

Petr Bujok*, Karel Bříza*, Petr Pánek*, Lukáš Svozil**

MOŽNOSTI UTRÁCENÍ CO₂ V DOTĚŽOVANÝCH LOŽISCÍCH UHLOVODÍKŮ

1. ÚVOD

Téma změn klimatu vyvolaných antropogenními emisemi tzv. skleníkových plynů bylo předmětem širší vědecké diskuse poprvé na První světové klimatické konferenci v Ženevě v roce 1979. Tématem Valného shromáždění OSN se stalo v roce 1992, kdy bylo zařazeno na pořad Conference on Environment and Development. Konference přijala „Úmluvu“, která představuje rámcový dokument obsahující principy a formulované závazky pro průmyslově rozvinuté země i země s transformující se ekonomikou. Na konferencích smluvních stran (Conference of the Parties) v Berlíně (1995) a Ženevě (1996) byly pak dohodnuty termíny a upřesněny emisní limity [1].

Významného pokroku bylo dosaženo na třetí konferenci smluvních stran v Kjótu, kde byl přijat tzv. Kjótský protokol k Rámcové úmluvě OSN o změně klimatu [2]. Ukládá státům pro první kontrolní období (2008–2012) snížení emisí skleníkových plynů o 5,2% v porovnání s rokem 1990.

Redukce se týká nejen oxidu uhličitého, ale i dalších skleníkových plynů (CH₄, N₂O, SF₆, polyfluorovaných uhlovodíků PFCs a hydrogenovaných fluoruhlovodíků HFCs).

Základem splnění závazků vyplývajících z Kjótského protokolu má být redukce emisí na území příslušného státu. Kjótský protokol však umožňuje část závazku splnit pomocí tzv. flexibilních mechanismů. Ty mají průmyslovým státům umožnit, aby zajistily snížení emisí na území jiného státu nebo odkoupily od jiného státu právo vypouštět skleníkové plyny.

Protokol uvádí tři typy flexibilních mechanismů:

- 1) obchodování s emisemi ET (*Emission Trading*);
- 2) společně zaváděná opatření JI (*Joint Implementation*);
- 3) mechanismus čistého rozvoje CDM (*Clean Development Mechanism*).

* VŠB-TU Ostrava

** MND a.s.

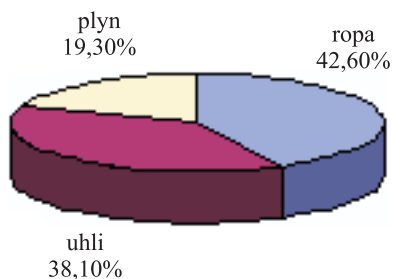
Je důležité si uvědomit, že žádný z výše uvedených mechanismů sám o sobě nevede ke snížení emisí skleníkových plynů. Jde jen o způsob, jak pomocí tržních nástrojů snížit ekonomické náklady na omezení emisí. Podmínkou vstupu v platnost Kjótského protokolu

Česká republika ratifikovala smlouvu v roce 2001. Česká republika patří i přes útlum těžkého průmyslu v devadesátých letech k největším znečišťovatelům ovzduší v Evropě.

Evropská komise schválila vydání emisních povolenek pro ČR ve výši 97,6 milionů tun pro každý rok v tříletém období 2005 až 2007. Jedna povolenka odpovídá ekvivalentu tuny CO₂. Množství, které se přidělí jednotlivým provozovatelům je určeno Národním alokačním plánem [3] a týká se zhruba 350 firem.

2. MOŽNOSTI SNÍŽOVÁNÍ EMISÍ OXIDU UHLIČITÉHO

Fosilní paliva jsou dlouhodobě motorem industrializace umožňující získávání relativně levné energie. Na obr. 1 je znázorněn podíl emisí oxidu uhličitého připadající na jednotlivé druhy fosilních paliv. Z toho plyne, že snížení emisí CO₂ lze dosáhnout snížením spotřeby těchto paliv. To souvisí se snížením poptávky po energii, zvýšením energetické účinnosti a využitím obnovitelných zdrojů energie.



