα, οι μαζικές ροές της άλμης και των παραγόμενων προϊόντων αντλούνται άμεσα, ενώ η μαζική ροή του νερού ψύξης προκύπτει έμμεσα μέσω της παρακάτω σχέσης. Επιπρόσθετα, παρατίθεται η απαιτούμενη θερμική και ηλεκτρική ισχύς κάθε μονάδας, καθώς και των βοηθητικών παροχών. Ακολούθως, συμπεριλαμβάνεται η ηλεκτρική ισχύς που αντιστοιχεί στο ποσοστό δικτύου και ΑΠΕ, σύμφωνα με το υποκεφάλαιο 11.4. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στους παρακάτω πίνακες.

$$Q_{H_2O} = m_{H_2O} * c_p * \Delta T \quad (24)$$

Όπου,

$$C_p = 4,18 \text{ kJ/kg/K}$$

Πίνακας 24: Μαζική ροή εισόδου και προϊόντων.

MASS FLOW	
INPUTS	
Brine processed (m <sup>3</sup> /d)	40,000
Cooling Water (tn/h)	353,37
PRODUCTS (tn/h)	
Cl <sub>2</sub>	68,8
H <sub>2</sub>	2,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	96,9
Mg(OH) <sub>2</sub>	2,0
CaCO <sub>3</sub>	2,1
Produced H <sub>2</sub> O	979,0
CO <sub>2</sub> Captured	42,3

Πίνακας 25: Ενεργειακές απαιτήσεις εγκατάστασης.

POWER REQUIREMENT (MW)	
THERMAL (MW)	
Natural Gas (MW)	11,49
Cooling H <sub>2</sub>	4,24
Cooling Cl <sub>2</sub>	5,39
Heater - TO-CC	12,02
Heater - TO PREC	0,44
<b>SUM</b>	<b>33,58</b>
ELECTRICAL (MW)	
Electrolyzer	155,69
Compressor for H <sub>2</sub>	7,28
Compressor for Cl <sub>2</sub>	6,64
Pumps	7,00
Auxiliary	3,53
<b>SUM</b>	<b>180,14</b>

Πίνακας 26: Κατανομή τροφοδότησης ηλεκτρικής ισχύος μεταξύ ΑΠΕ και δικτύου.<sup>178</sup>

ENERGY SOURCE	ACTUAL SHARE (%)	POWER (MW)
RES	62,56%	112,61
Grid	37,44%	67,39

## 10.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 10.7.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ CAPEX

Σύμφωνα με το υποκεφάλαιο 10.1, παρουσιάζεται συνοπτικά ο εξοπλισμός και το αντίστοιχο κεφαλαιουχικό κόστος (CAPEX) για κάθε περίπτωση, προσαρμοσμένο στη δυναμικότητα της εξεταζόμενης μονάδας, παρέχοντας μια αξιόπιστη βάση για την τεχνικοοικονομική εκτίμηση.

Αρχικά, παρατίθενται τα βασικά χρονικά δεδομένα λειτουργίας. Έπειτα, συγκεντρώνονται οι τιμές κόστους του εξοπλισμού για κάθε διεργασία από την βιβλιογραφία και προσαρμόζονται στην παρούσα δυναμικότητα, λαμβάνοντας υπόψη την απογραφή ροών μάζας και ενέργειας του υποκεφαλαίου 10.6. Στη συνέχεια, λαμβάνονται οι τιμές του ατμολέβητα και των δύο αποστακτικών στηλών από κατασκευαστή, λόγω της πολυπλοκότητας του συστήματος και του αυξημένου μεγέθους που τις χαρακτηρίζει. Επιπρόσθετα, οι τιμές που αφορούν τους συμπιεστές των παραγόμενων αερίων υπολογίζονται μέσω της παρακάτω εξίσωσης.<sup>179</sup> Τέλος, στον υπολογισμό του συνολικού κεφαλαιουχικού κόστους, εντάσσεται και το κόστος επένδυσης για την δημιουργία φωτοβολταϊκού και αιολικού πάρκου, το οποίο έχει υπολογιστεί στο υποκεφάλαιο 10.4.

$$\text{Compressor Cost} = 2.5 * e^{7.58+0.8*\ln(\text{capacity})} \quad (25)$$

όπου,

Compressor Cost σε \$

Capacity σε hp

**Πίνακας 27: Χρονικά δεδομένα**

ANNUAL RUN (days/y)	
Maintenance	35
Operating days	330

**Πίνακας 28: Μοναδιαία κόστη εξοπλισμού από βιβλιογραφία**

EQUIPMENT	REAL COST
Precipitator (\$/GPM) <sup>180</sup>	2.500.000
Steam Boiler (Euro/tn steam/h)	34.167
MSF (\$/mgal/d) <sup>179</sup>	11.600.515
Electrolyzer (\$/MW)	4.000.000
Absorber (Euro/column)	1.500.000

**Πίνακας 29: Υπολογισμός κεφαλαιουχικού κόστους επένδυσης (CAPEX)**

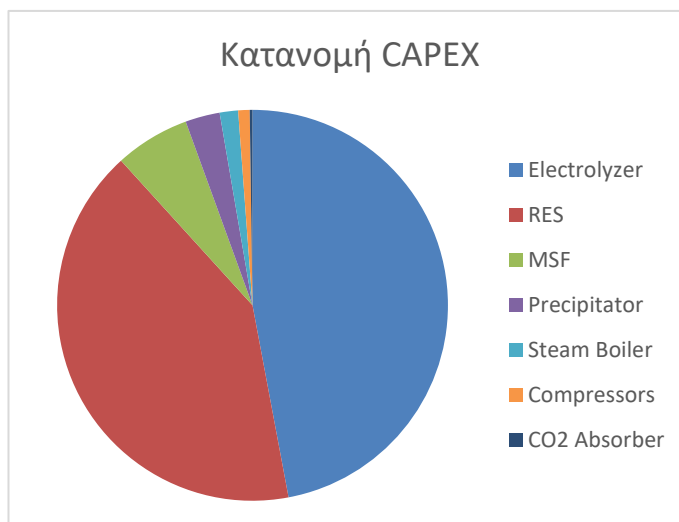
CAPEX (Euro)	
Precipitator	37.960.091
Steam Boiler	20.206.107
MSF	82.251.407
Electrolyzer	625.006.573
Compressor for H <sub>2</sub>	6.531.979
Compressor for Cl <sub>2</sub>	6.068.874
CO <sub>2</sub> Absorber	3.000.000
Installation	156.205.006
<b>PLANT EQUIPMENT</b>	<b>937.230.038</b>
Solar Specific CAPEX	157.500.000
Wind Specific CAPEX	390.000.000
<b>PV-WIND</b>	<b>547.500.00</b>
<b>TOTAL CAPEX</b>	<b>1.484.730.038</b>

Συνολικά, το κεφαλαιουχικό κόστος επένδυσης της διεργασίας, συμπεριλαμβανομένου του κόστους αγοράς και εγκατάστασης του εξοπλισμού, προκύπτει ίσο με €1.484.730.038, με τον ηλεκτρολύτη να καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκριτικά τα ποσοστά του επιμέρους εξοπλισμού στο συνολικό κόστος εγκατάστασης, τα οποία προσδιορίζονται βάση της παρακάτω εξίσωσης.

$$\text{Ποσοστό επιμέρους εξοπλισμού}_i(\%) = \frac{\text{Κόστος επιμέρους εξοπλισμού}_i}{\text{Συνολικό κόστος διεργασίας}} \quad (26)$$

**Πίνακας 30: Ποσοστά κατανομής CAPEX.**

PLANT EQUIPMENT	% SHARE
Electrolyzer	42,10%
RES	36,88%
MSF	5,54%
Precipitator	2,56%
Steam Boiler	1,36%
Compressors	0,85%
CO <sub>2</sub> Absorber	0,20%



### 10.7.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ OPEX

Το λειτουργικό κόστος (OPEX) αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας, καθώς αποτυπώνει τις συνεχείς οικονομικές επιβαρύνσεις κατά τη φάση λειτουργίας της μονάδας. Η ανάλυση του OPEX βασίζεται στον προσδιορισμό των θερμικών και ηλεκτρικών αναγκών, καθώς και του εργατικού δυναμικού, λαμβάνοντας υπόψη τις παραδοχές του υποκεφαλαίου 10.5, την απογραφή ροών μάζας και ενέργειας του υποκεφαλαίου 10.6 και τη διαμόρφωση του ενεργειακού μίγματος από ΑΠΕ του υποκεφαλαίου 10.4.

Οι θερμικές απαιτήσεις αφορούν κυρίως την παραγωγή ατμού για τη λειτουργία της μονάδας MSF, η οποία καλύπτεται μέσω καύσης φυσικού αερίου σε ατμολέβητα. Το κόστος του φυσικού αερίου υπολογίζεται με βάση την απαιτούμενη παροχή θερμότητας και την τρέχουσα τιμή της αγοράς. Επιπλέον, συμπεριλαμβάνεται το κόστος ψύξης για τον καθαρισμό των παραγόμενων αερίων, σύμφωνα με το κόστος νερού βιομηχανικής χρήσης από την ΕΥΔΑΠ και την μαζική του παροχή. Στη συνέχεια, συνυπολογίζεται το λειτουργικό κόστος του υβριδικού πάρκου ΑΠΕ, το οποίο περιλαμβάνει τα έξοδα συντήρησης και μίσθωσης γης, σύμφωνα με τους υπολογισμούς του υποκεφαλαίου 10.4 για ποσοστό κάλυψης 62,56% της συνολικής ισχύος. Ακολούθως, υπολογίζεται το κόστος προμήθειας ηλεκτρικής ενέργειας από το δίκτυο, για την κάλυψη του 37,44% της συνολικής ισχύος, σύμφωνα με τη διατίμηση χονδρικής ηλεκτρικής ενέργειας της Αρχής Ηλεκτρισμού Κύπρου (ΑΗΚ) για το έτος 2024.<sup>178</sup> Η τιμή υπολογίζεται ως ο σταθμισμένος μέσος όρος των χονδρικών τιμών των δύο περιόδων λειτουργίας, της περιόδου χαμηλότερου φορτίου (Οκτώβριος - Μάιος) και της περιόδου υψηλότερου φορτίου (Ιούνιος - Σεπτέμβριος). Εκτενέστερα, η τιμή της κάθε περιόδου υπολογίζεται από τον μέσο όρο των δύο ειδικών τιμών, αιχμής και εκτός αιχμής. Με αυτόν τον τρόπο, προσδιορίζεται το ετήσιο κόστος ηλεκτρικής ενέργειας που προμηθεύεται η εγκατάσταση από το δίκτυο, προσφέροντας μια ρεαλιστική εκτίμηση του πραγματικού κόστους αγοράς ενέργειας για μια βιομηχανική εγκατάσταση. Τέλος, ενσωματώνεται το λειτουργικό κόστος των εργατικών, όπου λαμβάνεται υπόψη η απασχόληση περίπου 2000 εργαζομένων με μέσο ετήσιο μισθό €50.000 και κατ' επέκταση υπολογίζεται το συνολικό λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης, όπως παρουσιάζεται στους επόμενους πίνακες.

**Πίνακας 31: Κόστος φυσικού αερίου και νερού ψύξης από την ΕΥΔΑΠ.** <sup>181,182</sup>

PRICES	
Natural Gas (\$/MWh) <sup>182</sup>	39,46
Cooling Water (Euro/tn)	0,83

**Πίνακας 32: Υπολογισμός κόστους ηλεκτρικής ενέργειας από το δίκτυο.** <sup>178</sup>

GRID			
Period	Oct-May	June-Sept	Median
Wholesale Electricity Price (cent/KWh)	9,10	11,49	9,90

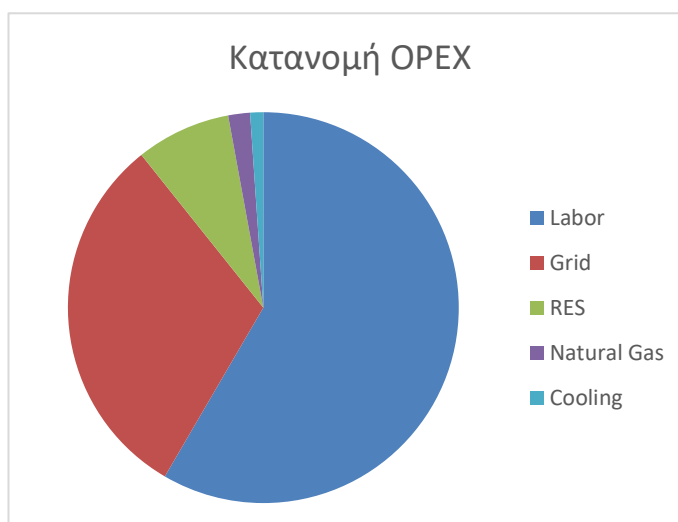
**Πίνακας 33: Υπολογισμός ετήσιου λειτουργικού κόστους εγκατάστασης (OPEX).**

OPEX (euro/year)	
Natural Gas	3.082.719
Cooling Water	2.322.945
Thermal Requirements	5.405.664
Solar Specific OPEX	3.375.000
Solar Specific Land Lease	630.000
Wind Specific OPEX	9.300.000
Wind Specific Land Lease	120.000
PV-WIND	13.425.000
Grid	52.841.740
Electrical Requirements	66.266.740
Labor Expenses	100.000.000
<b>TOTAL OPEX</b>	<b>171.672.404</b>

Το συνολικό OPEX ανέρχεται σε €171.672.404 ετησίως, με το κόστος του δικτύου και το εργατικό κόστος να αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες. Αναλυτικότερα, καταστρώνεται το διάγραμμα ποσοστιαίας κατανομής κόστους των επιμέρους λειτουργικών απαιτήσεων ως προς το συνολικό λειτουργικό κόστος. Ακόμη, παρά τη συμβολή των ΑΠΕ στην μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος, το υψηλό κόστος αγοράς ενέργειας δικτύου παραμένει κρίσιμος παράγοντας για την οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας.

