

УДК 621.352
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4555
Шифр специальности ВАК 2.4.5

Технологии улавливания и хранения углекислого газа при конверсии, использовании топлива и газообразных отходов энергопроизводства

А.А. Филимонова[✉], А.Р. Гиззатуллин, А.Ю. Власова, Н.Д. Чичирова

Казанский государственный энергетический университет, Россия, г. Казань

[✉]aachichirova@mail.ru

Аннотация. Актуальность. Сохраняющаяся зависимость от сжигания углеродсодержащего топлива для энергетики и промышленности приводит к необходимости разработки различных категорий технологий сокращения выбросов углекислого газа. **Цель.** Разработка технологий улавливания, хранения углерода для всех этапов превращения и переработки топлива, обеспечивающих низкоуглеродный цикл производства электрической и тепловой энергии, а также промышленных и социальных объектов. **Методы.** Химическая, физическая адсорбция и абсорбция. **Результаты и выводы.** Для крупных производителей промышленности и энергетики, для малых потребителей энергии нужно руководствоваться принципами экологичности и экономичности при осуществлении производственного процесса, а для повышения процента удаления углекислого газа осуществлять технологии декарбонизации на всех этапах процесса производства электро- и тепловой энергии. Для категории удаления CO₂ на стадии предварительной конверсии топлива разработаны и апробированы композиции адсорбентов с использованием преимущественно экологичных и недорогих природных материалов на основе бентонита. Улавливающая способность разработанных адсорбентов составляет 85–98 %. Для категории удаления CO₂ на стадии использования топлива представлена гибридная энергосистема, включающая микрогазовую турбину с рекуперацией тепла, высокотемпературный топливный элемент и другие аппараты и связывающие их материальные потоки. Опытно-промышленный образец гибридной энергосистемы мощностью 30 кВт будет производить тепловую, электроэнергию, пар, горячую воду. В таком варианте гибридная система может работать как автономный источник энергии для небольших социальных и коммерческих объектов, представляя пилотный этап инженерно-конструкторского воплощения результатов гибридной системы промышленного уровня. Для категории удаления углекислого газа на стадии выделения CO₂ из смеси дымовых газов после конверсии топлива был предложен блок удаления CO₂ из дымовых газов абсорбционным методом. Лучшей абсорбционной способностью обладают растворы 15 % моноэтаноламина, 15 % раствор аммиака, 6 % раствор гидроксида натрия. Предлагается оснастить гибридную энергосистему блоком улавливания CO₂ для полной декарбонизации газовых выбросов на основе технологии замкнутого цикла. Предлагаемая технология улавливания и хранения углекислого газа на стадии постконверсии топлива характеризуется простотой воплощения и экономической доступностью.

Ключевые слова: декарбонизация, газообразные отходы, адсорбенты, абсорбенты, топливный элемент

Благодарности: Научное исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ «Изучение процессов в гибридной энергетической установке "топливный элемент – газовая турбина"», шифр проекта FZSW-2022-0001.

Для цитирования: Технологии улавливания и хранения углекислого газа при конверсии, использовании топлива и газообразных отходов энергопроизводства / А.А. Филимонова, А.Р. Гиззатуллин, А.Ю. Власова, Н.Д. Чичирова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 48–58. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4555

UDC 621.352

DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4555

Technologies for capturing and storing carbon dioxide during conversion, use of fuel and gaseous waste from energy production

A.A. Filimonova[✉], A.R. Gizzatullin, A.Yu. Vlasova, N.D. Chichirova

Kazan State Energy University, Kazan, Russian Federation

[✉]aachichirova@mail.ru

Abstract. Relevance. The continued dependence on the combustion of carbon-based fuels for energy and industry leads to the need to develop various categories of technologies to reduce carbon dioxide emissions. **Aim.** Development of carbon capture and storage technologies for all stages of fuel conversion and processing, ensuring a low-carbon cycle for the production of electrical and thermal energy, as well as industrial and social facilities. **Methods.** Chemical, physical adsorption and absorption. **Results and conclusions.** For large industrial and energy producers, for small energy consumers, it is necessary to be guided by the principles of environmental friendliness and efficiency when implementing the production process, and to increase the percentage of carbon dioxide removal, implement decarbonization technologies at all stages of producing electricity and thermal energy. For the category of CO₂ removal at the stage of preliminary fuel conversion, adsorbent compositions using predominantly environmentally friendly and inexpensive natural materials based on bentonite have been developed and tested. The collection capacity of the developed adsorbents is 85–98%. For the category of CO₂ removal at the stage of fuel use, a hybrid energy system is presented, including a microgas turbine with heat recovery, a high-temperature fuel cell and other devices and material flows connecting them. A pilot industrial prototype of a 30 kW hybrid energy system will produce heat, electricity, steam, and hot water. In this embodiment, the hybrid system can work as an autonomous energy source for small social and commercial facilities, representing a pilot stage of the engineering and design implementation of the results of an industrial-level hybrid system. For the category of carbon dioxide removal at the stage of CO₂ separation from the flue gas mixture after fuel conversion, a block for removing CO₂ from flue gases using the absorption method was proposed. Solutions of 15% monoethanolamine, 15% ammonia solution, and 6% sodium hydroxide solution showed the best absorption capacity. It is proposed to equip the hybrid energy system with a CO₂ capture unit for complete decarbonization of gas emissions based on closed-cycle technology. The proposed technology for capturing and storing carbon dioxide at the post-fuel conversion stage is characterized by ease of implementation and economic accessibility.

Keywords: decarbonization, gaseous waste, adsorbents, absorbents, fuel cell

Acknowledgments: The scientific research was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation “Study of processes in a hybrid power plant “fuel cell – gas turbine”, project code FZSW-2022-0001.

