



10

ПРОРЫВНЫХ
ИДЕЙ В ЭНЕРГЕТИКЕ
НА СЛЕДУЮЩИЕ

10

ЛЕТ

2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Улавливание углерода 4

Умные сети и цифровизация энергосистемы 9

Водород и носители водорода большой ёмкости 20

Малые модульные реакторы 25

Технология преобразования электроэнергии в газ 37

Технологии для создания компактных
и эффективных накопителей энергии 43

Преобразование отходов в энергию 53

Рециклинг энергии 65

Химическое топливо из солнечного света 77

Искусственный фотосинтез 90

Уважаемые коллеги!

Популяризация и поддержка исследований и разработок в области энергетики наряду с содействием расширению энергетического сотрудничества были и остаются значимым вектором текущего и перспективного развития российского ТЭК.

Вашему вниманию предлагаются материалы, подготовленные по инициативе Ассоциации по развитию международных исследований и проектов в области энергетики «Глобальная энергия» при непосредственном участии представителей мирового экспертного сообщества – ведущих специалистов и ученых индустрии энергетики.

Современное общество пребывает в условиях перманентного поиска адекватных ответов на вызовы, которые привносит стремительно меняющийся конкурентный мир высоких технологий. Научно-технический прогресс неумолим, и от того, в какой степени компании готовы воспринимать скорость технологических трансформаций, зависит эффективность и устойчивость их хозяйственной деятельности. Поэтому работа, проводимая под эгидой Ассоциации «Глобальная энергия», представляется важной и значимой не только с позиции деятельности ее организаций-членов (ПАО «Газпром», ПАО «Сургутнефтегаз», ПАО «ФСК ЕЭС и др.), но и с позиций развития отрасли энергетики страны целиком.

К настоящему времени деятельность, ориентированная на преобразование, распределение и использование энергетических ресурсов претерпевает существенные изменения. Так, к примеру, серьезно совершенствуются традиционные технологии энер-

гетического производства и осваиваются альтернативные способы выработки энергии. Развитию и росту популярности направлений возобновляемых источников, водородной энергетики и биотоплива, формализующих экологически «чистые» решения, служит технологический «всплеск» новых концептов генерации энергии, создания и производства новых материалов, а также разработка и внедрение цифровых решений.

Цифровизация производств, проблематика снижения объемов вредных выбросов в атмосферу и изменения климата как результат антропогенной деятельности человека, развитие альтернативной энергетики, борьба с «энергетической бедностью» – эти и многие другие тематические вопросы нашли свое предметное отражение в представленных материалах.

Очевидно, что разработка перспективных планов и программ устойчивого развития российского ТЭК должна основываться на результатах непрерывного научного поиска, применении прогрессивных технологий и передовых технических решений. Уверен, что представленные результаты трудов экспертов, специалистов и ученых найдут достойное применение в хозяйственной практике и внесут свою лепту в перспективное развитие отечественной энергетики.

С наилучшими пожеланиями,

Юрий Иванович Борисов
Заместитель Председателя Правительства
Российской Федерации



УЛАВЛИВАНИЕ УГЛЕРОДА



Родни Джон Аллам
Партнёр-учредитель, 8Rivers Capital
Лауреат Нобелевской премии мира 2007

ВВЕДЕНИЕ

Весь мир подвергся разрушительному воздействию внезапной вспышки пандемии Covid-19, которая, по-видимому, особенно серьезно сказалась на развитых странах Запада. Принудительная пауза во всех сферах дала нам возможность пересмотреть свое будущее. Должны ли мы продолжать идти по пути экстенсивного роста, по большей части вредящего экологии, и продолжать разрушать нашу планетарную среду на суше, в море и в воздухе? По мере того, как мировая экономика постепенно восстанавливается, мы сталкиваемся с очень глубокой мировой депрессией, массовой безработицей, серьезными нарушениями мировой торговли и крупными проблемами в международной валютной системе. Наша жизнь в одночасье изменилась. Теперь мы можем решать, как нам жить в будущем, после

значительных перемен, произошедших в наших социальных, коммерческих, промышленных, технологических и политических системах. Как это повлияет на мировые энергетические системы? Энергия является основной потребностью всей человеческой деятельности и развития. Все население мира имеет фундаментальное право на доступ к энергии в виде топлива и электричества. Нашим руководящим принципом должна быть чистая и устойчивая энергия, доступная для всех. Воздух, которым мы дышим, является самой хрупкой частью нашей окружающей среды, и защита его абсолютно необходима, невзирая на стоимость. Лишь нам самим под силу наладить надежное и недорогое производство электроэнергии и поставки топлива с использованием технологии, отвечающей этим критериям.

КЛЮЧЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ

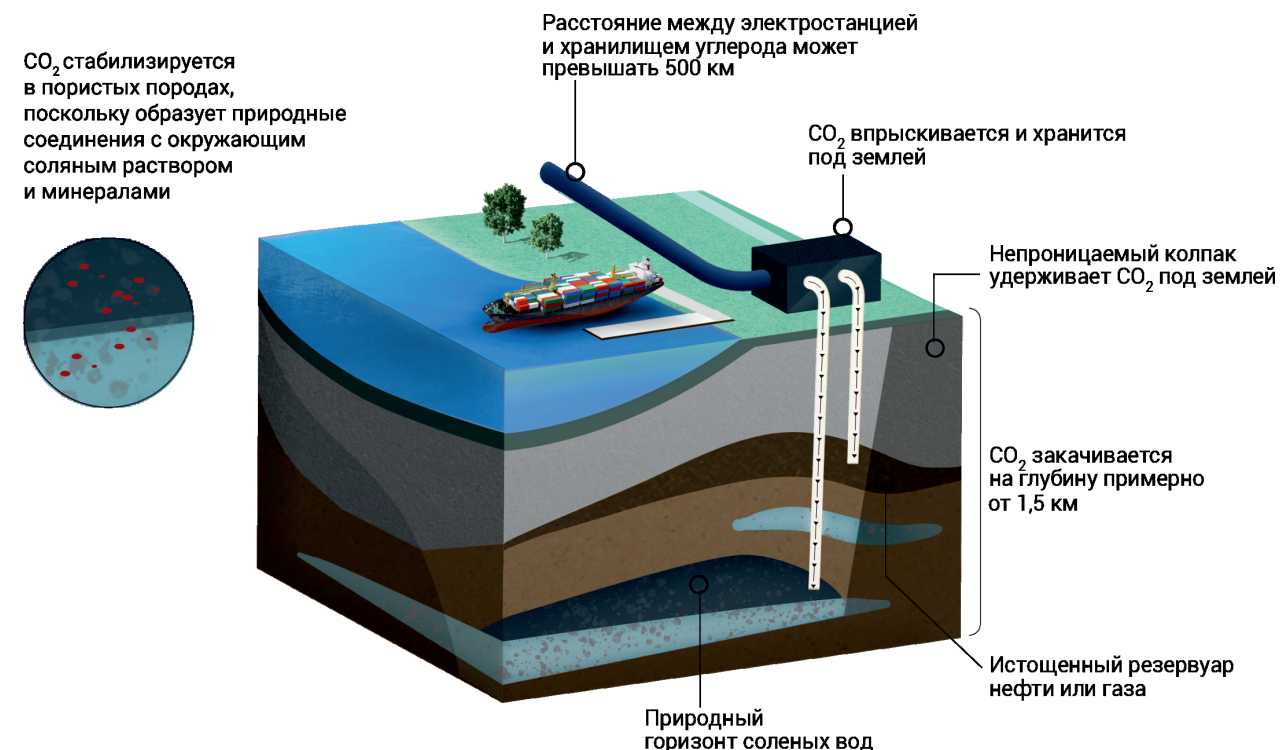
Необходимо срочно продемонстрировать в промышленном масштабе и повсеместно внедрить использование ископаемого топлива для производства энергии с улавливанием и хранением углерода. Уголь — основной источник выбросов CO₂. Он будет по-прежнему широко использоваться в Китае, Индии и Азии, несмотря на очевидные последствия, поскольку огромные слои населения все еще нуждаются в доступе к дешевой электроэнергии, чтобы побороть нищету. Единственное решение состоит в том, чтобы быстро разрабо-

тать коммерчески жизнеспособные системы чистых угольных технологий с почти 100% улавливанием CO₂.

Улавливание углерода это — технология, позволяющая улавливать отработанный углекислый газ. Его можно улавливать непосредственно из воздуха или из других источников, таких как дымовые газы электростанций, с использованием различных технологий, включая абсорбцию, адсорбцию, химическое циклирование, мембранную сепарацию газа или газогидрат¹.

1 — Bui et al., 2018

РИСУНОК 1. Улавливание и хранение углерода



Технология улавливания углерода, применяемая на современной электростанции обычного типа, может снизить выбросы CO₂ до 80–90% по сравнению с установкой без функции улавливания углерода. Ключевой проблемой здесь является то, что при использовании на электростанции, улавливающей и сжимающей CO₂, затраты на производство одного ватта энергии в час для электростанции, работающей на ископаемом топливе, повысятся на 21–90% благодаря другим системным расходам. Применение данной технологии на существующих станциях обойдется еще дороже. По состоянию на 2019 год в мире суще-

ствует 17 действующих проектов УУ, улавливающих 31,5 млн т. CO₂ в год; 3,7 из них хранятся в геологических резервуарах².

Улавливание CO₂ наиболее эффективно работает в точечных источниках, таких как крупные предприятия, работающие на ископаемом топливе, или отрасли промышленности с большими выбросами CO₂, переработка природного газа, заводы по производству синтетического топлива. Захват CO₂ из воздуха также вероятен, но из-за значительно более низкой концентрации CO₂ в воздухе по сравнению с источниками сгорания это направление сталкивается со значительными инженерными проблемами.

ТЕХНОЛОГИЯ

В целом, существует три различных метода захвата: захват до сжигания, захват после сжигания, и сжигание топлива с кислородом.

■ Когда используется метод захвата углерода после сжигания, CO₂ удаляется после сгорания ископаемого топлива, т.е. эта схема подходит для электростанций, работающих на ископаемом топливе.

В этом случае углекислый газ улавливается из дымовых газов или других крупных точечных источников. Эта технология была хорошо изучена и в настоящее время используется, хотя и не масштабно. Этот метод является наиболее популярным, потому что существующие электростанции могут быть модифицированы таким образом, чтобы цикл их работы включал в себя технологию УХУ³.

2 — IPCC special report, 2005

3 — Sumida et al., 2012

■ Метод захвата углерода до сжигания широко применяется в производстве удобрений, химикатов и газообразного топлива. В этих случаях ископаемое топливо окисляется. CO из полученного в результате синтетического газа (CO и H₂) вступает в реакцию с добавленным паром (H₂O) и превращается в CO₂ и H₂. Результирующий CO₂ улавливается из уже чистого потока выхлопных газов. Полученный H₂ может быть использован в качестве топлива; углекислый газ удаляется до начала сгорания. Этот метод подходит для новых электростанций.

■ При сжигании топлива с кислородом топливо сжигается в кислороде, а не в воздухе. Отработавшие газы состоят в основном из углекислого газа и водяного пара (последний конденсируется при охлаждении). В результате получается почти чистый поток углекислого газа, который можно транспортировать и хранить. Такие циклы называются циклами с нулевым выбросом. Небольшая часть CO₂, образующаяся при сжигании, попадет в конденсированную воду. Таким образом, для получения нулевого выброса вода очищается или соответствующим образом утилизируется⁴.

■ ГЛОБАЛЬНОЕ ВИДЕНИЕ

В недавно разработанном энергетическом цикле, который в настоящее время демонстрируется в США, используется сжигание природного газа с чистым кислородом под высоким давлением для нагрева циркулирующей рабочей жидкости CO₂, которая расширяется в турбине, вырабатывающей мощность при 100% улавливании CO₂. Жидкие нефтепродукты используются практически на всем автомобильном и морском транспорте по всему миру. В США, выбросы CO₂ дорожным транспортом превышают выбросы CO₂ в результате выработки электроэнергии всеми электростанциями страны. Замена углеводородного топлива на батареи или водородные топливные элементы также устранил текущее общее загрязнение в наших крупных городах, вызванное выбросами оксидов азота, углеводородов и твердых частиц на уровне улиц. Аккумуляторные батареи, применяемые в электроприборах транспортных средств, требуют подзарядки от электрической сети. Массовое использование батарейного питания потребовало бы очень большого роста объемов выработки электроэнергии из ископаемого топлива; хотелось бы, чтобы эту энергию вырабатывали электростанции нового типа, с улавливанием

Существующие системы, особенно кислородно-топливная система, в сочетании с использованием новых энергетических циклов рабочей жидкости CO₂, могут быть существенно улучшены. Действовать можно уже сейчас — например, объединить международные усилия для демонстрации новых технических решений в области чистой энергии с использованием угольного топлива. Новые чистые энергоблоки, использующие уголь, можно устанавливать только тогда, когда существующие энергоблоки устаревают и начинают подлежать замене. Это означает, что уголь останется постоянным источником загрязнения в течение следующих 40–50 лет, хотя его доля и будет уменьшаться. Производство электроэнергии с использованием природного газа снижает выбросы CO₂ на кВтч более чем на 50% по сравнению процессами, где используется уголь.

CO₂. Использование непииковой возобновляемой энергии представляется возможным только в том случае, если доля транспортных средств, использующих батареи, мала — вероятно, ниже 10%. Крупных инвестиционных вливаний потребует также создание систем распределения электроэнергии с намного большей емкостью, поскольку им будет требоваться быстрая зарядка в домашних условиях. Использование водородных топливных элементов позволяет избежать этой проблемы, но порождает новые; главным образом, это затраты на выработку водорода, проблемы безопасности, связанные с водородом, и необходимость создания универсальной водородной инфраструктуры для доставки топлива к транспортным средствам. Современные установки Западной Европы по производству водорода со 100% улавливанием CO₂ на природном газе будут производить водород по 1 долл. США за кг по сравнению с примерно 5 долл. США за кг, затрачиваемыми на электролиз воды. Для достижения нулевого чистого выброса CO₂ к 2050 году необходим переход от аккумуляторного питания к водородным топливным элементам. Необходимо разработать водородную инфраструктуру,

которая могла бы основываться на замене природного газа водородом, проходящим под сниженным давлением через трубопроводные сети, которые обслуживают домохозяйства, коммерческих и промышленных пользователей. Природный газ подавался бы через трубопроводные сети высокого давления. Результатом этих изменений будет не только прекращение выброса CO₂ отопительными системами,

■ ЗАТРАТЫ

Считается, что существует ряд причин, почему улавливание и хранение углерода приведет к ожидаемому росту цен при использовании на электростанциях, работающих на газе. Во-первых, возросшие энергетические затраты на улавливание и сжатие CO₂ значительно увеличивают эксплуатационные расходы электростанций, оборудованных УХУ, не говоря уже об инвестициях и капитальных затратах.

Если говорить о химических заводах, большая часть строительства блоков УХУ является капиталоемкой. Изначальные коммерческие демонстрационные проекты, вероятно, будут более дорогими, чем зрелые технологии; общая дополнительная стоимость раннего крупномасштабного демонстрационного проекта оценивается в 0,5–1,1 млрд евро⁵.

Стоимость УХУ зависит от используемого метода. Геологическое хранение в соляных пластах или истощенных нефтяных или газовых месторождениях обычно стоит от 0,50 до 8,00 долл. США за тонну закачиваемого CO₂,

но также и появление средств подачи H₂ в точки заправки транспортных средств. Топливный элемент, предназначенный для личного автомобиля, также пригоден для использования в быту. Чтобы сделать эти необходимые изменения возможными, понадобится разработка к 2050 году и быстрое государственное лицензирование глубоководных геологических хранилищ для извлекаемого CO₂.

плюс дополнительные 0,10–0,30 долл. США на расходы по мониторингу. При этом, если хранение сочетается с повышением нефтеотдачи пласта с целью извлечения дополнительной нефти из нефтяного месторождения, хранение может принести чистую выгоду в размере 10–16 долларов США за тонну закачанного CO₂ (по ценам на нефть в 2003 году). Это, вероятно, обнулит некоторые эффекты улавливания углерода, когда нефть сжигается в качестве топлива.

Если улавливание CO₂ является частью топливного цикла, то CO₂ будет обладать ценностью, а не стоимостью.

Согласно оценкам правительства Великобритании, выполненным в конце 2010-х годов, улавливание углерода к 2025 году повысит стоимость электроэнергии, вырабатываемой современной газовой электростанцией, на 7 фунтов за МВтч; однако же, большую часть CO₂ необходимо будет хранить, поэтому общее количество увеличения стоимости газа или электроэнергии, произведенной из биомассы, составит около 50%⁶.

■ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ

УХУ критически важно для достижения чистых нулевых выбросов к 2050 году. Оно может значительно сократить выбросы в энергоемких отраслях (таких как металлургия, цементная и нефтеперерабатывающая промышленность), на коммунальных объектах и транспорте. В применении к природному газу, УХУ может послужить источником больших объемов низкоуглеродистого водорода, что в настоящее время является привлекательным решением для декарбонизации энергосистем некоторых стран.

В своем отчете за 2019 год «Чистый ноль: вклад Великобритании в остановку глобального потепления» Комитет по изменению климата пришел к выводу, что Великобри-

тании, если она хочет достичь «чистого нуля» к 2050 году, придется собирать и хранить 75–175 миллионов тонн CO₂ в год⁷.

По данным Международного энергетического агентства, крупными установками по улавливанию, утилизации и хранению углерода ежегодно улавливается более 30 миллионов тонн CO₂ во всем мире. Более 70 процентов приходится на Северную Америку. Тем не менее, промышленные объекты улавливают менее одного процента от всего объема CO₂, необходимого для достижения целей Парижского соглашения на 2040 год, говорится в отчете 2018 года, составленном Глобальным институтом по улавливанию и хранению углерода.

■ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хорошая новость заключается в том, что технологии развиваются год от года, и есть надежда, что проблемы, связанные с широко-масштабным использованием этой технологии, такие, как высокая стоимость и т. д., будут решены в ближайшее время, и что улавливание и хранение больших объемов CO₂ не будут представлять большой проблемы с технической точки зрения. Эксперты утверждают, что широкое применение этих технологий может значительно приблизить достижение амбициозных климатических целей, установленных Парижским соглашением.

Основываясь на данных, полученных за последние несколько десятилетий, эксперты, инженеры и геологи соглашаются с тем, что хранение углекислого газа с постоянным

пополнением резервуара путем закачки новых объемов является безопасным. На сегодняшний день строится еще пять объектов по улавливанию и хранению углерода, а еще 20 находятся на «разных стадиях развития» по всему миру.

Наконец, нам всем необходимо немедленно уделить первоочередное внимание обеспечению электроэнергией примерно 2 миллиардов людей с низким уровнем дохода, не имеющих доступа к постоянному источнику питания. Чтобы удовлетворить их текущие потребности, мы должны быть готовы к созданию традиционных мощностей по производству ископаемого топлива, замену которых полностью разработанными чистыми системами можно запланировать на будущее.

■ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bui, M; Adjiman, CS; Bardow, A; Anthony, EJ; Boston, A; Brown, S; Fennell, PS; Fuss, S; Galindo, A; Hackett, LA; Hallett, «Carbon capture and storage (CCS): the way forward» JP (2018).
2. Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L.A. Meyer (eds.). IPCC special report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by working group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA (2005).
3. Sumida, Kenji; Rogow, David L.; Mason, Jarad A.; McDonald, Thomas M.; Bloch, Eric D.; Herm, Zoey R.; Bae, Tae-Hyun; Long, Jeffrey R. «Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks» (2012).
4. Sweet, William. «Winner: Clean Coal - Restoring Coal's Sheen». IEEE Spectrum (2008)
5. Keating, Dave. We need this dinosaur': EU lifts veil on gas decarbonisation strategy (18 September 2019)
6. BBC Briefing: Energy (9 December 2019) <https://news.files.bbc.co.uk/include/newsspec/pdfs/bbc-briefing-energy-newsspec-25305-v1.pdf>
7. The Committee on Climate Change, 2019 report «Net Zero: The UK's contribution to stopping global warming».

УМНЫЕ СЕТИ И ЦИФРОВИЗАЦИЯ ЭНЕРГОСИСТЕМЫ



Сауро Пасини
Консультант по энергетическим
и информационным технологиям,
Президент International Flame Research
Foundation

Со стороны может казаться, что электрическая сеть всегда остается сходной с той, что была знакома еще Томасу Эдисону, но в действительности в наше время происходят беспрецедентные трансформации, главным образом по причине внешних факторов:

- мер со стороны правительственных и контролирующих органов, направленных на борьбу с изменением климата;
- увеличения возможностей и требований потребителей;
- развития распределенной энергетики и роста числа электромобилей;
- цифровизации сети с возрастающей интеграцией информационных и операционных технологий;
- рисков кибератак;
- реформы энергетического рынка, прокладывающей дорогу к совершенно новым формам конкуренции.

Мир нуждается в более гибких, способных к восстановлению энергетических системах, и предполагается, что электрическая сеть сыграет важную роль в этой игре. Цифровизация может помочь раскрыть истинный потенциал сети, поскольку она предоставляет возможности для создания новых архитектур взаимосвязанных энергосистем, в том числе для стирания традиционных границ между спросом и предложением.

Слово «digital» («цифровой»), которое сегодня, кажется, применяется повсюду, впервые было использовано латинянами для обозначения пальца, и оно было довольно незначительным вплоть до начала XX века, когда приобрело важность и широкое распространение благодаря развитию современных компьютеров. Сегодня оно означает преобразование информации в цифровой формат, который может быть обработан компьютером: это процесс сбора всех характеристик объекта (изображения, звука, сигнала и т. д.) и представления их в цифровом формате для последующего анализа.

Цифровизация систем распределения электроэнергии быстро развивается и обеспечивает вложениями целый сектор бизнеса,

делая возможным проведение операций, существование рынков и услуг, которые в противном случае были бы экономически нецелесообразными. Она также становится трендом, сообщениями о котором пестрят газеты, технические презентации, статьи и обзоры, и цель этой главы — способствовать лучшему пониманию этой цифровой трансформации через попытку определить, какая именно технология в будущем окажет наибольшее влияние на этот сектор

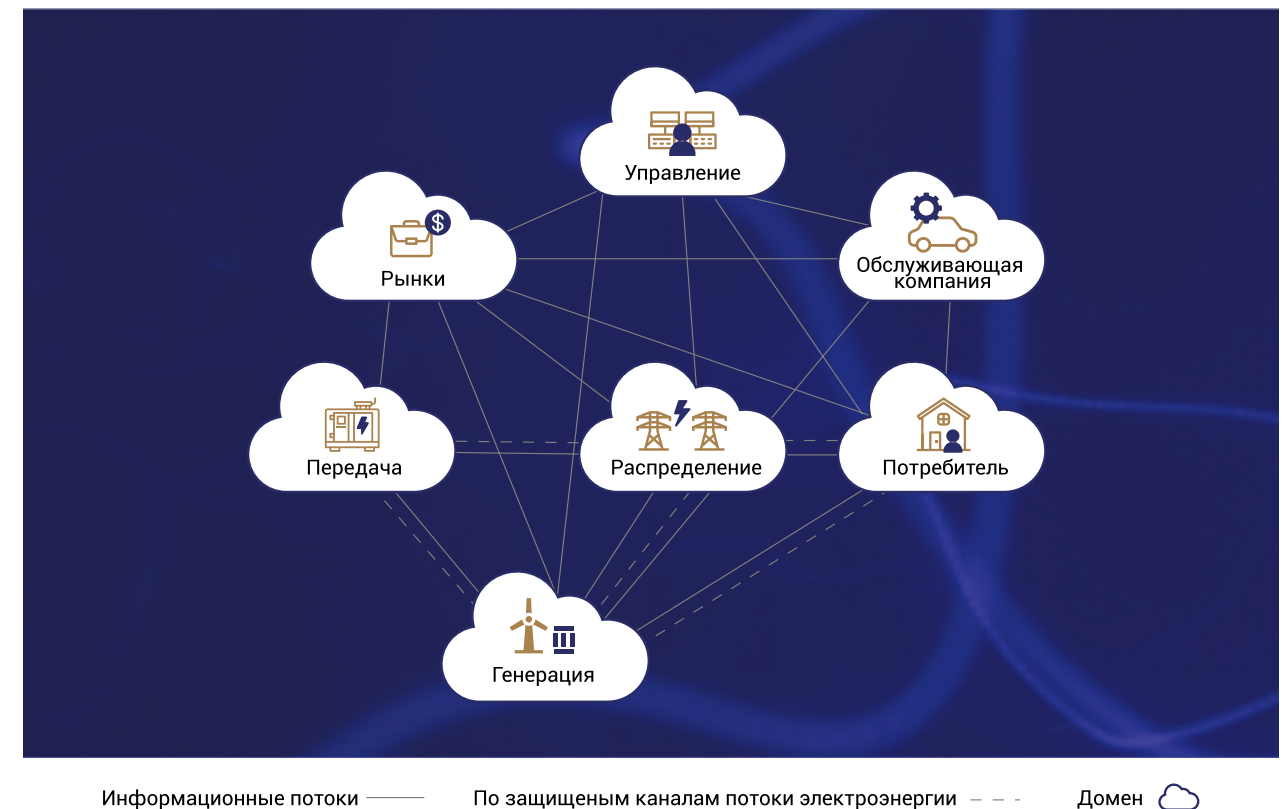
Прежде чем вдаваться в подробности, стоит проанализировать ожидаемые пути развития сети в будущие годы. Распространение возобновляемых источников и технологий накопления и хранения энергии, а также электромобилей, начнет оказывать большое влияние на управление сетью, поскольку увеличится его вариативность. Возникнет необходимость более оперативно запускать энергосистему, реагировать на потребности потребителей, окружающей среды и появление новых технологий. Понадобятся данные — чтобы понимать, как работает сеть в любой заданный момент времени, чтобы управлять вариациями — возможно, автономно и автоматически — по мере изменения параметров, чтобы отслеживать потребности клиентов и их взаимодействие с сетевыми службами. Для сбора данных необходимы распределенные датчики; собранные данные должны передаваться через сеть в центр обработки, где они будут интерпретированы и инициируют ответную реакцию. В некоторых случаях в процессе эксплуатации возникает необходимость незамедлительно принять решение, например, на уровне подстанции — на периферии, как говорится. Клиенты начинают участвовать в игре, они могут быть одновременно как потребителями, так и производителями, в зависимости от состояния рынка или от конкретного требования оператора по снижению спроса («управление спросом»).

Сеть должна быть подготовлена к тому, чтобы реагировать на эти источники переменного спроса и нагрузки и взаимодействовать с ними, и этот процесс будет в основном зави-

сеть от цифровизации. «Умная» сеть включает в себя двусторонний поток электроэнергии и информации, проходящий через системы генерации, передачи, распределения и потребления с целью повышения их эффективности, устойчивости, надежности и способности к восстановлению по сравнению с традиционными системами. Название «умная сеть» отражает наличие интеллектуальной «надстройки» к энергосистеме, способной «чувствовать» состояние энергосистемы, взаимодействовать с производителем и потребителями и реагировать на любые непредвиденные ситуации. Существующие энергосистемы эволюционируют в децентрализованные и самовосстанавливающиеся системы, состоящие из скоординированных и самоорганизующихся источников питания. [1]

Эта эволюция усиливает потребность в цифровых инструментах, обеспечивающих гладкую интеграцию разных уровней сети и периферийных устройств и позволяющих новым технологиям и игрокам брать на себя активную роль в поддержке операций сети: наибольший потенциал цифровизации заключается в ее способности стирать границы между различными областями в энергетике, повышая гибкость и обеспечивая интеграцию целых систем. ENTSO-E дает следующее определение: «Цифровизация — расширенное использование информационных и коммуникационных технологий и данных для удовлетворения клиентов и заинтересованных сторон, поддержания и повышения безопасности поставок, экономического использования сети, содействия функционированию новых и существующих рынков, а также трансформации энергетики». Согласно этому определению, цифровая сеть станет новым пространством, в котором будут иметь преобладающее значение критерии операционной совместимости и прозрачность, что должно будет облегчить обмен данными и оптимизацию посредством интеграции информации из сфер интересов разных игроков — от операторов рынка до обслуживающих компаний и потребителей.

РИСУНОК 1. Концептуальная модель NIST



На рисунке 1 представлена одна из наиболее широко принятых концептуальных моделей «умных» сетей, разработанная Национальным институтом стандартов и технологий (National Institute of Standards and Technology — NIST). Она выделяет в составе «умных» сетей семь различных функциональных областей, называемых доменами. Каждый домен характеризуется набором действующих лиц и устройств, выполняющих действия с энергией и данными внутри домена и позволяющих посредством интерфейсов, называемых «шлюзы домена», осуществлять обмен информацией и энергией между ними.

Домен централизованной генерации больших объемов энергии производит значительную часть общего требуемого объема энергии и предлагает вспомогательные услуги для поддержания стабильности и безопасности всей энергосистемы; он связан с рынком, доменами эксплуатации и передачи, хотя электрически он подключен только к сети передачи. Этот домен претерпевает сокращение в части его вклада в выработку электроэнергии, а его модификации в сторону формирования «умной» сети привели к тому, что для поддержания процесса обеспечения обычными электростанциями вспомогательных услуг стали применяться крупные батареи.

В домене передачи было разработано несколько инновационных технологий для повышения надежности и эффективности передачи электроэнергии, сгруппированных в четыре кластера [3]:

- Пассивное оборудование, в основном связанное с устройствами высоковольтной линии электропередачи переменного тока (HVAC), включая проводники, изготовленные из современных материалов для улучшения их характеристик (сшитый полиэтилен/полиэтилен, газои-золированные линии, проводники с пониженным уровнем провисания при высоких температурах (HTLS)).
- Активное оборудование, мощная электроника для улучшения параметров управления при одновременном увеличении пропускной способности и стабильности системы электропередачи, например, фазоповоротные трансформаторы, гибкая система передачи переменного тока (FACTS) и ограничители тока короткого замыкания.
- Оборудование для мониторинга в режиме реального времени, позволяющее проводить замеры нагрузки и предельно допустимых норм для отдельных компонентов системы в реальном времени, оценивать общее состояние системы, а также отслеживать ограничения допустимой динамической нагрузки в масштабах всего региона (широкоохватные системы мониторинга (WAMS и системы оценки температуры в режиме реального времени (RTTR)).
- Оборудование, влияющее на операции, выполняемые сетевыми компаниями, такое как «умные» измерительные устройства и технологии накопления и хранения электроэнергии (аккумуляторы энергии сжатого воздуха (CAES), накопители энергии маховикового типа (FES), гидроаккумулялирующие станции (PHS) и т.д.).

Представленные выше технологии и устройства объединяет тот факт, что участники процессов передачи и распределения электроэнергии будут все больше взаимодействовать друг с другом, чтобы справиться с увеличением объемов децентрализованной стохастической генерации и изменением правил и процедур эксплуатации, направленных на совершенствование регулирования нагрузки. Проблема, связанная с применением этих технологий, заключается в увеличении

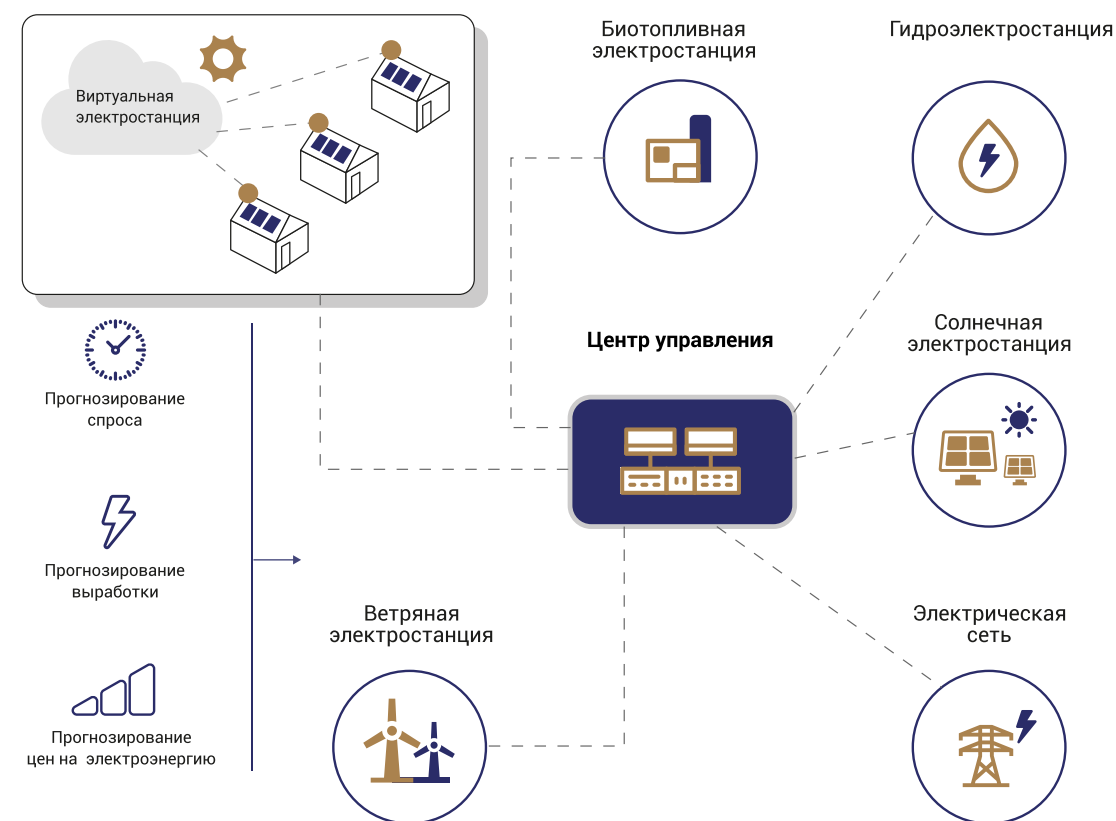
сложности системы электропередачи, которой необходимо управлять.

Рыночный домен — это область, в которой в настоящее время происходят изменения рынков электроэнергии, направленные на полноценное использование возможностей, предоставляемых «умными» сетями. Рыночный домен связан со всеми остальными доменами: с небольшой задержкой он получает информацию относительно состояния системы и ограничений со стороны операторов и обслуживающих компаний и корректирует работу системы в нужном направлении. Потребители будут играть более активную роль в удовлетворении потребностей рынка за счет интеграции систем управления спросом или объединения различных распределенных систем генерации и нагрузки в так называемых виртуальных электростанциях. В будущем, благодаря развитию существующей инфраструктуры «автомобиль-сеть» («vehicle-to-grid», сокращенно «V2G»), также произойдет интеграция электромобилей.

Виртуальная электростанция (ВЭС) координирует работу энергоблоков с различными характеристиками — на возобновляемых источниках, с возможностью диспетчерского управления, блоков накопления и хранения энергии — и управляет ими таким образом, чтобы для рынка они выглядели как единый гибкий контролируемый канал подачи мощности в сеть. Внедрение ВЭС ведет к снижению уровня риска и повышению эффективности торгов на рынке электроэнергии (плохие прогнозы по производству энергии из возобновляемых источников могут быть скорректированы генерацией с диспетчерским управлением и хранилищами энергии), а также упрощает управление системой для операторов сети, поскольку возникающие вследствие нарушения равновесия проблемы локально решаются агрегатором, управляющим ВЭС.

Управление спросом касается активного участия потребителей в поддержании равновесия в энергосистеме путем изменения цен на электроэнергию или применения стимулирующих платежей. «Умная» сеть является важным элементом для разработки систем управления спросом, поскольку для ее правильной реализации требуются современные системы мониторинга, связи и контроля. Несмотря на то, что управление спросом может предусматривать широкий спектр услуг для обеспечения гибкости, в большинстве стран мира гибкость со стороны спроса все еще проявляется только в форме услуг по «прерыванию», когда крупная промышленная компания предоставляет услуги по снижению нагрузки для обеспечения резервов или другого краткосрочного сегмента рынка.

РИСУНОК 2. Виртуальная электростанция = контроль множества блоков и данных в режиме реального времени



Для развития таких услуг и содействия участию потребителей требуется, чтобы рыночной и нормативно-правовой средой допускалась конкуренция с другими гибкими формами. Успех более сложных гибких форм, включая ВЭС, агрегацию управления спросом и обеспечение гибкости на локальном уровне, зависит от того, как будут эволюционировать регламенты и нормативно-пра-

вовая база. Например, значимость агрегации до сих пор не признается на должном уровне, и правительствам и регулирующим органам необходимо изучить возможности использования платформ ИКТ и «умных» контрактов для содействия вовлечению потребителей. Аналитика больших данных, мониторинг и контроль будут все больше способствовать этому процессу.

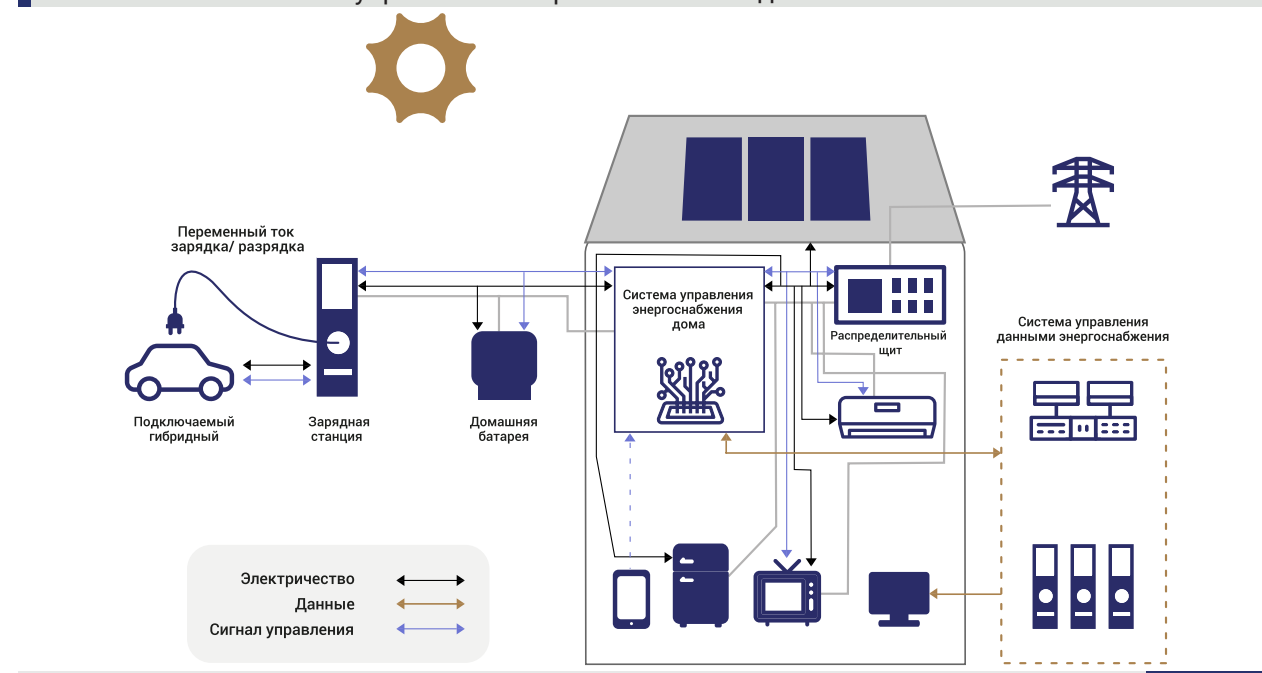
РИСУНОК 3. Схематическое представление управления спросом и его преимуществ



Наибольшим потенциалом в части управления спросом обладают области, связанные с крупными промышленными процессами, обеспечением температурного комфорта в зданиях, зарядкой электромобилей, а также накоплением и генерацией энергии «за счётчиком» (на стороне потребителя). Мгновенная нагрузка от электромобилей может быть на порядок выше, чем средняя нагрузка от домохозяйств, и управление этой нагрузкой может создать благоприятные условия для увеличения доли интегрированных электромобилей и степени системной интеграции в целом, что позволит увеличить объёмы производства электроэнергии из возобновляемых источников. Управление спросом имеет ряд преимуществ, относящихся к различным доменам: участвующие потребители получают прямую экономическую выгоду, производительность рынка улучшается благодаря ослаблению рыночной власти производителей, а операторы получают ещё один гибкий инструмент для решения проблем, связанных с выравниванием нагрузки.

Энергосберегающие дома в основном окупаются за счёт экономии энергии. Они также могут участвовать в программе управления спросом с выплатой определенных сумм за снижение энергопотребления путем прямого управления энергосистемами коммунального обслуживания или в соответствии с сигналами об изменении уровня цен. Однако по мере развития технологий «умных» сетей энергосберегающие дома, реагирующие на изменение энергетических параметров, могут сыграть определенную роль и на сетевых рынках.

РИСУНОК 4. Система управления энергоснабжением дома

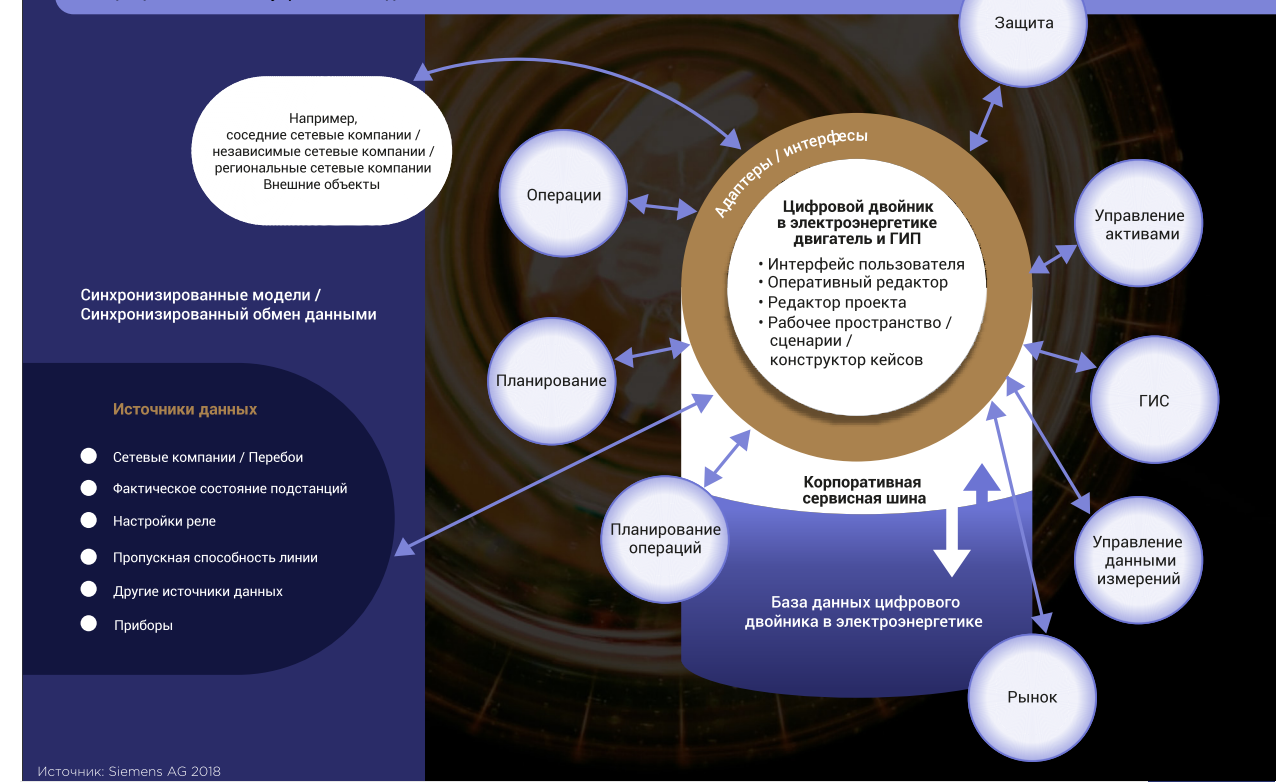


В настоящее время в Калифорнии реализуется пилотный проект, ориентированный на применение программного обеспечения для агрегирования гибкой нагрузки бытовых потребителей и предоставление возможности подачи заявки на участие таких агрегированных ресурсов в электроэнергетическом рынке калифорнийского сетевого оператора CAISO. Это можно сделать без посредничества коммунальных энергокомпаний, в рамках некоторых первоначальных пилотных программ штата, которые позволяют субъектам, не являющимся коммунальными энергокомпаниями, напрямую принимать участие в работе систем, требующих наличия генераторов большой мощности и портфелей ресурсов для управления спросом, чтобы помочь CAISO поддерживать равновесие сети в режиме реального времени. Таким образом, была приподнята новая завеса над скрытым потенциалом «умных» сетей.

Аналогичный подход, сочетающий ВЭС, управление спросом и мобильные системы накопления и хранения энергии представлен гражданскими энергетическими сообществами (Citizen Energy Communities). Это способ повысить вовлеченность потребителей, одновременно ускоряя интеграцию ВИЭ в распределенную сеть благодаря внедрению мобильных систем накопления и хранения и «умных» подстанций, схем управления спросом и цифровизации электросетей низкого напряжения. Пилотное тестирование этих инновационных технических решений и бизнес-моделей осуществляется в рамках поддерживаемых ЕС проектов IElectrix и WiseGRID.

РИСУНОК 5. «Цифровой двойник» для автоматизированной синхронизации и управления моделями сети

Синхронизированные модели / Синхронизированный обмен данными
Концепция совместного управления моделями



Домен управления является частью системы, в задачи которой входит обеспечение надежной, безопасной и эффективной эксплуатации электроэнергетических систем, и которая сталкивается со все более широким распространением распределенных энергоресурсов, которое создает такие проблемы как обратные потоки или нерегулярная выработка энергии из возобновляемых источников.

«Умные» счетчики, которые облегчают динамическое управление нагрузкой, установление тарифов в зависимости от времени суток, применение системы чистого измерения и выполнение многих других задач, представляют собой сеть двусторонней связи, связывающую огромное количество таких измерительных устройств. Они способствовали развитию значительного количества способов применения технологий «за счётчиком» (на стороне потребителя), таких как генерация потребителем энергии из возобновляемых источников, применение систем управления энергоснабжением дома, использование электромобилей и так далее. Интеллектуальная измерительная система (AMI) — это не одна технология, а объединение нескольких технологий, которое обеспечивает «умное» взаимодействие между коммунальными энергокомпаниями и потребителями. Посредством AMI коммунальные энергоком-

пании могут улучшить свои возможности для проведения анализа, а также повысить эффективность, экономичность и надежность управления системами. Однако, несмотря на эти преимущества, AMI должны быть очень тщательно спроектированы, чтобы обеспечить защиту от кибератак.