**Πίνακας 34: Ποσοστά κατανομής OPEX.**

REQUIREMENTS	% SHARE
Labor	58,25%
Grid	30,78%
RES	7,82%
Natural Gas	1,80%
Cooling	1,35%



### 10.7.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΣΟΔΩΝ (REVENUES)

Ο υπολογισμός των εσόδων αποτελεί καθοριστικό στοιχείο για την οικονομική αξιολόγηση της διεργασίας, καθώς, πέρα από τη δέσμευση CO<sub>2</sub>, παράγονται προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, με ζήτηση σε ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών. Αναλυτικότερα, το χλώριο (Cl<sub>2</sub>) αποτελεί βασικό αντιδραστήριο για την παραγωγή πλαστικών (PVC), απολυμαντικών μέσων και φαρμακευτικών προϊόντων.<sup>183,184</sup> Ακόμη, η παραγωγή υδρογόνου (H<sub>2</sub>) μπορεί να αποφέρει σημαντικό κέρδος, καθώς χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη διύλιση πετρελαίου και στη σύνθεση χημικών ενώσεων, ενώ συγχρόνως αναδεικνύεται ως καύσιμο του μέλλοντος για καθαρά ενεργειακά συστήματα και στις κυψέλες καυσίμου.<sup>185</sup> Επιπλέον, το ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), γνωστό και ως σόδα πλυντηρίου, είναι απαραίτητο στην παραγωγή γυαλιού, χαρτιού, απορρυπαντικών και στη χημική βιομηχανία.<sup>186</sup> Το υδροξείδιο του μαγνησίου (Mg(OH)<sub>2</sub>) εφαρμόζεται ως πυροστατικό, για τη ρύθμιση του pH και στον καθαρισμό λυμάτων.<sup>187</sup> Το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>) βρίσκει εφαρμογή στη γεωργία για τη ρύθμιση του pH του εδάφους, σε οικοδομικές εφαρμογές, όπως η παραγωγή τσιμέντου, καθώς και σε βιομηχανικές εφαρμογές είτε ως πρόσθετο, είτε ως πρώτη ύλη για την παραγωγή τροφίμων, φαρμάκων, χαρτιού και πλαστικών.<sup>188</sup> Επιπρόσθετα, η δεσμευμένη ποσότητα CO<sub>2</sub> μπορεί να αξιοποιηθεί τόσο ως πρώτη ύλη για βιομηχανικές διεργασίες, όπως η παραγωγή τροφίμων και ποτών, όσο και μέσω της απόκτησης πιστώσεων άνθρακα (Carbon Credits).<sup>95</sup> Πιο συγκεκριμένα, οι πιστώσεις άνθρακα αποτελούν οικονομικό κίνητρο για τη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub>, με κάθε μια να αντιστοιχεί στη δέσμευση ή την αποφυγή εκπομπής μιας τόνου CO<sub>2</sub> ισοδυνάμους. Οι πιστώσεις αυτές μπορούν είτε να διατίθενται σε αγορές άνθρακα, είτε να χρησιμοποιούνται για τη συμμόρφωση με κανονισμούς μείωσης εκπομπών, προσφέροντας παράλληλα μια επιπλέον πηγή εσόδων για το έργο. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η εκτίμηση της αξίας των παραγόμενων προϊόντων, σύμφωνα με τις πιστώσεις άνθρακα, τις τρέχουσες τιμές αγοράς και τις παραγόμενες ποσότητες.

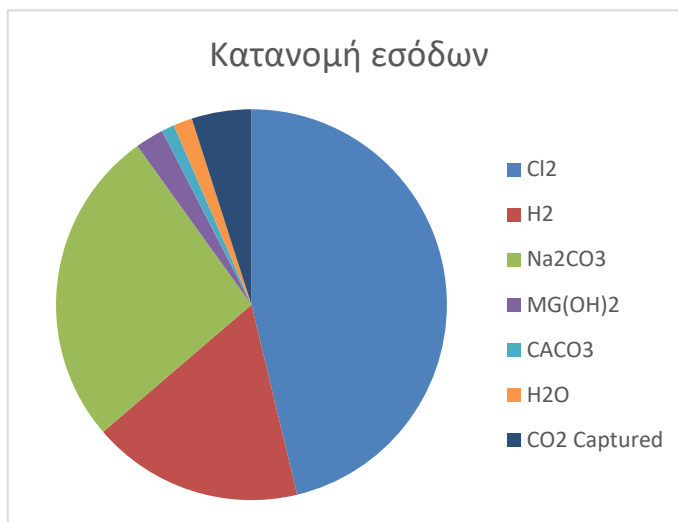
**Πίνακας 35: Ετήσια έσοδα από τη λειτουργία της εγκατάστασης.**

REVENUES			
Materials	Mass (tn/hr)	Price (euro/kg)	Annual Revenues (euro/y)
Cl <sub>2</sub> <sup>189</sup>	68,8	0,35	190.695.955
H <sub>2</sub> <sup>190</sup>	2,0	4,59	72.062.933
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>191</sup>	96,9	0,14	108.660.060
Mg(OH) <sub>2</sub> <sup>192</sup>	2,0	0,61	9.750.237
CaCO <sub>3</sub> <sup>193</sup>	2,1	0,26	4.375.743
H <sub>2</sub> O <sup>181</sup>	979,0	0,00083	6.435.860
Carbon Credit <sup>194</sup>	42,3	0,07	20.365.803
<b>TOTAL REVENUES (Euro/y)</b>			<b>412.346.592</b>

Με βάση τα πιο πάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι τα συνολικά έσοδα της διεργασίας ανέρχονται σε περίπου € 412.346.592 ετησίως. Αξιοσημείωτη είναι η οικονομική αξία της διαδικασίας δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα, η οποία, πέρα από το περιβαλλοντικό όφελος, παρέχει επιπλέον έσοδα τόσο μέσω της πώλησης του τελικού προϊόντος (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), όσο και μέσω της πιστοποίησης της ποσότητας του δεσμευμένου CO<sub>2</sub> (Carbon Credit). Ακολουθεί η αναλυτική συνεισφορά κάθε προϊόντος ως προς τα συνολικά έσοδα.

**Πίνακας 36: Ποσοστά κατανομής προϊόντων.**

PRODUCTS	% SHARE
Cl <sub>2</sub>	46,25%
H <sub>2</sub>	17,48%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	26,35%
MG(OH) <sub>2</sub>	2,36%
CACO <sub>3</sub>	1,06%
H <sub>2</sub> O	1,56%
Carbon Credit	4,94%



#### 10.7.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΕΡΔΟΦΟΡΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

Για την ολοκληρωμένη αξιολόγηση της οικονομικής βιωσιμότητας και κερδοφορίας της επένδυσης, απαιτείται ο υπολογισμός βασικών δεικτών οικονομικής αξιολόγησης. Στην παρούσα ανάλυση περιλαμβάνεται η Καθαρή Παρούσα Αξία (Net Present Value - NPV), η οποία αντικατοπτρίζει την παρούσα αξία των μελλοντικών ταμειακών ροών μειωμένη κατά το αρχικό κόστος επένδυσης, με θετικό NPV να υποδηλώνει κερδοφόρα επένδυση. Επιπρόσθετα, ο Εσωτερικός Συντελεστής Απόδοσης (Internal Rate of Return - IRR) αντιπροσωπεύει το προεξοφλητικό επιτόκιο στο οποίο μηδενίζεται η NPV, καθορίζοντας την επένδυση βιώσιμη για τιμές υψηλότερες από το απαιτούμενο επιτόκιο απόδοσης. Ακόμη, ο Δείκτης Κερδοφορίας (Profitability Index - PI) εκφράζει τον λόγο της παρούσας αξίας των μελλοντικών ταμειακών ροών προς το αρχικό κόστος επένδυσης, με τιμές μεγαλύτερες της μονάδας να υποδηλώνουν αποδεκτή επένδυση. Η Περίοδος Αποπληρωμής (Payback Period - T) αφορά το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την αποπληρωμή του αρχικού επενδυτικού κόστους από τις ταμειακές ροές, με βραχύτερες περιόδους να αντιστοιχούν σε χαμηλότερο επενδυτικό κίνδυνο, ενώ η Επιστροφή της Επένδυσης (Return on Investment - RoI) υπολογίζει το ποσοστό απόδοσης ως τον λόγο του μέσου ετήσιου κέρδους προς το αρχικό κόστος. Οι δείκτες αυτοί υπολογίζονται βάσει των ετήσιων ταμειακών ροών, οι οποίες περιλαμβάνουν το αρχικό επενδυτικό κόστος, το ετήσιο λειτουργικό και τα ετήσια έσοδα. Οι ταμειακές ροές, όπου τα δύο πρώτα έτη αποτελούν περίοδο κατασκευής χωρίς έσοδα, προεξοφλούνται στο έτος 0 (παρόν) με χρήση του παρακάτω τύπου.<sup>95,195</sup> Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες.

$$NPV = \sum_{t=0}^n \frac{CF_t}{(1+r)^t} - I_0 \quad (27)$$

όπου,

NPV: καθαρή παρούσα αξία

CF<sub>t</sub>: ταμειακή ροή στο έτος t

r: προεξοφλητικό επιτόκιο

t: χρονική περίοδος

I<sub>0</sub>: αρχικό επενδυτικό κόστος

**Πίνακας 37: Βασικές παράμετροι επένδυσης και οικονομικά στοιχεία του έργου.**

Discount rate	7,00%
Lifetime (years)	20
CAPEX	1.484.730.038
OPEX	171.672.404
REVENUES	412.346.592

**Πίνακας 38: Ταμειακές Ροές Έργου (Cash Flows).**

Year	Investement (€)	Operating Costs (€)	Annual Revenue (€)	Annual Cashflow (€)
0	1.484.730.038			-1.484.730.038
1		0	0	0
2		0	0	0
3		171.672.404	412.346.592	240.674.187
4		171.672.404	412.346.592	240.674.187
5		171.672.404	412.346.592	240.674.187
6		171.672.404	412.346.592	240.674.187
7		171.672.404	412.346.592	240.674.187
8		171.672.404	412.346.592	240.674.187
9		171.672.404	412.346.592	240.674.187
10		171.672.404	412.346.592	240.674.187
11		171.672.404	412.346.592	240.674.187
12		171.672.404	412.346.592	240.674.187
13		171.672.404	412.346.592	240.674.187
14		171.672.404	412.346.592	240.674.187
15		171.672.404	412.346.592	240.674.187
16		171.672.404	412.346.592	240.674.187
17		171.672.404	412.346.592	240.674.187
18		171.672.404	412.346.592	240.674.187
19		171.672.404	412.346.592	240.674.187
20		171.672.404	412.346.592	240.674.187

