

Změna metodiky monitorovacích plánů CO₂ využívaných v praxi

Dlouhodobě prováděnými podrobnými analýzami monitorovacích plánů, vykazujících roční emise oxidu uhličitého energetických provozů vyživajících k odsíření spalnin vápenc bylo prokázáno, že všeobecně aplikovaný výpočetní proces zahrnuje nepřesnosti.

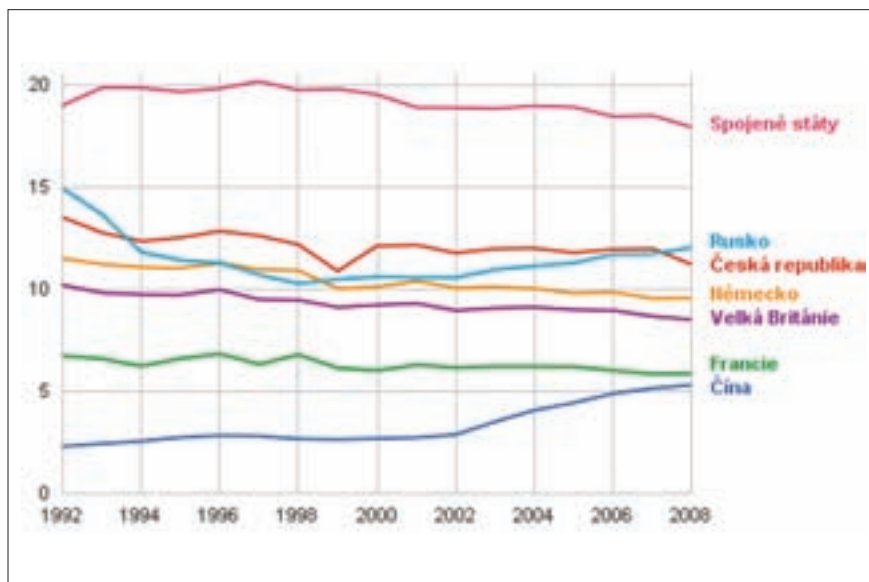
Různými antropogenními aktivitami neustále významně narůstá koncentrace CO₂ v ovzduší, přičemž tato v současné době již překračuje 380 ppm [1]. S ohledem na současný stav techniky a rozvoje společnosti lze dále předpokládat, že při současném nárůstu spotřeby všech forem energií bude koncentrace skleníkových plynů v ovzduší v nejbližších desetiletích dále vzrůstat.

Mezi nejvýznamnějšími nevtanými environmentálními dopady průmyslových aktivit je uváděna především spotřeba fosilních paliv v energetice. Z celosvětově vypouštěného množství CO₂ spjatého s antropogenní činností ve výši cca 7 Gt CO₂, připadá hlavní podíl (cca 5,5 Gt) na spalování fosilních paliv.

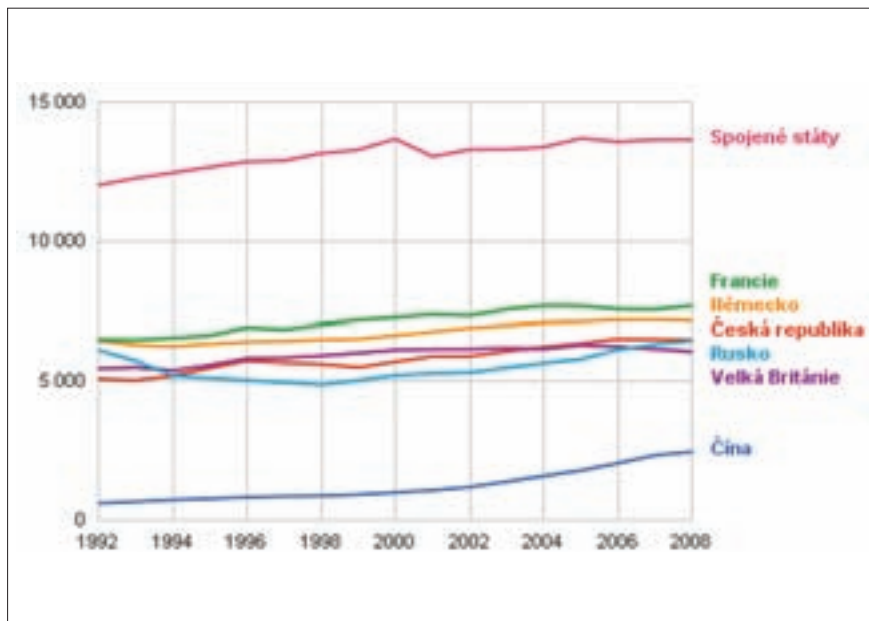
Roční množství emisí oxidu CO₂ vykazovaných v jednotlivých státech se významně liší. Obrázek 1 postihuje rozdíly v měrných emisích vztahených na jednoho obyvatele v porovnání s ČR, resp. obrázek 2 zobrazuje spotřebu elektrické v přepočtu na obyvatele [2].

