

Regenerativní záchyt oxidu uhličitého z energetických procesů

Ing. Marek Staf, Ph.D.¹, doc. Ing. Karel Ciahotný, CSc.¹, Ing. Eva Krtková²

¹VŠCHT Praha, Ústav plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Technická 5, Praha 6 – Dejvice; marek.staf@vscht.cz

²Český hydrometeorologický ústav, Na Šabatce 2050/17, Praha 412-Komořany

Přijato: 26. 10. 2016, recenzováno: 1. a 7. 2. 2017

Abstrakt

Studie se věnuje možnostem, které skýtá metoda vysokoteplotní karbonátové smyčky pro cyklický záchyt oxidu uhličitého. Diskutována je separace uvedeného skleníkového plynu ze spalin produkovaných při výrobě elektrické energie, tepla a též při významných průmyslových procesech. Na základě literárních pramenů je tato metoda porovnávána s jinými absorpčními a adsorpčními postupy. Základní provozní parametry metody se opírají o literární řešerši a vlastní laboratorní měření realizované na aparatuře s pevným ložem sorbentu. Pomocí údajů z Integrovaného registru znečišťování životního prostředí a dalších veřejných databází byl vyhotoven a kriticky vyhodnocen přehled významných zdrojů oxidu uhličitého v České republice.

Regenerative method of carbon dioxide capture from energy processes

The study deals with the opportunities offered by the method of high-temperature carbonate loop for cyclic regenerative carbon dioxide capture. Separation of the mentioned greenhouse gas from the exhaust flue gases produced during the production of electricity, heat, and also in major industrial processes is discussed. Based on literary sources, this method is compared with other absorption and adsorption procedures. The basic operating parameters of the method are based on literary research and laboratory experimental measurements carried out on the apparatus with the sorbent fixed bed. Survey of the important sources of carbon dioxide in the Czech Republic was elaborated and critically evaluated using data from the Integrated Pollution Register and other public databases.

Regenerative Erfassung des Kohlendioxids aus den Energieprozessen

Die Studie befasst sich mit Möglichkeiten, welche die Methode der Hochtemperatur-karbonatschleife für zyklische CO₂-Erfassung bietet. Diskutiert wird die Abscheidung des genannten Treibhausgases aus den Gasverbrennungsprodukten, die bei der Strom- und Wärmeerzeugung sowie auch bei wichtigen Industrieprozessen entstehen. Auf Basis von Literaturrecherchen wird diese Methode mit anderen Absorptions- und Adsorptionsverfahren verglichen. Die grundlegenden Betriebsparameter dieser Methode basieren auf der Literatursuche und eigenen Labormessungen, die auf einer Apparatur mit festem Sorptionsbett realisiert wurden. Mithilfe von Angaben aus dem Integrierten Register der Umweltverschmutzung und weiteren öffentlichen Dateien wurde eine Übersicht von bedeutenden CO₂-Quellen in der Tschechischen Republik erarbeitet und kritisch bewertet.

Klíčová slova: oxid uhličitý, spaliny, vysokoteplotní sorpce, energetika.

Keywords: carbon dioxide, flue gas, high temperature sorption, power industry.

1 Úvod do problematiky

Cílem zde prezentovaného článku je poskytnout základní technické informace o tzv. karbonátové smyčce, jakožto jedné dílčí metodě odstraňování oxidu uhličitého ze spalin produkovaných velkými stacionárními zdroji. Studie shrnuje parametry metody, ověřené vlastním laboratorním měřením, a uvádí též perspektivy, které by uvedený postup nabízel v případě jeho praktického nasazení na energetických a průmyslových zařízeních v České republice. Na druhou stranu je třeba zdůraznit, že tato studie se nezabývá ekonomickým hodnocením aplikace karbonátové smyčky, jako jsou konstrukční a provozní náklady, životnost zařízení, ovlivnění energetické bilance např. elektrárenského bloku apod. Stejně tak není v článku diskutováno další nakládání se separovaným oxidem uhličitým, jako je jeho hlubinné geologické ukládání apod. Důvodem je, že problematika ukládání CO₂ je natolik komplexní fenomén, jehož adekvátní popis by si vyžádal zcela samostatnou studii.

Oxid uhličitý je všeobecně vnímán jako jistý symbol antropogenního působení na světové klima. Děje se tomu tak i přes

skutečnost, že index GWP oxidu uhličitého je dle páté hodnotící zprávy IPCC (AR5) roven pouze 1/28 indexu methanu a 1/265 oxidu dusného. Uvedené hodnoty jsou vztaženy na 100-letý časový horizont [1]. Výrazně negativní společenské vnímání CO₂ však bohužel není iracionální, neboť je založeno především na skutečnosti, že CO₂ je do atmosféry emitován v masovém měřítku. K danému problému např. US Environmental Protection Agency (EPA) uvádí, že z celkových globálních emisí skleníkových plynů připadá 65 % právě na oxid uhličitý [2]. Dle údajů uváděných v rámci Global Carbon Project (GCP) činily v roce 2014 globální emise uhlíku z užití fosilních paliv 9,795 Gt, což v přepočtu na CO₂ představuje 35,9 Gt. Tato čísla znamenají nárůst o 0,6 % oproti hodnotám v roce 2013, ale především nárůst o 60 % oproti roku 1990, který slouží jako referenční rok pro regulace v rámci Kjótského protokolu [3].

Jak uvádí např. Boden a kol. ve své studii z roku 2015, všech 28 států Evropské unie se na světových emisích CO₂ podílí pouze 10 %, zatímco Čína produkuje 28 % a Spojené státy 16 % emisí tohoto plynu [4]. Relativně malý příspěvek států EU k celkovým emisím však nelze bagatelizovat. V evropských

státech je dlouhodobě prosazována doktrína, dle které by se EU měla stát lídrem v oblasti omezování emisí skleníkových plynů.

Dosud nebylo jednoznačně prokázáno ani kvantifikováno, do jaké míry antropogenní činnost vede ke globálním klimatickým změnám. Naproti tomu dle relevantních studií jsou v posledních dekádách dobře dokumentovány značné klimatické anomálie svědčící o nárůstu tepelné energie akumulované v atmosféře.

Do popředí zájmu se dostává především problém desertifikace, jenž je uvažován jako jeden z klíčových faktorů způsobujících závažné problémy sociopolitického rázu. Vztah mezi predikovanými klimatickými změnami, mitigačními a adaptačními strategiemi v různých takto postižených oblastech světa řešili např. Salinas a Mendieta pro oblast Chile [5], Armah a kol. v oblasti středozápadní Afriky [6] nebo Misra v Indii [7]. Kromě desertifikace se věnuje pozornost trendu zvyšování četnosti extrémních jevů v počasí. Dopady výkyvů teploty, četnosti srážek, změn atmosférického tlaku atd. na lidské zdraví se věnuje např. studie, kterou publikoval Kirch a kol. [8].

Dopad extrémních jevů na produkci základních potravinářských komodit je rovněž velmi nebezpečný fenomén, který se nyní týká i Evropy. Kupříkladu problematika zvýšené fluktuace ve výnosech obilí v Nizozemí v souvislosti s těmito jevy je diskutována ve výzkumu, který publikovali Powell a Reinhard [9]. Velmi ilustrativní je též příklad růstu četnosti extrémně vysokých teplot v oblasti Středního východu a severní Afriky, spojených s poklesem ročních srážkových úhrnů ve stejné oblasti, jak uvádí Lelieveld. Autor ve své publikaci dále uvádí alarmující výstupy z navrženého klimatického modelu, jež pro danou oblast extrapoluje pro časový horizont 21. století [10].

Na mezinárodní úrovni byla v podstatě všeobecně akceptována myšlenka nasazení preventivních opatření vedoucích ke snižování emisí všech GHG, a to nezávisle na konečném potvrzení míry antropogenního vlivu na klima. Důvodem jsou obavy z prodlení, které by mohlo vyústit v nevratné klimatické změny těžko predikovatelných následků. Z tohoto důvodu se princip prevence stal stěžejním bodem přijímání legislativních opatření v mezinárodním měřítku [11].

Jak bylo uvedeno výše, navzdory Kjótskému protokolu emise skleníkových plynů oproti roku 1990 dále rostou. Nepříznivý vývoj globálních teplot a atmosférických koncentrací GHG reflektuje též Pařížská dohoda, přijatá dne 12. prosince 2015 na 21. konferenci smluvních stran Rámcové úmluvy OSN o změně klimatu (COP 21). Hlavními cíli uvedené dohody je udržení nárůstu globální teploty pod hranicí 2 °C oproti preindustriálnímu období a usilování o udržení teplotní změny do 1,5 °C. Dále se smluvní strany zavázaly zvýšit adaptabilitu vůči nepříznivým dopadům klimatických změn aj. Základní pojmy, cíle a opatření vedoucí ke snížení emisí skleníkových plynů, kontrolní mechanismy atd. jsou rozpracovány celkem ve 28 prováděcích člancích. Pařížská dohoda se v jednom klíčovém parametru výrazně liší od předchozího Kjótského protokolu. Kjótský protokol vztahuje povinnosti pouze na vyspělé státy, zatímco Pařížská dohoda ukládá povinnost stanovit si vlastní mitigační závazky všem jejím signatářům bez výjimky. Státy EU se zavázaly ke společnému cíli snížit emise GHG do roku 2030 o 40 % ve srovnání s rokem 1990. Byla stanovena dvě

kritéria, po jejichž splnění vstoupí dohoda v platnost. Prvním kritériem byla ratifikace minimálně 55 smluvními stranami a druhým byla ratifikace takovým počtem států, aby jejich úhrnné emise reprezentovaly alespoň 55 % globálních emisí GHG [12].

Ratifikační proces probíhal následovně. Po přijetí textu dohody následovalo relativně dlouhé období, kdy počet ratifikujících stran a jejich podíl na celkových emisích GHG byl velmi nízký. Ke zlomu došlo 3. září 2016, kdy ve stejný den dohodu ratifikovaly Spojené státy i Čína. Významným milníkem byla ratifikace Indií, k níž došlo 2. října 2016. Evropská unie jako celek se k ratifikačnímu procesu připojila dne 5. října 2016, kdy jej schválil Evropský parlament. Z jednotlivých členských zemí EU však k uvedenému datu dohodu reálně ratifikovala jen menšina. Dne 5. října 2016 nicméně došlo k překročení obou prahových hodnot, kdy ze 191 signatářů ratifikovalo 74, čímž bylo dosaženo pokrytí 58,82 % globálních emisí. V souladu s nastavenými pravidly pak dohoda vstoupila v platnost 4. listopadu 2016, tedy 30. den po splnění těchto výše uvedených kritérií [13].

Jestliže se zohlední predikce z klimatologických modelů, extrapolace údajů o změnách srážkových úhrnů, četnosti extrémních meteorologických jevů atd., a rovněž v důsledku ratifikačního procesu Pařížské dohody i dalších mezinárodních závazků, plyne pro ČR nutnost zabývat se v příštích letech emisemi CO₂ velmi intenzivně.

2 Obecné možnosti snižování emisí GHG

Na nejobecnější úrovni generalizuje Kaya možnosti docílení poklesu emisí skleníkových plynů, a to včetně hypotetických. Navrhl přehledovou rovnici, z níž jsou dobře patrné všechny klíčové faktory způsobující růst atmosférické koncentrace CO₂. Její vyčíslení je nicméně z důvodů vysoké komplexnosti spolupůsobících dějů velmi obtížné.

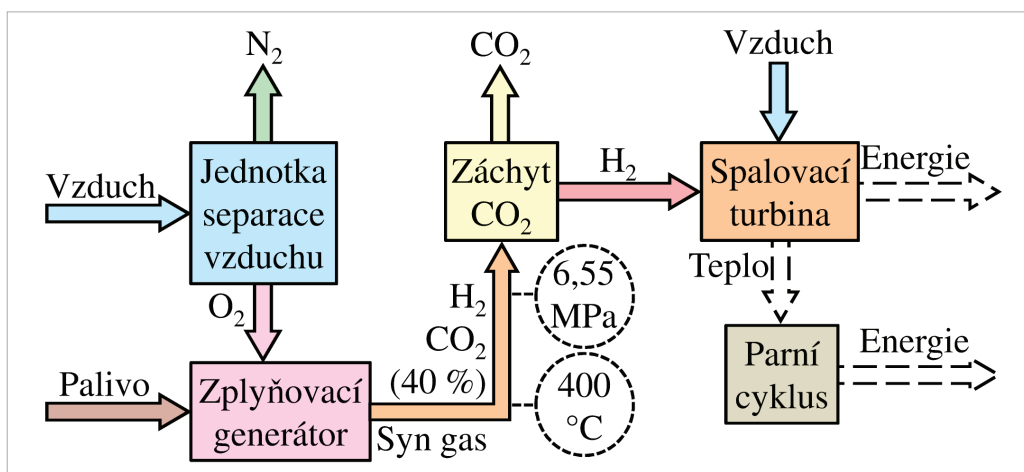
$$\text{CO}_2\uparrow_{\text{celkový}} = \text{POP} \cdot \text{HDP}_{\text{PC}} \cdot \left(\frac{\text{CO}_2\uparrow}{\text{HDP}} \right) - \text{CO}_2\downarrow_{\text{bio}} \quad (1)$$

V rovnici figurují následující proměnné: CO₂↑_{celkový} je množství CO₂ celkově uvolněného do atmosféry, POP značí světovou populaci, HDP_{PC} je hrubý domácí produkt na hlavu, EN/HDP je spotřeba energie na vytvoření domácího produktu, CO₂↑/EN reprezentuje poměr uvolněného oxidu uhličitého na jednotku spotřebované energie a konečně CO₂↓_{bio} představuje celkový oxid uhličitý absorbovaný biosférou a geosférou [14]. Zde prezentovaná studie zaměřená na karbonátovou smyčku se tudíž zabývá pouze jediným členem rovnice, a sice snižováním poměru oxidu uhličitého uvolněného na jednotku vyrobené, resp. spotřebované energie.

