

Sadašnje stanje i perspektiva tehnologije za hvatanje, upotrebu i skladištenje ugljičnog dioksida

Čujko, Klaudija

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:027207>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Klaudija Čujko

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Klaudija Čujko

Sadašnje stanje i perspektiva tehnologije za hvatanje, upotrebu i skladištenje ugljičnog dioksida

Mentor: prof. dr. sc. Igor Sutlović

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. prof. dr. sc. Igor Sutlović

2. izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

3. dr. sc. Andrej Vidak

Zagreb, rujan 2023.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za termodinamiku, strojarstvo i energetiku Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Sažetak

Izazovi modernog doba sve su više usmjereni k rješavanju problema koje sa sobom nose nusprodukti utjecaja čovjeka kroz razvoj tehnologije modernog doba. Posebno se pod povećalom našlo pitanje porasta ugljikovog dioksida u Zemljinoj atmosferi, koji po mnogima predstavlja veliku prepreku daljnjeg razvitka tehnologije, uz održanje i boljitak trenutnog stanja okoliša i sveukupne temperature Zemljine površine, koja ujedno i određuje kvalitetu života na Zemlji.

Hvatanje, korištenje i skladištenje ugljikovog dioksida složeni je proces koji podrazumijeva uklanjanje ugljikovog dioksida iz zraka, okoliša industrijskih postrojenja, te pogona za proizvodnju raznih vrsta energije. Njegovo skladištenje u iscrpljena nalazišta prirodnog plina ili u vodene akvifere omogućava veliku uštedu na razini tog pitanja, a korištenje ugljikovog dioksida primijenjeno je na široka područja ljudskih djelatnosti, kao što su petrokemijska industrija, medicina, prehrambena industrija te razna industrija sirovina . Široka primjena takvih tehnologija ovisiti će o cijeni, isplativosti, zahtjevnosti tehnološke izrade te mogućnosti transporta produkta do konačnog cilja.

S druge strane, postavlja se pitanje stvarnog učinka ovih tehnologije na globalnoj razini uoči prepreka koje nose pri svom ostvarivanju. Privlačenje investicija u takve vrste tehnologije za smanjenje i uklanjanje emisija CO₂ još uvijek predstavlja posebnu prepreku zbog nedovoljnog korištenja na značajnijoj globalnoj razini.

Ključne riječi: ugljikov dioksid, tehnologije, hvatanje, korištenje, skladištenje, emisije

Abstract

The challenges of the modern era are increasingly focused on addressing the problems brought about by the byproducts of human impact through the development of modern technology. Particularly, the issue of the rising carbon dioxide levels in the Earth's atmosphere has come under scrutiny, which many consider a significant obstacle to further technological advancement, while also maintaining and improving the current environmental conditions and overall surface temperature of the Earth, which also determines the quality of the life on Earth.

The capture, utilization and storage of carbon dioxide is a complex process that involves removing carbon dioxide from the air, the environment of industrial facilities, and various energy production operations. Storing it in depleted natural gas reservoirs or in aquatic aquifers allows for significant savings in addressing this issue, and the use of carbon dioxide find application in a wide range of human activities, such as the petrochemical industry, medicine, the food industry and various raw material industries. The broad application of such technologies will depend on the cost, profitability, technological complexity and the ability to transport the product to its final destination.

On the other hand, the question arises about the actual global impact of these technologies in the face of the obstacles they encounter in their implementation. Attracting investments in such types of technologies for reducing and removing CO₂ emissions still poses a particular challenge due to their insufficient use on a significant global scale.

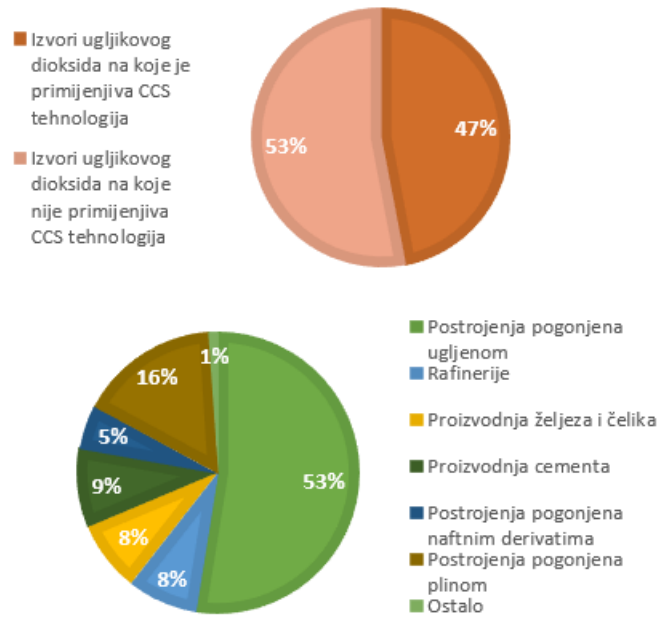
Key words: carbon dioxide, technologies, capture, utilization, storage, emission

Sadržaj

Uvod.....	1
Tehnologije za hvatanje, korištenje i pohranu ugljikovog dioksida	4
Tehnologije za hvatanje ugljikovog dioksida	4
Monoetanolamin (MEA)	4
Izdvajanje CO ₂ iz smjese plinova putem membrane	6
Ionske kapljevine.....	8
Upotreba ugljičnog dioksida	9
Tehnologija proizvodnje dimetil etera korištenjem ugljičnog dioksida	13
Proizvodnja amonijaka i uree pomoću ugljičnog dioksida	15
Skladištenje ugljičnog dioksida	16
Utiskivanje CO ₂ u ležišta ugljikovodika.....	17
Duboki slani vodonosnici	18
Duboki slojevi ležišta ugljena	19
Primjena tehnologije za hvatanje i skladištenje ugljičnog dioksida u Hrvatskoj	20
Zaključak.....	22
Literatura.....	23