**Πίνακας 39: Αποτελέσματα Οικονομικών Δεικτών.**

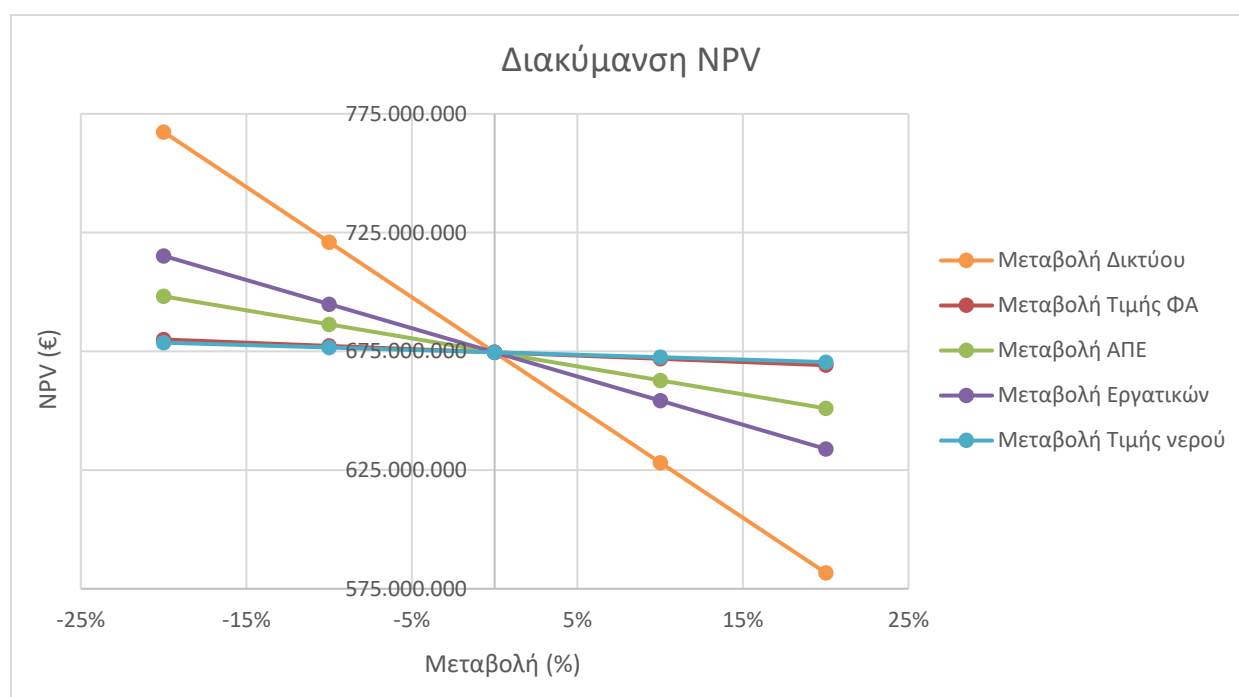
NPV	629.832.426
IRR	11,17%
RoI	14,6%
T(y)	6,9
PI	1,42

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, διαπιστώνεται θετική Καθαρή Παρούσα Αξία, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι προεξοφλημένες ταμειακές ροές υπερβαίνουν το αρχικό κόστος επένδυσης και συνεπώς η επένδυση είναι κερδοφόρα. Ο Εσωτερικός Βαθμός Απόδοσης υπερβαίνει το προεξοφλητικό επιτόκιο 7%, επιβεβαιώνοντας τη βιωσιμότητα του έργου. Ο Δείκτης Κερδοφορίας μεγαλύτερος της μονάδας ενισχύει περαιτέρω την αποδοτικότητα της επένδυσης. Η Περίοδος Αποπληρωμής δείχνει ότι το αρχικό κεφάλαιο ανακτάται σχετικά γρήγορα, ενώ η Επιστροφή της Επένδυσης υποδηλώνει ένα ικανοποιητικό ποσοστό μέσης ετήσιας απόδοσης.

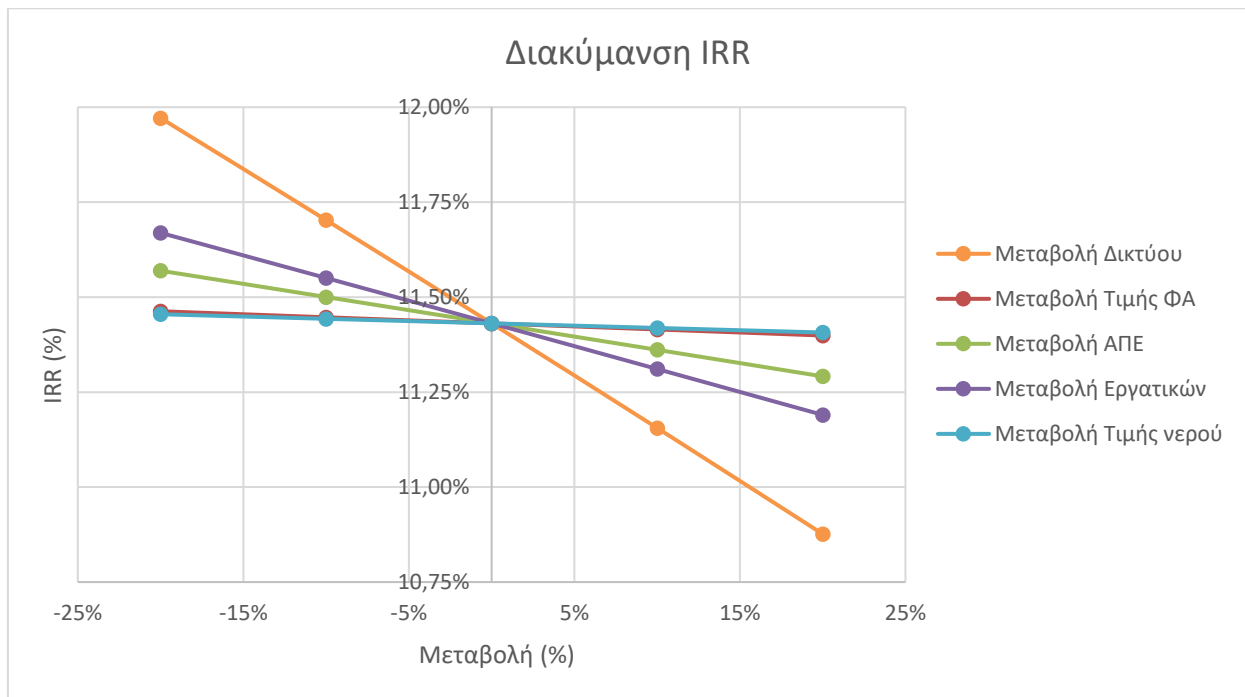
Συνολικά, τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι το έργο είναι οικονομικά βιώσιμο και παρουσιάζει καλή κερδοφορία.

### 10.7.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ

Για την αξιολόγηση της επίδρασης των βασικών οικονομικών παραμέτρων στους δείκτες κερδοφορίας, καθώς και τον εντοπισμό των παραγόντων κινδύνου, πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η μεταβολή στα εργατικά κόστη, τη τιμή του φυσικού αερίου, τη τιμή ενέργειας δικτύου και το λειτουργικό κόστος των ΑΠΕ ως προς τους δείκτες NPV και IRR, με διακύμανση  $\pm 10\%$  και  $\pm 20\%$ . Πέρα από τις παραμέτρους αυτές, αναλύεται και η επίδραση της τιμής του κάθε προϊόντος ξεχωριστά σε σχέση με τους προαναφερόμενους δείκτες. Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα ανάλυσης ευαισθησίας, τα οποία συνοψίζουν συνολικά τις σχετικές μεταβολές των δεικτών τόσο για τα κόστη, όσο και για τα έσοδα.

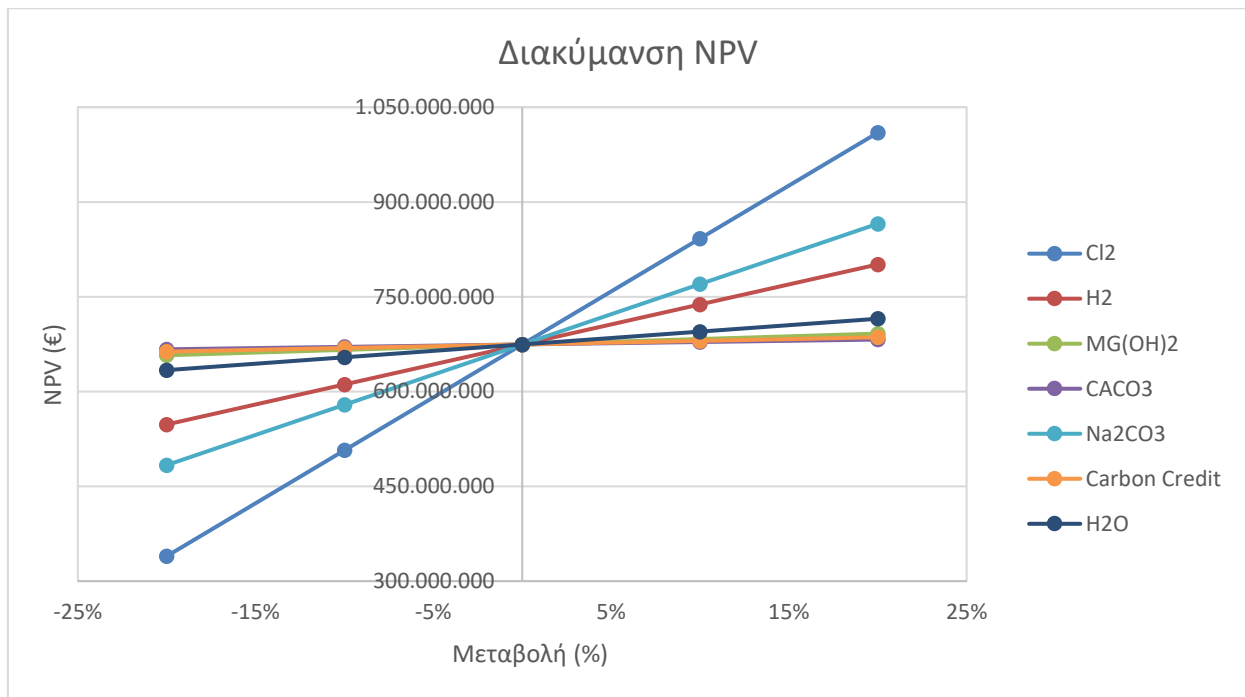


Διάγραμμα 2: Μεταβολή NPV-Κόστη.