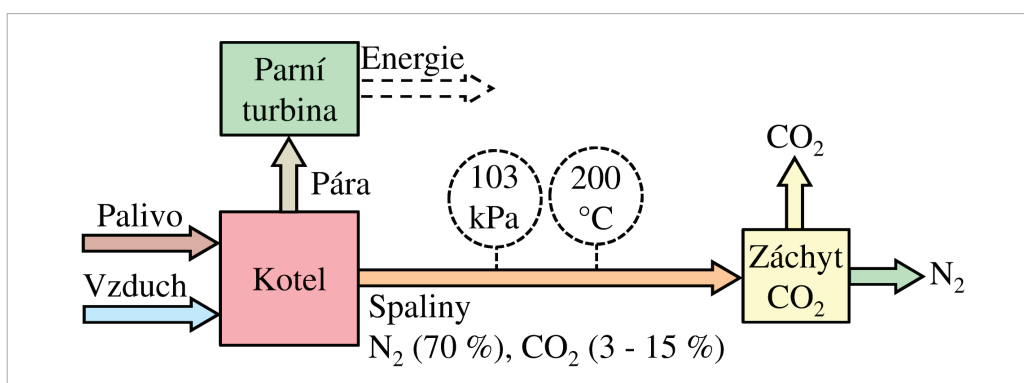
Procesy zachytu oxidu uhličitého emitovaného při spalování uhlikatých paliv lze pro zřehlednění rozdělit do tří základních skupin. Konkrétně jde o procesy pre-combustion, post-combustion a oxy-combustion, označované též jako oxy-fuel procesy. V rámci každé z uvedených kategorií je oxid uhličitý generován za jiných teplotních a tlakových podmínek a rovněž jeho koncentrace v příslušném plynném proudu jsou různé. Z tohoto důvodu jsou pro každou z těchto skupin preferovány technicky

odlišné metody vlastní separace CO_2 . Zjednodušená schémata tří kategorií řešení zachytu tohoto skleníkového plynu jsou znázorněna na obrázcích č. 1 – 3 v podobě, v jaké je uvádí ve své monografii Gomes [15]. Pre-combustion procesy jsou založeny na zplynění paliva kyslíkem, následném oddělení oxidu uhličitého z generátorového plynu a konečném spalení čistého vodíku v turbině. Princip tohoto využití uhlí je velmi dobře znám z paroplynových elektráren s integrovaným zplyňováním uhlí (IGCC

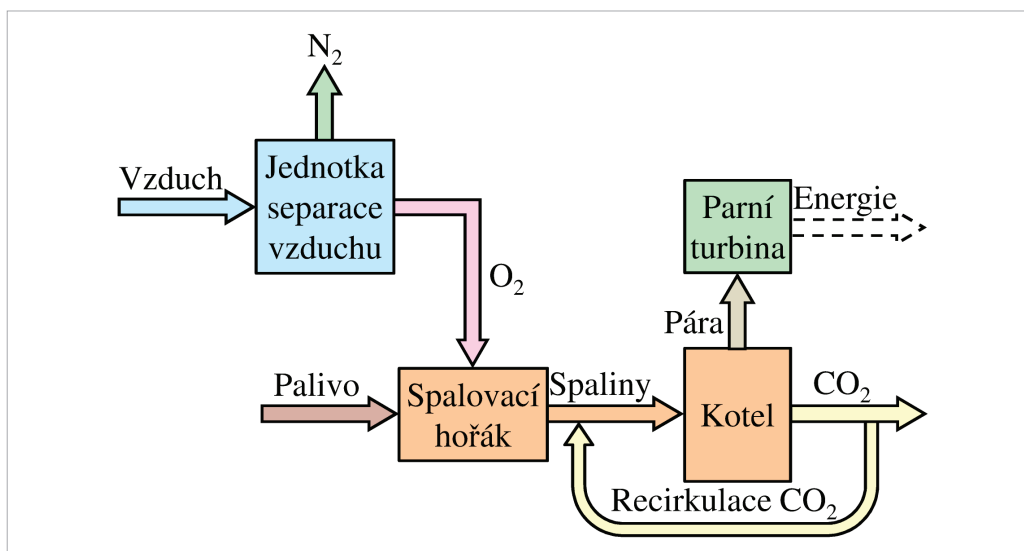
– Integrated Gasification Combustion Cycle, resp. Integrated Gasification Combined Cycle), jejichž tuzemským příkladem je elektrárna Vřesová, vybudovaná v roce 1996 [16]. Jak bude uvedeno dále, zdroje tohoto typu umožňují zpravidla zprovoznění zachytu CO_2 bez významných technických problémů již za současného stavu technologie. Post-combustion procesy jsou založeny v podstatě na implementaci zachytu CO_2 ze spalin produkovaných běžnými spalovacími zařízeními, jako jsou



Obr. 1: Schématické znázornění pre-combustion procesů zachytu CO_2 . [15]



Obr. 2: Schématické znázornění post-combustion procesů zachytu CO_2 . [15]



Obr. 3: Schématické znázornění oxy-combustion procesů zachytu CO_2 . [15]

např. granulární kotle na práškové uhlí apod. Naproti tomu oxy-combustion procesy vyžadují přepracování významné části celé spalovací technologie. Principiálně není třeba řešit separaci CO_2 , ale pouze přípravu čistého kyslíku ze vzduchu. Produktem spalování čistým kyslíkem jsou pak spaliny prosté dusíku a též oxidů dusíku generovaných termickým mechanismem. Nevýhodou tohoto přístupu je však značná energetická náročnost provozu kyslíkárny a též technické problémy plynoucí ze zvýšení spalovací teploty v důsledku oxidace čistým O_2 . Z důvodu udržení teplot v akceptovatelných mezích se absence dusíku ve spalinách řeší recyklací části spalin [17].

3 Příklady aktuálně dostupných metod separace oxidu uhličitého

Různých fyzikálních a chemických postupů separace oxidu uhličitého byl do současnosti navržen a laboratorně či polo-provozně otestován relativně velký počet. Níže však jsou blíže popsány pouze metody, jejichž rozpracovanost již dosahuje nebo v blízké budoucnosti dosáhne měřítka provozního nasazení či alespoň pilotní jednotky. Z hlediska fyzikálně-chemické podstaty lze jednotlivé metody zachytu CO_2 rozdělit do čtyř hlavních kategorií, a to na absorpční procesy, adsorpční procesy, tzv. CLC procesy (Chemical Looping Combustion) a membránovou separaci. Konkrétně karbonátová smyčka, jež je předmětem tohoto článku, je příkladem konkrétního CLC procesu. Membránová separace není v rámci zde prezentované studie blíže popisována. Jedná se sice o soubor velmi perspektivních metod, jejichž provozní nasazení pro zachyt oxidu uhličitého však zatím stále vyžaduje náročný výzkum a vývoj. Třemi hlavními proudy v technice membránové separace se zabývá např. Luis a kol. Ve své práci shrnují hlavní výhody, ale též dosud přetrvávající omezení metod nedisperzní absorpce s použitím porézních membrán, plynové permeace a zakotvených kapalných membrán [18].

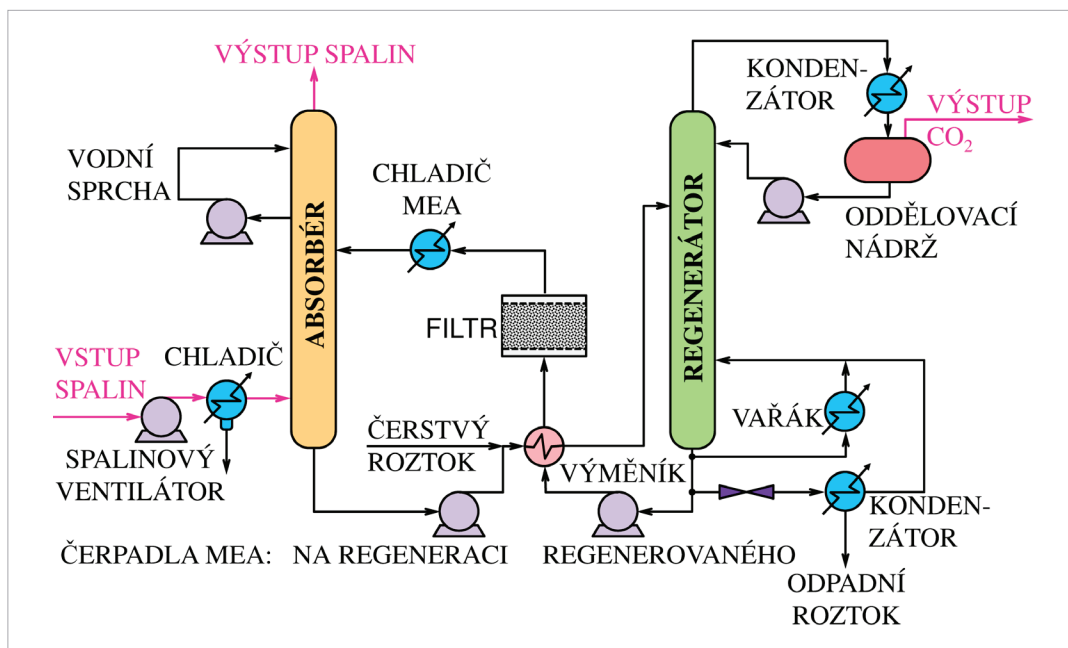
3.1 Absorpční metody

Absorpční metody lze ze všech jmenovaných postupů označit za technicky nejzralejší. V porovnání s postupy adsorpčními nebo membránovou separací jsou dle níže citovaných autorů absorpční metody již za současného stavu poznání k dispozici na úrovni, jejíž implementace do průmyslové podoby nevyžaduje rozsáhlý primární výzkum. Obecně však stále přetrvávají problémy technického rázu, což je společný znak všech dosud navrhovaných způsobů separace CO_2 . Z absorpčních metod je třeba zmínit především zachyt CO_2 pomocí roztoku aminů. Rochelle se ve své studii zabývá hlavními přednostmi a nedostatky aminové vypírky a uvádí aktuální průmyslově dosažitelné hodnoty spotřeby energie pro separaci CO_2 a jeho kompresi [19]. Vzhledem k tomu, že se jedná o typického představitele klasické koncepce absorpční vypírky oxidu uhličitého, je na obrázku č. 4 připojeno blokové schéma metody. Hlavní výhodou je, že celá technologie i její jednotlivé prvky jsou od 30. let do současnosti dobře prověřené a provozní parametry známe, byť základním účelem aminové vypírky bylo čištění zemního plynu. I přes velké pokroky v optimalizaci energetické bilance procesu, především v oblasti uvolňování absorbovaného CO_2 z kapalné fáze, se jedná o postup náročný jak po stránce energie, tak po stránce doplňování procesních ztrát aminu. Rao a Rubin

se zabývali modelováním účinnosti a nákladů technologie užívací MEA (monoethanolamin) v případě retrofitu současných elektráren spalujících fosilní paliva. Výše uvedená energetická náročnost se více projevila u dodatečné montáže post-combustion absorpce na stávající elektrárny, než při výstavbě nového zdroje majícího již v rámci projektu zachyt CO_2 implementován [20]. Rozsáhlé porovnání sorpčních vlastností 76 různých aminů publikoval Puxty a kol. Jejich parametry byly vztahovány k monoethanolaminu, jakožto standardnímu absorbentu. Bylo nalezeno sedm sloučenin, konkrétně jeden primární, tři sekundární a tři terciální aminy, jejichž vlastnosti výrazně převyšovaly MEA. Výsledky byly ověřeny pomocí kombinace isothermní gravimetrické analýzy a absorpční laboratorní aparatury [21].

Dosud není na plně průmyslové úrovni provozována žádná jednotka aminové vypírky CO_2 v rámci pre- nebo post-combustion procesů. Je však třeba zmínit některé jednotky pilotní a demonstrační mající již relativně velký výkon v rozmezí 1,2 - 50 t CO_2 /den. Velmi přehledným pramenem shrnujícím technické parametry a výkon jednotlivých jednotek je studie publikovaná Abu-Zahrem a kol. Z pohledu Evropy lze uvést především demonstrační jednotku Doosan Power Systems (Yorkshire, Velká Británie) o kapacitě 100 t/den, provozovanou od roku 2011. Jednotka spuštěná ve spolupráci firem Siemens a E.ON roku 2009 na elektrárně Staudinger (SRN) ověřila v kontinuálním provozu použitelnost post-combustion zachytu pomocí solventu na bázi solí aminokyselin. Za stejným účelem byla na elektrárně Wilhelmshaven (SRN) vybudována v roce 2010 jednotka o kapacitě 3 t/h používající modifikovaný roztok MEA [22]. Teprve dlouhodobější bilance provozu pilotních jednotek umožní kvalifikovaně zhodnotit efektivnost a finanční udržitelnost této koncepce.

