Anna MARZEC*

NADMIERNA EMISJA DWUTLENKU WĘGLA TOWARZYSZĄCA SPALANIU KOPALNYCH SUROWCÓW ENERGETYCZNYCH I MOŻLIWOŚCI JEJ REDUKCJI

Słowa kluczowe

Emisja dwutlenku węgla, prognozy zużycia paliw kopalnych, gazy cieplarniane, gazy spalinowe, wydzielanie CO_2, depozycja CO_2, depozycja podziemna, depozycja w oceanach

Streszczenie

Przedstawiono przegląd literatury dotyczącej prognoz światowej emisji dwutlenku węgla do atmosfery, metod jego wydzielania z gazów spalinowych oraz możliwości deponowania dwutlenku w podziemnych zbiornikach i w wodach oceanów. Prognozy do 2020 r. przewidują wzrost emisji CO_2 do około 10,4 miliardów ton C, co stanowi 80-procentowy wzrost w porównaniu z emisją w 1990 r. W celu zahamowania tego wzrostu lub całkowitej eliminacji emisji CO_2 do atmosfery, zachodzi konieczność wydzielania dwutlenku ze spalin, najprawdopodobniej na drodze chemicznej absorpcji. Wydzielony dwutlenek, w ilości kilkuset milionów–kilku miliardów ton C /rok, należało by deponować w podziemnych zbiornikach. Koszty wydzielania i deponowania dwutlenku ocenia się na 100 do 300 USD/ tona C. Bez znacznego obniżenia kosztów, ten sposób walki z wzrastającą emisją CO_2 wydaje się niezbyt realny.

Prognozowana emisja CO_2 i wzrost temperatury klimatycznej

Prognozy dotyczące światowej emisji dwutlenku węgla, zawartego w gazach spalinowych, zostały opublikowane m.in. w materiałach konferencji, które miały miejsce w USA w roku 1999 i 2001. [1, 2]. Artykuły oparte o te materiały ukazały się w wydawnictwach polskich [3, 4]. Najważniejsze konkluzje wynikające z tych publikacji, przedstawiają się następująco: prognozy przewidują, że w 2020 r. emisja dwutlenku węgla zawartego w spalinach, osiągnie poziom około 38 miliardów ton (natomiast, w przeliczeniu na pierwiastek C zawarty w CO_2, ta emisja wynosi 10,4 miliarda t). Jest to ilość niemal dwukrotnie wyższa w porównaniu z emisją w 1990 r., wynoszącą 21 miliarda t CO_2 (czyli 5,8 miliarda ton C). Warto również porównać te dane z emisją dwutlenku przed rokiem 1863, tzn. przed okresem industrializacji: nie przekraczała ona 400 milionów t CO_2/rok [5]. Tak znaczny wzrost emisji jest konsekwencją zarówno eksplozywnego wzrostu zaludnienia [6] globu ziemskiego (1950: 2,5 miliarda; 2000: 6 mi-

* Prof. dr hab. inż., Zakład Karbochemii Polskiej Akademii Nauk, Gliwice.

Recenzował prof. dr hab. inż. Roman Ney

liardów; 2020: ok. 7,5 miliarda; 2050: ok. 9 miliardów), powodującego wzrost zapotrzebowania na energię, jak i przewidywanego wzrostu zużycia paliw kopalnych (ropa, gaz ziemny, węgiel) do produkcji energii.

Wspomniane prognozy nie przewidują możliwości znacznego zastąpienia kopalnych surowców energetycznych przez inne surowce w okresie najbliższych 20—30 lat. Bliższe omówienie tego zagadnienia wymagałoby odrębnego artykułu; w wielkim skrócie przedstawia się ono następująco. Ewentualny, istotny wzrost udziału energetyki jądrowej w produkcji energii zależy m. in. od tego, czy w okresie najbliższych 20 lat zostaną wdrożone nowe, bezodpadowe technologie produkcji energii jądrowej, bowiem problemy techniczne i koszty budowy permanentnych składowisk na odpady są trudne do pokonania (7). Wzrost udziału energii produkowanej z surowców odnawialnych uzależniony jest natomiast od finansowych możliwości i woli subsydiowania takiej produkcji w poszczególnych krajach. Przewidywania w tej mierze nie są optymistyczne: w ciągu najbliższych 20—30 lat nie nastąpi zasadniczy przełom w użytkowaniu surowców energetycznych i w dalszym ciągu rosnąca ilość energii będzie głównie produkowana z ropy, węgla i gazu ziemnego, których spalanie stanowi źródło emisji CO_2 .

