

УДК 542.943.7

## Перспективные хемосорбционные циклы для выделения $\text{CO}_2$ из дымовых газов

А. Г. ОКУНЕВ, А. И. ЛЫСИКОВ

Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: okunev@catalysis.ru

### Аннотация

Рассмотрены перспективные циклические процессы сжигания углеводородов, отличающиеся типом используемого хемосорбента. В карбонатном цикле для выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов применяют твердый высокотемпературный регенерируемый хемосорбент  $\text{CO}_2$ . В кислородном цикле используют твердый хемосорбент кислорода, который восстанавливается при контакте с топливом и окисляется при контакте с воздухом. Общей чертой таких процессов являются твердофазные реакции связывания и выделения продуктов или реагентов на разных стадиях процесса. Определены требования к хемосорбентам для циклических процессов. Рассмотрены различные факторы, влияющие на эффективность их использования, приведены литературные данные по эффективности предлагаемых циклов концентрирования  $\text{CO}_2$ .

**Ключевые слова:** дымовые газы,  $\text{CO}_2$ , хемосорбенты,  $\text{CaO}$ , карбонатный цикл, кислородный цикл, парниковый эффект, энергетика

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы количество  $\text{CO}_2$ , выбрасываемого в атмосферу в результате сжигания ископаемых топлив, неуклонно возрастает (рис. 1), что сопровождается увеличением концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере [1–3].

На долю энергетики приходится около 40 % всех выбросов  $\text{CO}_2$  [4]. Основная доля электроэнергии вырабатывается на крупных

электростанциях, что позволяет использовать крупнотоннажные технологии для выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов, его концентрирования и дальнейшей утилизации.

В последнее время предлагаются различные решения этой задачи, включая абсорбционные, мембранные, адсорбционные, криогенные и другие методы извлечения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов [5, 6]. Особое место среди них занимают методы, в которых используются хемосорбенты, позволяющие выделять  $\text{CO}_2$  при высокой температуре. Наибольшее внимание исследователей привлекают два перспективных процесса, которые различаются типом используемого хемосорбента и подходом к концентрированию  $\text{CO}_2$ . В первом случае  $\text{CO}_2$  выделяют с помощью регенерируемого хемосорбента на основе оксида кальция. Другая технология основана на окислении топлива хемосорбентом кислорода, после чего восстановленный хемосорбент вновь окисляют кислородом воздуха.

В данной работе, исходя из особенностей каждого процесса, будут сформулированы требования к хемосорбентам, определены перспективные материалы и рассмотрены возможности их использования.



Рис. 1. Ежегодные антропогенные выбросы  $\text{CO}_2$  в атмосферу и изменение концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере [1–3].

### КАРБОНАТНЫЙ ЦИКЛ ВЫДЕЛЕНИЯ $\text{CO}_2$ ИЗ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ

В англоязычной литературе карбонатный цикл обозначается термином calcium looping cycle [7], что подчеркивает принципиальную значимость использования оксида кальция в этом процессе. Важное преимущество  $\text{CaO}$  состоит в том, что он может обратимо поглощать углекислый газ при высоких температурах. Действительно, для получения перегретого пара в современных электростанциях требуются высокопотенциальные источники тепла с температурой выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [8]. Известно несколько элементов, способных к образованию карбонатов при такой температуре: щелочные металлы, кальций, стронций и барий. Карбонаты элементов первой группы имеют температуру плавления ниже  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и чрезвычайно высокую коррозионную активность в расплавленном состоянии. Карбонаты стронция и бария разлагаются при температуре выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , однако соединения этих элементов малораспространены, и их использование в крупнотоннажном процессе сопряжено с высокими материальными затратами. Напротив, кальцийсодержащие известняки и доломиты общедоступны и дешевы. Оксид кальция проявляет термоустойчивость, поглощает углекислый газ с заметной скоростью при температуре выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Разложение образовавшегося карбоната кальция при давлении  $\text{CO}_2$  1 атм происходит при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

В литературе предложены и другие материалы, такие как силикаты и цирконаты лития, натрия, которые не получили особого внимания по причине более высокой стоимости [9] и меньшей скорости сорбции  $\text{CO}_2$  [10–13]. В дальнейшем будет рассматриваться только карбонатный цикл, где в качестве рабочего тела используют хемосорбенты на основе оксида кальция.

