

POTENCIÁL KARBONÁTOVÉ SMYČKY PRO ODLUČOVÁNÍ CO₂ V METALURGICKÝCH PROVOZECH

Marek Staf

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: Marek.Staf@vscht.cz

Príspevek je zaměřen na kritické posouzení možnosti nasazení vysokoteplotní regenerativní sorpce oxidu uhličitého na hutních závodech, které jsou v České republice v provozu. Vyhodnocení se opírá o soubor technických kritérií, jako je konkrétní technologie emitující CO₂, druh reaktantu, rozmístění jednotlivých prvků této technologie v areálu podniku atd. Jako významný parametr bylo diskutováno též stáří v současnosti provozovaných zařízení a odhad jejich další životnosti v závislosti na výhledu prodeje železa a oceli. Bylo zjištěno, že pět nejvýznamnějších závodů vyrábějících či zpracovávajících surové železo a ocel umožňuje principiálně implementovat CCS technologii, nicméně efektivně separovat by bylo možné pouze jistou část z emitovaného oxidu uhličitého.

Klíčová slova: metalurgie, hutnictví, oxid uhličitý, vysokoteplotní sorpce.

Došlo 9. 10. 2017, přijato 9. 12. 2017

1. Úvod

Paralelně s výzkumem vhodných sorbentů pro vysokoteplotní regenerativní sorpci oxidu uhličitého probíhá od roku 2015 monitorování jednotlivých odvětví průmyslu České republiky za účelem nalézt ty zdroje, pro které by implementace dané metody odlučování CO₂ byla přínosná.

V letech 2016 a 2017 byly publikovány články shrnující perspektivy i problémy, které lze očekávat v případě zařazení uvedené chemisorpční metody pro post-combustion záchyt oxidu uhličitého. Technologie byla diskutována pro nasazení na současných uhelných elektrárnách, teplárnách, jakož i na zařízeních spalující či spoluspalující tuhý komunální odpad nebo definované druhy odpadu průmyslového [1 – 3]. Tato studie na zmíněné články navazuje a využívá též shodnou metodologii pro posuzování jednotlivých zdrojů CO₂. Již při koncipování rozsahu výzkumu se počítalo s tím, že metoda karbonátové smyčky bude použitelná nejen pro procesy spojené s výrobou elektrické energie nebo tepla. Ověřování možností nasazení této metody na stávající hutní procesy vychází ze dvou skutečností. Zaprve metalurgie patří mezi průmyslová odvětví, jež mají na území nynější České republiky dlouholetou tradici. Zadruhé i přes citelné poklesy produkce ji lze i v současnosti řadit mezi velmi významné producenty GHG. Konkrétní údaje, dokumentující toto tvrzení, jsou podrobně diskutovány v kapitole 2.

Zkoumání možností sorpce CO₂ z jiných než energetických procesů nepatří mezi obvykle publikované práce, věnované CCS technologiím. Ve světě respektovaná organizace Global Carbon Capture and Storage Institute ve svých monitorovacích zprávách dokládá, jak významným zdrojem CO₂ jsou procesy výroby a zpracování kovů. Zabývá se mimo jiné i tím, jak zajistit transport separovaného oxidu uhličitého do zpracovatelských závodů, kde bude tento plyn připraven

buď k trvalému uložení, nebo technickému využití. Mapování pozic významných úložišť CO₂, jež je publikováno např. v poslední monitorovací zprávě z r. 2016, zohledňuje jejich dostupnost nejen z pohledu elektráren, ale též důležitých průmyslových uzlů, metalurgii nevyjímaje [4].

Navzdory tomu je převážná většina odborných studií zaměřena pouze na záchyt oxidu uhličitého při výrobě elektřiny, případně z kombinovaných zdrojů. Pro ilustraci je patrně nejvhodnější uvést některé přehledové studie, které pokrok ve výzkumu CCS technologií shrnují.

Např. Spigarelli a Kawatra ve své relativně obsáhlé studii vyhrazují vícestránkový prostor prakticky všem základním způsobům řešení CCS v energetice, tedy pre-combustion, post-combustion, oxy-combustion, jakož i chemical looping combustion. Nicméně nasazení těchto procesů mimo oblast energetiky znižují pouze okrajově [5].

Obdobně k problematice přistupují i jiní autoři review článků. Pokroku ve všech sférách nasazení různých metod CCS se věnuje Kenarsari a kol. Referuje též o aplikaci zejm. absorpčních procesů a membránové separace mimo sféru energetiky, nicméně i zde je patrný nepoměr [6]. Je tedy zřejmé, že aplikaci separačních metod v průmyslových procesech se věnuje podstatně méně výzkumníků než oblasti energetiky a relevantních pramenů je tudíž nedostatek.

Zde prezentovaná studie naproti tomu dokladuje, že v případě společenské poptávky po zavedení CCS technologií v industriálním měřítku by jejich implementace do metalurgických procesů neměla být opomenuta.

1.1. Cíl studie

Zde prezentovaná studie si klade v podstatě jediný cíl, jímž je kriticky posoudit, zda hutní provozy, které

jsou nyní v České republice v činnosti, umožňují principiálně odlučovat oxid uhličitý instalací jednotky karbonátové smyčky.

Pracoviště Ústavu plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší se metodou karbonátové smyčky pro vysokoteplotní regenerativní sorpci CO₂ intenzivně zabývá od roku 2015. Do současné doby byla experimentálně ověřena široká škála procesních parametrů. To umožňuje u určitého průmyslového procesu postulovat, zda je či není způsobilý k montáži a efektivnímu provozování systému odlučování CO₂, založeného na karbonátové smyčce.

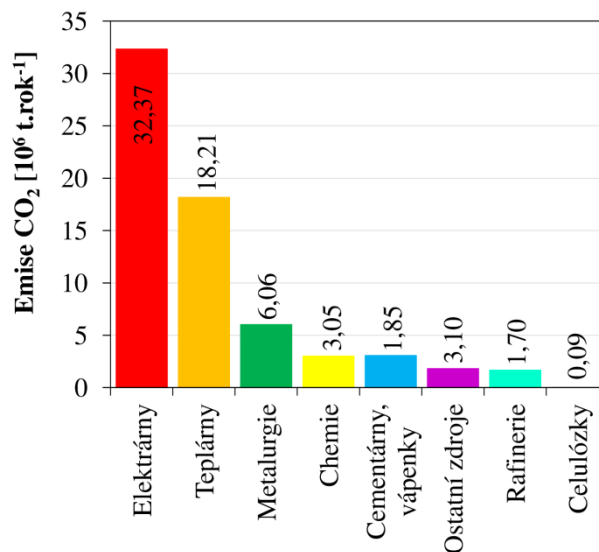
Vyhodnocení metalurgických provozů v ČR z tohoto hlediska vychází z kombinace údajů, z nichž nejvýznamnějšími je současná produkce CO₂ v každém podniku, doplněná o předpověď vývoje v daném sektoru minimálně na dalších 20 let. V případě, že z pohledu pokračování výroby je daný sektor perspektivní, probíhá sekundární vyhodnocení na základě porovnání skupiny kritických parametrů s hodnotami ověřenými v průběhu zmíněných laboratorních testů a doplněnými o údaje z odborné literatury.

2. Pozice metalurgie v porovnání s ostatními průmyslovými zdroji CO₂

Jak bylo konstatováno v úvodu, naprostá většina prací, týkající se metod post-combustion záchytu oxidu uhličitého, se věnuje spalování fosilních paliv za účelem výroby elektrické energie nebo tepla. Česká republika patří mezi vyspělé industriální státy, a proto se nelze vyhnout diskuzi o nasazení některé z dostupných technik odlučování CO₂ také na jiné významné zdroje tohoto plynu. Ze statistických údajů, shromažďovaných Českým hydrometeorologickým ústavem v rámci Národního inventarizačního systému, vyplývá, že sektor metalurgie představuje po elektrárnách a teplárnách třetí nejvýznamnější zdroj emisí CO₂, jak je doloženo grafem na obr. 1 [7].

