

Posudzovanie životného cyklu technológie vysokoteplotnej sorpcie CO₂ karbonátovou slúčkou

Ing. Kristína Zakuciová, Fakulta technológie ochrany prostredia VŠCHT Praha, Centrum Výzkumu Řež, s.r.o

Doc. Ing. Vladimír Kočí, PhD., Fakulta technológie ochrany prostredia VŠCHT Praha,

Kontakt: zakuciok@vscht.cz

Súhrn

Znižovanie emisií sa považuje v rôznych odvetviach priemyslu za jedným z dlhodobých cieľov environmentálnej politiky. Výskum záchytu CO₂ v energetickom priemysle prebieha vo svete už dlhé roky, ale pre potreby bežných energetických výkonov sa zatiaľ nepodarilo uplatniť ekonomicky a technicky zvládnuteľnú technológiu. Najčastejšou metódou záchytu CO₂ je záchyt zo spalín po spaľovaní paliva „post combustion“ technológie. Alternatívnou metódou technológie post combustion je zachytenie CO₂ vysokoteplotnou sorpciou pomocou karbonátovej slúčky. Posudzovanie životného cyklu (LCA) tejto slúčky prispieva k ucelenému pohľadu z hľadiska environmentálnej záťaže a benefitu v rámci výskumnej činnosti zachycovania CO₂.

Kľúčové slová: LCA, post combustion, karbonátová slúčka

Úvod

Hlavným cieľom v rámci environmentálnej politiky je už od 90tych rokov znižovanie skleníkových plynov z rôznych zdrojov priemyslu a obchodu. Svedčí o tom aj Agenda 20-20-20 Európskej únie. Agenda stanovuje zníženie emisií o 20% pri porovnaní s úrovňou v roku 1990. Ďalej ide o zvýšenie podielu obnoviteľných zdrojov v energetickom mixe Európskej únie na 20% a nakoniec zvýšenie energetickej účinnosti o 20%. Ďalším zásadným bodom pre udržateľnú energetiku je priblíženie Európskej únie k ideálu nízkouhlíkovej ekonomiky. Cieľom tejto ekonomiky je integrácia technológií s minimálnou produkciou skleníkových plynov do všetkých sektorov ľudskej činnosti. V rámci SET plánu (Strategy Energy Technology Plan) bolo navrhnutých sedem plánov (roadmap), ktoré by mali dosiahnuť ciele nízkouhlíkovej ekonomiky. Jeden z týchto plánov je taktiež dosiahnuť konkurencieschopnosť medzi rokmi 2020 a 2025 technológiou Carbon Capture and Storage (CCS) [1]. Pre posúdenie týchto technológií z hľadiska environmentálnych benefitov respektíve záťaže je vhodný nástroj LCA (Life Cycle Assessment) – posúdenie životného cyklu jednotlivých procesov. LCA štúdie sa vzťahujú na funkčnú jednotku, čo predstavuje a popisuje hlavnú funkciu celého posudzovaného systému. Príkladom pre CCS technológie sa funkčnou jednotkou myslí množstvo zachyteného CO₂ v hmotnostných jednotkách. Posudzovanie životného cyklu sa vzťahuje na stacionárne systémy, ktorého procesy sa s časom nemenia a nepredpokladajú kontinualitu v sekvenčných a hmotnostných zmenách v jednotlivých produktoch. Systémy ako sú CCS patria však ku dynamickým resp. kontinuálnym systémom, ktoré prebiehajú v niekoľkých cykloch, kde dochádza k zmene hmotnosti surovín (vápenec) v rámci úbytku a dodania počas nadväzujúcich prebiehajúcich cyklov v čase. Transformácia zo stacionárneho do dynamického modelovania v rámci LCA môže byť aplikovateľná práve na CCS technológie.

CCS technológie

V tejto kapitole si v krátkosti zhrnieme rozdelenie CCS technológií:

- Po spaľovacie zachytenie – „post combustion“ : zahrňuje separáciu CO₂ z odpadných plynov, ktoré vznikajú spaľovaním fosílnych palív. Najčastejšie sa k účelu separácie používajú amíny.
- Pred spaľovacie zachytenie – „pre combustion“ : zahrňuje separáciu CO₂, predtým ako sa fosílna palivá spália. Palivá v pevnom alebo kvapalnom stave sa splyňujú v chemickej reakcii pri vysokej teplote. CO₂ sa z pred spaľovacieho procesu, komprimuje do superkritickej kvapaliny.

