

Технологии снижения выбросов CO₂ в атмосферу при использовании природного газа в теплоэнергетике

К. А. Гордин, М. В. Синкевич, А. С. Косой, О. С. Попель и Л. Е. Вендланд
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: smvmikl@mail.ru

Статья поступила в редакцию 8 декабря 2022 г.

Аннотация. Ископаемые виды топлива составляют значительную часть мировых энергетических ресурсов, и, вероятно, так будет в течение ближайших десятилетий. Усилия мирового научного сообщества по существенному снижению выбросов углекислого газа (CO₂) для смягчения глобальных климатических изменений критически значимо для продолжения использования ископаемых топлив в энергетике. Даже в самых умеренных сценариях развития мировой энергетики в течение 2030–2050 годов доли угля и нефти будут основательно сокращены в энергобалансе, и только потребление природного газа может немного подрасти к 2050 году. Анализ сценариев потребления ископаемого топлива в мировой энергетике показывает, что, наиболее вероятно, новое поколение энергетического оборудования больших мощностей будет использовать, в первую очередь, природный газ. Поэтому основное внимание в работе было уделено рассмотрению технологий улавливания CO₂ при использовании природного газа в энергетике. Проведен анализ и сравнение основных технологических направлений улавливания CO₂: улавливание CO₂ из продуктов сгорания, улавливание CO₂ в цикле сжигания природного газа и при сжигании природного газа в среде технически чистого кислорода. Выполнено сопоставление существующих и разрабатываемых технологий улавливания CO₂, предлагаемых к использованию в промышленной энергетике, с оценкой перспектив их возможной практической реализации. Сделан сравнительный обзор новейших технологий улавливания CO₂, таких как гибридные мембранные адсорбирующие системы, технологии с химическими циклами. Подробно рассмотрены циклы с газовыми турбинами с кислородным сжиганием, — одна из наиболее перспективных современных технологий улавливания CO₂ на электростанциях, работающих на природном газе. Сравнительный анализ современных технологий улавливания CO₂ и прогнозных данных мирового энергопотребления позволяют сделать однозначный вывод о необходимости создания нового энергетического оборудования, которое наряду с высокими показателями тепловой эффективности будет отличаться отсутствием выбросов в атмосферу CO₂ и других вредных веществ. <https://doi.org/10.33849/2022113>

1. ВВЕДЕНИЕ

Мировая общественность озабочена климатическими изменениями, которые увязывают с антропогенными выбросами парниковых газов и, в первую очередь, с выбросами CO₂.

В долгосрочной перспективе увеличивается количество государств, взявших на себя обязательства сократить выбросы парниковых газов до нуля. Хотя менее чем у четверти участников эти обязательства зафиксированы во внутреннем законодательстве, лишь у совсем немногих обязательства подкреплены конкретными мерами или политикой по их полному выполнению [1].

Мировым экспертным сообществом разработаны несколько сценариев развития мировой экономики, в частности, энергетики, с учетом выполнения требований по предотвращению изменения климата. Сценарий, наиболее соответствующий заявленной политике ряда государств (STEPS) учитывает только умеренные стратегии развития [1]. Согласно этому сценарию, ежегодные выбросы CO₂, связанные с энергетикой и промышленными процессами, должны вырасти с 34 Гт в 2020 году до 36 Гт в 2030 году и остаться на этом уровне до 2050 года. Для стран с развитой экономикой в сценарии STEPS предполагается, что возобновляемые источники энергии должны будут обеспечивать почти 55% производства электроэнергии в 2050 году (рост с 29% в 2020 году) [1]. В период с 2020 по 2050 год ожидается, что глобальное использование угля должно сократиться на 15%; потребление нефти в 2050 году будет на 15%

выше, чем в 2020 году; а потребление природного газа увеличится почти на 50% [1].

На рисунке 1 показана ожидаемая эволюция мирового топливного баланса в период с 2000 по 2050 год по сценарию STEPS [1]. Использование угля, достигшее пика в 2014 году, сократится примерно на 15%. Резко упав в 2020 году из-за пандемии, спрос на нефть восстановится к 2023 году и достигнет плато вскоре после 2030 года. Спрос на природный газ увеличится с 3900 миллиардов кубометров в 2020 году до 4600 миллиардов кубометров в 2030 году и 5700 миллиардов кубометров в 2050 году.

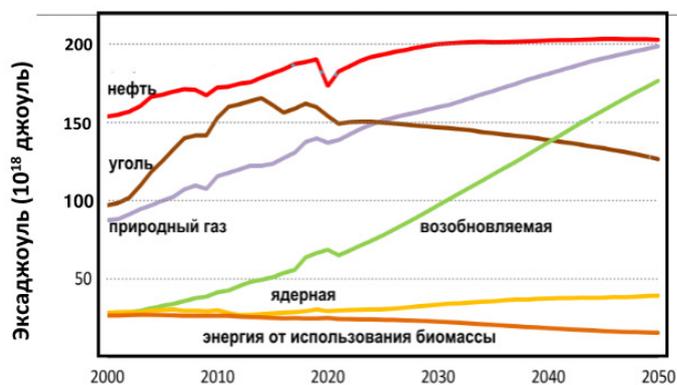


Рисунок 1. Прогнозируемое изменение мирового топливного баланса в период 2000–2050 гг [1]. (Количество потребляемого топлива выражено в эксаджоулях).

По другому сценарию (АРС) предполагается, что все объявленные национальные нулевые обязательства по выбросам будут выполнены полностью и своевременно, независимо от того, выполняются они в настоящее время или нет. Глобальные выбросы CO_2 , связанные с энергетикой и промышленными процессами, упадут до 30 Гт в 2030 году и до 22 Гт в 2050 году [1]. Мировое производство электроэнергии по сценарию АРС почти удвоится и превысит 50 000 ТВтч в 2050 году. Доля возобновляемых источников энергии в производстве электроэнергии должна вырасти почти до 70% в 2050 году. Спрос на нефть упадет примерно на 10% к 2050 году. Использование угля по сценарию АРС снизится на 50% к 2050 году, в то время как использование природного газа увеличится на 10% к 2025 году и останется примерно на этом уровне до 2050 года. При производстве электроэнергии в сценарии АРС, для достижения чистых нулевых выбросов центральную роль должны играть такие мероприятия как отказ от использования угля при электрификации, существенный рост энергоэффективности, использование энергоисточников с нулевыми вредными выбросами. Эксперты подчеркивают, что реализация планов значительно отстает от того, что необходимо для достижения глобальных нулевых выбросов к 2050 году [1].

В рамках политики сдерживания изменения климата Европейская комиссия представила проект закона о введении пограничного углеродного сбора [2, 3]. Политика учета “углеродного следа” в импортируемой продукции направлена на стимулирование торговых партнеров в области совершенствования внутренней экологической политики, но при этом может негативно сказаться на объемах поставок из России, треть экспорта которой приходится на ЕС.

Уровень “углеродного следа” в технологической цепочке товара зависит от энергетической базы генерации для целей производства. Согласно прогнозам Европейской комиссии, ископаемое топливо по-прежнему будет обеспечивать около половины потребления энергии ЕС в 2030 году. На рисунке 2 показана ожидаемая эволюция структуры потребления энергии в ЕС [3].

