

Procesi izdvajanja CO₂ u kemijskoj procesnoj industriji

Šaravanja, Dragica

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:291063>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dragica Šaravanja

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja **Dragica Šaravanja**

Predala je izraden završni rad dana: 13. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Goran Lukač, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 18. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dragica Šaravanja

**PROCESI IZDVAJANJA CO₂ U KEMIJSKOJ PROCESNOJ
INDUSTRIJI**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

dr. sc. Goran Lukač

izv. prof. dr. sc. Petar Kassal

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko (zamjena)

Zagreb, rujan 2024.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom izv.prof. dr. sc. Igora Dejanović

SAŽETAK

U današnjem svijetu okruženi smo različitim vrstama kemijsko procesnih industrija. Neke od njih su industrija nafte i farmaceutska industrija koje su dovoljni primjeri koliko su nam te industrije važne za život i razvoj. Velik problem skoro svih industrija predstavljaju emisije ugljikova (IV) oksida. CO₂ staklenički je plin koji je ujedno i jedan od glavnih uzorka sve drastičnijih klimatskih promjena s kojima smo suočeni. Da bi se to spriječilo postavljaju se novi i stroži zakoni za ispuštanje emisija CO₂. Iz navedenih razloga stavljen je velik izazov pred kemijsku industriju i svakim danom pokušavaju se pronaći što bolja i djelotvornija rješenja za emisije CO₂. Jedno od mogućih rješenja je sustav tehnologije CCS (eng. Carbon Capture and Storage) koji će biti predstavljen u ovom završnom radu. Predstaviti će se prednosti i nedostaci CCS sustava te određeni primjeri njegove primjene u svijetu.

Ključne riječi: ugljikov (IV) oksid, emisije, CCS, kemijska industrija

ABSTRACT

In today's world, we are surrounded by different types of chemical process industries. Some of them are the oil industry and the pharmaceutical industry, which are sufficient examples of how important these industries are for our life and development. Carbon dioxide emissions are a big problem for almost all industries. Carbon (IV) oxide is one of the greenhouse gases that is also one of the main patterns of the increasingly drastic climate changes we are facing. In order to prevent this, new and stricter laws are being put in place for the release of carbon dioxide emissions. For the reasons outlined above, a great challenge has been put before the chemical industry, and every day they try to find better and more efficient solutions for carbon dioxide emissions. One of the possible solutions is the CCS (Carbon Capture and Storage) technology system, which will be presented in this final paper. The advantages and drawbacks of the CCS system and certain examples of its application in the world will be presented.

Key words: carbon (IV) oxide, emissions, CCS, chemical industry

SADRŽAJ

1.UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Hvatanje CO ₂	2
2.1.1. Sustavi za hvatanje prije izgaranja.....	2
2.1.2. Sustavi za hvatanje poslije izgaranja.....	3
2.1.2.1. Apsorpcija.....	3
2.1.2.2. Hvatanje CO ₂ membranama.....	6
2.1.2.3. Kriogena separacija CO ₂	8
2.1.2.4. Hvatanje CO ₂ mikroalgama	8
2.1.3. <i>Oxy-fuel</i> sustav	9
2.2. Transport CO ₂	10
2.2.1. Transport cjevovodima	10
2.3. Skladištenje CO ₂	11
2.3.1. Skladištenje CO ₂ utiskivanjem u prirodne geološke formacije.....	11
2.3.2. Skladištenje CO ₂ u oceanima	14
2.3.3. Skladištenje CO ₂ površinskom mineralnom karbonizacijom	15
2.4 Projekt CO ₂ NTESSA	16
3. ZAKLJUČAK	17
LITERATURA	18

1.UVOD

Ugljikov (IV) oksid pri standardnim je uvjetima plin bez boje i mirisa i jedan je od stakleničkih plinova koji regulira temperaturu na Zemlji. Njegove emisije u okoliš mogu potjecati iz prirodnih i umjetnih izvora. Najznačajniji izvor emisija CO₂ su umjetni izvori, kao što je npr. izgaranje fosilnih goriva u različitim industrijama i transportu. Danas smo suočeni sa sve većim i nezaustavljivim povećanjem njegova udjela u atmosferi što uzrokuje prekomjerno zagrijavanje Zemlje tj. globalno zagrijavanje [1]. Globalno zagrijavanje glavni je uzročnik klimatskih promjena koje svake godine postaju sve veći problem. Zbog toga je 2015. godine postavljen Pariški sporazum kojem je cilj ograničiti porast prosječne temperature atmosfere ispod 2 °C. Iako se zna da je najveći problem u izgaranju fosilnih goriva i da bi bolji izbor bili obnovljivi izvori energije, zbog brojnih problema u infrastrukturi, tehnologiji i cijeni oni neće moći u skoroj budućnosti zadovoljiti potrebe današnjeg društva [2]. Stoga su istraživanja o načinima smanjenja emisija CO₂ kao npr. razvijanje učinkovitijih procesa odvajanja CO₂ iz plinskih smjesa za njegovu daljnju uporabu. Osim za smanjenje CO₂ razvijaju se i postupci izravnog uklanjanja iz atmosfere. Kao potencijalno rješenje za smanjenje emisije CO₂ javlja se CCS (eng. *Carbon Capture and Storage*). CCS je zajednički naziv za sve postupke vezane uz hvatanje CO₂ iz dimnih plinova, njegov transport i trajno skladištenje duboko u podzemlju [3].

2. TEORIJSKI DIO

Hvatanje i skladištenje CO₂ proces je koji ima tri faze. Prva faza je odvajanje i pročišćavanje CO₂ iz otpadnih struja procesnih industrija i proizvodnje energije. Druga faza je transport do mjesta skladištenja, a treća skladištenje na mjesto gdje je trajno izoliran od atmosfere. Ovakav sustav najčešće se upotrebljava na velikim postrojenjima koja proizvode energiju iz fosilnih goriva ili biomase te u industrijama koji su veliki izvori emisija CO₂ kao što su npr. proizvodnja prirodnog plina, postrojenja za proizvodnju sintetičkih goriva ili postrojenja za proizvodnju vodika temeljena na fosilnim gorivima. Transport se najčešće odvija cjevovodima. Neki od mogućih načina skladištenja CO₂ koji će se obraditi i u ovom radu su: geološko skladištenje (skladištenje u geološkim formacijama kao što su naftna i plinska polja), skladištenje u slojevima ugljena, u oceane i skladištenje površinskom mineralnom karbonizacijom [4].

2.1. Hvatanje CO₂

Postoje različite vrste sustava za hvatanje CO₂: sustavi za hvatanje prije izgaranja, poslije izgaranja te *oxy-fuel* sustavi (izgaranje s čistim kisikom, umjesto sa zrakom). Koji će se sustav odabrati ovisi o mnogim čimbenicima, a neki od najvažnijih su koncentracija CO₂ u struji plina, tlak struje plina te agregatno stanje goriva (krutina ili plin). Svaki od navedenih sustava će biti pojedinačno objašnjen [4].