С ростом числа случаев успешного внедрения технологии «Интернета вещей» появляется много парадигм, связанных с использованием цифровой трансформации для достижения конкретных результатов в бизнесе. Одна из этих идей, связанная с понятием «цифровой двойник», стала быстро набирать популярность, после того как в 2017 году Gartner назвали эту тенденцию ведущей. «Цифровые двойники» — это виртуальные модели объектов, которые можно использовать для получения представления о производительности, как в реальном, так и в будущем времени. Как платформа они могут оставаться в облаке и значительно снижать затраты и риски, связанные со строительством, обслуживанием и стратегией оптимизации производительности. Они могут обеспечить экономию за счет усовершенствования процессов и проложить коммунальным энергокомпаниям путь как к управлению сложными операциями с активами, так к созданию новых возможностей в бизнесе с помощью интеграции распределенных энергоресурсов, потребителей и т.д.

«Цифровой двойник» предоставляет модель объекта, созданную на основе информации о его устройстве с последующим добавлением всех актуальных данных, собранных из системы (SCADA, датчики, счетчики и любые другие данные из «Интернета вещей», которые могут оказать влияние): чем больше данных содержит «цифровой двойник», тем точнее можно будет смоделировать производительность и потенциальные результаты. Сложность увеличивается по мере интеграции все больших потоков данных, как и в случае с электросетью. На рисунке 5 показана структура данных «цифрового двойника» для модели синхронизированного планирования и поддержки операций.

Коммунальная энергокомпания может быстро обнаружить, что стала обладателем сотни или даже тысячи «цифровых двойников», каждый из которых получает данные от столь же большого количества систем и устройств «Интернета вещей»: сценарий с участием «цифрового двойника» будет требовать подачи экспоненциально возрастающего количества данных с периферии для поддержки модели. Технологии на основе «цифровых двойников» будут чрезвычайно полезны для коммунальных энергокомпаний, особенно в будущем, когда энергетические системы будут становиться все более и более распределенными, но они потребуют значительных вложений для развития возможностей управления данными — тут стоит упомянуть проект Enel в Сан-Паулу «Urban Futurability», включающий разработку «цифрового двойника» энергосети района Вила-Олимпия, одного из главных финансовых центров Бразилии.

Домен распределения электрически соединен с доменом передачи и доменом потребителей, именно там годами устанавливалась большая часть распределенных источников генерирования энергии. В прошлом он был наименее «умным» доменом и причиной большинства случаев отключения электроэнергии. Переход к «умным» сетям начался в этой области с широкомасштабного внедрения «умных» систем в сочетании с двусторонней связью.

Одним из лучших примеров «умной» распределительной сети является микросеть, «группа взаимосвязанных нагрузок и распределенных энергетических ресурсов, находящихся в четко определенных границах электроэнергетической системы и действующих по отношению к сети как единый управляемый объект». «Микросеть может подключаться к сети и отключаться от нее, чтобы работать как в сетевом режиме, так и в автономном». [5] В автономном режиме микросети должны обеспечивать надежное функционирование даже в условиях неисправности, стабильность энергосистемы

во время нарушения нормального режима работы и подачу качественной электроэнергии. Микросеть, подключенная к сети, должна в любой ситуации оставаться синхронизированной. Микросети должны иметь передовые схемы управления микросетевыми инверторами, чтобы поддерживать частоту и напряжение на нужном уровне, а также обеспечивать стабильную работу энергосистем, связанных с динамически изменяющимися нагрузками. В режиме реального времени условия работы микросети могут меняться из-за нерегулярных распределенных источников и динамики спроса на электроэнергию. Это приводит к изменениям в топологии сети, часто — с целью минимизации потерь, экономического управления нагрузкой и правильного распределения ресурсов с учетом всех ограничений. [6]

Развитие микросетей может обеспечить решение проблемы интеграции огромного количества микромощных источников энергии, не затрагивая основные механизмы подачи электроэнергии от коммунальных энергокомпаний.

С помощью «умных» контроллеров микросеть эффективно работает с существующими службами распределения в энергосистемах, чтобы реагировать на переменный спрос на энергию. При нарушении нормального режима работы, если есть какая-либо неисправность в основной сети, может произойти отключение микросети за счет срабатывания защитных систем. Микросеть способна работать в автономном режиме, что повышает надежность и качество подачи электроэнергии потребителю; это децентрализованная сеть с улучшенной эффективностью, расположенная рядом с местом потребления электроэнергии и способная извлекать энергию из распределенных возобновляемых источников. Основные характеристики микросети отражены на рисунке 6.

Домен обслуживающих компаний — это область, в которой осуществляется управление новыми и инновационными услугами, предоставляемыми производителям, распределяющим компаниям и потребителям. Информационные потоки связывают этот домен с доменами потребителей, управления и рынков. Субъекты из домена обслуживающих компаний предоставляют услуги для поддержки бизнес-процессов организаций, производящих и распределяющих электроэнергию, а также для ее потребителей. Эти бизнес-процессы варьируются от обычных коммунальных услуг, таких как выставление счетов и управление учетными записями потребителей, до расширенных потребительских услуг, таких как управление энергопотреблением и генерация электроэнергии в домашних условиях. При предоставлении существующих и введении новых услуг обслуживающие компании

РИСУНОК 6. Схематическое представление микросети и ее основных характеристик



не должны ставить под угрозу стабильность, надежность, целостность, кибербезопасность и общую безопасность электроэнергетической сети. Связи с доменом управления имеют жизненно важное значение для ситуационной осведомленности и контроля системы, а связи с доменами потребителей и рынков жизненно важны для обеспечения экономического роста посредством разработки «умных» услуг, которые стали возможными благодаря развитию «умных» сетей.

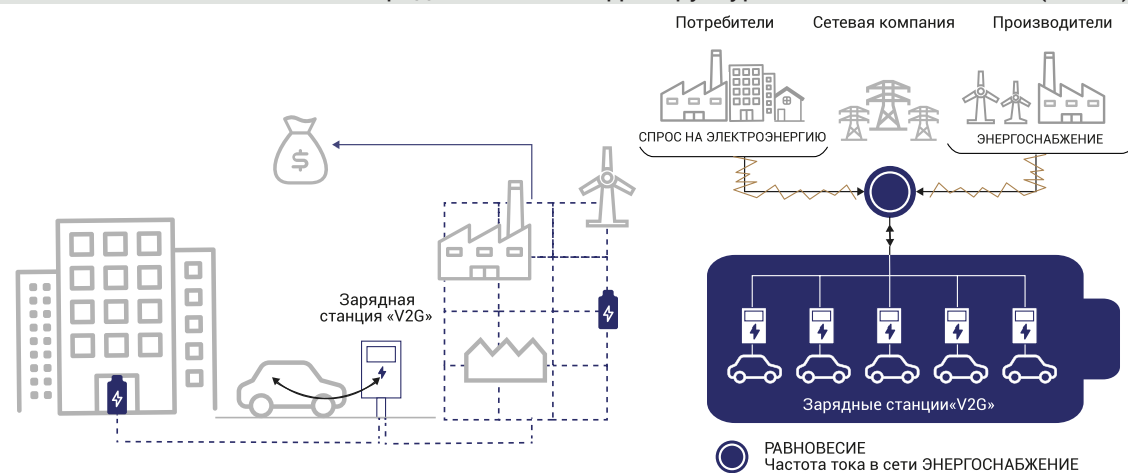
Обслуживание может предоставляться коммунальными энергокомпаниями, существующими третьими сторонами или новыми участниками, привлеченными появлением новых бизнес-моделей. Основную проблему в сфере коммунальных услуг представляет разработка ключевых интерфейсов и стандартов, которые позволят создать динамичную рыночную экосистему, одновременно защищая критически важную электроэнергетическую инфраструктуру. Эти интерфейсы должны быть приспособлены для работы с различными сетевыми технологиями с сохранением согласованного смыслового наполнения сообщений.

Домен потребителей определяет цель «умной» сети. Он электрически соединен с доменом распределения. По мере внедрения распределенных источников энергии потребитель эволюционирует в потребителя производящего, то есть он как потребляет, так и производит энергию, играя в энергосистемах активную роль. Большая часть политики в области энергоэффективности направ-

лена на этот домен, и автоматизация играет большую роль в его переформировании. Мы уже описали инновационные концепции для потребителей будущего, такие как управление спросом, система управления энергоснабжением дома и инфраструктура «автомобиль-сеть» («V2G»). О последней мы сейчас расскажем более подробно — в будущем она будет играть важную роль в управлении «умными» сетями.

Двунаправленная зарядка (технология «V2G»), вероятно, станет важной функцией, способствующей распространению электромобилей, и мы уже наблюдаем формирование партнерских отношений между автопроизводителями, поставщиками электроэнергии и поставщиками платформ, направленных на предоставление автопаркам и потребителям возможности оценить преимущества двунаправленной зарядки. Во всем мире имеются обнадеживающие примеры раннего применения двунаправленной зарядки электромобилей и осуществляются крупные проекты по исследованию различных вариантов использования этой технологии. Более половины этих проектов проводится в Европе, где существует более широкий доступ к среде, облегчающей внедрение таких политических инструментов, как консолидированные нормативные правовые акты, а также имеется опыт работы с рынками с агрегированным управлением спросом на электроэнергию, где она может покупаться и продаваться открыто.

РИСУНОК 7. Схематическое представление инфраструктуры «автомобиль- сеть» («V2G»)



Двунаправленная зарядка теперь находится в пределах возможностей, и, наряду с достижениями в области развития транспортных средств, зарядных устройств и нормативно-правовой базы, она является частью отрасли, которая готова к «взлету». В плане потребления этот сдвиг позволит людям обрести невероятный уровень контроля и гибкости в отношении того, какую энергию они используют для своего дома или автомобиля, и даже даст им возможность получить компенсацию за возврат электроэнергии обратно в сеть. Для коммунальных энергокомпаний это означает появление еще одного ресурса, доступного для поддержки энергосистемы, выравнивания спроса на электроэнергию и сглаживания скачков потребления с помощью аккумуляторов электромобилей. Для автопроизводителей представляется новая возможность выйти за пределы транспортной отрасли и заняться бизнесом в сфере энергетики.

Двунаправленная зарядка — это тренд будущего, и она сделает еще один большой скачок вместе с подключенными автономными электромобилями (CAEV), играющими жизненно важную роль для зарождающейся революции в области развития экологически устойчивой транспортной системы с низким уровнем выбросов углерода. Несмотря на потенциальные доходы и многочисленные национальные и региональные схемы стимулирования процесса внедрения электромобилей, технологии все еще наталкиваются на некоторые препятствия. Например, нормативные правовые акты и энергетические рынки запрещают участие электромобилей в предоставлении услуг по обеспечению равновесия; также существуют некоторые технологические проблемы и риски в области кибербезопасности (электромобили, подключенные к «умным» сетям, станут новой точкой входа для вирусов/вредоносных программ).

На предыдущих страницах мы дали обзор технологий «умных» сетей, следуя схематическому представлению доменов, теперь давайте рассмотрим некоторые нерешенные сложные проблемы, которые могут помешать их реализации для существующих электросетей. Еще предстоит работа по развитию децентрализованной архитектуры, обеспечивающей гармоничную совместную работу небольших систем электроснабжения с общей системой. Особого внимания требует информационно-коммуникационная инфраструктура для обеспечения деятельности и торговли миллионов потенциальных сторон на одном рынке. Предоставление всем пользователям возможности играть активную роль в работе системы, независимо от того, участвуют они в генерации или нет, все еще является задачей, требующей дальнейших разработок, например, для управления структурами огромной сложности на периферии сети, которые сейчас развиваются вместе с нерегулярными возобновляемыми источниками энергии и другими источниками спроса и предложения.

Вероятно, самой сложной проблемой, с которой придется столкнуться «умным» сетям, является защита их архитектуры, основанной на технологии «Интернета вещей», от кибератак. По мере того как цифровизация, интеграция распределенных энергетических ресурсов и внедрение облачных решения охватывают сеть, ее уязвимость возрастает по экспоненте. Связанные с этим риски в области кибербезопасности приобретают все более высокий приоритет по мере увеличения количества точек доступа для источников злонамеренных действий. Существует множество подходов к комплексной защите систем «умных» сетей, включая шифрование и управление ролевым доступом, устоявшиеся технологии информационной безопасности, такие как VPN и брандмауэры, и даже квантовую криптографию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ELicwPML. Office of the National Coordinator for Smart Grid Interoperability and I. T. Laboratory, Nist Framework and Roadmap for Smart Grid Interoperability Standards, release 2.0.
2. ENTSO-E The Cyber Physical System for the Energy Transition RDIC/ENTSO-E/POYRY, 2019.
3. L'Abbate A., Migliavacca G., Pagano T., Vafeas A.; Advanced transmission technologies in Europe: a roadmap towards the smart grid evolution, IEEE Xplore Conference: PowerTech, Trondheim 2011.
4. GoebI S.J. Integrating RES into European Energy Markets: it rocks the boat, VGB Meeting Essen, 2015.
5. US Department of Energy Microgrid Available online: <http://www.energy.gov>.
6. Kannan N. Microgrid Intech Open, 2019.

ВОДОРОД И НОСИТЕЛИ ВОДОРОДА БОЛЬШОЙ ЁМКОСТИ



Андреа Ланцини
Профессор, Туринский политехнический университет (Италия)

■ КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Чудес не бывает: массовая декарбонизация не произойдет в одночасье. Водород, вероятно, является одним из столпов энергетического перехода и «зеленой экономики». В начале этого века влиятельный экономист действительно создал пророческий миф о водородной экономике. Сегодня водородная экономика еще не стала реальностью, а электрификация находится в тренде. Тем не менее, водородные технологии (как производство, так и хранение) значительно продвинулись за последние двадцать лет и стали более надежными и долговечными. В этой главе я рассмотрю

множество областей применения водорода в нескольких секторах – практически в любом сегменте, чье функционирование приводит к выделению CO₂. Водород действительно является универсальным вариантом для обезуглероживания энергетического сектора, крупных промышленных источников, таких как заводы по производству цемента и чугуна, и транспортного сектора. Инъекция «зеленого водорода» в существующую газовую инфраструктуру позволит достигнуть еще более всестороннего, межотраслевого проникновения возобновляемой электроэнергии.

■ «ЗЕЛЕНЫЙ ВОДОРОД» И ТОПЛИВО НА ОСНОВЕ ВОДОРОДА

ВОДОРОДНОЕ ТОПЛИВО

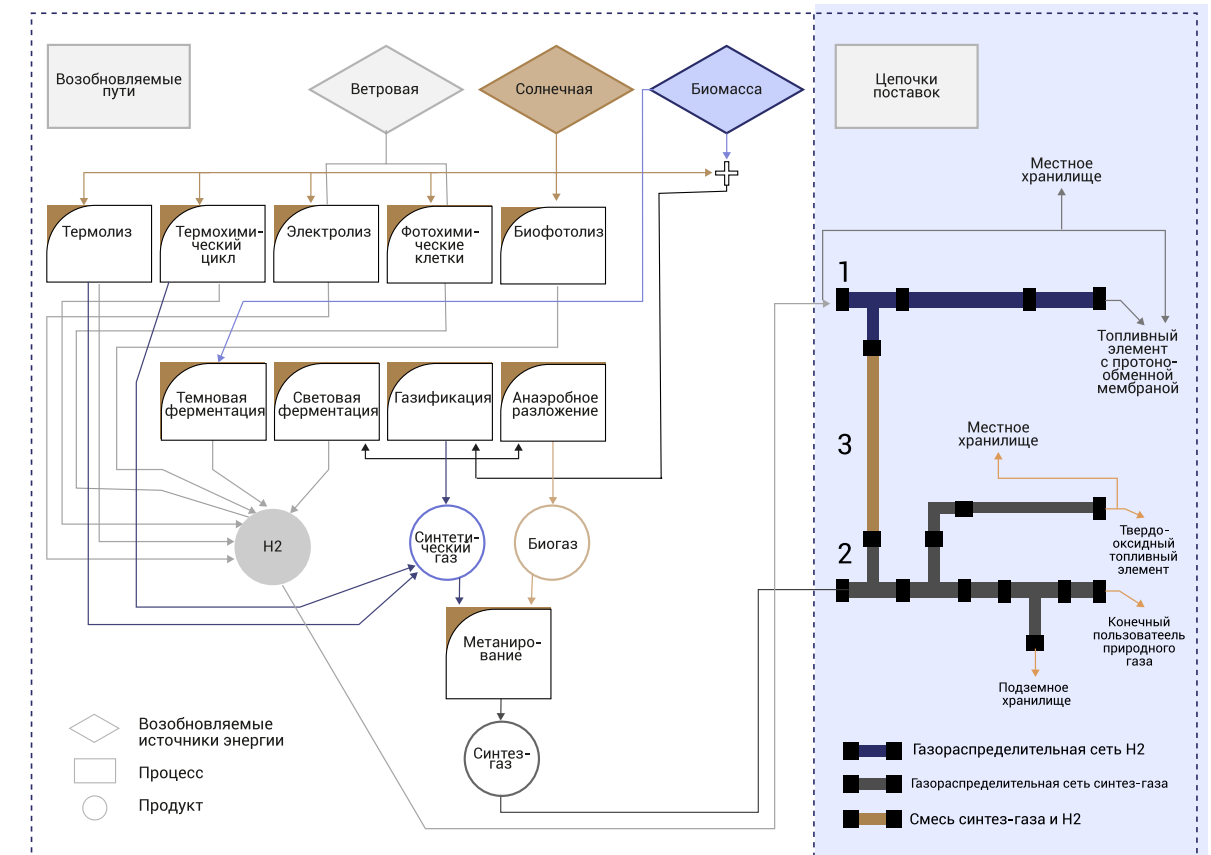
Потребность в обезуглероженном топливе, которое мы также можем назвать «зеленым» или «более зеленым» топливом, не вызывает сомнений. Если объединить возобновляемую электроэнергию с процессом, который превращает воду в водород (и часто позволяет получить в качестве побочного продукта чистый кислород), например, в электролизере, то образуется «зеленый водород», который не будет выделять углерод ни во время фазы производства топлива, ни в ходе эксплуатации. Следовательно, водород по своей природе пригоден для декарбонизации¹.

Водород пригоден для производства возобновляемой энергии различными способами и предоставляет разнообразные возможности для выхода на рынок и достижения конечного пользователя (Рисунок 1). Что касается производства, то большое количество экологически чистой электроэнергии по конкурентоспособной цене можно использовать для питания электролизеров. Таким образом, промышленность может использовать электролиз

(то есть технологию преобразования энергии в газ) для получения «зеленого» водорода (H₂) и кислорода (O₂), которыми можно будет заменить традиционные ископаемые виды топлива. Однако это не единственный жизнеспособный вариант. Водород также может быть получен, начиная с биомассы, несколькими термохимическими и биологическими способами. Кроме того, расширяются возможности преобразования солнечного излучения непосредственно в водород при помощи фотоэлектрокаталитических и фотокаталитических процессов².

Водород также является строительным материалом для многих других видов топлива с высокой удельной энергией, включая синтетические углеводороды. Существует несколько каталитических путей для превращения водорода в сингазовое топливо. Например, хорошо известный каталитический процесс Фишера-Тропша позволяет преобразовывать синтез-газ, обогащенный H₂, даже в синтетические углеводороды с длинной цепью³.

РИСУНОК 1. Множество путей производства и применения водородного топлива⁴



1 — Рифкин, 2002
2 — Калис и др., 2019

3 — Марчезе и др., 2020
4 — Роззи и др., 2020

■ ПРИМЕНЕНИЕ

ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

На цементные заводы приходится около 8% глобальных выбросов CO_2 , а на производство чугуна — еще 4–7%. Переход с угля или нефтяного кокса (обычное топливо для доменных печей сталелитейных заводов, а также для кальцинатора и вращающейся печи

цементного завода) на природный газ и в конечном итоге на водород может обеспечить высокую скорость обезуглероживания в отраслях тяжелой промышленности, которые являются одними из основных источников выбросов высоко концентрированного CO_2 .

ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТОПЛИВА ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ

«Зеленый» водород может быть подвергнут дальнейшей переработке для производства широкого спектра химикатов и энергоносителей большой емкости («зеленое» синтетическое топливо). Например, H_2 и CO_2 можно смешивать в каталитическом реакторе — скажем, для получения молекул с высоким углеродным числом. Так называемый синкруд, получаемый на заводе Фишера-Тропша (ФТ), может быть источником обширной смеси синтетических углеводородов, которые могли бы заменить нефть, извлеченную из земли. Синкруд обычно включает углеводороды в диапазоне углеродного числа от C_1 до C_{80+} в форме н-парафинов, α -олефинов, с пониженным содержанием спиртов и ароматических соединений. Следовательно, процесс ФТ и другие подобные каталитические способы превращения H_2 в топливо вполне способны вытеснить углеводороды ископаемого происхождения. Синтетические водородные топлива и химикаты могут принести выгоду нескольким секторам экономики. Транспортному сектору необходим бензин, дизельное и реактивное топливо, а химическая промышленность нуждается в длинноцепочечных углеводородах в качестве сырья для химических продуктов. Таким образом, синтетическое топливо

из «зеленого» водорода и восстановленного CO_2 может быть включено в круговую экономическую парадигму, где использование ископаемого материала рециркулируется в пользу вторичного углерода и устойчивого H_2 .

Помимо ФТ топлива, предстоит исследовать еще много других способов катализа. В данный момент широко исследуется производство метанола из H_2 и CO_2 . Если Джереми Рифкин, чрезмерно оптимистичный или, возможно, утопический, экономист, постулировал преимущества «водородной экономики», то нобелевский лауреат по химии Джордж А. Ола через несколько лет выступил за «метанольную экономику»⁵. И впрямь, метанол может стать более практичным топливом, чем водород, поскольку он более энергонасыщен (в условиях окружающей среды) и потребует меньших изменений в инфраструктуре для реализации через рынок. Для примера: нефтяная компания «Eni SpA» недавно инвестировала в метанольное топливо в качестве возможного заменителя нефтяного топлива в двигателях внутреннего сгорания, утверждая, что метанол сгорает более эффективно, чем бензин, а также выделяет меньше окиси углерода и других загрязняющих веществ, включая твердые частицы.

ХРАНЕНИЕ ЭНЕРГИИ

Хранение больших объемов энергии, вероятно, становится одним из тех важнейших активов, которые станут необходимы энергосистемам будущего, чтобы сбалансировать перерывы производства энергии из возобновляемых источников, таких как ветряные и солнечные генераторы, и спрос на энергию.

Хранилища химической энергии могут помочь в этом, обеспечив необходимую гибкость. Кроме того, водород может непосредственно поступать в газовую сеть для получения водородно-метановых смесей — таким образом, передающая газовая сеть может использоваться в некоторой степени как хранилище.

ТРАНСПОРТ

«Зеленый» транспорт не сводится исключительно к электромобилям. Электромобили на топливных элементах с запасом водородного топлива на борту могут обеспечить мобильность без выбросов углерода и загрязняющих веществ. За последние два десятилетия технология топливных элементов значительно эволюционировала, и появилась надежная технология, приводящая в движение автомобили, грузовики и даже поезда. В контексте возобновляемых источников транспортного топлива судьба водородного топлива в настоящее время во многом зависит от

экономики: затраты на производство водорода в сравнении с затратами на электроэнергию, а также со стоимостью топливных элементов и батарей. Тем не менее, водород по своей природе является менее энергоэффективным, поскольку электричество сначала преобразуется в водород, а затем водород преобразуется в электричество, от которого работает двигатель транспортного средства. Эффективность преобразования энергии системой батарей примерно в два раза выше, чем эффективность самой системы батарей.

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ, КОТОРЫЕ ПРЕДСТОИТ РЕШИТЬ

Производство водорода из возобновляемых источников энергии пока еще не является вполне эффективным с экономической точки зрения. Таким образом, в течение следующего десятилетия потребуются дополнительные усилия, направленные на то, чтобы сделать водород более доступным и тем самым обеспечить пути декарбонизации, в которых будет использоваться данный энергоноситель. Фактически, позднейшие экономические оценки преобразования колеблющегося возобновляемого электричества в водород способом «преобразование энергии в газ» показывают, что стоимости производства водорода на уровне около 2,5 евро за килограмм можно добиться в течение десятилетия, если кривые роста производительности сохранят ту же тенденцию, что и в недавнем прошлом. Таким образом, доступный «зеленый» водород для обезуглероживания промышленности и энер-

гетических секторов может вскоре стать реальностью.

Правильно устроенный рынок электроэнергии должен будет обеспечить и способствовать распространению таких гибридных установок, в которых колеблющееся возобновляемое электричество может быть либо продано в сеть, либо использовано для производства водорода способом «преобразование энергии в газ».

Помимо снижения себестоимости производства водорода, серьезной проблемой остается инфраструктура. Водород, если он не превращается в другие носители/формы, явно отличается от электричества или природного газа. Для его распространения и хранения потребуются новая инфраструктура. Инвестирование средств в «зеленый водород» будет сопряжено с высокими финансовыми рисками, если не будут приняты четкие политические меры поддержки водородной экономики.

■ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Водород обладает огромным потенциалом, поскольку он обладает широким спектром применений, в том числе как топливо для транспорта, сырье для химической и перерабатывающей промышленности или объемное накопление энергии для производства тепла и электричества. Несмотря на то, что возобновляемый водород можно получать в результате нескольких процессов, способ «преобразование энергии в газ» обладает преимуществом: этот способ позволяет заполнить паузы в энергоснабжении от ветряных и солнечных генераторов и, таким образом, представляется наилучшей возможностью накопить за краткие сроки большое количество водорода, доступного для развертывания декарбонизации.

Помимо водорода, высокопроизводительные водородные носители имеют хорошие возможности для выхода на рынок вместо ископаемых аналогов, что позволит ускорить процессы обезуглероживания общества.

Преимущество «зеленых» видов синтетического топлива состоит в том, что они, как правило, более практичны, чем водород — просто потому, что по своим физическим и химическим свойствам они больше походят на вытесняемое ими ископаемое топливо. Благодаря своей более высокой энергетической ценности и (как правило) жидкой или твердой форме синтетическое топливо может оказаться лучше приспособленным к нашей нынешней инфраструктуре, а также более совместимым с технологиями конечного использования, чем водород.

Тем не менее, синтетическое топливо содержит CO_2 , который в долгосрочной перспективе останется «нейтральным» лишь в том случае, если он будет захвачен из воздуха. Захват CO_2 из воздуха выполним, но требует больших затрат энергии и пространства. Следовательно, перспективы использования беспримесного водорода выглядят довольно радужными.

■ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рифкин Дж. Водородная экономика: Создание всемирной энергетической паутины и перераспределение власти на Земле. Polity; 2002.
2. Калис Ф., Д-Аккадия М.Д., Сантарелли М., Ланцини А., Ферреро Д. Производство солнечного водорода: процессы, системы и технологии. Elsevier 2019. doi:10.1016/C2017-0-02289-9.
3. Марчезе М., Гильо Э., Мантарелли М., Ланцини А. Энергетические характеристики приложений с преобразованием энергии в жидкость, включающих в себя модернизацию биогаза, реверсию водяного газа, твердооксидный электролиз и технологии Фишера-Тропша Energy Convers Manag X. 2020;6:100041. doi:10.1016/j.esmx.2020.100041.
4. Роззи Э., Минато Ф.Д., Ланцини А., Леоне П. Зеленое синтетическое топливо: возобновляемые способы преобразования неистощаемого сырья в газообразное топливо и его конечное использование Energies. 2020;13(2):420. doi:10.3390/en13020420.
5. Олах Г.А., Гёпперт А., Пракаш Г.К.С. Помимо нефти и газа: экономика метанола. Второе издание. Wiley-VCH; 2009. doi:10.1002/9783527627806.
6. Гленк Г., Райхельштейн С. Экономика преобразования возобновляемой энергии в водород Nat Energy. 2019;4(3):216-222. doi:10.1038/s41560-019-0326-1.

МАЛЫЕ МОДУЛЬНЫЕ РЕАКТОРЫ



Энтони Роулстон,
Бизнес-консультант в атомном секторе,
Профессор, Кембриджский университет

Борьба с изменением климата: блоки – меньше, цены – ниже?

■ ВВЕДЕНИЕ

Критически серьезные проблемы в области конкурентоспособности, с которыми сталкивается ядерная энергетика, мешают ей взять на себя значительную роль в борьбе с изменением климата. Рассмотрим малые модульные реакторы (далее — ММР) с электрической мощностью менее 500 МВт: на них более охотно дают финансирование, их выпуск происходит в ускоренном темпе за счет модульной конструкции и методов установки.

Многие считают, что ММР неэкономичны. Новый анализ ММР показал, что полноценное использование методов технологической разработки — стандартизации и модуляризации — может проложить путь к компенсации этого недостатка. Эти средства широко используются в других отраслях промышленности и могут способствовать снижению капитальных затрат при строительстве ММР по сравнению с затратами на строительство больших реакторов.

Модульная конструкция ММР позволяет значительно сократить сроки их сборки.

Создание большего количества стандартизированных ММР может способствовать дальнейшему сокращению расходов за счет обучения на производстве, что может привести к снижению стоимости электроэнергии до \$75/ МВт·ч. Чтобы изменить подходы ядерной энергетики и обеспечить ее глубокую стандартизацию, потребуются значительные массовые изменения в практике производства. Кроме того, возникнет необходимость в новых стратегических поставщиках и изменении образа мышления: от разовых проектов (проектный подход) — к последовательным системам реализации по «продуктовому» принципу, как для ядерных компонентов, так и для целых электростанций.

Эти изменения могут сделать ядерную промышленность гораздо более конкурентоспособной, что позволит ей быстро расширяться за счет производства большого количества ММР. Вопрос в следующем: будут ли такие проекты по созданию ММР финансироваться и реализовываться?

■ ПОЧЕМУ ММР?

В 2010 году, на рубеже десятилетий, наблюдался всплеск энтузиазма в отношении малых модульных реакторов (ММР), было предложено много вариантов их конструкции. К тому времени с целью повышения уровня безопасности были разработаны большие реакторы, такие как EPR и AP1000, и их начинали строить. Представляя собой доработанные и усовершенствованные конструкции 1980-х годов, они были очень большими и дорогими. Высказывалось мнение, что отрасль должна применять более инновационные подходы для решения своих исторических проблем, чтобы сделать атомную энергетику одновременно безопасной и экономичной. Также ставилась цель привлечь в отрасль атмосферу современности и лучше отразить идеалы борьбы с изменением климата. Реакторы меньшего размера могли предоставить возможности как для экспериментов с конструкциями, так и для ускорения их реализации.

Многие из этих новых ММР были предложены небольшими начинающими компаниями и финансировались за счет прямых инвестиций. Было предложено более пятидесяти концепций ММР¹ с выходной электрической мощностью в диапазоне 100–500 МВт². Эти концепции можно разбить на две группы. Первая — проекты, предложившие внести радикальные изменения, ориентируясь при разработке на идею реакторов IV поколения (Gen IV) и принципы устойчивого развития. Они предлагали системы, которые либо перерабатывали топливо, сжигающее трансурановые элементы (и/или торий), либо имели улучшенный термический КПД при использовании более высоких температур. Ко второй группе относятся разработки, ориентированные одновременно на понижение стоимости и повышение безопасности за счет использования уже существующей технологии реакторов с интегральной конструкцией и пассивным охлаждением. Большая часть реакторной системы помещалась в одном большом сосуде и могла обеспечивать охлаждение в течение многих часов или, в некоторых случаях, дней.

Некоторые из этих конструкций были результатом развития технологии легководных реакторов (ЛВР), таких как Westinghouse IRIS и B&W mPower с реакторами интегрального типа, в которых основной сосуд одновременно содержал активную зону и парогенераторы. NuScale предложила встроенный мини-реактор (50 МВт), который за счет добавления дополнительных модулей мог бы обеспечить уровень электрической мощности от 200 до 600 МВт. Кроме того, было несколько меньших конструкций

(50–100 МВт), многие из которых были порождением военной техники, предназначенной для использования в удаленных локациях. Примерами являются российский судовой реактор КЛТ 40С и китайский реактор ACP100. В принципе, все эти проекты могли быть запущены в течение примерно десяти лет, поскольку не нуждались ни в обширных испытаниях топлива и материалов, ни в прототипах реакторов.

Другие проекты более амбициозны, а некоторые из них в определенной степени сопряжены с техническими рисками. Чтобы отличать их от ММР, их называют усовершенствованными модульными реакторами (УМР). Для их разработки потребуется больше времени, а для запуска в производство — больше средств. Программы по разработке некоторых из этих УМР реализуются в Китае, США и Канаде, но для их коммерциализации потребуется около двадцати лет.

Есть и другие причины присмотреться к ММР именно сейчас. «Атомный ренессанс» споткнулся о превышенные сроки и вышедшие за рамки бюджеты проектов по созданию крупных реакторов, запущенных примерно в 2010 г. (Таблица 1). В таблице ниже представлены плановые и фактические затраты (или их текущая оценка) и продолжительность строительства некоторых недавних западных проектов.

Проблемы этих проектов были ранее проанализированы — основными из них являлись перерасход средств и сорванные сроки, что привело к банкротству и аннулированию. Кроме того, среди американских проектов, финансируемых Westinghouse в 1980-х годах, были аналогичные случаи с более высокими или неопределенными затратами. В то время большего успеха достигла французская программа по серийному строительству 54-х реакторов, разработанных на основе общей схемы Westinghouse. Они имели преимущества как по стоимости³, так и по срокам реализации.

Однако, памятуя о стремлении Запада к частному финансированию атомной энергетики и поэтапному подходу, мы можем сказать, что масштабы крупных реакторов делают их:

- слишком большими для финансирования — требуется \$7–12 млрд (£5–9 млрд) на реактор;
- слишком медленными в строительстве, чтобы удовлетворить потребности рынка электроэнергии — требуется 8–10 лет;
- производящими энергию слишком дорогую, чтобы быть конкурентоспособной — \$100–150 (£70–105) / МВт·ч.

Чтобы стать конкурентоспособной, атомная промышленность должна меняться — и меняться быстро. Если ММР являются решением, мы должны сначала понять, почему десятилетия назад энтузиазм в отношении них ослаб, и есть ли другой способ сделать их конкурентоспособными.

■ ЭКОНОМИКА ММР

Экономика атомной промышленности в значительной степени определяется затратами на строительство и его сроками. Более сложные конструкции требуют больше времени и стоят дороже, что влияет на конкурентоспособность ядерной энергии. Более сорока лет реакцией на рост затрат было увеличение размеров реакторов, в соответствии с принципом «экономии на масштабе», согласно которому капитальные затраты на более крупные блоки не увеличиваются пропорционально их выходу.

В результате размеры новых реакторов увеличились, а их электрическая мощность возросла с 300–400 МВт в начале 1970-х годов до 1750 МВт в настоящее время. Идея экономии на масштабе вшита в мышление поставщиков ядерной энергии повсюду. Дают ли большие реакторы более низкие затраты (на выходную мощность блока) — тут определенности намного меньше. Было замечено, что в США в 1980-х годах крупные реакторы требовали больше времени и средств из-за проблем с управлением площадками, цепями поставок и строительством этих сложных конструкций, которые часто были уникальными. Даже во французской программе, где применялась стандартизация конструкции и методов, крупные блоки практически не продемонстрировали примеров экономии на масштабе.

Тем не менее, ММР должны быть в состоянии показать, что они могут сделать

экономию на масштабе экономной. В 2000-х годах было высказано предположение, что ММР можно сделать конкурентоспособными по нескольким направлениям:

- упрощение конструкции в результате присущей интегральным ЛВР безопасности;
- совместное размещение реакторов;
- воспроизведение, обучение и улучшение финансирования.

Существенное и подробное исследование⁴ проекта Westinghouse IRIS электрической мощностью 335 МВт было сравнено с AP1000 при изучении случая, когда на одном месте было построено четыре ММР вместо одного AP1000. Затраты оказались неравноценными. Экономия на масштабе перевесила преимущества конструкции IRIS. Это был серьезный удар по делу ММР. Еще одно сравнительное исследование⁵, проведенное в США с использованием нескольких экспертных оценок стоимости ММР и крупных реакторов, в небольших количествах или же в рамках более крупных программ, предоставило широкий диапазон оценок. Результаты исследования практически не подтвердили идею о более низкой стоимости ММР по сравнению с крупными реакторами, но подтвердили мнение, что их можно построить быстрее.

ТАБЛИЦА 1. Стоимость и график реализации недавних западных проектов постройки крупных реакторов

Проект	План	Факт/Оценка	План	Факт/Оценка
EPR-OLK3	€3 млрд	€11 млрд	5 лет	15 лет
EPR-FL3	€3,3 млрд	€12,4 млрд	4,5 года	15 лет
AP1000 Vogtle 3 & 4	\$14 млрд	\$25 млрд	7 лет каждый	12 лет каждый

1 — OECD-NEA (2011)
2 — Carelli (2014) SMR Handbook

3 — Cour de Comptes (2012) Costs of nuclear power
4 — Carelli (2010)
5 — Abdullah (2013)

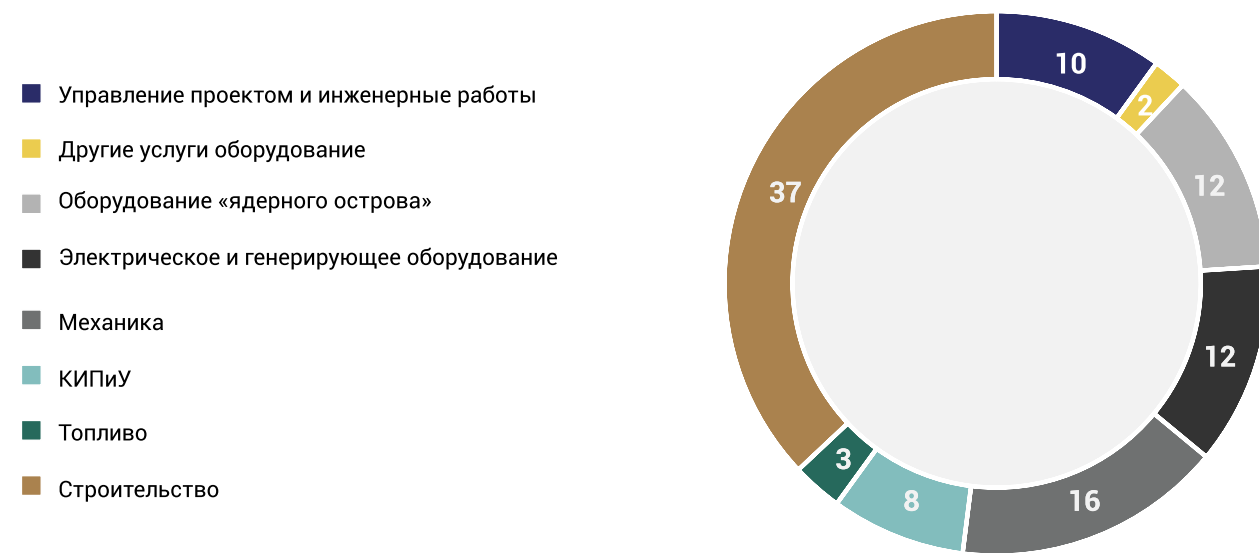
■ ЗАТРАТЫ НА ММР: В ПОГОНЕ ЗА НЕВОЗМОЖНЫМ

Поскольку ММР имеют меньший масштаб и требуют большего количества блоков для обеспечения определенного количества энергии, в плане компенсации роста затрат имеет смысл рассмотреть принцип «экономии на множестве». В двух исследованиях^{6,7}, выполненных на высоком уровне, изучалась экономия на множестве применительно к ММР, с использованием возможности обучения при производстве одной реакторной системы за другой. Они показали, что ММР могут конкурировать с большими реакторами в области высоких темпов производства и крупных строительных программ.

В более поздних подробных исследованиях^{8,9} эта точка зрения была подтверждена, были сделаны попытки определить влияние ключевых процессов и значимых переменных

на капитальные затраты ММР и, следовательно, стоимость энергии. Эти исследования показывают, что, если целью ММР является обеспечение экономически выгодной ядерной энергии, то инновационные решения потребуются скорее применительно к средствам производства, чем к реакторным технологиям. Технология реакторов ЛВР хорошо себя зарекомендовала, опыт их эксплуатации в мире насчитывает более 15000 реакторо-лет. Ядерная безопасность всегда будет главным приоритетом, и высокие стандарты безопасности современных реакторов могут поддерживаться, если для ММР будут использоваться одни и те же подходы и методы проектирования. Однако ММР потребуют совершенно иного подхода к строительству.

РИСУНОК 1. Разбивка по категориям затрат на строительство реактора — OECD 7195.



Разбивка затрат по категориям на рисунке 1¹⁰ ниже показывает, что лишь незначительная часть общих затрат связана скупаемыми системами: реактором, турбиной, контрольным оборудованием и топливом. Большая часть расходов связана со строительной площадкой

— гражданским машиностроением или связанными накладными расходами. Фактически косвенные затраты на рабочую силу выше, чем прямые затраты на нее же. Эти затраты отражают сложность и стандарты качества строительства ядерных объектов.

Масштабирование затрат по выходу энергии: для каждой категории затрат, или центра затрат (C), затраты пропорциональны соотношению выхода энергии (P) в степени (n):

$$C/C_0 = ((P)/(P_0))^n$$

6 — Rosner & Goldberg (2011)

7 — EY (2016)

8 — Lyons (2019)

9 — Lloyd (2019)

10 — OECD (2015)

В своих исследованиях Лайонс и Ллойд использовали подход, заключавшийся в принятии стандартных для отрасли методов моделирования затрат¹¹ EEDB применительно к центрам затрат с разбивкой по позициям, за счет чего можно было получить самую лучшую и детальную разбивку затрат на строительство¹². Данные EEDB систематически собирались по большому числу ядерных проектов США в течение 10 лет. Эта база данных предоставляет анализ около 200 центров затрат, включая затраты на компоненты, рабочую силу на площадке, сыпучие материалы и накладные расходы.

Сначала масштабирование (см. рамку «Масштабирование затрат по выходу энергии» выше) при моделировании затрат было применено к затратам на постройку больших реакторов таким же образом и с использованием индексов EEDB¹³, аналогичных тем, которыми пользовались Carrelli¹⁴, но при этом с более детальным рассмотрением центров затрат. Это обеспечило согласованную базу для анализа увеличения удельной стоимости ММР, подлежащих сборке на месте («на объекте») из комплектующих изделий, что характерно для крупных реакторов.

■ СУЩЕСТВУЮТ ТРИ СТРАТЕГИИ, КОТОРЫЕ МОГУТ БЫТЬ ИСПОЛЬЗОВАНЫ ДЛЯ ПРЕОДОЛЕНИЯ ЭФФЕКТА «НЕЭКОНОМИИ» НА МАСШТАБЕ ММР:

1 СТАНДАРТИЗАЦИЯ

2 МОДУЛЯРИЗАЦИЯ

3 ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБУЧЕНИЕ

■ СТАНДАРТИЗАЦИЯ

Из французской программы по атомной энергетике и недавних аналогичных проектов на Востоке¹⁵ мы знаем, что стандартизация важна. Работы по проектированию и обеспечению безопасности не обязательно должны повторно выполняться для каждого нового проекта. Что еще важнее, стандартизация проектной документации и строительства позволяет использовать одну и ту же цепочку поставок и одни и те же строительные бригады, что, соответственно, снижает затраты. Существует множество различных возможностей для снижения затрат за счет стандартизации. Это происходит на всех этапах строительства, ввода в эксплуатацию и последующей эксплуатации. В прочих отраслях промышленности стандартизация является главным методом сокращения затрат и продолжительности

строительства, а также необходимой предпосылкой для других стратегий технологического проектирования. Стандартизация не часто применяется в атомной промышленности из-за постоянных изменений в конструкции реакторов и распространенности в отрасли проектного подхода, обусловленного финансовыми потребностями этих чрезвычайно крупных инвестиционных проектов.

Ярким примером отсутствия стандартизации является ядерная программа США, в рамках которой было построено 100 энергетических реакторов, среди которых практически не было одинаковых. Даже когда создавались сходные конструкции, использовались разные команды подрядчиков, проектная документация и строительные системы. Затраты были высокими и крайне неравномерными.

11 — EMWG (2007)

12 — EEDB (1988)

13 — EMWG (2007)

14 — Carrelli (2010)

15 — ETI Cost drivers (2018)

■ МОДУЛЯРИЗАЦИЯ

Схема модульной конструкции и сборки не нова. Она широко используется в судостроении, строительстве и нефтегазовой промышленности. Ее целью является переброс работ из мест с низкой производительностью, слишком высокой загрузкой, плохими условиями труда или отсутствием инструментов и необходимых систем на фабрики, где могут быть предоставлены лучшие условия, инструменты и системы обеспечения. При масштабах и проектном подходе атомного строительства модуляризация либо осложнена, либо не способствует окупаемости инвестиций, необходимых в рамках одного проекта.

Разработка компанией Hitachi Group долгосрочного плана под названием Environmental Vision 2025, призванного способствовать ежегодному сокращению выбросов CO₂ на 100 млн тонн в 2025 году по сравнению с 2005 годом, показала, что локальная модуляризация их крупной конструкции ABWR с контролем проектирования и стандартизацией окупается. Они продемонстрировали более короткие сроки строительства и значительно снизили трудозатраты на строительство в ряде проектов. Опыт Westinghouse по модуляризации AP1000 был менее успешным — возможно, из-за отсутствия у них опыта использования этих методов проектирования и строительства, а также из-за того, что у них не было серии последовательных проектов, где можно было бы совершенствовать более поздние проекты за счет уроков, усвоенных в ходе реализации более ранних.

■ ОБУЧЕНИЕ НА ПРОИЗВОДСТВЕ

Снижение себестоимости единицы продукции по мере увеличения объемов производства — «обучение на производстве» — впервые наблюдалось в авиастроении¹⁶, но в настоящее время является нормой почти во всех отраслях промышленности. Обучение

Целью модуляризации является как повышение производительности труда, так и сокращение сроков строительства. Ее успех зависит от стандартизации конструкции, цепочки поставок и процесса строительства. Уровень выгоды, приносимой модуляризацией, зависит от возможности разбить конструкцию и ее системы на модули, которые можно изготавливать, транспортировать и собирать на месте. В исследовании¹⁶ модуляризации и MMP основное внимание было уделено заводским модулям, следовательно, важно изучить транспортировку как ограничивающий фактор. На примере проектов по строительству AP1000 мы увидели, что размер больших реакторов затрудняет модуляризацию за пределами площадки. MMP за счет их меньшего размера потенциально лучше приспособлены для модуляризации.

Транспортные ограничения также влияют на возможности по сокращению сроков за счет модуляризации. В этом и в аналогичном американском исследовании MMP Westinghouse¹⁷ за основу был взят соответствующий подробный график строительных работ. Там, где участки строительства были модуляризованы, график строительства сокращался, с учетом оставшегося времени на подготовку и сборку, а также критического пути. Вместе повышение производительности за счет выноса производства за пределы площадки и экономический эффект от сокращения продолжительности строительства оказывают существенное влияние на стоимость строительства.