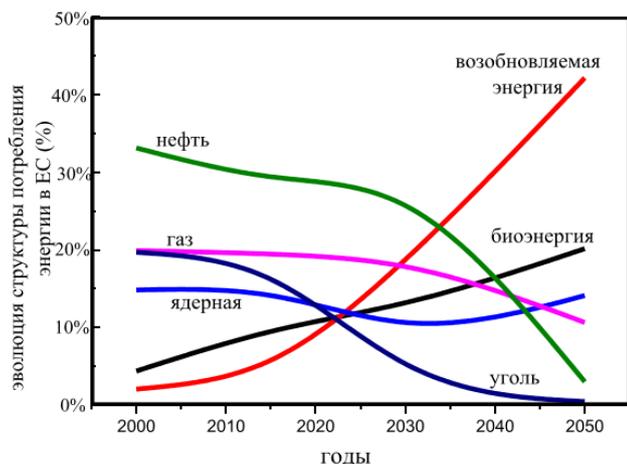


Рисунок 2. Эволюция структуры потребления энергии в ЕС (%) по годам [3].

Использование угля должно быть существенно сокращено к 2030 году, а в течение 2030–2050 годов нефть,

как и уголь будут практически полностью выведены из энергоданса, в то время как потребление природного газа будет составлять десятую часть энергопотребления ЕС к 2050 году.

Таким образом, можно сделать вывод, что в обозримой перспективе, по крайней мере до 2050 года, природный газ будет оставаться основным органическим топливом — источником получения первичной энергии.

Сейчас встает вопрос об оперативной адаптации российской экономики к европейским нововведениям, ведь экономический эффект от введения пограничного углеродного налога ЕС критичен для российских экспортеров: потенциально пограничный углеродный сбор может оказать влияние на 42% экспортного потока из России в ЕС [3].

Потенциальные риски введения пограничного углеродного сбора стимулируют предпринимать меры не только на федеральном уровне, но и на уровне компаний. Общий тренд политики бизнес-среды должен быть направлен на сокращение “углеродного следа” в продукции и привлечение дополнительных средств в энергосберегающие и низкоуглеродные технологии. При этом надо учитывать, что то оборудование, в которое начинаются инвестиции сегодня, появится на рынке через 10–15 лет.

Исходя из отраслевой статистики по предельным срокам эксплуатации ТЭС РАО “ЕЭС России”, для обеспечения состояния электрогенерирующего оборудования, отвечающего современным требованиям, нужно довести годовые темпы его обновления до 7–10 ГВт [4]. Ожидается новое поколение мощных газовых турбин с параметрами, позволяющими при их использовании в бинарном парогазовом цикле достичь КПД ПГУ не менее 63–65% при работе в конденсационном режиме [4]. Но кроме высокого КПД потребуются еще и улавливание CO_2 . Это требование может существенно перекроить рынок электрогенерирующего оборудования. Может сложиться так, что компании, отмахнувшиеся от этого требования сегодня, останутся не у дел завтра, даже предлагая оборудование с самым высоким КПД. В то же время открывается окно возможности для компаний, которые смогут в ближайшее время предложить оборудование с улавливанием CO_2 . Вопрос состоит в том, будут ли на этом обширном рынке присутствовать отечественные компании.

Таким образом, для энергомашиностроительной отрасли необходимо поставить задачу по созданию нового энергетического оборудования, использующего ископаемое топливо, и в первую очередь природный газ, для перехода к энергетике больших мощностей нового поколения. Это должно быть энергетическое оборудование различного типа с высокой тепловой эффективностью, но отличающееся отсутствием выбросов в атмосферу CO_2 и других вредных веществ.

2. УЛАВЛИВАНИЕ CO_2

Когда рассматривают технологии улавливания углерода в энергетике (в зарубежной литературе технологии ССТ), то обычно имеют в виду три основных направления извлечения CO_2 [5–7]. Принципиально, используя эти подходы, можно улавливать диоксид углерода при сжигании любого ископаемого топлива в энергетике:

- наиболее хорошо отработанное направление — улавливание после сжигания (post-combustion): дымовой газ, полученный при сжигании органического топлива, поступает в установку отделения CO_2 . Процедуры, используемые для связывания CO_2 , обычно включают абсорбцию с помощью химического растворителя, адсорбцию и мембранное разделение;
- другое направление — улавливание в процессе предварительного сжигания (pre-combustion): когда топливо перерабатывается внутри энергетического цикла, в реакторе-газификаторе, для получения синтез-газа, богатого водородом и монооксидом углерода. Впоследствии этот синтез-газ поступает в реактор конверсии водяного газа для производства H_2 и CO_2 . Заключительный процесс обеспечивает отделение CO_2 и производство чистого водорода, как правило, путем физической абсорбции;
- еще одно направление — сжигание в кислороде (oxyfuel combustion): топливо сжигается с чистым кислородом вместо воздуха, таким образом отработавший в термодинамическом цикле газ содержит только диоксид углерода и воду, которые легко разделяются водяным конденсатором.

На рисунке 3 приведены принципиальные схемы этих направлений.

Каждое из этих направлений улавливания CO_2 имеет свои преимущества и свои недостатки. Все они снижают эффективность производства электроэнергии и увеличивают стоимость производства.

Главным достоинством направления улавливания CO_2 после сжигания является возможность простого пристраивания системы улавливания на выходе из энергетической установки, что позволяет использовать эту технологию на уже действующих энергоблоках с минимальным вмешательством в энергетическую часть. Основные проблемы — низкое парциальное давление извлекаемого CO_2 , обусловленное его малой концентрацией в отходящих газах и большой объем очищаемых газов, содержащих преимущественно азот. Это приводит к значительным затратам энергии на отделение CO_2 от основного потока газа.

Улавливание CO_2 внутри энергетического цикла обычно применяется вместе с процессами внутрицикловой газификации топлива для получения газов с высоким содержанием CO и H_2 . Главное достоинство этого направления — получение смеси газов с высоким содержанием CO_2 при значительно меньших массовых и объемных расходах, чем при извлечении CO_2 на выходе из энергетической установки. Достигается существенное уменьшение стоимости извлечения CO_2 , а также затраты на его подготовку к дальнейшей транспортировке или захоронению. Основные проблемы этого направления — требуется производить разделение и очистку газов при высоких температурах, необходимо создать новое оборудование и значительно снизить суммарный КПД процесса генерации энергии из-за потерь, связанных с газификацией и очисткой.