Podíly nejvýznamnějších průmyslových odvětví na emisích oxidu uhličitého ČR v roce 2009, kdy celkové emise CO₂ tvořily cca 114 mil. tun, je uveden na obrázku 3 [3].

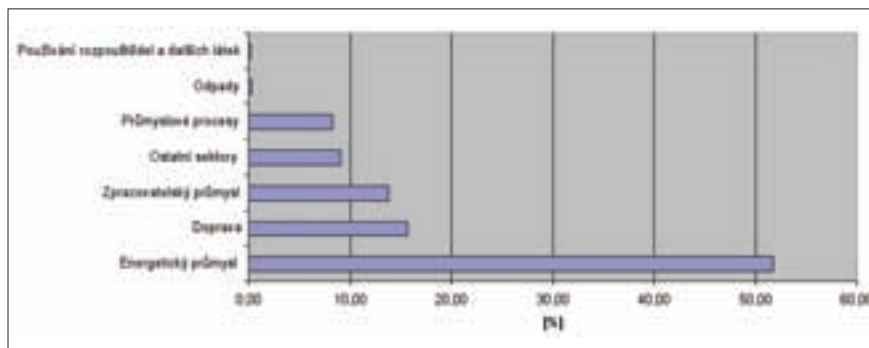
Podle Davise a Caldeira [4] je 23 % celosvětových emisí CO₂ vypouštěno do ovzduší v jiných zemích, než kde se spotřebují produkty, při jejichž výrobě tyto emise vznikly. Kdybychom provedli rekalkulaci vykazovaného množství skleníkových plynů narušujících ozonovou vrstvu podle místa spotřeby příslušných produktů, zvýšil by se objem emisí evropských zemí asi o třetinu, USA o 12 %. Číně by naopak emise významně klesly. Švýcarsku, které rádo zveřejňuje svou ekologickou politiku, by díky velkému objemu importu emise stouply dvakrát proti tomu, co dnes vykazuje na podkladě technologií provozovaných na svém území. Evropské země se pyšní redukcí emisí. Velká Británie obecně publikuje data dokladující, že v letech 1990 až 2005 snížila produkci skleníkových plynů o 15 %. Spotřeba v této zemi ve stejném období ale plynule rostla. Emise související s výrobou tohoto zboží však byly vypouštěny do ovzduší v jiných zemích, či světadílech. Pokud bychom do emisí skleníkových plynů vykazovaných ve Velké Británii připočítali emise vzniklé při výrobě importovaného zboží, měla by o polovinu skleníkových plynů navíc a pokles emisí by byl nulový. Transformace výroby do rozvojových zemí, kde jsou nižší výrobní, resp. mzdové náklady nepřináší z globálního hlediska pro množství emisí skleníkových plynů žádná pozitivita. V mnoha případech je zde tvorba skleníkových plynů v sumě ještě vyšší, protože využívané technologie jsou zde méně efektivní a i vlastní produkce je spojena s vyššími měrnými emisemi oxidu uhličitého.



