

Б. Хусаин, А.Р. Бродский, А.С. Сасс, Торлопов И.И.

УЛАВЛИВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА



Алматы 2025

УДК628.474.76
ББК 31.370.2+31.35
Х98

Утверждено к печати Ученым советом АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского» Протокол № 4 от 20.11.2024 г.

Рецензенты

Конуспаев Сапаркали Ретаевич д.х.н., профессор., Главный научный сотрудник лаборатории Химии нефти и нефтехимического синтеза АО «Института химических наук им. А.Б.Бектурова»

Кадырбеков Кайрат Адырбекович д.х.н., Первый заместитель Генерального директора АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», заведующий лабораторией Химии нефти и нефтехимического синтеза

Б. Хусаин, А.Р.Бродский, А.С.Сасс, И.И. Торлопов

X 98 «Комплексная система очистки выхлопных дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий», 2025 – 196 с.

ISBN – 978-601-269-541-0

Настоящая монография посвящена проблеме улавливания CO₂ как ключевой элемент процессов CCUS (улавливания, хранения и утилизации углерода) для энергетики и промышленности Казахстана – от глобальных аспектов до инженерной реализации.

Монография состоит из двух глав.

В первой главе описаны физико-химические основы проблемы, проведен критический обзор технологий улавливания CO₂, в первую очередь сорбционных – физической и химической абсорбции и адсорбции – по движущей силе, точке интеграции и уровню зрелости (TRL). Показано, что для потоков дымовых газов теплоэнергетических установок технологически и экономически наиболее предпочтительны сорбционные подходы – аминовая абсорбция и адсорбция на твердых карбонатных сорбентах, причем с учетом расположения отечественных теплоэнергетических установок внутри городской застройки предпочтительно применение адсорбентов.

Во второй главе описано проведенное исследование твердофазных карбонатсодержащих хемосорбентов: скрининг различных природных носителей (каолин, зола уноса ТЭС, асбест, MgO, CaO и т.д.), обработка экструзионного формирования гранул сорбентов на основе носителей на основе каолина и природного мела, поиск путей улучшения структурно-прочностных характеристик (прочность, водостойкость, термостабильность) материалов, оценка влияния золы уноса ТЭС как добавки на характеристики сорбента. Показаны температурные ограничения системы Na₂CO₃/каолин, предложена термостойкая альтернатива на основе Na₂CO₃/CaCO₃, проведен анализ маршрута регенерации сорбента данного типа в рабочих условиях. Исследована морфология и механизм формирования карбонатсодержащих покрытий на структурированных носителях (керамика, фольга на основе фехрала). Получены кинетические параметры адсорбции CO₂, подтверждена применимость модели «сжимающейся сферы».

Представленные в монографии технические решения подтверждают реализуемость улавливания CO₂ из дымовых газов теплоэнергетических установок на основе сорбционных процессов и ориентированы на потенциальное создание систем улавливания CO₂ в Казахстане. Результаты исследования могут быть использованы для внедрения на объектах теплоэнергетики, металлургии, нефтепереработки и других отраслей промышленности.

УДК628.474.76
ББК 31.370.2+31.35

ISBN – 978-601-269-541-0

© Б. Хусаин, А.Р.Бродский, А.С.Сасс, И.И.Торлопов 2025

Работа выполнена при поддержке ГУ “Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан” по программе целевого финансирования ИРН BR21882241 «Исследование и разработка комплексной системы улавливания и хранения CO₂ на промышленных объектах Республики Казахстан для сокращения выбросов парниковых газов» по договору №443-ПЦФ-23-25//104-9.5_2023/2023 от 15.11.2023.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия проблема роста концентрации диоксида углерода CO_2 в атмосфере и влияния этих изменений на природу и человека приобрела характер одного из ключевых глобальных вызовов. Согласно последним оценкам Межправительственной группы экспертов по изменению климата (IPCC), средняя концентрация CO_2 в воздухе превысила 420 ppm, что значительно выше доиндустриального уровня [1]. Накопление парниковых газов ввиду их антропогенной эмиссии в атмосферу является основной причиной повышения глобальной средней температуры и учащения экстремальных климатических явлений – засух, интенсивных осадков и наводнений, более частых и сильных тропических циклонов [2].

В связи с этим международным сообществом были предприняты значительные усилия по регулированию выбросов CO_2 в рамках Киотского протокола (1997 г.), который сформировал механизмы совместного выполнения этой задачи, однако не обеспечил международного консенсуса и стабильного функционирования архитектуры т.н. углеродных рынков – систем торговли квотами на выбросы парниковых газов [3, 4]. По этой причине достигнутые договоренности не обеспечили необходимого снижения выбросов [3, 5]. Несмотря на это, Киотский протокол во многом заложил основу для международного регулирования выбросов парниковых газов. В 2015 г. международное сообщество перешло к более гибкой модели управления, основанной на самообязательствах, в рамках Парижского соглашения [5–7], в рамках которого была поставлена задача удержать рост температуры на уровне ниже 2°C и приложить усилия для его ограничения до $1,5^\circ\text{C}$ [6, 7].