Některé všeobecně platné a aktualizované informace o možnostech a perspektivách separace CO₂ z hutních procesů poskytuje např. mezinárodní organizace Global CCS Institute [8]. Údaje relevantní pro ČR však k dispozici nejsou. Z tohoto důvodu je zde prezentována krátká studie, jež si klade za cíl tuto informační mezeru alespoň minimálně překlenout.

Sektor metalurgie emituje ročně necelých 6 060 000 tun CO₂. V roce 2015, kdy bylo zahájeno zpracovávání primární databáze průmyslových stacionárních zdrojů emisí CO₂ v rámci řešení již zmíněného projektu s podporou Norských fondů, spadalo do tohoto sektoru 22 aktivních zdrojů. Z daného počtu však pouze šest překročilo minimální úroveň emisí 50 kt.rok⁻¹, jež byla stanovena jako dolní mez perspektivnosti pro implementaci karbonátové smyčky. Hodnota této minimální meze byla diskutována v předchozích článcích, věnovaných problematice praktického nasazení karbonátové smyčky v České republice a publikovaných v časopisu Paliva [1-3].



Obr. 1 Pořadí nejvýznamnějších hospodářských sektorů, podílejících se v ČR na emisích CO₂ (dle reportu za rok 2014) [7]

Fig. 1 Order of the most important economical sectors, contributing to CO₂ emissions in the Czech Republic (according to the report for the year 2014) [7]

Šest nejvýznamnějších zdrojů produkovalo ročně více než 5,8.10⁶ t CO₂, což představuje 96 % všech emisí z daného průmyslového sektoru (viz obr. 2).

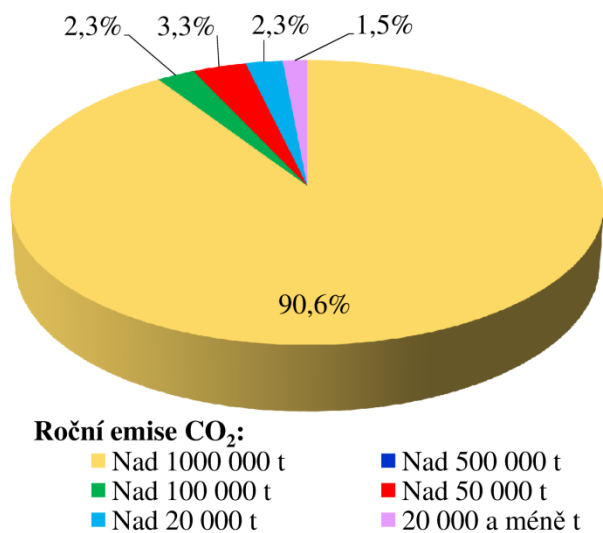
Pro úplnost je třeba uvést i počty jednotlivých provozů, které k celkovým emisím přispívaly. V kategorii největších zdrojů, jejichž roční emitovaná hmotnost CO₂ převyšuje 10⁶ t, figurují pouze dva provozy. V kategorii 0,5 – 1,0.10⁶ t nebyl při zahájení projektu v roce 2015 zastoupen žádný podnik a tento stav trvá až dosud. Naproti tomu v roce 2014 byl aktivní jeden zdroj přesahující 10⁵ t, jehož provoz však byl do současné doby ukončen. Dále jsou na území ČR stále v provozu tři zdroje emitující 0,5 – 1,0.10⁵ t.rok⁻¹, čtyři zdroje emitující 2 – 5.10⁴ t.rok⁻¹ a konečně 12 malých zdrojů produkujících 2.10⁴ t.rok⁻¹ a méně [9].

Všichni hlavní producenti oxidu uhličitého, jejichž metalurgické provozy byly v rámci této studie hodnoceny, byli orientováni na hutnictví železa a oceli.

Měřítkem pro predikci budoucího vývoje v daném průmyslovém oboru byla především statistická data a výhledy ve výrobě železa a oceli na území republiky. Za tímto účelem byly jako zásadní relevantní zdroj příslušných údajů využívány záznamy ocelářské asociace Hutnictví železa, a.s., která sdružuje hlavní české (a též slovenské) ocelářské podniky. Predikce výroby železa a oceli byla kalkulována spíše pesimisticky, aby trend odrážel i možnost uzavření některých výrobních jednotek. Jako měřítko ponížení předpokládané úrovně výroby bylo využito uzavření ocelárny ve Vítkovici Steel, a.s. a jeho projekce do celkových ročních emisí CO₂ v rámci sektoru.

Údaje o produkci železa a oceli byly zpracovány graficky (obr. 3) a z proložených trendů, doplněných o predikce členů výše uvedené asociace, byl vytvořen

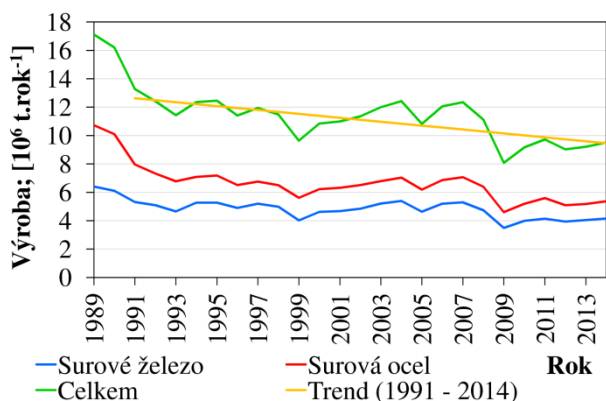
odhad pravděpodobného scénáře vývoje v časovém horizontu 2040. Z důvodu obtížné předvídatelnosti vývoje globální ekonomiky a trhu s železem a ocelí byl budoucí vývoj emisí CO₂ odvozen toliko z lineárního trendu postupného poklesu výroby surového železa a oceli v ČR.



Obr. 2 Distribuce zdrojů CO₂ v sektoru metalurgie dle velikosti (údaje za rok 2014) [9]

Fig. 2 Distribution of CO₂ sources in the metallurgical sector according to their size (values for the year 2014) [9]

Graf na obr. 3, znázorňující vývoj produkce železa a oceli, ukazuje tři velké propady. První propad následoval po roce 1989 v souvislosti s transformací ekonomiky ČR a jejím odklonem od těžkého průmyslu. Při tvorbě lineárního trendu pro extrapolaci do budoucna nebyly údaje z let 1989 – 1990 do výpočtu zahrnuty, protože obdobně masivní změnu kurzu celého hospodářství autor v příštích 20 letech nepředpokládá.

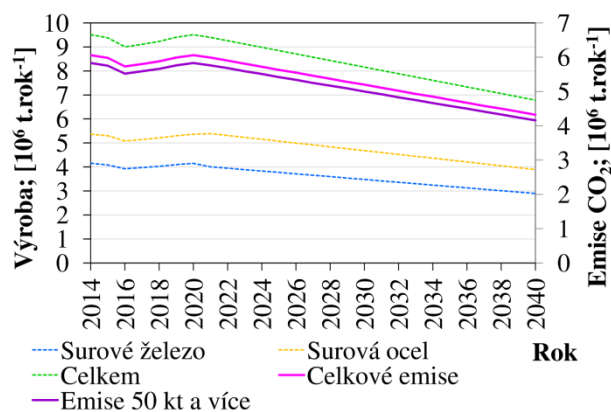


Obr. 3 Změny ve výrobě surového železa a oceli v letech 1989 – 2013 a z nich odvozený lineární trend [11]

Fig. 3 Changes in manufacture of crude iron and steel between 1989 – 2013 and a derived linear trend [11]

Jinak je tomu ale s masivním poklesem produkce v letech 2008 – 2009. Opakování ekonomické recese obdobného nebo horšího rozsahu nelze vyloučit a někteří autoři ji naopak očekávají [10].

Z grafu je zjevné, že po tomto skoku již nedošlo k návratu na hodnoty před recesí. Lze tudíž předpokládat, že opakování podobného ekonomického ořesu v budoucnosti by se podobně projevilo i na výrobě železa a oceli a tím i na emisích oxidu uhličitého z nich. Propad z let 2008 – 2009 byl proto do trendu pro extrapolaci zahrnut. Při tvorbě kvalifikovaného odhadu byla přijata zjednodušující premisa, že emise oxidu uhličitého budou korelovat s úrovní výroby železa a oceli ve stejném poměru, jako je tomu v současné době. S pomocí uvedeného postupu byl zkonstruován graf na obr. 4, znázorňující predikci vývoje emisí CO₂ v závislosti na úrovni metalurgické výroby v ČR do roku 2040 [9, 11, 12].