Obr. 1. Podíl paliv na emisích CO₂
Původ: [4]

Zavádění nových technologií jako je nadkritické práškové spalování, tlakové fluidní spalování a paroplynový cyklus ve spojení se zplyňováním uhlí se dosahuje běžně 45% ξ el a snížení emisní zátěže až o 20% proti konvenčnímu spalování. Do roku 2020 se předpokládá další zvýšení účinnosti technologií (na 50% ξ el) a snížení emisí CO₂ o 30%.

Další možností je zachytávání oxidu uhličitého a jeho dlouhodobé uložení ve vhodných uložistiích.

Uložistiě lze rozdělit do tří základních skupin [5]:

- 1) přírodní biosferická uložistiě – oceány, lesy a zemědělské půda;
- 2) geosferická uložistiě – uhelná souvrství, vytěžená ložiska ropy a zemního plynu a hluboká zvodnělá souvrství (aquifery);
- 3) materiálová uložistiě – horniny, dřevná hmota, hnojiva, plasty, chemikálie.

Z hlediska časové posloupnosti procesu zachytávání oxidu uhličitého při výrobě energie se rozlišují tři postupy (6):

- 1) pre-combustion capture – eliminace oxidu uhličitého před spalovacím procesem;
- 2) post-combustion capture – zachytávání CO₂ po spalovacím procesu;
- 3) oxyfuel combustion – spalování paliva v kyslíku vedoucí k dosažení vysoké koncentrace CO₂ (až 90%) ve spalinách.

Přednosti a nevýhody stručně uvádí tabulka 1.

Tabulka 1
Porovnání procesů zachytávání CO₂ [6]

Technologie	Výhody	Nevýhody
Post-combustion	<ul style="list-style-type: none"> – použitelnost technologií i pro jiné účely (např. separace CO₂ ze zemního plynu), – možnost inovací stávajících zařízení na výrobu energie, – zlepšování technologií a tím snižování nákladů 	<ul style="list-style-type: none"> – energetická náročnost, – vysoké výrobní náklady
Pre-combustion	<ul style="list-style-type: none"> – nižší náklady než u post-combustion, – nižší spotřeba energie, – zdroj vodíku pro dopravní sektor, – lze očekávat technologická zlepšení a tím redukování nákladů 	<ul style="list-style-type: none"> – potřeba pyrolýzní jednotky, – vysoké kapitálové investice
Oxyfuel-combustion	<ul style="list-style-type: none"> – odpadná nákladná separace CO₂, – lze očekávat technologická zlepšení a tím redukování nákladů 	<ul style="list-style-type: none"> – potřeba nových teplotně odolných materiálů, – potřeba jednotky pro získávání kyslíku

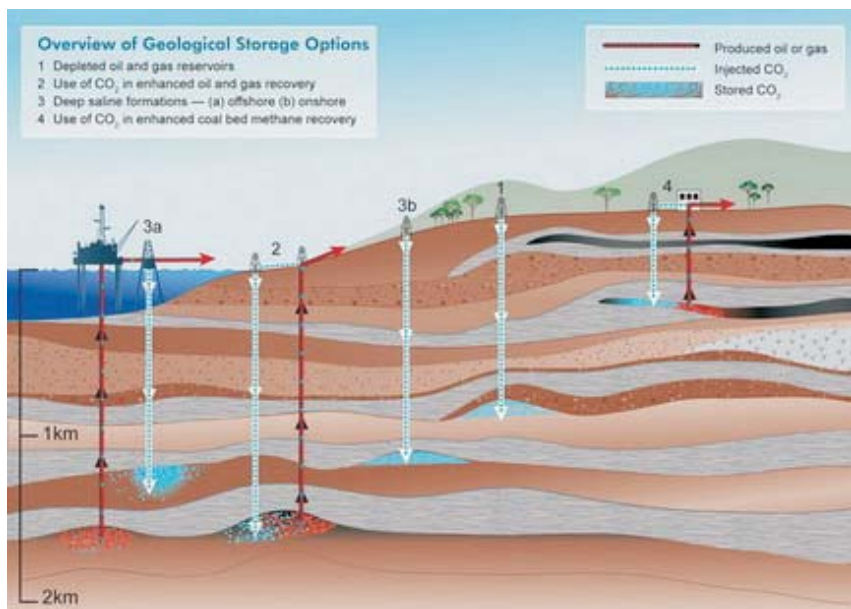
3. UKLÁDÁNÍ OXIDU UHLIČITÉHO V ÚLOŽIŠTÍCH GEOSFÉRY

Oxid uhličitý může být ukládán do geologických formací (obr. 2) ve formě plynu nebo superkritické kapaliny v nepropustném úložišti, rozpouštět se v kapalně fázi nebo reagovat s minerálními látkami a stát se tak součástí pevné minerální matrice. Pro dlouhodobé uložení v různých geologických formacích se používá termín geosekvestrace.