Карбонатный цикл для удаления  $\text{CO}_2$  из дымовых газов впервые был предложен в конце 90-х годов прошлого века [14]. Техническая реализация его заключается в перемещении сорбента  $\text{CaO}$  между двумя реакторами с кипящим слоем, в одном из которых при пониженной температуре происходит поглощение  $\text{CO}_2$ , а в другом, при более высокой температуре, – разложение карбоната кальция.

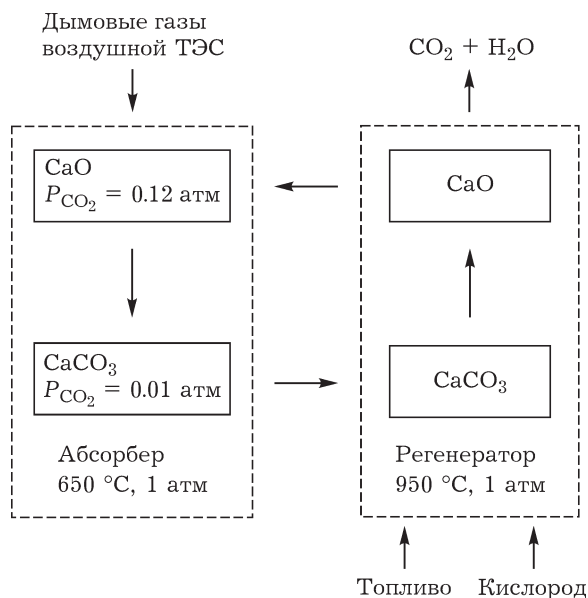


Рис. 2. Схема карбонатного цикла для выделения и концентрирования  $\text{CO}_2$  из дымовых газов.

Подвод необходимого количества тепла обеспечивается сжиганием топлива в токе чистого кислорода (рис. 2). Применение карбонатного цикла позволяет сократить количество используемого кислорода по сравнению с методом IGCC (комбинированный цикл с интегрированной газификацией), где для окисления углеводородов необходимо стехиометрическое количество чистого кислорода. В работе [15] рассмотрена эффективность использования карбонатного цикла в предположении, что уже существующие воздушные ТЭС будут дополнены кислородными ТЭС. Обе ТЭС, традиционная и кислородная, производят электрическую энергию, при этом  $\text{CO}_2$ , выделяемый традиционной (воздушной) ТЭС, улавливается хемосорбентом и выделяется в концентрированном виде вместе с дымовыми газами кислородной ТЭС (см. рис. 2). По расчетам авторов [15], процесс будет экономически оправдан в случае примерно одинаковой мощности обеих электростанций.

Эффективность процесса удаления углекислого газа в карбонатном цикле определяется динамической емкостью хемосорбента, т. е. количеством углекислого газа, переносимым единицей массы хемосорбента в цикле поглощения  $\text{CO}_2$  – регенерация. Для определения требований к емкости хемосорбента мы будем использовать следующие предположения:

1) Поглощение CO<sub>2</sub> из дымовых газов воздушной ТЭС проводится изотермически при 650 °С, что позволяет получить остаточную концентрацию CO<sub>2</sub> около 1 об. % и извлечь около 90 % от общего количества CO<sub>2</sub>.

2) Регенерацию хемосорбента проводят при его нагревании в кислородной ТЭС до температуры 950 °С, что на 50 К выше равновесной температуры разложения CaCO<sub>3</sub> при атмосферном давлении CO<sub>2</sub>. Некоторое повышение температуры необходимо для увеличения скорости регенерации.

3) Обе стадии проводят при давлении, близком к атмосферному.

В кислородной ТЭС происходит нагрев сорбента до температуры его регенерации и разложение карбоната кальция с выделением CO<sub>2</sub>. В первом приближении можно считать, что все тепло сгорания топлива расходуется на регенерацию хемосорбента, пренебрегая другими источниками тепловых потерь (например, расходом тепла на нагрев топлива и кислорода до температуры регенерации):

$$Q_{\text{кисл}} = Q_{\text{дес}} + Q_{\text{нагр}} \quad (1)$$

Регенерированный хемосорбент поглощает углекислый газ, образующийся в воздушной ТЭС при сжигании топлива. Теплота, выделяемая при сгорании топлива в воздушной ТЭС, и расход тепла на регенерацию хемосорбента связаны уравнением

$$\eta Q_{\text{возд}} = (Q_{\text{дес}}/\Delta H_{\text{дес}})\Delta H_{\text{сгор}} \quad (2)$$

Коэффициент  $\eta \approx 0.9$  учитывает неполное удаление CO<sub>2</sub> из дымовых газов воздушной ТЭС.