Несмотря на значение Парижского соглашения, его эффективность в реальном сокращении глобальных выбросов остается ограниченной. Система национально определяемых вкладов носит добровольный характер, и большинство стран демонстрируют отставание от заявленных ими траекторий [1, 8, 9]. Согласно оценкам IPCC и международных аналитических центров, даже при полном выполнении текущих обязательств суммарное сокращение окажется недостаточным для удержания роста температуры в пределах $1,5$ – 2°C , а разрыв по эмиссиям остается значительным [1, 2, 10]. В этой связи особенно актуальна задача интенсификации снижения эмиссий парниковых газов.

Снижение антропогенных выбросов парниковых газов сегодня рассматривается в рамках целого комплекса мер, охватывающих как энергетический сектор, так и промышленность, сельское хозяйство и транспорт. Одним из ключевых подходов к этому – структурная трансформация энергетики, предполагающая замещение ископаемого топлива возобновляемыми источниками энергии – солнечной, ветровой, гидро- и геотермальной [11]. Наряду с этим странами-участницами Парижского соглашения ведется работа по повышению энергоэффективности оборудования и промышленных процессов, что позволит снизить удельное

потребление топлива и, соответственно, сократить углеродный след продукции [12, 13]. Потенциально значительную роль играет и развитие низкоуглеродной генерации энергии, включая атомную энергетику и использование водородных технологий [14, 15].

Помимо энергетики, меры предпринимаются и в других секторах экономики. Так, в транспортном секторе акцент делается на электрификации и переходе к биотопливу и водороду [16], в промышленности – на внедрении более чистых технологий производства цемента, стали и химических продуктов [17, 18]. В глобальной климатической политике значимое место также занимают природоохранные и экосистемные решения – увеличение площади лесов, восстановление деградированных земель и болотных экосистем, улучшении сельскохозяйственных практик, что в совокупности потенциально дает возможность ежегодно связывать миллионы тонн углерода [1, 2, 19, 20].

Однако даже при реализации этих стратегий полностью исключить выбросы не представляется возможным. Существуют сектора, технологически зависимые от ископаемого топлива, где альтернативные решения в настоящее время либо слишком дороги, либо недостаточно развиты. К ним относятся цементная и металлургическая промышленность, химическое производство и часть транспортного сектора (авиация, судоходство) [1, 17, 21]. Анализ сценариев достижения углеродной нейтральности показывает [2, 23], что без прямого сокращения концентрации CO_2 цели Парижского соглашения остаются малореализуемыми.

В этой связи все большее внимание уделяется разработке инженерных методов уменьшения выбросов CO_2 с применением технологий его улавливания, хранения и/или последующего использования (CCS/CCUS) [1, 11, 22] как необходимое дополнение к переходу на возобновляемую энергетику и «зеленые» технологии. Согласно данным Международного энергетического агентства (IEA), для выхода на целевое условие углеродной нейтральности к середине XXI в. необходимо ежегодно улавливать и отделять для хранения или утилизации 4–8 млрд т CO_2 [23, 24]. Для сравнения, в 2022 г. суммарный объем улавливания всеми действующими проектами CCS в мире составлял менее 50 млн т [23], что требует ускоренной разработки новых технологий и масштабного внедрения интегрированных систем улавливания CO_2 в энергетике и промышленности [1, 23, 25].

Глобальные выбросы углекислого газа формируются различными секторами экономики, однако их вклад в общий баланс существенно отличается. Наибольшая доля приходится на энергетику, прежде всего на сжигание угля, нефти и газа для производства электроэнергии и тепла – по оценкам IEA и IPCC, этот сектор ответственен более чем за 40% глобальных выбросов CO_2 [1, 17, 23]. Вторым по значимости источником является промышленность (порядка 25%), включая металлургию, цементную и химическую отрасли. Существенную роль играет также транспорт (около 20%), причем авиация и морские перевозки выделяются как особенно трудно поддающиеся декарбонизации направления [16–19].

Несмотря на значительный прогресс в области технологий улавливания и хранения CO_2 , их широкое внедрение сталкивается с рядом серьезных барьеров. Прежде всего, это высокая энергоемкость текущих технологий улавливания, что ведет к дополнительным затратам топлива и, как следствие, к увеличению себестоимости электроэнергии или промышленной продукции. По оценкам IEA, рост себестоимости энергии для электростанций на угле при установке системы улавливания CO_2 может составлять от 20 до 30% [23, 26]. К числу препятствий относится и экономический фактор: капитальные затраты на строительство установок CCS/CCUS велики, а окупаемость проектов остается неопределенной при отсутствии развитых рынков углеродных квот и четкой ценовой политики в области выбросов: даже в странах с государственной поддержкой проекты сталкиваются с трудностями финансирования [1, 3–5, 12, 22, 23]. Отдельную проблему представляют масштабируемость и инфраструктура – для эффективной работы систем улавливания необходимы сети транспортировки (трубопроводы, железные дороги, терминалы) и хранилища, пригодные для долговременного хранения газа. Развитие такой инфраструктуры требует долгосрочного планирования и инвестиций [22, 23, 25]. Наконец, остаются вопросы восприятия обществом безопасности хранения CO_2 , его доверие к технологиям и готовность государств включать CCUS в национальные стратегии. Все это делает задачу улавливания CO_2 не только инженерной, но и комплексной, требующей институциональной, финансовой и общественной поддержки.