2.1.1. Sustavi za hvatanje prije izgaranja

U sustavu za hvatanje prije izgaranja prvi stupanj predstavlja reakciju koja iz primarnog goriva proizvodi smjesu vodika i ugljikova (II) oksida (sintezni plin). Reakcijom CO s vodenom parom u drugom reaktoru dobiva se CO₂ i dodatni vodik. Nastala smjesa razdvaja se u dvije struje: CO₂ koji se skladišti i vodik. Ovakav sustav za hvatanje pogodan je za upotrebu u dva slučaja. Prvi slučaj je za proizvodnju vodika koji se najčešće koristi u kotlovima, pećima, plinskim turbinama ili motorima. Drugi slučaj je za smanjenje sadržaja ugljika u gorivima koji se najčešće izdvaja kao CO₂ koji se dalje komprimira i skladišti [4].

Neki od nedostataka ovog sustava za hvatanje CO₂ su:

- visoki troškovi,
- nema jedinstvenog sažetog sadržaja procesa za cjelokupnu radnu izvedbu,
- nedovoljan rad na razvoju ovakvog sustava za industrijsku primjenu [5].

2.1.2. Sustavi za hvatanje poslije izgaranja

Sustav za hvatanje nakon izgaranja najčešće je primjenjivani sustav. Dimni plinovi ne ispuštaju se direktno u atmosferu, već prolaze kroz posebnu opremu koja odvaja CO₂. Odvojeni CO₂ se odvodi u spremnik, a ostatak dimnog plina ispušta se u atmosferu. U ovom sustavu najčešće se upotrebljava pogodno otapalo za apsorpciju male količine CO₂ koja se nalazi u struji dimnog plina [4].

Neke od prednosti ovog sustava su:

- Fleksibilnost (njegovo održavanje ne ometa rad postrojenja).
- Lakša integracija u postojeće postrojenje bez potrebe za nekom većom promjenom tehnologije izgaranja postrojenja.

Problemi i nedostaci koji se mogu javiti su:

- Potreba za dodatnom energijom za kompresiju izdvojenog CO₂.
- Obrada velikih količina plina zbog malog parcijalnog tlaka CO₂, odnosno njegove male koncentracije u dimnim plinovima.
- Potreba za većom količinom energije za regeneraciju otapala, kao što je npr. otopina amina [5].

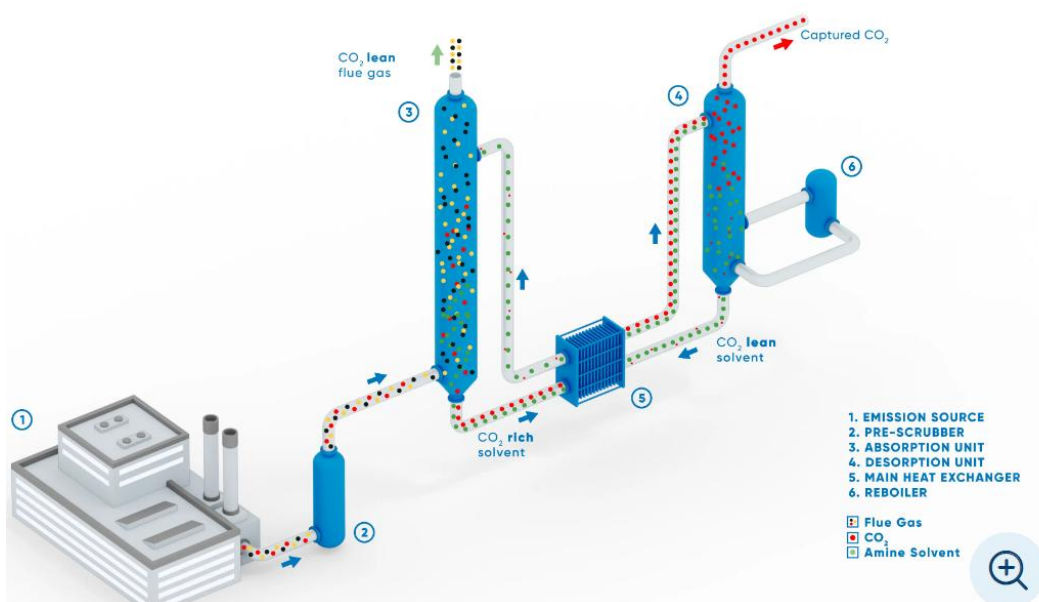
Postoji vrlo velik broj tehnologija za hvatanje CO₂ poslije izgaranja. U sljedećim odlomcima bit će predstavljene neke od tih tehnologija.

2.1.2.1. Apsorpcija

Apsorpcija je toplinski separacijski proces uklanjanja jedne ili više komponenti iz plinske smjese otapanjem u pogodnom otapalu (npr. amin). Desorpcija je proces koji služi za regeneraciju otapala tj. da se apsorbirana komponenta ukloni iz otapala. Desorpciji pogoduju niski tlakovi i visoke temperature. Ovisno o vrsti sustava (plin ili kapljevina) postoji fizikalna apsorpcija (ključna komponenta se otopi u otapalu) i kemijska apsorpcija (komponenta je nastala od plina i otapala). Obje vrste apsorpcije se koriste za odvajanje CO₂. Pojam apsorber se odnosi na nehlapivu kapljevitu fazu koja se koristi za apsorbanje otopljenih ključnih komponente tj. u ovom slučaju CO₂ iz smjese plinova. Ključna komponenta se naziva apsorbat [6].

Najčešći oblik apsorpcije koji se upotrebljava za hvatanje CO₂ kemijska je apsorpcija pomoću otapala temeljenim na vodenim otopinama amina. Austrijska tvrtka Andritz je jedna od tvrtki koja procesom kemijske apsorpcije za hvatanje CO₂ iz postrojenja proizvodi amonijak

za primjenu u hrani. Za apsorbent se najčešće koristi otapalo temeljeno na primarnom aminu monoetanolaminu (MEA) i/ili smjesi sekundarnih ili tercijarnih amina. Prema shematskom prikazu na slici 1. dimni plin se prvo hladi u predpročišćivaču i obrađuje kako bi se uklonile tvari koje bi mogle degradirati otapalo (kiseli plinovi, čestice i sl.). Dimni plin zatim ulazi u apsorpcijsku kolonu gdje se CO₂ apsorpira pomoću otapala. Za proces apsorpcije koristi se reverzibilna kemijska reakcija CO₂ sa otapalom. Dimni plin koji je sada siromašan CO₂ izlazi na vrhu apsorbera prema dimnjaku dok se otapalo zasićeno CO₂ uvodi u kolonu za desorpciju. Kao medij za desorpciju koriste se pare otapala koje se iz isparivača uvode na dno kolone. Struja čistog CO₂ izlazi na vrhu i obrađuje se dalje do potrebne čistoće prije komprimiranja, transporta ili skladištenja za buduću upotrebu. Na dnu kolone izlazi djelomično čista struja otapala koja se se ponovo koristi u apsorberu [7].