Kapacity, kterými disponuje geosféra jsou obrovské, jak vyplývá z tabulky 2.

Tabulka 2
Globální kapacity úložišť v geosféře [8, 9]

Typ úložiště	Globální kapacita (Gt CO ₂)
Vytěžená ropná ložiska	125
Vytěžená ložiska plynu	800
Hlubinné saliny	300–10 000
Netěžitelné uhelné sloje	60–150



Obr. 2. Schéma způsobů ukládání CO₂ v geologických formacích
Původ: [7]

Využití ložisek uhlovodíků

Potenciálním úložným prostorem jsou vytěžená nebo dotěžovaná ložiska ropy a zemního plynu. Pomocí injektovaného CO₂ lze navíc vytěžit značné množství ropy a plynu, které jsou v ložisku přítomny po ukončení těžby. Tímto postupem EOR (*Enhanced Oil Recovery*) lze zlepšit výtěžnost zbytkové ropy o 10–15%. V ideálním případě může zvýšená výtěžnost ropy eliminovat náklady na zachycení a uložení CO₂. Metoda se aplikuje již několik desetiletí, zejména v USA. První zatlačovací metody s použitím oxidu uhličitého byly odzkoušeny a následně využívány v Texasu (r. 1972). Od té doby se úspěšně používá na mnoha ložiscích v USA i dalších zemích (Kanada, Turecko, Trinidad, Maďarsko).

4. POKUSNÉ PRÁCE PROVÁDĚNÉ V BÝVALÉM ČSSR

Práce v bývalé ČSSR byly zahájeny v roce 1966 literární rešerší k tomuto problému. Vlastní řešení zhodnotilo veškeré dostupné materiály z laboratorních i ložiskových pokusů a provozů. Velmi cenným přínosem pro řešení úkolu byla přímá návštěva pracovišť, které se touto problematikou zabývaly v Maďarsku a bývalém SSSR (1967). Z prací byly dedukovány žádoucí objemy CO₂ potřebné k docílení minimálního efektu v těžbě ropných ložisek Hrušky a Brodské – Vysoká kra. Zdrojem CO₂ měl být plyn ložiska Sereď, dopravovaný z místa naleziště na místo spotřeby do vzdálenosti 50 km. Plyn z tohoto ložiska obsahuje více než 85% CO₂ dále metan a dusík. Technologickou úpravou před dopravou v kapalném stavu a nízké teplotě měl být obohacen na více než 92% CO₂.

V obou ložiscích byly provedeny výpočty celého procesu ve variantách ovlivňování těžby karbonizovanou vodou a valem CO₂. Při použití valu CO₂ bylo projektováno vypláchnutí metanu rozpuštěného v ropě a z plynové čepice.

V souvislosti s výzkumem možností použití CO₂ pro zvýšení vytěžitelnosti (pokračoval dále v 70. letech) byla publikována řada údajů o změnách viskozity ropy jeho vlivem [11, 12, 16, 17]. Sycení bylo prováděno za různých podmínek. Z prací je patrné, že vedle efektu zvětšení objemu, má CO₂ podstatný vliv rovněž na viskozitu. Míra ovlivnění viskozity je závislá na tlaku sycení a na složení ropy. Obecně se dá říci, že viskozita klesá jak s tlakem, tak i se střední molovou hmotností ropy [12, 15].

Vliv změn objemu a viskozity ropy na dotěžovací proces je v souhrnu tento: vlivem působení CO₂ vzrůstá pozorovatelně její objem, což se odráží kladně na sycení ropy v porézním prostředí. Se stoupajícím sycením stoupá i relativní permeabilita ropy, což způsobuje zvýšení její tekutosti. Tento proces se navíc zesiluje laboratorně dokázaným snížením viskozity.