Сжигание органического топлива в среде технически чистого кислорода позволяет получать в качестве рабочего тела энергетической установки смесь газов, состоящую преимущественно из CO_2 и H_2O . Кислород для кислородного сжигания топлива производится с помощью обычной (криогенной) установки разделения воз-

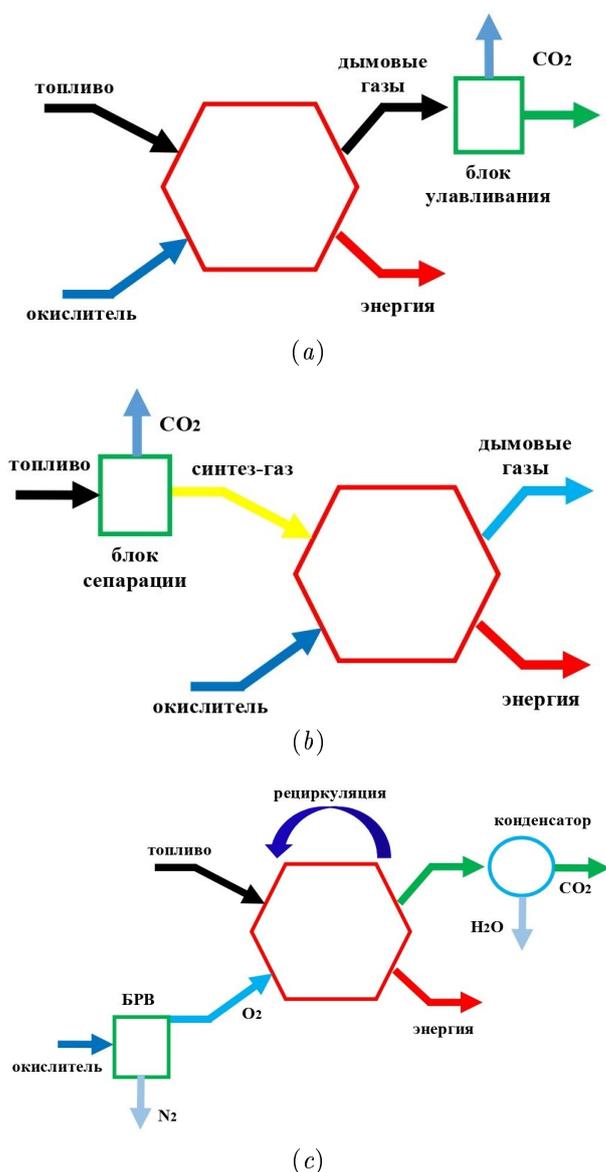


Рисунок 3. Основная группа способов (ССТ) улавливания выбросов CO_2 на ТЭС. БРВ — блок разделения воздуха. (a) Улавливание после сгорания Post-combustion, (b) Технология предварительного сжигания Pre-combustion, (c) Технология сжигания в кислороде oxyfuel combustion.

духа. Сгорание топлива в чистом O_2 приводит к очень высоким температурам сгорания. Чтобы снизить эти температуры, часть продуктов сгорания возвращается обратно в камеру сгорания. Циклы кислородного сжигания топлива обычно основаны на почти стехиометрическом сжигании, когда топливо сжигается с O_2 , разбавленным рециркулирующим дымовым газом. Таким образом, горение происходит в отсутствие азота. Разделение CO_2 осуществляется за счет конденсации воды из дымовых газов, которая является побочным продуктом высокой чистоты, в то время как другие примеси удаляются из потока перед сжатием и хранением CO_2 . Получение чистого CO_2 является основным достоинством этого способа сжигания, а главные недостатки состоят в расходе энергии на разделение воздуха и получение кислорода, необходимости применения новых конструкционных материалов и отсутствии опыта ком-

мерческой эксплуатации ключевых элементов технологической схемы.

Еще один важный аспект улавливания CO_2 — доведение его до кондиций, приемлемых для дальнейших операций (транспортировки, хранения, полезного использования). В этом плане имеет большое значение степень очистки потока CO_2 .

Поведение потока с CO_2 очень сильно зависит от состава смеси. Наличие даже небольших количеств таких химических веществ, как водяной пар, CH_4 , N_2 , H_2S , O_2 и некоторых других углеводородов оказывает значительное влияние на физические свойства и гидравлические параметры (плотность, вязкость) потока. Например, содержание паров воды в потоке должно быть ограничено величинами 50–600 ppm для предотвращения образования угольной кислоты и коррозии трубопроводов из углеродистой и низколегированной стали [8]. Эти свойства потока с CO_2 имеют не только технические, но и важные экономические последствия. Поэтому качество очистки улавливаемого CO_2 имеет важнейшее значение.

3. УЛАВЛИВАНИЕ CO_2 ПОСЛЕ СЖИГАНИЯ

Технологии улавливания CO_2 после сжигания природного газа позволяют отделять его в дымовых газах, очищать, концентрировать и отправлять в хранилище. Концептуально улавливание после сжигания является наиболее простой технологией и его можно применять на существующих энергоблоках без существенного изменения технологии, как показано на рисунке 4.

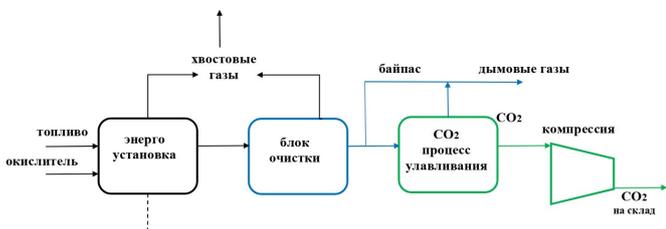


Рисунок 4. Блок-схема энергетической установки с технологией улавливания CO_2 после сжигания.

В основном процесс улавливания после сжигания можно разделить на процессы химического и физического поглощения CO_2 . Процессы химической абсорбции являются наиболее часто используемой технологией улавливания после сжигания [9]. Как правило, абсорбенты представляют собой смесь водных аминов, но могут также включать соли аминокислот, аммиак и ионные жидкости, тогда как в случае твердых сорбентов они могут состоять из петлевых соединений кальция и других. В процессах абсорбции жидкостями можно обрабатывать потоки газа с высоким или низким давлением, но на скорость улавливания влияют термодинамические условия. Обычно достаточно двух стадий:

- абсорбция CO_2 из выхлопных газов водным раствором растворителя в абсорбирующем реакторе (низкие температуры и высокие давления);
- регенерация растворителя для получения потока чистого CO_2 в дистилляционной колонне (высокие температуры и низкое давление).

Оптимальный растворитель должен иметь низкую энергию для регенерации, высокую способность абсорбирования CO_2 , химическую стабильность, низкую летучесть и ограниченный состав растворителя. Современные растворители представлены моноэтаноламином (МЭА), который имеет достаточно низкие требования к теплу для регенерации, достаточную стабильность и незначительные потери. На рисунке 5 показана блок-схема системы абсорбции/дистилляции для улавливания CO_2 .

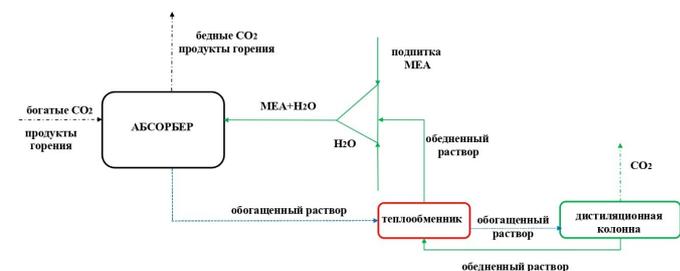


Рисунок 5. Схема улавливания CO_2 из продуктов сгорания с помощью процесса химической абсорбции раствором моноэтаноламина.