Obr. 1 - Roční měrná emise oxidu uhličitého - kg/obyvatele



Obr. 2 - Roční spotřeba elektrické energie - kWh/obyvatele



Obr. 3 - Podíly průmyslových odvětví na emisích CO₂ v roce 2009

FOR ANOTHER 100 YEARS

VYNCKE

QUALITY
SINCE 1912

VÝROČÍ 100 LET VYNCKE SPOLU S JIŽ 20TI LETY
AKTIVIT V ČESKÉ REPUBLICE



CLEAN
ENERGY
TECHNOLOGY



Slavíme 100 let od založení naší rodinné firmy, 100 úspěšných let ve výrobě čisté energie z biomasy a zároveň 20 let naší přítomnosti v České republice.

Mluví za nás téměř 4 000 instalovaných referencí vyrábějících energii ve formě horké vody, horkých plynů, páry, nebo temálního oleje a s výkony v rozsahu 1 až 100 MW_{th} a 0.5 až 15 MW_e.

Naše další století zahájíme slavnostním otevřením nového výrobně-technologického areálu ve Frýdku-Místku.



V této fázi je vhodné zde zdůraznit, že řada dlouhodobých hodnocení byla dosud zaměřena především na energetiku. S narůstajícím negativním vlivem skleníkových plynů proto vzrůstá i význam tohoto tématu, přičemž stále více se ukazuje, že řada otázek v této oblasti není plně zohledněna. V aktuálních inventarizačních systémech jsou ale např. zahrnuty předpoklady, které nerespektují reálný stav využívaných technologických surovin, jejichž kalcinací vzniká oxid uhličitý.

Současná praxe metodiky monitoringu emisí CO₂ z procesů při odsířování spalin

Současná metodika monitorovacích plánů u řady stacionárních zdrojů, u kterých není využíváno kontinuální měření CO₂, je odvozena ze zákonných pravidel [5, 6] v jejich platném znění. Zahrnuje stanovení aktivitních údajů, různých faktorů, bilančních postupů atd. a je rozčleněna na postupy platné pro spalovací zařízení a pro procesy čištění odpadních plynů. Vypracované postupy pro stanovení emisí CO₂ jsou sestaveny v intencích sumarizace jednotlivých hmotnostních proudů. Jsou však v mnoha případech sekundárně využívány i pro kontrolu kontinuálních měření.

Monitorovací plány podléhají postupu, který je stanoven v citované vyhlášce a zákoně, jsou schvalovány MŽP ČR. Protože při dlouhodobém sledování problematiky emisí oxidu uhličitého v souvislostech s odsířením spalin různých typů energetických kotlů jsme zjistili některé nepřesnosti při praktickém vykazování, byl vypracován následující návrh pro upřesnění.

Dle platných metodik běžně využívaných v praxi pro odsíření spalin za pomoci vápenců se vychází pouze ze spotřeby (hmotnosti) vápence na rozdíl od [5, 6].

Vlastní emise se stanoví jako součin aktivitního údaje AU a emisního faktoru EF a konverzního faktoru. Základní hodnota konverzního faktoru KF = 1. Jako aktivitní údaj se zde uvažuje hmotnost suchého vápence G_{váp} v tunách stanovených provozovatelem nebo dodavatelem.

Při použití „vápencové“ metody se emise CO₂ E_{CO2} za sledované období běžně vykazují podle vztahů:

$$\begin{aligned} AU &= G_{\text{váp}} \text{ [t]} \\ EF &= 0,440 = \text{[t CO}_2\text{/t CaCO}_3\text{]} \\ E_{\text{CO}_2} &= 0,440 \cdot G_{\text{váp}} \text{ [t]} \end{aligned}$$

Protože vápence využívané v technologické praxi nejsou z hlediska chemického složení v žádném případě 100 %, je žádoucí tento výpočet doplnit o faktor charakterizující jejich čistotu. Vápence totiž obsahují řadu balastních látek jako je oxid křemičitý, hlinitý, jíly, atd., které se odsířovacího procesu nezúčastní a vlastním procesem prochází jako inert. Příkladem zde mohou být rozbor sestavené do tabulky 1 srovnávající zejména nečistoty vápenců.