Výsledky získané v zahraničí byly impulsem pro ověření vhodnosti použití CO₂ pro podmínky ložisek v bývalé ČSSR. V 70. letech spolupracovali pracovníci tehdejší katedry hlubinného vrtání rovněž s podnikem Výzkum a vývoj nafty a plynu (VVNP) Bratislava, který byl hlavním řešitelem výzkumných projektů v této problematice. Pro vlastní laboratorní měření byl pracovníky katedry navržen lineární model ložiska [10, 14] vytvořený v měřicí aparatuře s názvem MAF-1 (obr. 3). Jednalo se o jednoduchou aparaturu, na které bylo možno sledovat základní problémy spojené s filtrací, případně s vzájemným vytěšňováním vrstevních nebo „pracovních“ tekutin.

Tento prototyp laboratorního přístroje pro sledování filtračních pochodů v kolektorech nebyl vybaven termoregulačním zařízením. Veškerá měření byla uskutečňována za laboratorních teplot.

Pro první měření byly použity vzorky tzv. fiktivní horniny vytvořené z tříděného vodárenského písku typ VP-2. Porézní prostředí (účinná pórovitost vzorku činila 36%) bylo zaplněno 6,3 l ropy.

Zkoušky vytěšňování ropy pomocí CO₂ byly prováděny až po předchozím vytěšňování ropy vodou.

Průměrné zvýšení vytěžitelnosti vůči počátečnímu nasycení činilo u sledovaných vzorků 9,3%. Celková vytěžitelnost stoupla na 77,3%.

V porovnání s výsledky laboratorních měření v zahraničí, kde se zvýšení vytěžitelnosti pohybovalo od 8% (při režimu zatlačení plynného CO₂) do 19% (při režimu zatlačení kapalného CO₂) byly hodnoty námi získané u dolní hranice možností.

Je však nutno konstatovat, že s ohledem na tehdejší technické vybavení přístroje MAF 1 (maximální provozní tlak byl omezen typem dostupných tenzometrických snímačů typu Si TT1) nemohly být zkoušky prováděny při doporučených tlacích.

Dalo se předpokládat, že zvýšení tlaků sycení CO₂ zvýšení teplot a prodloužení času sycení by přispělo k dalšímu zvýšení vytěžitelnosti. Další měření však byla realizována až v roce 2006, kdy se oddělení techniky průzkumu IGI zapojilo opět do řešení dané problematiky pro potřeby Moravských naftových dolů, a.s. (MND) se sídlem v Hodoníně.

5. SOUČASNÁ LABORATORNÍ MĚŘENÍ NA VŠB-TU O

K laboratorním měřením byla opět použita (po příslušné renovaci) aparatura MAF I. (obr. 3 a obr. 4).



Obr. 3. Měřicí aparatura MAF I ve vertikální poloze – se zapojenými tenzometry



Obr. 4. Provádění kalibrace tlaku v měřicím programu Oscilograf 8.0, vlevo plynové hodiny

Hlavní současné parametry přístroje:

- objem filtrační komory 17 000 cm³,
- maximální pracovní tlak 20 MPa,
- zkušební tlak 30 MPa,
- celková hmotnost 500 kg (bez náplně) s nosným rámem.

Provozní tlak přístroje je dočasně omezen na 1 MPa. Důvodem je použití tlakových snímačů maximálním měřicím rozsahem 1 MPa.

Zařízení MAF-I je upevněno pomocí čepů ve stojanu. Toto spojení umožňuje nastavení poloh přístroje – od vertikální po horizontální. V čepích jsou vyvrtány otvory pro stavěcí šrouby, pomocí nichž se dá přístroj fixovat.

Do příslušenství přístroje MAF I patří i tlaková nádoba na vytěšňovací kapalinu o objemu 29 litrů s maximálním pracovním tlakem 1,0 MPa. Z které je možné s pomocí vzd-

uchového kompresoru vtlačet vytěšňovací kapaliny přes tlakové hadice do filtrační aparatury. Dále se k měření používalo odměrných nádob a zdvihací zařízení o nosnosti 500 kg pro manipulaci s víky přírub.