На сегодняшний день в мире действует около 40–50 крупных промышленных проектов CCUS с совокупной мощностью улавливания менее 50 млн т CO_2 в год [22–25], что составляет доли процента от глобальных выбросов. Таким образом, для достижения целей Парижского соглашения к 2050 г. требуется увеличение мощностей более чем в сотни раз. В результате глобальное развитие технологий CCUS идет медленнее, чем прогнозировалось, и усилия по их коммерциализации ограничены Северной Америкой, Европой, Австралией и отдельными странами Азии [22, 25].

В условиях Казахстана проблема улавливания CO_2 приобретает особую актуальность из-за высокой углеродоемкости национального энергетического баланса. По данным Министерства энергетики РК и международных организаций, более 60% электроэнергии в стране производится угольными электростанциями, преимущественно в северных и центральных областях [27]. Это обуславливает значительный уровень выбросов: по удельным показателям казахстанская экономика относится к числу наиболее углеродоемких в мире ($0,34 \text{ кг CO}_2/\$ \text{ ВВП}$ при средневзвешенной величине по миру $0,19 \text{ кг CO}_2/\$,$ или $0,97 \text{ кг CO}_2/\text{кВт}\cdot\text{ч}$ при средней $0,45 \text{ кг CO}_2/\text{кВт}\cdot\text{ч}$) [23, 28]. Кроме энергетики, существенный вклад в выбросы вносят металлургия, нефтехимия и добыча ископаемых. По этой причине, в отличие от тех стран, где декарбонизация может вестись за счет роста доли ВИЭ и газовой генерации, в РК долгосрочная зависимость от угля предполагает, что технологии улавливания и хранения углекислого газа должны занять ключевое место в климатической политике и энергетической стратегии [27].

Казахстан в государственной «Стратегии достижения углеродной нейтральности» от 2 февраля 2023 г. установил цель выхода на углеродную нейтральность к 2060 г., за счет сокращения роли угля в энергетическом балансе страны, модернизации электро- и теплоснабжения, ускорения электрификации, расширения ВИЭ и роли технологий улавливания/хранения CO₂ из выбросов [27, 29]. В качестве цели к 2030 г. была установлена величина –15% от уровня 1990 г. (до –25% при международной поддержке). Параллельно была запущена национальная система торговли квотами на выбросы (KAZ ETS): с 2021 г. распределение квот ведется по бенчмаркам, а в 2024 г. из резерва было выдано 8,1 млн т CO₂-квот 59 установкам, что подтверждает активность рынка и курс на его реформирование [29, 30].

Тем не менее, электроэнергетика по-прежнему во многом опирается на уголь, который по состоянию на 2024 г. обеспечивает ~ 55,1% генерации (на газ приходится 27,8%, ГЭС – 9,7%, прочие источники – до 7,4%) [31]. Профиль выбросов Казахстана потенциально делает CCUS ключевым аспектом декарбонизации: даже при ускоренном росте ВИЭ и повышении эффективности остается значительный объем выбросов от угольной генерации, теплофикации, производств цемента и стали, нефтепереработки и нефтехимии. Именно в этих отраслях требуются системы улавливания CO₂. При этом у Казахстана есть существенный геологический потенциал хранения диоксида углерода. По оценкам, совокупная емкость осадочных бассейнов достигает порядка 540 гигатонн CO₂ [32]; наиболее перспективны Прикаспийский, Мангышлакский, Южно-Тургайский и Устюртский бассейны, что открывает возможности как для солевых коллекторов, так и для EOR-схем с закачкой CO₂. Институционально и технологически это направление прорабатывается крупными компаниями (КазМунайГаз) [30]. Тем не менее, несмотря на высокий потенциал, практическая реализация CCUS сталкивается с рядом ограничений и проблем:

- высокая стоимость и энергоемкость текущих комплексных решений, обусловленная большими объемами дымовых газов (миллионы м³/ч для ТЭС);
- загрязненность дымовых газов вредными примесями (твердые частицы, SO₂, NO_x и т.д.);
- потребность в инфраструктуре для транспортировки и хранения CO₂;
- вопросы, связанные с долгосрочной ответственностью, социальной приемлемостью и т.д.

