

EDN: XVHEQK

УДК 620

Overview of Decarbonization Technologies for Thermal and Electric Energy Production

Antonina A. Filimonova, Alena Y. Vlasova*,
Natalia D. Chichirova and Ruzina F. Kamalievа
*Kazan State Power Engineering University
Kazan, Russian Federation*

Received 06.01.2023, received in revised form 03.03.2023, accepted 10.02.2023

Abstract. The article presents an overview of foreign and domestic technologies of decarbonization of thermal and electrical energy. These technologies are developing more progressively abroad. The technological leader in reducing carbon dioxide emissions is the United States. The most promising solution in this direction is the use of oxygen-fuel power plants of a new generation, among which Allam Cycle is implemented, as well as SCOC–CC, E-MATIANT, NET Power cycle, Graz cycles, CES cycle. There are SSUS technologies that include technologies for capturing carbon dioxide, transporting it by ship or pipeline, using it as a resource to create valuable products, as well as burial deep underground in geological formations. Of the 27 CCUS projects implemented in the world, 78 % are related to methods of increasing oil recovery, and 67 % are projects with direct state participation or incentives. A promising direction to reduce carbon dioxide emissions is the use of fuel cells. Fuel Cell Energy (USA) is practically a monopolist in the large-scale production of molten carbonate fuel cells. Their active developments are in Japan, South Korea, and the USA. Decarbonization technologies with complete removal of carbon dioxide have not been implemented on the territory of the Russian Federation. The decarbonization policy is carried out only through the introduction of carbon dioxide capture processes by various materials. The article presents a summary table of decarbonization technologies implemented both abroad and in Russia. The main advantages of technologies, their disadvantages, implementation and ways of financing are indicated.

Keywords: decarbonization technologies, carbon dioxide capture, utilization, burial.

Acknowledgements. The results were obtained with the financial support of the Ministry of Education and Science “Study of processes and hybrid power plant fuel cell – gas turbine” project code FZSW-2022–0001.

Citation: Filimonova, A.A., Vlasova, A.Y., Chichirova, N.D., Kamalievа, R.F. Overview of decarbonization technologies for thermal and electric energy production. J. Sib. Fed. Univ. Eng. & Technol., 2023, 16(2), 149–174.
EDN: XVHEQK



Обзор технологий декарбонизации производства тепловой и электрической энергии

А. А. Филимонова, А. Ю. Власова,
Н. Д. Чичирова, Р. Ф. Камалиева

*Казанский государственный энергетический университет
Российская Федерация, Казань*

Аннотация. В статье представлен обзор зарубежных и отечественных технологий декарбонизации тепловой и электрической энергии. За рубежом данные технологии развиваются более прогрессивно. Технологическим лидером по сокращению выбросов углекислого газа являются США. Наиболее перспективное решение в данном направлении – использование кислородно-топливных энергетических установок нового поколения, среди которых реализуется Allam Cycle, а также циклы SCOC–CC, E-MATIANT, NET Power cycle, Graz cycles, CES cycle. Существуют технологии CCUS, которые включают методики по улавливанию углекислого газа, его транспортировке на судне или по трубопроводу, использованию в качестве ресурса для создания ценных продуктов, а также захоронению глубоко под землей в геологических формациях. Из 27 реализуемых в мире проектов CCUS 78 % связаны с методами увеличения нефтеотдачи, а 67 % – проекты с прямым государственным участием или стимулированием. Перспективным направлением по снижению выбросов углекислого газа является использование топливных элементов. Компания Fuel Cell Energy (США) выступает практически монополистом по крупносерийному производству расплав-карбонатных топливных элементов. Их активные разработки идут в Японии, Южной Корее, США. На территории Российской Федерации технологии декарбонизации с полным выводом углекислого газа не реализованы. Политика декарбонизации осуществляется лишь с помощью внедрения процессов улавливания углекислого газа различными материалами. В статье представлена сводная таблица технологий декарбонизации, реализуемых как за рубежом, так и на территории России. Указаны основные преимущества технологий, их недостатки, реализация и пути финансирования.

Ключевые слова: технологии декарбонизации, улавливание углекислого газа, утилизация, захоронение.

Благодарности. Результаты получены при финансовой поддержке Минобрнауки «Изучение процессов гибридной энергетической установки топливный элемент – газовая турбина», код проекта FZSW-2022–0001

Цитирование: Филимонова А. А. Обзор технологий декарбонизации производства тепловой и электрической энергии / А. А. Филимонова, А. Ю. Власова, Н. Д. Чичирова, Р. Ф. Камалиева // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии, 2023, 16(2). С. 149–174. EDN: XVHEQK

Введение. Мировая потребность в экологически чистых энергетических ресурсах приводит к постепенному вытеснению органических топлив – источников загрязнения атмосферы углекислым газом, вызывающих негативный парниковый эффект. По мнению ряда экспертов, несмотря на то, что антропогенные выбросы CO₂ составляют около 12 % суммарной природной эмиссии углекислого газа, происходит его постепенное повышение концентрации в атмосфере, которая по сравнению с доиндустриальным периодом выросла почти в 1,5 раза. Энергетика, промышленность и транспорт в России обеспечивают более 70 % выбросов CO₂, что обуславливает необходимость первоочередной разработки и практической реализации мер по снижению выбросов именно в этих отраслях экономики.

В настоящее время улавливание и захоронение углекислого газа является одной из стратегий для сокращения выбросов CO_2 в атмосферу от сжигания ископаемого топлива [1]. Затраты на улавливание углерода могут составлять до 35 % от эффективности производства электроэнергии [2]. В этой связи актуальным является разработка новых стратегий улавливания CO_2 с последующей утилизацией для снижения экономических затрат и с более высокой эффективностью выработки электроэнергии [3].

Основными инициаторами политики декарбонизации выступают европейские страны, которые напрямую зависят от импорта энергетических ресурсов и в первую очередь заинтересованы в снижении энергетической зависимости. Активные усилия по декарбонизации энергетики прилагают Китай и США, являющиеся мировыми лидерами по интегральным объемам выбросов CO_2 в атмосферу. Предполагается, что основными источниками энергии станут возобновляемые ресурсы. Но для большинства стран достижение стабильного и надежного энергоснабжения потребителей становится непосильной задачей, которая требует создания резервных источников энергии и использования масштабных и дорогостоящих накопителей энергии. Поэтому наиболее реальным, перспективным и экономически выгодным направлением в энергетике будет использование водородного топлива.

Обзор литературы по зарубежным технологиям декарбонизации промышленности

Реализованы в промышленном масштабе проекты с утилизацией углекислого газа в термодинамическом цикле, проекты CCUS, которые связаны с нефтяной промышленностью, и технологии, основанные на топливных элементах [4]. Примерами реализации термодинамических циклов в промышленном масштабе являются: SCOC–CC, E-MATIANT, NET Power cycle, Graz cycles, CES cycle.

Технологическим лидером направления являются США, где в 2018 году была введена в экспериментальную эксплуатацию электростанция мощностью 50 МВт, реализующая так называемый цикл Аллама (Allam Cycle), который основан на сжигании природного газа в чистом кислороде с практически полным выводом газообразного CO_2 для последующей утилизации. Цикл Аллама – энергетический цикл, в котором используется рециркулирующая, сверхкритическая рабочая жидкость в цикле Брайтона с высокой степенью рекуперации при высоком давлении и низком соотношении давлений 8. Цикл работает с одной турбиной, с входным давлением приблизительно 300 бар и коэффициентом давления 10. Базовая схема, использующая топливо на природном газе, изображена на рис. 1.

Находящееся под давлением газообразное топливо 14 сжигается в присутствии потока горячей смеси. Смесь содержит CO_2 и номинально чистый кислород 13, поэтому подвергается разделению. Горячий CO_2 9 циркулирует при давлении примерно 300 бар. Поток выхлопных газов, выходящий из камеры сгорания, расширяется через турбину примерно до 30 бар, снижая температуру до 700 °С. После турбины поток выхлопных газов поступает в теплообменник рекуперативного типа, который передает тепло от горячего потока выхлопных газов к циркуляционному потоку CO_2 высокого давления, выступающего в роли разбавителя для продуктов сгорания и снижающего температуру на входе в турбину до приемлемого уровня 1150 °С, а также поток окислителя, обеспечивающий подачу кислорода в зону пламени камеры сгора-

