

Alicja Uliasz-Bocheńczyk\*, Eugeniusz Mokrzycki\*

## PRZEGLĄD MOŻLIWOŚCI UTYLIZACJI DITLENKU WĘGLA\*\*

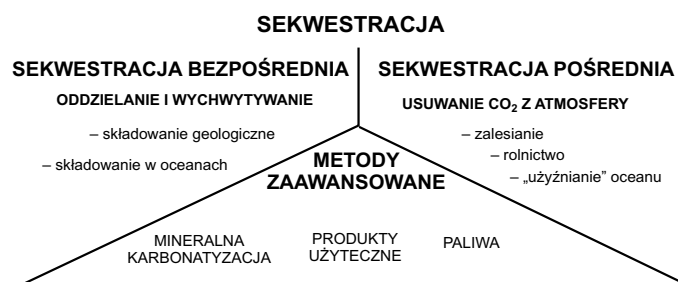
### 1. WPROWADZENIE

Problem emisji gazów cieplarnianych, a przede wszystkim ditlenku węgla, i możliwości jej ograniczenia oraz sposoby utylizacji już wyemitowanego są jednym z najważniejszych zagadnień związanych z ochroną środowiska. W wielu krajach prowadzone są od wielu lat działania związane z ograniczeniem emisji gazów cieplarnianych, przede wszystkim ditlenku węgla, oraz działania związane z jego sekwestracją. Ze względu na brak przeglądowego artykułu dotyczącego szeroko pojętej utylizacji ditlenku węgla, autorzy w publikacji starali się omówić w formie skróconej najważniejsze metody sekwestracji.

Sekwestracja może odbywać się na drodze [8]:

- fizycznej (np. składowanie geologiczne),
- chemicznej (np. mineralna karbonatyzacja),
- biologicznej (np. zalesianie).

Metody sekwestracji mogą być dzielone na bezpośrednie i pośrednie (rys. 1).



Rys. 1. Metody sekwestracji  
Źródło: [10]

\* Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN

\*\* Artykuł przygotowano w ramach projektu badawczego KBN nr 4T12A03027

Sekwestracja bezpośrednia polega na wychwytywaniu CO<sub>2</sub> u źródła przed jego emisją do atmosfery, następnie długoterminowe jego składowanie w bezpiecznych dla środowiska warunkach, zazwyczaj w głębokich formacjach geologicznych [18].

Sekwestracja pośrednia polega na usuwaniu CO<sub>2</sub> z atmosfery poprzez wychwytywanie przez rośliny lub przez wiązanie węgla w glebie [18].

## **2. SEKWESTRACJA BEZPOŚREDNIA**

### **2.1. Składowanie geologiczne CO<sub>2</sub>**

Jedną z dwóch podstawowych możliwości sekwestracji bezpośredniej ditlenku węgla polega na jego składowaniu w głębokich utworach geologicznych. Składowanie CO<sub>2</sub> w utworach geologicznych może być dokonane w poziomach wodonośnych, w złożach ropy naftowej i gazu ziemnego, oraz w głębokich nieeksploatowanych pokładach węgla.

#### **Składowanie CO<sub>2</sub> w poziomach wodonośnych**

Największy potencjał geologicznego składowania ditlenku węgla stanowią poziomy wodonośne. Do tego celu odpowiednie są poziomy wodonośne zalegające poniżej 100 m [14]. Większość tych poziomów wodonośnych jest zasolonych i oddzielonych geologicznie od płytkich słodkowodnych poziomów wodonośnych i wód stosowanych przez człowieka. W przypadku gdy zasoby wody nie mogą być eksploatowane, głębokie poziomy wodonośne można uznać za bardzo dobre miejsca do magazynowania ditlenku węgla [14].

#### **Składowanie CO<sub>2</sub> w złożach ropy naftowej i gazu ziemnego**

Wyeksploatowane złoża ropy naftowej i gazu są obiecującymi miejscami dla długoterminowego magazynowania ditlenku węgla [13].

Ditlenek węgla może być wtłaczany w eksploatowane złoża ropy naftowej, gdzie miesza się z ropą naftową, powodując zmniejszenie jej lepkości i w ten sposób zwiększając ilość jej wydobywania [16]. CO<sub>2</sub> utrzymuje lub powoduje wzrost ciśnienia w złożu. Połączenie tych procesów pozwala na zwiększenie przepływu do otworów eksploatacyjnych [4]. W technologii intensyfikacji wydobywania ropy naftowej większość zatłoczonego CO<sub>2</sub> pozostaje w złożu, dzięki czemu proces ten staje się zarazem sekwestracją ditlenku węgla. Przemysłowe zatłaczanie ditlenku węgla dla zwiększenia wydobywania ropy naftowej stosuje się od lat 70. XX wieku. Po raz pierwszy ta technologia została zastosowana w USA [1, 14].

