

## Охрана окружающей среды

УДК 550.42

### Гидратное хранение углекислого газа

**Бондаренко Б.И., Пятничко А.И., Жук Г.В.***Институт газа НАН Украины, Киев*

Рассмотрена проблема выбросов в атмосферу углекислого газа техногенного характера. Проведен краткий анализ существующих методов улавливания и хранения  $\text{CO}_2$ . Сформулированы особенности и основные преимущества хранения  $\text{CO}_2$  в виде гидратов.

**Ключевые слова:** экология, парниковый газ, депонирование гидратов, термодинамические условия.

Розглянуто проблему викидів в атмосферу вуглекислого газу техногенного характеру. Проведено стислий аналіз існуючих методів вловлювання та зберігання  $\text{CO}_2$ . Сформульовано особливості та основні переваги зберігання  $\text{CO}_2$  у вигляді гідратів.

**Ключові слова:** екологія, парниковий газ, депонування гідратів, термодинамічні умови.

Весь мир обеспокоен проблемой постоянного роста выбросов углекислого газа в атмосферу, связанного с деятельностью человека. Этот рост связан в основном с постоянным увеличением потребления энергии, так как углекислый газ выделяется при окислении углеродной составляющей ископаемых топлив, то есть при преобразовании химической энергии топлива в формы, пригодные для непосредственного использования: тепловую, механическую, электрическую. Особенно рост потребления энергии характерен для развивающихся стран. По прогнозам, по сравнению с настоящим временем до 2030 г. мировое потребление энергии возрастет от 11468 до 17100 млн т в пересчете на нефть [1]. Глобальный спрос на топливо (нефть, природный газ, уголь) позволяет мировым предприятиям пренебрегать климатическими изменениями. Необходимы разработки новых масштабных технологий по предотвращению выбросов в атмосферу  $\text{CO}_2$ . По оценкам группы экспертов Shell, занимающихся разработкой энергетических сценариев, для серьезной борьбы с изменением климата к 2050 г. 90 % электростанций в развитых странах и примерно 50 %

в развивающихся должны будут утилизировать свои выбросы  $\text{CO}_2$  [2].

Активно развивается технологическое направление улавливания и хранения диоксида углерода (Carbon Capture and Storage – CCS), преимущественно в геологических формациях, в соответствии с масштабами – промышленными объемами захоронения считаются таковые, превышающие 1 млн т  $\text{CO}_2$ /год. За прошедшие два года правительства Австралии, Канады, Японии, Норвегии, Корейской Республики, Великобритании и США также, как и Европейская Комиссия, осуществляли значительное финансирование и активно способствовали развертыванию больших проектов для демонстрации масштаба CCS. К апрелю 2010 г. государственные вложения средств находились в диапазоне 26,6–36,1 млрд долл. Кроме того, правительства анонсировали обязательства запустить до 2020 г. от 19 до 43 масштабных проектов (таблица) [3]. Законодательство многих стран существенно экономически стимулирует развертывание экологически чистых технологий, например, CCS. В основном такие стимулы направлены на промышленный сектор.

**Объемы финансирования и проекты CCS, анонсированные правительствами стран и международными организациями**

Страна	Финансирование, млрд долл.	Проекты до 2020 г.
Австралия	2–6	3–5
Канада	3,5	до 6
Европейская Комиссия	4–6	6–12
Япония	0,1	1–2
Норвегия	1	1–2
Корейская Республика	1	1–2
Великобритания	11–14,5	4
США	4	5–10
Всего	26,6–36,1	19–43

Удаление диоксида углерода из продуктов сгорания естественных топлив достаточно разработано. Создано множество промышленных технологий, в частности, химическая абсорбция, физическая абсорбция и адсорбция, криогенная сепарация, мембранная технология. Например, по данным информационного агентства Китая CCTV, система улавливания диоксида углерода была в 2009 г. установлена на теплоэлектростанции «Хуа Нэн» в Пекине. Конечный продукт данной установки – CO<sub>2</sub> в жидком состоянии. Данное производство является прибыльным: при себестоимости 1 т CO<sub>2</sub> 420 юаней цена получаемого продукта составляет около 600 юаней/т.

