

Snižování emisí CO₂ a jeho využití ukládáním do podzemí

Jaroslava Koudelková¹ a Pavel Prokop

Reducing of CO₂ missions and its depositing into underground

Increasing CO₂ emissions caused especially by the combustion of fossil fuels rises a question of how this can be problem solved in the long term. There is several solutions which differ technically and financially. This paper deals with the CO₂ capture from combustion processes or power plant processes, (CO₂ can be captured from the flue gas, after combustion in oxygen and recirculated flue gas or from a synthesis gas before combustion). This paper presents possibilities of CO₂ storages captured in this way into underground (deep ocean, oil and gas fields, coal bed, aquifers).

Key words: Carbon dioxide CO₂, CO₂ emission, CO₂ capture, CO₂ storage,

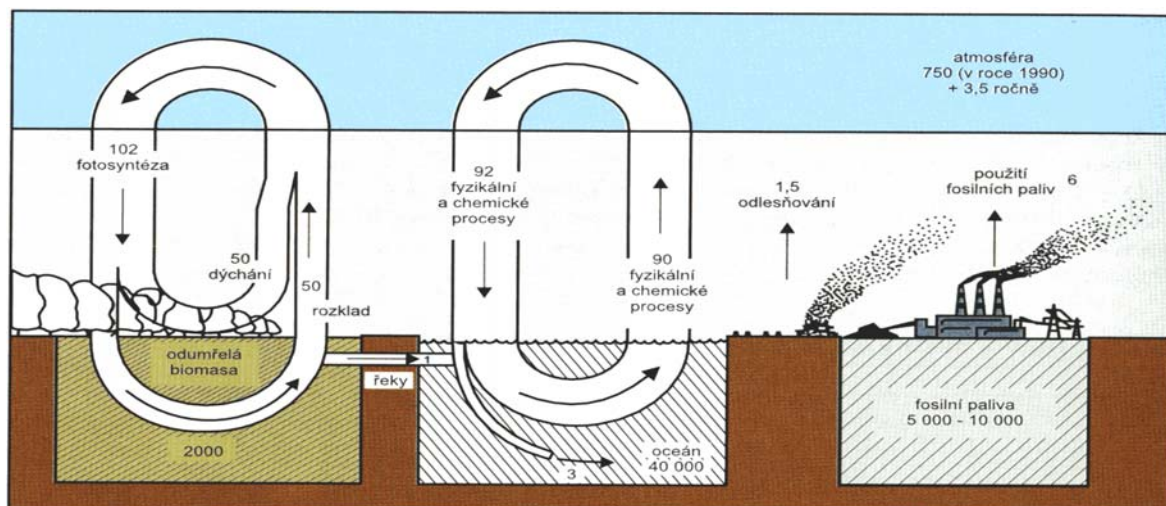
Úvod

Oxid uhličitý CO₂ a metan CH₄ jsou nejvýznamnější exhalující příměsi důlních větrů na uhelných dolech, proto jsou jejich přípustné koncentrace limitovány příslušnými bezpečnostními předpisy a jsou základem pro stanovování bezpečných objemových průtoků větrů ve větrných bilancích dolů. S postupným utlumováním těžeb, resp. s ukončováním jednotlivých důlních podniků vzniká novodobý fenomén *nekontrolovatelný výstup stařinné atmosféry z podzemí bývalých dolů na zemský povrch*. K umělému odvětrávání důlních děl především hlavním, ale i separátním větráním spojeným s úpravami ovzduší přichází nyní na řadu eliminace bezpečnostních rizik souvisejících s výstupem těchto plynů, tj. CO₂ a CH₄ na zemský povrch, zejména v oblastech zastavěných a osídlených.

U oxidu uhličitého CO₂ dochází k celkovému zvyšování emisí v důsledku téměř veškeré lidské činnosti, zejména činnosti spojené se spalováním a obecně oxidací látek obsahujících uhlík, a tak je nutno redukovat či eliminovat roční emise v řádu miliard tun oxidu uhličitého CO₂. Pouze malá část CO₂ je využívána k reakcím v chemickém průmyslu, a tak nárůst emisí CO₂ vede k úvahám, jak tento problém řešit dlouhodobě.

Oxid uhličitý a jeho zdroje

Oxid uhličitý je jedním z nositelů, kterým se přenáší uhlík mezi přirozenými zásobníky v přírodě. Spalováním potravy a dýcháním se mění kyslík, který živočichové čerpají z atmosféry, na oxid uhličitý, CO₂ vzniká také hořením dřeva, tlením rostlinných zbytků atd. Koloběh uhlíku na Zemi mezi atmosférou, oceány, půdou a biosférou ukazuje zjednodušeně obr. 1.