Вышеперечисленные проблемы являются причиной значительного разрыва между целями Казахстана по декарбонизации и текущим уровнем технологической готовности процесса CCUS, в особенности его ключевой и наиболее трудоемкой части – улавливания диоксида углерода из дымовых газов. Это в свою очередь обусловило актуальность работ проведенных работ по исследованию данного процесса и разработке соответствующей технологии и интегрированной системы улавливания CO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке по программе целевого финансирования МОН РК ИРН BR21882241 «Исследование и разработка комплексной системы улавливания и хранения CO₂ на промышленных объектах Республики Казахстан для сокращения выбросов парниковых газов».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Mukherji A. Climate Change 2023 Synthesis Report: Summary for Policymakers. – Geneva: IPCC, 2023. – 34 p. DOI: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.001.
- 2 Legg S. IPCC, 2021: Climate change 2021 – The physical science basis // Interaction. – 2021. – Vol. 49, Is. 4. – P. 44-45. DOI: 10.3316/informit.315096509383738.
- 3 Harstad B. Pledge-and-review bargaining: From Kyoto to Paris // The Economic Journal. – 2023. – Vol. 133, Is. 651. – P. 1181-1216. DOI: 10.1093/ej/ueac076.
- 4 Kochar R., Kalsie A., Deka N. Voluntary Carbon Markets (VCMs) in a nutshell: A systematic review based on the empirical evidence from across the globe // Journal of Cleaner Production. – 2025. – Vol. 522. – 146261. DOI: 10.1016/j.jclepro.2025.146261.
- 5 Asadnabizadeh M., Moe E. A review of global carbon markets from Kyoto to Paris and beyond: The persistent failure of implementation // Frontiers in Environmental Science. – 2024. – Vol. 12. – 1368105. DOI: 10.3389/fenvs.2024.1368105.
- 6 Парижское соглашение: принято 12 дек. 2015 г. Решением 21-й сессии Конференции сторон Рамочной конвенции ООН об изменении климата [Электронный ресурс] // Официальный сайт РКИК ООН. – URL: https://unfccc.int/paris_agreement (дата обращения: 01.08.2025).
- 7 Falkner R. The Paris Agreement and the new logic of international climate politics // International Affairs. – 2016. – Vol. 92, Is. 5. – P. 1107-1125. DOI: 10.1111/1468-2346.12708.
- 8 Flagg J.A., Rudel T.K. Uneven ambitions: Explaining national differences in proposed emissions reductions // Human Ecology Review. – 2021. – Vol. 27, Is. 1. – P. 23-46. DOI: 10.22459/HER.27.01.2021.02.
- 9 Tørstad V., Hovi J., Milkoreit M., Sælen H., Tveit A.K. The Ambition Trap: How overpromising on climate action could undermine the Paris Agreement // Global Environmental Politics. – 2025. – Vol. 25, Is. 2. – P. 27-54. DOI: 10.1162/glep_a_00777.
- 10 Программа ООН по окружающей среде. Доклад о разрыве в уровне выбросов за 2023 год. – Найроби: UNEP, 2023. – 112 с. – URL: <https://www.unep.org/resources/emissions-gap-report-2023> (дата обращения: 01.08.2025).
- 11 Sun J., Chen J. Digital economy, energy structure transformation, and regional carbon dioxide emissions // Sustainability. – 2023. – Vol. 15, Is. 11. – 8557. DOI: 10.3390/su15118557.
- 12 Mirza F.M., Sinha A., Khan J.R., Kalugina O.A., Zafar M.W. Impact of energy efficiency on CO₂ emissions: Empirical evidence from developing countries // Gondwana Research. – 2022. – Vol. 106. – P. 64-77. DOI: 10.1016/j.gr.2021.11.017.

13 Xu B., Xu R. Assessing the role of environmental regulations in improving energy efficiency and reducing CO₂ emissions: Evidence from the logistics industry // *Environmental Impact Assessment Review*. – 2022. – Vol. 96. – 106831. DOI: 10.1016/j.eiar.2022.106831.

14 Mathew M.D. Nuclear energy: A pathway towards mitigation of global warming // *Progress in Nuclear Energy*. – 2022. – Vol. 143. – 104080. DOI: 10.1016/j.pnucene.2021.104080.

15 Evro S., Oni B.A., Tomomewo O.S. Carbon neutrality and hydrogen energy systems // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 78. – P. 1449-1467. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.06.407.

16 Dai J., Alvarado R., Ali S., Ahmed Z., Meo M.S. Transport infrastructure, economic growth, and transport CO₂ emissions nexus: Does green energy consumption in the transport sector matter? // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2023. – Vol. 30, Is. 14. – P. 40094-40106. DOI: 10.1007/s11356-022-25100-3.

17 Bahman N., Alalaiwat D., Abdulmohsen Z., Al Khalifa M., Al Baharna S., Al-Mannai M.A., Younis A. A critical review on global CO₂ emission: Where do industries stand? // *Reviews on Environmental Health*. – 2023. – Vol. 38, Is. 4. – P. 681-696. DOI: 10.1515/reveh-2022-0105.