- Kyslíkaté spaľovanie – „oxyfuel combustion“: sa využíva pri spaľovaní uhlia čistým kyslíkom namiesto vzduchu. Týmto spôsobom je možné sa vyhnúť výskytu dusíku pri spaľovaní a následná koncentrácia oxidu uhličitého v spalínach sa značne zvýši, čo zjednodušuje jeho odchytenie. Táto fáza je v procese zachytenia CO₂ najmenej prepracovaná a je stále v experimentálnej fáze [2].

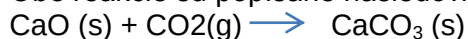
Ku alternatívnym koncepciám zachycovania CO₂ zo spalín patria chemické a karbonátové slučky.

Karbonátová slučka

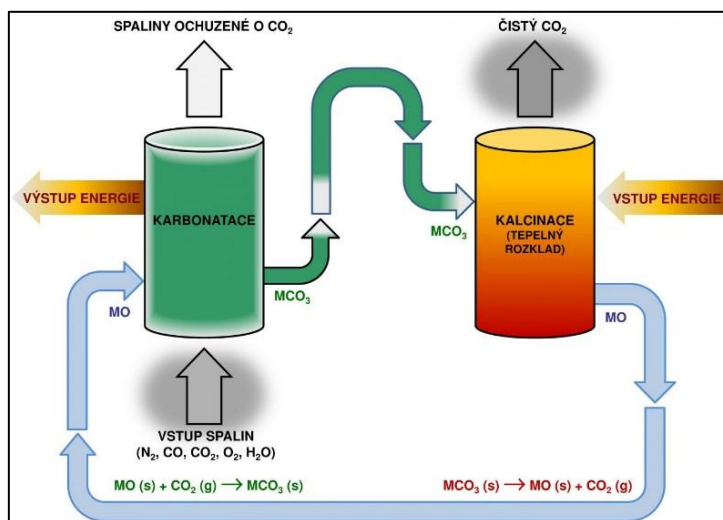
Karbonátová resp. uhličitanová slučka využíva chemisorpciu CO₂ na vhodný sorbent za vzniku uhličitanov. Chemisorpcia prebieha v dvoch na seba nadväzujúcich procesoch :

- Karbonatácia – prebieha v karbonatačnom reaktore za vzniku CaCO₃
- Kalcinácia – prebieha v kalcinačnom reaktore za vzniku CO₂

Obe reakcie sú popísané nasledovne:



Schematické znázornenie karbonátovej slučky v jednom cykle je na nasledujúcom obrázku:



Obr. 1 Znázornenie karbonátovej slučky [3]

Modelovanie karbonátovej slučky ako dynamický systém

Hlavným cieľom CCS technológií je zredukovanie skleníkových plynov. V komplexnosti posúdenia jednotlivých technológií v rámci vplyvu na životné prostredie je užitočným nástrojom Posudzovanie životného cyklu. Jedným z nevyhnutných krokov určenia vplyvov procesov na životné prostredie je vymedzenie hraníc posudzovaného systému. To určuje, či pôjde o prevedenie celosystémového alebo len čiastočného posúdenia. V rámci posudzovania životného cyklu karbonátovej slučky pôjde o posúdenie celého systému zachycovania CO₂ od nasatia spalín cez karbonatáciu a kalcináciu, ktoré na seba nadväzujú kontinuálne v 10 cykloch. Keďže ide o kontinuálny proces skladajúci sa z cyklov, ktoré na seba nadväzujú je potreba si samotný model optimalizovať na dynamický systém, ktorý by odrážal skutočný priebeh technologického procesu. Takúto optimalizáciu je možné vystavať z rozdelenia modelu na 3 samostatné plány, ktoré je možné prepojiť:

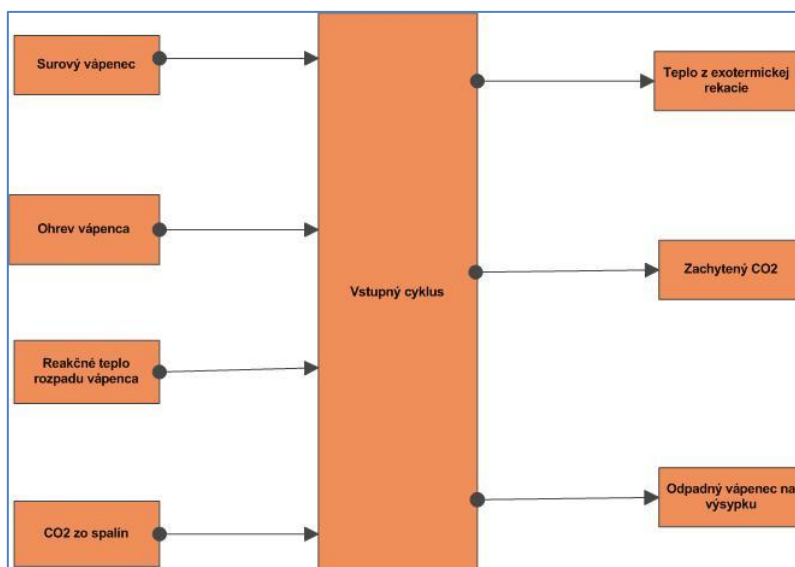
1. Plán vstupného (začiatočného) cyklu so vstupnými hodnotami.
2. Plán priebežného cyklu, ktorého hodnoty dat sa opakujú v ďalších 8 cykloch.
3. Plán konečného cyklu, kde dôjde k vyčerpaniu vstupných surovín a uzatvoreniu cyklov.