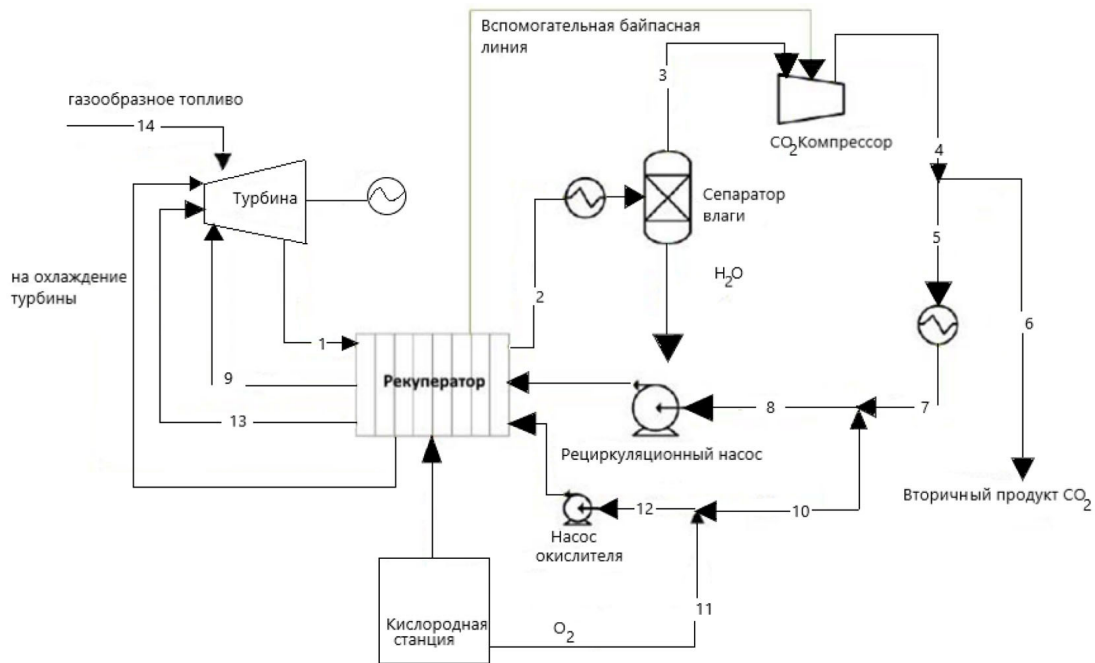


Рис. 1. Технологическая схема упрощенного промышленного цикла Аллама

Fig. 1. Technological scheme of the simplified industrial cycle of Allama

ния. Выходя из теплообменника 2, поток выхлопных газов турбины охлаждается до температуры, близкой к температуре окружающей среды, и вода, полученная в результате сгорания, отделяется 3. Затем поток жидкости с углекислым газом повторно сжимается 4, охлаждается 7 и прокачивается до давления примерно 300 бар, где затем возвращается в холодный конец теплообменника рекуперативного типа. В точке перед входом в теплообменник часть рециркулируемого CO_2 10 смешивается с кислородом 11 для формирования потока смеси окислителей 12, который подается отдельно в теплообменник и турбину. В основном технологическом теплообменнике рециркулирующие потоки подвергаются повторному нагреву от горячих выхлопных газов турбины, прежде чем вернуться в камеру сгорания при температурах, превышающих 700°C . Для поддержания баланса массы в рамках полузакрытого цикла часть технологического газа CO_2 высокой чистоты направляется в трубопровод CO_2 высокого давления для улавливания или утилизации. Этот чистый экспорт составляет примерно 5 % от общего потока рециркуляции, что означает, что большая часть технологических запасов остается в цикле [5].

Важным отличием цикла Allam от традиционных схем является кислородное сжигание горючего. Для этого на входе в систему устанавливается воздухоразделительная установка, выделяющая из воздуха чистый кислород, в котором и происходит сжигание ископаемого топлива – газифицированного угля или природного газа.

Компания Toshiba разработала новую турбину и камеру сгорания, соответствующие уникальным условиям цикла Allam, благодаря интеграции технологий, используемых как в газовых, так и в паровых турбинах. Такая гибридная конструкция позволяет камере сгорания и турбине работать при сочетании относительно высокой температуры на входе и высокого давления,



Рис. 2. Ротор демонстрационной турбины (предоставлено: Toshiba)

Fig. 2. The rotor of the demonstration turbine (provided by: Toshiba)

требуемого технологическим процессом. Чтобы ускорить коммерциализацию этой технологии, Toshiba начала с базового инженерного проектирования предполагаемой будущей коммерческой турбины. Затем этот коммерческий проект был перенесен на турбину демонстрационной установки, гарантируя при этом максимально возможное сходство конструкции (рис. 2) [6,7].

В 1992 году ученые Болланд и Сетер впервые провели термодинамические исследования цикла SCOC–CC. [8] Данная технология является простейшей среди прочих кислородно-топливных энергетических комплексов (КТЭК) и более всего напоминает традиционную парогазовую установку (рис. 3). Главное схемное отличие – рециркуляция основной части потока дымовых газов с большим содержанием диоксида углерода на выходе из котла-утилизатора в кислородно-топливную камеру сгорания, а также наличие установок по производству кислорода и захоронению диоксида углерода.

По результатам параметрической оптимизации базовой тепловой схемы цикла SCOC–CC установлено, что с повышением начальной температуры рабочей среды от 1100 до 1700 °C оптимальное значение начального давления увеличивается с 20 до 70 бар (рис. 4а), относительный расход хладагента возрастает с 8.1 до 36 %, а КПД нетто – с 41.0 до 47.7 % (рис. 4б). Поскольку теплоёмкость среды в компрессоре цикла SCOC–CC выше, чем в компрессоре парогазовой установки, а в газовой турбине, наоборот – ниже, уровень оптимальных начальных давлений в цикле SCOC–CC более высокий. Также установлено, что значительные потери эффективности цикла SCOC–CC обусловлены большими расходами на охлаждение решёток высокотемпературных ступеней.

Наиболее перспективная модификация цикла «E-MATIANT» (рис. 5) предложена в 1997 году авторами Матъе и Янтовским [9]. В отличие от цикла SCOC–CC в E-MATIANT компрессор и газовая турбина состоят из нескольких отсеков, между которыми осуществляется промежуточное охлаждение (для компрессора) и перегрев рабочей среды (для газовой турбины), а вместо котла-утилизатора для охлаждения выхлопных газов используется регенеративный теплообменник.

При температуре 1700 °C КПД нетто цикла E-MATIANT с тремя камерами сгорания уменьшается на 8.6 %. Цикл E-MATIANT характеризуется более низкой эффективностью по сравнению с циклом SCOC–CC в связи со значительными потерями на охлаждение газовой турбины, обусловленными высокой средней температурой рабочей среды в проточной части.

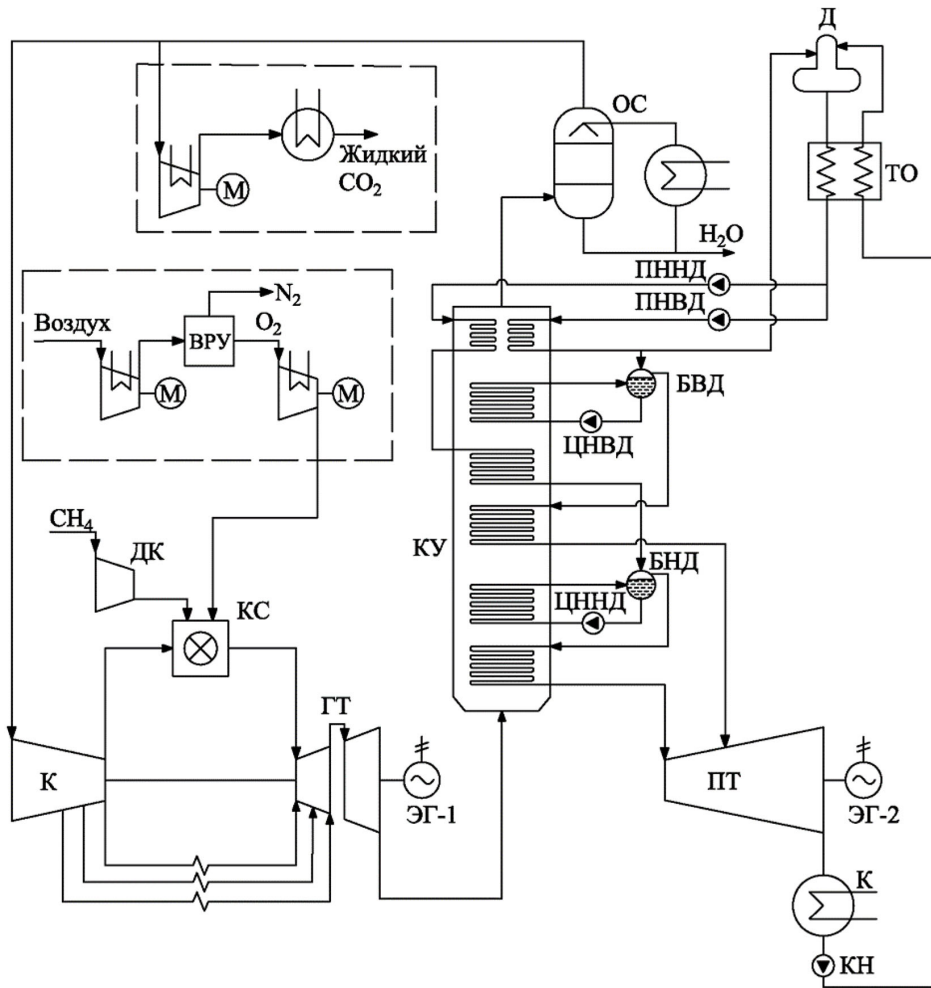


Рис. 3. Схема цикла SCOC–CC: ДК – дожимной компрессор; К – компрессор; ГТ – газовая турбина; ЭГ – электрогенератор; КУ – котёл-утилизатор; ОС – охладитель-сепаратор; КС – камера сгорания; ПННД – питательный насос низкого давления; ПНВД – питательный насос высокого давления; БВД – барабан высокого давления; ЦНВД – циркуляционный насос высокого давления, БНД – барабан низкого давления; ЦННД – циркуляционный насос низкого давления; ПТ – паровая турбина; КН – конденсатный насос; О – теплообменник

Fig. 3. SCOC–CC cycle diagram: DK – booster compressor; K – compressor; GT – gas turbine; EG – electric generator; KU – waste heat boiler; OS – cooler-separator; CS – combustion chamber; PNND – low pressure feed pump; PNVD – high pressure feed pump; BVD – high pressure drum; TSNVD – high pressure circulation pump, BND – low pressure drum; TSNND – low pressure circulation pump; PT – steam turbine; KN – condensate pump; O – heat exchanger.