W złożach gazu ziemnego CO<sub>2</sub> zajmuje puste przestrzenie po jego wyeksploatowaniu. Ważnym aspektem w procesie magazynowania CO<sub>2</sub> w wyeksploatowanych złożach gazu ziemnego jest różnica w ściśliwości gazu ziemnego i dwutlenku węgla. Ze względu na większą ściśliwość CO<sub>2</sub> w porównaniu z gazem ziemnym, w przestrzeni zajmowanej poprzednio przez gaz ziemny, można zmagażynować o wiele większą objętość ditlenku węgla [6, 12].

#### **Magazynowanie CO<sub>2</sub> w nieeksploatowanych pokładach węgla**

Ditlenek węgla może być również składowany w głębokich nieeksploatowanych pokładach węgla z których jest odzyskiwany metan [6, 15, 17]

W celu udostępnienia zasobów metanu z pokładów węgla wiercone są otwory, w które następnie wtłaczany jest ditlenek węgla. Węgiel adsorbuje ditlenek węgla, a metan jest desorbowany i ekstrahowany przez otwory [7].

## **2.2. Składowanie CO<sub>2</sub> w oceanach**

Za potencjalnie największy zbiornik dla składowania ditlenku węgla uznawane są oceany. Oceany zawierają około 40 tys. Gt rozpuszczonego węgla, lecz pojemność ich jest o wiele większa. Oceany pobierają CO<sub>2</sub> w bardzo powolnym procesie utrzymującym równowagę pomiędzy koncentracją CO<sub>2</sub> w atmosferze i oceanie [2]. Ocean może pochłoniąć około 85% emisji ditlenku węgla ale ze względu na powolność procesu naturalnego trwało by to setki lat [7]. Składowanie ditlenku węgla w oceanach polega na jego wprowadzeniu poniżej termokliny (warstwy wód oceanicznych leżącej od 100 do 1000 m p.p.m). W termoklinie temperatura wody oceanicznej obniża się gwałtownie wraz z głębokością, dlatego chłodniejsze i charakteryzujące się większą gęstością wody z głębszych warstw oceanu wędrują przez termoklinę bardzo wolno. Powoduje to, że czas potrzebny na wymieszanie wody z głębi oceanu z wodą powierzchniową jest bardzo długi i liczony jest w setkach lat. Dzięki temu ditlenek węgla wpompowany poniżej termokliny byłby tam skutecznie magazynowany. Ditlenek węgla można wprowadzić do oceanu na głębokość około 1000 do 2000 m p.p.m. w celu jego rozpuszczenia lub można go wpompować na głębokość poniżej 3000 m p.p.m. w celu utworzenia tzw. jeziora ditlenku węgla [9].

Opracowano kilka możliwości wprowadzenia CO<sub>2</sub> do oceanu. Pierwsza koncepcja opracowana została przez Cesarego Marchettiego, który zaproponował przesyłanie ditlenku węgla rurociągami podwodnymi do Morza Śródziemnego w okolice Cieśniny Gibraltarskiej skąd w sposób naturalny spłynąłby do Atlantyku. Inną propozycją jest zrzucanie suchego lodu ze statków. Zaproponowano również wprowadzenie ditlenku węgla do oceanu za pomocą rury holowanej przez pływający statek [9].

## **3. SEKWESTRACJA POŚREDNIA**

### **3.1. Sekwestracja ziemska**

Sekwestracja ziemska jest rodzajem sekwestracji pośredniej. W sekwestracji tej ekosystem (np. lasy) jest konserwowany, wzbogacany (uzupełniany) lub manipulowany w celu zwiększenia jego zdolności do magazynowania CO<sub>2</sub>. Sekwestracja przez biosferę jest szacowana na około 2 mln ton metrycznych na rok [18].

Ekosystemy, które nadają się do sekwestracji CO<sub>2</sub> to przede wszystkim [18]:

- lasy,
- tereny uprawne,
- pustynie i tereny zdegradowane,
- mokradła i torfowiska.

### **3.2. Zalesianie**

Rosnące drzewa absorbują ditlenek węgla z atmosfery. Sekwestracja ditlenku węgla przez zalesianie może być prowadzona poprzez sadzenie nowych lasów, sadzenie nowych drzew w istniejących lasach oraz zapobieganie wyrębowi lasów [3].