Дымовой газ, богатый CO_2 , реагирует с МЭА в абсорбционной колонне, образуя обедненный CO_2 дымовой газ и богатый углеродом раствор амина на дне абсорбера. Богатый растворитель предварительно нагревается в теплообменнике обедненным растворителем, регенерированным в дистилляционной колонне.

Богатый растворитель поступает в дистилляционную колонну, где его температура достигает 120–140 °С при низком давлении, чтобы регенерировать раствор и получить поток чистого CO_2 . Бедный растворитель передает свое тепло богатому растворителю, и он смешивается со свежим МЭА и водой перед поступлением в колонну абсорбера. Потребление первичной энергии (снижение эффективности) связано с регенерацией растворителя в дистилляционной колонне.

Большинство установок с улавливанием CO_2 после сгорания, использует растворители группы МЭА, так как эта технология имеет более высокий уровень технологической готовности, чем другие технологии. Технология с МЭА позволяет улавливать 87% выбросов CO_2 при дополнительных энергозатратах около 24% по сравнению с установкой без процесса улавливания [8]. Ряд технологий улавливания с помощью других химических абсорбентов коммерчески используются на электростанциях, работающих на нефти, природном газе и угле и позволяют улавливать 85–90% CO_2 и доводить степень очистки потока CO_2 до 95% [10].

Разрабатываются и новые технологии улавливания CO_2 после сжигания, такие, например, как кальциевый цикл, технология с химическим контуром горения, мембранное разделение, в том числе технология мембранных полимеров [11, 12]. Хотя эти технологии и предполагают снижение затрат на улавливание в будущем, но пока они реализованы только на небольших опытных установках.

4. УЛАВЛИВАНИЕ CO₂ ПЕРЕД СЖИГАНИЕМ

Улавливание диоксида углерода перед сжиганием представляет собой процесс декарбонизации первичного топлива путем его газификации (уголь/биомасса) или парового риформинга/частичного окисления для природного газа и последующего отделения CO₂. В результате установка производит почти чистый водород. Нагретое первичное топливо поступает в реактор-газификатор с воздухом (или O₂) и водой (или паром), обычно под давлением. После процесса газификации образуется синтез-газ, состоящий в основном из окиси углерода, двуокиси углерода, водорода и метана. Синтез-газ, обогащенный H₂, может сжигаться в газовых турбинах, котлах и печах, а когда H₂ достаточно очищен, его можно использовать в топливных элементах или на нефтеперерабатывающих заводах, в таких технологиях как гидроочистка, гидрообработка и т.д.

В литературе рассматриваются различные схемы реализации улавливания CO₂ перед сжиганием на энергоустановках, но наиболее распространенной технологией является интегрированный комбинированный цикл с внутрицикловой газификацией (IGCC). Концентрация CO₂ в процессе улавливания перед сжиганием выше, чем в процессах улавливания после сжигания, и поэтому энергия, необходимая только для отделения CO₂, ниже. Для схем с IGCC концентрация CO₂ может находиться в диапазоне 35–40% моль после конверсии водяного газа и удаления воды (15–25% моль для природного газа) [8].

При улавливании CO₂ перед сжиганием чаще используются технологии физического поглощения, чем технологии химической абсорбции. Несколько новых технологий улавливания CO₂ при предварительном сжигании, включая высокотемпературные проницаемые мембраны, находятся в стадии разработки. Эти технологии основаны на использовании карбоната оксида магния или оксида кальция с регенерацией путем прокалывания полученного карбоната магния или карбоната кальция [10].

Физические растворители для кислого газа, содержащие H₂S и CO₂, разрабатываются с 50-х годов прошлого века. В глобальном масштабе предприятия по улавливанию CO₂ существовали с 70-х годов, начиная с завода по производству природного газа в Валь-Верде в Техасе, США и газоперерабатывающего завода Шут-Крик, штат Вайоминг, США, которые начали работу в 1972 и 1986 годах соответственно [10].

Не прекращаются разработки новых физических растворителей для улавливания CO₂, при этом исследовательская работа сосредоточена на фторированных растворителях и ионных жидкостях, среди прочих, которые имеют высокую термическую стабильность, чрезвычайно низкое давление пара, а также на тех, которые являются негорючими и нетоксичными.

5. УЛАВЛИВАНИЕ CO₂ С ПОМОЩЬЮ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В последние годы повысился интерес к исследованиям и разработкам с целью усовершенствования мембранной технологии, используемой для улавливания CO₂ до и после сжигания [8]. Несколько научных групп разрабатывают полимерную мембранную технологию

для улавливания углерода после сжигания. Например, Норвежский университет науки и технологий запатентовал поливиниламиновую (PVA_m) мембрану, содержащую аминогруппы, которая была оценена в пилотных испытаниях на электростанции EDP в Португалии.

Мембранные технологии демонстрируют несколько преимуществ по сравнению с другими технологиями улавливания CO₂:

- отсутствует процесс регенерации;
- в конструкции отсутствуют движущиеся компоненты;
- минимальное обслуживание;
- высокая надежность.

Основными недостатками мембранной технологии являются более высокие потребности в энергии и пока еще отсутствие массового производства.

Низкие производственные затраты, высокий градиент давления, отличная работа в условиях отсутствия перегрузок и возможность масштабирования — основные преимущества полимерных мембран, которые используются в основном для разделения газов, несмотря на их ограниченную прочность, проблемы старения и набухания. Полимерные мембраны составляют основную долю мирового рынка газоразделительных мембран (77,46% в 2015 г.) [8].

Тем не менее, неорганические мембраны, безусловно, будут играть важную роль в процессах разделения газов из-за их значительно более длительного срока службы и меньшего воздействия на окружающую среду. Неорганические мембраны могут быть изготовлены из керамических, металлических и углеродных материалов, а в некоторых случаях из смеси этих материалов. Различные механизмы разделения газов зависят от того, является ли микроструктура мембраны плотной или пористой. Первичные мембраны для разделения газов — это плотные керамические мембраны, плотные металлические мембраны и микропористые мембраны.

Мембраны со смешанной матрицей (МММ) состоят из непрерывной полимерной матрицы, в которую погружены наночастицы неорганических материалов. Они считаются мембранами нового поколения для разделения газов, сочетающими в себе характеристики полимерных и минеральных наполнителей. Включенный неорганический материал, такой как цеолиты, частицы диоксида кремния и металлоорганический каркас (MOF), добавляются для улучшения свойств полимеров. Показатели эффективности зависят от доминирующего механизма проникновения газа через мембрану.

Основными показателями эффективности мембран являются газопроницаемость (количество газа, которое проходит через единицу поверхности мембраны в единицу времени под действием единицы перепада давления) и селективность (изменение соотношения компонентов до и после мембраны). В технической литературе часто используется внесистемная единица газопроницаемости gru ($gru = 3,35 \times 10^{-10}$ моль/м² × сек × Па).