Технологии хранения CO<sub>2</sub> разработаны в меньшей степени, особенно для глобального приложения. В этом плане перспективными являются методы хранения углекислого газа в геологических формациях, например, солевых формациях и истощенных нефтяных и газовых пластах. Закачивание CO<sub>2</sub> в истощенные нефте- и газоносные пласты имеет не только экологическую, но и экономическую выгоду. В США вторичная добыча нефти с замещением диоксидом углерода (Enhanced Oil Recovery – EOR) составила более 240 млрд баррелей [1]. Необходимо учитывать степень экологических рисков для условий подземного хранения углекислого газа: вероятность его проникновения на поверхность через пористые породы, разломы в земной коре и т.п., в том числе могущие возникнуть уже в процессе хранения в результате тектонических изменений. Для оценки подобных рисков международными экспертами введено понятие «утечка CO<sub>2</sub> из мест его хранения» [4]. Результаты их наблюдений за инженерными и естественными аналогами, а также применение моделей показывают, что доля, сохраняющаяся в должным образом выбранных и

управляемых геологических пластах с вероятностью 90–99 % превысит 99 % в течение 100 лет и с вероятностью 66–90 % превысит 99 % в течение 1000 лет.

Хранение в океане потенциально может осуществляться двумя способами [4]: закачиванием и растворением CO<sub>2</sub> в толще воды (обычно на глубине более 1000 м) через фиксированный трубопровод или находящееся в движении судно, либо его доставкой через фиксированный трубопровод или морскую платформу на дно моря на глубинах более 3000 м, где CO<sub>2</sub> имеет большую по сравнению с водой плотность и где он образует, как предполагается, «озеро», что будет задерживать растворение CO<sub>2</sub> в окружающей среде (рис.1). При хранении в океане по типу «растворения» CO<sub>2</sub> быстро растворяется в океанской воде, в то время как при хранении в океане по типу «озера» CO<sub>2</sub> первоначально представляет собой жидкость на дне моря. Хранение CO<sub>2</sub> в океане и его последствия для окружающей среды находятся пока на исследовательском этапе.

Наиболее перспективным методом геологического хранения углекислого газа, на наш взгляд, является его депонирование в придонный слой мирового океана в виде гидратов. Гидраты диоксида углерода представляют собой комплексы в виде CO<sub>2</sub> · p (H<sub>2</sub>O), где p = 7,3, то есть на одну молекулу диоксида углерода приходится в среднем около 7 молекул воды [5]. Гидраты на вид белые, прозрачные, похожие на лед, но при нормальных условиях атмосферного давления при температуре среды выше 0 °C разлагаются с выделением газообразного CO<sub>2</sub>. Для постоянного существования гидратов необходимо повышенное давление (рис.2) [6], которое существует на дне морей. Например, при условиях температуры воды глубоководных слоев Черного моря 8 °C необходима глубина более 300 м. Для Черного моря данная глубина соответствует безжизненной об-

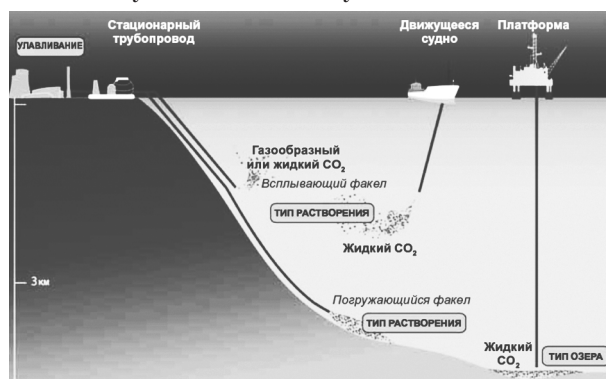


Рис.1. Обзор концепций хранения CO<sub>2</sub> в океане.

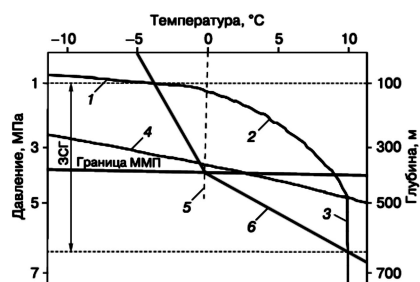


Рис.2. Условия существования гидрата  $\text{CO}_2$ . Линии фазового равновесия между: 1 — газом  $\text{CO}_2$ , гидратом  $\text{CO}_2$  и льдом; 2 — газом  $\text{CO}_2$ , гидратом  $\text{CO}_2$  и водой; 3 — жидким  $\text{CO}_2$ , гидратом  $\text{CO}_2$  и водой; 4 — жидким  $\text{CO}_2$  и газом  $\text{CO}_2$ ; 5 — водой и льдом; 6 — температурная кривая.