При проведении сравнительной характеристики описанных циклов максимальная эффективность цикла Аллама среди прочих КТЭЖ достигается за счёт совокупности принципов организации термодинамического цикла: сжатия рабочей среды вблизи линии насыщения CO_2 , обеспечивающего сокращение затрат собственных нужд на привод компрессора, полезной утилизации низкопотенциальной теплоты воздухоразделительной установки в регенераторе, уменьшающем потери в холодном источнике, минимального расхода хладагента газовой турбины из-за относительно невысокого уровня начальных температур, а также наименьших за-

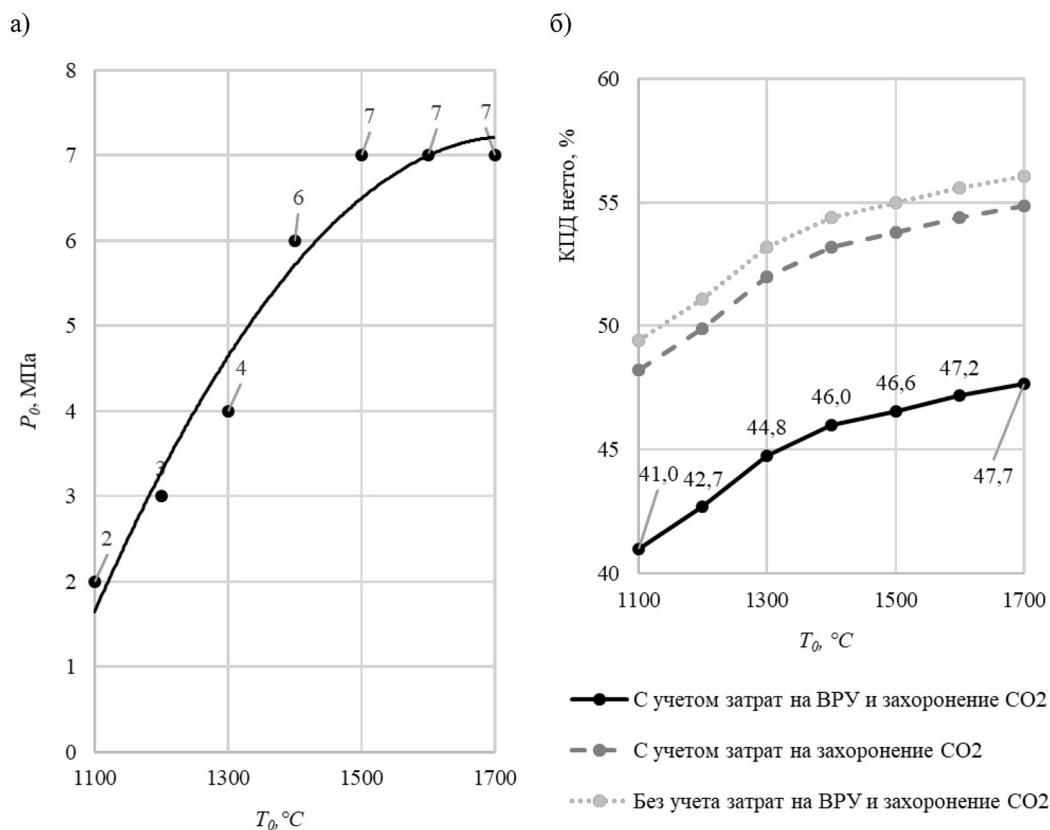


Рис. 4. Результаты оптимизации начальных параметров цикла SCOC–CC, полученные с учётом потерь на охлаждение газовой турбины (а) оптимальные давления на входе в турбину (б) влияние начальных параметров на КПД

Fig. 4. The results of optimization of the initial parameters of the SCOC–CC cycle, obtained taking into account the cooling losses of the gas turbine (a) optimal pressure at the turbine inlet (б) the effect of the initial parameters on efficiency

трат на сжатие удаляемой из цикла рабочей среды на захоронение вследствие высокого уровня конечного давления.

По сравнению с парогазовой установкой, с использованием технологии улавливания CO_2 из дымовых газов, КТЭК имеет очевидные преимущества: КПД нетто цикла Аллама превышает на 8,5 % КПД парогазовой установки при условии, что степень улавливания углекислого газа для КТЭК составляет 98,9 %, а для парогазовой установки – 89 %. Результаты сравнительного анализа стоимостных показателей наиболее эффективного, экологически безопасного КТЭК, цикла Аллама, и парогазовой установки с захоронением CO_2 позволили установить, что при условии работы энергетических комплексов на протяжении 30 лет по 6000 часов в год с номинальной нагрузкой удельная стоимость установленной мощности кислородно-топливного цикла на 46 % меньше стоимости парогазовой установки.

Помимо кислородно-топливных технологических циклов существует улавливание, использование и хранение углерода (Carbon capture, use, and storage; CCS/CCUS) – важные технологии сокращения выбросов, которые можно применять во всей энергетической системе.

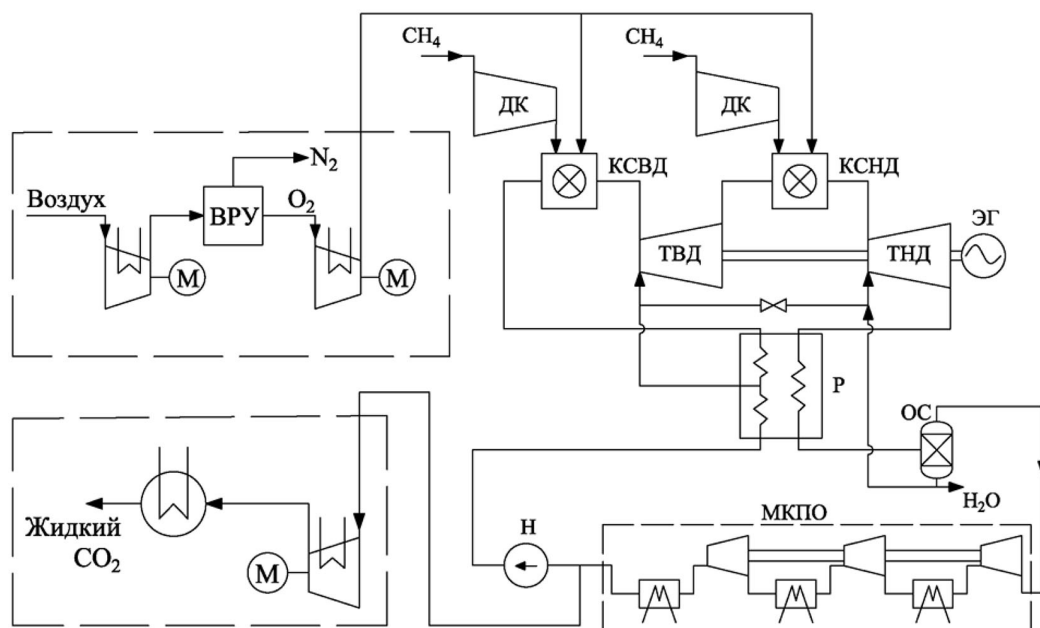


Рис. 5. Схема цикла E-MATIANT: КСВД – камера сгорания высокого давления; КСНД – камера сгорания низкого давления; ТВД – турбина высокого давления; ТНД – турбина низкого давления; Р – регенератор; Н – насос; ВРУ – воздухоразделительные установки; ДК – дожимной компрессор; МКПО – многоступенчатый компрессор с промежуточным охлаждением; ОС – охладитель сепаратор; ЭГ – электрогенератор

Fig. 5. Diagram of the E-MATIANT cycle: KСVD – high pressure combustion chamber; KСND – low pressure combustion chamber; HPT – high pressure turbine; LPT – low pressure turbine; R – regenerator; H – pump; ASU – air separation units; DK – booster compressor; МКПО – multi-stage compressor with intermediate cooling; ОС – cooler separator; EG – electric generator

Технологии CCUS включают:

- улавливание углекислого газа (CO_2) при сжигании топлива или в промышленных технологических процессах;
- транспортировку этого CO_2 на судне или по трубопроводу;
- использование в качестве ресурса для создания ценных продуктов или услуг;
- постоянное хранение глубоко под землей в геологических формациях [10].

Технологии CCUS также обеспечивают основу для удаления углерода или «отрицательных выбросов», когда CO_2 поступает в результате биотехнологических процессов или непосредственно из атмосферы.

Из 27 реализуемых в мире проектов CCUS 78 % связаны с методами увеличения нефтеотдачи (МУН), а 67 % – проекты с прямым государственным участием или стимулированием.

На сегодняшний день существует два решения для улавливания и хранения углерода: природный и промышленный. Природный включает в себя лесовосстановление, облесение и ряд других направлений землепользования. Промышленный – строительство установок по улавливанию углекислого газа и захоронение в резервуарах выработанных месторождений нефти и газа.

Использование технологий CCUS приводит к увеличению нефтеотдачи, в результате чего повышается как текущая добыча, так и конечный коэффициент извлечения нефти. Использо-

вание углекислого газа в качестве агента для увеличения нефтеотдачи является единственным глубоко изученным способом, который в конечном итоге может декарбонизировать ископаемые виды топлива.

Улавливание углекислого газа в основном ориентировано на промышленные объекты, так как они являются источниками высокой концентрации газа (т.е. те предприятия, которые используют ископаемое топливо в своем технологическом цикле). Улавливание – самая капиталоемкая часть CCUS, на нее приходится примерно 60–70 % всех инвестиций.

Улавливание углекислого газа происходит с помощью разделения дымовых газов на составляющие. В большинстве существующих коммерческих проектов углекислый газ улавливается с помощью механических сепараторов и жидких растворителей, как правило, на основе аминов, образующих с диоксидом углерода устойчивую химическую связь. Регенерация осуществляется с помощью нагрева, связь с амином разрушается, углекислый газ отделяется от аминов и амины заново возвращаются в цикл. Данный процесс был реализован на угольной станции Petra Nova (США). Помимо использования механических сепараторов и жидких растворителей существуют и другие технологии, использующие разделительные мембраны.

При нефтехимическом производстве образуется смесь водородсодержащих газов с примесями, в том числе и с углекислым газом. Смесь предварительно подвергается конвертации в газообразную смесь водорода и углекислого газа. После этого углекислый газ отделяется от водорода под действием физической абсорбции, происходит его сжатие и транспортировка. Таким методом получают «голубой» водород и используют в качестве топлива для технологических процессов или же выработки зеленой энергии. Данная технология используется компанией Shell на апгрейдах битумов нефтеносных песков в проекте Quest (Канада) [11].

Транспортировка углекислого газа сопровождается дополнительным процессом осушки в целях предотвращения коррозии и гидратообразования. Транспортировка может быть осуществлена разными способами. Трубопроводный транспорт является основным способом транспортировки больших объемов углекислого газа для целей утилизации и захоронения. Транспортировка в авто- и ж/д цистернах целесообразна при малых объемах, на некоторых проектах CCUS используются автоцистерны.