Obdobně jako aminová vypírka je technicky na průmyslové úrovni dobře zvládnutý proces Rectisol, licencovaný současně firmami Linde a Lurgi. S výše uvedenou aminovou metodou má společnou především dlouhou historii a též skutečnost, že proces původně nebyl vyvinutý pro účely mitigace emisí CO_2 . Obecně se jedná o vícefázovou fyzikální vypírku kyselých složek z plynné směsi za použití methanolu při nízkých teplotách. Proces Rectisol a jemu analogické systémy byly optimalizovány pro čištění syntézního plynu, a v případě separace CO_2 je proto logicky vhodnější pro jeho pre-combustion zachyt. Přednosti tohoto způsobu odstraňování CO_2 vynikají především při implementaci v elektrárnách typu IGCC. Pro účely čištění generátorového plynu je tento systém úspěšně používán v již citované elektrárně Vřesová, kde však v současné době není nastaven pro vypírku CO_2 [16]. Padurean et al. ve svém článku porovnává podmínky použití různých solventů pro tento účel. Ve srovnání s methanolem a N-methyl-2-pyrrolidonem uvádí vyšší účinnost při použití dimethyletherů polyethylenglykolů [23]. Parametry provozu fyzikální vypírky ve srovnání s membránovou separací se zabývá ve své studii Pennline et al. [24]. Spigarelli and Kawatra ve své studii shrnují přehledně hlavní parametry nyní dostupných metod pre-combustion, post-combustion, jakož i oxy-combustion procesů zachytu CO_2 . V případě metod fyzikální vypírky opět vyzdvihují jejich aplikovatelnost v rámci pre-combustion separace, zejména u elektráren IGCC [25]. Z uvedených studií je však patrné, že již existující absorpční procesy kladou velké finanční nároky na



Obr. 4: Zjednodušené schéma absorpce oxidu uhličitého roztokem monoethanolaminu. [19]

použitá činidla, konstrukci aparátů a energii. Metody pracující na principu fyzikální vypírky mají větší potenciál při pre-combustion zachytu CO_2 oproti separaci této substance ze spalín. To představuje problém pro retrofit již existujících elektráren.

První nově budovanou velkokapacitní jednotkou v pravém slova smyslu je elektrárna Kemper County (Mississippi, USA) mající při výkonu 582 MWe roční kapacitu 3 Mt CO_2 . Zařízení na principu IGCC užívá pre-combustion absorpci oxidu uhličitého a sulfanu pomocí procesu Selexol. Elektrárna spaluje energetický plyn získaný zplyněním lignitu metodou TRIG (Transport Integrated Gasification). Přestože v červenci 2016 byla zprovozněna zplyňovací jednotka, technologie absorpce CO_2 dosud aktivní není, a proto nejsou k dispozici relevantní procesní data. Po celou dobu výstavby se projekt potýká s problémy, jež vedly opakovaně k navyšování investičních nákladů [26].

3.2 Adsorpční metody

Z pohledu potenciálu pro zachyt oxidu uhličitého v průmyslovém měřítku byly zkoumány především běžně známé adsorbenty, z nichž lze jmenovat $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, přírodní a syntetické zeolity a uhlíkaté adsorbenty. Pokud jde o technické řešení adsorpčního zachytu, jsou testovány prakticky rovněž všechny konvenční postupy jako je tlakový či vakuově-tlakový swing (PSA, VSA), teplotní swing (TSA) nebo elektrický swing (ESA).

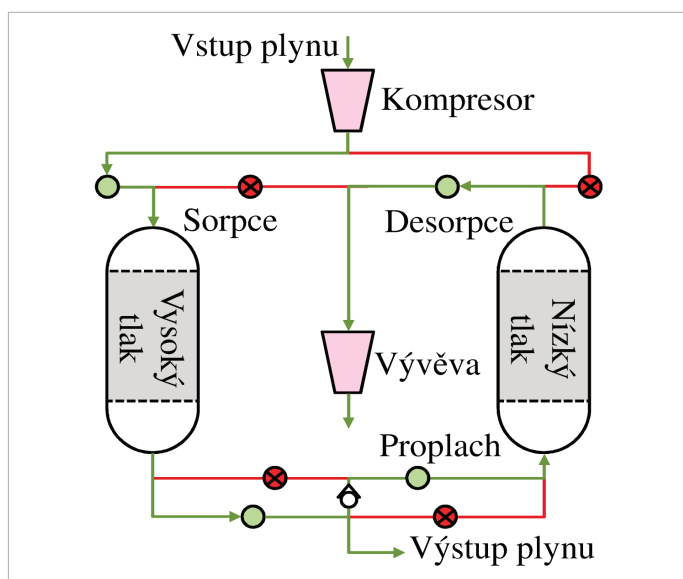
Metoda VSA je řadou výzkumníků považována za slibnou cestu. Za příklad může sloužit studie zaměřená na testování procesních podmínek VSA, kterou publikovali Xiao, Zhang a Webley. Pro sorpci CO_2 ze spalín s obsahem této složky 12 % mol. bylo jako vhodný sorbent zvoleno molekulové síto 13X. Rozhodujícím parametrem uvedené metody je dosahovaná úroveň vakua, která byla v tomto případě 4 kPa abs. Za těchto podmínek byla v devítistupňovém cyklu při vstupní teplotě plynu 67 °C získána výstupní frakce o obsahu CO_2 nad 90 %

a při udržování výtěžnosti vyšší než 70 %. Autoři poukázali na skutečnost, že již mírné zvýšení tlaku na 10 kPa způsobí významné snížení obou procesních parametrů [27].

Metoda TSA ve srovnání s výše uvedenou nepoužívá k de-sorpci velkou změnu tlaku, ale termickou desorpci za použití zpětného proplachu horkým separovaným oxidem uhličitým. Princip metody a její technické limity jsou patrné v aktuálně publikovaných pracích na toto téma. Např. Ntiamoah a kol. testovali TSA metodu na pracovišti University of Melbourne. K výzkumným účelům byl použit systém vybavený pouze jednou kolonou plněnou komerčně dostupným zeolitem NaUSY. Pokud se k desorpci využíval pouze proud CO_2 temperovaný na 150, 200 a 250 °C, byl získán produkt o čistotě shodně >91 %, ale s rostoucí výtěžností 55,5 %, 76,2 % a 83,6 % v závislosti na teplotě desorpce. Spotřeba tepla na desorpci rostla z 3,4 na 4,5 MJ.kg⁻¹. Pokud se však před desorpcí zařadilo čištění CO_2 , vzrostla čistota produktu na 96 % při výtěžnosti 90,8 %, což je úroveň akceptovatelná pro praktickou separaci CO_2 ze spalín. Experimentálně zjištěné hodnoty byly s dobrou shodou porovnány s modelem vytvořeným v adsorpčním simulačním programu Aspen [28].

Metoda ESA byla zkoumána především pro případy, kdy spaliny, z nichž je oxid uhličitý odstraňován, obsahují pouze nízké molární zlomky tohoto plynu. Typickým příkladem je spalování zemního plynu, jehož spaliny obsahují méně než 5 % mol. CO_2 . Grande a Rodrigues zkoumali použití aktivního uhlí jakožto selektivního adsorbentu pro metodu ESA aplikovatelnou v plynových elektrárnách. Testovaný sorbent v podobě bloků ve tvaru včelí plástve (honeycomb) vynikal nízkým elektrickým odporem, což je pro uvedenou metodu vhodné, a vysokou selektivitou pro CO_2 . Pro tento postup deklarovali, při získání výstupního plynu s obsahem CO_2 89,7 % mol., celkovou spotřebu energie 1,9 GJ.t⁻¹ zachyceného CO_2 [29,30].

Problém všech systémů založených na principu fyzikální adsorpce je nízká přenosová kapacita sorbentů vztažená k je-



Obr. 5: Zjednodušené schéma metody vakuově-tlakového swingu. [27]

jich hmotnosti. Z toho pak pro konstrukci průmyslových jednotek vyplývá nutnost výstavby adsorbérů velkých rozměrů a tomu odpovídající velikost vsázky sorbentu.

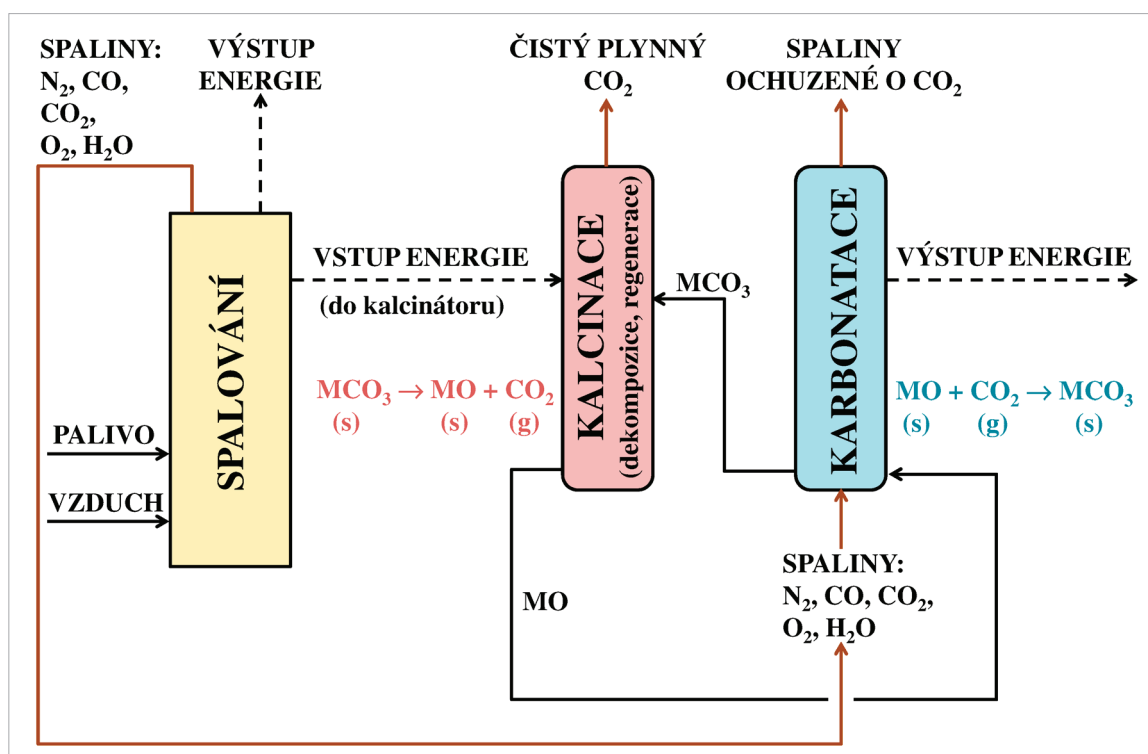
4 Metoda vysokoteplotní karbonátové smyčky

4.1 Princip fungování metody

Karbonátová smyčka používá, podobně jako tomu bylo v případě adsorpčních postupů, tuhý substrát, na který se separovaná složka váže. Na rozdíl od výše diskutovaných postupů fyzikální adsorpce je v případě karbonátové smyčky k selektivnímu

oddělení CO_2 ze směsi plynů využívána jeho heterogenní chemická reakce s kalcinovaným sorbentem. Ve velmi zjednodušené podobě lze karbonátovou smyčku popsat tak, jak je naznačeno na obrázku č. 5. Smyslem metody je pracovat v pokud možno uzavřeném cyklu, v němž se užívá vsázka vhodně zvoleného sorbentu v podobě termolabilního uhličitanu. Uhličitán je v prvním kroku vratně rozložen na reaktivní oxid za současného uvolnění čistého plynného CO_2 . Ve druhém kroku je pak oxid konfrontován se spaliny, v nichž reaguje s CO_2 opět za vzniku výchozího uhličitanu.

Zařízení v klasickém uspořádání sestává ze dvou reaktorů. První reaktor, označovaný jako kalcinátor, slouží k regeneraci sorbentu. Za předpokladu, že se jako činidlo použije čistý uhličitán vápenatý, probíhá v kalcinátoru termický rozklad $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Uvolněný oxid uhličitý opouští reakční prostor v koncentrované podobě, v níž jej lze komprimovat na tlak vhodný pro geologické uložení nebo případné technické využití. Teplo pro zajištění uvedené endotermické reakce je získáváno např. spalováním dodatečného paliva. Ve druhém reaktoru, označovaném též jako karbonátor, probíhá vlastní sorpce oxidu uhličitého. Děje se tak reverzáci výše uvedené reakce $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$, ke které dochází za teploty cca o 250°C nižší než při procesu kalcinacím. Karbonatační reakce je naopak exotermní, což umožňuje část tepla použitého na kalcinaci opět získat a využít. Pokud jde o konstrukční řešení jednotky, byla testována řada různých variant, mezi nimiž však převažují reaktory fluidní, a to v provedení se stacionární fluidní vrstvou, častěji však s cirkulující fluidní vrstvou sorbentu. Méně zastoupené jsou jednotky s průtočnými reaktory s pevnou vrstvou sorbentu. Dvoureaktorový systém může být nahrazen i systémem s jediným reaktorem pracujícím periodicky v režimu kalcinace nebo karbonatace [31].



Obr. 6: Obecné schéma vysokoteplotní karbonátové smyčky, kde symbol M = Mg nebo Ca.

Ve světě již bylo realizováno více zařízení pracujících na zde popsaném principu. Ačkoli nebyla dosud karbonátová smyčka nasazena v plném komerčním měřítku, její vlastnosti jsou dobře popsatelné na základě zkušeností z provozu pilotních jednotek.