### 3.3. Aktywator wzrostu glonów

W części gospodarstwach rybnych w Norwegii są obecnie w trakcie realizacji projekty, w których ditlenek węgla, pozyskiwany jako odpad przy produkcji w zakładzie syntezy metanolu, jest stosowany do aktywacji wzrostu glonów stanowiących składnik pokarmu dla ryb. Na niewielką skalę ditlenek węgla, pozyskiwany z elektrowni, stosowany jest na plantacji glonów na Kona Coast na Hawajach [16].

### 3.4. Czynniki wzmagający wzrost roślin

Badania oraz praktyka potwierdzają, że wzrost roślin może być w znaczący sposób przyspieszony, gdy poziom CO<sub>2</sub> jest większy niż naturalny wynoszący średnio 250-330 ppm. Wzrost poziomu CO<sub>2</sub> dostarczanego do szklarni powoduje wzrost roślin. Zwiększenie plonów powyżej 40% zostało osiągnięte przy zastosowaniu poziomu CO<sub>2</sub> powyżej 550 ppm. Technika ta jest stosowana w Holandii [16].

## 4. METODY ZAAWANSOWANE

### 4.1. Mineralna karbonatyzacja

Mineralna karbonatyzacja jest jedną z chemicznych metod sekwestracji CO<sub>2</sub>. Polega ona na reakcji CO<sub>2</sub> z występującymi w przyrodzie minerałami lub z odpadami mineralnymi w wyniku której powstają trwałe związki węglanowe [8]. Mineralna karbonatyzacja jest bezpieczną ekologicznie metodą składowania długoterminowego.

Proces mineralnej karbonatyzacji poprzez wiązanie CO<sub>2</sub> w naturalnych surowcach mineralnych takich jak talk czy serpentyn jest zjawiskiem występującym w przyrodzie. Jest to jedna z reakcji, w wyniku której następuje starzenie się skał w warunkach atmosferycznych [8].

Minerałami naturalnymi, które mogą być stosowane do sekwestracji CO<sub>2</sub> na drodze mineralnej karbonatyzacji, są m.in.: serpentyn ( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ), talk ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ), oliwin ( $Mg_2SiO_4$ ).

Mineralna karbonatyzacja może być przeprowadzana dwoma podstawowymi metodami [8]:

- 1) metodą bezpośrednią, w której minerał poddawany jest karbonatyzacji;
- 2) metodą pośrednią, w której składniki reaktywne są wstępnie ekstrahowane z matrycy mineralnej, a następnie są poddawane reakcji z CO<sub>2</sub>.

Biorąc pod uwagę zastosowanie mineralnej karbonatyzacji jako metody sekwestracji CO<sub>2</sub>, można wyróżnić następujące możliwości jej aplikacji [8]:

- *in situ*: podziemna mineralna sekwestracja CO<sub>2</sub> połączona z geologicznym magazynowaniem CO<sub>2</sub>;
- *ex situ*: naziemny proces przemysłowy:
  - technologia końca rurociągu (CO<sub>2</sub> jest przetwarzane w stałe węglany, które są składowane w celu jego sekwestracji);
  - technologia zintegrowana z procesem (dotyczy to np. zastosowania CO<sub>2</sub> do produkcji materiałów budowlanych).

Do sekwestracji CO<sub>2</sub> na drodze mineralnej karbonatyzacji mogą być stosowane również odpady, wśród których wymienić należy [5, 8, 11]:

- odpady betonowe,
- popioły lotne,
- krzemiany wapniowe i magnezowe,
- odpady azbestowe,
- żużle hutnicze,
- masę Bayera.

#### **4.2. Zastosowanie w przemyśle spożywczym**

Ditlenek węgla o wysokiej czystości wychwycony w elektrowniach lub powstały w zakładach przemysłowych może być stosowany w przemyśle spożywczym. Ditlenek węgla stosowany jest w procesach chłodzenia i zamrażania oraz do produkcji napojów. Zakłady stosujące wychwycony ditlenek węgla przy produkcji żywności funkcjonują obecnie w Stanach Zjednoczonych, Malezji, Japonii i Brazylii [16].

#### **4.3. Przemysł chemiczny**

Ditlenek węgla pozyskany w wyniku wychwytywania ze spalin jest obecnie stosowany w różnych, przede wszystkim chemicznych zakładach przemysłowych. Przykładem stosowania wychwyconego CO<sub>2</sub> w przemyśle chemicznym są zakłady w Stanach Zjednoczonych łączące produkcję siarczanu sodu, boraksu i sody amoniakalnej. W zakładach tych podczas procesów produkcyjnych solanka jest nasycana ditlenkiem węgla pozyskanym ze spalin z kotła znajdującego się na terenie zakładu [16].