Wysoka emisja CO_2 jest zjawiskiem ze wszech miar niekorzystnym, ponieważ prowadzi do ocieplenia klimatu. Opinia ta bywa kwestionowana; rzekomo inne gazy cieplarniane (GHG) mają tu decydujące znaczenie. Warto zatem wymienić gazy cieplarniane i omówić znaczenie niektórych z nich. W skład GHG wchodzą: para wodna, dwutlenek węgla, ozon, tlenki azotu, metan i grupa różnorodnych chlorowcowych związków. Średnia koncentracja pary wodnej w atmosferze zależy od temperatury powierzchni ziemi i oceanów, która decyduje o intensywności procesu parowania wody. A zatem obecność pary wodnej czy też zmiany jej stężenia w atmosferze nie mają bezpośredniego związku z działalnością ludzką. Natomiast inna jest sytuacja dwutlenku węgla. Jego zawartość pozostaje pod wpływem ludzkiej działalności, a ponadto, gaz ten jest bardzo aktywny. Ocenia się bowiem (Intergovernmental Panel on Climate Change-IPCC, 1997), że dwutlenek węgla jest odpowiedzialny za 80% efektu cieplarnianego; wszystkie pozostałe gazy cieplarniane (za wyjątkiem pary wodnej) odpowiadają jedynie za 20% tego efektu. Pozostałe składniki GHG występują w bardzo niskim stężeniu. Przykładowo, stężenie metanu w atmosferze wynosi zaledwie około 1, 7 ppm (ok. 200 razy mniej niż dwutlenku), w związku z czym jego rola w efekcie cieplarnianym jest nikła mimo, iż jest on bardziej aktywny od CO_2.

Kolejny raport IPCC [8] zawiera między innymi dwie istotne informacje. Po pierwsze, pojawiły się dalsze dowody na to, iż większość efektu cieplarnianego ostatnich 50 lat jest spowodowana antropogeniczną emisją dwutlenku węgla. Po drugie, zaktualizowana prognoza klimatyczna przewiduje, iż średnia temperatura na ziemi wzrośnie do roku 2100 o 1,5 do 5,8°C. Jest to wzrost temperatury wyższy o 40% od przewidywanego w raporcie IPCC z 1995 r. (1—3,5°C). Tego rzędu wzrost temperatury nie miał precedensu w ciągu ostatnich 10 000 lat.

Na międzynarodowej konferencji w Kyoto w 1997 r podjęto uchwałę, mocą której uznano, że kraje uprzemysłowione mają zredukować emisję gazów cieplarnianych (GHG) do 2008—2012 o 5 do 7% w porównaniu z poziomem emisji w 1990 r. Ponieważ postanowienia konferencji w Kyoto ratyfikowało niewiele rządów, zwołano następną konferencję w listopadzie 2000 r. w Hadze [9]. Jednakże tym razem nie ustalono wspólnego stanowiska. Kraje UE nie mogły zaakceptować propozycji USA (wspieranych m.in. przez Japonię, Australię, Norwegię i Ukrainę), dotyczącej możliwości „handlu" limitami emisji GHG z krajami rozwijającymi się oraz

propozycji uwzględniania w limitach ilości CO_2 zaabsorbowanego przez lasy. Przyjęcie tak jednej jak i drugiej propozycji, nie wpłynęłoby w żadnej mierze na obniżenie dotychczasowej emisji. Rozmowy mają być kontynuowane na następnej konferencji, w Bonn w maju 2001.

Mimo tych niepowodzeń w wypracowaniu wspólnego stanowiska dla wszystkich państw — członków ONZ, w niektórych krajach już podjęto rządowe inicjatywy, zmierzające do zmniejszenia emisji GHG. Przykładem jest rząd federalny Niemiec, który zatwierdził w 2000 r. narodowy program ochrony klimatu [10]. Program zakłada zmniejszenie do 2005 r. emisji CO_2 o 25% w porównaniu z 1990 r., co oznacza, że emisja musi być zredukowana o 70 mln ton. Na program składają się m.in. takie elementy, jak: kredytowe wsparcie dla instalacji około 100 tysięcy fotoelektrycznych dachów w celu wykorzystania energii słonecznej oraz obniżenie emisji GHG w ruchu drogowym (w krajach rozwiniętych transport samochodowy produkuje ok. 20% GHG) poprzez intensyfikację kolejowego przewozu towarowego i osobowego. W tym celu rząd niemiecki będzie subsydiował Deutsche Bahn przez 3 kolejne lata po 3 miliardy DEM rocznie.

Naturalne procesy pochłaniania CO_2 przez roślinność, glebę oraz oceany

Ziemski ekosystem jest zdolny w pewnej mierze do intensyfikacji procesów pochłaniania CO_2 pod wpływem wzrastającego stężenia dwutlenku w atmosferze. Nie oznacza to jednak, że środowisko naturalne jest w stanie w pełni zahamować wzrost stężenia CO_2 w atmosferze. Tę bezradność środowiska wobec agresywnych poczynań ludzkości ilustruje fakt, iż w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat stężenie CO_2 w atmosferze wzrosło z 280 ppmv do 365 ppmv, czyli o 30%. Jeśli wziąć pod uwagę, że obecna szybkość transferu do atmosfery dwutlenku powstającego w wyniku spalania paliw kopalnych wynosi około 22 miliardy t CO_2/rok, to jego stężenie pod koniec wieku może stać się dwukrotnie wyższe od obecnego [11].