For citation: Filimonova A.A., Gizzatullin A.R., Vlasova A.Yu., Chichirova N.D. Technologies for capturing and storing carbon dioxide during conversion, use of fuel and gaseous waste from energy production. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 48–58. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4555

Введение

В связи с прогнозируемым ростом глобального спроса на энергию по мере увеличения населения мира существует серьезная проблема обеспечения энергетической безопасности, а также сокращения выбросов углекислого газа. Уровень CO₂ в атмосфере достигнет примерно 800 частей на миллион к 2100 г., что приведет к повышению температуры поверхности Земли в среднем на 4 °С, если не предпринимать никаких действий [1]. Для достижения целей углеродной нейтральности был предложен набор технологий улавливания, хранения углерода (Carbon Capture and Storage – CCS), а также использования углерода (Carbon Capture and

Utilization – CCU) в основном с объектов энергетики и промышленности [2–5]. CCS и CCU различаются по назначению улавливаемого CO₂: (1) в CCS CO₂ транспортируется и закачивается в подземные хранилища; (2) CO₂ преобразуется в коммерческие продукты в CCU. Энергетическая трилемма, включающая энергетическую безопасность, доступное ценовое предложение на энергию и экологическую устойчивость, делает CCUS (Carbon Capture, Utilization and Storage) наиболее вероятной технологией для сокращения выбросов электростанций и углеродоемких производств [3, 6, 7].

В последние годы CCU вызвали большой исследовательский интерес во всем мире. Большинство

исследований в контексте CCU сосредоточено на улавливании углерода, поскольку оно сопряжено с наибольшими трудностями с точки зрения капитальных и эксплуатационных затрат, составляющих около 70–80 % от общей стоимости всей сети CCU, включая улавливание, транспортировку, преобразование/хранение [1, 8].

В целом технологии CCS можно разделить на три категории, в зависимости от места их применения в процессе использования и переработки топлива [3]:

1. Предварительная конверсия – обработка и разделение оксидов углерода в топливе перед его конверсией, например, отделение углекислого газа от водорода или метана. Во время предварительной конверсии до момента использования топлива из него удаляется углекислый газ, который остался в топливе, например, после нефтепереработки или в процессе газификации угля. Входящий в состав топливной смеси углекислый газ представляет собой негорючий «балласт». Таким образом, углекислый газ в топливе не только снижает концентрацию целевого компонента топлива (например, водорода или метана), но и ухудшает поглощающую способность сорбентов по серосодержащим компонентам при проведении десульфуризации [4, 9, 10].
2. Высокоэффективное использование топлива и его дожигание:

а) Технологии низкоуглеродного производства энергии основаны на использовании энергетических установок с низкими выбросами парниковых газов. К таким технологиям можно отнести топливные элементы, энергоустановки с низкими выбросами углекислого газа, гибридные системы с топливными элементами, атомно-водородные энергетические системы и др. [11]. Для промышленных целей используются высокотемпературные топливные элементы – твердооксидные и на расплавленных карбонатах. Такие топливные элементы кроме водорода могут потреблять природный газ и другие виды углеводородного топлива со снижением выбросов парниковых газов, улавливать углекислый газ и одновременно производить электроэнергию с высокими показателями эффективности. Конечно, в отличие от использования чистого водорода топливные элементы на природном газе будут вырабатывать углекислый газ. Но даже в этом случае выбросы углекислого газа ниже. Например, газовая турбина расходует в 1,7 раза больше топлива, чем топливный элемент, по данным производителей (промышленные компании Capstone, Sofcman). Следовательно, выбросов парниковых газов у газовой турбины на метане будет в 1,7 раз больше в сравнении с высокотемпературным топливным элементом на метане.

Еще один тип высокотемпературных топливных элементов – топливный элемент на расплавленных карбонатах – может улавливать 85–90 % CO_2 из дымовых газов промышленных предприятий.

б) кислородное сгорание: сжигание топлива с использованием O_2 , а не воздуха для создания чистого потока CO_2 с последующей утилизацией; дожигание, основанное на химическом поглощении, является наиболее многообещающей и к тому же зрелой технологией, ее легче модернизировать на существующих электростанциях, и уже имеется множество демонстрационных проектов по всему миру.

3. Выделение CO_2 из смеси дымовых газов после конверсии топлива в блоке улавливания углекислого газа.

Технологии постконверсии можно классифицировать следующим образом:

- абсорбция;
 - адсорбция;
 - криогенные технологии;
 - мембранные технологии;
 - биотехнологии.
1. Технология улавливания углерода на основе растворителей обычно считается наиболее коммерчески готовой технологией для внедрения улавливания углерода на электростанциях. Однако технология сталкивается с проблемами, которые привели к отмене запланированных крупных коммерческих проектов. В газовой и нефтехимической промышленности наиболее распространена очистка газовых потоков растворами аминов – моноэтаноламином, диэтаноламином, триэтаноламином, что связано с их высокой абсорбционной способностью не только к оксиду углерода, но и к соединениям серы, что особенно актуально для нефтехимических производств. Амины известны своим высоким уровнем селективности к CO_2 и быстрой кинетикой реакции, что позволяет удалять до 90 % углекислого газа. Однако максимум улавливания достигается при высоких затратах энергии на регенерацию аминов, которые увеличиваются с уменьшением концентрации CO_2 . Таким образом, внедрение технологии с использованием моноэтаноламина на электростанциях снижает чистую электрическую эффективность на 8 % на электростанциях на природном газе или 11 % на угольных электростанциях [12].
 2. Разработке твердых сорбентов для удаления углерода после сжигания уделяется все большее внимание из-за недостатков улавливания на основе растворителей, включая потери растворителя, коррозию и высокие затраты энергии. Тем не менее методу адсорбции присущ ряд недостатков. Например, у адсорбентов низкая механическая и химическая прочность и низкая теп-

лопередача, что увеличивает затраты на регенерацию. Кроме того, их утилизация может вызывать загрязнение окружающей среды [13, 14].

3. Криогенные технологии. В данном процессе происходит замораживание углекислого газа при давлении 760 мм рт. ст. и температуре минус 78,9 °С. Метод не вышел за рамки лабораторного использования.
4. Мембранные технологии используют полимерные, неорганические, углеродные, алюминиевые, кремниевые, цеолитовые мембраны, абсорбирующие, смешанные и гибридные матрицы, мембраны усиленной передачи. Мембранные технологии показывают хорошую улавливающую способность, но стоимость выше в сравнении с адсорбентами. Недостатком данного метода является не только высокая стоимость мембран, но и отсутствие крупных производителей в России. [15].
5. Биотехнологии. Углекислый газ извлекается из атмосферы биомассой при ее росте. Выросшая биомасса преобразуется в так называемую «биоэнергию» [16,17].