Уравнения теплового баланса (1), (2) связаны между собой соотношением, определяющим эффективность использования карбонатного цикла:

$$\varepsilon = Q_{\text{возд}}/(Q_{\text{возд}} + Q_{\text{кисл}}) \quad (3)$$

При  $\varepsilon \sim 1$  достаточно небольшого количества чистого кислорода для выделения углекислого газа из дымовых газов воздушной ТЭС. При  $\varepsilon \approx 0$  практически все топливо сжигается в кислородной ТЭС, и карбонатный цикл неэффективен. По расчетам авторов [15], внедрение процесса экономически оправданно при  $\varepsilon \geq 0.5$ .

Теплоты регенерации и нагрева сорбента связаны с его динамической емкостью соотношениями

$$Q_{\text{дес}} = \frac{A_{\text{дин}} m_{\text{x/c}}}{M_{\text{CO}_2}} \Delta H_{\text{дес}} \quad (4)$$

$$Q_{\text{нагр}} = \left[ \frac{m_{\text{x/c}}}{M_{\text{CaO}}} C_{\text{CaO}} + \frac{A_{\text{дин}} m_{\text{x/c}}}{M_{\text{CO}_2}} (C_{\text{CaCO}_3} - C_{\text{CaO}}) \right] \times (T_{\text{рег}} - T_{\text{сорб}}) \quad (5)$$

Подставляя соотношения (1), (2), (4), (5) в уравнение (3), получаем зависимость эффективности карбонатного цикла от динамической емкости хемосорбента:

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + \eta \frac{\Delta H_{\text{дес}}}{\Delta H_{\text{сгор}}} \left( 1 + \frac{Q_{\text{нагр}}}{Q_{\text{дес}}} \right)} = \frac{1}{1 + \frac{\eta \Delta H_{\text{дес}}}{\Delta H_{\text{сгор}}} + \frac{\eta \left[ \left( \frac{A_{\text{макс}}}{A_{\text{дин}}} - 1 \right) C_{\text{CaO}} + C_{\text{CaCO}_3} \right] (T_{\text{рег}} - T_{\text{сорб}})}{\Delta H_{\text{сгор}}}} \quad (6)$$

Как и следовало ожидать, максимальная эффективность карбонатного цикла достигается при равных температурах поглощения CO<sub>2</sub> и регенерации, так как в этом случае отсутствует расход тепла в кислородной ТЭС на нагрев хемосорбента. Эффективность карбонатного цикла оказалась выше для топлив с большей теплотой сгорания  $\Delta H_{\text{сгор}}$ . На рис. 3 приведены расчетные зависимости величины  $\varepsilon$  для углерода и метана. Видно, что в обоих случаях эффективность увеличивается с ростом динамической емкости хемосорбента и достигает максимального значения, равного 0.79 и 0.65 для метана и углерода соответственно, при стехиометрической емкости CaO по углекислому газу в 78.5 мас. %.

При многоциклового эксплуатации CaO его динамическая емкость оказывается существенно ниже стехиометрического значения. Учитывая производительность современных ТЭС, внедрение карбонатного цикла требует расхода хемосорбента в десятки тысяч тонн, поэтому источник CaO должен быть дешевым природным материалом. В работах [16–26] изучена возможность получения хемосорбентов из природных минералов. Показано, что для кальцитов различного происхождения после нескольких десятков циклов “сорбция CO<sub>2</sub> – регенерация” динамическая емкость стремится к предельному значению, примерно равному 7 мас. % [27]. Более высокое значение стационарной динамической емкости можно получить для синтетическо-

го CaO [28–31], однако при этом резко увеличивается стоимость хемосорбента. Более подробный анализ хемосорбентов на основе CaO и проблем их использования изложен в обзорах [23–34], где также указаны возможные пути повышения динамической емкости: предварительное прокалывание, гидратация и т. п. С другой стороны, введение дополнительных стадий неизбежно усложнит техническую реализацию карбонатного цикла и повысит стоимость его использования.

КПД по электроэнергии современных воздушных ТЭС составляет около 40 %, а кислородных ТЭС – 28 % [35]. Дополнительные потери в кислородной ТЭС складываются из затрат на компримирование CO<sub>2</sub> (порядка 5 %) и разделение воздуха (около 7 %). Поскольку физический объем компримируемого углекислого газа не изменится, применение карбонатного цикла позволит снизить потребление кислорода и, следовательно, уменьшить потери механической энергии на разделение воздуха. Если предположить, что достижимая при существующем уровне техники динамическая емкость хемосорбента составляет около 7 мас. %, то эффективность карбонатного цикла составит около 0.7 для природного газа и 0.5 для угля (см. рис. 3). Следовательно, расход кислорода может быть снижен на 70 и 50 % соответственно. Таким образом, использование карбонатного цикла может повысить КПД газовой электростанции до 33 %, а угольной – до 31.5 %.