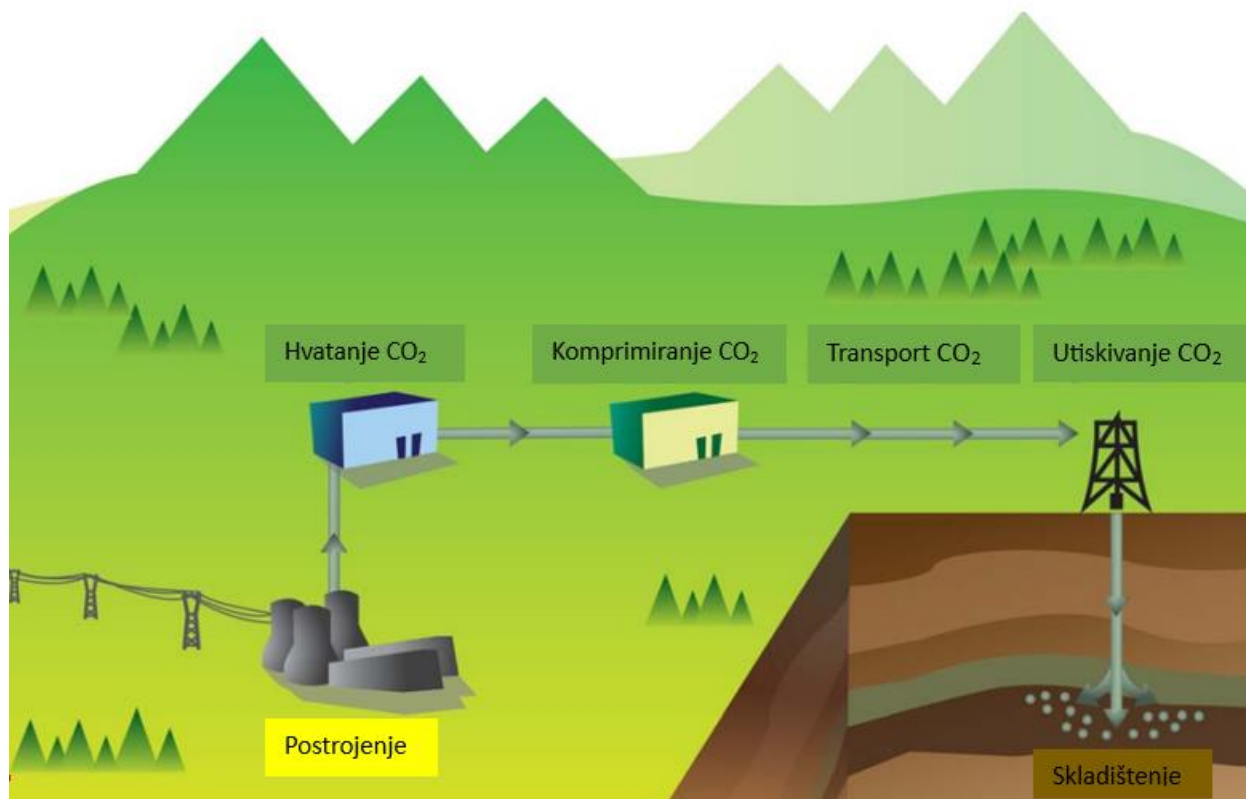
Uvod

Carbon capture, utilization and storage (CCUS) tehnologije obuhvaćaju relativno nove metode hvatanja, korištenja i skladištenja ugljikovog dioksida u svrhu reduciranja CO₂ kao posljedičnog produkta velikih postrojenja proizvodnje prirodnog plina, cementa, željeza i čelika kao i rafinerija. Ideja takvih metoda pruža jednostavan uvid u njenu funkciju, a to je odvajanje ugljikovog dioksida na samoj stacioniranoj lokaciji izvora ugljikovog dioksida, koja, na primjer, može biti elektrana pogonjena na ugljen ili tvornica cementa. Na samom početku valjalo bi pobliže objasniti dva pojma koja se pojavljuju u literaturi, vezana uz smanjenje CO₂ emisija: hvatanje i skladištenje ugljikovog dioksida (CCS) i hvatanje i korištenje ugljikovog dioksida (CCU). Razlika se pojavljuje u načinu krajnje uporabe CO₂. CCS tehnologije hvataju CO₂ iz industrijskih dimnih plinova i transportiraju ga na drugo mjesto na dugoročno skladištenje- najčešće duboke geološke strukture. CCU umjesto toga pretvara uhvaćeni CO₂ u širok raspon komercijalnih proizvoda i primjena. CCU tehnologije će vjerojatno biti privlačnije velikim industrijskim emiterima CO₂, posebno u područjima gdje možda nije moguće geološki pohraniti CO₂ putem CCS-a. Infrastrukturne mogućnosti za transport također treba uzeti u obzir, kao i lak pristup transportu krajnjih sirovina i njihovom plasiranju na tržište, kako bi se ograničile dodatne emisije CO₂ putem transporta. Transport ima ključnu ulogu u CCUS tehnologiji, uključuje autoceste, željeznice, cjevovode i brodski transport; cjevovod je primarni način transporta CO₂. Kroz rad koristit će se terminologija CCUS, koja obuhvaća i korištenje i skladištenje CO₂. Pritom treba imati na umu da se ove tehnologije mogu primijeniti samo na stacionarne izvore koji čine oko 50% izvora emisija ugljičnog dioksida. Slika 1. pobliže prikazuje kako pojedinačni izvori pridonose ukupnim emisijama ugljikovog dioksida. [1]



Slika 1. Prikaz raspodjele ukupnih emisija ugljikovog dioksida. [2]

Akumulacija velikih količina ugljikovog dioksida na mjestu rafinerija i svojevrstnih tvornica, uz sve strože regulativne mjere, zahtjeva i široku primjenu CCUS tehnologija. Nakon prikladnog odvajanja CO₂ iz smjese, ugljikov dioksid transportira se cjevovodima do geološki prihvatljivih ležišta u koja se utiskuje i skladišti.



Slika 2. Pojednostavljen prikaz CCS postrojenja. [1]

Navedeni koraci odvajanja, transporta i utiskivanja CO_2 nemaju svoja ograničenja u postojećim tehnologijama koje su u upotrebi dugi niz godina. Od 1930-te godine, koristi se tehnologija pročišćavanja prirodnog plina u stripper koloni pomoću otopine amina. Jedan od dva produkta tog postupka je, uz H_2S , i CO_2 , koji čini značajan udio količine plina te izvađenog iz ležišta. Naftne tvrtke već godinama koriste CO_2 u svrhu obogaćivanja naftnog iscrpka kroz metodu utiskivanja ugljikovog dioksida pod tlakom kao cilj istjerivanja preostale količine nafte nakon konvencionalnog iscrpka, poznatije kao Enhanced oil recovery. Ovaj postupak uključuje navedene korake upotrebe tehnologije za hvatanje i korištenje ugljikovog dioksida. [3]

Tehnologije za hvatanje, korištenje i pohranu ugljikovog dioksida

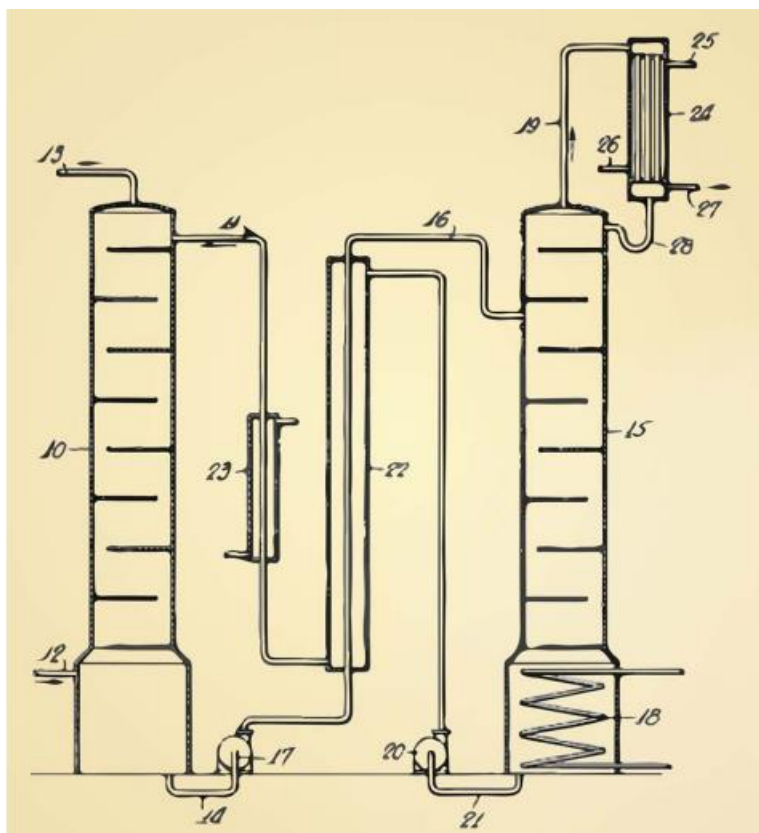
Tehnologije za hvatanje ugljikovog dioksida