Компания Membrane Technology and Research, Inc. (MTR) в сотрудничестве с Министерством энергетики США (DOE), разработала новые мембраны и технологические решения для улавливания CO₂ из дымовых газов. Мембраны класса Polaris™ предлагают наилучшие характеристики по проницаемости для CO₂ и селективности по CO₂/N₂ среди всех существующих на

сегодняшний день мембран. В период с 2012 по 2015 год компания MTR провела серию лабораторных испытаний в Национальном центре улавливания углерода США (NCCC) в Уилсонвилле, тестируя коммерческие мембранные модули Polaris, улавливающие 1 тонну CO_2 в день [13].

На следующем этапе компания MTR спроектировала и построила в NCCC пилотную установку уже в увеличенном масштабе для улавливания 20 тонн CO_2 в день, при концентрации CO_2 в потоке газа 11% и температуре газа 50 °С. Этот поток газа моделировал поток дымовых газов при выработке электроэнергии на угольной станции мощностью 1 МВт (эл.). В 2015 году эта установка проработала около 1500 часов, в течение которых мембранная система показала стабильную работу и достигла коэффициента улавливания CO_2 90%.

Если первая разработанная мембрана имела газопроницаемость по CO_2 1000 гу и селективность CO_2/N_2 равную 50, то для второго поколения (коммерческий масштаб) производительность мембраны улучшилась до 1700 гу, а уже для третьего поколения мембран (только в лабораторных условиях) производительность достигла почти 3000 гу [13].

Хотя в настоящее время абсорбция аминами является ведущей технологией для улавливания CO_2 после сжигания, исследования показывают, что абсорбция амина при улавливании CO_2 из дымовых газов является дорогостоящей и энергоемкой. Расчетные затраты по этой технологии превышают 60 долларов США на тонну CO_2 , что оказывается непривлекательным даже в тех случаях, когда уловленный CO_2 может быть использован. В результате Министерство энергетики США финансирует разработку технологий, основанных на передовых растворителях, мембранах или гибридах, с целью снижения затрат на улавливание до 30\$/т CO_2 или меньше [13].

Предполагается, что технологии использования мембран для улавливания CO_2 в дымовых газах после сжигания станут возможными для проведения демонстрационных испытаний примерно в 2020–2025 годах, а их доступность для коммерческого использования станет возможна в 2025–2030 годах. Эти технологии могут предложить низкую общую стоимость улавливания углерода (~ 40\$/т CO_2) и степень улавливания CO_2 90% при степени очистки потока CO_2 95% [14].

Мембраны для улавливания CO_2 в системах предварительного сжигания должны выдерживать высокие температуры. В настоящее время для этих целей доступны различные типы мембран, такие как пористые неорганические мембраны, палладиевые мембраны, полимерные мембраны и цеолиты. Пилотные испытания различных мембран проводятся в NCCC, США [14].

Мембранные технологии улавливания CO_2 перед сжиганием находятся на ранних стадиях исследований и будут доступны для демонстрационных испытаний примерно в 2030–2035 годах. Стоимость улавливания углерода по этим технологиям оценивается (~ 30\$/т CO_2 , степень улавливания CO_2 составит 95% при степени очистки потока CO_2 99%. Эти технологии для коммерческого внедрения будут доступны в период 2035–2040 годов [14].

6. УЛАВЛИВАНИЕ CO_2 С ПОМОЩЬЮ ХИМИЧЕСКОГО ЗАЦИКЛИВАНИЯ

Потенциально привлекательной альтернативой системам улавливания углерода является технология с использованием ионно-транспортных мембран (ИТМ), называемая технологией химического зацикливания, (chemical looping technology — CLT).

Горение с химическим циклом (chemical looping combustion — CLC) — это технология сжигания с возможностью улавливания CO_2 почти без затрат энергии. Эффект достигается за счет отказа от энергоемкого разделения газов, этапа, типичного для технологий улавливания CO_2 . Таким образом, CLC-технология рассматривалась как потенциальный прорыв для ограничения выбросов CO_2 [15].

В последнее десятилетие были проведены обширные исследования CLC-технологии в отношении разработки носителей кислорода, повышения эффективности различных переносчиков кислорода, организации производства материалов-носителей, исследования кинетики реакции, разработка конструкции и проектирования реакторной системы, испытаний прототипа [16]. На рисунке 6 приведена простейшая схема CLC-технологии с использованием металла, который окисляется в воздушной среде с поглощением O_2 и восстанавливается в среде углеводородного топлива, таким образом, сжигая топливо.

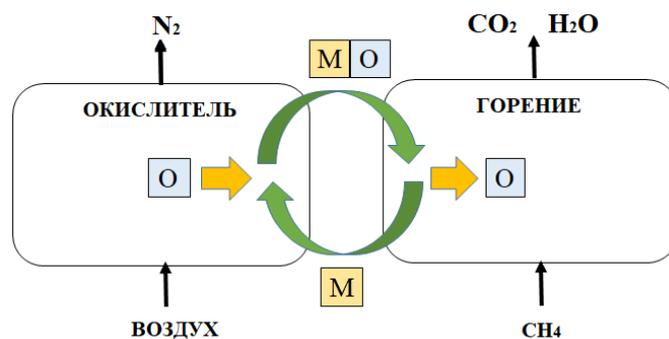


Рисунок 6. Схема технологии химического зацикливания, где синим обозначен процесс окисления: экзотермическая реакция $\text{M} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{MO}$. Желтым обозначен процесс восстановления: эндотермическая реакция $\text{CH}_4 + 4\text{MO} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{M}$

В этой технологии оксид металла используется для переноса O_2 , извлекаемого из воздуха, в топливо. При организации горения в химическом цикле нет прямого контакта между воздухом и топливом, и поэтому потери энергии, присущие процессу разделения CO_2 , уменьшаются [16]. Преимущества CLC-технологии заключаются в том, что в результате сгорания топлива образуется смесь углекислого газа с водяным паром и для этого не требуется производить кислород, как в технологиях кислородного сжигания. Но, очевидно, будут существенные ограничения по температуре горения и связанные с этим большие эксергетические потери.

В работе [17] представлено применение CLC-технологии для выработки электроэнергии на природном газе с улавливанием CO_2 . Улавливание углерода осуществлялось на единичном блоке CLC-реактора, который включал воздушную турбину, CO_2 -турбину вме-

сте с паровым циклом, который рассматривался как базовый цикл. В работе показано, что базовый цикл может обеспечить КПД установки около 52% при температуре окисления 1200 °С. Для достижения разумной эффективности при более низких температурах окисления, авторы организовали повторный нагрев в воздушную турбину, используя несколько СЛС-реакторов. Результаты показали, что в схеме с однократным повторным нагревом может быть обеспечен КПД установки выше 51% при температуре окисления 1000 °С и выше 53% при температуре окисления 1200 °С, включая сжатие CO₂. Авторы пришли к выводу, что незначительное повышение КПД может быть достигнуто за счет использования двойного цикла повторного нагрева. Циклы СЛС также сравнивали с обычной системой улавливания CO₂ после дожигания в растворе амина. Был сделан вывод, что все циклы СЛС демонстрируют более высокий КПД установки с улавливанием CO₂ на уровне 100% по сравнению с традиционной схемой улавливания после сжигания.