Obr. 4 Predikce budoucích emisí CO₂ ze sektoru metalurgie zkonstruovaná na základě statistických dat [9, 11, 12]

Fig. 4 Prediction of future CO₂ emissions from metallurgy, based on statistical data [9, 11, 12]

Oproti sektoru energetiky, teplárenství a spalování či spoluspalování odpadu, jež byly diskutovány v dříve publikovaných článcích [1–3] a které nejsou na exportu do států EU a mimo ni existenčně závislé, je v případě metalurgických výrob nezbytné brát v úvahu ještě exportní potenciál a jeho vztah k přijatým environmentálním závazkům. Dle dostupných pramenů je v celosvětovém měřítku mimořádně silné konkurenční prostředí, přičemž tlak na snižování nákladů je zejména z oblasti asijských producentů. Za předpokladu, že by opatření na snižování emisí GHG byla důsledně realizována pouze v EU a tedy i v České republice, a nikoli nebo jen částečně v jiných světových regionech, promítlo by se toto velmi negativně do perspektivy českého metalurgického průmyslu. Pokud by uvedená situace nastala, lze předpokládat výrazný útlum v produkci železa a oceli. Tuto variantu však graf, znázorňující predikci vývoje tuzemského hutnictví, nezohledňuje. Důvodem je, že EU vyvíjí soustavné úsilí ochránit vnitřní trh před importem komodit za

dumpingové ceny. Uvedené tvrzení lze doložit např. existencí akčního plánu pro konkurenceschopný a udržitelný ocelářský průmysl nebo pravidly ochrany trhu realizovanými Evropskou komisí, projevujícími se konkrétně zaváděním dovozních cel vůči Čínou subvencovanému dovozu oceli apod. [13–15]. Ve světle všech známých skutečností lze konstatovat, že metalurgická výroba v ČR bude pravděpodobně klesat, nicméně i v příštích 20 letech bude představovat významný zdroj CO₂, jenž bude tvořit potenciál pro uplatnění metody karbonátové smyčky či jiného systému CCS.

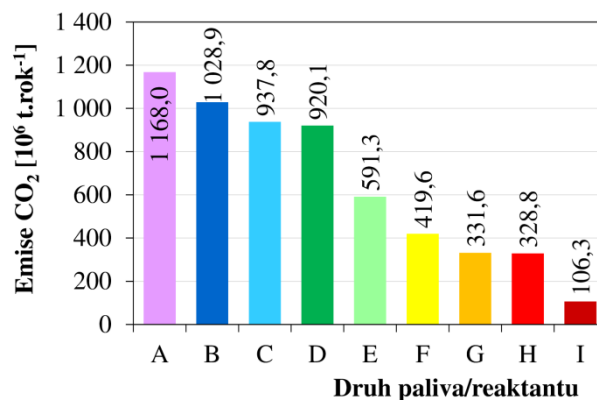
2.1. Procesy a jim odpovídající reaktanty produkující CO₂

Pro posuzování metalurgických výrob je jedním z rozhodujících parametrů původ oxidu uhličitého, respektive chemický proces, při němž emise diskutovaného skleníkového plynu vznikají. Na základě analýzy jednotlivých provozů byly reaktanty rozděleny do několika skupin a následně byl pro každou skupinu určen podíl, kterým je zastoupen na celkových emisích v daném podniku a tím i na celkových emisích ze sektoru metalurgie. Získané údaje jsou zřehledněny v číselné formě v tab. 1, přičemž graf na obr. 5 vizualizuje příspěvky jednotlivých reaktantů v sestupné řadě.

Aby bylo toto srovnání umožněno, musely být tabelovány a následně matematicky zpracovány údaje ze tří různých zdrojů, konkrétně: IRZ, NIR, IPPC (rozhodnutí o integrovaném povolení a změny integrovaného povolení každého zdroje) [9, 12, 16], navíc doplněné o nezbytné informace sdělené individuálně provozovateli jednotlivých zařízení.

Z hlediska provozovatelů zde diskutovaných zdrojů CO₂ se jednalo o následujících šest různých ekonomických subjektů: ArcelorMittal Ostrava a.s.,

Třinecké železářny, a.s., Evraz Vítkovice Steel, a.s., ArcelorMittal Tubular Products Ostrava a.s., Vítkovice Heavy Machinery, a.s. a Sochorová válcovna TŽ, a.s.



Obr. 5 Porovnání příspěvků jednotlivých reaktantů, působících ve výrobě železa a oceli, na celkových emisích CO₂ ze sektoru metalurgie [9, 12, 16]: A – vysokopecní plyn, B – zemní plyn, C – uhličitany Ca, Mg (aglomerace, struskotvorné přísady), D – koksárenský plyn, E – degazační plyn, F – koks, smolný koks a ropný koks, G – konvertorový plyn, H – průmyslové odpady, kaly a okuje s obsahem organiky, I – motorová nafta

Fig. 5 Comparison of the contributions of the individual reactants, involved in iron and steel production, to the overall CO₂ emissions from metallurgy [9, 12, 16]: A – blast furnace gas, B – natural gas, C – Ca, Mg carbonates (agglomeration, slag-forming ingredients), D – coke oven gas, E – degassing gas, F – coke, pitch coke and petcoke, G – converter gas, H – industrial wastes, sludge and dross containing organics, I – diesel fuel.

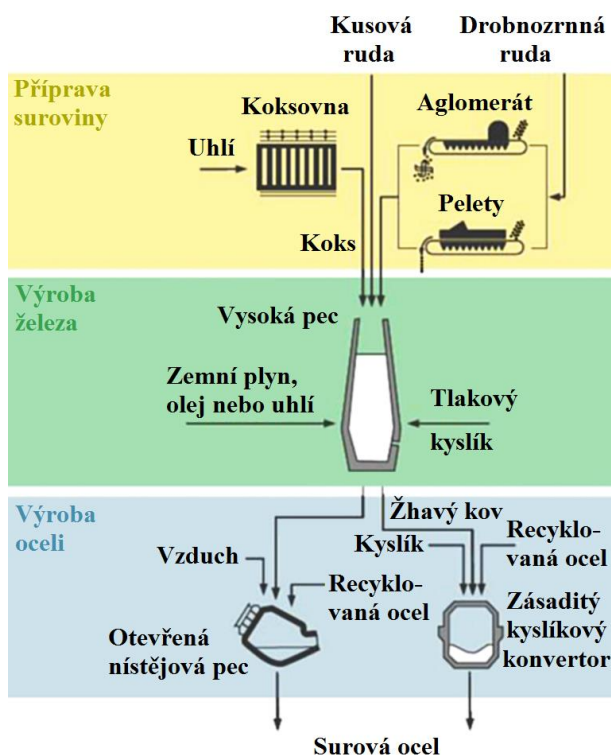
Tab. 1 Příspěvky reaktantů k celkovým emisím CO₂ pro vzájemné porovnání a vyhodnocení metalurgických provozů v České republice [9, 12, 16]

Tab. 1 Contribution of reactants to the overall CO₂ emissions used for mutual comparison and assessment of metallurgical facilities in the Czech Republic [9, 12, 16]

Palivo / reaktant	Emise CO ₂ [t.rok ⁻¹]	Rel. počet subjektů užívajících palivo / reaktant	Podíl emisí produkovaných reaktantem na celku
Vysokopecní plyn	1 168 000	12,5 %	20,0 %
Zemní plyn	1 028 900	25,0 %	17,6 %
Uhličitany Ca, Mg (aglomerace, struskotvorné přísady)	937 800	12,5 %	16,1 %
Koksárenský plyn	920 100	12,5 %	15,8 %
Degazační plyn	591 300	8,3 %	10,1 %
Koks, smolný koks, ropný koks	419 600	8,3 %	7,2 %
Konvertorový plyn	331 600	8,3 %	5,7 %
Průmyslové odpady, kaly, okuje s obsahem organiky	328 800	4,2 %	5,6 %
Motorová nafta	106 300	8,3 %	1,8 %

Uvedené subjekty překročily v letech 2013 – 2015 stanovenou úroveň emisí CO₂, která sloužila jako benchmark pro vyhodnocení, a byly tudíž zařazeny mezi perspektivní z hlediska karbonátové smyčky. Jak bylo uvedeno výše, firma Vítkovice Steel, a.s. ukončila v průběhu řešení projektu činnost ocelárny, což vedlo k následné úpravě kalkulovaných emisí CO₂ a od toho se odvíjejících scénářů.