Obr. 1. Zásoby uhlíku na Zemi a roční výměna oxidu uhličitého mezi zásobníky (vyjádřeno jako hmotnost uhlíku obsaženého v oxidu uhličitém v miliardách tun)

Fig. 1. Reserves of carbon on the Earth and the exchange of the carbon dioxide between storage tanks per year (expressed as a mass of carbon in the carbon dioxide, in milliards of tons)

¹ Ing. Jaroslava Koudelková, Prof. Ing. Pavel Prokop, CSc HGF VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, Ostrava – Poruba, tel.: 59 699 3310, jaroslava.koudelkova@vsb.cz, pavel.prokop@vsb.cz (Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 11. 11. 2005)

Zachytávání CO₂

Spalování fosilních paliv nevyhnutelně vede k produkci CO₂. Nicméně se současnými technickými možnostmi je možné extrahovat tento oxid uhličitý CO₂ ze spalovacích procesů nebo z procesů v elektrárnách a trvale ukládat v potřebně velkém množství na dnech oceánů či v podzemí. Zachytávání CO₂ není novou technologií, ale je využíváno v petrochemickém průmyslu již několik desetiletí, např. při úpravě zemního plynu nebo chemických procesech. Na principu jímání CO₂ ze spalin fungovalo také několik demonstračních elektráren. Avšak v těchto případech šlo buď o zvýšení jakosti výrobku nebo jímání CO₂ mohl být prodáván jako cenná surovina.

Metody zachytávání CO₂

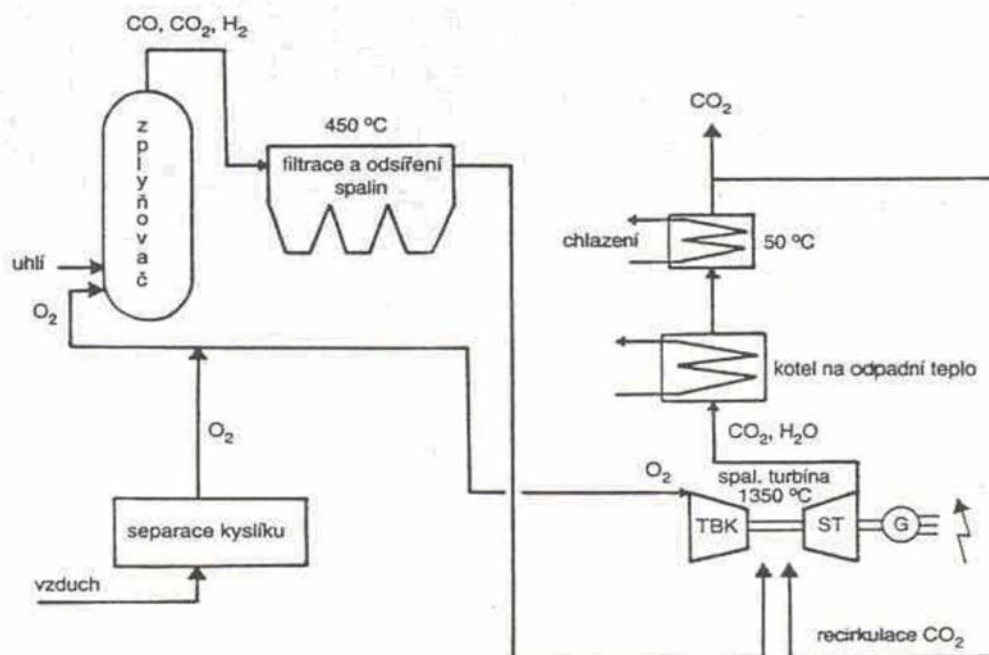
V současné době existuje již velké množství separačních metod. Metody zachytávání oxidu uhličitého CO₂ z elektráren mohou být popsány těmito následujícími způsoby:

- jímání ze spalin,
- jímání ze syntetických plynů (IGCC - Integrovaný zplyňovací kombinovaný cyklus),
- jímání po spalování uhlí se vzduchem a recirkulovaným oxidem uhličitým CO₂.