Měřicí zařízení se skládá z elektronických snímačů (ke sledování tlakového spádu v průběhu měření bylo určeno pět měřících „bodů“, které byly (prozatím) osazeny polovodičovými tenzometrickými snímači tlaku typu Si TT1 s rozsahem 0–1 MPa), měřících zesilovačů (pět zesilovačů typ Metra Z 35) a PC s měřicí kartou (pro snímání signálu) a čidel a převádění na displej počítače byla použita měřicí karta společnosti Measurement & Automation a měřicí program Oscilograf 8.0, který byl doporučen pracovníky z Fakulty elektrotechniky a informatiky.

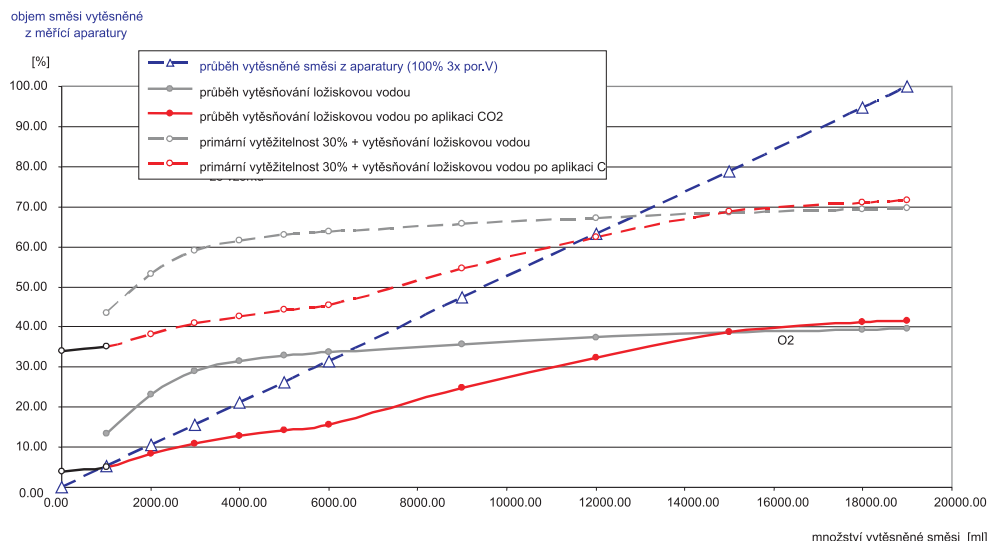
Vytvoření vlastního modelu s fiktivní horninou proběhlo následujícím způsobem. Pro vytvoření fiktivního kolektoru byl použit křemenný písek zrnitosti 0,8–1,2 mm o pórovitosti 34%. Množství písku, které odpovídá objemu filtrační komory bylo smícháno s ropou o objemu, které odpovídá 100% nasycení pórů ropou.

Vytěšňování probíhalo:

- s použitím samotné ložiskové vody,
- s použitím CO₂, a následným vytěšňováním ložiskovou vodou.

Při vytěšňování kapalinou (ložiskovou vodou) byl použit celkový objem kapaliny rovnající se přibližně trojnásobkům pórového objemu.

Množství plynu zatlačeného do aparatury bylo snímáno na plynovém manometru, který byl instalován mezi plynovou bombou a vtáčecím ventilem. Výsledky měření jsou shrnuty v tabulce 3 a prezentovány v obr. 5. Zvýšení vytěžitelnosti ropy s použitím CO₂ (včetně jeho uložení) je zřejmé, oproti předchozím měření však málo výrazné. Podrobnější analýza možnosti aplikace CO₂ a zároveň jeho sekvestrace bude možná po provedení dalších měření za různých tlakových spádů a variant protlačení.