Bez ohledu na konkrétní provozovatele posuzovaných zdrojů emisí lze procesy uvolňující CO₂ v metalurgii charakterizovat následujícím způsobem. Řazení jednotlivých kroků výroby oceli připomíná zjednodušené schéma na obr. 6.



Obr. 6 Schéma primární výroby oceli [21]

Fig. 6 Scheme of primary steel production [21]

Některé velké hutní závody u nás i v zahraničí využívají k redukcí železné rudy koks vlastní výroby. V takovém případě je často koksárenská baterie instalována přímo v areálu metalurgického provozu a koksárenský plyn, vznikající při karbonizaci koksovatelného černého uhlí, je používán dvěma způsoby. Část objemového toku je spalována samotnou baterií za účelem ohřevu koksovacích komor a pouze nespotřebovaný podíl je užíván k jiným technologickým otopům v závodě. Největším producentem tohoto plynu je ArcelorMittal Ostrava a.s., který provozuje dvě koksárenské baterie s pýchovaným provozem a velkoprostorovou koksárenskou baterií se sypaným provozem s celkovou roční produkcí cca 1,2·10⁶ t koksu [17].

Dalším zdrojem emisí oxidu uhličitého jsou vysoké pece, v anglosaské terminologii zpravidla uváděné

zkratkou BF (blast furnace). Vysokopecní plyn, zvaný též plyn kychtový, je vedlejším produktem redukčního procesu při výrobě železa s použitím koksu ve vysoké peci. Vysokopecní plyn obsahuje kromě spalitelných komponent, vzniklých nedokonalým spalováním koksu, též významné koncentrace oxidu uhličitého z termického rozkladu vápence a dolomitu, jakožto struskotvorné přísady. Plyn je podroben dvou až třístupňovému čištění. V prvním stupni probíhá odstranění hrubých částic prachu mechanickým odlučovačem (cyklon apod.), ve druhém stupni je pak instalována mokrá vypírka zbytkových podílů jemného prachu, těžkých kovů, SO₂ a CN⁻ solí. V některých instalacích je využíván elektrostatický odlučovač prachu obdobné konstrukce, jako jsou ESP v elektrárnách. V každém případě obsahuje vyčištěný vysokopecní plyn prachu méně než 10 mg.m⁻³. S ohledem na nízkou výhřevnost vysokopecního plynu v rozmezí 2,7 až 4,0 MJ.m⁻³, což je dáno vysokým obsahem inertů, se vysokopecní plyn užívá k technologickému ohřevu ve směsi s koksárenským nebo zemním plynem [18].

V pořadí třetím zdrojem emisí oxidu uhličitého je aglomerace. Aglomerace pecní vsázky může být v metalurgických provozech realizována dvěma způsoby, naznačenými ve schématu na obr. 6, a to spékáním nebo peletizací. Vsázku tvoří kromě železných rud ještě recyklované materiály s obsahem Fe (tuhé podíly odloučené z vysokopecního plynu, okuje atd.) a bazická aditiva (vápenec, dolomit). Dostatečné teploty pro spékání materiálu je dosaženo spalováním koksového mouru s frakcí menší než 5 mm a případně též antracitu. Po homogenizaci směsi ve směšovací bubnu se směs vlhčí za tvorby drobných pelet, zlepšujících transport vzduchu skrze vrstvu. Vlastní termická aglomerace probíhá poté na pásovém tepelně odolném roštu s maximální výškou vrstvy 40 – 60 cm, včetně podsypu recyklovaným aglomerátem (3 – 5 cm). Startovací a stabilizační hořáky umístěné na začátku roštu spalují plyn, nicméně hlavní část tepla, potřebného k aglomeračnímu procesu, se získává spalováním zmíněného koksového mouru nebo antracitu. Optimální teplota spékání se pohybuje v intervalu 1 330 – 1 480 °C, přičemž objemový tok odtahovaného odpadního plynu činí dle konstrukce a zatížení linky 1 500 – 2 500 m³.t⁻¹ aglomerátu [19].

Čtvrtým a rovněž významným původcem emisí oxidu uhličitého je provoz kyslíkových konvertorů. Účelem kyslíkového konvertoru je snižování obsahu nežádoucích složek v tavenině. Primárně je oxidací kyslíkem o čistotě cca 99,5 % a tlaku 0,8 – 1,2 MPa odstraňován uhlík, přičemž oxidy dalších prvků jsou vyvázané ve strusce kyselé či bazické. Následná deoxidace taveniny je řešena pomocí přísad Mn, Si, Al, případně kovů vzácných zemin, jež reagují s kyslíkem přednostně oproti Fe. Silně exotermické oxidační procesy v kyslíkovém konvertoru vyžadují mj. účinné vodní chlazení vstupní kyslíkové trysky a obohacování vsázky přísadky šrotu. Popsaný systém kyslíkového konvertoru je diskontinuální, přičemž

jímání konvertorového plynu je v průběhu zpracování šarže prováděno pomocí exhaustoru umístěného nad otevřeným ústím konvertoru. Produkovaný plyn disponuje výhřevností nižší než 9 MJ.m⁻³, a tudíž je často spalován ve směsi s plyny s výhřevností vyšší. [20].

Popis činnosti tandemových či pánvových pecí pro výrobu oceli není na tomto místě připojen, neboť přesahuje rámec zde prezentované studie.

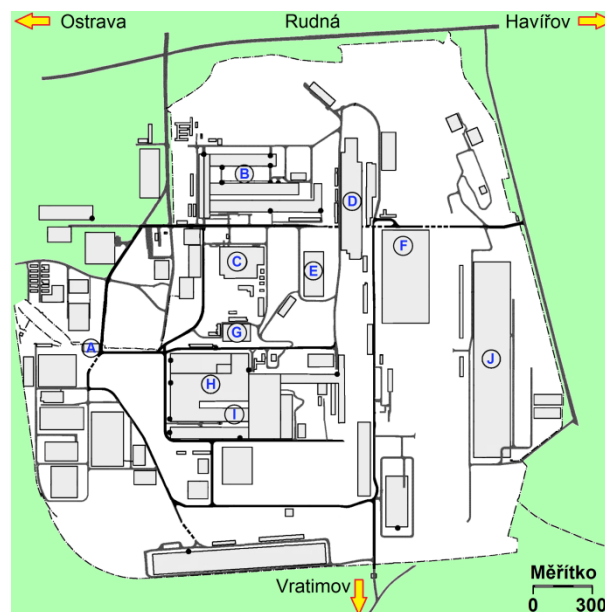
Na několika místech této studie slouží technologie firmy ArcelorMittal Ostrava a.s. za příklad uspořádání hutního provozu. Bylo proto považováno za účelné použít stejný podnik jako příklad i v případě aglomerace. ArcelorMittal Ostrava a.s. provozuje pět aglomeračních pásů s celkovou roční kapacitou výroby 3,8.10⁶ t aglomerátu a tomu odpovídajícímu objemu odpadního plynu. Čištění plynu odtahovaného z aglomerace spočívá toliko v jeho odprášení elektrofiltrem, za nímž je zařazen ve druhém stupni ještě filtr tkaninový [22]. Počty a kapacity jednotlivých zde popsaných dílčích technologií jsou pro jednotlivé subjekty, zahrnuté v primární databázi, diskutovány v rámci hodnocení dle jednotlivých kritérií.

V této souvislosti je třeba uvést, že v rámci metalurgických podniků je v některých případech provozován též centrální zdroj tepla. Za předpokladu, že zdroj tepla vystupuje jako samostatný právní subjekt, není diskutován v rámci této studie, věnované pouze sektoru metalurgie, ale byl zařazen do předcházejícího článku, zabývajícího se problematikou emisí ze sektoru tepláren [2].