Na prvním místě je třeba zmínit pilotní jednotku o tepelném výkonu 1 MW realizovanou v Německu pracovištěm Technische Universität Darmstadt. O výsledcích jejího provozu bylo v uplynulých letech publikováno několik studií, z nichž jsou patrné jednak dosahované účinnosti separace CO_2 , podmínky provozu, ale též problémy této metody. Jednotka byla navržena pro testování post-combustion zachytu CO_2 z tepelných elektráren spalujících fosilní paliva. Systém sestává ze dvou vzájemně propojených reaktorů s cirkulující fluidní vrstvou (CFB, circulating fluidized bed). V kalcinátoru je teplo nezbytné k rozkladu CaCO_3 získáváno spalováním dodatečného tuhého nebo plynného paliva ve vzduchu obohaceném o kyslík. Podrobná zpráva o dvou testovacích kampaních byla publikována v roce 2013 a uvádí, že v rámci několikahodinového monitorovaného kontinuálního provozu bylo průběžně dosahováno účinnosti zachytu CO_2 vyšší než 90 %. Regenerace CaO v kalcinátoru probíhala spalováním propanu a práškového uhlí [32]. V následujícím roce 2014 byla publikována souhrnná zpráva o provozu cirkulující fluidní vrstvy po dobu překračující 1 500 hodin, z nichž po dobu více než 400 h probíhal zachyt CO_2 . Opět se potvrdila vysoká účinnost procesu, kdy byly v karbonátoru dlouhodobě zaznamenávány hodnoty až 85 %. V případě, že se do celkové bilance CO_2 započítal i oxid uhličitý produkovaný oxy-fuel spalováním v kalcinátoru, dosáhla celá jednotka účinnosti zachytu přes 90 % [33].

Pilotní jednotka menšího tepelného výkonu 200 kW byla realizována institutem IFK (Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik) při univerzitě ve Stuttgartu. Design zařízení se opírá o výsledky experimentů prováděných v rámci přípravné fáze projektu v laboratorním měřítku. Stejně jako v předešlém případě má pilotní zařízení ověřit podmínky post-combustion zachytu CO_2 ze spalin tepelných elektráren spalujících fosilní paliva. Jednotka opět funguje na principu dvou propojených reaktorů s cirkulující fluidní vrstvou, kterýžto komplet bývá v praxi označován zkratkou DFB (Dual Fluidized Bed). Karbonatace je provozována v teplotním rozsahu 600-700 °C a kalcinace v rozsahu 850-950 °C. Testy kontinuálního provozu prokázaly opět vysokou hodnotu celkové účinnosti zachytu CO_2 překračující 90 % [34].

Velmi významnou demonstrační jednotkou se stal systém instalovaný v areálu uhelné elektrárny „La Pereda“, vlastněné důlní společností HUNOSA. Tato elektrárna o elektrickém výkonu 50 MW pracuje na principu spalování v cirkulující fluidní vrstvě a je určena ke zpracování uhelné frakce získané z kalů z prání uhlí. Jednotka zachytu CO_2 zpracovává 1/150 objemu všech spalin elektrárny. Zařízení sestává ze dvou vzájemně propojených CFB reaktorů výšky 15 m. Kalcinátor užívá, stejně jako v případě výše uvedené jednotky ve Stuttgartu, spalování dodatečného paliva v režimu oxy-fuel. Byly publikovány výsledky testů zařízení pokrývající v součtu několik stovek provozních hodin činnosti systému v ustáleném stavu. Zařízení bylo opět schopné dosahovat účinnosti sorpce CO_2 vyšší než 90 %, a to při dávkování aktivního CaO v mírném přebytku vůči molárnímu průtoku CO_2 [35].

Z pohledu účinnosti lze nabýt dojmu, že technologie již nevykazuje podstatné problémy bránící jejímu plně provoznímu nasazení. Bohužel tomu tak není, jak je ukázáno níže.

4.2 Problémy karbonátové smyčky vyžadující vývoj

Zásadním problémem karbonátové smyčky je již zmíněný postupný pokles výchozí sorpční kapacity vápence. Na problém neúplné reverzibility reakce $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ upozornil již 70. letech Barker, který usuzoval, že k tomuto jevu dochází z důvodu termické sintrace [36]. S delším časovým odstupem se pozornost odborné veřejnosti k tomuto tématu vrátila právě v souvislosti s potřebou nalezení vhodného sorbentu pro zachyt CO_2 . V rámci následných studií byly definovány dva další významné faktory zamezující difúzi plynu do částic kalcinovaného vápence a tím blokuující účinnou sorpci. Prvním faktorem je postupné zmenšování průřezu pórů při cyklickém opakování karbonatace a dekarbonatace v důsledku tvorby prostorově objemnějšího CaCO_3 . Jako druhý faktor byly popsány změny morfologie částic kalcinátu způsobující postupné uzavírání pórů [37].

V laboratorním měřítku byl otestován a následně publikován relativně velký počet možností, jak připravit vápenaté sorbenty se zvýšenou odolností proti zmíněným jevům. Některé práce se věnovaly přípravě CaO z různých chemických prekurzorů tak, aby měl výsledný produkt co největší porozitu v oblasti mezo a makropórů, čímž by byla zlepšena celková kinetika chemisorpce i konverze. Mokrou precipitační metodou připravili mezoporézní CaO s velkým specifickým povrchem např. Gupta a Fan [38]. Směsný sorbent s velkým celkovým objemem pórů a se zvýšenou odolností proti sintraci připravil Liu a kol. z organických solí hořčíku a vápníku s kyselinou d-glukonovou. Po kalcinaci uvedeného prekurzoru pak vznikly oxidy CaO a MgO používané dále jako sorbent pro karbonátovou smyčku [39]. Metodou sol-gel připravil Chen sorbent s aktivní složkou CaO , jejíž struktura byla proti sintraci a morfologickým změnám stabilizována oxidy MgO , MnO_2 a TiO_2 [40]. Li navrhl vysoce stabilní směsný sorbent $\text{CaO}-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ a jeho výsledky posléze doplnil a potvrdil i Martavaltzi [41,42]. Stabilizaci CaO pomocí inkorporace solí alkalických kovů testovali Reddy a Smirniotis [43]. Jinou možností jak strukturálně stabilizovat CaO je spojit jej s vhodně zvoleným nosičem, jenž potlačuje morfologické změny. Touto cestou se vydali Reddy a Smirniotis a další [44-46].

Podobných studií byla až do současnosti publikována celá řada a jejich výčet přesahuje rámec tohoto článku. Společným rysem všech těchto metod ale zůstává přechod z cenově velmi dostupné přírodní suroviny v podobě vápence na materiál nějakým způsobem fyzikálně-chemicky modifikovaný a tudíž podstatně nákladnější. Dále je třeba zmínit ještě skutečnost, že smísení aktivní složky (CaO , případně MgO) s nějakým inertním materiálem vždy vede k poklesu dosažitelné teoretické kapacity. Z tohoto důvodu byly vlastní experimenty, jejichž některé výsledky byly již publikovány a jsou též shrnuty níže, směřovány na chemickou reaktivaci přírodního vápence principiálně jednoduchou metodou parní hydratace [47,48]. Důvodem pro toto rozhodnutí byly např. velmi perspektivní výsledky, které v tomto směru publikoval Manovic [49].

Postupný pokles výchozí sorpční kapacity však není jediný problém, který by měl být před zahájením konstrukce provozních jednotek vyřešen. Dalším problémem je kontaminace CaO zbytkovým obsahem SO_2 v nedostatečně odsířených spalínách. Ačkoliv se předpokládá, že zachyt CO_2 bude zařazen na odsířená spalovací zařízení, je nutné přesto počítat s koncentracemi SO_2 až do limitních hodnot aktuálně daných zákonem č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší, resp. vyhláškou č. 415/2012 Sb. Jako příklad může sloužit odsířený zdroj o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 100 MW a spalující pevné palivo. Žádost o první povolení provozu byla podána před 7. 1. 2013 a byl uveden do provozu nejpozději 7. 1. 2014. V souladu s vyhláškou má tudíž stanoven specifický emisní limit pro SO_2 ve výši $400 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Naproti tomu zdroj o jmenovitém tepelném příkonu menším než 50 MW má až do 31. 12. 2017 specifický emisní limit $2\,500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ [50]. Při dimenzování jednotky zachytu CO_2 je nutno do výpočtu zahrnout i nevratnou deaktivaci CaO tvorbou CaSO_4 . Jak je demonstrováno níže v popisu výsledků vlastních laboratorních měření, projevuje se tento efekt velmi výrazně. Heterogenní reakce SO_2 s CaO je velmi dobře známá ze suché metody odsíření. Kinetika reakce je výrazně teplotně závislá, přičemž optimální teplotní interval je $600\text{--}1\,000^\circ\text{C}$. Vzhledem k tomu, že primárně vznikající CaSO_3 je při teplotách nad 600°C termolabilní, probíhá jeho rychlá disproportionace na CaSO_4 a CaS, jenž je v zápětí oxidován rovněž na síran [51]. Bohužel, prakticky shodný teplotní interval je optimální i pro realizaci vysokoteplotní sorpce oxidu uhličitého. Je tudíž žádoucí aplikovat karbonátovou smyčku pouze na velké zdroje odsířené na nejnížší dostupnou mez. Naopak je problematické nasazení karbonátové smyčky na spalovací zařízení nižších výkonů, u nichž jsou výrazně benevolentnější emisní limity.

Třetím významným problémem je postupný rozpad částic vsázky vápence a vysoký otěr způsobený postupnou ztrátou mechanické pevnosti při cyklickém opakování karbonatace a dekarbonatace. Z důvodu teplotních kontrakcí a dilatací a dále změnou objemu jednotlivých molekul v důsledku popsaných chemických reakcí dochází v částicích sorbentu k šíření trhlin. Po každém cyklu proto klesá ve vsázce podíl velkých částic a naopak roste podíl prachový. Při použití vápence v reaktoru s pevným ložem tudíž postupně narůstá tlaková ztráta. V aparátu fluidním se při konstantním objemovém průtoku plynu v každém cyklu zvětšuje podíl vsázky, který překračuje mez úletu. U fluidních zařízení lze uvedený problém obejít použitím systému cirkulující fluidní vrstvy tak, jak je uvedeno u pilotních jednotek [32–35].

Z hlediska designu sorpčního aparátu představuje jistý konstrukční problém správné navržení systému výměníků tepla tak, aby se minimalizovala spotřeba dodatečného paliva na kalcinaci uhličitánu a zároveň aby bylo využito maximum tepla uvolněného při exotermní karbonataci. Z hlediska pořizovacích nákladů je dále nezbytné brát zřetel na volbu vhodného materiálu na konstrukci pláště kalcinátoru, který musí trvale odolávat teplotám okolo 900°C . Jak je uvedeno dále, byly tyto vlastnosti karbonátové smyčky zohledněny při vymezení skupiny technologií, pro něž lze v rámci ČR diskutovanou metodu zachytu CO_2 nasadit.

4.3 Vlastní výsledky testů na tuzemských surovinách

Z výše popsaných důvodů se vlastní výzkumné aktivity zaměřily na testování přírodních vápenců. Experimenty s vápenci měly ověřit pět hlavních parametrů, jimiž byly:

- a) optimální teploty sorpce (tj. karbonatace) a kalcinace (tj. dekarbonatace),
- b) sorpční kapacita vůči CO_2 a její změny při cyklickém opakování karbonatací a dekarbonatací,
- c) vliv složení testovaného vápence na sorpční kapacitu a její změny,
- d) kvantifikování nežádoucí degradace sorpční kapacity působením oxidu siřičitého,
- e) posouzení efektu hydratace kalcinátu pomocí vodní páry, jakožto metody obnovy sorpční kapacity.

Oproti většině dosud publikovaných studií zaměřených na obdobné téma nebyla jako hlavní experimentální metoda zvolena termogravimetrie, ale průtočná aparatura vlastní konstrukce s vertikálním reaktorem a kontinuálním měřením vstupní a výstupní koncentrace CO_2 infračerveným spektrometrem. Důvodem byla nutnost pracovat s řádově většími navážkami vzorků, než umožňuje TGA. Tím byla zajištěna větší reprodukovatelnost výsledků při testování vzorků upravených na velikosti částic 1–2 mm, což více odpovídá granulometrii uvažované v reálných reaktorech s pevným ložem sorbentu. Při zvoleném laboratorním postupu byla navážka 100 g vzorku umístěna do reaktoru a ve zvolené atmosféře podrobena termickému rozkladu spojenému s uvolněním CO_2 . Následovala fáze ochlazení na teplotu karbonatační fáze experimentu, při které byla za izotermních podmínek do vrstvy vzorku přiváděna plynná směs simulující buď zcela bezsírné spaliny nebo spaliny obsahující reziduální koncentraci SO_2 . V této fázi experimentu byly měřeny průnikové křivky CO_2 , jejichž matematickým vyhodnocením byly získány údaje o sorpční kapacitě a při vícenásobném opakování celého postupu též o jejích změnách. Alternativně byla do vrstvy kalcinovaného vápence zaváděna definovaným způsobem vodní pára. Zařazení tohoto kroku mělo zajistit zvýšení porozity částic substrátu a tím i zlepšení sorpčních charakteristik.