Tehnologije za hvatanje, skladištenje i pohranu ugljikovog dioksida glavnu ulogu zauzimaju u velikim postrojenjima kao što su rafinerije, elektrane te velika postrojenja za proizvodnju sirovina čelika, željeza ili cementa gdje je ugljikov dioksid produkt izgaranja. Pri tome, najjednostavniji odabir odvajanja ugljikovog dioksida od primarnog željenog produkta je provođenje ispušnih plinova kroz apsorpcijsku kolonu u kojoj se plin uklanja procesom apsorpcije otapanjem u prigodnom otapalu uz definirane procesne uvjete tlaka i temperature. CO₂, kao komponenta u ispušnim plinovima nakon procesa izgaranja fosilnih goriva ili prirodnog plina, ima visoku temperaturu koju je prije uvođenja u apsorber potrebno sniziti u cilju poboljšanja učinkovitosti egzotermnog procesa same apsorpcije plina u kapljevinu. Uz konvencionalne tehnologije koje se već dugu period u primjeni, modernije doba nalazi i nova rješenja uklanjanja ugljikovog dioksida u cilju optimiziranja potrošnje energije i postizanja ekološki prihvatljivog mehanizma samog procesa. [3]

Monoetanolamin (MEA)

Monoetanolamin spada u skupinu primarnih amina te predstavlja visoko učinkovit apsorber prilikom uklanjanja CO₂ iz smjese plinova kao produkta izgaranja fosilnih goriva ili sastavnog dijela smjese prirodnog plina iz ležišta. Vodena otopina monoetanolamina uvodi se pri vrhu u apsorpcijsku kolonu, dok se smjesa plinova uvodi pri dnu te na određenim stupnjevima kolone slijedi postizanje kemijske ravnoteže kao rezultat željene apsorpcije. Vodena otopina amina, nakon postupka apsorpcije, odvodi se u regenerator koji predstavlja stripper destilacijsku kolonu u kojem se procesima desorpcije pri sniženim tlakovima i dovodenjem toplinske energije istjeruje prethodno apsorbirani plin i time se regenerira otapalo u svrhu ponovne upotrebe (slika 3.). Prednosti ovog načina hvatanja, odnosno odjeljivanja ugljikovog dioksida je veliki kapacitet apsorpcije ugljikovog dioksida. Stoga, zbog velike sposobnosti vezanja ugljikovog dioksida, regeneracija istog otapala zahtijeva velike utroške energije te predstavlja glavni razlog za daljnjim istraživanjem metoda uklanjanja CO₂ iz smjese plinova. Ostali razlozi nenaklonosti

monoetanolaminu kao otapalu su njegova korozivnost na povišenim temperaturama, što utječe na financijske aspekte glede procesne opreme, kao i toksičnost otapala. Ovakav način hvatanja ugljikovog dioksida veže su uz već postojeće rafinerije i elektrane zbog svog malog utjecaja na kompenzaciju s već postojećim postrojenjem, dok se kod novo planiranih postrojenja preporučaju alternativne tehnologije, upravo zbog energetski nepovoljnih uvjeta samog procesa regeneracije otapala koji predstavljaju svojevrsnu nekonzistentnost samoj ideji spomenutih tehnologija. [3]

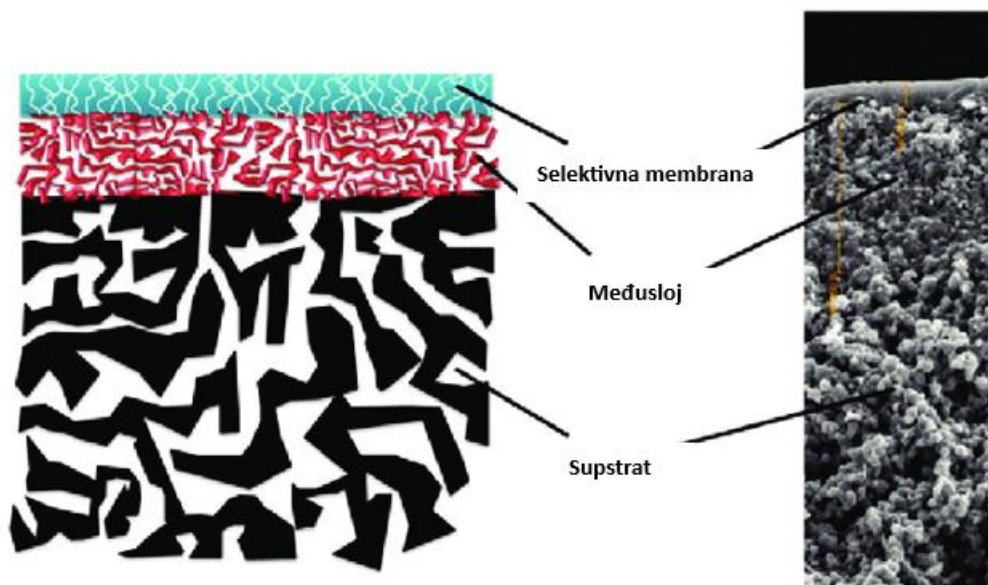


Slika 3. Prvotna izvedba apsorpcijske kolone (lijevo) i stripper destilacijske kolone (desno) za kapljevitu apsorpciju CO_2 u metanolaminu. Današnja izvedba procesne opreme bitno se ne razlikuje od izvorne izvedbe. [3]

Izdvajanje CO₂ iz smjese plinova putem membrane

Hvatanje ugljikovog dioksida putem membrane predstavlja kontinuirani proces kojem se daje prednost nad šaržnim procesima uklanjanja, odnosno hvatanja CO₂ iz smjese plinova kao što su apsorpcija. Također, prednost membranskog separacijskog procesa nad apsorpcijom leži u dovodu plinske smjese i istovremenim odvajanjem pročišćenog plina zahvaljujući selektivnosti membrane. Membrana služi kao filtarsko sredstvo visoke selektivnosti, omogućujući samo određenoj vrsti molekula da kroz nju prođu.

Pojna smjesa plinova utiskuje se u membranu pod visokim tlakom, dok se s druge strane membrane profiltrirani plin odvodi pod atmosferskim tlakom ili vakuumom u svrhu postizanja veće pokretačke sile prijenosa tvari. Debljina membrane kreće se na skali od nekoliko stotina nanometara do nekoliko mikrometara te se zbog svoje male debljine stavlja u određenu poroznu strukturu kako bi postigla dovoljnu mehaničku energiju i oduprla se razlici tlakova s obje strane filtra (slika 4).



Slika 4. Membrana nanescena na odgovarajuću poroznu strukturu u cilju postizanja mehaničke stabilnosti same membrane. [3]

Prednosti korištenja membrane:

- Niski troškovi materijala- dovoljna je mala količina membrane da presvuče poroznu strukturu filtra.
- Niski operativni troškovi- za razliku od velikih potrebnih količina otapala kod apsorpcijskog pročišćavanja plinske smjese, upotrebom membranskog filtra, njegova zamjena jedina je potrebna intervencija, a zbog malih dimenzija filtera, to ne predstavlja veće operativne troškove.
- Jednostavnost i stabilnost- zbog svoje spore razgradnje i postojanosti prikladna je za korištenje tijekom dužeg vremenskog perioda. Također, membrana kemijski ne reagira s plinovitim komponentama niti stvara kemijske veze s molekulama plina, što ju čini pogodnim filtarskim sredstvom.
- Podesivost- mogućnost prilagodbe membrane na pročišćavanje određene količine plina podešavanjem određenog protoka fluida u cilju dobivanja produkta određene čistoće.
- Transport- zbog svojih malih dimenzija, troškovi transporta od mjesta proizvodnje do konačnog odredišta su niski.

S druge strane, potrebna velika pokretačka sila kao razlika dvaju tlakova, iznad i ispod membranskog filtra, predstavlja veliku prepreku provođenja ovog procesa. Uz pretpostavku da se želi ukloniti 90% CO₂, $x_{CO_2}^P = 0.9$, iz plina početne koncentracije $x_{CO_2}^F = 0.05$, iz jednadžbe stanja idealnih plinova, dobiva se sljedeći omjer tlakova

$$\frac{p_F}{p_P} \geq \frac{x_{CO_2}^P}{x_{CO_2}^F} = \frac{0.9}{0.05} = 18.$$

S obzirom na velike količine plinske smjese, potrebni omjer tlakova iziskuje velike količine energije koje nisu isplative.