В случае нескольких источников выбросов для распределения издержек и оптимизации системы сбора и утилизации очень важно создание кластеров и хабов углекислого газа. Примером кластера служит группа нефтяных месторождений в Пермском бассейне США, где углекислый газ используется в качестве агента для увеличения нефтеотдачи. Проект Юго-Западного хаба в Австралии по сбору углекислого газа в промышленных зонах Kwinana и Collie и его транспорту до ловушки Lesueur в бассейне Южного Петра можно считать таким примером [11].

Процесс утилизации и захоронения углекислого газа чаще всего осуществляется как процесс закачки углекислого газа в геологическую ловушку с целью повышения нефтеотдачи геологического захоронения. Если утилизация углекислого газа возможна только посредством закачки в нефтяное месторождение, то его захоронение возможно как в выработанные нефтегазовые месторождения, так и в высокоминерализованные водоносные горизонты.

Большая часть диоксида углерода в начальной фазе закачки остается в недрах, прорвавшийся в добывающую скважину углекислый газ отделяется от общего потока, компримируется и закачивается обратно в пласт. Данная цикличность позволяет минимизировать утечки

CO₂. При реализации данной технологии стоит иметь в виду, что при закачке углекислого газа он может растворяться в пластовой воде и вызывать коррозию оборудования, использующегося для обеспечения добычи нефти.

Также возможно удерживать углекислый газ в пласте. В основе удерживания углекислого газа в пласте лежат следующие механизмы: структурный (удерживание в куполах структурных ловушек), физический (удержание за счет капиллярных сил и гистерезиса фазовых проницаемостей), химический (растворение в пластовой воде и последующее погружение карбонизированной воды) и минералогический (геохимическое взаимодействие минералов горной породы и углекислого газа с последующим превращением углекислого газа в карбонатные материалы, а также абсорбция углекислого газа в глинистых материалах).

Половина из всех действующих проектов CCUS находятся в США. Драйверами развития выступили государственная поддержка и спрос на МУН. В США согласно разделу 45Q (Кодекс США, кредит на поглощение углекислого газа) IRS (Internal Revenue Service – Налоговая служба) при реализации проектов секвестрации действует вычет по налогу на прибыль в размере 50 \$/т. CO₂ при геологическом хранении и 35 \$/ т. CO₂ при утилизации в качестве МУН. Данные налоговые стимулы позволяют развивать вертикально интегрированные проекты CCUS.

Реализуемые в мире проекты CCUS – Petra Nova, Century plant, Quest, Shell, Boundary Dam. А также по результатам опытной эксплуатации в Ла Порте введены в эксплуатацию в 2022 году в Техасе коммерческие проекты электростанции на природном газе мощностью 300 МВт, а к 2025 году планируется проект мощностью 280 МВт на угле в индейской резервации Южный Ют на юго-западе Колорадо [12]. Утилизируемый CO₂ предполагается пускать по существующей в США сети CO₂-трубопроводов (общая протяженность сети около 5000 км), транспортировать в районы нефтедобычи и использовать для ее интенсификации.

Одним из значимых проектов по закачке уловленного CO₂ в пласт является Boundary Dam. Boundary Dam Power Station – это крупнейшая угольная электростанция, принадлежащая Sask Power и расположенная в провинции Саскачеван (Канада). Инвестиции для установки CCS составляют 1,2 млрд \$. Правительство Канады инвестировало в проект 240 млн \$. Объем уловленного CO₂ составляет 1 млн т. в год. 90 % уловленного CO₂ подвергаются сжатию и транспортируются по трубопроводу длиной 66 км на месторождение Weyburn, где реализуется проект по повышению нефтеотдачи за счет закачки CO₂. Оставшиеся 10 % направляются на экспериментальный проект Aquistore в 2 км от электростанции, который ведет The Petroleum Technology Research Centre. Aquistore – это проект по измерению и мониторингу CO₂ с целью проверки гипотезы о том, что хранение углекислого газа на глубине 3–4 км в водной среде с соляным раствором и песчаником под землей является безопасным и эффективным решением для сокращения выбросов парниковых газов. Отличительной чертой третичных МУН, к которым относится метод CO₂-EOR, являются высокие операционные издержки. Операционные издержки при закачке CO₂ в пласт доходят до 55 % от суммарных затрат (к ним относятся затраты на закупку CO₂, его отделение от нефти и обслуживание скважин). В целом третичные МУН удорожают добычу нефти на 10–50 \$/баррель.

Перспективным направлением по снижению выбросов углекислого газа является использование топливных элементов. Компания Fuel Cell Energy (США) является практически монополистом по крупносерийному производству расплав-карбонатных топливных элементов

(РКТЭ). Учитывая физико-химические основы данных устройств, с недавних пор она начала предлагать подобные установки как надстройку для традиционных тепловых электростанций с целью улавливания CO_2 из выхлопов и утилизации недожженного топлива [13]. Известны также проработки каскадных энергоустановок на основе твердооксидных топливных элементов и РКТЭ [14], где РКТЭ выполняет ту же функцию.

Активные разработки топливных элементов идут в Японии, Южной Корее, США. Не зря ключевым элементом национальной водородной стратегии Германии является многомиллиардная «Национальная инновационная программа в области технологий водородных и топливных элементов» [13].

У энергоустановок с топливными элементами имеется большой потенциал для совершенствования [14–16]. Гибридные установки, включающие топливные элементы и микротурбины, интенсивно разрабатываются в Японии компанией МНІ (Mitsubishi Heavy Industries) при финансовой поддержке правительства Японии [17].

Топливные элементы могут преобразовывать химическую энергию топлива в электричество чистым и высокоэффективным способом. Преимуществом высокотемпературных топливных элементов – твердооксидных и на расплавленных карбонатах с рабочей температурой 650–1000 °С является возможность использования недорогих катализаторов и высокий КПД. Такие топливные элементы возможно объединять с энергетическими установками паровая турбина, газовая турбина, микротурбина и др. для повышения эффективности выработки электроэнергии в системе [18,19].

РКТЭ кроме O_2 требует подачи CO_2 на катод, где CO_2 реагирует с O_2 , формируя CO_3^{2-} . Углекислый газ, подаваемый на катод, может представлять собой рециркулированный анодный выхлоп или дымовой газ электростанций энергетических установок, содержащий O_2 и CO_2 [20]. При этом электролит топливного элемента играет роль мембраны для разделения CO_2 из дымового газа и, следовательно, модули топливных элементов на расплавленных карбонатах могут применяться в качестве CO_2 сепараторов-концентраторов (рис. 6).

Возможно использование РКТЭ в качестве сепаратора для улавливания CO_2 в комбинированном цикле энергетической установки, работающей на природном газе. Было обнаружено, что в зависимости от конфигурации РКТЭ могут улавливать 70–85 % CO_2 с незначительными потерями общей энергоэффективности. В работе [21] авторы сравнили технологию РКТЭ с улавливанием CO_2 аминами. РКТЭ показала значительно лучшую производительность по углекислому газу по сравнению с процессом очистки аминами. В работе [22] было экспериментально продемонстрировано использование РКТЭ для разделения CO_2 из дымовых газов угольной электростанции. Было показано, что предлагаемая система может обеспечить более 90 % улавливания CO_2 с общим увеличением стоимости электроэнергии не более чем на 35 %. Сравнивали различные технологии по улавливанию углекислого газа из дымовых газов электростанций, работающих на природном газе [23]. Сравнение выявило, что цикл, комбинированный с РКТЭ, использующейся в качестве сепаратора-концентрата, стал наиболее привлекательной технологией с точки зрения экономии и энергоэффективности.

Таким образом, РКТЭ могут выступать в качестве эффективной альтернативы сорбентам и аминам в улавливании CO_2 из дымовых газов электростанций. Преимуществом данной технологии перед химическим связыванием является возможность выделения углекислого газа

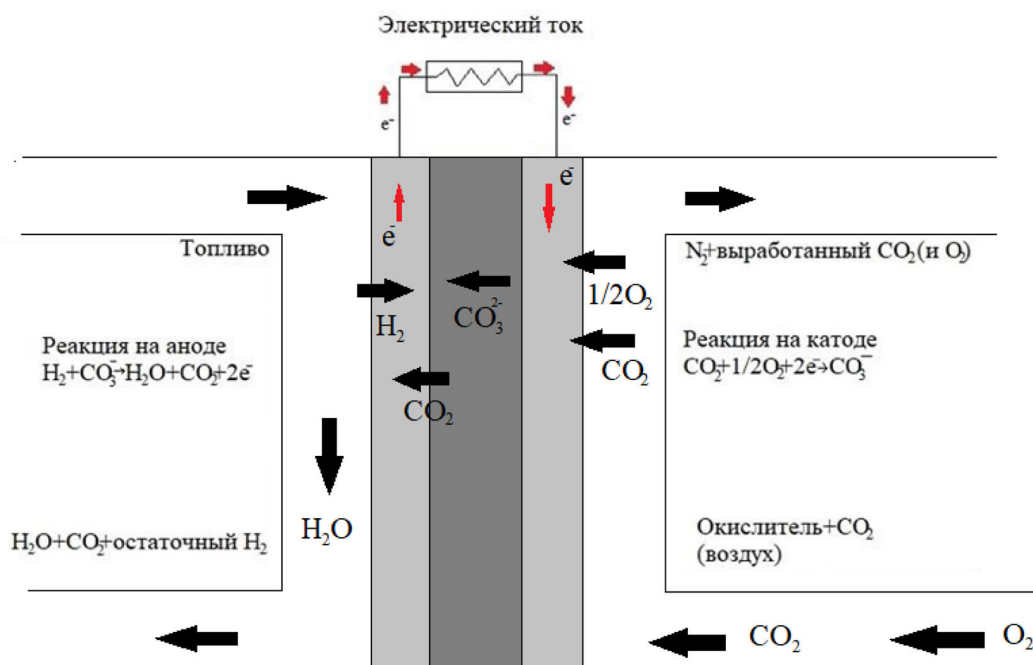


Рис. 6. Принципиальная схема работы расплав-карбонатных топливных элементов

Fig. 6. Schematic diagram of the operation of melt-carbonate fuel cells

с анода в чистом виде с последующей утилизацией, например, для добычи углеводородов в осложненных условиях вытеснением нефти путем закачки углекислого газа в пласт [24].