на производстве, иногда называемое обучением на практике, является результатом улучшений в процессах и методах инструментальной обработки и производства и обусловлено экономической необходимостью снижения затрат.

Обзор кривых¹⁹, отражающих процесс обучения в энергетической отрасли, показывает, что производственное обучение присутствует во всех секторах, кроме атомного. Показатели обучения на производстве (снижение затрат на удвоенный объем) обычно составляют 15–20%.

Эти отсутствие обучения лежит в основе недостаточной экономической конкурентоспособности ядерной энергетики в долгосрочной перспективе. Опять-таки, причинами являются отсутствие стандартизации конструкций, небольшие объемы производства и проектный подход с привязкой к месту строительства, а также длительные перерывы между проектами. Стандартные MMP, разработанные с учетом принципа модуляризации и, следовательно, высокой степени заводской сборки, лучше подходят для обеспечения экономии за счет обучения на производстве. Для реакторов, которые монтируются на месте

из комплектующих изделий, около 30% общих затрат приходится на заводские процессы — для MMP же эта доля может достигать 60 и более процентов. Кроме того, большее количество единиц при их небольших размерах стимулирует обучение на производстве за счет увеличения как объемов производства, так и, что не менее важно, его темпов.

Лайонс²⁰ также продемонстрировал, насколько важна конфигурация цепочки поставок. Эффект обучения на производстве был наиболее значимым, когда цепочка поставок была стабильной, хорошо выстроенной, и когда имелись стимулы для постоянной оптимизации затрат, распределенной между поставщиками и продавцами реакторов. Результаты демонстрируют масштабы и темпы сборки, необходимые для успешной программы по MMP. Они похожи на результаты более раннего исследования EPIC по экономике MMP²¹.

■ ЭКОНОМИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ

Недавно проделанная работа показала, что MMP могут конкурировать с большими реакторами — но могут ли они пойти дальше и составить конкуренцию другим формам выработки энергии с нулевым уровнем углеродных

выбросов? Могут ли методы стандартизации, модуляризации и обучения на производстве снизить затраты так, чтобы они соответствовали затратам на выработку энергии из угля, газа или возобновляемых источников энергии?

■ ЭТОТ ВОПРОС СОСТОИТ ИЗ ДВУХ ЧАСТЕЙ:

- 1 Насколько можно снизить совокупные капитальные затраты MMP?
- 2 Как они соотносятся с прогнозируемыми затратами на возобновляемые источники энергии, включая затраты на системы с их использованием?

Обучение на производстве: Для каждого центра затрат среднее значение затрат (C) снижается при каждом удвоении количества произведенных единиц (d) при темпе обучения (x):

$$C/C_0 = (1-x)^d$$

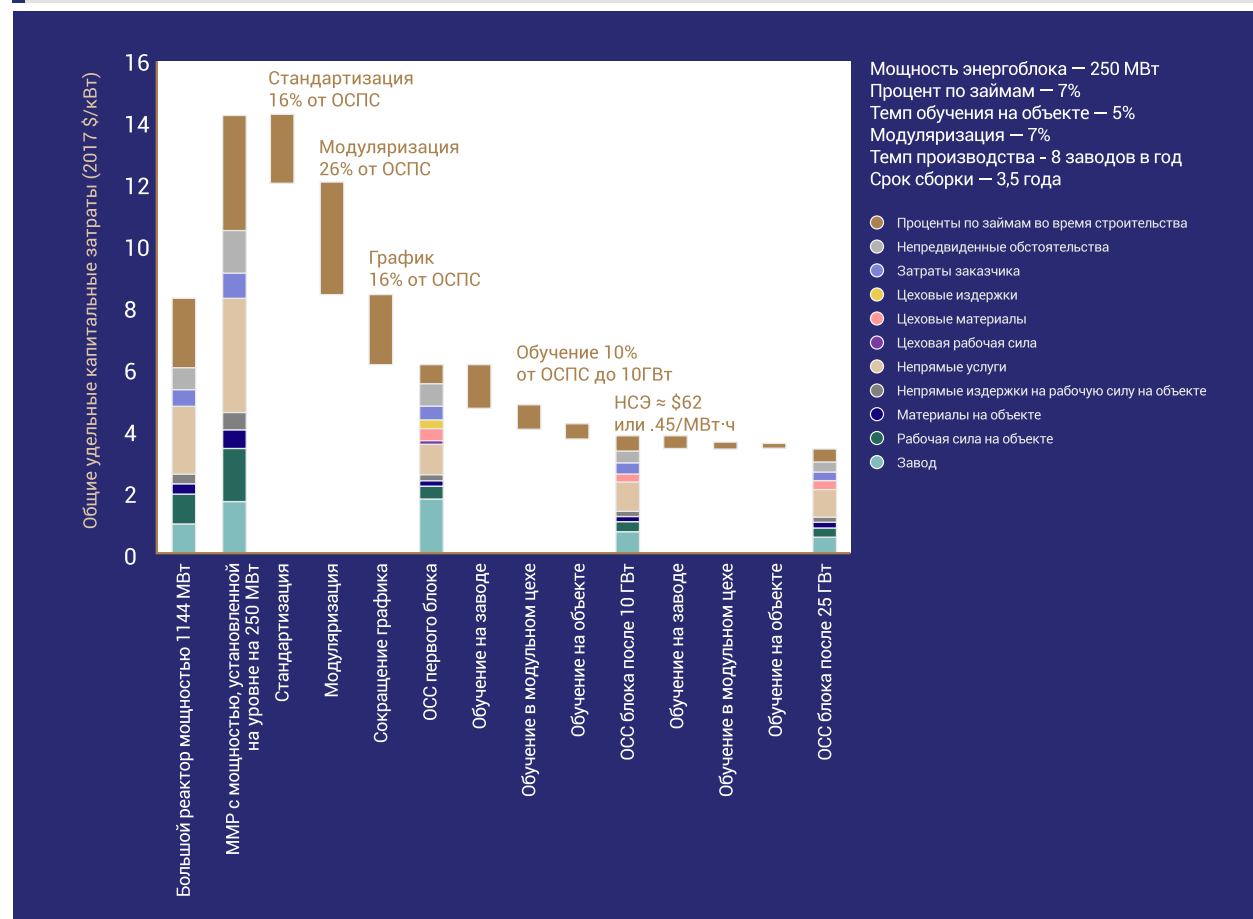
Где C₀ — начальные затраты и:

- Темп обучения на заводе — 15%
- Темп обучения на месте — 2%

16 — Lloyd (2019)
17 — Maronati (2016)
18 — Wright (1936)

19 — MacDonald & Schrattenholzer (2001)
20 — Lyons (2020)
21 — Rosner & Goldberg (2011)

РИСУНОК 2. Сокращение капитальных затрат на строительство ММР электрической мощностью 250 МВт — причины и распределение.



Разбивка ОСПС (Общая стоимость строительства, включая проценты по займам во время строительства) для ММР электрической мощностью 250 МВт приведена на рисунке 2. С левой стороны видно, что ММР как одноразовый проект строительства со сборкой на месте из комплектующих изделий будет иметь стоимость более \$14 000/кВт, в то время как аналогичный показатель для большого реактора будет составлять чуть более \$8 000/кВт.

Применение принципов стандартизации и модуляризации, а также выигранное благодаря этому время способствует снижению общих капитальных затрат до уровня, при котором проект уже на первых этапах «серии» может конкурировать с большими реакторами. Обучение на производстве при внедрении программы, рассчитанной на мощность 10 ГВт, приведет к дальнейшему снижению капитальных затрат до уровня ниже \$4 000/кВт, что эквивалентно НСЭ в размере \$62/МВт·ч (при норме прибыли 7%).

Такая программа по строительству ММР потребует значительных затрат на ее разработку и первую реализацию конструкции. По оценке Лайонса, предпроизводственные затраты на обеспечение безопасности и разработку составляют более трех миллиардов долларов США. Распределение этих затрат при реализации программы строительства конструкций мощностью 10 ГВт увеличило бы удельные капитальные затраты примерно на 8%.

Для возобновляемых источников величина затрат на целую систему, когда она становится значительной частью всей энергосистемы (> 30% поставок), остается предметом спора. Согласно оценкам, в будущем основные затраты на производство энергии из возобновляемых источников будут находиться в диапазоне \$50–90/МВт·ч²², при этом дополнительные системные затраты оцениваются в промежутке \$30–40/МВт·ч.²³ Атомная энергетика сможет конкурировать с возобновляемыми источниками, если будет производить энергию стоимостью менее \$80/МВт·ч.

ОТ ПРОЕКТНОГО ПОДХОДА К ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ СИСТЕМЕ

Радикальное применение принципов стандартизации и модуляризации дает возможность ММР на основе ЛВР конкурировать с большими реакторами в части капитальных затрат при первичной реализации. Модуляризация за пределами площадки повышает производительность, сокращает время сборки и снижает риски. При этом эффективность модуляризации зависит как от типа товара, так и от размера установки/производительности реакторной системы. Для крупных реакторов многие преимущества модуляризации недоступны из-за их конструкции, размера и транспортных ограничений.

ММР может иметь более короткие сроки сборки. Использование радикальной модуляризации может сократить сроки до 3–4 лет. Обучение на производстве при внедрении крупной программы по строительству ММР с высокой скоростью сборки может снизить капитальные затраты до \$4 200/кВт, что эквивалентно стоимости энергии в размере \$75/МВт·ч. В этом случае возможна конкуренция как с крупными реакторами, так и с другими видами источников энергии с нулевым уровнем углеродных выбросов, например, возобновляемыми.

Концепция ММР больше связана с созданием новой отрасли, чем с новыми реакторными технологиями. Она использует технологию ЛВР с хорошими показателями безопасности и историей активного применения.

Что же здесь нового?

- Количество клиентов, необходимых для создания жизнеспособной программы (10 ГВт электрической мощности).
- Масштаб финансирования (\$1–2 млрд на блок), которое может быть предоставлено частным сектором, если будет понятен риск, связанный с графиком сборки.
- Поставщики реакторов, отвечающие за весь проект электростанции, контролируют стандартизацию проекта.
- Поставщики имеют более высокую степень специализации и сосредоточены на постоянном снижении затрат при увеличении количества блоков в течение нескольких лет.

Программы строительства ММР повлекут за собой радикальные изменения отрасли, плохо подготовленной и ослабленной годами державшимся на низкой отметке уровнем финансирования и активности. Лидеры должны прийти из новых областей и повести отрасль в новом направлении. Есть ли признаки того, что эти идеи воспринимаются?

РИСУНОК 3. MMP GE Hitachi BWRX-300



РЕАЛИЗАЦИЯ КОНЦЕПЦИИ MMP

Было предложено много исследований в области технического проектирования MMP, но в настоящее время прогресс в части реализации демонстрируют четыре проекта:

- Hitachi и GE разработали BWRX 300, реактор электрической мощностью 300 МВт, с естественной циркуляцией и функцией пассивного обеспечения безопасности, которая позволяет упростить конструкцию и, следовательно, снизить ее стоимость. Hitachi имеет значительный опыт проектирования модульных конструкций. Этот опыт может быть применен для сокращения затрат и сроков сборки. Проектом был инициирован процесс лицензирования Комиссией по ядерному регулированию США. Проект активно продвигается в США и в Европе.
- NuScale в США находится на стадии завершения процесса оформления сертификата безопасности в Комиссии по ядерному регулированию США и планирует построить первый демонстрационный блок в штате Айдахо на территории Министерства энергетики. Их конструкция представляет собой очень маленький реакторный модуль с пассивным охлаждением и электрической мощностью 50–60 МВт. Несколько таких модулей собираются в большую электростанцию и помещаются в очень большой сейсмостойкий бассейн для защиты и охлаждения. Такая технология, особенно с учетом ее системы дозаправки, является более инновационной, чем некоторые другие MMP. Вероятно, экономичной она становится только при наличии большого числа модулей, что может затруднить внедрение некоторых частей производственной системы MMP.
- Rolls-Royce возглавляет консорциум инженерных компаний, объединившихся для разработки трехпетлевого ВВР электрической мощностью 440 МВт, с традиционной компоновкой и технологией. Они понимают важность стандартизации, а также производственных программ и цепочек поставок для многих клиентов. Этот проект имеет некоторую поддержку со стороны правительства Великобритании, но находится на ранней стадии. В течение 10 лет Великобритании необходимо произвести замену ядерных мощностей, и консорциум создает журнал учета потенциальных заказов на экспорт, чтобы оправдать большие инвестиции, которые потребуются в будущем.
- Южная Корея и Саудовская Аравия взяли на себя обязательство создать систему SMART, которая представляет собой ВВР интегрального типа электрической мощностью 100 МВт, разработанный KAERI. Вероятно, он слишком мал, чтобы быть экономичным при мощности 100 МВт, но он может быть увеличен в размерах до 200 МВт, аналогично проектам mPower B&W и MMP Westinghouse. Они имеют доступ к высокопроизводительной ядерной промышленности Южной Кореи с ее опытом инноваций в атомном строительстве, которая продемонстрировала эффективность сборки и оптимизации затрат на уровне мирового лидерства. SMART прошел процесс лицензирования в Южной Корее и получил утверждение типового проекта.

РИСУНОК 4. MMP консорциума RR электрической мощностью 400 МВт



Экономически конкурентоспособное использование MMP в атомной промышленности представляется возможным. MMP имеют потенциал, который может позволить атомной промышленности внести значительный вклад в решение проблемы изменения климата. Возникающие вопросы касаются не столько экономической стороны, сколько проблем разработки программ строительства

и изменений в ядерной отрасли. Развитие совершенно иной философии строительства и производственных систем станет огромным вызовом для отрасли. Хотя некоторые поставщики реакторов добиваются прогресса, уверенности в готовности к внедрению новых производственных систем, от которых в значительной степени зависит экономический успех MMP, пока нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abdullah (2013) Expert assessments of the cost of light water small modular reactors. 9686–9691 PNAS June 11, 2013 vol. 110 no. 24.
2. Cantor & Hewlett (1988) The economics of nuclear power: Further evidence on learning, economies of scale, and regulatory effects. Resources & Energy. Vol 10. 4 pp 315-335 Dec 1988.
3. Carelli & Ingersoll (2014) Handbook of Small Modular Nuclear Reactors. Woodhead
4. Carelli (2010) Economic features of integral, modular, small-to-medium size reactors. Progress in Nuclear Energy. 52 (2010);
5. Cour de Comptes (2012) The costs of the nuclear power sector. Jan 2012. www.cccomptes.fr
6. Economic Modelling Working Group (2007) Cost estimating guidelines for Generation IV nuclear energy systems. GIF/EMWG/2007/004. Sep 2007.
7. EEDB (1988) Nuclear Energy Cost Data Base. A Reference Data Base for Nuclear and Coal-fired Power plant. Power Generation Cost Analysis. DOE NE-0095 Sep 1988.
8. EY et al. (2016) Can building nuclear reactors become more economic? MMP TEA (2016) Study for BEIS. Project 5-7 Final.
9. IEA (2019) World Energy Outlook 2019. Appx B. IEA/OECD
10. Kajiyama (2009) Hitachi's Involvement in Nuclear Power Plant Construction in Japan. Hitachi Review 58 May 2009.
11. Lloyd C. (2019) Modular Manufacture and Construction of Small Nuclear Power Generation Systems. PhD Dissertation U of Cambridge.
12. <https://doi.org/10.17863/CAM.49641>
13. Lyons, R. E. (2020) The Effect of Supply Chain Configuration on Small Modular Reactor Economics (Doctoral thesis). CAM.49463 Maronati & Petrovic (2016). Total capital investment cost evaluation of MMP modular construction designs. ICAPP (2016). <https://doi.org/10.17863/>
14. McDonald & Schrattenholzer (2001) Learning rates for energy technologies. Energy Policy 29 255-261.
15. OECD (2015) Nuclear New Build: Insights into Financing and Project Management. NEA 7195.
16. OECD (2019) The cost of decarbonisation. System Costs with high shares of nuclear and renewables. OECD-NEA 7299.
17. OECD-NEA (2011) Current status, technical feasibility and economics of MMPs. June 2011.
18. Rosner & Goldberg (2011) Small Modular Reactors – Key to Future Nuclear Power Generation in the US. EPIC U of Chicago Nov 2011.
19. Roulstone (2018) Nuclear at the Cross-Roads. Nuclear Futures J. NF632 May-June 2018.
20. Wright (1936) Factors Affecting the Cost of Airplanes. Journal of Aeronautical Sciences, 3(4) (1936): 122–128

ТЕХНОЛОГИЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ В ГАЗ



Андреа Ланцини,
Профессор, Туринский политехнический
университет (Италия)

Борьба с изменением климата: блоки – меньше, цены – ниже?

ВОЗМОЖНОСТИ НА СЛЕДУЮЩЕЕ ДЕСЯТИЛЕТИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Технологии на основе водорода и преобразования электроэнергии в газ («энергия-газ») могут стать ведущими в следующем десятилетии. Несмотря на преобладающую тенденцию электрификации источников и конечного использования энергии, для сбалансированной и надежной энергосистемы, вероятно, потребуются простые способы передачи и хранения газа – возможно, декарбонизированного. Следовательно, технология «энергия-газ» имеет огромный потенциал

для обеспечения синергичного сопряжения секторов, что, по сути, означает передачу электроэнергии для конечного использования в неэлектрической форме. Газовая инфраструктура, питаемая более экологичным газом, может помочь в обеспечении безопасности поставок за счет устранения несоответствия между уровнями пиковой выработки электроэнергии (все чаще и чаще – с помощью нерегулярных возобновляемых источников, таких как ветряные и солнечные установки) и спроса.

РОЛЬ ТЕХНОЛОГИИ «ЭНЕРГИЯ-ГАЗ» В ЭНЕРГОСИСТЕМЕ БУДУЩЕГО

РОЛЬ В ЭНЕРГОСИСТЕМЕ

Технология «энергия-газ» может играть ключевую роль в декарбонизации энергетических систем и, следовательно, в энергетическом переходе нашего общества. После нескольких «пусков и остановок» Международное энергетическое агентство (IEA) в своем недавнем докладе, посвященном водороду, подчеркнуло, что условия сейчас благоприятны для нового выхода этого вещества на сцену мировой энергетики в качестве энергоносителя и сырья для химического производства и для инициации соответствующего рынка¹.

Таким образом, водород становится базовой молекулой, которую можно использовать «как есть», то есть в качестве энергоносителя и топлива, или синтезировать из нее широко используемые химические вещества,

такие как аммиак или метанол, химические продукты особого назначения, обычное топливо, такое как заменитель природного газа или бензина и так далее².

Кроме того, технология «энергия-газ» может позволить организовать сезонное хранение избытка электроэнергии в дополнение к энергии гидроаккумулирующих станций, и с большей энергетической мощностью — при условии, что будут найдены подходящие места хранения. Сезонное хранение необходимо, поскольку ряд исследований показал, что высокий уровень выработки энергии из нерегулярных возобновляемых источников, таких как солнечные и ветровые, потребует систем сезонного хранения.

ОСНОВНАЯ КОНЦЕПЦИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

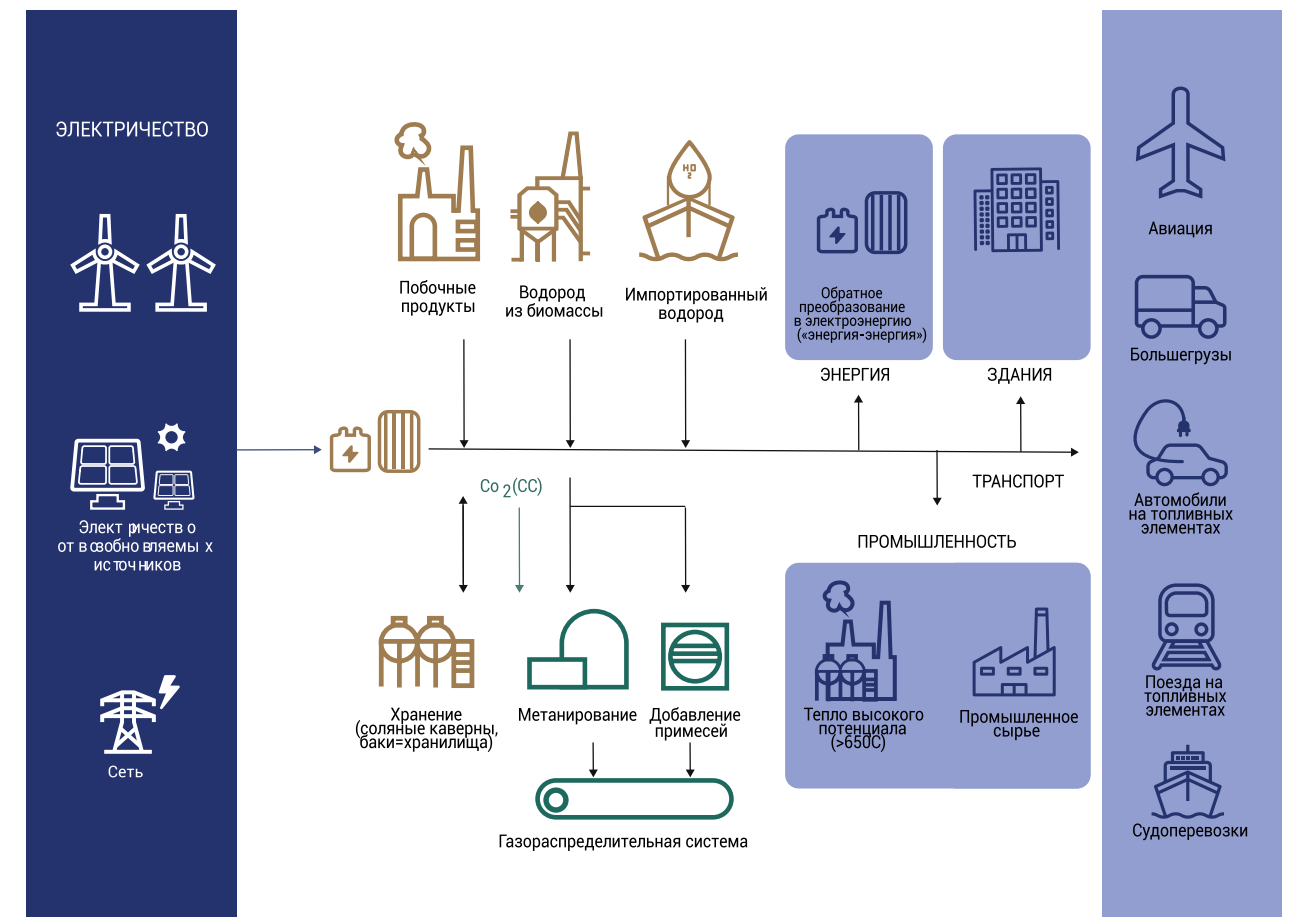
Технология «энергия-газ» («power-to-gas», часто обозначается сокращением «P2G» или «PtG») описывает процесс преобразования электроэнергии, полученной из возобновляемых источников, в газ, например, водород или метан. Преобразование осуществляется из воды или водяного пара — главным образом путем применения щелочного электролиза, электролиза с протонообменной мембраной (PEM) и твердоокисных электролитических ячеек (SOEC). На рисунке 1 приведена схема различных путей, по которым может реализовываться эта технология, начиная с момента получения электролитического водорода.

Таким образом, электролизер является ключевым компонентом электрохимического процесса в установке «энергия-газ», которая по сути расщепляет воду на водород и кислород. Полученный водород либо используется «как есть» (то есть в качестве химического сырья

или топлива без дополнительной химической модификации), либо может быть переработан в метан, также известный как синтетический природный газ (SNG), путем реакции с углекислым газом в каталитическом реакторе.

Коммерческие низкотемпературные электролизеры (PEM и щелочные) обычно подают водород под высоким давлением (около 30 бар), при этом эффективность конверсии находится в диапазоне 60–65%. Высокотемпературный электролиз (на основе SOEC) приводит к более высокой эффективности преобразования энергии в водород: 80% и даже больше, если источник пара в виде побочного продукта располагается в том же месте, в соответствии с дорожной картой проекта Green Industrial Hydrogen 2.0. К сожалению, технология SOEC еще не полностью сформировалась и не может работать при давлении выше атмосферного без существенного ухудшения показателей.

РИСУНОК 1. Пути реализации технологии «энергия-газ»
(источник: Hydrogen from Renewable Power report, IRENA, сентябрь 2018)



■ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АЛЬТЕРНАТИВЫ

«ЭНЕРГИЯ-ВОДОРОД» ИЛИ «ЭНЕРГИЯ-МЕТАН»?

«Энергия-водород»: экологически чистый водород может использоваться несколькими способами, которые помогут отвязать производство электроэнергии из возобновляемых источников от спроса на электроэнергию, тем самым помогая избежать сокращения поставок. Экологически чистый водород действительно может быть использован для хранения энергии, получения экологически чистых химических субстанций, обеспечения транспортного сектора, как примесь в системе распределения природного газа и многого другого.

«Энергия-метан»: синтетический метан получают путем взаимодействия электролитического водорода с диоксидом углерода в каталитическом реакторе. Добываемый газ может быть использован в качестве прямой замены природного газа из ископаемых источников в газораспределительных системах. Углекислый газ, как правило, поступает из местных источников отходов, таких как установки по переработке биогаза, или улавливается из источников промышленных выбросов, расположенных в непосредственной близости от установки «энергия-газ».

УСТАНОВКИ «ЭНЕРГИЯ-ГАЗ»

В течение последнего времени был развернут ряд крупных водородных проектов. Производители могут поставлять установки мегаваттного масштаба — так, например, известная промышленная группа «thyssenkrupp» в настоящее время поставляет модули для преобразования энергии в водород мощностью 10-20 МВт. Как сообщает Европейская сеть операторов газотранспортных систем (ENTSO-G), на следующие два года в Европе уже запланировано внедрение установок для станций по преобразованию электроэнергии в газ на сотни мегаватт.

Помимо обеспечения декарбонизованного топлива или сырья для отраслей промышленности, в настоящее время использующих водород, решения на основе водорода и преобразования «энергия-газ» имеют и более долго-

срочную перспективу — а также самые широкие возможности для внедрения связанных с ними технологий и инфраструктуры — в области синергичного сопряжения с крупномасштабными нерегулярными источниками энергии, такой как энергия морского ветра. Есть вероятность, что, например, в Европе в рамках программы North Sea Wind Power Hub Северное море может стать центром производства возобновляемой электроэнергии с помощью морских ветряных турбин, что согласуется с положениями Парижского соглашения. Преобразование электроэнергии в водород может способствовать синергичному сопряжению секторов и обеспечению безопасности поставок путем устранения несоответствий между уровнями пиковой выработки электроэнергии и спроса.

БУДУЩИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Декарбонизация и электрификация являются парадигмами происходящего энергетического перехода. Зачастую они являются названием одного и того же процесса, поскольку электроэнергия с низкой или конкурентоспособной нормированной стоимостью (LCOE) могла бы в изобилии производиться из возобновляемых (то есть безуглеродных) источников солнечными и ветряными электростанциями во многих регионах мира. Тем не менее, газ может сохранить лидирующие позиции в качестве энергоносителя, обеспечивая гибкость и возможности хранения энергии для всей энергосистемы. Кроме того, проявляется новый яркий тренд к увеличению в составе газа доли водорода или не ископаемого синтетического метана. Водород постепенно вытесняет газ из ископаемых источников (угля или природного газа) в промышленном секторе,

например, на нефтеперерабатывающих и сталелитейных заводах. Следовательно, ожидается, что спрос на водород в ближайшие десятилетия возрастет за счет декарбонизации промышленности. Транспортный сектор также может вскоре повысить спрос на водород, начиная с сегмента общественного транспорта, где обычные автобусы заменяются водородными. Далее, водород как примесь в системе распределения природного газа — это еще одна новая и четко очерченная перспектива. Надежность энергосистемы при приеме смесей водорода и природного газа будет протестирована в нескольких исследованиях. Итальянский оператор газотранспортной системы (Snam S.p.A.) недавно провел успешные испытания с транспортированием смесей с 5% и 10% водорода через систему распределения природного газа.

КЛЮЧЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ, ЖДУЩИЕ РЕШЕНИЯ

Низкие цены на электроэнергию и/или их высокая волатильность — ключ к достижению конкурентоспособного уровня затрат на производство водорода с помощью преобразования электроэнергии в газ. Международное энергетическое агентство оценило стоимость водорода из возобновляемых источников энергии (т.е. получаемого путем данного преобразования) в диапазоне \$3,0–7,5/кг, что по крайней мере вдвое превышает стоимость водорода из ископаемых источников (которая также включает стоимость улавливания углерода).

Потенциал технологий «энергия-метан» и «энергия-метанол» выглядит ограниченным и спорным по сравнению с вариантом «энергия-водород». Научное сообщество недавно подвергло критике³ идею о переработке углекислого газа, полученного путем улавливания или в качестве отходов, и его повторном использовании для производства топлива (которое вскоре снова превращается в выбросы углекислого газа) с помощью технологии «энергия-газ». Авторы утверждают, что лучшим способом использования избыточной электроэнергии из возобновляемых источников в контексте борьбы

с изменением климата будет прямое улавливание углекислого газа из воздуха⁴, вместо использования той же энергии для производства метанола как замены бензина.

Решения по обратному преобразованию («энергия-энергия»), когда произведенный водород преобразуется обратно в электроэнергию с помощью генератора на топливных элементах, также привлекательны, поскольку они могут обеспечить средства хранения электроэнергии. Тем не менее, общая эффективность преобразования энергии в таких системах составляет менее 40% при использовании низкотемпературных электролизеров/топливных элементов. Более высокая эффективность в обоих направлениях может быть достигнута при использовании высокотемпературных твердооксидных элементов (SOC). Разрабатываются концепции, основанные на принципе обратимости, в которых одни и те же элементы работают как в режиме электролиза, так и в качестве топливных элементов. Обратимые твердоокисные элементы могут предоставить прекрасную возможность для уменьшения капитальных затрат.

3 — Daggash et al., April 2018

4 — Fasihi et al., July 2019

■ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Судьба технологии «энергия-газ» в следующем десятилетии тесно связана с той ролью, которую декарбонизация будет играть в энергетической и климатической повестке дня государств. Поскольку ожидается сильный толчок в сторону декарбонизации, это неизбежно увеличит долю нерегулярных источников энергии, особенно энергии ветра и солнца. Решения по преобразованию электроэнергии в водород могут обеспечить гибкость всей энергосистемы, необходимую для включения в нее таких нерегулярных возобновляемых источников энергии.

Помимо технологии «энергия-водород», возможны альтернативные пути развития. Производимый водород можно легко преобразовывать в другие виды топлива или химических продуктов. Особенно интересны те пути, которые предусматривают гидрирование отходов или улавливаемого углекислого газа с целью получения устойчивых химических соединений. Например, финансируемый ЕС проект ICOSCHEM планирует преобразование углекислого газа и водорода из промышленных отходов в имеющие рыночную ценность химические продукты, такие как белые масла и высокомолекулярные синтетические воски.

■ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Future of Hydrogen – Analysis IEA. Accessed May 3, 2020. <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
2. Marchese M, Giglio E, Santarelli M, Lanzini A. Energy performance of Power-to-Liquid applications integrating biogas upgrading, reverse water gas shift, solid oxide electrolysis and Fischer-Tropsch technologies. *Energy Convers Manag*. 2020;6:100041. doi:10.1016/j.ecmx.2020.100041
3. Daggash HA, Patzschke CF, Heuberger CF, et al. Closing the carbon cycle to maximise climate change mitigation: Power-to-methanol: vs. power-to-direct air capture. *Sustain Energy Fuels*. 2018;2(6):1153-1169. doi:10.1039/c8se00061a
4. Fasihi M, Efimova O, Breyer C. Techno-economic assessment of CO₂ direct air capture plants. *J Clean Prod*. 2019;224:957-980. doi:10.1016/j.jclepro.2019.03.086

ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПАКТНЫХ И ЭФФЕКТИВНЫХ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ



Алиасгар Энсафи,
Профессор, Химический факультет,
Исфаханский технологический университет

■ ВВЕДЕНИЕ

Прорыв в технологиях электрохимических накопителей энергии — таких как литиевые или натриевые ионные батареи и суперконденсаторы — применяемых для создания мобильных электронных устройств малого размера, транспортных средств среднего размера, портативных и стационарных устройств, а также для накопления энергии в крупных электрических сетях, проложил дорогу к новому рынку с неограниченным потенциалом¹. Технологии электрохимического накопления энергии имеют большое значение для эффективного использования солнечных и ветряных возобновляемых источников энергии в целях улучшения экологической ситуации в мире. В настоящее время производство, разработка и внедрение нового поколения высокопроизводительных и недорогих электрохимических систем накопления энергии повышенной безопасности на ведущих новых рынках требуют понимания, контроля и прогнозирования процессов разработки новых конструкций с улучшенными свойствами и новым подходом к синтезу².

Между тем суперконденсаторы играют ключевую роль в заполнении пробела между традиционными конденсаторами и аккумуляторами, что имеет большое значение для развития устройств накопления энергии. Несмотря на все обширные исследования механизмов накопления энергии, технологии литиевых батарей по-прежнему не успевают за все более высоким уровнем производительности, которого требует промышленность³. В качестве способа компенсации существующих недостатков суперконденсаторы с уникальными характеристиками, такими как непревзойденная способность обеспечивать высокую удельную мощность, сверхвысокая скорость зарядки и разрядки, превосходная стабильность, длительный срок службы и безопасность эксплуатации, продемонстрировали удивительные и многообещающие предпосылки к коммерциализации. Эти устройства накопления энергии широко используются в качестве портативных устройств, промышленного, а также энергетического оборудования, способствующего долгосрочному процессу

1 — Yang et al., 2019
2 — Du et al., 2020

3 — Sarno, 2019
4 — Satpathy et al., 2020

перехода к устойчивому производству, потреблению и управлению энергией без явной зависимости от возобновляемых ресурсов. Сочетание большой удельной энергии с высокой удельной мощностью требует специальных механизмов накопления энергии, для которых суперконденсаторы являются лучшим вариантом с точки зрения производительности и обеспечения энергопотребления в как небольших, так и в промышленных масштабах⁵.

Суперконденсаторы обычно имеют гораздо более длительный срок службы — большее количество циклов зарядки-разрядки — по сравнению с ионными батареями⁶. Кроме того, суперконденсаторы быстрее отдают накопленную энергию, и их высокая эффективность и прочие преимущества были доказаны

исследованиями. Таким образом, их длительный жизненный цикл осуществляется наилучшим путем из возможных⁸. Суперконденсаторы могут проходить сотни тысяч циклов с минимальным изменением характеристик производительности, их срок службы составляет от 10 до 20 лет, и приблизительно через 10 лет их емкость может уменьшиться только до 80% от первоначальной. Благодаря низкому эквивалентному последовательному сопротивлению, высокой удельной мощности и большим токам нагрузки суперконденсаторы могут в считанные секунды достигать почти мгновенной скорости зарядки. За счет уникальных свойств суперконденсаторов их температурные характеристики очень высоки: они обеспечивают энергоснабжение даже при таких низких температурах, как -40°C ⁹.

■ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Структура суперконденсаторов очень похожа на структуру обычных конденсаторов и батарей: она состоит из электродного материала, электролита, токоприемника, связующего вещества и сепараторов (рис. 1А). В конструкции суперконденсаторов, также как и конденсаторов, используется пара параллельных пористых электродов, но пространство между ними заполнено раствором электролита, а не твердым диэлектриком. Обычно электроды, используемые в конструкции суперконденсаторов, идентичны. Чтобы электроды не касались друг друга и не создавали короткое замыкание, они разделяются ионно-проницаемым сепаратором. Электрическая прочность, отсутствие химической подвижности, пористость (ионная проницаемость) и малая толщина являются наиболее важными требованиями, соблюдение которых необхо-

димо для их эффективной работы. Эти три ключевых элемента, их уникальные свойства и характеристики влияют на общую производительность суперконденсатора¹⁰.

Накопление энергии в суперконденсаторах идет по двум основным механизмам: механизм накопления заряда в двойном электрическом слое на границе раздела между электролитом и электродом и механизм псевдосуперконденсаторов с обратимыми быстрыми фарадеевскими окислительно-восстановительными реакциями на поверхности электрода¹¹. В суперконденсаторах заряд накапливается электростатически (нефарадеевский процесс) с помощью двойного слоя (слоя Гельмгольца) и, таким образом, собирается на границе электрод-электролит в результате естественного притяжения. Напряжение, подаваемое на электроды, управляет производи-

стью суперконденсаторов¹². Для суперконденсаторов должны выбираться электроды с наибольшей удельной поверхностью, низким электрическим сопротивлением и высокой химической стабильностью¹³. Как показано на рисунке 1В, при подаче на устройство соответствующего напряжения положительные и отрицательные ионные заряды в электролите используют большую площадь поверхности пористых электродов, накапливаясь на ней¹⁴. На этом месте история про обычные конденсаторы успешно завершается.

В суперконденсаторах каждый из заряженных электродов непрерывно притягивает противоположно заряженные частицы из раствора электролита, что уравнивает заряд электрода (рис. 1В). Профиль потенциала всей ячейки задается уравнением 1:

$$U = EP - EN \quad (1)$$

В данном уравнении U обозначает напряжение, а EP и EN относятся к аноду и катоду соответственно. Как показано на рисунке 2, во время зарядки поверхность электродов в растворе электролита притягивает противоположные по заряду ионы. Такое разделение зарядов на границе электрод-электролит известно как «эффект двойного электрического слоя» и является способом накопления электрической энергии¹⁶. Те частицы, которые адсорбируются непосредственно на поверхности электрода, образуют слой, называемый «внутренней плоскостью Гельмгольца». Кроме того, существует слой, называемый «внешней плоскостью Гельмгольца», который состоит из сольватированных ионов с зарядом, противоположным заряду электрода.

Поскольку падение потенциала в значительной степени ограничено этой областью, варьирующейся в пределах от 0,1 до 10 нм,

соответствующая напряженность электрического поля находится в диапазоне 1000 кВ/мм, что позволяет суперконденсаторам иметь заряд на единицу массы в 10000 раз больше, чем у электролитических конденсаторов¹⁷.

Благодаря механизму формирования двойного слоя, величина накапливаемого заряда на единицу напряжения, то есть электрическая емкость, пропорциональна удельной поверхности электродов на границе. Увеличивая удельную поверхность электродов, используемых в конструкции суперконденсаторов, можно значительно повысить эффективность этих устройств накопления энергии. Материалы с высокой пористостью, которые позволяют увеличить удельную поверхность до 1000 м² и более (примерно одна пятая часть площади футбольного поля) на грамм, как нельзя лучше подходят для этой цели¹⁸.

В псевдосуперконденсаторах накопление заряда осуществляется с помощью фарадеевских или электрохимических процессов, протекающих на границе¹⁹. При подаче в систему необходимого напряжения поляризованные ионы в электролите движутся к противоположному поляризованному электроду. Двойной электрический слой возникает за счет границы, образующейся между поверхностями электродов и прилегающим электролитом. Движение одного слоя ионов на поверхности электрода и второго слоя прилегающих сольватированных ионов к поляризованному электроду создает электростатическое поле, которое формирует емкость двойного слоя. Вместе с образованием двойного электрического слоя некоторые из растворенных ионов электролита работают как доноры электронов, проникая в разделяющий слой растворителя и поглощаясь на поверхности электрода²¹. Далее атомы на поверхности электрода доставляют поглощенный заряд к электроду,

РИСУНОК 1А. Структура суперконденсатора⁷

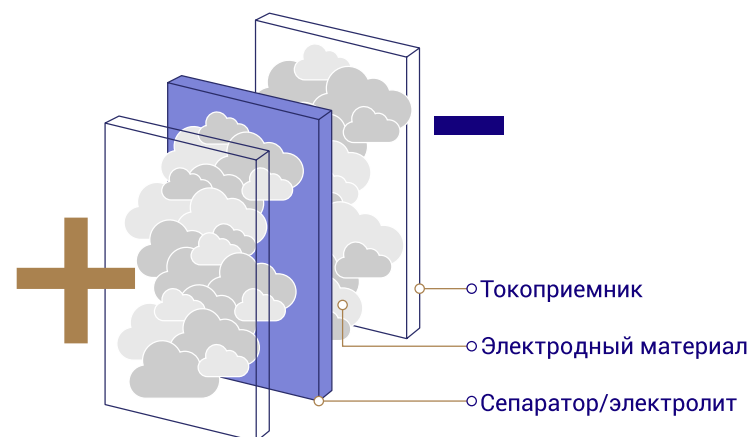
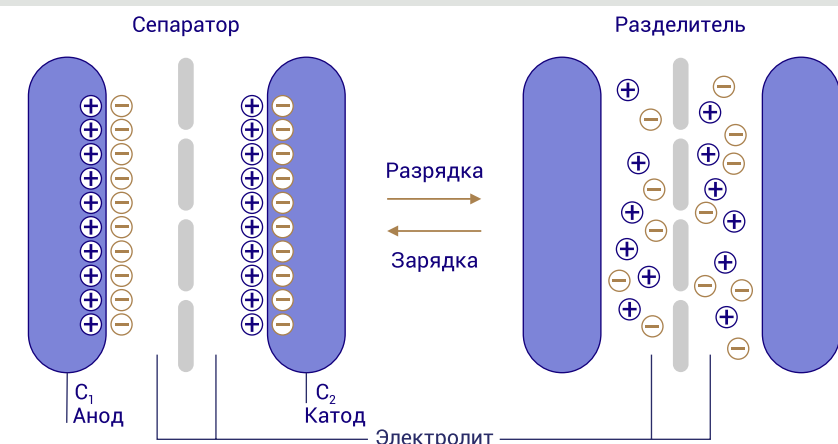


РИСУНОК 1В. Конденсатор с двойным электрическим слоем в заряженном и разряженном состоянии¹⁵



5 — Burke et al., 2014
6 — Musolino et al., 2010
7 — Samantara, 2018

8 — Wang et al., 2019
9 — Yao et al., 2020
10 — Vangari et al., 2013

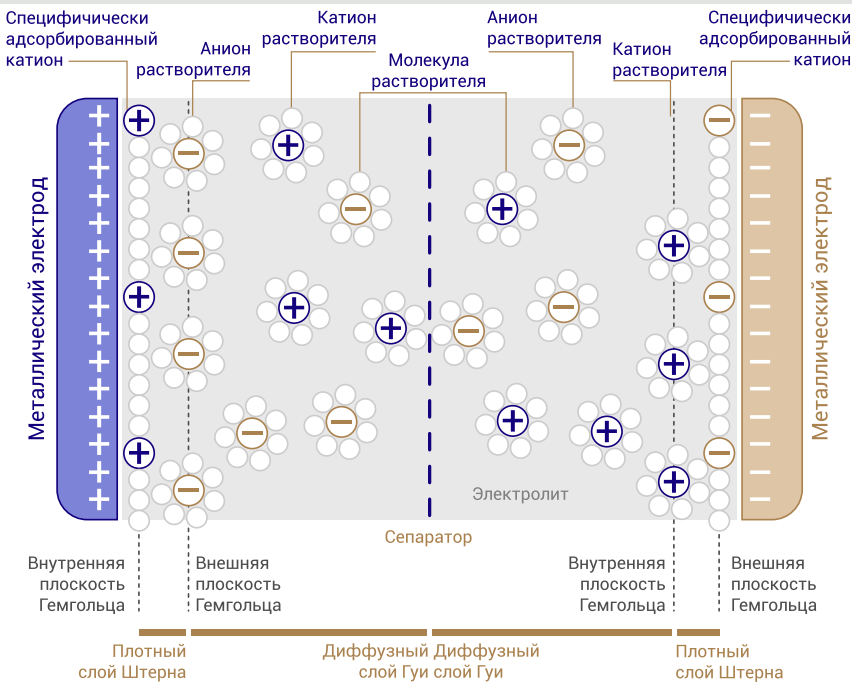
11 — Chen, 2017

12 — Wu et al., 2017
13 — Najib et al., 2019
14 — Khanna, 2019

15 — Samantara, 2018
16 — Sharma et al., 2010
17 — Kim et al., 2015

18 — Kim et al., 2015
19 — Bakker et al., 2012
21 — Jiang et al., 2019

РИСУНОК 2. Формирование двойного слоя и распределение электрического потенциала на электроде заряженного суперконденсатора²⁰.



что приводит к образованию фарадеевского тока. За этим процессом фарадеевского переноса заряда следует серия быстро обратимых окислительно-восстановительных реакций, электросорбция, или процесс интеркаляции между поверхностью электрода и электролитами.

В обоих случаях механизмы процесса накопления, протекающего между материалом электрода и электролитом, являются синергетическими. В целом, когда на суперконденсатор подается напряжение, ионы в растворе

электролита диффундируют в пористые электроды противоположного знака. Снашивание заряда на поверхности электродов создает два заряженных слоя (двойной слой) с чрезвычайно малым расстоянием между ними²². Величина емкости (C), пропорциональная площади поверхности (A), расстоянию (d) между двумя слоями и относительной диэлектрической проницаемости (ϵ_r) показаны в уравнении 2:

$$C/A = \epsilon_0 \epsilon_r / d, (2)$$

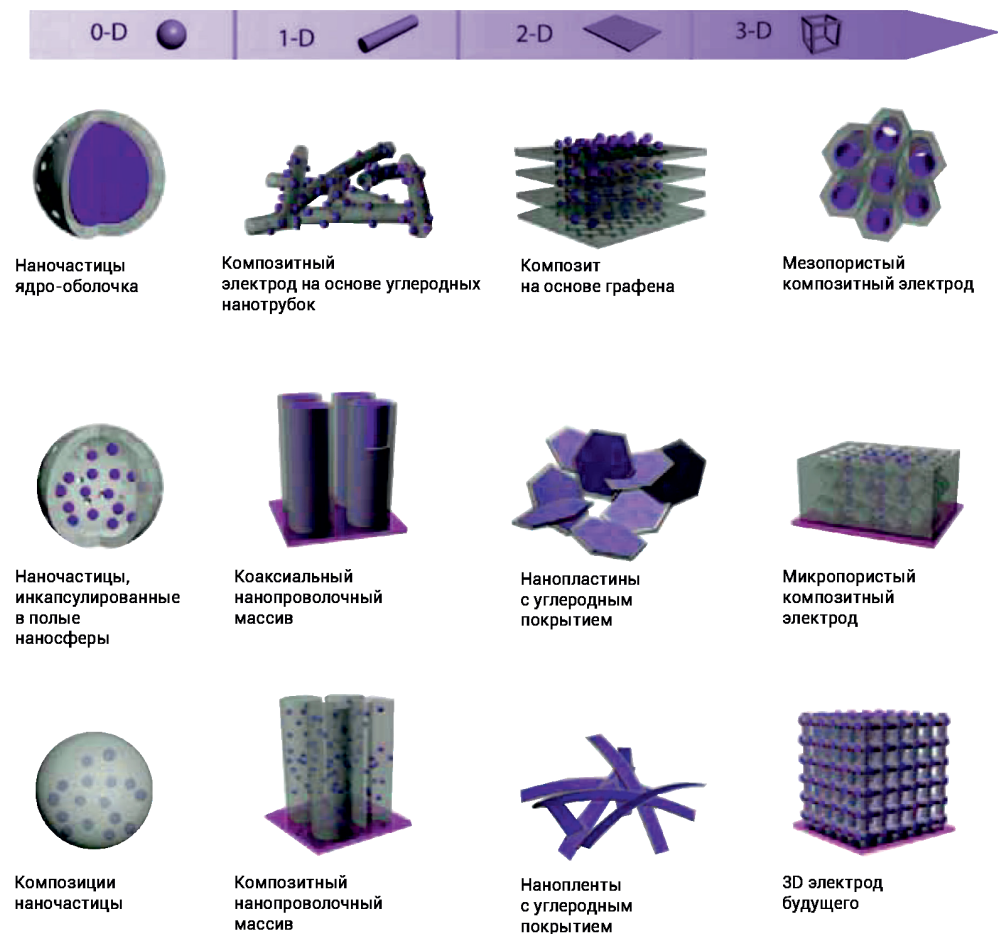
■ БУДУЩЕЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Наиболее важным в научных исследованиях является изучение материалов, составляющих частей и методик, которые могут значительно повысить эффективность и производительность суперконденсаторов, чтобы поддерживать и продвигать их особое положение²³. Нет сомнений, что повышенное внимание к нанотехнологиям может открыть огромные перспективы развития технологий накопления энергии²⁴. Из всех новых материалов, предложенных для реализации таких технологий, особенно высоким потенциалом обладает графен. Было доказано, что графен может быть истоком всех возможных графитовых форм; его можно сворачивать в 0D бакиболы, рулоны 1D нанотрубок, складывать в трехмерные графитовые формы²⁵. Эти

соединения имеют определенные структурные преимущества. Графен состоит из тонкого слоя чистого углерода с уникальной проводимостью, экологической совместимостью и высокой стабильностью, имеет прочную и плотную гексагональную кристаллическую решетку («соты»)²⁷.