Использование карбонатного цикла ориентировано, в первую очередь, на угольные электростанции, выбросы CO<sub>2</sub> для которых на

единицу производимой мощности почти в два раза выше по сравнению с газовыми ТЭС. В то же время даже с использованием карбонатного цикла эффективность перспективных угольных электростанций с выделением CO<sub>2</sub> из дымовых газов значительно ниже по сравнению с имеющимися аналогами.

### СЖИГАНИЕ ТОПЛИВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИСЛОРОДНОГО ЦИКЛА

Основная проблема традиционных способов концентрирования CO<sub>2</sub> из дымовых газов заключается в необходимости выделения CO<sub>2</sub> из смеси с другими компонентами воздуха. Кислородный цикл дает оригинальное решение, при котором воздух и топливо не контактируют между собой, исключая разбавление дымовых газов азотом. На первой стадии кислород воздуха взаимодействует с восстановленной формой хемосорбента (окисление). На второй стадии окисленный хемосорбент восстанавливается непосредственно газообразным топливом или продуктами газификации конденсированных топлив [36, 37]. В случае полного окисления топлива продукты второй стадии представлены углекислым газом и водой (рис. 4).

Фактически, кислородный цикл представляет собой RedOx-цикл, с пространственно разделенными стадиями окисления и восстановления. Движущей силой этих реакций является сродство восстановленной формы хемосорбента к кислороду и окисленной формы к восстановителям. Несмотря на огромное количество соединений, способных к RedOx-

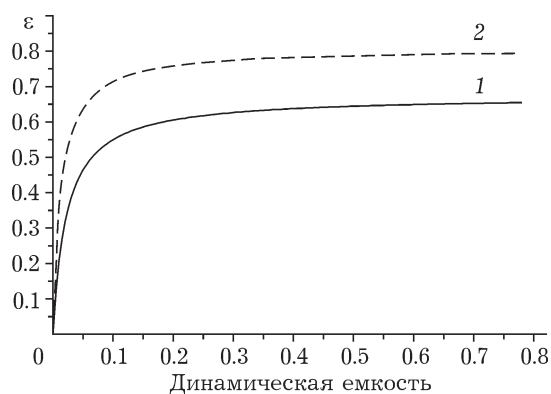


Рис. 3. Зависимость эффективности карбонатного цикла от динамической емкости хемосорбента CaO: 1 – уголь, 2 – природный газ.

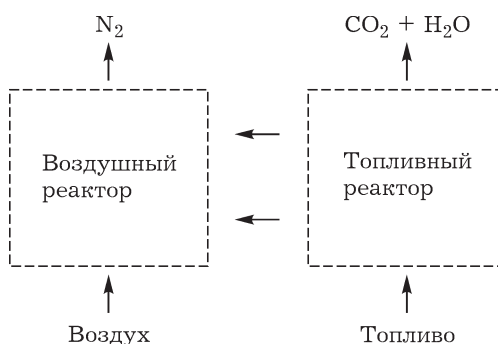


Рис. 4. Схема кислородного цикла.

превращениям, только некоторые из них могут быть использованы в кислородном цикле сжигания топлив. Перечислим основные требования к хемосорбенту кислорода:

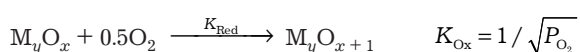
- термодинамика реакций окисления и восстановления должна благоприятствовать протеканию соответствующих реакций при контакте с воздухом и топливом в диапазоне температур 600–1200 °С;
- высокая скорость поглощения кислорода и окисления топлива;
- легкое отделение от газообразных продуктов и реагентов, т. е. сорбент должен быть твердым в условиях процесса;
- наличие ряда эксплуатационных свойств, включая устойчивость к истиранию в кипящем слое, стабильность динамической емкости, устойчивость к парам воды и углекислому газу;
- низкая стоимость;
- нетоксичность.

Среди перечисленных пунктов принципиальное значение имеют термодинамические требования, так как они в значительной мере задают и кинетические параметры соответствующих процессов. Допустимый диапазон сродства реакций можно определить, проведя термодинамическое рассмотрение кислородного цикла на примере окисления водорода или СО:



Выбор водорода и СО для оценок неслучаен. Прямое окисление твердых топлив хемосорбентами невозможно, поэтому для кислородного цикла твердые топлива необходимо газифицировать. Для газообразных и жидких топлив окисление будет также сопровождаться реакциями паровой и углекислотной конверсии и, как следствие, образованием в качестве промежуточных реагентов водорода и СО.