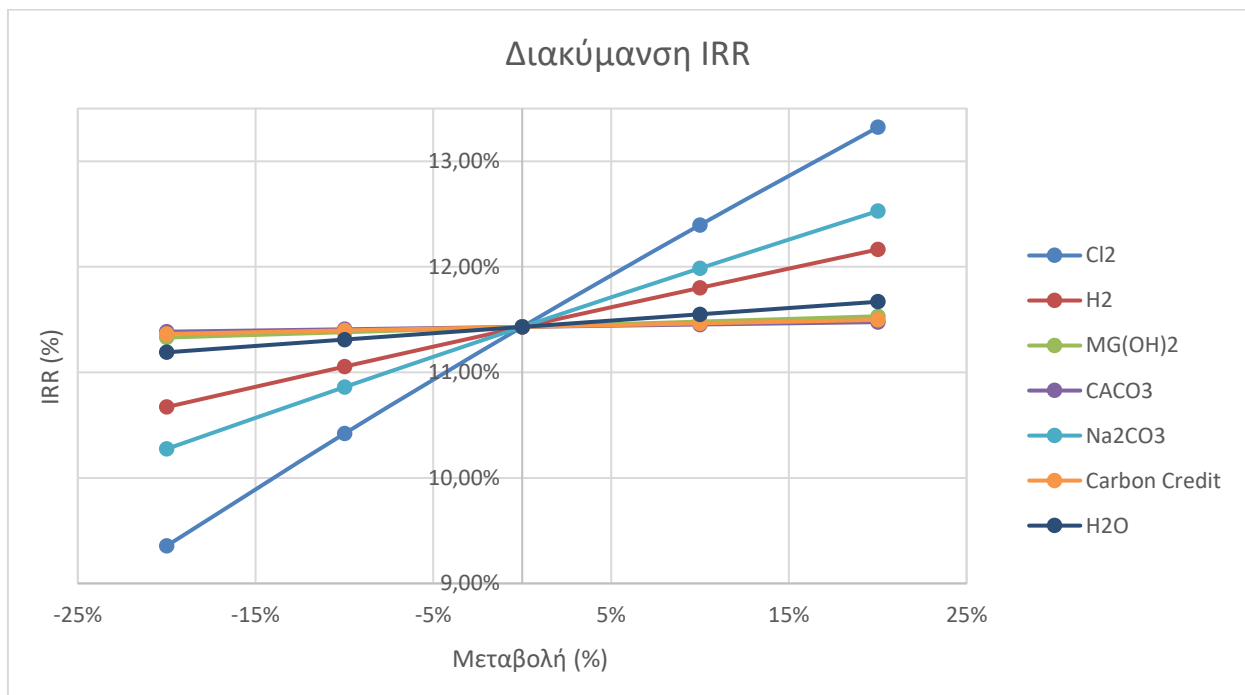


**Διάγραμμα 3: Μεταβολή IRR- Κόστη.**

Τα Διαγράμματα 2 και 3 απεικονίζουν την επίδραση των μεταβλητών κόστους στους δείκτες κερδοφορίας NPV και IRR. Αναλυτικότερα, παρατηρείται ότι η μεταβολή της τιμής της ηλεκτρικής ενέργειας από το δίκτυο παρουσιάζει τη σημαντικότερη επίδραση τόσο στον δείκτη της Καθαρής Παρούσας Αξίας όσο και στο Εσωτερικό Ποσοστό Απόδοσης. Μια αύξηση της τάξης του  $\pm 20\%$  προκαλεί δραστική μείωση των δύο δεικτών, αναδεικνύοντας έτσι τον υψηλό βαθμό εξάρτησης από την αστάθεια της χονδρικής τιμολόγησης της ενέργειας. Αμέσως μετά, οι διακυμάνσεις του εργατικού κόστους επηρεάζουν σημαντικά την οικονομική ισορροπία του έργου, ωστόσο σε σαφώς μικρότερο βαθμό. Στη συνέχεια, ακολουθεί το λειτουργικό κόστος των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, του οποίου η επίδραση είναι σχετικά περιορισμένη, γεγονός που καθιστά οικονομικά συμφέρουσα την απόφαση για ένταξή τους στο ενεργειακό μείγμα, καθώς δεν αποτελούν σημαντικό παράγοντα κινδύνου για την επένδυση. Οι μεταβολές στην τιμή του φυσικού αερίου και του νερού εμφανίζουν τη μικρότερη επίδραση στους δείκτες NPV και IRR, με παρόμοια και σχετικά ανθεκτική συμπεριφορά έναντι των διακυμάνσεων. Επομένως, δεν αποτελούν κρίσιμο στοιχείο για την οικονομική αξιολόγηση της διεργασίας και μπορούν να θεωρηθούν δευτερεύουσες σε σχέση με τους κύριους παράγοντες κόστους.



**Διάγραμμα 4: Μεταβολή NPV-Έσοδα.**



**Διάγραμμα 5: Μεταβολή IRR-Έσοδα.**

Τα διαγράμματα 4 και 5 αποτυπώνουν την ανάλυση ευαισθησίας για τα έσοδα της μονάδας, ως προς τους οικονομικούς δείκτες NPV και IRR. Τα έσοδα παρουσιάζουν ισχυρότερη επίδραση, υπερβαίνοντας κατά πολύ τους παράγοντες κόστους που αναλύθηκαν προηγουμένως. Από την εξέταση των διαγραμμάτων παρατηρείται ότι το αέριο χλώριο προκαλεί τις εντονότερες μεταβολές στους δείκτες κερδοφορίας, αποδεικνύοντας ότι αποτελεί το πιο κρίσιμο προϊόν για την οικονομική ισορροπία της μονάδας. Ακολουθεί η σόδα ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), της οποίας οι διακυμάνσεις

στην τιμή επηρεάζουν σημαντικά την οικονομική απόδοση, αν και σε μικρότερο βαθμό από το χλώριο. Η τιμή του αέριου υδρογόνου επιδρά αισθητά στην κερδοφορία, ωστόσο φαίνεται να έχει μικρότερο αντίκτυπο σε σύγκριση με τα δύο προηγούμενα προϊόντα. Τα υπόλοιπα προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων του νερού, του ανθρακικού ασβεστίου, του υδροξειδίου του μαγνησίου, καθώς και των πιστώσεων άνθρακα, εμφανίζουν περιορισμένη επίδραση στους οικονομικούς δείκτες, με τις μεταβολές στις τιμές τους να επηρεάζουν ελάχιστα τη συνολική οικονομική ισορροπία. Συμπερασματικά, η οικονομική βιωσιμότητα της επένδυσης βασίζεται πρωτίστως στη διατήρηση των τιμών του χλωρίου και της σόδας σε σταθερά και ανταγωνιστικά επίπεδα, καθώς καθορίζουν το μεγαλύτερο μέρος της κερδοφορίας.

## 11 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει τη δυνατότητα αξιοποίησης της άλμης από τη μονάδα αφαλάτωσης Βασιλικού στην Κύπρο, σε συνδυασμό με τεχνολογίες δέσμευσης και αξιοποίησης CO<sub>2</sub> (CCU), στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας. Στόχος είναι η δημιουργία μιας βιώσιμης διαδικασίας που χρησιμοποιεί ένα απόβλητο, όπως η άλμη, ως δευτερογενή πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας, περιορίζοντας συγχρόνως τις εκπομπές άνθρακα. Η μελέτη αναπτύσσεται μέσω του λογισμικού προσομοίωσης διεργασιών Aspen Plus και περιλαμβάνει την προεπεξεργασία της άλμης, την ηλεκτρόλυση με τεχνολογία μεμβράνης, την χημική απορρόφηση CO<sub>2</sub> και τον σχεδιασμό υβριδικού πάρκου ΑΠΕ για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών. Παράλληλα, πραγματοποιείται τεchnοοικονομική ανάλυση για την εκτίμηση της βιωσιμότητας και της κερδοφορίας του προτεινόμενου συστήματος. Από την παραπάνω ανάλυση, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η προτεινόμενη διεργασία χαρακτηρίζεται από σημαντική ενεργειακή απαίτηση, της τάξης των 180 MW, εκ των οποίων το 62,56% καλύπτεται από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ). Η μελέτη των σεναρίων κατέδειξε ως βέλτιστη επιλογή το σενάριο δημιουργίας υβριδικού πάρκου χωρίς σύστημα αποθήκευσης ενέργειας (NO BESS), με την εγκατάσταση 225 MW φωτοβολταϊκής ισχύος και 300 MW αιολικής ισχύος. Η παραγωγή της καθαρής αυτής ενέργειας οδηγεί σε αποφυγή 70,53 tn/hr εκπομπών CO<sub>2</sub>, οι οποίες θα προέκυπταν από τη χρήση δικτύου ηλεκτρικής ενέργειας. Επιπλέον, η προσομοίωση καταδεικνύει την ικανότητα δέσμευσης 42,29 tn CO<sub>2</sub>/hr μέσω της διεργασίας χημικής απορρόφησης, επιτυγχάνοντας τον στόχο μηδενικού ισοζυγίου εκπομπών άνθρακα (Carbon Net Zero).
- Το κεντρικό προϊόν της διεργασίας είναι το αέριο χλώριο (Cl<sub>2</sub>), το οποίο παράγεται σε βιομηχανική κλίμακα με ρυθμό 68,8 τόνους ανά ώρα, αποτελώντας την κύρια πηγή εσόδων του έργου και στρατηγικής σημασίας πρώτη ύλη για την παραγωγή πλαστικών (PVC), απολυμαντικών και φαρμακευτικών προϊόντων.
- Παράλληλα, παράγεται υδρογόνο (H<sub>2</sub>) σε ρυθμό περίπου 2,0 τόνων ανά ώρα, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί τόσο ως χημική πρώτη ύλη όσο και ως καύσιμο σε κυψέλες καυσίμου. Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται επιστροφή ενέργειας στο οικοσύστημα, είτε μέσω καύσης είτε μέσω παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, μειώνοντας περαιτέρω την καθαρή ενεργειακή κατανάλωση του συστήματος.
- Τα παραγόμενα NaOH και Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> αξιοποιούνται εν μέρει ως πρώτες ύλες στην προεπεξεργασία για την παραγωγή Mg(OH)<sub>2</sub> και CaCO<sub>3</sub> υψηλής καθαρότητας (> 99%) και εν μέρει ως τελικά προϊόντα για πώληση ή περαιτέρω μετατροπή. Παράλληλα, επιτυγχάνεται ανάκτηση νερού στην προεπεξεργασία, ενισχύοντας την οικονομική αποδοτικότητα. Με αυτό το τρόπο, προάγεται η πλήρης κυκλικότητα και κατ' επέκταση η βιωσιμότητά της συνολικής διεργασίας.
- Η προτεραιότητα που δίνεται στην απομάκρυνση των ιόντων μαγνησίου (Mg<sup>2+</sup>) κατά την προεπεξεργασία, ευθυγραμμίζεται άμεσα με τους στόχους της Ευρωπαϊκής Ένωσης για

τη διαχείριση υλικών, καθώς αποτελούν κρίσιμη πρώτη ύλη, λόγω της στρατηγικής τους σημασίας στη βιομηχανία και της υψηλής οικονομικής τους αξίας.

- Η μοντελοποίηση της ηλεκτρόλυσης και των πύργων απορρόφησης έγινε με βάση πραγματικά δεδομένα κατανάλωσης ισχύος και θερμοκρασιών, εξασφαλίζοντας την αξιοπιστία των προσομοιώσεων. Το Aspen Plus απέδωσε ενεργειακές και υλικές ισορροπίες που ανταποκρίνονται σε βιομηχανικά δεδομένα, ενισχύοντας την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων.
- Η τεχνοοικονομική αξιολόγηση καταδεικνύει ότι το έργο είναι οικονομικά βιώσιμο:
  - Συνολικό κόστος επένδυσης (CAPEX)  $\approx$  1.48 δισ. €.
  - Ετήσια λειτουργικά κόστη (OPEX)  $\approx$  171.67 εκατ. €.
  - Ετήσια έσοδα (REVENUES)  $\approx$  412.3 εκατ. €.
  - NPV = 629.8 εκατ. €, IRR = 11,17%, ROI = 14,6%, χρόνος αποπληρωμής  $\approx$  6,9 έτη, δείκτης κερδοφορίας PI = 1,42. Τα στοιχεία αυτά επιβεβαιώνουν την υψηλή απόδοση και την ταχεία ανάκτηση της επένδυσης.
- Η κλίμακα εφαρμογής της πρότασης είναι βιομηχανική, με δυνατότητα επεξεργασίας 40.000 m<sup>3</sup>/d άλμης, καλύπτοντας τις ενεργειακές απαιτήσεις μιας τόσο μεγάλης μονάδας και μειώνοντας παράλληλα τις εκπομπές σε περιφερειακό επίπεδο. Ωστόσο, η πρακτική εφαρμογή σε πραγματικές συνθήκες απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση.
- Η συνολική διεργασία υποστηρίζει τους Στόχους Βιώσιμης Ανάπτυξης (SDGs) της Ευρωπαϊκής Ένωσης, συμβάλλοντας σε πέντε βασικούς τομείς: SDG 7 (Καθαρή και Προσιτή Ενέργεια) μέσω της χρήσης υβριδικού πάρκου ΑΠΕ, SDG 9 (Βιομηχανία, Καινοτομία και Υποδομές) με την ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης και απορρόφησης CO<sub>2</sub>, SDG 12 (Υπεύθυνη Κατανάλωση και Παραγωγή) μέσω της αξιοποίησης αποβλήτων και της ανάκτησης νερού, SDG 13 (Δράση για το Κλίμα) με τη μείωση εκπομπών CO<sub>2</sub> και την επίτευξη Carbon Net Zero και SDG 14 (Ζωή κάτω από το Νερό) μέσω της ολοκληρωμένης διαχείρισης της άλμης για προστασία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων.

Συνοψίζοντας, η παρούσα εργασία προτείνει μια ολοκληρωμένη και βιώσιμη διεργασία, η οποία αντιμετωπίζει ταυτόχρονα το ζήτημα της διαχείρισης της άλμης και της δέσμευσης και αξιοποίησης του CO<sub>2</sub>, μετατρέποντας έτσι ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα σε μια οικονομικά βιώσιμη επιχειρηματική δραστηριότητα.