V této souvislosti je vhodné taktéž upozornit, že při praktických bilancích sledujících

Oxid	Štramberk	Černý důl	Čertovy schody	Mořina	Čížkovice
Na ₂ O		0,06	0,15		0,05
MgO	0,78	1,66	0,78	1,00	0,99
Al ₂ O ₃	0,50	1,35	0,87	3,38	8,92
SiO ₂	1,68	1,68	2,17	6,22	22,55
P ₂ O ₅	0,20	0,06	0,15	0,13	0,17
SO ₃	0,09	0,01	0,07	0,04	0,28
K ₂ O	0,06	0,24	0,11	0,65	1,57
CaO	96,20	93,70	95,20	86,89	62,04
TiO ₂		0,05	0,06	0,22	0,47
Cr ₂ O ₃	0,04				
MnO		0,08	0,03	0,08	0,04
Fe ₂ O ₃	0,27	0,54	0,32	1,31	2,69
CuO	0,01				
ZnO	0,04				
SrO	0,02	0,05	0,06	0,05	0,16
Cl		0,02	0,03		

Tab. 1 – Porovnání chemického složení vápenců

hmotnost vápenců se taktéž nebere zřetel na obsah vody.

Doporučovali bychom proto bilanční vztah používaný na základě legislativně platných pravidel [5, 6] upravit jak vzhledem k celkovému obsahu uhličitánů, tak i o parametr obsahu vody a to do následujícího tvaru:

$$E_{\text{CO}_2} = 0,440 \cdot G_{\text{váp}}^r \cdot \overline{W}_{\text{t,váp}}^r \cdot \overline{C}_{\text{t,váp}}^r$$

kde:

$G_{\text{váp}}^r$	hmotnost surového vápence
0,440	emisní faktor
$\overline{W}_{\text{t,váp}}^r$	průměrný obsah vody v surovém vápenci
$\overline{C}_{\text{t,váp}}^r$	průměrný obsah veškerých uhličitánů v surovém vápenci

Vápenec	Štramberk	Černý důl	Čertovy schody	Mořina	Čížkovice
Obsah vody	1	0,1	1,0	max. 5,0	0,5
Obsah CaCO ₃	93,0	94,2	94,5	90,0	69,9
Obsah MgCO ₃	2,0	3,0	1,5	4,0	1,1

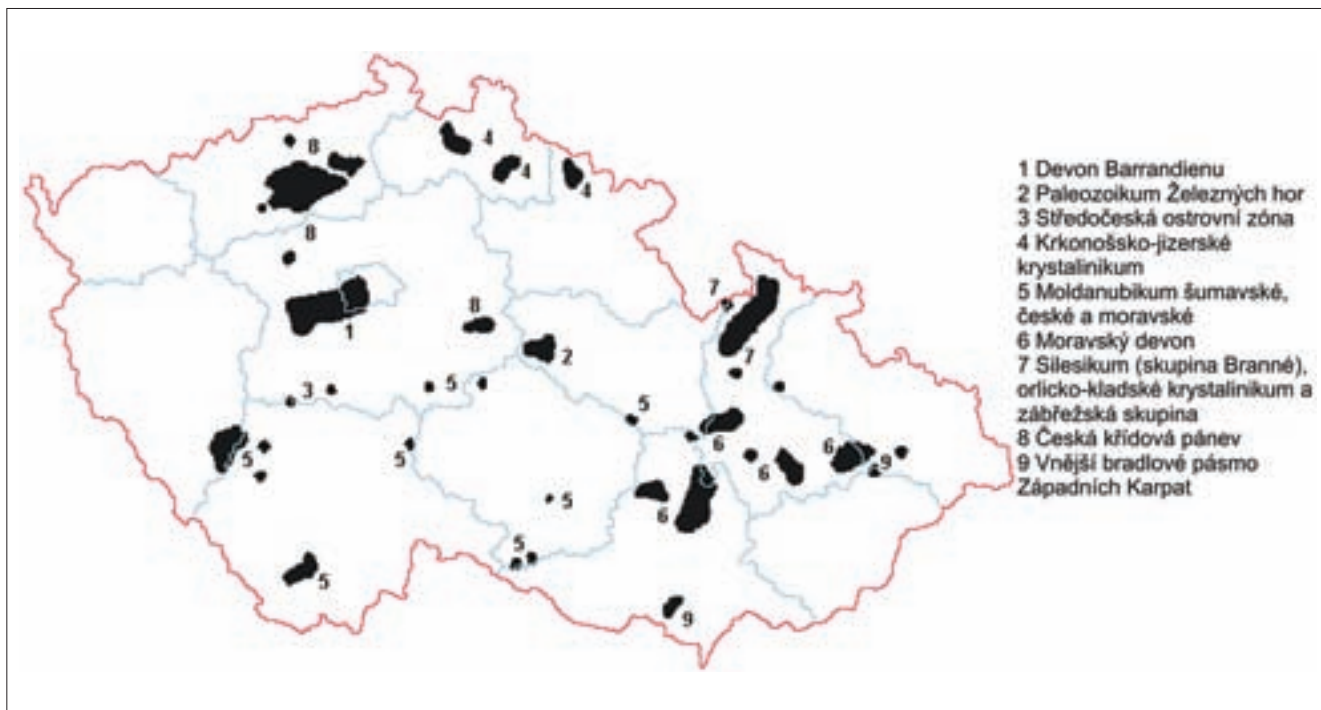
Tab. 2 – Kvalitativní parametry vápenců - % hm