При 1100 К и стандартных давлениях реагентов энергии Гиббса реакций (7) и (8) очень близки и составляют  $\Delta G_{\text{RedOx}}^0 \approx 187 \text{ кДж/моль}$ . В кислородном цикле процесс окисления разделяется на две полуреакции с участием хемосорбента  $\text{M}_y\text{O}_x$ :

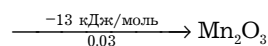
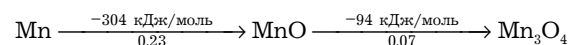
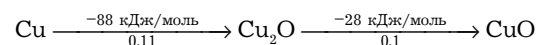
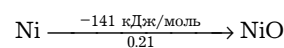
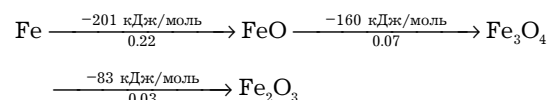


Для оценки можно принять, что значения стандартных энергий Гиббса обеих стадий для оптимального хемосорбента должны быть примерно равными, чтобы обеспечивать высокие скорости реакций окисления и восстановления:

$$\Delta G_{\text{Ox}}^0 \approx \Delta G_{\text{Red}}^0 \approx 1/2\Delta G_{\text{RedOx}}^0$$

Следовательно, оптимальное сродство восстановленной формы хемосорбента к кислороду и окисленной формы сорбента к водороду или СО должно составлять порядка 90–100 кДж/моль. При выборе кислородного хемосорбента следует также учесть, что в реакции окисления молярный объем хемосорбента увеличивается, а это может приводить к образованию газонепроницаемой корки окисленного продукта и блокированию полного протекания реакции. При восстановлении указанная проблема отсутствует, поэтому предпочтительны материалы с несколько большим сродством на стадии окисления.

Предъявляемым термодинамическим и другим требованиям удовлетворяют металлы и оксиды *d*-элементов IV группы таблицы Менделеева: Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Ниже приведены стандартные энергии Гиббса при 1100 К и стехиометрическая емкость по кислороду в реакциях окисления этих элементов:



Наилучшими термодинамическими параметрами в реакции окисления обладают Cu, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, и MnO. Наибольшую стехиометрическую емкость демонстрируют Co, Ni и Cu. К преимуществам Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> можно также отнести его низкую по сравнению с другими хемосорбентами стоимость.



При эксплуатации в чистом виде динамическая емкость хемосорбентов кислорода быстро уменьшается вследствие спекания и сокращения реакционной поверхности [38]. Для поддержания высокой реакционной поверхности используют термостойкие носители на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , алюминатов кальция и магния [39–58]. Некоторые из носителей могут образовывать смешанные оксидные фазы с хемосорбентом [36]. В случае слабого взаимодействия хемосорбента с носителем оно носит обратимый характер, хотя и приводит к значительному снижению динамической емкости. При нанесении на  $\text{SiO}_2$  большая часть хемосорбентов образует силикаты, стабильные в условиях кислородного цикла [56].

На данный момент имеется несколько публикаций о тестировании кислородного цикла в пилотной установке тепловой мощностью в несколько десятков киловатт. Протестированы несколько типов кислородных хемосорбентов, включая природный материал ильменит и синтетический хемосорбент  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  [59, 60]. Наилучшие результаты по степени превращения топлива были достигнуты на синтетическом материале. СО и водород окислялись полностью, в то время как степень глубокого окисления метана составляла порядка 90–95 % в диапазоне температур 800–950 °С. Как в топливном, так и в воздушном реакторах не удалось достичь полного превращения никеля: в первом случае в виде  $\text{NiO}$  находилось около 20 % хемосорбента, а во втором – около 10 %. Таким образом, динамическая емкость хемосорбента в рабочих условиях составляла всего 10 % от стехиометрической емкости.

При повышении доли  $\text{NiO}$  в топливном реакторе наблюдалось падение степени превращения метана. По-видимому, скорость окисления метана будет выше в случае, если хемосорбент имеет доступную для реакции поверхность металлического никеля, на которой может происходить разложение метана с образованием водорода. В дальнейшем водород быстро реагирует с  $\text{NiO}$ , а вода в продуктах реакции запускает на поверхности металлического никеля паровую конверсию метана. Таким образом, процесс имеет автокаталитический характер.