Перечисленные технологии выделения CO_2 из смеси дымовых газов после конверсии топлива, кроме биотехнологий и криогенных, хорошо разработаны, представлены на промышленном уровне, но тем не менее каждая не лишена определенных недостатков.

В России технологии улавливания и хранения углекислого газа не развиты в промышленных масштабах, хотя проблема является крайне актуальной как для тепловых электрических станций и крупных нефтехимических и промышленных предприятий, так и для малых потребителей электроэнергии (до 100 кВт) социальной и коммерческой сферы [16–18].

Целью настоящего исследования явилась разработка технологий ССУ для всех этапов превращения и переработки топлива, обеспечивающих низкоуглеродный цикл производства электрической и тепловой энергии, а также промышленных и социальных объектов.

Материалы и методы

Для того чтобы достичь поставленных целей в ходе исследования, были разработаны специальные смеси абсорбентов и адсорбентов. В частности, использовались химические адсорбенты, такие как оксиды цинка, марганца и кальция. Из физических адсорбентов – бентониты, цеолиты, силикагель, угли. Эти композиции были подобраны в соответствии с требованиями исследования, включая его цели и задачи. Материалы подбирались с учетом высокой сорбционной способности, экологической безопасности, доступности и экономичности.

С точки зрения научного интереса можно выделить бентонит, который улавливает углекислый газ почти на 80 %. Бентонит является природным материалом и нашел широкое применение во многих промышленных отраслях. На сегодняшний день существует большое многообразие бентонитовых глин, которые обладают различными характеристиками и свойствами, а значит, и отличными адсорбционными свойствами.

Для приготовления композиций использовались порошкообразные простые вещества, которые соединялись с водой в определенном соотношении и последовательности. Однако в промышленных масштабах применение адсорбентов из природных материалов в рассыпчатом порошкообразном виде проводить технически сложно. Поэтому для облегчения процесса адсорбенты на основе природных минералов, такие как бентониты и цеолиты, смешивали с водой и подвергали прокаливанию при высокой температуре в 400 °С. Это позволяло получить пористые частицы сложной формы, в которых расстояние между слоями значительно больше, чем в исходном материале.

С использованием силиконового молда диаметром от 5 до 8 мм были сформированы композитные материалы в виде сферических форм из различных адсорбентов – как физических, так и химических. После этого состав помещался в сушильный шкаф и далее высушивался при температуре 105 °С в течение двух часов.

С целью разработки методов выделения CO_2 из смеси дымовых газов после конверсии топлива в блоке улавливания углекислого газа на основании данных литературы и патентного фонда были отобраны абсорбенты, которые не только обладают высокой эффективностью в улавливании CO_2 , но и являются доступными и экономически целесообразными. В качестве абсорбентов были использованы такие вещества, как амины (например, моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, диметилэтаноламин), основания (например, NaOH , Ca(OH)_2), а также основные оксиды и другие химические реагенты. Одним из интересных решений стало использование шламовой воды, являющейся отходом от предварительной очистки воды в водоподготовительной установке (ВПУ). Шлам ВПУ представляет собой устойчивую смесь природных элементов, содержание которых зависит от химического состава поступающей на ВПУ сырой воды. Использовались шламовые воды одной из казанских тепловых электрических станций, потребляющей воду из реки Волги в качестве исходной, с ВПУ, работающей по технологии ионного обмена. Более 80 % шлама составляет карбонат кальция, оставшиеся 20 % представлены сульфатами, гидроксидами, силикатами. Нужно отметить, что для

использования в качестве абсорбента состав шламовых вод должен удовлетворять определенным требованиям, а именно, обладать щелочными свойствами и состоять преимущественно из карбонатов кальция, которые при невысоких температурах взаимодействуют с углекислым газом и могут переходить в растворимые гидрокарбонаты.

По полученным результатам лучшей поглощающей способностью обладают следующие растворы абсорбентов: моноэтаноламин (МЭА) – 15 %, раствор аммиака – 15 %, раствор гидроксида натрия – 6 %.

Результаты

Для всех этапов топливного цикла объектов промышленности и энергетики были разработаны технологии низкоуглеродного использования топлива.

Результаты разработки технологий CCU при предварительной конверсии топлива

С целью предварительной конверсии, т. е. обработки и разделения оксидов углерода в топливе перед его конверсией, предлагается адсорбционная

очистка топлива разработанными адсорбционными материалами. В табл. 1 представлены разработанные композиционные материалы на основе методов химической и физической адсорбции.

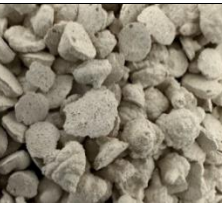
Улавливающая способность разработанных адсорбентов составляет 85–98 %.

При экспериментальном анализе разработанных композиционных составов сорбентов были выявлены следующие особенности:

- адсорбционные свойства активированного угля увеличиваются при его прокаливании при 300 °С, а также при активировании в растворе 15%-го гидроксида натрия;
- среди природных материалов (бентонит и цеолит) наибольшей адсорбционной способностью обладает бентонит, но при обработке материалов раствором гидроксида натрия улавливающая способность цеолита увеличилась в два раза;
- силикагель не проявил эффективности в улавливании углекислого газа, так как данный адсорбент чаще применяется для осушки газов от паров воды;

Таблица 1. Внешний вид и состав разработанных композиций адсорбентов для улавливания CO₂

Table 1. Appearance and composition of the developed adsorbent compositions for CO₂ capture

			
Бентонит водный прокаленный при 400 °С Water bentonite calcined at 400 °С	Бентонит/Bentonite – 33 % CaO – 34 % Ca(OH) ₂ – 33 %	Бентонит/Bentonite – 30 % CaO – 30 % Ca(OH) ₂ – 30 % ZnO – 10 %	Бентонит/Bentonite – 40 % CaO – 40 % ZnO – 10 % MnO – 10 %
			