## 12 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Η προτεινόμενη διεργασία αποτελεί ένα πολύπλοκο σύστημα το οποίο εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, γεγονός που δημιουργεί σημαντικό περιθώριο μελέτης, ανάπτυξης και βελτιστοποίησης. Στο πλαίσιο αυτό, προτείνονται τα ακόλουθα για μελλοντική διερεύνηση:

- Δεδομένης της αδυναμίας του λογισμικού να μοντελοποιήσει την τεχνολογία μεμβράνης, πραγματοποιείται έμμεση μοντελοποίηση της ηλεκτρόλυσης, μέσω της εισαγωγής βιβλιογραφικών δεδομένων σε αντιδραστήρα RSTOIC. Για την επίτευξη ρεαλιστικότερων αποτελεσμάτων, συνίσταται η ανάπτυξη υπολογιστικού μοντέλου σε προγράμματα όπως το MATLAB, το οποίο θα επιλύει τις εξισώσεις που περιγράφουν τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης.<sup>43</sup>
- Επιπλέον, προτείνεται η ανάπτυξη μοντέλων που συμπεριλαμβάνουν παράγοντες όπως η μη-ιδανική λειτουργία των αντιδραστήρων, οι απώλειες μάζας ή ενέργειας και οι παράμετροι ασφάλειας που μπορεί να επηρεάζουν την απόδοση παραγωγής, δημιουργώντας έτσι ένα ρεαλιστικότερο πρότυπο πρόβλεψης.
- Ακόμη, συνίσταται η πραγματοποίηση ανάλυσης ευαισθησίας στην επίδραση των σχεδιαστικών και λειτουργικών παραμέτρων με στόχο τη μεγιστοποίηση της αποδοτικότητας και της οικονομικής βιωσιμότητας της μονάδας.
- Η ενσωμάτωση Τεχνητών Νευρωνικών Δικτύων (ANN) και μεθόδων Μηχανικής Μάθησης (ML) μπορεί να συμβάλει σημαντικά στην ανάλυση ευαισθησίας, επιτρέποντας τον εντοπισμό κρίσιμων παραμέτρων λειτουργίας και τη βελτιστοποίησή τους, μειώνοντας παράλληλα τον χρόνο και το κόστος των πειραματικών δοκιμών. Επιπλέον, αυξάνει την ακρίβεια των υπολογισμών και προσφέρει τη δυνατότητα πρόβλεψης πολύπλοκων φαινομένων, όπως η γήρανση και η απόφραξη μεμβρανών, τα οποία είναι δύσκολο να περιγραφούν επαρκώς με κλασικά θερμοδυναμικά ή κινητικά μοντέλα.<sup>196</sup>
- Από την προτεινόμενη διεργασία, παράγεται αέριο H<sub>2</sub> υψηλής καθαρότητας, το οποίο δύναται να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό καύσιμο, μειώνοντας τις ενεργειακές απαιτήσεις της μονάδας και κατ' επέκταση το λειτουργικό της κόστος.
- Στην παρούσα ανάλυση, έγινε η συντηρητική παραδοχή ότι τόσο το ρεύμα CO<sub>2</sub>, όσο και το ρεύμα άλμης εισέρχονται στη διεργασία σε θερμοκρασία 25°C. Αυτή η παραδοχή μπορεί να οδηγήσει σε υπερτίμηση του ενεργειακού κόστους, καθώς στην πραγματικότητα τα ρεύματα αυτά αξιοποιούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Μελλοντικές μελέτες θα μπορούσαν να ενσωματώσουν αυτή την πτυχή για ακριβέστερη εκτίμηση.
- Σκόπιμη κρίνεται η αξιολόγηση εναλλακτικών τρόπων μείωσης της συνολικής ενεργειακής κατανάλωσης, όπως η εφαρμογή τεχνολογιών ανάκτησης θερμότητας και βελτιωμένων συστημάτων διαχείρισης ισχύος.
- Επιπρόσθετα, προτείνεται η πειραματική επαλήθευση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης, αρχικά μέσω εργαστηριακών δοκιμών και στη συνέχεια μέσω πιλοτικής μονάδας βιομηχανικής κλίμακας, επιτρέποντας την τελική αξιολόγηση της απόδοσης και

την ελαχιστοποίηση των τεχνοοικονομικών αβεβαιοτήτων. Η ανάγκη αυτή ενισχύεται από την έλλειψη δυναμικών δεδομένων πλήρους κλίμακας για την επικύρωση μοντέλων σε συναφείς τεχνολογίες.<sup>159</sup> Οι δοκιμές αυτές θα πρέπει να μελετήσουν επίσης τη μακροχρόνια συμπεριφορά και τη διάρκεια ζωής των υλικών και των μεμβρανών υπό πραγματικές συνθήκες λειτουργίας.

- Για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης και την οικονομική βιωσιμότητα της τεχνολογίας ηλεκτρόλυσης, συνιστάται η δοκιμή και αξιολόγηση νέων προηγμένων μεμβρανών. Συγκεκριμένα, προτείνεται η έρευνα καινοτόμων αντιρρυπαντικών επιστρώσεων όπως  $\text{TiO}_2$ , AgNPs και GO, οι οποίες προσδίδουν ισχυρή αντίσταση στη ρύπανση, βελτιώνοντας την απόδοση.<sup>72</sup> Παράλληλα, η χρήση προηγμένων υλικών με βάση το οξειδίο του γραφενίου (GO) συμβάλλει στην ενίσχυση της ανθεκτικότητας και της διάρκειας ζωής των μεμβρανών, ενώ οι εξαιρετικά λεπτές μεμβράνες με πόρους νανοκλίμακας αυξάνουν την ενεργό επιφάνεια φιλτραρίσματος και μειώνουν την ενεργειακή κατανάλωση.<sup>82,197</sup> Επιπλέον, η ενσωμάτωση πορωδών δομών Μεταλλο-Οργανικών Πλαισίων (MOFs) ως ενεργών στρωμάτων σε υβριδικές μεμβράνες προσφέρει επιλεκτική απομάκρυνση ιόντων και υψηλή διαπερατότητα, βελτιώνοντας σημαντικά την αποτελεσματικότητα της διεργασίας.<sup>82</sup> Ο συνδυασμός αυτών των τεχνολογιών αναμένεται να οδηγήσει σε σημαντική μείωση του λειτουργικού κόστους και αύξηση της αποδοτικότητας της ηλεκτρόλυσης και κατ' επέκταση της συνολικής διεργασίας.
- Όσο αφορά το αυξημένο κεφαλαιουχικό κόστος, η εγκατάσταση του ηλεκτρολυτικού αντιδραστήρα συνεισφέρει κατά 42,1% στο συνολικό κόστος. Αυτό οφείλεται στην ανάγκη διαχείρισης μεγάλης δυναμικότητας άλμης ( $40.000 \text{ m}^3/\text{d}$ ), με αποτέλεσμα την επιλογή ενός από τους μεγαλύτερους αντιδραστήρες χλωρίου-αλκάλειας στην Ευρώπη. Το κόστος προβλέπεται να μειωθεί δραματικά με την ενσωμάτωση μικρότερων και οικονομικότερων αντιδραστήρων είτε σε παράλληλη διάταξη, είτε με την επεξεργασία μέρους της παραγόμενης άλμης. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση των δύο προσεγγίσεων ως προς την αποδοτικότητα, καθώς και την τεχνική και οικονομική τους βιωσιμότητα. Ακολουθεί η συνεισφορά του υβριδικού πάρκου ΑΠΕ (36,9%), η οποία θα μπορούσε να μειωθεί με τη βελτιστοποίηση του κόστους των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας, ώστε να καταστούν οικονομικά ελκυστικά για ενσωμάτωση στο πάρκο.
- Όσον αφορά την τεχνικοοικονομική μελέτη της διεργασίας προτείνεται ο συνυπολογισμός παραγόντων, όπως οι οικονομίες κλίμακας, η εφαρμογή του δείκτη CECPI (Chemical Engineering Plant Cost Index) για αναγωγή των επενδυτικών δαπανών στην τρέχουσα αξία, καθώς και άλλων οικονομικών δεικτών, όπως ο φορολογικός συντελεστής και ο πληθωρισμός, για τη βελτίωση της αξιοπιστίας και της ακρίβειας της μελέτης. Επιπλέον, συνιστάται η συμπερίληψη της δυνατότητας χρηματοδότησης από κυπριακούς φορείς για την αξιολόγηση της υποστήριξης της επένδυσης σε τοπικό επίπεδο.
- Τέλος, προτείνεται η ενσωμάτωση ανάλυσης κύκλου ζωής (Life Cycle Assessment - LCA) για πλήρη αποτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και περαιτέρω βελτιστοποίηση της βιωσιμότητας.<sup>198</sup>

## 13 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Du Plessis A. *Water as an Inescapable Risk: Current Global Water Availability, Quality and Risks with a Specific Focus on South Africa*. Springer International Publishing; 2019. doi:10.1007/978-3-030-03186-2
2. Gude VG. Desalination and water reuse to address global water scarcity. *Rev Environ Sci Biotechnol*. 2017;16(4):591-609. doi:10.1007/s11157-017-9449-7
3. GhaffarianHoseini A, Tookey J, GhaffarianHoseini A, Yusoff SM, Hassan NB. State of the art of rainwater harvesting systems towards promoting green built environments: a review. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(1):95-104. doi:10.1080/19443994.2015.1021097
4. Wang J, Huo E. Opportunities and Challenges of Seawater Desalination Technology. *Front Energy Res*. 2022;10:960537. doi:10.3389/fenrg.2022.960537
5. UNITED NATIONS DEPARTMENT FOR ECONOMIC AND SOCIAL AFFAIRS. *WORLD POPULATION PROSPECTS 2024: Summary of Results*. UNITED NATIONS; 2025.
6. World Population Growth Rate 1961-2025 | MacroTrends. Accessed June 4, 2025. <https://www.macrotrends.net/global-metrics/countries/wld/world/population-growth-rate>
7. Jones E, Qadir M, Van Vliet MTH, Smakhtin V, Kang S mu. The state of desalination and brine production: A global outlook. *Science of The Total Environment*. 2019;657:1343-1356. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.12.076
8. WWDR 2023 Press Release EN\_final.pdf. Accessed June 4, 2025. [https://articles.unesco.org/sites/default/files/medias/fichiers/2023/04/WWDR%202023%20Press%20Release%20EN\\_final.pdf](https://articles.unesco.org/sites/default/files/medias/fichiers/2023/04/WWDR%202023%20Press%20Release%20EN_final.pdf)
9. Omerspahic M, Al-Jabri H, Siddiqui SA, Saadaoui I. Characteristics of Desalination Brine and Its Impacts on Marine Chemistry and Health, With Emphasis on the Persian/Arabian Gulf: A Review. *Front Mar Sci*. 2022;9:845113. doi:10.3389/fmars.2022.845113
10. Curto D, Franzitta V, Guercio A. A Review of the Water Desalination Technologies. *Applied Sciences*. 2021;11(2):670. doi:10.3390/app11020670
11. Ξεύγενοσ, Δ. Αφαλάτωση & Αειφορία στα Ελληνικά νησιά. [https://clean-energy-islands.ec.europa.eu/system/files/2022-03/10.%20Xevgenos\\_CleanEnergy\\_EU\\_Islands\\_final\\_v2.pdf](https://clean-energy-islands.ec.europa.eu/system/files/2022-03/10.%20Xevgenos_CleanEnergy_EU_Islands_final_v2.pdf).
12. Μεντησ Δ. Διπλωματική εργασία: Αφαλάτωση με χρήση ΑΠΕ στα άνυδρα νησιά του Νότιου Αιγαίου. (2011) . ΕΜΠ.
13. Shatat M, Riffat SB. Water desalination technologies utilizing conventional and renewable energy sources. *International Journal of Low-Carbon Technologies*. 2014;9(1):1-19. doi:10.1093/ijlct/cts025
14. Industry - Energy System. IEA. Accessed June 7, 2025. <https://www.iea.org/energy-system/industry>
15. Su X, Liu P, Mei Y, Qiu J. The impact of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) projects on environmental protection, economic development, and social equity. *Journal of Cleaner Production*. 2024;482:144218. doi:10.1016/j.jclepro.2024.144218
16. IEA. Global Energy Review 2025. Published online 2025. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025>