2.2. Problematika rozptýlení dílčích zdrojů CO₂ v areálu závodu

Metalurgické provozy se jakožto zdroj oxidu uhličitého v jednom významném ohledu odlišují od spalovacích procesů v energetice a teplárenství, které byly předmětem předcházejících článků v časopisu Paliva [1 – 3]. Určitý problém pro uvažovanou implementaci karbonátové smyčky na metalurgické provozy představuje rozdělení emisních toků CO₂ do několika menších dílčích zdrojů (tj. decentralizovanost zdroje), dislokovaných navíc na relativně velkém prostoru daného výrobního závodu. Kromě toho je CO₂ produkován rozdílnými reaktanty a za lišících se podmínek, což klade větší nároky na design sorpčního aparátu, procesní parametry při sorpci i regeneraci, a na odolnost sorbentu vůči nežádoucí deaktivaci. Problematika sorpční kapacity je od roku 2015 intenzivně zkoumána a výsledky jsou průběžně publikovány [23, 24]. Decentralizovanost dílčích zdrojů CO₂ lze demonstrovat např. na již citované výrobní sekci podniku ArcelorMittal Ostrava a.s. Je možné ji rozdělit na koksovnu, vysoké pece, ocelárnu, válcovny, oddělení údržby a oddělení dopravy a investic. Prostorová dispozice a rozptýlení jednotlivých úseků, náležejících k jedinému průmyslovému areálu, jsou dobře patrné ze situačního náčrtu na obr. 7, opatřeného měřítkem [25]. Je zřejmé, že poslední tři jmenované

úseky nejsou z hlediska kontroly emisí CO₂ relevantní. Obdobné problémy byly zjištěny i v případě dalších metalurgických provozů, definovaných v primární databázi zdrojů CO₂ v České republice.



Obr. 7 Příklad dislokování jednotlivých provozů, z nichž některé emitují CO₂, na velké ploše metalurgického závodu (zde ArcelorMittal Ostrava a.s.) [25]: A – Oddělení dopravy, B – AM Tubular Products Ostrava, C – AM Engineering Products Ostrava, D – Ocelárna, E – Energetika, F – Vysoké pece, G – Údržba, H – Válcovny, I – AM Distribution Solutions, J – Koksovna

Fig. 7 Example of dislocation of the individual operations, of which only some emit CO₂, on the large area of a metallurgical plant (here are the premises of ArcelorMittal Ostrava a.s.) [25]: A – Transport department, B – AM Tubular Products Ostrava, C – AM Engineering Products Ostrava, D – Steel production, E – Power department, F – Blast furnaces, G – Maintenance, H – Mills, I – AM Distribution Solutions, J – Coke oven

Z plánu je zřejmé, že provoz ArcelorMittal Ostrava a.s. patří k těm, které v rámci jednoho závodu integrují celý proces železa a oceli, jehož posloupnost znázorňuje obr. 6.

2.3. Princip posuzování jednotlivých zdrojů emitujících CO₂

Pro získání relevantních technických a statistických údajů, nezbytných pro proces vyhodnocení, byly používány v zásadě tři hlavní informační zdroje. Obdobné zdroje se osvědčily i v dříve publikovaných studiích, věnovaných emisím z výroby elektřiny, tepla a z energetického využití odpadu [1 – 3]. Konkrétní údaje, umožňující vyhodnocení každé dílčí technologie

emitující CO₂, byly získávány z informačních pramenů v tomto chronologickém pořadí:

- a) rozhodnutí o vydání integrovaného povolení pro danou právnickou osobu dle zákona č. 76/2002 Sb. [26], konkretizované díky doplňujícím údajům uváděným vždy provozovatelem zdroje v příslušné žádosti o vydání IP,
- b) firemní webové stránky každé právnické osoby,
- c) ústně sdělené informace získané na základě přímých dotazů, směřovaných na odpovědné technology a manažery.

Význam jednotlivých pramenů lze charakterizovat následovně. Již předcházející citované články zmiňují, že aktuální a plné znění rozhodnutí o vydání IP pro každý subjekt je zveřejňováno portálem IPPC, jenž tak činí v souladu se zákonem o svobodném přístupu k informacím [27]. Jednalo se tedy vždy o prvosledový a spolehlivý informační zdroj, který zároveň díky hlášeným změnám v IP reflektuje postupné technologické adaptace a modernizace zařízení.

Firemní stránky každé právnické osoby byly shledány jako důležitý informační pramen, jenž umožňuje vytvořit si komplexnější představu o technologii jako celku. Na rozdíl od informací, obsažených v integrovaném povolení, obsahují v některých případech firemní internetové stránky další údaje, jež jsou nad rámec IP, ale z pohledu zde prováděného posuzování technologie jsou klíčové. Informací tohoto charakteru je např. uveřejnění blokového schématu nebo půdorysu celé technologie apod.

Ústní sdělení na základě přímých dotazů sloužila jako upřesňující informační kanál. Tato forma získávání údajů byla volena v případech, kdy informace v IP nebo na internetových zdrojích nebyly dostatečné, nebo byly vzájemně v rozporu. Často byly tímto způsobem ověřovány údaje o stáří technologie, realizovaných modernizacích a odhady další životnosti celku.

Kombinací všech uvedených informačních kanálů byly ověřeny parametry všech dílčích zdrojů CO₂, instalovaných v areálu každého z posuzovaných metalurgických závodů, jehož roční emise překročily stanovenou mez pro efektivní instalování vysokoteplotního regenerativního zachytu tohoto GHG.

Již bylo zmíněno, že se podrobné posouzení týkalo celkem šesti subjektů, z nichž některé mají společného vlastníka. Jako hlavní emisně významné technologické celky, nacházející se v jejich areálech, byly vyhodnocovány provozy koksoven, vysokých pecí, aglomerace a podnikových kotelen.

V následujících odstavcích jsou jednotlivá hodnocí kritéria, aplikovaná na metalurgické provozy, komentována obdobným způsobem, jako tomu bylo v případě elektráren, tepláren, ZEVO či zařízení spoluspalující odpad [1 – 3].

2.4. Typ procesu, který odpovídá za uvolňování CO₂

Jak v kapitole 2.1 ukazuje obr. 5, je v případě metalurgických výrob produkce oxidu uhličitého spojena především se spalováním vysokopecního plynu, koksárenského plynu a zemního plynu. Mimo spalovací procesy se CO₂ ve větší míře uvolňuje i termickým rozkladem vápence a dolomitu, jež jsou v hutnictví železa používány jako struskotvorné přísady. Uvolňující se CO₂ není následně transportován velkými spalinovody jako v případě elektráren, což představuje pro projektování metody zachytu CO₂ problémy. Tato skutečnost nebyla shledána natolik závažnou, aby bylo třeba vyloučit některý subjekt z databáze úplně. Rozptýlení zdrojů a povaha technologií však komplikuje transport spalin a odpadních plynů do té míry, že musela být významně zredukována hmotnost oxidu uhličitého, která může být karbonátovou smyčkou efektivně separována.

Technologický celek výroby koksu a využití koksárenského plynu je prvním zásadním zdrojem CO₂, u něhož se aplikace karbonátové smyčky uvažuje. Podnik Třinecké železářny, a.s. disponuje dvěma bateriemi s celkovou roční kapacitou 0,7.10⁶ t koksu. Obě baterie jsou konstruovány jako pechované a plyn nespálený v bateriích je po odsíření využíván v plynové síti podniku [28]. V případě podniku ArcelorMittal Ostrava a.s. byly již údaje o koksovárnách zmíněny v kapitole 2.1. Výrobní kapacita 1,2.10⁶ t koksu je zajištěna dvěma pechovanými a jednou sypnou baterií [17]. V případě obou konstrukcí lze odvádění spalin na jednotku adsorpce CO₂ úspěšně řešit, a proto kvůli technologickému celku koksových baterií nemusí být snížena kalkulovaná hmotnost CO₂ pro regenerativní sorpci.