Трудности внедрения технологий, основанных на использовании РКТЭ, – высокая стоимость и недолговечность. Высокие температуры, при которых работают данные топливные элементы в сочетании с коррозионно-активным углекислотным электролитом, ускоряют разрушение и коррозию материалов, сокращая срок их службы [25–27].

Обзор литературы по отечественным технологиям декарбонизации промышленности

В России технологии декарбонизации производства электрической и тепловой энергии с полным выводом CO_2 не реализованы на сегодняшний день. Реализация политики декарбонизации осуществляется лишь с помощью внедрения процессов улавливания углекислого газа различными материалами. Данное направление относится к частичной реализации технологий CCUS (Carbon capture, utilisation and storage), направлено на разработку технологических решений по улавливанию уже выработанного углекислого газа от использования органических энергоносителей.

Технологии улавливания базируются на применении различных материалов, способных улавливать углекислый газ. Их можно классифицировать следующим образом:

- абсорбция;
- адсорбция;
- криогеника;

- мембранные технологии;
- микроводоросли.

Наиболее полно классификация представлена в табл. 1.

Рассмотрим подробно каждую группу технологий улавливания углекислого газа:

1. Адсорбция.

Адсорбционные процессы часто используются для очистки газовых потоков. Адсорбция ориентирована на поглощение углекислого газа твердыми материалами – адсорбентами. Выбор адсорбционных материалов основывается на таких характеристиках, как: селективность, адсорбционная способность, доступность, механическая прочность, химическая стабильность, нетоксичность, дешевизна, возможность регенерации, простота загрузки. На основании литературного и патентного поиска были выбраны следующие адсорбенты, которые могут использоваться в промышленности:

Таблица 1. Обзор способов улавливания углекислого газа

Table 1. Overview of carbon dioxide capture methods

Технологии улавливания CO ₂					
Адсорбция	Химическая адсорбция. В качестве адсорбентов используют: – амины и их композиции; – растворы щелочей; – K ₂ CO ₃ р-р.	Физическая адсорбция. В качестве адсорбентов используют: – цеолиты – активированный уголь – адсорбенты с циркониевой металлоорганической каркасной структурой (МОКС)	Криогеника	Мембранная технология	Использование: – полимерные мембраны – неорганические мембраны – углеродные мембраны – алюминиевые мембраны – кремниевые мембраны – цеолитовые мембраны – смешанные и гибридные матрицы – мембраны усиленной передачи – абсорбирующие мембраны
	Для физической адсорбции используется жидкий растворитель: – Selexol – Rectisol – Fluor – Purisol	Химическая адсорбция использует: – сорбенты на основе лития – сорбенты на основе натрия – сорбенты на основе калия – сорбенты на основе аминов – сорбенты новых структур			
	Техники регенерации: – короткоцикловая адсорбция; – адсорбция с колебаниями температур; – короткоцикловая адсорбция с колебаниями температур; – короткоцикловая электрическая адсорбция	Микроводоросли			

– использование раскаленного оксида кальция. Газовую смесь, содержащую CO_2 , пропускают через адсорбент, в результате получается твердый карбонат кальция. Температура в данном случае играет каталитическую роль. Такой способ позволяет улавливать углекислый газ до 96 % [28];

– использование синтетического цеолита в комбинации с силикагелем, данный способ известен как последовательное контактирование. Регенерация синтетического цеолита и силикагеля осуществляется противотоком при повышенной температуре. Соотношение частей между силикагелем и цеолитом необходимо выдержать 10:1 соответственно. Именно такое соотношение позволяет выдержать эффективность метода на высоком уровне. Регенерацию адсорбента необходимо проводить в узких температурных рамках 180–220 °C [29];

– использование активированного угля. Это наиболее доступный адсорбент, который состоит из нейтральных атомов одного вида. На сегодняшний день существует большая классификация углей, которая ориентирована на различные характерные признаки адсорбента, а именно пористость структуры и адсорбционная способность. В последнее время чаще используют молекулярно-ситовые угли. Данные материалы по структуре близки к цеолитам, они обладают высокой адсорбционной способностью [30];

– к современным адсорбентам относят высокоэффективные фильтры для газовых сред. В качестве фильтрующего материала используется пористая проницаемая однородная оболочка из углеродных нанотрубок, расположенная на неорганических ультратонких волокнах фильтра. Совершенствование фильтрующего материала связано с управляемым нанесением пористого проницаемого слоя нановолокон на более толстые, субмикронные волокна. Подобная фильтрующая система является предпочтительной для очистки технологических газов, в том числе агрессивных, горячих, сжатых [31];

– использование двухстадийного пропускания газа через катализатор при температуре не ниже 20 °C и давлении не ниже 0,1 атм. На каждой стадии используются различные катализаторы. На первой стадии нашли применение оксиды металлов (медь и марганец), нанесенные тонким слоем на поверхность носителя, цеолитов, оксидов алюминия, циркония, а также можно использовать графитоподобный углеродный материал. На второй стадии использовались катализаторы из благородных металлов, что позволило снизить концентрацию оксидов углерода до 10 ppm. Но недостатками данного способа являются невысокая селективность катализаторов на первой стадии процесса, при наличии в газовой смеси паров воды активность катализатора резко снижается, в этом случае температура процесса превышает 170 °C. Самым распространенным примером такой очистки является пропускание водородсодержащих газовых смесей через реактор в две стадии с двумя слоями катализатора. В первом слое при температуре 160 °C находится катализатор, содержащий 5 мас.% $\text{CuO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Во втором слое при температуре 110 °C находится катализатор, содержащий 1.0 мас.% $\text{CoPt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [32];

– применение адсорбента на основе оксидов марганца. Процесс приготовления адсорбента включает смешение оксидов марганца и гидроксида и/или оксида алюминия, далее проводят пептизацию полученной смеси кислотой, формовку экструдированием и прокладку, на смешение используют смесь оксидов марганца. Смесь содержит 70–95 % диоксида в виде порошка с размером частиц менее 100 мкм. Отличительная особенность данного метода состоит в том, что содержание оксидов марганца составляет 70 %, что, в свою очередь, обуславливает по-

вышенную сероёмкость на 1–3 % при работе на реальном сырье, а также адсорбент обладает высокой механической прочностью. В качестве основного активного вещества могут использоваться различные формы оксидов марганца MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 [33];

– использование адсорбента на основе мезопористой металлоорганической каркасной структуры. Структуры могут быть: IRMOF3, MOF177, HKUST1 (MOF199), ZIF8, MIL100, MOF200, MOF210, MIL101 или MIL53. Для эффективного использования предварительно необходимо подготовить основу, для этого используют раствор соли цинка. После обработки водным раствором проводят нагревание в атмосфере инертным газом. В результате образуется оксид цинка, который используется в качестве модифицирующей добавки [34];

– использование карбоната калия или карбида кремния с нанесением покрытия из оксида алюминия. Данный адсорбент может быть использован при высоких температурах [35].

2. Абсорбция.

Абсорбционные методы весьма распространены среди способов очисток газовых сред. При процессе абсорбции происходит поглощение углекислого газа всем объемом адсорбента – жидкости с образованием раствора. На основе литературного и патентного поиска были отобраны адсорбенты, которые обладают эффективностью в улавливании CO_2 ;

– использование разбавленного раствора карбоната натрия в качестве адсорбента. Регенерация отработанного абсорбционного раствора проводится воздухом. Основными достоинствами данного процесса являются простота конструкции, доступность и экономичность. Для проведения процесса используют 3 % раствор карбоната натрия. Реакция между раствором карбоната и оксидов серы и углерода протекает моментально, в качестве продуктов реакции образуются гидрокарбонат натрия и гидросульфид натрия. Степень извлечения оксидов составляет 95 %. После абсорбции отработанный раствор необходимо регенерировать. Регенерацию проводят сжатым воздухом в отпарной колонне с противоточной регенерацией. При реакции окисления гидросульфида натрия образуется элементарная сера и гидроксид натрия. Далее гидроксид натрия взаимодействует с гидрокарбонатом натрия до получения карбоната натрия [36];

– использование аминовых соединений в качестве адсорбента. Аминовая хемосорбция распространена особенно в газовой промышленности и в нефтехимической. Особенностью применения аминов является высокая абсорбционная способность к поглощению как углекислого газа, так и кислосернистых соединений, а также сероводорода. Для осуществления аминовой очистки могут быть использованы различные амины: первичные, вторичные и третичные. Концентрация раствора аминов подбирается экспериментальным образом и составляет от 20 до 50 %. Различный класс аминов направлен на очистку конкретных неводородсодержащих ингредиентов:

– моноэтаноламин удаляет оксиды углерода;

– диэтаноламин легко сорбирует как сероводород, так и оксиды углерода;

– метилдиэтаноламин направлен на селективную очистку от сероводорода в присутствии избыточного количества оксидов углерода.

Возможно использовать смесь аминов для получения синергетического эффекта. Предложен вариант аминовой очистки, которая заключается в использовании водного раствора алканоламина (25–50 %) и полисульфида амина (0,1–10 %). При таком соотношении аминов

достигается высокая степень абсорбции по меркаптанам и сохраняется высокая степень очистки по сероводороду [37]. Ряд изобретений объединяет использование смеси соли щелочного металла либо гидроксида щелочного металла, полиамина, алконоламина. Из большого многообразия видов полиаминов основное внимание завоевал пиперазин. Пиперазин имеет большое число производных, которые обладают различными свойствами и отличной эффективностью. Среди производных выделили следующие виды: N-(2-гидроксизтил) пиперазин, N, N'-бис-(2-гидроксиэтил)-пиперазин, N-(2-аминоэтил)пиперазин и другие соединения данного класса, а также некоторые производные этилен-1,2-диамина. Данные реагенты могут быть применимы для улучшения поташной очистки газовых потоков [38–44].

– использование уротропина как наиболее эффективного абсорбента. Уротропин имеет ряд преимуществ: химически стабилен, экономически выгоден [45].