17. Zolfaghari Z, Aslani A, Zahedi R, Kazzazi S. Simulation of carbon dioxide direct air capture plant using potassium hydroxide aqueous Solution: Energy optimization and CO<sub>2</sub> purity enhancement. *Energy Conversion and Management: X*. 2024;21:100489. doi:10.1016/j.ecmx.2023.100489
18. Panagopoulos A, Haralambous KJ, Loizidou M. Desalination brine disposal methods and treatment technologies - A review. *Science of The Total Environment*. 2019;693:133545. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.07.351
19. Ortiz-Albo P, Torres-Ortega S, González Prieto M, Urtiaga A, Ibañez R. Techno-Economic Feasibility Analysis for Minor Elements Valorization from Desalination Concentrates. *Separation & Purification Reviews*. 2019;48(3):220-241. doi:10.1080/15422119.2018.1470537
20. Hevia GN, Mayor Á. Website: walnutproject.eu. Published online 2020.
21. Kaddoura MF, Chosa M, Bhalekar P, Wright NC. Mathematical modeling of a modular convection-enhanced evaporation system. *Desalination*. 2021;510:115057. doi:10.1016/j.desal.2021.115057
22. Παυλάτου Ε. Διαλέξη μαθήματος: Επιστήμη και Τεχνολογία Περιβάλλοντος: Αφαλάτωση υφάλμυρου και θαλάσσιου νερού - Μέρος Β. (2024). ΕΜΠ.
23. Saeid Eslamian. *Urban Water Reuse Handbook*; CRC Press, 2016.
24. Παυλάτου Ε. Διαλέξη μαθήματος: Επιστήμη και Τεχνολογία Περιβάλλοντος: Αφαλάτωση υφάλμυρου και θαλάσσιου νερού - Μέρος 1. (2024).
25. Ahmed, Musfique & Anwar, Rifat. (2012). An Assessment of the Environmental Impact of Brine Disposal in Marine Environment. *International Journal of Modern Engineering Research*. 24. 2756-2761.
26. Ρόκκος Γ. Διπλωματική Εργασία: Σύγχρονες τεχνολογίες παραγωγής πόσιμου νερού με συστήματα αφαλάτωσης. Ανάλυση και εκτίμηση του οικολογικού αποτυπώματός τους. (2020). ΕΜΠ.
27. Παλαιολόγος Ν. Διπλωματική εργασία: Μελέτη ανάκτησης καλίου και λιθίου από την άλμη που προκύπτει από την αφαλάτωση θαλασσινού νερού. (2022). ΕΜΠ.
28. Gacia E, Invers O, Manzanera M, Ballesteros E, Romero J. Impact of the brine from a desalination plant on a shallow seagrass (*Posidonia oceanica*) meadow. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2007;72(4):579-590. doi:10.1016/j.ecss.2006.11.021
29. Charisiadis C. *Brine Zero Liquid Discharge (ZLD) Fundamentals and Design*; A guide to the basic conceptualization of the ZLD/MLD process design and the relative technologies involved. Published online 2018. doi:10.13140/RG.2.2.19645.31205
30. Κονατζη Ρ. Διπλωματική εργασία: Ανάκτηση χλωριούχου νατρίου από άλμη, (2020), ΕΜΠ.
31. *Desalination: A National Perspective*. National Academies Press; 2008:12184. doi:10.17226/12184
32. Πασιπουλαριδης Α. Διπλωματική εργασία: Διαχωρισμός αλάτων από την άλμη αφαλάτωσης θαλάσσιου νερού (2018), ΕΜΠ.
33. Panagopoulos A, Haralambous KJ. Minimal Liquid Discharge (MLD) and Zero Liquid Discharge (ZLD) strategies for wastewater management and resource recovery – Analysis, challenges and prospects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020;8(5):104418. doi:10.1016/j.jece.2020.104418

34. Tong T, Elimelech M. The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions. *Environ Sci Technol.* 2016;50(13):6846-6855. doi:10.1021/acs.est.6b01000
35. Chekli L, Phuntsho S, Kim JE, et al. A comprehensive review of hybrid forward osmosis systems: Performance, applications and future prospects. *Journal of Membrane Science.* 2016;497:430-449. doi:10.1016/j.memsci.2015.09.041
36. Afrasiabi N, Shahbazali E. RO brine treatment and disposal methods. *Desalination and Water Treatment.* 2011;35(1-3):39-53. doi:10.5004/dwt.2011.3128
37. Giwa A, Dufour V, Al Marzooqi F, Al Kaabi M, Hasan SW. Brine management methods: Recent innovations and current status. *Desalination.* 2017;407:1-23. doi:10.1016/j.desal.2016.12.008
38. Cipolletta G, Lancioni N, Akyol Ç, Eusebi AL, Fatone F. Brine treatment technologies towards minimum/zero liquid discharge and resource recovery: State of the art and techno-economic assessment. *Journal of Environmental Management.* 2021;300:113681. doi:10.1016/j.jenvman.2021.113681
39. Curcio E, Drioli E. Membrane Distillation and Related Operations—A Review. *Separation & Purification Reviews.* 2005;34(1):35-86. doi:10.1081/SPM-200054951
40. Mustafa J, Mourad AAHI, Al-Marzouqi AH, El-Naas MH. Simultaneous treatment of reject brine and capture of carbon dioxide: A comprehensive review. *Desalination.* 2020;483:114386. doi:10.1016/j.desal.2020.114386
41. Tontu M, Bilgili M, Sahin B. Thermo-economic analysis of chlor-alkali electrolysis for hydrogen production in the electrochlorination plant: Real case. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2021;46(12):8391-8400. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.12.079
42. Erden M, Karakilcik M. Experimental investigation of hydrogen production performance of various salts with a chlor-alkali method. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2024;52:546-560. doi:10.1016/j.ijhydene.2023.08.049
43. Budiarto T, Esche E, Repke JU. DYNAMIC MODELLING AND OPERATION OF THE CHLOR-ALKALI PROCESS.
44. Electrolytic Cells. Accessed May 8, 2025. <https://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch20/faraday.php#aq>
46. Kyriakos P. Simulation and techno-economic analysis of an alkaline electrolyser for green hydrogen production. Published online 2024.
47. Roy H, Barua S, Ahmed T, Mehnaz F, Islam MdS, Mujtaba IM. A Sustainable Integration Approach of Chlor-Alkali Industries for the Production of PVC and Clean Fuel Hydrogen: Prospects and Bangladesh Perspectives. *Processes.* 2022;10(8):1638. doi:10.3390/pr10081638
49. Comparison of the Processes. In: *Chlorine.* 1st ed. Wiley; 2000:117-131. doi:10.1002/9783527613380.ch9
50. INC 2 Briefing Paper Series. [https://www.zeromercury.org/wp-content/uploads/2019/03/ZMWG6\\_Chlor\\_alkali\\_FS0111\\_04.pdf](https://www.zeromercury.org/wp-content/uploads/2019/03/ZMWG6_Chlor_alkali_FS0111_04.pdf). Accessed May 23, 2025. [https://www.zeromercury.org/wp-content/uploads/2019/03/ZMWG6\\_Chlor\\_alkali\\_FS0111\\_04.pdf](https://www.zeromercury.org/wp-content/uploads/2019/03/ZMWG6_Chlor_alkali_FS0111_04.pdf)
51. REGULATION (EU) 2017/ 852 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL - of 17 May 2017 - on mercury, and repealing Regulation (EC) No 1102 / 2008.

52. Catarina De Bastos, A.; Dias, V. Chlor-Alkali Membrane Cell Process: Study and Characterization. <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/60260/1/000143207.pdf>.
55. U.S. Department of Energy (DOE). (2003, Απρίλιος). Energy and Environmental Profile of the U.S. Chemical Industry: Chapter 6 – Chlor-Alkali. Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. [https://www1.eere.energy.gov/manufacturing/resources/chemicals/pdfs/profile\\_chap6.pdf](https://www1.eere.energy.gov/manufacturing/resources/chemicals/pdfs/profile_chap6.pdf).
56. Lakshmanan, Shyam. (2017). REDUCING THE RELEASE OF CHLORATE FROM CHLOR-ALKALI PLANT BRINE STREAM.
57. Kumar A, Du F, Lienhard JH. Caustic Soda Production, Energy Efficiency, and Electrolyzers. *ACS Energy Lett.* 2021;6(10):3563-3566. doi:10.1021/acseenergylett.1c01827
58. Kumar A, Phillips KR, Thiel GP, Schröder U, Lienhard JH. Direct electrosynthesis of sodium hydroxide and hydrochloric acid from brine streams. *Nat Catal.* 2019;2(2):106-113. doi:10.1038/s41929-018-0218-y
59. Dresp S, Dionigi F, Klingenhof M, Strasser P. Direct Electrolytic Splitting of Seawater: Opportunities and Challenges. *ACS Energy Lett.* 2019;4(4):933-942. doi:10.1021/acseenergylett.9b00220
60. Fernandez-Gonzalez C, Dominguez-Ramos A, Ibañez R, Irabien A. Electrodialysis with Bipolar Membranes for Valorization of Brines. *Separation & Purification Reviews.* 2016;45(4):275-287. doi:10.1080/15422119.2015.1128951
61. Culcasi A, Gurreri L, Cipollina A, Tamburini A, Micale G. A comprehensive multi-scale model for bipolar membrane electrodialysis (BMED). *Chemical Engineering Journal.* 2022;437:135317. doi:10.1016/j.cej.2022.135317
62. Herrero-Gonzalez M, Admon N, Dominguez-Ramos A, Ibañez R, Wolfson A, Irabien A. Environmental sustainability assessment of seawater reverse osmosis brine valorization by means of electrodialysis with bipolar membranes. *Environ Sci Pollut Res.* 2020;27(2):1256-1266. doi:10.1007/s11356-019-04788-w
63. Liang Z, Yang W, Yin Z, et al. Chlor-alkali membrane cell process for industrial waste salt utilization: Fundamentals and challenges. *Desalination.* 2024;587:117921. doi:10.1016/j.desal.2024.117921
64. Thiel GP, Kumar A, Gómez-González A, Lienhard JH. Utilization of Desalination Brine for Sodium Hydroxide Production: Technologies, Engineering Principles, Recovery Limits, and Future Directions. *ACS Sustainable Chem Eng.* 2017;5(12):11147-11162. doi:10.1021/acssuschemeng.7b02276
65. Sánchez-Sánchez CM, Expósito E, Frías-Ferrer A, González-García J, Montiel V, Aldaz A. Chlor-Alkali Industry: A Laboratory Scale Approach. *J Chem Educ.* 2004;81(5):698. doi:10.1021/ed081p698
66. Reliability & Safety Requirements for Chlor-Alkali Production | Pumps & Systems. March 14, 2019. Accessed May 22, 2025. <https://www.pumpsandsystems.com/reliability-safety-requirements-chlor-alkali-production>
67. Jalali AA, Mohammadi F, Ashrafizadeh SN. Effects of process conditions on cell voltage, current efficiency and voltage balance of a chlor-alkali membrane cell. *Desalination.* 2009;237(1-3):126-139. doi:10.1016/j.desal.2007.11.056
68. PubChem. Carbon dioxide sequestration methods using group 2 silicates and chlor-alkali processes - Patent WO-2012122496-A1 - PubChem. Nih.gov. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/patent/WO-2012122496-A1>.

69. Ion Exchange Membrane Aciplex™ | Ion Exchange Membrane Business Portal Site | AsahiKASEI. Ion Exchange Membrane Business Portal Site | AsahiKASEI. Accessed May 23, 2025. <https://chlor-alkali.asahi-kasei.co.jp/en/product/aciplex/>
70. Bondalti — Fazer Melhor: Eletrólise de Membrana. Accessed May 23, 2025. <https://www.bondalti.com/en/tomorrow-matters/environment/doing-better/membrane-electrolysis>
71. Electrolyzer Acilyzer™ | Ion Exchange Membrane Business Portal Site | AsahiKASEI. Ion Exchange Membrane Business Portal Site | AsahiKASEI. Accessed October 3, 2025. <https://chlor-alkali.asahi-kasei.co.jp/en/product/acilyzer/>
72. Tayeh YA. A comprehensive review of reverse osmosis desalination: Technology, water sources, membrane processes, fouling, and cleaning. *Desalination and Water Treatment*. 2024;320:100882. doi:10.1016/j.dwt.2024.100882
73. Hafiz M, Alfahel R, Altaee A, Hawari AH. Techno-economic assessment of forward osmosis as a pretreatment process for mitigation of scaling in multi-stage flash seawater desalination process. *Separation and Purification Technology*. 2023;309:123007. doi:10.1016/j.seppur.2022.123007
74. Luo X, Wei C, Li X, Deng Z, Li M, Fan G. Optimization of NaOH–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> brine purification method: From laboratory experiments to industrial application. *Separation and Purification Technology*. 2022;296:121367. doi:10.1016/j.seppur.2022.121367
75. Luo X, Li X, Wei C, Shi X, Zheng S, Deng Z. Use of carbon dioxide to enhance the brine purification and flocculation performance of PAM flocculants. *Separation and Purification Technology*. 2021;267:118676. doi:10.1016/j.seppur.2021.118676
76. Birnhack L, Lahav O. A new post-treatment process for attaining Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and alkalinity criteria in desalinated water. *Water Research*. 2007;41(17):3989-3997. doi:10.1016/j.watres.2007.06.007
77. E. Rismana, S.Kusumaningrum, A. D. Arbianto, D. Sudarsono. A COMPARISON OF THE EFFECTIVENESS OF ONE AND TWO STAGES, THE PRECIPITATION METHOD IN THE PURIFICATION PROCESS OF SALT SOLUTION. *RJC*. 2023;16(04):2196-2202. doi:10.31788/RJC.2023.1648397
78. Abdel-Fatah MA. Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article. *Ain Shams Engineering Journal*. 2018;9(4):3077-3092. doi:10.1016/j.asej.2018.08.001
79. Mousavi SE, Moosavian SMA, Jalali M, Zahedi P, Karimi E. Sulfate removal from chlor-alkali brine using nanofiltration: Parameters investigation and optimization via Taguchi design method. *Desalination and Water Treatment*. 2017;100:75-90. doi:10.5004/dwt.2017.21714
80. Zhang T, Zheng W, Wang Q, Wu Z, Wang Z. Designed strategies of nanofiltration technology for Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> separation from salt-lake brine: A comprehensive review. *Desalination*. 2023;546:116205. doi:10.1016/j.desal.2022.116205
81. Zheng W, Chen Y, Xu X, et al. Research on the factors influencing nanofiltration membrane fouling and the prediction of membrane fouling. *Journal of Water Process Engineering*. 2024;59:104876. doi:10.1016/j.jwpe.2024.104876
82. Adityawarman D, Lugito G, Kawi S, Wenten IG, Khoiruddin K. Advancements and future trends in nanostructured membrane technologies for seawater desalination. *Desalination*. 2025;597:118390. doi:10.1016/j.desal.2024.118390
83. Parsa SM. Mega-scale desalination efficacy (Reverse Osmosis, Electrodialysis, Membrane Distillation, MED, MSF) during COVID-19: Evidence from salinity, pretreatment methods,