Iako su membranski filtri široke upotrebe u procesima reverzne osmoze, desalinizacije mikro filtracije i slično, membranska separacija plinova i dalje je područje koje ostavlja mnogo prostora za daljnje istraživanje i razvoj. [3] [2]

Ionske kapljevine

Hlapljiva i toksična otapala koja se koriste za konvencionalan način apsorpcije plinova sve se više pokušavaju zamijeniti „zelenijim“ verzijama otapala. Ionske kapljevine predstavljaju skupinu otapala organskih soli, koje čine kationi i anioni. Svojstva ionskih otapala ovise o vrsti i strukturi aniona i kationa te njihovoj kombinaciji. Broj mogućih kombinacija aniona i kationa poprilično je velik (10^8), što pruža širok raspon mogućnosti za razvoj otapala za razne vrste sustava. Neke od prednosti ovakvih otapala su [4] [5]:

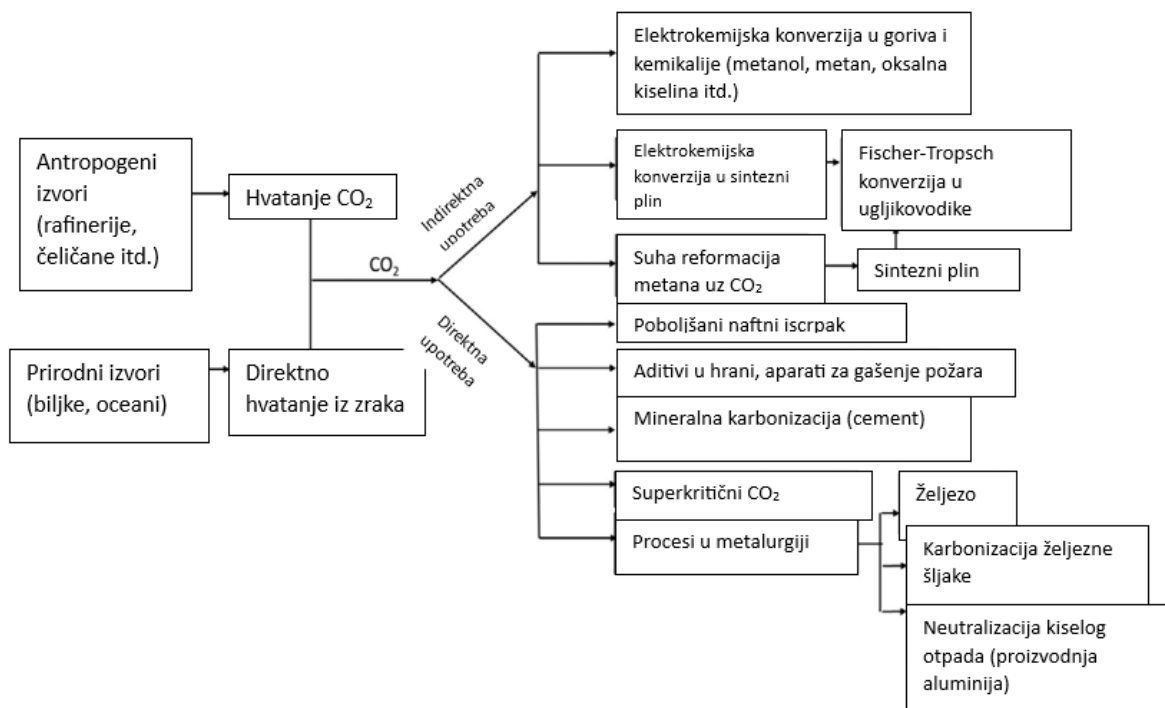
- nisko talište, u pravilu niže od 100°C
- nizak tlak para, što rezultira malom hlapivosti
- visoka selektivnost
- visoka temperaturna stabilnost
- mogućnost regeneracije i ponovljive upotrebe
- nezapaljivost i ne toksičnost

Iako potencijalno prihvatljive, ionske kapljevine kao otapala pogodna za apsorpciju ugljikovog dioksida, i dalje ne mogu parirati konvencionalnim otapalima kao što su MEA zbog svoje male učinkovitosti apsorpcije. Jedan od razloga tomu je njihova velika viskoznost zbog koje je prijenos tvari kroz otapalo ograničen te upravo zbog toga, nerijetko, će se ionske kapljevine kombinirati s konvencionalnim otapalima kao što su vodene otopine alkanolamina.

Hidrofobna emulzija dietanolamina (DEA) i 1-alkil-3-metilimidazolij-bis(trifluormetilsulfonil)imid testirana je za apsorpciju CO_2 . Zadovoljavajuće količine apsorbiranog ugljikovog dioksida, do stehiometrijskog maksimuma, kristalizirale su u DEA-karbamat. Nastala čvrsta faza karbamata, manje je gustoće od gustoće otapala, što ju čini pogodnom za uklanjanje i daljnjom regeneracijom DEA-karbamat kationa i DEA-karbamat aniona, što za razliku od regeneracije velikih količina otapala, predstavlja energetski učinkovitiji proces, budući da se radi o maloj količini krute faze. [3]

Upotreba ugljičnog dioksida

Kroz ideju o kružnom gospodarstvu, CO₂ se uzima na korištenje i/ili pretvara u korisne materijale, kemikalije i energente. Izravno korištenje uzima CO₂ kakav jest, bez kemijske pretvorbe u druge proizvode. Rasprostranjena izravna uporaba CO₂ uključuje upotrebu u hrani i pićima, aparatima za gašenje požara, betonskim građevinskim materijalima i za poboljšano iskorištenje nafte. Neizravno korištenje koristi CO₂ kao sirovinu u stvaranju složenijih konačnih proizvoda. Tehnike neizravnog korištenja prvenstveno uključuju pretvorbu CO₂ u korisne kemikalije ili goriva. Konverzija CO₂ u goriva postajat će sve veća tema u budućnosti, kao oblik obnovljivog izvora energije. [6]



Slika 5. Primjeri konačnih produkata ugljikovog dioksida kroz direktno i indirektno korištenje.

[6]

Mora se uzeti u obzir da unatoč velikom broju primjena koje trenutno postoje nedostatne su u usporedbi s globalnom proizvodnjom CO₂ (37 000 Mt/god). Procjena potencijalnog korištenja CO₂ varira u literaturi, u rasponu od 200 Mt/god do gotovo 500 Mt/god, isključujući velike primjene poput goriva na bazi CO₂. Uključujući njih, moglo bi se iskoristiti do 10% antropogenog CO₂. [1]

Priroda i sama koristi i uklanja CO₂ iz atmosfere putem fotosinteze, na način da biljke prirodno troše CO₂ i sunčevu svjetlost uz oslobađanje kisika, ali prirodna potrošnja CO₂ ne može pratiti društveni i industrijski razvitak pa je njegova potrošnja nedovoljna za uklanjanje CO₂ nastalog antropogenim utjecajem. Ugljikov dioksid se, kroz fotosintezu, prirodno pretvara u materijale kroz rast biljke, što u konačnici daje biomasu. Mikroalge imaju najveću sposobnost hvatanja CO₂ i njegovu pretvorbu u biomasu. Različite vrste mikroalgi mogu koristiti CO₂ ili njegove izvedene oblike kao što su bikarbonat/karbonat, a njihov se potencijal može iskoristiti kroz tehnologije kao što su tanja polupropusna membrana tekućina-tekućina, fotobioreaktor, ali i uz dodatak male količine šećera koji povećava fotoautotrofni rast. Važno je uzeti u obzir da ako se dimni plin koristi izravno, sadržaj plinova kao što su SO_x i NO_x, može potencijalno biti štetan za metabolizam algi, i mora se držati ispod kritične razine koja ovisi o organizmu. [7]