K jímání oxidu uhličitého CO₂ jsou známy komerčně dostupné a osvědčené separační procesy (chemické nebo fyzikální vypírání) a chemické reakční procesy (CO-konverze, reforming). Membránové procesy pro separaci plynu (hlavně separace H₂) a membránové reaktory (kombinace separace plynu a jeho reakce) se neustále vyvíjejí. V menších zařízeních se také používá adsorpce (roztok na pevném loži). V případě adsorpčních procesů, které jsou účinné za vysokých teplot, a jsou výhodné pro svoji rychlou látkovou výměnu, je otázkou, není-li tato vysoká teplota potřebná pro jejich regeneraci, kde je spotřebována velká část tepelné energie, příliš značná a zda by nemohla být využita na výrobu elektrické energie.

Při téměř všech metodách zachytávání oxidu uhličitého CO₂ jsou potřeba další výdaje na zkapalnění CO₂ a v každém případě na jeho skladování.

Pro metodu *jímání oxidu uhličitého CO₂ ze spalin* s nízkým obsahem CO₂ je spíše vhodné použít chemické absorpční vypírání s aminy. Elektrárna pracující s vypíráním oxidu uhličitého CO₂ může v současnosti zachytávat až 90 % svých emisí avšak její účinnost je tím snížena (vyžaduje energii na zkapalnění CO₂) [3]. Zachytávání CO₂ představuje zvláštní investice a výroba elektrické energie je tím dražší. Řešení s vyššími koncentracemi oxidu uhličitého CO₂ ve spalinách by mohlo snížit ztráty účinnosti elektrárny.



Obr. 2. Systém IGCC (Integrovaný zplyňovací kombinovaný cyklus)
Fig. 2. Systém IGCC (Integrated Gas Combined Cycle)

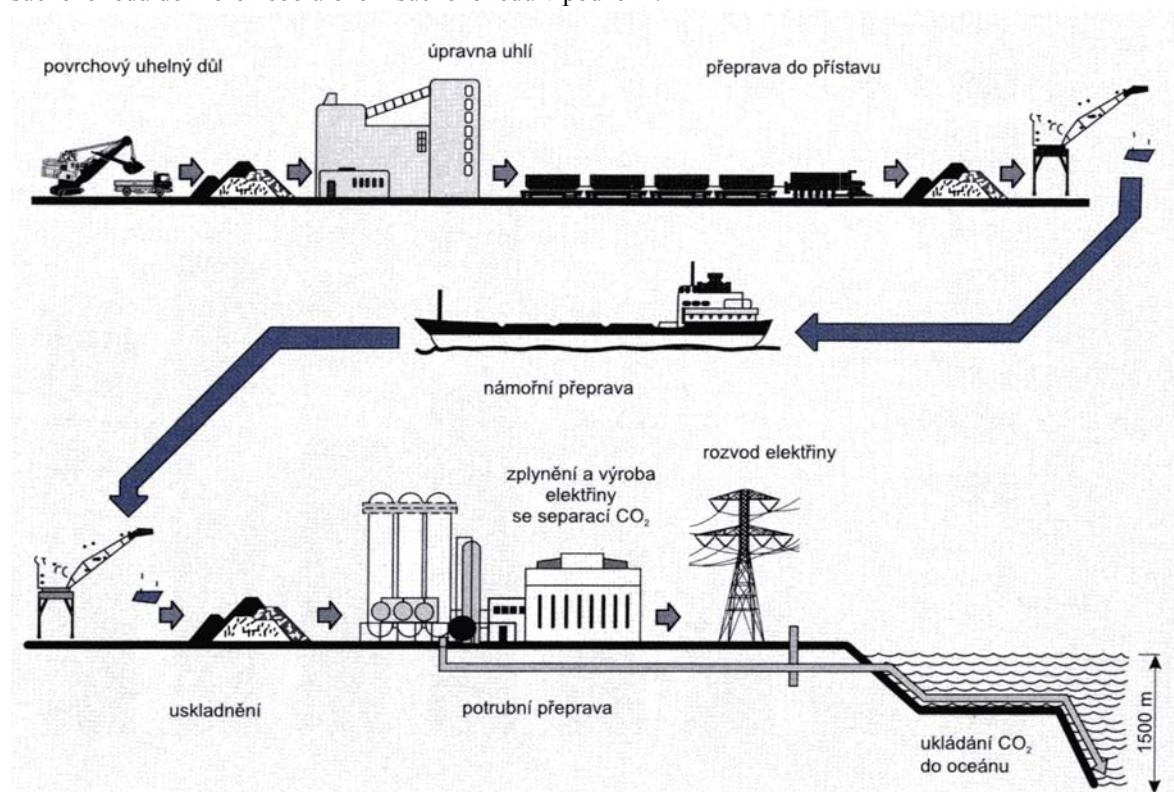
U membránových procesů se nepředpokládá, že membrány mohou být vyvinuty s potřebnými rozlišovacími schopnostmi mezi N₂ a O₂, a mohly by nabídnout nižší energetický výkon při separaci plynu.