Technologický celek vysokých pecí s následným využitím vysokopecního a směsného plynu v podniku Třinecké železářny, a.s. reprezentují dvě pece s roční kapacitou výroby 2,1.10⁶ t. Uvolňovaný plyn je jímán v plynoměru a poté užíván ve směsi s ostatními plyny pro vytápění agregátů hutě [29]. Obdobný technologický celek firmy ArcelorMittal Ostrava a.s. disponuje čtyřmi pecemi s roční výrobní kapacitou 0,9.10⁶ a 3 × 1,1.10⁶ t surového železa [17]. I v tomto případě je plyn jímán v plynoměru a následně rozváděn pro ohřev hutních agregátů. Srovnatelné parametry i způsob nakládání s plynem mají i další vysoké pece v ČR i v zahraničí.

Třinecké železářny, a.s. provozují dvě aglomerační linky celkem se čtyřmi spékacími pásy a roční kapacitou 2,7.10⁶ t aglomerátu [30]. Technologický celek odvádění plynu z aglomerace firmy ArcelorMittal Ostrava a.s. zahrnuje dvě aglomerační linky celkem s pěti spékacími pásy a roční kapacitou 2,5.10⁶, resp. 1,5.10⁶ t aglomerátu [17]. Odvádění plynu z aglomerace je z hlediska separace oxidu uhličitého problematické. Technologie absorpce i adsorpce CO₂ vyžadují udržovat objemový zlomek tohoto plynu ve spalinách stabilní a na relativně vysoké úrovni, a to v podobných mezích jako např. v elektrárnách, tedy cca

0,1 – 0,15. Vysokoteplotní karbonátová smyčka není výjimkou, a proto v úseku aglomerace došlo po přepočítání k největšímu snížení odhadu separovatelné hmotnosti CO₂. Obdobná situace byla zjištěna na všech prověřovaných aglomeračních linkách v ČR i jinde v Evropě.

Technologický celek jímání plynu z kyslíkových konvertorů v případě podniku Třinecké železárny, a.s. čítá dva konvertory mající dohromady roční kapacitu 2,5·10⁶ t oceli [31]. Stejný údaj je platný i pro dvojici kyslíkových konvertorů provozovaných firmou ArcelorMittal Ostrava a.s. [17]. Stejně jako v případě aglomeračních linek i zde platí, že srovnatelné parametry vykazují kyslíkové konvertory nejen v České republice, ale též v rámci Evropy. Vzhledem k tomu, že plyn z konvertorů je řízeně odsáván, čištěn a následně odváděn k energetickému využití nebo uskladnění v plynojemu, nepředstavuje tato část technologie významnou překážku, která by si vynutila snížení podílu CO₂ určeného k odloučení zde diskutovanou metodou.

2.5. Problémy spojené s druhem a vlastnostmi reaktantu uvolňujícího CO₂

Paliva, jejichž oxidací se v případě metalurgických provozů uvolňuje CO₂, jsou především reprezentována plyny, které vznikají při výrobě černouhelného koksu a při následné redukci železné rudy. Jedná se tedy o koksárenský plyn, v němž objemové zlomky dominantních složek jsou v závislosti na konstrukci baterie a složení uhlí cca: 0,3 – 0,5 H₂, 0,1 – 0,2 CH₄, 0,05 N₂, 0,03 – 0,07 CO, 0,02 – 0,03 CO₂ a zhruba 0,01 vyšších uhlovodíků [32].

Dále je to plyn vysokopecní, v němž jsou majoritní komponenty zastoupeny takto (opět objemové zlomky): cca 0,21 CO, 0,03 H₂, <0,005 CH₄, 0,55 N₂ a cca 0,21 CO₂. Z uvedeného složení je zřejmé, že se jedná o plyn s malou výhřevností, který je v praxi výhodné před energetickým využitím mísit s jinou složkou [33].

Konvertorový plyn, jímáný z kyslíkových konvertorů, v němž objemový zlomek CO dosahuje 0,7 až 0,8, je rovněž využíván energeticky a představuje tudíž nezanedbatelný zdroj CO₂. Pro zvyšování výhřevnosti uvedených procesních plynů a též pro další energetické účely v rámci technologického celku se používá zemní plyn. Na linkách aglomerace se dále oxid uhličitý uvolňuje z tuhých paliv reprezentovaných koksovým mourem a antracitem. Podružnou roli pak z hlediska emisí CO₂ hraje spalování motorové nafty používané v dieselagregátech aj. [18].

Paliva mohou pro karbonátovou smyčku představovat podstatný problém v případě, že spaliny, které jsou z procesu odváděny do technologie regenerativního zachytu CO₂, obsahují oxid siřičitý. V takovém případě dochází k nevratné vazbě vápenatého kationtu na příslušný anion, což v další fázi zcela znemožní účinnou regeneraci sorbentu. Tato situace může nastat v havarijních případech, kdy u úpravy koksárenského plynu selže odsíření. Dle podmínek BAT

koksárenský plyn za normálních okolností obsahuje <300 mg·m⁻³ H₂S [34]. Experimentálně bylo v laboratorních podmínkách ověřeno, že oxidací sulfanu o uvedené koncentraci však nevznikne tak koncentrovaný SO₂, který by životnost sorbentu ohrozil. Obdobný problém může nastat v případě dosažení vysokých koncentrací SO₂ v plynu z kyslíkových konvertorů. Principiálně paliva z výroby surového železa a oceli nepředstavují problém pro úspěšnou implementaci metody vysokoteplotního regenerativního zachytu oxidu uhličitého.

2.6. Teplotní podmínky spalovacího nebo chemického procesu

Opakovaně bylo zmiňováno, že v hutních provozech jsou emise CO₂ distribuovány do většího počtu dílčích zdrojů, což komplikuje též hospodaření s teplem. Projektování vhodných systémů využití tepla, uvolněného při exotermní karbonataci, k jiným procesům ve výrobě a naopak využívání tepla z různých úseků metalurgické technologie ke kalcinaci zreagovaného sorbentu bude představovat nejnáročnější část implementace karbonátové smyčky do těchto provozů. S vysokou pravděpodobností bude k regeneraci (dekarbonataci) sorbentu nutné nasadit jeho temperování pomocí spalování dodatečného paliva v režimu oxy fuel. Daný předpoklad se zakládá na současném stavu technologie výroby oceli, při níž jsou používány kyslíkové konvertory.

Zhruba od 50. let 20. stol. je pro účely výroby oceli vzduch nahrazen čistým kyslíkem dmýchaným do konvertoru. Při tomto procesu je jednak upravován obsah uhlíku v materiálu a jednak jsou oxidovány nežádoucí příměsi, zejména C, Si, Mn, P a S [21]. Ocelárny proto disponují vlastní kyslíkárnou, jež může být druhotně využita i pro oxy fuel regeneraci sorbentu v rámci karbonátové smyčky. Existence již nyní dostupného zdroje kyslíku v některých hutních provozech činí regeneraci sorbentu oxy fuel spalováním vhodného paliva mnohem dostupnější, než je tomu u energetických provozů a všech dalších průmyslových odvětví, kde tato možnost chybí.

Samostatnou problematiku při regeneraci sorbentu představuje zvyšování jeho aktivity periodickým přiváděním páry o nepřilíš vysokém tlaku do vrstvy kalcinovaného sorbentu. Tato metoda byla opakovaně zmiňována ve člancích věnujících se užití karbonátové smyčky v energetice, teplárenství a při spalování či spoluspalování odpadu [1 – 3]. Z uvedeného je zřejmé, že přítomnost zdroje páry hraje důležitou úlohu při zavádění diskutované metody zachytu CO₂ do praxe.

Výroba železa a oceli není přímo spojena s produkcí vodní páry. Instalovaná technologie není primárně určena k výrobě energie a zařízení aglomerace, kyslíkových konvertorů, vysokých pecí ani koksárenských baterií není principiálně vybaveno vodním resp. parním okruhem s trubkovými svazky. Nicméně všechny uvedené prvky hutní technologie

produkují již diskutované nízkovýhřevné plyny ($Q_s < 16,8 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$) v přebytku vůči spotřebě vlastního zařízení. Z tohoto důvodu disponují hutě též místními výtopnami, které jsou schopny buď bezprostředně, nebo po příslušné rekonstrukci zařízení produkovat nevelké objemy nízkopotenciálové páry, jejíž parametry budou dle experimentálních výsledků dostatečné pro použití k reaktivaci sintrací poškozené vsázky sorbentu.