Uvedeným experimentům byly podrobeny vápence pocházející celkem z 11 lomů situovaných v České republice. Konkrétně se jednalo o lomy: Hvižďalka, Na špičce, Branžovy, Úpolhavy, Tetín, Holý vrch, Mořina, Velkolom Čertovy schody, Kamenolom Štramberk (katastr Štramberk-Libotín), Vitošov (katastr Zábřeh na Moravě) a Hejná. Škála vzorků pokrývala vápence od vysokoprocenních s obsahem CaCO_3 přes 98,8 % hm. až po vápence obsahující méně než 70 % CaCO_3 a mající naproti tomu zvýšený obsah MgCO_3 (až 12,5 % hm.) a jiných příměsí. Z těchto příměsí byl dominantní u čtyř vzorků SiO_2 s maximálním obsahem přes 20 % hm. nebo Al_2O_3 , jehož nejvyšší obsah v rámci vzorkové základny překročil 6 % hm. Vápence nebyly pro účely testů sorpce CO_2 nijak chemicky modifikovány. Jediná úprava spočívala v rozdrčení materiálu v čelistovém drtiči a následném rozsítování na vibrační sítovačce za účelem získání požadované frakce. V následujícím shrnutí jsou veškeré hodnoty sorpčních kapacit vyjadřovány jako hmotnost CO_2 zachycená na 100 g suchého vzorku surového vápence před první kalcinací.

Dílí výsledky experimentů již byly publikovány a mohou být zestručněny takto. Teoretická kapacita testovaných vápenců se pohybovala v rozmezí 32,4-43,9 g.100 g⁻¹, přičemž průměrná hodnota v rámci celé vzorkové základny dosahovala 40,3 g.100 g⁻¹. V prvním měřeném cyklu byly zaznamenány kapacity v rozmezí 6,1-37,1 g.100 g⁻¹, což odpovídá 18,0-84,6 % kapacity teoretické. V průběhu šesti testovacích cyklů byl zaznamenán výrazný pokles kapacity na konečné rozmezí 1,2-15,6 g.100 g⁻¹, tj. na 3,5-35,6 % výchozí teoretické hodnoty.

Nejvyšší kapacitu ve všech cyklech vykazoval vzorek z Velkolomu Čertovy schody. Obecně byly v souladu s předpoklady naměřeny lepší kapacity u vzorků s vyšším obsahem CaCO₃. Na druhou stranu je však třeba zmínit vzorek z lokality Hvíždalka, jenž obsahoval nejméně uhličitanu vápenatého a naopak největší podíl příměsí s dominujícím Si o hmotnostním obsahu blízkém se 9,5 % hm. Teoretická kapacita tohoto vzorku byla tudíž nejnižší. Ve skutečnosti však uvedený vzorek dosahoval průběžně hodnoty lepší. Největší relativní pokles kapacity vůči výchozí hodnotě v prvním cyklu byl zjištěn u vzorku z lomu Mořina a činil 81,1 % hm. Elementární složení tohoto vzorku přitom bylo velmi blízké průměrným hodnotám celé vzorkové základny. Podobných odchylek bylo v rámci experimentů zaznamenáno více. Elementární složení samo o sobě neposkytuje relevantní vodítko, které by ukázalo na předpokládané změny kapacity při sorpčních cyklech. Z uvedeného důvodu je nutné při volbě vápence pro účely zachytu CO₂ vždy posuzovat i jeho strukturu [47].

Do experimentů se zaváděním vodní páry do vrstvy předehřátého kalcinátu byly zařazeny dva vzorky vápenců, a to z Velkolomu Čertovy schody a z Kamenolomu Štrambersk. Jak již bylo uvedeno, první ze jmenovaných vzorků vykazoval bez parní reaktivace nejlepší výsledky. Druhý vzorek byl zvolen záměrně jako reprezentant průměrných kapacit ve všech cyklech. U obou testovaných vápenců vedlo zařazení parní regenerace k významnému omezení poklesu sorpčních kapacit. Stejně tak u obou vzorků došlo k pozastavení poklesu přibližně po provedení tří kalcinačních/karbonatačních cyklů. Po stabilizaci byly dosaženy velmi srovnatelné výsledky u obou vápenců, přičemž průměry sorpčních kapacit ve čtvrtém až desátém cyklu činily 22,30 a 22,04 g.100 g⁻¹ [48].

Změny struktury, k nimž při periodické hydrataci a dehydrataci dochází, je možné velmi dobře identifikovat pomocí snímků SEM. Reaktivačním procesem se povrch materiálu kompletně přetváří na houbovitou strukturu, jež prorůstá do nitra částic. Reliéf je tvořen shluky zcela nepravidelných útvarů velikosti 1-10 μm. Difúze plynů do takto přetvořených částic je podstatně snazší než u materiálu termicky sintrovaného v důsledku opakované expozice vysokým teplotám bez přítomnosti páry. Popsaná strukturální změna při hydrataci se projevila na pórech řádově překračujících desítky nanometrů, a proto nebyla dobře zmapovatelná standardní metodou měření BET povrchu ani distribuce velikostí pórů.

Opačný efekt na sorpční kapacitu než vodní pára měla expozice kalcinátů účinkům i nízkých koncentrací SO₂, konkrétně 0,3 % obj. Experimentálně bylo ověřeno, že obsah SO₂ v plynné směsi se při karbonataci odrazil na dosahovaných kapacitách velmi podobně jak u vzorku, jenž za jiných okolností

vykazoval nejmenší pokles kapacit, tak i u vzorku průměrného. V důsledku expozice vápenců plynem s nízkou koncentrací SO₂ poklesla v průběhu šesti cyklů rovnovážná kapacita vzorku z Velkolomu Čertovy schody na pouhých 5,3 g.100 g⁻¹ a vzorku z Kamenolomu Štrambersk na 4,9 g.100 g⁻¹. Při měření se směsí obsahující SO₂ byla zaznamenána i změna tvaru průnikových křivek. V počáteční fázi testů série s kontaminací SO₂ sorbovaly oba zkoumané vápence dokonce poněkud lépe ze směsi obsahující tento plyn než v případě sorpce ze směsi bez této příměsí. Nicméně v relativně krátkém čase docházelo vždy k prudkému poklesu rychlosti sorpce, což se na křivce projevilo téměř vertikálním nárůstem výstupní koncentrace CO₂. V poslední fázi sorpce naopak průniková křivka konvergovala k vstupní koncentraci CO₂ výrazně pomaleji. V této fázi zjevně docházelo k pomalé difúzi oxidu uhličitého do struktury kalcinátu. Dle snímků SEM se na povrchu materiálu vytvořily podobné struktury, jako tomu bylo v případě vzorků reaktivovaných parou. V tomto případě však tyto houbovité útvary neprostupovaly celými částicemi kalcinátu, ale byly lokalizovány pouze na jejich povrchu. Vytvořením popsaných struktur s velkým celkovým povrchem (nikoli však adsorpčním BET povrchem) lze vysvětlit přechodné zlepšení kinetiky sorpce CO₂ na počátku prvních cyklů. Na povrchu částic následně rychle proběhla transformace na siřičitan, resp. síran, což v další fázi difúzi CO₂ do částic naopak zhoršilo a nastal dříve popsaný výrazný pokles kapacity.

Při návrhu provozní jednotky pracující na principu karbonátové smyčky s vhodně zvoleným přírodním vápencem je třeba vycházet z těchto parametrů:

- nutnost zařazení periodické parní reaktivace vsázky,
- přenosová kapacita vápence v případě aplikace parní reaktivace cca 22 g.100 g⁻¹ po dobu min. 10 cyklů,
- nutnost zabránit překročení hranice 500 °C při aplikaci páry z důvodu reverzibility požadované hydratační reakce na Ca(OH)₂,
- nutnost udržet teplotu substrátu při karbonataci na 650 °C ± 30 °C (dle experimentálních dat),
- minimální kalcinační teplota 850 °C, optimální 900 °C ± 30 °C,
- při zvýšení kalcinační teploty zlepšení kinetiky dekarbonatačního procesu, ale též zrychlení poklesu kapacity při opakování cyklů (experimentálně ověřeno pro 850-1 000 °C).

Při konstrukci provozního zařízení je třeba zohlednit zejména výše zmíněnou a laboratorně ověřenou skutečnost, že opakované cyklické používání vápenců je efektivní pouze v případě, že po kalcinačních fázích bude probíhat periodická reaktivace materiálu vodní parou. V opačném případě je třeba počítat s podstatným snížením cyklů realizovatelných s jednou vsázkou, a to na pouhé jednotky opakování. Aplikace vodní páry však s sebou přináší výzvu v podobě správného návrhu hospodaření s teplem. V případě zařazení parní reaktivace je sekvence endotermních a exotermních procesů následující:

kalcinace



hydratace



dehydratace



karbonatace



I v případě vhodně navrženého systému hospodaření s teplem lze systém karbonátové smyčky provozovat autotermně pouze do určité míry. Pro dosažení nezbytné kalcinační teploty je nezbytné vždy užít buď externí ohřev nebo spalování dodatečného paliva.

Uvedené podmínky lze brát jako výchozí platformu pro posuzování způsobilosti jednotlivých průmyslových technologií, jakožto kandidátů na provozní implementaci karbonátové smyčky k záchytu emisí CO_2 .

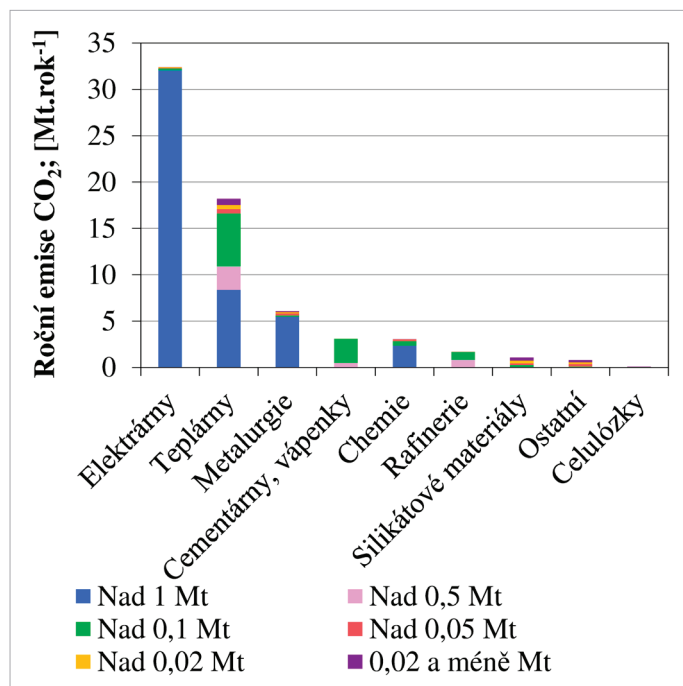
5 Emise oxidu uhličitého v průmyslu a energetice ČR

Na základě údajů o provozu již realizovaných jednotek ve světě, dosud publikovaných laboratorních studií a především s ohledem na vlastní experimenty bylo přistoupeno k posouzení perspektiv, jaké má metoda karbonátové smyčky v podmínkách České republiky. V prvním kroku bylo třeba vytvořit přehled průmyslových procesů, které se významnou měrou podílejí na celostátních emisích CO_2 .

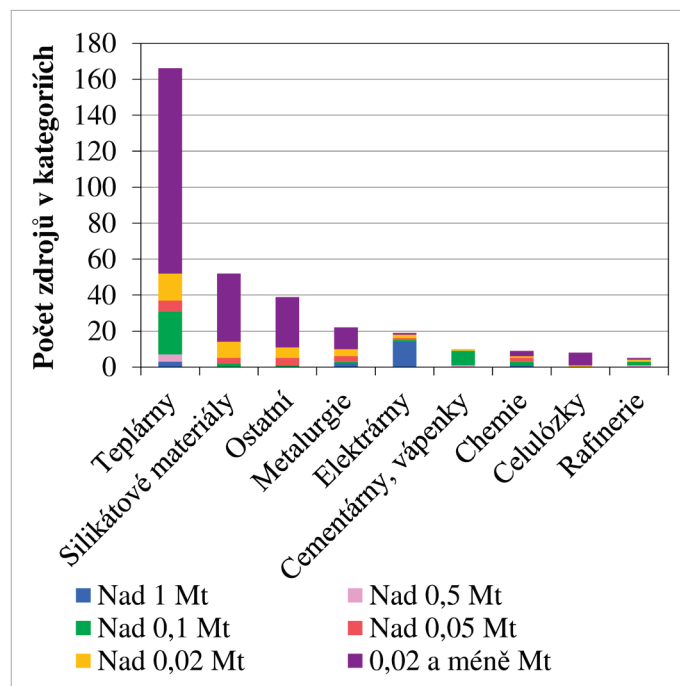
Byly použity následující veřejně dostupné databáze, jejichž údaje byly doplněny o podrobnější data na základě spolupráce s Českým hydrometeorologickým ústavem. Dílčí výsledky vyhodnocení průmyslových zdrojů CO_2 byly publikovány v časopisu Paliva [54,55].