W zasadzie tylko roślinność o długim okresie egzystencji spowalnia szybkość wzrostu stężenia dwutlenku poprzez depozycję CO_2 w postaci produktów fotosyntezy. Do tej kategorii należą przede wszystkim pnie drzew oraz korzenie roślin wieloletnich. Jest rzeczą oczywistą, że z punktu widzenia nadrzędnych interesów ludzkości — czyli właściwie pojętej globalizacji — nie wolno dopuszczać do zmniejszenia powierzchni zajętej przez lasy. Na razie jednak rzeczywistość jest inna — każdego roku około 10 milionów ha lasów ulega wycięciu. Ponadto, przewiduje się, że do roku 2050 około 10 miliardów ha naturalnych ekosystemów, w tym terenów leśnych, zostanie przekształconych w uprawy rolne [12] po to, by zapewnić żywność rosnącej gwałtownie liczbie ludności.

Od dawna wiadomo, że dwutlenek węgla zawarty w atmosferze w pewnej mierze absorbowany jest przez morza i oceany. Jednakże niewiele wiadomo na temat tego, do jakiego stopnia może wzrastać stężenie dwutlenku w wodach, bez negatywnych skutków dla morskich organizmów żywych. Ponadto, nie jest jasne, w jaki sposób wzrost temperatury wód morskich (który przecież już został stwierdzony [13]), wpłynie na rozpuszczalność dwutlenku w wodach.

Reasumując, w ziemskim ekosystemie występują procesy, które hamują szybkość wzrostu stężenia antropogenicznego dwutlenku węgla w atmosferze. Procesy te są jednak słabo poznane. Do niewyjaśnionych, kluczowych zagadnień należy ocena wpływu wzrostu stężenia CO_2 na ilość tego gazu, jaka ulegnie pochłonięciu przez świat roślinny i oceany, a jaka pozostanie

w atmosferze [14]. Jest to jedno z zagadnień, którego niewystarczająca znajomość utrudnia prognozowanie stężenia CO_2 w atmosferze i związanych z nim zmian klimatycznych.

Wydzielanie CO_2 z gazów spalinowych [15, 16]

Redukcja emisji CO_2 do poziomu, jaki miał miejsce w 1990 r. wymagałaby, aby na świecie corocznie wydzielać z gazów spalinowych i deponować pod ziemią lub w oceanach ilości CO_2 rzędu kilkuset milionów do kilku miliardów ton.

Typowe stężenie dwutlenku węgla w spalinach, emitowanych przez elektrociepłownie opalane węglem, wynosi około 15% obj. a opalane gazem ziemnym — około 10%; pozostałe składniki spalin to azot, para wodna, tlen oraz tlenki siarki i azotu. Tak więc, spaliny charakteryzuje stosunkowo niskie ciśnienie parcjalne dwutlenku węgla.

Obecnie znanych i stosowanych w przemyśle — zresztą do innych celów niż oczyszczanie spalin — jest kilka metod oddzielania CO_2 od innych gazów. Do nich należy chemiczna metoda absorpcji dwutlenku polegająca na przepuszczaniu gazów spalinowych przez sorbent — monoetanoloaminę (MEA). Metoda nie jest tania: łączne koszty wydzielania CO_2, regeneracji sorbentu poprzez ogrzewanie za pomocą pary wodnej oraz sprężania CO_2 wynoszą około 40 USD/t CO_2. Przewidywana energochłonność procesu jest wysoka: około 20% energii produkowanej w elektrociepłowni.

Fizyczne metody absorpcji zużywają mniej energii do regeneracji sorbentu, ponieważ energia fizycznego oddziaływania sorbat-sorbent jest niższa od oddziaływań chemicznych. Do stosowanych sorbentów należą: metanol; N-metylo-2-pyrolidon; polietylen; glikol; eter dwumetylowy; węglan propylenowy i sulfolan. Regeneracja sorbentów odbywa się albo na zasadzie obniżenia ciśnienia albo poprzez ogrzewanie sorbentu. Istotna wada tych metod polega na tym, iż niskie ciśnienie parcjalne dwutlenku węgla w spalinach jest powodem niskiej wydajności absorpcji fizycznej.