Tento racionální návrh úpravy podporují i data tabulky 2, kde jsou uvedeny technické kvalitativní parametry vápenců aplikovaných běžně v energetických zařízeních k odsíření spalin u nás.

Ložiska vápenců v ČR

V kontextu předloženého návrhu lze zde dokladovat, že Česká republika je poměrně bohatá na vápencové suroviny. Jejich využití je do značné míry spojeno s jejich kvalitou, geologickými podmínkami i problémy spojenými s požadavky na ochranu životního prostředí. Navíc ložiska jsou rozdělena nerovnoměrně do různých geologických jednotek a proto i průmyslové využití těchto surovin je omezeno i dopravními náklady. Jejich lokalizace je uvedena v přehledu shrnutém na obrázku 4.

Reaktivita přírodních vápenců s SO₂ obsaženém ve spalinách energetických zařízení dle poznatků diskutovaných v odborné literatuře [8 až 10] závisí na řadě faktorů - na velikosti krystalitů, geologickém původu, chemickém složení, struktuře pórů po kalcinaci, reaktivitě balastních oxidů s oxidem vápenatým vznikajícím kalcinací uhličitánů a samotné koncentraci uhličitánů.



Obr. 4 – Ložiska vápenců v České republice [7]

Celkem vápence [t]	Voda [%]	Emise oxidu uhličitého [t]
2 000 000	0,5	4 400
2 000 000	1	8 800
3 000 000	0,5	15 000
3 000 000	1	30 000

Tab. 3 – Navýšení skutečného množství emisí CO₂ při daném obsahu vody

Mezi vápence s nejvyšším obsahem CaCO₃ patří Devon Barandienu. Jednotlivá ložiska jsou vázaná na sedimenty především spodnodedonského, částečně i silurského stáří. Nejčistší jsou vápence svrchní koněpruské s průměrnými obsahy CaCO₃ cca 98 %. Dalším ložiskem koncentrace CaCO₃ dosahuje až 98 % je Silesikum (skupina Branné, oblast Vitošov a zábřežská skupina), které tvoří pruhy v metamorfovaných horninách [7].

V České křídlové pánvi (ohárecká a kolínská oblast) s ložisky jílového vápence a slínovce se obsahy CaCO₃ pohybují mezi 60 až 80 %.

V Paleozoiku Železných hor ložiska tvoří krystalické vápence podolské s obsahem 95 % CaCO₃, resp. méně čisté tmavší krystalické vápence s 90 % CaCO₃.