Графен обладает высокой емкостью накопления энергии, является очень экономичным и высокоэффективным материалом, ускоряет кинетический отклик процесса диффузии, а также позволяет достичь хорошей циклической стабильности²⁸. Рисунок 3, разработанный Лю и др., показывает наноструктурные материалы в качестве высокоэнергетических электродных материалов с большими возможностями, которые можно значительно улучшить

РИСУНОК 3. Схематическая иллюстрация строения гетерогенных материалов с различными уровнями структурной сложности²⁶.



при оптимальном подборе такого материала²⁹. Изучение эффективности и производительности графеновых наноструктур с различной морфологией может значительно увеличить возможности накопления энергии соответствующими устройствами.

Применение суперконденсаторов открыло огромные перспективы для улучшения качества жизни и окружающей среды. В результате суперконденсаторы заняли особое место в области краткосрочного накопления энергии, а также в тех областях, где требуются нерегулярные высокоэнергетические импульсы. Суперконденсаторы могут привести к серьезной революции в автомобильной промышленности. Поскольку автомобильные аккумуляторы подвержены ограничениям в части срока службы, передачи энергии и экологичности, суперконденсаторы являются хорошей альтернативой свинцово-кислотным и литий-ионным аккумуляторам³⁰. Одним из наиболее привлекательных способов применения суперконденсаторов является использование их в качестве солнечных трекеров³¹. К настоящему времени

солнечный свет стал многообещающим источником экологически чистой бесплатной возобновляемой энергии для промышленного мира. Благодаря постоянному прогрессу солнечные батареи стали неотъемлемой частью процесса производства электроэнергии. Суперконденсаторы могут накапливать электроэнергию, подключаясь к солнечным батареям. Недавно с использованием новых передовых технологий были внедрены устройства накопления энергии с возможностью отслеживания положения Солнца. Благодаря этой технологии трекеры могут ориентировать полезную нагрузку на Солнце, сводя к минимуму угол падения солнечных лучей на фотоэлектрическую панель, и значительно улучшать выработку электроэнергии. Таким образом, суперконденсаторы как устройства накопления могут помочь обеспечить энергию, необходимую солнечной батарее для изменения ее положения в соответствии с положением Солнца. Поскольку суперконденсаторы не требуют технического обслуживания, их можно использовать почти при любых погодных

20 — Khanna, 2019
22 — Najib et al., 2019
23 — Cao et al., 2018

24 — Zhao et al., 2011
25 — Yusuf et al., 2019

26 — Panda et al., 2020
27 — Lai et al., 2019
28 — Khanna, 2019

29 — Liu et al., 2011
30 — Mofteh et al., 2019
31 — Hamdan et al., 2019

РИСУНОК 4. Применение графеновых суперконденсаторов в различных областях

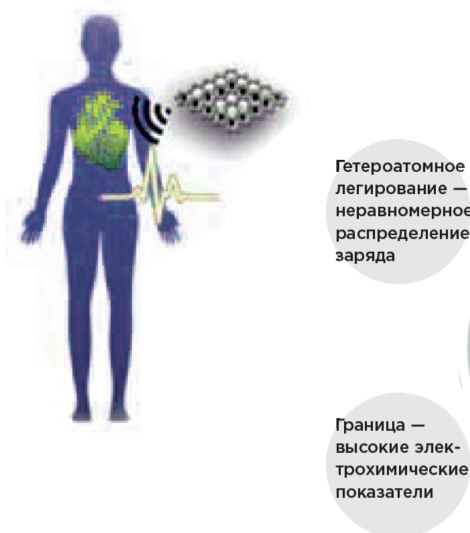
4А. БУФЕР ДЛЯ АККУМУЛЯТОРОВ



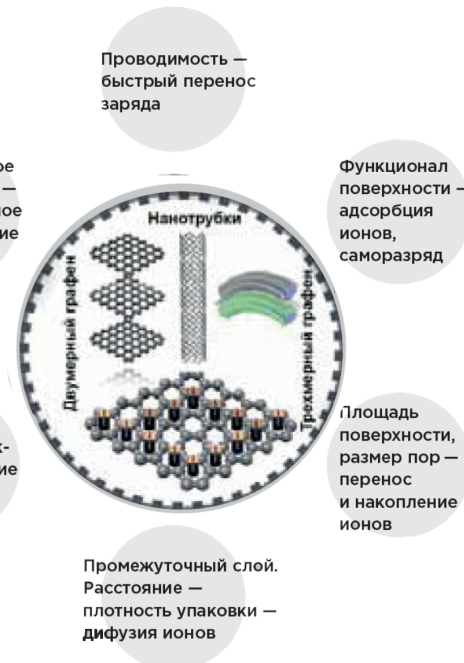
4В. МИНИАТЮРНАЯ БИОЭЛЕКТРОНИКА



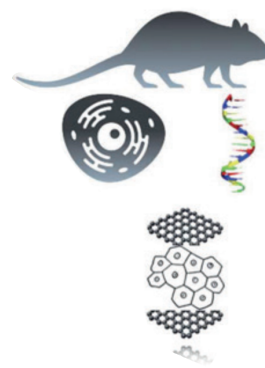
4С. УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЕ МЕДИЦИНСКИЕ УСТРОЙСТВА



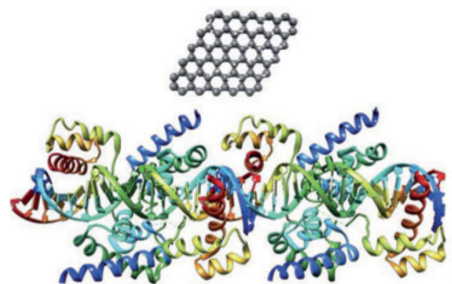
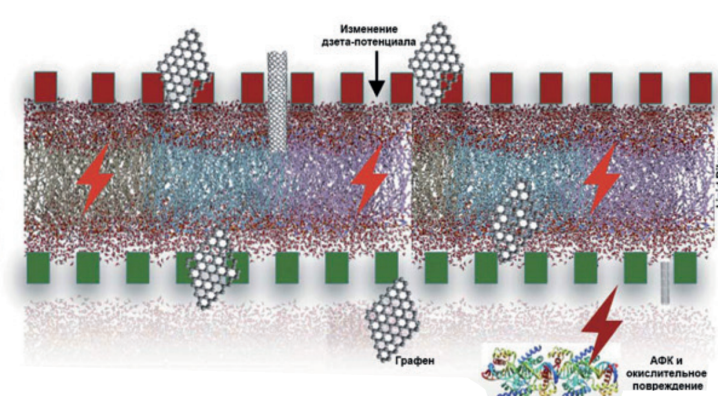
4D. СВОЙСТВА, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАЗРАБОТКУ ГРАФЕНОВЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ



4Е. ТКАНЕВАЯ ИНЖЕНЕРИЯ



4F. НАПРАВЛЕННЫЙ ТРАНСПОРТ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

4G. АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ГРАФЕНА С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ БИОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ³²

условий. Суперконденсаторы продемонстрировали широкий спектр возможностей и потрясающую производительность при использовании в небольших гаджетах³³. Благодаря способности поддерживать устойчивое обеспечение достаточного количества энергии без ущерба производительности и надежности, суперконденсаторы приобрели большое значение. Они заряжают устройство всего за несколько минут. Долгий срок службы суперконденсаторов позволяет увеличить срок службы электроники, избегая потери емкости с течением времени. Кроме того, по сравнению с батареями, в структуру которых входят токсичные химические вещества, они значительно снижают опасность утилизации устройств и являются экологически чистыми.

На рисунке 4А показано использование суперконденсаторов в качестве буфера для аккумуляторов. В этом случае срок службы аккумулятора увеличивается, возможна быстрая

переработка энергии. Суперконденсаторы также могут быть использованы в качестве гибкой и носимой электроники (рис. 4В). Другие ключевые аспекты биологических суперконденсаторов на основе графена могут позволить усовершенствовать кардиостимуляторы и имплантируемые медицинские устройства с использованием полученных ионов, что может способствовать увеличению срока службы кардиостимуляторов, как показано на рисунке 4D³⁴. Эта сфера применения привлекает ученых из множества различных областей науки, таких как биоинженерия, направленный транспорт лекарственных веществ, тканевая инженерия, биотехнология и биоинформатика (рис. 4Е)³⁵. Другим ярким примером является антибактериальное действие оксидов графена, факт наличия которого может повлиять на методы лечения и диагностику заболеваний (рис. 4F).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang, D.; Liu, C.; Rui, X.; Yan, Q. Embracing High Performance Potassium-Ion Batteries with Phosphorus-Based Electrodes: A Review. *Nanoscale* 2019, 11 (33), 15402–15417. <https://doi.org/10.1039/C9NR05588F>.
2. Poonam; Sharma, K.; Arora, A.; Tripathi, S. K. Review of Supercapacitors: Materials and Devices. *J. Energy Storage* 2019, 21, 801–825. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.010>.
3. Wei, L.; Wu, M.; Yan, M.; Liu, S.; Cao, Q.; Wang, H. A Review on Electrothermal Modeling of Supercapacitors for Energy Storage Applications. *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Power Electron.* 2019, 7 (3), 1677–1690. <https://doi.org/10.1109/JESTPE.2019.2925336>.
4. Du, M.; Li, Q.; Zhao, Y.; Liu, C.-S.; Pang, H. A Review of Electrochemical Energy Storage Behaviors Based on Pristine Metal–Organic Frameworks and Their Composites. *Coord. Chem. Rev.* 2020, 416, 213341. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213341>.
5. Agudosi, E. S.; Abdullah, E. C.; Numan, A.; Mubarak, N. M.; Khalid, M.; Omar, N. A Review of the Graphene Synthesis Routes and Its Applications in Electrochemical Energy Storage. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2019, 1–39. <https://doi.org/10.1080/10408436.2019.1632793>.
6. Sun, H.; Zhu, J.; Baumann, D.; Peng, L.; Xu, Y.; Shakir, I.; Huang, Y.; Duan, X. Hierarchical 3D Electrodes for Electrochemical Energy Storage. *Nat. Rev. Mater.* 2019, 4 (1), 45–60. <https://doi.org/10.1038/s41578-018-0069-9>.
7. Sarno, M. Nanotechnology in Energy Storage: The Supercapacitors; 2019; pp 431–458. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64337-7.00022-7>.
8. Satpathy, S.; Das, S.; Bhattacharyya, B. K. How and Where to Use Super-Capacitors Effectively, an Integration of Review of Past and New Characterization Works on Super-Capacitors. *J. Energy Storage* 2020, 27, 101044. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101044>.
9. Gautham Prasad, G.; Shetty, N.; Thakur, S.; Rakshitha; Bommegowda, K. B. Supercapacitor Technology and Its Applications: A Review. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019, 561, 012105. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/561/1/012105>.

10. Burke, A.; Liu, Z.; Zhao, H. Present and Future Applications of Supercapacitors in Electric and Hybrid Vehicles. In 2014 IEEE International Electric Vehicle Conference (IEVC); IEEE, 2014; pp 1–8. <https://doi.org/10.1109/IEVC.2014.7056094>.
11. Musolino, V.; Tironi, E.; di Milano, P. A Comparison of Supercapacitor and High-Power Lithium Batteries. In Electrical Systems for Aircraft, Railway and Ship Propulsion; IEEE, 2010; pp 1–6. <https://doi.org/10.1109/ESARS.2010.5665263>.
12. González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J. A.; Mysyk, R. Review on Supercapacitors: Technologies and Materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 58, 1189–1206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>.
13. Wang, L.; Xie, X.; Dinh, K. N.; Yan, Q.; Ma, J. Synthesis, Characterizations, and Utilization of Oxygen-Deficient Metal Oxides for Lithium/Sodium-Ion Batteries and Supercapacitors. *Coord. Chem. Rev.* 2019, 397, 138–167. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.06.015>.
14. Wang, R.; Yao, M.; Niu, Z. Smart Supercapacitors from Materials to Devices. *InfoMat* 2020, 2 (1), 113–125. <https://doi.org/10.1002/inf2.12037>.
15. Berrueta, A.; Ursua, A.; Martin, I. S.; Eftekhari, A.; Sanchis, P. Supercapacitors: Electrical Characteristics, Modeling, Applications, and Future Trends. *IEEE Access* 2019, 7, 50869–50896. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2908558>.
16. Vangari, M.; Pryor, T.; Jiang, L. Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods. *J. Energy Eng.* 2013, 139 (2), 72–79. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000102](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000102).
17. Li, X.; Wei, B. Supercapacitors Based on Nanostructured Carbon. *Nano Energy* 2013, 2 (2), 159–173. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.09.008>.
18. Samantara, A. K.; Ratha, S. Components of Supercapacitor; 2018; pp 11–39. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7263-5_3.
19. Chen, G. Z. Supercapacitor and Supercapattery as Emerging Electrochemical Energy Stores. *Int. Mater. Rev.* 2017, 62 (4), 173–202. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1240914>.
20. Gautham Prasad, G.; Shetty, N.; Thakur, S.; Rakshitha; Bommegowda, K. B. Supercapacitor Technology and Its Applications: A Review. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019, 561 (1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/561/1/012105>.
21. Salanne, M.; Rotenberg, B.; Naoi, K.; Kaneko, K.; Taberna, P.-L.; Grey, C. P.; Dunn, B.; Simon, P. Efficient Storage Mechanisms for Building Better Supercapacitors. *Nat. Energy* 2016, 1 (6), 16070. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.70>.
22. Wang, F.; Wu, X.; Yuan, X.; Liu, Z.; Zhang, Y.; Fu, L.; Zhu, Y.; Zhou, Q.; Wu, Y.; Huang, W. Latest Advances in Supercapacitors: From New Electrode Materials to Novel Device Designs. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46 (22), 6816–6854. <https://doi.org/10.1039/C7CS00205J>.
23. Najib, S.; Erdem, E. Current Progress Achieved in Novel Materials for Supercapacitor Electrodes: Mini Review. *Nanoscale Adv.* 2019, 1 (8), 2817–2827. <https://doi.org/10.1039/C9NA00345B>.
24. Khanna, V. K. Supercapacitors. In *Flexible Electronics*, Volume 3; IOP Publishing, 2019. <https://doi.org/10.1088/2053-2563/ab0d19ch1>.
25. Sharma, P.; Bhatti, T. S. A Review on Electrochemical Double-Layer Capacitors. *Energy Convers. Manag.* 2010, 51 (12), 2901–2912. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.031>.
26. Burt, R.; Birkett, G.; Zhao, X. S. A Review of Molecular Modelling of Electric Double Layer

Capacitors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16 (14), 6519. <https://doi.org/10.1039/c3cp55186e>.
(27) Kim, B. K.; Sy, S.; Yu, A.; Zhang, J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. In *Handbook of Clean Energy Systems*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2015; pp 1–25. <https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces112>.

27. Ban, S.; Zhang, J.; Zhang, L.; Tsay, K.; Song, D.; Zou, X. Charging and Discharging Electrochemical Supercapacitors in the Presence of Both Parallel Leakage Process and Electrochemical Decomposition of Solvent. *Electrochim. Acta* 2013, 90, 542–549. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.056>.
28. Wang, C.-M.; Wen, C.-Y.; Chen, Y.-C.; Chang, J.-Y.; Ho, C.-W.; Kao, K.-S.; Shih, W.-C.; Chiu, C.-M.; Shen, Y.-A. The Influence of Specific Surface Area on the Capacitance of the Carbon Electrodes Supercapacitor. In *The Proceedings of the 2nd International Conference on Industrial Application Engineering 2015*; The Institute of Industrial Applications Engineers, 2015; pp 439–442. <https://doi.org/10.12792/iciae2015.077>.
29. Vondrák, J.; Sedlářiková, M.; Dvorak, P. Review on Electrodes with Extended Surface Area for Supercapacitors; 2012; pp 75–84. <https://doi.org/10.1149/1.4729089>.
30. Taer, E.; Agustino, A.; Farma, R.; Taslim, R.; Awitdrus; Paiszal, M.; Ira, A.; Yardi, S. D.; Sari, Y. P.; Yusra, H.; et al. The Relationship of Surface Area to Cell Capacitance for Monolith Carbon Electrode from Biomass Materials for Supercapacitor Application. *J. Phys. Conf. Ser.* 2018, 1116, 032040. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1116/3/032040>.
31. Bakker, M. G.; Frazier, R. M.; Burkett, S.; Bara, J. E.; Chopra, N.; Spear, S.; Pan, S.; Xu, C. Perspectives on Supercapacitors, Pseudocapacitors and Batteries. *Nanomater. Energy* 2012, 1 (3), 136–158. <https://doi.org/10.1680/nme.11.00007>.
32. Wang, Y.; Song, Y.; Xia, Y. Electrochemical Capacitors: Mechanism, Materials, Systems, Characterization and Applications. *Chem. Soc. Rev.* 2016, 45 (21), 5925–5950. <https://doi.org/10.1039/C5CS00580A>.
33. Jiang, Y.; Liu, J. Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. *ENERGY Environ. Mater.* 2019, 2 (1), 30–37. <https://doi.org/10.1002/eem2.12028>.
34. Viswanathan, B. Supercapacitors. In *Energy Sources*; Elsevier, 2017; pp 315–328. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56353-8.00013-7>.
35. Huang, S.; Zhu, X.; Sarkar, S.; Zhao, Y. Challenges and Opportunities for Supercapacitors. *APL Mater.* 2019, 7 (10), 100901. <https://doi.org/10.1063/1.5116146>.
36. Wu, Y.; Cao, C. The Way to Improve the Energy Density of Supercapacitors: Progress and Perspective. *Sci. China Mater.* 2018, 61 (12), 1517–1526. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9290-y>.
37. Zhao, X.; Sánchez, B. M.; Dobson, P. J.; Grant, P. S. The Role of Nanomaterials in Redox-Based Supercapacitors for next Generation Energy Storage Devices. *Nanoscale* 2011, 3 (3), 839. <https://doi.org/10.1039/c0nr00594k>.
38. Yusuf, M.; Kumar, M.; Khan, M. A.; Sillanpää, M.; Arafat, H. A Review on Exfoliation, Characterization, Environmental and Energy Applications of Graphene and Graphene-Based Composites. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019, 273, 102036. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102036>.
39. Fang, B.; Chang, D.; Xu, Z.; Gao, C. A Review on Graphene Fibers: Expectations, Advances, and Prospects. *Adv. Mater.* 2020, 32 (5), 1902664. <https://doi.org/10.1002/adma.201902664>.

40. Wei, Y.; Yang, R. Nanomechanics of Graphene. *Natl. Sci. Rev.* 2019, 6 (2), 324–348. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwy067>.
41. Lv, W.; Tang, D.-M.; He, Y.-B.; You, C.-H.; Shi, Z.-Q.; Chen, X.-C.; Chen, C.-M.; Hou, P.-X.; Liu, C.; Yang, Q.-H. Low-Temperature Exfoliated Graphenes: Vacuum-Promoted Exfoliation and Electrochemical Energy Storage. *ACS Nano* 2009, 3 (11), 3730–3736. <https://doi.org/10.1021/nn900933u>.
42. Panda, P. K.; Grigoriev, A.; Mishra, Y. K.; Ahuja, R. Progress in Supercapacitors: Roles of Two Dimensional Nanotubular Materials. *Nanoscale Adv.* 2020, 2 (1), 70–108. <https://doi.org/10.1039/C9NA00307J>.
43. Dong, X.; Wang, X.; Wang, L.; Song, H.; Zhang, H.; Huang, W.; Chen, P. 3D Graphene Foam as a Monolithic and Macroporous Carbon Electrode for Electrochemical Sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4 (6), 3129–3133. <https://doi.org/10.1021/am300459m>.
44. Lai, E.; Yue, X.; Ning, W.; Huang, J.; Ling, X.; Lin, H. Three-Dimensional Graphene-Based Composite Hydrogel Materials for Flexible Supercapacitor Electrodes. *Front. Chem.* 2019, 7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00660>.
45. Ho, K.-C.; Lin, L.-Y. A Review of Electrode Materials Based on Core–Shell Nanostructures for Electrochemical Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* 2019, 7 (8), 3516–3530. <https://doi.org/10.1039/C8TA11599K>.
46. Lokhande, P. E.; Chavan, U. S.; Pandey, A. Materials and Fabrication Methods for Electrochemical Supercapacitors: Overview. *Electrochem. Energy Rev.* 2020, 3 (1), 155–186. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00057-z>.
47. Liu, R.; Duay, J.; Lee, S. B. Heterogeneous Nanostructured Electrode Materials for Electrochemical Energy Storage. *Chem. Commun.* 2011, 47 (5), 1384–1404. <https://doi.org/10.1039/C0CC03158E>.
48. Moftah, A.; Shetiti, A. Al. Review of Supercapacitor Technology; 2019.
49. Hamdan, I.; Maghraby, A.; Noureldeen, O. Stability Improvement and Control of Grid-Connected Photovoltaic System during Faults Using Supercapacitor. *SN Appl. Sci.* 2019, 1 (12), 1687. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1743-2>.
50. Jayananda, D.; Kularatna, N.; Steyn-Ross, D. A. A Validity of MPPT Technique Using Supercapacitors as Energy Storage Devices: Example of the SCALED Converter Technique. In *IECON 2019 - 45th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*; IEEE, 2019; pp 2301–2306. <https://doi.org/10.1109/IECON.2019.8926996>.
51. Wu, S.-L.; Li, S.-S.; Gu, F.-C.; Chen, P.-H.; Chen, H.-C. Application of Supercapacitors in Photovoltaic Power Generation System. *Sensors Mater.* 2019, 31 (11), 3583. <https://doi.org/10.18494/SAM.2019.2502>.
52. Supercapacitor Technology: Materials, Processes and Architectures; Inamuddin, Rajender Boddula, Mohd Imran Ahamed, A. M. A., Ed.; Materials Research Forum LLC, 2019.
53. Mosa, I. M.; Pattammattel, A.; Kadimisetty, K.; Pande, P.; El-Kady, M. F.; Bishop, G. W.; Novak, M.; Kaner, R. B.; Basu, A. K.; Kumar, C. V.; et al. Ultrathin Graphene-Protein Supercapacitors for Miniaturised Bioelectronics. *Adv. Energy Mater.* 2017, 7 (17), 1700358. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700358>.
54. Verma, S. K.; Jha, E.; Panda, P. K.; Das, J. K.; Thirumurugan, A.; Suar, M.; Parashar, S. Molecular Aspects of Core-Shell Intrinsic Defect Induced Enhanced Antibacterial Activity of ZnO Nanocrystals. *Nanomedicine* 2018, 13 (1), 43–68. <https://doi.org/10.2217/nnm-2017-0237>.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ОТХОДОВ В ЭНЕРГИЮ



Сергей Владимирович Алексеенко,
Академик РАН, Заведующий Лабораторией проблем
теплообмена Сибирского отделения РАН

■ ВВЕДЕНИЕ

Глобальная проблема человечества связана с бурным ростом производимых отходов. Опросы показывают, что отходы, наряду с глобальным потеплением и нехваткой чистой воды, вызывают наибольшие опасения у населения и специалистов. Всего в мире образуется около 25 млрд тонн отходов в год. Лидером по удельному производству отходов является Канада — 36 тонн на человека в год (но большую часть из них составляют промышленные отходы переработки нефти, обработки металла и от химической индустрии). Далее следуют Болгария — 26,7 тонны и США — 26 тонн. Огромное количество отходов образуется и в России — около 7 млрд т./год, причем за последние 10 лет наблюдался их двукратный рост! Как и в других странах, подавляющая их часть связана с промышленностью, а именно, 91% относится к добыче полезных ископаемых.

Твердые коммунальные отходы (ТКО) в общей массе отходов занимают небольшую

долю — около 5%. Но именно им следует уделить наибольшее внимание, поскольку здесь сосредоточено наибольшее количество проблем, которые обусловлены наиболее быстрыми темпами роста их объемов, неопределенностью состава, выделением опасных ингредиентов, загрязнением почвы, подземных вод и атмосферы, гигантскими накоплениями на полигонах и несанкционированных свалках, регулярными возгораниями свалок. А в последнее время еще особо остро встала проблема распространения инфекционных болезней с помощью грызунов, птиц и насекомых, пристанищем которых являются свалки. С другой стороны, ТКО содержат множество продуктов и веществ, которые могут быть утилизированы для повторного использования. И особый разговор об извлечении энергии, которая содержится в значительных объемах в горючей части отходов. Это и является центральной частью рассматриваемой темы. Заметим, что во многих странах ТКО

и другие горючие отходы отнесены к возобновляемым источникам энергии (ВИЭ), более строго, ко вторичным ВИЭ.

В 2016 г. в мире было произведено 1,3 млрд т. ТКО или 1,2 кг ТКО/чел в день, что почти в 2 раза больше, чем 6 лет назад в 2010 г. — 0,64 кг ТКО/чел. в день. А уже в 2025 г. предсказывается 1,42 кг ТКО/чел. в день или 2 млрд т. ТКО/год. Для наиболее крупных стран показатели по ТКО такие. В России производится около 70 млн т./год или 490 кг/год чел. США является крупнейшим производителем ТКО в мире (его доля 18%) и выдает 200 млн т./год или 590 кг/год чел. (по другим источникам — 262 млн т./год, эти цифры сильно зависят от методики подсчета отходов). Еще одна сопутствующая проблема, как уже отмечено, — гигантские накопления отходов в свалках. Так, в России, по оценкам, эта цифра достигает 100 млрд тонн, а такие отходы в силу их опасности также желательно перерабатывать, что накладывает дополнительные требования на предлагаемые технологии переработки.

Для того, чтобы выбрать оптимальные способы обращения с отходами и определить степень их влияния на экологию, естественно необходимо знать их состав. Хотя состав ТКО в крупных городах примерно одинаков, однако соотношение компонентов варьируется в очень широких пределах. С годами также происходят серьезные изменения, яркий пример чему — пластиковые массы. Всё больше появляется ядовитых веществ: ртуть, батарейки, просро-

ченные лекарства и т.д. С учетом крайне сложного химического состава ТКО, а также огромного их разнообразия по размерам и фазовому состоянию фракций, следует принципиальный постулат: не существует никакой единственной технологии, способной переработать отходы на приемлемых условиях. Усредненный морфологический состав ТКО в России представлен следующими компонентами: бумага и картон (33% — 40%); пищевые отходы (27% — 33%); дерево (1,5% — 5%); черный металл (2,5% — 3,6%); цветной металл (0,4% — 0,6%); кости (0,5% — 0,9%); кожа и резина (0,8% — 1,3%); текстиль (4,6% — 6,5%); стекло (2,7% — 4,3%); полимерные материалы (4,6% — 6,0%) и др. Данные по США таковы: бумага (26%); пищевые отходы (15%); садовые отходы (13%); дерево (6%); металлы (9%); кожа, текстиль и резина (9%); стекло (4%); пластик (13%); прочее (4%). При любом раскладе из приведенных данных следует, что подавляющая доля ТКО представляет собой горючий материал. Поэтому издавна мусор сжигался в отвалах или просто складировался с последующим самовозгоранием. И только в последние десятки лет система обращения с отходами стала принимать цивилизованный характер по указанным выше причинам — бурного роста объема отходов и сопутствующим резким ростом экологических проблем. Не вдаваясь в историю вопроса, приведем последние результаты по способам обращения с отходами и следующие из этого мировые тенденции.

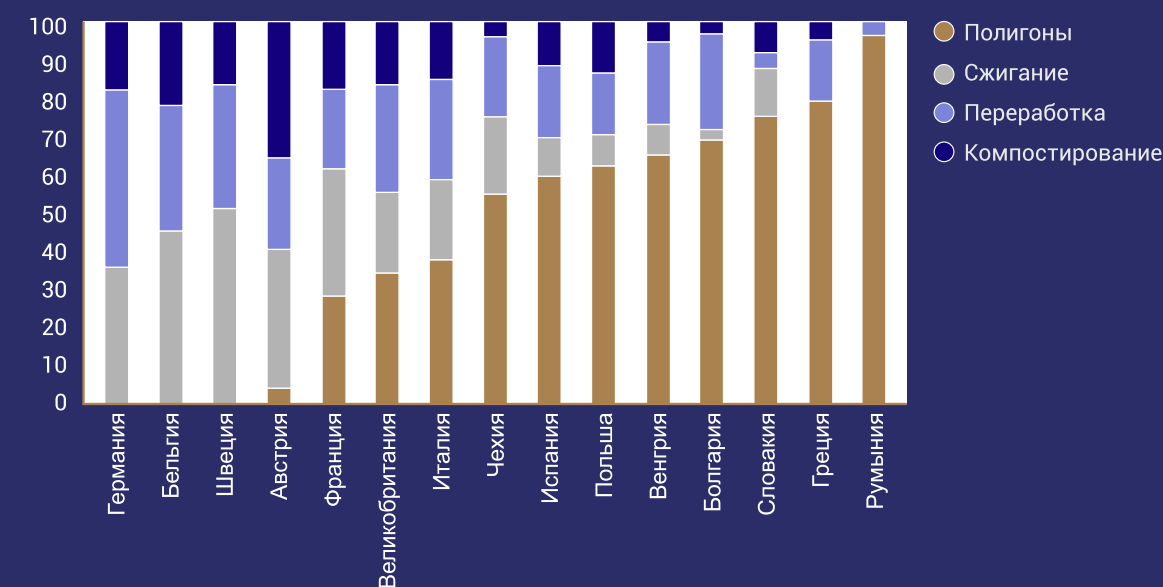
СПОСОБЫ ОБРАЩЕНИЯ С ОТХОДАМИ

На Рисунке 1 представлены данные для ряда европейских стран по способам управления ТКО [1]. Выделяются 4 основных способа — захоронение на полигонах, переработка — вторичное сырье (рециклинг), компостирование и термическое обезвреживание (преимущественно, сжигание). Самым распространенным (и давним) способом в странах со слаборазвитой инфраструктурой по обращению с отходами является захоронение на полигонах. В Румынии доля полигонов составляет 98%, лишь 2% идет на переработку, а в России, соответственно, 95% и 5%. Современные полигоны представляют собой технически сложные и дорогостоящие сооружения. Однако, значительная часть отходов (в некоторых странах — полностью) направляется просто на свалки, часто, несанкционированные. Российские свалки за год выделяют в атмосферу более 1,5 миллиона тонн метана и 21,5 миллиона тонн CO₂. Особую опасность представляют диоксины и фураны,

которые образуются как на свалках, так и при неконтролируемом сжигании. Попадая в почву, диоксин поглощается растениями (особенно их подземной частью), почвенной фауной, через которую передается по цепи питания птицам и другим животным. Вынесенный из почв воздушными и водными потоками в акватории, диоксин через зоопланктон, рачков и рыб также попадает к птицам и млекопитающим. Иными словами, с растительной, мясной, молочной (особенно!) и рыбной продукцией, полученной с зараженной территории, диоксин так или иначе попадет на стол к человеку. Высокая стабильность этого яда благоприятствует его многократной циркуляции по цепям питания. В развитых странах захоронению подлежат только обработанные (нейтральные) отходы, причем, с минимизацией их количества в пределе до нуля (Швейцария — 0%, Германия, Швеция, Дания — по 1%).

Переработка во вторичное сырье или рециклинг получила особое развитие последнее

РИСУНОК 1. Способы управления ТКО в европейских странах



время, в первую очередь, в развитых странах. Этот подход особенно успешно реализуется при раздельной сборке мусора (обычно, с отделением стекла, пластика, бумаги, пищевых отходов), а также на крупных мусороперерабатывающих заводах, где используются автоматизированные и даже роботизированные линии разборки с самыми современными техническими средствами. Рециклинг дает возможность получать доходы за счет реализации вторичного сырья. Высокая доля рециклинга имеет место в Германии — 47%, в США — 35%, а в Корее — даже 58%.

Компост весьма востребован в сельском хозяйстве, хотя не всегда есть доверие к компосту из городских отходов. Процесс биохимического преобразования содержащейся в ТКО биомассы называют компостированием — по варианту аэробного или метанизации — в случае анаэробного. При производстве компоста в атмосферу выделяются газообразные продукты переработки отходов: метан, CO₂, H₂S и другие газы. Метанизация осуществляется в замкнутом объеме, и в ходе этого процесса часть органического вещества преобразуется в биогаз, который, как горючий газ, может быть использован для локального производства тепла и электроэнергии (но такой газ может быть токсичным или вызывать коррозию оборудования). Доля компостирования в развитых странах ЕС составляет 15–20%, а в Австрии достигает 35%.

Термическая переработка является наиболее радикальным средством обеззараживания и утилизации отходов. На сегодня сжигание на мусоросжигательных заводах (МСЗ) относится к основным способам термической переработки. При сжигании объем ТКО

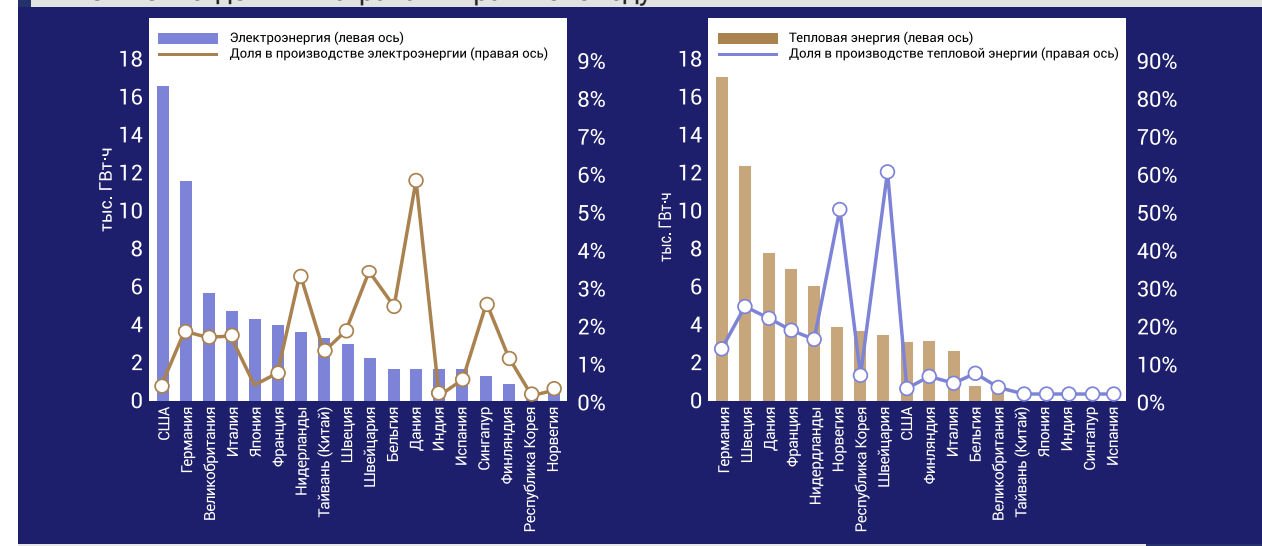
снижается на 90 процентов, а масса — на 75%, при этом обеспечивается биологическое обезвреживание и возможность генерации тепловой и электрической энергии. Извлечение энергии из отходов получило широкое распространение в мире и является общемировой тенденцией под названием Waste-to-Energy. Доля термической переработки в Дании достигает 55%, Норвегии — 54%, Швеции — 50%, Германии — 35%. Такой подход возможен в силу высокого содержания углерода в ТКО (и ряде других промышленных отходов) и высокой теплоты сгорания. Низшая теплота сгорания ТКО находится в диапазоне 4,2–12,6 МДж/кг, в среднем принимают значение 8,4 МДж/кг. Для сравнения, этот показатель для бурого угля меняется в пределах 6,3–17 МДж/кг, то есть имеет сопоставимую величину, вследствие чего ТКО можно рассматривать как низкокачественное топливо. Однако после переработки отходов, очистки или отбора отдельных фракций можно получить высококалорийное топливо с высокими экологическими характеристиками. Для примера, приведем теплоту сгорания органической части отдельных компонентов ТКО в пересчете на сухую беззольную массу [2] в МДж/кг: бумага — 16,9; древесина — 20,3; текстиль — 22,6; кожа, резина — 31,1; пластмасса — 27,4; композиционные материалы (упаковка тетрапак и т.д.) — 26,4; пищевые отходы — 18,2; мелкие отходы — 20,1. Как видно, для резины и пластмассы эти значения достигают 31,1 и 27,4 МДж/кг, то есть в 2–4 раза превышают соответствующие значения для бурого угля, в связи с чем резина и пластмассы считаются наиболее подходящими для энергетического использования, особенно, с применением методов газификации.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ

Международное Энергетическое Агентство называет энергетическую утилизацию отходов с контролируемым высокотемпературным сжиганием и технологией контроля за загрязнением окружающей среды лучшей альтернативой полигонам ТКО. По данным доклада о энергетической утилизации за 2019–2020 гг.

от Ecorprog, в 2016 г. в мире работало более 2200 предприятий (4150 установок) термической переработки ТКО общей мощностью 300 млн т. отходов в год. В период с 2011 по 2015 г. введено в эксплуатацию более 280 таких предприятий суммарной мощностью около 80 млн т. ТКО в год. Ожидается, что к 2025 г.

РИСУНОК 2. Производство и доля электрической и тепловой энергии, производимых из ТКО в отдельных странах мира в 2015 году



будет построено еще 600 новых заводов мощностью около 170 млн т./год. Примерно половина отходов утилизируется с получением энергии как тепловой, так и электрической. Всего в мире вырабатывается около 130 ТВт·ч электроэнергии из отходов (для сравнения — в России всеми источниками вырабатывается около 1000 ТВт·ч электроэнергии). В 2015 г. в 22 странах Европы эксплуатировалось 485 предприятий для термической переработки ТКО. В Японии, одной из лидирующих стран,

Наиболее наглядно роль ТКО в генерации энергии демонстрируется на Рис. 2, где представлены производство и доля электрической и тепловой энергии, производимых из ТКО в отдельных странах мира в 2015 году [3]. Так, в Дании за счет отходов генерируется почти 6% электроэнергии. Очень высокая доля отходов в теплоснабжении ряда стран — 60% в Швейцарии, 50% в Норвегии, 24% в Швеции. Что касается методов термической переработки, то в настоящее время в мире эксплуатируются более 2,5 тыс. установок, сжигающих твердые коммунальные отходы на механических колосниковых решетках, около 200 топков для термической переработки отходов в кипящем слое, примерно 20 барабанных печей, где

работает около 1 900 установок термической переработки ТКО, с помощью которых утилизируется 75% ТКО страны. 69% ТКО сжигается с получением энергии в количестве 6,6 ТВт·ч при установленной мощности 1,5 ГВт (2015 г.). В Токио, в черте города, расположен 21 (!) мусоросжигательный завод. В Китае на начало 2019 года функционировало 339 заводов общей мощностью около 100 млн тонн в год. К 2020 г. планирует ввести 30 ГВт мощностей на основе ТКО и биомассы.

сжигают ТКО, а также единичные установки пиролиза и газификации, в том числе с использованием плазмы. Популярный способ энергетического использования ТКО заключается в предварительном изготовлении так называемого RDF (Refused Derived Fuel), которое представляет собой прессованные гранулы размером 2–3 см. На них идет примерно 1/3 остатка после сортировки ТКО. По теплотворной способности 1,7 кг RDF соответствуют 1 м³ природного газа. В силу значительного содержания вредных веществ считается недопустимым их использование в коммунальной сфере. Для качественного сжигания требуются повышенные температуры в диапазоне 1500°C — 2000°C, поэтому они нашли основное

применение на цементных и металлургических заводах. Так, в Германии 90% в потребностях топлива на цементных заводах покрывается RDF. Если говорить об энергетической утилизации ТКО, то нельзя обойти вниманием горючие промышленные отходы, которых намного больше, чем ТКО, и которые предлагаются и для совместного сжигания. Среди них: отходы углеобогащения и нефтепереработки (только в США производится 120 млн т. отходов угля в год); биомасса, включая древесину; отходы животноводства; опасные отходы, включая медико-биологические; иловые осадки канализационных стоков; автомобильные шины.

Из анализа существующего мирового опыта можно сделать следующие выводы. Не существует единой универсальной технологии утилизации отходов. Признанный подход — создание «Комплексной системы обращения с отходами», которая включает в себя комплекс мер: от сокращения потенциальных отходов на стадии производства товара и до захоронения полностью обезвреженных остатков от переработки отходов. Термическое обезвреживание — обязательный элемент любой системы обращения с отходами. Извлечение энергии из отходов при термической переработке получило широкое распространение в мире и является общемировой тенденцией под названием Waste-to-Energy. Экономическая целесообразность и эффективность реализации системы обращения с отходами сильно зависит от состава перерабатываемых отходов и региона.

Несмотря на столь значительный вклад ТКО в энергетику и то, что многие страны провозглашают планы на дальнейшее использование отходов в энергетических целях, существует множество экологических и экономических проблем, что делает ситуацию не вполне однозначной. При неконтролируемом сжигании в диапазоне температур 800–850°C, что характерно для большинства существующих МСЗ (и при горении в свалках), образуется целый спектр вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу через дымовую трубу, а также с жидкими стоками и золой. Среди них: оксиды серы и азота, хлористый и фтористый водород, угарный газ CO, токсичные металлы (ртуть, свинец, висмут, сурьма и др.), полиароматические углеводороды — ПАУ (бензапирен, флуорантен и множество др.). Особенностью металлов является их накопление, что опасно при любых даже ничтожно малых концентрациях. Ртуть обладает уникальной способностью миграции. ПАУ относятся к крайне опасным канцерогенным веществам. Но особое место по токсичности занимают диоксины и фураны, которые образуются из отходов, содержащих хлорорганические

вещества (поливинилхлорид, картон, газеты и др.). Для них установлены самые высокие требования по ПДК в дымовых газах — 0,1 нг/м³ (норма ЕС), а в атмосфере — 0,5 пг/м³. Но некоторые экологи считают недопустимыми даже такие строгие ограничения, поскольку имеет место их накопление. И, конечно, теперь остается в числе вредных веществ CO₂, как парниковый газ. Хотя степень вредности МСЗ (имеются в виду современные заводы, удовлетворяющие основным экологическим показателям) несопоставимо меньше в сравнении с полигонами для необработанных отходов, тем не менее требуются дальнейшие шаги по совершенствованию стандартных технологий сжигания и поиску принципиально новых подходов к термической переработке.

По технологиям сжигания накоплен большой опыт, начиная с конца 19 века, и в подавляющем большинстве случаев в их основе лежит метод сжигания на колосниковых решетках [2]. Главные требования заключаются в неукоснительном соблюдении регламента сжигания и осуществления процессов очистки газообразных, жидких и твердых выбросов с контролем содержания вредных веществ. Так, апробированный подход по снижению образования диоксинов состоит в формировании зоны высоких температур более 1200°C с временем пребывания не менее 2 секунд, когда диоксины полностью разрушаются, и последующим быстрым охлаждением или каталитическим дожиганием во избежание нового процесса образования диоксинов. Однако, все это приводит к существенному удорожанию как в капитальных затратах, так и эксплуатации, и не всегда выполняется. В итоге имеют место длительные сроки окупаемости (более 25–30 лет в Китае), наблюдается непримиримое противостояние общественности и экологов против МСЗ (известный синдром NIMBY — Not In My Back-Yard (только не возле меня)) вплоть до судебных исков, требуется обязательная государственная поддержка — по тарифам на энергию и на мусор. Можно привести ряд примеров усовершенствованных технологий сжигания. Так, для условий России Всероссийский теплотехнический институт (Москва) предлагает типовой проект ТЭС производительностью 360 тыс. т. ТКО в год (установленная электрическая мощность 24 МВт) с наклонно-переталкивающей решеткой и системой очистки дымовых газов, допускающей выбросы вредных веществ в пределах требований ЕС [2]. Проект Комплексной районной тепловой станции (КРТС) производительностью 40–150 тыс. т. ТКО в год разработан Институтом теплофизики и компанией «Огневые технологии» (Новосибирск, Россия) [4]. Эта технология

предусматривает следующие процессы: приём и хранение отходов под разрежением; сжигание отходов во вращающейся печи при температуре 850–950°C; дожигание дымовых газов в вихревом дожигателе при температуре 1100–1300°C; утилизацию высокопотенциального

тепла в котле-утилизаторе; многоступенчатую очистку дымовых газов методом щелочной абсорбции; утилизацию низкопотенциального тепла тепловыми насосами. Гарантируется соответствие экологическим требованиям ЕС, в том числе, по диоксинам и фуранам.

■ МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Принципиально новым направлением в термической переработке горючих отходов является применение методов глубокой переработки — пиролиза и газификации, из которых наиболее перспективным следует считать плазменную газификацию. Методы глубокой переработки являются самыми перспективными и для угольной промышленности. И здесь возможен и даже необходим альянс между отраслями, поскольку в глубокой переработке угля накоплен огромный опыт, технологии по сути одни и те же, кроме того, есть предложения по совместной (более эффективной) переработке отходов и угля. К методам глубокой переработки угля относятся пиролиз, газификация, прямое ожигание (гидрогазификация) и растворение в сверхкритической воде. Пиролиз можно определить как термическое разложение углеродсодержащих материалов с подводом тепла без доступа кислорода для получения синтез-газа. Синтез-газ представляет собой смесь водорода и оксида углерода. В производственных процессах получаемый горючий газ имеет гораздо более сложный состав, поэтому его называют генераторным газом, который подвергается очистке до необходимого состояния в зависимости от назначения. Газификация — это тепловой процесс, в котором углеродсодержащие материалы преобразуются в синтез-газ при наличии ограниченного количества воздуха или кислорода. Обычные условия газификации соответствуют широкому диапазону температур 350–1700°C. Водяной пар может дополнительно впрыскиваться в реактор газификации для стимулирования производства CO и H₂. Около 70–85% теплотворной способности исходного угля сохраняется в полученном синтез-газе.

Синтез-газ можно эффективно сжигать в газовых турбинах (или в парогазовых установках), либо использовать как ценное химическое сырьё для производства водорода, метанола, синтетического топлива и множества других продуктов. Газификация является основным способом глубокой переработки. На сегодняшний день в мире подвергается газификации около 170 миллионов тонн угля в год [8]. Это соответствует примерно половине

годовой добычи угля в России. По прогнозам, ожидается удвоение мировых мощностей от 147 ГВт тепловой мощности в 2015 году до примерно 359 ГВт в 2020 году. Соответственно, количество газогенераторов вырастет от 833 до 2559 (вместе с проектируемыми). В настоящее время 65% произведенного синтез-газа перерабатывается в химические продукты (метанол, олефины, оксо-соединения, аммиак, мочевины, водород и др.), 18% в жидкое топливо (дизель, керосин, бензин и др.), 10% в газообразное топливо (синтетический природный газ) и 7% идет на электрогенерацию (ПГУ с внутрицикловой газификацией). Для газификации могут использоваться самые различные виды углеводородного сырья, включая твердые и жидкие отходы. Однако уголь играет доминирующую роль среди видов сырья для газификации, его доля составляет на сегодняшний день 75,5%. В будущем ожидается дальнейший прирост, до 83% в 2020 году. Предложен целый ряд коммерческих технологий газификации. По типу технологии газификации выделяются газогенераторы с подвижным слоем (с температурой синтез-газа на выходе 350–800°C), газогенераторы с кипящим слоем (800–1000°C), поточные газогенераторы (1350–1700°C, жидкое шлакоудаление). Последние из них наиболее распространены в мире. Из конкретных технологий следует отметить технологию Джеренел Электрикс (поточная газификация, водоугольные смеси) — доля в мире 25% в 2014 г., Шелл (поточная газификация, сухой подвод угля — 25%, Лурги (подвижный слой, сухой подвод угля — 16%). Отмечается неуклонный рост доли газогенераторов на отходах и биомассе.

Технологии газификации пока не получили широкого распространения, не выдерживая конкуренции с традиционными энергетическими технологиями в экономическом плане. Но с учетом уникальных экологических характеристик (вплоть до создания безотходных технологий) и с дальнейшим ростом эффективности следует ожидать реальных прорывов в применении методов газификации как для переработки органических топлив, так и разнообразных отходов, включая ТКО, отходы угле-

богащения и нефтепереработки, иловые осадки, медицинские отходы, автомобильные шины. В этом плане наиболее перспективными для переработки как твердых, так и жидких горючих отходов выглядят методы плазменной газификации, под которой подразумевается процесс газификации при наличии внешнего источника тепла в виде плазменного факела с температурой 4000–6000°C. Сюда же следует отнести конверсию углеводородного сырья в сверхкритической воде СКВ (давление более 22 МПа,

температура более 374°C), поскольку это тоже глубокая переработка. СКВ — активный растворитель органических веществ и кислорода [9, 10]. Возможные применения: конверсия органических веществ в жидкое углеводородное топливо; сжигание органических веществ с получением высокоэнтальпийных продуктов для энергетических установок. Среди уже исследованных органических веществ: уголь, нефтяные остатки, биологические илы, канализационные стоки.

■ ПЛАЗМЕННАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ ОТХОДОВ

Плазменные методы уже несколько десятков лет успешно используются в промышленности. Примеров плазменной газификации в коммерческих масштабах не так много, но имеется огромное количество лабораторных исследований и пилотных установок, авторы которых единодушны во мнении о перспективности плазменной газификации горючих отходов и уникальности плазменных технологий [6, 11–18]. Так, в городе Cheongsong (Korea) с населением 30 000 жителей и производством ТКО в объеме 15 тонн ТКО в день (TPD) успешно функционирует завод с плазменным газификатором производительностью 10 TPD [11]. При эксплуатационных затратах 300 US\$/ton и плате за утилизацию ТКО

110 US\$/ton завод терпит убыток в размере 190 US\$/ton. Однако более мощный завод производительностью 100 TPD будет иметь пониженные эксплуатационные затраты 101 US\$/ton и с учетом продажи электроэнергии возможна прибыль в размере 86 US\$/ton. Среди авторитетных разработчиков можно назвать такие компании как Westinghouse, Europlasma, Tetronics, Phoenix Solutions Company, PyroGenesis, Air Products. Значителен вклад в развитие плазменных технологий российских ученых академика Жукова М. Ф. и академика Рутберга Ф. Г., последний из которых получил Международную премию Глобальная энергия именно за разработку технологий плазменной газификации отходов.

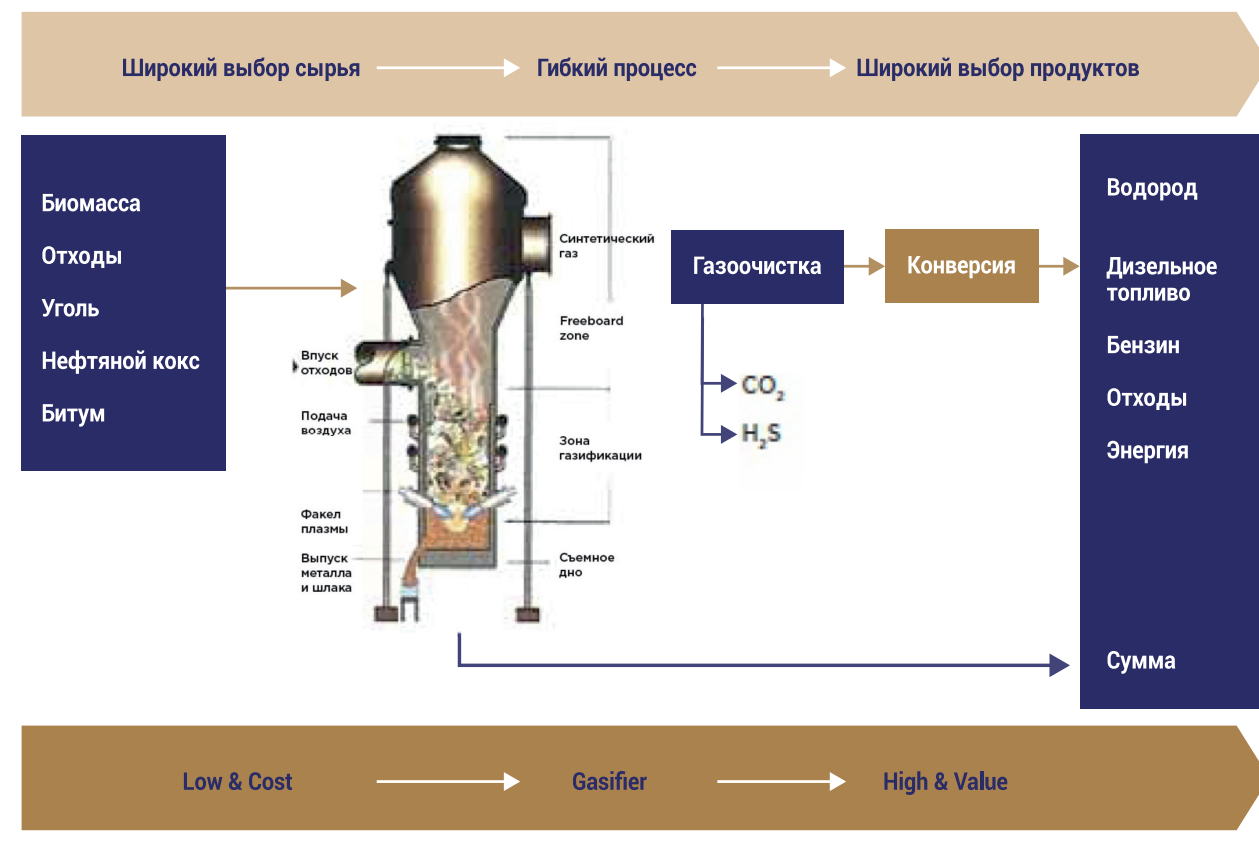
К ОСНОВНЫМ ПРЕИМУЩЕСТВАМ ПЛАЗМЕННОЙ ГАЗИФИКАЦИИ ТКО МОЖНО ОТНЕСТИ:

- глубокое разложение отходов с образованием простых соединений, что значительно упрощает их очистку от вредных примесей;
- образование высокореакционных компонентов, таких как атомарный кислород и водород, а также радикалы гидроксидов;
- возможность совместной переработки различных видов отходов без их предварительной сортировки, что особенно важно для переработки медико-биологических и других токсичных отходов, не подвергаемых сортировке;
- возможность утилизации таких трудноперерабатываемых отходов как автомобильные шины, ковры, иловые осадки канализационных стоков;
- значительное уменьшение объема отходящих дымовых газов, а, следовательно, и нагрузки на систему газоочистки;
- меньший унос дисперсных частиц;
- высокая производительность при малых габаритах оборудования;
- возможность создания желательной газовой атмосферы;
- возможность получения конечного продукта в стабильной форме;
- возможность оперативной регулировки процесса путем изменения расхода окислителя (воздуха, пара или другого плазмообразующего газа) и мощности плазмотронов;
- возможность получения из органической части отходов более калорийного и более чистого синтез-газа, не загрязненного побочными продуктами (особенно это касается tar), характерными для традиционной газификации ТКО;

- производство стекловидного шлака, который может быть использован в качестве строительного материала;
- стеклование золы мусоросжигательных заводов;
- производство продуктов с добавленной стоимостью (металлов) из шлака

- возможность переработки отходов на существующей свалке и ликвидации старой свалки;
- газификация с неполным сжиганием при высоких температурах и быстрым охлаждением синтез-газа позволяет избежать образования диоксинов и фуранов, которые являются самыми опасными токсикантами.

РИСУНОК 3. Схема плазменной газификации ТКО



Базовая схема плазменной газификации ТКО выглядит следующим образом [16] (Рис. 3). Поступающие на завод ТКО подвергаются сортировке. В силу «всеядности» плазменных методов сортировка может быть минимальной (отбор металла и крупногабаритных фракций). Но тогда больше требований будет к очистке генераторного газа. Современный (даже, революционный) подход состоит в применении автоматизированной сортировки отходов с использованием интеллектуальных роботизированных систем, развиваемых на основе искусственных нейронных сетей глубокого обучения. Такие системы способны распознавать сотни тысяч предметов, превосходя в этом даже человека. Еще выгоднее будет ситуация, когда на завод будут поступать уже отсортированные отходы вследствие реализации

системы раздельного сбора у населения и организаций. Тогда большая часть отходов будет направляться во вторичное использование (рециклинг), принося доход за счет продажи. А оставшаяся часть (относительно небольшая) поступает в реактор на термическую переработку. Вследствие этого существенно снижаются расходы на электроэнергию для генераторов плазмы, а образующийся генераторный газ (синтез-газ) получается гораздо более высокого качества в сравнении со случаем несортированных отходов. И особенно благоприятна ситуация, когда поступают отсортированные отходы однородного состава, например, только пластик.

Сердцем завода является плазменный реактор газификации (плазменный газогенератор ГГ). Существуют различные конструкции,

но обычно ГГ представляет собой вертикальную шахтную печь, часто с расширением в нижней части для сбора отходов и расплавленного шлака. Отходы подаются в верхнюю часть реактора (сбоку или через верх), откуда они опускаются в подовую часть реактора, где находятся ванна расплавленного шлака (и металлов). Плазменный факел от электродугового плазматрона формируется в нижней части реактора в зоне накопления отходов, которые находятся над слоем расплавленного шлака. На дне расположена летка для выпуска расплавленного шлака и металлов. Зона газификации располагается над плазматронами. В эту зону подается воздух или кислород, а также водяной пар в случае паровой газификации. Температура в плазменном факеле составляет 4000–6000°C. Отходы контактируют с плазмообразующим газом, который продувается через канал плазматрона в объем реактора, либо же непосредственно с дугой, если она формируется в подовой части реактора. Высокая температура дает возможность осуществлять конверсию высокомолекулярных органических веществ до простейших, что особо важно при переработке опасных медико-биологических отходов, и приводит к полному разрушению самых опасных токсикантов — диоксинов и фуранов. Кроме того, происходит расплавление шлака и металлов. Далее, возможно выделение металлов, а отвердевание шлака при охлаждении приводит к образованию так называемого остеклованного шлака, который совершенно безвреден и может использоваться как в качестве строительного материала, так и отправляться на безопасное захоронение. В зоне газификации температура меняется в широких пределах (1200–1800°C) в зависимости от необходимого состава продуктов реакции, типа сырья, вида окислителя. Важной особенностью плазменного газогенератора является возможность легко менять температурный режим путем изменения тока в плазматроне. Синтез-газ выводится в верхней части реактора, охлаждается (часто, за счет впрыска воды), подвер-

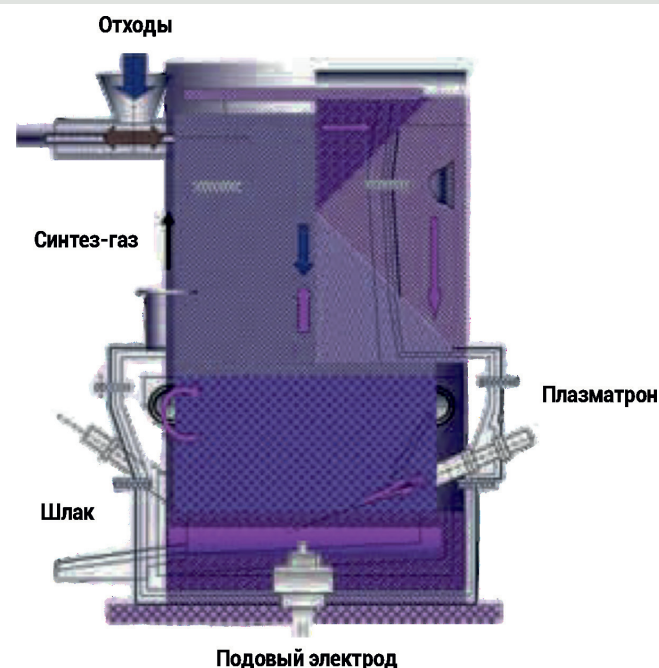
Для газификации 1 кг ТКО требуются затраты электроэнергии в диапазоне 0,2–0,5 кВт·ч в зависимости от состава отходов и режима газификации. Для несортированных отходов с большим содержанием минеральной части эта цифра может достигать 1 кВт·ч. Из 1 кг отходов можно получить 0,6–1,2 кг синтез-газа с теплотворной способностью 3200–3500 ккал/кг (13–15 МДж/кг). По данным [13] при воздушно-плазменной газификации ТКО может быть получен высококалорийный синтез-газ

гается очистке, а затем используется либо для генерации энергии в парогазовом цикле, либо идет на производство синтетического топлива или ценных химических продуктов.

Главным элементом плазменного газогенератора является плазматрон. Наиболее апробированными и надежными считаются электродуговые плазматроны на постоянном токе мощностью от нескольких киловатт до 2 мегаватт, хотя существуют плазматроны мощностью более 10 МВт. Плазма образуется путем нагрева и ионизации плазмообразующего газа за счет энергоснабжения в электрической дуге между двумя и более электродами. В качестве плазмообразующего газа используется чаще всего воздух, либо другие газы (argon, N₂, helium, H₂, air, CH₄, CO, CO₂, propane, oxygen) в зависимости от назначения плазматрона. Типовой мощный дуговой плазматрон имеет следующие параметры: мощность — 2 МВт, ток дуги — 600–1000 А, напряжение — 2–3 кВ, расход газа — 0,2 кг/с. Основным недостатком плазменных технологий считается низкий срок службы электродов — от 100 до 300 часов. Хотя, к примеру, сменные электроды Westinghouse Plasma Corporation в среднем работают более 1000 часов и нет никаких проблем в замене электродов (в течение 30 минут без остановки технологического процесса). Возможен вариант плазматрона, когда электрическая дуга формируется прямо в рабочем пространстве реактора между анодом в корпусе плазматрона и подовым электродом-катодом, в качестве которого служит расплав шлака, обладающий проводящими свойствами [14] (Рис. 4). В этом случае существенно повышается эффективность плазматрона и реализуется прямой контакт отходов с высокотемпературной электрической дугой. Оригинальным устройством является дуговой плазматрон с расплавленными электродами, который был специально разработан для переработки отходов [4]. В таком плазматроне вообще не существует проблемы с ресурсом электродов, а его мощность не ограничена!

с концентрацией 82.4% (CO — 31.7%, H₂ — 50.7%), а при паро-плазменной газификации — с концентрацией 94.5% (CO — 33.6%, H₂ — 60.9%). Сравнение плазменно-воздушной и плазменно-паровой газификации отходов показывает, что удельный выход горючего газа из 1 кг отходов при воздушной газификации на 26% выше, чем при паровой, но энергетическая ценность получаемого горючего газа при плазменно-паровой газификации на 30% выше. В пересчете на энергию 1 кг ТКО дает 7,8–18 МДж, которые

РИСУНОК 4. Схема газогенератора с формированием электрической дуги в рабочем пространстве реактора



содержатся в синтез-газе. В варианте энергетического использования отходов полученный синтез-газ можно сжечь с применением газотурбинного комбинированного цикла (Integrated Gasification and Combined Cycle — IGCC) с эффективностью до 59% по газу и до 46,2% по исходному сырью (древесина в [18]), которая много выше в сравнении с 18–22% в паротурбинном цикле, применяемом при обычном сжигании. Если принять для оценки умеренную эффективность по газу в 50%, то тогда возможна выработка электроэнергии в объеме 3,9–9 МДж или 1–2,5 кВт·ч на 1 кг ТКО, что заведомо выше затрат на газификацию (0,2–0,5 кВт·ч/кг ТКО). В итоге в сеть с 1 кг отходов можно выдавать от 0,5 до 2,3 кВт·ч электроэнергии. Ближе к действительности оценка снизу в силу множества неучтенных тепловых потерь. Но даже в худшем варианте несортированных отходов возможен положительный баланс. Это грубые оценки, но они демонстрируют энергетическую ценность отходов при плазменной газификации. Приведем другие данные [6], где сравниваются разные технологии по величине электроэнергии, выдаваемой в сеть: Incineration — 0,544 kWh/kg, MSW Pyrolysis — 0,571 kWh/kg, MSW Conventional gasification 0,685 kWh/kg, MSW Plasma Arc Gasification — 0,816 kWh/kg MSW. Отсюда следует, что плазменно-дуговая газификация может считаться наиболее эффективным процессом термической переработки с генерацией электроэнергии. Хорошие показатели демонстрирует коммерческий проект Plasma Gasification of MSW в г. Утасинай,

Япония. При gasification of approximately 300 TPD of MSW завод производит up to 7.9 MW of electricity with ~ 4.3 MW to grid [17].

Экономические оценки делать довольно сложно. Пока экономика правит балом, трудно ожидать больших экономических преимуществ для плазменной газификации отходов, хотя имеются неоспоримые достоинства экологического характера. Тем не менее, в [6] сделаны следующие выводы. Массовое сжигание показывает отрицательный чистый годовой доход (до налогообложения), в то время как пиролиз, обычная газификация и плазменно-дуговая газификация указывают на положительный чистый годовой доход (до налогообложения). Процесс плазменной газификации имеет самый высокий чистый годовой доход. Кроме того, следует отметить, что в процессе плазменно-дуговой газификации образуется остеклованный шлак, который является экологически приемлемым побочным продуктом с доходом в качестве дорожного материала. Можно добавить еще два примера. При сжигании низкосортного угля в пылеугольных котлах ТЭС системы плазменного розжига (вместо использования газа или мазута) давно оправдали себя в коммерческом плане и нашли применение в более чем 800 котлах [20]. А плазменные методы переработки медицинских отходов (также с выработкой электроэнергии, но наиболее эффективно в составе заводов по переработке ТКО) безусловно являются лучшими [13–14].

■ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Если делать общие выводы по роли отходов в генерации энергии с использованием плазменной газификации, можно привести следующие впечатляющие оценки потенциала разных видов отходов [12]: ТБО — мировое производство 3,6 миллионов тонн в день дает энергетический потенциал в 178 ГВт; опасные отходы — 1,2 миллионов тонн в день, 43 ГВт; биоотходы — 14 миллионов тонн в день, 685 ГВт; автомобильные шины — 28000 тонн в день, 1,4 ГВт. Всего получается 907,4 ГВт, что сравнимо со всей установленной мощностью США — 1100 ГВт. Другой пример — плазменная переработка ТБО может обеспечить около 5% потребности США в электричестве [17].

Подводя итог, можно сделать вывод об исключительных возможностях плазменной газификации отходов (как муниципальных, так и любых других горючих отходов) для производства энергии, синтетического топлива и ценных химических продуктов. Но все же максимальный эффект достигается при комбинации различных технологий, подходов и мероприятий. Поэтому заключение можно сфор-

мулировать следующим образом. Наиболее многообещающим для ближайшего будущего выглядит комплексный подход, который состоит в разработке комплексной системы обращения с отходами для каждого региона. Она включает в себя минимизацию производства отходов на стадии выпуска материальных продуктов; отдельный сбор мусора и автоматизированную сортировку отходов с использованием интеллектуальных роботизированных систем; рециклинг; компостирование органической части отходов; обязательную термическую переработку с преимущественным использованием плазменных технологий (газификация, остекловка шлака,) в том числе, в сочетании с другими видами высококачественного топлива и промышленных отходов; и захоронение только нейтральных остатков от переработки отходов со стремлением в идеале этой доли к нулю. Реализация такого подхода позволит получить как максимальный экологический эффект, так и экономическую выгоду, что всегда было проблематично в сфере обращения с отходами.

■ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Титов Б. Системы управления бытовыми отходами разных стран: Рецепты для России. Институт экономики роста им. Столыпина П.А.
2. Тугов А. Н. Энергетическая утилизация твердых коммунальных отходов на ТЭС. ВТИ, Москва, 2017. 178 с.
3. Energy Bulletin. Analytical center under the government of the Russian Federation. 2017, № 48.
4. Alekseenko S.V. Efficient production and use of energy // Chapter 3 in Book: Sustainable Energy Technologies, ed. K. Hanjalic, R. Van de Krol, A. Lekic. Springer, 2008. P. 51-74.
5. Higman C., Burgt M. Gasification. Amsterdam, Gulf Professional; 2003.
6. Young G.C. Municipal solid waste to energy conversion processes: Economic, technical, and renewable comparisons. Copyright 2010 by John Wiley & Sons, Inc.
7. Litvinenko V. and Meyer B. Syngas Production: Status and Potential for Implementation in Russian Industry, Springer International Publishing AG, 2018. P. 75 – 161. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-70963-5>.
8. Higman C. State of the gasification industry: worldwide gasification database 2015 update. Colorado Springs; 2015.

9. Kamler J. and Soria J. A. Supercritical water gasification of municipal sludge: A novel approach to waste treatment and energy recovery, Chapter 6, 131 – 182. © 2012 Kamlerand Soria, licensee InTech. (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).
10. Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Sokol M.Ya., Dubov D.Yu., Fedyaeva O.N. Conversion of brown coal continuously supplied into the reactor as coal-water slurry in a supercritical water and water-oxygen fluid // J. Supercritical Fluids, 2016, v. 107, p. 707-714.
11. Byun Y., Cho M., Hwang S.-M., and Chung J. Thermal plasma gasification of municipal solid waste (MSW). Chapter 7, 183 – 210. © 2012 Chung et al, licensee InTech. (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).
12. Alter NRG Plasma Gasification: The Next Generation of Waste-To-Energy Solutions. Deep Dive Workshop on Waste-to-Energy, 2016. Asia Clean Energy Forum, 7 June 2016.
13. Messerle V.E., Mosse A.L., Ustimenko A.B. Processing of biomedical waste in plasma gasifier. Waste Management 79 (2018) 791–799.
14. Anshakov A.S., Aliferov A.I. and Domarov P.V. Features plasma gasification of organic waste. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 560 (2019) 012057. Doi:10.1088/1757-899X/560/1/012057 2019.
15. Sesotyo P.A., Nur M., Suseno J. E. Plasma gasification with municipal solid waste as a method of energy self sustained for better urban built environment: modeling and simulation. The 2nd International Conference on Smart City Innovation. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 396 (2019) 012002. IOP Publishing.
16. Westinghouse Plasma Corporation, Madison, PA, www.westinghouse-plasma.com
17. Circeo L.J. Plasma Arc Gasification of Municipal Solid Waste, Georgia Tech, Research Institute.
18. Rutberg Ph.G., Bratsev A N., Kuznetsov V A., Popov V E., Ufimtsev A A., Shtengel' S V.: On efficiency of plasma gasification of wood residues. Biomass and Bioenergy 35, 495-504 (2011).
19. Fabry F., Rehmet Ch., Rohani V., Fulcheri L.: Waste gasification by thermal plasma: A review// Waste and Biomass Valorization. 2013; 4:421-39. Doi : 10.1007/s12649-013-9201-7.
20. Messerle V.E., Karpenko E.I., Ustimenko A.B. Plasma assisted power coal combustion in the furnace of utility boiler: Numerical modelling and full-scale test // Fuel. – 2014. – Vol. 126. – P. 294–300.

РЕЦИКЛИНГ ЭНЕРГИИ



Сергей Львович Елистратов,
Заведующий кафедрой тепловых электрических станций,
Новосибирский государственный технический университет

■ ВВЕДЕНИЕ

Глобальной проблемой человечества становится образование большого количества промышленных и бытовых отходов — около 25 млрд тонн ежегодно. Из них 91% относится к добыче полезных ископаемых и 5% — к твердым коммунальным отходам (ТКО). В среднем на каждого жителя планеты по данным Организации экономического сотрудничества и развития приходится 525 кг ТКО в год. Только новозеландцы (781 кг), датчане (771 кг) и норвежцы (736 кг) заполнили свои мусорные баки больше, чем швейцарцы (705 кг), которые приблизились к полной их переработке. Колумбия производит меньше всего отходов в расчете на душу населения — 240 кг на человека в год. В России этот показатель находится на уровне 400 кг.

Опасность ТКО заключается в быстром росте их мировых объемов, неопределенности состава, выделения в окружающую природную среду опасных ингредиентов, загрязнении атмосферы, почвы, подземных вод. Научно-технический прогресс приводит к образованию большого количества наиболее вредных для окружающей природы отходов, которые она не в состоянии перерабатывать (ядохимикаты, ртуть, радиоактивные отходы и т.д.). Особую опасность представляют диоксины и фураны, которые образуются как на свалках, так и при неконтролируемом сжигании. Попадая в почву, диоксины поглощаются растениями и по цепи питания передаются птицам и другим животным. С растительной, мясной, молочной и рыбной продукцией, полученной с зара-

женной территории, они попадают на стол к человеку.

Наиболее сильным канцерогеном является 2,3,7,8 ТХДД (тетра-хлор-дибензодиоксин). В ТКО он может попадать с отходами бытовой химии, а также синтезироваться из хлорсодержащих ароматических продуктов при гниении, тлении или прямом сгорании ТКО на полигонах и особенно на несанкционированных свалках.

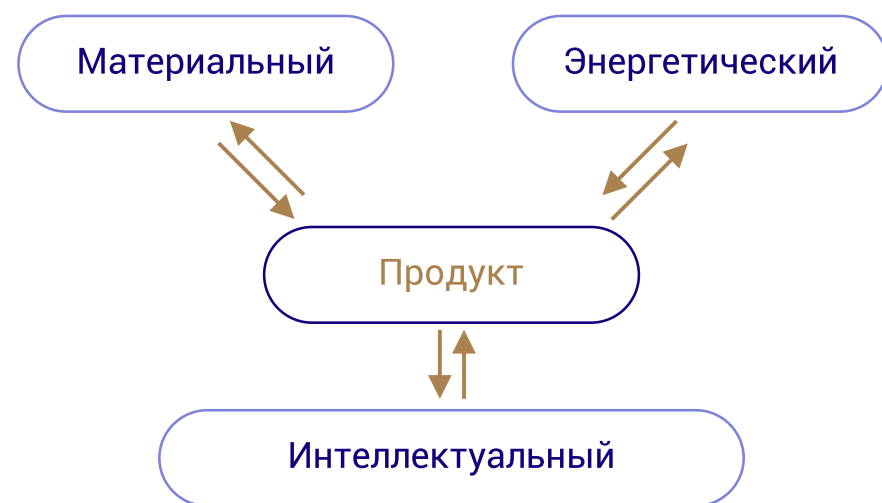
Метани углекислый газ — главные продукты разложения отходов. Российские свалки за год выделяют в атмосферу 1,5 миллиона тонн метана и 21,5 миллиона тонн CO_2 . Всего в России на 2015 год было 13,9 тысячи действующих мусорных полигонов. В состав мусорных полигонов входят сотни разнообразных летучих органических веществ. Британские ученые [1] также обнаружили в составе свалочного газа около 140 различных веществ. Среди них алканы, ароматические углеводороды, циклоалканы, терпены, спирты и кетоны, соединения хлора, в том числе хлорорганические соединения, такие как хлорэтилен. При тлении и горении свалок происходит также тепловое загрязнение окружающей среды.

В России на мусорные полигоны попадает до 94% мусора, из которых только 4% перерабатывается и 2% — сжигается. Для сравнения: в ЕС в переработку идет 45% мусора, 28% — попадает на свалки, а 27% — сжигается. Много-

численные полигоны и несанкционированные свалки стали пристанищем для грызунов, птиц и насекомых, которые являются разносчиками инфекционных заболеваний. Морфологический состав ТКО крайне разнообразен и сильно изменяется по странам и континентам. Средние показатели их состава для России: бумага и картон (33–40%), пищевые отходы (27–33%), дерево (1,5–5%), черные металлы (2,5–3,6%), цветные металлы (0,4–0,6%), кости (0,5–0,9%), кожа и резина (0,8–1,3%), текстиль (4,6–6,5%), стекло (2,7–4,3%), полимеры (4,6–6,0%) и др. В значительной мере они содержат горючие компоненты, что позволяет производить на их основе выработку тепловой и электрической энергии, осуществляя рециклинг затраченной на их производство энергии.

Но в мире не разработано единой универсальной технологии для полной переработки таких сложных по размерам и химическому составу ТКО на приемлемых экономических условиях. Это приводит к их прогрессирующему накоплению и отчуждению больших территорий городов для организации свалок. В России на свалках уже накоплено 100 млрд тонн ТКО при ежегодном уровне их производства 60–70 млн тонн. По экспертным оценкам мировым лидером по производству ТКО являются США, где производится 262 млн тонн ТКО в год (18% от мирового объема).

РИСУНОК 1. Взаимосвязь материального, энергетического и интеллектуального продукта



■ ДЛЯ УДОВЛЕТВОРЕНИЯ СВОИХ РАСТУЩИХ ПОТРЕБНОСТЕЙ ЧЕЛОВЕЧЕСТВО ДОЛЖНО ВЫБРАТЬ ОДНО ИЗ ДВУХ НАПРАВЛЕНИЙ РАБОТЫ С ОТХОДАМИ:

1. Продолжить путь наращивания темпов извлечения природных ресурсов для технологий производства различного рода общественно полезных продуктов с образованием прогрессирующего объема промышленных и бытовых отходов на свалках.
2. Производить эффективную переработку возникающих отходов с возвратом в производство (рециклингом) их материальных и энергетических компонентов с захоронением только экологически «нейтральных» отходов и/или быстро перерабатываемых до показателей окружающей природной среды.

Разработка новых технологий переработки отходов, как особого бизнеса, а также организация безотходных производств должны производиться с учетом специфики отходов, как особого продукта материального производства. В процессе реализации технологий сферы материального производства происходит изъятие из окружающей среды природных ресурсов и образование отходов производства и потребления. Конечный продукт любой технологии [2] включает материальную, энергетическую и интеллектуальную взаимосвязанные составляющие (рис. 1). Особенность энергетической составляющей — она не содержится в явном виде в продукте и расходуется для производства продукта.

Материальные и энергетические ресурсы, заимствованные из окружающей среды для производства общественно полезных

продуктов в конечном итоге преобразуются в промышленные и бытовые отходы деятельности человека. Изначально присутствующая в общественно полезном продукте интеллектуальная составляющая полезных продуктов в отходах уже не присутствует, а материальная и энергетическая могут стать сырьевой базой для организации технологий рециклинга отходов и производства энергии из отходов.

Для объективного восприятия проблемы важно следующее. Из окружающей среды мы извлекаем не энергию, а вещества с большим содержанием эксергии (работоспособной энергии). Беречь надо топливо, как основной источник эксергии и электроэнергию, как поток эксергии. На основе эксергетического подхода в будущем будет сформирована концепция малоотходных экологически чистых технологий производства общественно полезных продуктов.

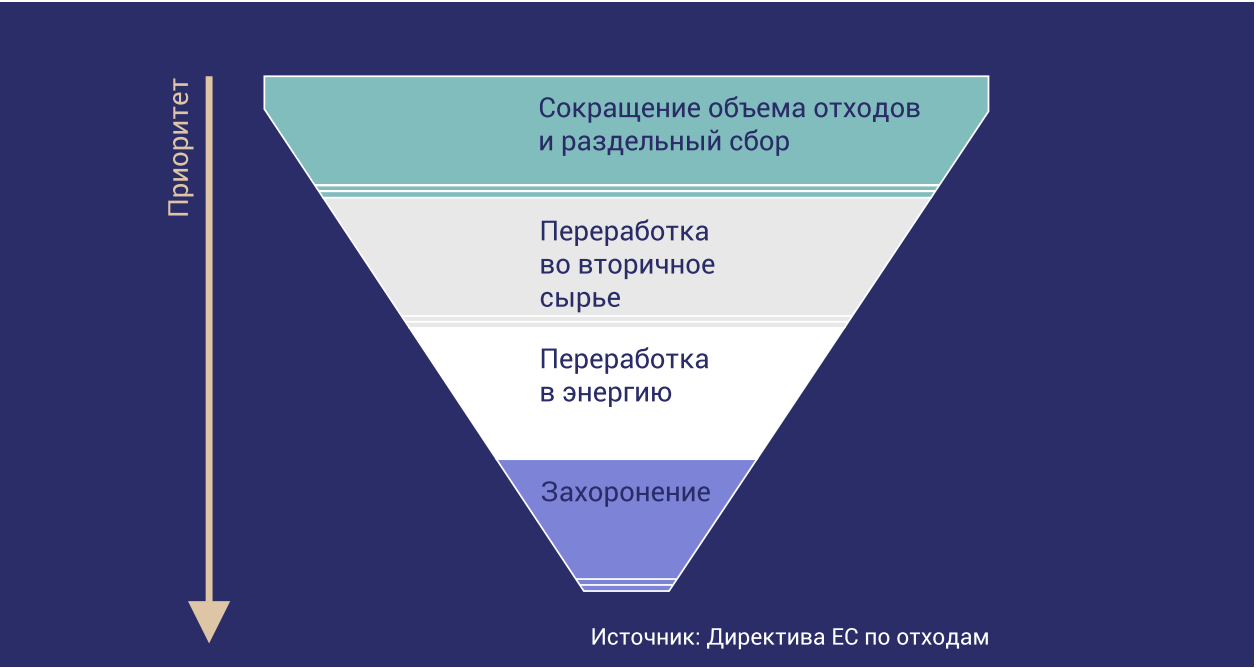
■ СПОСОБЫ ОБРАЩЕНИЯ С ОТХОДАМИ

На рис. 2 представлена сложившаяся в мире иерархия обращения с отходами. В европейских странах [3] практикуются четыре основных способа обращения с отходами (рис. 3) — захоронение на полигонах, переработка во вторичное сырье (рециклинг), компостирование и термическое обезвреживание (сжигание). Самым распространенным способом в странах со слаборазвитой инфраструктурой по обращению с отходами является захоронение на полигонах. В Румынии доля полигонов составляет 98%, лишь 2% идет на переработку, а в России, соответственно, 95% и 5%. Захоронение находится на самом низком уровне европейской иерархии отходов. Это означает, что захоронено должно быть только то, что не может быть переработано

или использовано для рекуперации энергии, то есть инертные или минеральные фракции.

Переработка во вторичное сырье или рециклинг получила особое развитие в последнее время в экономически развитых странах. Этот подход особенно успешно реализуется при раздельной сборке мусора с отделением стекла, пластика, бумаги, пищевых отходов, а также на крупных мусороперерабатывающих заводах, где используются автоматизированные и роботизированные линии разборки отходов с самыми современными техническими средствами. Рециклинг дает возможность получать доходы за счет реализации вторичного сырья. Высокая доля рециклинга имеет место в Германии — 47%, в США — 35%, в Корее — 58%.

РИСУНОК 2. Общепринятая иерархия обращения с отходами

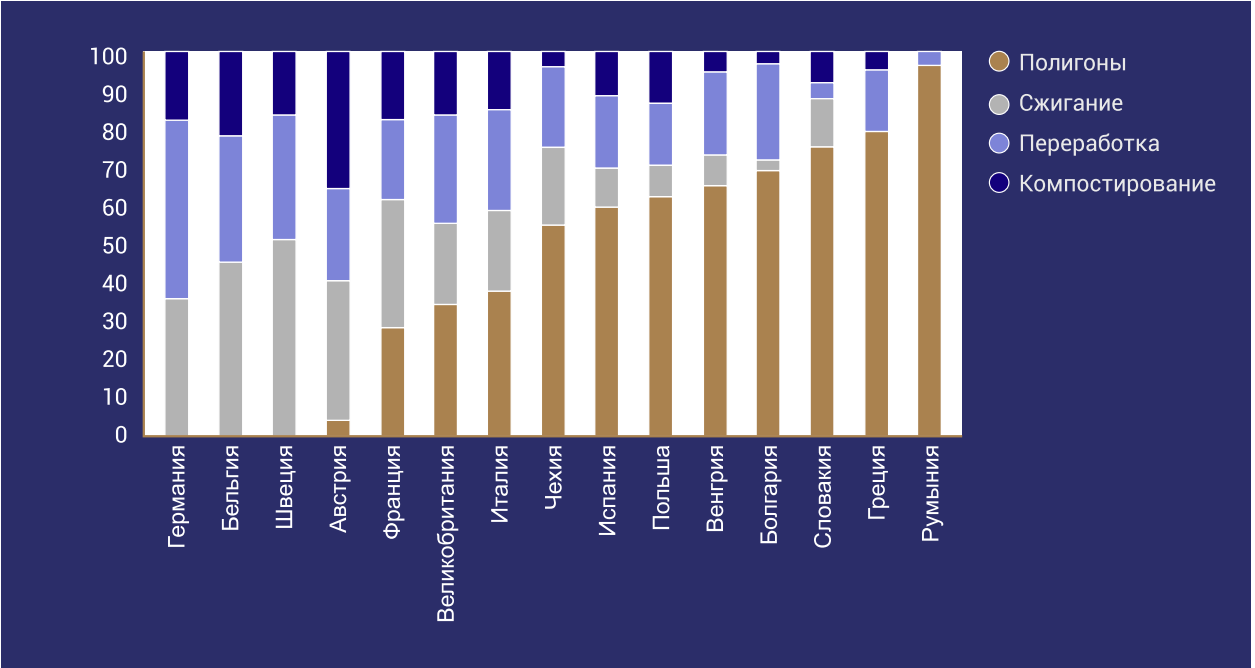


Государственная Дума России законодательно упростила процедуру обезвреживания отходов. Принятый закон в 2019 году Закон об утилизации ТКО относит к утилизации «использование ТКО в качестве возобновляемого источника энергии после извлечения из них полезных компонентов на объектах обработки». Согласно законодательству России, к утилизации можно относить только рециклинг — повторное использование отходов для производства товаров (например, сдача резиновых покрышек), регенерацию — возврат товаров в производственный цикл после подготовки (сдача стекла), рекуперацию — извлечение полезных компонентов для их повторного применения (например, извлечение металлокорда из покрышек и его использование в бетонных плитах). До сжигания отходов из них должны быть извлечены полезные фракции, они должны быть подвергнуты обработке и только оставшиеся так называемые «хвосты» можно будет подвергать энергетической утилизации. Следуя этому принципу, четыре завода в Подмосковье будут перерабатывать 2,8 млн тонн отходов в год с получением 280 МВт электрической энергии, завод

под Казанью — 550 тыс. тонн отходов (55 МВт). Большое значение отводится качественной сортировке поступающих отходов. После автоматической сортировки материалов остаются «хвосты», которые не подлежат переработке. Их прессуют и отправляют на мусорные полигоны или на заводы, на которых их сжигают. Задача сортировки — получение наименьшего количества «хвостов» ТБО. Принятые изменения к ФЗ-89 «Об отходах производства и потребления», запрещающие сжигание отходов без предварительной переработки и извлечения из них полезных фракций.

Компостирование представляет собой технологию переработки отходов, которая основана на их естественном биоразложении. По этой причине компостирование широко применяется для переработки отходов имеющих органическое происхождение. Сегодня существуют технологии компостирования как пищевых отходов, так и неразделенного потока ТБО. При производстве компоста в атмосферу выделяются газообразные продукты переработки отходов: метан, CO₂, H₂S и другие газы. Метанизация осуществляется в замкнутом объеме, и в ходе этого процесса часть органического вещества преобразуется

РИСУНОК 3. Общепринятая иерархия обращения с отходами



в биогаз, который, как горючий газ, может быть использован для локального производства тепла и электроэнергии. Доля компостирования в развитых странах ЕС составляет 15–20%, а в Австрии достигает 35%.

ТБО содержат органические фракции и для их переработки часто применяют

термические методы. Термическая переработка представляет собой совокупность процессов теплового воздействия на отходы, необходимых для уменьшения их объема и массы, обезвреживания, и получения энергоносителей и инертных материалов с возможностью дальнейшей утилизации.

ВАЖНЫМИ ПРЕИМУЩЕСТВАМИ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЯВЛЯЮТСЯ:

- 1. эффективное обезвреживание отходов (полное уничтожение патогенной микрофлоры);
- 2. снижение объема отходов до 10 раз;
- 3. использование энергетического потенциала органических отходов.

Термическая переработка является наиболее радикальным средством обеззараживания и утилизации отходов. На сегодня сжигание на мусоросжигательных заводах (МСЗ) относится к основным способам термической переработки. Извлечение энергии из отходов получило широкое распространение в мире и является

общемировой тенденцией под названием Waste-to-Energy (рис. 4). Сегодня во всем мире действует около 2450 установок термической обработки отходов. Только в 2018 году было построено более 60 новых заводов. Заводы мощностью более 530 млн. тонн отходов в год должны быть введены в эксплуатацию к 2028 году.

РИСУНОК 4. Строительство заводов по производству энергии из отходов



Доля термической переработки в Дании достигает 55%, Норвегии — 54%, Швеции — 50%, Германии — 35%. Такой подход возможен в силу высокого содержания углерода в ТКО и ряде других промышленных отходов. Низшая теплота сгорания ТКО находится в диапазоне 4,2–12,6 МДж/кг, вследствие чего ТКО можно рассматривать как низкокачественное топливо. Теплота сгорания органической части отдельных компонентов ТКО в пересчете на сухую беззольную массу [4] составляет в МДж/кг: бумага — 16,9; древесина — 20,3; текстиль — 22,6; кожа, резина — 31,1; пластмасса — 27,4; композиционные материалы (упаковка тетрапак и т.д.) — 26,4; пищевые отходы — 18,2; мелкие отходы — 20,1. Резина и пластмассы считаются наиболее подходящими для повторного энергетического использования, особенно, с применением методов газификации.

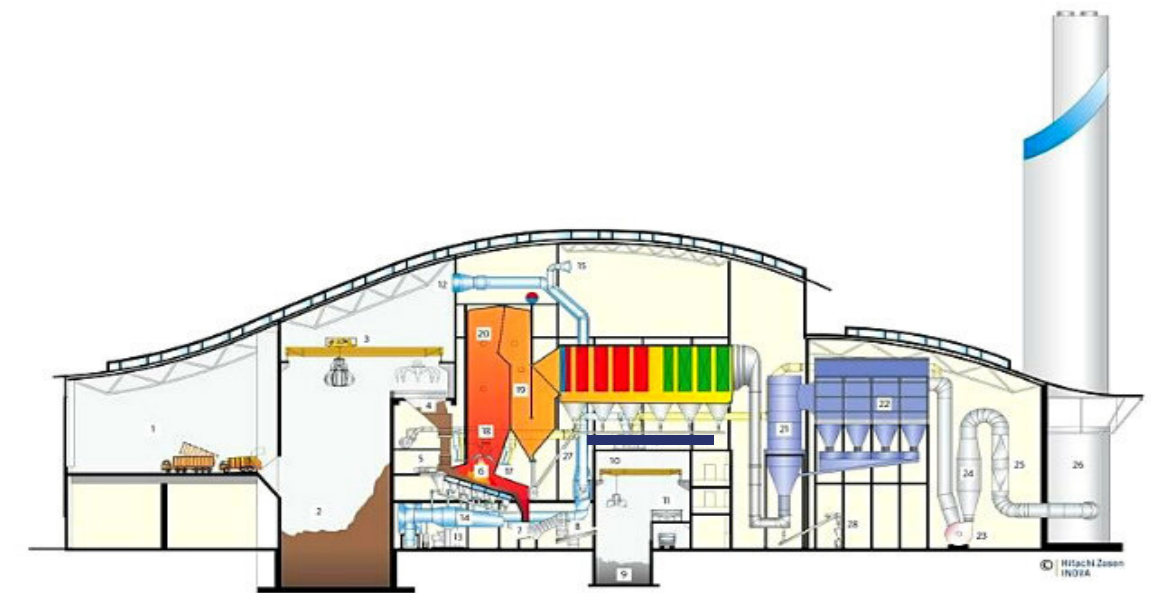
Заводы проекта «Энергия из отходов» (рис. 5) выполняют важную задачу — вовлечение во вторичный оборот отходов, не пригодных к классической переработке. Они отличаются от классических МСЗ не только своей экологичностью, но и самим подходом к переработке отходов. Отходы считаются возобновляемым источником энергии, который можно сравнить с энергией солнца или ветра. На заводы поступают «хвосты» — только те отходы, что остались после сортировки и непригодны для вторичного использования. Мусоровозы на заводе проходят обязательный радиационный контроль, процедуру взвешивания и учета, после чего отходы выгружаются в приемный бункер-накопитель. Здесь отходы могут накапливаться, а затем поступают в котел, где проходят две зоны термической обработки. В первой — отходы термически обрабатываются при

температуре 1260°C для уничтожения ядовитых диоксинов и других вредных элементов. Вторая зона — камера дожигания газовых выбросов. Сюда поступают дымовые газы, образующиеся в процессе сжигания при температурах свыше 850°C. В камеру дожигания впрыскивается специальный раствор карбамида, чтобы полностью убрать органические соединения и обезвредить дымовые газы. Затем дымовые газы и шлак поступают в реактор, где происходит их обработка активированным углем и аммиаком, добавляются химические элементы для дополнительного обезвреживания. Из реактора выходят уже очищенные дымовые газы, они попадают в рукавные фильтры для очистки от микрочастиц. За счет теплоты дымовых газов производится пар, поступающий в турбогенератор для выработки электроэнергии. На собственные нужды завода расходуется до 10% производимой энергии, а остальная часть поступает в электрическую сеть.