Metody oparte o fizyczną adsorpcję wielotonażowych ilości CO_2 na takich adsorbentach, jak węgiel aktywny, zeolity, silikażel i tlenek glinu prawdopodobnie nie znajdą przemysłowego zastosowania jako samodzielne procesy. Charakteryzuje je bowiem, niska selektywność względem gazów zawartych w spalinach oraz znacznie niższy stosunek wagowy adsorbat/adsorbent w porównaniu ze stosunkiem sorbat/sorbent we wspomnianych metodach absorpcyjnych. Nieco lepsze perspektywy związane są z zastosowaniem membran do rozdziału; w tej dziedzinie niezbędne jednak są dalsze badania.

Kriogeniczna metoda wydzielania CO_2 z gazów spalinowych polega na sprężaniu spalin i ich schłodzeniu do około –56°C, co prowadzi do selektywnego wydzielenia dwutlenku w postaci ciekłej. Jest to okoliczność korzystna w tych przypadkach, kiedy określona technologia deponowania dwutlenku wymaga, aby był on w postaci cieczy. Istotna wada tej metody wynika z faktu, iż zużywa się w niej znaczne ilości energii na sprężanie nie tylko dwutlenku, ale także wszystkich pozostałych składników gazów spalinowych (stanowią ok. 85% obj. spalin), towarzyszących dwutlenkowi węgla. W sumie, metoda kriogeniczna zużywa około 30% energii produkowanej w siłowni.

Istotne obniżenie kosztów wydzielania CO_2 ze spalin może nastąpić jedynie w nowej generacji siłowni. Dotyczy to przyszłościowych instalacji, w których paliwo będzie spalane w strumieniu tlenu, dzięki czemu spaliny będą zawierały głównie dwutlenek węgla. Co prawda,

produkcja tlenu jest także kosztowna i energochłonna, ale korzyści wynikające z tlenowego spalania (wyższa sprawność energetyczna; redukcja objętości spalin; redukcja strat cieplnych; redukcja zawartości NO_x w spalinach) w znacznej mierze zrekompensują koszty produkcji tlenu. Biorąc jednakże pod uwagę fakt, iż obecnie działające siłownie, stosujące powietrze do spalania paliwa, będą użytkowane jeszcze przez wiele lat, nieunikniona wydaje się konieczność stosowania procesów wydzielania dwutlenku ze spalin. Prawdopodobnie w pierwszym rzędzie stosowana będzie metoda chemicznej absorpcji. Metoda ta, mimo wysokich kosztów i energochłonności, najlepiej nadaje się do oczyszczania spalin, które charakteryzują się niskim ciśnieniem parcjalnym dwutlenku węgla.

Przemysłowe deponowanie CO_2 w oceanach i skorupie ziemskiej

Stan zaawansowania prac dotyczących deponowania CO_2 w oceanach

Jak wykazują dotychczasowe badania, zjawiska związane ze składowaniem CO_2 w oceanach są ściśle uzależnione od głębokości na jakiej następuje iniekcja gazu [17—20]. Do głębokości około 350 m (zależnie od lokalnego gradientu temperatury wód) dwutlenek występuje w postaci gazu i szybko ulega rozpuszczeniu w wodzie. Poniżej tej głębokości, wokół pęcherzyków gazowego lub już ciekłego (poczynając od 400 m) dwutlenku węgla powstaje warstwa hydratu (faza stała), która spowalnia proces rozpuszczania dwutlenku w wodzie. Dalszy wzrost głębokości i towarzyszący temu wzrost ciśnienia, powoduje wzrost gęstości ciekłego dwutlenku. Ponieważ ciekły dwutlenek charakteryzuje większa ściśliwość od ściśliwości wody morskiej, na głębokości około 2800 m następuje drastyczna zmiana: ciekły i stały dwutlenek ma odtąd większą gęstość od wody w związku z czym, poczyna opadać na dno a ponadto, bardzo szybko ulega całkowitej przemianie w hydrat [21]. Z danych tych wynika, że najlepsze warunki długotrwałego deponowania CO_2 można zapewnić przez wprowadzanie dwutlenku na głębokość conajmniej 2800 m. Jednakże, z tak znacznymi głębokościami iniekcji związane będą wysokie koszty a ponadto, obecne możliwości techniczne sięgające tylko do około 1500 m, nie pozwalają na wprowadzanie dwutlenku na tak duże głębokości. Z tych przyczyn badania laboratoryjne i polowe koncentrują się na zagadnieniu wprowadzania dwutlenku na głębokość kilkuset metrów.

W ramach międzynarodowej współpracy rozpoczęto przeprowadzanie testów polowych w pobliżu Hawajów, polegających na wprowadzania dwutlenku na głębokość 800 m [17]; wyniki będą dostępne dopiero po 2001 roku.

W jednej z publikacji [18] opisano wyniki bezpośrednich obserwacji zachowania dwutlenku, wprowadzonego na głębokość 800 m. Krople dwutlenku przewędrowały z głębokości 800 m do 340 m zaledwie w ciągu 1 godz. Jednocześnie zaobserwowano zmniejszanie się rozmiarów kropli/pęcherzyków gazu, wywołane rozpuszczaniem się dwutlenku w wodzie. Do głębokości 340 m rozpuszczeniu uległo 80% dwutlenku (dalsza obserwacja stała się niemożliwa w związku ze zbyt małymi rozmiarami pęcherzyków gazu).