Несмотря на большой потенциал, массовая демонстрация СЛС-технологии так и не началась из-за ряда нерешенных технологических вопросов [16]. В частности, не оптимизировано производство материалов-носителей кислорода, весьма ограничен срок службы частиц-носителей, по мнению инвесторов велики производственные затраты.

7. УЛАВЛИВАНИЕ CO₂ ПРИ КИСЛОРОДНОМ СЖИГАНИИ

Система кислородного сжигания разрабатывалась достаточно давно как альтернатива улавливанию CO₂ после сжигания для различных отраслей промышленности и энергетики. Эта технология позволяет отделить кислород от азота перед процессом сжигания, тем самым устраняя большое количество азота в потоке дымовых газов, который фактически состоит только из водяного пара и CO₂ [6]. После удаления путем охлаждения водяного пара получается почти чистый поток CO₂, который можно направлять непосредственно на хранение. Привлекательность технологии кислородного сжигания заключается в том, что отпадает необходимость в дорогостоящей системе улавливания CO₂ после сжигания. Однако для получения технически чистого (95–99%) кислорода, необходимого для горения, требуется установка блока разделения воздуха (ASU) и дополнительный расход энергии на разделение воздуха.

Таким образом, основными компонентами технологии выработки энергии при кислородном сжигании являются: блок разделения воздуха для производства чистого кислорода; котел или газовая турбина для сжигания топлива и выработки тепла и электроэнергии; установка обработки дымовых газов; блок окончательной очистки диоксида углерода. В качестве примера на рисунке 7 показана схема сжигания топлива с чистым кислородом в простейшем газотурбинном цикле. При высоком давлении дымовые газы производят электричество через газовую трубу (прямой цикл) и обеспечивают тепло для вторичного цикла в котле-утилизаторе.

Многие современные исследователи считают, что требование перехода на технологии с нулевыми выбросами CO₂ в атмосферу существенно скажется на электрогенерирующем оборудовании. При этом наибо-

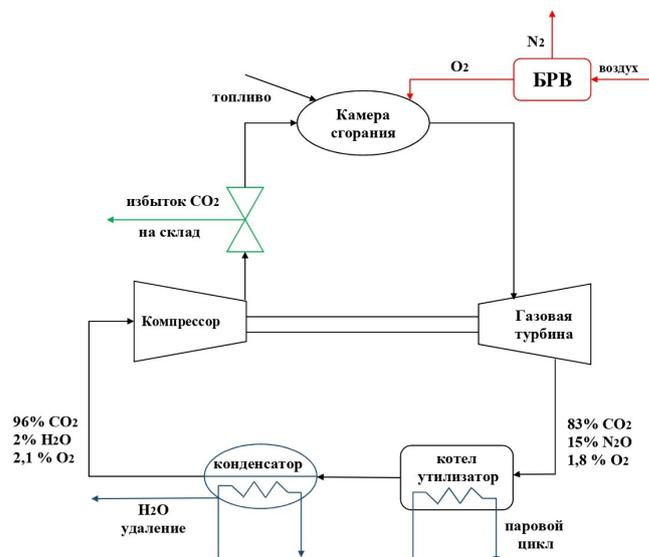


Рисунок 7. Технология улавливания CO₂ при сжигании в кислороде в газотурбинном цикле с рециркуляцией CO₂ (простой цикл).

лее перспективным направлением рассматривается создание оборудования, основанного на принципе кислородного сжигания топлива.

Как первый случай использования кислородного сжигания топлива на действующей электростанции можно рассматривать модернизацию существующей электростанции мощностью 30 МВт в Австралии. На электростанции Callide-A в Квинсленде были использованы две установки разделения воздуха (ASU) на 330 т/сутки и установка сжатия и очистки CO₂ (CPU) на 75 т/сутки, а существующий котел мощностью 30 МВт был модифицирован для кислородного сжигания топлива [18]. Этот проект является значимым шагом в освоении технологий кислородного сжигания топлива, но он реализован на обычном паротурбинном цикле. Такой подход не дает возможности реализовать те термодинамические преимущества, которые потенциально имеются у новых термодинамических циклов, основанных на кислородном сжигании топлива. Поэтому весь дополнительный расход энергии на производство кислорода и удаление CO₂ снижает КПД производства электроэнергии и, таким образом, повышает ее себестоимость. Такая модернизация существующих паротурбинных электростанций может стать коммерчески привлекательна только тогда, когда будут ощутимы штрафы за выбросы CO₂ в атмосферу.

Другой пример демонстрации кислородно-топливной технологии был произведен на экспериментальном стенде, полностью воспроизводящем промышленную энергетическую установку средней мощности (50 МВт), группой компаний Clean Energy Systems, Inc. (CES), Siemens Energy, Inc. и Florida Turbine Technologies, Inc. (FTT) в конце 2012 – начале 2013 гг. [19]. В этом проекте наибольшее внимание уделялось разработке новой системы кислородно-топливного сжигания. С целью ускорения проекта, разработчики использовали материальную часть существующего газотурбинного оборудования. В проекте

были задействованы газовые турбины General Electric GEJ79 и Siemens SGT-900. Разработчики пошли на этапное освоение разрабатываемой технологии. В качестве первого поколения рассматриваются установки с температурой рабочего тела на входе в турбину 1200 К, полезной выходной мощностью 70 МВт и КПД 34% (LHV). Во втором поколении температура увеличивается до 1530 К, мощность увеличивается до 200 МВт и ожидают рост КПД до 40–45% (LHV). Дальнейшее развитие (третье поколение) видится в работах над повышением температуры рабочего тела на входе в турбину (целевое значение 2030 К). При этом, ожидают достижения КПД 50% (LHV). По аналогии с традиционными газотурбинными технологиями предлагаемая схема установки может быть отнесена к простому циклу, и по КПД она не уступает газовым турбинам простого цикла. Но, учитывая оборудование для производства кислорода, такие электростанции будут дороже, и коммерческая привлекательность будет тоже зависеть от штрафных санкций за выбросы CO₂.

Еще один пример пилотного образца опытно-промышленной электростанции мощностью 50 МВт, работающей по кислородно-топливной технологии был построен компанией NET Power Inc. в Техасе. В проекте участвуют: корпорация Toshiba в качестве разработчика и поставщика турбины и камеры сгорания; компания Heatric в качестве разработчика и поставщика рекуперативного теплообменника высокого давления; компания 8 Rivers в качестве разработчика системы управления станцией [20]. Демонстрационная установка обеспечивается кислородом от внешнего поставщика по трубопроводу. В мае 2018 года на этой электростанции был произведен первый “горячий” запуск установки. В настоящее время проект находится в фазе длительных испытаний. Хотя установка подключена к внешней электросети, энергию производит только для внутреннего потребления. В планах компании использовать эту установку в качестве долгосрочного испытательного центра [21]. В основе этой технологии лежит термодинамический цикл, получивший имя своего автора — цикл Аллама, или еще он фигурирует как цикл NET Power. По аналогии с традиционными газотурбинными технологиями это рекуперативный цикл. Различные исследователи показали, что в этом цикле достижим уровень КПД, совсем незначительно уступающий уровню, достигнутому в традиционных парогазовых установках. Полученные КПД колеблются в пределах 52–58% [20, 22–24].