3. Криогеника.

Данный процесс опирается на вымораживание углекислого газа. При абсолютном давлении 760 мм рт. ст. двуокись углерода переходит в твердое состояние при температуре $-78,9$ °С. Вымораживание двуокиси углерода производится в регенераторах или в специальных теплообменниках-вымораживателях. Для достижения заданной степени очистки воздуха процесс вымораживания CO_2 должен осуществляться при тепловом режиме, обеспечивающем кристаллизацию CO_2 только на холодной стенке без выпадения снега в потоке воздуха. В этом случае количество CO_2 в очищенном воздухе будет равно или меньше содержания CO_2 в воздухе при насыщении для данной температуры и давления. В промышленном масштабе осуществить данный процесс очень тяжело, поэтому данная технология не нашла признания на предприятиях.

4. Мембранные технологии.

Мембранное разделение газа происходит на поверхности мембран с целью удаления оксидов углерода в сочетании с абсорбцией для улавливания углекислого газа. В промышленных условиях между входной и выходной поверхностями мембраны обычно создается перепад полного давления, как правило, путем сжатия подаваемого потока или поддержания частичного вакуума на выходной поверхности мембраны. Данное изобретение может быть реализовано в различных промышленных направлениях [46].

5. Микроводоросли.

Использование микроводорослей для снижения концентрации углекислого газа в атмосфере. Благодаря своему размеру и составу микроводоросли способны применять биоэнергетику с использованием технологии хранения и улавливания углерода (BECCS- Bioenergy with carbon capture and storage). BECCS является технологией смягчения воздействия на климат выбросов парниковых газов, которая даёт отрицательный выброс углерода в атмосферу за счёт комбинирования биомассы с геологическим улавливанием и хранением углерода [47].

Сегодня на территории Российской Федерации не реализуется ни один из CCUS- проектов, однако по ряду причин их внедрение является перспективным и в будущем может привести к экономическим и значительным общественным эффектам. Согласно прогнозам ведущих специалистов, ископаемые виды топлива будут играть важную роль в удовлетворении энергетических потребностей России в ближайшие десятилетия. Дальнейшая ориентация на традиционные источники энергии будет обеспечивать востребованность природоохранных технологий,

в том числе CCUS-технологий. Проекты CCUS характеризуются высокими капитальными и эксплуатационными затратами, что является основным барьером для их широкомасштабного внедрения, однако в случае реализации CCUS-проектов дополнительные объемы нефти, метана, жидких минеральных ресурсов, полученные в результате реализации таких проектов, делают возможным частичную или полную компенсацию затрат на улавливание и транспортировку CO₂, а в некоторых случаях и получение коммерческого эффекта. Препятствием для развития CCUS-технологий в России является существующее экологическое законодательство, которое характеризуется достаточно низкими штрафами за негативное воздействие компаний на окружающую среду. В законодательстве нет поправок, которые могли бы стимулировать крупный бизнес активно внедрять природоохранные технологии. Вместе с этим развитие альтернативной энергетики, внедрение современных технологий по рекультивации земель, использованию промышленных отходов, утилизации попутного нефтяного газа также тормозят развитие CCUS-технологий, так как бюджет, выделяемый компаниями на природоохранные проекты, достаточно ограничен.

Большой вопрос в перспективности реализации проектов CCUS вызывает незрелость применяемых технологий, однако в ряде стран уже накопился значительный опыт их реализации.

Пилотный проект по улавливанию и захоронению углекислого газа осуществлялся в России в XX веке, тогда CO₂ использовался для повышения нефтеотдачи. В течение первых трех лет реализации проекта на месторождении успешно осуществлялась опытная закачка CO₂, однако в 1989 г. по финансовым причинам проект был остановлен [48]. В России существует большое количество нефтяных месторождений, находящихся на поздней стадии отработки, а также техногенных источников CO₂ вблизи истощенных месторождений [49], поэтому проекты CCUS (EOR-CO₂) могут рассматриваться как перспективные [50]. В 2021 году компания ПАО «Татнефть» провела оценку эффективности закачки углекислого газа в пласт. На основании полученных данных дымовые газы, выделяемые ООО «Нижекамской ТЭЦ-2» и НПЗ АО «ТАНЕКО», планируется улавливать и разделять. После разделения углекислый газ необходимо сжигать и закачивать в подземные пласты. По планам ПАО «Татнефть» выход на углеродную нейтральность будет достигнут к 2050 году.

Препятствием для развития CCUS-проектов может стать обеспокоенность общественности, связанная с возможностью утечек захороненного CO₂, однако имеющийся мировой опыт в реализации проектов CCUS демонстрирует, что в случае тщательного мониторинга поведения CO₂ под землей, а также наличия отлаженной системы реагирования на возможные утечки подземное хранение CO₂ является безопасным. Несмотря на отсутствие и низкую коммерческую эффективность CCUS проектов, их реализация может привести к положительным результатам по улавливанию, утилизации и захоронению углекислого газа.

Результаты. Рассмотренные технологии декарбонизации производства тепловой и электрической энергии оформлены в табличном виде, указаны преимущества, недостатки, объекты внедрения и финансирование (табл. 2).

Таблица 2. Технологии декарбонизации производства тепловой и электрической энергии

Table 2. Decarbonization technologies for heat and electric energy production

Технологии	Преимущества	Недостатки	Объекты внедрения/финансирование
1	2	3	4
	Технологии улавливания CO ₂		
Адсорбция	<ul style="list-style-type: none"> - избирательная сорбция; - простая регенерация адсорбента; - высокая адсорбционная способность; - экологически безопасная технология 	<ul style="list-style-type: none"> - низкая механическая и химическая прочность сорбентов; - низкая теплопередача, что увеличивает затраты на регенерацию 	Компании: Tokyo Electric Power (TEPCO) и Mitsubishi Heavy Industries
Абсорбция	<ul style="list-style-type: none"> - высокая эффективность улавливания и селективность; - широкий спектр применения; - низкие затраты на регенерацию 	<ul style="list-style-type: none"> - высокие риски коррозии оборудования; - термохимическая нестабильность абсорбентов; - загрязнение окружающей среды 	Процессы и технологии: Alstom Corp, ESO ₂ process (Powerspan Corp.), KIER-KAIST (Корея) и CSIRP (CSIRO-Delta Electricity)
Криогеника	<ul style="list-style-type: none"> - высокая селективность; - отделение CO₂ в жидкой форме; - сравнительно легкая транспортировка - пригодность для высокого содержания CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> - необходимость избегать замораживания CO₂; - сложность организации в промышленном масштабе 	Рыночное финансирование, регулируемые сделки по возмещению выбросов углерода
Мембранные технологии	<ul style="list-style-type: none"> - отсутствие регенерации; - отсутствие необходимости применять химические реактивы; - низкий углеродный след 	<ul style="list-style-type: none"> - дороговизна; - селективность мембран; - европейские поставщики мембран 	сотрудничестве с партнером по энергетическим технологиям (ETP) и Scottish Power, финансирование 40 млрд долл.
Микроводоросли	<ul style="list-style-type: none"> - используют небольшую территорию; - микроводоросли растут там, где умирают другие растения (в сточных водах и соленой воде); - закачка дымовых газов от электростанции ускоряет рост водорослей, увеличивая продуктивность биомассы до 30 % 	<ul style="list-style-type: none"> - микроводоросли размножаются быстро, поэтому они сложны в обслуживании 	Оценки стоимости BECCS варьируются от 60 до 250 долл./т CO ₂ . Проект сотрудничества Chevron, Microsoft и Schlumberger

Продолжение табл. 2

Continuation of Table 2

1	2	3	4
Технологии CCUS			
<p>Утилизация углекислого газа (закачка в нефтяные пласты)</p>	<p>-сокращение выбросов парниковых газов; – минимизация негативного воздействия на окружающую среду; – отсутствие углеродного налога для экспортеров промышленной и углеродной продукции; – реализация стратегий низкоуглеродного развития в соответствии с Парижским соглашением и национальным регулированием; – высокая востребованность со стороны экспортеров углеродной продукции</p>	<p>-высокая стоимость оборудования и длительные сроки окупаемости проектов; – отсутствие сертифицирующих предприятий, единичных требований к объектам сертификации; – низкий интерес большинства отраслей промышленности к технологии при отсутствии обязательств внедрять эти процессы</p>	<p>-Chevron, Австралия. Проект Gorgon СПГ, разрабатываемый в западной Австралии. Крупнейшее в мире предприятие ежегодно улавливает 3–4 млн т CO₂ при поддержке государственного гранта в размере 60 млн долл. – Shell, Quest, Канада. Компания Quest уловила и надежно хранит более 4 млн т CO₂. На финансирование проекта компании Shell и Quest направили 745 млн и 120 млн канадских долл.</p>
<p>Утилизация в термодинамическом цикле</p>	<p>-образующийся углекислый газ переходит в состояние сверхкритического флюида; – КПД: 58,9 % при работе на природном газе 51,44 % – при работе на угле; – отсутствие дорогостоящего оборудования для улавливания углекислого газа</p>	<p>Цикл Allama -необходимо дополнительное оборудование в виде газоразделительной установки для разделения воздуха; – дополнительное оборудование для поддержания рабочих критических параметров</p>	<p>В марте 2016 года в Ла-Порте, штат Техас, началось строительство промышленной испытательной установки мощностью 50 МВт</p>
<p>Утилизация в термодинамическом цикле</p>	<p>- самая простая технология среди кислородно-гопловых энергетических комплексов; – тепловая экономичность цикла не зависит от снижения давления</p>	<p>Цикл SCOC–CC - большие расходы на охлаждение решеток высокотемпературных ступеней – КПД от 40 до 50 %, в зависимости от используемого вида топлива</p>	<p>Рыночное финансирование, регулируемые сделки по возмещению выбросов углерода</p>
<p>Утилизация в термодинамическом цикле</p>	<p>-предусмотрено промежуточное охлаждение отсеков между компрессором и газовой турбиной</p>	<p>Цикл E-MATPIANT - КПД от 35 до 45 % в зависимости от используемого вида топлива</p>	<p>Рыночное финансирование, регулируемые сделки по возмещению выбросов углерода</p>