Doświadczenia polegające na iniekcji CO_2 na głębokość kilkuset m nakłaniają do następujących konkluzji. Po pierwsze, założenie, że warstwy wód zawierające rozpuszczony dwutlenek są stacjonarne i nie dojdzie do ich kontaktu z atmosferą, jest wielce ryzykowne. W związku z tym, wprowadzanie dwutlenku na głębokości kilkuset m nie zapewnia jego

permanentnej depozycji i może skończyć się desorpcją CO_2 do atmosfery w stosunkowo krótkim czasie, w następstwie wyniesienia tych warstw wody na powierzchnię. Po drugie, należy liczyć się ze zmianą pH w warstwach wody zawierających rozpuszczony dwutlenek. Skutki zmiany pH dla żywych organizmów, występujących na takim obszarze, nie są dotąd znane. A zatem, topienie dwutlenku na głębokości kilkuset metrów nie dość, że nie gwarantuje skuteczności usunięcia nadmiaru tego gazu z atmosfery, to dodatkowo może okazać się niebezpieczne dla żywych morskich organizmów.

Do tej samej kategorii pomysłów, prowadzących do ostrej ingerencji w życie biologiczne oceanów, należy zaliczyć projekt intensyfikacji wzrostu fitoplanktonu w wodach Pacyfiku [17, 22] w celu wzmożenia procesu pochłaniania dwutlenku rozpuszczonego w wodzie, przez organizmy tworzące fitoplankton. Naturalny proces rozmnażania fitoplanktonu jest regulowany stosunkowo niską koncentracją w wodach morskich rozpuszczalnych związków żelaza, azotu i fosforu, pierwiastków niezbędnych w ilościach śladowych dla rozwoju organizmów tworzących fitoplankton. Testy polowe (przeprowadzone w 1998 r. w małej skali ok. 9 mil kwadratowych powierzchni Zatoki Meksykańskiej) polegały na wprowadzeniu chelatowego związku żelaza do wody. W ciągu kilku dni zaobserwowano wyraźny przyrost fitoplanktonu, który niewątpliwie zużywał do swojego wzrostu dwutlenek węgla rozpuszczony w wodzie. Autorzy planują dalsze eksperymenty, polegające na „użyźnianiu" wód rozpuszczalnymi związkami żelaza, azotu i fosforu (na powierzchni kilku tysięcy mil kwadratowych Pacyfiku). Jest oczywiste, że komercjalizacja tego typu eksperymentów oznaczałaby agresywną ingerencję w środowisko morskie — ostatnie, stosunkowo dobrze zachowane środowisko naturalne na ziemi.

Reasumując, dotychczasowe projekty deponowania CO_2 w wodach oceanu trzeba ocenić negatywnie. Są one bowiem albo nierealne — co odnosi się do iniekcji dwutlenku na głębokość około 2800 m — albo, w przypadku iniekcji na głębokość kilkuset metrów, mogą być nieskuteczne a także niebezpieczne z uwagi na ostrą ingerencję w biologię morza.

Stan zaawansowania prac dotyczących magazynowania CO_2 w skorupie ziemskiej

Według danych Ministerstwa Energii (Department of Energy) rządu federalnego USA, koszty wydzielania CO_2 z gazów spalinowych łącznie z kosztami magazynowania gazu pod ziemią, ocenia się obecnie na 100 do 300 USD/ t C [17]. Koszty te obejmują: chłodzenie spalin; wydzielanie CO_2; sprężanie gazu do ciekłego CO_2; transport do miejsca depozycji i proces wtłaczania pod ziemię. Koszty musiałyby ulec znacznej redukcji, jeśli procesy wydzielania i magazynowania mają być stosowane w skali przemysłowej.

Magazynowanie CO_2 pod ziemią może być zlokalizowane w formacjach skalnych, które spełniają dwa podstawowe warunki — formacje nie mogą mieć żadnego kontaktu ze źródłami wody pitnej oraz muszą być uszczelniane przez łupki (lub inne nieprzepuszczalne dla CO_2 skały) w taki sposób, aby wykluczały możliwość wydostawania się tego gazu na powierzchnię. Wykluczyć należy także ewentualność gwałtownego wydobycia się gazu na powierzchnię, np. na skutek stosunkowo słabych ruchów tektonicznych czy też trzęsień ziemi, bowiem lokalny wzrost stężenia CO_2 w powietrzu do około 10% obj. grozi śmiercią ludziom i zwierzętom znajdującym się na tym terenie [17]. Zasadnicza trudność polega na tym, iż warunki te muszą być spełniane nie tylko obecnie, ale przez wieki a może tysiące lat.