2.7. Životnost technologie a další omezení bránící aplikaci karbonátové smyčky

Jak již bylo zdůrazněno ve studii věnované elektrárnám a teplárnám, vyšší stáří technologie samo o sobě nevyklučuje rentabilitu instalace vysokoteplotní karbonátové smyčky. Podmínkou však je dobrá prognóza dalšího využívání zařízení po jejich rekonstrukci. Technologie zde diskutovaných metalurgických závodů procházely v posledních 15 letech rozsáhlými ekologizacemi a rekonstrukcemi. Např. vysoké pece Třineckých železáren, a.s. byly zcela rekonstruovány v letech 1999, resp. 2005. Obdobně ve stejném podniku instalované konvertory z roku 1983 prošly výměnou nádob, realizovanou v letech 2004 a 2005 [28 – 31]. Hlavní problém udržitelnosti metalurgického průmyslu je v zajištění odbytu pro produkci. Zásadní je proto predikce, zobrazená výše na obr. 3. V příštích cca 20 letech lze předpokládat postupný útlum výroby, avšak nikoli její úplné odstavení. Z tohoto pohledu je tedy instalace karbonátové smyčky rovněž perspektivní.

Hlavním faktorem znesnadňujícím instalaci karbonátové smyčky je již diskutované rozmístění dílčích zdrojů oxidu uhličitého na velké ploše areálu hutního závodu. Tato skutečnost se odráží na nezbytné redukci celkové hmotnosti emitovaného oxidu uhličitého, jež může být reálně separován. Představu o tom, jak problematická může být spojená realizace odlučování CO₂, si lze udělat z výše připojeného obr. 7 a zejména z fotografií některých zde popisovaných úseků hutní výroby, uvedených na obr. 8 a 9. Na druhou stranu je však třeba konstatovat, že kromě tohoto problému nebyly definovány jiné překážky, jež by významným způsobem implementaci karbonátové smyčky limitovaly.

3. Výsledek porovnání parametrů a závěr

Celý sektor metalurgie, v němž bylo identifikováno 22 aktivních zdrojů, emituje necelých $6,06 \cdot 10^6 \text{ t} \cdot \text{rok}^{-1}$ CO₂. V rámci řešení již v úvodu zmíněného projektu vysokoteplotní karbonátové smyčky vyplynulo, že při zohlednění pořizovacích a provozních nákladů na tuto technologii nebude s vysokou pravděpodobností efektivní ji nasadit na zdroje produkující méně než cca 50 kt CO₂ ročně. Proto se další posuzování zúžilo na pouhých šest hutních provozů a posléze na finálních pět provozů po rozhodnutí firmy Vítkovice Steel, a.s. odstavit provoz ocelárny.

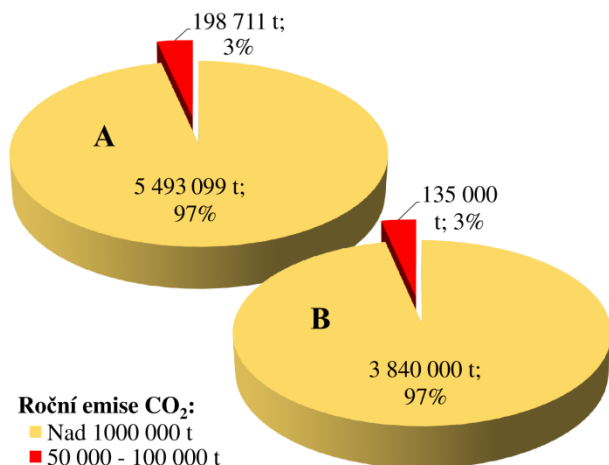


Obr. 8 Aglomerace železné rudy na spékacím pásu [35]
Fig. 8 Agglomeration of iron ore on belt conveyor [35]



Obr. 9 Zásaditý kyslíkový konvertor (BOF) [36]
Fig. 9 Basic oxygen furnace (BOF) [36]

Posouzení všech parametrů, shrnutých v kap. 2.3 až 2.7, nevyústilo ve vyloučení žádného dalšího zařízení z důvodů životnosti, ani z důvodu nevyhovujícího uspořádání technologie, které by významně komplikovalo případné zařazení sorpce CO₂. Žádný ze zbývajících podniků nebyl rovněž vyřazen z provozních důvodů, jako je přetržitý provoz spojený s kolísáním procesních teplot a nutností opakovaných nájездů v krátkých časových intervalech apod. Kritické uvážení komplikací, plynoucích z prostorové dispozice dílčích částí technologie a dalších omezení shrnutých v kap. 2.7, vedlo k redukci celkové hmotnosti CO₂, jež může být reálně za rok metodou vysokoteplotní sorpce zachycena. Celková efektivně separovatelná hmotnost CO₂ činí aktuálně méně než $4 \cdot 10^6 \text{ t} \cdot \text{rok}^{-1}$. Distribuci celkových ročních emisí z metalurgických závodů, vyhovujících zadaným kritériím a distribuci reálně separovatelných emisí CO₂ demonstruje dvojice výsečových grafů na obr. 10. Konkrétně by bylo možné metodu vysokoteplotní karbonátové smyčky nasadit v provozech ArcelorMittal Ostrava a.s., Třineckých železáren, a.s. (vč. provozu Sochorová válcovna TŽ, a.s.) a Vítkovice Heavy Machinery, a.s.



Obr. 10 Distribuce zbývajících zdrojů CO₂ ze sektoru metalurgie po selekci na základě popsaných kritérií: A – celkové emise vyhovujících zdrojů, B – emise reálně separovatelné vysokoteplotní sorpcí

Fig. 10 Distribution of the CO₂ sources from metallurgy remaining after the selection based on the given criteria: A – total emissions from the convenient sources, B – emissions practically separable using high temperature sorption

Poděkování

Výsledky prezentované v tomto článku byly získány v rámci řešení projektu “Výzkum vysokoteplotní sorpce CO₂ ze spalin s využitím karbonátové smyčky”. Financování výzkumu bylo podpořeno grantem z Norska (č. projektu: NF-CZ08-OV-1-005-2015).

Seznam zkratk

BAT	Best available technology
BF	Blast furnace
BOF	Basic oxygen furnace
CCS	Carbon capture and storage
ERF	Energy recovery facility
ESP	Electro static precipitator
GHG	Greenhouse gas(es)
IP	Integrované povolení
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
IRZ	Integrovaný registr znečišťování životního prostředí
NIR	National Inventory Report

Literatura

1. Staf, M.; Ciahotný, K.; Krtková, E. Perspektivy aplikace karbonátové smyčky v průmyslu a energetice České republiky. *Paliva* 2016, 8 (1), 7–15.
2. Staf, M.; Krtková, E. Posuzování energetických zařízení z hlediska aplikovatelnosti karbonátové smyčky. *Paliva* 2016, 8 (3), 90–100.