Nezávisle na procesech elektrárny může být použito metody *zachytávání CO₂ po spalování s kyslíkem a recirkulovaným CO₂* pro každý spalovací proces. Pro tuto metodu je potřeba výroba kyslíku (za současného stavu technologií kryogenní destilací) a řízení spalovací teploty recirkulací spalin. Spaliny, které obsahují hlavně oxid uhličitý a vodní páru, mohou být separované kondenzací. V současnosti takovýto proces může být použit pro elektrárnu: jen by musel být otestován upravený spalovací systém, všechna další zařízení jsou již běžně dostupná. Do budoucna je to také vhodné a výhodné pro IGCC, ale kromě testu IGCC by nejprve musela být vyvinuta plynová turbína pracující s tekutým CO₂/H₂O. Byly také navrženy zcela nové cykly s CO₂ turbínou. *Retrofitting* jímání CO₂ může být realizován vypírkou spalin, nebo spalováním ve směsi kyslíku a recirkulovaného oxidu uhličitého CO₂. Retrofitting není srovnatelný s odsířením, protože změny v hmotnostním toku parního cyklu (s vypírkou spalin) nebo přestup tepla v cestách spalin (se spalováním v O₂ a recirkulovaném CO₂) jsou tak významné, že odchylka kvůli jímání CO₂ by byla dokonce zesílená.

Metoda *jímání oxidu uhličitého CO₂ ze syntézních plynů* je osvědčený způsob v petrochemickém průmyslu. Avšak pro elektrárnu musí být syntézní plyn vyráběn zplyňováním uhlí nebo reformováním plynu. Uhlíková frakce (CO) je převedena na oxid uhličitý CO₂ a vodík H₂ s přidavkem vodní páry. Po separaci zbylého bezuhlíkového a vodíkem obohaceného paliva může být tento plyn použit v pracovním cyklu. Vyzkoušené procesy fyzikální absorpce jsou vhodné pro separaci plynu a mohou zachytit okolo 90 % oxidu uhličitého CO₂.

Ukládání CO₂

Největší množství uhlíku na zemi je uloženo v horninách, následně v mnohem menším množství v oceánech a ještě v menším množství je v prokázaných zásobách fosilních paliv, dále v oxidu uhličitém CO₂ z atmosféry a uhlík vázaný v biosféře. Skutečné snížení emisí CO₂ v atmosféře je možné jen tehdy, bude-li oxid uhličitý CO₂ zadržen dlouhodobě nebo i trvale. Existuje několik způsobů technických řešení ukládání oxidu uhličitého CO₂, možností je ukládání oxidu uhličitého v mořské vodě, v geologických vodonosných vrstvách, ložiscích ropy a zemního plynu, v uhelných slojích, fixace v biomase a také zachycení v minerálech (uhličitany). Vysoká spotřeba energie při výrobě suchého ledu brání využití možnosti vtačování bloků suchého ledu do moře nebo uložení suchého ledu v podzemí.



Obr. 3. Cyklus povrchové těžby uhlí, transportu, IGCC výroby elektrické energie, separace CO₂ a jeho ukládání do oceánu

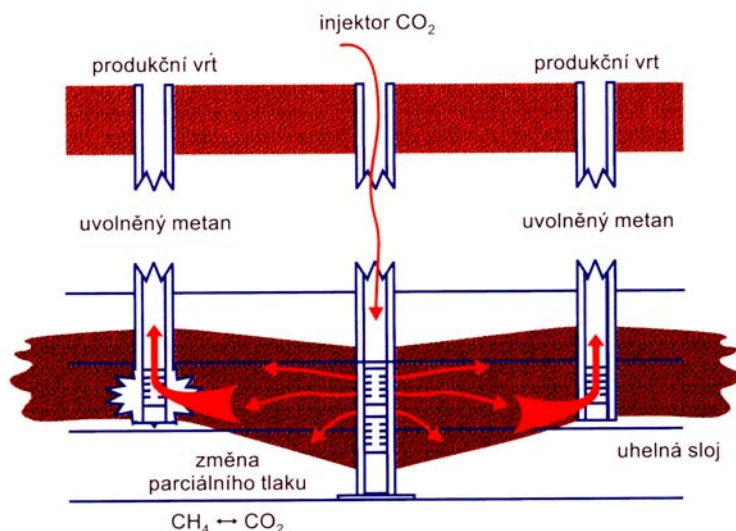
Obr. 3. Cycle of coal surface mining of transport, IGCC production of the electric energy, separation of CO₂ and its depositing in oceans