18 Stavropoulos P., Panagiotopoulou V.C., Papacharalampopoulos A., Aivaliotis P., Georgopoulos D., Smyrniotakis K. A framework for CO₂ emission reduction in manufacturing industries: a steel industry case // *Designs*. – 2022. – Vol. 6, Is. 2. – 22. DOI: 10.3390/designs6020022.

19 Ménard I., Thiffault E., Kurz W.A., Boucher J.F. Carbon sequestration and emission mitigation potential of afforestation and reforestation of unproductive territories // *New Forests*. – 2023. – Vol. 54, Is. 6. – P. 1013-1035. DOI: 10.1007/s11056-022-09955-5.

20 Rosa L., Gabrielli P. Achieving net-zero emissions in agriculture: A review // *Environmental Research Letters*. – 2023. – Vol. 18, Is. 6. – 063002. DOI: 10.1088/1748-9326/acd5e8.

21 Lau J.I.C., Wang Y.S., Ang T., Seo J.C.F., Khadaroo S.N., Chew J.J., Lup A.N.K., Sunarso J. Emerging technologies, policies and challenges toward implementing sustainable aviation fuel (SAF) // *Biomass and Bioenergy*. – 2024. – Vol. 186. – 107277. DOI: 10.1016/j.biombioe.2024.107277.

22 Nath F., Mahmood M. N., Yousuf N. Recent advances in CCUS: A critical review on technologies, regulatory aspects and economics // *Geoenergy Science and Engineering*. – 2024. – Vol. 238. – 212726. DOI: 10.1016/j.geoen.2024.212726.

23 Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector [Электронный ресурс]. – Paris: IEA, 2021. – 224 p. – URL: <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050> (дата обращения: 17.08.2025).

24 Wang W., Jia Y. Scenario analysis of CO₂ reduction potentials from a carbon neutral perspective // *Sustainability*. – 2024. – Vol. 16, Is. 10. – 4274. DOI: 10.3390/su16104274.

25 Yang L., Wu X., Huang B., Li Z. Sustainable industrial energy supply systems with integrated renewable energy, CCUS, and energy storage: A

comprehensive evaluation // Sustainability. – 2025. – Vol. 17, Is. 2. – 712. DOI: 10.3390/su17020712.

26 Nelson T.O., Coleman L.J., Green D.A., Gupta R.P. The Dry Carbonate Process: Carbon dioxide recovery from power plant flue gas // Energy Procedia. – 2009. – Vol. 1, Is. 1. – P. 1305-1311. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.171

27 Wang X., Zheng H., Wang Z., Shan Y., Meng J., Liang X., Feng K., Guan D. Kazakhstan's CO₂ emissions in the post-Kyoto Protocol era: Production-and consumption-based analysis // Journal of Environmental Management. – 2019. – Vol. 249. – 109393. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109393.

28 Kozhikov M., Janelidze P., Seitmukhanbet A., Aiman Y., Karymsakov A., Mkilima T. Community-centric carbon reduction initiatives and their impact on grid emission factors: A case study in Kazakhstan // Polish Journal of Environmental Studies. – 2024. – Vol. 33, Is. 4. – P. 3721-3731. DOI: 10.15244/pjoes/178314.

29 Стратегия достижения углеродной нейтральности Республики Казахстан до 2060 года [Электронный ресурс] // UNFCCC. – 2024. – URL: <https://unfccc.int/documents/641563> (дата обращения: 01.08.2025).

30 Imangali Z., Bekturganova M. Sustainable growth in Kazakhstan: Green economy, decarbonization and energy transition // Technoeconomics. – 2024. – Vol. 3, Is. 1. – P. 14-25. DOI: 10.57809/2024.3.1.8.2.

31 Kazakhstan: Power sector overview [Электронный ресурс] // Ember. – 2025. – URL: <https://www.ember-energy.org/countries-and-regions/kazakhstan/> (дата обращения: 01.08.2025).

32 Abuov Y., Seisenbayev N., Lee W. CO₂ storage potential in sedimentary basins of Kazakhstan // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2020. – Vol. 103. – 103186. DOI: 10.1016/j.ijggc.2020.103186.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование было ориентировано на одну из ключевых технологических задач климатической повестки – улавливание диоксида углерода как основной элемент комплексных решений в рамках CCUS для энергетики и промышленности, с учетом глобальных вызовов, мер международной политики и национальных приоритетов Республики Казахстан. Показана необходимость внедрения систем улавливания в условиях высокой углеродоемкости топливно-энергетического баланса, характерной для Казахстана, и долгосрочных целей декарбонизации.

Систематизировано современное состояние технологий улавливания CO₂. Рассмотрены классификации технологий по движущей силе процесса, природе взаимодействия (физическая и химическая абсорбция и адсорбция), точке интеграции («до сжигания», «после сжигания», Oxy-Fuel) и степени технологической зрелости (TRL). Показано, что для потоков «после сжигания» с низким парциальным давлением CO₂ наиболее технологически и экономически оправданными в ближайшей перспективе являются сорбционные решения – прежде всего абсорбция водными растворами аминов и адсорбция на твердых сорбентах, – в то время как мембранные и криогенные схемы остаются нишевыми вариантами таких систем.