Проведенные расчеты показывают, что использование кислородного цикла для выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов существенно увеличит расход топлива. Для угольной ТЭС количество производимого  $\text{CO}_2$  возрастает с 750 г  $\text{CO}_2/(\text{кВт} \cdot \text{ч})$  до 950 г  $\text{CO}_2/(\text{кВт} \cdot \text{ч})$  [61]. Таким образом, расход топлива увеличивается более чем на 20 %. Возникает парадоксальная ситуация, когда попытки сократить выбросы  $\text{CO}_2$  приводят к его ускоренному производству. Аналогичная ситуация наблюдается и для других методов очистки дымовых газов, таких как мембранная очистка или абсорбция растворами. По-видимому, решение проблемы антропогенных выбросов  $\text{CO}_2$  в атмосферу не может быть достигнуто только внедрением технологий его выделения из дымовых газов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Достоинство хемосорбционных циклов заключается в возможности выделения и концентрирования  $\text{CO}_2$  при температуре выше 600 °С. Карбонатный цикл может быть использован для извлечения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов уже действующих ТЭС путем их модификации. Эффективность карбонатного цикла определяется динамической емкостью по  $\text{CO}_2$  хемосорбентов на основе  $\text{CaO}$ . Для использования карбонатного цикла на угольных ТЭС необходим поиск способов обработки и эксплуатации хемосорбентов из природных материалов с увеличенной по сравнению с текущим уровнем (7 мас. %) емкостью.

Кислородный цикл может быть реализован только на вновь строящихся ТЭС. В кислородном цикле используются синтетические хемосорбенты кислорода на основе  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$  или их оксидов, нанесенные на инертные носители. Эксперименты на пилотной установке продемонстрировали потенциальную возможность использования кислородного цикла для сжигания газообразных топлив и обозначили ряд задач (в частности, необходимость увеличения динамической емкости хемосорбентов и степени превращения метана в продукты глубокого окисления).

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

$A_{\text{дин}}$  – динамическая емкость хемосорбента CO<sub>2</sub>;

$A_{\text{макс}}$  – стехиометрическая емкость CaO по углекислому газу, 0.785 г CO<sub>2</sub>/г CaO;

$C_{\text{CaCO}_3}$  – теплоемкость CaO, 83.47 Дж/(моль · К);

$C_{\text{CaO}}$  – теплоемкость CaO, 42.12 Дж/(моль · К);

$\Delta G_{\text{Red}}^0$  – энергия Гиббса реакции восстановления хемосорбента кислорода;

$\Delta G_{\text{RedOx}}^0$  – энергия Гиббса реакции окисления топлива;

$\Delta G_{\text{Ox}}^0$  – энергия Гиббса реакции окисления хемосорбента кислорода;

$\Delta H_{\text{деc}}$  – молярная теплота разложения CaCO<sub>3</sub>, 178 кДж/моль;

$\Delta H_{\text{сгор}}$  – молярная теплота сгорания топлива (393.5 кДж/моль для C, 802.6 кДж/моль для CH<sub>4</sub>);

$K_{\text{Red}}$  – константа равновесия реакции восстановления хемосорбента кислорода;

$K_{\text{Ox}}$  – константа равновесия реакции окисления хемосорбента кислорода;

$m_{\text{x/c}}$  – масса хемосорбента CO<sub>2</sub>;

$M_{\text{CaO}}$  – молярная масса CaO, 56.08 г/моль;

$M_{\text{CO}_2}$  – молярная масса CaO, 44.01 г/моль;

$P_{\text{O}_2}$  – парциальное давление кислорода;

$P_{\text{S}}$  – парциальное давление топлива;

$P_{\text{SO}}$  – парциальное давление окисленной формы топлива;

$Q_{\text{возд}}$  – теплота, выделяемая при сгорании топлива на воздушной ТЭС;

$Q_{\text{деc}}$  – теплота, расходуемая на разложение карбоната кальция в кислородной ТЭС;

$Q_{\text{кисл}}$  – теплота, выделяемая при сгорании топлива на кислородной ТЭС;

$Q_{\text{нагр}}$  – теплота, расходуемая на нагрев хемосорбента в кислородной ТЭС

$T_{\text{рег}}$  – температура реактора регенерации в карбонатном цикле;

$T_{\text{сорб}}$  – температура реактора поглощения CO<sub>2</sub> в карбонатном цикле;

$\varepsilon$  – эффективность карбонатного цикла;