CO₂ se može pretvoriti u razne kemijske proizvode i sintetizirana goriva koja mogu zamijeniti trenutne izvore sirovina u kemijskoj, farmaceutskoj i industriji polimera. Najznačajnije primjene su urea (180 Mt/god), anorganski karbonati (60 Mt/god), poliuretan (15 Mt/god), polikarbonati (5 Mt/god), i salicilna kiseline (0,17 Mt/god). Danas je metanol jedan od najučinkovitijih komercijalnih pristupa za transformaciju CO₂. Može se koristiti za proizvodnju nekoliko industrijskih kemikalija, uključujući formaldehid, octenu kiselinu, metil-tercijarni butil eter (MTBE) i dimetil eter (DME). Dimetil karbonat (DMC) može također biti proizveden od CO₂ i metanola. Proizvodnja metana, putem Sabatierove reakcije, također je značajan proces katalitičke konverzije. Metan koji nastaje u reakciji je obično se naziva sintetički prirodni plin (SNG), koji je dizajniran da imitira sastav prirodnog plina. Sintezni plin (vodeni plin ili plavi plin, syngas), koji se sastoji od ugljikovog monoksida i vodika, također se može proizvesti iz suhog reformiranja metana kao međuprodukta, koji se kasnije može pretvoriti u goriva ili kemikalije s dodanom vrijednošću, putem poznatog Fischer-Tropsch procesa. Osim kemikalija i goriva, postoje i drugi

načini korištenja CO₂ kao sirovine npr. za proizvodnju materijala poput polimera, ugljičnih vlakana, složenih materijala i finih/visokokvalitetnih kemikalija. [1]

Mineralna karbonizacija, prije svega pripada načinu trajnog skladištenja CO₂, ali ju je moguće sagledati i sa strane korištenja. Treba razlikovati in-situ i ex-situ mineralnu karbonizaciju, gdje se in-situ odnosi na skladištenje u geološke strukture, dok se ex-situ provodi kroz kemijske reakcije u industriji. Mineralna karbonizacija oslanja se na korištenje mineralnih ruda i ugljikov dioksid reagira s izvorom alkalnosti. Potreban izvor alkalnosti se transportira na mjesto hvatanja CO₂, gdje reagira s CO₂ u spremniku pri visokoj temperaturi i tlaku, što rezultira stvaranjem stabilnih mineralnih karbonata (npr. natrijev karbonat, natrijev bikarbonat, kalcijevim karbonat, magnezijev karbonat). Za hvatanje jedne tone CO₂ potrebno je otprilike 3 do 4 tone mineralne rude. Spora kinetika je glavni nedostatak pri povećanju razmjera procesa mineralizaciji. Izvori alkalnosti mogu biti nusproizvodi (npr. cementna prašina, ostaci od čelika, itd.), ostaci kontrole zagađenja zraka i otpad od biomase. [1]

CO₂ također može biti korišten u građevinskim materijalima. Kapacitet iskorištenja CO₂ u betonskim građevinskim materijalima procijenjen je na negdje između 0,1 i 1,4 Gt CO₂/god. Postoje dvije glavne tehnologije za injektiranje CO₂ u betonski materijal, ugljično očvršćivanje (carbon curing) i ugljično kondicioniranje (carbon-conditioning). U ugljičnom očvršćivanju, za razliku od prirodne karbonizacije koja se prirodno javlja u stvrdnutom betonu, CO₂ plin djeluje kao sredstvo za očvršćivanje, stvarajući vezivnu matricu kako bi se poboljšala izvedba materijala na bazi CO₂, povećava kompresijsku čvrstoću i otpornost na kidanje. Ugljično kondicioniranje je ubrizgavanje CO₂ u reciklirani agregat, materijal koji se proizvodi recikliranjem betonskih ostataka, kroz taj postupak se jača cement nastao pridruživanjem recikliranog agregata; konačni proizvod naziva se CO₂ beton. Također je vrijedno spomenuti da se CO₂ može direktno uzimati iz emisija dimnih plinova (s koncentracijom CO₂ većom od 10%). Kapacitet maksimalnog upijanja CO₂ od strane materijala na bazi cementa je otprilike 0,5 tona CO₂ po toni materijala. [1]

Prije spomenute tehnologije korištenja uglavnom su privlačene s ekonomskog gledišta. Međutim, malo njih ima značajan potencijal za doprinos cilja neto negativnih emisija. Prije svega, tehnologije koje istovremeno pohranjuju, odnosno zadržavaju, CO₂ dok se upotrebljavaju na koristan način su učinkovite u smanjenju ukupnih emisija. Prema tome, karbonizacija kiselih drenaža rudnika, karbonizacija čelične šljake, neutralizacija crvenog mulja, poboljšano

iskorištavanje nafte i korištenje u građevinskim materijalima predstavlja metode koje pridonose značajnom smanjenju emisija. Ove tehnologije su među prvima od interesa kada govorimo o smanjenju ukupnih emisija. [6]

Poboljšano iscrpljivanje nafte odnosi se na tehnike koje se koriste za ekstrakciju. Postoje tri vrste tehnika za poboljšanje iscrpka: kemijska, toplinska i plinska injekcija. Ugljikov dioksid je primjer utiskivanja plina, gdje se CO₂ ubrizgava se pod visokim tlakom (obično u superkritičnom stanju) kako bi povećala njegova topljivost s naftom. Dobivena smjesa smanjuje viskoznost i međufaznu napetost između CO₂ i naftne faze te izaziva volumetrijsko bubrenje nafte. Veliki dio CO₂ koji se koristi za povećanje iscrpka nafte kao rezultat je trajno zarobljen u ležištu. Kako bi se poboljšano iscrpljivanje nafte gledalo sa strane smanjenja ukupnih emisija CO₂, potrebno je koristiti CO₂ koji je dobiven hvatanjem, međutim danas je cijena prirodnog CO₂ ipak jeftinija. Kroz postupak poboljšanog iscrpljivanja nafte povećava se eksploatacija nafte, tako je ovaj način korištenja i dalje pitanje rasprave, jer iako se mogu nositi s velikim količinama CO₂, proizvodi se više fosilnih goriva koji su istaknuti emiteri CO₂. [6]

U industriji aluminijska kao otpad nastaje crveni mulj, koji je kaustičan, vrlo lužnat (pH >13) i teško ga je zbrinuti. Odlaganje crvenog mulja tehnički je izazov koji predstavlja značajan ekološki i društveni rizik. Njegova lužnatost može se ublažiti neutralizacijom s CO₂, pri kojoj se stvaraju karbonati. Primarna prednost CO₂ u odnosu na druge kiseline u tome uloga je njegova izuzetna dostupnost i niska cijena. Kapacitet korištenja CO₂ za neutralizaciju crvenog mulja je otprilike 0,33 Gt CO₂ iz postojećih zaliha crvenog mulja plus dodatnih 11,6 Mt/god. [6]

Procjenjuje se da se karbonizacija čelične šljake može koristiti oko 268 Mt CO₂/god. Tijekom razdoblja od 2020. do 2100. godine, očekuje se da će to omogućiti pohranu od gotovo 21,7 Gt CO₂, uz pretpostavku stalne potražnje za čelikom. Karbonirana čelična šljaka je koristan građevinski materijal koji se može koristiti u betonu, asfaltu ili kao drugi grubi agregat. [6]

Upotreba CO₂ u dobivanju rijetkih zemlji iz kiselih drenaža rudnika predstavlja potencijal za buduća istraživanja. [6]

Tehnologija proizvodnje dimetil etera korištenjem ugljičnog dioksida

Dimetil eter nameće se kao čišća, nisko ugljična alternativa ukapljenom naftnom plinu i dizelu, pogodna za transport i skladištenje. Korea Gas Co. (KOGAS) predstavilo je tzv. direktnu ili jednostupanjsku sintezu DME iz sinteznog plina, koja za razliku od komercijalne dvostupanjske, odnosno indirektna sinteze koja za proizvodnju DME koristi metanol, pruža mogućnost proizvodnje uz manje troškove.