Рассмотрены физико-химические основы улавливания CO₂: фазовые взаимоотношения, кислотно-основные и нуклеофильные механизмы взаимодействия при сорбции, равновесия в водных системах и их следствия для кинетики и термодинамики процесса. Обобщены механизмы и технологические особенности связывания CO₂ жидкими физическими абсорбентами (метанол, ДМЭТЭГ, пропиленкарбонат и др.), аминowymi системами, основными растворами (поташ, аммиак), твердыми физическими адсорбентами (цеолиты, активные угли, MOF и др.), и хемосорбентами (Са-циклы, твердые карбонатные сорбенты). Показана роль структурных факторов и влияния эксплуатационных параметров (температура, концентрация, pH) при сорбции описанными методами. Проанализированы достоинства и ограничения различных способов сорбции. Показано, что наиболее зрелыми и адекватными технологиями улавливания CO₂ «после сжигания» являются абсорбция аминами и адсорбция твердыми карбонатными сорбентами, причем последние характеризуются рядом преимуществ перед аминами в условиях городской застройки.

Проведено сравнительное испытание доступных носителей и получены образцы порошкообразных карбонатных сорбентов (Na/K-карбонаты на каолине, MgO, CaO, асбесте, золе уноса ТЭС, γ -Al₂O₃). Показана высокая сорбционная емкость синтезированных карбонатных композиций. По совокупности сорбционной емкости, стабильности и технологичности в качестве базового носителя для детального исследования выбран каолин ввиду его доступности, безопасности и низкой стоимости, а также успешной формуемости экструзией; зола уноса рекомендована как функциональная добавка.

Разработана технология приготовления формованных сорбентов на основе гидроксидов и карбонатов щелочных металлов для улавливания CO_2 . Рассмотрены различные аспекты синтеза нанесенных и полусухих карбонатсодержащих хемосорбентов, а также особенности формирования гранул сорбентов при смешении активного компонента с носителем. Отработана технология экструзионного формования хемосорбентов с активной фазой Na_2CO_3 , каолиновым носителем и структурными добавками (зола уноса ТЭС, MgO , CaO и др.). Установлено, что лучшие прочностные характеристики, особенно водостойкость, достигаются при введении в состав сорбента оксида магния. Обоснован диапазон содержаний Na_2CO_3 порядка 25% от массы сорбента как компромисс между сорбционной емкостью и структурно-прочностными характеристиками, т.к. избыток соды ухудшает формуемость массы, прочность на раздавливание и истирание, а также влагостойкость гранул. Показана ограниченная применимость систем типа Na_2CO_3 /каолин при термоударах ввиду необратимой дезактивации с формированием карнегиита NaAlSiO_4 . Дополнительно исследована возможность нанесения содового активного компонента на структурированные блочные носители (керамика, фольга на основе фехрала) с промежуточным адгезионным слоем вторичного носителя, рассмотрены особенности формирования и морфология частиц активной фазы на носителях данного типа.

Рассмотрена возможность утилизации золы уноса ТЭС из золоотвалов как добавки в рецептуре формованного карбонатсодержащего сорбента типа Na_2CO_3 /каолин. Показано, что введение золы уменьшает суммарный объем пор и сорбционную емкость итогового материала; вместе с тем, ее использование как добавки в каолиновых композициях несколько улучшает структурно-прочностные характеристики сорбента. На основе проведенных исследований составлена и утверждена методика синтеза хемосорбента, сформулированы требования к сорбентам различных типов.

В рамках поиска рецептуры сорбента, устойчивого к высокотемпературным перегревам, синтезированы и исследованы образцы сорбента с использованием в качестве носителя CaCO_3 (природного мела). Показано, что такие композиции сочетают хорошую сорбционную емкость с высокой термостойкостью и стабильностью в циклах, и поэтому могут рассматриваться как практическая альтернатива каолиновым системам при жестких тепловых режимах процесса. Изучен механизм дезактивации и регенерации сорбента типа $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ при гидратации и карбонизации с формированием двойных солей-карбонатов (ньеререйт, гейлюссит).

Исследована кинетика адсорбции CO_2 на адсорбентах Na_2CO_3 /каолин и $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$. Рассмотрены различные кинетические модели и уравнения, показана применимость для процесса карбонизации уравнения «сжимающейся сферы». Получены значения констант скорости и энергий активации адсорбции для сорбентов двух типов, выявлено влияние внутридиффузионных торможений при повышенных температурах (выше 50°C).