Бентонит/Bentonite – 30 % CaO – 30 % Ca(OH) ₂ – 30 % MnO – 10 %	Бентонит/Bentonite – 30 % CaO – 20 % Ca(OH) ₂ – 20 % ZnO – 20 % MnO – 10 %	Бентонит/Bentonite – 30 % Ca(OH) ₂ – 40 % ZnO – 20 % MnO – 10 %	Бентонит/Bentonite – 40 % Ca(OH) ₂ – 40 % ZnO – 20 %
			
Бентонит/Bentonite – 35 % CaO – 30 % Ca(OH) ₂ – 30 %	Бентонит/Bentonite – 45 % CaO – 45 % ZnO – 10 %	Бентонит/Bentonite – 50 % CaO – 25 % ZnO – 25 %	Цеолит, активированный раствором 15%-й натриевой щелочи Zeolite activated with 15% sodium alkali solution

- натронная известь чаще используется в медицине для поглощения ингаляционных анестетиков и, основываясь на экспериментальных данных, задерживает углекислый газ на 95 %, но с экономической точки зрения внедрение данного адсорбента в промышленном масштабе затруднительно;
- высокоосновный анионит в активированной форме улавливает углекислый газ из потока на 50 %.

По результатам экспериментального исследования лучшей адсорбционной способностью обладают следующие составы:

- бентонит – 40 %, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 40 %, ZnO – 10 %, MnO – 10 %;
- бентонит – 40 %, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 20 %, CaO – 20 %, ZnO – 10 %, MnO – 10 %;
- аскарит, представляющий собой асбест, пропитанный расплавленным гидроксидом натрия;
- бентонит гранулированный;
- бентонит – 60 %, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 40 %;
- цеолит, активированный раствором 15%-й натриевой щелочи.

Составы на основе бентонита, включающие оксиды щелочноземельных металлов, имеют комбинированный химический и физический механизм адсорбции. Бентонит относится к глинам, общими свойствами которых являются дисперность, большая удельная поверхность, набухаемость, коллоидность, адсорбция, наличие кристаллической структуры с однородными порами молекулярных размеров. В связи с этим бентонит обладает свойствами физического адсорбента по типу «молекулярного сита», что также относится к цеолитам, показавшим хорошую адсорбционную способность.

Добавляемые к бентониту оксиды и гидроксиды щелочноземельных металлов увеличивают поглощающие свойства предлагаемых композиционных материалов за счет механизма химической адсорбции с образованием карбонатов. В целом очищающая способность различных оксидов выглядит следующим образом:



причем оксиды молибдена и далее способны снижать уровень углекислого газа менее 1 ppm.

Гашеная и негашеная известь и натриевая щелочь являются компонентами натронной извести – наиболее эффективного химического поглотителя углекислого газа, используемого, например, в медицине. Добавление таких реагентов к адсорбционному материалу значительно увеличивает поглощенный потенциал адсорбента.

Регенерация разработанных адсорбентов возможна пропусканием раствора натриевой щелочи с массовой долей до 6–10 %.

Результаты разработки технологий декарбонизованного высокоэффективного использования топлива

Для этапа использования топлива предлагается гибридная энергосистема с высокотемпературным топливным элементом. На рис. 1 представлено схематичное изображение разрабатываемого авторами опытно-промышленного образца такой системы мощностью 30 кВт. В состав входит несколько установок, в т. ч. газовая микротурбина, высокотемпературный топливный элемент, парогенератор, риформер топлива, компрессор, газовые баллоны и др.

Гибридная энергосистема может работать на природном газе, биотопливе, промышленных газовых отходах и уже сама по себе производит в 1,5 раза меньше углекислого газа, чем, например, отдельно газовая турбина соответствующей мощности. Кроме того, данная система будет оснащена блоком декарбонизации газовых выбросов, что позволит получать электро- и тепловую энергию с нулевыми выбросами CO_2 .

На первом этапе топливо проходит очистку от соединений серы с помощью метода адсорбции. Остаточное содержание соединений серы в топливном газе после адсорбционной очистки данным материалом не превышает в среднем 2 мг/м^3 (1,5 ppm) и соответствует требованиям ГОСТ для газообразного топлива энергетических установок. После сорбции топливный газ подвергается предварительному риформингу. После риформирования топливо поступает в анодный отсек топливного элемента. Повышение давления атмосферного воздуха происходит в компрессоре, далее поднимают температуру до рабочих параметров в теплообменнике, и подогретый воздух под давлением направляется в катодный отсек топливного элемента. Далее происходит электрохимическая реакция с образованием электрического тока в преобразователь на блок силовой электроники. В топливном элементе электрохимически преобразуется не все подаваемое топливо (60–80 %). Рециркулирующие анодные газы с высокой температурой с помощью эжектирующего устройства вместе с топливной смесью подаются в прериформер. Оставшаяся часть рециркулирующих анодных газов подогревает топливо и направляется далее на подогрев риформера, где смешивается или сжигается с выходящими горячими катодными газами топливного элемента. После переработки в риформере газы, составляющие обедненную смесь топлива и воздуха, направляются к теплообменнику для нагрева воздуха. Затем они проходят через парогенератор для прериформера. Далее газы передаются в микроразовую турбину через эжектирующее устройство или используются для нагрева топлива в микроразовой турбине, в зависимости от рабочих условий [19].