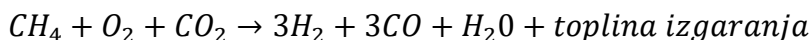
Domene koju zahvaća korištenje dimetil etera su sljedeće:

- zamjena korištenja ukapljenog naftnog plina u kućanstvu i transportu sa mješavinom prirodnog plina i DME
- zamjena dizelskog goriva za motore pogonjena na dizelsko gorivo
- zamjena lož ulja u upotrebi pri procesu grijanja industrijskih bojlera

Proizvodnja dimetil etera uz korištenje ugljičnog dioksida sastoji se od četiri koraka.

(1) Odjeljak za reformiranje

U prvom koraku procesa, smjesa plinova vodika i ugljičnog monoksida, poznatija kao sintezni plin proizvodi se pomoću prirodnog plina, pare, kisika i ugljičnog dioksida u tzv. adijabatskom reformatoru, uređaju za pretvorbu ugljikovodika u druge spojeve uz korištenje katalizatora. U prvom dijelu reformatora, čisti sirovi prirodni plin, uglavnom metan, reagira s parom, kisikom i ugljičnim dioksidom u cilju proizvodnje sinteznog plina. Reakcije koje se odvijaju u toj tom dijelu mogu se sumirati:



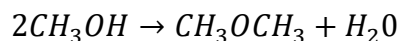
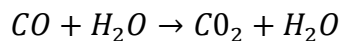
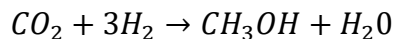
Reakcija je egzotermna te se postižu visoke temperature i tlakovi (1080°C i 3,1 MPa).

(2) Pročišćavanje dobivenog sinteznog plina

Kako bi se sintezni plin mogao koristiti, potrebno ga je odvojiti od ugljičnog dioksida, koji čini oko 15mol% nastale plinske smjese. Da bi se zadovoljili daljnji procesni uvjeti, potrebno je pročititi plinsku smjesu do udjela 1.3mol% CO₂. Plinska smjesa pročišćava se apsorpcijom plina putem Selexol procesa koji kao otapalo koristi smjesu dimetil etera i polietilen glikola.

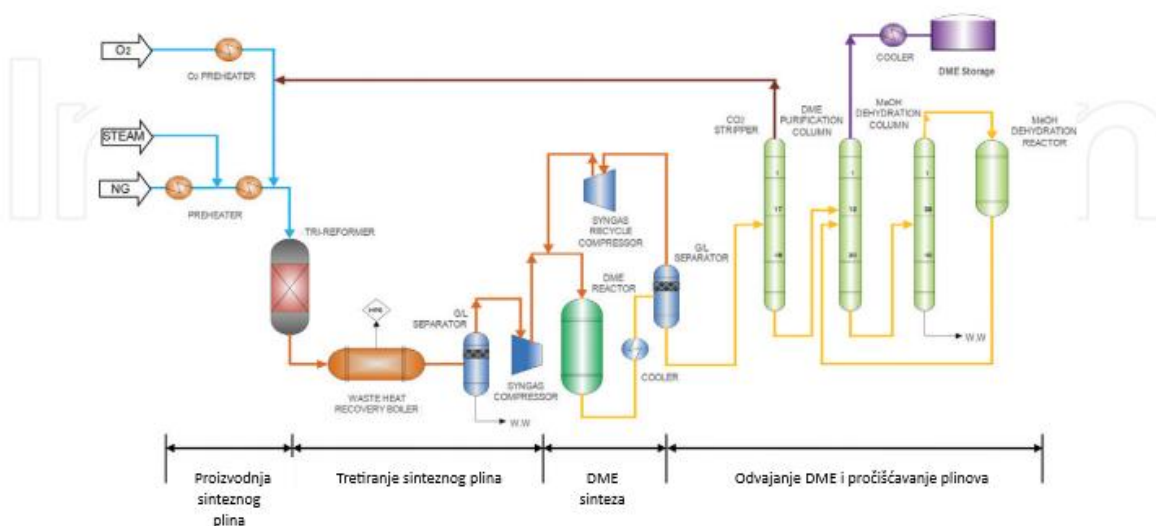
(3) DME sinteza

U reaktoru sintetizira se dimetil eter uz nastajanje male količine metanola i vode.



(4) Odvajanje i pročišćavanje DME

Kako neće reagirati sav sintezni plin, potrebno ga je odvojiti od nastalog dimetil etera, metanola i vode koji će se kondenzirati. Također, udio CO₂ je značajan u novonastaloj plinskoj smjesi pa je i njega potrebno odvojiti iz plinske smjese, a to se provodi upravo nastalim metanolom koji će apsorbirati CO₂ što znači da dodatna kolona za apsorpciju ugljikovog dioksida nije potrebna. Kondenzat dimetil etera, metanola i CO₂ odvodi se u striper kolonu gdje se CO₂ desorbira. Tako dobiveni CO₂ odvodi se u prvu sekciju reformiranja sinteznog plina. Suvišak sinteznog plina, komprimira se i vraća nazad u reaktor za proizvodnju, sinteznog plina. [3]

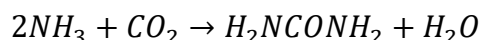


Slika 6. KOGAS postrojenje za proizvodnju dimetil etera. [3]

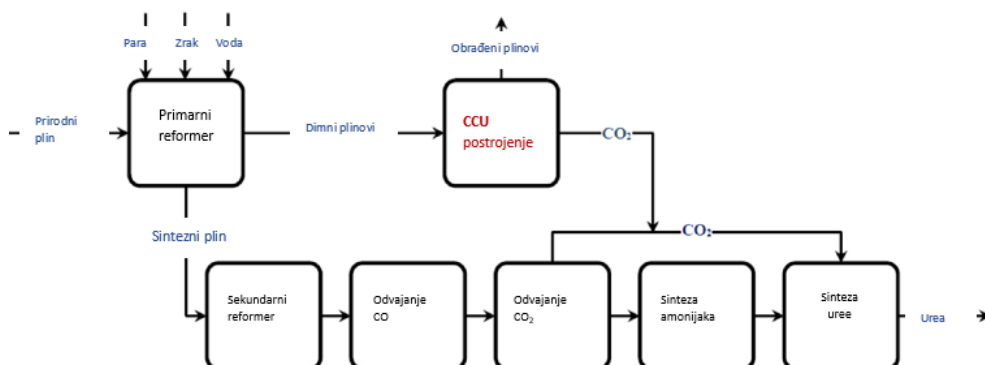
Proizvodnja amonijaka i uree pomoću ugljičnog dioksida

Vrlo važan doprinos korištenja CO₂ u svrhu smanjenja emisija ima upravo industrija gnojiva koja koristi amonijak kao glavnu komponentu za proizvodnju gnojiva. Amonijak dobiven iz prirodnog plina i zraka zajedno s ugljikovim dioksidom služi za proizvodnju uree. Prije početnih koraka proizvodnje uree, prirodni plin treba proći proces desumporizacije zbog svog štetnog utjecaja na katalizator koji se koristi prilikom procesa. Dušik potreban za proizvodnju amonijaka dobavlja se iz zraka te se kroz dva postupka reformacije uz pročišćeni prirodni plin, koji je izvor vodika, nastaje amonijak. Nusprodukt proizvodnje amonijaka je upravo ugljični dioksid koji se odvodi u apsorpcijsku kolonu gdje se apsorbira u otapalu prikladnom otapalu, najčešće otopini amina te zatim ponovo desorbira i odvodi u sljedeću procesnu jedinicu u kojoj će služiti za reakciju s dobivenim amonijakom.