Проведены расчеты с целью определения качественных зависимостей стоимости адсорбционной системы от различных параметров и дальнейшей оптимизации ее конфигурации и условий проведения адсорбции на примере процесса улавливания CO_2 с использованием цеолита NaX. Показано, что зависимости стоимости системы от различных параметров, в первую очередь геометрических (высота и диаметр колонны), носят экстремальный характер, выявлены основные тренды, по которым можно судить о целесообразности проведения процесса в тех или иных условиях и в аппаратах определенного типа.

Исследования, связанные с определением необходимости предварительной подготовки газов перед адсорбцией показала, что выхлопные газы ТЭС содержит смесь NO_x , SO_2 , CO/CH_x , водяной пар и пылевые частицы от долей до десятков мкм (для «летучей золы» — до ~ 20 мкм), что делает обязательными перед улавливанием CO_2 ступени удаления пыли и токсичных примесей. Предложена и испытана мультимодульная система с гибкой компоновкой: блок I для пылеулавливания; блок II для превращения вредных газов; блок III для поглощения кислых газов и сбора CO_2 . Ключевые особенности предложенной системы — автономность модулей, варьирование реагентов и активных фаз, свободная последовательность и тепловая интеграция; совокупно это позволяет снизить нагрузку на сорбенты, обеспечивая соответствие нормативам по пыли вредным оксидным компонентам дымовых газов.

Результаты работы подтверждают технологическую реализуемость улавливания CO_2 из дымовых газов теплоэнергетических установок на основе сорбционных процессов, в том числе с использованием твердых карбонатных сорбентов, и значение предварительной подготовки газа и тепловой интеграции с основным процессом сжигания для достижения целевых энергозатрат, подчеркивая необходимость координации инженерных решений с развитием инфраструктуры транспортировки и хранения CO_2 . Полученные данные обеспечивают научно-обоснованный базис для потенциального практического внедрения систем улавливания CO_2 в Казахстане и служат основой для дальнейших исследований и инженерной доработки интегрированных систем улавливания и хранения диоксида углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Рентгенофазовый анализ

Использовался рентгеновский дифрактограф ДРОН–4–07 (Буревестник, Россия). Со K α -излучение, Ni-фильтр. шаг съемки 0,02°, скорость развертки 2°/мин, рабочие параметры трубки – 30 кВ, 20 мА, диапазон съемки 10–80°.

Инфракрасная спектроскопия

Использовался ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, Италия). Рабочий режим – на пропускание, разрешение 1 см⁻¹, количество сканов – 200. Программное обеспечение «OMNIC 9». При обработке спектров использовалась база данных, включающая более 46 000 спектров. Система поиска и сравнения по базе данных работала в режиме «корреляция».

Пробы для снятия ИК-спектров готовились смешением 200 мг KBr («ос.ч.») и 3 мг исследуемого вещества с последующим прессованием из полученной смеси таблетки. Прессование производилось в пресс-форме с опцией «вакуумирование».

Электронная микроскопия (растровая)

Использовался сканирующий электронный микроскоп JSM–6610LV (JEOL, Япония). Режим «вторичных электронов».

Элементный анализ проводился с помощью энергодисперсионной рентгенофлуоресцентная спектроскопии на энергодисперсионной системе микроанализа INCA Energy 450, установленной на сканирующий электронный микроскоп JSM 6610 LV.

Мессбауэровская спектроскопия

Источником служил ⁵⁷Co(Cr) активностью 100 мКи. Спектрометр MS 1104Em. Спектры обрабатывались на ПК методом наименьших квадратов. Величины изомерных сдвигов (Is) приведены относительно α -Fe, Qs – квадрупольное расщепление, $H_{\text{эфф}}$ – эффективное магнитное поле. Температура снятия спектров – 293 К.

$$\Delta I_s = \pm 0,03 \text{ мм/с}; \Delta Q_s = \pm 0,03 \text{ мм/с}; \Delta H_{\text{эфф}} = \pm 5 \text{ кЭ}; \Delta S = \pm 2\%.$$

Исследование текстуры пористых тел

Использовался метод Брунауэра – Эмметта – Теллера (БЭТ) по низкотемпературной адсорбции азота, стандартная методика. Прибор Thermo Scientific Surfer (Thermo Fisher Scientific, США).

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ASTM – American Society for Testing and Materials, Американское общество по испытаниям и материалам;

CaA – кальциевая форма цеолита типа A;

CaX – кальциевая форма цеолита типа X;

CCS – Carbon Capture and Storage, улавливание и хранение углерода;

CCUS – Carbon Capture, Utilization and Storage, улавливание, утилизация и хранение углерода;

COF – Covalent organic framework, ковалентный органический каркас;

DAC – Direct Air Capture, прямое улавливание CO₂ из воздуха;

DFT – Density Functional Theory, теория функционала плотности;

EOR – Enhanced Oil Recovery, методы увеличения нефтеотдачи;

IEA – International Energy Agency, Международное энергетическое агентство;

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, Межправительственная группа экспертов по изменению климата (МГЭИК);

KA – калийная форма цеолита типа A;

KAZ ETS – Kazakhstan Emissions Trading System, Казахстанская система торговли выбросами;