Ukládání oxidu uhličitého CO₂ na dně oceánu: oxid uhličitý CO₂ je injektován do hloubek větších než 1600 m (roztok mořské vody a CO₂ je hustší než okolní mořská voda) nebo do hloubek po 3000 m (vytváření

jezer CO_2 na dně oceánů). Technické problémy existují v instalaci zařízení v potřebných hloubkách a zanášením zařízení vytvářením krystalových kombinací vody a CO_2 (klatráty). Účinky na mořský ekosystém nicméně reprezentují riziko, proto toto vtlačování je považováno za velice nebezpečné. Úložná kapacita na dnech oceánů je odhadována na 73 000 000 Gt oxidu uhličitého CO_2 [4].

EOR – Enhanced oil Recovery - ukládání oxidu uhličitého CO_2 v ložiscích ropy a zemního plynu. EOR s injektáží oxidu uhličitého CO_2 byl použit před mnoha lety při těžbě ropy. Úložná kapacita stačí na několik let. Odhadované uložené množství ve vyprázdněných ropných a plynových ložiscích je více než 820 Gt oxidu uhličitého CO_2 [4].

ECBM – Enhanced Coal Bed Methane Recovery - těžba uhelného metanu injektáží CO_2 do uhelných slojí bohatých na CH_4 . Zde jsou kapacity omezené, protože tento způsob nemůže být použit ve všech lokalitách. Odhadované úložné kapacity jsou v současnosti více než 15 Gt CO_2 .



Obr. 4. Schéma vytlačování karbonského plynu z uhelné sloje vtlačováním CO_2
Fig. 4. Scheme of forcing – out carbon gases from a coal seam by forcing-into of carbon dioxide

Tento způsob využití oxidu uhličitého CO_2 - jeho vtlačování do uhelných slojí - vede ke snížení emisí oxidu uhličitého do ovzduší a také k zvyšování těžby slojového metanu. V posledních 20 letech byla v USA technologie vtlačování CO_2 do ropných polí aplikována na ukládání CO_2 do uhelných slojí s cílem zvýšit těžbu uhelného metanu (karbonského plynu) z hlubinných slojí [1].

Zdroje oxidu uhličitého CO_2 pro vtlačování do uhelného ložiska mohou být jak antropogenní (separovaný CO_2 z plynu ze zplynění uhlí, spaliny z uhelných elektráren) tak i přírodní (separace CO_2 z těžného plynu). Účinnou technologií je možné získat oxid uhličitý CO_2 ze spalin, kde se vyskytuje v obsahu cca 15 %. Efektivnější by však byla separace ze spalin, v nichž bude jeho obsah větší než 50 %, což vyžaduje zcela jiný spalovací systém (Clean Coal Technology).

Ukládání CO_2 ve vodonosných vrstvách - velmi velké kapacity pod zemí a v mořských slojích. Odhadované úložné kapacity jsou větší než 370 Gt CO_2 .

Závěr

Lze předpokládat, že rychlý vývoj separačních metod s jímáním oxidu uhličitého CO_2 , podstatnou měrou sníží emise tohoto plynu do volného prostranství naší atmosféry a tím přispějí k výraznému snížení jeho negativních účinků v tolik diskutovaném skleníkovém efektu a v dalších souvislostech s globálním ohříváním zemské atmosféry.

Literatura - References

- [1] CO_2 Sequestration in Deep Coal Seams, *Greenhouse Issues No 40, January 1999, pp. 1-3.*
- [2] Smith J., M., Adams D., M., B., Nillson, Ch.: Greenhouse Gas Emissions and Coal Utilization, *Proc. 20th Int. Conf on Coal Utilization and Fuel Systems, Clearwater 1995.*
- [3] Noskievič, P.: Čisté uhlené technologie, *Energie 3 (1998), 1, 110-116.*
- [4] Roubíček, V., Buchtele, J.: Uhlí – zdroje, procesy, užití, *Monatex, 2002.*
- [5] Roubíček, V., Buchtele, J.: Chemie uhlí a jeho využití, *VŠB-TU Ostrava, 1996.*