3. Staf, M. Uplatnění karbonátové smyčky při čištění spalin ze spalování a spoluspalování odpadu. *Paliva* 2017, 9 (1), 33–45.
4. Global CCS Institute. *The Global Status of CCS. Special Report: Understanding Industrial CCS Hubs and Clusters*, 1st ed.; Global Carbon Capture and Storage Institute Ltd.: Melbourne, 2016.
5. Spigarelli, B., P., Kawatra, S., K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. *Journal of CO2 Utilization* 2013, 1, 69–87.
6. Kenarsari, S., D., Yang, D., Jiang, G., Zhang, S., Wang, J., Russell, A., G., Wei, Q., Fan, M. Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture. *RSC Advances* 2013, 3 (45), 22739–22773.
7. Národní inventarizační systém. Czech Hydrometeorological Institute. http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/nis/nis_gr_cz.html (accessed Sep 23, 2017).
8. The Global CCS Institute: CCS for iron and steel production. <https://www.globalccsinstitute.com/insights/authors/dennisvanpuyvelde/2013/08/23/ccs-iron-and-steel-production> (accessed Sep 24, 2017).
9. National Greenhouse Gas Inventory Report of the Czech Republic. Czech Hydrometeorological Institute. http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/nis/NIR/CZE_NIR-2015-2013_final_UNFCCC_final.pdf (accessed Sep 24, 2017).
10. De Grauwe, P. The Financial Crisis and the Future of the Eurozone. *Bruges European Economic Policy Briefings* 2010, 21, 2 – 17.
11. Ocelářská unie. <http://www.ocelarskaunie.cz/vyroba0> (accessed Sep 23, 2017).
12. IRZ. CENIA, česká informační agentura životního prostředí. <http://portal.cenia.cz/irz/unikyPrenosy.jsp> (accessed Sep 20, 2017).
13. EUR-Lex. Action Plan for a competitive and sustainable steel industry in Europe. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52013DC0407> (accessed Sep 23, 2017).
14. European Commission. Trade defence. <http://ec.europa.eu/trade/policy/accessing-markets/trade-defence/> (accessed Sep 24, 2017).
15. Blenkinsop, P. EU sets steel import duties to counter Chinese subsidies. <https://www.reuters.com/article/us-eu-china-steel/eu-sets-steel-import-duties-to-counter-chinese-subsidies-idUSKBN1900UP> (accessed Sep 25, 2017).
16. Ministerstvo životního prostředí. IPPC - Integrovaná prevence a omezování znečištění. <http://www.mzp.cz/ippc> (accessed Sep 22, 2017).

17. Ministerstvo životního prostředí. IPPC - Integrovaná prevence a omezování znečištění. Rozhodnutí o IP ArcelorMittal Ostrava, Závod 10 - Koksovna. <http://www.mzp.cz/www/ippc4.nsf/xsp/.ibmmodes/domino/OpenAttachment/www/ippc4.nsf/23ED2E927CCA6726C1257CC5002D41C1/files/AMO%20-%20Z%C3%A1vod%2010%20-%20Koksovna.pdf>. (accessed Sep 22, 2017).
18. Cavaliere, P. *Ironmaking and Steelmaking Processes: Greenhouse Emissions, Control, and Reduction*, 1st ed.; Springer International Publishing, Geneva, 2016.
19. Meyer, K. *Pelletizing of Iron Ores*, 1st ed.; Springer-Verlag, Düsseldorf, 1980.
20. Carpenter, A. *CO₂ abatement in the iron and steel industry*, 1st ed.; IEA Clean Coal Centre, New York, 2012.
21. World Steel Association. Steel production routes. https://www.researchgate.net/figure/277715002_fig1_Fig-2-Steel-production-routes-according-to-World-Steel-Association-2011-IEAGHG-2013. (accessed Sep 20, 2017).
22. All for power. Provoz spékání železné rudy (tzv. aglomerace) v ArcelorMittal Ostrava bude patřit mezi nejčistější provozy svého druhu na světě. <http://www.allforpower.cz/clanek/provoz-spekani-zelezne-rudy-tzv-aglomerace-v-arcelormittal-ostrava-bude-patrit-mez-nejcistejsi-provozy-sveho-druhu-na-svete/> (accessed Sep 19, 2017).
23. Staf, M., Ciahotný, K., Hlinčík, T. Evaluation of natural limestones quarried in the Czech Republic in terms of their use in carbonate looping. *Acta Montanistica Slovaca* 2017, 22 (2), 161–171.
24. Staf, M., Ciahotný, K. Testování vysokoteplotní sorpce CO₂ v laboratorní fluidní aparatuře. *Waste forum* 2017, 2, 90–101.
25. ArcelorMittal Ostrava a.s. Orientační plán / Orientation map. http://www.amepo.cz/uploads/source/orientacni_plan_AMO.pdf (accessed Sep 20, 2017).
26. Zákon č. 76/2002 Sb. o integrované prevenci a omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů.
27. Zákon č. 106/1999 Sb. o svobodném přístupu k informacím.
28. Ministerstvo životního prostředí. IPPC - Integrovaná prevence a omezování znečištění. Rozhodnutí o IP Třinecké železářny, a.s., VK - Koksochemická výroba. [https://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/\\$pid/MZPXXFLNTEDN](https://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/$pid/MZPXXFLNTEDN) (accessed Sep 19, 2017).
29. Ministerstvo životního prostředí. IPPC - Integrovaná prevence a omezování znečištění. Rozhodnutí o IP Třinecké železářny, a.s., Vysoké pece. [https://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/\\$pid/MZPXXFG295ES](https://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/$pid/MZPXXFG295ES) (accessed Sep 19, 2017).
30. Ministerstvo životního prostředí. IPPC - Integrovaná prevence a omezování znečištění. Rozhodnutí o IP Třinecké železářny, a.s., Aglomerace. [https://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/\\$pid/MZPXXFDVGQQB](https://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/$pid/MZPXXFDVGQQB) (accessed Sep 19, 2017).
31. Ministerstvo životního prostředí. IPPC - Integrovaná prevence a omezování znečištění. Rozhodnutí o IP Třinecké železářny, a.s., Kyslíková konvertorová ocelárna (KKO). [https://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/\\$pid/MZPXXFCVZGCU](https://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/$pid/MZPXXFCVZGCU) (accessed Sep 19, 2017).
32. Tillman, D., A., Harding, N., S. *Fuels of opportunity: Characteristics and use in combustion systems*, 1st ed.; Elsevier Ltd., Amsterdam, 2004.
33. Grammelis, P., Margaritis, N., Karampinis, E. Solid fuel types for energy generation: coal and fossil carbon-derivative solid fuels. in: Oakey, J. *Fuel Flexible Energy Generation: Solid, Liquid and Gaseous Fuels*, 1st ed.; Woodhead Publishing, Laramie, 2015.
34. Toman, V. *Energetika Koksovny*. http://www.ekomonitor.cz/sites/default/files/obrazky/seminare/ovzdusi/seminar3/2_toman_final.pdf (accessed Sep 20, 2017).
35. Jančar, R. *Technet*. https://technet.idnes.cz/foto.aspx?r=tec_reportaze&c=A120513_213940_tec_reportaze_rja&foto=RJA4237be_IMG_4924.jpg (accessed Sep 18, 2017).
36. Český informační portál Průmysl.cz. <http://www.prumysl.cz/wp-content/uploads/2015/06/Třinecké-železářny.jpg> (accessed Sep 28, 2017).

Summary

Potential of carbonate looping for CO₂ capture in metallurgical processes

Marek Staf

The paper deals with an actual topic – the sequestration of CO₂ emitted by the selected heavy-industrial branch in the Czech Republic. Metallurgy, and especially iron and steel production, and subsequent processing represents the fourth most significant source of CO₂ in the country.

The target of the study was to assess, whether the metallurgical facilities allow effective implementation of the method for regenerative high-temperature sorption of CO₂.

A list of technical criteria was elaborated in order to assess the premises of each individual metallurgical company. These criteria were as follows: characterisation of the process emitting CO₂, fuels or reactants used in the

process, temperature conditions, lifetime expectancy of the technology, possibility of installing a unit for steam regeneration of the sorbent, and other parameters which potentially limit application of the discussed CCS method.

Based on the national database NIR, a complete list of the metallurgical companies was elaborated, from which the facilities accomplishing the assessing criteria were selected.

Blast furnaces, coke ovens, iron ore agglomeration and basic oxygen furnaces for the steelmaking process were identified as the key technologies responsible for CO₂ emissions in metallurgy.

One of the critical parameters was also prediction of future production of crude iron and steel in the Czech Republic. The estimation was extrapolated from the statistic data during last 30 years.

From the point of view of the possibilities of CO₂ capture, the actual situation in the sector of metallurgy was compared with the conditions in coal-fired power plants, heating plants and ERFs combusting municipal solid waste. The main difference was identified in spreading the parts of technology emitting CO₂ within a large area of premises of metallurgical companies. This problem moved the author of this study to reduce proportionally the amount of CO₂ which could be separated using the carbonate looping method. The verification that five major metallurgical facilities in the Czech Republic are capable to implement the CCS technology represents the main outcome of the study. It was found that ca. $4 \cdot 10^6$ tons of CO₂ can be effectively captured from the overall weight of $5.8 \cdot 10^6$ tons emitted by these facilities annually.