CO₂ reagira s amonijakom prema sljedećoj reakciji:



Neizreagirani amonijak i CO₂ odvajaju se od nastale smjese te se vraćaju u prethodni proces i ponovno koriste za dobivanje uree, a dobivena vodena para odvaja se kao kondenzat u kondenzatoru. Urea u kapljevitom stanju i na visokoj temperaturi se hladi i dovodi u čvrsto agregatno stanje u atmosferskim uvjetima gdje se daljnje obrađuje u određenu čvrstu formu prema potrebi i zahtjevima potrošača. [3]



Slika 7. Blok dijagram proizvodnje uree uz CO₂ dobavljenog iz postrojenja za hvatanje CO₂.

Skladištenje ugljičnog dioksida

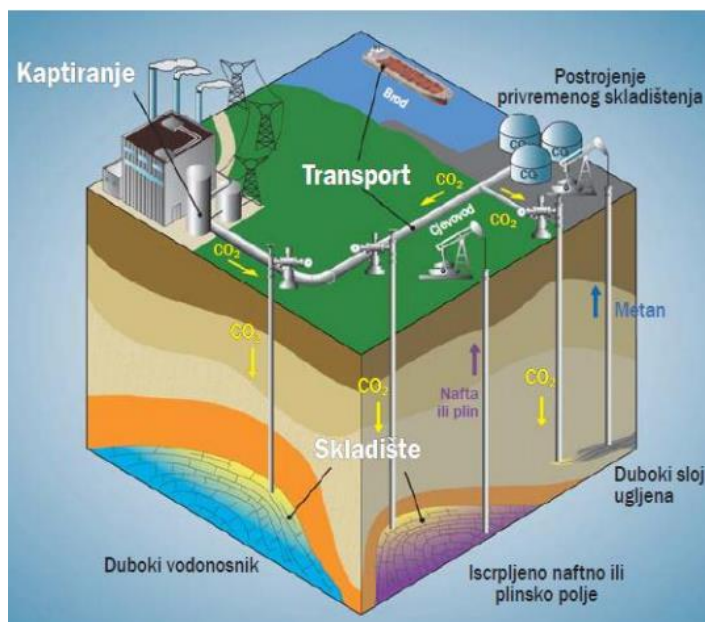
Najveći izazov sveukupnog područja CCUS tehnologija predstavlja upravo pronalazak rješenja za trajno skladištenje CO₂ uz najsigurniji ekološki aspekt. Definirana su tri glavna oblika skladištenja CO₂:

- utiskivanjem u prirodne geološke formacije,
- stvaranjem karbonatnih minerala na površini,
- otapanjem u oceanima na dubinama većim od 3500 m. [8]

Mineralna karbonizacija uz to što nosi visoke troškove ima i štetan utjecaj na okoliš, a skladištenje u oceane predstavlja tehnologiju koja je tek u svojim začetcima te se dodatna pažnja mora posvetiti održavanju ekosustava i života u oceanima. Kao najvažnija strategija nameće se skladištenje u prirodne geološke formacije. [9]

Postoje tri mogućnosti geološkog skladištenja CO₂:

- iscrpljena ležišta ugljikovodika (nafte i plina),
- duboki slani vodonosnici/akviferi
- duboki slojevi ležišta ugljena. [9]



Slika 8. Primjer utiskivanja CO₂ u prirodne geološke formacije. [9]

Utiskivanje CO₂ u ležišta ugljikovodika

Prilikom razmatranja skladištenja ugljikovog dioksida, prvo na red će doći skladištenje u iscrpljena ležišta nafte i prirodnog plina upravo zato što su to bili prvotni izvori, odnosno prirodni spremnici ugljikovog dioksida. Ovakav način skladištenja CO₂ uključuje njegovo utiskivanje u stjenovite podzemne strukture koje ima dvije svrhe. Prva je utiskivanje u cilju poboljšavanja naftnog/plinskog iscrpka pri čemu se CO₂ utiskuje pod tlakom u ležišta te tako tjera na površinu preostali plin ili naftu koja se nije uspjela istjerati konvencionalnim metodama. U tom kontekstu imamo mnoga iskustva korištenja CO₂, no treba pritom pretpostaviti da će se jedan dio ugljikova dioksida apsorbirati u naftu ili plin te tako ponovno biti odnesen do površine što zahtijeva ponovan proces odjeljivanja CO₂ od iscrpljene smjese. Druga svrha utiskivanja CO₂ u podzemna ležišta je trajno skladištenje CO₂ u navedena ležišta u cilju smanjivanja onečišćenja ugljikovim dioksida. Takvo trajno utiskivanje još nije doživjelo svoju komercijalizaciju.

Duboki slani vodonosnici

Procjenjuje se da duboki slani vodonosnici imaju puno veće kapacitete skladištenja u usporedbi s iscrpljenim ležištima nafte i plina. Iz tog razloga, dubokim slanim vodonosnicima pridaje se veća pažnja u različitim konceptima za hvatanje, korištenje i skladištenje ugljikovog dioksida – CCUS. Vodonosnici ili akviferi su formacije pješčenjaka kojima su pore ispunjene slanom vodom na dubinama od 700 sve do 1000 m. Dovoljnog su kapaciteta za zaprimanje velikog volumena CO₂ te se procjenjuje da su u mogućnosti zaprimiti čak i do 500% proizvedenog ugljikovog dioksida do 2050. godine. Upravo zbog kemijskog sastava, slani vodonosnici čine pogodno spremište za trajno skladištenje ugljikovog dioksida. CO₂ nakon utiskivanja ostaje zarobljen ispod pokrovnog sloja te reagira s Ca, Fe ili Mg pri čemu stvara stabilne karbonate. [10] Ako se ubrizga CO₂ u takve geološke formacije, treba razumjeti kemijske interakcije između CO₂, ležišne tekućine i stijene. Reakcije koje se mogu dogoditi vrlo su specifične, a ovisne o geokemijskim uvjetima i relativnoj zastupljenosti različitih primarnih minerala u stijeni. Na primjer, otopljeni CO₂ čini slanu otopinu kiselijom i ova kisela otopina može reagirati sa stijenama i promijeniti svojstva geološke formacije. [2] Korozija ležišne stijene mješavinama CO₂/voda može uzrokovati zbijanje ili kolaps stijene, što rezultira pukotinama i novim putovima za migraciju kroz stijenu. Također, može doći do otapanja primarnih minerala i taloženja sekundarnih minerala u porama ležišne stijene, smanjujući poroznost i propusnost. Ovo može stvoriti probleme pri utiskivanju, posebno ako bi utiskivanje povećalo porni tlak. Mogući problem može predstavljati otapanje komponenti pokrovne stijene mješavinom CO₂/voda što može uzrokovati gubitak njezinih svojstava. Dehidracija pokrovne stijene reakcijom sa suhim utiskivanim CO₂ može uzrokovati skupljanje stijene i stvaranje novih puteva za CO₂ migraciju. CO₂ se može otapati u pornom fluidu i transportirati izvan strukture prirodnim ili induciranim strujanjem pornog fluida. Sve navedeno predstavlja neželjene ishode i predstavlja izazov za CCUS tehnologije. [11] Još uvijek nemamo dovoljno iskustva s ubrizgavanjem ugljikovog dioksida u tako velikim razmjerima u vidu trajnog skladištenja CO₂ koliko je to potrebno da bi se napravio značajan utjecaj na emisije. Stoga je istraživanje o geološkom skladištenju usredotočeno na nadograđivanju našeg znanje o tome kako osigurati sigurnu i trajnu pohranu CO₂. [2]

Nedostatak dodatnih ekonomskih koristi, osim poreznih poticaja za emisije ugljičnog dioksida u nekolicini zemlja, čini skladištenje CO₂ u slanim akviferima manje privlačnim za naftnu i plinsku industriju.