- temperature of operation. *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2023;9:100217. doi:10.1016/j.hazadv.2022.100217
84. Χυσοβέργη Α. Διπλωματική εργασία: Αφαλάτωση: τεχνικές, τεχνολογίες και εφαρμογές (2014). Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
  86. Elsaid K, Kamil M, Sayed ET, Abdelkareem MA, Wilberforce T, Olabi A. Environmental impact of desalination technologies: A review. *Science of The Total Environment*. 2020;748:141528. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141528
  87. Λιακόπουλος Ε. Διπλωματική εργασία: Τεχνικές Αφαλάτωσης Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου : Τμήμα μηχανολόγων μηχανικών.
  88. Krishna H. Krishna, H. Introduction to Desalination Technologies. [https://www.twdb.texas.gov/publications/reports/numbered\\_reports/doc/R363/C1.pdf](https://www.twdb.texas.gov/publications/reports/numbered_reports/doc/R363/C1.pdf) .
  89. Raluy G, Serra L, Uche J. Life cycle assessment of MSF, MED and RO desalination technologies. *Energy*. 2006;31(13):2361-2372. doi:10.1016/j.energy.2006.02.005
  90. Kujur, Vidya & Dhiman, Tarun & Sharma, Roshni & Kumar, Rahul. (2024). DESALINATION AND ADVANCED WATER TREATMENT. 10.58532/V3BIRS3P11CH1.
  91. Trieb, Franz. (2007). Concentrating Solar Power for Sea Water Desalination.
  92. Al-Sahali M, Ettouney H. Developments in thermal desalination processes: Design, energy, and costing aspects. *Desalination*. 2007;214(1-3):227-240. doi:10.1016/j.desal.2006.08.020
  93. Multi-Stage Flash Desalination. In: *Fundamentals of Salt Water Desalination*. Elsevier; 2002:271-407. doi:10.1016/b978-044450810-2/50008-7
  94. MEMO\_08\_36\_EL.pdf. Accessed June 14, 2025. [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/api/files/document/print/en/memo\\_08\\_36/MEMO\\_08\\_36\\_EL.pdf](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/api/files/document/print/en/memo_08_36/MEMO_08_36_EL.pdf)
  95. Bonaventura D, Chacartegui R, Valverde JM, Becerra JA, Ortiz C, Lizana J. Dry carbonate process for CO<sub>2</sub> capture and storage: Integration with solar thermal power. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;82:1796-1812. doi:10.1016/j.rser.2017.06.061
  96. Shim JG, Lee DW, Lee JH, Kwak NS. Experimental study on capture of carbon dioxide and production of sodium bicarbonate from sodium hydroxide. *Environmental Engineering Research*. 2016;21(3):297-303. doi:10.4491/eer.2016.042
  97. Yang L, Rui W, Qingmin Z, Yuanlong Z, Xin F, Zhaojie X. CO<sub>2</sub>-enhanced oil recovery with CO<sub>2</sub> utilization and storage: Progress and practical applications in China. *Unconventional Resources*. 2024;4:100096. doi:10.1016/j.unres.2024.100096
  98. Neele F, Haugen HA, Skagestad R. Ship transport of CO<sub>2</sub> – breaking the CO<sub>2</sub>-EOR deadlock. *Energy Procedia*. 2014;63:2638-2644. doi:10.1016/j.egypro.2014.11.286
  99. Metz and Intergovernmental Panel on Climate Change - 2005 - IPCC special report on carbon dioxide capture and storage.pdf.
  100. White CM, Strazisar BR, Granite EJ, Hoffman JS, Pennline HW. Separation and Capture of CO<sub>2</sub> from Large Stationary Sources and Sequestration in Geological Formations—Coalbeds and Deep Saline Aquifers. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2003;53(6):645-715. doi:10.1080/10473289.2003.10466206

101. Adams EE, Caldeira K. Ocean Storage of CO<sub>2</sub>. *Elements*. 2008;4(5):319-324. doi:10.2113/gselements.4.5.319
102. House KZ, Schrag DP, Harvey CF, Lackner KS. Permanent carbon dioxide storage in deep-sea sediments. *Proc Natl Acad Sci USA*. 2006;103(33):12291-12295. doi:10.1073/pnas.0605318103
103. Oelkers EH, Gislason SR, Matter J. Mineral Carbonation of CO<sub>2</sub>. *Elements*. 2008;4(5):333-337. doi:10.2113/gselements.4.5.333
104. Bachu S. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change.
105. CO<sub>2</sub> Capture and Utilisation - Energy System. IEA. Accessed June 15, 2025. <https://www.iea.org/energy-system/carbon-capture-utilisation-and-storage/co2-capture-and-utilisation>
106. Kim C, Yoo CJ, Oh HS, Min BK, Lee U. Review of carbon dioxide utilization technologies and their potential for industrial application. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2022;65:102239. doi:10.1016/j.jcou.2022.102239
107. Hanson E, Nwakile C, Hammed VO. Carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technologies: Evaluating the effectiveness of advanced CCUS solutions for reducing CO<sub>2</sub> emissions. *Results in Surfaces and Interfaces*. 2025;18:100381. doi:10.1016/j.rsurfi.2024.100381
108. Three Carbon Utilization Methods. Accessed June 15, 2025. <https://www.planete-energies.com/en/media/article/three-carbon-utilization-methods>
109. Ghiat I, Banu A, Bicer Y, Amhamed AI, Al-Ansari T. Circularity within carbon capture networks: A review of capture and utilization technologies. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2025;95:103075. doi:10.1016/j.jcou.2025.103075
110. Feron PHM, Hendriks CA. CO<sub>2</sub> Capture Process Principles and Costs. *Oil & Gas Science and Technology - Rev IFP*. 2005;60(3):451-459. doi:10.2516/ogst:2005027
111. Keramati M, Ghoreyshi AA. Improving CO<sub>2</sub> adsorption onto activated carbon through functionalization by chitosan and triethylenetetramine. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2014;57:161-168. doi:10.1016/j.physe.2013.10.024
112. Mondal MK, Balsora HK, Varshney P. Progress and trends in CO<sub>2</sub> capture/separation technologies: A review. *Energy*. 2012;46(1):431-441. doi:10.1016/j.energy.2012.08.006
113. Burr B, Lyddon L, Research B. A COMPARISON OF PHYSICAL SOLVENTS FOR ACID GAS REMOVAL.
114. Valluri S, Kawatra SK. Use of frothers to improve the absorption efficiency of dilute sodium carbonate slurry for post combustion CO<sub>2</sub> capture. *Fuel Processing Technology*. 2021;212:106620. doi:10.1016/j.fuproc.2020.106620
115. Dinul FI, Nurdin H, Rahmadiawan D, Nasruddin, Laghari IA, Elshaarani T. Comparison of NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as absorbents for CO<sub>2</sub> absorption in carbon capture and storage technology. *Jerel*. 2023;2(1):28-34. doi:10.58712/jerel.v2i1.23
116. Yoo M, Han SJ, Wee JH. Carbon dioxide capture capacity of sodium hydroxide aqueous solution. *Journal of Environmental Management*. 2013;114:512-519. doi:10.1016/j.jenvman.2012.10.061
117. Haydary J. *Chemical Process Design and Simulation: Aspen Plus and Aspen Hysys Applications*. 1st ed. Wiley; 2018. doi:10.1002/9781119311478

118. Ζαφείρης Ι. Διπλωματική εργασία: Μοντελοποίηση και Βέλτιστος Σχεδιασμός μέσω ASPEN Plus και Homer Pro Συστήματος Παραγωγής “Πράσινου” Υδρογόνου με Χρήση Φωτοβολταϊκών (2024). ΕΜΠ.
119. Sánchez M, Amores E, Abad D, Rodríguez L, Clemente-Jul C. Aspen Plus model of an alkaline electrolysis system for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(7):3916-3929. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.12.027
120. Τζιμούλης Α. Διπλωματική Εργασία: Σχεδιασμός και αξιολόγηση συστημάτων δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα, σε πλοίο LNG ROPAX: Ενεργειακή και Οικονομική Ανάλυση. (2025). ΕΜΠ.
121. “Peters M.” “Timmerhaus K.” “West R.” ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΓΙΑ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥΣ. 5η Βελτιωμένη Έκδοση. ΤΖΙΟΛΑ <https://www.tziola.gr/book/schediasmos-ke-ikononiki-meleti-egkatastaseon-gia-michanikous-5i-veltiomeni-ekdosi/>
122. Kothandaraman A. Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study.
123. Tassios DP. *Applied Chemical Engineering Thermodynamics*. Springer Berlin Heidelberg; 1993. doi:10.1007/978-3-662-01645-9
124. Yu P, Wang Y, Zhao J, Li F, Zhao W, Xiang S. Study on vapor-liquid equilibrium of H<sub>2</sub>O-NaOH-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S system with ELECNRTL model. *Journal of Molecular Liquids*. 2024;416:126486. doi:10.1016/j.molliq.2024.126486
125. Wang κ.α. - 2022 - Electrolyte Thermodynamic Models in Aspen Process Simulators and Their Applications.pdf.
126. Boukhalfa N, Méniat AH. Thermodynamic Modeling of Aqueous Electrolytes Type 2-1. *Procedia Engineering*. 2016;148:1121-1129. doi:10.1016/j.proeng.2016.06.560
127. Aspen Technology. Rate-Based Model of the CO<sub>2</sub> Capture Process by NaOH using Aspen Plus. Published online 2008.
128. DeVincentis J. Aspen Technology. Aspen Plus 11.1 User Guide. (2001).
129. Yi N, Herraiz L, Fang M, García S, Van Der Spek M. Open access, thermodynamically consistent, electrolyte NRTL model for piperazine, AMP, water, CO<sub>2</sub> systems on Aspen Plus. *Separation and Purification Technology*. 2024;350:127924. doi:10.1016/j.seppur.2024.127924
130. Wang S, Song Y, Zhang Y, Chen CC. Electrolyte Thermodynamic Models in Aspen Process Simulators and Their Applications. *Ind Eng Chem Res*. 2022;61(42):15649-15660. doi:10.1021/acs.iecr.2c01881
131. Smahi Abdelhadi, Authier Olivier, Kanniche Mohamed, Grandjean Laurent, Bouallou Chakib. Thermodynamic Analysis of CO<sub>2</sub> Absorption in Aqueous MDEA-PZ Solution Using ELECNRTL and ENRTL-RK Models. *Chemical Engineering Transactions*. 2023;103:631-636. doi:10.3303/CET23103106
132. Rochelle GT, Baldea M, Chen CC, Chen E, Hwang G. Thermodynamic and Mass Transfer Modeling of Aqueous Hindered Amines for Carbon Dioxide Capture.
133. Gilardi Matteo, Bisotti Filippo, Knuutila Hanna K., Tobiesen Andrew, Bonalumi Davide. Aspen Plus ENRTL Model for HS3 Blend, a Novel Solvent for CO<sub>2</sub> Capture. *Chemical Engineering Transactions*. 2023;100:271-276. doi:10.3303/CET23100046