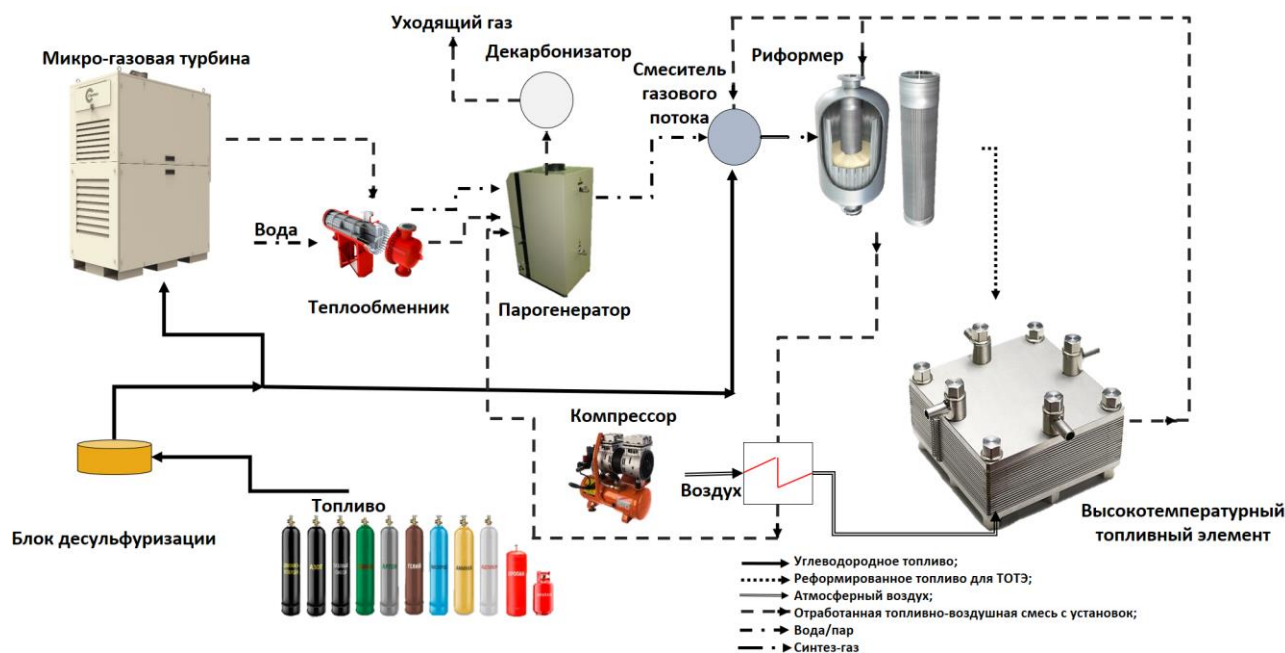


Рис. 1. Принципиальная схема гибридной энергетической системы с высокотемпературным топливным элементом и газовой микротурбиной

Fig. 1. Schematic diagram of hybrid energy system with high-temperature fuel cell and gas microturbine

Результаты разработки технологий ССУ на стадии постконверсии топлива

При использовании как метана, так и углеводородного топлива для энергоустановок все поступающие углеродсодержащие вещества в конечном итоге превращаются в углекислый газ. Однако следует отметить, что углекислый газ является парниковым и оказывает негативное влияние на экологию. Если выделяющийся углекислый газ не собирать, то положительные моменты от работы высокоэффективных энергетических систем, к которым относятся энергетические системы на основе топливных элементов и газовых турбин, снижаются.

Известно, что включение в схему энергетической установки блока улавливания углекислого газа влияет на конечную стоимость и энергоэффективность всей системы. В связи с этим предлагается использование дешевых, доступных и нетоксичных реагентов в составе технологии улавливания выделяющегося углекислого газа. В блок декарбонизации направляются уходящие газы после газовой турбины, отработавшие газы твердооксидного топливного элемента после других аппаратов, например парогенератора, реформера топлива и т. д.

На основе полученных экспериментальных лабораторных исследований была разработана технологическая схема блока по улавливанию и утилизации углекислого газа, позволяющего снизить выбросы диоксида углерода в атмосферу и работающего по замкнутому циклу, в составе установки твердооксидного топливного элемента при производстве тепловой и электрической энергии (рис. 2).

В блоке по улавливанию и утилизации углекислого газа в качестве абсорбента используется 6 % раствор NaOH. Технологическая схема включает абсорбер для проведения процесса утилизации углекислого газа и контактную емкость для отделения образовавшихся продуктов утилизации и регенерированного раствора NaOH. В фильтр-прессе производится обезвоживание шламовой воды, которая отправляется на абсорбер для повторного использования совместно с регенерированным раствором NaOH из контактной емкости. Все линии, связанные с абсорбером, контактной емкостью и фильтр-прессом, присоединены методом спайки труб, выполненных из химически стойкого материала [20].

В табл. 2 представлены результаты сравнения разработанных и других существующих технологий утилизации CO₂ для малых потребителей электроэнергии на разных этапах использования топлива. Результаты ранжированы от единицы до тройки, где три – это максимум. Технологии оценивались по критериям эффективности улавливания, сложности устройства, стоимости и экологичности технологии.

Так, на стадии очистки топлива рассматривались методы физической и химической адсорбции. Методы физической адсорбции показывают высокую экологичность и экономичность, простоту процесса, однако улавливающая способность ниже в сравнении с методами химической адсорбции. Поэтому предполагается применение композиционных материалов.