$\eta$  – степень удаления CO<sub>2</sub> из дымовых газов воздушной ТЭС.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Marland G., Boden T. A., and Andres R. J. // Trends: A Compendium of Data on Global Change (Oak Ridge, TN: Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2010).
- 2 Friedli H., Loetscher H., Oeschger H., Siegenthaler U., Slauffer B. // Nature. 1986. Vol. 324. P. 237.
- 3 Dr. Pieter Tans, NOAA/ESRL ([www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)).
- 4 Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990–2008 (April 2010) U.S. EPA No. 430-R-10-006. <http://www.epa.gov/climatechange/emissions/usinventoryreport.html>
- 5 Olajire A. A. // Energy. 2010. Vol. 35. P. 2610.
- 6 Yang H. Q., Xu Z. H., Fan M. H., Gupta R., Slimane R. B., Bland A. E., Wright I. // J. Environ. Sci. 2008. Vol. 20. P. 14.
- 7 Blamey J., Anthony E. J., Wang J., Fennell P. S. // Progr. Energy Comb. Sci. 2010. Vol. 36. P. 260.
- 8 Баланчевадзе В. И., Барановский А. И., Блинкин В. Л., Варварский В. С. // Энергетика сегодня и завтра. М.: Энергоатомиздат, 1990. С. 344.
- 9 Lisbona P., Martinez A., Lara Y., Romeo L. M. // Energy & Fuels. 2010. Vol. 24. P. 728.
- 10 Venegas M. J., Fregoso-Israel E., Escamilla R., Pfeiffer H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. Vol. 46. P. 2407.
- 11 Wang Y. J., Qi L., Dai K. H. // Acta Phys.-Chim. Sin. 2006. Vol. 22. P. 860.
- 12 Wang Y. J., Qi L., Jiang W. J. // Chinese J. Inorg. Chem. 2006. Vol. 22. P. 268.
- 13 Wilkening M., Heitjans P. // J. Phys.-Cond. Matter. 2006. Vol. 18. P. 9849.
- 14 Shimizu T., Hiramata T., Hosoda H., Kitano K., Inagaki M., Tejima K. // Chem. Eng. Res. & Design. 1999. Vol. 77. P. 62.
- 15 Abanades J. C., Grasa G., Alonso M., Rodriguez N., Anthony E. J., Romeo L. M. // Environ. Sci. Technol. 2007. Vol. 41. P. 5523.
- 16 Abanades J. C., Alvarez D. // Energy & Fuels. 2003. Vol. 17. P. 308.
- 17 Chrissafis K. // J. Therm. Anal. Calorim. 2007. Vol. 89. P. 525.
- 18 Fang F., Li Z. S., Cai N. S. // Korean J. Chem. Eng. 2009. Vol. 26. P. 1414.
- 19 Fennell P. S., Pacciani R., Dennis J. S., Davidson J. F., Hayhurst A. N. // Energy & Fuels. 2007. Vol. 21. P. 2072.
- 20 Hughes R. W., Lu D., Anthony E. J., Wu Y. H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. Vol. 43. P. 5529.
- 21 Manovic V., Anthony E. J., Grasa G., Abanades J. C. // Energy & Fuels. 2008. Vol. 22. P. 3258.
- 22 Sun P., Lim J., Grace J. R. // Aiche J. 2008. Vol. 54. P. 1668.
- 23 Stanmore B. R., Gilot P. // Fuel Proc. Technol. 2005. Vol. 86. P. 1707.
- 24 Symonds R. T., Lu D. Y., Hughes R. W., Anthony E. J., Macchi A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. Vol. 48. P. 8431.
- 25 Wang Y., Lin S. Y., Suzuki Y. // Energy & Fuels. 2008. Vol. 22. P. 2326.
- 26 Wu Y., Blamey J., Anthony E. J., Fennell P. S. // Energy & Fuels. 2010. Vol. 24. P. 2768.
- 27 Grasa G. S. and Abanades J. C. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45, No. 26. P. 8846.
- 28 Lysikov A. I., Salanov A. N., Okunev A. G. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. Vol. 46. P. 4633.