Obr. 5. Průběh vytěšňování ropy s použitím CO₂ a ložiskové vody

Tabulka 3Hodnoty vytěšňování z měření v aparatuře MAF I – s využitím ložiskové vody, CO₂

Průběh vytěšňování s použitím						
Číslo odběru	Množství odpuštěné kapaliny [ml]	Množství odpuštěné kapaliny [%]	Ložisková voda [%]	Primární vytěžitelnost 30% + vytěšňování ložiskovou vodou [%]	CO ₂ + ložisková voda [%]	Primární vytěžitelnost 30% + vytěšňování ložiskovou vodou po aplikaci CO ₂ [%]
					4.00	34.00
1	1000.00	5.30	13.50	43.50	5.10	35.10
2	2000.00	10.50	23.10	53.10	8.30	38.30
3	3000.00	15.60	29.10	59.10	10.90	40.90
4	4000.00	21.10	31.50	61.50	12.70	42.70
5	5000.00	26.30	33.00	63.00	14.20	44.20
6	6000.00	31.60	33.80	63.80	15.50	45.50
7	9000.00	47.40	35.60	65.60	24.70	54.70
8	12000.00	63.20	37.20	67.20	32.30	62.30
9	15000.00	78.90	38.60	68.60	38.80	68.80
10	18000.00	94.70	39.40	69.40	41.10	71.10
11	19000.00	100.00	39.60	69.60	41.50	71.50

V referátu jsou použity výsledky výzkumu podporovaného podnikem MND, a.s. se sídlem v Hodoníně.

LITERATURA

- [1] GEF Annual Reports to the Conference of the Parties (dostupné na http://unfccc.int/cooperation_and_support/financial_mechanism/items/3741.php)
- [2] Kjótský protokol (český překlad dostupný na <http://www.chmi.cz/cc/kyoto.html>)
- [3] Nařízení vlády č. 315/2005 o Národním alokačním plánu České republiky na roky 2005 až 2007 (www.env.cz)
- [4] Alpern B., Lemos de Sousa M.J.: *Documented international enquiry on solid sedimentary fossil fuels; coal: definitions, classifications, reserves-resources, and energy potential*. International Journal of Coal Geology, 50, 2002, 3–41
- [5] Gentzis T.: *Subsurface sequestration of carbon dioxide an overview from an Alberta (Canada) perspective*. International Journal of Coal Geology, 43, 2000, 287–305
- [6] In: *Capture of CO₂. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage (Full report)* (<http://www.ipcc.ch/activity/srcs/index.htm>)

- [7] Benson S.M.: In: *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geological Formation*. Elsevier 2005, 665. nebo:http://www.pewclimate.org/docUploads/10-50_Benson.pdf
- [8] Stevens S. *et al.*: *Sequestration of CO₂ in Depleted Oil and Gas Fields: Global Capacity, Costs, and Barriers*. [in:] Proceedings of Greenhouse Gas Control Technologies 5th International Conference (GHGT-5) 2001, 278–283
- [9] Oldenburg C. *et al.*: *Process Modeling of CO₂ Injection into Natural Gas Reservoirs for Carbon Sequestration and Enhanced Gas Recovery*. Energy & Fuels, 15, 2001, 293–298
- [10] Bujok P. a kol.: *Analýza filtračních procesů na přístroji MAF 1 pro potřeby vytěšňování ropy pomocí CO₂*. Ostrava, ZZ, VŠB 1982
- [11] Čermák F. a kol.: *Terciálně těžobné metody*. Bratislava, ZZ, VVNP 1980
- [12] Holm L.W., Josendal V.A.: *Mechanismus of oil displacement by carbon dioxide*. JPT, December, 1974
- [13] Hvolboll V.T.: *Method for accurately measuring produced oil volumes during laboratory waterflood tests at reservoir conditions*. SPTJ, vol. 18, No. 4, 1978
- [14] Loučka P.: *Tercierní metody používané při dotěžování ropných ložisek*. Ostrava, DP, VŠB 1982
- [15] Marchasin I.L.: *Fiziko-chemická mechanika neftjanogo plasta*. Moskva, Nedra 1977
- [16] Pražský J., Bujok P.: *Tercierní těžební metody – simulování hydrodynamiky procesů vytěšňování ropy pomocí CO₂*. Ostrava, EZ, VŠB 1979
- [17] Sameš P., Kovač J., Juránek J.: *Optimalizácia a integrácia ťažby ropy a plynu – tercierné ťažobné metody*. Bratislava, EZ, VVNP 1977