Slika 1. Shematski prikaz procesa kemijske apsorpcije CO₂ na bazi amina tvrtke Andritz [7]

Apsorpcija CO₂ na bazi amina ima i određene nedostatke. Neki od njih su:

- dovođenje velike količine topline koja je potrebna za regeneraciju otapala,
- potreba za mjerama kontrole korozije,
- osjetljivost otapala na gubitke kemijske čistoće čime se gubi kvaliteta procesa te njegova učinkovitost [8].

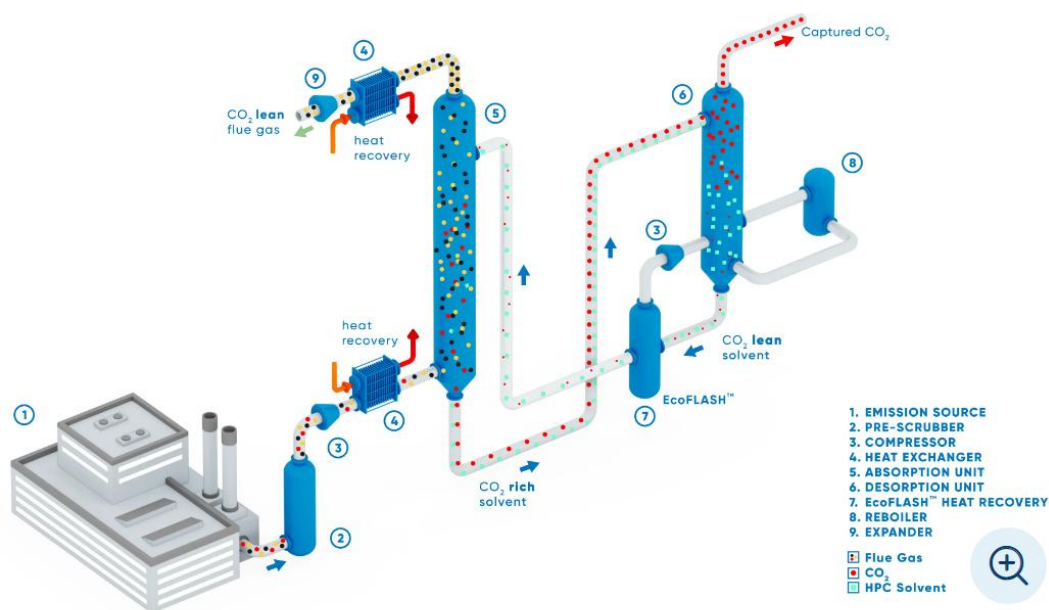
Osim apsorpcije otapalom amina postoji i apsorpcija otapalom HPC. Proces Andritz tvrtke pod nazivom CATAcarb[®] HPC predstavlja proces koji upotrebljava HPC (vrući

kalijev karbonat) za uklanjanje CO₂ iz tokova plina. To je proces američke tvrtke Eickmeyer & Associates, Inc. CATACARB[®] je tehnologija za hvatanje i uklanjanje CO₂ koja koristi otopinu vrućeg kalijeva karbonata (HPC). Kao i kod apsorpcije sa aminima, struja dimnih plinova prvo se pročišćava u predpročišćivaču. Zatim se tlači i uvodi na dno apsorbera gdje započinje reakcija CO₂ sa otopinom kalijevog karbonata i vode pri čemu nastaje KHCO₃ (kalijev bikarbonat) uz oslobađanje topline koja se hvata kasnije u procesu. Što se više CO₂ uzdiže prema vrhu kolone to se više apsorbira CO₂ koji se skuplja na dnu kolone. Tako bogata otopina CO₂ sa dna kolone ulazi u vrh desorber kolone te dolazi do pada tlaka što pospješuje otpuštanje CO₂ i pretvorbu KHCO₃ u K₂CO₃ (kalijev karbonat). Dodatno oslobađanje CO₂ postiže se dodavanjem pare na dnu desorpcijske kolone. Na dnu kolone otopina sa malim udjelom CO₂ se vraća natrag na vrh apsorpcijske kolone bez gubitka anorganske otopine. Dodatnim uvođenjem CATACARB aditiva u anorgansku otopinu povećava se učinkovitost apsorpcije i desorpcije CO₂ za više od 40%. Također aditivi pružaju zaštitu od korozije i smanjuju potrebnu visinu kolone. Za HPC proces najvažnije je istaknuti visoku energetska učinkovitost koja je postignuta pomoću „EcoFLASH“ uređaja koji maksimizira povrat topline na mjestu kompresije dimnih plinova.

Neke od prednosti ovog procesa su:

- nema otapala u konačnom proizvodu,
- potrebna je manja energija za regeneraciju otapala,
- izdržljivost i otpornost otapala na toplinu i kisik,
- siguran za zdravlje ljudi (nema stvaranja kancerogenih spojeva),
- dobiva se CO₂ vrlo visoke čistoće (više od 99 %).

Shematski prikaz procesa je prikazan na slici 2 [9].

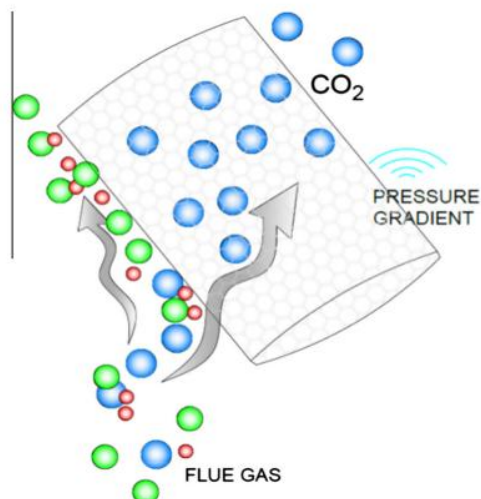


ANDRITZ Carbon Capture – CATAcarb® Hot Potassium Carbonate Process © ANDRITZ

Slika 2. Shematski prikaz procesa kemijske apsorpcije CO₂ otapalom HPC tvrtke Andritz[9]

2.1.2.2. Hvatanje CO₂ membranama

Još jedna od bitnijih tehnika hvatanja CO₂ je hvatanje CO₂ membranama. Membrane su posebno dizajnirani materijali najčešće od keramike ili polimera koji omogućuju selektivno propuštanje željenih komponenti kroz njih [4]. Membrana ima ulogu kao filtarsko sredstvo koje omogućuje samo određenoj vrsti molekula da prođe kroz nju. Smjesa plinova uvodi se u membranski modul pod visokim tlakom, a pročišćeni plin odvodi se pri atmosferskom tlaku ili vakuumu da bi se ostvarila velika razlika tlakova. Kako je debljina membrane vrlo malena (od nekoliko stotina nanometara do nekoliko mikrometara) ona se najčešće stavlja u određenu poroznu strukturu kako bi imala dovoljnu mehaničku energiju da se stvori otpor prema razlici tlakova s obje strane membrane. Protok plina kroz membranu ovisi o razlici tlakova koja je zapravo pokretačka sila prijenosa tvari. Na slici 3 prikazana je shema membranske separacije CO₂.