Dobre perspektywy związane są z wtłaczaniem dwutlenku do złóż gazu ziemnego w końcowej fazie eksploatacji złoża [23]. Złoża gazu ziemnego niewątpliwie charakteryzuje szczelność nie pozwalająca na ucieczkę gazu. Ponadto, ciśnienie w złożu, podwyższone dzięki wtłaczanemu dwutlenkowi, zwiększa wydobycie gazu ziemnego. To z kolei przyczynia się do obniżenia kosztów procesu deponowania dwutlenku. Ocenia się, że złoża gazu ziemnego na całym świecie mogą umożliwić zdeponowanie 500 miliardów t dwutlenku węgla [23]. Znaczące doświadczenie w składowaniu dwutlenku w złożu gazu ziemnego posiada Norweska firma Statoil, wydobywająca gaz ziemny na Morzu Północnym (pole Sleipner). Firma wydziela obecnie dwutlenek węgla w ilości ok. 1 miliona t/rok z wydobywanego gazu i z powrotem wprowadza dwutlenek do złoża [24]. Firma unika w ten sposób płacenia, obowiązującego w Norwegii, podatku od emisji CO_2, wynoszącego 30—40 USD/t CO_2 i równocześnie intensyfikuje wydobycie gazu ziemnego.

Podobnie przedstawiają się potencjalne możliwości wtłaczania dwutlenku do złóż węgla [25] w celu wydobycia zeń metanu lub do złóż, z których wydobycie węgla jest nieopłacalne. W Kanadzie prowadzone są obecnie testy polowe [25], zmierzające do wyjaśnienia czy bardziej opłacalne jest wprowadzanie do węglowego złoża dwutlenku wydzielonego z gazów spalinowych, czy też — gazów spalinowych. Wbrew pozorom, odpowiedź nie jest oczywista. Gazy spalinowe zawierają bowiem znaczne ilości azotu, który migruje przez węgiel szybciej od dwutlenku i powoduje konieczność oddzielania wydobywanego metanu od azotu.

Wtłaczanie dwutlenku węgla do złóż ropy naftowej w celu zwiększenia wydobycia ropy jest stosowane od wielu lat w górnictwie naftowym. Każdego roku wtłacza się łącznie około 43 miliony ton dwutlenku na terenie 68 pól naftowych, głównie w USA [24]. Nie mniej jednak potrzebne są w tej dziedzinie prace badawcze [26], umożliwiające przewidywanie, jaka jest bezpieczna pojemność tych złóż względem dwutlenku i po jakim czasie mógłby nastąpić niepożądany wyciek gazu ze złoża na powierzchnię. W Kanadzie [27] prowadzone są obecnie (lata 2001—2003) doświadczenia na znacznie większą skalę, polegające na wtłaczaniu 5000 t CO_2 dziennie do bliskich wyczerpania złóż naftowych (złoża Weyburn, Saskatchewan). Spodziewany efekt to 130 milionów baryłek dodatkowo wydobytej ropy oraz dane doświadczalne z monitoringu zachowania się dwutlenku pod ziemią. Ponadto, prowadzone będą obserwacje zawartości dwutlenku, zarówno w glebie jak i w wodach gruntowych, w otoczeniu wspomnianego pola naftowego.

W USA prowadzone są intensywne badania, dotyczące możliwości deponowania dwutlenku w podziemnych złożach solanki [17, 28, 29]. Jedno z kluczowych, obecnie realizowanych zadań to poszukiwanie takich złóż solanki na terenie USA, które zapewnią całkowitą izolację zmagazynowanego w złożu dwutlenku zarówno od atmosfery jak i od złóż wody pitnej przez okres conajmniej 1000 lat [28]. Kolejne, równie ważne zagadnienie, to ocena potencjalnej, bezpiecznej pojemności złoża solanki względem CO_2 [29].

O ważności i aktualności problemu świadczy także fakt organizacji międzynarodowego projektu badań, pod nazwą NASCENT, który zmierza do wyjaśnienia możliwości składowania dwutlenku węgla pod ziemią na podstawie wszechstronnej analizy cech naturalnych, geologicznych złóż tego gazu. W projekcie uczestniczą służby geologiczne i instytucje naukowe Anglii, Francji, Niemiec, Grecji, Węgier, Włoch, Holandii i Norwegii [27].