#### **4.4. Produkcja nawozów sztucznych**

W zakładach produkujących nawozy sztuczne w Indiach i Malezji wykorzystuje się wychwycony ditlenek węgla ze spalin z urządzenia do reformowania NH<sub>3</sub>. W zakładzie w Indiach około 150 ton CO<sub>2</sub> jest wychwytywane i zastosowane następnie w procesach produkcyjnych [16].

### **5. PODSUMOWANIE**

W niniejszym artykule przedstawiono krótki przegląd najważniejszych metod sekwestracji ditlenku węgla. Metody te są w różnym stopniu zaawansowane. Jedne z nich, jak np. zastosowanie wychwyconego ditlenku węgla do intensyfikacji wydobywania ropy naftowej i gazu czy zastosowanie w przemyśle chemicznym, są od lat stosowane na skalę przemysłową, inne takie jak np. mineralna karbonatyzacja czy składowanie w nieeksploatowanych pokładach węgla, są w fazie badań. Metody już zaawansowane w dalszym ciągu są udoskonalane w celu np. obniżenia kosztów. Działania te będą prowadzone nadal, ze względu na wagę problemu, jakim jest ograniczenie emisji i sekwestracja ditlenku węgla.

## LITERATURA

- [1] Amarnath A.: *Enhanced oil recovery scoping study*. Final report, October 1999, EPRI, Palo Alto 1999
- [2] Anderson S., Nevell R.: *Prospects for carbon Capture and storage Technologies*. 2003, [www.rff.org](http://www.rff.org)
- [3] Davison J.E., Freund P.: *A comparison of sequestration of CO<sub>2</sub> by forestry and capture from power station*. [www.ieagreen.org.uk](http://www.ieagreen.org.uk)
- [4] Depleted Oil & Gas Fields for CO<sub>2</sub> Storage. [www.ieagreen.org.uk](http://www.ieagreen.org.uk)
- [5] Fuji M., Yamasaki A., Kakizawa M., Yanagisawa Y.: *Reduction of CO<sub>2</sub> emission by treatment of waste concrete via an artificial process*. Division Fuel Chemistry, vol. 46, No. 1, 2001, 75-77
- [6] Hendriks Ch., Graus W., van Bergen F.: *Global Carbon dioxide storage potential and costs*. TNO in cooperation with Ecofys. EEP-02001, 2004
- [7] Herzog H., Golomb D.: *Carbon capture and storage from fossil fuel use*. Encyclopedia of Energy, 2004, <http://sequestration.mit.edu>
- [8] Huijgen W.J.J., Comans R.N.J.: *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation*. ECN-Publications, 2003, [www.ecn.nl](http://www.ecn.nl)
- [9] Hollister Ch.D., Nadis S.: *A może pod morzem*. Świat Nauki, nr 3, 1998, 36–41
- [10] Klara S.M.: *Pathways to sustainable use of fossil energy*. Carbon sequestration “The Path Forward”, Energy for the New Millennium 2002, [www.netl.doe.gov](http://www.netl.doe.gov)
- [11] Mazurkiewicz M., Piotrowski M., Pomykała R.: *The Proposition of CO<sub>2</sub> gas disposal*. Twenty-First Annual International Pittsburgh Coal Conference, Osaka 2004
- [12] Stevens S.H., Pekot L.: *CO<sub>2</sub> injection for Enhanced Coal bed Methane Recovery: Project screening and design*. Proceedings of 1999 International CBM Symposium, Tuscaloosa, Alabama, 1999
- [13] Stevens S.H., Kuuskraa V.A., Gale J.: *Sequestration of CO<sub>2</sub> in depleted oil & gas fields: Global Capacity, costs, and barriers*. Proceedings of The Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 2000
- [14] Tarkowski R., Uliasz-Misiak B.: *Instalacje podziemnego magazynowania dwutlenku węgla*. Polityka Energetyczna, t. 7, zeszyt specjalny, 2004, 519–530
- [15] Tarkowski R.: *Podziemne magazynowanie dwutlenku węgla z energetyki w Polsce*. Polityka Energetyczna, t. 6, zeszyt specjalny, 2003, 321–332
- [16] The Utilisation of CO<sub>2</sub>. *Working party on fossil fuels*. International Energy Agency, 2003, [www.iea.org](http://www.iea.org)
- [17] van Bergen F., Pragnier H.J.M., van der Meer L.G.H., van den Belt F.J.G., Winthaegegen P.L.A., Krzystalik P.: *Development of a field experiment of ECBM in upper silesian coal basin of Poland (Recopol)*. International Coalbed Methane Symposium 2003, Tuscalosa, Alabama, 2003
- [18] [www.fe.doe.gov](http://www.fe.doe.gov)