KEPRI – Korea Electric Power Research Institute, Исследовательский институт Корейской электрической компании, Южная Корея;

KIER – Korea Institute of Energy Research, Корейский институт энергетических исследований, Южная Корея;

HM – водородная форма цеолита типа морденит;

HZSM – водородная форма цеолита марки Zeolite Socony Mobil;

MOF – Metall-organic framework, металлоорганический каркас;

NaA – натриевая форма цеолита типа A;

NaX – натриевая форма цеолита типа X;

NaY – натриевая форма цеолита типа Y;

OMS – Open Metallic Site, открытые металлические центры;

ppm – parts per million, частей на миллион;

RTI – Research Triangle Institute, институт «Исследовательский треугольник», США;

TRL – Technology Readiness Level, уровень зрелости технологии;

АМП – 2-амино-2-метил-1-пропанол;
АПД – аминпропандиол;
БЭТ – метод Брунауэра – Эммета – Теллера определения площади удельной поверхности пористых тел;
ВВП – внутренний валовый продукт;
ВИЭ – возобновляемые источники энергии;
ГОСТ – государственный стандарт;
ГЭС – гидроэлектростанция;
ДМЭТЭГ – диметилловый эфир тетраэтиленгликоля;
ДЭА – диэтаноламин;
ИКС – инфракрасная спектроскопия;
ИЮПАК (IUPAC) – International Union of Pure and Applied Chemistry, Международный союз теоретической и прикладной химии;
НТД – нормативно-техническая документация;
МДЭА – метилдиэтаноламин;
МИПА – моноизопропаноламин;
МПА – монопропаноламин;
МЭА – моноэтаноламин;
ПЗ – пиперазин;
ПК – персональный компьютер;
ос.ч. – «особо чистый», квалификация реактива;
РК – Республика Казахстан;
РФА – рентгенофазовый анализ;
СКВ – селективное каталитическое восстановление;
СКТ – марка активного угля;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
ТПД – температурно-программированная десорбция;
ТР – технический регламент;
ТУ – технические условия;
ТЭС – теплоэлектростанция;
ТЭЦ – теплоэлектроцентраль;
Х15Ю5 – марка сплава (фехраль, 15% Cr, 5% Al);
ЯГР – ядерная гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	2
Глава 1 Анализ общих понятий и современных тенденций в области технологий улавливания CO ₂	9
1.1 Абсорбционные методы улавливания	15
1.1.1 Физическая абсорбция	17
1.1.2 Химическая абсорбция растворами этаноламинов	20
1.1.3 Химическая абсорбция неорганическими растворами	27
1.2 Адсорбционные методы улавливания	29
1.2.1 Физическая адсорбция	32
1.2.2 Химическая адсорбция	40
Глава 2 Исследование в области разработки и испытания сорбентов CO ₂	63
2.1 Синтез и исследование порошкообразных сорбентов на основе различных носителей	63
2.2 Синтез и исследование формованных сорбентов CO ₂ на основе каолина	84
2.3 Исследование возможности утилизации золы при синтезе формованного сорбента на основе каолина	110
2.4 Синтез и исследование формованных сорбентов CO ₂ на основе природного мела	121
2.5 Исследование кинетики адсорбции CO ₂ на сорбентах Na ₂ CO ₃ /каолин и Na ₂ CO ₃ /CaCO ₃	135
2.6 Расчет и оптимизация адсорбционных систем для улавливания CO ₂	146
Глава 3 Предварительная подготовка отходящих дымовых газов промышленных предприятий для применения технологий улавливания диоксида углерода	166
3.1 Компонентный состав дымовых газов	166
3.2 Компонентный состав твердых дымовых частиц и их дисперсность	167
3.3 Компоненты системы очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий	171
3.3.1 Удаление твердых дымовых частиц	171
3.3.2 Жидкостные способы очистки от оксидов серы и азота	172
3.3.3 Каталитическая очистка	173
3.4 Комплексная мультимодульная система очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий	174
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	189
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ	192
ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	193

Работа выполнена при поддержке ГУ «Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан» по программе целевого финансирования ИРН BR21882241 «Исследование и разработка комплексной системы улавливания и хранения CO₂ на промышленных объектах Республики Казахстан для сокращения выбросов парниковых газов» по договору №443-ПЦФ-23-25//104-9.5_2023/2023 от 15.11.2023

Б. Хусаин, А.Р. Бродский, А.С. Сасс, И.И.Торлопов

УЛАВЛИВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Корреспондирующий автор – Бродский А.Р. albrod@list.ru
Верстка на компьютере Хусаин А.Б.,
Корректор Нарбекова Г.К.

Подписано в печать 25.05.2025, Формат 60x84^{1/24}
Уч.-изд. л. 19,0 Бумага офсетная. Тираж 500.
Заказ 35.

Издание Казахстанско-Британского технического университета
Издательский центр КБТУ, Алматы, Толе би, 59