Je teda zřejmé, že koncentrace uhličitanu vápenatého se v našich vápencích pohybuje v širokém rozmezí a jeho zohlednění v aplikovaném monitorovacím bilančním vzorci je oprávněné.

Kvantifikace nepřesností dle současné běžné praxe

Roční těžba surových vápenců se u nás pohybuje v rozmezí cca 10 000 až 11 000 kt. Budeme-li

Celkem vápence [t]	Voda [%]	Emise oxidu uhličitého [t]
2 000 000	1	8 800
2 000 000	2	17 600
2 000 000	3	26 400
2 000 000	4	35 200
2 000 000	5	44 200
3 000 000	1	3 200
3 000 000	2	26 400
3 000 000	3	39 600
3 000 000	4	52 800
3 000 000	5	66 000

Tab. 4 – Navýšení skutečného množství emisí CO₂ při daném obsahu balastních komponent

předpokládat, že z tohoto množství se k odsíření spalin, u kterých se bude používat k vyhodnocení emisí oxidu uhličitého monitorovací výpočet, se bude pohybovat do cca 3 až 4 000 kt, potom vyhodnotíme-li kvantitativně obsah vody a nečistot ve vápenci z obecného pohledu dle současného legislativně vyžadovaného postupu ve výpočtu, získáme následující roční emise CO₂ – viz tabulka 3 a 4.

Ze součtu dat tabulek 3 a 4 tak vyplývá, že skutečné množství emisí vykazované pro Českou republiku je ve skutečnosti nezanedbatelné

navýšeno a může se odhadem ročně pohybovat v rozmezí 50 až 100 000 tun.

Závěr

Současný výpočet emisí oxidu uhličitého podle současně používaných monitorovacích plánů nezahrnuje obsah vody a nečistot v aplikovaných vápencích. Jelikož celková koncentrace těchto látek se v převážně aplikovaných vápencích pohybuje až do 5 % hm. celkové vykazované roční emise CO₂ v ČR tak jsou zbytečně navýšeny až o cca 100 000 tun. Toto množství odpovídá při průměrném obsahu uhlíku v hnědém uhlí C^d cca 45 % (údaje obsahu uhlíku převzaty z katalogových hodnot průmyslových směsí uhlí produkovaných společnostmi Czech Coal, a.s. a Severočeské Doly, a.s., Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s.) množství cca 85 000 tun uhlí [11, 12]. Při průměrné hodinové spotřebě kotle velkého energetického zařízení 160 tun s výkonem 200 MWe toto množství uhlí odpovídá asi 530 hodinám (tedy 22 dnům) jeho plného provozu. Další zpřesnění monitorovacích plánů spojených se snížením emisí oxidu uhličitého by bylo možné zohledněním obsahu uhličitánů ve vedlejších produktech jak suché, tak mokré metody odsíření spalin ve kterých obsahy uhličitánů nejsou zanedbatelné.

Poděkování: Část výsledků této práce byla získána za finanční podpory, kterou autoři obdrželi v rámci úkolů TA 01022179 a MPO ČR FR-TI1/539.

Literatura

[1] Robinson A. B., Robinson N. E., Soon W.: Environmental Effect of Increased Atmospheric Carbon Dioxide, J. Am. Physicians and Surgeons, 12, (3) 79 (2007).