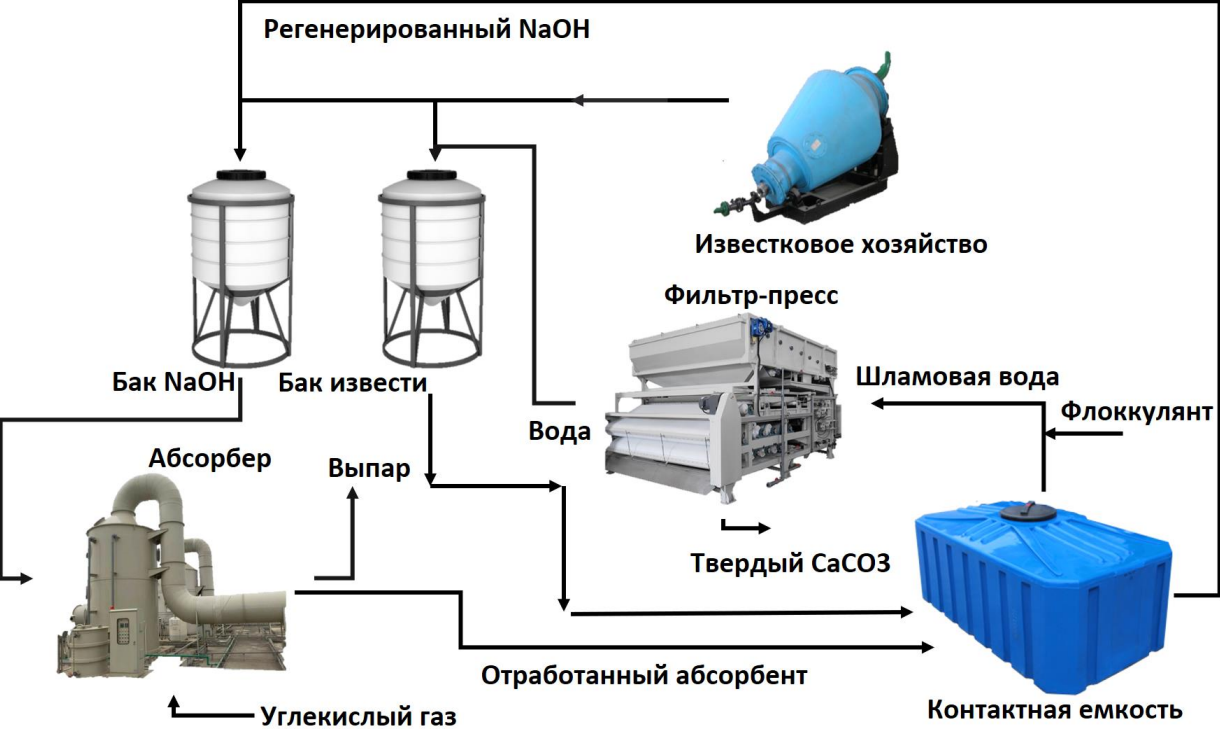


Рис. 2. Технологическая схема блока сорбции углекислого газа
Fig. 2. Technological diagram of the carbon dioxide sorption unit

Таблица 2. Сравнительная характеристика технологий утилизации углекислого газа для малых потребителей энергии мощностью менее 100 кВт для промышленных и менее 10 кВт для социальных объектов

Table 2. Comparative characteristics of carbon dioxide utilization technologies for small energy consumers with a capacity of less than 100 kW for industrial facilities and less than 10 kW for social facilities

Способ Method	% удаления removal %	Сложность Complexity	Стоимость Price	Экологичность Environmental friendliness
Предварительная обработка топлива/Fuel pre-treatment				
Физическая адсорбция Physical adsorption	2	1	1	3
Химическая адсорбция Chemical adsorption	3	2	2	2
В процессе использования топлива/During fuel use				
Топливные элементы/Fuel cells	1	3	3	3
Обработка отходов/Waste treatment				
Абсорбция аминами Absorption with amines	3	2	3	1
Абсорбция щелочами Absorption with alkalis	3	2	2	1
Физическая абсорбция Physical absorption	3	2	3	1
Криогенные технологии Cryogenic technologies	3	3	3	2
Для всех этапов/For all stages				
Мембранные технологии Membrane technologies	3	2	2	2
Биотехнологии/Biotechnology	3	3	2	3

Для процесса использования топлива на сегодняшний день топливные элементы и гибридные системы на их основе являются наиболее эффективной технологией декарбонизации энергопроизводства для малых потребителей энергии, но все еще имеют высокую стоимость и сложность конструкции.

При удалении CO₂ из дымовых газов предпочтение отдается методам абсорбции, которые обеспечивают практически 100%-ю декарбонизацию, однако они характеризуются, как правило, низкой экологичностью и высокой стоимостью.

При использовании моноэтаноламина необходимо применение оборудования для регенерации. При регенерации аминов стоит учитывать, что они подвергаются деструкции, особенно негативно на моноэтаноламин влияют сернистые и азотистые соединения. При переходе на промышленный масштаб использования аминовая очистка имеет высокую стоимость. Для декарбонизации газовых выбросов стоимость процесс энергопроизводства увеличивается на 8–11 % при использовании аминов. Применение раствора аммиака сопровождается не только сложностями в регенерационном процессе, но и сильным, резким запахом.

По эффективности улавливания раствор гидроксида натрия обладает аналогичной эффективностью с аминоксодержащими растворами. При обеспечении цикличности в замкнутом цикле с регенерацией применение раствора гидроксида натрия в

технологическом процессе декарбонизации позволит реализовать высокую экономическую эффективность, безопасность персонала и окружающей среды.

Заключение

Для всех трех категорий технологий улавливания и хранения углерода (CCS) в работе предлагаются способы декарбонизации процесса энергопроизводства.

Для удаления CO₂ на стадии предварительной конверсии топлива целесообразно использование композитных адсорбентов на основе экологичных и недорогих природных материалов из бентонита с включением добавок химических веществ (оксидов, гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов). Адсорбционная очистка позволяет удалить до 95–98 % углекислого газа из топлива.

Для категории удаления CO₂ на стадии выработки энергии лучшим способом по снижению выбросов в атмосферу является использование без- и низкоуглеродных энергоустановок. Так, в качестве примера предложена гибридная энергосистема, включающая микрогазовую турбину с рекуперацией тепла, высокотемпературный топливный элемент и другие аппараты и связывающие их материальные потоки, производящие тепловую, электро-энергию, пар, горячую воду с низкими выбросами углерода. В таком варианте гибридная система мо-

жет работать как автономный источник энергии для небольших социальных и коммерческих объектов, представляя пилотный этап инженерно-конструкторского воплощения результатов гибридной системы промышленного уровня.

В случае обеспечения потребности полной декарбонизации процесса энергопроизводства для удаления углекислого газа на стадии выделения CO₂ из смеси дымовых газов после конверсии топлива предлагается оснащение энергоустановок блоком удаления углекислого газа из дымовых газов абсорбционным методом. Предлагаемая технология улавливания и хранения углекислого газа на основе технологии замкнутого цикла на стадии постконверсии топлива характеризуется простотой воплощения, экономической доступностью и обеспечивает 100 % декарбонизацию процесса энергопроизводства.