Jako hlavní informační zdroj pro zmapování zdrojů emisí CO_2 byl zvolen národní inventarizační systém (NIS) koordinovaný Českým hydrometeorologickým ústavem. Údaje o emi-

sích zpracované vždy za jeden kalendářní rok jsou obsaženy vždy v příslušné Národní inventarizační zprávě (NIR). Skleníkové plyny a jejich skupiny zařazené do uvedených zpráv vycházejí z Kjótského protokolu a zahrnují tyto látky či skupiny látek: CO_2 , CH_4 , N_2O , HFCs, PFCs, SF_6 a NF_3 . Pro účely zde prezentované studie byla používána statistická data z NIR pro rok 2014 [56]. V inventarizační zprávě jsou emise GHG vždy členěny podle pěti oborů lidské činnosti, konkrétně na sektory Energetika, Průmyslové procesy, Zemědělství, Využití krajiny, změny ve využití krajiny a lesnictví a poslední sektor Odpady. Údaje z inventarizační zprávy NIR byly následně porovnány a doplněny pomocí veřejně přístupné databáze Integrovaného registru znečišťování životního prostředí (IRZ) provozovaného agenturou CENIA [57]. Při následném zpracování získaných hodnot o emisích nebylo použito členění do pěti sektorů, jako je tomu v NIR. Bylo definováno vlastních devět sektorů, jejichž vymezení lépe vystihuje účel studie, tedy implementaci vysokoteplotního záchytu CO_2 . Vytvořené sektory byly tyto: „Elektrárny“, „Teplárny“, „Metalurgie“, „Chemická výroba“, „Cementárny a vápenky“, „Průmysl zpracování celulózy“, „Rafinerie“, „Průmysl silikátových materiálů“ a „Ostatní zdroje“. Silikátovými materiály byly míněny veškeré výroby skla, keramiky, pálených střešních krytin, cihel, minerálních izolačních materiálů atd. Stejně jako byly pouze pro účely této studie vymezeny uvedené výrobní sektory, byly účelově definovány i kategorie velikostí jednotlivých zdrojů, a to dle vykázaných ročních emisí CO_2 . Kategorii dle velikosti emisí CO_2 bylo navrženo 6 a jejich rozsah je tento: $>1 \text{ Mt.rok}^{-1}$, $5 \text{ } 105 - 106 \text{ t.rok}^{-1}$, $105 - 5 \text{ } 105 \text{ t.rok}^{-1}$, $5 \text{ } 104 - 105 \text{ t.rok}^{-1}$, $2 \text{ } 104 - 5 \text{ } 104 \text{ t.rok}^{-1}$ a malé zdroje emitující $2 \text{ } 104 \text{ t.rok}^{-1}$ a méně. Suma všech emisí vyprodukovaných v monitorovacím roce 2014, zahrnutá do zde prezentovaného průzkumu, činila $66 \text{ } 435 \text{ } 610 \text{ t CO}_2$ a celkový počet posuzovaných zdrojů tohoto plynu byl 330. Pro přehlednost byly na základě statistických



Graf 1: Distribuce ročních emisí CO_2 dle definovaných hospodářských sektorů a dle velikosti jednotlivých zdrojů v sektoru (velikost zdroje v megatunách CO_2 za rok).



Graf 2: Distribuce počtu zdrojů CO_2 dle definovaných hospodářských sektorů a dle velikosti jednotlivých zdrojů v sektoru (velikost zdroje v megatunách CO_2 za rok).

údajů zkonstruovány srovnávací grafy 1 a 2. První z grafů umožňuje porovnat jednotlivé výrobní sektory z hlediska výše úhrnných ročních emisí CO_2 , zatímco druhý z grafů porovnává na základě stejných datových podkladů počet aktivních zdrojů v každé definované velikostní kategorii. Podrobnější číselné údaje byly publikovány v časopisu Paliva [54].

5.1 Princip posuzování zdrojů CO_2 pro nasazení karbonátové smyčky

Na základě publikovaných zkušeností z provozu pilotních jednotek [32-35] a s podporou výsledků vlastní experimentální činnosti bylo přikročeno k vyhodnocení zařízení emitujících oxid uhličitý. Bylo definováno celkem sedm kritérií, podle nichž lze kvalifikovaně posoudit, zda dané zařízení efektivně umožňuje instalaci karbonátové smyčky, či nikoli. Hodnotící kritéria byla tato:

- a) typ procesu emitujícího CO_2 ,
- b) druh a forma paliva nebo jiného reaktantu, z něhož se CO_2 uvolňuje,
- c) teplotní podmínky procesu (tj. dostupnost dostatečné kalinační a karbonatační teploty),
- d) přítomnost zdroje vodní páry pro reaktivaci kalcinátu,
- e) stáří technologie,
- f) předpokládaná životnost technologie,
- g) další technická omezení aplikovatelnosti karbonátové smyčky.

Význam kritéria „další technická omezení“ je třeba poněkud upřesnit. Velmi významným faktorem omezujícím použití regenerativního zachytu oxidu uhličitého je velikost zdroje, jenž tento plyn emituje. Jak bylo uvedeno výše, experimenty prokázaly výraznou závislost degradace sorpčních vlastností vápenců na stupni odsíření zařízení. Výše již byla zmíněna závislost přípustných emisí oxidu siřičitého na druhu a výkonu zdroje daná zákonem č. 201/2012 Sb. a vyhláškou č. 415/2012 Sb. Dostatečný stupeň odsíření, kdy zbytkový SO_2 již významně nenarušuje sorpční vlastnosti vápence, je k dispozici pouze u velkých zdrojů. Nelze paušálně limitovat použitelnost karbonátové smyčky tepelným výkonem zařízení. Při současném stavu vyhodnocování jednotlivých zdrojů se však jako hraniční hodnota emisí CO_2 jeví 50 000 t.rok⁻¹. Zdroje menší byly zpravidla pro nasazení karbonátové smyčky shledány problematickými.

Provozovat karbonátovou smyčku na neodsířeném zdroji principiálně lze, ale v takovém případě by se jednalo v podstatě o proces jednostupňové suché vápencové metody odsíření s integrovaným zachytem CO_2 . Takový proces by ovšem znamenal rezignovat na regenerativní provoz, což by zároveň přineslo úměrné zvýšení nákladů na nákup vápence. Rovněž účinnost sorpce obou polutantů by v takovém případě nebyla optimální.

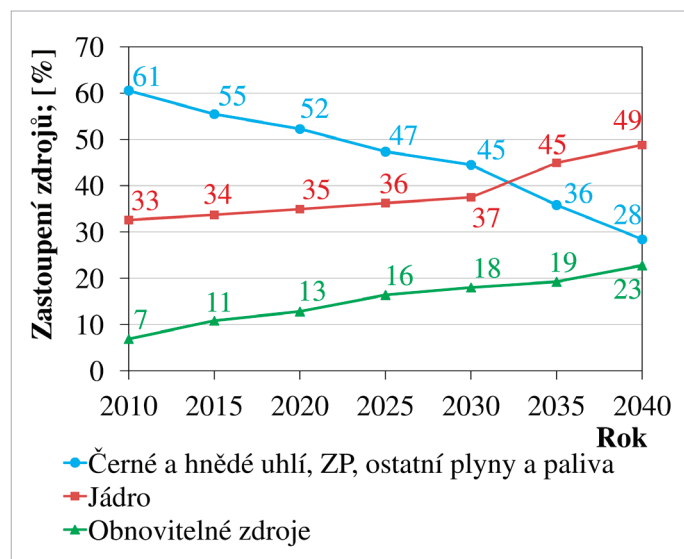
Vzhledem k tomu, že na základě statistických údajů z NIS a IRZ bylo v prvním kroku vybráno 330 průmyslových zdrojů CO_2 , je proces jejich individuálního vyhodnocování časově náročný. Z tohoto důvodu jsou níže shrnuty pouze předběžné výsledky.

5.2 Výroba elektrické energie jako hlavní zdroj CO_2

Sektor energetiky je aktuálně nejvýznamnějším producentem emisí CO_2 v České republice. Při posuzování rentability vývoje metod zachytu tohoto plynu je třeba zodpovědět otázku, v jakém časovém horizontu lze očekávat opuštění platformy „uhelné energetiky“. Vodítkem pro zodpovězení této otázky může být státní energetická koncepce (SEK). Pro účely zde prezentované studie se vycházelo z dokumentu aktualizujícího státní energetickou koncepci na následujících 25 let, schváleného vládou České republiky v roce 2015.

Dle tohoto dokumentu se do roku 2035 předpokládá navýšení podílu jaderné energie přes 50 % v celém energetickém mixu. To však neznamená úplné odstavení uhelných elektráren, ale pouze jejich omezení. Do roku 2030 by mělo dojít ke snížení emisí CO_2 o 40 % vůči vztáznému roku 1990 a s dosažením dekarbonizace ekonomiky se počítá do roku 2050. Z pohledu rentability vývoje a nasazování metod zachytu CO_2 je podstatné, že dle SEK nebudou ani do roku 2040 obecně spalovací procesy z energetického mixu vyloučeny. Při vysokoteplotní sorpci CO_2 není zásadní rozdíl v tom, zda je technologie nasazena na zařízení spalující uhlí, lignit, topný olej, zemní plyn nebo rostlinnou biomasu. Z údajů uvedených v SEK byl proto zkonstruován graf ukazující vývoj procentuálního zastoupení výroby elektrické energie z jádra, obnovitelných zdrojů a sumy dostupných paliv. Graf 3 dokumentuje, že vývoj metod zachytu CO_2 není ani pro relativně dlouhý časový úsek bezpředmětný.

S použitím statistických hodnot (IRZ + NIR) o provozovaných elektrárnách bylo celkem posuzováno 63 bloků tepelných elektráren, z nichž většina užívá jako primární palivo hnědé uhlí energetické nebo uhlí černé. Pouze 4 posuzované bloky byly konstruovány pro provoz na zemní plyn. Ty provoz, které v rámci kogenerace nebo trigenerace produkují nadpoloviční podíl tepelného výkonu v podobě distribuované horké vody nebo páry a nikoli v podobě elektrické energie, byly posuzovány nikoli jako elektrárny, ale jako teplárny. Dílčí údaje o použité technologii byly získávány z veřejně přístupných rozhodnutí o integrovaném povolení dle zákona č. 76/2002 Sb. [56,57,59].



Graf 3: Relativní podíl spalovacích procesů na výrobě elektrické energie. [58]

Všechny bloky zařazené v primárním přehledu byly pro-
věřeny z pohledu výše uvedených sedmi hodnotících kritérií.
Nebyly nalezeny žádné technické překážky bránící implemen-
taci karbonátové smyčky. Na emisích CO₂ z výroby elektrické
energie činících 32 368 961 t.rok⁻¹ se spalování hnědého uhlí
podílelo 84,1 %, černého uhlí 9,7 %, společné spalování čer-
ného i hnědého uhlí 5,9 % a spalování zemního plynu pouhými
0,3 %. Z pohledu spalovacích zařízení užívalo jako primární
palivo pouze hnědé uhlí 43 bloků, černé uhlí 12, černé i hnědé
uhlí v různém poměru 4 a zemní plyn 4 bloky. Vzhledem
k používaným palivům a konstrukci spalovacích zařízení
vybavených dostatečně účinným odsiřováním spalin jsou
elektrárny výhodnou platformou pro implementaci karboná-
tové smyčky. Rovněž teplotní podmínky byly pro tuto metodu
záchytu CO₂ shledány vesměs vhodnými. U kotlů s granulační
spalovací komorou dosahují maximální teploty 1 400 °C, ale
u kotlů fluidních maximálně 900 °C. S ohledem na laboratorně
ověřené minimální kalcinační teploty vzniká u fluidních zaří-
zení potřeba spalovat dodatečné palivo v kalcinační fázi cyklu.
Tento fakt však nebyl vyhodnocen jako dostatečný pro nedopo-
ručení některého fluidního zařízení pro instalaci vysokoteplotní
smyčky. V případě elektráren prakticky není nutné diskutovat
otázku dostupnosti vodní páry mající vhodné parametry pro
účely periodické reaktivace kalcinátů. Všechna zařízení byla
v této věci shledána způsobnými.

Prakticky jediným problematickým bodem v případě elek-
tráren tedy zůstává prognóza jejich dalšího provozování. Vývoj
energetické politiky, shrnuté v aktuální verzi SEK, již byl dis-
kutován. U některých bloků zůstává otevřená problematika
rentability investice do další ekologizace provozu a u jiných též
vyčerpání místního zdroje paliva. Jak již bylo před časem pub-
likováno, z uvedených příčin se okruh bloků pro implementaci
záchytu CO₂ pravděpodobně zredukuje na cca 46 [55].

5.3 Výroba tepla jako druhý nejvýznamnější zdroj CO₂

Dle databází IRZ a NIR bylo mezi teplárnami identifikováno
celkem 166 aktivních zdrojů emitujících v daném monitorova-
cím roce oxid uhličitý. Z tohoto počtu ale pouze 37 subjektů
překročilo definovanou roční hranici 50 kt CO₂ a jeden subjekt
byl téměř přesně na této úrovni. Celková suma ročních emisí
čítající 18 206 672 t.rok⁻¹ je na rozdíl od elektráren rozdělena
do velkého počtu dílčích zdrojů s malým průměrným výkonem
menším než 11 000 t.rok⁻¹.

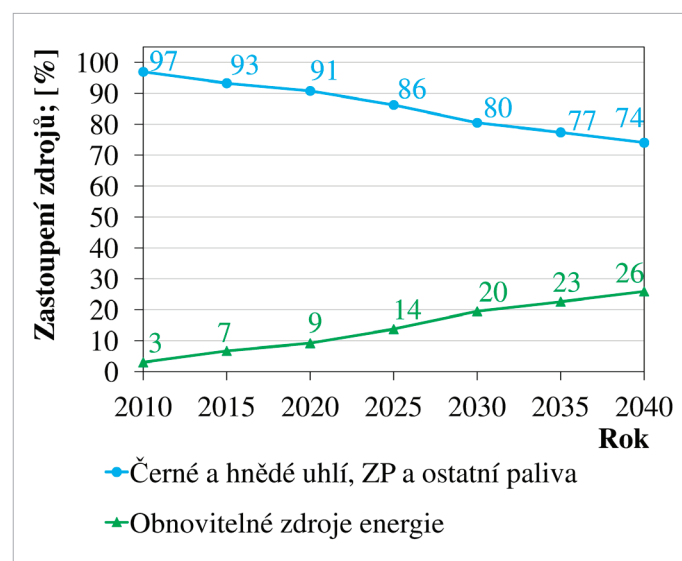
Teplárenství je stejně jako výrobu elektrické energie třeba
posuzovat z pohledu predikce a strategie energetického a pali-
vového mixu dané SEK. Scénář, jak se pravděpodobně bude
v příštích desetiletích při výrobě tepla vyvíjet poměr mezi
obnovitelnými zdroji a spalováním všech druhů paliv, je zná-
morně v grafu 4. SEK předpokládá, že do roku 2040 budou
postupně realizovány různé druhy energetických úsporných
opatření jako je zvyšující se zastoupení pasivních budov apod.
Proto se ve scénáři počítá s všeobecným poklesem výroby tepla
o necelých 20 % ve srovnání s rokem 2010. I přes tato opatření
má být nadále distribuováno odběratelům 80,2 PJ tepla. Z toho
lze vyvodit, že implementace metod CCS do výroby tepla je
z dlouhodobého hlediska důležitá.