134. W.Wagner, A.Kruse. *Properties of Water and Steam: The Industrial Standard IAPWS-IF97 for the Thermodynamic Properties and Supplementary Equations for Other Properties*. 1st edition. Springer Berlin Heidelberg; 1998.
135. DeVincentis J. Aspen Technology. Aspen Physical Property System; Physical Property Methods and Models 11.1. (2001).
136. Zoelle A. *Quality Guidelines for Energy System Studies: Process Modeling Design Parameters*. National Energy Technology Laboratory - In-house Research; 2019. doi:10.2172/1570826
137. Δημητρόπουλος Δ. Διπλωματική εργασία: Τεχνοοικονομική ανάλυση συστημάτων αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ μέσω παραγωγής πράσινου υδρογόνου και αξιοποίησης σε μονάδα συμπαραγωγής με μεταβλητό φορτίο λειτουργίας. (2023). ΕΜΠ.
138. Lucerne; Dooley, R.; And Brazil, A. The International Association for the Properties of Water and Steam; 2007. <https://iapws.org/private/downloads/UWTF-5-gCmJmccOJQiPFjA/IF97-Rev.pdf>.
139. L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell. *NBS/NRC Steam Tables: Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units*. Washington [D.C.]: Hemisphere Pub. Corp.; 1984. <https://archive.org/details/nbsnrsteamtable0000haar/mode/1up?view=theater>
140. Seider, W. D., Seader, J. D., Lewin, D. R., & Widagdo, S. *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation*. 4th edition. WILEY; 2016.
141. Educational Institute for Equipment and Process Design Part 9 Solid Modelling in Aspen Plus. <https://eiepd.com/wp-content/uploads/2023/11/Solids.pdf>.
142. Aspen Technology. Getting Started Modeling Processes with Solids Aspen Plus. (). [https://profsite.um.ac.ir/~fanaei/\\_private/Solids%208\\_4.pdf](https://profsite.um.ac.ir/~fanaei/_private/Solids%208_4.pdf).
143. Τμήμα Αναπτύξεως Υδάτων. Accessed October 1, 2025. [http://www.moa.gov.cy/moa/wdd/wdd.nsf/index\\_gr/index\\_gr?opendocument](http://www.moa.gov.cy/moa/wdd/wdd.nsf/index_gr/index_gr?opendocument)
144. Skordoulis N, Koytsoumpa EI, Karellas S. Techno-economic evaluation of medium scale power to hydrogen to combined heat and power generation systems. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022;47(63):26871-26890. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.06.057
145. Biliyok C, Lawal A, Wang M, Seibert F. Dynamic modelling, validation and analysis of post-combustion chemical absorption CO<sub>2</sub> capture plant. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2012;9:428-445. doi:10.1016/j.ijggc.2012.05.001
146. Alotaibi SA, Ibrahim OM, Salamah FH. Energy and exergy analysis of three major recirculating multi-stage flashing desalination plants in Kuwait. *Journal of Engineering Research*. 2025;13(2):938-948. doi:10.1016/j.jer.2024.01.019
147. Aspen Technology. Rate-Based Model of the CO<sub>2</sub> Capture Process by MEA using Aspen Plus. (2014).
148. Pinsent BRW, Pearson L, Roughton FJW. The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions. *Trans Faraday Soc*. 1956;52:1512. doi:10.1039/tf9565201512
149. Krauß M, Rzehak R. Reactive absorption of CO<sub>2</sub> in NaOH: Detailed study of enhancement factor models. *Chemical Engineering Science*. 2017;166:193-209. doi:10.1016/j.ces.2017.03.029
150. Kern DM. The hydration of carbon dioxide. *J Chem Educ*. 1960;37(1):14. doi:10.1021/ed037p14

151. Borhani TNG, Azarpour A, Akbari V, Wan Alwi SR, Manan ZA. CO<sub>2</sub> capture with potassium carbonate solutions: A state-of-the-art review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2015;41:142-162. doi:10.1016/j.ijggc.2015.06.026
152. Kucka L, Müller I, Kenig EY, Górak A. On the modelling and simulation of sour gas absorption by aqueous amine solutions. *Chemical Engineering Science*. 2003;58(16):3571-3578. doi:10.1016/s0009-2509(03)00255-0
153. Equilibrium kinetics-1991-Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems.
154. Edwards TJ, Maurer G, Newman J, Prausnitz JM. Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes. *AIChE Journal*. 1978;24(6):966-976. doi:10.1002/aic.690240605
155. Errico M, Madeddu C, Pinna D, Baratti R. Model calibration for the carbon dioxide-amine absorption system. *Applied Energy*. 2016;183:958-968. doi:10.1016/j.apenergy.2016.09.036
156. Almoslh A, Alobaid F, Heinze C, Epple B. Comparison of Equilibrium-Stage and Rate-Based Models of a Packed Column for Tar Absorption Using Vegetable Oil. *Applied Sciences*. 2020;10(7):2362. doi:10.3390/app10072362
157. Zhang Y, Chen H, Chen CC, Plaza JM, Dugas R, Rochelle GT. Rate-Based Process Modeling Study of CO<sub>2</sub> Capture with Aqueous Monoethanolamine Solution. *Ind Eng Chem Res*. 2009;48(20):9233-9246. doi:10.1021/ie900068k
158. Peng J, Lextrait S, Edgar TF, Eldridge RB. A Comparison of Steady-State Equilibrium and Rate-Based Models for Packed Reactive Distillation Columns. *Ind Eng Chem Res*. 2002;41(11):2735-2744. doi:10.1021/ie010969b
159. Bui M, Gunawan I, Verheyen V, Feron P, Meuleman E, Adeloju S. Dynamic modelling and optimisation of flexible operation in post-combustion CO<sub>2</sub> capture plants—A review. *Computers & Chemical Engineering*. 2014;61:245-265. doi:10.1016/j.compchemeng.2013.11.015
160. Chilton TH, Colburn AP. Mass Transfer (Absorption) Coefficients Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Friction. *Ind Eng Chem*. 1934;26(11):1183-1187. doi:10.1021/ie50299a012
161. Onda K, Takeuchi H, Okumoto Y. MASS TRANSFER COEFFICIENTS BETWEEN GAS AND LIQUID PHASES IN PACKED COLUMNS. *J Chem Eng Japan / JCEJ*. 1968;1(1):56-62. doi:10.1252/jcej.1.56
162. Stichlmair J, Bravo JL, Fair JR. General model for prediction of pressure drop and capacity of countercurrent gas/liquid packed columns. *Gas Separation & Purification*. 1989;3(1):19-28. doi:10.1016/0950-4214(89)80016-7
163. Whitman WG. The two film theory of gas absorption. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1962;5(5):429-433. doi:10.1016/0017-9310(62)90032-7
164. Lewis WK, Whitman WG. Principles of Gas Absorption. *Ind Eng Chem*. 1924;16(12):1215-1220. doi:10.1021/ie50180a002
165. Kreul LU, Górak A, Barton PI. Modeling of homogeneous reactive separation processes in packed columns. *Chemical Engineering Science*. 1999;54(1):19-34. doi:10.1016/s0009-2509(98)00239-5
166. Neveux T, Le Moullec Y, Corriou JP, Favre E. Modeling CO<sub>2</sub> Capture in Amine Solvents: Prediction of Performance and Insights on Limiting Phenomena. *Ind Eng Chem Res*. 2013;52(11):4266-4279. doi:10.1021/ie302768s

167. Madeddu C, Errico M, Baratti R. *CO<sub>2</sub> Capture by Reactive Absorption-Stripping: Modeling, Analysis and Design*. Springer International Publishing; 2019. doi:10.1007/978-3-030-04579-1
168. Claudio Madeddu, Massimiliano Errico, Roberto Baratti. Rigorous modeling of a co<sub>2</sub>-mea stripping system. *Chemical Engineering Transactions*. 2017;57:451-456. doi:10.3303/CET1757076
169. Separation Columns (Distillation, Absorption, and Extraction). In: *Chemical Engineering Design*. Elsevier; 2013:807-935. doi:10.1016/b978-0-08-096659-5.00017-1
170. Lim CJ. CO<sub>2</sub> ABSORPTION BY NaOH, MONOETHANOLAMINE AND 2-AMINO-2-METHYL-1-PROPANOL SOLUTIONS IN A PACKED COLUMN.
171. Wang Z. Assessing the economic feasibility of hydrogen generation from renewable energy sources. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2025;152:149940. doi:10.1016/j.ijhydene.2025.06.130
172. Kalsariya M, Shah A, Patel S, et al. A Systematic Study on geothermal energy integrated water desalination: challenges and opportunities. *Unconventional Resources*. Published online July 2025:100226. doi:10.1016/j.unres.2025.100226
173. AHK. Accessed August 14, 2025. <https://www.eac.com.cy/EL/RegulatedActivities/Distribution/renewableenergy/Pages/general.aspx>
174. Skordoulis N, Karellas S, Lyridis DV, Giannissi SG, Mitkidis G. RES-electrolyser coupling within TRIERES hydrogen valley – A flexible techno-economic assessment tool. *Energy Conversion and Management*. 2025;327:119562. doi:10.1016/j.enconman.2025.119562
175. Αυτοδιοίκησης Ηλεκτρικού Κύπρου (ΑΗΚ). (2024). Ετήσια Έκθεση 2023. Λευκωσία, Κύπρος. <https://www.eac.com.cy/el-GR/energy/eac-annual-reports/>.
176. Οικονομική Ανάλυση Επιχειρηματικών Αποφάσεων - Διάλεξη 3 - ΕΜΠ.
177. EUR/USD | Τιμές Ευρώ - Δολάριο | EUR USD Ανάλυση. Accessed September 7, 2025. <https://gr.investing.com/currencies/eur-usd>
178. Αρχή Ηλεκτρισμού Κύπρου (2024). Διατιμήσεις Εμπορικής και Βιομηχανικής Χρήσης.
179. Black, O.; Veatch. COST ASPECTS -MSF. <https://www.desware.net/sample-chapters/D04/D08-046.pdf>.
180. Overton P. How Much Does It Cost to Treat Brine for Reuse and/or Disposal? SAMCO Technologies. May 30, 2017. Accessed September 7, 2025. <https://samcotech.com/cost-treat-brine-reuse-disposal/>
181. ΕΥΔΑΠ-ΤΙΜΟΛΟΓΙΟ. Eydap.gr. <https://www.eydap.gr/CustomerSupport/normalrates/>.
182. Global price of Natural gas, EU. May 13, 2025. Accessed May 15, 2025. <https://fred.stlouisfed.org/series/PNGASEUUSDM>
183. Arora P, Srinivasan V. Report on the Electrolytic Industries for the Year 200.
184. Uses. Eurochlor. Accessed September 8, 2025. <https://www.eurochlor.org/uses/>
185. IEA. The Future of Hydrogen; Seizing today's opportunities. Report prepared by the IEA for the G20. Japan. Published online 2019.

186. Soda Ash Statistics and Information | U.S. Geological Survey. Accessed September 8, 2025. <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/soda-ash-statistics-and-information>
187. Gibson A. THE USE OF MAGNESIUM HYDROXIDE SLURRY FOR BIOLOGICAL TREATMENT OF MUNICIPAL AND INDUSTRIAL WASTEWATER.
188. Comes J, Islamovic E, Lizandara-Pueyo C, Seto J. Improvements in the utilization of calcium carbonate in promoting sustainability and environmental health. *Front Chem.* 2024;12:1472284. doi:10.3389/fchem.2024.1472284
189. Mike. Chlorine price index. businessanalytiq. October 15, 2020. Accessed September 8, 2025. <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/chlorine-price-index/>
190. Hydrogen Price Trend, Index and Chart 2025. Accessed September 9, 2025. <https://www.imarcgroup.com/hydrogen-pricing-report>
191. Soda Ash - Price - Chart - Historical Data - News | Trading Economics. Accessed September 8, 2025. <https://tradingeconomics.com/commodity/soda-ash>
192. Magnesium Hydroxide Price Trend, Chart and Index 2025. Accessed September 8, 2025. <https://www.imarcgroup.com/magnesium-hydroxide-price-trend>
193. Mike. Calcium carbonate price index. businessanalytiq. April 9, 2021. Accessed September 8, 2025. <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/calcium-carbonate-price-index/>
194. carbon credit pricing in cyprus <https://www.oecd.org/content/dam/oecd/en/topics/policy-sub-issues/carbon-pricing-and-energy-taxes/carbon-pricing-cyprus.pdf>.
195. Οικονομική Ανάλυση Επιχειρηματικών Αποφάσεων - Διάλεξη 8 - ΕΜΠ.
196. Naeem S, Shahhosseini S, Ghaemi A. Simulation of CO<sub>2</sub> capture using sodium hydroxide solid sorbent in a fluidized bed reactor by a multi-layer perceptron neural network. *Journal of Natural Gas Science and Engineering.* 2016;31:305-312. doi:10.1016/j.jngse.2016.03.028
197. Subramani A, Jacangelo JG. Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review. *Water Research.* 2015;75:164-187. doi:10.1016/j.watres.2015.02.032
198. Zimmermann AW, Langhorst T, Moni S, Schaidle JA, Bensebaa F, Bardow A. Life-Cycle and Techno-Economic Assessment of Early-Stage Carbon Capture and Utilization Technologies—A Discussion of Current Challenges and Best Practices. *Front Clim.* 2022;4:841907. doi:10.3389/fclim.2022.841907