- 29 Lysikov A. I., Salanov A. N., Moroz E. M., Okunev A. G. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2007. Vol. 90. P. 151.
- 30 Florin N. H., Harris A. T. // *Chem. Eng. Sci.* 2009. Vol. 64. P. 187.
- 31 Dennis J. S., Pacciani R. // *Chem. Eng. Sci.* 2009. Vol. 64. P. 2147.
- 32 Лысиков А. И., Лукьянов Б. Н., Окунев А. Г. // *Химия уст. разв.* 2010. Т. 18, № 6. С. 691.
- 33 Choi S., Drese J. H., Jones C. W. // *Chemsuschem.* 2009. Vol. 2. P. 796.
- 34 Blamey J., Anthony E. J., Wang J., Fennell P. S. // *Progr. Energy Comb. Sci.* 2010. Vol. 36. P. 260.
- 35 Thomas D. C. *Capture and Separation of Carbon Dioxide from Combustion Sources.* // *CO<sub>2</sub> Capture Project.* Oxford, 2005. NY: Elsevier, 2005.
- 36 Hossain M. M., Lasa H. I. de. // *Chem. Eng. Sci.* 2008. Vol. 63. P. 4433.
- 37 Anthony E. J. // *Ind. Eng. Chemistry. Res.* 2008. Vol. 47. P. 1747.
- 38 Ishida M., Jin H. G. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. Vol. 35. P. 2469.
- 39 Abad A., Adanez J., Garcia-Labiano F., Diego L. F. de, Gayan P., Celaya J. // *Chem. Eng. Sci.* 2007. Vol. 62. P. 533.
- 40 Johansson M., Mattisson T., Lyngfelt A. // *Chem. Eng. Res. Design.* 2006. Vol. 84. P. 807.
- 41 Hoteit A., Chandel M. K., Delebarre A. // *Chem. Eng. Technol.* 2009. Vol. 32. P. 443.
- 42 Ishida M., Yamamoto M., Ohba T. // *Energy Conversion and Management.* 2002. Vol. 43. P. 1469.
- 43 Ishida M., Takeshita K., Suzuki K., Ohba T. // *Energy & Fuels.* 2005. Vol. 19. P. 2514.
- 44 Hossain M. M., Lopez D., Herrera J., Lasa H. I. de // *Catal. Today.* 2009. Vol. 143. P. 179.
- 45 Johansson M., Mattisson T., Lyngfelt A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. Vol. 43. P. 6978.
- 46 Johansson M., Mattisson T., Lyngfelt A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45. P. 5911.
- 47 Diego L. F. de, Gayan P., Garcia-Labiano F., Celaya J., Abad M., Adanez J. // *Energy & Fuels.* 2005. Vol. 19. P. 1850.
- 48 Diego L. F. de, Garcia-Labiano F., Adanez J., Gayan P., Abad A., Corbella B. M., Palacios J. M. // *Fuel.* 2004. Vol. 83. P. 1749.
- 49 Adanez J., Cuadrat A., Abad A., Gayan P., Diego L. F. de, Garcia-Labiano F. // *Energy & Fuels.* 2010. Vol. 24. P. 1402.
- 50 Hossain M. M., Sedor K. E., Lasa H. I. de // *Chem. Eng. Sci.* 2007. Vol. 62. P. 5464.
- 51 Leion H., Larring Y., Bakken E., Bredeesen R., Mattisson T., Lyngfelt A. // *Energy & Fuels.* 2009. Vol. 23. P. 5276.
- 52 Mattisson T., Jardnas A., Lyngfelt A. // *Energy & Fuels.* 2003. Vol. 17. P. 643.
- 53 Mattisson T., Leion H., Lyngfelt A. // *Fuel.* 2009. Vol. 88. P. 683.
- 54 Ryden M., Johansson M., Lyngfelt A., Mattisson T. // *Energy & Environ. Sci.* 2009. Vol. 2. P. 970.
- 55 Song K. S., Seo Y. S., Yoon H. K., Cho S. J. // *Korean J. Chem. Eng.* 2003. Vol. 20. P. 471.
- 56 Zafar Q., Mattisson T., Gevert B. // *Energy & Fuels.* 2006. Vol. 20. P. 34.
- 57 Zafar Q., Abad A., Mattisson T., Gevert B. // *Energy & Fuels.* 2007. Vol. 21. P. 610.
- 58 Zafar Q., Abad A., Mattisson T., Gevert B., Strand M. // *Chem. Eng. Sci.* 2007. Vol. 62. P. 6556.
- 59 Kolbitsch P., Proll T., Bolhar-Nordenkampf J., Hofbauer H. // *Energy & Fuels.* 2009. Vol. 23. P. 1450.
- 60 Kolbitsch P., Bolhar-Nordenkampf J., Proll T., Hofbauer H. // *Int. J. Greenhouse Gas Control.* 2010. Vol. 4. P. 180.
- 61 Rezvani S., Huang Y., McIlveen-Wright D., Hewitt N., Mondol J. D. // *Fuel.* 2009. Vol. 88. P. 2463.