Продолжение табл. 2

Continuation of Table 2

1	2	3	4
<p>Утилизация в цикле топливного элемента</p>	<p>-безопасные установки для экологии; – высокий КПД; – компактный размер; – широкий диапазон использования</p>	<p>Топливные элементы - высокая стоимость; – дороговизна сырья – водорода и, как следствие, повышение себестоимости электроэнергии; – необходимость установки очистки водорода от неводородсодержащих примесей</p>	<p>На мировом рынке продаж топливных элементов достигла 70,9 тыс. штук. Компании Shell, Equinor, Total, Sinoprec, PetroChina, Aramco, BP, OMVAG, Chevron, Gasunie, Saipam, Petroleum Development Oman, Indian Oil и Idemitsu Kosan участвуют в пилотных проектах</p>

Выводы

В статье представлены технологии декарбонизации производства тепловой и электрической энергии. По анализу зарубежных источников можно сделать вывод, что большая часть проектов находится уже на стадии реализации и есть опытные данные по эффективности их использования. Проекты условно можно разделить на три группы: сжигание в чистом кислороде и рецикл углекислого газа, технологии CCUS, направленные на улавливание и утилизацию CO₂, использование топливных элементов. Наиболее перспективной технологией среди циклов сжигания в чистом кислороде является Allam Cycle. В данном цикле достигаются максимальные значения по КПД. Среди зарубежных проектов CCUS можно выделить: Petra Nova, Century plant, Quest, Shell, Boundary Dam. На сегодняшний день по крупносерийному производству карбонатных топливных элементов является компания Fuel Cell Energy. Компания предлагает подобные установки как надстройку для традиционных тепловых электростанций с целью улавливания CO₂ из выхлопов и утилизации недожженного топлива. Единственной технологией, оправдывающей переход на водород с энергетической и экономической точки зрения, являются топливные элементы. Их активные разработки идут в Японии, Южной Корее, США.

В Российской Федерации реализации подобных проектов на сегодняшний день нет, некоторые проекты находятся на стадии разработки. Политика декарбонизации в России не развита, а единственные технологии, которые расцениваются как технологии CCUS, – это улавливание углекислого газа различными материалами: сорбентами, мембранами, использование криогенных процессов. Перспективным направлением снижения потребления органических энергоносителей и, следовательно, декарбонизации экономики и промышленности может выступить использование топливных элементов.

Список литературы / References

- [1] Garcia Freites S., Gough C., Röder M. The greenhouse gas removal potential of bioenergy with carbon capture and storage (BECCS) to support the UK's net-zero emission target, *Biomass and Bioenergy*, 2021, 151, 10664
- [2] Vasudevan S., Farooq S., Karimi I., Saeys M., Quah M., Agrawal R. Energy penalty estimates for CO₂ capture: comparison between fuel types and capture combustion modes, *Energy*, 2016, 103, 709–714
- [3] Halliday C., Hatton T. A. The Potential of Molten Metal Oxide Sorbents for Carbon Capture at High Temperature: Conceptual Design, *Applied Energy*, 2020, 280, 116016
- [4] Luo J., Emelogu O., Morosuk T., Tsatsaronis G. Exergy-based investigation of a coal-fired Allam cycle, *Energy*, 2021, 218, 119471
- [5] Allam R., Martin S., Forrest B., Fetvedt J., Lu X., Freed D., Brown W., Sasaki T., Itoh M., Manning J. Demonstration of the Allam Cycle: An update on the development status of a high efficiency supercritical carbon dioxide power process employing full carbon capture, *13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-13, 14–18 November 2016, Lausanne, Switzerland, Energy Procedia*, 2017, 114, 5948–5966
- [6] Nomoto H., Itoh M., Brown W., Fetvedt J., Sato I. Cycle and Turbine Development for the Supercritical Carbon Dioxide Allam Cycle, *Proceedings of the International Conference on Power Engineering*, 2015

[7] Isles J. Gearing up for a new supercritical CO₂ power cycle system, *Gas Turbine World*, 2014, 14–18

[8] Bolland O., Saether S. New concepts for natural gas fired power plants which simplify the recovery of carbon dioxide, *Energy Conversion and Management*, 1992, 33(5–8), 467–475

[9] Mathieu P., Dubuisson R., Houyou S., Nihart R. New concept of CO₂ removal technologies in power generation, combined with fossil fuel recovery and long term CO₂ sequestration, *ASME Turbo Expo 2000: Power for Land, Sea, and Air*. Munich, Germany, 2000.

[10] Филиппов С., Голодницкий А., Кашин А. Топливные элементы и водородная энергетика, *Энергетическая политика*, 2020, 11, 28–39 [Filippov S., Golodnitsky A., Kashin A. Fuel cells and hydrogen Energy, *Energy Policy*, 2020, 11, 28–39 (in Rus.)]

[11] Клубков С., Емельянов К., Зотов Н. *CCUS: монетизация выбросов CO₂*. VYGON Consulting, 2021, 48с. [Klubkov S., Emelyanov K., Zotov N. S. *CCUS: monetization of CO₂ emissions*. VYGON Consulting, 2021, 48. (in Rus.)]

[12] Hydrogen Economy Outlook: Key messages. *Bloomberg NEF*, 2020, 30 March, 12. [Electronic resource] – Access: <https://data.bloomberglp.com/professional/sites/24/BNEF-Hydrogen-Economy-Outlook-Key-Messages-30-Mar-2020.pdf>

[13] The National Hydrogen Strategy. *Federal Ministry for Economic Affairs and Energy*, Germany, Berlin, June 2020, 28

[14] Кашин А. М., Голодницкий А. Э. Энергетические установки с топливными элементами – перспективы практического использования в электроэнергетике, *Вести в электроэнергетике*, 2019, 1 [Kashin A. M., Golodnitsky A. E. Power plants with fuel cells – prospects for practical use in the electric power industry, *News in the electric power industry*, 2019, 1 (in Rus.)]

[15] Бредихин С. И., Голодницкий А. Э., Дрожжин О. А., Истомин С. Я., Ковалевский В. П., Филиппов С. П. *Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки*, М.: НТФ «Энергопрогресс» Корпорации «ЕЭЭК», 2017, 392 [Bredikhin S. I., Golodnitsky A. E., Drozhzhin O. A., Istomin S. Ya., Kovalevsky V. P., Filippov S. P. *Stationary power plants with fuel cells: materials, technologies, markets*, Moscow, NTF “Energoprogress” of the Corporation “EЕEC”, 2017, 392. (in Russian)]

[16] Popel O. S., Tarasenko A. B., Filippov S. P. Fuel cell Based Power Generating Installations: State of the Art and Future Prospects, *Thermal Engineering*, 2018, 65(12), 859–874

[17] Kobayashi Y., Tomida K., Nishiura M., Hiwatashi K., Kishizawa H., Takenobu K. Development of Next-Generation Large-Scale SOFC toward Realization of a Hydrogen Society, *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*, 2015, 52(2), 111–116

[18] Ярмольчик Ю. П., Шрёгер Р., Хаберфельнер, Пихлер М., Костич Д., Мороз Г. В. Комбинированное сжигание потоков различных промышленных отходов в топках котлов. Ч. 1, *Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ*, 2020, 63(3), 236–252 [Yarmolchik Yu. P., Shrager R., Haberfelner, Pichler M., Kostich D., Moroz G. V. Combined combustion of various industrial waste streams in boiler furnaces. Part 1, *Energy. Proceedings of Higher Educational Institutions and Energy Associations of the CIS*, 2020, 63(3), 236–252 (in Rus.)]

[19] Wejrzanowski T., Їwieka K., Skibinski J., Lysik A. Microstructure Driven Design of Porous Electrodes for Molten Carbonate Fuel Cell Application: Recent Progress, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 45(47), 25719–25732

[20] Duan L., Yue L., Feng T., Lu H. Study on a novel pressurized MCFC hybrid system with CO₂ capture, *Energy*, 2016, 196, 737–750

[21] Rosen J., Geary T., Hilmi A., Blanco-Gutierrez R. Molten Carbonate Fuel Cell Performance for CO₂ Capture from Natural Gas Combined Cycle Flue, *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, 167(6), 064505

[22] Campanari S. Economic analysis of CO₂ capture from natural gas combined cycles using Molten Carbonate Fuel Cells, *Applied Energy*, 2014, 130, 562–573

[23] Spinelli M., Bonna D., Gatti M., Martelli E. Assessing the potential of molten carbonate fuel cell-based schemes for carbon capture in natural gas-fired combined cycle power plants, *Journal of Power Sources*, 2020, 448, 227223

[24] Jolly S., Ghezal H., Willman C., Patel D. Novel Application of Carbonate Fuel Cell for Capturing Carbon Dioxide from Flue Gas Streams, *ECS Transactions*, 2015, 65(1), 115–127

[25] Филимонова А. А., Чичиров А. А., Чичирова Н. Д., Камалиева Р. Ф. Интеграция высокотемпературного топливного элемента с системой улавливания CO₂ в энергетический цикл тепловой электрической станции, *Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ*, 2022, 65(6), 562–571 [Filimonova A. A., Chichirov A. A., Chichirova N. D., Kamaleeva R. F. Integration of a high-temperature fuel cell with a CO₂ capture system into the energy cycle of a thermal power plant, *Power Engineering. Proceedings of Higher Educational Institutions and Energy Associations of the CIS*, 2022, 65(6), 562–571 (in Rus.)]

[26] Филимонова А. А., Власова А. Ю., Камалиева Р. Ф. Декарбонизация процесса получения электроэнергии в твердооксидном топливном элементе, *GREG 2022 Международной научно-исследовательской конференции «Эмиссия парниковых газов сегодня и в геологическом прошлом: источники, влияние на климат и окружающую среду»*. Казань: КФУ, 2022, 50 [Filimonova A. A., Vlasova A. Yu., Kamaliev R. F. Decarbonization of the process of generating electricity in a solid oxide fuel cell, *GREG 2022 International Research Conference “Greenhouse Gas emissions today and in the geological past: sources, impact on climate and environment”*. Kazan: KFU, 2022, 50 (in Rus.)]