Таким образом, как для крупных производителей, так и для малых потребителей энергии нужно руководствоваться принципами экологичности и экономичности при внедрении мероприятий по улавливанию и хранению углекислого газа, а для повышения процента удаления углекислого газа осуществлять технологии декарбонизации на всех этапах процесса производства электро- и тепловой энергии при конверсии, использовании топлива и газообразных отходов энергопроизводства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cuéllar-Franca R.M., Azapagic A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts // *Journal CO2 Utilization*. – 2015. – № 9. – P. 82–102. DOI: doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001.
2. Leung D.Y.C., Caramanna G., Maroto-Valer M.M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies // *Renew Sustain Energy Rev*. – 2014. – № 39. – P. 426–443. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093.
3. Rubin E., Davison J.E., Herzog H.J. The cost of CO2 capture and storage // *International J Greenh Gas Control*. – 2015. – № 40. – P. 378–400. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093.
4. Post-combustion CO2 Capture with chemical absorption: a state-of-the-art review / M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, C. Ramshaw // *Chem Eng Res Des*. – 2011. – № 89 (9). – P. 1609–1624. DOI: doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005.
5. Wang M., Oke E. Special issue on carbon capture in the context of carbon capture, utilisation and storage (CCUS) // *Int J Coal Sci Technol*. – 2017. – № 4. – P. 1–4. DOI: doi.org/10.1007/s40789-017-0162-5.
6. A critical review on deployment planning and risk analysis of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) toward carbon neutrality / S. Chen, J. Liu, Q. Zhang, F. Teng, B.C. McLellan // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2022. – № 167. – P. 112537. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2022.112537.
7. Advances in Carbon Capture and Use (CCU) technologies: a comprehensive review and CO2 mitigation potential analysis / C.B. Peres, P.M.R. Resende, L.J.R. Nunes, L.C. Morais // *Clean Technol*. – 2022. – № 4. – P. 1193–1207. DOI: doi.org/10.3390/cleantechnol4040073.
8. Carbon capture utilization and storage in review: Sociotechnical implications for a carbon reliant world / H. McLaughlin, A.A. Littlefield, M. Menefee, A. Kinzer, T. Hull, B.K. Sovacool // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2023. – № 177. – P. 113215. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2023.113215.
9. Net-zero emissions chemical industry in a world of limited resources / P. Gabrielli, L. Rosa, M. Gazzani, R. Meys, A. Bardow, M. Mazzotti, G. Sansavini // *One Earth*. – 2023. – № 6 (6). – P. 682–704. DOI: doi.org/10.1016/j.oneear.2023.05.006.
10. From fossil to green chemicals: sustainable pathways and new carbon feedstocks for the global chemical industry / G. Lopez, D. Keiner, M. Fasihi, T. Koiranen, C. Breyer // *Energy & Environmental Science*. – 2023. – № 16 (7). – P. 2879–2909. DOI: doi.org/10.1039/D3EE00478C.
11. Design and calculation of an environmentally friendly carbon-free hybrid plant based on a microgas turbine and a solid oxide fuel cell / I. Beloev, A. Filimonova, A. Chichirov, A. Vinogradov, I. Iliev // *E3S Web of Conferences*. – 2023. – 404. – P. 01004. DOI: doi.org/10.1051/e3sconf/202340401004.

12. 3D-hierarchical porous functionalized carbon aerogel from renewable cellulose: An innovative solid-amine adsorbent with high CO₂ adsorption performance / X. An, T. Li, J. Chen, D. Fu // *Energy*. – 2023. – № 274. – 127392. DOI: doi.org/10.1016/j.energy.2023.127392.
13. Обзор технологий декарбонизации производства тепловой и электрической энергии / А.А. Филимонова, А.Ю. Власова, Н.Д. Чичирова, Р.Ф. Камалиева // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии*. – 2023. – № 2. – Т. 16. – С. 149–174. – EDN XVHEQK.
14. Comparative Analysis of Sorption Materials for a Hybrid Power Plant with a SOFC / I. Beloev, A.A. Filimonova, A.Y. Vlasova, R.F. Kamaliev, A.S. Vinogradov, I.K. Iliev // 2023 4th International Conference on Communications, Information, Electronic and Energy Systems (CIEES). – 2023. – P. 1–5. DOI: doi.org/10.1109/CIEES58940.2023.10378813.
15. Covalent-organic porous framework (COF) integrated hybrid membranes for energy and environmental applications: current and future perspectives / P. Mohan, B. Sasikumar, S.A. Gokula, K.G. Arthanareeswaran // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2023. – № 59. – 105067. DOI: doi.org/10.1016/j.jtice.2023.105067.
16. Рябов Г.А., Тумановский А.Г., Епихин А.Н. Декарбонизация при производстве электроэнергии и тепла на твердотопливных электростанциях // *Теплоэнергетика*. – 2023. – № 1. – С. 5–20.
17. Филиппов С.П., Жданев О.В. Возможности использования технологий улавливания и захоронения диоксида углерода при декарбонизации мировой экономики // *Теплоэнергетика*. – 2022. – № 9. – С. 5–21.
18. Лукутин Б.В., Муравьев Д.И. Перспективы децентрализованных систем электроснабжения постоянного тока с распределённой солнечной генерацией // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2020. – № 6. – Т. 331. – С. 184–196.
19. Печенкин А.В. Утилизация водородосодержащих отходов нефтепереработки в гибридной энергосистеме с высокотемпературным топливным элементом: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2023. – 20 с.
20. Блок по улавливанию и утилизации углекислого газа: пат. № 217760 U1 Российская Федерация; заявл. 25.01.2023; опубл. 17.04.2023, Бюл. № 11.

Информация об авторах

Антонина Андреевна Филимонова, доктор технических наук, доцент кафедры химии и водородной энергетики, Казанский государственный энергетический университет, Россия, 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51; <https://orcid.org/0000-0001-6238-188X>; aachichirova@mail.ru

Азамат Русланович Гиззатуллин, аспирант кафедры атомных тепловых электрических станций, Казанский государственный энергетический университет, Россия, 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51; gizzatar@gmail.com

Алена Юрьевна Власова, кандидат технических наук, доцент кафедры атомных тепловых электрических станций, Казанский государственный энергетический университет, Россия, 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51; vlasovaay@mail.ru

Наталия Дмитриевна Чичирова, доктор химических наук, заведующая кафедрой атомных тепловых электрических станций, Казанский государственный энергетический университет, Россия, 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51; ndchichirova@mail.ru