Slika 3. Shematski prikaz membranske separacije plinova (CO₂) [5]

Neke od prednosti membranskog odvajanja su:

- niski troškovi materijala (dovoljna je mala količina membrane te nema zahtjeva za skladištenjem otapala ili velikim posudama za prethodnu obradu),
- niski operativni troškovi (troškovi se odnose samo na zamjenu membrane koja je vrlo malih dimenzija),
- jednostavnost i stabilnost (plinovite komponente koje prolazi kroz membranu ne ostaju i ne reagiraju s njom),
- podesivost (da bi se dobio produkt zadane čistoće moguće je prilagoditi membranu za pročišćavanje određene količine plina promjenom protoka plinske smjese),
- niski troškovi transporta zbog malih dimenzija [10].

Jedan od glavnih ograničenja kod membranske separacije plinova predstavlja rad pri visokim temperaturama zbog čega se one i dalje razvijaju i istražuju [5].

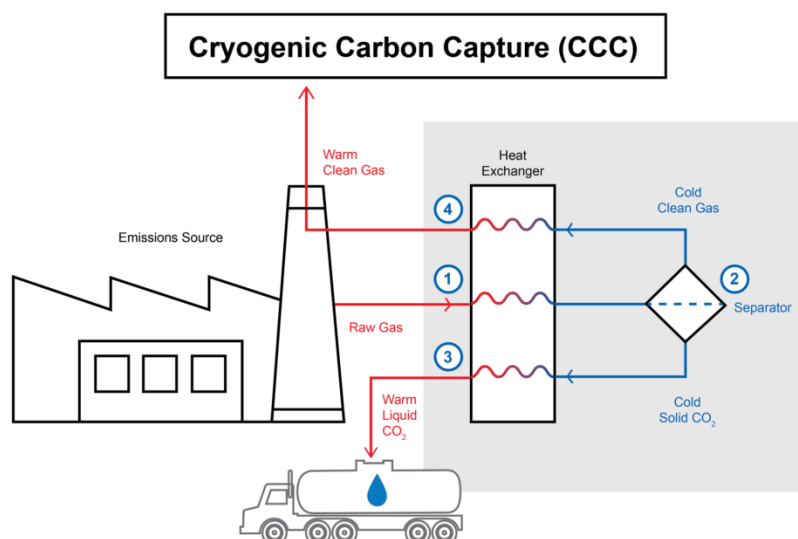
2.1.2.3. Kriogena separacija CO₂

Kriogena separacija CO₂ temelji se na razlici tlakova i temperatura komponenti plinovite smjese u kapljevitom stanju. Ovim procesom CO₂ se hladi i kondenzira čime se odvaja od smjese plinova [11].

Neke od prednosti kriogene separacije su:

- manji troškovi,
- velika energetska učinkovitost,
- ušteda energije.

Shematski prikaz procesa kriogene separacije je prikazan na slici 4 [12].



Slika 4. Shematski prikaz procesa kriogene separacije CO₂ [12]

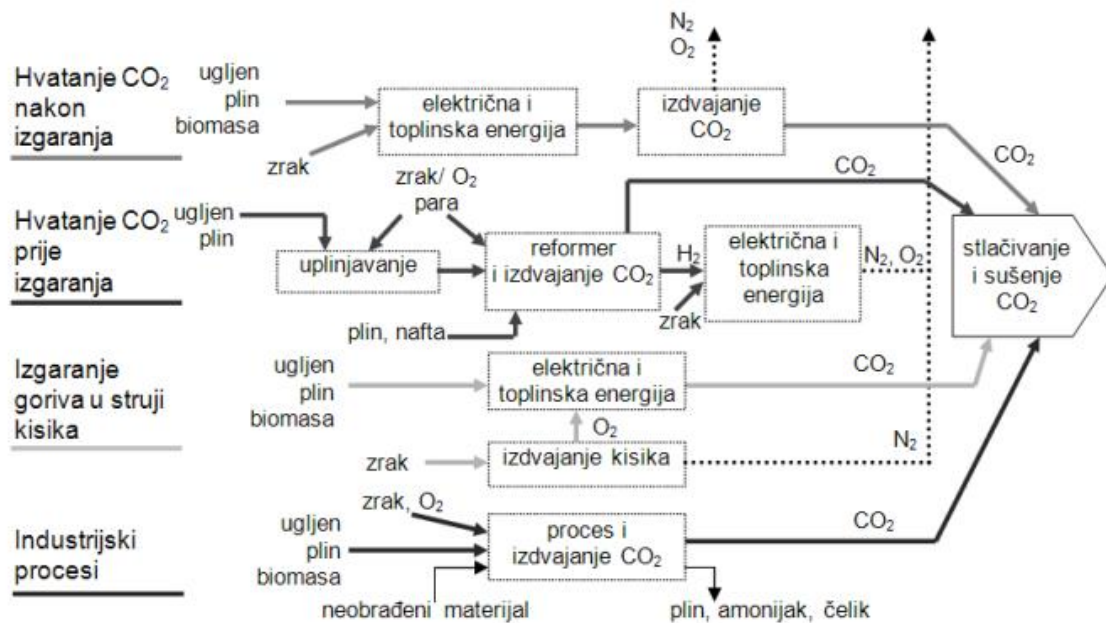
2.1.2.4. Hvatanje CO₂ mikroalgama

Jedna od potencijalnih tehnika odvajanja CO₂ je biofiksacija uz pomoć mikroalgi. Ovaj proces temelji se na upotrebi mikroalgi za antropogeno hvatanje CO₂ iz dimnih plinova. Smatra se da alge imaju veći potencijal fiksacije ugljika od bilo koje kopnene biljke. Glavni nedostatak kod ove tehnike veliki su troškovi uzgoja mikroalgi, međutim ovim procesom dobivaju se spojevi visoke vrijednosti što bi se moglo iskoristiti za pokriće troškova. Fotosintezom mikroalgi dolazi do taloženja kalcijevog karbonata koji može poslužiti kao dugotrajni ponor ugljika [13].

2.1.3. *Oxy-fuel* sustav

Oxy-fuel sustav odnosi se na sustave za izgaranje goriva u struji kisika. Za potrebe sustava potrebno je prethodno izdvojiti O_2 iz zraka do čistoće 95-99 %. Za spaljivanje primarnog goriva koristi se čisti kisik umjesto zraka pri čemu nastaju dimni plinovi koji se sastoje najvećim dijelom od CO_2 (preko 80 % vol.) i vodene pare. Vodena para uklanja se hlađenjem i komprimiranjem plinske struje. Ovaj sustav je jednostavniji i jeftiniji od složenog procesa apsorpcije kod sustava za hvatanje CO_2 koji je već prethodno objašnjen [4]. Glavni nedostaci su visoki troškovi i velika količine topline koja se koristi za dobivanje gotovo čistog kisika te nedovoljan razvoj sustava za široku komercijalnu primjenu [5].

Na slici 5. prikazan je pregled svih sustava za hvatanje CO_2 koji su bili prethodno objašnjeni.