Protože se v teplárenských provozech často vyskytují více-
palivové systémy pracující s kotli různé konstrukce, nebyly

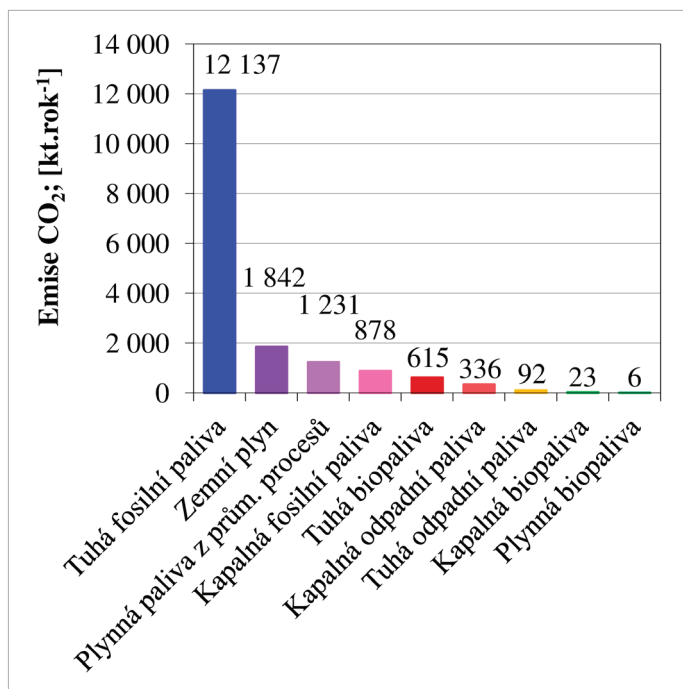
posuzovány bloky, ale individuálně jednotlivé kotle. V teplá-
renství je obecně využívána podstatně širší škála druhů paliv,
než je tomu u výroby elektrické energie. Jsou spalována paliva
tuhá, kapalná i plynná, co do původu jak fosilní, tak i biopa-
liva či paliva odpadní. Přesto i zde pro vztah paliv k použitel-
nosti karbonátové smyčky platí, co již bylo sděleno v případě
elektráren. Není rozhodující, jaké palivo je daným zařízením
spalováno, ale význam má pouze fakt, zda po spalování násle-
duje odsiřování spalin. Spalování biomasy má navíc oproti fosil-
ním palivům teoreticky neutrální bilanci CO₂. Jestliže je tedy
nasazena dekarbonatace spalin na zařízení spalující biomasu,
posouvá se celková bilance do záporných hodnot, což je z hle-
diska globálních emisí tohoto skleníkového plynu příznivé.
Podíl jednotlivých druhů paliv na produkci tepla je zřejmý
z grafu 5.

Obdobně jako v případě elektráren byla způsobnost teplá-
ren pro nasazení regenerativního vysokoteplotního záchytu CO₂
metodou karbonátové smyčky posuzována s použitím kom-
binace IRZ, NIS, NIR a příslušných rozhodnutí o integrova-
ném povolení. Doplnující informace nezbytné pro individuální
posouzení některých zařízení byly zjišťovány adresně u pří-
slušných provozovatelů.

Určitý problém pro vyhodnocování představovaly vícepali-
vové systémy. Univerzálnost takových instalací zvyšuje dlou-
hodobou perspektivu jejich dalšího používání a tím i rentabilitu
výstavby jednotky záchytu CO₂. Několikrát již bylo v textu
zmíněno, že karbonátová smyčka vyžaduje, aby v průběhu
endotermní kalcinace byla udržována teplota na minimální
úrovni 850-860 °C. Aby nedošlo ke snížení přenosové kapacity
vsázky, musí být při nedostatečném výkonu samotného kotle
přikročeno ke spalování dodatečného paliva v kalcinátoru.
U vícepalivových systémů je pouze komplikovanější ener-
getická bilance zařízení a výpočet finančních nákladů na jeho
provoz ve všech režimech s karbonátovou smyčkou. Stejně
jako u elektráren je i u teplárenských provozů CO₂ uvolňován
v první řadě díky spalování uhlikatého paliva a sekundárně
při procesu odsiřování mokrou vápencovou, suchou vápencovou
nebo polosuchou vápennou metodou. Z hlediska spalin nebyly

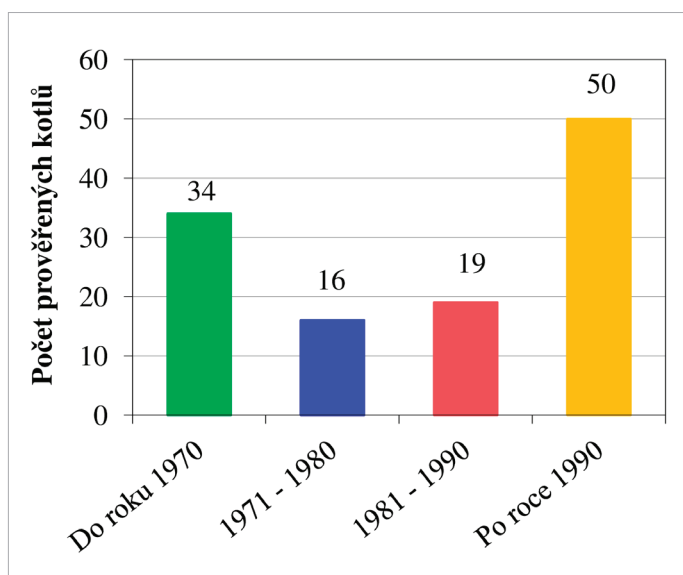


Graf 4: Relativní podíl spalovacích procesů na dodávkách do soustav zásobování teplem. [58]



Graf 5: Podíl jednotlivých druhů paliv na ročních emisích oxidu uhličitého z tepláren. [56]

zjištěny komponenty, s výjimkou již zmíněného SO₂, které by proces odlučování CO₂ omezovaly. Nárazový provoz některých tepláren sloužících jako špičkové a záložní zdroje může být pro implementaci karbonátové smyčky problém. Náklady na provoz zachytu CO₂ zahrnují vytemperování kalcinátoru i karbonátoru na pracovní teplotu a též dostatečnou dobu pro proběhnutí prvotní kalcinace vsázky. Proto bylo nutné z přehledu vhodných tepláren vyloučit ty, jejichž nárazový provoz uvedené požadavky nesplňoval. Teplárny vybavené vápencovými či vápennými metodami odsiřování jsou obecně velmi vhodnými kandidáty pro zařazení karbonátové smyčky, protože již nyní disponují příslušnými podpůrnými systémy pro



Graf 6: Rozdělení provozovaných teplárenských kotlů dle roku uvedení do provozu nebo zásadní renovace. [59]

vykládku, skladování a další manipulaci s vápencem. Obdobě jako u elektráren i zde existuje místní zdroj páry o potřebných parametrech pro reaktivaci kalcinátu. Stáří technologie v provozovaných teplárnách je rovněž určitý problém pro investici do ekologizace. Rozdělení posuzovaných teplárenských kotlů dle roku jejich uvedení do provozu nebo renovace podstatné části technologie je patrné z grafu 6. Údaje o tomto rozdělení byly získány studiem příslušných rozhodnutí o integrovaném povolení a příslušných změnách [59].

U poměrně velkého počtu tepláren lze v příštích 15-20 letech očekávat přestavbu z uhlí na zemní plyn nebo biomasu, a to ne jen z ekologických důvodů, ale též kvůli vyčerpání místního zdroje uhlí. Trvalé odstavení většiny zdrojů centrálního zásobování teplem se zdá být nepravděpodobné z důvodu existence stávající sítě potrubních rozvodů a další infrastruktury. Po zohlednění všech nastavených kritérií bylo nutné vyloučit některé teplárny z databáze pro uvažované zařazení zachytu CO₂ karbonátovou smyčkou. Tři teplárny byly vyřazeny z důvodu životnosti velmi starých kotlů, u nichž není aktuálně znám plán jejich modernizace. Jedna teplárna byla vyřazena z důvodu technologie spočívající v kombinaci plynové turbíny a dvojice hořákových kotlů na ZP, kde celkové technologické schéma komplikuje uvažované zařazení zachytu CO₂. Dvě teplárny bylo nutné vyřadit z výběru díky nárazovému používání pouze coby špičkových zdrojů. Nutno poznamenat, že ve finálním rozhodování již nebyly vyřazovány jednotlivé kotle, ale vždy celá teplárna. Po provedení selekce byly ve výběru ponechány teplárny, jejichž úhrnná výše ročních emisí CO₂ přesto představuje 90 % všech emisí tohoto plynu ze sektoru teplárenství. Podrobnější zdůvodnění výběru bylo publikováno v časopisu Paliva [54].

5.4 Další významné zdroje CO₂

Hlavní pozornost při hodnocení producentů CO₂ byla věnována výrobě elektrické energie a na druhém místě pak tepla pro dodávky do distribučních soustav. Byla stanovena prahová hodnota emisí 50 000 t.rok⁻¹, při jejímž dosažení má význam se intenzivně zabývat možností instalace zachytu CO₂ pomocí karbonátové smyčky. Kromě zmíněných dvou sektorů energetiky a teplárenství je třeba ještě uvést, že mimo tato dvě odvětví bylo nalezeno dalších 33 zdrojů, pro které se nasazení zde diskutované metody jeví rovněž jako perspektivní. Z tohoto počtu je třeba zaměřit pozornost především na metalurgii, jejichž 6 zdrojů emisně překračujících stanovenou prahovou hodnotu produkuje ročně 5,8.106 t CO₂. Pokud jde o používaná paliva, dominuje spalování paliv plyných, konkrétně plyn vysokopecní, zemní, koksárenský, degazační a odpadní prací plyn. V případě perspektivy výstavby jednotek regenerativního zachytu CO₂ je u metalurgických závodů významným problémem obtížná predikce budoucnosti tohoto průmyslového odvětví v ČR.

Velmi významným sektorem je též výroba cementu a vápna, v jehož rámci dosáhlo vytyčené hranice 9 zdrojů produkcí ročně 3,1.106 t CO₂. Z hlediska používaných paliv je v případě cementáren zastoupena široká škála materiálů zahrnující zemní plyn, lehký a těžký topný olej, mazut, uhlí, biomasu i odpadní kapalná paliva. Nicméně problém spojený s kontaminací sorbentu oxidem siřičitým není s ohledem na

standardně dosahované emise v tomto případě významný. V porovnání s ostatními zdroji CO_2 nejméně významný výrobní sektor představuje průmysl silikátových materiálů, jehož 5 zdrojů přesahujících stanovenou hranici uvolňuje ročně do ovzduší pouze 4 105 t CO_2 . Na druhou stranu použití převážně zemního plynu jako paliva ve spojení s dalšími procesními podmínkami činí tento sektor z pohledu nasazení karbonátové smyčky velmi zajímavým. Problémem zůstávají v některých případech vysoké emise SO_2 , které vznikají např. při vysokoteplotní výrobě lehkého keramického kameniva apod. Individuální hodnocení jednotlivých dílčích technologií však svým rozsahem překračuje rámec zde prezentované publikace.

6 Shrnutí získaných poznatků a závěr

Byly shrnuty základní charakteristiky několika metod zachytu oxidu uhličitého z energetických a výrobních procesů. Na základě literárních pramenů a s podporou vlastního výzkumu byly ověřeny parametry, za kterých lze úspěšně provozovat vysokoteplotní karbonátovou smyčku, jakožto jednu z konkrétních metod tzv. post-combustion zachytu tohoto významného skleníkového plynu. Díky pokusům na laboratorní aparatuře bylo dále ověřeno, že v plně regenerativním režimu, tedy s opakovaným využíváním vsázky vápence, lze diskutovanou metodu používat pouze v případě kvalitně odsířených spalin. Realizace většího počtu cyklů sorpce CO_2 a následné regenerace vsázky sorbentu (vápence) dále vyžaduje, aby byl dostupný zdroj regenerační páry o teplotě cca 250–300 °C. Na základě experimentálně ověřených parametrů byly významné průmyslové procesy kriticky posouzeny, zda principiálně umožňují tento způsob zachytu CO_2 implementovat.

Z technického hlediska nepředstavuje regenerativní zachyt oxidu uhličitého žádný významný problém. Nelze zastírat, že zavedení kteréhokoli z postupů, jejichž stručný přehled byl v tomto článku prezentován, povede k výraznému zvýšení nákladů na jednotku vyrobené energie. Rovněž spotřeba paliva na zajištění procesních podmínek pro sorpci CO_2 není zanedbatelná. Separovaný oxid uhličitý lze na druhou stranu s výhodou užít jako médium pro akumulaci přebytečné energie vznikající v průběhu fluktuací výkonu u fotovoltaických a větrných elektráren. Koncept přechodného ukládání a opětovného využívání energie je aktuálně vyvíjen a je široce znám jako tzv. Power to Gas (process) [60]. Rozhodnutí, která cesta ve věci emisí CO_2 bude zvolena, závisí tedy spíše na dalších politických rozhodnutích a ekonomických analýzách, než na absenci adekvátního technologického řešení.