Inne perspektywy składowania dwutlenku w skorupie ziemskiej wynikają z faktu, iż CO_2 zdolny jest do reakcji z minerałami zawierającymi krzemiany magnezu [30]. Reakcja pomiędzy CO_2 i minerałami jest odpowiednikiem występującego w przyrodzie procesu „wietrzenia" skał, prowadzącego do powstawania węglanowych minerałów (m.in. kalcytu, dolomitu, aragonitu), trwałych w geologicznej skali czasu. Na uwagę zasługuje także i to, iż zasoby minerałów zawierających krzemiany magnezu (Mg) są znacznie wyższe od światowych zasobów węgla. Wady tej idei unicestwiania nadmiaru dwutlenku w wynikają z następujących okoliczności. Laboratoryjne badania wykazały [30], że reakcja dwutlenku z krzemianami Mg przebiegała z dobrą wydajnością w czasie kilkunastu do 24 godzin jedynie wówczas, kiedy minerał zmielono do mikronowych rozmiarów cząstek. Jak wiadomo, proces mielenia skał do tak małych rozmiarów jest procesem wysoce energochłonnym. Można zatem powiedzieć z pewną przesadą, zawierającą jednak jądro prawdy: nie byłoby rzeczą rozsądną spalać węgiel czy gaz ziemny po to, żeby wytworzyć energię i zużyć ją niemal w całości w procesie mielenia skały, z którą dwutlenek ze spalin mógłby następnie przereagować. Ewentualna rezygnacja z tak daleko idącego przemiału wydłużyłaby czas reakcji do kilkuset godzin [30], co z kolei stawia pod znakiem zapytania możliwość jej wykorzystywania w wielko tonażowej skali.

Niniejszy przegląd wskazuje na zachęcające perspektywy wykorzystania złóż gazu ziemnego oraz złóż węgla, ropy i solanki do składowania CO_2. Wynika to nie tylko z możliwości technicznych, ale także z tego, iż wymienione złoża w skali świata mogłyby wchłonąć miliardy ton dwutlenku. Co więcej, ostatnio zasygnalizowano możliwość wykorzystania podziemnych zbiorników CO_2 jako środowiska, w którym można realizować przemianę dwutlenku w metan za pośrednictwem szczepów anaerobowych bakterii [31]. Jak się okazuje, bakterie takie (rodzina Archaea) były od dawna znane. Występują w różnorodnych środowiskach np. w przewodzie pokarmowym niektórych zwierząt lub w złożach węgla i dobrze znoszą zarówno wysoką temperaturę jak i ciśnienie. Ocenia się, że blisko 1/3 metanu występującego w skorupie ziemskiej, wytworzona została przez bakterie redukujące CO_2 do CH_4 [32]. W USA prowadzi się obecnie badania (pod auspicjami Ministerstwa Energii), zmierzające m.in. do wytworzenia na drodze inżynierii genetycznej wysoce aktywnych szczepów bakterii, które mogłyby w okresie kilku–kilkunastu lat przetworzyć CO_2 na metan, bezpośrednio w zbiornikach podziemnych [33].

* * *

[1] Symposium on Worldwide Fossil Fuel Demand and Production for the 21st Century. ACS Div. Fuel Chem., Preprints 1999, vol. 44 (No. 1), 36—110.

[2] Symposium on Greenhouse Gas Control and Utilization. ACS Div. Fuel Chem., Preprints 2001, vol. 46 (No. 1), 36—125.

[3] MARZEC A. — Rola węgla, ropy i gazu ziemnego w światowych i krajowych prognozach zapotrzebowania na energię. Wyd. Stały Komitet Kongresów Technologii Chemicznej pt., „Technologia chemiczna na przełomie wieków", str. 175—183, Gliwice 2000.

[4] MARZEC A., CZAJKOWSKA S. — Prognozy światowego i krajowego zapotrzebowania na energię i surowce energetyczne oraz ich ekologiczne konsekwencje. Karbo nr 11, 368—370, 1999.

[5] WUEBBLES D.J., JAIN A.K. — Concerns about Climate Change and the Role of Fossil Fuel Use. Fuel Proc. Technology 71, 99—119, 2001

[6] UN World Population Prospects — 2000.