Slika 5. Shematski prikaz i pregled procesa i sustava za hvatanje CO_2 [14]

2.2. Transport CO₂

Transport CO₂ odnosi se na prijenos emisija od mjesta hvatanja do mjesta skladištenja gdje se trajno pohranjuje [15]. To je ujedno i druga faza CCS-a. CO₂ se može transportirati u tri agregatna stanja: kruto, kapljevito i plinovito. Za plinoviti i kapljeviti CO₂ se za transport najčešće koriste cisterne, brodovi i cjevovodi. Plin pri atmosferskom tlaku zazima vrlo velik volumen pa se svaki plin za manje troškove i veličinu transporta komprimira. Volumen se može dodatno smanjiti ukapljivanjem, skrućivanjem ili hidratacijom. Komprimirani se plin najčešće transportira cjevovodima [4].

2.2.1. Transport cjevovodima

Transport cjevovodima je najčešći oblik transporta CO₂. To je ujedno i najpraktičniji način transporta jer se mogu prenijeti veće količine CO₂ od ostalih načina transporta. Kretanje plinova u cjevovodima ovisi o tlaku. Plinovi putuju iz područja višeg u područje nižeg tlaka. Što je veća razlika bit će brže kretanje plinova. Plin se najčešće prevodi u superkritični fluid koji ima gustoću kapljevine ali viskoznost plina čime ga je lakše transportirati cjevovodima (dolazi do manjeg trenja u cijevima). Mjerne stanice paze da ne bi došlo do curenja i provjeravaju razine tlaka, a kompresorske stanice reguliraju i održavaju tlak. Kako bi se zarobljeni CO₂ mogao sigurno transportirati mora zadovoljavati stroge zahtjeve čistoće i temperature. CO₂ mora biti suh (da se spriječi korozija cijevi) i bez nečistoća koje bi mogle oštetiti cjevovode [15].

Cjevovodi za transport CO₂ su konstrukcijski vrlo slični cjevovodima za prirodni plin. Zbog Postoje već i primjeri cjevovoda ugljikovodika koji su prenamijenjeni za transport CO₂. Nizozemski projekt OCAP (eng. Organic CO₂ for Assimilation by Plants) je jedan od njih kojim se od 2004. godine naftovodom počeo transportirati CO₂. Usprkos sličnostima postoje i bitne razlike u cjevovodima CO₂ i prirodnog plina. Jedna od njih je da prilikom transporta prirodnog plina cjevovodom može doći do eksplozije prilikom stvaranja smjese prirodnog plina i zraka, dok kod transporta CO₂ te opasnosti nema [16]. Usprkos rastućem trendu CCS transportnih sustava oni su još uvijek novo područje čija istraživanja još traju i traže se najbolji materijali i tehnologije koje bi poboljšale sami transport [15].

2.3. Skladištenje CO₂

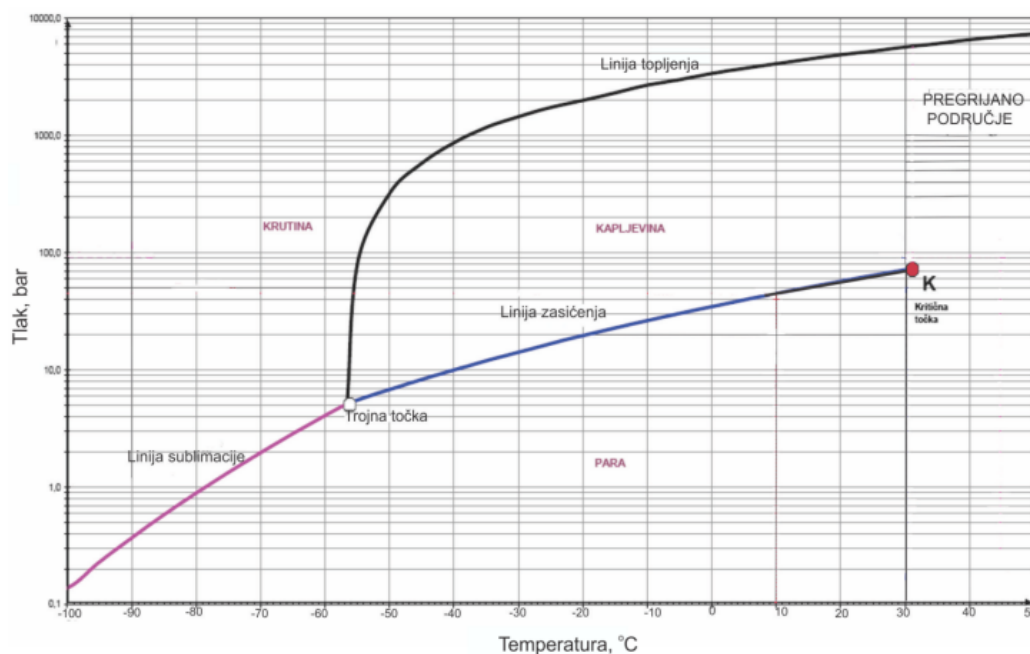
Skladištenje CO₂ predstavlja zadnju fazu CCS tehnologije. Postoje tri glavna oblika skladištenja koja će se obraditi, a to su:

- skladištenje CO₂ utiskivanjem u prirodne geološke formacije,
- skladištenje CO₂ u oceane,
- skladištenje CO₂ površinskom mineralnom karbonizacijom.

Skladištenje mineralnom karbonizacijom ima velike troškove uz štetan utjecaj na okoliš dok skladištenje CO₂ u oceane je još u fazi razvoja gdje se još uvijek istražuje opasnost za organizme u oceanu i utjecaj koji bi imao na ekosustav. Najrazvijeniji sustav za skladištenje CO₂ je njegovo utiskavanje u prirodne geološke formacije [4]

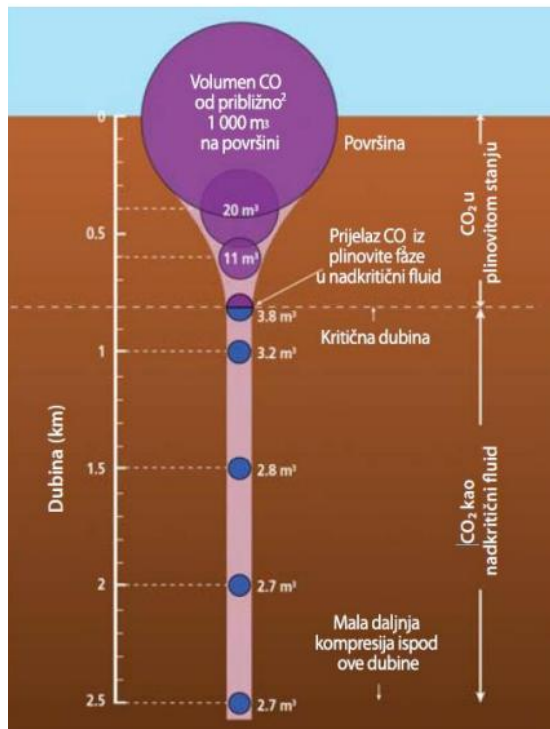
2.3.1. Skladištenje CO₂ utiskivanjem u prirodne geološke formacije

Ova vrsta skladištenja je vrlo razvijena i dobro poznata. CO₂ se utiskuje u podzemlje kao superkritični fluid koji se postiže kompresijom i zagrijavanjem iznad kritične temperature CO₂ koja je određena tlakom od 73,9 bar i temperaturom od 31,1°C. Fazni dijagram CO₂ prikazan je na slici 6. U slojevima dubljim od 800 m osigurani su uvjeti za superkritično stanje CO₂ no zbog sigurnosnih razloga utiskavanja se rade na dubinama većim od 1000 metara. Ekonomska granica je dubina od 2500 m jer porastom dubine raste i energija potrebna za utiskavanje [18].