Poděkování

Zde prezentovaná studie byla vypracována v rámci projektu „Výzkum vysokoteplotní sorpce CO_2 ze spalin za použití karbonátové smyčky“. Financování výzkumu bylo podpořeno grantem z Norska (č. projektu: NF-CZ08-OV-1-005-2015).

Literatura

- [1] Intergovernmental panel on climate change. https://www.ipcc.ch/pdf/assessmentreport/ar5/wg1/WG1AR5_Chapter08_FINAL.pdf, pp. 73–79 (accessed Oct 08, 2016).
- [2] US Environmental Protection Agency. Global Greenhouse Gas Emissions Data. <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data> (accessed Sep 18, 2016).
- [3] Global Carbon Project. Global Carbon Budget Data. <http://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/15/data.htm> (accessed Sep 03, 2016).
- [4] BODEN, T.A., MARLAND, G., ANDRES, R.J.: National CO_2 Emissions from Fossil-Fuel Burning, Cement Manufacture, and Gas Flaring. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy: Oak Ridge, pp. 1751–2011, 2015.
- [5] SALINAS, C.X., MENDIETA, J.: Numerical model to assess the impact of the strategies to mitigate desertification. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 18 (5), pp. 551–566, 2013.
- [6] ARMAH, F.A., ODOI, J.O., YENGOH, G.T., OBIRI, S., YAWSON, D.O., AFRIFA, E.K.A.: Food security and climate change in drought-sensitive savanna zones of Ghana. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 16 (3), pp. 291–306, 2011.
- [7] MISRA, A.K.: Climate change impact, mitigation and adaptation strategies for agricultural and water resources, in Ganga Plain (India). *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 18 (5), pp. 673–689, 2013.
- [8] KIRCH, W., MENNE, B., BERTOLLINI, R.: *Extreme Weather Events and Public Health Responses*, 1st ed., Springer-Verlag: Heidelberg, 2005.
- [9] POWELL, J.P., REINHARD, S.: Measuring the effects of extreme weather events on yields. *Weather and Climate Extremes*, 12, pp. 69–79, 2016.
- [10] LELIEVELD, J., PROESTOS, Y., HADJINICOLAOU, P., TANARHTE, M., TYRLIS, E., ZITTIS, G.: Strongly increasing heat extremes in the Middle East and North Africa (MENA) in the 21st century. *Climatic Change*, 137 (1), pp. 245–260, 2016.
- [11] SCHREURS, M.A., TIBERGHIE, Y.: Multi-Level Reinforcement: Explaining European Union Leadership in Climate Change Mitigation. *Global Environmental Politics*, 7 (4), pp. 19–46, 2007.
- [12] The Paris Agreement. United Nations Framework Convention on Climate Change. http://unfccc.int/paris_agreement/items/9485.php (accessed Oct 20, 2016).
- [13] 7. d Paris Agreement. United Nations Treaty Collection. https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mt_dsg_no=XXVII-7-d&chapter=27&clang=_en (accessed Oct 20, 2016).
- [14] ALBRECHT, J., FRANÇOIS, D., SCHOORS, K.: A Shapley decomposition of carbon emissions without residuals. *Energy Policy*, 30, pp. 727–736, 2002.
- [15] GOMES, J.F.P.: *Carbon Dioxide Capture and Sequestration: An Integrated Overview of Available Technologies*, Nova Science Publishers: New York, 2013.

- [16] Rozhodnutí o integrovaném povolení. Ministerstvo životního prostředí ČR. [http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/\\$pid/MZPJPGV50MJJO](http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/$pid/MZPJPGV50MJJO) (accessed Sep 18, 2016).
- [17] BUHRE, B.J.P., ELLIOTT, L.K., SHENG, C.D., GUPTA, R.P., WALL, T.F.: Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31(4), pp. 283–307, 2005.
- [18] LUIS, P., VAN GERVEN, T., VAN DER BRUGGEN, B.: Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38 (3), pp. 419–448, 2012.
- [19] ROCHELLE, G.T.: Amine Scrubbing for CO₂ Capture. *Science*, 325 (5948), pp. 1652–1654, 2009.
- [20] RAO, A.B., RUBIN, E.S.: A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (20), pp. 4467–4475, 2002.
- [21] PUXTY, G., ROWLAND, R., ALLPORT, A., YANG, Q., BOWN, M., BURNS, R., MAEDER, M., ATTALLA, M.: Carbon Dioxide Postcombustion Capture: A Novel Screening Study of the Carbon Dioxide Absorption Performance of 76 Amines. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (16), pp. 6427–6433, 2009.
- [22] ABU-ZAHRA, M., R., M., ABBAS, Z., SINGH, P., FERON, P.: Carbon Dioxide Post-Combustion Capture: Solvent Technologies Overview, Status and Future Directions, in: *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments*, Formatex Research Center: Newcastle, 2013.
- [23] PADUREAN, A., CORMOS, C.C., AGACHI, P.S.: Pre-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption for Integrated Gasification Combined Cycle power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7, pp. 1–11, 2012.
- [24] PENNLINE, H.W., LUEBKE, D.R., JONES, K.L., MYERS, C.R. MORSI, B.I., HEINTZ, Y.J., ILCONICH, J.B.: Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification-based power generation point sources. *Fuel Processing Technology*, 89 (9), pp. 897–907, 2008.
- [25] SPIGARELLI, B.P., KAWATRA, S.K.: Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. *Journal of CO₂ Utilization*, 1, pp. 69–87, 2013.
- [26] Kemper County IGCC Fact Sheet: Carbon Dioxide Capture and Storage Project. Carbon Capture and Sequestration Technologies program at MIT. <http://sequestration.mit.edu/tools/projects/kemper.html> (accessed Feb 10, 2017).
- [27] XIAO, P., ZHANG, J., WEBLEY, P. et al.: Capture of CO₂ from flue gas streams with zeolite 13X by vacuum-pressure swing adsorption. *Adsorption*, 14 (4), pp. 575–582, 2008.
- [28] NTIAMOAH, A., LING, J., XIAO, P., WEBLEY, P.A., ZHAI, Y.: CO₂ Capture by Temperature Swing Adsorption: Use of Hot CO₂-Rich Gas for Regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (3), pp. 703–713, 2016.
- [29] GRANDE, C.A.; RODRIGUES, A.E.: Electric Swing Adsorption for CO₂ removal from flue gases. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2 (2), pp. 194–202, 2008.
- [30] GRANDE, C.A., RIBEIRO, R.P.L., OLIVEIRA, E.L.G., RODRIGUES, A.E.: Electric swing adsorption as emerging CO₂ capture technique. *Energy Procedia*, 1 (1), pp. 1219–1225, 2009.
- [31] BLAMEY, J., ANTHONY, E.J., WANG, J., FENNELL, P.S.: The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (2), pp. 260–279, 2010.
- [32] KREMER, J., GALLOY, A., STRÖHLE, J., EPPLÉ, B.: Continuous CO₂ Capture in a 1-MWth Carbonate Looping Pilot Plant. *Chemical Engineering & Technology*, 36 (9), pp. 1518–1524, 2013.
- [33] STRÖHLE, J., JUNK, M., KREMER, J., GALLOY, A., EPPLÉ, B.: Carbonate looping experiments in a 1 MWth pilot plant and model validation. *Fuel*, 127, pp. 13–22, 2014.
- [34] HAWTHORNE, C., DIETER, H., BIDWE, A., SCHUSTER, A., SCHEFFKNECHT, G., UNTERBERGER, S., KÄSS, M.: CO₂ capture with CaO in a 200 kWth dual fluidized bed pilot plant. *Energy Procedia*, 4, pp. 441–448, 2011.
- [35] ARIAS, B., DIEGO, M.E., ABANADES, J.C., LORENZO, M., DIAZ, L., MARTÍNEZ, D., ALVAREZ, J., SÁNCHEZ-BIEZMA, A.: Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MWth calcium looping pilot. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 18, pp. 237–245, 2013.
- [36] BARKER, R.: The reversibility of the Reaction CaCO₃=CaO+CO₂. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 23, pp. 733–743, 1973.
- [37] ALVAREZ, D., ABANADES, J.C.: Pore-Size and Shape Effects on the Recarbonation Performance of Calcium Oxide Submitted to Repeated Calcination/Recarbonation Cycles. *Energy Fuels*, 19 (1), pp. 270–278, 2005.
- [38] GUPTA, H., FAN, L.S.: Carbonation–Calcination Cycle Using High Reactivity Calcium Oxide for Carbon Dioxide Separation from Flue Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (16), pp. 4035–4042, 2002.
- [39] LIU, W., FENG, B., WU, Y., WANG, G., BARRY, J., DA COSTA, J.C.: Synthesis of sintering-resistant sorbents for CO₂ capture. *Environ. Sci. Technol.*, 44(8), pp. 3093–3097, 2010.
- [40] CHEN, H., ZHANG, P., DUAN, Y., ZHAO, C.: Reactivity enhancement of calcium based sorbents by doped with metal oxides through the sol–gel process. *Applied Energy*, 162, pp. 390–400, 2016.
- [41] MARTAVALTZI, C.S., PAMPAKA, E.P., KORKAKAKI, E.S., LEMONIDOU, A.A.: Hydrogen

- production via steam reforming of methane with simultaneous CO₂ capture over CaO–Ca₁₂Al₁₄O₃₃. *Energy Fuel*, 24, pp. 2589–2595, 2010.
- [42] LI, Z., CAI, N., HUANG, Y., HAN, H.: Synthesis, Experimental Studies, and Analysis of a New Calcium-Based Carbon Dioxide Absorbent. *Energy Fuels*, 19 (4), pp. 1447–1452, 2005.
- [43] REDDY, E.P., SMIRNIOTIS, P.G.: High-Temperature Sorbents for CO₂ Made of Alkali Metals Doped on CaO Supports. *J. Phys. Chem. B*, 108, pp. 7794–7800, 2004.
- [44] MANOVIC, V., ANTHONY, E.J.: CaO-Based Pellets Supported by Calcium Aluminate Cements for High-Temperature CO₂ Capture. *Environ. Sci. Technol.*, 43, pp. 7117–7122, 2009.
- [45] LI, L., KING, D.L., NIE, Z., LI, X.S., HOWARD, C., MgAl₂O₄ Spinel-Stabilized Calcium Oxide Absorbents with Improved Durability for High-Temperature CO₂ Capture. *Energy Fuels*, 24, pp. 3698–3703, 2010.
- [46] LU, H., REDDY, E.P., SMIRNIOTIS, P.G.: Calcium oxide based sorbents for capture of carbon dioxide at high temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, pp. 3944–3949, 2006.
- [47] CIAHOTNÝ, K., STAF, M., HLINČÍK, T., VRBOVÁ, V., JÍLKOVÁ, L., RANDÁKOVÁ, S.: Removing carbon dioxide from flue gas using high temperature carbonate looping. *Paliva*, 7 (3), pp. 84–90, 2015.
- [48] STAF, M., VRBOVÁ, V., JÍLKOVÁ, L., MIKLOVÁ, B.: Regenerace sorpční kapacity vápenců pro zachyt CO₂ zaváděním vodní páry. *Paliva*, 8 (2), pp. 67–77, 2016.
- [49] MANOVIC, V., ANTHONY, E.J.: Steam reactivation of spent CaO-based sorbent for multiple CO₂ capture cycles. *Environ. Sci. Technol.*, 41, pp. 1420–1425, 2007.
- [50] Vyhláška č. 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší.
- [51] VEJVODA J., BURYAN P., CHALUPA P.: Objasnění příčin překračování emisního limitu pro oxid siřičitý na kotlích K4 a K5 o výkonu 356 t.h⁻¹, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, 2004.
- [52] FENNELL, P. (ED.), ANTHONY, B. (ED.): Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture, Elsevier: Cambridge, 2015.
- [53] TAYLOR, H., F.: W. Cement Chemistry, Thomas Telford: London, 1997.
- [54] STAF, M., CIAHOTNÝ, K., KRTKOVÁ, E.: Perspektivy aplikace karbonátové smyčky v průmyslu a energetice České republiky. *Paliva*, 8 (1), pp. 7–15, 2016.
- [55] STAF, M., KRTKOVÁ, E.: Posuzování energetických zařízení z hlediska aplikovatelnosti karbonátové smyčky. *Paliva*, 8 (3), pp. 90–100, 2016.
- [56] National Greenhouse Gas Inventory Report of the Czech Republic. Czech Hydrometeorological Institute. http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/nis/NIR/CZE_NIR-2015-2013_final_UNFCCC_final.pdf (accessed Aug 10, 2016).
- [57] Integrovaný registr znečišťování. Česká informační agentura životního prostředí. <http://portal.ce-nia.CZ/IRZ/unikyPrenosy.jsp> (accessed Aug 10, 2016).
- [58] Ministerstvo průmyslu a obchodu České republiky. Státní energetická koncepce České republiky: Praha, 2014.
- [59] Ministerstvo životního prostředí. IPPC - Integrovaná prevence a omezování znečištění. <http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/search.xsp> (accessed Aug 12, 2016).
- [60] GÖTZ, M., LEFEBVRE, J., MÖRS, F., KOCH, A.M., GRAF, F., BAJOHR, S., REIMERT, R., KOLB, T.: Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, 85, pp. 1371–1390, 2016.