Duboki slojevi ležišta ugljena

Odnose se na geološke formacije koje sadrže slojeve ili ležišta ugljena koji su prirodna nalazišta metana. Kako CO₂ ima veći afinitet adsorpcije na ugljenu nego što to ima metan, koristit će se u svrhu poboljšanog iscrpka metana, pri čemu će CO₂ ostati adsorbiran u ležištu ugljena. Prilikom konvencionalnog skladištenja CO₂ u ležišta nafte u svrhu poboljšanog iscrpka, on ujedno biva otopljen velikim dijelom u ugljikovodicima te u konačnici i izvađen iz ležišta zajedno s naftom. Za razliku od takvog postupka, utiskivanje CO₂ u ležišta ugljena pruža veću efikasnost trajne pohrane CO₂ upravo zbog njegove direktne adsorpcije na površinu ležišta. Međutim, nije svako ovakvo ležište pogodno, i ekonomski i geološki, za pohranu ugljikovog dioksida. O tome ovise brojni faktori, a neki od njih su:

- poroznost geološke strukture
- propusnost
- vlažnost
- stlačivost pora
- anizotropija

Niska poroznost i kompresibilnost strukture uzrokuje nejednoliko utiskivanje CO₂ tijekom cijelog procesa (pad tlaka, veliki energetske gubici) što s ekonomskog aspekta nije povoljno. S druge strane, ako je propusnost velika, može doći do gubitaka, odnosno vraćanja CO₂ na površinu. Ovakvo skladištenje ugljikovog dioksida još je potrebno je optimizirati i istražiti detaljnije kako bi se moglo takvo skladištenje ugljikovog dioksida šire primjeniti. [5]

Primjena tehnologije za hvatanje i skladištenje ugljičnog dioksida u Hrvatskoj

Cementna industrija čini oko 8% ukupnih emisija CO₂ što ju čini vrlo pogodnim kandidatom za uvođenje tehnologija za hvatanje i skladištenje ugljičnog dioksida. Sredinom ožujka 2023. godine pokrenuta je prijava za projekt CO₂NTESSA kojim će se omogućiti hvatanje više od 700 tisuća tona CO₂ godišnje. Implementiranjem ove vrste tehnologije za hvatanje ugljika, tvornica cementa NEXE u Našicama ima u cilju približiti se nultoj stopi emisije ugljičnog dioksida uz korištenje alternativnih vrsta goriva kao što je gorivo iz otpada.

Projekt uključuje modifikaciju već postojećeg postrojenja u smisli obnove cjevovoda koji je izvan funkcije za transport uhvaćenog CO₂ iz cementne tvornice te izgradnju infrastrukture za skladištenje CO₂. Slani akvifer u Bokovcima čini geološki povoljnu lokaciju za skladištenje CO₂ nedaleko od samog postrojenja pri čemu se omogućuje energetske i troškovno učinkovito ubrizgavanje uhvaćenog CO₂. Očekuje se uvrštavanje ovog projekta na EU popis projekata od zajedničkog interesa (PCI) s potencijalom da postane regionalni centar za CO₂ i time čini projekt CO₂NTESSA značajnom prekretnicom u razvoju hvatanja i skladištenja ugljika u Hrvatskoj i šire.

Ove vrste tehnologije sa sobom nose i značajku velikih ulaganja pri čemu su visoki troškovi ključna prepreka za široku primjenu ovakvih tehnologija. Vrijednost investicija CO₂NTESSA projekta procjenjuje se na oko 400 milijuna eura, što ga čini jednim od najvećih planiranih ulaganja u industriju u Hrvatskoj. [12]



Slika 9. Postrojenje za proizvodnju cementa s implementiranom CCS tehnologijom u Našicama. [12]

Zaključak

Tehnologije za hvatanje, upotrebu i skladištenje ugljičnog dioksida imaju ključnu ulogu u smanjenju emisija ugljičnog dioksida koji se smatra jednim od glavnih plinova koji doprinose povećanju temperature zemljine atmosfere.

Hvatanje ugljikovog dioksida još uvijek je usko vezano za industrijska postrojenja koji su glavni izvor onečišćenja. Dok se konvencionalne postojeće tehnologije za hvatanje ugljikovog dioksida, kao što su otapala, još uvijek primarno koriste, sve češće se susrećemo s alternativnim načinima hvatanja, odnosno odvajanja CO₂ kao što su posebne membrane ili ionske kapljevine.

Upotreba ugljikova dioksida široko je primijenjena u današnjici, od industrije hrane do proizvodnje sirovina kao što su alternativna goriva i gnojiva.

Skladištenje CO₂ čini veliki izazov kao zadnji korak u suzbijanju emisija CO₂. Iako već pouzdana i istražena skladišta CO₂ postoje, kao što su iscrpljena ležišta nafte, ni ona nisu rješenje trajnog spremanja CO₂ te se čini nužnim produbljivanje problema i rješenja u novim, alternativnim spremištima ugljikovog dioksida kao što su ležišta ugljena ili vodonosnici.

Unatoč visokim troškovima implementacije ove tehnologije, ona predstavlja nužan put u borbi protiv klimatskih promjena. Od iznimne je važnosti ulagati u istraživanje, razvoj i implementaciju CCUS tehnologije kako bismo postigli održivu i ekološki odgovornu budućnost.

Literatura

- [1] CHAUVY, R.; DE WEIRELD, G., CO₂ Utilization technologies in Europe: A short review. Belgija, 2020.
- [2] Smit, B., Carbon Capture and Storage: introductory, *Faraday Discussions*, str. 9-25, 2016.
- [3] Y. Yun, Recent advances in carbon capture and storage, 2017.
- [4] Prof.dr.sc. Sander A., Ionske kapljevine u službi zelene kemije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2013.
- [5] A. Y. Oudinot, D. E. Riestenberg i G. J. K. Jr., Enhanced Gas Recovery and CO₂ Storage in Coal Bed Methane Reservoirs with N₂ Co-Injection, *Energy Procedia*, 2017.
- [6] Valluri, S., Claremboux, V., Kawatra, S., Opportunities and challenges in CO₂ utilization, *Journal of environmental sciences*, str. 322–344, 2022.
- [7] Nocito, F., Dibenedetto, A., Atmospheric CO₂ Mitigation Technologies: Carbon Capture Utilization and Storage, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2019.
- [8] Brezovac, I., Definiranje dubokog slanog vodonosnika Osijek u Osječkim pješčenjacima istočnog dijela Dravske depresije i procjena perspektivnosti za geološko skladištenje ugljičnog dioksida, *Diplomski rad*, Zagreb 2021.
- [9] Majić M., Ekološke prednosti, rizici i monitoring utiskivanja CO₂, *Diplomski rad*, Zagreb, 2017.
- [10] T. Nicholls, Fundamentals of Carbon Capture and Storage Technology.
- [11] Logarušić, B., Brzina lateralnog širenja CO₂ utisnutog u duboke slane akvifere radi trajnog skladištenja, *Diplomski rad*, Zagreb 2022.
- [12] Nexe. <https://www.nexe.hr/co2ntessa/>. [Pristup: 16. kolovoza 2023.].