Поступила в редакцию: 30.01.2024

Поступила после рецензирования: 14.03.2024

Принята к публикации: 28.10.2024

REFERENCES

1. Cuéllar-Franca R.M., Azapagic A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal CO₂ Utilization*, 2015, no. 9, pp. 82–102. DOI: doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001.
2. Leung D.Y.C., Caramanna G., Maroto-Valer M.M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renew Sustain Energy Rev*, 2014, no. 39, pp. 426–443. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093.
3. Rubin E., Davison J.E., Herzog H.J. The cost of CO₂ capture and storage. *International J Greenh Gas Control*, 2015, no. 40, pp. 378–400. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093.
4. Wang M., Lawal A., Stephenson P., Sidders J., Ramshaw C. Post-combustion CO₂ Capture with chemical absorption: a state-of-the-art review. *Chem Eng Res Des*, 2011, no. 89 (9), pp. 1609–1624. DOI: doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005.
5. Wang M., Oko E. Special issue on carbon capture in the context of carbon capture, utilisation and storage (CCUS). *Int J Coal Sci Technol*, 2017, no. 4, pp. 1–4. DOI: doi.org/10.1007/s40789-017-0162-5.
6. Chen S., Liu J., Zhang Q., Teng F., McLellan B.C. A critical review on deployment planning and risk analysis of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) toward carbon neutrality. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, no. 167, 112537. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2022.112537.
7. Peres C.B., Resende P.M.R., Nunes L.J.R., Morais L.C. Advances in Carbon Capture and Use (CCU) technologies: a comprehensive review and CO₂ mitigation potential analysis. *Clean Technol*, 2022, no. 4, pp. 1193–1207. DOI: doi.org/10.3390/cleantechnol4040073.
8. McLaughlin H., Littlefield A.A., Menefee M., Kinzer A., Hull T., Sovacool B.K. Carbon capture utilization and storage in review: sociotechnical implications for a carbon reliant world. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, no. 177, 113215. DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2023.113215.

9. Gabrielli P., Rosa L., Gazzani M., Meys R., Bardow A., Mazzotti M., Sansavini G. Net-zero emissions chemical industry in a world of limited resources. *One Earth*, 2023, no. 6 (6), pp. 682–704. DOI: doi.org/10.1016/j.oneear.2023.05.006.
10. Lopez G., Keiner D., Fasihi M., Koironen T., Breyer C. From fossil to green chemicals: sustainable pathways and new carbon feedstocks for the global chemical industry. *Energy & Environmental Science*, 2023, no. 16 (7), pp. 2879–2909. DOI: doi.org/10.1039/D3EE00478C.
11. Beloev I., Filimonova A., Chichirov A., Vinogradov A., Iliev I. Design and calculation of an environmentally friendly carbon-free hybrid plant based on a microgas turbine and a solid oxide fuel cell. *E3S Web of Conferences*, 2023, no. 404, 01004. DOI: doi.org/10.1051/e3sconf/202340401004.
12. An X., Li T., Chen J., Fu D. 3D-hierarchical porous functionalized carbon aerogel from renewable cellulose: an innovative solid-amine adsorbent with high CO₂ adsorption performance. *Energy*, 2023, no. 274, 127392. DOI: doi.org/10.1016/j.energy.2023.127392.
13. Filimonova A.A., Vlasova A.Y., Chichirova N.D., Kamalieva R.F. Overview of Decarbonization Technologies for Thermal and Electric Energy Production. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 2023, vol. 16, no. 2, pp. 149–174. (In Russ.)
14. Beloev I., Filimonova A.A., Vlasova A.Y., Kamalieva R.F., Vinogradov A.S., Iliev I.K. Comparative analysis of sorption materials for a hybrid power plant with a SOFC. *2023 4th International Conference on Communications, Information, Electronic and Energy Systems (CIEES)*, 2023. pp. 1–5. DOI: doi.org/10.1109/CIEES58940.2023.10378813.
15. Mohan P., Sasikumar B., Gokula S.A., Arthanareeswaran K.G. Covalent-organic porous framework (COF) integrated hybrid membranes for energy and environmental applications: current and future perspectives. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2023, no. 59, 105067. DOI: doi.org/10.1016/j.jtice.2023.105067.
16. Ryabov G.A., Tumanovsky A.G., Epikhin A.N. Decarbonization in the production of electricity and heat at solid fuel power plants. *Thermal Engineering*, 2023, no. 1, pp. 5–20. (In Russ.)
17. Filippov S.P., Zhdanev O.V. Possibilities of using carbon dioxide capture and disposal technologies for decarbonization of the world economy. *Thermal Engineering*, 2022, no. 9, pp. 5–21. (In Russ.)
18. Lukutin B.V., Muravyov D.I. Prospects for decentralized DC power supply systems with distributed solar generation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, no. 6, vol. 331, pp. 184–196. (In Russ.)
19. Pechenkin A.V. *Utilization of hydrogen-containing oil refining waste in a hybrid energy system with a high-temperature fuel cell*. Cand. Diss. Kazan, 2023. 20 p. (In Russ.)
20. Filimonova A.A., Vlasova A.Y., Chichirova N.D., Chichirov A.A., Minibaev A.I. *Block for carbon dioxide capture and utilization*. Patent RF, no. 217760, 2023. (In Russ.)

Information about the authors

Antonina A. Filimonova, Dr. Sc., Associate Professor, Kazan State Power Engineering University, 51, Krasnoselskaya street, Kazan, 420066, Russian Federation; <https://orcid.org/0000-0001-6238-188X>; aachichirova@mail.ru

Azamat R. Gizzatullin, Postgraduate Student, Kazan State Power Engineering University, 51, Krasnoselskaya street, Kazan, 420066, Russian Federation; gizzatar@gmail.com

Alena Yu. Vlasova, Cand. Sc.s, Associate Professor, Kazan State Power Engineering University, 51, Krasnoselskaya street, Kazan, 420066, Russian Federation; vlasovaay@mail.ru

Natalia D. Chichirova, Dr. Sc., Head of Nuclear Thermal Power Plants Department, Kazan State Power Engineering University, 51, Krasnoselskaya street, Kazan, 420066, Russian Federation; ndchichirova@mail.ru

Received: 30.01.2024

Revised: 14.03.2024

Accepted: 28.10.2024