[7] (a) SACKETT J.I. — The Future of Nuclear Energy. Fuel Proc. Technology 71, 197—204, 2001; (b) MARZEC A. — Ekologia a energetyka jądrowa. Karbo nr 7, 233—234, 2000.
[8] (a) Climate Treaty Stalemate. Chemical & Engineering News vol. 78 (No. 51), 17—20, 2000; (b) Pace of Global Change Quickens. Chemical & Engineering News vol. 79 (No. 5), 9, 2001.
[9] Deadlock on Climate Change. Chemical & Engineering News vol. 78 (No. 49), 11—12, 2000.
[10] Deutschland. Wydanie w j. polskim. Societats-Verlag, Frankfurt am/M. No. XI—XII, 2000.
[11] STEINFELD J.I. — Climate Change and Energy Options: Decision Making in the Midst of Uncertainty. Fuel Proc. Technology 71, 121—129, 2001.
[12] TILMAN D. et al. — Forecasting Agriculturally Driven Global Environmental Change. Science 292, 281, 2001.
[13] KERR A.R. — Rising Global Temperature, Rising Uncertainty. Science 292, 192—194, 2001.
[14] DAHLMAN R.C., JACOBS G.K. — Research Challenges for Carbon Sequestration in Terrestrial Ecosystems. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45, 718—720, 2000.
[15] PLASYNSKI S.I., ZHONG-YING CHEN. — Review of CO_2 Capture Technologies and some Improvement Opportunities. ACS Div. Fuel Chem. vol. 45 (No. 4), 644—649, 2000.
[16] BEECY D. — The Role of Carbon Sequestration in a National Carbon Management Strategy. ACS Div. Fuel Chem., Preprints 46 (No. 1), 38—41, 2001.
[17] RAWLS R.L. — Sequestering CO_2. Chemical & Engineering News vol. 78 (No. 38), 66—69, 2000.
[18] PELZER E.T. et al. — Direct Observation of the Fate of Oceanic Carbon Dioxide Release at 800 m. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45 (No. 4), 794—798, 2000.
[19] SLOAN E.D. — Clathrate Hydrates of Natural Gases. Dekker, New York 1990.
[20] NORTH W.J., BLACKWELL V.R., MORGAN J.J. — Environ. Sci. Technol. vol. 32, 676—680, 1998.
[21] BREWER P.G. et al. — Science vol. 284, 943—950, 1999.
[22] MARKELS M., BARBER R.T. — The Sequestration of Carbon Dioxide to the Deep Ocean by Fertilization. (a) ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45 (No. 4), 782—785, 2000; (b) ACS Div. Fuel Chem., Preprints 46 (No. 1), 45—50, 2001.
[23] OLDENBURG C.M, PREUSS K., BENSON S.M. — Process Modelling of CO_2 Injection into Natural Gas Reservoirs for Carbon Sequestration and Enhanced Oil Recovery. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45 (No. 4), 727—730, 2000.
[24] HERZOG H.J. — Using Carbon Capture and Sequestration Technologies to Address Climate Change Concerns. ACS Div. Fuel Chem., Preprints 46 (No. 1), 53—55, 2001.
[25] GUNTER W.D., SAM WONG — Field Testing of CO_2 Sequestration and Enhanced Methane Recovery in Alberta, Canada. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45 (No. 4), 731—734, 2000.
[26] AYCAGUER A.CH., LEV-ON M. — A Live-cycle Assesment Framework for Evaluating the Reduction of CO_2 through Injection in Active or Depleted Reservoirs. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45 (No.4), 739—743, 2000.
[27] (a) Greenhouse Issues No. 53, 1—2, 2001; (b) Greenhouse Issues No. 54, 2, 2001.
[28] HOVORKA S.D. et al. — A Tool to Facilitate Modelling and Pilot Projects for Sequestration of Carbon Dioxide in Saline Formations. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45 (No. 4), 744—747, 2000.
[29] Smith D.H. et al. — Pore-Level Modeling of Carbon Dioxide Sequestration in Deep Aquifers. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45 (No. 4), 751—755, 2000.
[30] FAUTH D.J. et al. — Carbon Dioxide Storage as Mineral Carbonates. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45 (No. 4), 708—712, 2000.
[31] BEECY D.J., FERELL F.M., CAREY J.K. — The Potential Role of Geological Storage and Carbon Dioxide in a Sustainable Fossil Fuel Future. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45 (No. 4), 777—781, 2000.
[32] SCHOELL M. — Multiple Origins of Methane in the Earth. Chemical Geology vol. 71, 1—10, 1988.
[33] Microbial Genome Program 2000. US Dept. of Energy; p. 19. www.ornl.gov/hgmis/publicat/microbial,

EXCESSIVE CARBON DIOXIDE EMISSION FROM FOSSIL FUEL COMBUSTION AND POSSIBILITIES OF ITS REDUCTION

Key words

Carbon dioxide emission, forecast of fossil fuel use, greenhouse gases, combustion flue gas, CO_2 separation, CO_2 sequestration, underground sequestration, ocean sequestration

Abstract

A review has been presented that refers to: (i) world projections of carbon dioxide emissions; (ii) future technologies of CO_2 separation from flue gas and (iii) Sequestration into terrestrial ecosystems, underground reservoirs and oceans. According to projections, world carbon emissions in 2020 (ca. 10,4 gigatons C/year) would exceed 1990 levels by 80%. With the aim to slow the increase significantly or to eliminate the emissions, the separation of CO_2 from flue gas would be inevitable; most likely, chemical absorption methods would be used. Hundreds of megatons or a few gigatons of the separated carbon dioxide should be deposited each year in underground reservoirs. Present estimates of separation and sequestration costs range from 100 to 300 USD per ton of carbon. Significant reduction of the costs is necessary — otherwise, the methods in question of emission reduction seem to be rather not realistic.