После сжигания отходы уменьшаются на 90% в объеме. После термической переработки мусора остаются зола и шлак, представляющие «нейтральные» отходы.

В развитых странах захоронению подлежат только специальным образом обработанные «нейтральные» отходы, причем, с минимизацией их количества (Швейцария — около 0%, Германия, Швеция, Дания — по 1%). Авторитетное издание Waste Management and Research опубликовало в 2020 году большую редакционную статью [5], в которой трое ведущих европейских ученых, долгое время занимающихся проблемой переработки отходов, объясняют, почему при всей идеальности концепции нулевого захоронения (Zero Waste), оно недостижимо.

РИСУНОК 5. Схема завода «Энергия из отходов» фирмы Hitachi Zosen Inova



■ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СЖИГАНИЯ ОТХОДОВ

Основная тенденция развития мусоросжигания — переход от прямого сжигания ТБО к оптимизированному сжиганию выделенной из ТБО горючей (топливной) фракции и переход от сжигания как процесса ликвидации ТБО к сжиганию как процессу, обеспечивающему, наряду с обезвреживанием отходов, получение тепловой и электрической энергии.

В настоящее время уровень сжигания ТБО в странах мира различен. В Австрии, Италии, Франции и Германии он составляет 20–40%, в Бельгии и Швеции — 48–50%, Дании и Швейцарии — 80%, Англии и США — 10%. В России сжигается около 2% бытового мусора.

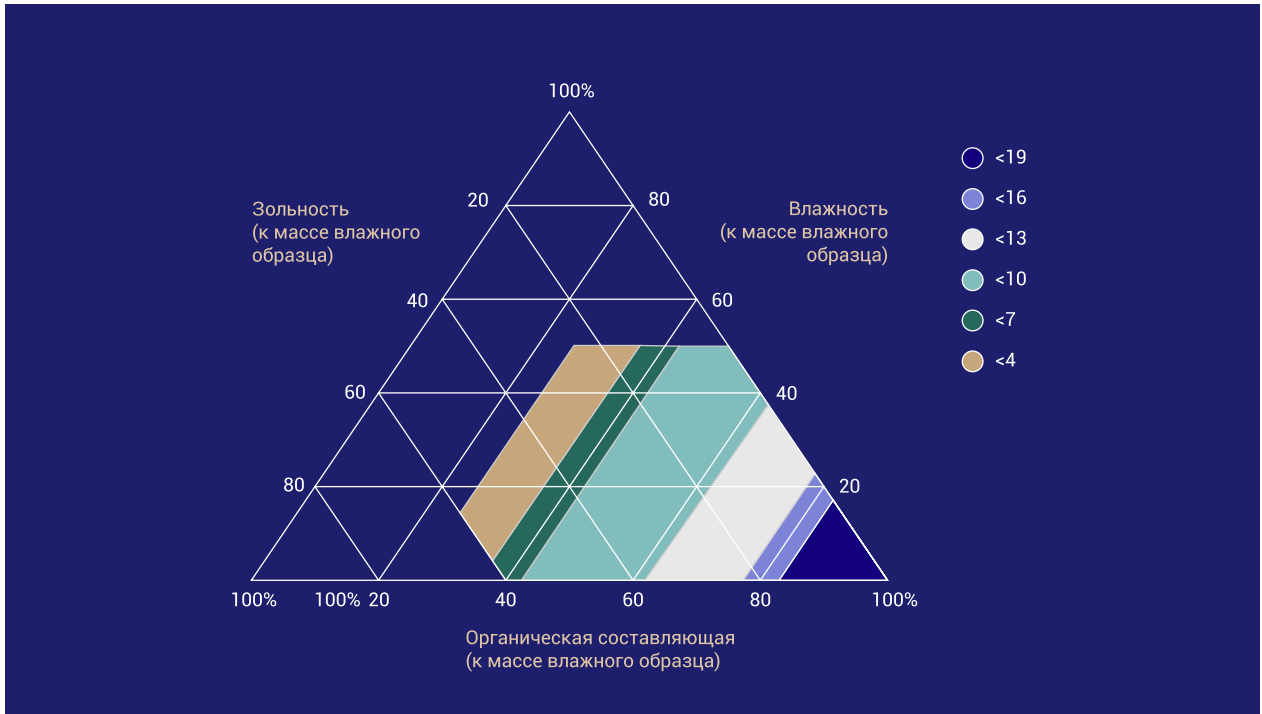
По технологиям сжигания накоплен большой опыт, начиная с конца 19 века, и в подавляющем большинстве случаев в их основе лежит метод сжигания на колосниковых решетках. Главные требования заключаются в строгом соблюдении регламента процесса сжигания и последующего осуществления процессов очистки газообразных, жидких и твердых выбросов с контролем содержания вредных веществ. При неконтролируемом сжигании в диапазоне температур 800–850°C, что характерно для большинства существующих мусоросжигающих заводов (МСЗ) и при горении в свалках, образуется целый спектр вредных веществ: оксиды серы и азота, хлористый и фтористый водород, угарный газ CO, токсичные металлы (ртуть, свинец, висмут,

сурьма и др.), полиароматические углеводороды — ПАУ (бензапирен, флуорантен и множество др.). Низкотемпературное сжигание ТКО на МСЖ, где переведенный в жидкое или газообразное состояние канцероген тетра-хлордибензодиоксин при охлаждении полностью восстанавливается, является главным источником диоксинов в окружающей среде.

Для качественного сжигания требуются повышенные температуры в диапазоне 1500°C — 2000°C. Апробированный подход по снижению образования диоксинов состоит в формировании зоны высоких температур более 1200°C с временем пребывания не менее 2 секунд, когда диоксины полностью разрушаются, и последующим быстрым охлаждением или каталитическим дожиганием во избежание нового процесса образования диоксинов. Международное Энергетическое Агентство называет энергетическую утилизацию отходов с таким высокотемпературным сжиганием и технологией контроля за загрязнением окружающей среды лучшей альтернативой полигонам ТКО.

Низкая теплотворная способность ТБО не является серьезным препятствием при их сжигании. Если рассматривать отходы как твердое топливо, имеющее определенные зольность, влажность и горючую часть, то его можно либо использовать, добиваясь удовлетворения условий треугольника Таннера (рис. 6),

РИСУНОК 6. Треугольник Таннера



либо поддерживать горение за счет использования дополнительного топлива, имеющего более высокую теплотворную способность, или подогретого воздушного дутья, или дутья, обогащенного кислородом. Применение кислорода снижает общий объем газов (воздух + кислород), используемых при сжигании мусора, тем самым позволяя повысить температуру при сжигании ТКО и при этом снизить объем газов и размеры газоочистных сооружений. Отходы углеобогащения могут при совместном сжигании обеспечить необходимые условия горения в пределах топливного треугольника Таннера. Температура в печи сжигания мусора при использовании кислорода будет не ниже 1400°C. Однако, использование кислорода

при переработке мусора увеличит стоимость процесса. Но снижение размеров газоочистных сооружений за счет применения кислорода и уменьшение концентрации вредных веществ в отходящих газах при температурах выше 1300°C компенсируют этот недостаток. Как показали исследования, состав выделяющейся при сжигании отходов газовой фазы является безопасным, если температура процесса не менее 1300°C. Именно эта температура принимается за минимальную температуру сжигания при проектировании МСЖ за рубежом. В газоочистных сооружениях используется известь для удаления хлора, серы; сложные соединения удаляются с помощью активированного угля.

КОМПЛЕКСНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ

Сжигание — часто применяемый способ утилизации ТКО. Конечные продукты сжигания — зола, а также значительные объемы бензапиренов и диоксинов, которые выбрасываются в окружающую среду. С учетом этого эффективная экологически безопасная утилизация должна строиться не на простом сжигании, а на глубокой переработке с промежуточной нейтрализацией компонентов. Пиролиз — разложение органического вещества на менее тяжелые молекулы под

действием повышения температуры без доступа кислорода. Сырьем для пиролиза могут служить коммунальные, промышленные и сельскохозяйственные отходы, уголь и др. Недостаток способа — получение твердого продукта, требующего дополнительной переработки. Конечные продукты — синтетическое топливо, синтез-газ, тепло, электроэнергия. Газификация — преобразование органической части биомассы в горючие газы при высокотемпературном нагреве с окисли-

телем (воздух и водяной пар), с получением на выходе газообразного энергоносителя — синтез-газа. Процесс газификации включает пиролиз как стадию процесса, поэтому генераторная газовая смесь состоит из пиролизного и генераторного газов. По этой причине многие используют двухстадийную схему сжигания, то есть пиролиз при низкой температуре и высокотемпературное дожигание полученных газов. При этом получают электроэнергию, тепло и шлаки, которые могут быть применены в строительстве. Плазменная газификация — переработка отходов в струе воздушной плазмы при температуре до 2000 °С. Разработки этой технологии проводились в России, Израиле, Японии. К недостаткам можно отнести необходимость

наличия футеровки в области горения плазмы, которая должна выдерживать высокие температуры. Кроме того, требуются большие капиталовложения. Реализация проекта, рассчитанного на мощность 110 т ТБО/сут осуществлена японской компанией Eco Valley в г. Утасинай на острове Хоккайдо. Конечные продукты — электроэнергия, тепло, синтез-газ. Газификация ТБО в печах шлакового расплава. Технология разработана в России. В 1980-х гг. в Рязани на опытном заводе в печи шлакового расплава проведены опытно-промышленные технологические испытания, которые дали положительный результат. Сравнительные характеристики различных технологий термической переработки ТБО приведены в таблице.

ТАБЛИЦА. Сравнительный анализ технологий термической переработки ТБО [6].

Показатель	Способ				
	Сжигание	Пиролиз и термическое разложение ТБО без доступа кислорода	Обычная газификация	Плазменная газификация с использованием воздушной плазмы	Переработка отходов в печах шлакового расплава*
Разрушение органической части, фуранов, диоксинов	Разрушение 70% (650-1050°C)	Разрушение 90% (450-900°C)	Разрушение 90% (800-1150°C)	Полное разрушение (2000°C)	Полное разрушение (1300-1650°C)
Образование смол и фуранов	Много смол и фуранов	Есть смолы и фураны	Есть смолы и фураны	Нет смол и фуранов	Нет смол и фуранов
Образование золы	30% токсичной смолы	10% золы	10% золы	Нет золы	0,15 % золы в оборот
Виды отходов, пригодные к переработке	Кроме отдельных видов неорганических отходов	Кроме отдельных видов неорганических отходов	Кроме отдельных видов неорганических отходов	Любой вид отходов	Любой вид отходов
Необходимость предварительной сортировки отходов	Требуется сортировка отходов	Требуется однородного состава ТКО в течение года	Требуется сортировка отходов	Не требуется сортировка отходов	Не требуется сортировка отходов
Перерабатываемый объем	Большой объем отходов до 500т/сутки	Объем отходов в пиролизных установках до 30 т/сут.	Объем отходов до 250 т/сут.	Объем отходов до 110 т/сут.	Объем отходов до 330 т/сут. (проект)
Уровень выбросов газов при условной мощности 120 тыс. т. ТКО/год	Высокие выбросы дымовых газов до 60 тыс. нм³/ч	Для сравнения нет установок на данную производительность	Выбросы дымовых газов - 50 тыс. нм³/ч	Данных нет	Выбросы газов - 30 тыс. нм³/ч
Чувствительность к влажности отходов	Чувствителен к влажности отходов	Влажность отходов около 20% при удалении неорганической части до 40%	Влажность отходов до 50 % при низком уровне неорганической части	Не чувствителен к влажности отходов	Не чувствителен к влажности отходов
Качество получаемого синтез-газа	Генераторный газ (технический)	Забалластированный синтез-газ	Генераторный газ (технический)	Высокое качество синтез-газа	Генераторный газ (технический)
Продукты на выходе	Тепло, электроэнергия	Синтез-газ, жидкие виды топлива, электроэнергия, тепло	Тепло, электроэнергия	Синтез-газ, жидкие виды топлива, электроэнергия, тепло	Синтез-газ, электроэнергия, тепло, плавящиеся шлаки

*По данным института ГИНЦВЕТМЕТ

Анализ приведенных данных показывает, что наименее выгодной является технология сжигания — хотя и наиболее дешевая, но создающая большое количество вторичных отходов, требующих дополнительной переработки или захоронения, и выбросы токсичных веществ; технология требует предварительной сортировки отходов и снижения их влажности. Указанные недостатки — следствие низкой температуры сжигания — 650°C. Реализация такого способа будет характеризоваться высокими капиталовложениями в пылегазоочистку для снижения выбросов вредных веществ в атмосферу.

Пиролиз и обычная газификация имеют примерно одинаковые показатели, что можно объяснить близкими температурами переработки. Они обладают более высокими показателями по сравнению со сжиганием, однако чувствительны к влажности отходов и требуют предварительной сортировки либо усреднения

состава. Наилучшими показателями обладают два последних способа: плазменная газификация и переработка отходов в печах шлакового расплава. Они характеризуются высокими (более 1300°C) температурами переработки, образуют жидкие шлаки, что немаловажно для их дальнейшей переработки.

Развиваемые во всем мире экотехнопарки нацелены на комплексную переработку отходов, в рамках которой сочетаются получение из отходов электроэнергии и тепла (дающих возможность функционировать остальным звеньям экотехнопарка), товарных продуктов и очистка хозяйственно-бытовых и поверхностных стоков для дальнейшего использования в процессе производства. Введение в эту цепочку печи шлакового расплава позволит широко использовать ее как на стадии получения тепла и электроэнергии, так и на стадии переработки шлаков с получением строительных материалов.

■ ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термин «эксергия» был введен в 1956 году и происходит от греческого слова «ergon» — работа и приставки «ex», означающей здесь высокую степень. Важно, что эксергия является физическим, а не экономическим критерием, и определяет независимость этого параметра от конъюнктурных колебаний цен. Универсальность эксергетического метода анализа применительно к различного рода основным процессам и техническим системам подробно изложена в литературе [7,8]. В отличие от энергии эксергия количественно определяет способность производить работу. Такие понятия как «энергосбережение» и «экономия энергии», в действительности означают экономию эксергии. Эксергия является единой мерой работоспособности энергетических ресурсов и ее применение позволяет дать объективную оценку энергетических ресурсов любого вида, в том числе и вторичных. Использование эксергии отходов производства не только уменьшает расход соответствующего энергетического сырья, но и приводит к снижению капиталовложений в добычу и переработку этого сырья. В некоторых ведущих европейских странах и в США эксергетический анализ ввели в качестве обязательной составляющей разрабатываемых проектов, а также планов модернизации производств. Используется он также при оценке природных ресурсов. Например, геологический комитет США учитывает геотермальные ресурсы по их эксергии.

В соответствии с законом сохранения материи суммарная масса всех веществ и соединений на планете, в том числе содержащаяся в промышленных и бытовых отходах, остается постоянной. Но перевод отходов в исходное природное состояние требует значительных затрат эксергии. При оценке затрат на технологии переработки отходов необходимо учитывать принцип неравнозначности эксергетических потерь [9]. Отходы, как правило, образуются в конце технологических циклов производства общественно полезных продуктов и поэтому затраты работоспособной энергии для их переработки будут увеличивать относительный отбор природных ресурсов в начале процессов на ресурсодобывающих предприятиях. В связи с этим вопросы эффективной выработки тепла и электроэнергии именно из отходов, приобретает первостепенное значение для энергообеспечения реализации всех этапов их переработки без дополнительного привлечения извне природных ресурсов.

Химическая эксергия традиционных топлив практически совпадает с их теплотворной способностью при сжигании [10]. Однако это не относится к отходам, имеющим сложный состав, где имеются негорючие вещества. Согласно существующему порядку переработки отходов сжиганию должны подвергаться только «хвосты» от переработки отходов, образующиеся после выделения всех ценных компонентов для их рециклинга в сферу

материального производства. Для объективной оценки эффективности рециклинга энергии с выработкой электроэнергии и тепла в процессе сжигания «хвостов» необходимо оценить начальный энергетический и эксергетический потенциал этих разнородных по составу конгломератов веществ.

Оценить потери эксергии в любом технологическом процессе можно двояким образом: по балансу эксергии в процессе и по эксергии отходов производства. Первый путь предполагает детальный анализ потоков эксергии на входе и выходе технологического процесса, второй — учет всех видов потерь эксергии с тепловыми и материальными отходами. При анализе техногенной нагрузки на окружающую среду целесообразно отдельно рассматривать энергетические (тепловые) потери и потери эксергии, связанные с материальными выбросами. Все энергетические потери реализуются в виде тепла, рассеиваемого в окружающую среду, причем это может происходить по различным физическим механизмам: путем

теплопередачи и/или теплового излучения и с помощью материальных носителей — выбросов. Тепловые потери являются одним из видов техногенного давления на природную среду, создавая «тепловое загрязнение» природных экосистем. Экономический ущерб, связанный с тепловыми потерями, очевиден. В общем случае эксергетические потери, связанные с материальными выбросами (хвостовыми отходами) от промышленных и иных источников, имеют три составляющих: температурную, химическую и механическую — связанную с избыточным давлением выбросов. Каждый вид эксергии может быть рассчитан по термодинамическим формулам или определен по соответствующим номограммам [7–9].

Таким образом, на основе эксергетического метода можно выполнить анализ всех материальных и энергетических преобразований рециклинга энергии с учетом состава, места возникновения отходов и технологий их переработки.

■ «НЕЙТРАЛЬНЫЕ» ОТХОДЫ

Химическая эксергия отходов может стать показателем определения «нейтральности» отходов при их захоронении и ответить на вопрос о возможности практической реализации концепции Zero Waste. Конечным пунктом назначения продукции термической переработки «хвостов» отходов, а также других отходов, подлежащих обязательному захоронению, является окружающая природная среда, суммарный эксергетический потенциал которой для всех составляющих видов эксергии равен или близок нулю. В научной литературе [11] приводятся вещества окружающей природной среды с нулевой химической эксергией. В их числе вода в жидком состоянии (H_2O), в газообразном кислород (O_2), азот (N_2) и углекислый газ (CO_2), кристаллический оксид кремния (SiO_2), кристаллическая поваренная соль ($NaCl$), кристаллические окислы железа (Fe_2O_3), оксид радиоактивного урана (U_3O_8) и другие вещества неорганического происхождения. Они составляют естественный фон окружающей среды, по отношению к которому может быть определена химическая эксергия отходов неорганического происхождения. Так, химическая эксергия алюминия (Al), из которых делают банки для напитков, составляет соответственно в газообразном, жидком

и твердом состоянии 41156,3; 31289,9 и 31083,0 кДж/кг соответственно. Эксергетический потенциал вредных выбросов также может быть представлен в единицах их работоспособности по отношению к молекулярному газу. Так для оксидов азота NO , NO_2 , NO_3 и N_2O он соответственно будет равен 2888,5; 1114,7; 1873,6 и 2369 кДж/кг, а для двуокиси серы — 3474,9 кДж/кг. Кристаллический солнечный кремний (Si), как отход солнечных кремниевых фотоэлементов, будет обладать избыточной эксергией 30 615,9 кДж/кг. Химическая эксергия газообразного метана (CH_4), являющегося основным компонентом свалочного газа равна 51101,2 кДж/кг. Для сложных органических соединений в литературе также имеются данные о значениях химической эксергии.

Таким образом, зная элементный состав отходов, можно оценить в какой мере они далеки от параметров окружающей природной среды. В идеале захоронению должны подлежать вещества только с нулевой эксергией. Оценки эксергии «хвостов» переработки отходов и продуктов сжигания с позиций эксергетической методологии позволяют получить объективную картину законченности процессов рециклинга энергии.

■ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основная тенденция развития мусоросжигания — переход от прямого сжигания ТБО к оптимизированному сжиганию выделенной из ТБО горючей (топливной) фракции и переход от сжигания как процесса ликвидации ТБО к сжиганию как процессу, обеспечивающему, наряду с обезвреживанием отходов, получение тепловой и электрической энергии. Термическое обезвреживание — обязательный элемент любой системы обращения с отходами. Извлечение энергии из отходов получило широкое распространение в мире и является общемировой тенденцией Waste-to-Energy.

Заводы «Энергия из отходов» являются очевидной частью решения рециклинга энергии, так как они восстанавливают качественную энергию (электричество, тепло и пар) из остаточных не подлежащих переработке отходов и заменяет ископаемое топливо. Для дальнейшей оптимизации процессов рециклинга отходов с выработкой тепла и электроэнергии,

уменьшения вредного воздействия на окружающую природную среду, необходимо использовать эксергетический подход. Добываем мы не энергию, а вещества с большим содержанием эксергии (работоспособной энергии). Беречь надо топливо, как основной источник эксергии и электроэнергию, как поток эксергии.

Удельные значения эксергии и энтальпии могут быть определены для практически всех элементов таблицы Менделеева, если выбраны «нулевые» вещества для их расчета. Такими могут стать вещества окружающей природной среды: вода, углекислый газ, воздух окислы металлов, серы и др. элементы естественного происхождения. Это позволяет оценить эксергетическую ценность отходов по их известному составу, в том числе для процессов рециклинга. Использование понятия эксергии позволяет создать фундамент для разработки новых, более совершенных малоотходных (экологически чистых) технологических процессов.

■ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trace Organic Compounds in Landfill Gas at Seven U. K. Waste Disposal Sites Matthew R. Allen, Alan Braithwaite, and Chris C. Hills Environmental Science & Technology 1997 31 (4), 1054–1061 DOI: 10.1021/es96056
2. Райзберг Б. А., Лозовский Л. Ш., Стародубцева Е. «Современный экономический словарь». — 6-е изд., перераб. и доп. — М.» (ИНФРА-М, 2011). — 512с.
3. Титов Б. Системы управления бытовыми отходами разных стран: Рецепты для России. Институт экономики роста им. Столыпина П. А.
4. Energy Bulletin. Analytical center under the government of the Russian Federation. 2017, № 48.
5. The Zero Waste utopia and the role of waste-to-energy / Stefano Consonni, Peter Quicker, Mario Grosso // Waste Management & Research, 2020, Vol. 38(5) 481–484
6. Власов О. А., Мечев В. В. Анализ работы печей сжигания отходов / Твердые бытовые отходы. — 2017- № 8. — с. 38–41.
7. Бродянский В. М., Фратшер В., Михалек К. Эксергетический метод и его приложения. — М.: Энергоатомиздат, 1988. 288 с.
8. Szargut J., Morris D. R., Steward F. R. Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes, 1st ed. — N.Y.: Hemisphere Pubs, 1988. 332 p.
9. Бродянский В. М., Верхивкер Г. П., Карчев Я. Я. и др. Эксергетические расчеты технических систем: справочное пособие. — Киев: Наукова думка, 1991–360с.
10. Степанов В. С., Степанова Т. Б. Расчет химической энергии и эксергии технических топлив // Известия РАН. Энергетика. — 1994. — № 4. — С. 106–115.
11. Степанов В. С. Химическая энергия и эксергия веществ. — 2-е изд., перераб. и доп. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. — 163 с.

ХИМИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО ИЗ СОЛНЕЧНОГО СВЕТА



Сулейман Ифхан-оглы Аллахвердиев,
Заведующий лабораторией управляемого фотосинтеза,
Институт физиологии растений Российской академии наук

■ КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ

Человечество нуждается в энергии для отопления, промышленности, транспорта, производства электричества. Спрос на энергию в будущем будет лишь расти. Основным мировым источником энергии является ископаемое топливо. Это исчерпаемый источник энергии, и его эксплуатация сопровождается выбросом парниковых газов и загрязняющих веществ. Мы должны как можно скорее заменить ископаемое топливо более экологичным аналогом, чтобы уменьшить неблагоприятное воздействие на окружающую среду. Использование солнечного света для синтеза высокоэнергетических органических веществ из низкоэнергетических неорганических предшественников является хорошим примером для подражания, который показывает нам сама природа. Самый простой и коммерчески доступный способ получения химического топлива за счет солнечного света — производство биотоплива из растительной биомассы. Однако же, индустрия производства биомассы для биотоплива конкурирует с пищевой промышленностью за земли. Кроме того, биотопливо не является топливом с нулевым выбросом углерода. Объемы CO_2 , выбрасываемые при сжигании биотоплива, намного превышает объемы CO_2 , связываемые при росте

растений. Перспективной альтернативой растительной биомассе является водорослевая биомасса, культивируемая в прудах и биореакторах. Основным недостатком биотопливной промышленности является низкая эффективность фотоэлектрохимического преобразования. Этот недостаток можно купировать с помощью искусственных или полу-искусственных систем, имитирующих первичные реакции кислородного фотосинтеза. Эта более сложная и в то же время более интересная область называется искусственным фотосинтезом. Существуют разные виды солнечного топлива. Наиболее перспективным из них является молекулярный водород (H_2). Это абсолютно безуглеродное, экологически чистое газообразное топливо, которое считается топливом будущего. Это топливо может быть получено как путем фотосинтетического метаболизма микроводорослей, так и путем искусственного фотосинтеза. Основными методами получения водорода, применяемыми в настоящее время, являются высокотемпературные, неэффективные, экологически вредные виды обработки ископаемого топлива. Солнечное производство водорода представляет собой перспективное направление исследований и разработок.

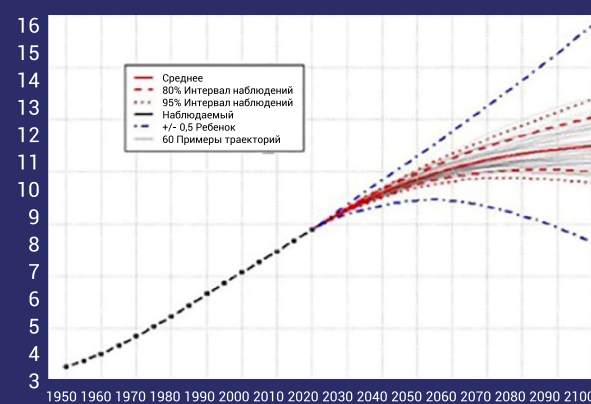
ВВЕДЕНИЕ

Объемы мирового спроса на энергию коррелируют с населением Земли и глобальным качеством жизни. На планете прогнозируется рост населения. По умеренным прогнозам, численность населения будет расти как минимум до 2100 года (рис. 1А) [1]. Ожидается, что в 2050 году городское население будет примерно на 20% выше, чем сегодня [2]. Оба этих фактора вызывают увеличение мирового потребления энергии. Растущее использование энергопотребляющих устройств и растущий спрос на энергию в развивающихся странах также способствуют росту мирового потребления энергии [3,4]. Прогнозируется, что рост энергопотребления будет продолжаться гораздо дольше, чем рост мирового населения (рис. 1Б) [5,6]. В 2017 году почти 80% потребляемой энергии во всем мире

приходилось на ископаемое топливо (рис. 2А) [7]. Из этого объема около 58% приходится на транспортный сектор [8]. Ископаемое топливо (нефть, природный газ и уголь) представляют собой концентрированные органические материалы. Они образовались из останков растений и животных, которые жили миллионы лет назад [9]. Углеводороды являются основными компонентами ископаемого топлива. Эти высокоэнергетические соединения могут быть синтезированы из углекислого газа и обычной воды. Данный синтез требует внешней энергии. Аппарат для кислородного фотосинтеза в качестве источника энергии для этой реакции использует солнечный свет. Огромное количество солнечной энергии накапливается в химических связях углеводородов путем фотосинтеза уже более 3 миллиардов лет [10].

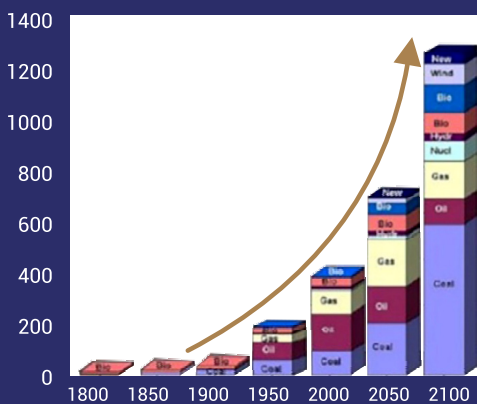
РИСУНОК 1.

2А Мир: общее число населения



Диаграммы иллюстрируют оценки и вероятностные прогнозы общей численности мирового населения. Демографические прогнозы основаны на вероятностных прогнозах общей рождаемости и ожидаемой продолжительности жизни при рождении. Цифры отображают вероятностную медиану и 80- и 95-процентные интервалы прогнозирования вероятностных популяционных прогнозов, а также (детерминистские) высокий и низкий варианты (+/- 0,5 ребенка) [1];

2Б Общемировое потребление энергии

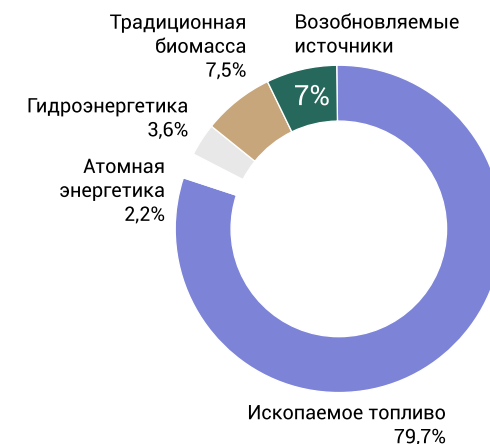


Общемировое потребление энергии (в пересчете на джоуль) с течением времени на основе умеренного роста населения и умеренного потребления энергии на душу населения. Традиционная энергия биомассы (розовая) и современная энергия биомассы (синяя) указаны отдельно [11].

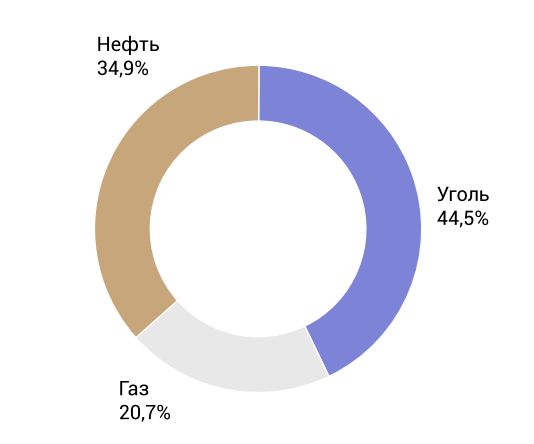
Темпы производства ископаемого топлива намного ниже, чем темпы его сжигания. Ископаемое топливо является исчерпаемым ресурсом. Ожидается, что запасы нефти и природного газа будут исчерпаны в течение примерно 50–150 лет [12]. Ситуация с запасами угля обстоит немного лучше [13]. Исчерпаемость — не единственная проблема ископаемого топлива. Основным недостатком этого источника энергии является значительный выброс CO₂ в окружающую среду. Следствием этого являются изменения климата. Глобальные выбросы углекислого газа в резуль-

тате сжигания топлива в 2017 году достигли 32,8 гигатонн. Основными источниками выбросов CO₂ от ископаемого топлива являются уголь и нефть (рис. 2Б) [14]. Кроме CO₂ в атмосферу выбрасывается значительное количество других вредных газов, канцерогенов и ядов [15]. Другая проблема состоит в том, что запасы ископаемого топлива на планете распределены неравномерно. Это может вызывать политические конфликты [16]. Недостатки ископаемого топлива стимулируют развитие источников энергии, которые должны быть возобновляемыми, устойчивыми, легкодо-

РИСУНОК 2.



Расчетная доля возобновляемых источников энергии в общем объеме конечного потребления энергии, 2017 год [7]



Вклад в загрязнение окружающей среды от потребления различных видов ископаемого топлива в 2017 году [14]

ступными, недорогими и экологичными. У ископаемого топлива имеется много альтернатив. Среди них — атомная энергетика, гидроэнергетика, традиционная биомасса, а также более экологичные и менее развитые возобновляемые источники энергии (рис. 2А). Некоторые из них, такие, как традиционная биомасса и гидроэнергетика, несут экологические проблемы. Строительство гидроэлектростанций разрушает целые биоценозы. Атомная энергетика связана со значительными рисками экологических и гуманитарных катастроф [15]. В наименее развитых странах основным топливом является традиционная биомасса. Основным компонентом традиционной биомассы является древесина. Интенсивное использование традиционной биомассы наносит большой ущерб лесным ресурсам [17]. В настоящее время доступные источники возобновляемой энергии могут генерировать лишь около 7% используемой энергии (рис. 2) [7]. В их числе — солнечная энергия, ветер, энергия океана, геотермальное тепло, традиционная биомасса, биотопливо и гидроэнергетика [18].

Тот факт, что фотосинтезирующие организмы могут использовать неисчерпаемую солнечную энергию для синтеза высокоэнергетических молекул, привлекает внимание науки к использованию энергии солнечного света для синтеза химических топлив. Солнечный свет имеет много перспектив в развитии альтернативной энергетики, как в солнечном электричестве, так и в фотоэлектрохимическом оборудовании. Солнце обеспечивает Землю громадным объемом энергии. К сожалению, солнечная энергия поступает не постоянно и зависит от облачности. Из-за этой неопределенности, для обеспечения достаточной эффективности солнечные преобразователи должны работать в тандеме с системами хранения. Фотоэлектрохимическое преобразование позволяет аккумуля-

мулировать солнечную энергию в химических связях получаемого химического топлива. Это солнечное топливо можно использовать в двигателях вместо ископаемого топлива.

Виды солнечного топлива включают в себя фотоводород, биотопливо и углеводородное топливо, полученное с помощью искусственных систем. Биотопливо, такое как биодизель или биоэтанол, может использоваться в современных двигателях без обработки или с небольшой последующей обработкой. Биотопливо может служить либо дополнением к традиционному моторному топливу, либо основным топливом в двигателях [19]. Тем не менее, сжигание биотоплива приводит к выбросу CO₂, аналогично ископаемому топливу. Это не является большой проблемой, если в ходе процессов производства биотоплива происходит очень интенсивная ассимиляция CO₂, сопоставимая с уровнем выбросов CO₂. На самом деле, скорость производства биотоплива намного ниже, чем скорость его сжигания. Поэтому данное решение совсем не оптимально с экологической точки зрения.

Водород не совместим с обычными двигателями. Тем не менее, в идеале он представляет собой абсолютно безуглеродное топливо. Продуктом сжигания водорода является вода. В то же время водород имеет высокую калорийность. Его экологичность стимулирует человечество к развитию соответствующей инфраструктуры. Пока что основным источником водорода является ископаемое топливо.

В этой главе я кратко опишу основные аспекты производства биотоплива, методы получения водорода из продуктов жизнедеятельности микроводорослей и принципы искусственного фотосинтеза, направленные на производство химических видов топлива. Основное внимание будет уделено водороду, потому что он более перспективен, чем ископаемое топливо.

■ БИОТОПЛИВО

Биотопливо имеет много перспектив, особенно в транспортном секторе [19]. Биотопливо было предложено в качестве источника энергии, могущего значительно уменьшить загрязнение окружающей среды [20]. Оно производится из биомассы. Особый интерес представляет эксплуатация биомассы фотосинтезирующих организмов: растений и микроводорослей. Эти организмы не нуждаются в органическом субстрате для роста. Основными компонентами сухой биомассы являются белки, липиды и углеводы. Состав и соотношение этих молекул зависит от условий роста и типа организма. Этот состав в свою очередь влияет на теплотворную способность биотоплива. В случае использования биомассы в качестве топлива без какой-либо обработки такая биомасса называется первичным биотопливом. Первичные виды биотоплива включают в себя древесину, щепу, животные жиры, остатки лесных и сельско-

хозяйственных культур [15] и часто используются для отопления. Биотопливо, полученное из биомассы с помощью специальных процедур обработки, называется вторичным биотопливом. К нему относятся биодизель, биоспирты, биогаз и бионефть. Молекулярными предшественниками вторичного биотоплива являются три основных компонента биомассы: растительные масла или животные жиры (триглицериды), крахмал и олигомерные сахара, лигноцеллюлоза. Жиры используются для синтеза биодизеля. Ферментация крахмала и сахаров является способом синтеза биоспирта и биоводорода [15]. Существует три поколения вторичного биотоплива, различающихся по типу используемой биомассы и методам обработки: биотопливо 1-го, 2-го и 3-го поколений (Таблица 1). Первые два поколения извлекают из биомассы растений, а третье перспективное поколение извлекают из биомассы водорослей.

ТАБЛИЦА 1. Классификация видов биотоплива [19].

Вторичное биотопливо		
Первое поколение	Второе поколение	Третье поколение
Биоэтанол или бутанол, получаемый путем сбраживания крахмала (из пшеницы, ячменя, кукурузы, картофеля) или сахаров (из сахарного тростника и сахарной свеклы); Биодизель, получаемый путем переэтерификации масличных культур (рапс, соя, подсолнечник, пальма, кокос, использованное растительное масло и животные жиры).	Биоэтанол и биодизель, произведенные по традиционным технологиям, но на основе новых крахмальных, масличных и сахарных культур, таких как ятрофа, маниока или мискантус; биоэтанол, биобутанол, полученный из лигноцеллюлозных материалов (например, соломы, дерева и травы).	Биодизель из микроводорослей; Биоэтанол из микроводорослей и морских водорослей; Водород из зеленых микроводорослей и микробов.

■ РАСТИТЕЛЬНОЕ БИОТОПЛИВО

Растительное биотопливо включает в себя первое и второе поколения. Первое поколение биотоплива — это производство этанола из пищевых культур, обогащенных крахмалом или сахаром, таких, как пшеница, ячмень, кукуруза, картофель, сахарный тростник, а также производство биодизеля из сои, подсолнечника и животного жира. Сахарные культуры, такие как сахарный тростник и сахарная свекла, перемалывают и сбраживают при помощи микроорганизмов, в результате чего получают биоэтанол. Это самая старая техника производства биотоплива. Крахмальные культуры, такие как кукуруза и пшеница, нуждаются в дополнительной стадии осахаривания крахмала перед

ферментацией. На этой стадии крахмал расщепляется до глюкозы. Ранее осахаривание проводилось с помощью ферментативной реакции, которую обеспечивают специальные микроорганизмы [21]. В настоящее время эффективной альтернативой осахариванию дрожжами является эксплуатация рекомбинантных ферментов [22]. В качестве источника биодизеля могут быть использованы растения, обогащенные маслами, такие, как соя и рапс. Биодизель это смесь метиловых эфиров жирных кислот, которую получают из растительных масел в результате реакции переэтерификации [21]. Данная реакция представляет собой каталитическую реакцию гидролиза сложноэфирных связей,

существующих между глицерином и цепью жирных кислот, с последующей этерификацией метанолом [15]. Биотопливо первого поколения имеет два основных недостатка. Во-первых, для производства биотоплива может быть использована только незначительная часть выращенной биомассы. Это снижает продуктивность обрабатываемых земель. Источником крахмала и сахарного биотоплива являются только зерновые, фрукты и корнеплоды. Исключение составляют сорго и сахарный тростник, в стеблях которых содержится сахар. Во-вторых, индустрия биотоплива конкурирует с индустрией пищевых культур за обрабатываемые земли [15].

Второе поколение биотоплива включает в себя производство биоэтанола и биодизеля из нескольких нетрадиционных видов растений, таких как ятрофа, маниока, мискантус, а также соломы, травы и древесины. Техническим новшеством второго поколения биотоплива является возможность использования обогащенной лигноцеллюлозой биомассы в качестве исходного топлива. Лигноцеллюлоза является основным компонентом клеточной стенки. Клеточные стенки составляют большую часть растительной биомассы. Однако же, извлечь биотопливо из лигноцеллюлозы довольно

■ БИОТОПЛИВО ИЗ ВОДОРΟΣЛЕЙ

Биотопливо третьего поколения получают из водорослевой биомассы. Водоросли, по сравнению с высшими растениями, не требуют пахотных земель. Микроводоросли могут расти в условиях, которые не подходят для роста растений: засоленные почвы, сточные воды. Использование водорослей в качестве источника биотоплива позволяет избежать воздействия на пищевой сектор. Существуют разные методы выращивания водорослей, позволяющие регулировать соотношение липидов, углеводов и белков и состав биомассы водорослей. Тщательное управление этими методами может усовершенствовать производство необходимого биотоплива. С другой стороны, выращивание микроводорослей требует надежного контроля условий роста и специальных систем роста. В то время как растениям нужны пахотные земли, микроводоросли растут в специальных биореакторах или в открытых прудах. Системы под открытым небом обладают многими преимуществами: они просты, дешевы в проектировании и обслуживании, могут долго использоваться. Недостатками этих систем являются их чувствительность к изменениям погоды, невозможность досконально контролировать

сложно: потребуются сложные (био)химические или высокотемпературные процессы. Термохимические методы включают в себя газификацию, разжижение и пиролиз. Основным продуктом газификации является смесь газов CO, CO₂, H₂, CH₄ и N₂, называемая синтез-газом.

Основным продуктом разжижения и пиролиза является бионефть. Это смесь, которая содержит в себе более 350 различных компонентов с низкой молекулярной массой [15]. Сингаз и биомасло могут использоваться для приготовления различных видов топлива. Химическая конверсия включает в себя гидролиз и экстракцию растворителем [21]. Биологическая обработка биомассы сложнее, чем термохимическая обработка. Однако же, производство некоторых соединений возможно только с применением химических или биохимических методов. Второе поколение биотоплива предполагает более эффективное землепользование. Пищевой сектор подвергается меньшему воздействию из-за использования непродовольственных культур. Однако же, конкуренция за землю сохраняется. В дополнение к этому, данное биотопливо является менее конкурентоспособным ввиду сложности обработки обогащенной лигноцеллюлозой биомассы [15].

температуру, освещение и загрязнение токсичными химическими веществами и другими организмами, отсутствие возможностей для монокультурного культивирования. Фотобиореактор представляет собой замкнутую систему, которая позволяет тщательно контролировать температуру, освещенность и состав среды. Фотобиореакторы позволяют выращивать микроводоросли одного конкретного вида без каких-либо примесей. Тем не менее, они нуждаются во внешней энергии и их сложнее поддерживать, чем системы, расположенные под открытым небом [15].

Водорослевая биомасса может накапливать значительно большее количество липидов по сравнению с биомассой масличных растений. Некоторые виды водорослей дают больше биодизеля из одного килограмма биомассы по сравнению с высшими растениями [15]. В этой связи, весьма эффективным может оказаться получение биодизеля из микроводорослей. Первый этап производства любого водорослевого биотоплива — выращивание водорослевой биомассы в четко определенных условиях. Для производства биодизеля эти условия должны обеспечивать высокое

содержание липидов в получаемой биомассе. Следующий этап включает в себя экстракцию липидов и ее предварительную обработку. Это может быть этерификация метанолом в присутствии кислотного катализатора. Затем следует реакция переэтерификации в основной среде [23]. В некоторых методиках предварительная обработка не используется [19].

■ ПРОИЗВОДСТВО БИОЛОГИЧЕСКОГО ВОДОРОДА

В настоящее время основным источником водорода является ископаемое топливо. Производство H_2 из ископаемого топлива сопровождается выделением CO_2 . Уровень выбросов CO_2 зависит от сырья и эффективности конверсии [24]. Существуют два основных пути фотообразования водорода: синтез биоводорода микроорганизмами и фотокатализ с помощью искусственных устройств. Все эти процессы требуют значительного повышения эффективности, снижения капитальных затрат, а также повышения надежности и эксплуатационной гибкости [25]. Использование солнечного света для расщепления воды и синтеза водорода является многообещающей альтернативой процессу, разработанному компанией «Natural Gas Services» (NGS), а именно промышленному процессу синтеза H_2 из природного газа.

Процессы синтеза биоводорода включают в себя прямой биофотолиз, фотоферментацию и темновую ферментацию. Первые два процесса осуществляются фотосинтезирующими организмами: зелеными водорослями, цианобактериями и другими фототрофными бактериями. Весьма перспективно производство H_2 микроводорослями [19]. Для этих процессов не требуются высокие температуры

Водоросли также являются перспективным сырьем для производства биоэтанола, биометанола, синтез-газа и другого биотоплива. В зависимости от вида водорослей и условий их выращивания можно повысить содержание сахара в водорослевой биомассе для производства биоспирта.

или редкие и дорогие химические соединения. Однако же, эффективность их очень невелика. Другой биологический метод для производства H_2 — темновая ферментация. Этот процесс выполняют гетеротрофные организмы. Темновая ферментация не настолько затратна энергетически, как фотоферментация.

Гидрогеназы это ферменты, необходимые для производства биоводорода всеми вышеупомянутыми методами. Некоторые бактерии могут вырабатывать водород с помощью фермента нитрогеназы. Гидрогеназы являются одним из компонентов водородного обмена. Они могут восстанавливать протоны до молекулярного водорода при особых условиях. Другая часть метаболизма должна генерировать эти протоны. Известно три типа гидрогеназ, различающихся по типу каталитического центра. Это [FeFe]-, [NiFe]- и [Fe]-гидрогеназы. Нитрогеназная система цианобактерий и [FeFe]-гидрогеназа зеленых водорослей чрезвычайно чувствительны к O_2 [20,26]. [NiFe]-гидрогеназы имеют O_2 -чувствительные и O_2 -толерантные формы. [Fe]-гидрогеназы обнаружены исключительно у метанообразующих археобактерий и характеризуются не очень хорошо [27].

■ ПРЯМОЙ БИОФОТОЛИЗ ВОДЫ

В случае прямого биофотолиза эту роль играет электрон-транспортная цепь фотосинтеза с катализатором, выделяющим кислород. Эта цепь получает электроны и протоны для производства водорода из воды. Восстановленный ферредоксин, последний акцептор электронов фотосистемы I (PS I), при определенных условиях взаимодействует с ферментом

гидрогеназы вместо системы ферредоксин: НАДФ-оксидоредуктазы. У адаптированных к темноте микроводорослей скорость выделения водорода очень высока. Однако же, гидрогеназы постепенно инактивируются кислородом, выделяемым фотосистемой II (PS II).