Slika 6. Prikaz faznog dijagrama CO₂ [19]

Na slici 7. uočava se da do značajnog pada volumena dolazi od 1000 m³ na površini već pri dubini od 1 km gdje iznosi 3,2 m³



Slika 7. Prikaz promjene volumena CO₂ po rastu debljine sloja [20]

Razlikujemo tri moguća načina geološkog skladištenja CO₂, a to su skladištenje u

- iscrpljena ležišta nafte i plina,
- duboko slanim vodosnicima,
- slojevima ugljena.

Skladištenje u iscrpljenim ležištima nafte i plina tj. skladištenje u ležištima ugljikovodika je dobro poznat način skladištenja. Upotrebljava se u dva slučaja. Prvi slučaj je kada se CO₂ utiskuje u ležišta pri čemu tjera na površinu ostatak nafte ili plina koji je ostao u ležištu. Ovaj način ima nedostatak, a to je da prilikom utiskivanja CO₂ jedan njegov dio se apsorbira u naftu ili plin i na taj način se ponovno vraća u atmosferu. Drugi slučaj je kada se CO₂ utiskuje u ležišta kako bi trajno ostao u njemu.

Skladištenje u duboko slanim vodonosnicima ima puno veći kapacitet skladištenja od skladištenja u iscrpljenim ležištima nafte i plina. Vodonosnici su geološke formacije čije pore su ispunjene slanom vodom pri dubinama 700-1000 m. Zahvaljujući svojem kemijskom sastavu vodonosnici predstavljaju zadovoljavajuće trajno spremište za ugljikov (IV) oksid.

CO₂ je zarobljen ispod pokrovnog sloja te reagira sa kalcijem, željezom ili magnezijem stvarajući stabilne karbonate [21].

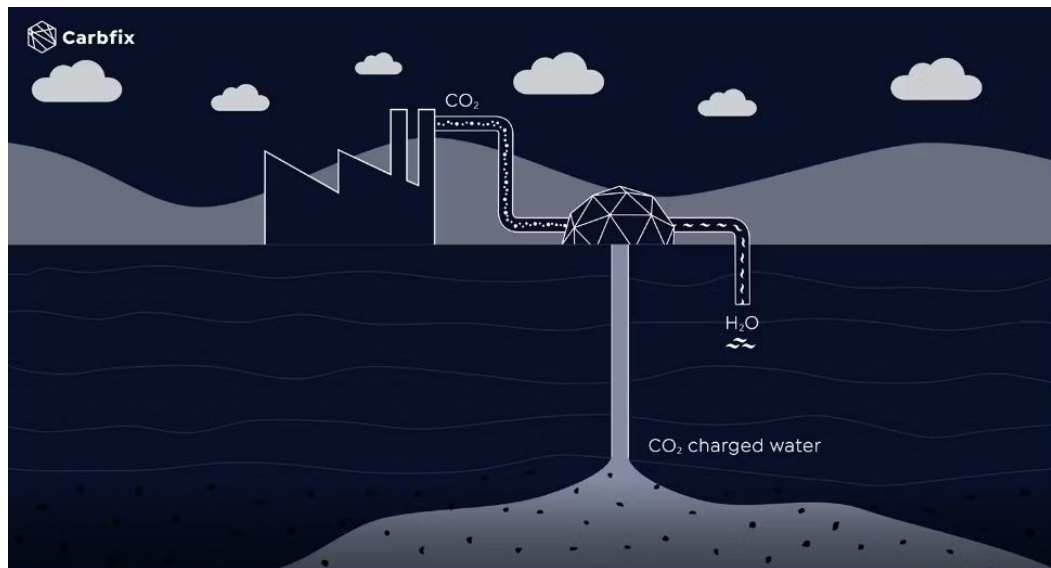
Skladištenje CO₂ se odnosi na geološke formacije koje sadrže ležišta ugljena koja su ujedno i prirodna nalazišta metana. CO₂ se bolje adsorbira na ugljenu od metana čime pri skladištenju CO₂ u ležišta nafte veći dio metana se može otopiti i time biti izvađen. Prednost ovog skladištenja je mogućnost direktne adsorpcije CO₂ na površinu ležišta. Nedostatak je taj što je svako ležište drugačije te time se ova vrsta skladištenja ne može primjeniti općenito. Neki od čimbenika odabira ležišta su: poroznost strukture, propusnost, vlažnost itd. Nejednoliko utiskivanje CO₂ je slučaj kod strukture niske poroznosti čime dolazi do velikih energetskih gubitaka. Ležište velike propusnosti će imati problem vraćanja CO₂ natrag na površinu. Ovaj način skladištenja je još u razvoju [22].

Na temelju prethodno navedenih načina skladištenja može se zaključiti kako postoji vrlo velik kriterija koji moraju biti ispunjeni za pravilno skladištenje CO₂, a neki od njih su:

- Zadovoljavajuća poroznost, propusnost i kapacitet.
- Prisutnost nepropusnih pokrovnih stijena iznad ležišta kako ne bi došlo do povratka CO₂ na površinu.
- Skladištenje na lokacijama dubljima od 800 metara kako bi došlo do skladištenja CO₂ u superkritičnom stanju.
- Skladištenje CO₂ u slojeve u kojima nema podzemne vode [20].

Danas u svijetu postoji velik broj operativnih, komercijalnih projekata za hvatanje i skladištenje CO₂ diljem svijeta. Neki od primjera upravljanog geološkog skladištenja je projekt norveške tvrtke Sleipner na Sjevernom moru. To je ujedno i prvi svjetski komercijalni projekt skladištenja CO₂ započet 1996. Ovim projektom ubrizgava se oko 1 milijun tona CO₂ godišnje u slani vodonosnik na Sjevernom moru koji je približno 1 km dubine. Vodonosnik je u formaciji pješčenjaka Utsira. [23]

Još jedan zanimljiv projekt skladištenja pronalazi se kod islandske tvrtke Carbfix. Carbfix proces utiskuje CO₂ (koji je prehodno otopljen u vodi, najčešće gaziranoj) u reaktivne stijene kao što su mafitne stijene. Mafitne stijene su stijene koje sadrže mafite tj. feromagnezijske minerale i ubrzavaju proces mineralizacije. Tako utiskani CO₂ reagira sa navedenim stijenama čime dolazi do stvaranja čvrstih karbonatnih minerala nakon par godina. Shematski prikaz Carbfix procesa je prikazan na slici 8. [24]