Obrázky 2, 3 a 4 znázorňujú schématicky tieto tri cykly v rámci hlavných vstupov a výstupov. Do vstupného cyklu vstupuje plná vsádzka čerstvého vápenca, ktorý prechádza procesom rozpadu – kalcináciou a potom karbonatáciou, teda záchyтом CO_2 . Tieto procesy sú podmienené dodaním tepelnej energie v procese kalcinácie a následne uvoľnením tepelnej energie exotermickou reakciou karbonatácie. Vstupný vápenec sa musí ohriať z vonkajšej teploty na teplotu okolo 650°C , kde dochádza k rozpadu vápenca na $\text{CaO} + \text{CO}_2$. Na vstupe sa taktiež počíta so vstupom spalín po odsírovacej jednotke z elektrárne. Vo vstupnom cykle sa za teoretickú stratu počíta 10% hmotnosti vstupného vápenca, ktorý sa bude dopravovať ako odpad na výsytku. Výstupom z cyklu je teda 90% hmotnosti vstupného vápenca, ktorý je vsádzkou do ďalšieho cyklu.

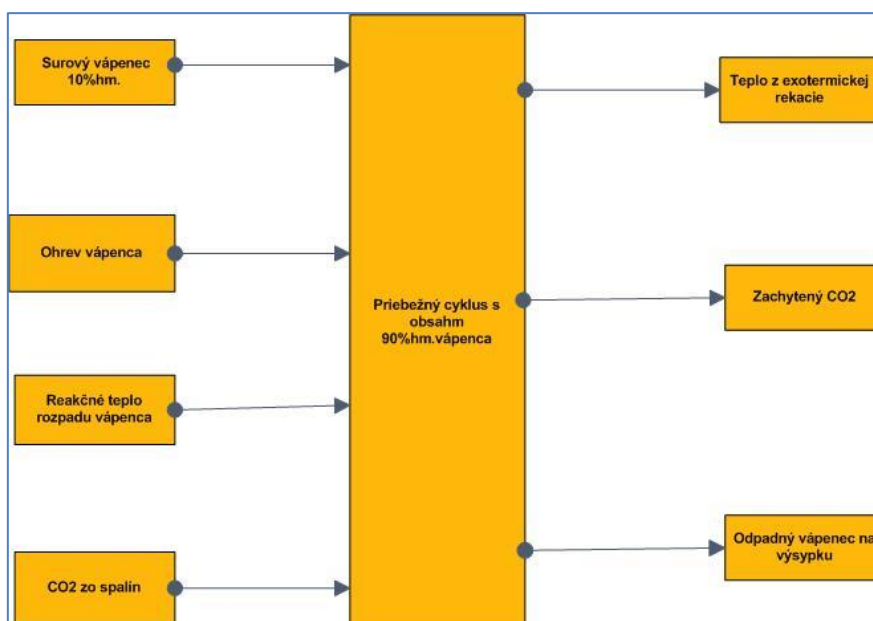
Priebežný cyklus ráta so vstupom 90% hmotnosti vstupného vápenca, ktorý je zohriaty na 650°C a s pridaním 10% hmotnosti vápenca ako čerstvá vsádzka, ktorú je treba ohrievať na 650°C . Proces kalcinácie a karbonatácie sa opakuje. Výstupom je znova odpadný vápenec na výsytku v množstve 10% a zvyšných 90% vápenca ako vstup do každého ďalšieho cyklu. Priebežné cykly sa budú opakovať 8x.

V konečnom cykle sú vstupmi tie isté množstvá vápenca a potrebnej tepelnej energie na proces ohrevu, kalcinácie a následnej karbonatácie. Jediným rozdielom je na výstupe hmotnosť vápenca, ktorý bude predstavovať hmotnosť celkovej vstupnej vsádzky (100%) vápenca.