■ НЕПРЯМОЙ БИОФОТОЛИЗ ВОДЫ (ФОТОФЕРМЕНТАЦИЯ)

Микроводоросли могут производить водород из накопленного в них гликогена и крахмала. Этот процесс протекает в два этапа. Фотосинтез этих углеводов представляет собой первый этап. Второй этап — ферментация углеводов, в результате которой выделяется молекулярный водород. Микроводоросли, осуществляя не прямой биофотолиз, должны сепарировать выделяющиеся O_2 и H_2 , поскольку система выделения H_2 очень чувствительна к кислороду. Гетероцисты цианобактерий окисляют воду и выделяют водород в разных клетках. Они обладают специальными клетками, называемыми гетероцистами, которые содержат только фотосистему I; эти клетки

осуществляют фиксацию азота с помощью системы нитрогеназы. В условиях азотного голодания нитрогеназа катализирует синтез молекулярного водорода. У этих цианобактерий цельный фотосинтетический транспорт электронов осуществляется в вегетативных клетках. Углеводы из вегетативных клеток переносятся в гетероцисты, где они подвергаются ферментации. Другие фотосинтезирующие азотфиксаторы накапливают углеводы путем фотосинтеза в дневное время и ассимилируют азот ночью. Подобно гетероцистным цианобактериям, эти виды восстанавливают протоны до водорода в отсутствие азота.

■ ТЕМНОВАЯ ФЕРМЕНТАЦИЯ

Производство водорода может осуществляться путем сбраживания углеводно-обогащенных соединений. Процесс происходит в факультативных или обязательных анаэробных бактериях, которые потребляют органическое вещество в анаэробных условиях и в отсутствие света. Ферментативные микроорганизмы используют множественные гидрогеназы: *Escherichia coli* использует [NiFe]-гидрогеназу, а виды *Clostridium* используют [FeFe]-гидрогеназы [15]. Темновая ферментация считается менее дорогостоящим методом по сравнению с фотоферментацией; к тому же,

она демонстрирует самые высокие скорости выделения H_2 . Темновая ферментация может быть ускорена отдельными организмами или группами организмов, действующими как катализаторы. В качестве субстрата для этого процесса может быть использована отработанная биомасса [28]. Тем не менее, важно учитывать различные факторы, например, pH среды и концентрацию питательных веществ. Ферментация позволяет получать множество различных химических веществ, помимо водорода [19].

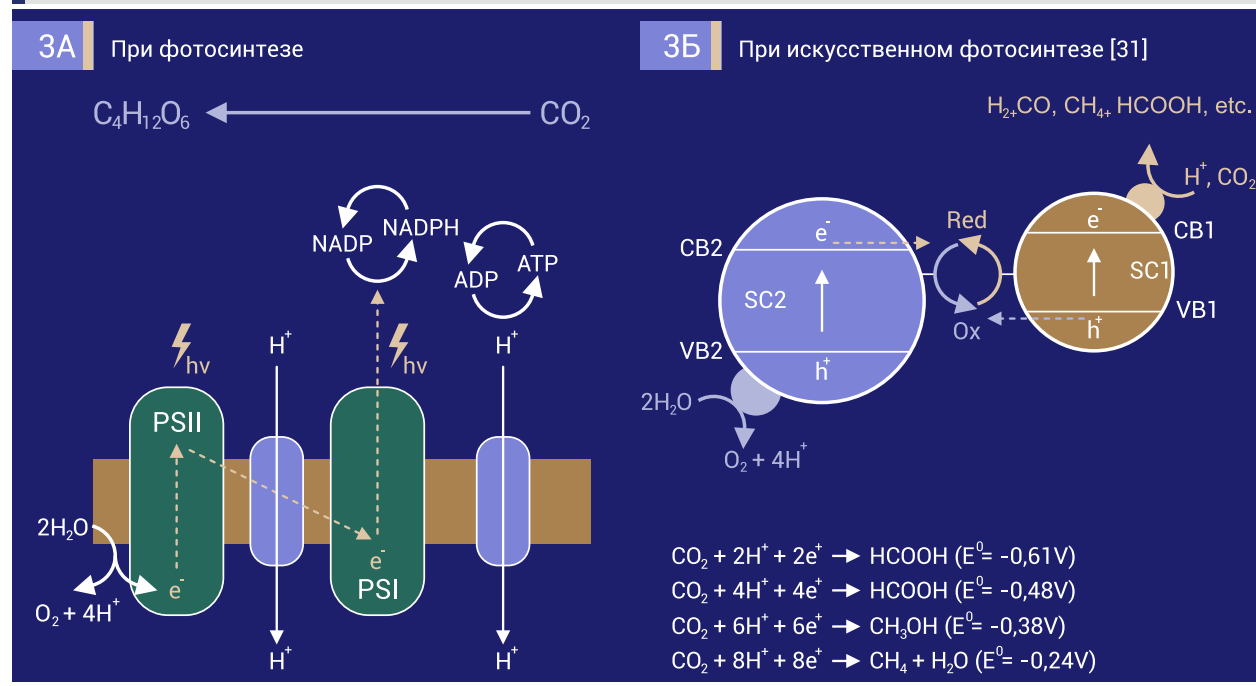
■ ИСКУССТВЕННЫЙ ФОТОСИНТЕЗ

Упомянутые выше способы получения химического топлива за счет солнечного света имеют один общий недостаток: низкую эффективность. Эффективность преобразования фотосинтетической солнечной энергии в биомассу составляет менее 1% [29]. Лишь небольшая часть поглощенной световой энергии преобразуется в биотопливо. Фототрофные организмы и гетеротрофные организмы нуждаются в энергии для поддержания своей жизни, используя значительную часть поглощенной энергии для жизненно важных процессов в своих клетках.

В то же время первичные реакции фотосинтеза имеют высокий квантовый выход [25].

Разработка искусственных или гибридных систем, которые имитируют эти реакции и используют солнечную энергию только для производства химического топлива, является перспективной областью исследований. Процессы синтеза химического топлива, запускаемые солнечным светом, в системах, построенных по принципу фотосинтетического аппарата, называются искусственным фотосинтезом. Преобразователи солнечной энергии должны быть вдохновлены естественными процессами фотосинтеза. Всестороннее знание этих процессов необходимо для разработки эффективных, стабильных, недорогих и экологически чистых биогибридных солнечных

РИСУНОК 3. Схематическая иллюстрация множественных переносов заряда



элементов. Основной интерес представляет кислородный фотосинтез, т.к. в нем участвует вода, первичный неиссякаемый источник электронов и протонов. Кислородный фотосинтез использует два фотона для переноса электронов из воды в НАДФ+. Один из фотонов активирует фотосистему II, которая отвечает за окисление воды. Другой фотон активирует фотосистему I, которая восстанавливает ферредоксин. Ферредоксин представляет собой гидрофильный электронный медиатор с окислительно-восстановительным потенциалом, подходящим для донорства электронов либо ферредоксин: НАДФ-оксидоредуктазе, либо гидрогеназе. В первом случае происходит восстановление НАДФ+. Во втором случае, как указано выше, образуется молекулярный водород. Мембранный транспорт электронов сопряжен с переносом протонов через фотосинтетическую мембрану. Результирующий трансмембранный протонный градиент приводит к синтезу АТФ. НАДФН и АТФ участвуют в синтезе углеводов из CO_2 (рис. 3а). Эта двухфотонная схема является основой для искусственных систем, которые производят химическое топливо под воздействием солнечного света [30,31]. Одной из основных идей искусственного фотосинтеза, основанного на кислородном фотосинтезе, является сепарация фотокатализатора, окисляющего воду, и (фото) катализатора, синтезирующего молекулярное топливо (рис. 3б). Наиболее популярными материалами для искусственных устройств являются полупроводники. Однако же, полупроводник без модификации будет либо нестабилен, либо неэффективен. Чтобы эффективно преоб-

разовывать солнечную энергию в химическую, стабильным полупроводникам, таким как TiO_2 , требуется внешний фотокатализатор для окисления воды и/или синтеза топлива [25]. Одним из новых направлений в этой области является имитация природных каталитических центров окисления воды и восстановления протонов для создания стабильных фотокатализаторов [12]. Комплекс, выделяющий кислород, является исходной схемой катализатора окисления воды, а гидрогеназа является основой для катализатора, выделяющего водород. Другой путь связан с использованием нативных белковых комплексов (PSI, PSII, гидрогеназы) с некоторыми модификациями, позволяющими соединяться с неорганическим субстратом, что повышает их эффективность и долговечность. Системы, состоящие как из неорганического субстрата, так и из восстановленных или нативных ферментов, называются полуискусственными системами.

Огромное большинство солнечных топливных систем производят топливо опосредованно, путем генерации фототока. Это фотоэлектрохимические элементы (ФЭХ) [32]. Исключение составляют системы, подобные искусственному листу. У искусственного листа перенос заряда между катализаторами осуществляется через полупроводник или жидкий электролит [31,32]. В ФЭХ катализаторы соединены друг с другом как через провод, так и через электролит. Возможность генерации фототока в системе ФЭХ часто рассматривается отдельно от возможности получения топлива [4]. Ниже приведены примеры полуавтоматических и полностью искусственных систем.

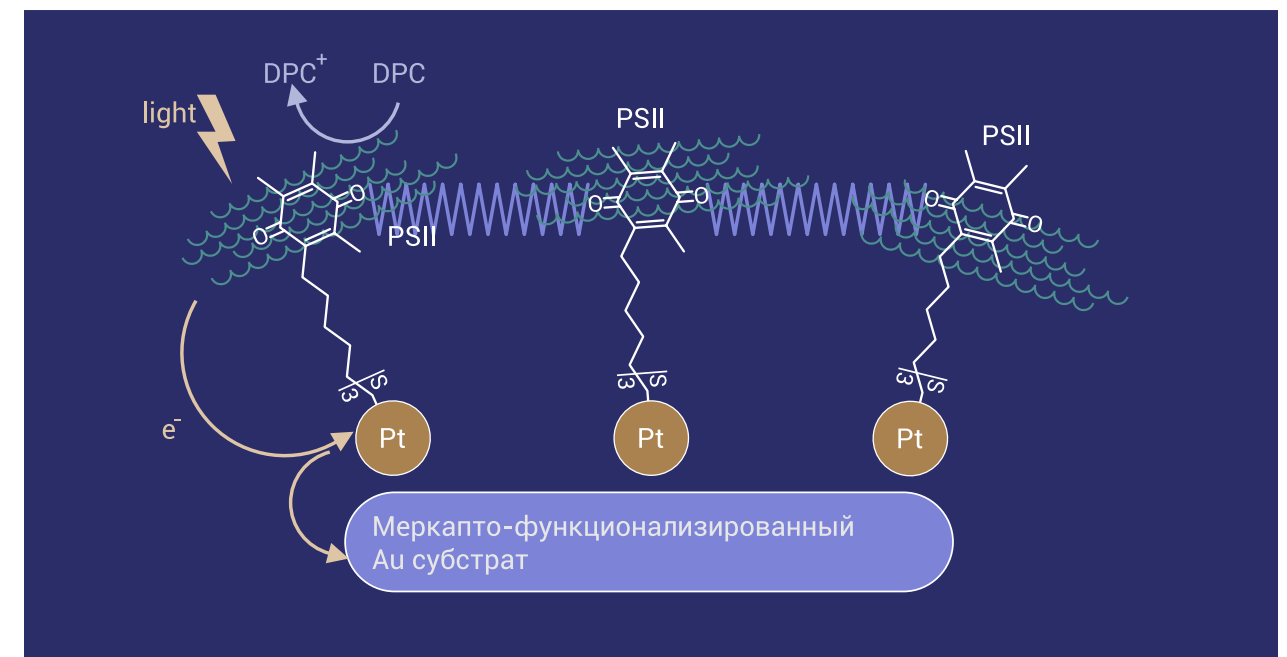
ПОЛУИСКУССТВЕННЫЕ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Во многих работах говорится о том, что фотосинтетические компоненты могут быть выделены из цианобактерий или водорослей, и они смогут сохранять фотоиндуцированную активность переноса электронов даже после очистки [33–36]. Лакказы это нативные ферменты, которые часто используются в биогибридных устройствах. Это многокамерные оксидазы, обнаруженные в растениях, грибах и бактериях. Они могут применяться в фотоэлектрохимических ячейках для катализа восстановления H^+ [37]. Использование нативных гидрогеназ в искусственных системах затруднено из-за их высокой чувствительности к кислороду. Однако же, удалось добиться некоторых успехов в разработке фотоэлектрохимических устройств на основе тандемов фотосистем и гидрогеназ. Эти системы могут производить молекулярный водород из воды [38].

Основной проблемой при создании биогибридного электрода является фиксация пигментно-белковых комплексов на неоргани-

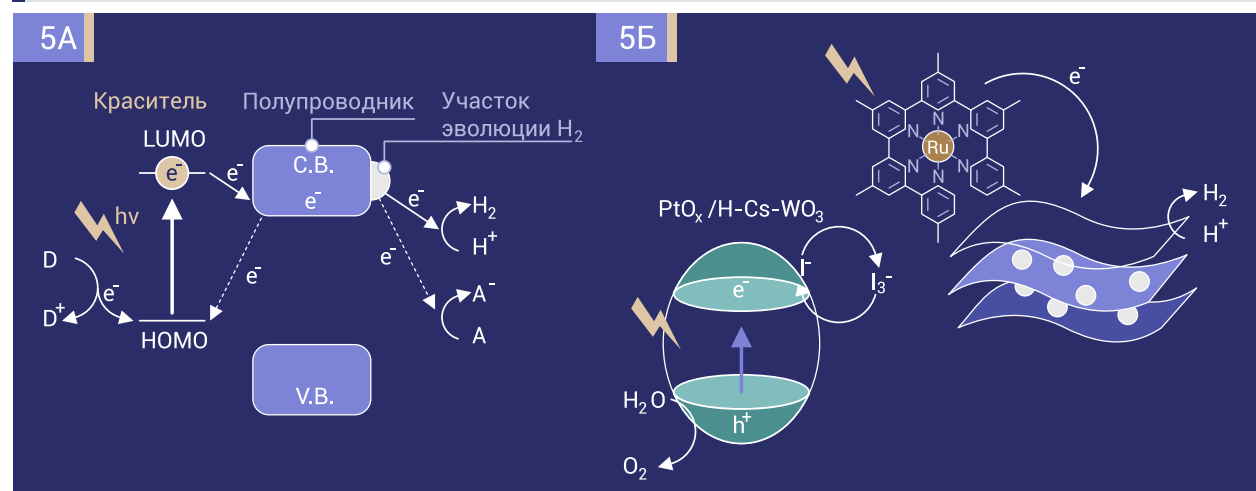
ческом субстрате. Обездвижить их можно двумя способами. Первым из них является иммобилизация за счет физической адсорбции без специальных нанопроводов. Другим способом является воссоздание нативной фотосистемы путем прикрепления специальной линкерной молекулы к глобуле нативного белка. Этот специальный линкер позволяет фотосистеме легко подключаться к субстрату. В некоторых случаях эти линкеры служат в качестве нанопроводов. Фотоэлектроны мигрируют через линкер к электроду (рис. 4). Для этого линкер должен заменить собой нативный кофактор, участвующий в переносе электрона. Другой проблемой является низкая абсорбция сечения монослоя фотосистем. Эту проблему можно решить с помощью наноструктурированного электрода [38–40]. Другой метод заключается в использовании многослойных комплексов PSII, полученных путем сшивания. Для сшивания можно использовать линкеры с органически функционализированными амфифильными наночастицами платины [33].

РИСУНОК 4.



PSII-модифицированные золотые электроды, полученные осаждением PSII, восстановленной наночастицами платины на золотых электродах. Этот электрод служил рабочим электродом в трехэлектродной электрохимической ячейке. Эта клетка может генерировать фототок в присутствии жертвенного реагента 1,5-дифенилкарбазида (ДФК) [33].

РИСУНОК 5.



Механизм переноса электрона у сенсibilизированного красителем фотокатализатора. C.B.: Полоса проводимости; V.B.: Валентная полоса; HOMO: Самая высокая занятая молекулярная орбиталь; LUMO: Самая низкая незанятая молекулярная орбиталь; D: Донор электронов; D+: Донор окисленных электронов; A: Акцептор электронов; A-: Акцептор восстановленных электронов. Сплошные и пунктирные стрелки обозначают перенос электронов вперед и назад соответственно.

Схематическое изображение Z-схемы расщепления воды с использованием сенсibilизированных Ru-красителем наночастиц $Al_2O_3/Pt/H-Ca_2Nb_3O_{10}$ и $PtO_x/H-Cs-WO_3$ [41].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Солнечный свет является элементом множества различных способов производства химического топлива. Сюда входят: производство биотоплива из биомассы; производство водорода в процессе жизнедеятельности микроводорослей; производство биотоплива с помощью фотокатализа, выполняемого искусственными устройствами. Каждый из этих способов обладает своими преимуществами и недостатками. Для успешного развития этих методов и преодоления существующих недостатков потребуются дальнейшие исследования во всех перечисленных секторах. В настоящее время самым популярным солнечным топливом является биотопливо, получаемое из растительной биомассы. В то же самое время, топливом будущего считается молеку-

лярный водород, поскольку он представляет собой не содержащее углерода химическое соединение, обогащенное энергией. Фотоводород может быть получен либо в результате жизнедеятельности микроорганизмов, либо за счет фотокатализа. Первый способ проще, но не так эффективен. Недорогие, стабильные, эффективные, экологичные искусственные или полу-искусственные системы, основанные на естественном фотосинтезе для производства водорода из воды, являются наиболее привлекательными объектами для исследований и разработок в области солнечной энергии. Текущие успехи в разработке этих устройств значительны, но их повсеместное использование пока не представляется возможным из-за ряда проблем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. UN Department of Economics and Social Affairs. 2019 World Population Prospects 2019. 9. See <https://population.un.org/wpp/Graphs/Probabilistic/POP/TOT/900> (accessed on 11 June 2020).
2. Landi M, Zivcak M, Sytar O, Brestic M, Allakhverdiev SI. 2020 Plasticity of photosynthetic processes and the accumulation of secondary metabolites in plants in response to monochromatic light environments: A review. *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics* 1861, 148131. (doi:10.1016/j.bbabi.2019.148131)
3. Grätzel M. 2009 Recent Advances in sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Accounts of Chemical Research* 42, 1788–1798. (doi:10.1021/ar900141y)

4. Musazade E et al. 2018 Biohybrid solar cells: Fundamentals, progress, and challenges. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 35, 134–156. (doi:10.1016/j.jphotochemrev.2018.04.001)
5. Pandey AK, Tyagi V V., Selvaraj JA, Rahim NA, Tyagi SK. 2016 Recent advances in solar photovoltaic systems for emerging trends and advanced applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 53, 859–884. (doi:10.1016/j.rser.2015.09.043)
6. International Energy Agency. 2015 Key World Energy Statistics 2009. Statistics, 82. (doi:10.1787/9789264039537-en)
7. REN21. 2019 RENEWABLES 2019 GLOBAL STATUS REPORT. REN21 Secretariat.
8. Surriya O, Saleem SS, Waqar K, Gul Kazi A, Öztürk M. 2015 Bio-fuels: A Blessing in Disguise. In *Phytoremediation for Green Energy*, pp. 11–54. Springer Netherlands. (doi:10.1007/978-94-007-7887-0_2)
9. Schobert H. 2010 Chemistry of fossil fuels and biofuels. Cambridge University Press. (doi:10.1017/CBO9780511844188)
10. Hou HJM, Allakhverdiev SI, Najafpour MM, Govindjee. 2014 Current challenges in photosynthesis: from natural to artificial. *Frontiers in Plant Science* 5. (doi:10.3389/fpls.2014.00232)
11. Weijermars R, Taylor P, Bahn O, Das SR, Wei Y-M. 2012 Review of models and actors in energy mix optimization – can leader visions and decisions align with optimum model strategies for our future energy systems? *Energy Strategy Reviews* 1, 5–18. (doi:10.1016/j.esr.2011.10.001)
12. Najafpour MM et al. 2016 Manganese Compounds as Water-Oxidizing Catalysts: From the Natural Water-Oxidizing Complex to Nanosized Manganese Oxide Structures. *Chemical Reviews* 116, 2886–2936. (doi:10.1021/acs.chemrev.5b00340)
13. Kostic MM. 2007 Energy : Global and Historical Background. In *Encyclopedia of Energy Engineering* (ed BL Capehart), pp. 1–15. Taylor & Francis/Marcel Dekker. (doi:10.1081/E-EEE-120042341)
14. IEA. 2019 CO2 Emissions from Fuel Combustion. 2019th edn. IEA. See www.iea.org/t&c/.
15. Voloshin RA, Rodionova MV, Zharmukhamedov SK, Nejat Veziroglu T, Allakhverdiev SI. 2016 Review: Biofuel production from plant and algal biomass. *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 17257–17273. (doi:10.1016/j.ijhydene.2016.07.084)
16. Hamann TW, Jensen R a., Martinson ABF, Van Ryswyk H, Hupp JT. 2008 Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells. *Energ. Environ. Sci.* 1, 66. (doi:10.1039/b809672d)
17. Bull G. 2018 Forests and Energy. 3rd edn. United Nations Forum on Forests. See https://www.un.org/esa/forests/wp-content/uploads/2018/04/UNFF13_BkgdStudy_ForestsWater.pdf.
18. Voloshin RA, Kreslavski VD, Zharmukhamedov SK, Bedbenov VS, Ramakrishna S, Allakhverdiev SI. 2015 Photoelectrochemical cells based on photosynthetic systems: A review. *Biofuel Research Journal*. 2, 227–235. (doi:10.18331/BRJ2015.2.2.4)
19. Rodionova MV et al. 2017 Biofuel production: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 8450–8461. (doi:10.1016/j.ijhydene.2016.11.125)
20. Nath K et al. 2015 Photobiological hydrogen production and artificial photosynthesis for clean energy: from bio to nanotechnologies. *Photosynthesis research* 126, 237–47. (doi:10.1007/s11120-015-0139-4)

21. Naik SN, Goud V V., Rout PK, Dalai AK. 2010 Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14, 578–597. (doi:10.1016/j.rser.2009.10.003)
22. Celińska E, Borkowska M, Białas W. 2016 Evaluation of a recombinant insect-derived amylase performance in simultaneous saccharification and fermentation process with industrial yeasts. *Applied Microbiology and Biotechnology* 100, 2693–2707. (doi:10.1007/s00253-015-7098-8)
23. Rahman MA, Aziz MA, Al-khulaidi RA, Sakib N, Islam M. 2017 Biodiesel production from microalgae *Spirulina maxima* by two step process: Optimization of process variable. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 10, 140–147. (doi:10.1016/j.jrras.2017.02.004)
24. Staffell I, Scamman D, Velazquez Abad A, Balcombe P, Dodds PE, Ekins P, Shah N, Ward KR. 2019 The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy & Environmental Science* 12, 463–491. (doi:10.1039/C8EE01157E)
25. Allakhverdiev SI, Kreslavski VD, Thavasi V, Zharmukhamedov SK, Klimov V V., Nagata T, Nishihara H, Ramakrishna S. 2009 Hydrogen photoproduction by use of photosynthetic organisms and biomimetic systems. *Photochemical and Photobiological Sciences* 8, 148–156. (doi:10.1039/b814932a)
26. Allakhverdiev SI et al. 2010 Photosynthetic Energy Conversion: Hydrogen Photoproduction by Natural and Biomimetic Means. In *Biomimetics Learning from Nature* (ed Amitava Mukherjee), pp. 49–75. InTech.
27. Sickerman NS, Hu Y. 2019 Hydrogenases. In *Methods in Molecular Biology*, pp. 65–88. (doi:10.1007/978-1-4939-8864-8_5)
28. Schuchmann K, Chowdhury NP, Müller V. 2018 Complex multimeric [FeFe] hydrogenases: Biochemistry, physiology and new opportunities for the hydrogen economy. *Frontiers in Microbiology* 9, 1–22. (doi:10.3389/fmicb.2018.02911)
29. Barber J, Tran PD. 2013 From natural to artificial photosynthesis. *Journal of The Royal Society Interface* 10, 20120984–20120984. (doi:10.1098/rsif.2012.0984)
30. Purchase RL, De Groot HJM. 2015 Biosolar cells: Global artificial photosynthesis needs responsive matrices with quantum coherent kinetic control for high yield. *Interface Focus* 5, 1–16. (doi:10.1098/rsfs.2015.0014)
31. Park H, Kim H, Moon G, Choi W. 2016 Photoinduced charge transfer processes in solar photocatalysis based on modified TiO₂. *Energy Environ. Sci.* 9, 411–433. (doi:10.1039/C5EE02575C)
32. Reece SY, Hamel JA, Sung K, Jarvi TD, Esswein AJ, Pijpers JJH, Nocera DG. 2011 Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts. *Science* 334, 645–648. (doi:10.1126/science.1209816)
33. Miyachi M, Ikehira S, Nishiori D, Yamanoi Y, Yamada M, Iwai M, Tomo T, Allakhverdiev SI, Nishihara H. 2017 Photocurrent Generation of Reconstituted Photosystem II on a Self-Assembled Gold Film. *Langmuir* 33, 1351–1358. (doi:10.1021/acs.langmuir.6b03499)
34. Terasaki N, Yamamoto N, Hiraga T, Sato I, Inoue Y, Yamada S. 2006 Fabrication of novel photosystem I-gold nanoparticle hybrids and their photocurrent enhancement. *Thin Solid Films* 499, 153–156. (doi:10.1016/j.tsf.2005.07.050)
35. Voloshin RA et al. 2019 Influence of osmolytes on the stability of thylakoid-based dye-sensitized solar cells. *International Journal of Energy Research* 43, 8878–8889. (doi:10.1002/er.4866)

36. Kavadiya S, Chadha TS, Liu H, Shah VB, Blankenship RE, Biswas P. 2016 Directed assembly of the thylakoid membrane on nanostructured TiO₂ for a photo-electrochemical cell. *Nanoscale* 8, 1868–1872. (doi:10.1039/C5NR08178E)
37. Calkins JO, Umasankar Y, O'Neill H, Ramasamy RP. 2013 High photo-electrochemical activity of thylakoid-carbon nanotube composites for photosynthetic energy conversion. *Energy & Environmental Science* 6, 1891–1900. (doi:10.1039/C3EE40634B)
38. Sekar N, Ramasamy RP. 2014 Recent advances in photosynthetic energy conversion. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 22, 19–33. (doi:10.1016/j.jphotochemrev.2014.09.004)
39. Voloshin RA, Bedbenov VS, Gabrielyan DA, Brady NG, Kreslavski VD, Zharmukhamedov SK, Rodionova M V., Bruce BD, Allakhverdiev SI. 2017 Optimization and characterization of TiO₂-based solar cell design using diverse plant pigments. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 8576–8585. (doi:10.1016/j.ijhydene.2016.11.148)
40. Mershin A, Matsumoto K, Kaiser L, Yu D, Vaughn M, Nazeeruddin MK, Bruce BD, Gratzel M, Zhang S. 2012 Self-assembled photosystem-I biophotovoltaics on nanostructured TiO₂ and ZnO. *Scientific reports* 2, 234. (doi:10.1038/srep00234)
41. Oshima T et al. 2020 An Artificial Z-Scheme Constructed from Dye-Sensitized Metal Oxide Nanosheets for Visible Light-Driven Overall Water Splitting. *Journal of the American Chemical Society* 142, 8412–8420. (doi:10.1021/jacs.0c02053)

ИСКУССТВЕННЫЙ ФОТОСИНТЕЗ



Сулейман Ифхан-оглы Аллахвердиев,
Заведующий лабораторией управляемого фотосинтеза,
Институт физиологии растений Российской академии наук

■ КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

До сих пор наши потребности в энергии удовлетворялись в основном за счет ископаемого топлива. Проблемы, связанные с этим ресурсом, становятся все более очевидными; они заставляют нас искать альтернативы. Одной из таких альтернатив является молекулярный водород. Природа говорит нам, что наиболее экономичным способом получения молекулярного водорода из воды является использование солнечного света. Мы должны скопировать лучшие достижения, сделанные

природой в этой области. Чтобы получить стабильную, функциональную искусственную копию, нам необходимо использовать последние достижения в области наноматериаловедения, органического и неорганического синтеза. В этом обзоре описаны последние достижения в области искусственного фотосинтеза. Упор делается на искусственные катализаторы окисления воды и на превращение протонов в водород.

■ ВВЕДЕНИЕ

По разным прогнозам, мировое потребление энергии в обозримом будущем будет расти (рис. 1А)¹. Этот рост сопровождается ростом спроса на ископаемое топливо, которое является основным источником энергии. Это

биомасса, проведенная несколько миллионов лет под высоким давлением². Мы, люди Земли, получаем энергию путем сжигания этой смеси органических молекул. Это достигается путем сжигания высокоэнергетических углеводов

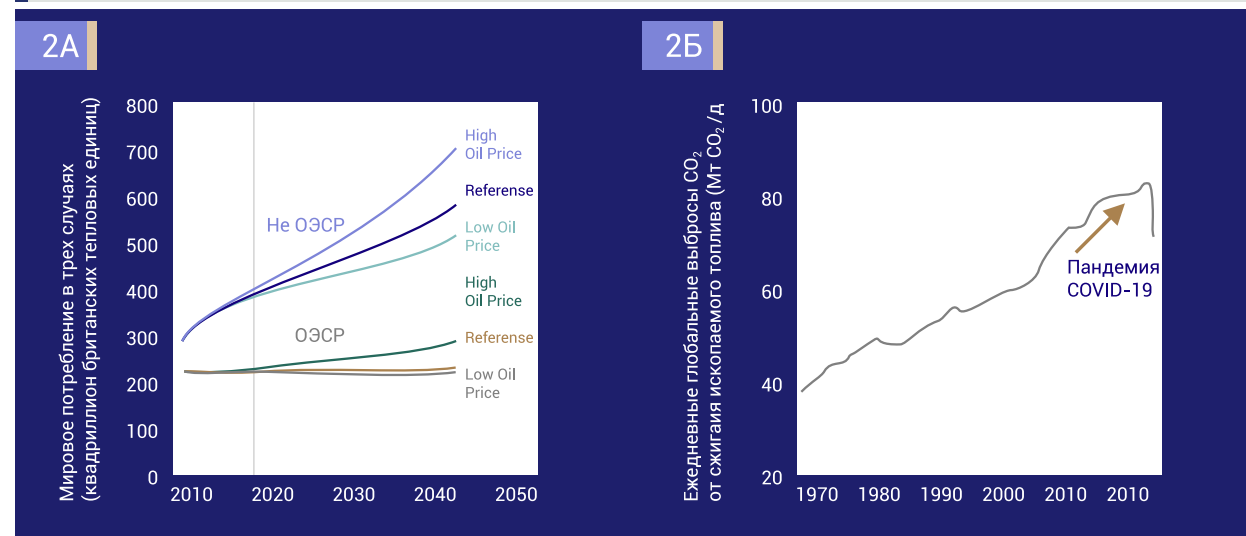
1 — МАЭ 2019
2 — Кианг, 2018

в котлах электростанций и в машинных двигателях. Конечным продуктом такого сжигания является углекислый газ (CO_2), точно такой же, который возникает в результате дыхательного процесса. И действительно, его атмосферная концентрация увеличивается (Рис. 1Б)³. CO_2 представляет собой парниковый газ! Таким образом, сжигание ископаемого топлива является одной из причин глобального потепления. Население всего мира уделяет всё больше внимания экологическим проблемам, связанным с данной тенденцией. Поиск безуглеродного источника энергии стал одной из важных мировых задач. С этой точки зрения, мы должны либо заменить углеводородное топливо на безуглеродное топливо, либо научиться добывать углеводороды из атмосферного CO_2 . Современный углеродный бюджет не сбалансирован; это связано с тем, что выброс CO_2 превышает его поглощение для производства биомассы. Основная цель

нашей экологической политики заключается в попытке поддержания концентрации CO_2 в воздухе на постоянном уровне.

Если бы мы могли синтезировать углеводы из атмосферного CO_2 со скоростью, сравнимой с темпами антропогенного производства CO_2 , это частично позволило бы решить экологическую проблему. Углекислый газ состоит из низкоэнергетических молекул; получение из него богатых энергией углеводов требует энергии. Природа предлагает нам использовать солнечную энергию для сокращения выбросов CO_2 . Организмы, осуществляющие кислородный фотосинтез, получают CO_2 из атмосферы и объединяют его с водородом (электронами и протонами), получаемым из обычной воды с помощью солнечной энергии. Основным средством добычи углеводов (карбогидратов) из CO_2 при помощи солнечного света для выращивания топливных культур является фотосинтез⁸.

РИСУНОК 1.



Мировое потребление энергии в трех случаях, рассчитанное отдельно для стран-членов ОЭСР (Организации экономического сотрудничества и развития) и для других стран⁴.

Среднегодовые среднесуточные выбросы в период с 1970 по 2019 гг. и ежедневные выбросы до конца апреля 2020 г. (резкое снижение в связи с пандемией COVID-19)⁷.



Главный недостаток этого способа — конкуренция за площади с сельскохозяйственными культурами. Другая проблема заключается в том, что этот метод не безуглеродный: синтез углеводов из CO_2 происходит намного медленнее, чем производство CO_2 электростанциями и двигателями.

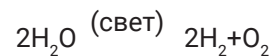
Также можно использовать безуглеродные соединения с высокой теплотворной способностью. На энергетической основе, водород (H_2) является весьма перспективным соединением,

способным заменить собой углеводороды. H_2 имеет высокую теплотворную способность 122 кДж/г⁹, что в 2,75 раза больше, чем у углеводородов¹⁰. Конечный продукт сгорания H_2 — вода. Таким образом, водород это действительно экологическое топливо. Если его производство не потребует переработки углеводородов, это будет безуглеродное топливо. Ответ, опять же, заключается в том, чтобы получать молекулярный водород из воды, с использованием солнечного света.

3 — Ле Кер и др., 2020
4 — Ле Кер и др., 2020
5 — Алахвердиев и др., 2009

6 — МАЭ 2019
7 — Ле Кер и др., 2020
8 — Бланкеншип, 2002

9 — МАЭ 2019
10 — Бабу и др., 2012



Необходимо помнить о том, что водород это газ, и он очень взрывоопасен, когда вступает в контакт с атмосферным кислородом! Да, взрывоопасность является недостатком газообразного водородного топлива. Однако эту проблему можно решить.

Благодаря своему изобилию, солнечный свет представляет собой весьма привлекательный источник энергии. Принимая во внимание весь солнечный спектр и всю облучаемую Солнцем площадь поверхности Земли, мы можем рассчитать, что Солнце всего за один час обеспечивает нашу планету энергией, эквивалентной всему объему энергии, используемому человечеству за год¹¹. В то же время солнечная энергия имеет ряд недостатков. Во-первых, она диффузна; обычные солнечные элементы с их 10% эффективностью способны удовлетворить современные глобальные потребности в энергии лишь будучи развернутыми на огромных площадях¹². Во-вторых, солнечное излучение поступает с перебоями. Солнечный свет, естественно, отсутствует в ночное время и практически отсутствует под плотными облаками. Для обеспечения достаточной эффективности солнечные преобразователи должны работать в тандеме с системами хранения¹³. Этот последний тезис относится в первую очередь к устройствам, преобразующим солнечную энергию в электрическую. В фотоэлектрохимических преобразователях конечные продукты могут сохранять энергию в своих химических связях. Другая проблема использования солнечной энергии это строительство систем преобразования. Такие системы должны быть эффективными, долговечными, экологичными и экономичными¹⁴. Только когда все четыре требования будут выполнены, эти системы смогут конкурировать на энергетическом рынке с ископаемым топливом или, по крайней мере, с системами сжигания ископаемого топлива на равных условиях в сложных энергетических сетях. Пока еще нет ни одной гелиосистемы, которая бы одновременно отвечала всем четырем требованиям.

Как я уже упоминал выше, фотоиндуцированная фиксация атмосферного CO_2 фотосинтезирующими организмами и производство биомассы происходит с недостаточной скоростью, чтобы нивелировать дисбаланс углерода. Кроме того, фотосинтетическая эффективность преобразования солнечной энергии в энергию химической связи слишком мала¹⁵. Однако же, в основе фотосинтеза лежит очень эффективный и точно отлаженный механизм. Он синтезирует АТФ, используя трансмем-

бранный протонный градиент, который, в свою очередь, образуется за счет энергии света. Исследование этого механизма необходимо для разработки эффективного, экономичного и экологичного преобразователя солнечного света. А вот природная метаболическая система уже успешно удовлетворяет этим требованиям. Действительно, природа использует широко распространенные химические элементы и доступные источники энергии с максимальной эффективностью и минимальными утечками энергии. К сожалению, «задачи» преобразования солнечного света у растений и людей не совпадают, и поэтому для удовлетворения своих потребностей мы не сможем использовать фотосинтетический аппарат в его изначальном виде. Фотосинтетический аппарат способен поддерживать свою жизнеспособность в определенных условиях окружающей среды; он устроен так, чтобы непрерывно взаимодействовать с другими системами живой клетки. Он постоянно обновляет свои компоненты благодаря взаимодействию с системой экспрессии генов. Кроме того, его эффективность меняется в зависимости от изменений окружающей его среды. Наша же цель заключается в том, чтобы получить как можно больше полезной энергии от солнечного света, создав надежную систему. Низкая надежность отдельных компонентов фотосинтетического аппарата делает его неподходящим для искусственного солнечного преобразователя. Я считаю, что для получения энергии мы вряд ли будем использовать собственную фотосистему как таковую. Более вероятно, что мы будем имитировать нативный процесс, поместив его в более стабильную и подходящую искусственную систему. Такие искусственные устройства должны обладать преимуществами естественного фотосинтеза и быть эффективными и устойчивыми. Фраза «искусственный фотосинтез» является общим названием для всех процессов, имитирующих естественный фотосинтез, нацеленных на использование солнечного света для производства высокоэнергетических химических веществ, но с гораздо более высокой эффективностью и простотой конструкции для форсированного и крупномасштабного производства¹⁶. Несмотря на нерешенные проблемы, препятствующие выходу систем искусственного фотосинтеза на мировой энергетический рынок, успехи, достигнутые в этом направлении, весьма и весьма заметны. В этой главе я рассмотрю искусственный фотосинтез в связке с его естественным прототипом и обрисую различные методики, которые были разработаны на данный момент.

КИСЛОРОДНЫЙ ФОТОСИНТЕЗ И ВОДОРОДНЫЙ ОБМЕН

Термин «фотосинтез» обычно относится к метаболическим процессам фотодинамической выработки окислительно-восстановительных эквивалентов и молекул АТФ и к последующему синтезу высокоэнергетических органических соединений из низкомолекулярных предшественников с использованием снижающей мощности в форме молекул НАДФН (или НАДФ) и АТФ. Синтез углеводов из CO_2 является основным процессом, где задействуются фоторождаемые НАДФН и АТФ¹⁷. В число первичных фотореакций, приводящих к образованию молекул НАДФН и АТФ, входит поглощение света антенными пигментами и передача энергии возбуждения в реакционные центры; разделение зарядов в реакционных центрах; и перенос электронов и протонов. Они происходят в специальных фотосинтетических мембранах, тилакоидных мембранах. Кванты света поглощаются пигментами, локализованными в специальных пигментно-белковых комплексах. Энергия этих квантов, если она не рассеивается в виде тепла или света (флуоресценция), активирует перенос электронов от первичного донора к окислительно-восстановительному эквиваленту. Первичный донор (H_2O) имеет гораздо больший положительный окислительно-восстановительный потенциал, чем пара НАДФ/НАДФН, и этот перенос электронов термодинамически неблагоприятен. Этот процесс становится возможным только после фотоиндуцированного разделения заряда на две фотосистемы (I и II). Цепь переноса электрона (ЦПЭ) содержит пигментно-белковые комплексы, так называемые реакционные центры (РЦ), которые выполняют первичные фотоиндуцированные окислительно-восстановительные реакции. Энергия света запускает разделение зарядов в двух реакционных центрах: особые димеры пигмента после возбуждения светом уменьшают первичные акцепторы, расположенные определенным образом по отношению к особым парам на РЦ. После первичных фотохимических процессов и нескольких ранних вторичных реакций переноса электронов одна часть РЦ получила достаточный окислительно-восстановительный потенциал, чтобы окислить первичный донор, а другой кофактор стал достаточно редокс-негативным, чтобы уменьшить окислительно-восстановительный эквивалент. РЦ-пигменты, хлорофиллы, как правило, сами не поглощают кванты света; их поперечное сечение поглощения слишком

невелико (их количество слишком мало) для эффективного поглощения света. Фотосинтетические организмы используют специальные пигментно-белковые антенные комплексы для сбора света, чтобы поглощать свет и направлять на РЦ энергию возбуждения. Его структура увеличивает количество фотонов и диапазон энергий фотонов, которые могут быть использованы РЦ для разделения заряда¹⁸. Поскольку электроны транспортируются через электрон-транспортную цепь, протоны (H^+) вне тилакоида переносятся во внутреннее тилакоидное пространство¹⁹. Там генерируется фотоиндуцированный трансмембранный градиент протонов. Этот градиент в свою очередь активирует другой трансмембранный белок, АТФ-синтазу, и начинается синтез АТФ. Линейный перенос электронов описан выше. Еще один способ переноса заряда — перенос циклического электрона. Этот вид переноса электронов приводит к фотогенерации трансмембранного градиента протонов, но не дает окислительно-восстановительных эквивалентов.

Существует два типа реакционных центров, которые используют разные акцепторы электронов: хинонового типа (Фотосистема II) и железо-серного типа (Фотосистема I). Они используют световые кванты разных длин волн. От типа РЦ, отчасти, может зависеть, будет ли транспортировка линейной или циклической. Фотосинтетические организмы присутствовали на Земле уже около 3,4 миллиардов лет назад. Самый ранний фотосинтез был аноксигенным. В качестве основного донора аноксигенные организмы использовали сероводород, водород и элементарную серу²⁰. Эти соединения имеют меньший положительный окислительно-восстановительный потенциал, чем вода, и им требуется меньше энергии для окисления и переноса электронов в НАДФ+. Однако же, они не так широко распространены, как вода. Кислородный фотосинтез начался более 2,4 миллиардов лет назад. В отличие от аноксигенных фотосинтетических бактерий, которые используют только один тип РЦ, кислородный фотосинтез задействует РЦ обоих типов одновременно²¹. Использование двух разных РЦ позволяет фотосинтезирующим организмам добывать электроны и протоны из воды. Перспективу Z-схемы, используемой для запуска кислородного фотосинтеза, описал в своей работе Говинджи (2017)²². Это был действительно эволюционный прорыв.

11 — Концепшен и др., 2012

12 — Концепшен и др., 2012

13 — Концепшен и др., 2012

14 — Перчейз и др., 2015

15 — Барбер и др., 2013

16 — Концепшен и др., 2012

17 — Шевела и др., 2018

18 — Макконнелл и др., 2010

19 — Аллахвердиев и др., 2010

20 — Брун и др., 1995

21 — Бланкеншип и др., 1998

22 — Говинджи и др., 2017

РИСУНОК 2.

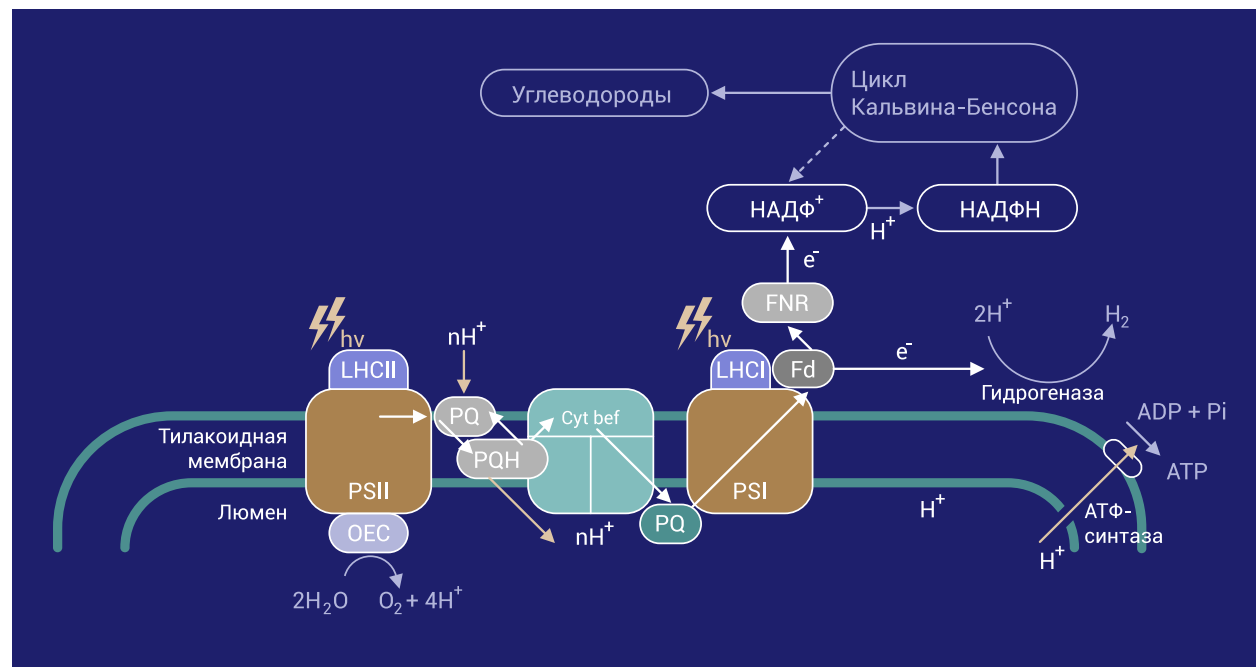


Схема кислородного фотосинтеза и получения H_2 на солнечной энергии за счет электронов из фотосинтетического ЦПЭ²⁹. Все обозначения расшифрованы в основном тексте.

Окислительно-восстановительный потенциал воды очень силен, а энергии одного видимого кванта явно недостаточно для переноса электронов из воды в НАДФ+. Работая в tandem, два разных РЦ позволяют использовать два фотона для переноса электронов из воды в НАДФ. Кислородный фотосинтез представляет собой хороший прототип для искусственного фотосинтеза, потому что в этом случае в качестве источника протонов и электронов для химического топлива используется обычная вода. В этом разделе мы в общих чертах обрисовываем основные этапы кислородного фотосинтеза (Рис. 2).