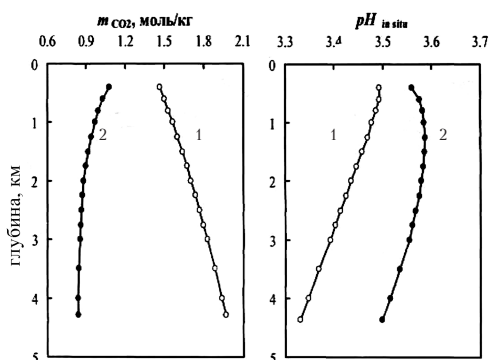


Рис.3. Зависимость моляльности морской воды от глубины в равновесии с жидким  $\text{CO}_2$  (1), гидратом  $\text{CO}_2$  (2).

ласти растворенного сероводорода, что исключает влияние углекислоты на его флору и фауну. Благодаря тому, что для высвобождения углекислого газа из гидратной структуры требуется энергия 62,3 кДж/моль [5], гидраты на дне моря сохраняют стабильность в течение десятков тысяч лет.

Преимуществом хранения  $\text{CO}_2$  в виде гидратов по сравнению с водным раствором является то, что гидраты благодаря их твердому состоянию намного стабильнее, чем раствор, который в условиях естественной конвекции морской воды будет перемещаться в верхние слои воды и при этом углекислый газ будет высвобождаться в атмосферу. Следует учитывать то, что подкисление вод океана может представлять потенциальную угрозу для флоры и фауны.

Поэтому вторым преимуществом гидратов  $\text{CO}_2$  является то, что они гораздо меньше повышают кислотность морской воды, чем жидкий диоксид углерода (рис.3) [7]. Повышенный интерес к возможностям морского захоронения диоксида углерода, очевидно, связан с рассмотренными нами факторами.

## Выводы

Усилия развитых стран мира направлены на поиск технологий извлечения диоксида углерода из техногенных выбросов и захоронения его в надежных хранилищах. Эта тенденция, по-видимому, идет на смену механизму Киотского протокола.

Хранилища диоксида углерода должны быть достаточно масштабными, чтобы принять миллионы тонн  $\text{CO}_2$  в год. Этому условию в полной мере отвечают морские глубины. Наиболее надежным способом хранения  $\text{CO}_2$  представляется его перевод в гидратное состояние.

## Список литературы

1. Батия С. Секвестирование углерода: решение или проблема // Нефтегазовые технологии. — 2009. — № 11. — С. 59–65.
2. <http://www.bolshoybusiness.ru/>
3. Carbon Capture and Storage: Progress and Next Steps // Отчет IEA/CSLF для саммита группы G8, Muskoka, 2010. — 44 с.
4. Улавливание и хранение двуокиси углерода // Доклад рабочей группы III МГЭИК для Рамочной конвенции ООН об изменении климата. — Секретариат МГЭИК, 2005 г. — 57 с.
5. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. — М.: Химия, 1980. — 296 с.
6. Чувиллин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидратов  $\text{CO}_2$  в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли. — 2009. — Т. 13, № 3. — С. 70–79.
7. Wong C.S., Tishchenko P., Johnson W.K. The Effects of High  $\text{CO}_2$  Molality on the Carbon Dioxide Equilibrium of Seawater // J. Chem. Eng. Data. — 2005. — Vol. 50. — P. 822–831.

Поступила в редакцию 06.09.10

## Hydrate Storage of Carbon Dioxide

**Bondarenko B.I., Pyatnichko A.I., Zhuk H.V.**

*The Gas Institute of NASU, Kiev*

The problem of technogenic carbon dioxide emission to atmosphere is considered. Brief analysis of existing methods of carbon dioxide capturing and storage is executed. The features and main advantages of carbon dioxide storage as its hydrates are formulated.

**Key words:** ecology, greenhouse gas, hydrates deposition, thermodynamic conditions.

Received September 6, 2010