Для рекуперативных циклов ключевым звеном достижения высоких показателей всегда был высокотемпературный теплообменный аппарат, работающий в экстремальных условиях. Проблемы создания таких теплообменных аппаратов всегда сдерживало развитие рекуперативных циклов в традиционных газотурбинных технологиях.

Команда NET Power в качестве очередного шага продвижения этой технологии разрабатывает проект коммерческой электростанции мощностью 300 МВт. Целевые показатели этого проекта в условиях ISO представлены в таблице 1 [20].

С момента своего последнего значительного технологического триумфа в мае 2018 года, когда был произведен первый успешный горячий запуск пилотной установки 50 МВт, NET Power не раскрывает сведений о

Таблица 1. Характеристики ПГУ NET Power

Показатель цикла	Численная величина
1	303
2	511
3	3555
4	923
5	30
6	1158
7	3
8	727
9	56
10	77

- ¹ Полезная выходная мощность, МВт
- ² Потребление тепла природного газа, МВт
- ³ Потребление кислорода, т/сутки
- ⁴ Расход на выходе из турбины, кг/с
- ⁵ Давление на входе в турбину, МПа
- ⁶ Температура на входе в турбину, °С
- ⁷ Давление на выходе из турбины, МПа
- ⁸ Температура на выходе из турбины, °С
- ⁹ Мощность на производство кислорода, МВт
- ¹⁰ Мощность на повышение давления CO₂, МВт

своих разработках, в том числе, о любых достижениях на испытательном стенде NET Power в Ла-Порте, штат Техас [25].

Цикл Аллама вызывает большой интерес многих исследователей. Имеется очень большое количество публикаций, посвященных исследованиям, как цикла в целом, так и отдельных его компонент. В качестве примера можно привести работы, посвященные исследованиям камеры сгорания [26], турбины [27], рекуператора [28].

Представляют большой интерес работы, проводимые в институте Graz [29]. В этом институте над кислородно-топливной технологией работают уже несколько десятилетий. Но проводимые работы еще не вышли за рамки лабораторных исследований. По аналогии с традиционными газотурбинными технологиями предлагаемый цикл можно отнести к бинарным парогазовым установкам. Здесь просматривается явная комбинация высокотемпературного цикла Брайтона с низкотемпературным циклом Ренкина. Предлагаемая схема постоянно совершенствуется. Если ориентироваться на свежие публикации [22], то высокотемпературный цикл по своим параметрам полностью соответствует современным традиционным газовым турбинам (степень повышения давления 40, температура рабочего тела на входе в турбину 1400 °С). Главная отличительная особенность высокотемпературного цикла от традиционных газовых турбин заключается в составе рабочего тела. Рабочее тело представлено смесью водяного пара с углекислым газом. Для охлаждения горячих деталей турбинного тракта используется водяной пар. Тепло, отработавшего в высокотемпературном цикле рабочего тела, утилизируется в низкотемпературном цикле Ренкина. Для передачи этого тепла используется утилизационный котел, который практически ничем не отличается от широко используемых в парогазовых установках. Греющее рабочее тело поступает в котел с атмосферным давлением и температурой 573 °С. Генерируется пар с

температурой 565 °С и давлением 18 МПа. Авторы проекта Graz в своем сравнительном анализе показывают, что их цикл может обеспечить КПД производства электроэнергии даже несколько выше, чем цикл Аллама (в пределах 1% при общем уровне КПД 54%) [22].

Еще из предлагаемых технологий заслуживает отдельного внимания цикл бескомпрессорной парогазовой установки (БКПГУ) [30]. Главная особенность этого цикла заключается в том, что он ориентирован, в первую очередь, на совместное производство электрической и тепловой энергии [31]. Одно из важнейших качеств, которые стремятся обеспечить авторы этого проекта, заключается в возможности регулирования соотношения генерируемого тепла и электричества в широком диапазоне. Достигается такое качество за счет использования сразу двух рециркулирующих компонент рабочего тела (CO_2 и H_2O) и независимого регулирования их расхода. Когда доля H_2O в потоке рециркуляции увеличивается, уменьшается КПД генерации электричества, но увеличивается количество генерируемого тепла, и, при этом, увеличивается коэффициент полезного использования тепла (КИТ). Когда доля H_2O в потоке рециркуляции уменьшается, увеличивается КПД генерации электричества и в предельном случае, когда доля H_2O в потоке рециркуляции нулевая, цикл БКПГУ приближается к циклу Аллама. В этом случае главное отличие заключается в том, что в цикле БКПГУ осуществляется фазовый переход всего потока рециркуляции и повышение давления всех исходных компонент рабочего тела (CO_2 , H_2O , CO_2 и топливо) производится в жидкой фазе насосным оборудованием. Такое решение обусловлено тем, что независимое регулирование расходов CO_2 и H_2O потребует таких широких рабочих диапазонов, которые компрессорное оборудование не может обеспечить. Насосы имеют более широкие рабочие диапазоны и могут справиться с этой задачей. Для осуществления фазового перехода потока рециркуляции используется холодильная машина. Расчетными исследованиями показано, что в цикле БКПГУ достижимы весьма высокие показатели тепловой экономичности. При начальных параметрах рабочего тела на входе в турбину — давлении 20 МПа и температуре 1373 К — получен КПД по отпуску электроэнергии 46.5% (ННУ), а КИТТ — 95% (ННУ) [32]. Сравнительным термодинамическим анализом показано, что при равных условиях при производстве только электричества, цикл БКПГУ может уступать циклу Аллама в пределах 1% [33]. При совместном производстве тепла и электричества при равных условиях цикл БКПГУ может уменьшить годовой расход топлива на 5% по сравнению с современными ПГУ и на 15% по сравнению с ПТУ [31].

Несмотря на большой оптимизм разработчиков новых кислородно-топливных технологий, очевидно, что эти технологии еще не достигли той зрелости, когда они будут доминировать в электрогенерирующих системах.

Еще имеется множество научно-технических и инженерно-конструкторских пробелов, над которыми ведутся работы. Обзор исследовательских работ в этой области показывает нарастающий интерес к этой тематике. Уделяется большое внимание к исследованиям в области турбомашин, теплообменников, материалов и проектирования систем управления [34].