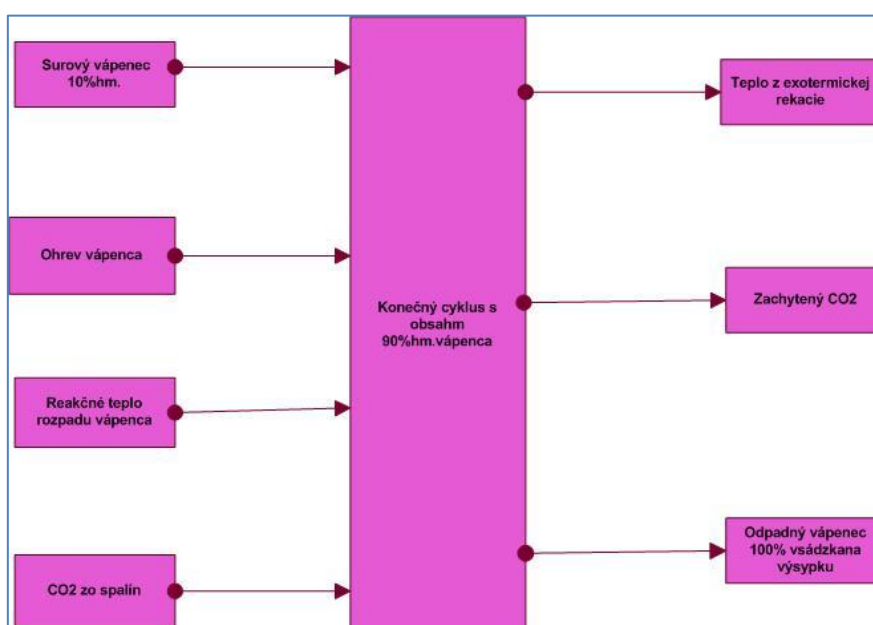
Tieto tri samostatné plány je nakoniec potrebné prepojiť medzi sebou. A to zo vstupného cyklu do priebežného, medzi priebežnými (8x) a z priebežného do koncového cyklu vstupom 90% hmotnosti vápenca.



Obr. 2 Schematické znázornenie vstupného cyklu



Obr. 3 Schematické znázornenie priebežného cyklu



Obr. 4 Schematické znázornenie konečného cyklu

Záver

LCA štúdie sa vo svojej podstate zaoberajú technologickými systémami, pri ktorých sa zozbierajú data za danú časovú jednotku a jednotlivé procesy je možné poprepájať referenčnými tokmi. Časová jednotka a uzavreté procesy, ktoré je možné vzájomne prepojiť charakterizujú statické systémy, kde modelovaný systém viac menej zodpovedá reálnej prevádzke. Pri dynamických kontinuálnych procesoch, ktoré sa skladajú z cyklov prebiehajúcich za sebou a neuzatvárajú sa konečným produktom je potreba zmeniť systém modelu LCA oproti skutočnej reálnej prevádzke. V rámci výskumu CCS technológií a konkrétne vysokoteplotnej sorpcie karbonátovou slúčkou bol zvolený prístup rozdelenia celého kontinuálneho cyklu na 3 podúrovne vstupného, priebežných a konečného plánu. Každý z týchto plánov obsahuje rozdielne vstupy a výstupy, ktoré na seba nadväzujú. Týmto spôsobom sa dajú jednotlivé procesy rozobrať podrobne a poukázať v rámci LCA, ktorý konkrétny tok alebo proces prispieva ku environmentálnemu

benefitu , alebo naopak zaťaženiu. Plány je možné prepojiť, aby vytvorili jednotný cyklus so vstupmi a výstupmi, ktoré v modeli vytvárajú jednoduchšiu schému. Takéto prepojenie umožní posúdenie karbonátovej slučky ako celku. Príklad rozdelenia jednotného kontinuálneho technologického systému na podsystémy môže slúžiť ako návod k postupu modelovania a myslenia, ak zvažujeme modelovanie veľkého dynamického systému. V našom modeli uvažujeme spočiatku o stechiometrickom teda teoretickom modeli, ktorý nám dáva základ pre ďalší krok dosadenia praktických dát z laboratorných pokusov resp. z prevádzky karbonátovej slučky.

PodĎakovanie

Předložená práce vznikla za finančního přispění projektu SUSEN CZ.1.05/2.1.00/03.0108, realizován v rámci Evropského fondu regionálního rozvoje

Použité zdroje

[1] Binhack,P. : Podkladová studie, Současnost a budoucnost evropské energetické politiky. Asociace pro mezinárodní otázky, 2011.

[2] Carbon capture and storage – technologie uskladňování CO₂.
<http://oenergetice.cz/technologie/eлектроenergetika/carbon-capture-and-storage-technologie-uskladnovani-co2/>

[3] Hitecarlo, Norway Grants : Project Aims and Activities. <http://hitecarlo.vscht.cz/aims>