[27] Филимонова А. А., Камалиева Р. Ф. Улавливание и переработка дымовых газов ТЭЦ в высокотемпературном топливном элементе, *GREG 2022 Международной научно-исследовательской конференции «Эмиссия парниковых газов сегодня и в геологическом прошлом: источники, влияние на климат и окружающую среду»*. Казань: КФУ, 2022, 51 [Filimonova A. A., Kamaliev R. F. Capture and processing of CHP flue gases in a high-temperature fuel cell, *GREG 2022 International Research Conference “Greenhouse Gas Emissions today and in the geological past: sources, impact on climate and environment”*. Kazan: KFU, 2022, 51 (in Rus.)]

[28] Окунев А. Г., Трухан С. Н., Лысиков А. И. Способ получения водородсодержащего газа и способ регенерации поглотителя, применяемого в этом способе Патент на изобретение RU 2301772 С 1, 27.06.2007. Заявка № 2005133275/15 от 31.10.2005 [Okunev A. G., Trukhan S. N., Lysikov A. I. Method of obtaining hydrogen-containing gas and method of regeneration of the absorber used in this method Patent for invention RU 2301772 С 1, 06.27.2007. Application No. 2005133275/15 dated 31.10.2005]

[29] Николаев В. В., Трынов А. М., Слющенко С. А. Способ осушки и очистки углеводородных газов от меркаптанов и сероводорода Патент на изобретение RU 2213085 С 2, 27.09.2003. Заявка № 2002102740/04 от 28.01.2002 [Nikolaev V. V., Trynov A. M., Slushenko S. A. Method

of drying and purification of hydrocarbon gases from mercaptans and hydrogen sulfide Patent for invention RU 2213085 C 2, 27.09.2003. Application No. 2002102740/04 dated 28.01.2002]

[30] Зорина Е. И., Фарберова Е. А. Способ получения углеродного молекулярного сита Патент на изобретение RU 2578147 С 1, 20.03.2016. Заявка № 2015104954/05 от 13.02.2015 [Zorina E. I., Farberova E. A. Method of obtaining a carbon molecular sieve Patent for invention RU 2578147 С 1, 20.03.2016. Application No. 2015104954/05 dated 13.02.2015]

[31] Бураков А. Е., Иванова И. В., Буракова А. Г., Ткачев В. П. Применение углеродных нанотрубок для повышения эффективности работы волокнистых фильтров сверхтонкого обеспыливания газов, *Вестник ТГТУ*, 2010, 16(3), 649–655 [Burakov A. E., Ivanova I. V., Burakova A. G., Tkachev V. P. Application of carbon nanotubes to improve the efficiency of fiber filters for ultrafine dedusting of gases, *Vestnik TSTU*, 2010, 16(3), 649–655]

[32] Беляев В. Д., Гальвита В. В., Снытников П. В., Семин Г. Л., Собянин В. А. Способ очистки водородсодержащей газовой смеси от оксида углерода Патент на изобретение RU 2359741 С 2, 27.06.2009. Заявка № 2006144827/15 от 18.12.2006 [Belyaev V. D., Galvita V. V., Snytnikov P. V., Semin G. L., Sobyenin V. A. Method of purification of hydrogen-containing gas mixture from carbon monoxide Patent for invention RU 2359741 С 2, 27.06.2009. Application No. 2006144827/15 dated 18.12.2006]

[33] Красий Б. В., Рабинович Г. Л., Сорокин И. И. Способ приготовления адсорбента серы Патент на изобретение RU 94037574 А1, 27.07.1996. Заявка № 94037574/26 от 30.09.1994 [Krasyi B. V., Rabinovich G. L., Sorokin I. I. Method of preparation of sulfur adsorbent Patent for invention RU 94037574 А1, 27.07.1996. Application No. 94037574/26 dated 30.09.1994]

[34] Nikolaeva L. A., Khusnutdinov A. N. *Purification of gas emissions in chemical technology and power engineering with carbonate sludge*. Kazan: KSPEU, 2021, p.104.

[35] Шаронов В. Е., Окунев А. Г., Губарь А. В. Поглотитель диоксида углерода и способ удаления диоксида углерода из газовых смесей Патент на изобретение RU 2244586 С 1, 20.01.2005. Заявка № 2003131222/15 от 23.10.2003 [Sharonov V. E., Okunev A. G., Gubar A. V. Carbon dioxide absorber and method for removing carbon dioxide from gas mixtures Patent for invention RU 2244586 С 1, 20.01.2005. Application No. 2003131222/15 dated 23.10.2003]

[36] Кустов Л. М., Гусейнов Ф. И., Исаева В. И. Адсорбент для улавливания, концентрирования и хранения диоксида углерода Патент на изобретение RU 2576634 С 1, 10.03.2016. Заявка № 2014150409/05 от 12.12.2014 [Kustov L. M., Huseynov F. I., Isaeva V. I. Adsorbent for carbon dioxide capture, concentration and storage Patent for invention RU 2576634 С 1, 10.03.2016. Application No. 2014150409/05 dated 12.12.2014]

[37] The National Hydrogen Strategy, *Federal Ministry for Economic Affairs and Energy*, Germany, Berlin, June 2020, 28

[38] Bains P., Psarras P., Wilcox J. CO₂ capture from the industry sector, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 63, 146–172

[39] Лемпорт П. С., Бобрикова А. А., Дахнави Э. М. Способ очистки газовых потоков от диоксида углерода Патент на изобретение RU 2589166 С 1, 10.07.2016. Заявка № 2014153837/05А от 30.12.2014 [Lemport P. S., Bobrikova A. A., Dakhnavi E. M. Method of purification of gas streams from carbon dioxide Patent for invention RU 2589166 С 1, 10.07.2016. Application No. 2014153837/05A dated 30.12.2014]

[40] Кустов Л. М., Гусейнов Ф. И., Исаева В. И. Адсорбент для улавливания, концентрирования и хранения диоксида углерода Патент на изобретение RU 2576634 С 1, 10.03.2016. Заявка № 2014150409/05 от 12.12.2014 [Kustov L. M., Huseynov F. I., Isaeva V. I. Adsorbent for carbon dioxide capture, concentration and storage Patent for invention RU 2576634 С 1, 10.03.2016. Application No. 2014150409/05 dated 12.12.2014]

[41] John G. McCullough, Joseph A. Faucher, Daniel J. Kubek, Kenneth J. Barr Alkanolamine gas treating composition and process Patent for invention US 4971718 A, 20.11.1990. Application No. US 07/223 369 dated 25.07.1988

[42] Appl M., Wagner U., Hans J. Henrici, Kuessner K., Volkamer K., Fuerst E. Removal of CO₂ and/or H₂S and/or COS from gases containing these constituents Patent for invention US 4336233 A, 22.06.1982. Application No. US 06/177,615 dated 13.08.1980

[43] Елисеев А. А., Петухов Д. И., Поярков А. А. Мембранный контактор для очистки природных и технологических газов от кислых компонентов Патент на изобретение RU 2672452 С 1, 14.11.2018. Заявка № 2018102871 от 25.01.2018 [Eliseev A. A., Petukhov D. I., Poyarkov A. A. Membrane contactor for purification of natural and technological gases from acidic components Patent for invention RU 2672452 С 1, 14.11.2018. Application No. 2018102871 dated 25.01.2018]

[44] Imaging device, wireless system Patent for invention JP 5753009 В 2, 22.07.2015. Application No. JP2011141193A dated 24.06.2011.

[45] Николаева А. Д., Мешков Д. Д. Абсорбция углекислого газа растворами уротропина. *Наукоемкие исследования как основа инновационного развития общества: Сборник статей Международной научно-практической конференции*. Уфа: OMEGA SCIENCE, 2021, 10–15 [Nikolaeva A. D., Meshkov D. D. Carbon dioxide absorption by urotropin solutions, *High-tech research as the basis of innovative development of society: Collection of articles of the International Scientific and Practical Conference*. Ufa: OMEGA SCIENCE, 2021, 10–15 (in Rus.)]

[46] Виджманс Й. Д., Бейкер Р. В., Меркел Т. С. Способ отделения диоксида углерода из отработанного газа с использованием стадий мембранного разделения на основе продувки и абсорбции Патент на изобретение RU 2534075 С 1, 27.11.2014. Заявка № 2013114714/05 от 13.09.2010 [Widjmans J. D., Baker R. V., Merkel T. S. A method for separating carbon dioxide from exhaust gas using membrane separation stages based on purging and absorption Patent for invention RU 2534075 From 1, 11/27/2014. Application no. 2013114714/05 dated 13.09.2010]

[47] Ильвицкая С. В., Чистякова А. Г. Применение микроводорослей в биоэнергетике с использованием технологии улавливания и хранения углерода. *Международный научно-исследовательский журнал*, 2021, 11–1(113), 101–104 [Ilvitskaya S. V., Chistyakova A. G. Application of microalgae in bioenergy using carbon capture and storage technology, *International Research Journal*, 2021, 11–1(113), 101–104 (in Rus.)]

[48] Сидорова К. И. Разработка технико-экономической модели улавливания CO₂ для энергетического сектора. *Экология и промышленность России*, 2014, 12, 20–25 [Sidorova K. I. Development of a technical and economic model of CO₂ capture for the energy sector. *Ecology and Industry of Russia*, 2014, 12, 20–25]

[49] Cherepovitsyn A., Fedoseev S., Tsvetkov P., Sidorova K., Kraslawski A. Potential of Russian Regions to Implement CO₂-Enhanced Oil Recovery. *Energies*, 2018, 11(6), 1528.

[50] Лавренченко Г.К., Копытин А.В. Перспективы совершенствования и широкого использования CCS-технологий. *Технические газы*, 2015, 1, 3–15 [Lavrenchenko G.K., Kopytin A.V. Prospects for improving and widespread use of CCS technologies. *Technical Gases*, 2015, 1, 3–15 (in Rus.)]