Slika 8. Shematski prikaz Carbfix procesa [24]

2.3.2. Skladištenje CO₂ u oceanima

Oceani prekrivaju više od 70 % Zemljine površine. Prosječna dubina oceana iznosi oko 3800 m. S obzirom da je CO₂ topljiv u vodi postoji prirodna izmjena CO₂ između površine oceana i atmosfere do postizanja ravnoteže. Povećanjem koncentracije CO₂ u atmosferi dolazi i do povećanja otopljene količine CO₂ u oceanima. Od ukupno 1300 Gt CO₂ iz antropogenih emisija puštenih u atmosferu, 500 Gt su CO₂ preuzeli oceani čime je došlo do povećanja vrijednosti pH od 0,1 no samo na površini oceana. CO₂ se najčešće zadržava na površini oceana što znači da nema utjecaja na veće dubine u oceanima do sada. Kapacitet injektiranja CO₂ u oceane najprije treba biti određen ekološkim faktorima kao što je npr. maksimalno dopuštena vrijednost pH koja neće imati štetan utjecaj na morske organizme [4].

Jedan od problema koji se isto pojavljuje je moguće zakiseljavanje morske vode prilikom stvaranja karbonatne i bikarbonatne kiseline. Postoje također i međunarodni propisi kojima je zabranjeno odlaganje industrijskog otpada u oceane u što se mogu ubrojiti i antropogene emisije CO₂. Jedno od predloženih rješenja je injektiranje CO₂ kroz difuzore, raspršivače ili s broda u pokretu. Na taj način oslobođeni CO₂ bi se brzo raspršio u velikim količinama morske vode bez stvaranja kiselina. Postoji još mnogo varijacija rješenja za različite probleme vezane za ovaj način skladištenja zbog čega još nije komercijalno izvediv te zahtjeva daljnja istraživanja [25].

2.3.3. Skladištenje CO₂ površinskom mineralnom karbonizacijom

Skladištenje CO₂ površinskom mineralnom karbonizacijom se temelji na reakciji CO₂ sa magnezijevim oksidom (MgO) i kalcijevim oksidom (CaO) pri čemu kao produkt nastaju karbonatni minerali, magnezijev karbonat (MgCO₃) i kalcijev karbonat (CaCO₃). MgO i CaO se mogu pronaći u stijenama kao što su serpentin i olivin.

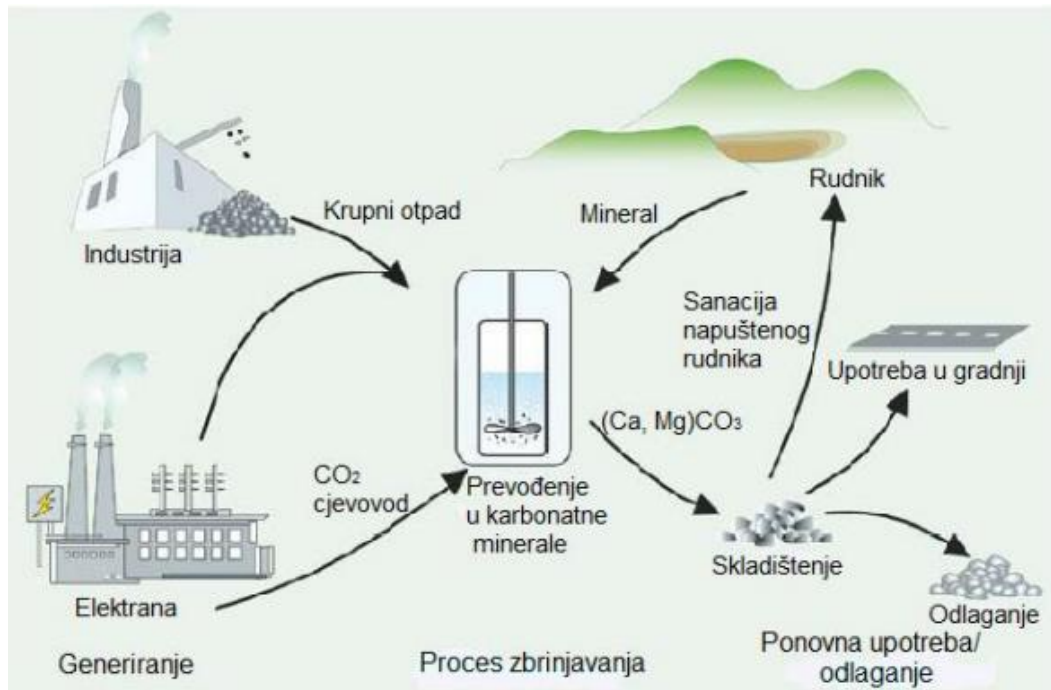
Neke od prednosti ovog procesa su:

- Nastali karbonati su postojani u dužem vremenskom razdoblju. Zahvaljujući tome mogu se koristiti i u konstrukcijske namjene.
- Ovom metodom može se vezati sveukupna količina proizvedenog CO₂ izgaranjem iz svih dostupnih rezervi fosilnih goriva. Razlog tome je i više nego dovoljna količina metalnih oksida koja se može naći u stijenama.
- Nastankom karbonata CO₂ se ne otpušta u atmosferu (nema potrebe za stalnim nadzorom).

Nedostaci koji se najčešće pojavljuju su:

- Reakcija traje jako sporo te ju je potrebno ubrzati da bi ova metoda skladištenja bila učinkovita.
- Za proces je potrebno je 60-180% više energije po proizvedenom kWh nego što je potrebno za elektranu koja bi bila bez ovog procesa. Time se znatno povećavaju troškovi.
- Za proces je potrebno iskopati velike količine (1,6-3,7 tona po toni CO₂) silikata pri čemu nastaje isto velika količina (2,6-4,7 tona) materijala za odlaganje. Taj materijal često može sadržavati krizotil (prirodni oblik azbesta) koji je opasan za ljudsko zdravlje te se njegova koncentracija mora pratiti i mjeriti.

Na slici 9. prikazan je proces mineralne karbonizacije CO₂[4].



Slika 9. Shematski prikaz procesa mineralne karbonizacije CO₂ [14]

2.4 Projekt CO₂NTESSA

Potreba za izgradnjom stambenih objekata, prometnica i različitih infrastrukture svakim danom je sve veća, a time raste i potrošnja cementa. Cementna industrija je jedna od glavnih emitera CO₂. Oko 8% svjetskih emisija CO₂ dolazi iz cementne industrije. S obzirom na sve strože zahtjeve EU oko emisija i njihovog smanjenja započeti su razni projekti pa tako i u Hrvatskoj.