- [2] WORLD BANK. World Development Indicators 2011. [online] 2012 [cit. 2012-12-04] http://www.google.cz/publicdata/explore?ds=d5bnccpjof8f9_&met_y=en_atm_co2e_pc&idim=country:CZE&dl=cs&hl=cs&q=emise+oxidu+uhli%C4%8Dit%C3%A9ho.
- [3] ISSAR. Indikátory Státní politiky životního prostředí ČR 2004 – 2010. [online] 2011 [cit. 2012-12-04] Dostupné z <<http://issar.cenia.cz/issar/page.php?id=100>>.
- [4] Davis S., Caldeira K.: Consumption-based counting of CO₂ emissions. PNAS 2010 107 (12) 5687-5692; published ahead of print March 8, 2010, doi:10.1073/pnas.0906974107
- [5] Zákon č. 695/2004 Sb. o podmínkách obchodování s povolenkami na emise skleníkových plynů.
- [6] Vyhláška č. 12/2009 Sb. o stanovení postupu zjišťování, vykazování a ověřování množství emisí skleníkových plynů.
- [7] Starý J. a kol.: Surovinové zdroje České Republiky, Neroztné suroviny, Geofond ČR, 5.6.2005.
- [8] Buryan P., Vejvoda J., Krátký J., Veverka L.: The Causation High Consumption of Limestone in Coal Fluidized Bed Boiler Desulfurization, Ceramisc – Silikaty 54, (1) 85-88 2010.
- [9] Buryan P., Vejvoda J., Chalupa P., Maryška M., Krátký J., Veverka L.: Nová metoda charakterizace vápenců používaných v kotlích s fluidní vrstvou pro odsíření paliv, Chemické listy. 102, (3) 188 (2008).
- [10] Buryan P., Skoblija S.: Vliv přídavku biomasy na odsířovací chorost vápenci při fluidním spalování biomasy, Paliva 4, (1) 1-5 2012.
- [11] www.sdas.cz.
- [12] www.czechcoal.cz.

**Petr Buryan, Šimon Buryan,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
buryanp@vscht.cz,
Pavel Donát, Pavel Sokol,
ČEZ Energetické produkty, s.r.o.**

Change in the methodology of CO₂ monitoring plans used in business practice.

The long-term analyses of monitoring plans proved that reports of annual carbon dioxide emissions in desulphurization of burnt gases energy units using the generally applied calculating process includes inaccuracies. The existing calculation of carbon dioxide emissions according to the currently used monitoring plans does not contain the water content and impurities in the used lime stones. Because the total concentration of these substances in the most used lime stones varies up to 5 % by weight the total reported annual CO₂ emissions in the Czech Republic increased up to about 100,000 tons. This amount corresponds to the average content of carbon in brown coal Cd about 45 % (data on the carbon content was taken from the catalogue values of industrial mixtures of coal produced by Czech Coal, a.s. and Severočeské Doly, a.s., Sokolovská uhelná, legal successor, a.s.) about 85,000 tons of coal [11, 12]. For the average hourly consumption of the boiler of large 160 ton energy equipment, output 200 MWe, this amount of coal corresponds to about 530 hours (i.e. 22 days) of full operation. Other specifications of monitoring plans to decrease carbonate emissions in side products of either the dry or wet method of desulphurizing burnt gases with the contents of carbonates cannot be omitted.

Изменение методики мониторинговых планов CO₂, используемых на практике

Долголетний подробный анализ мониторинговых планов, указывающий на годовой выброс в атмосферу углекислого газа при энергетической эксплуатации и проведении десульфации с использованием известняка, показал, что общепользуемые расчеты имеют погрешности. Современный расчёт выбросов в атмосферу в соответствии с используемыми мониторинговыми планами не учитывает объём воды и примесей в используемом известняке. Если же концентрация этих веществ в используемых известняках составляет до 5% массы всего указанного годового выброса CO₂ в ČR, то данные чрезмерно завышены – приблизительно на 100 000 тонн. Это отвечает – при среднем содержании углекислого газа в буром угле Cd сса 45 % (данные содержания углекислого газа взяты из каталога оценок промышленных смесей угля, добываемого фирмами «Czech Coal», на шахтах в Северной Чехии «Severočeské Doly», «Sokolovská uhelná») – количеству приблизительно 85 тоннам угля [11, 12]. При среднем часовом потреблении котла большого энергетического оборудования 160 тонн с мощностью 200 MWe – это количество отвечает 530 часам (т.е. 22 дням) полной эксплуатации. Дальнейшие уточнения мониторинговых планов, связанных со снижением выброса в атмосферу углекислого газа, можно бы было провести, определив количество углекислой соли в остальных продуктах как при сухом, так и при мокром процессе десульфации продуктов сгорания, в которых количество углекислой соли не будет незначительным.