Кроме успешного решения всех технических задач, для внедрения кислородно-топливных технологий в электрогенерирующие системы потребуются благоприятная рыночная конъюнктура. Надо понимать, что в традиционные электрогенерирующие системы инвестированы колоссальные финансовые средства, и вполне естественно, что инвесторы ожидают возврата этих средств. Поэтому, внедрение новых разработок будет наталкиваться на противодействие владельцев “know-how” освоенного оборудования. И для преодоления этого противодействия потребуются эффективная система наказания за выбросы и поощрения за уменьшение выбросов CO_2 , при которых генерировать энергию, не улавливая при этом весь сопутствующий углекислый газ будет экономически не выгодно. Очевидно, что времена таких событий уже наступают и очень вероятно, что через 10–15 лет к экономическим аспектам в пользу новых технологий генерации энергии с полным улавливанием CO_2 добавится политическая мотивация. В эти же годы должен быть решен необходимый минимум научно-технических и инженерно-конструкторских вопросов для коммерческой эксплуатации кислородно-топливных установок. Кроме этого, в ближайшие десятилетия необходимо реконструировать инфраструктуру полезного использования, переработки и захоронения, уловленного CO_2 .

8. ВЫВОДЫ

- В обозримой перспективе, по крайней мере до 2050 года, органическое топливо будет оставаться основным источником получения первичной энергии. Поэтому в ближайшее десятилетие требуется решение задачи по созданию нового энергетического оборудования, использующего ископаемое топливо, и в первую очередь природного газа, для перехода к энергетике больших мощностей нового поколения. Это должно быть энергетическое оборудование различного типа, но отличающееся современными высокими показателями энергетической эффективности и отсутствием выбросов в атмосферу CO_2 и других вредных веществ.
- Задача значительного снижения выбросов CO_2 скорей всего будет решаться путем использования различных технологий. Существующие электрогенерирующие объекты и, в первую очередь, крупные электростанции на угольном топливе, будут модернизированы установками улавливания CO_2 после горения. Вследствие такой модернизации расход топлива на производство МВт часа электроэнергии на угольных станциях увеличится на 24–42%, а КПД выработки электроэнергии снизится на 11–15%. Соответственно, на электрогенерирующем объекте, работающем на природном газе расход топлива на производство МВт часа, увеличится на 11–22%, а КПД выработки электроэнергии уменьшится на 8–10%.
- Кислородное сжигание — одна из ключевых технологий улавливания CO_2 в энергетике, позволяющая легко отделить диоксид углерода от дымовых газов с помощью конденсации пара. Фактически, с помощью этой технологии достигается 100% улавливание CO_2 и почти нулевые выбросы NO . За счет ожидаемого увеличения количества электростанций, работа-

ющих на природном газе, циклы с газовыми турбинами с кислородным сжиганием оказываются наиболее многообещающими технологиями улавливания CO₂ от газовых электростанций нового поколения. КПД большинства циклов с газовыми турбинами с кислородным сжиганием колеблется от 43,6% до 65%, что не уступает лучшим показателям электростанций с комбинированным циклом с газовой турбиной.

- Среди кислородно-турбинных циклов наиболее перспективными технологиями следует считать цикл Аллама и цикл БКПГУ. Отметим, что пилотная установки мощностью 50 МВт по циклу Аллама эксплуатируется уже с 2018 г. Эти циклы при полном улавливании CO₂ практически не уступают по КПД наиболее эффективным технологиям ПГУ. При производстве только электроэнергии цикл БКПГУ почти не уступает циклу Аллама, но при совместном производстве электричества и тепла цикл БКПГУ превосходит все известные технологии.
- Требуется продолжения усилий по разработке новых растворителей, контактных устройств, таких как гибридные мембранные адсорбирующие системы, высокотемпературных реагирующих сорбентов, твердых адсорбентов, технологий с химическими циклами для их использования в технологиях улавливания CO₂. Это позволит поднять производительность и улучшить энергоэффективность систем улавливания CO₂. Однако всем этим новым концепциям еще нужно доказать свою экономичность и надежность эксплуатации в промышленных масштабах.
- Жесткие требования по декарбонизации энергетической отрасли влекут за собой неизбежный переход на новые технологии, что открывает окно возможностей для производителей энергетического оборудования быстро освоить новые технологии и занять нишу на мировом рынке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 2021 Net zero by 2050 *Special Report* (International Energy Agency)
2. Sapti M 2020 *COM* **53** 1689–1699
3. M Leonard J Pisani-Ferry J S S T and Wolff G 2021 *Policy Contrib.* **4**
4. О Н Фаворский С П Филиппов и Полищук В Л 2017 *Вестник Российской Академии Наук* **8** 679–688
5. M Kanniche R Gros-Bonnivard P J J V M J M A and Bouallou C 2010 *Appl. Therm. Eng.* **30** 53–62
6. Stanger R et al 2015 *Int. J. Greenh. Gas Control* **40** 55–125
7. Sifat N S and Haseli Y 2019 *Energies* **12(21):4143** 1–33
8. S F Cannone A L and Santarelli M 2021 *Energies* **14(2):387** 1–32
9. Zaichenko V M and Shterenberg V Y 2019 *Therm. Eng.* **66** 440–449
10. 2020 Future bridge *Special Report* (Technology Scouting - Carbon Capture: From Today's to Novel Technologies)
11. Cannone S et al 2020 *Ind. Eng. Chem. Res.* **59** 6977–6993
12. Bui M et al 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 1062–1176
13. Baker R et al 2017 *Glob. CCUS Innov. Nexus* **1** 210–220
14. 2021 Cover image: Volume 24 number 2, february 2021 *Special Report* (Ecol. Lett.)
15. Fang H et al 2009 *Int. J. Chem. Eng.* **2009(1687-806X)** 1–16
16. Zhu X et al 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 772–804
17. Naqvi R et al 2007 *Int. J. Greenh. Gas Control* **1** 19–30
18. Komaki A et al 2014 *Energy Procedia* **63** 490–496
19. Anderson R et al 2014 *Energy Procedia* **63** 511–523
20. Allam R et al 2017 *Energy Procedia* **114** 5948–5966
21. Patel S 2019 *Powermag* <https://www.powermag.com/300-mw-natural-gas-allam-cycle-power-plant-targeted-for-2022/>
22. Wimmer K and Sanz W 2020 *Int. J. Greenh. Gas Control* 103055
23. Rogalev A et al 2021 *Energies* **14(10):2927** 1–18
24. Rogalev A et al 2019 *J. Clean. Prod.* **236** 117592
25. Patel S 2021 *Powermag* <https://www.powermag.com/8-rivers-unveils-560-mw-of-allam-cycle-gas-fired-projects-for-colorado-illinois/>
26. Komarov I et al 2020 *E3S Web Conf.* **178(6):01027** 1–7
27. Rogalev A et al 2019 *E3S Web Conf.* **124**
28. Rogalev A et al 2019 *E3S Web Conf.* **124** 0–4
29. Heitmeir F et al 2006 *Graz Cycle - a Zero Emission Power Plant of Highest Efficiency* (National Energy Technology Laboratory: Gas Turbine Handbook) chapter 1.3.1.1 pp 81–95
30. Kosoy A et al 2018 *E3S Web Conf.* **65** 597–605
31. Borisov Y et al 2020 *E3S Web Conf.* **209** 597–605
32. Синкевич М В и др. 2021 *Теплофизика высоких температур* **59** 1–9
33. Sinkevich M et al 2020 *E3S Web Conf.* **209(11):03023** 1–6
34. Marchionni M et al 2020 *SN Appl. Sci.* **2** 1–13