Jedan od primjera hvatanja i skladištenja CO₂ u Hrvatskoj koji je u izgradnji je projekt cementne tvrtke NEXE iz Našica pod nazivom CO₂NTESSA. Cilj ovog projekta je CO₂ neutralna proizvodnja cementa. Za razliku od klasične tehnologije proizvodnje cementa koja za proces izgaranja goriva i za proizvodnju klinkera koristi kisik iz okolišnog zraka ovdje će se koristiti Polysius PureOxyfuel tehnologija koju je osmislila njemačka grupa Thyssenkrupp. Polysius PureOxyfuel tehnologija temelji se na korištenju čistog kisika. Ovom tehnologijom smanjuje se volumen procesnih plinova, a time i potrebne dimenzije cjevovoda i ostale opreme. Korištenjem čistog kisika dobiva se visoka koncentracija CO₂ u dimnim plinovima čime je olakšano hvatanje CO₂. Ovim projektom planirano je hvatanje više od 700 000 tona CO₂ godišnje. Projektom je zajedno sa njemačkim projektom GT CCS planirana modifikacija postojećeg postrojenja u smislu obnove cjevovoda koji nije u funkciji za transport uhvaćenog CO₂ iz cementne industrije NEXE. Odabrano mjesto za skladištenje je u Bockovcima koji je

udaljen svega 38 kilometara od postrojenja što je energetski i troškovno vrlo učinkovito utiskavanje CO₂ u slani vodonosnik. Očekuje se da će projekt GT CCS biti uvršten u europsku listu projekata od zajedničkog interesa s potencijalom da Bockovci postanu regionalno središte za pohranu CO₂. Vrijednost CO₂NTESSA projekta iznosi približno 400 milijuna eura te je time jedan od najvećih planiranih ulaganja u industriju u Hrvatskoj [26].

3. ZAKLJUČAK

Na temelju obrade i analize teme vezane uz procese izdvajanja CO₂ u kemijskoj procesnoj industriji može se zaključiti da je tehnologija hvatanja i skladištenja CO₂ (CCS) predstavlja ključni alat za smanjenje emisija CO₂ i borbu protiv globalnog zagrijavanja. Iako su istraživanja i razvoj CCS tehnologija napredovali i dalje postoje izazovi vezani uz tehničku izvedbu, ekonomske aspekte i sigurnost dugoročnog skladištenja. Geološko skladištenje CO₂ se pokazalo kao najrazvijenija metoda skladištenja CO₂ no potrebna su dodatna istraživanja kako bi se optimizirali procesi i smanjili troškovi te osigurala održivost i sigurnost ovih tehnologija na globalnoj razini. Korištenje čistih goriva, razvoj novih tehnologija za hvatanje CO₂ te učinkovitiji sustavi za transport i skladištenje predstavljaju smjerove u kojima bi se mora nastaviti da bi se postigli globalni ciljevi smanjenja emisija stakleničkih plinova.

LITERATURA

- [1]<https://www.enciklopedija.hr/clanak/ugljikov-dioksid> (pristup 5. srpnja 2024.)
- [2]Novak Mavar, K., Ekološki aspekti i mogućnost skladištenja CO₂ u neogenska pješčenjačka ležišta sjeverne Hrvatske na primjeru polja Ivanić, Nafta i plin, 36,147(2016) 52–61.
- [3]Georgiev,G. Englesko-hrvatski rječnik i leksikon pojmova vezanih za hvatanje i geološko skladištenje ugljikova dioksida, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu
- [4]IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, New York, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005.
- [5]Ben-Mansour,R.,Habib,M.A., Bamidele,O.E., Basha, M., Qasem, N.A.A., Peedikakkal, A., Laoui, T.,Ali,M.,Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review, Applied Energy, 161(2016) 225-255.
- [6]<file:///C:/Users/helik/Downloads/Export%20Apsorpcija%202024-08-19%201459.pdf> (pristup 7 srpnja 2024.)
- [7]<https://www.andritz.com/environmental-solutions-en/clean-air-technologies/technologies-clean-air-technologies/decarbonization-clean-air-technologies/co2-control-clean-air-technologies> (pristup 14. srpnja 2024.)
- [8]Yan S., Fang M., Wang Z., Luo Z., Regeneration performance of CO₂-rich solvents by using membrane vacuum regeneration technology: Relationships between absorbent structure and regeneration efficiency, Applied Energy, 98(2012) 357–67.
- [9]<https://www.andritz.com/environmental-solutions-en/clean-air-technologies/technologies-clean-air-technologies/decarbonization-clean-air-technologies/hot-potassium-carbonate> (pristup 14. srpnja 2024.)
- [10]Yun Y., Recent advances in carbon capture and storage, 2017.
- [11]Song CF., Kitamura Y., Li SH., Evaluation of stirling cooler system for cryogenic CO₂ capture, Applied Energy 98(2012) 491–501.
- [12]<https://www.cceguide.org/technologies/remove/manufacturing-industry/carbon-capture/cryogenic-carbon-capture/> (pristup 16. srpnja 2024.)

- [13]Nakamura T. Recovery and sequestration of CO₂ from stationary combustion systems by photosynthesis of microalgae quarterly technical progress report # 9 reporting period start date: 1 October 2002 Reporting Period End Date : 31 December 2002 Prepared by National Energy; 2003.
- [14]Haramija V., Tehnologije hvatanja i zbrinjavanja ugljikovog dioksida, Goriva i maziva, 51, 4 (2012) 306-328
- [15]<https://www.drax.com/carbon-capture/why-and-how-is-carbon-dioxide-transported/> (pristup 20. srpnja 2024.)
- [16]IEA GREENHOUSE GAS R&D PROGRAMME (IEA GHG), 2014. CO₂ Pipeline Infrastructure. Report: 2013/18. December, 2013.
- [17]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.
- [18]Chadwick, R. A., Arts, R., Bernstone, C., May, F., Thibeau, S. & Zweigel, P. (2008): Best practice for the storage of CO₂ in saline aquifers. British Geological Survey Occasional Publication, Nottingham 14 (2008) str. 53.
- [19]NOVOSEL, D., Učinak ugljičnog dioksida u tercijarnoj fazi iskorištavanja naftnih ležišta polja Ivanić. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2009.,str.162.
- [20]Saftić, B., Kurelec, Ž., Kichl, A., Brošura „Što zapravo znači geološko skladištenje CO₂?— Hrvatsku verziju izdalo je Sveučilište u Zagrebu, Rudarskogeološko-naftni fakultet u okviru projekta »CGS Europe: Paneuropska koordinirana akcija za geološko skladištenje CO₂« Sedmog okvirnog programa za istraživanje i razvoj EU-a, 2011.
- [21]T. Nicholls, Fundamentals of Carbon Capture and Storage Technology.
- [22]Oudinot A. Y., Riestenberg D. E., Jr. G. J. K., Enhanced Gas Recovery and CO₂ Storage in Coal Bed Methane Reservoirs with N₂ Co-Injection, Energy Procedia, 2017.
- [23]<https://climeworks.com/blog/co2-storage-solutions> (pristup 20. srpnja 2024.)
- [24]<https://www.carbfix.com/how-it-works> (pristup 20. srpnja 2024.)

[25]Golomb, D., & Pennell, S. (2010). Ocean sequestration of carbon dioxide (CO₂). *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Storage Technology*, 304–323.

[26]<https://www.nexe.hr/co2ntessa/> (pristup 10. kolovoza 2024.)