Кислородный фотосинтез осуществляется растениями и цианобактериями²³. РЦ в кислородных организмах связаны со светособирающими и вспомогательными белками, присутствующими в их фотосистемах. Вот три основных комплекса, которые участвуют в кислородном линейном переносе электронов: PS II, выполняющий водоокисление, или, другими словами, кислородвыделяющий комплекс (КВК), РЦ хинонового типа и PS I, содержащий РЦ типа FeS, и цитохромный комплекс b6/f (Cyt b6/f)²⁴. Каждая из фотосистем, PS I и PS II, соединяется со своим внешним светосборным комплексом, LHCI и LHCII соответственно. РЦ PS II имеет специальную форму Chla, P680 (особая пара). Электрон из возбужденного P680 переносится через ряд носителей

в цитохромный комплекс (полный обзор PS II см. в работе Выдржински и Сатоха (2005)²⁵, обзор PS I см. в работе Голбека (2006)²⁶, а обзор комплекса Cyt b6/f, см. в работе Крамера и Калласа (2016)²⁷). В число участников этого переноса входят связанные кофакторы феофитин и QA (одноэлектронный акцептор), зафиксированные в белковом каркасе PS II и подвижном носителе пластохиноне (PQ). Электроны, полученные из воды, переносятся на окисленный P680²⁸. Электроны, имеющиеся на редуцированном PQ, сначала попадают в цитохромный комплекс b6/f, а оттуда на PSI через пластоцианин (PC). В PS I они переходят с РЦ возбужденной специальной пары PS I (P700) на ферредоксин (Fd). Окисленный P700 восстанавливается за счет приема электронов от восстановленного PC. Обычно ферредоксин переносит электроны на фермент ферредоксин-НАДФ+-оксидоредуктаза (FNR). Кислородообразующий комплекс, пластохинон и цитохромный комплекс b6/f участвуют в генерации протонного градиента через тилакоидную мембрану, которая, в свою очередь, используется АТФ-синтазой для образования АТФ (рис. 2). Молекулы АТФ и НАДФН необходимы в ферментативном цикле Кальвина-Бенсона ассимиляции CO_2 и производства углеводов.

Фотосинтез это ключевой элемент сложной системы взаимосвязанных метаболических

путей. У цианобактерий и многих микроводорослей он связан с метаболизмом водорода, который обеспечивается специальными ферментами, гидрогеназой или нитрогеназой (рис. 2). Эти ферменты катализируют обратимое окисление молекулярного водорода³⁰. В цианобактериях гидрогеназа может синтезировать H_2 в анаэробных условиях, используя электроны и протоны, которые образуются в результате окисления воды и перенаправляются на уровне ферредоксина / НАДФН в гидрогеназу³¹. Этот «фотосинтез» H_2 подходит для цианобактерий, но не для водорослей. Кроме него, существует другой метаболический путь производства водорода. Это фотоферментация, которая эффективно обеспечивается зелеными водорослями с гидрогеназами, более чувствительными к кислороду. Первым этапом фотоферментации является аэробный фотосинтез углеводов по циклу Кальвина-

Бенсона. Второй этап — анаэробное окисление накопленных восстановителей и НАДФ-опосредованный перенос электронов в пул PQ³². Через PQ, комплекс b6/f и фотоактивируемую систему PS I электроны переходят в гидрогеназу, где H_2 восстанавливается. Для другого пути синтеза H_2 в фототрофных организмах требуется другой фермент, называемый нитрогеназой. Этот путь намного менее эффективен по сравнению с другими путями, что делает его экономически нецелесообразным³³.

Фотосинтез задействует энергию солнечного света для синтеза химических веществ с высокой теплотворной способностью (углеводы и водород), с использованием электронов и протонов из обычной воды. Данный факт делает этот естественный метаболический процесс очень привлекательным для искусственного фотосинтеза.

■ ВОДОРОДНОЕ ИЛИ ИСКОПАЕМОЕ ТОПЛИВО

Жидкое углеродное топливо является привлекательным источником энергии для существующей на данный момент энергетической инфраструктуры³⁴. Природа производит топливо на основе углерода, в том числе ископаемое топливо и биомассу. К сожалению, эффективность фотопреобразования CO_2 и воды в углеводы очень невелика³⁵. Также разрабатываются искусственные системы для фотохимического производства углеродного топлива из CO_2 ³⁶. Однако же, эти процессы будут гораздо сложнее, чем производство водорода, потому что в них вовлечены более сложные многэлектронные химические реакции. Кроме того, реакция синтеза углеводов из CO_2 и H_2O требует больше энергии, чем производство H_2 . Еще одним препятствием на пути реализации такой системы является низкая концентрация CO_2 в атмосфере³⁷. Топливо на основе углерода после сгорания образует парниковые газы. Чтобы поддерживать концентрацию CO_2 в атмосфере на постоянном уровне, скорость его синтеза должна быть сопоставима со скоростью выброса CO_2 .

Подавляющее большинство существующей топливной инфраструктуры создано для жидкого топлива. Тем не менее, газообразное водородное топливо имеет много преимуществ, и некоторые мировые производители выпустили ограниченные серии автомобилей с водородными двигателями³⁸. По сравнению с альтернативными видами топлива водород имеет более высокое содержание энергии на

единицу массы. Это безуглеродное топливо, после сгорания оно дает только воду. H_2 может быть получен из метана в ходе реакции в системах газоснабжения, газификации и возобновляемой жидкой конверсии ископаемого топлива или биомассы. Кроме того, молекулярный водород может быть получен из молекул воды в ходе реакций высокотемпературного термохимического расщепления воды и электролитического расщепления воды. Все эти методы требуют источника на основе углерода и высокой температуры или высокого напряжения. Температура и напряжение генерируются во время сжигания ископаемого топлива. Таким образом, полученный H_2 не является безуглеродным топливом³⁹. Эта проблема может быть решена использованием солнечного света. Водород будет естественным выбором, когда сырьем является вода. Чтобы получить водород, необходимо восстановить протоны из воды. Эта реакция требует меньше энергии, чем синтез углеводов из H_2O и CO_2 . Именно поэтому можно ожидать, что эффективность продуцирования H_2 будет выше, чем при фотосинтезе углеводов⁴⁰. На данный момент разрабатывается много различных фотокатализаторов для превращения воды в водород. Основываясь на этих фактах, мы можем предсказать, что водород может играть ключевую роль в будущей технологии использования возобновляемых источников энергии. Системы производства водорода описаны ниже.

23 — Наджафпур и др., 2013

24 — Аллахвердиев и др., 2009

25 — Выдржински и др., 2005

26 — Голбек, 2006

27 — Голбек, 2006

28 — Нат и др., 2015

29 — Аллахвердиев и др., 2010

30 — Шухман и др., 2018

31 — Аллахвердиев и др., 2009

32 — Allakhverdiev et al., 2010

33 — Аллахвердиев и др., 2010

34 — Перчейз и др., 2015

35 — Барбер и др., 2013

36 — Концепшен и др., 2012

37 — Перчейз и др., 2015

38 — ГПерчейз и др., 2015

39 — Нат и др., 2015

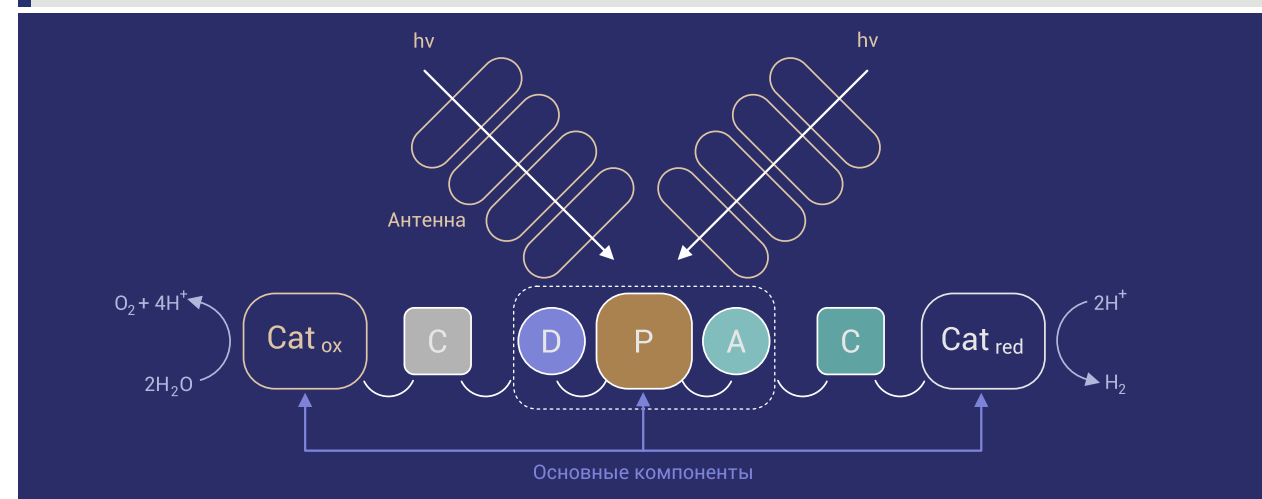
40 — Перчейз и др., 2015

ВОДОРОДНОЕ ИЛИ ИСКОПАЕМОЕ ТОПЛИВО

Гипотетические системы искусственного фотосинтеза должны состоять из нескольких компонентов (рис. 3), каждый из которых имеет прототип в процессе естественного фотосинтеза:⁴¹

- Фотосенсибилизатор, возбуждаемый энергией от фотонов, аналогичный фотосенсибилизатору, участвующему в специальной паре в РЦ.
- Антенная система, поглощающая фотоны и направляющая энергию в реакционный центр; также может защищать систему путем рассеивания избыточной световой энергии⁴².
- Донорно-акцепторная система, которая в сочетании с фотосенсибилизатором может под действием света генерировать состояние с разделенными зарядами, аналогично донорной и акцепторной частям естественных фотосистем. Восстановительный катализатор для производства водорода, например, гидрогеназа.
- Катализатор окисления для окисления воды, например, КВК. Электронные носители, обеспечивающие перенос электронов от катализатора окисления к донору электронов, аналогично пластоцианину для PS I.
- Электронные носители, обеспечивающие перенос электронов от акцептора электронов к восстановительному катализатору, аналогично ферредоксину для PS I и гидрогеназы.

РИСУНОК 3.



Схематическое изображение системы искусственного фотосинтеза для производства водорода. P — фотосенсибилизатор; A — акцептор электронов; D — донор электронов; C — переносчик электронов; Cat_{ox} — катализатор окисления воды; Cat_{red} — катализатор восстановления H⁺.⁴³

В данной модели каждый компонент выполняет свою функцию. Это большое упрощение. Кроме того, модель описывает только один фотосенсибилизатор, взаимодействующий как с катализаторами окисления, так и с катализаторами восстановления. Это отличается от кислородного фотосинтеза, который задействует два типа РЦ, работающих в тандеме. Фактические преобразователи могут значительно отличаться от этой приближенной модели. Во-первых, одни и те же компоненты могут выполнять разные функции. Например, фотосенсибилизатор, первичный донор и катализатор окисления могут представлять собой

один и тот же состав, фотокатализатор⁴⁴. Во-вторых, искусственный фотосинтез в некоторых случаях может задействовать и два фотосенсибилизатора, как при естественном фотосинтезе. Во многих экспериментальных устройствах каждый катализатор привязан к своему фотосенсибилизатору⁴⁵. В настоящее время отдельные компоненты исследуются чаще, чем устройства искусственного фотосинтеза в целом⁴⁶.

Необходимо помнить о том, что все промежуточные стадии фотоэлектрохимического преобразования, включая, например, перенос электронов с фотосенсибилизатора на ката-

лизатор восстановления, отнимают часть энергии фотонов и снижают эффективность преобразования энергии. Все потери энергии должны быть учтены в так называемом энергетическом бюджете. Этот бюджет рассчитывает баланс между подводимой энергией и всеми энергиями, используемыми на разных путях, включая потери и желаемое потребление⁴⁷.

Можно выделить четыре подхода к искусственному фотосинтезу в зависимости от природы используемых материалов: органические, неорганические, органическо-неорганические и гибридные. Органические системы состоят из органических или металлоорганических комплексов, имитирующих аналогичные элементы аппарата естественного фотосинтеза. Неорганические системы представляют собой полупроводниковые или полупроводниковые устройства. Органическо-неорганические системы сочетают в себе лучшие свойства органических и неорганических материалов и представлены полупроводником или проводником, сенсибилизированным органическими катализаторами и фотосенсибилизаторами. В гибридных системах нативные или модифицированные ферменты и компоненты аппарата фотосинтеза используются в конъюгации с неорганическими субстратами⁴⁸.

В начале 1970-х гг., Фудзисима и Хонда⁴⁹ сообщили о результатах своих первых экспериментальных работ в области искусственного фотосинтеза. У них получилось выполнить окисление воды с помощью фотокатализаторов TiO₂⁵⁰. В фотоэлектрохимической ячейке с анодом TiO₂ и катодом Pt, генерация O₂ на освещаемом аноде сопровождается образованием водорода на катоде. Эта работа заложила основу для создания неорганических устройств искусственного фотосинтеза⁵¹. Следует отметить, что эффективность полупроводника как катализатора невелика⁵². Широкозонные

полупроводники стабильны, но они поглощают только ультрафиолетовое излучение. Полупроводники с узкой запрещенной зоной могут поглощать видимый свет, но они подвержены коррозии⁵³. По перечисленным выше причинам, неорганические устройства пока что малоперспективны.

Нативные ферменты очень чувствительны к воздействию окружающей среды, такой как температура, высокая освещенность и некоторые активные химические соединения⁵⁴. Однако же, изучить эти системы следует затем, чтобы получить больше информации о естественном подходе к фотосинтезу.

Изучение органических или, в частности, органико-неорганических систем, кажется, имеет лучшее будущее. Эта область исследований зародилась в 1974 году с экспериментальной демонстрации того, что металлоорганический комплекс, ион трис (бипиридин) рутения (II) [Ru(bpy)₃]²⁺, может играть роль, аналогичную особой паре реакционного центра в фотосинтезе⁵⁵. В органико-неорганической системе полупроводник представляет собой систему переноса заряда: дыры проходят, чтобы окислить катализатор окисления (фото), а электроны проходят, чтобы редуцировать катализатор восстановления (фото) через полупроводник. Кроме того, полупроводник играет роль каркаса и стабилизатора для хрупких органических компонентов. Этим системам нужны надежные, эффективные и недорогие фотосенсибилизаторно-каталитические комплексы. Подражание каталитическому центру нативных ферментов и хромофоров в более стабильной оболочке несет в себе большие возможности для будущих исследований. Ниже мы кратко изложим достижения в области искусственного восстановления и катализаторов окисления, которые можно использовать в полупроводниковой подложке.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ИСКУССТВЕННОГО ФОТОСИНТЕЗА

КИСЛОРОД-ВЫДЕЛЯЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ И ИХ ИСКУССТВЕННЫЕ АНАЛОГИ

Искусственный фотосинтез должен объединять процесс одноэлектронного переноса с процессом многоэлектронного катализатора. Эти катализаторы должны накапливать окислительно-восстановительные эквиваленты, аналогичные тем, что присутствуют

в нативном КВК. В естественном фотосинтезе задействован кластер переходного металла, позволяющий катализировать многоэлектронные реакции. Активным участком окисления воды является кластер CaMn₄O₅ (рис. 4А).

ОЭС окисляет воду с низким перенапря-

41 — Нат и др., 2015
42 — Макконнелл и др., 2010
43 — Алахвердиев и др., 2010

44 — Хашимото и др., 2005
45 — Барбер и др., 2013
46 — Нат и др., 2015

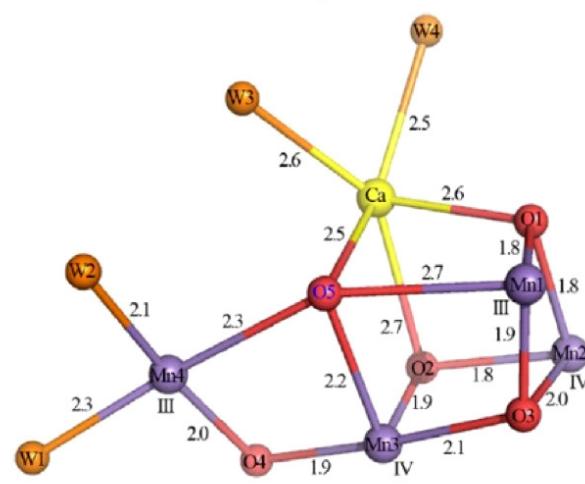
47 — Перчейз и др., 2015
48 — Перчейз и др., 2015
49 — Бабу и др., 2012

50 — Концепшен и др., 2012
51 — Хашимото и др., 2005
52 — Барбер и др., 2013

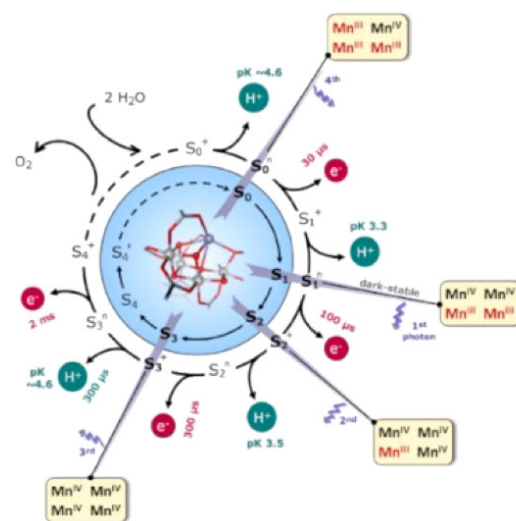
53 — Гретцель, 2001
54 — Волошин и др., 2015
55 — Нат и др., 2015

56 — Наджафпур и др., 2020

РИСУНОК 4.



Не подверженная радиационным повреждениям структура кластера Mn_4CaO_5 в PSII, из *Thermosynechococcus vulcanus* в состоянии S1 с разрешением 1,95 Å.



Расширенный цикл реакции фотосинтетического окисления воды (внешний цикл) по сравнению с классической моделью S-состояния (внутренний цикл). Расширенный цикл включает в себя не только перенос электрона из комплекса Mn_4CaO_5 в YZ, но также удаление протона из комплекса или его лигандного окружения. Нижние индексы обозначают количество эквивалентов окисления, накопленных в комплексе марганца, а верхние индексы обозначают заряд относительно стабильного в темноте состояния S1 (+ означает положительный; n – нейтральный). Значения pK, указанные на приведенной выше диаграмме, взяты из опубликованных замеров⁵⁶.

жением и большим числом оборотов. Кальций и магний, используемые в этом каталитическом центре, представляют собой часто встречающиеся на земле металлы. Четыре иона кислорода, три иона марганца и один ион кальция образуют асимметричную структуру⁵⁷. В соответствии с более ранней теорией, окисление воды происходит в пять этапов, по так называемому циклу S-состояния. Известно, что переходы S-состояний, $S_0 \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow S_2$, $S_2 \rightarrow S_3$ и $S_3 \rightarrow S_4$, вызваны фотохимическим окислением P680. Известно, что переход $S_4 \rightarrow S_0$ не зависит от света. На первых четырех стадиях четыре окислительных эквивалента последовательно накапливаются в кластере $CaMn_4O_5$, с выделением молекулы кислорода уже на заключительной стадии. Однако более поздний расширенный цикл S-состояния предполагает девять различных промежуточных этапов в цикле окисления воды (Рис. 4б)⁵⁸.

На данный момент разработано множество искусственных катализаторов выделения кислорода на основе рутения и иридия⁵⁹. Поскольку это редкие металлы, ожидается, что катализаторы на их основе будут дорогими.

Таким образом, в настоящее время внимание уделяется разработке искусственного КВК, состоящего из легкодоступных элементов, таких как марганец, кобальт, железо. Особый интерес представляют искусственные катализаторы на основе марганца, поскольку этот металл на земле встречается в изобилии и используется естественной фотосистемой. Кластер $CaMn_4O_5$ в PSII можно рассматривать как кластер оксидов марганца в белковой среде⁶⁰. Согласно последним отчетам, наноразмерные оксиды марганца могут рассматриваться как образцовые КВК⁶¹. Разрабатывается большое количество таких катализаторов, которые отличаются структурой каталитического центра и структурой органической оболочки⁶². Органическая оболочка определяет степень окисления каталитического центра. Существует много публикаций (см. ниже) о воздействии различных лигандов, прикрепленных к центральным ионам марганца. В их числе $(OH_2)(терпи)Mn(\mu-O)_2Mn(терпи)(OH_2)]^{3+}$ и их производные (рис. 5А), фталоцианин марганца (рис. 5Б), порфирин марганца, комплексы триоксидов марганца⁶³. Органиче-

57 — Наджафур и др., 2016

58 — Наджафур и др., 2016

59 — Барбер и др., 2013

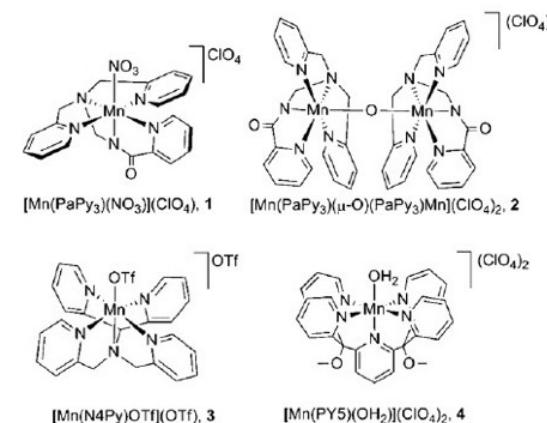
60 — Нат и др., 2015

61 — Мусазаде и др., 2019

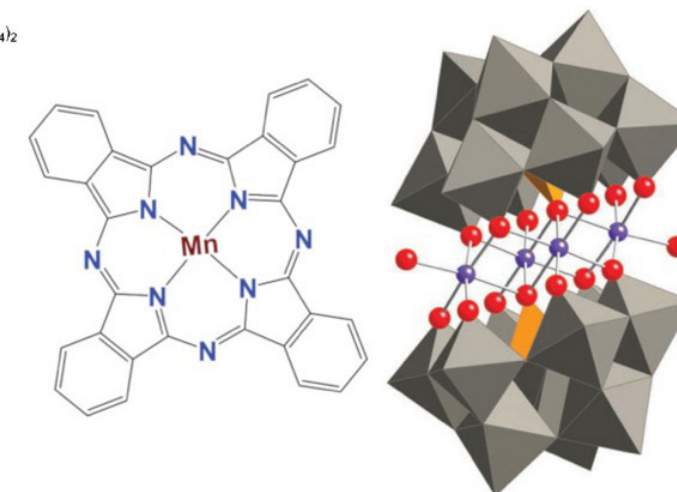
62 — Наджафур, 2012

63 — Янг и др., 2013

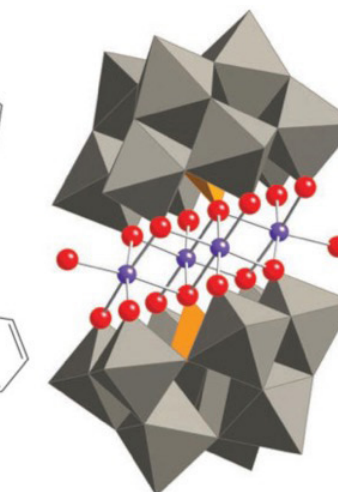
РИСУНОК 5.



Комплексы марганца, использованные исследовательской группой Брудвига;



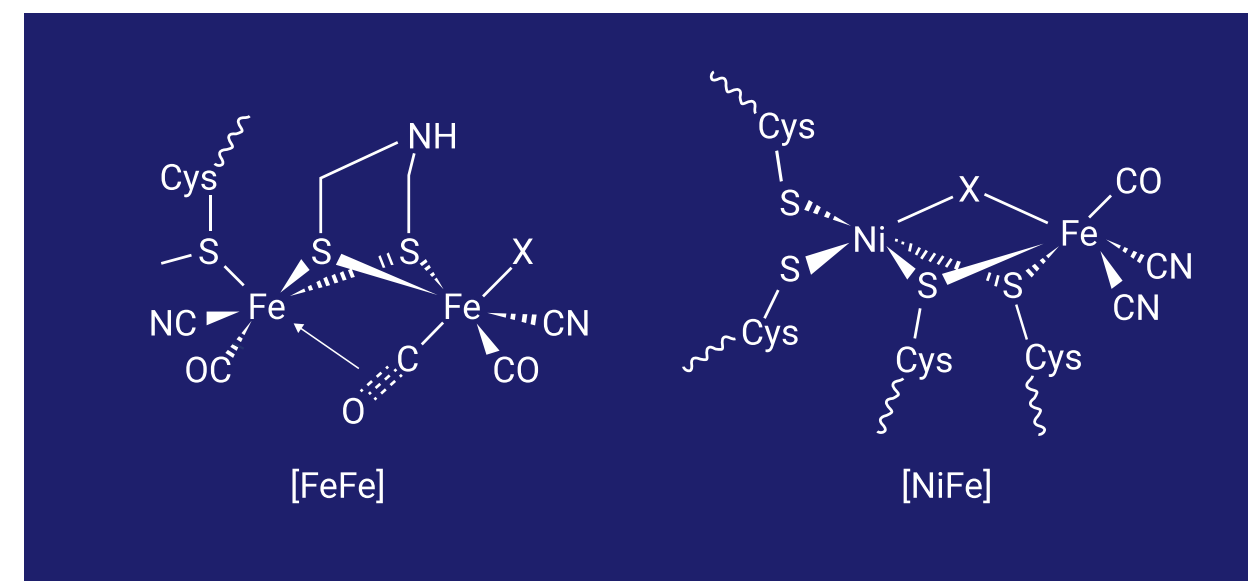
Структура фталоцианина марганца



Ядро Co_4O_{16} стабилизированное в пределах лиганда [PW9O34], синтезированного группой Хилла.

ская оболочка является чувствительной частью катализатора. Для решения этих проблем необходимо поощрять разработку полностью неорганических катализаторов. В числе успешных примеров таких катализаторов — комплексы триоксидов кобальта, координированные и стабилизированные полиоксометалатными лигандами (рис. 5В)⁶⁴. Еще одна важная

проблема — способность самостоятельно собирать и самостоятельно восстанавливать рассматриваемый искусственный фермент. Было доказано, что это свойство справедливо как для кобальт-оксидфосфатного катализатора, так и для нескольких марганцевых катализаторов⁶⁵.

РИСУНОК 5. Активные центры [FeFe]-гидрогеназы (слева) и [NiFe]-гидрогеназы (справа)⁶⁶

64 — Йин и др., 2010

65 — Рис и др., 2011

66 — Аллахвердиев и др., 2010

ГИДРОГЕНАЗЫ И ИХ ИСКУССТВЕННЫЕ АНАЛОГИ

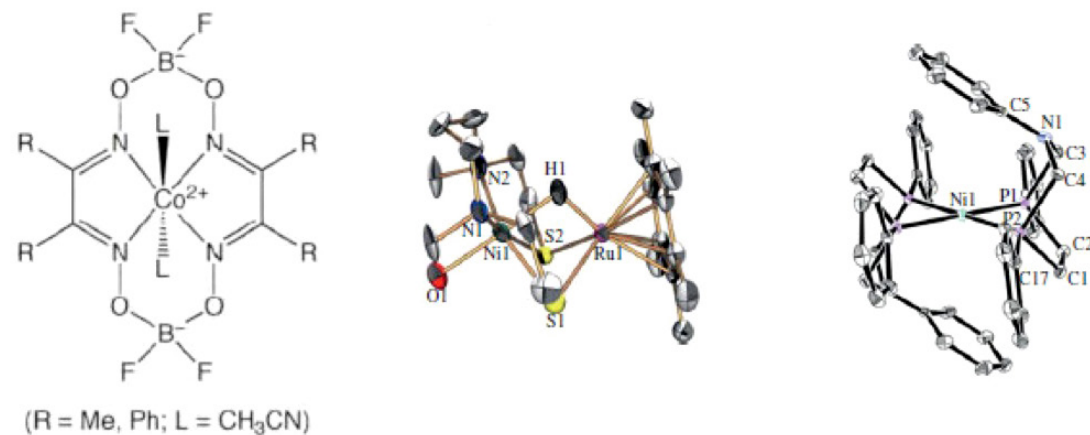
Природные гидрогеназы делятся на три основных класса: [NiFe] — и [FeFe] — и [Fe]-гидрогеназы⁶⁷. [Fe]-гидрогеназы были обнаружены только у архей и недостаточно изучены⁶⁸. Каталитический центр биметаллических гидрогеназ представлен двумя ионами металлов, NiFe и FeFe соответственно (рис. 6). Остаточные цистеины, дитиолаты и лиганды CO и CN₂ координируют ион металла в тандеме. Протоны проходят в каталитический центр через специальный путь переноса протонов. Здесь перенос молекулярного водорода обеспечивается газовыми каналами. Кроме того, кластеры [FeS] обеспечивают перенос электронов⁶⁹.

Наиболее популярным неорганическим катализатором производства водорода является платина. Она весьма эффективна, но, благодаря тому, что платина — благородный металл, устройства на ее основе стоят дорого. Гидрогеназа задействует металлы, которые в изобилии присутствуют в земной коре, и частота действия этих ферментов также очень высока. Гидрогеназа обладает той же электрохимической активностью, что и наночастицы платины⁷⁰. Однако же, гидрогеназа очень чувствительна к кислороду⁷⁰. Таким образом, эксплуатация гидрогеназ в качестве промышленных катализаторов нецелесообразна. Тем не менее, нативная гидрогеназа является основой для искусственных катализаторов производства водорода.

Первый экспериментальный металлоорганический катализатор для получения водорода содержал родий (Rh) или иридий (Ir). Родия и иридия в земной коре содержится даже меньше, чем платины⁷¹. Как и в случае с катализаторами, выделяющими кислород, менее дорогие переходные металлы, железо, кобальт и никель, показали многообещающие результаты в качестве катализаторов производства H₂⁷². Кобальт является популярным металлом для строительства каталитических устройств⁷³. В катализаторах восстановления протонов на основе кобальта комплексы Co(III)-гидрид обычно считаются важными промежуточными соединениями (рис. 7A)⁷⁴.

Особенно интересны железо и никель, поскольку они используются нативной гидрогеназой. Основными проблемами искусственных катализаторов, основанных на этих металлах, являются эффективность и стабильность. Ого и др. сообщают о катализаторе, основанном на никеле-рутениевом биметаллическом каталитическом центре⁷⁵. Замена железа более жизнестойким рутением повышает стабильность катализатора (рис. 7б). Искусственные катализаторы не обязательно должны содержать биметаллический центр. Группа Хельма получила высокоэффективный катализатор, основанный на комплексе [Ni(P(Ph)(2) N(Ph))(2)](BF₄)(2), где (P(Ph)(2) N(Ph)) = 1,3,6-трифенил-1-аза-3,6-дифосфациклопентан⁷⁶. Этот комплекс содержит только один металл, никель (рис. 7в).

РИСУНОК 7.



(а) — Кобальтовый комплекс, который производит водород с небольшим перенапряжением⁷⁷; (б) — Модели [NiRu], разработанные группой Ого⁷⁸; (в) — Биотехнологическая модель, разработанная группой Дюбуа⁷⁹.

67 — Барбер и др., 2013
68 — Шухманн и др., 2018
69 — Барбер и др., 2013
70 — Аллахвердиев и др., 2010

71 — Аллахвердиев и др., 2010
72 — Барбер и др., 2013
73 — Аллахвердиев и др., 2010
74 — Ху и др., 2005

75 — Ого и др., 2007
76 — Хельм и др., 2011
77 — Ху и др., 2005
78 — Ху и др., 2007
79 — Хельм и др., 2011

■ ДРУГИЕ ИСКУССТВЕННЫЕ КОМПОНЕНТЫ

В данном разделе мы сосредоточим свое внимание только на разработке искусственных катализаторов. Важными элементами искус-

ственного фотосинтеза наряду с катализаторами являются фотосенсибилизаторы, антенны и электронные преобразователи.

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ

В искусственных фотосинтетических системах наиболее успешными фотосенсибилизаторами являются полипиридинные комплексы рутения. Они успешно применялись в системе производства водорода, а также в солнечных элементах, генерирующих фото-токи⁸⁰. Эти комплексы включают в себя редкий

и дорогой металл рутений, что делает их менее коммерчески перспективными. Однако же, сенсибилизатора на основе рутения можно в перспективе заменить недорогим органическим фотосенсибилизатором на основе фталоцианина⁸¹.

АНТЕННА

Что касается антенны, то фотосенсибилизаторы на основе рутения имеют широкий спектр поглощения и часто используются без какого-либо искусственного антенного комплекса, как в сенсибилизированном красителем солнечном элементе⁸². В то же время в условиях слабой освещенности или в случае

применения фотосенсибилизатора с более узким спектром поглощения желательно использовать антенну. Кроме того, антенна может защищать систему от сильного света⁸³. Искусственные антенны включают в себя органические дендритные молекулы и неорганические квантовые точки⁸⁴.

ДОНОР, АКЦЕПТОР, НОСИТЕЛЬ ЗАРЯДА

Во-первых, следует отметить, что металлоорганические фотосенсибилизаторы выполняют перенос заряда от металла к лиганду, таким образом, сочетая в себе функцию фотосенсибилизатора и донора. Система переноса заряда может включать в себя растворимый носитель

электронов, например, метилвиологен и ЭДТА, и твердый полупроводник, несущий электроны и дырки. Слабым местом этого устройства часто является движение растворимых медиаторов⁸⁵.

ИСКУССТВЕННЫЙ ЛИСТ

Полупроводники могут одновременно служить как поглотителями света, так и сепараторами заряда. Однако же, полупроводники с широкой запрещенной зоной могут поглощать только небольшую ультрафиолетовую фракцию солнечного света, а полупроводники с узкой запрещенной зоной не подходят для устройств солнечного и водородного излучения из-за своей коррозионной активности. В то же время, широкозонные полупроводники могут служить в качестве систем переноса электронов и дырок и обеспечивать контакт между выделяющимся кислородом и катализаторами получения водорода. Действительно, это основа так называемого «искусственного листа». Успешный пример искусственного листа был продемонстрирован Райсом и соав-

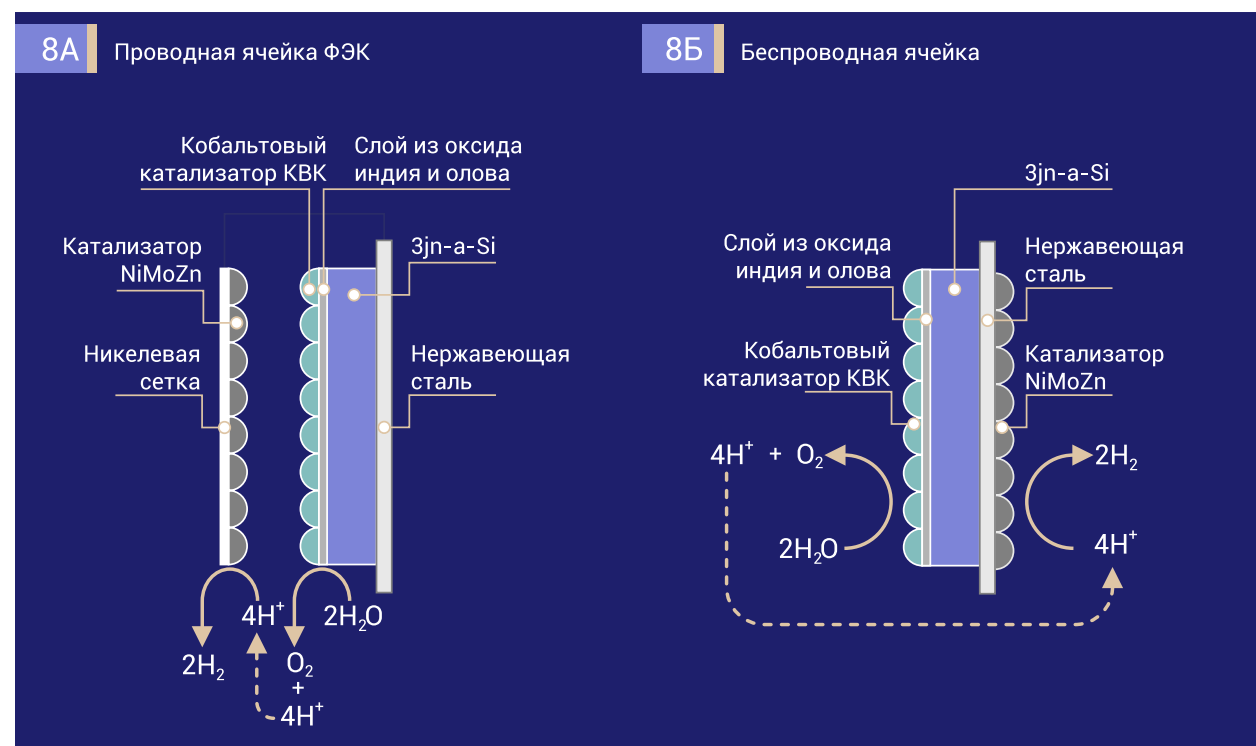
торами⁸⁹. Они сравнили традиционную фотоэлектрохимическую клетку (ФЭК) с системой «искусственного листа» (рис. 8). В системе ФЭК, анод и катод соединялись проводом. Здесь же кремниевый анод функционализировался катализатором на основе кобальта, выделяющим кислород; кроме того, катод представлял собой никелевую сетку, функционализированную катализатором восстановления протонов NiMoZn. Беспроводной «искусственный лист» состоит лишь из кремниевой пластинки. С одной стороны, этот лист функционализирован катализатором с выделением кислорода, а с другой стороны, он функционализирован катализатором с восстановлением протонов. Такая присоединенная система показала эффективность на уровне 8%⁹⁰.

80 — Гретцель, 2006
81 — Рагусси и др., 2013
82 — Кармакар и др., 2011

83 — Макконнелл и др., 2010
84 — Мусазаде и др., 2018
85 — Сю айт и др., 2014

89 — Райс и др., 2011
90 — Барбер и др., 2013

РИСУНОК 5. А – Проводная схема фотоэлектрохимической клетки;
В – Схема искусственного листа



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успех системы «искусственный лист» позволяет нам верить в многообещающее будущее области искусственного фотосинтеза. Природа демонстрирует нам очень эффективные молекулярные процессы, которые, если их симитировать, позволили бы нам удовлетворить наши потребности. Преимущество их состоит не только в их высокой эффективности, но и в том, что в своем метаболизме они используют широко распространенные на Земле химические элементы. Если нам удастся

воспроизвести их, мы получим недорогие и экологически чистые устройства. Для достижения успешного результата в этой области нам предстоит объединить интеллектуальную силу и знания ученых, работающих в различных областях, таких, как биология, химия, биохимия, физика, биофизика, химическая инженерия, машиностроение и электротехника и компьютерные науки. Наконец, нам стоит напомнить себе, что необходимо овладеть всей информацией об основах фотосинтеза⁹¹.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Управление по энергетической информации Министерства энергетики США. Международный энергетический обзор за 2019 год с прогнозами до 2050 года. (2019).
2. Кианг Й.-Х. Основные свойства топлива, биомассы, альтернативного топлива из ТБО, отходов, биотоплива и биоуглеродов. В статье «Оценка свойств топлива и характеристика процесса горения» 41–65 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/b978-0-12-813473-3.00003-9
3. Ле Кер С. и др. Временное сокращение ежедневных глобальных выбросов CO2 в период ограничения перемещений в связи с пандемией COVID-19. *Nature Climate Change* 1–7 (2020). doi:10.1038/s41558-020-0797-x
4. Аллахвердиев С.И., Казаль Дж.Дж., Нагата Т. Фотосинтез с молекулярной точки зрения: на пути к будущему производству энергии. *Photochemical and Photobiological Sciences* 8, 137–138 (2009).
5. Барбер Дж., Тран П.Д. От естественного к искусственному фотосинтезу. *Journal of The Royal Society Interface* 10, 20120984–20120984 (2013).
6. Бланкеншип Р.Е. Молекулярные механизмы фотосинтеза. (Blackwell Science Ltd, 2002). doi:10.1002/9780470758472
7. Шевела Д., Бьорн Л.О., Говинджи. Фотосинтез. (WORLD SCIENTIFIC, 2018). doi:10.1142/10522
8. Бабу В.Дж., Кумар М.К., Наир А.С., Хэн Т.Л., Рамакришна С. Фотокаталитическое водное расщепление видимого света для получения водорода из N-TiO2-наночастиц в форме зерен риса, полученных методом электроформирования. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 8897–8904 (2012).
9. Перчейз Р.Л., Де Гроот Х.Дж.М. Биосолярные клетки: глобальный искусственный фотосинтез нуждается в адаптивных матрицах с квантовым когерентным кинетическим контролем для высокой эффективности. *Interface Focus* 5, 1–16 (2015).
10. Концепшен Дж.Дж., Хаус Р.Л., Папаниколас Дж.М., Мейер Т.Дж. Искусственный фотосинтез с химической точки зрения. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 15560–15564 (2012).
11. Макконнелл И., Ли Г., Брудвиг Г.В. Преобразование энергии в естественном и искусственном фотосинтезе. *Chemistry and Biology* 17, 434–447 (2010).
12. Аллахвердиев С.И. и др. Фотосинтетическое производство водорода. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 11, 101–113 (2010).
13. Брун Д.С. и Говинджи. Соединения серы как фотосинтетические доноры электронов. *Anoxygenic Photosynthetic Bacteria* 2, 847–870 (1995).
14. Бланкеншип Р.Э., Хартман Х. Происхождение и эволюция кислородного фотосинтеза. *Trends in Biochemical Sciences* 23, 94–97 (1998).
15. Говинджи, Шевела Д., Бьёрн Л.О. Эволюция Z-схемы фотосинтеза: перспектива. *Photosynthesis Research* 133, 5–15 (2017).

16. Наджафпур М.М., Амузаде Табризи М., Хагиги Б., Говинджи. Гибрид 2-(2-гидроксибензил)-1Н-бензимидазола и оксида марганца как перспективная структурная модель кластера тирозин 161/гистидин 190-марганец в фотосистеме II. *Dalton Transactions* 42, 879 (2013).
17. Шевела Д., Бьёрн Л., Говинджи. Кислородный фотосинтез. *Natural and Artificial Photosynthesis* 13–63 (John Wiley & Sons Inc., 2013). doi:10.1002/9781118659892.ch2
18. Выдржински Т.Дж., Сатох К. Фотосистема II. 22, (Springer Netherlands, 2005).
19. Голбек Дж.Х. Фотосистема I. 24, (Springer Netherlands, 2006).
20. Крамер В.А., Каллас, Т. Цитохромные комплексы: эволюция, структуры, передача энергии и сигнализация. 41, (Springer Netherlands, 2016).
21. Нат К. и др. Фотобиологическое производство водорода и искусственный фотосинтез для чистой энергии: от биотехнологий к нанотехнологиям. *Photosynthesis research* 126, 237–47 (2015).
22. Шухманн К., Чоудхури Н.П., Мюллер В. Комплексные мультимерные [FeFe] гидрогеназы: биохимия, физиология и новые возможности для водородной экономики. *Frontiers in Microbiology* 9, 1–22 (2018).
23. Аллахвердиев С.И. и др. Фотопроизводство водорода с использованием фотосинтезирующих организмов и биомиметических систем. *Photochemical and Photobiological Sciences* 8, 148–156 (2009).
24. Аллахвердиев С.И. и др. Преобразование фотосинтетической энергии: фотопроизводство водорода природными и биомиметическими средствами. В статье «Биомиметрия: учимся у природы» (под ред. Амитав Мухерджи) 49–75 (InTech, 2010).
25. Хашимото К., Ири Х., Фудзисима А. Фотокатализ TiO₂: исторический обзор и перспективы на будущее. *Japanese Journal of Applied Physics* 44, 8269–8285 (2005).
26. Гретцель М., Фотоэлектрохимические ячейки. *NATURE* 414, 338–344 (2001).
27. Волошин Р.А. и др. Фотоэлектрохимические ячейки на основе фотосинтетических систем: обзор. *Biofuel Research Journal* 2, 227–235 (2015).
28. Наджафпур М.М. и др. Водородокислительный комплекс в Фотосистеме II: структура и связь с катализаторами на основе оксида марганца. *Coordination Chemistry Reviews* 409, 213183 (2020).
29. Наджафпур М.М. и др. Марганцевые соединения в качестве катализаторов окисления воды: от природного комплекса окисления воды до наноразмерных структур оксида марганца. *Chemical Reviews* 116, 2886–2936 (2016).
30. Мусазаде И. и др. Фталоцианин марганца (II) в реакции окисления воды: новые результаты. *Dalton Transactions* 48, 12147–12158 (2019).
31. Наджафпур М.М. Соединения марганца как катализаторы окисления воды для получения водорода путем расщепления воды: от комплексов марганца до наноразмерных оксидов марганца. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 8753–8764 (2012).

32. Наджафпур М.М., Карпентьер Р., Аллахвердиев С.И. Искусственный фотосинтез. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 152, 1–3 (2015).
33. Янг К.Дж., Такаше М.К., Брудвиг Г.В. Анионный N-донорный лиганд способствует катализируемому марганцем окислению воды. *Inorganic Chemistry* 52, 7615–7622 (2013).
34. Йин К. и др. Быстрорастворимый безуглеродный молекулярный катализатор окисления воды на основе распространенных металлов. *Science* 328, 342–345 (2010).
35. Рис С.И. и др. Беспроводное расщепление воды солнечной энергией с использованием кремниевых полупроводников и распространенных катализаторов. *Science* 334, 645–648 (2011).
36. Ху С., Куссар Б.М., Бруншвиц Б.С., Льюис Н.С., Питерс Дж.С. Электрокаталитическое выделение водорода с помощью дифторборил-диглиоксиматных комплексов кобальта. *Chemical Communications* 4723–4725 (2005). doi:10.1039/b509188h
37. Ого С. и др. Динуклеарный комплекс Ni(μ-H)Ru выделенный из H₂. *Science* 316, 585–587 (2007).
38. Хельм М.Л., Буллок Р.М., Дюбуа М.Р., Дюбуа Д.Л. Синтетический никелевый электрокатализатор с частотой оборота выше 100000 s⁻¹ для производства H₂. *Science* 333, 863–866 (2011).
39. Гретцель М. Появление мезоскопических инъекционных солнечных батарей. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 14, 429–442 (2006).
40. Рагусси М.Е., Инси М., Торрес Т. Последние достижения в области создания сенсibilizаторов на основе фталоцианина для сенсibilizированных красителем солнечных элементов. *European Journal of Organic Chemistry* 2013, 6475–6489 (2013).
41. Кармакар А.С., Рупарелья Дж.П. Критический обзор сенсibilizированных красителем солнечных элементов. МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО СОВРЕМЕННЫМ ТЕНДЕНЦИЯМ В ТЕХНОЛОГИИ (ИНСТИТУТ ТЕХНОЛОГИЙ, УНИВЕРСИТЕТ НИРМА, АХМЕДАБАД, 2011).
42. Мусазаде Е. и др. Биогибридные солнечные элементы: основы, прогресс и проблемы. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 35, 134–156 (2018).
43. Сю Айт М.С. и др. Потенциал твердого полимерного электролита на основе полиуретана для применения в фотоэлектрохимических элементах. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 3005–3017 (2014).

